

ELEKTRODENALTERUNG AN LABOREINZELZELLEN



Christian Sadeler

Fraunhofer-Institut für Solare
Energiesysteme ISE

Abschlussworkshop SoHMuSDaSS
Duisburg, 20.11.2018

www.h2-ise.de

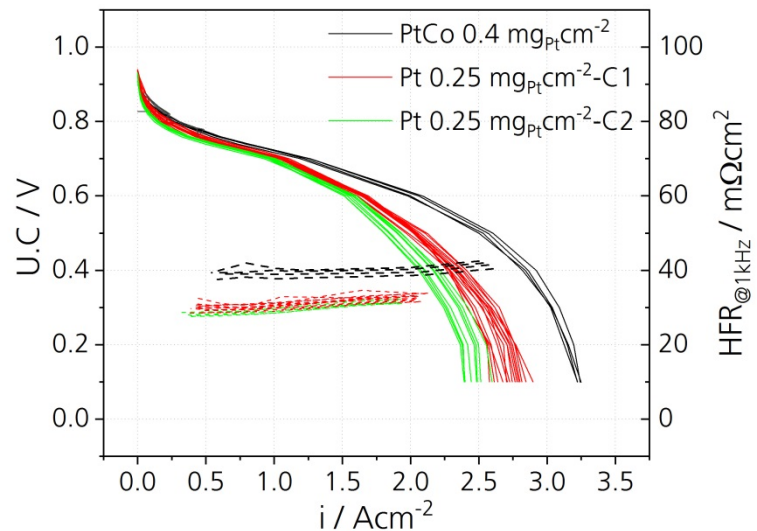
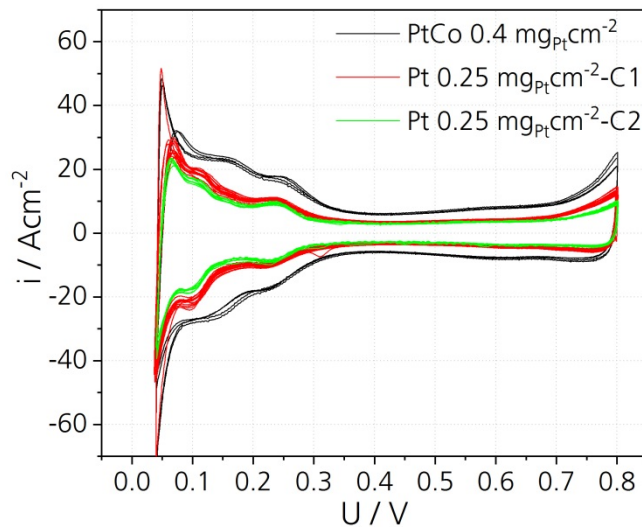
AGENDA

- Überblick Versuche
- Reproduzierbarkeit
- Degradation in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials
- Degradation in Abhängigkeit:
 - Lastprofil (Rechteck, Dreieck und Haltezeit)
 - unteres Spannungslimit
 - Temperatur und Feuchte
- Einfluss der Charakterisierung auf die Alterung
- Zusammenfassung

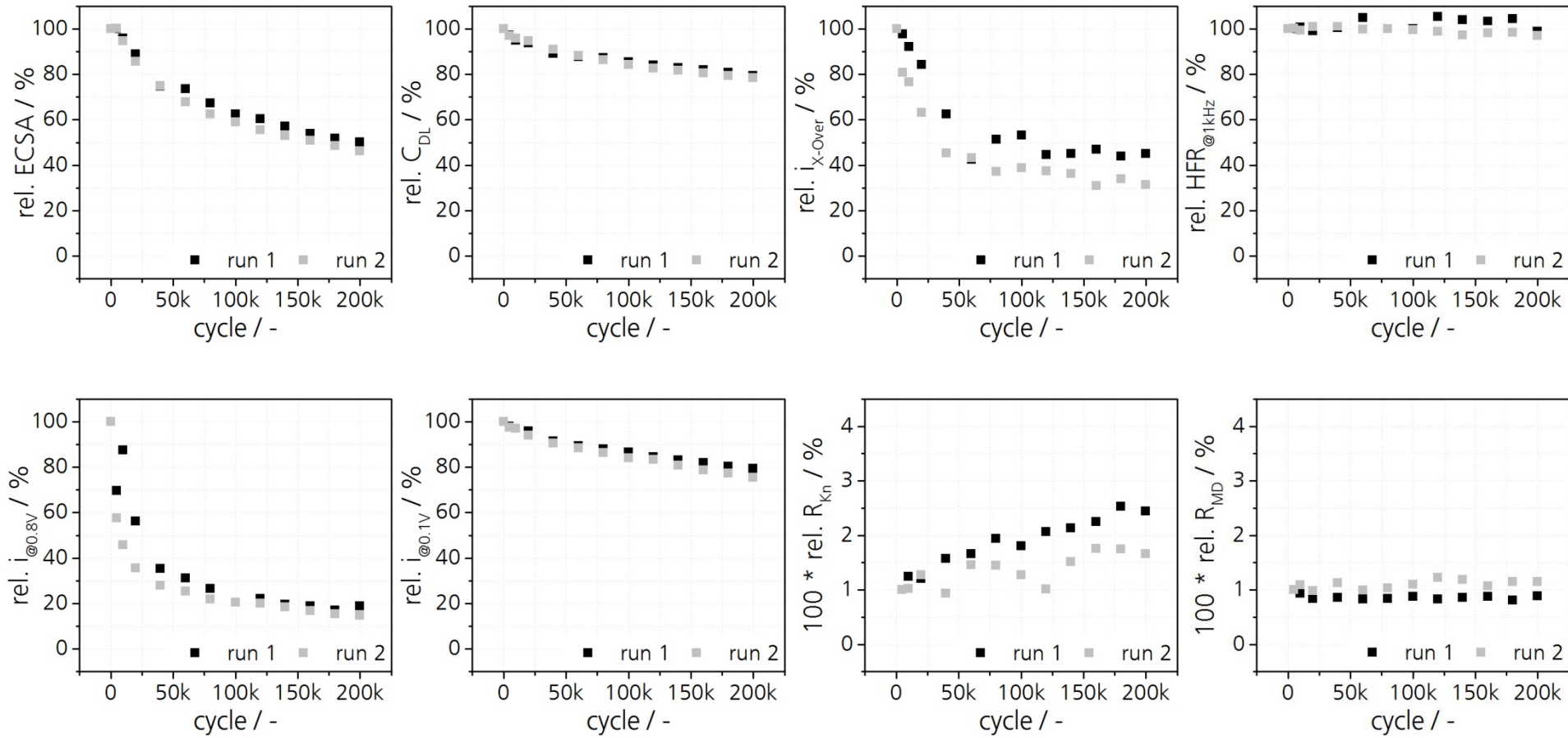
Potentialinduzierte Alterung der Elektrode zur Validierung des Degradationsmodells

