



Doctoral Thesis

Transport phenomena on the channel-rib scale of polymer electrolyte fuel cells

Author(s):

Flückiger, Reto

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005911802> →

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](#).

Transport Phenomena on the Channel-Rib Scale of Polymer Electrolyte Fuel Cells

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
RETO FLÜCKIGER

Dipl. Masch. Ing. ETH Zurich

born 26.05.1978

citizen of Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner

Prof. Dr. Dimos Poulikakos, co-examiner

Dr. Günther G. Scherer, co-examiner

Dr. Felix N. Büchi, co-examiner

2009

Abstract

The channel-rib scale in PEFC is typically a few millimeters large and composed of a gas distributing channel, a current collecting rib and a membrane electrode assembly (MEA) between the anode and cathode side of the cell. The motivation for a thorough investigation of the channel-rib scale is given by the close coupling of losses to the next higher cell and next lower catalyst scale. Experimental channel-rib current density distributions showed significant differences between channel and rib behavior. This was mainly attributed to mass and charge transport effects. Due to the complexity of the system, a full understanding and quantification of losses was not possible with experiments only. Although numerical models of the channel-rib scale are widespread they have limited predictive capabilities due to an insufficient parameterization or a lack of experimental validation.

In this dissertation a sound material characterization of porous components built the foundation for a multiphysics finite element model in COMSOL (cf. Chap. 7). Experimental details are described in Chap. 4 and the corresponding results are discussed in Chap. 5. The diffusivity of the gas diffusion layer (GDL) was considered as one of the main properties determining the maximum power density of PEFC. Due to the deficiency of conventional diffusimetry methods a novel measurement technique was developed and applied. The electrochemical diffusimetry uses Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to measure the effective ionic conductivity of the porous network, which was filled previously with electrolyte. Thereby it is assumed that the tortuosity of the porous network is the same for ion migration and gas diffusion. The electrochemical diffusimetry method provided a fast and accurate tool for an in-depth parameter study. The diffusivity of different gas diffusion layer materials was measured for the first time as a function of direction and mechanical compression. The results revealed a strong anisotropy and disproved the morphology models applied so far for the effective diffusivity of gas diffusion layers.

Besides the mass transport limitations induced by the porous structures itself, condensation of product water within the supply network can additionally reduce the power density. This phenomena is know as flooding and generally studied by neutron imaging. Another complementary visualization method for liquid water has been developed in the context of this thesis. With the TOMCAT beamline at the Swiss Light Source (SLS), X-ray tomographic microscopy with a pixel resolution below one mi-

rometer is possible. The strength of X-ray tomographic microscopy is a high spatial and temporal resolution with simultaneous contrast for water and carbon. The applicability to dry gas diffusion layers was demonstrated first by studying structural changes under mechanical compression. In the next step the water intrusion into the porous network for different capillary pressures was studied. The experiment visualized for the first time the inhomogeneous filling behavior of gas diffusion layers with a sufficient resolution. Owing to these results a liquid water retention effect at the first dense layer was revealed. None of the tested capillary pressure functions was able to reproduce this two-step filling behavior. The high potential of the method to become a standard tool for liquid water studies in PEFC was confirmed with first *in-situ* active cell experiments.

The characterization work also included a second central component of the channel-rib scale: the catalyst layer (CL). Chap. 6 describes the Fortran implementation and results of the catalyst pore scale model (CPSM). In order for the catalyst layer to promote the electrochemical reaction, it has to transport electrons, protons, gases and liquid water at the same time. The effective transport parameters of the various species are difficult to measure on the complex porous structure. With the CPSM they could be made accessible and the large range of literature values could be confined. In the first part of the model the structure is generated by a random distribution of sphere centers on a 3D grid. The subsequent labeling routine marks the gaseous, ionic and electric phases depending on the carbon particle radius and ionomer layer thickness. The solution algorithm solves the uncoupled potential equation for all three phases and directions on the generated structure sequentially. The results were carefully verified in terms of input parameters, representative element volume (REV), randomness and grid independency. The variation of input parameters showed a significant percolation effect for diffusion and conduction. Finally a best fit for the catalyst layer used in the channel-rib model and an optimized catalyst layer structure were proposed.

Based on the thorough material characterization a mechanistic model of the channel-rib scale was implemented (cf. Chap. 7). The model accounts for Stefan Maxwell multicomponent diffusion, liquid water transport and electric charge transport in the gas diffusion and catalyst layers. Ionic charge and membrane water transport are considered in the catalyst layers and the membrane. Furthermore momentum transport in the gas diffusion layers has been included to study the effect of rib compression. The coupling of the physics is done via electrochemical reaction, condensation-evaporation and absorption-desorption rates. The model physics required 23 relevant material parameters of which 14 were measured, 6 were taken from literature and only 3 were fitted. The physics were then transferred step by step from a 1D

test model into the 2D channel-rib model. This allowed to follow the approach of experimental and numerical channel-rib current densities. The final agreement was good for fully humidified oxygen operation. The validation of this operating point provided a discrimination and quantification of channel-rib losses, which were not accessible by experiments before. However, the model failed by changing the operating parameters towards low humidity and low oxygen partial pressures while keeping the material parameters constant. Several weak points of the existing model were identified and presented for future improvements.

