Fraunhofer ISE

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME ISE

ABSCHLUSSBERICHT FÜR DAS VERBUNDVORHABEN „SOHMUSDASS: SATE-OF-HEALTH-MODELLIERUNG UND SIMULATION, SOWIE DIAGNOSE AN BRENNSTOFFZELLEN, -STAPELN UND SYSTEMEN; TEILPROJEKT: ALTERUNGSEFFEKTE AN LABOREINZELZELLEN UND SYSTEMEN“

Förderkennzeichen: 03ET6057A

Laufzeit: 01.08.2015 – 31.12.2018

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Ulf Groos, Christian Sadeler

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg

Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg

Email: ulf.groos@ise.fraunhofer.de
Email: christian.sadeler@ise.fraunhofer.de

Inhalt

1 Kurzdarstellung ... 4

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse ... 7
2.1 Reproduzierbarkeit ... 7
2.2 Konditionierung ... 9
2.3 Diagnose ... 11
2.3.1 Einzelzelle ... 11
2.3.2 Systemtest ... 21
2.4 SoH Modellierung ... 23

3 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse ... 27
3.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten ... 27
3.2 Wissenschaftlich-Technische Erfolgsaussichten ... 27

4 Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen ... 28

5 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen ... 29

1 Kurzdarstellung

Das Projekt SoHMuSDaSS ist gegliedert in die folgenden 3 Schwerpunkte

a. Konditionierung
b. Diagnose
c. SoH-Modellierung

Das wesentliche Projektziel war das Verständnis der Alterung der Katalysatorschicht in Abhängigkeit des aufgeprägten Lastprofils („potenzialinduzierte Alterung"). Hierzu wurden umfangreiche Experimente mit einer differenziellen Testzelle („Nullgradienten-Testzelle") durchgeführt und ein physikalisches Modell zur Beschreibung der Degradation entwickelt. Außerdem wurden Lastzyklen mit einem Brennstoffzellensystem durchgeführt.

Die nachfolgende Tabelle zur Ausgangslage, Zielsetzung und Zielerreichung beschreibt diese Aspekte mit Bezug auf das komplette Konsortium.

#	Kenntnisstand zu Beginn	Ziele in SoHMuSDaSS	Zielerreichung
1	Reversible Alterungsprozesse in Brennstoffzellen sind nicht ausreichend quantifizierbar.	Durch gezielte Untersuchungen sollen die reversiblen Alterungsprozesse quantitativ bewertet werden.	Es wurden Konditionierungsprozeduren untersucht, um die reversiblen Effekte zu bestimmen. Der Einfluss der (reversiblen) PtOx-Bildung wurde experimentell und im Modell bestimmt.
2	Es sind keine allgemein anerkannten Konditionierungsprotokolle zur Herstellung eines definierten Ausgangszustands einer Brennstoffzelle verfügbar.	Das Konsortium einigt sich zusammen mit den assoziierten Partnern auf allgemeine Konditionierungsprotokolle. Dadurch wird eine vergleichbare Bewertung von reversibler und irreversibler Alterung einer Brennstoffzelle durch verschiedene Einrichtungen möglich.	Es wurden unterschiedliche Konditionierungsprozeduren untersucht und ein geeignetes Protokoll ausgewählt.
3	Das Verständnis der Alterung von Brennstoffzellen bezieht sich im Allgemeinen auf Laboreinzelzellen mit kleinen aktiven Flächen sowie auf differenzierte Prozesse.	Die Alterung von Brennstoffzellen ist auch bei großen aktiven Flächen sowie Stacks mit lokalen Inhomogenitäten verstanden. Außerdem kann die Alterung bei kombiniert auftretenden Ereignissen beschrieben werden.	Das Fraunhofer ISE hat die Alterung in Nullgradienten-(Labor-) Testzellen untersucht. Dabei wurden auch die Temperatur- und Feuchtabhängigkeiten bestimmt und somit Effekte von realen Zellen berücksichtigt. Die Projektpartner ZBT und ZSW haben Versuche an realen Zellen und Stacks durchgeführt und somit lokale Inhomogenitäten betrachtet.

#	Kenntnisstand zu Beginn	Ziele in SoHMuSDaSS	Zielerreichung
4	Die Lebensdauerabschätzung wurde qualitativ mit einer ereignisbasierten Modellierung nachgewiesen. In LDP wurde nun erkannt, dass das zugrunde gelegte Modell keine ausreichende Beschreibung der Degradation erlaubt und die lokale und zeitliche Auflösung des Modells zu gering ist.	Zur ereignisbasierten Modellierung der Lebensdauer einer Brennstoffzelle wird ein lokal und zeitlich höher aufgelöster Modellansatz gewählt und die Aussagefähigkeit nachgewiesen. Außerdem wird eine Modelladaptierung für große aktive Flächen durchgeführt und der Übertrag auf reale Industriezellen durchgeführt.	Das Fraunhofer ISE hat ein state-of-the-art Degradationsmodell entwickelt und experimentell validiert. Das ZBT hat ein 2D-Modell aufgestellt, um die Degradation an größeren Flächen zu analysieren.
5	Es wurde eine Lebensdauerabschätzung mit einem analytischem Modell durchgeführt. Mangels Daten konnte dieses Modell nicht ausreichend validiert werden.	Es wird ein physikalisch-chemisches Modell durch die Industriepartner für den realen Einsatz in zukünftigen Produkten entwickelt und an den in SoHMuSDaSS ermittelten, experimentellen Ergebnissen validiert.	Der Projektpartner BEG hat die Modellentwicklungen des Fraunhofer ISE und des ZBT genutzt und in ein Steuergerät implementiert. Dieses Modell wurde an den experimentellen Ergebnissen validiert.

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentlichen Ereignisse

2.1 Reproduzierbarkeit

Die Einzelzellversuche wurden an zwei baugleichen Testständen durchgeführt. In Abb. 01: und Abb. 02: sind die Kennlinien und Voltammogramme gezeigt, welche an zwei differenziellen Testzellen auf unterschiedlichen Testständen aufgenommen wurden. Es zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

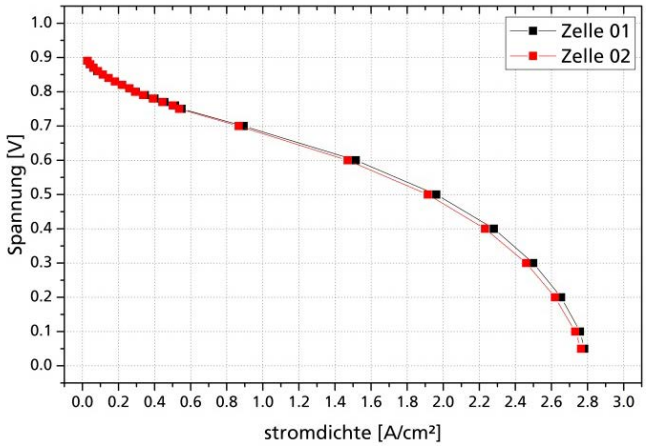


Abb. 01: Reproduzierbarkeit der im Projekt eingesetzten Teststände (U-i-Kennlinie)

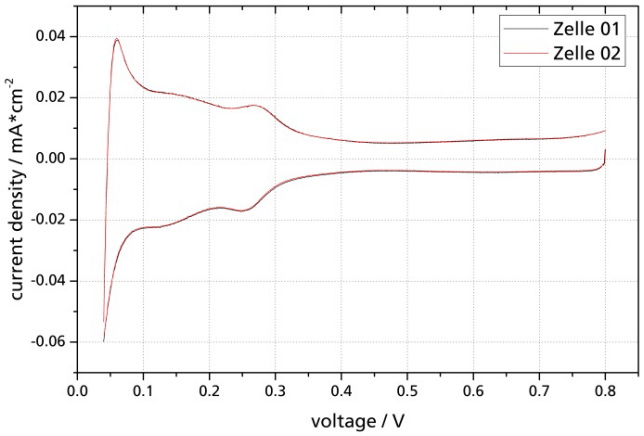


Abb. 02: Reproduzierbarkeit der im Projekt eingesetzten Teststände (Zyklovoltammetrie)

Auch hinsichtlich verschiedener Katalysatoren konnte die Reproduzierbarkeit der beiden Teststände sowie der eingesetzten differenziellen Testzelle sehr gut bestätigt werden (Abb. 03:).