- DoE Katalysator
 - Vgl. unterschiedlicher Materialien
 - Einfluss Temperatur und relative Feuchte
- DoE Katalysatorsupport
- Vgl. Rechteck- und Dreieckprofile mit unterschiedlichen Zykluszeiten
- Einfluss des unteren Spannungslimits
- Insgesamt ca. 14.900 Betriebsstunden und über 5 Mio. Lastwechsel an Einzelzellmessung im Rahmen von SoHMuSDaSS

Gute Reproduzierbarkeit als Ausgangspunkt für Materialvergleiche und Modellvalidierung

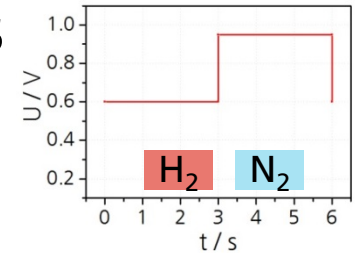


Gute Reproduzierbarkeit als Ausgangspunkt für Materialvergleiche und Modellvalidierung



Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

DoE Katalysator-Protokoll



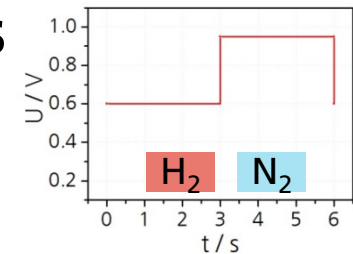
PtCo-0.4-1	Pt-0.25-1	Pt-0.4-2
0.4 mg _{Pt} cm ⁻²	0.25 mg _{Pt} cm ⁻²	0.4 mg _{Pt} cm ⁻²
Lieferant 1	Lieferant 1	Lieferant 2



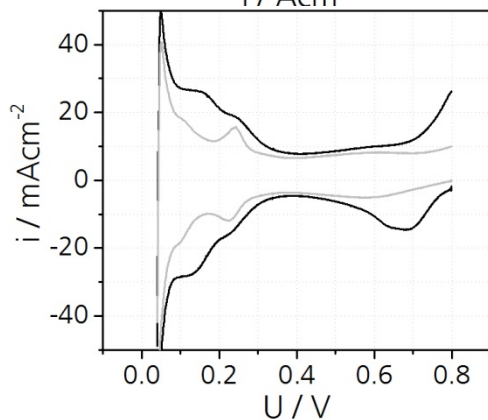
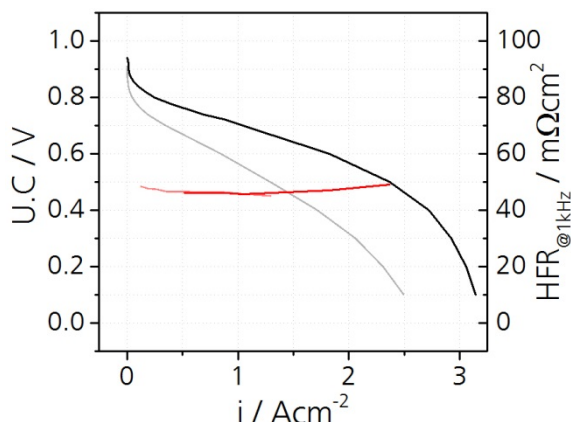
EoL 200.000 Lastzyklen

Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

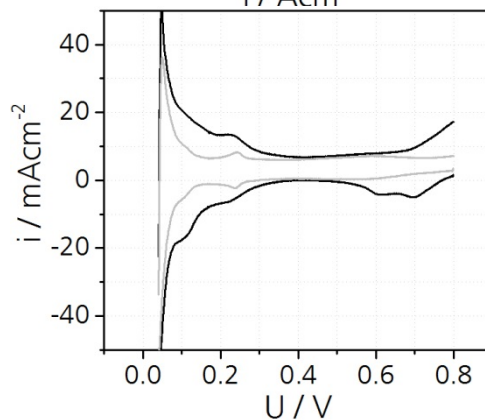
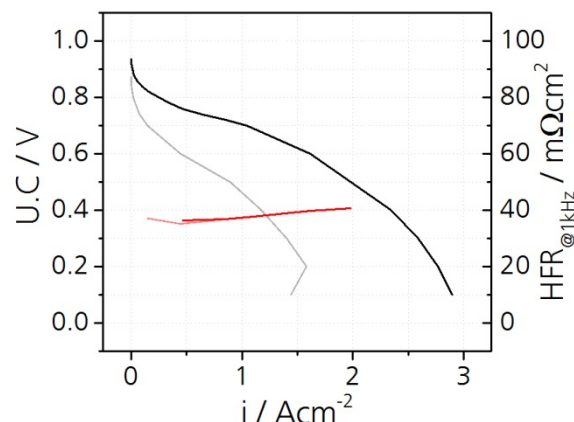
BoL und EoL Kennlinien und CV



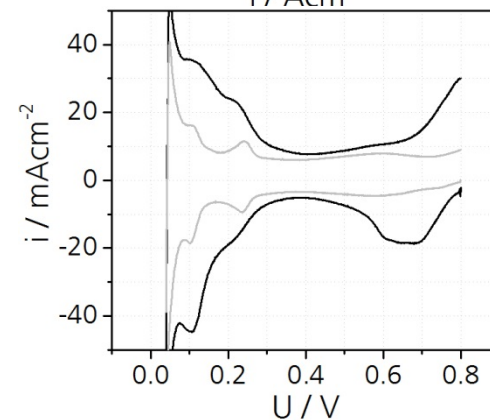
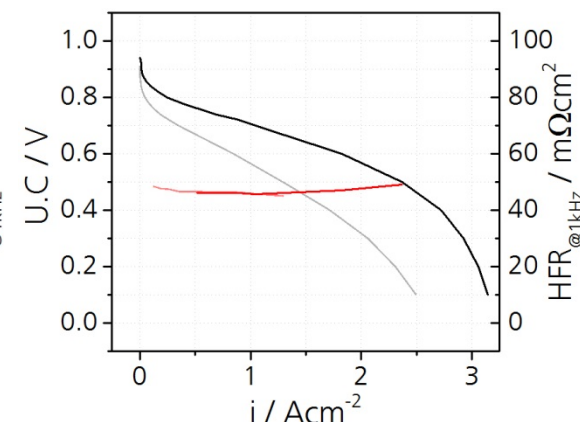
PtCo-0.4mg_{Pt}cm⁻²-1



