

Start/stop phenomena in polymer electrolyte fuel cells

Doctoral Thesis

Author(s):

Linse, Nicolas

Publication date:

2012

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007110293>

Rights / license:

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

Diss. ETH No. 20132

Start/stop phenomena in polymer electrolyte fuel cells

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
NICOLAS LINSE

Dipl.-Ing., Universität Erlangen-Nürnberg
born October 21, 1981
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner
Prof. Dr. Thomas J. Schmidt, co-examiner
Dr. Günther G. Scherer, co-examiner
Dr. Lorenz Gubler, co-examiner

2012

Summary

This study deals with the investigation of degradation phenomena occurring during start-up and shut-down of polymer electrolyte fuel cells. The main emphasis was put on obtaining a comprehensive understanding of the involved processes on different levels of complexity.

Typically, fuel cell shut-down is performed by purging the hydrogen filled anode compartment with air. To restart the fuel cell, hydrogen is again fed to the anode. During these purging processes, the coexistence of hydrogen and oxygen at the negative electrode leads to the development of potentials exceeding 1 V in certain areas of the positive electrode. Besides the accelerated dissolution of the platinum catalyst, these elevated potentials can cause severe corrosion of the carbon particles acting as catalyst support material, leading to a strong decline in fuel cell performance. Since the oxidation of carbon results in the formation of CO₂, catalyst support corrosion can be directly monitored by measuring the carbon dioxide concentration in the exhaust gas of the positive electrode. Based on this measurement principle, an experimental procedure was developed which allows a reliable quantification of carbon corrosion under various operating conditions.

Since the understanding of the decisive degradation processes is a prerequisite for the investigation of start/stop induced fuel cell degradation behaviour, the first part of this study focuses on the elucidation of fundamental corrosion mechanisms. To enable a good control of the driving force leading to carbon corrosion at the positive electrode, the elevated potentials occurring during start/stop processes were typically simulated by applying an external voltage to cells operated in H₂/N₂ mode.

Measurements in various potential ranges showed that catalyst support corrosion is not limited to the detrimental conditions occurring during start-up and shut-down of the fuel cell. Besides the oxidation of carbon at elevated potentials, three different processes were found to cause CO₂ evolution in the potential range below 1 V. Although the contribution of these additional sources of CO₂ is comparatively small, they might affect the long-term stability of the fuel cell.

Furthermore, the catalytic effect of platinum on the corrosion of carbon was systematically investigated. It was found that the contribution of the reaction pathway catalysed by platinum strongly depends on both the potential acting as driving force for carbon corrosion and the potential conditions before the exposure of the positive electrode to values exceeding 1 V. Compared to the pure carbon support material, the presence of platinum can increase the corrosion rate by more than one order of magnitude. Depending on the potential conditions, however, the formation of a passivating oxide layer on the platinum particles was found to result in a significant inhibition of the catalysed carbon corrosion pathway.

Besides the measurements carried out under controlled potential conditions in H₂/N₂ mode, the mechanisms determining the exchange of the anode gas were investigated by analysing carbon corrosion behaviour in response to single start-up and shut-down transients. Measurements with various reactant gas compositions and gas flow rates indicated that the hydrogen/air front propagates almost ideally through the anode compartment. Thereby, CO₂ evolution during fuel cell start-up is mainly controlled by the oxygen concentration while the effect of hydrogen concentration is more pronounced in case of fuel cell shut-down. The ratio between the corrosion rates obtained for fuel cell start-up and shut-down processes was found to be solely determined by the hydrogen concentration.

In the second part of this study, the influence of decisive operating parameters on start/stop induced fuel cell degradation behaviour was systematically investigated. Under controlled potential conditions, the effect of reactant gas humidity and temperature on the carbon corrosion rate was found to follow the theoretically expected linear and Arrhenius behaviour, respectively. Moreover, both parameters strongly influence the loss of electrochemically active platinum surface area.