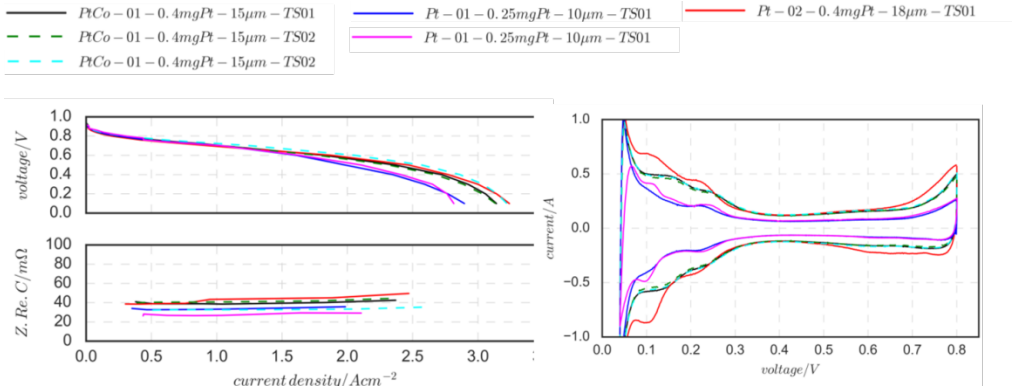


Abb. 03: Nachweis der Reproduzierbarkeit hinsichtlich der beiden Teststände und der Versuche

Abb. 04: zeigt die mehrfach wiederholten „Begin of Life"(BoL) Kennlinien und Abb. 05: die BoL Voltammogramme mit unterschiedlichen Materialien, welche im Wesentlichen der Analyse der elektrochemischen aktiven Oberfläche dienen.

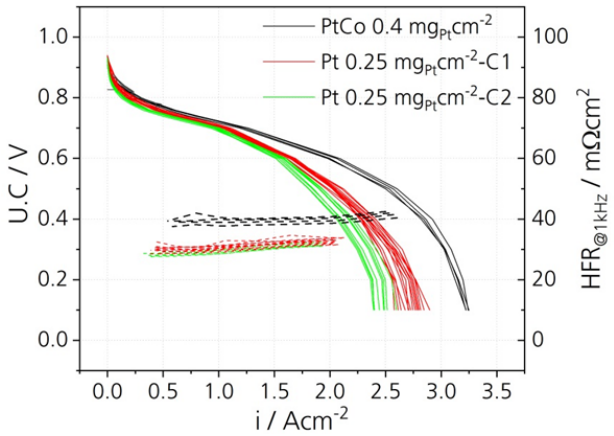


Abb. 04: BoL Stromdichte-Spannungskennlinien inkl. Messung des Hochfrequenzwiderstandes

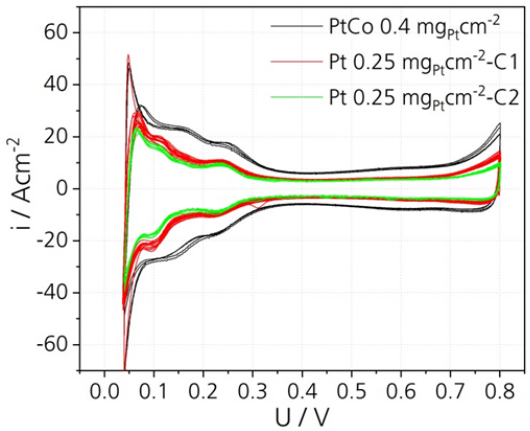


Abb. 05: BoL Voltammogramme zur Extraktion der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Die Kennlinien zeigen eine gute Übereinstimmung bei Spannungen größer 0.6 V. Danach weichen die Stromdichten im Massentransportbereich bei 0.1 V bis zu 0.5 A/cm² ab. Die Abweichung liegen aber immer noch in einem guten Bereich und können evtl. auf die verwendete GDL und deren richtungsabhängige Einbauweise zurückgeführt

werden. Auch die Voltammogramme zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit ohne größere Abweichungen.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde ebenso an kompletten Alterungsversuchen und für die ausgewerteten Parameter nachgewiesen (Abb. 06:).

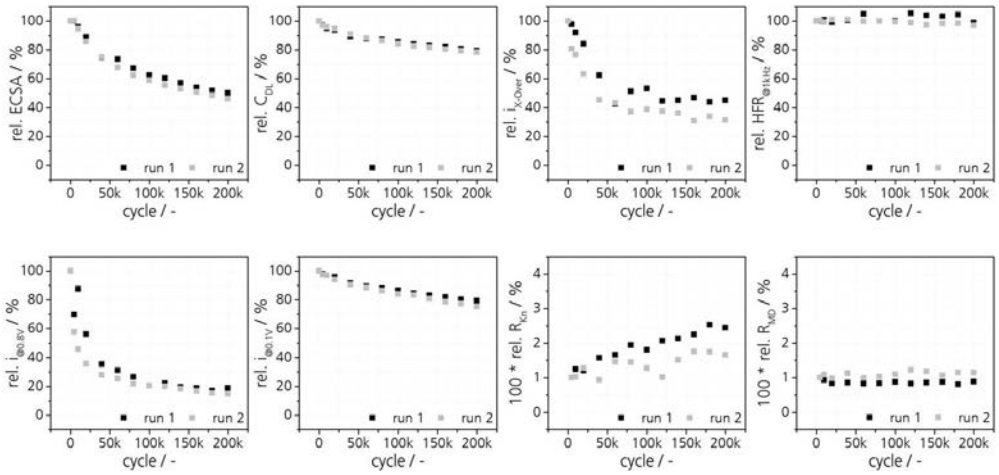


Abb. 06: Nachweis der Reproduzierbarkeit der Alterungsversuche nach DoE

2.2 Konditionierung

In einer Literaturanalyse zu Beginn des Projektes wurden die folgenden 3 Konditionierungsmöglichkeiten identifiziert:

1. Konditionierung durch „Hydrogen Pumping“ nach Jomori et al. [S. Jomori, K. Komatsubara, N. Nonoyama, M. Kato, T. Yoshida, Journal of The Electrochemical Society 160 (2013) F1067-F1073.]
    - Dauer ca. 16 h
    - Nur anwendbar auf Einzelzellen in einem Laborteststand mit integriertem Potentiostaten
2. Konditionierung nach Protokoll des Department of Energy (DOE) durch wechselnde Gasströme auf Anode und Kathode
    - Dauer ca. 30 min
    - Anwendbar auf Stacks und Zellen in Labortestständen
3. Konditionierung durch Stillstand. Luft gelangt im Stillstand durch Diffusion auf die Anode, wodurch bspw. CO auf der Anode in CO2 umgesetzt kann und der Katalysator dadurch gereinigt wird
    - Dauer ca. 1-2 Tage
    - Anwendbar auf Zellen, Stacks und Systemen

Um die reversiblen Einbrüche sichtbar zu machen, wurde eine Zelle für 72 Stunden bei konstantem Strom gehalten und die Spannung, sowie der Hochfrequenzwiderstand (HFR) aufgezeichnet. Im Anschluss wurde die Zelle für 24 h durch „Hydrogen pumping“ wie oben beschrieben, konditioniert. Die Ergebnisse sind in Abb. 07: aufgelistet.

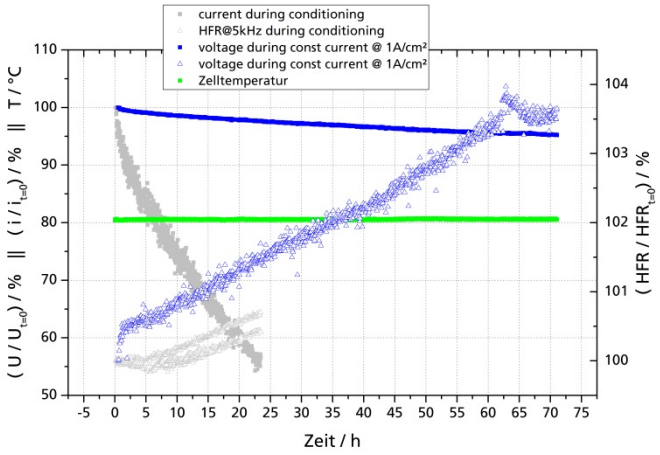


Abb. 07: reversibler Leistungsabfall und Konditionierungsverlauf

Die Verläufe der gemessenen Parameter sind relativ zum Anfangswert aufgetragen. Der Abfall der Spannung in den 72 h beträgt ca. 5 %.

Die dazugehörigen Kennlinien sind in der nachstehenden Abbildung (Abb. 08:)gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Konditionierung einen Einfluss gerade im Bereich hoher bis mittlerer Spannung hat.

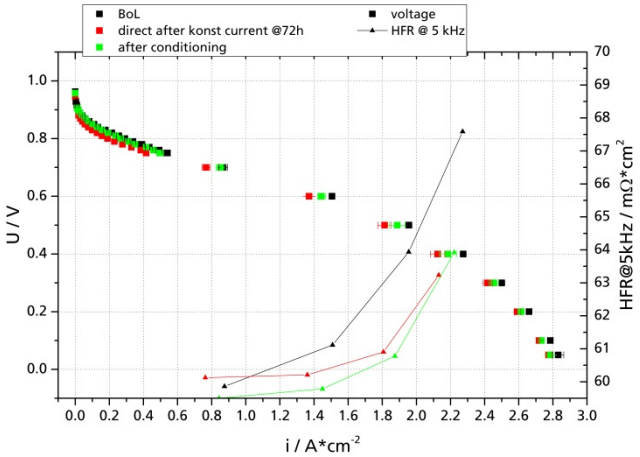


Abb. 08: Kennlinien zu Begin of Life, nach reversiblem Einbruch und nach der Konditionierung

Insgesamt konnte die Wirksamkeit der o.g. Konditionierungsmethoden bestätigt werden. Aufgrund der einfachen Handhabbarkeit wurden die nachfolgenden Alterungsversuche aber mit wechselnden „Gas-Soaks“ nach der Vorgabe des DoE konditioniert, wodurch die Testdauer erheblich gesenkt werden kann.