Pt-0.25mg_{Pt}cm⁻²-1

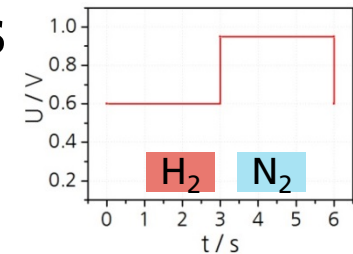


Pt-0.4mg_{Pt}cm⁻²-2

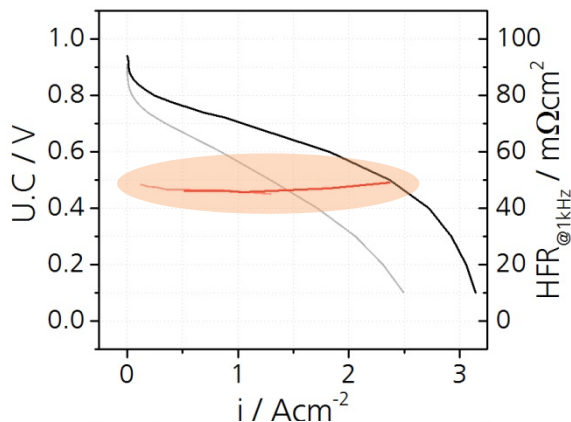


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

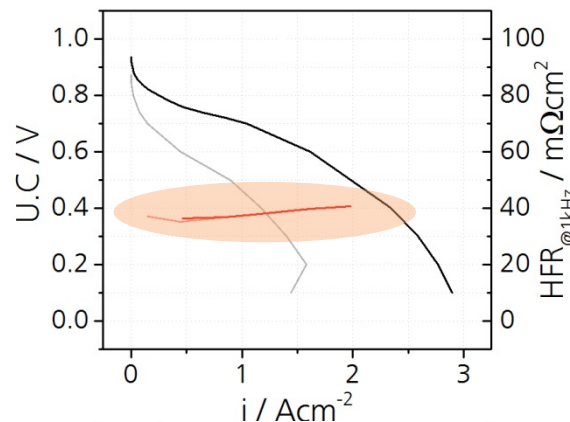
BoL und EoL Kennlinien und CV



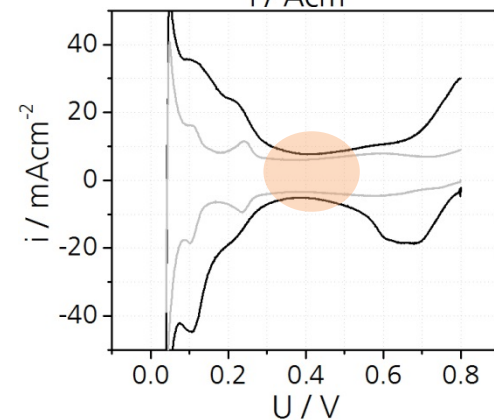
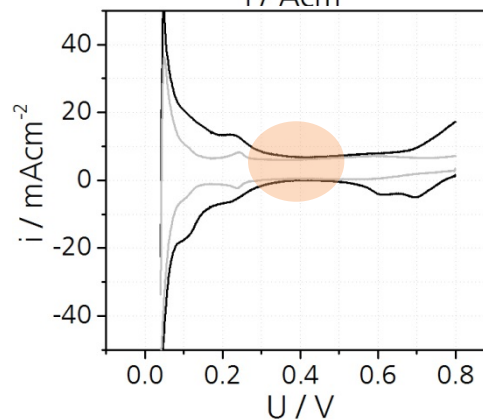
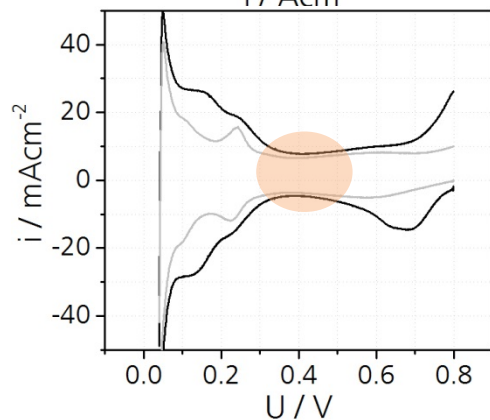
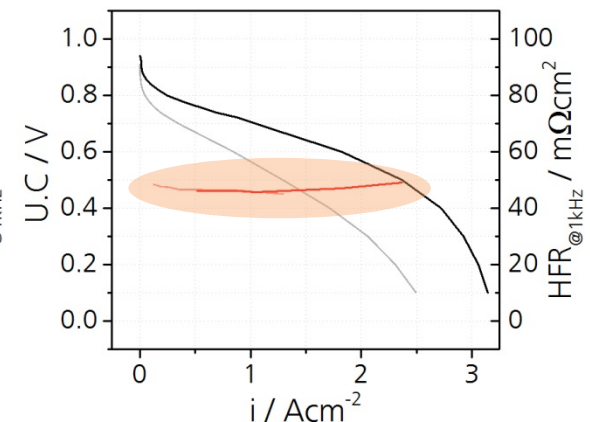
PtCo-0.4mg_{Pt}cm⁻²-1



