

Characterization and Development of Direct Methanol Fuel Cells

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by

Arne Geiger

Dipl.-Ing. (TU)

born on May 28, 1973

citizen of Germany

accepted on the recommendations of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner

Prof. Dr. M. Morbidelli, co-examiner

Dr. G.G. Scherer, co-examiner

Summary

This piece of work is concerned with the characterization, development, and optimization of the liquid-feed direct methanol fuel cell (DMFC), which is based on the concept of the polymer electrolyte fuel cell (PEFC). The central themes throughout the thesis are the terms “methanol crossover” and “mass transport”. Thus, this work deals with the implications of the operating conditions on the DMFC efficiency; the potential of radiation-grafted membranes to reduce the methanol crossover were explored and experimental methods to study *in situ* mass-transport limitations in PEFC's were developed.

A major part of the thesis is devoted to characterize various radiation-grafted membranes based on FEP (fluorinated ethylene propylene copolymer) films under DMFC operating conditions. The implications of different membrane properties such as thickness, degree of grafting (DG), and degree of cross-linking (DC) on the DMFC performance were investigated. An emphasis was put in this connection on the methanol permeability across the membranes. It was found that the methanol crossover and the membrane's conductivity scaled with the DG for constant thickness and constant DC. While the influence of the DC on the methanol crossover was only small, the methanol permeability across the membrane could be significantly reduced by increasing the thickness of the membrane.

The operating conditions of the cell strongly influence the polarization characteristics and the methanol crossover across standard membranes (Nafion 117) as well as across radiation-grafted membranes. Both are predominantly controlled by the cell temperature and the anodic methanol concentration. The power performance of MEA's based on radiation-grafted membranes was as good as those made with Nafion 117 membranes. However, lower methanol crossover could be achieved with thick radiation-grafted membranes under identical operating conditions. Finally, a long-term durability test of 600 hours was carried out at high temperature with a MEA, which was based on a radiation-grafted membrane. A fairly stable cell performance with only slight degradation over time could be demonstrated.

The methodical aspects of characterizing PEFC's are addressed in a separate chapter. Two novel *in situ* methods were developed that give further insights in the processes involved in operating PEFC's. One method allows to visualize the gas-liquid distribution within the flow field during operation of the cell, whereas the second method gives *in situ* information about the local current distribution. Finally, the combination of both methods allowed to obtain simultaneously information about the state of the flow field and the current distribution. With the aid of these methods, the effects of the operating conditions on the two-phase and current distributions of DMFC's were investigated. The occurrence of gas-liquid distributions could be shown for both sides of a DMFC, *i.e.*, in the anodic and the cathodic flow channels. Furthermore, the current distribution of a DMFC was found to be highly sensitive to the oxygen concentration.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet die Charakterisierung, Entwicklung und Optimierung der flüssig gespeisten, auf der Polymerelektrolyt Brennstoffzellentechnologie basierenden Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMBZ). Als thematischer „rote Faden“ leiten die Schlagworte „Methanoldurchtritt“ und „Massentransport“ durch die Arbeit. Im Rahmen dieser Themenblöcke wurden die Auswirkungen der Betriebsbedingungen einer DMBZ auf ihre Effizienz hin untersucht, das Potential strahlengepropfter Membranen den Methanoldurchtritt zu vermindern ausgelotet und neuartige *in situ* Messmethoden für die Charakterisierung von Massentransporten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen entwickelt.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit behandelt die Charakterisierung strahlengepropfter, auf FEP (Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymerisat) basierenden Membranen unter DMBZ-Bedingungen. Der Einfluß verschiedener Membranparameter wie Dicke, Propf- und Vernetzungsgrad wurde hinsichtlich des Leistungsverhalten einer DMBZ untersucht. Zusätzlich wurde besondere Aufmerksamkeit der Methanolpermeabilität der Membranen gewidmet. Eine generelle Zunahme des Methanoldurchtritts sowie der Protonenleitfähigkeit der Membranen wurde mit steigendem Propfgrad bei ansonsten „konstanten“ Membranparametern (Dicke und Vernetzungsgrad) festgestellt. Hingegen zeigte die Variation des Vernetzungsgrads einer Membrane nur geringe Auswirkungen auf den Methanoldurchtritt. Eine deutliche Reduktion des Methanoldurchtritts konnte allerdings durch dickere Membranen erreicht werden.

Die Strom-Spannungs Charakteristik einer DMBZ sowie auf die Methanolpermeabilität der Membrane hängen zudem stark von den Betriebsbedingungen ab. Die Betriebstemperatur und die anodische Methanolkonzentration stellen dabei die größten Einflußgrößen dar. Das Leistungsverhalten von Membran-Elektrodenheiten basierend auf strahlengepropften Membranen waren weitestgehend identisch zu solchen, die auf Nafion 117 Membranen basierten. Mit strahlengepropften, dicken Membranen konnte jedoch ein deutlich niedriger Methanoldurchtritt und damit geringerer Methanolverlust bei gleichen Betriebsbedingungen erreicht werden. In einem 600 Stunden umfassenden

Langzeittest einer strahlengepöropften Membrane konnte eine nur geringer Degradation unterworfenen Zellenleistung demonstriert werden.

Die methodischen Aspekte der Charakterisierung von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen werden in einem separaten Kapitel behandelt. Zwei neuartige *in situ* Messmethoden wurden entwickelt, die es erlauben zusätzliche Einblicke in die Prozesse der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle zu erlangen. Mit der einen Meßmethode ist es nun möglich die Zweiphasen Verteilung (Gas – Flüssigkeit) im Flussfeld einer im Betrieb befindlichen Brennstoffzelle zu visualisieren, mit der anderen *in situ* Meßmethode kann die örtliche Stromverteilung erfasst werden. Die Kombination dieser beiden Methoden erlaubt es nun gleichzeitig eine visuelle Information über den Zustand des Flussfeldes und über die örtliche Stromverteilung zu bekommen. Mit Hilfe dieser Anordnung wurde der Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Gas-Flüssigkeitsverteilung im Flußfeld einer DMBZ und deren Rückkopplung auf die Stromverteilung der Zelle hin untersucht. Dabei konnte unter anderem festgestellt werden, daß eine Zweiphasenströmung sowohl im anodischen, wie auch im kathodischen Strömungsverteiler auftritt. Zudem wurde eine hohe Sensitivität der Stromverteilung hinsichtlich der lokalen Sauerstoffkonzentration festgestellt.