



Doctoral Thesis

Ortsaufgelöste in situ Charakterisierung von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen in Kanal- und Stegregionen

Author(s):

Dahlen, Steffen von

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007140083> →

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](#).

Dissertation ETH Nr. 20131

**Ortsaufgelöste *in situ* Charakterisierung von
Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen in Kanal- und Stegregionen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

STEFFEN VON DAHLEN

Dipl.-Chem.

geboren am 20.06.1984

aus Deutschland

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. Alexander Wokaun, Referent

Prof. Dr. Martin Quack, Korreferent

Dr. Ingo A. Schneider, Korreferent

Dr. Günther G. Scherer, Korreferent

2012

Zusammenfassung

Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen sind elektrochemische Stromquellen, die chemische Energie direkt und kontinuierlich in elektrische Energie umwandeln. In dieser Arbeit wird eine neue Methode zur orts aufgelösten *in situ* Charakterisierung von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen vorgestellt. Mit dieser Methode wurden lokale in den Kanal- und Stegregionen der verwendeten Flussfelder auftretende Verluste und Alterungsphänomene untersucht sowie Lösungsansätze zur Steigerung der Leistung und Verminderung der Zelldegradation aufgezeigt.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit werden die Arbeitsweise und die verschiedenen Komponenten von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen beschrieben. Die für die Verteilung der Reaktanden verwendeten Flussfelder führen zu Inhomogenitäten in zwei Richtungen, der Richtung entlang des Flussfeld-Kanals und der Richtung senkrecht zum Flussfeld-Kanal. In einer Reihe von Arbeiten wurden, meist mit stationären Messungen, die Effekte der Reaktandenverarmung entlang der Flussfeld-Kanäle in mit Wasserstoff und Luft betriebenen Brennstoffzellen untersucht. Eine Übersicht zu verschiedenen transienten Untersuchungen verschafft ein Buchkapitel von Schneider et al. [1].

Diese Arbeiten in der Richtung entlang des Flussfeld-Kanals haben dazu motiviert, auch die Richtung senkrecht zum Kanal, also die Kanal- und Stegregionen zu untersuchen. Bisher existieren in dieser Richtung aufgrund der bei der Durchführung von experimentellen Untersuchungen auftretenden Schwierigkeiten nur sehr wenige Arbeiten (Kapitel 2). In dieser Arbeit wird eine neue Methode [2] vorgestellt, mit der die Kanal- und Stegregionen experimentell untersucht werden können (Kapitel 3). Erstmals konnte auf dieser Grössenskala die Stromdichteverteilung mit einer Ortsauflösung von 400 μm direkt gemessen werden. Darüber hinaus konnten für die orts aufgelösten Untersuchungen in den Kanal- und Stegregionen auch verschiedene elektrochemische transiente Techniken wie beispielsweise Zyklovoltammetrie oder elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt werden.

Mit dieser neuen Methode ist es möglich, schnell und exakt die Stromdichteverteilung unter verschiedenen Betriebsbedingungen mit unterschiedlichen Zellkomponenten zu untersuchen (Abschnitt 4.1). Dadurch werden wichtige Informationen für die Entwicklung von

technischen Brennstoffzellen experimentell zugänglich. Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung transienter Methoden aber vor allem auch Untersuchungen zu den verschiedenen im Betrieb von Brennstoffzellen in den Kanal- und Stegregionen auftretenden Verlusten, die durch ihre unterschiedliche Zeitkonstante aufgetrennt werden können (Kapitel 4) [2-6]. Die lokalen Verluste wurden sowohl in der Zeitdomäne als auch in der Frequenzdomäne untersucht. Der Fokus wird dabei auf die Massentransportlimitierungen im Stegbereich sowie die Korrelation zwischen dem lokalen Flüssigwassergehalt und der lokalen Leistungscharakteristik gerichtet. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Massentransportlimitierungen im Stegbereich auf die gegenüber dem Kanalbereich grössere Diffusionsweglänge für die Reaktanden zurückzuführen sind. Die bei grösseren Stromdichten im Stegbereich hervorgerufenen Verluste sind so gross, dass der Einfluss von flüssigem Wasser hier nur eine untergeordnete Rolle spielt.

In Kapitel 5 wird der Einfluss des konvektiven Massenstransports auf die lokale Zellcharakteristik in den Kanal- und Stegregionen diskutiert [7]. Zur Verminderung der Massentransportlimitierungen im Stegbereich kann durch eine Druckdifferenz von wenigen Millibar zwischen zwei benachbarten Flussfeld-Kanälen senkrecht zu den Kanälen ein konvektiver Massentransport über den dazwischen liegenden Stegbereich hervorgerufen werden. Die Kanal-Steg-Struktur der Flussfelder kann demnach so optimiert werden, dass die Massentransportlimitierungen im Stegbereich möglichst gering sind. Wie in Kapitel 5 experimentell demonstriert wird, kann die Leistung einer mit Wasserstoff und Luft betriebenen Brennstoffzelle durch den konvektiven Massentransport im Stegbereich erheblich gesteigert werden. Dies ist entscheidend für eine effiziente Nutzung des Katalysators und hat somit positive Auswirkungen auf den Wirkungsgrad und die Leistungsdichte. Eine effiziente Nutzung des teuren Platinkatalysators kann schliesslich auch zu geringeren Systemkosten von Brennstoffzellen führen.