Pt-0.25mg_{Pt}cm⁻²-1

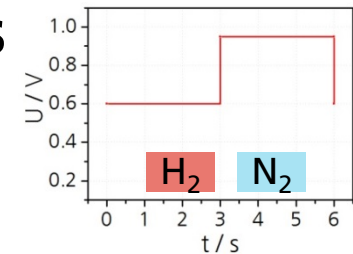


Pt-0.4mg_{Pt}cm⁻²-2

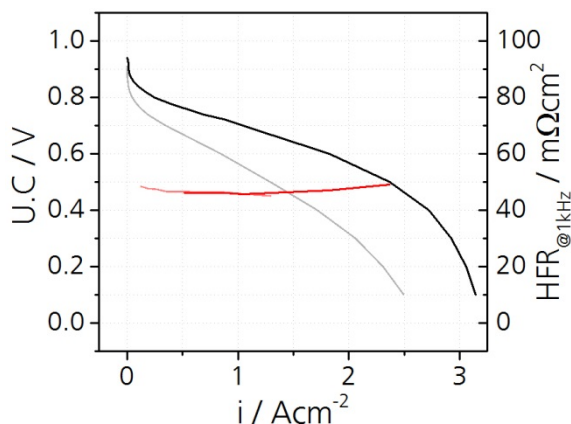


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

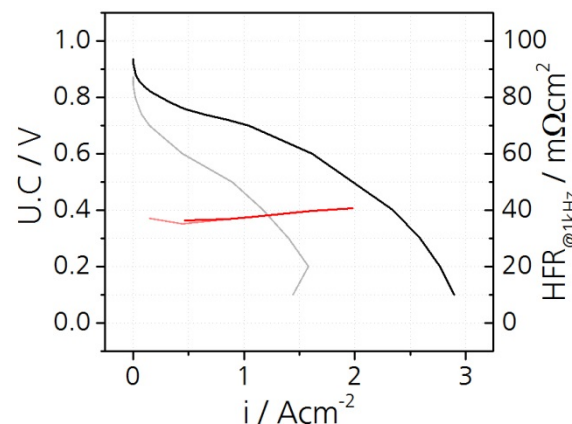
BoL und EoL Kennlinien und CV



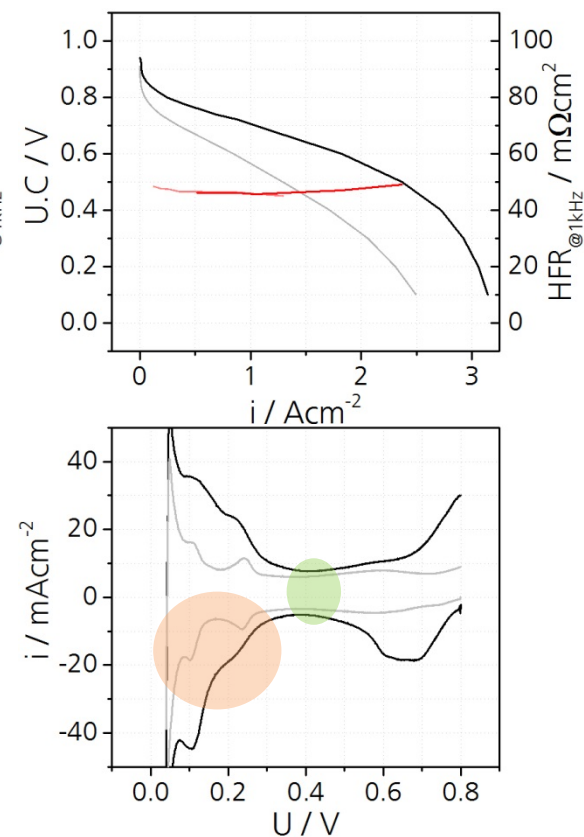
PtCo-0.4mg_{Pt}cm⁻²-1



Pt-0.25mg_{Pt}cm⁻²-1

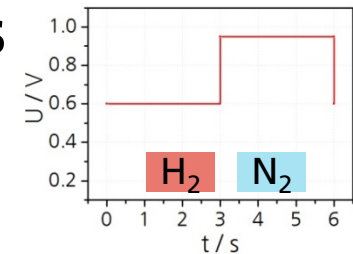


Pt-0.4mg_{Pt}cm⁻²-2

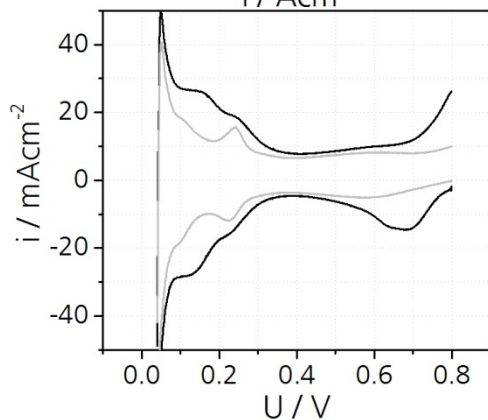
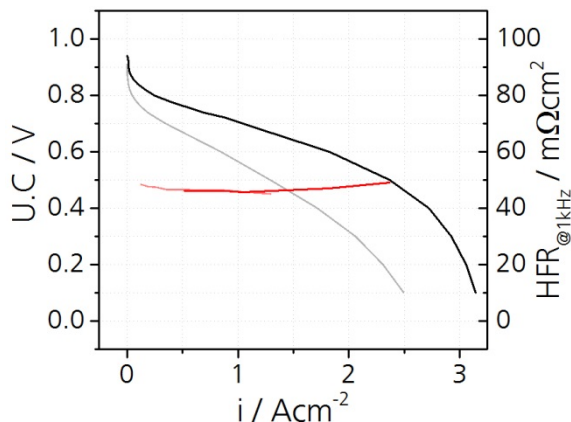


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

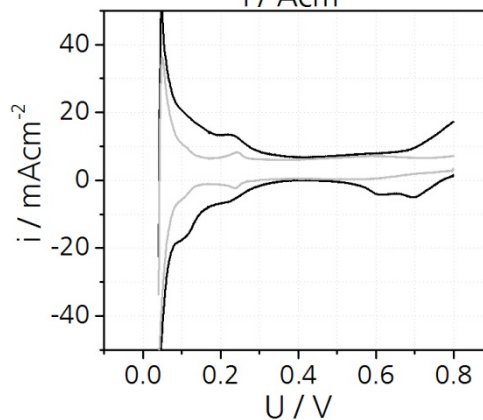
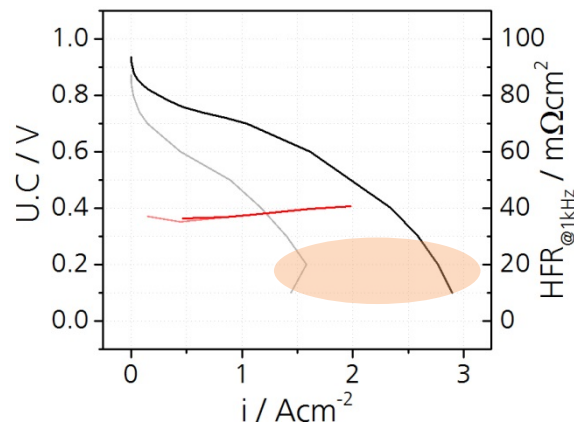
BoL und EoL Kennlinien und CV