The output of this thesis can be sharpened to three general conclusion. 1) Transport properties of the PEFC components have to be know exactly as a function of mechanical compression and direction in order to reproduce experimental results of the channel-rib scale with a numerical model. 2) A validated channel-rib model provides quantitative field distributions and improves the understanding of the involved losses. 3) X-ray tomographic microscopy is a complementary method to neutron imaging for the quantification of porous components in PEFC and the transport of liquid water therein.

Zusammenfassung

Die Kanal-Steg Skala in Polymer Elektrolyt Brennstoffzellen (PEFC) ist typischerweise einige Millimeter gross und besteht aus einem Gasverteiler Kanal, einem Stromsammelsteg und einer Membran-Elektroden Einheit (MEA) zwischen der Anoden- und Kathodenseite der Zelle. Die Motivation für eine genaue Untersuchung der Kanal-Steg Skala ist gegeben durch die enge Kopplung von Verlusten mit der nächst höheren Zellskala und der nächst tieferen Katalysatorskala. Experimentelle Kanal-Steg Stromdichteverteilungen haben einen signifikanten Unterschied zwischen Kanal und Steg Verhalten gezeigt. Die Unterschiede wurden hauptsächlich Massentransport und Ladungstransport Effekten zugeordnet. Wegen der Komplexität des Systems konnte bisher mit Experimenten noch kein umfangreiches Verständnis und keine vollständige Quantifizierung der Verluste erreicht werden. Obwohl numerische Modelle der Kanal-Steg Skala schon weitverbreitet sind ist ihre Aussagekraft wegen ungenügender Parametrisierung und Validierung limitiert.

In dieser Dissertation bildete eine gründliche Material Charakterisierung der porösen PEFC Komponenten die Basis für ein multiphysikalisches Finite Elemente Modell in COMSOL (vgl. Kap. 7). Experimentelle Details zur Charakterisierung werden in Kap. 4 beschrieben und die entsprechenden Resultate sind in Kap. 5 diskutiert. Die Diffusivität der Gasdiffusionsschicht (GDL) wird als eine der Haupteigenschaften betrachtet welche die maximale Leistungsdichte von PEFC's bestimmen. Wegen der Nachteile von konventionellen Diffusimetrie Methoden wurde eine neuartige Technik entwickelt und angewandt. Die elektrochemische Diffusimetrie Methode benutzt die Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) zur Messung der effektiven ionischen Leitfähigkeit des porösen Netzwerks welches zuvor mit Elektrolyt gefüllt wurde. Dabei wird angenommen, dass die Tortuosität des Netzwerks dieselbe ist für Ionenmigration und Gasdiffusion. Die Elektrochemische Diffusimetrie Methode lieferte ein schnelles und präzises Werkzeug für eine vertiefte Parameterstudie. Die Diffusivität von verschiedenen GDL Materialien wurde zum ersten Mal als Funktion der räumlichen Ausrichtung und mechanischen Kompression gemessen. Die Resultate zeigten eine starke Anisotropie und widerlegten die bisher benutzten, morphologischen Modelle zur Diffusivitätsbestimmung von GDL's.

Neben Massentransport Limitierungen durch die porösen Strukturen selbst kann auch Kondensation von Produktwasser in den Poren die Reaktionsmittelzufuhr und

damit die Leistungsdichte zusätzlich reduzieren. Dieses Phänomen ist bekannt als Flutung und wird normalerweise mit Hilfe von Neutronen Radiographie untersucht. Eine ergänzende Visualisierungsmethode für flüssiges Wasser wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Mit der TOMCAT Strahllinie der Swiss Light Source (SLS) ist es möglich Röntgentomographie mit einer Pixel Auflösung unter einem Mikrometer durchzuführen. Die Stärke der Synchrotron Röntgentomographie ist eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung mit gleichzeitigem Kontrast für Wasser und Kohlenstoff. Die Anwendbarkeit für trockene GDL's konnte mit der Visualisierung von Strukturveränderungen unter mechanischer Belastung gezeigt werden. Im nächsten Schritt wurde das Eindringen von Wasser in das poröse Netzwerk bei verschiedenen Kapillardrücken studiert. Das Experiment visualisierte zum ersten Mal mit einer genügenden Auflösung das inhomogene Benetzungsverhalten von Gasdiffusionsschichten. Mit diesen Resultaten konnte ein Staueffekt an der ersten dichten Schicht deutlich gemacht werden. Keine der getesteten, theoretischen Kapillardruck-Sättigungskurven war in der Lage diese zweistufige Benetzung zu reproduzieren. Das Potential der Synchrotron Röntgentomographie zu einer Standard Methode der Wasservisualisierung in PEFC zu werden, konnte mit ersten Messungen an aktiven Zellen demonstriert werden.

