



Doctoral Thesis

Simplification and investigation of polymer electrolyte fuel cells using micro-patterned glassy carbon flow fields

Author(s):

Seyfang, Bernhard Christian

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005915089> →

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. 18508

**Simplification and Investigation of
Polymer Electrolyte Fuel Cells
using
Micro-patterned Glassy Carbon Flow Fields**

**A dissertation submitted to
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH (ETHZ)**

for the degree of Doctor of Sciences

presented by
Bernhard Christian Seyfang
Dipl.-Ing., Universität Karlsruhe (TH)
born February 24, 1980
citizen of Schlat (Germany)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner
Prof. Dr. P. Rudolf von Rohr, co-examiner
Dr. G. G. Scherer, co-examiner
PD Dr. T. Lippert, co-examiner

2009

Abstract

This work deals with the development, optimization and application in determination of electrochemical effects of a miniaturized and simplified polymer electrolyte fuel cell (PEFC). It can be regarded as a model system for PEFCs of various scales. The simplification of the micro fuel cell is based on the possibility to produce micro-patterned flow fields from glassy carbon. The fuel cell consists of a catalyst-coated membrane sandwiched between two of these micro-patterned flow fields.

The micro flow fields are produced in a three step process. An aluminum film is sputtered on glassy carbon substrates. The aluminum film is selectively removed by laser ablation in areas where microchannels are supposed to be. The uncovered carbon is removed by oxygen reactive ion etching to form micro-channels, while aluminum-protected areas persist and form ribs between the channels. The patterning process had been developed already when this work started, but it needed further optimization to be adapted to the needs of micro flow field production. It was important to understand the influence of particular parameters like the width of the laser spot used to ablate the aluminum area or the etching time to yield predictable dimensions and aspect ratios of the micro-channels. ns-shadowgraphy was applied to investigate the particular processes occurring during single pulse laser ablation of the aluminum mask. On the one hand, it is important to completely remove the aluminum from irradiated areas, on the other hand an aluminum redeposition must be avoided as a consequence of a too high laser fluence.

With the well understood and adapted process we can obtain various well defined micro-structures that can be used as flow fields in miniaturized polymer electrolyte fuel cells.

The miniaturized PEFC is simplified by assembling it without gas diffusion layers (GDL). Their functions need to be fulfilled by other parts of the PEFC. The micro-patterned flow fields ensure a fine gas distribution, while the catalyst layers exhibit a sufficient electronic conductivity that 100 μm wide microchannels can be employed without distinct ohmic losses.

Such a miniaturized fuel cell can deliver power densities up to 700 mW/cm^2 , an outstanding value for miniaturized PEFC. More important than the high power density is the knowledge gained during the optimization process of a PEFC without gas diffusion layers.

Water, which is introduced into the fuel cell by gas humidification and produced by reaction, plays a significant role. On the one hand it is necessary to ensure proton conductivity in the polymer electrolyte membrane, on the other hand it can create mass transport limitations, in particular if water condensation occurs. Neutron radio-

graphy was employed to identify water related processes like the formation of a liquid water film on the catalyst layer or drying effects on the anode side. In addition, water accumulation in particular channels must be minimized to avoid bypassing effects and non-steady operation of the fuel cell. Merging of micro-channels proved to be a suitable solution for this issue.

The applied catalyst coated membrane (CCM) has also a strong influence on the performance of the fuel cell. Not only parameters such as membrane thickness and platinum loading of the catalyst layers have an impact, but the creeping behavior of each membrane due to the employed contact pressure, too. The membrane material creeps into the micro-channels because no compressible material as e.g. a GDL is present to compensate the pressure. The creeping exposes the catalyst layers to mechanical stress and may even result in rupturing. As a consequence, hydrophilic membrane material is present on the surface of the CCM. This effect favors water accumulation on the surface of the cathode catalyst layer and can induce mass transport limitations as described above. In addition the creeping of the membrane causes aging effects in the catalyst layer, resulting in complete degradation of the simplified fuel cell.