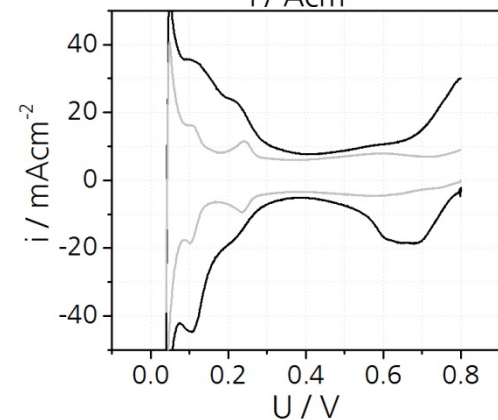
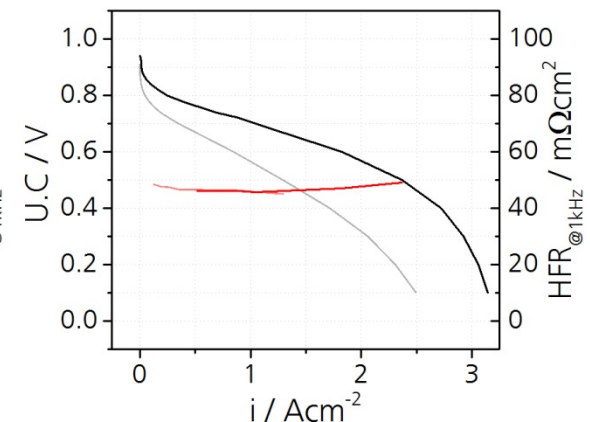
PtCo-0.4mg_{Pt}cm⁻²-1



Pt-0.25mg_{Pt}cm⁻²-1

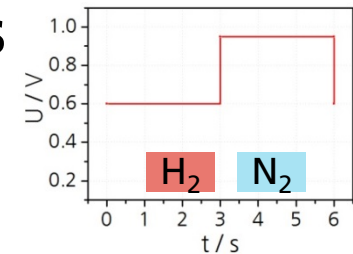


Pt-0.4mg_{Pt}cm⁻²-2

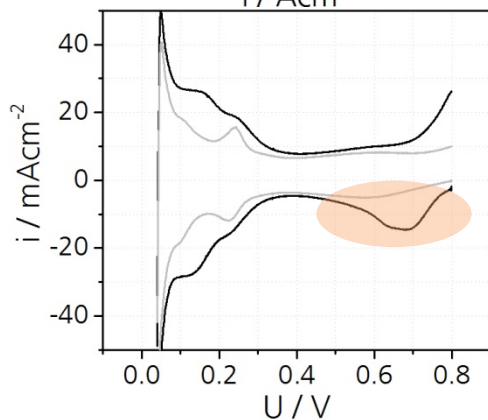
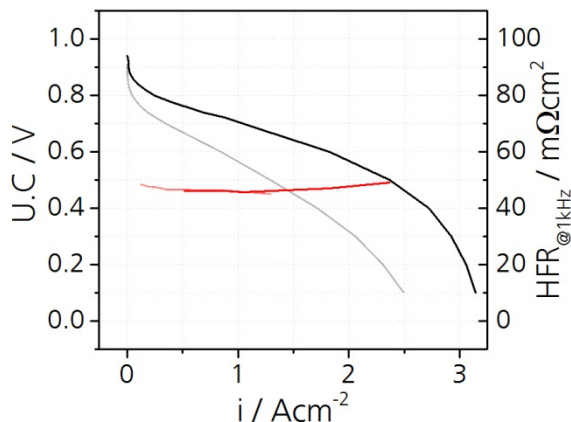


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

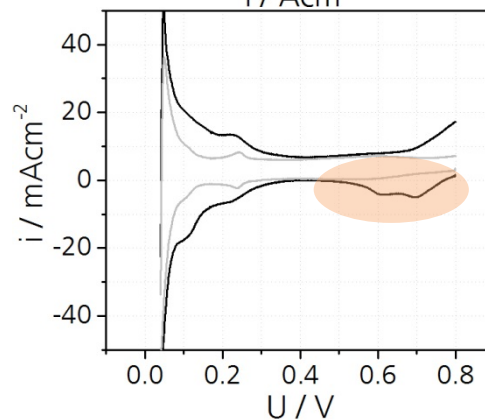
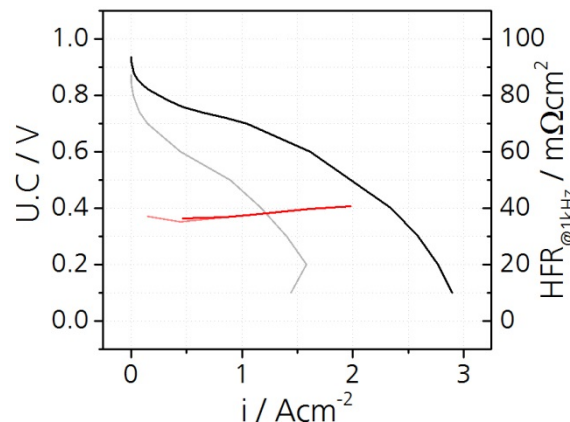
BoL und EoL Kennlinien und CV



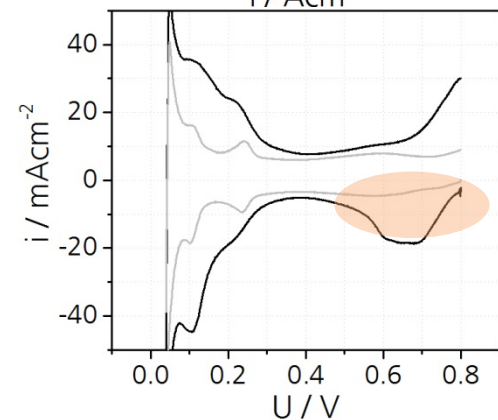
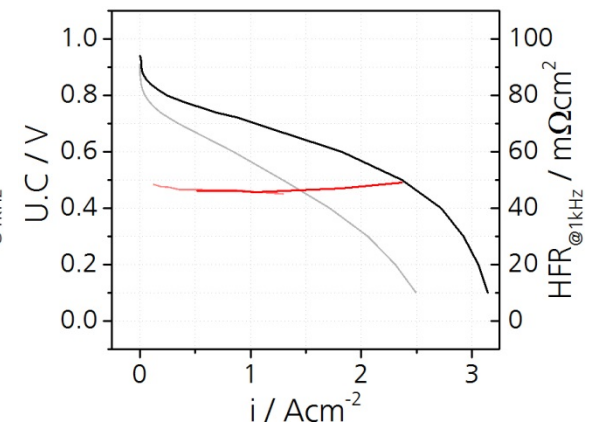
PtCo-0.4mg_{Pt}cm⁻²-1



