



Doctoral Thesis

Polymer electrolyte fuel cells: contributions to the understanding of CO-tolerance

Author(s):

Hajbolouri, Faegheh

Publication Date:

2004

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004830231> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 15525

**Polymer electrolyte fuel cells:
Contributions to the understanding of
CO-tolerance**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Science ETH Zürich

presented by
Faegheh Hajbolouri

Dipl. Chem. Eng. CTH
born on December 14, 1970
citizen of Sweden

accepted on the recommendation of

Prof. A. Wokaun, examiner
Prof. A. Baiker, co-examiner
Dr. G. G. Scherer, co-examiner

2004

Summary

The first part of this work was focussed on studying the CO-poisoning as a main problem in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) operating on H₂ derived from reforming of a hydrocarbon fuel. The effect of different approaches for enhancing the anode CO-tolerance was explored. Electrochemical impedance spectroscopy along polarization curves was used to evaluate the CO-poisoning. Some of the PtRu electrodes were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM) in order to get information about their morphological properties.

As a first approach, we investigated the influence of the anode electro-catalyst. The CO-tolerance of different commercial gas diffusion electrodes, Pt and PtRu, were evaluated in a 30 cm³ PEFC using Nafion[®] 115 as membrane and E-Tek Pt electrode (0,6 mg_{Pt}/cm³) as cathode.

In general, all the PtRu electrodes were superior to the Pt electrodes with respect to CO-tolerance at lower cell temperatures, <100 °C.

A substantial discrepancy in CO-tolerance was demonstrated by the different PtRu electrodes dependent on their catalyst's structural and compositional properties. XPS-analysis showed that the PtRu electrode with higher CO-tolerance contains more alloyed PtRu and hydrous ruthenium oxide compared to the PtRu electrode with lower CO-tolerance. The latter contains mostly segregated Pt and Ru.

Alloying of PtRu reduces the CO-coverage as well as the H-coverage due to an electronic effect. The hydrous Ruthenium oxides that have high proton mobility promote the OH-formation for electrooxidation of CO. A CO-tolerant PtRu electro-catalyst is a good water dissociator.

The fuel cell impedance response of the different anode electrodes exhibited different features in the low frequency region. An inductive loop in the low frequency region of the Nyquist impedance spectra proved to be characteristic for CO-poisoning.

The Pt and the segregated PtRu electrode exhibited a large inductive loop at low frequencies for cell temperatures below or equal to 100 °C when the cell was operated at 500 mA/cm² with H₂/100 ppm CO as fuel. On the other hand, purely capacitive spectra were observed for the alloyed PtRu electrode with the higher CO-tolerance. For this electrode the inductive loop first was observed at a CO-concentration of 500 ppm and a cell temperature of 60 °C.

A simple kinetic model was set up in order to understand the impedance spectra and to extract the important system parameters such as CO-coverage and CO-electrooxidation rate. A significantly lower CO-coverage and higher CO-electrooxidation rate was obtained for the alloyed PtRu electrode. For instance, at 100 °C, the CO-coverage and CO-electrooxidation rate for the alloyed PtRu electrode was ~65% and $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mmol/cm²s, respectively. The corresponding values for the segregated PtRu electrode was in the range of 98-99% and $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm²s.

In addition to the morphology of the PtRu electro-catalyst, the design of the membrane electrode assembly (MEA) has an essential influence on the fuel cell performance. Catalyst coated membranes (CCMs), where the catalyst layers are directly applied on the both sides of the membrane, exhibited a superior overall cell performance for both H₂ and H₂/CO. For instance, when H₂ and O₂ were used as fuel and oxidant, respectively, at a current density of 500 mA/cm², a cell voltage of 800 mV was obtained for a CCM MEA compared to 670 mV for a fuel cell assembled with E-Tek Pt electrodes and Nafion 115. The operating conditions were the same, T_{cell} = 90 °C and P_{anode} = P_{cathode} = 3 bar_a. This can be explained by a better contact between reactants, electrolyte ionomers, and the catalyst particles for the CCM MEAs compared to the traditional MEAs where the active layers are applied on the gas diffusion electrodes. The better CO-tolerance of the CCM MEAs might be due to crossover of O₂ or air from cathode to anode and removing of adsorbed CO, CO_{ad}, by electrooxidation. However, a lower mechanical stability was observed for the CCM MEAs.

As a second approach, the influence of increased cell temperature was examined. The enhanced CO-tolerance with increasing cell temperature was confirmed for the different anode electrodes in the order of Pt, segregated PtRu and alloyed PtRu electrodes. The

adsorption energy of CO decreases with increasing cell temperature, subsequently the CO-coverage reduces. The higher cell temperature enhances also the electrooxidation rate of CO and shifts the ignition potential of CO-electrooxidation to lower anodic overpotentials.

