DIAGNOSIS AND MITIGATION OF WATER ACCUMULATION AND CARBON MONOXIDE POISONING IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

HARIKRISHNAN N.

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
JANUARY 2019

DIAGNOSIS AND MITIGATION OF WATER ACCUMULATION AND CARBON MONOXIDE POISONING IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

by

HARIKRISHNAN N.

Department of Chemical Engineering

Submitted
in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy
to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JANUARY 2019

Dedicated to my family

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Diagnosis and Mitigation of Water Accumulation and Carbon Monoxide Poisoning in Proton Exchange Membrane Fuel Cell**" submitted by **Mr. Harikrishnan N.** to the Indian Institute of Technology Delhi, for the award of degree of doctor of philosophy, is a record of the original bonafide research work carried out by him. He has worked under my supervision and has fulfilled the requirements, which to my knowledge, has reached the requisite standard for the submission of this thesis. The results contained in this thesis have not been submitted in part or full to any University or Institute for the award of any degree or diploma.

Date:

New Delhi

Dr. Suddhasatwa Basu

Professor

Department of Chemical Engineering

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi - 110016

India

Acknowledgments

There are number of people without whom this thesis might not have been written, and to whom I am greatly indebted for their part in my success. It is pleasant aspect that I now have the opportunity to express my gratitude for all of them.

First of all I would like to express my special thanks of gratitude to my professor and supervisor **Dr. Suddhasatwa Basu**. This work would not have been possible without his guidance, support and encouragement. He has given me full liberty to pursue my research work. Under his guidance I successfully overcame many difficulties and learned a lot.

I am also thankful to **Head of the Department** of Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Delhi. I would also like to thank my thesis committee members and all the faculty members of the Department of Chemical Engineering. I am thankful to all the administrative and technical staff members Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Delhi for their help and cooperation. I am also thankful to all the members of Nanoscale Research Facility (NRF) for providing me with the facilities to carry out my research work.

I also gratefully acknowledge Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Ministry of Electronics and Information Technology (MeitY) and Department of Science and Technology (DST), India for the financial support which made my Ph.D. work possible without the tension of earning my living.

I express my special thanks to my respected seniors and juniors Dr. Pankaj, Dr. Varagunapandiyan, Dr. Rajalakshmi, Dr. Gurpreet, Dr. Rahul, Dr. Ayan, Dr. Kapil, Dr. Merajul, Dr. Sankalpita, Dr. Amandeep, Dr. Debabrata, Ms. Neetu, Ms. Ieeba, Ms. Ayushi, Mr. Ravi, Mr. Aditya, Mr. Nimai, Mr. Baijnath, Mr. Shahid, Mr. Biswajit and Mr. Ramji for

their time to time outstanding scientific guidance and for making lab environment cordial. I also thank Mr. Sundar for making the lab during PhD more easily accessible and fun.

I would like to specially acknowledge my friends Richa, Shruti, Snigdha, Namrata, Jawad, Rajesh, Rami, Vinay, Brajesh, Deepika, Ketan, Steven, Avinash, Nidhi, Bhawna, Simrjit, Deepanshu and Sandeep for their moral support and motivation.

But most of all, I would like to thank those whom I deeply love, respect and admire, and whom I dedicate this thesis– my family. I express my heartfelt gratitude to my parents for their unconditional love, encouragement and blessings. I also wish to express my feelings for my fiancée Deepthi and brother Arun for listening to my problems and providing perspective. I also want to express my sincere thanks to all those who directly and indirectly helped me at various stage of the work but I could not mention their name due to shortage of the space.

At last thanks to the almighty God who has given me the spiritual support and courage to carry out this work.

Harikrishnan N.

Abstract

In order to make proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) more economically viable, researchers have been developing non-noble metal catalyst to replace platinum catalyst, redesigning PEMFC to increase its efficiency and studying various performance loss causing issues like water accumulation, poisoning of catalyst, membrane electrode assembly (MEA) degradation. In the present work, the focus has been on diagnosing and mitigating performance loss causing issues like water accumulation in cathode channel and CO poisoning of anode electro-catalyst. Mathematical modelling and simulation has also been carried out to better understand the mechanism behind CO poisoning of anode electro-catalyst and its regeneration process.

