

DISS. ETH NO. 23308

**Neutron radiography of
Polymer Electrolyte Fuel Cells:
From conventional towards
energy selective neutron imaging**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Johannes Biesdorf

Dipl.-Ing. in Mechanical Engineering
TU Kaiserslautern
born May 29th 1988
in Trier (D)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. T. J. Schmidt, examiner
Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner
Dr. P. Boillat, co-examiner

2016

Abstract

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) are electrochemical energy converters, which provide electric power for stationary, automotive as well as portable applications. Especially for mobile usage, highest power densities are required to operate at high current densities ($> 1 \text{ A cm}^{-2}$). At these operating conditions, excessive product water accumulates inside the porous layers of the fuel cell, blocking the supply of reactant gases and leads to a significant drop in performance (so called mass transport losses). Besides that, liquid water accumulation risks to freeze under subfreezing conditions, which may lead to an irreversible failure of the fuel cell. In order to increase the power density or prevent the damage of a PEFC, the water transport is studied in this thesis with neutron radiography at subfreezing as well as at technical operating conditions. The work consists of three main contributions:

First, a *new methodology to differentiate ice from water* was developed. This technique relies on diverging neutron cross section of liquid and frozen water at low neutron energies ($> 4 \text{ \AA} / 5.1 \text{ meV}$). Based on the comparison of images recorded at two distinct neutron energies, water and ice can be differentiated inside fuel cells. This technique was applied with three energy selective imaging techniques: Neutron filter methodology, Velocity selector technique and time of flight method. In these studies, the best applicability regarding time, spatial and energy resolution for fuel cells was obtained with a motorized neutron filter. Based on this technique, the production of supercooled water at subfreezing temperatures was proven for the first time with a direct measurement methodology.

Second, a parametric study with different materials was performed on in order *to maximize the operating time under subfreezing conditions* without failure of the cell. As the transition of supercooled to frozen water occurs spontaneously, a statistical analysis of 1200 cold starts was carried out on small scale PEFCs. It was found out that material variations have a minor influence compared to statistical effects induced by inhomogeneities of the material. Furthermore, the size of the active area has shown a significant influence. This effect could be explained based on a Monte Carlo simulation of the freezing event that highlights a more pronounced probability of facing a seed in larger fuel cells. Hence, for fuel cells of technical size, operating times longer than 5 minutes could not be achieved at subfreezing temperatures.

In the last part, the impact of hydrophobic coatings of commercial gas diffusion layers (GDL) on the water transport was studied based on four different combinations of PTFE-loadings on anode and cathode side. The experiments were performed on differential PEFCs which were analyzed with high resolution neutron radiography and two electrochemical methods: (1) pulsed gas analysis and (2) limiting current density measurements. By combining the neutron radiographs with the two electrochemical measurements, a novel insight on the influence of water on mass transport losses was obtained. It was found out that under high humidification conditions not more water accumulates inside GDLs without hydrophobic coating than inside coated GDLs. In fact liquid water distributes differently and builds up in the region under the flow channel, leading to significant mass transport losses. Despite a relatively small quantity of water, cells with high PTFE coating show higher mass transport losses, which can be explained by a different morphology of water accumulation.

Zusammenfassung

Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEFCs) sind elektrochemische Energiewandler, die elektrische Energie für stationäre, automobiler, aber auch für portable Anwendungen liefern können. Speziell für mobile Anwendungen werden höchste Leistungsdichten bei Stromdichten über 1 A cm^{-2} benötigt. Unter diesen Betriebsbedingungen kondensiert Produktwasser und sammelt sich in den porösen Schichten an. Bei hohen Wassersättigungen kann dies zu einer Blockierung der Reaktanten führen, was anschliessend eine Reduktion der Leistung bedingt (sog. Massentransportverluste). Zudem kann eine überschüssige Wasseransammlung bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes gefrieren und einen irreversiblen Schaden in der Zelle verursachen. Um den Wassertransport in der Zelle für hohe Leistungsdichten zu optimieren und einen Schaden unterhalb des Gefrierpunktes zu verhindern, wird in der vorliegenden Doktorarbeit der Wassertransport mittels Neutronenradiographie unter technischen Betriebsbedingungen, wie auch bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes untersucht. Die Arbeit ist in drei Teile untergliedert:

Im ersten Teil wurde eine neue Methode entwickelt, um *Wasser von Eis zu unterscheiden*. Diese Technik basiert auf divergierenden Neutronenwirkungsquerschnitten von flüssigem und gefrorenem Wasser bei hohen Neutronenwellenlängen ($> 4 \text{ \AA} / 5.1 \text{ meV}$). Basierend auf dem Vergleich von Radiographien unterschiedlicher Neutronenenergien kann Eis von Wasser innerhalb der Brennstoffzelle unterschieden werden. Diese Technik wurde mit den folgenden drei energieselektiven Techniken untersucht: Neutronenfilter, Geschwindigkeitsselektor und Flugzeitmethode. In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die beste Anwendbarkeit hinsichtlich zeitlicher, räumlicher und energetischer Auflösung für Brennstoffzellenanwendungen mit dem Beryllium-Neutronenfilter erreicht wurde. Mit Hilfe dieser Technik konnte die Produktion von unterkühltem Wasser erstmalig mit einer direkten Messmethode in Brennstoffzellen nachgewiesen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Materialien hinsichtlich ihrer Eignung bei *Betrieb unterhalb des Gefrierpunktes* untersucht. Da der Phasenübergang von metastabilem unterkühltem Wasser spontan abläuft, wurde eine statistische Analyse von 1200 Kaltstarts mit Brennstoffzellen einer aktiven Fläche von 1 cm^{-2} durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass Materialvariationen lediglich einen kleinen Einfluss im Vergleich zu statistischen Effekten (z.

Bsp. Inhomogenitäten des Materials) haben. Neben Materialvariationen wurde der Einfluss der Grösse der aktiven Fläche untersucht und ein wesentlicher Einfluss auf das Gefrierverhalten der Brennstoffzelle festgestellt. Mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Zellgrösse primär durch eine höhere Wahrscheinlichkeit von Wasser bestimmt wird, um auf einen Nukleationskeim zu treffen. Hierdurch können längere Betriebszeiten als 5 Minuten in den untersuchten grossen Zellen selten unterhalb des Gefrierpunktes erreicht werden.

Im letzten Teil der Arbeit wird der *Einfluss einer hydrophoben Beschichtung* von kommerziellen GDLs auf den Wassertransport mit vier unterschiedlichen Kombinationen von PTFE-Beschichtungen auf der Kathoden- und Anodenseite untersucht. Diese Versuchsreihen wurde mit differentiellen Brennstoffzellen durchgeführt, welche sowohl mit hochauflösender Neutronenradiographie als auch mit zwei elektrochemischen Methoden wie der Gaspulsanalyse und der Grenzstromdichtemessung untersucht wurden. Mit der Kombination aus bildgebenden Verfahren und elektrochemischen Methoden konnte ein neuer Einblick hinsichtlich Massentransportverluste von Brennstoffzellen gewonnen werden. Es wurde festgestellt, dass GDLs ohne Beschichtung unter hoher Befeuchtung nicht mehr Wasser akkumulieren als beschichtet GDLs. Vielmehr verteilt sich das Wasser unterschiedlich und sammelt sich vor allem unterhalb des Gaskanals an, was zu hohen Massentransportverlusten führt. Zellen mit hoher hydrophober Beschichtung haben trotz geringerer Wassersättigung höhere Massentransportverluste, was mit einer unterschiedlichen Morphologie der Wasseransammlung erklärt werden kann.