



Doctoral Thesis

Model based transient analysis of polymer electrolyte fuel cells

Author(s):

Zaglio, Maurizio

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007138326> →

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. 19992

Model Based Transient Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
MAURIZIO ZAGLIO

Dipl. Ing., Università degli Studi di Brescia
born 05th March 1981
citizen of Italy

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner
Prof. Dr. M. Morbidelli, co-examiner
PD Dr. I. Mantzaras, co-examiner
Dr. F.N. Büchi, co-examiner

2011

Abstract

The contribution to sustainable road transport is one of the main drivers for the development of Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC). Inevitably linked to the automotive application is a dynamic operation of the fuel cell system.

Fuel cells are complex, three-dimensional electrochemical reactors. Electrocatalytic processes are interlinked with species transport (convective and diffusive) with relevant spatial scales from nanometers to meters, and with heat and electric conduction through phases of different conductivities. Furthermore, the experimental possibilities for in-situ characterization of combined local and dynamic phenomena, such as species distribution, membrane properties etc. are limited. While big advancements have been made in the experimental investigation and corresponding modeling for steady-state conditions, dynamic phenomena are much less explored. Development of models able to describe the PEFC dynamic operation is therefore of high importance to understand the various processes occurring in the cell. *Chapter 3* reviews the state of the art about PEFCs macroscopic modeling.

In order for a model to represent the proper physics and compare well with experimental observations, the key processes must be adequately included. To mathematically describe a PEFC, multicomponent transport of gas mixtures, multiphase transport of water, phase change processes, electrochemical reaction kinetics, transport of charges, and transport of energy must be considered. All these processes are examined in *Chapter 5*. At first, the mass, charge, and energy transport phenomena are investigated to develop a 1-D model apt to investigate the parameters distribution in time and in the through-the-MEA (membrane-electrode-assembly) direction, and to link them to each overpotential and to the overall PEFC response to changes in operating conditions. Particular care has been taken in the treatment of the liquid water at the interface between the porous gas diffusion layer (GDL) and the distributor channel, due to the fact that the water exchange mechanism at this interface is still not well understood, and simulations can be used to investigate different assumptions. In order then to simulate the effects of channel and ribs on the transient PEFC performance, a novel concept has been developed, combining the low computational cost of the 1-D model with the capability of investigating the different mass, energy, and charge transport processes under the channels and under the ribs. Finally, in order to investigate the transient response of technical sized PEFCs a multidimensional model is developed, in which the 1-D model is linked to the channel domains, where the local parameters distribution is

simulated in the perpendicular direction.

Accurate values for the material parameters related to the charge, temperature, momentum, and mass transport in the ionomer membrane, porous layers, and bipolar plates of PEFC are highly important for the accuracy of the cell model. For those parameters related to the water and charge transport in the ionomer membrane, i.e. water diffusion coefficient, electro-osmotic drag coefficient, water adsorption isotherm, and membrane ionic conductivity, despite the big efforts for experimental determination, a large scatter of data is reported in the literature, due to the inherent experimental difficulties. Likewise, the parameters related to the porous layers, i.e. porosity and tortuosity, affect the local cell performance, but the published data are usually measured ex-situ, not accounting for the effect of clamping pressure. It is therefore difficult to choose a reliable set of parameters that allows a PEFC model to accurately predict performance at a wide range of operating conditions. In *Chapter 6*, two multiparameter optimization procedures, one based on the Newton's method and the other based on an evolutionary algorithm (EA), are developed and applied to determine various material properties related to the ionomer membrane and to the GDLs by fitting the model to experimental data. Aim of both procedures is to determine the set of parameters under investigation that minimize the discrepancy between calculations and experiments, simultaneously in different operating conditions. Despite the Newton's method high efficacy in terms of computational cost, only the method based on an EA is able to avoid eventual saddle points in the solution field, and to converge to the absolute optimum point. Advantages and disadvantages of both methods are discussed using as a test case the 1+1-D steady state model previously developed at PSI.