As a third approach the influence of O₂/air-bleeding was explored. This technique proved to be very efficient for recovering the cell performance from a CO-poisoned state. The cell performance of the alloyed PtRu electrode recovered 100 % from CO-poisoned state when only 0.5 vol% O₂ was injected into the fuel. On other hand the Pt and the segregated PtRu electrode recovered only to 27 % and 47 %, respectively for the same amount of O₂-injection, i.e. 0.5 vol%. An increased cell temperature to 100 °C combined with 0.5 vol% O₂-bleeding lead to 100 % restoring of the cell performance even for the Pt electrode.

The further part of this work was devoted to evaluate the potential of co-sputtering by DC-magnetron sputtering as an alternative technique for preparation of active electrocatalyst material. For this purpose, thin films of Pt, C, and Pt/C were sputtered on glassy carbon substrate and Al-foil, and characterized by means of cyclic voltammetry (CV), XPS, TEM, X-ray absorption spectroscopy (XAS), and anomalous small angle X-ray scattering (ASAXS). The results proved that the co-sputtering has a high potential for production of nano-sized Pt particles for electrode applications. The co-sputtered Pt/C-films demonstrated a high activity for H-underpotential adsorption on Pt. The ASAXS-analysis indicated that the co-sputtered films have a columnar structure, which was later confirmed by TEM.

The size of the Pt-particles increased with increasing Pt-content in the co-sputtered film, evidenced by TEM, XPS, and XAS.

Zusammenfassung

Der erste, grössere Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf das Studium der CO-Vergiftung der Anode in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC). Diese Problematik stellt sich, wenn H_2 , erzeugt durch Reformierung eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffes, als Brennstoff verwendet wird. Die Ergebnisse von verschiedenen Ansätzen zur Erhöhung der CO-Toleranz der Anode werden dargestellt. Elektrochemische Impedanzspektroskopie entlang der Polarisationskurven wurde verwendet, um die CO-Vergiftung zu bestimmen. Einige der PtRu-Elektroden wurden durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert, um deren chemische Zusammensetzung zu erhalten.

Als erstes haben wir den Einfluss des Elektrokatalysators der Anode untersucht. Die CO-Toleranz von verschiedenen Gasdiffusionselektroden, Pt und PtRu, wurde in einer 30 cm^3 Polymerelektrolyt Brennstoffzelle mit einer Nafion[®] 115 Membran als Elektrolyt und E-Tek Pt-Elektroden ($0,6\text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^3$) als Kathode charakterisiert. Generell waren alle PtRu-Elektroden den Pt-Elektroden bezüglich der CO-Toleranz bei Zelltemperaturen $< 100\text{ °C}$ überlegen.

Eine wesentlicher Unterschied in der CO-Toleranz wurde bei den verschiedenen PtRu-Elektroden festgestellt, je nach Struktur und Zusammensetzungen der Katalysatoren. XPS-Analyse zeigte, dass die PtRu-Elektrode mit höherer CO-Toleranz mehr legiertes PtRu und hydratisiertes Rutheniumoxid enthält, im Vergleich zur PtRu-Elektrode mit tieferer CO-Toleranz. Letztere enthält hauptsächlich segregiertes Pt and Ru.

Legierungen von PtRu reduzieren den CO- sowie den H-Bedeckungsgrad, da sich die elektronischen Eigenschaften des Platins durch die Zulegierung ändern. Die hydratisierten Rutheniumoxide mit einer höheren Protonenleitung fördern die OH-Bildung, die für die Elektrooxidation von CO nötig ist. Ein CO-toleranter Elektrokatalysator ist auch ein guter Katalysator für die Wasserspaltung.

Die Impedanzantworten der verschiedenen Anodeelektroden stellten verschiedene Eigenschaften im Tieffrequenzbereich dar. Ein induktiver Kreis im Tieffrequenzbereich des Nyquist-Impedanzspektrums wurde als charakteristisches Merkmal für die CO-Vergiftung identifiziert.

Die Pt- und die segregierte PtRu-Elektrode zeigten einen grossen induktiven Kreis bei tiefen Frequenzen für Zelltemperaturen unterhalb oder gleich 100 °C, wenn die Zelle bei 500 mA/cm² mit H₂ / 100 ppm CO als Brennstoff betrieben wurde. Andererseits wurden rein kapazitive Spektren für die legierte PtRu-Elektrode mit der höheren CO-Toleranz beobachtet. Für diese Elektrode wurde ein induktiver Kreis erst bei einer CO-Konzentration von 500 ppm und einer Zelltemperatur von 60 °C beobachtet.

