

Diss. ETH N° 20916

X-ray Tomographic Microscopy of Polymer Electrolyte Fuel Cells

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

JENS ELLER

Dipl. Rech. Wiss. ETH

born June 11, 1980

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner

Prof. Dr. Marco Stampanoni, co-examiner

Prof. Dr. Thomas J. Schmidt, co-examiner

Dr. Felix N. Büchi, co-examiner

2013

Summary

This work is a combined experimental and computational study to characterize the liquid water distribution within the gas diffusion layer (GDL) of polymer electrolyte fuel cells (PEFC) at the micrometer scale. Experimental work was performed using synchrotron based X-ray tomographic microscopy (XTM) at the TOMCAT beamline at the Swiss Light Source (SLS).

Three major developments were necessary to derive quantitative information about the GDL water saturation with micrometer resolution. First, a customized PEFC setup was realized that allows continuous PEFC operation under realistic operation conditions during the XTM scans within the limited field of view of the X-ray microscope. The continuous operation of the rotating cell during the XTM scan posed an experimental challenge especially for the supply of humidified gases and limited the cell temperature initially to 30°C. The development of custom made flexible heating tubes allowed operation at well defined conditions for different feed gas humidities up to 80°C cell temperature. Second, an image segmentation routine was developed, that assigns the material phases to the corresponding regions in the raw gray scale XTM data. The segmentation of the liquid and solid phases could be achieved for the fibrous GDL, but it remains an open challenge for the microporous layer domain (MPL). Third, appropriate methods for the computational evaluation of the segmented data and numerical simulations on the obtained structures were evaluated and applied.

Synchrotron radiation induced PEFC performance degradation became an unavoidable fourth building block of this work. The degradation rate was quantified and the underlying mechanisms were identified. The radiation damage required changes to the PEFC design and reduced the possible XTM measurement time per cell to about one minute. Updates of the beamline hardware reduced the scan times from few minutes to about 10 s which thus allowed multiple scans per cell without measurement bias. Reversible and irreversible performance degradation was observed and possible explanations are provided. The efforts that were necessary to quantify the degradation rate and to identify the underlying mechanisms resulted in a new cell design that is less sensitive to X-ray exposure.

Novel insight into the pore-scale level water distribution within in the GDL is provided by this work. At 30°C cell temperature conditions were studied that correspond to PEFC start-up. The fluctuation of the water distribution on the micro-scale was identified as about 10% during constant current operation at stable values of the macroscopic liquid GDL saturation. The reproducibility of the liquid phase during start-stop cycling was clearly lower with deviations of about 20%. Numerical calculations of the gas phase permeability and effective relative diffusivity of the extracted 3D structures could verify power-law parameterizations that are commonly used

in PEFC modeling.

The XTM data of the operation at technically relevant cell temperature of 80°C revealed that the structure of the water distribution in the GDL differs for high feed gas humidity or high current density conditions. The through-plane permeabilities of gaseous and liquid phase were found saturation dependent and correlate well with the mean diameter of the largest through-plane percolation paths. The relative liquid permeability in the GDL under the channel was found three times smaller than under the ribs. The obtained values indicate that the commonly used cubic power law description of the relative liquid permeability dependency on saturation is not valid under the ribs.

This work provides the foundation for future in-situ XTM investigations of liquid water in PEFC that will enable to clarify the link between micro-structural properties of the GDL and the water distribution therein to cell performance. Variations of materials and operation conditions will enhance the fundamental understanding of the wetting properties of GDL materials, provide essential scientific input for the comprehension of transport mechanisms in the GDL and for numerous modeling activities, and drive the development of improved materials.

Zusammenfassung

Diese Arbeit kombiniert experimentelle und computergestützte Methoden zur Charakterisierung der Verteilung von flüssigem Wasser in der Gasdiffusionslage (GDL) von Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEFC) auf der Mikrometerskala. Die bildgebenden Experimente wurden mit synchrotronbasierter Röntgencomputertomographie (XTM) an der TOMCAT Strahllinie der Synchrotron Lichtquelle Schweiz (SLS) durchgeführt.