In the first part of *Chapter 7*, the optimization procedure based on the EA is applied to the extraction of material parameters related to the ionomer membrane and to the GDLs, comparing the measured and calculated cell potential responses to a step-wise increase in load, simultaneously for different cell humidification levels. Measurements are collected in a small cell of 1 cm² active surface operated in differential mode to avoid gradients along the channels, as described in *Chapter 4*. The solution parameters, once provided the 1-D model, allows the investigation of the gas mixture compositions, liquid water, temperature and charge distribution in space and time, and therefore the comprehension of the phenomena involved in the overall cell response to a change in operation at different time ranges, as described in the second part of *Chapter 7*. Despite the good accuracy of the 1-D model calculations at times higher than 1 s, only the 1-D² model, which can distinguish the transport processes under the ribs and under the channels, can capture the cell response in the first hundreds of ms after the change in operating condition, due to the concentration losses that are underestimated by the 1-D model.

The analysis performed with the 1-D and the 1-D² models about the transient processes in the through-the-MEA direction is important in order to distinguish the influence of the transport in the distributor channels on PEFC transients behavior, as investigated in *Chapter 8* with the 1+1-D model. In fact, the experiments performed with a linear cell of technical size (200 cm² active surface, 40 cm long channels), also described in

Chapter 4, show a transient time at least one order of magnitude longer than those with the differential cell, that can not be explained by the processes included in the 1-D and 1-D² models. The 1+1-D model predictions permit to associate this long transient to the liquid water behavior at the cathode channel-GDL and to the membrane relaxation that allows the slow adsorption of water over a long range of time. In this chapter, the effects of feed humidities are investigated through a comparison between experiments and simulations. In addition to the cell potential response, the current density distribution along the channels, and the water vapor distribution in the central channel at the cathode side are also measured. In fact, only a reliable model can be used to understand the strictly interconnected processes of the transient operation, predicting the parameters distribution that are not easily measured in-situ.

The contribution of the thesis to the knowledge and advancement of PEFC technology can be summarized in the following points:

1. the transport properties of each domain composing a PEFC have to be exactly known in order to predict the cell potential performance in transient operation; the optimization procedure developed and described here contributes to the in-situ extraction of material parameters;
2. the 1-D, 1-D² and 1+1-D models provide quantitative gas species, temperature and species distribution in time and space, improving the understanding of the corresponding losses and, finally, of the overall cell behavior in different time domains;
3. the developed models are used to test assumptions regarding physical processes that cannot be easily experimentally investigated, i.e. the liquid water behavior at the porous layer-channel interface, and to investigate material parameters that improve the PEFC performance, but that are not yet available;
4. for technical application, a validated model is not only a complementary tool to analyze experimental data, but it is a necessary tool for better focusing the future development of the technology. For this reason, the model predictions are compared with experimental cell polarization curves, cell potential responses, current density distributions, and water vapor distributions at different operating conditions.

Sommario

Uno dei maggiori motivi trascinanti per lo sviluppo di celle a combustibile ad elettrolita solido polimerico (PEM) è il loro contributo ad un sistema di trasporti sostenibile. Inevitabilmente connesso ad applicazioni automobilistiche, è richiesto un soddisfacente comportamento dinamico del sistema composto da celle PEM.

Le celle a combustibile sono reattori elettrochimici complessi e tridimensionali. I processi elettrocatalitici sono strettamente connessi al trasporto (convettivo e diffusivo) di diverse specie in scale spaziali che sono rilevanti dai nanometri ai metri, così come alla conduzione di energia e di carica attraverso materiali di diverse conduttività. Inoltre, le possibilità di condurre esperimenti per la descrizione in-situ, nello spazio e nel tempo, dei processi coinvolti, come la distribuzione delle diverse specie gassose, sono limitate. Nonostante grandi progressi siano stati fatti per l'indagine sperimentale e il corrispondente sviluppo di modelli in condizioni stazionarie, una minore attenzione è stata rivolta allo studio dei processi transitori. Lo sviluppo di modelli adatti a descrivere il funzionamento dinamico di una cella PEM è quindi importante per comprendere i processi che si verificano durante il suo funzionamento. Il *Capitolo 3* analizza lo stato dell'arte riguardante i modelli macroscopici di celle PEM finora sviluppati.