2.3 Diagnose

2.3.1 Einzelzelle

Es wurde aufgezeigt, dass der Charakterisierungsablauf einen starken Einfluss auf die Alterung der Zelle auslösen kann. Der prozentuale Leistungsabfall in drei Testläufen bei 100, 600 und 800 mV ist in der nachstehenden Abb. 09: gezeigt.

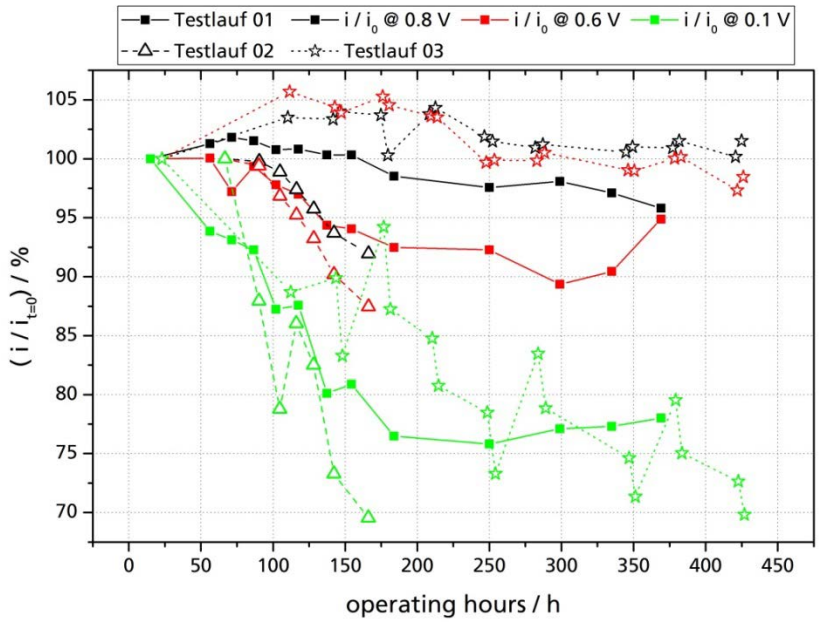


Abb. 09: Vergleich unterschiedlicher Charakterisierungsabläufe

Es zeigte sich eine deutliche Verbesserung für den Testlauf 03 bei 600 und 800 mV gegenüber den beiden vorhergehenden Testläufen. Dieser Ablauf wurde daher im Projektverlauf verwendet für die Charakterisierung während der Alterungsuntersuchungen an den Einzelzellen in Verbindung mit dem Konditionierungsprotokoll nach Vorgabe des DoE.

Zur definierten Alterung des Katalysators wurde das Testprotokoll des DoE verwendet (Abb. 10:).

Table P.1 Electrocatalyst Cycle and Metrics	
Cycle	Square wave cycle: steps between 0.6 V (3 s) and 0.95 V (3 s) with rise time of ~0.5 s or less; run polarization curve and ECSA at specified intervals. Single cell 25–50 cm^2
Number	30,000 cycles
Cycle time	6 s
Temperature	80°C
Relative humidity	Anode/cathode 100/100%
Fuel/oxidant	H_2/N_2 (H_2 at 200 sccm and N_2 at 75 sccm for a 50-cm^2 cell)
Pressure	Atmospheric pressure

Abb. 10: definierte Katalysatoralterung nach Vorgabe des DoE

In der nachstehenden Abb. 11: sind die relativen Verläufe der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA), der Doppelschichtkapazität (C_{DL}) und des Wasserstoffcrossoverstroms (i_{XOver}) aufgezeigt.

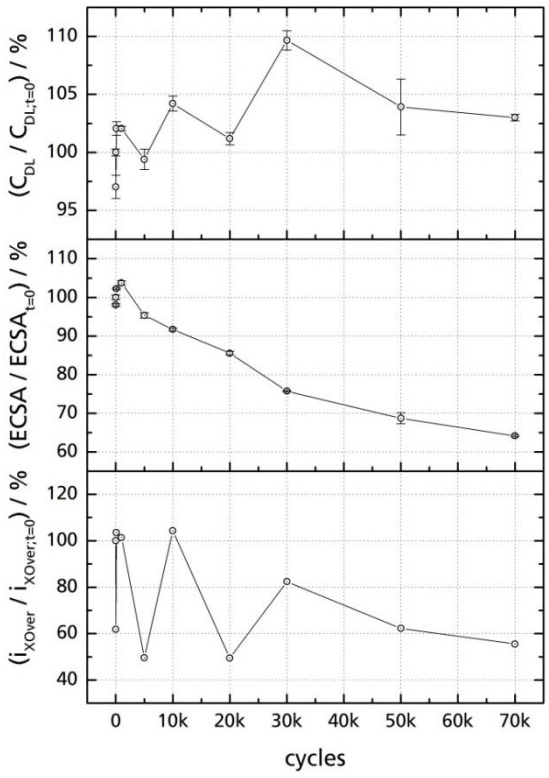


Abb. 11: relative Verläufe ECSA, C_{DL} und i_{XOver} während der Katalysatoralterung

Die Doppelschichtkapazität zeigt keine signifikante Änderung durch die Alterung des Katalysators.

Die ECSA beschreibt einen annähernd exponentiellen Abfall nach ca. 1000 Alterungszyklen. Der Anstieg zu Beginn (ca. 0 – 1000 Zyklen) kann durch eine Veränderung der Platin-Cobalt Struktur (PtCo) erklärt werden, welche sich kurzfristig in einem Anstieg der ECSA äußern kann. Da dieser Anstieg nicht simuliert werden kann, ist die Aktivierung der Catalyst Coated Membrane (CCM) noch zu überarbeiten für die folgenden Alterungsversuche.

Im Wasserstoffcrossover durch die Membran zeigt sich auch kein Anstieg. Das zeigt, dass die Membran - wie gewünscht - durch die potentiostatischen Lastzyklen nicht gealtert wird.

Nachfolgend sind die relativen Stromverläufe der Zelle bei 3 verschiedenen Spannungen (0.1, 0.6 und 0.8 V) dargestellt (Abb. 12:).

Es zeigt sich, dass der relative Verlauf bei 0.8 V mit sehr geringen Strömen die größte Änderung aufweist. Bei 0.6 V verliert die Zelle fast 50 % der ursprünglichen Leistung, bei annähernd 35 % Verlust der ECSA. In guter Näherung zeigen alle 3 Verläufe einen exponentiellen Abfall, welcher durch die Agglomeration und Auflösung des Katalysators beschrieben werden kann.

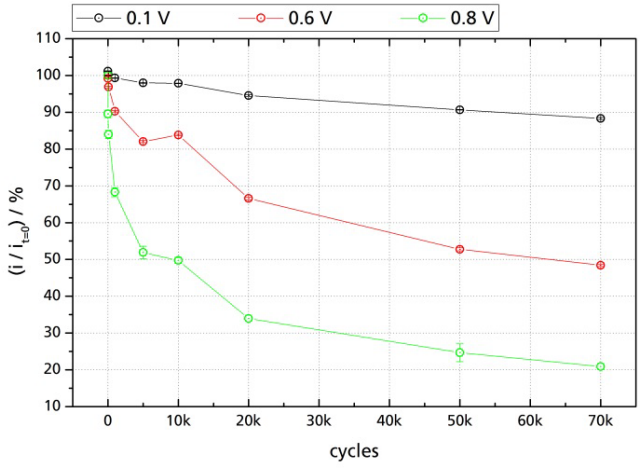


Abb. 12: relative Stromverläufe bei 0.1, 0.6 und 0.8 V

Die Verläufe der Diffusionswiderstände im großporigen Raum (vorrangig GDL) und kleinporigen Raum (Knudsendiffusion in der Elektrode und dem Ionomer) zeigen eine klare Veränderung der Diffusion in der Elektrode und dem Ionomer. Der Widerstand hier steigt kontinuierlich an wohingegen der Widerstand in der GDL unverändert bleibt (Abb. 13:).