It can be stated that it is possible to operate a miniaturized PEFC which consists only of two micro-patterned flow fields and a catalyst-coated membrane. From specific operation characteristics and application of diagnostic methods it is possible to gain insights that can be applied for similarly assembled PEFCs. However, simplification causes specific limitations that can result in power losses in the range of 20% and they are mainly occurring on the cathode side of the simplified PEFC.

In addition to the application as model system for miniaturized and simplified PEFCs, the cell itself as well as the miniaturized flow fields could be employed to investigate processes being relevant for fuel cell operation by diagnostic methods. A first example is the identification of a thin water film being responsible for additional electrochemical contacting of platinum surfaces which are not in direct contact with the employed solid electrolyte. Specially designed micro flow fields are a second example. They can be applied to adjust defined gas concentrations on catalyst surfaces in PEFCs, in order to investigate exchange processes in the catalyst layers by neutron radiography.

In conclusion it becomes clear that the production and application of miniaturized micro-patterned glassy carbon flow fields delivers manifold insights in the fields of materials' machining and applied electrochemistry.

Zusammenfassung

Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEFC) sind elektrochemische Energiewandler, deren mögliche Anwendungsbereiche von Herzschrittmachern bis hin zu Fahrzeugen reicht.

Diese Arbeit handelt von der Entwicklung, der Optimierung und der Anwendung in elektrochemischen Experimenten einer miniaturisierten und vereinfachten Polymerelektrolytbrennstoffzelle, welche als Modellsystem für PEFCs verschiedener Größenordnung betrachtet werden kann. Die vereinfachte Bauweise basiert auf der Möglichkeit, mikrostrukturierte Flussfelder aus Glaskohlenstoff herzustellen. Die Zelle besteht aus zwei Flussfeldern, zwischen welche eine katalysatorbeschichtete Membran eingebaut ist.

Die Mikroflussfelder werden in einem dreistufigen Prozess hergestellt. Zunächst wird ein Aluminiumfilm auf das Glaskohlenstoffsubstrat aufgedampft. Mittels Laserablation wird das Aluminium in den Bereichen wieder entfernt, wo später die Mikrokanäle entstehen werden. Diese werden dann im letzten Schritt durch Reaktivionenätzen mit Sauerstoffplasma ausgeformt, während der noch mit Aluminium bedeckte Glaskohlenstoff bestehen bleibt und Stege zwischen den Kanälen bildet. Der Prozess war zu Beginn dieser Arbeit in seinen Grundzügen entwickelt, musste aber noch auf die Anforderung zur Herstellung von Mikroflussfeldern angepasst werden. Der Einfluss von Parametern wie der Breite des Laserstrahls oder die Verweilzeit im Sauerstoffplasma musste untersucht werden, um die Dimensionen der Mikrokanäle voraussagen zu können. Die einzelnen Prozesse während der Laserablation wurden mit Schlierenphotographie analysiert. Man muss die Energiedichte des Laserstrahls möglichst genau justieren, um eine vollständige Entfernung des bestrahlten Aluminiums zu erreichen. Gleichzeitig soll aber kein aufgeschmolzenes Aluminium zurückbleiben, wie es bei zu hoher Ablationsenergie vorkommt.

Unter Anwendung des umfassend verstandenen Prozesses ist man in der Lage, definierte Mikrostrukturen herzustellen, die als PEFC-Mikroflussfelder verwendet werden können. Die miniaturisierte Polymerelektrolytbrennstoffzelle wird vereinfacht, indem auf Gasdiffusionsschichten verzichtet wird, deren Funktionen von anderen Einzelteilen der Zelle übernommen werden müssen. Die mikrostrukturierten Flussfelder sorgen für eine Gasverteilung im Mikrometermaßstab. Die elektrische Kontaktierung der kompletten aktiven Fläche wird durch die Katalysatorschicht übernommen, was eine Verwendung von maximal 100 μm breiten Mikrokanälen ermöglicht.