Un modello può descrivere correttamente i processi fisici coinvolti e simulare adeguatamente le misurazioni sperimentali solamente se i processi chiave sono inclusi in modo appropriato. La descrizione matematica di una cella PEM deve includere il trasporto di miscele gassose composte da diverse specie, il trasporto di acqua in fasi differenti, i processi di cambiamento di fase, la cinetica delle reazioni elettrochimiche, il trasporto di carica e, infine, il trasporto di energia. Tutti questi processi sono descritti nel *Capitolo 5*. I processi connessi al trasporto di massa, carica ed energia sono in primo luogo esaminati per sviluppare un modello unidimensionale adatto a descrivere la distribuzione dei diversi parametri considerati sia nel tempo che nello spazio attraverso l'insieme membrana-elettrodo (MEA), cosme il loro legame con le singole polarizzazioni e con la complessiva reazione della cella a cambiamenti delle condizioni operative. Particolare attenzione è stata posta nel trattamento della fase liquida all'interfaccia tra lo strato poroso per la distribuzione di gas (GDL) e il canale di distribuzione, dovuto alla limitata comprensione del comportamento della fase liquida a questa interfaccia, e le simulazioni sono quindi utilizzate per verificare diverse ipotesi. Successivamente, per simulare l'influenza dei canali e delle parti solide dei piatti bipolari, è stato sviluppato un nuovo concetto di modello, combinando il basso costo computazionale di un modello

unidimensionale con la capacità di studiare i diversi processi di trasporto di massa, energia e carica nella parte della cella sottostante i canali e in quella sottostante la parte solida dei piatti bipolari. Infine, con lo scopo di indagare la risposta transitoria di celle PEM di dimensioni tecniche, un modello multidimensionale è stato sviluppato, in cui il modello 1-D è connesso ai processi di trasporto nella direzione perpendicolare lungo i canali di distribuzione .

Valori accurati delle proprietà dei materiali riguardanti il trasporto di carica, energia, momento e massa nella membrane protonica, negli strati porosi, e nei piatti bipolari di una cella PEM influiscono in modo importante sulla precisione del modello. A causa di inevitabili difficoltà sperimentali e nonostante numerosi tentativi, una notevole dispersione di dati sono presenti in letteratura per la descrizione di quei parametri riguardanti il trasporto di acqua e di carica nella membrane protonica, per esempio il coefficiente di diffusione dell'acqua, il coefficiente di trascinamento elettro-osmotico, l'isoterma di assorbimento dell'acqua, e la conduttività ionica della membrana. Ugualmente, i parametri correlati allo strato poroso, per esempio la porosità e la tortuosità, influenzano le prestazioni locali della cella, ma i dati pubblicati si riferiscono per la maggior parte a misurazioni ex-situ, e non tengono in considerazione l'effetto della pressione di serraggio. La scelta di un appropriato insieme di parametri che rende il modello di una cella PEM in grado di predire accuratamente le prestazioni in condizioni operative molto diverse tra loro è quindi complicata. Nel *Capitolo 6*, due differenti procedure di ottimizzazione multiparametriche, una basata sul metodo di Newton e l'altra su un algoritmo evolutivo (AE), sono sviluppati e applicati alla determinazione di differenti proprietà dei materiali costituenti la membrane protonica e gli strati porosi, attraverso il confronto tra le simulazioni e i dati sperimentali. Lo scopo di entrambe le procedure di ottimizzazione è la determinazione dell'insieme di parametri investigati che minimizza la differenza tra le previsioni del modello e gli esperimenti, simultaneamente in differenti condizioni operative. Nonostante il metodo di Newton sia efficiente dal punto di vista del costo computazionale, solamente il metodo basato sull' AE è in grado di evitare eventuali punti di sella nel campo delle soluzioni, e di convergere nel punto di ottimo assoluto. Vantaggi e svantaggi di entrambi i metodi sono discussi usando in un caso di prova il modello 1+1-D stazionario precedentemente sviluppato al PSI.