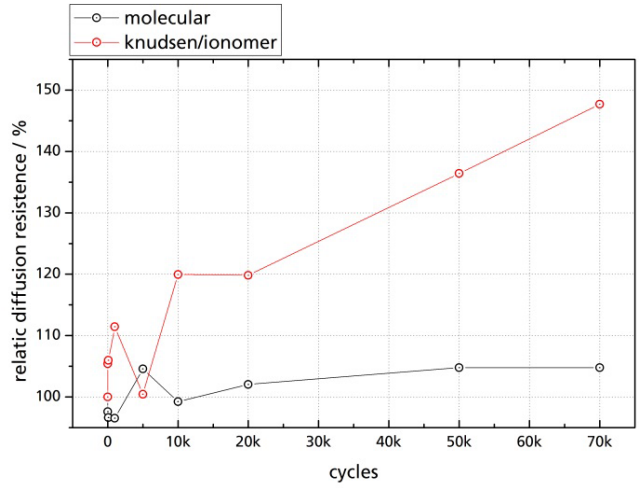


Abb. 13: relative Änderung des molekularen Diffusionswiderstandes und dem in der Elektrode/Ionomer

Der Fokus bei den folgenden Alterungsversuchen lag auf der Validierung der Degradationsmodelle, welche am Fraunhofer ISE betrachtet werden.

Zur Alterung wurden rechteckige und dreieckige Lastprofile durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluss von Haltezeiten sowie die Potenzialrampe gelegt. Abb. 14: zeigt die schematischen Lastprofile im Vergleich.

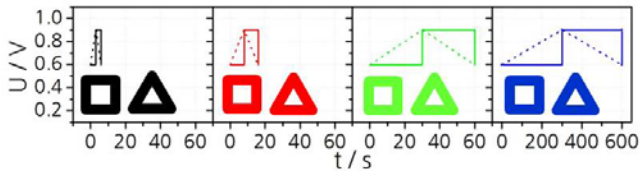


Abb. 14: Schema der gefahrenen Lastprofile unter normaler Brennstoffzellenatmosphäre

Die Alterung in Abhängigkeit von Haltezeit und Lastprofil zeigen die Abb. 15: und Abb. 16: jeweils zu „Begin of Life“ (schwarze Linien) und „End of Life“ (graue Linien).

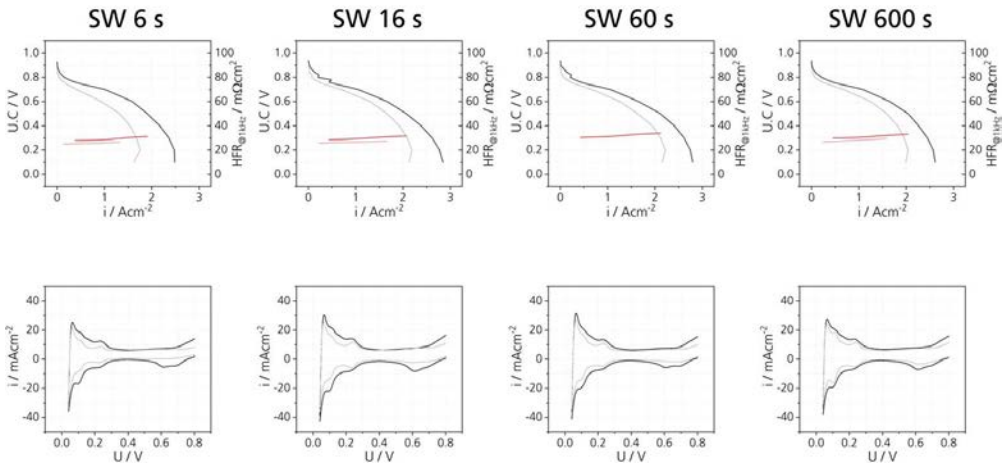


Abb. 15: Alterung bei verschiedene Haltezeiten (DoE Cat Rechteckprofil - square wave)

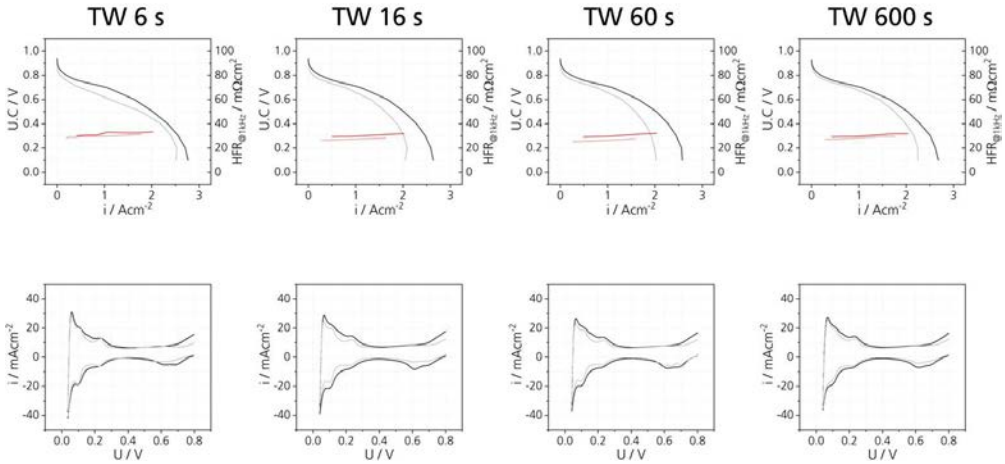


Abb. 16: Alterung bei verschiedene Haltezeiten (DoE Cat Dreieckprofil - triangle wave)

Abb. 17: zeigt den relativen ECSA-Verlust in Abhängigkeit der durchlaufenen Lastzyklen und Abb. 18: in Bezug auf die Betriebsstunden.

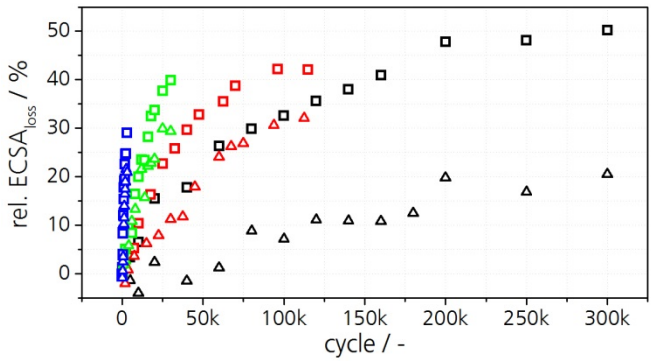


Abb. 17: rel. ECSA-Verlust in Abhängigkeit der Zyklenzahl

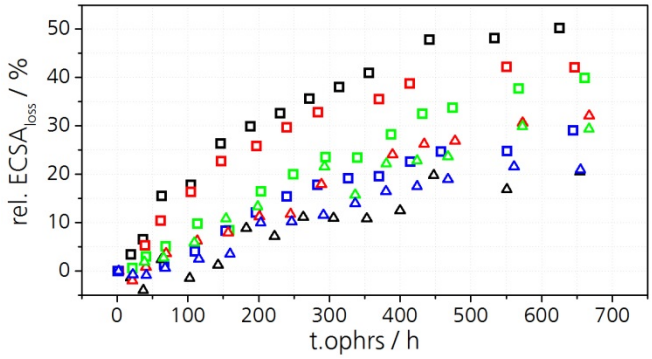


Abb. 18: rel. ECSA-Verlust in Abhängigkeit der Betriebsstunden

Im Wesentlichen kann man die folgenden Schlussfolgerungen aus den oberen zwei ECSA-Verläufen entnehmen:

- ECSA-Verlust über die Zyklen zeigt nur bis 16 s Zyklendauer einen Unterschied zwischen Rechteck- und Dreieckprofilen auf, wobei die Dreieckprofile einen geringeren ECSA-Verlust pro Zyklus zeigen.
- Ab 60 s Zyklendauer ist kein Unterschied zwischen Dreieck- und Rechteckprofilen erkennbar, weder über die Zyklenanzahl noch über die Betriebsstunden.
- Über die Betriebsstunden betrachtet zeigen die Rechteckprofile mit 6 s und 16 s Zyklendauer den höchsten ECSA-Verlust.
- Bei den Dreieckprofilen ist kein Unterschied im ECSA-Verlust erkennbar in Abhängigkeit der Betriebsstunden.

Außerdem wurde der Alterungsverlauf bei verschiedenen Betriebspunkten betrachtet (Abb. 19: und Abb. 20:).

