

Diss. ETH No. 18883

# **Untersuchung der lokalen Gasphase in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

GABRIEL ANTON SCHULER

Dipl. Masch. Ing. ETH-Zürich

geboren am 14.06.1979

von Schwyz

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Alexander Wokaun, Referent

Prof. Dr. Detlef Günther, Korreferent

Dr. Felix N. Büchi, Korreferent

2010

# Zusammenfassung

Die Entwicklung der lokalen Gasanalyse stellt neben den konzeptuellen Aspekten eine hauptsächlich experimentell ausgerichtete Arbeit zur in-situ Charakterisierung von Polymerelektrolyt-brennstoffzellen dar. Der Schwerpunkt der Arbeit lag neben der Entwicklung neuer Messkonzepte und deren technischen Realisierung beim Einsatz der neuen Methode zur Untersuchung der lokalen Membrandegradation. Die erstmalig gezeigte Messung der lokalen diffusiven und konvektiven Membranpermeation zeigte den dominanten Einfluss lokaler Membrandefekte auf das Degradationsverhalten von Brennstoffzellen. Diese Erkenntnis trägt allgemein zum besseren Verständnis degradierender Membranen, sowie zur Erklärung widersprüchlicher Membrandegradationsresultate der Literatur bei.

Im Kapitel 1 werden die allgemeinen Grundlagen der Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEBZ) erläutert. Dies umfasst neben den Erklärungen des Funktionsprinzips, der thermodynamischen Grundlagen und den wichtigsten Verlustmechanismen auch einen Überblick der Einzelkomponenten einer Brennstoffzelle.

Das Kapitel 2 behandelt aufbauend auf den im Kapitel 1 erläuterten Eigenschaften der Membran die wichtigsten bekannten Aspekte der Membrandegradation. Dieses Kapitel zeigt die Schwierigkeiten der in-situ Charakterisierung der Membrandegradation, sowie die teilweise widersprüchlichen Erkenntnisse der Literatur. Die Permeation der Reaktandengase stellt eine der wenigen relevanten und zuverlässigen Indikatoren der Membrandegradation dar, was in den folgenden Kapiteln die zentrale Messgrösse darstellt.

In den folgenden Kapiteln 3 und 4 werden beginnend mit den Erklärungen der Gastransportprozesse in Brennstoffzellenmembranen und dem Überblick bestehender Messmethoden zur Bestimmung der Gaspermeation die Grundlagen und das Messprinzip der gezielten lokalen diffusiven und konvektiven Online-Permeationsmessung in Brennstoffzellen erläutert.

Das Kapitel 5 beschreibt ausgehend von den konzeptuellen Messmöglichkeiten die Flexibilität der neuen lokalen in-situ Gasanalyse mittels Massenspektrometrie. Zudem beinhaltet dieses Kapitel die Umsetzung und den Aufbau der Messmethode für Zellen technischer Grösse mit realen Flussfelddimensionen. Durch den Vergleich mit elektrochemisch gemessenen Wasserstoffpermeationswerten der Literatur konnte die hohe Sensitivität der lokalen Gasanalyse mit guter Übereinstimmung aufgezeigt werden. Im Weiteren unterstreichen die allgemeinen Messresultate der lokalen Konzentrationsmessung trockener und feuchter Gasspezies die hohe Flexibilität der lokalen Gasanalyse mittels Massenspektrometrie.