Pt-0.25mg_{Pt}cm⁻²-1

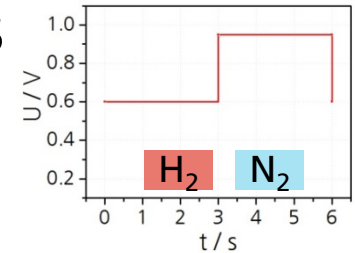


Pt-0.4mg_{Pt}cm⁻²-2

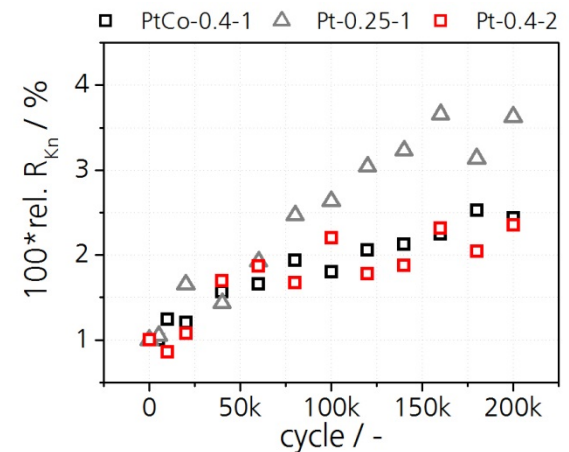
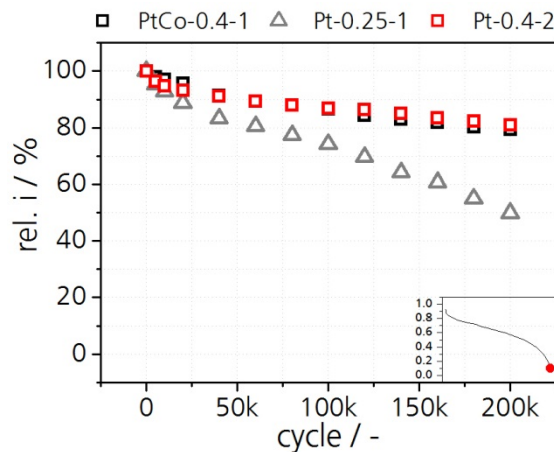
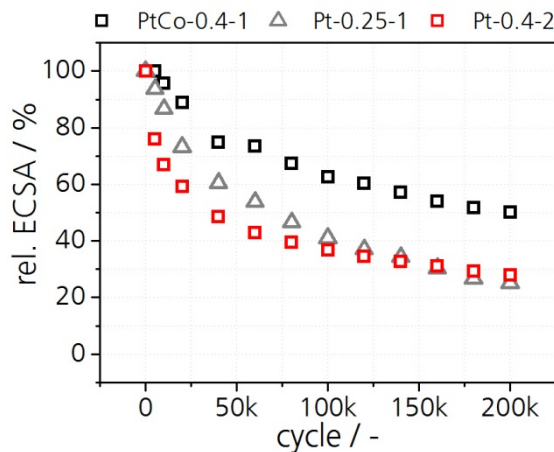


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

DoE Katalysator-Protokoll

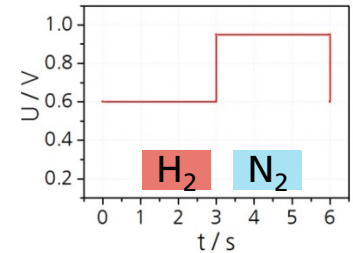


- PtCo zeigt geringsten ECSA Verlust
- hoher Leistungsverlust bei geringer Pt-Beladung auf Grund stark gestiegender Diffusionswiderstände in der Elektrode
- gleicher Stromabfall @ 0,1 V und Anstieg von R_{Kn} bei PtCo und Pt mit gleicher Platin Beladung
- ähnliche strukturelle Änderung bei der Elektrodendegradation

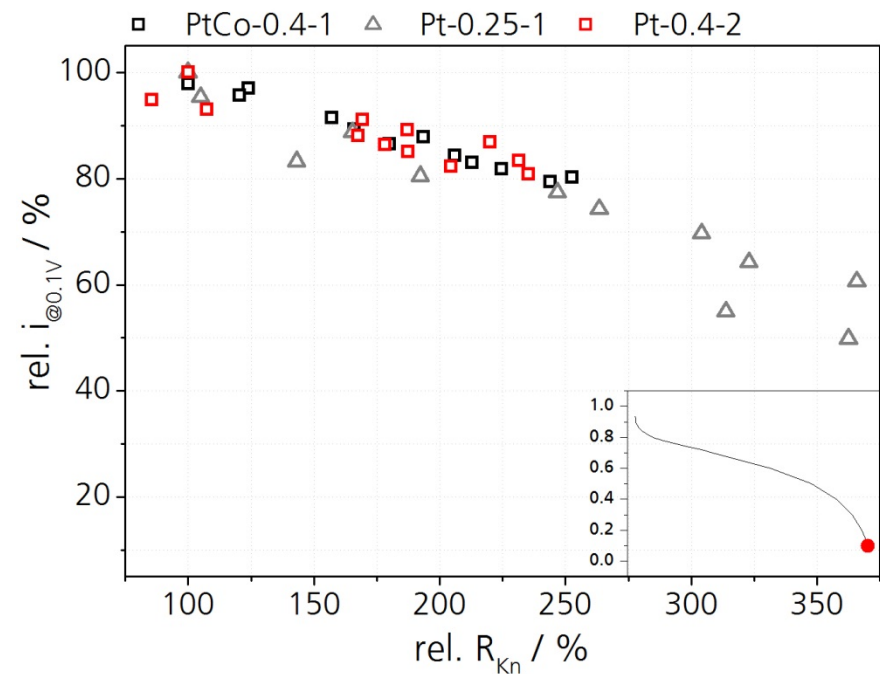


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

DoE Katalysator-Protokoll

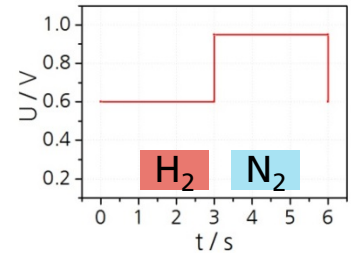


- Linearer Zusammenhang von R_{Kn} und dem relativen Stromverlauf bei 0,1 V
- kein Unterschied im Elektrodenmaterial oder der Pt-Ladung sichtbar