Abb. 19: Alterungsverlauf bei verschiedenen Betriebspunkten in Abhängigkeit der Zyklenanzahl

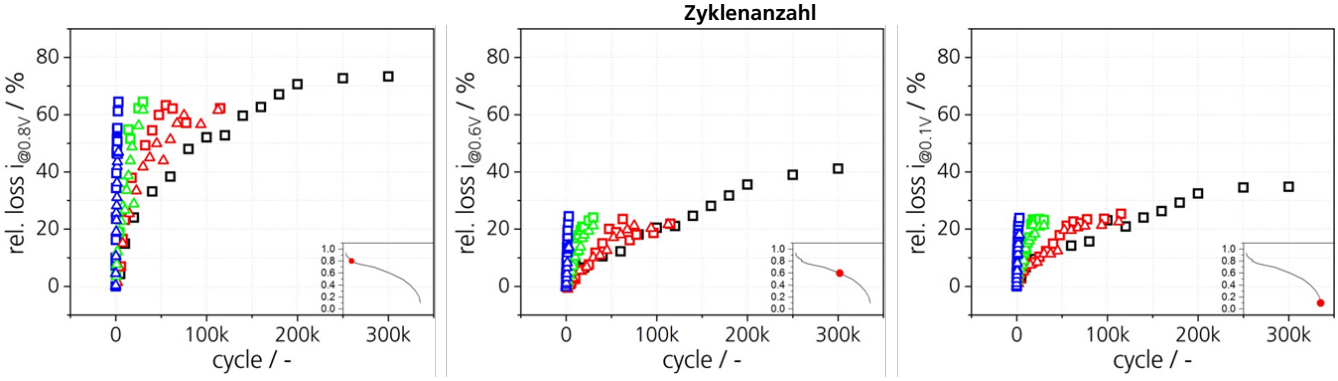
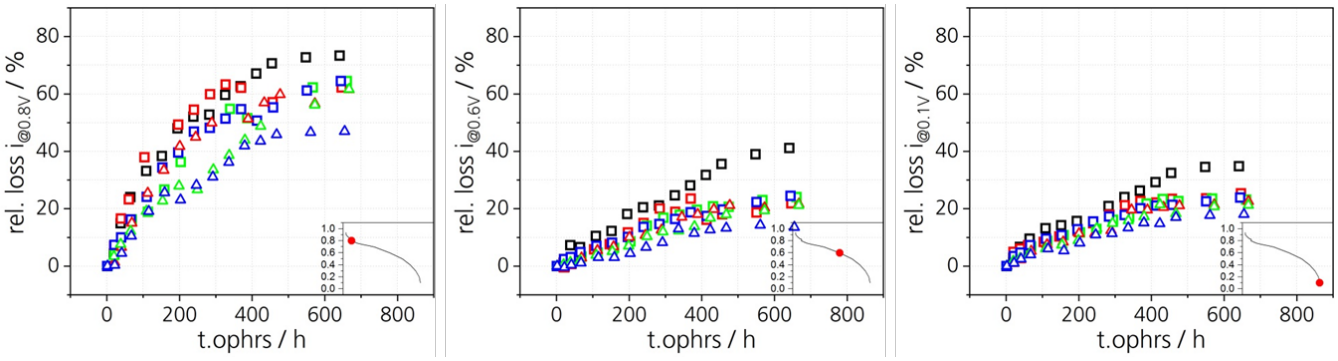


Abb. 20: Alterungsverlauf bei verschiedenen Betriebspunkten in Abhängigkeit der Betriebsdauer



Nun wurde der Einfluss der unteren Potenzialgrenze charakterisiert. Die nachfolgenden Versuche sind folgendermaßen gekennzeichnet (Abb. 21:):

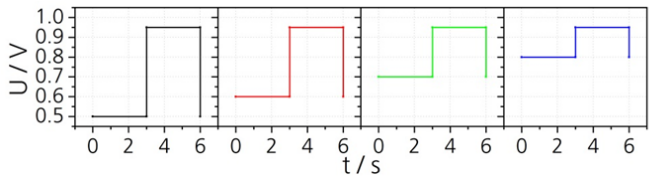


Abb. 21: Schema der gefahrenen Lastsprünge (Einfluss der unteren Potenzialgrenze – LPL lower potential limit)

Abb. 22: zeigt den ECSA-Verlust in Abhängigkeit der unteren Potenzialgrenze.

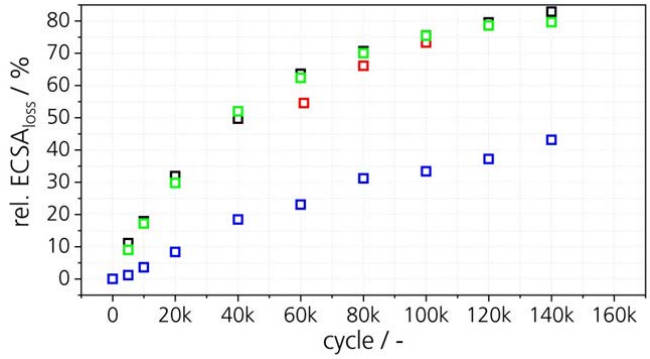
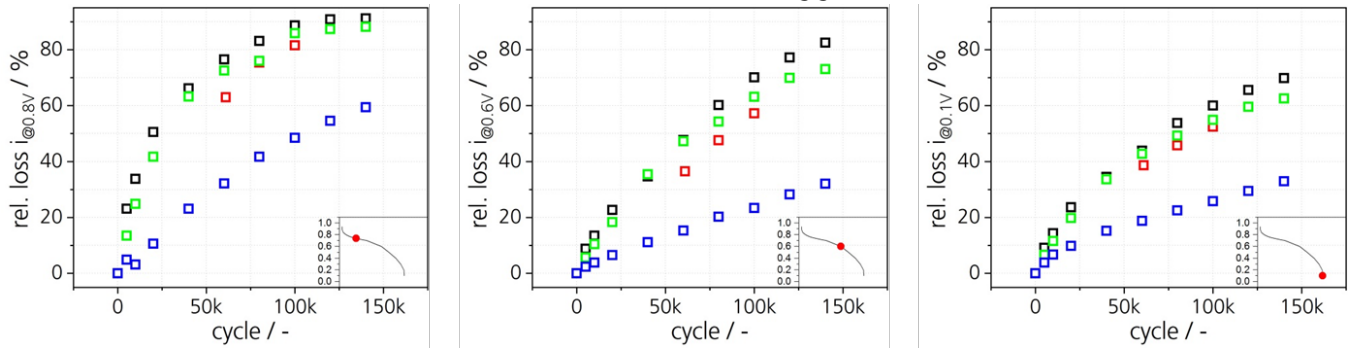


Abb. 22: rel. ECSA-Verlust in Abhängigkeit des LPL bezogen auf die Zyklenanzahl

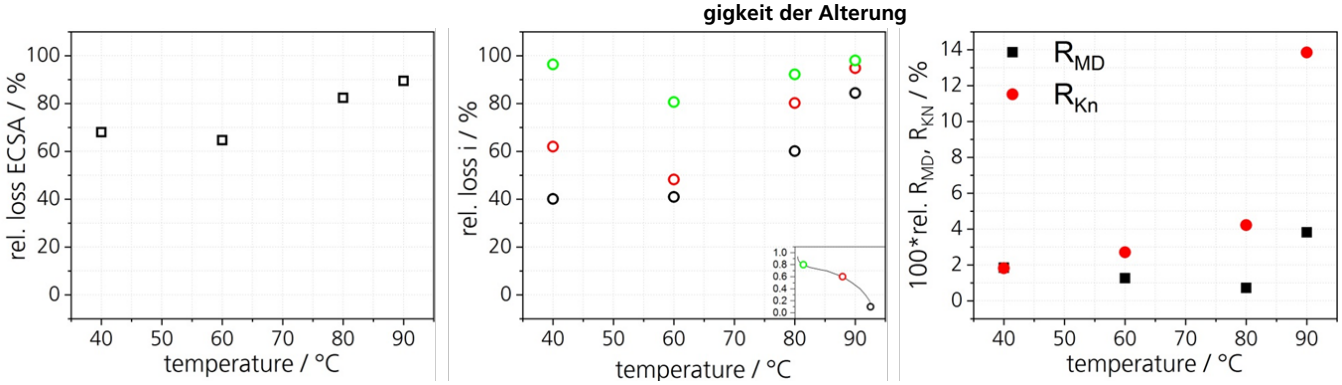
Abb. 23: zeigt den relativen Leistungsverlust in Abhängigkeit der unteren Potenzialgrenze.

Abb. 23: rel. Leistungsverlust in Abhängigkeit des LPL



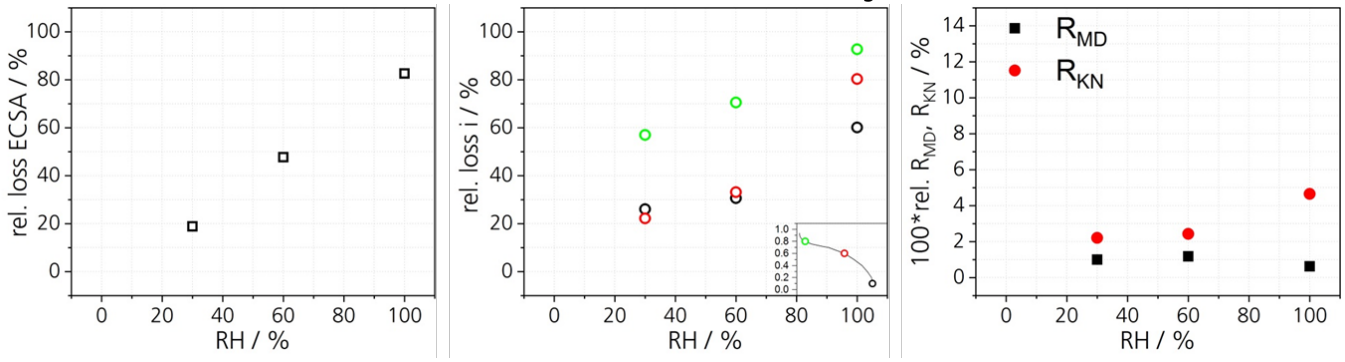
Schließlich wurde die Temperaturabhängigkeit der Alterung gemessen (Abb. 24:).