A single channel PEMFC with bends at the entrance and exit has been used to investigate effects on the performance of PEMFC due water accumulation in cathode channel. For this purpose, MEAs with reversible hydrogen electrodes (RHE) are placed in a series of sub cells and current-voltage (i-V) characteristics and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data are collected for anode and cathode separately. By comparing i-V characteristics and EIS data between different sub cells, a dip in i-V curve is found to follow cathode polarization loss from sub cell 1 to 5. The increase in charge transfer resistance at the cathode and dip in i-V curve attributed to product water accumulation in subsequent sub cells. However, no dip in i-V characteristics and increase in cathode charge transfer resistance is observed when single sub cells operated at different locations, i.e., close to entry, middle and exit of the channel. Further, in sub cell 5, accumulation of product water at the cathode and in the exit bend leads to drastic reduction in the limiting current density due to high concentration over-potential.

In case of CO poisoning study of anode electro-catalyst, an experimental procedure is developed based on break-in procedure and dilute $KMnO_4$ solution is used to regenerate the

CO poisoned Pt black anode electro-catalyst of a PEMFC. Also to understand the effect of operating temperature on extent of CO poisoning and regeneration of CO poisoned Pt black anode electro-catalyst, PEMFC is operated at 30 ºC, 50 ºC and 70 ºC. At 50 ºC and 70 ºC, break-in procedure contributes towards recovering the initial performance i.e. 74.6 % and 78.8 % of the initial current density at 0.2 V respectively and rest is regenerated by use of dilute $KMnO_4$ solution. Later, in order to restrict the usage of dilute $KMnO_4$ solution, the experimental procedure is further modified by increasing the number of activation cycle.

In order to better understand the actual mechanism being followed during CO poisoning and regeneration of CO poisoned electro-catalyst, a single cell PEMFC mathematical model coupled with surface coverage equations are simulated. Hydrogen oxidation reaction (HOR) are assumed to follow Heyrovsky-Volmer mechanism “before CO poisoning” and “after activation cycle” and Tafel-Volmer mechanisms “after CO poisoning” stage of operations. During CO poisoning, surface coverage variation for CO and H_2 clearly shows that adsorption of CO hinders adsorption of H_2 and eventually decreases the cell performance. The above mentioned diagnostics and regeneration procedures followed for water accumulation and CO poisoning can be used extend to large scale PEMFC stacks, which may facilitate PEMFC commercialisation.

सार

प्रोटॉन एक्सचेंज मेम्ब्रेन फ्यूल सेल (PEMFC) को अधिक आर्थिक रूप से व्यवहार्य बनाने के लिए, शोधकर्ताओं ने प्लैटिनम उत्प्रेरक को बदलने के लिए नॉन-नोबल मेटल उत्प्रेरक विकसित किया है, इसकी दक्षता बढ़ाने के लिए PEMFC को फिर से डिज़ाइन किया गया है और जल संचय, उत्प्रेरक की विषाक्तता के कारण विभिन्न प्रदर्शन हानि का अध्ययन किया है। , झिल्ली इलेक्ट्रोड असेंबली (MEA) की गिरावट। वर्तमान कार्य में, प्रदर्शन हानि को कम करने और कैथोड चैनल में जल संचय और एनोड इलेक्ट्रो-उत्प्रेरक के सीओ विषाक्तता जैसे मुद्दों का कारण बनता है। एनोड इलेक्ट्रो-उत्प्रेरक और इसके पुनर्जनन प्रक्रिया के सीओ विषाक्तता के पीछे के तंत्र को बेहतर ढंग से समझने के लिए गणितीय मॉडलिंग और सिमुलेशन भी किया गया है।