Neben den Leistungsverlusten im Betrieb der Brennstoffzelle ist auch die durch Start-Stop-Prozesse verursachte Degradation der Katalysatorschicht ein kritischer Punkt, der aus der Verwendung von Flussfeldern und den damit verbundenen Inhomogenitäten resultiert. Beim Starten und Herunterfahren einer Brennstoffzelle kommt es kurzzeitig zu Inhomogenitäten der Gaszusammensetzung. Dadurch kann das Kohlenstoffträgermaterial der Katalysatorpartikel oxidiert werden und infolgedessen die elektrochemisch aktive Fläche des Katalysators abnehmen. Diese während Start-Stop-Prozessen in Kanal- und Stegregionen auftretenden

Phänomene sowie verschiedene Lösungsansätze zur Verminderung der Degradation wurden untersucht (Kapitel 6) [5, 8, 9].

Weiterhin wird gezeigt, dass eine Vernachlässigung der Inhomogenitäten in den Kanal- und Stegregionen sowohl bei der Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche mit Zyklovoltammetrie (Abschnitt 6.4) als auch bei der Anwendung von elektrochemischer Impedanzspektroskopie als Charakterisierungsmethode (Abschnitt 4.2) zu Fehlinterpretationen führen kann [2, 4, 5, 9]. Diese Erkenntnisse sind wichtig für die Untersuchung von technischen Zellen mit diesen elektrochemischen Charakterisierungsmethoden und auch für die Validierung von Brennstoffzellen-Modellen.

Abstract

Polymer electrolyte fuel cells are electrochemical power sources, which convert chemical energy directly and continuously into electrical energy. In this work, a novel method for the spatially resolved *in situ* characterization of polymer electrolyte fuel cells is presented. Using this method, local losses and degradation phenomena occurring in the channel and land areas of the employed flow fields were investigated. Furthermore, approaches to enhance performance and to mitigate cell degradation are evaluated.

In the first chapter, the principles of operation and the different components of polymer electrolyte fuel cells are described. The use of flow fields for the reactant distribution entails inhomogeneities in two directions, the along the channel direction and the perpendicular to the channel direction. Much effort has been spent monitoring the effects of inhomogeneities along the flow field channels in fuel cells operated on hydrogen and air under steady state conditions. A survey on various transient techniques is presented by Schneider et al. [1].

This work in the along the channel direction gave reason to investigate the perpendicular to the channel direction, i.e. the channel and land areas. So far, reports on these investigations are sparse due to the difficulties in experimental realization (chapter 2). In this work, a novel method [2] for the direct characterization of the local performance in channel and land areas is presented (chapter 3). For the first time, the current density distribution could be measured with a high spatial resolution of 400 μm . Furthermore, various electrochemical transient techniques such as cyclic voltammetry or electrochemical impedance spectroscopy could be employed.

This novel method enables fast and accurate measurements of the current density distribution under various operating conditions and with different cell components (section 4.1). Thereby, key information for the development of technical fuel cells becomes accessible. Moreover, the employment of local transient techniques provides an avenue to separate limiting processes by means of the time constant (chapter 4) [2-6]. These losses occurring in the channel and land areas during operation of the cell were investigated in both the time and the frequency domain. This work is focused primarily on mass transport limitations in the land areas and on the correlation of the liquid water distribution at the cathode with the local cell performance. The results demonstrate that mass transport limitations are a consequence of the increasing

diffusion path length for oxygen in the land areas. At higher current densities, the local cell performance in the land areas is primarily governed by these losses related to the cell design and therefore, the influence of liquid water plays only a subordinate role.

In chapter 5, the effect of convective channel-to-channel mass flow on the local cell performance is discussed [7]. To mitigate mass transport limitations in the land areas, a convective mass flow underneath the land area can be generated by applying a pressure difference of a few millibars between two adjacent flow channels. The channel/land structure can be optimized to minimize the mass transport limitations in the land areas. As demonstrated experimentally in chapter 5, the performance of a fuel cell operated on hydrogen and air can be significantly improved by applying a convective mass flow in the land areas. This is a fundamental requirement for an efficient utilization of the catalyst particles and paves the way to reduce the platinum expenditure. Thereby lower unit costs and furthermore an enhanced power density of a fuel cell can be achieved.

Beyond performance losses occurring during the operation of a fuel cell, degradation of the catalyst layer caused by start/stop processes is a critical issue resulting from the employment of flow fields and associated inhomogeneities. During start-up and shutdown of a fuel cell, there temporarily exists an inhomogeneous gas distribution, which can lead to oxidation of the carbon catalyst support and thereby to a reduction of the electrochemically available surface area of the catalyst. These phenomena occurring during the start/stop processes and the effect of several mitigation strategies to reduce the degradation were investigated in the channel and land areas (chapter 6) [5, 8, 9].

Moreover, this work demonstrated that neglecting the inhomogeneities in the channel and land areas can lead to wrong conclusions in both the estimation of the electrochemically available surface area with cyclic voltammetry (section 6.4) and the application of electrochemical impedance spectroscopy as a characterization technique (section 4.2) [2, 4, 5, 9]. These findings are important for the investigation of technical cells with these characterization techniques and for the validation of fuel cell models.