Abb. 24: Temperaturabhängigkeit der Alterung



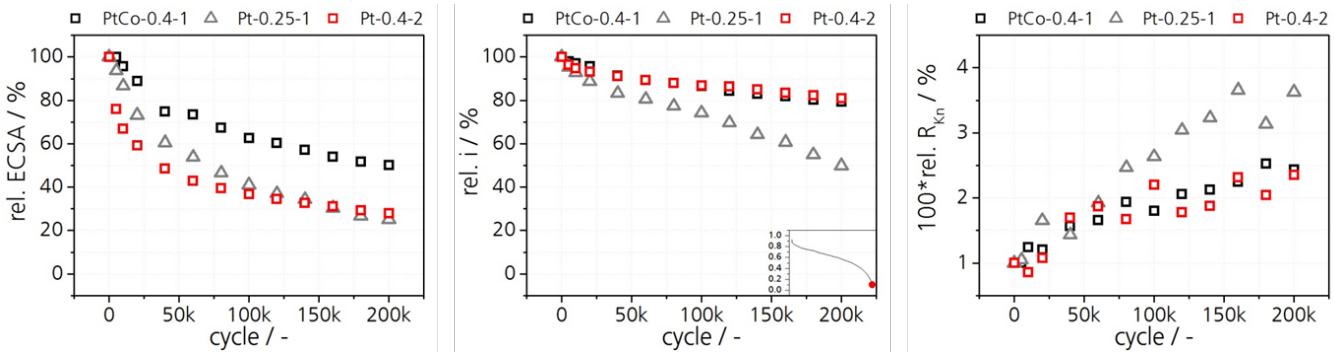
Außerdem wurde die Feuchteabhängigkeit der Alterung gemessen (Abb. 25:).

Abb. 25: Feuchteabhängigkeit der Alterung



Zusätzlich wurde das Alterungsverhalten von CCMs zweier Hersteller mit unterschiedlichen Beladungen ermittelt, sowie Katalysatoren mit Legierung getestet. Eine wesentliche und überraschende Erkenntnis ist, dass unabhängig von der Katalysatorbeladung das Herstellungsverfahren einen großen Einfluss hat (Abb. 26:).

Abb. 26: Vergleich der Katalysatoralterung der Hersteller 01 und 02 und unterschiedlichen Katalysatoren



Interessant ist, dass sich die relative Stromdichte und der Knudsen-Diffusionskoeffizient für unterschiedliche Katalysatoren und die beiden Hersteller gleichermaßen entwickelt (Abb. 27:).

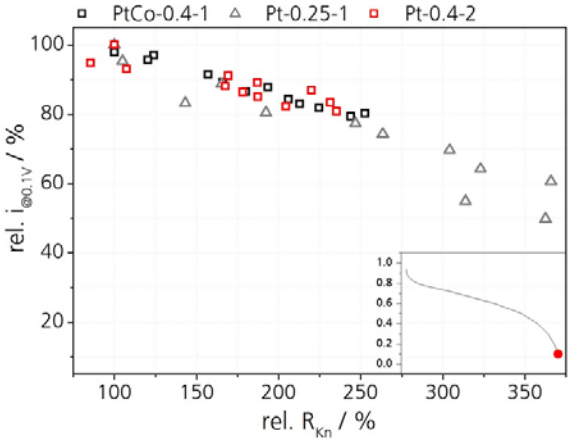


Abb. 27: Relativer Verlust der Stromdichte gegenüber Knudsen-Diffusion für unterschiedliche Hersteller und Katalysatoren

Allerdings zeigt sich, dass sich die Unterschiede in der Herstellung auf die relativen Verluste hinsichtlich der relativen Stromdichte und ECSA auswirken (Abb. 28:).

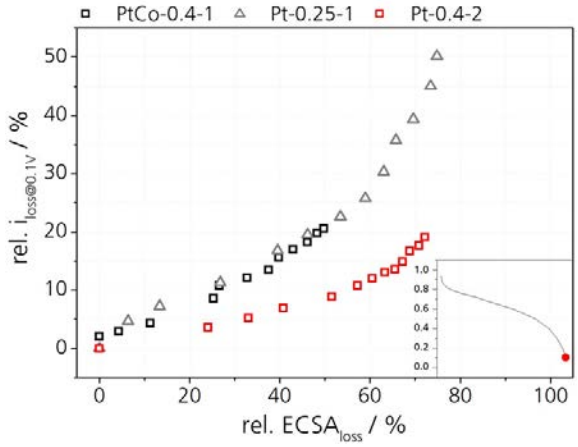


Abb. 28: Relativer Verlust der Stromdichte gegenüber ECSA für unterschiedliche Hersteller und Katalysatoren

Zusätzlich ergibt sich, dass die Doppelschichtkapazität bei höheren Beladungen prozentual stärker abnimmt (Abb. 29:).

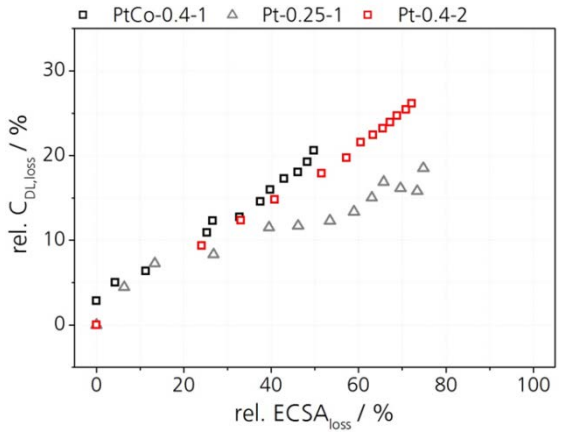


Abb. 29: Relativer Verlust der Doppelschichtkapazität gegenüber ECSA für unterschiedliche Hersteller und Katalysatoren

Außerdem zeigt sich, dass die Alterung bei niedrigen Beladungen stärker ausfällt. Dies wird auf die Pt-Agglomeration zurückgeführt, wodurch sich der Sauerstoff-Diffusionswiderstand in der Elektrode (Knudsen-Diffusion) erhöht.

2.3.2 Systemtest

Die Systemumgebungen für den Langzeittest mit den beiden Systemen des assoziierten Projektpartners Proton Motor wurden aufgebaut und sind betriebsbereit. Leider konnten die beiden Systeme aufgrund von Lieferschwierigkeiten des Zulieferers nicht getestet werden.

Allerdings konnte der Systemtest am Fronius-System gestartet und über 600 h betrieben werden. In Rücksprache mit Fronius wurde sich auf ein hochdynamisches Lastprofil geeinigt (Abb. 30:). Dabei wurden pro Zyklus zwei Pausen eingefügt, während derer die anliegende Last für jeweils 1 h deaktiviert wird, damit sich der Systemakku wieder aufladen und der Stack möglichst auf Raumtemperatur abkühlen kann. Abb. 30: zeigt den am System anliegenden Strom während eines Zyklus.

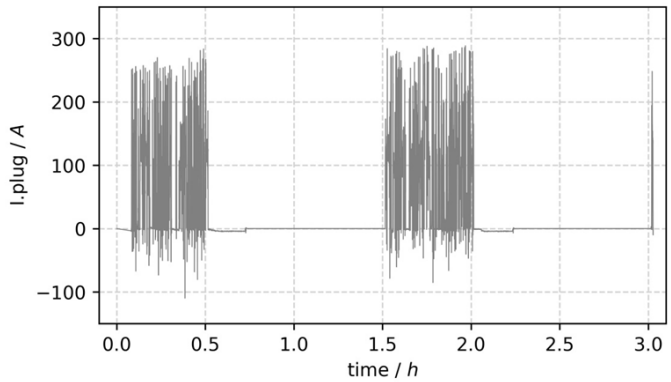


Abb. 30: Lastprofil des Systemtests

Die Alterung hinsichtlich der Polarisationskurven zeigt Abb. 31:

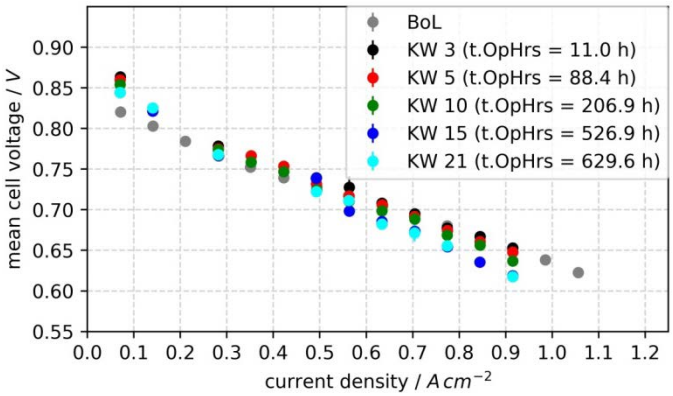


Abb. 31: Gemittelte Ui-Kennlinien über den Betriebszeitraum

Abb. 32: zeigt den Spannungsverlauf bei unterschiedlichen Stromdichten. Die gemittelten Degradationsraten erscheinen zu Beginn etwas höher als erwartet, sind aber bei dem sehr dynamisch gefahrenen Lastprofil durchaus akzeptabel.