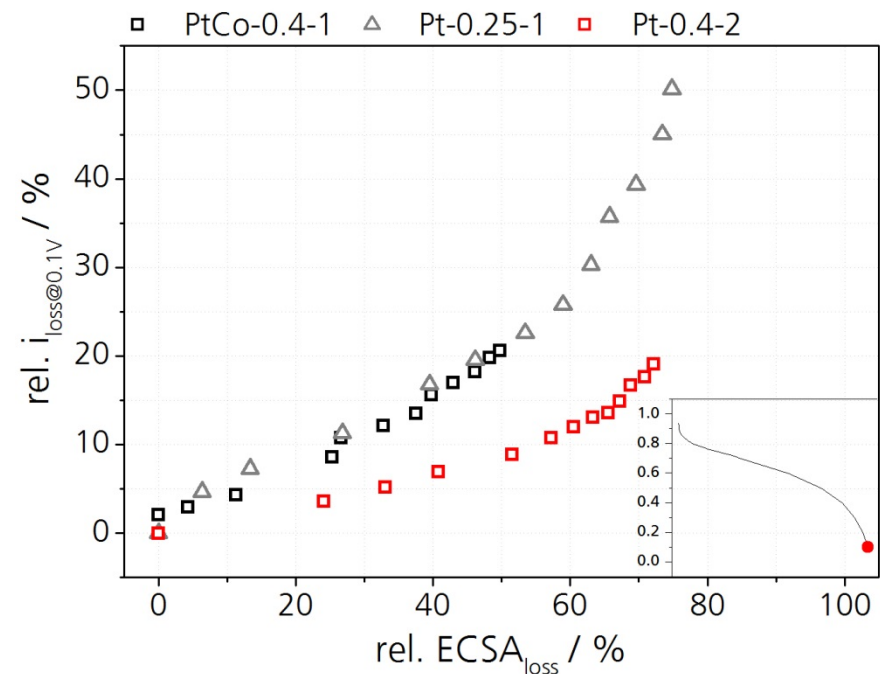


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

DoE Katalysator-Protokoll

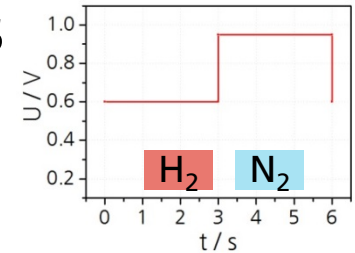


- Einfluss der Elektrodenstruktur, hinsichtlich unterschiedlicher Hersteller, sichtbar
- Möglicherweise auf Grund:
 - unterschiedlicher Ionomergehalt
 - unterschiedliche Herstellungsprozesse
 - unterschiedliche Katsupportmaterialien

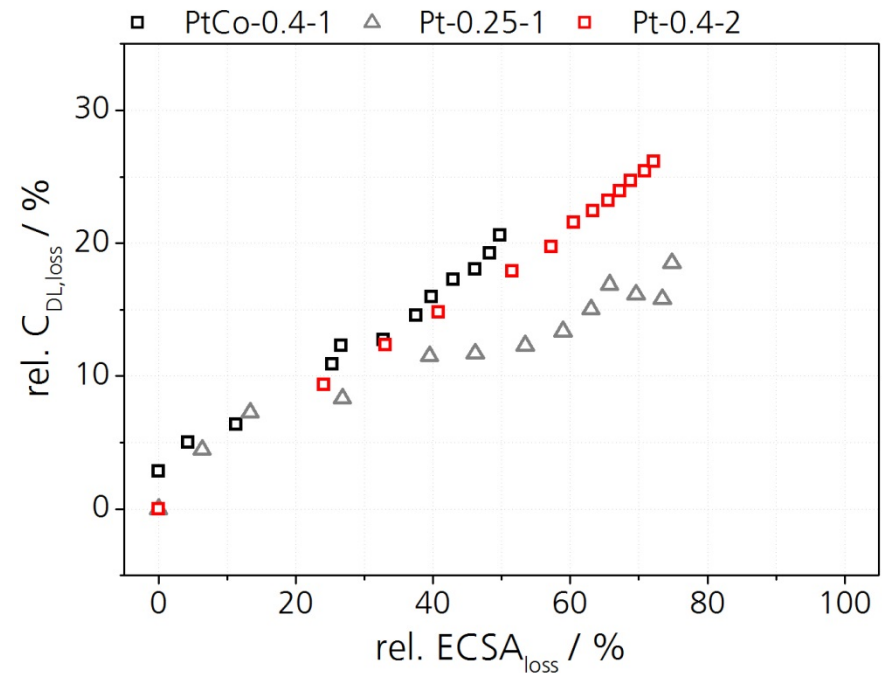


Degradation in Abh. des Elektrodenmaterials

DoE Katalysator-Protokoll



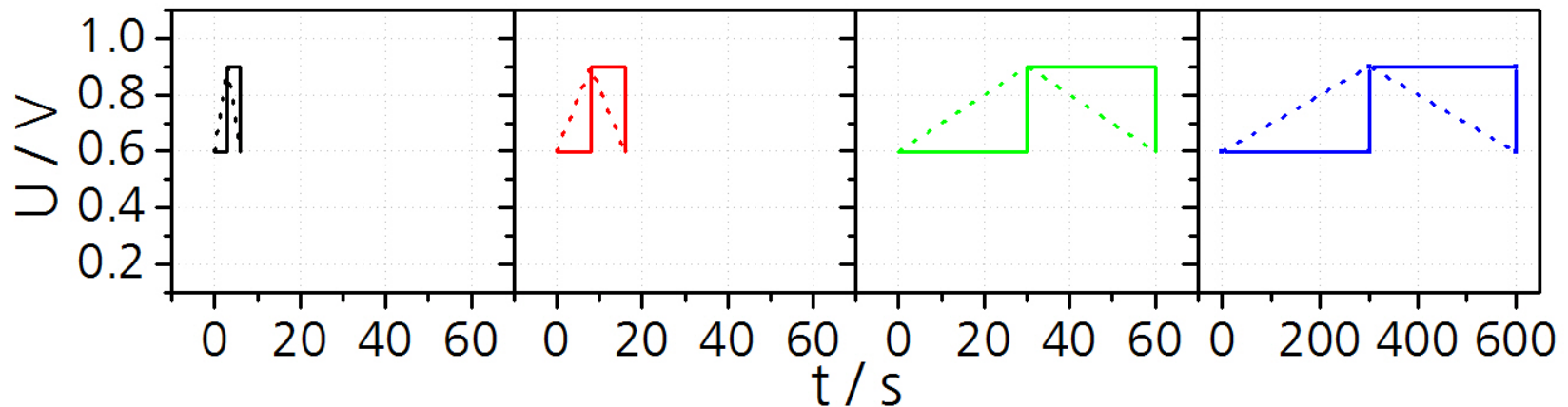
- Höherer Verlust an Doppelschichtkapazität aufgrund höherem Pt/C Verhältnis in Elektroden mit höherer Beladung