In case of real start-up and shut-down processes by purging of the anode compartment with hydrogen and air, however, the electrochemical generation of water as well as the effect of operating parameters and degradation state on the detrimental potential developing at the positive electrode leads to significant deviations from the behaviour obtained under idealised conditions. The analysis of fuel cell degradation during the accumulation of 1,800 start/stop cycles shows that platinum loss rates become largely independent of temperature and reactant gas humidity. Fuel cell performance loss, however, which was found to be primarily caused by carbon corrosion induced changes in the catalyst layer structure, is strongly influenced by both the chosen operating conditions and the application of an external load.

To further elucidate the mechanisms leading to the decline in fuel cell performance, pristine and degraded electrodes were analysed by FIB/SEM serial sectioning. The resulting 3-dimensional images of the catalyst layer indicate that start/stop induced voltage loss cannot be ascribed to one specific mechanism. Presumably, mass transport limitations, an increased ionomer resistance and the formation of isolated electrode areas simultaneously contribute to the strong decrease in fuel cell performance.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Degradationsphänomenen, welche durch das Ein- und Ausschalten von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen verursacht werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Erreichen eines umfassenden Verständnisses der beteiligten Prozesse. Die Untersuchungen reichen daher von der Identifikation grundlegender Degradationsmechanismen bis zur Analyse des Alterungsverhaltens unter anwendungsrelevanten Bedingungen.

Üblicherweise erfolgt das Ausschalten von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen durch Spülen der wasserstoffgefüllten Anode mit Luft. Zum Einschalten der Brennstoffzelle wird auf der Anodenseite wieder Wasserstoff zugeführt. Während diesen Spülvorgängen verursacht das gleichzeitige Vorhandensein von Wasserstoff und Sauerstoff an der negativen Elektrode in bestimmten Bereichen der positiven Elektrode einen Anstieg des Potentials auf Werte deutlich über 1 V. Neben der beschleunigten Auflösung des Platinkatalysators führen diese erhöhten Potentiale zur Korrosion der als Katalysatorträgermaterial dienenden Kohlenstoffpartikel. Beide Prozesse können eine starke Abnahme der Brennstoffzellenleistung zur Folge haben.

Da als Reaktionsprodukt der Kohlenstoffoxidation CO_2 entsteht, kann die Korrosion des Trägermaterials über die Bestimmung der Kohlenstoffdioxidkonzentration im Abgas der positiven Elektrode erfasst werden. Auf Basis dieses Messprinzips wurde ein experimentelles Verfahren entwickelt, welches eine zuverlässige Quantifizierung der Kohlenstoffkorrosion unter verschiedensten Betriebsbedingungen erlaubt. Dieses Verfahren bildet die Grundlage für einen Grossteil der durchgeführten Untersuchungen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Untersuchung des Alterungsverhaltens von Brennstoffzellen ist das Verständnis der beteiligten Degradationsprozesse. Der erste Teil dieser Arbeit konzentriert sich daher auf die Aufklärung grundlegender Korrosionsmechanismen. Da diese Untersuchungen eine genaue Kontrolle der zur Kohlenstoffkorrosion führenden Triebkraft erfordern, wurden die während dem Ein- und Ausschalten auftretenden erhöhten Potentiale dabei üblicherweise durch das Anlegen einer externen Spannung an eine Zelle im H_2/N_2 -Modus simuliert.

Durch Messungen in verschiedenen Potentialbereichen konnte gezeigt werden, dass die Korrosion des Trägermaterials nicht ausschliesslich auf die schädlichen Bedingungen während dem Ein- und Ausschalten der Brennstoffzelle beschränkt ist. Neben der Korrosion von Kohlenstoff bei erhöhten Potentialen wurden drei Prozesse identifiziert, welche zur Entwicklung von CO_2 im Potentialbereich unter 1 V führen. Obwohl die entsprechenden Korrosionsraten

vergleichsweise gering sind, kann die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle durch diese Prozesse möglicherweise massgeblich beeinflusst werden.