Die Brennstoffzelle kann Leistungsdichten bis zu 700 mW/cm^2 liefern - ein Wert, der alle in der wissenschaftlichen Literatur dokumentierten Werte für miniaturisierte PEFCs um mehr als das Doppelte übertrifft. Wichtiger als das Erreichen einer möglichst hohen Leistungsdichte war es jedoch, während des Entwicklungsprozesses das Verständnis für die Vorgänge in einer derart vereinfachten Brennstoffzelle zu erweitern und zu

vertiefen.

Wasser, das durch Gasbefeuchtung eingetragen und durch Reaktion gebildet wird, spielt eine ausgeprägte Rolle. Einerseits wird es für die Protonenleitfähigkeit in der Polymerelektrolytmembran benötigt, andererseits kann es, vor allem wenn es auskondensiert, den Stofftransport in der Zelle limitieren. Unter Anwendung von Neutronenradiographie konnten mit dem Wassshaushalt zusammenhängende Vorgänge identifiziert werden, wie das Ausbilden einer Flüssigwasserschicht auf der Kathodenkatalysatorschicht oder das Austrocknen der Katalysatorschicht auf Anodenseite. Außerdem muss verhindert werden, dass es in einzelnen Kanälen zu einer Akkumulation von Wasser in Verbindung mit einem nichtstationären Betrieb kommt. Das Zusammenführen einzelner Mikrokanäle innerhalb der Flussfeldgeometrie verhindert, dass einzelne Kanäle komplett geflutet werden und die Gasflüsse durch Parallelkanäle strömen.

Die jeweils verwendete katalysatorbeschichtete Membran (CCM) hat auch einen starken Einfluss auf die Betriebseigenschaften der Zelle. Einerseits aufgrund der Dicke und der Katalysatorbeladung der CCM, aber auch aufgrund ihres Kriechverhaltens. In einer technischen Brennstoffzelle kompensiert die Gasdiffusionschicht den mechanischen Druck der auf die Membran wirkt. In der vereinfachten Zelle jedoch kriecht das Membranmaterial in die Kanäle, was die Katalysatorschicht mechanischem Stress aussetzt. Dieser Effekt hat wiederum Einfluss auf die Degradation der gesamten Zelle. Der mechanische Stress kann zum Aufbrechen der Katalysatorschicht führen, wodurch eine hydrophile Oberfläche in den Kanälen entsteht, die das Ausbilden der Wasserschicht auf Kathodenseite hervorruft.

Generell kann festgehalten werden, dass es möglich ist, eine nur aus zwei mikrostrukturierten Flussfeldern und einer katalysatorbeschichteten Membran bestehende PEFC zu betreiben. Aus ihren Operationscharakteristika und der Anwendung von diagnostischen Methoden kann man Rückschlüsse für ähnlich aufgebaute Zellen ziehen, allerdings muss man spezifische Limitierungen des Konzepts stets berücksichtigen, welche zu Leistungsverlusten in der Größenordnung von bis zu 20% führen können. In erster Linie ist die Kathode von Verlusten betroffen.

Neben der Anwendung als Modellsystem für miniaturisierte und vereinfachte PEFCs konnten die mikro-strukturierten Flussfelder dafür genutzt werden, um brennstoffzellenrelevante Prozesse mit diagnostischen Methoden zu untersuchen. Zum einen konnte eine aus früheren Arbeiten resultierende Fragestellung über das elektrochemische Kontaktieren von Platin, welches nicht in direktem Kontakt mit einem Festelektrolyten ist, bearbeitet werden. Hier konnte die Ausbildung eines dünnen Wasserfilms auf der Platinoberfläche als hauptsächlich beitragender Mechanismus identifiziert werden. Zum anderen konnten speziell entworfene Flussfelder hergestellt werden, um eine Brennstoffzelle zu bauen, mit welcher Reaktandenkonzentrationen an der Katalysatorschicht

genau einstellbar sind und womit Austauschprozesse in letzterer nachvollziehbar werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Herstellung und Verwendung von mikro- strukturierten Flussfeldern in miniaturisierten und vereinfachten Polymerelektrolytbrennstoffzellen vielschichtige Erkenntnisse im Bereich der Materialwissenschaften und der angewandten Elektrochemie liefert.