प्रवेश द्वार पर झुकता हुआ एक एकल चैनल PEMFC और कैथोड चैनल में पानी के जमाव के कारण PEMFC के प्रदर्शन पर पड़ने वाले प्रभावों की जांच करने के लिए उपयोग किया गया है। इस प्रयोजन के लिए, प्रतिवर्ती हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (RHE) वाले MEAs को उप कोशिकाओं की एक श्रृंखला में रखा जाता है और वर्तमान-वोल्टेज (i-V) विशेषताओं और विद्युत रासायनिक प्रतिबाधा स्पेक्ट्रोस्कोपी (EIS) डेटा को अलग से एनोड और कैथोड के लिए एकत्र किया जाता है। विभिन्न उप कोशिकाओं के बीच आईवी विशेषताओं और ईआईएस डेटा की तुलना करके, आईवी वक्र में एक डुबकी उप सेल 1 से 5. से कैथोड ध्रुवीकरण नुकसान का पालन करने के लिए पाया जाता है। कैथोड में प्रभारी स्थानांतरण प्रतिरोध में वृद्धि और उत्पाद जल संचय के लिए जिम्मेदार iV वक्र में डुबकी। बाद के उप कक्षों में। हालांकि, आई-वी विशेषताओं और कैथोड चार्ज ट्रांसफर प्रतिरोध में कोई गिरावट नहीं देखी जाती है, जब विभिन्न स्थानों पर एकल उप कोशिकाओं को संचालित किया जाता है, अर्थात, चैनल के प्रवेश, मध्य और निकास के करीब। इसके अलावा, उप सेल 5 में, कैथोड पर और निकास मोड़ पर उत्पाद के पानी का संचय उच्च सांद्रता क्षमता के कारण सीमित घनत्व में भारी कमी की ओर जाता है।

एनोड इलेक्ट्रो-उत्प्रेरक के सीओ विषाक्तता अध्ययन के मामले में, एक प्रायोगिक प्रक्रिया ब्रेक-इन प्रक्रिया के आधार पर विकसित की जाती है और एक पीईएमएफसी के सीओ जहर पीटी काले एनोड इलेक्ट्रो-उत्प्रेरक को पुन: उत्पन्न करने के लिए $KMnO_4$ समाधान का उपयोग किया जाता है। सीओ विषाक्तता की सीमा पर ऑपरेटिंग तापमान के प्रभाव को समझने के लिए और सीओ ज़हर वाले पं। काले एनोड इलेक्ट्रो-उत्प्रेरक के पुनर्जनन को समझने के लिए, पीईएमएफसी को 30 °C, 50 °C और 70 °C पर संचालित किया जाता है। 50 °C और 70 °C पर, ब्रेक-इन प्रक्रिया प्रारंभिक प्रदर्शन यानी 74.6% और 78.8% के प्रारंभिक वर्तमान घनत्व को क्रमशः 0.2 V पर पुनर्प्राप्त करने की दिशा में योगदान करती है और पतला $KMnO_4$ समाधान के उपयोग से पुनर्जीवित होती है। बाद में, पतला $KMnO_4$ समाधान के उपयोग को प्रतिबंधित करने के लिए, सक्रियण चक्र की संख्या में वृद्धि करके प्रयोगात्मक प्रक्रिया को और संशोधित किया गया है।

सीओ विषाक्तता और सीओ जहर इलेक्ट्रो-उत्प्रेरक के उत्थान के दौरान पीछा किए जाने वाले वास्तविक तंत्र को बेहतर ढंग से समझने के लिए, सतह कवरेज समीकरणों के साथ मिलकर एक एकल सेल पीईएमएफसी गणितीय मॉडल को सिम्युलेटेड किया जाता है। हाइड्रोजन ऑक्सीकरण प्रतिक्रिया (HOR) को माना जाता है कि हेओरोव्स्की-वोल्मर तंत्र "सीओ विषाक्तता से पहले" और "सक्रियण चक्र के बाद" और टाफेल-वोल्मर तंत्र "सीओ विषाक्तता के बाद" संचालन के चरण का पालन करें। सीओ विषाक्तता के दौरान, सीओ और एच 2 के लिए सतह कवरेज भिन्नता स्पष्ट रूप से दिखाती है कि सीओ का सोखना एच 2 के सोखना में बाधा डालता है और अंततः सेल के प्रदर्शन को कम करता है। पानी के संचय और CO विषाक्तता के लिए उपर्युक्त निदान और पुनर्जनन प्रक्रियाओं का उपयोग बड़े पैमाने पर PEMFC स्टैक तक किया जा सकता है, जो PEMFC व्यावसायीकरण की सुविधा प्रदान कर सकता है।

Table of Contents

List of Figures

List of Tables