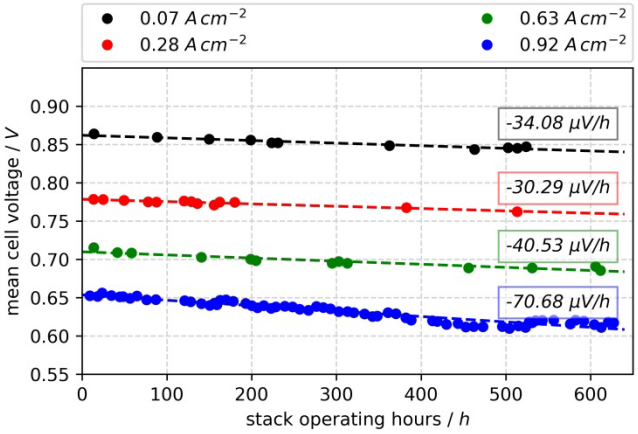


Abb. 32: Spannungsverlust über die Betriebsdauer bei unterschiedlichen Stromdichten

2.4
SoH Modellierung

Das Fraunhofer ISE betrachtet zwei unterschiedliche Ansätze der Degradationsmodellierung zur Beschreibung der ECSA-Verläufe in Abhängigkeit der potenzialinduzierten Degradation, welche beide mit der Open Source Software Python™ realisiert werden. So wurde ein „komplexes“ Modell entwickelt, das die Degradationsphänomene möglichst physikalisch korrekt abbildet, sowie ein „vereinfachtes“ Modell, welches hinsichtlich der Rechengeschwindigkeit optimiert wurde. Beide Modelle betrachten die folgenden Hauptdegradationsmechanismen der Elektrode:

- Platin-Auflösung und -Agglomeration
- Kohlenstoffkorrosion
- Platinwanderung in die Membran
- Platin-Oxid-Bildung und -Reduktion inkl. eines „Place-Exchange“ Mechanismus zur Oxid-Einlagerung im Platingitter.

Das komplexere der beiden Modelle beinhaltet zudem noch den Degradationsmechanismus der Platin-Coagulation als spannungsunabhängigen Mechanismus. Die höhere Komplexität kommt im Wesentlichen aus der Berechnung komplexer Differenzialgleichungssysteme, wodurch die Degradation zeitschrittunabhängig berechnet wird und die resultierende Partikelradienverteilung ebenfalls kontinuierlich berechnet wird.

Damit eine online-Degradationsabschätzung mit einem Modell in einem laufenden System überhaupt möglich ist, mussten bestimmte Randbedingungen geschaffen werden, um den Rechenaufwand gering zu halten:

- Das zu analysierende Spannungsprofil wird in diskrete Zeitschritte eingeteilt
- Die Radienverteilung zu „Begin of Life“ wird in feste Radiengruppen aufgeteilt und einzelne Partikel können nicht zwischen diesen Gruppen wandern, wie es in dem komplexen Modell der Fall ist. Die Radiengruppe im Ganzen verändert während der Lebensdauer dynamisch ihre Radiusgröße, so dass es vorkommen kann, dass einzelne Gruppen mit kleinen Partikelradien zu einem bestimmten Zeitpunkt eine minimale Radiusgröße unterschreiten und somit „verschwinden“ (Abb. 33:).

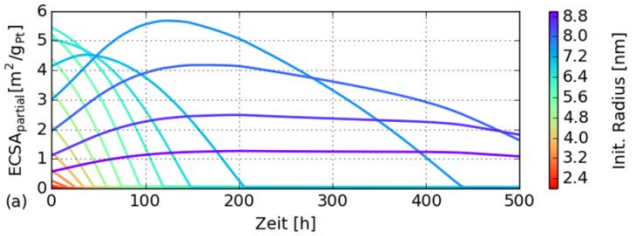


Abb. 33: Simulation der Katalysatorpartikel-Radienverteilung bei der Aufprägung von Rechteck-Potentialsprüngen (0.6 auf 0.95 V, 6 s Zyklen)

Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, die unterschiedlichen Alterungseinflüsse von anodischem und kathodischen Potenzialsprüngen zu modellieren (Abb. 34:). Die Simulation konnte anhand von Literaturdaten validiert werden.

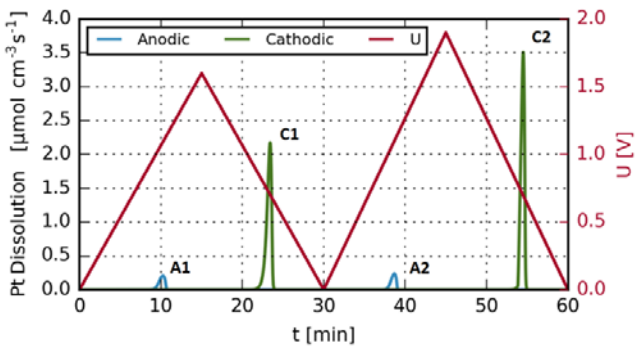


Abb. 34: Simulation der Alterung durch anodische und kathodische Potenzialrampen

Ebenso konnte der Mechanismus „Place-Exchange“ abgebildet werden (Abb. 35: und Abb. 36:).

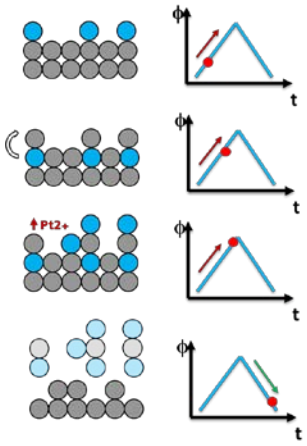


Abb. 35: Place-Exchange Mechanismus

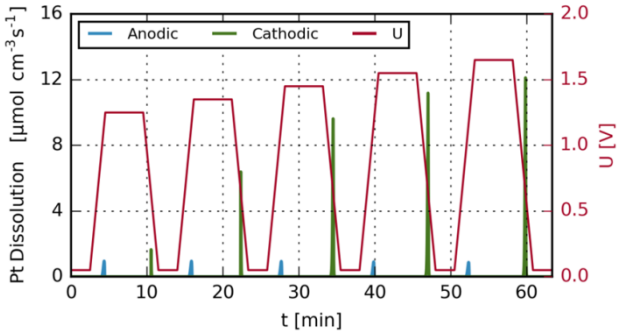


Abb. 36: Alterung durch anodische und kathodische Potenzialrampen inklusive Place-Exchange

Anhand definierter Messungen konnte das vereinfachte Modell hinsichtlich Temperatur- und Feuchteabhängigkeit validiert werden. Das zugrunde liegende Lastprofil ist ein Rechteckprofil zwischen 0.6 V und 0.95 V mit den angegebenen Temperaturen und Feuchten, welches an das Schnellalterungsprotokoll des Department of Energy angelehnt ist. In den beiden nachfolgenden Abbildungen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den modellierten ECSA Verläufen. Für die in Abb. 37: und Abb. 38: angegebene durchschnittliche Versuchsdauer von ca. 500 h benötigt das vereinfachte Degradationsmodell eine Rechenzeit von ca. 24 h, was eine Echtzeitfähigkeit für diese Modellvariante zu Grunde legt.