Um quantitative Informationen über die Verteilung der Wassersättigung in der GDL mit Mikrometer-Auflösung zu bestimmen, waren verschiedene Entwicklungen erforderlich. Grundvoraussetzung war die Realisierung eines speziellen Brennstoffzellenaufbaus, der den Betrieb im eingeschränkten Sichtfeld des Röntgenmikroskops unter realistischen Betriebsbedingungen während der Tomographiemessungen ermöglicht. Der unterbrechungsfreie Betrieb, der sich während der Tomographie drehenden Zelle, stellt insbesondere für die Zufuhr der befeuchteten Eduktgase eine Herausforderung dar, wodurch die Betriebstemperatur anfänglich auf 30°C begrenzt wurde. Dank individuell angefertigter, sehr biegsamer Heizschläuche konnte der Betrieb der Zelle bei 80°C für verschiedene Gasbefeuchtungen unter definierten differentiellen Bedingungen erfolgen. Des Weiteren war es erforderlich eine Segmentierungsroutine zu entwickeln, welche die in Graustufenbildern vorliegenden Tomographiedaten den verschiedenen Materialphasen zuordnet. Die Segmentierung von flüssigem Wasser und der Festkörperstruktur war für die faserbasierten GDL-Strukturen erfolgreich, bleibt aber als zukünftige Herausforderung für die mikroporöse MPL-Schicht bestehen. Ein dritter Pfeiler dieser Arbeit bestand darin, geeignete Methoden zur computergestützten Auswertung der segmentierten Daten sowie für strukturbasierende numerische Simulationen zu identifizieren und anzuwenden.

Die Degradation der Zelleistung aufgrund der intensiven Röntgenbestrahlung bedurfte eingehender Abklärungen der Ursachen und Auswirkungen und erforderte Änderungen an den Zellkomponenten. Eine maximale Bestrahlungsdauer von rund einer Minute konnte als Grenzwert der Tomographiemesszeit pro Zelle bestimmt werden. Dank der Weiterentwicklung der Strahllinie konnte die Messzeit von einigen Minuten auf circa 10 Sekunden reduziert werden, so dass mehrere Messungen der gleichen Zelle ohne Beeinflussung der Resultate möglich wurden. Die Erkenntnisse über die Degradationsprozesse fanden in einem neuem, bestrahlungsunempfindlicheren Zelldesign für zukünftige Tomographiemessungen ihre Anwendung.

Trotz der Einschränkungen aufgrund der Strahlenschädigung wurden in dieser Arbeit vielfältige neuartige Einblicke in die Wasserverteilung im Porenraum der GDL erzielt. Die Messungen bei 30°C Zelltemperatur ermöglichten Untersuchungen unter Bedingungen ähnlich denen bei Zellenbetriebnahme. Beim Betrieb mit konstanter Stromdichte wurden auf der Poren-

skala Schwankungen der Wasserverteilung um 10% beobachtet, obwohl sich die makroskopische Wassersättigung nahezu konstant verhielt. Die Reproduzierbarkeit der Wasserpfade während Start-Stopp-Zyklen war klar geringer und wies Abweichungen von bis zu 20% auf. Anhand numerischer Berechnungen der Permeabilität und der effektiven relativen Diffusivität innerhalb der Gasphase der extrahierten 3D Strukturen konnten Potenzgesetze, welche zur Parameterisierung der Wassersättigungsabhängigkeit in der Brennstoffzellenmodellierung üblicherweise herangezogen werden, validiert werden.

Die bei anwendungstechnisch relevanter Zelltemperatur von 80°C gewonnenen Tomographiedaten machen deutlich, wie sich die Wasserverteilung in der GDL bei unterschiedlicher Gasbefeuchtung oder Stromdichte unterscheidet. Die Permeabilität von Wasser- und Gasphase senkrecht zur GDL-Hauptebene ist abhängig von der Wassersättigung und ihre Werte weisen einen Zusammenhang mit dem mittleren Durchmesser der grössten identifizierten Perkolationspfade auf. In der GDL unter dem Kanal wurden dreimal kleinere Werte für die relative Permeabilität der Wasserphase als unter den Stegen des Flussfeldes bestimmt. Die erhaltenen Werte lassen erkennen, dass eine Beschreibung der sättigungsabhängigen relativen Permeabilität der Wasserphase mit einem kubischen Potenzgesetz innerhalb der GDL unter den Flussfeldstegen nicht gültig ist.

Durch die Entwicklung von Methodik und Segmentierungsverfahren legt diese Arbeit die Grundlagen für zukünftige in-situ Röntgentomographiemessungen von flüssigem Wasser in Polymerelektrolytbrennstoffzellen, die es ermöglichen werden den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der GDL-Mikrostruktur und der darin befindlichen Wasserverteilung und der Zelleistung aufzuzeigen. Variationen von GDL Materialien und Betriebsbedingungen haben das Potential das grundlegende Verständnis der Benetzungsphänomene und Transportprozesse innerhalb der GDL zu verbessern, wichtige Hilfestellungen für vielfältige Modellierungsansätze zur Verfügung zu stellen und die Entwicklung von neuartigen Materialien voranzutreiben.