Nella prima parte del *Capitolo 7*, la procedura di ottimizzazione basata su un AE è applicata all'estrazione delle proprietà dei materiali riguardanti la membrana protonica e lo strato poroso, paragonando le reazioni misurate del potenziale della cella a un aumento istantaneo del carico elettrico con quelle calcolate, contemporaneamente in differenti stati di umidificazione della cella. Dati sperimentali sono raccolti con una cella con una superficie attiva di 1 cm^2 , operata in modalità differenziale per evitare gradienti lungo i canali, come descritto nel *Capitolo 4*. Le proprietà determinate dall' AE, una volta utilizzate nel modello 1-D, permettono lo studio della distribuzione nel tempo e nello spazio della composizione della miscela di gas, della fase liquida, della temperatura e della distribuzione di carica, e quindi la comprensione dei fenomeni implicati in differenti periodi di tempo nella reazione della cella PEM ad un cambiamento delle condizioni operative, come descritto nella seconda parte del *Capitolo 7*. Nonostante la

buona precisione del modello 1-D per tempi superiori ad 1 s, solamente il modello 1-D², che può distinguere i processi di trasporto nei domini sottostanti i canali da quelli sottostanti la parte solida dei piatti bipolari, può catturare la reazione della cella nelle prime centinaia di ms seguenti il cambio di condizioni operative, dovuta alle perdite di concentrazione che sono sottostimate dal modello 1-D.

L'analisi effettuata con i modelli 1-D e 1-D² riguardo i processi dinamici nei domini componenti l'insieme membrana-elettrodo (MEA) è importante per distinguere l'influenza del trasporto nei canali nel comportamento dinamico delle celle PEM, come studiato nel *Capitolo 8* con il modello 1+1-D. Infatti, gli esperimenti effettuati con una cella lineare di grandezza tecnica (200 cm² di superficie attiva, canali con una lunghezza di 40 cm), descritti nel *Capitolo 4*, mostrano un tempo di reazione almeno un ordine di grandezza maggiore di quelli misurati con la cella differenziale, che non può essere giustificato dai fenomeni inclusi nei modelli 1-D e 1-D². Le previsioni del modello 1+1-D permettono di associare questo lungo transitorio al comportamento della fase liquida all'interfaccia tra il canale e lo strato poroso al catodo, e alla distensione della membrana che permette il lento assorbimento di acqua. In questo capitolo, l'effetto dell'umidità dei gas di alimentazione sono studiati attraverso un paragone tra esperimenti e simulazioni. Oltre alla reazione del potenziale della cella, la distribuzione di corrente lungo i canali, e la distribuzione locale del vapore nel canale centrale del piatto bipolare catodico sono misurati. Infatti, solamente un modello affidabile può essere usato per capire i processi strettamente correlati durante un'operazione transitoria, prevedendo la distribuzione dei differenti parametri che non sono facilmente misurabili in-situ.

Il contributo di questa tesi alla conoscenza e allo sviluppo della tecnologia PEM può essere riassunta nei punti seguenti:

- le proprietà riferite ai processi di trasporto nei diversi componenti della cella PEM devono essere precisamente determinate per avere la possibilità di prevedere le prestazioni della cella, soprattutto in modalità dinamica; la procedura di ottimizzazione sviluppata e descritta nella tesi contribuisce alla determinazione in-situ delle proprietà dei materiali;
- i modelli 1-D, 1-D² e 1+1-D permettono la determinazione quantitativa della distribuzione delle differenti specie gassose, della temperatura e della carica nel tempo e nello spazio, aumentando la conoscenza delle perdite corrispondenti e, infine, del comportamento generale della cella in diversi lassi di tempo;
- i modelli sviluppati sono usati per provare differenti ipotesi riguardanti i processi fisici che non possono essere facilmente indagati con esperimenti, per esempio il comportamento della fase liquida all'interfaccia tra il canale e lo strato poroso, e per studiare le proprietà dei materiali che potrebbero migliorare le prestazioni della cella PEM, ma non sono ancora disponibili;
- per applicazioni tecniche, un modello convalidato non è solamente uno strumento complementare per analizzare dati sperimentali, ma è anche uno strumento necessario per focalizzare efficacemente il futuro sviluppo della tecnologia. Per questa

ragione, le previsioni del modello sono paragonate con i seguenti dati sperimentali: curve di polarizzazione, reazioni del potenziale della cella, la distribuzione della densità di corrente, e la distribuzione del vapore acqueo in differenti condizioni operative.