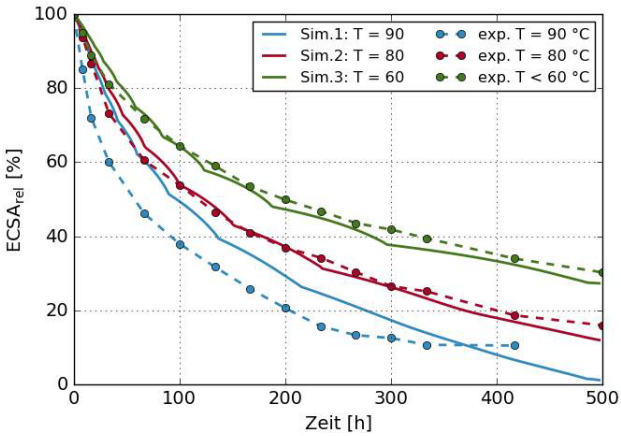


Abb. 37: Temperaturabhängigkeit der modellierten Degradation im Vergleich mit den durchgeführten Experimenten (Rechteck-Potentialsprünge von 0.6 auf 0.95 V, 6 s Zyklen)

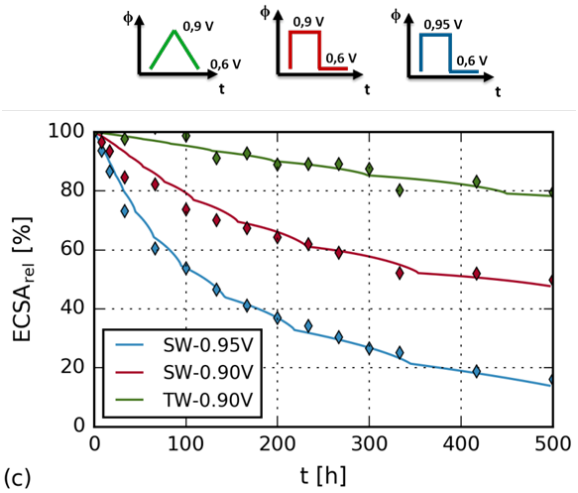


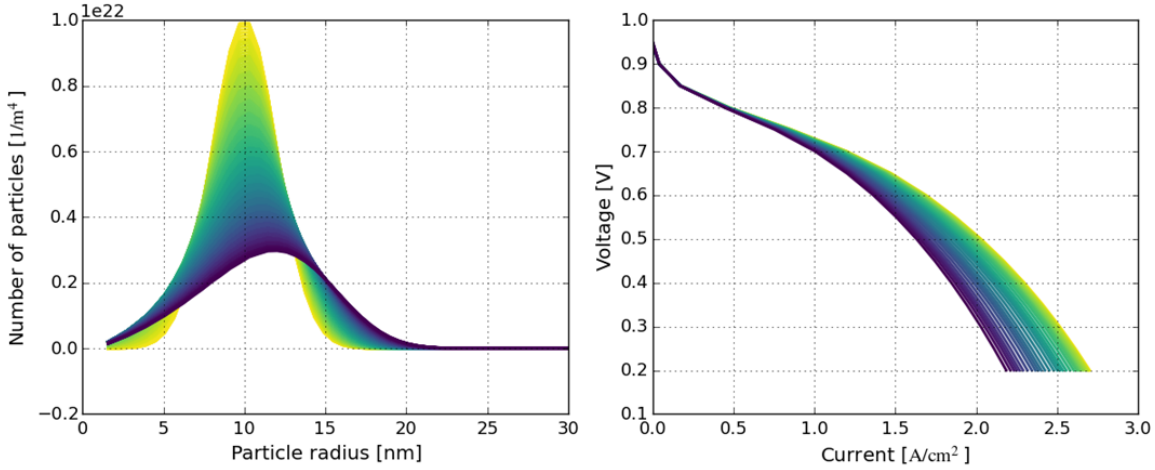
Abb. 38: Abhängigkeit der modellierten Degradation im Vergleich mit den durchgeführten Experimenten zum Lastprofil

Das Modell wurde genutzt, um den im Kapitel Diagnose beschriebenen Einfluss der Charakterisierung auf die Alterung zu untersuchen. Auch das Modell konnte bestätigen, dass die im Projekt gewählte Charakterisierungsprozedur zu einer vernachlässigbaren Alterung führt (Abb. 39:).

Abb. 39: Simulation der Alterung inklusive Charakterisierungsintervalle

Vergleichbare Untersuchungen wurden im physikalischen Modell durchgeführt (Abb. 40:). Dieses Modell arbeitet ohne diskrete Katalysatorpartikelradienverteilung.

Abb. 40: Simulation der Alterung im physikalischen Modell



Yellow: Begin of test Blue: End of test

3
Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

3.1
Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Im Rahmen von SoHMuSDaSS konnte das Fraunhofer ISE hervorragende Kompetenzen zur experimentellen Alterung von Katalysatorschichten sowie zur Modellierung der Degradation aufbauen. Dieses Know-how wird bereits erfolgreich im Rahmen von Auftragsforschungsprojekte von der Industrie nachgefragt.

Der Abschlussworkshop des Projekts beim Projektpartner ZBT in Duisburg hatte ca. 60 Teilnehmer und zeigte das große Industrieinteresse an der Thematik. Im Rahmen dieses Workshops (sowie weiterer Workshops während der Projektlaufzeit) konnten die Erkenntnisse aus dem Projekt der Fachöffentlichkeit präsentiert werden.

Eine Projektidee für ein Folgeprojekt zusammen mit Industriepartnern wurde inzwischen dem Projektträger vorgelegt.

3.2
Wissenschaftlich-Technische Erfolgsaussichten

Die Alterung von Pt-Katalysatoren durch Potenzialzyklen wurde umfangreich im Projekt untersucht. Die physikalische Modellierung dieser Alterung bildet den heutigen Stand der Wissenschaft ab. Insofern wurde das Projekt mit großem Erfolg abgeschlossen.

Zukünftige Fragestellungen betreffen die potenzialinduzierte Alterung (neben der in SoHMuSDaSS betrachteten Katalysatorschicht) weiterer Schichten wie Membran oder Bipolarplatte. Außerdem sollte die Alterung in ihrer räumlichen Ausdehnung über die volle aktive Fläche untersucht werden (in SoHMuSDaSS wurden am Fraunhofer ISE Nullgradientenzellen eingesetzt). Zusätzlich treten neben Potenzialwechseln auch weitere Stressoren auf wie Trocken-Feucht-Zyklen, mechanische Belastungen, Start-Stopp-Zyklen, etc. Des Weiteren müssten Umwelteinflüsse wie Vergiftung oder Frostbildung berücksichtigt werden. Über den Einsatz von reinen Pt-Katalysatoren hinaus, sollten Legierungskatalysatoren intensiver charakterisiert werden.

4
Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Die Degradation von Brennstoffzellen ist ein viel beachtetes Forschungsgebiet. Trotzdem ist der Umfang der Untersuchungen in SoHMuSDaSS auch global außergewöhnlich: während einzelne Veröffentlichungen sich mit einzelnen Effekten beschäftigen (z.B. Katalysator- oder Supportalterung) und diese typischerweise an einem Material untersuchen, konnten in SoHMuSDaSS eine Vielzahl von Alterungseffekten an unterschiedlichen Katalysatormaterialien charakterisiert werden und darüber hinaus noch vergleichsweise bislang eher vernachlässigte Fragen wie Einfluss von Haltezeiten, Lastprofilen, Temperatur und Feuchte einbezogen werden. Global zählt sicherlich das Los Alamos National Lab in den USA zu den ebenfalls führenden Einrichtungen auf diesem Gebiet (s. Veröffentlichungen u.a. auf dem Annual Merit Review Meeting, Washington, 2019).

Hinsichtlich der Degradationsmodellierung wurde auf dem European Fuel Cell Forum (EFCF) 2019 ein Vortrag von Kunal Karan, Professor an der University of Calgary, Kanada, als einer der führenden Wissenschaftlern zur Modellierung ein Vortrag gehalten, der inhaltlich genau dem damals bereits veröffentlichten Ansatz des Fraunhofer ISE entsprach. Insofern kann das in SoHMuSDaSS entwickelte Degradationsmodell als führend und state-of-the-art bezeichnet werden.

5 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Das Fraunhofer ISE konnte zwei Veröffentlichungen zu den Projektergebnissen erreichen:

- Kneer, A., Wagner, N., Sadeler, C., Scherzer, A., Gerteisen, D., Effect of Dwell Time and Scan Rate during Voltage Cycling on Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells, Journal of The Electrochemical Society, 165 (10) F805-F812 (2018)
- Schneider, P., Sadeler, C., Scherzer, A. C., Zamel, N., & Gerteisen, D., Fast and Reliable State-of-Health Model of a PEM Cathode Catalyst Layer. Journal of The Electrochemical Society, 166(4), F322-F333 (2019)

Folgende Konferenzvorträge wurden gehalten:

- Groos, U., Projekt SoHMuSDaSS, Statusseminar des BMWi, Berlin, 2017
- Scherzer, A., Sadeler, C., Schneider, P., Gerteisen, D., Characterization and Comprehensive Modeling of Cathode Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells, 15th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Devices (ModVal 2018), 2018
- Scherzer, A., Sadeler, C., Schneider, P., Gerteisen, D., State-of-Health Modelling and Analysis of Potential Induced Degradation, 8th International Conference on "Fundamentals & Development of Fuel Cells FDFC2019, Nantes, 2019

Zusätzlich wurden zwei Industrieworkshops gehalten – im Herbst 2017 am Fraunhofer ISE und Ende 2018 am ZBT in Duisburg.

Es wurden keine Schutzrechte angemeldet.