Ein einfaches kinetisches Modell wurde entwickelt, um das Impedanzspektrum zu verstehen und um die wichtigsten Systemparameter, wie CO-Bedeckungsgrad und CO-Elektrooxidationsgeschwindigkeit, aus dem Impedanzspektrum zu bestimmen. Ein wesentlich niedrigerer CO-Bedeckungsgrad und eine höhere CO-Elektrooxidationsgeschwindigkeit wurde für die legierte PtRu-Elektrode festgestellt. Bei 100 °C, zum Beispiel, betrug der CO-Bedeckungsgrad ~65% und die CO-Elektrooxidationsgeschwindigkeit $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mmol/cm²s. Die entsprechenden Werte für die segregierte PtRu-Elektrode lagen im Bereich von 98-99% bzw. $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm²s.

Abgesehen von der Morphologie des PtRu-Katalysators spielt auch der Aufbau der Membranelektrode (MEA) eine entscheidende Rolle für die Leistung der Brennstoffzelle. Katalysatorbeschichtete Membrane (CCMs), bei denen die katalytischen Schichten direkt auf beiden Seiten der Membrane aufgetragen sind, haben eine deutlich verbesserte Zellenleistung gezeigt, für H₂ als auch H₂/CO. Im Falle einer Zelle mit CCM MEA bei 90 °C und einer Strömdichte von 500 mA/cm², wurde eine Zellspannung von 800 mV beobachtet. Die entsprechende Zellspannung einer Zelle mit Standardkomponenten (E-Tek Pt Elektroden, Nafion 115 Membran) betrug 670 mV, wohin beide Zellen mit H₂ und O₂ als Reaktanden betrieben wurden.

Als zweiter Parameter zur Erhöhung der CO-Toleranz wurde der Einfluss der erhöhten Zelltemperatur untersucht. Die erhöhte CO-Toleranz bei steigender Zelltemperatur wurde für die verschiedenen Anodenelektroden bestätigt, in der Reihenfolge von Pt, segregiertem PtRu und legierter PtRu-Elektrode. Die Adsorptionsenergie von CO wird mit steigender Zelltemperatur verringert, und somit wird der CO-Bedeckungsgrad verringert. Die höhere Zelltemperatur erhöht auch die Elektrooxidationsgeschwindigkeit von CO und verschiebt das "Zündpotential" der CO-Oxidation nach tieferen anodischen Überpotentialen.

Als dritter Parameter wurde der Einfluss einer O₂/Luft- Beimischung zum Brennstoff untersucht. Dieses Verfahren hat sich als sehr wirksam erwiesen, um die Zellenleistung aus einem CO-vergifteten Zustand wiederherzustellen. Die Zellenleistung mit einer legierten PtRu-Elektrode konnte zu 100 % aus einem CO-vergifteten Zustand wiederhergestellt werden, wenn nur 0,5 Volumen-% O₂ dem Brennstoff zugefügt wurde. Andererseits konnten mit Pt- und segregierten PtRu-Elektrode die Zelleistungen nur zu 27% beziehungsweise 47% wiederhergestellt werden, bei der Zufuhr von gleichen Mengen O₂. Eine auf 100 °C erhöhte Zelltemperatur, kombiniert mit 0,5 Volumen-% O₂ Zufuhr, konnte jedoch die Zellenleistung auch für die Pt-Elektrode zu 100 % zurückführen.

Der zweite, kürzere Teil dieser Arbeit widmet sich der Untersuchung des Potentials von DC-Magnetron Ko-Sputtering, als alternative Methode, um aktives Elektrokatalysatormaterial zu präparieren. Für diesen Zweck wurden dünne Schichten von Pt, C and Pt/C auf glatten C-Substraten und Al-Folie gesputtert, und mit zyklischer Voltammetrie (CV), XPS, TEM, Röntgenabsorptionspektroskopie (XAS) und anormal Kleinwinkelröntgenstreuung (ASAXS) charakterisiert. Die Ergebnisse bewiesen, dass die Methode des Ko-Sputterns ein hohes Potential aufweist für die Produktion von Pt-Partikeln in Nanometer Bereich. Die ko-gesputterten Pt/C-Schichten zeigten eine hohe Aktivität für H-Unterpotentialabscheidung zu Pt-H_{ad}. Die ASAXS-Analysen zeigten, dass die ko-gesputterten Schichten eine säulenartige Struktur aufweisen, was später durch TEM bestätigt wurde.