Weiterhin wurde die katalytische Wirkung von Platin auf die Korrosion des Kohlenstoff-Trägermaterials systematisch untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Bedeutung des platinkatalysierten Reaktionsweges sowohl vom Potential, welches als Triebkraft für die Kohlenstoffkorrosion wirkt, als auch von den Bedingungen vor dem Anstieg des Elektrodenpotentials auf Werte über 1 V abhängt. Durch den Vergleich mit reinen Kohlenstoff-Elektroden konnte demonstriert werden, dass die Anwesenheit von Platin die Korrosionsraten im für Ein- und Ausschaltprozesse relevanten Potentialbereich um mehr als eine Größenordnung erhöhen kann. Unter bestimmten Potentialbedingungen führt die Bildung einer passivierenden Platinoxidschicht jedoch zu einer deutlichen Behinderung des katalysierten Reaktionsweges.

Da die Dauer der schädlichen Potentialverhältnisse durch die Koexistenz von Wasserstoff und Sauerstoff an der negativen Elektrode bestimmt wird, hat der Austausch des Anodengases einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosion des Katalysatorträgermaterials. Um die beim Spülen der Anodenseite auftretenden Prozesse aufzuklären, wurde neben den Messungen unter kontrollierten Potentialbedingungen daher auch die CO_2 Entwicklung während einzelner realer Ein- und Ausschaltvorgänge analysiert. Messungen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Gasflussraten weisen darauf hin, dass die Wasserstoff/Luft-Front während des Spülvorgangs nahezu ideal durch den Anodenraum läuft. Die durch das Einschalten der Brennstoffzelle verursachte Kohlenstoffkorrosion wird dabei vorwiegend von der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas bestimmt, während die CO_2 Entwicklung beim Ausschalten der Zelle im Wesentlichen von der Wasserstoffkonzentration abhängt. Weiterhin wurde gezeigt, dass das Verhältnis zwischen den für Ein- und Ausschaltprozesse ermittelten Korrosionsraten ausschliesslich vom Wasserstoffgehalt bestimmt wird.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit systematischen Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die durch Ein- und Ausschaltvorgänge verursachte Degradation der Brennstoffzelle. Für Befeuchtung und Temperatur ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten linearen bzw. Arrhenius-Verhalten. Beide Parameter haben ausserdem einen starken Einfluss auf die Abnahme der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche.

Im Fall realer Ein- und Ausschaltvorgänge durch Spülen der Anodenseite mit Wasserstoff bzw. Luft führt jedoch sowohl die elektrochemische Erzeugung von Wasser im Betrieb als auch der Einfluss von Betriebsparametern und Degradationszustand auf die Höhe der schädlichen Potentiale zu deutlichen Abweichungen von den unter kontrollierten Bedingungen beobachteten Zusammenhängen. Die Analyse des Degradationsverhaltens der Brennstoffzelle während der Akkumulation von 1800 Start/Stop-Zyklen zeigt, dass die Platinverluste weitgehend unabhängig von der Temperatur und der Befeuchtung der Reaktionsgase werden. Die Abnahme der Brennstoffzellenleistung, welche hauptsächlich auf korrosionsinduzierte

Änderungen in der Struktur der Katalysatorschicht zurückzuführen ist, wird hingegen stark von den Betriebsbedingungen und dem Anlegen einer externen Last beeinflusst.

Um die zur Abnahme der Brennstoffzellenleistung führenden Prozesse aufzuklären, wurden gealterte und ungealterte Elektroden durch ein kombiniertes FIB/SEM-Verfahren (*FIB/SEM serial sectioning*) mikroskopisch untersucht. Mit Hilfe der resultierenden 3-dimensionalen Aufnahmen der Katalysatorschicht konnte gezeigt werden, dass der durch das Ein- und Ausschalten der Brennstoffzelle verursachte Leistungsverlust nicht auf einen einzelnen Mechanismus zurückgeführt werden kann. Vermutlich tragen Massentransportlimitierungen, eine Erhöhung des Ionomerwiderstandes und die Bildung von isolierten Elektrodenbereichen gemeinsam zur Abnahme der Brennstoffzellenleistung bei.