Die Charakterisierung beinhaltet neben der Gasdiffusionsschicht auch eine weitere, zentrale Komponente der Kanal-Steg Skala: die Katalysatorschicht. Kap. 6 beschreibt die Fortran Implementierung und die Resultate des Katalysator Porenkalen Modells (CPSM). Damit die Katalysatorschicht die elektrochemische Reaktion antreiben kann muss sie gleichzeitig den Transport von Elektronen, Protonen, Gasen und flüssigem Wasser sicherstellen. Die effektiven Transport Parameter der verschiedenen Spezies sind an der komplexen porösen Struktur nur schwierig zu messen. Mit dem CPSM konnten diese zugänglich gemacht und damit die grosse Bandbreite von Literaturwerten eingeschränkt werden. Im ersten Teil des Modells wird die Struktur durch eine zufällige Verteilung von Kugelzentren auf einem 3D Gitter generiert. Die nachfolgende Markierungsfunktion unterscheidet Gas-, Ionomer- und Festphasen abhängig vom Kohlenstoffpartikel Radius und der Ionomer-Schichtdicke. Der Lösungsalgorithmus berechnet die ungekoppelten Potentialgleichungen für alle drei Phasen und räumlichen Ausrichtungen auf der vorgängig erstellten 3D Struktur. Die Resultate wurde sorgfältig überprüft im Hinblick auf Eingangsparameter, kleinste Wiederholungseinheit und Gitterunabhängigkeit. Die Variation der Eingangsparameter zeigte eine signifikante Perkolation der Diffusivität und elektrischen Leitfähigkeit. Schlussendlich wurde eine passende Struktur für das Kanal-Steg Modell und eine optimierte Katalysatorzusammensetzung vorgeschlagen.

Basierend auf der detaillierten Material Charakterisierung wurde ein mechanistisch-

es Modell der Kanal-Steg Skala implementiert (vgl. Kap. 7). Das Modell berücksichtigt Stefan Maxwell Multikomponenten Diffusion, Flüssigwasser Transport und Elektronen Transport in der Gasdiffusionsschicht und Katalysatorschicht. Ionen Transport und Membran Wasser Transport sind in der Katalysatorschicht und der Membran enthalten. Des Weiteren wurde der Impulstransport in der Gasdiffusionsschicht miteinbezogen zur Untersuchung von Steg Kompressionseffekten. Die Kopplung der Physik wurde über elektrochemische Reaktions-, Kondensations-/ Verdampfungs- und Absorptions-/ Desorptionsraten realisiert. Die Modell Physik benötigte 23 relevante Materialparameter von denen 14 gemessen wurden, 6 aus der Literatur stammen und nur 3 gefittet werden mussten. Die unterschiedliche Physik wurde Schritt für Schritt von einem 1D Testmodell in ein 2D Kanal-Steg Modell transferiert. Das erlaubte die Rückverfolgung der Annäherung von experimenteller und numerischer Kanal-Steg Stromdichteverteilung. Die schlussendliche Übereinstimmung war gut für vollbefeuchteten Sauerstoffbetrieb. Die Validierung dieses Betriebspunkts lieferte eine genaue Unterscheidung und Quantifizierung von Kanal-Steg Verlusten welche experimentell nicht zugänglich waren. Dennoch versagte das Modell bei einer Änderung der Betriebsparameter zu tieferen relativen Feuchtigkeiten und Sauerstoff Partialdrücken bei gleichbleibenden Materialparametern. Verschiedene Schwachpunkte und entsprechende Verbesserungsvorschläge der aktuellen Modellimplementierung konnten identifiziert werden.

Das Ergebnis dieser Arbeit kann in drei generellen Schlussfolgerungen zusammengefasst werden. 1) Für die Validierung von experimentellen Kanal-Steg Resultaten müssen die Transport Eigenschaften der PEFC Komponenten als Funktion der mechanischen Kompression und räumlichen Ausrichtung bekannt sein. 2) Ein validiertes Kanal-Steg Modell liefert quantitative Verteilungen physikalischer Größen und verbessert das Verständnis der involvierten Verluste. 3) Synchrotron Röntgentomographie ist eine komplementäre Methode zur Neutronen Radiographie für die Quantifizierung von porösen Komponenten in PEFC und den darin stattfindenden Wasser Transport.