Im Kapitel 6 folgen die Anwendungen der lokalen Gasanalyse zur Untersuchung der Membrandegradation. Beginnend mit dem Konzept zur Degradationsuntersuchung wird die systematische Charakterisierung der Membrandegradation vorgestellt. Aus diesem Konzept werden in dieser Arbeit die Untersuchungen, welche Zellen technischer Grösse erfordern, dargestellt. Das Permeationsverhalten und die Detektierbarkeit lokaler Membrandefekte werden durch Modellporenuntersuchungen erläutert. Diese Messungen zeigen den Einfluss der Elektroden auf die Gesamtpermeatmenge sowie die unterschiedliche, von der Porenposition abhängige lokal detektierbare Per-

meatkonzentration. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden die Resultate lokaler diffusiver und konvektiver Permeationsmessungen von Versuchen unter beschleunigten Membrandegradationsbedingungen interpretiert. Die Interpretation der lokalen Permeationsmessungen in Kombination mit Fluoridemissionsmessungen, post mortem Elektronenmikroskopie und Erkenntnissen aus mechanischen Zugversuchen degradierter Membranen erlaubt die Identifikation der Dominanz lokaler Membrandefekte. Diese Erkenntnisse werden anschliessend durch die zusammenfassende Darstellung der Tendenzen des Degradationsverlaufs dargestellt, welche Erklärungen zu widersprüchlichem Degradationsresultaten der Literatur liefern.

Im abschliessenden Ausblick werden die möglichen Optimierungen des Gasanalyseystems sowie ein Ausblick mit Ideen zukünftiger Anwendung der lokalen Gasanalyse erläutert.

# Abstract

The development and application of the local gas analysis for the online characterization of polymer electrolyte fuel cells is a mainly experimental task. Beside the development of new measurement concepts and the measurement hardware, the second focus of this work is the application of the gas analysis to investigate local membrane degradation. This includes the concept and demonstration of separate diffusive and convective measurements of membrane gas permeation. These detailed permeation measurements allow for the identification and investigation of the dominant influence of local defects on the degradation behaviour of fuel cell membranes. The results support a better understanding of fuel cell membrane degradation and give reasons for contradictory membrane degradation behaviour in the literature.

Chapter 1 covers the fundamental basics of polymer electrolyte fuel cells. This includes the general principle, thermodynamic background and the most important sources of losses which affect the overall efficiency. The explanation of the major hardware components and their main functions complete this introductory chapter.

Based on the basics from the first chapter, the main characteristics of polymer electrolyte membranes and their different aspects of degradation are elucidated in chapter 2. This chapter shows the complexity of in-situ membrane degradation characterization and the problem of contradictory published results in the literature. The measurement of membrane gas permeation is one of the relevant and reliable indicators of membrane degradation and therefore represents the main measurement parameter in the following chapters.

Chapter 3 start with an overview of gas transport mechanisms in membranes and explains existing principles of gas permeation measurement methods. In comparison to that, the concept of the new local diffusive and convective online membrane permeation measurement is introduced in chapter 4.

Beside local membrane permeation investigation, the local gas analysis shows high flexibility for various fuel cell characterization techniques. Chapter 5 demonstrates this flexibility with the concepts for the different measurement methods and the realization of local online gas analysis by mass spectrometry in cells of technical size with relevant flow field dimensions. The high accuracy of the gas analysis is shown by the comparison and good agreement with hydrogen permeation data measured electrochemically in the literature. In addition, the results of online concentration measurement of dry and humid gas species underline the flexibility of the new mass spectrometer based system.

Chapter 6 comprises the application of gas analysis to investigate local membrane degradation. The conceptual overview represents the path of the systematic membrane degradation investigation. Based on this general concept, the tasks covering measurements with cells of technical size are outlined in this work. The permeation behaviour and the accuracy of local membrane defect detection are explained by model pore experiments. The results of these measurements show the influence of the electrodes on permeation behaviour and the different, pore position dependent detection of local permeate concentration. Based on these insights, diffusive and convective per-

meation measurements from accelerated membrane degradation tests are explained. These local permeation measurement data in conjunction with fluoride emission measurement, post mortem electron microscopy and mechanical tensile tests of degraded membranes allow for the identification of the dominant influence of local membrane defects. These findings are summarized in the general temporal behaviour of membrane degradation, which explains different contradictory membrane degradation results in the literature.

The concluding outlook includes possible optimization steps of the gas analysis system and ideas concerning future local online gas analysis applications in polymer electrolyte fuel cells.