Einfluss des Lastprofils

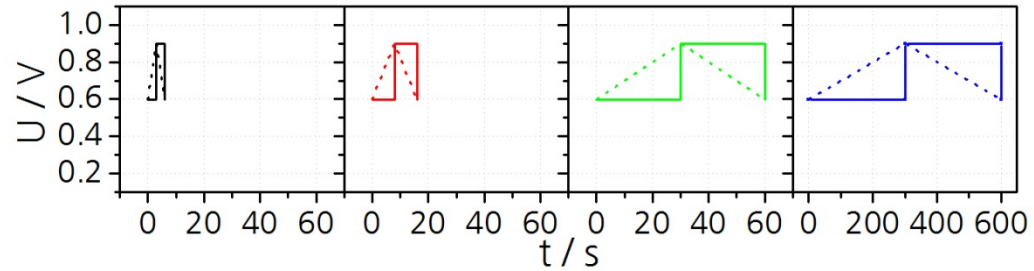
symmetrische Rechteck- (SW) und Dreieckprofile (TW)

- Lastzyklen zwischen 0,9 V (UPL) und 0,6 V (LPL)
- Symmetrische Zyklen mit variierenden Zeiten
 - 6 s, 16 s, 60 s, 600 s
- H₂ @ Anode, Luft @ Kathode
- 80 °C und 100 %RH
- CCM mit 0,25 mg_{Pt}cm⁻²

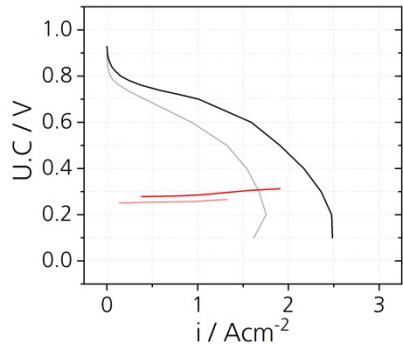


Einfluss des Lastprofils

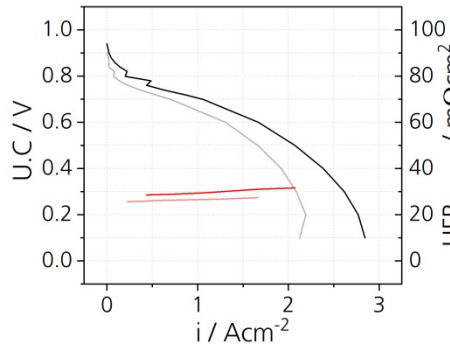
BoL und EoL UI – SW



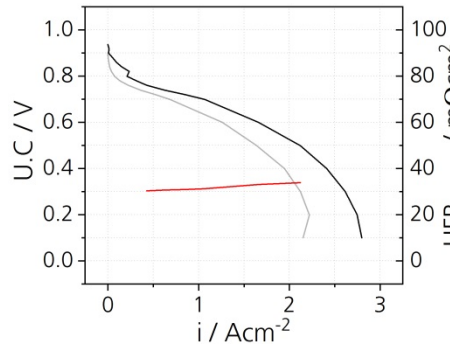
SW 6 s



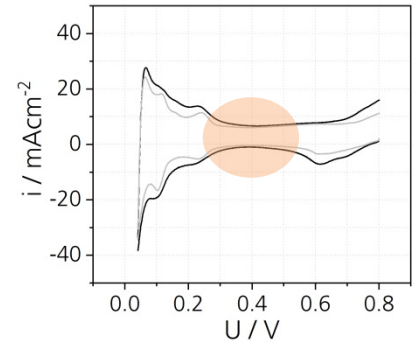
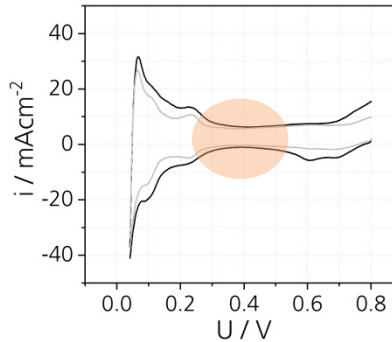
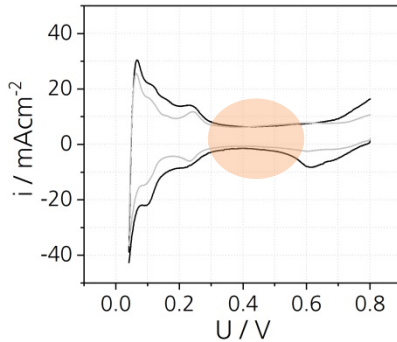
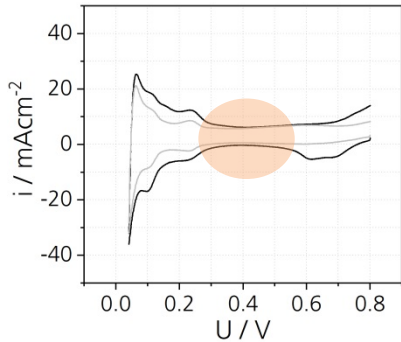
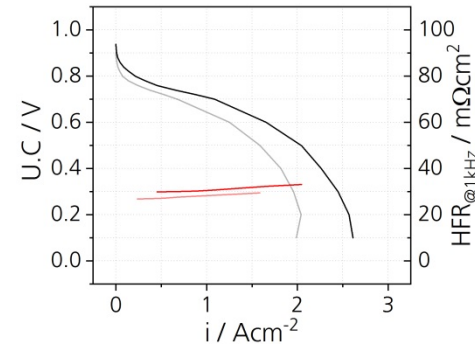
SW 16 s



SW 60 s

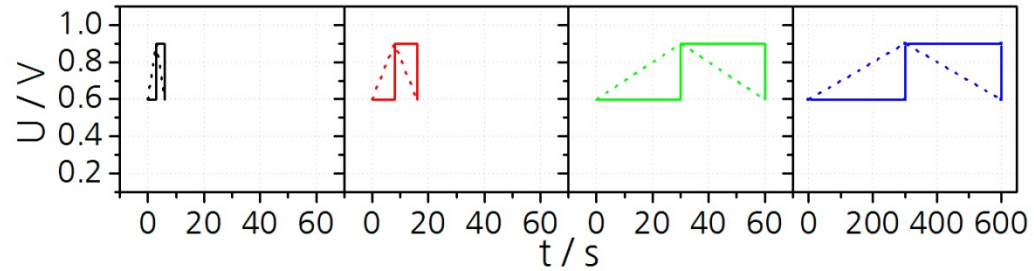


SW 600 s

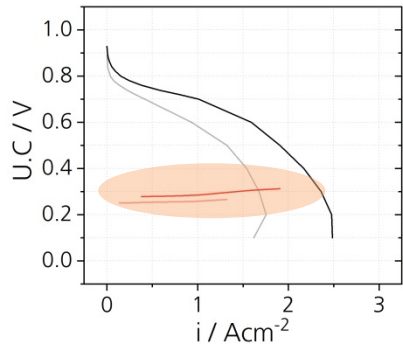


Einfluss des Lastprofils

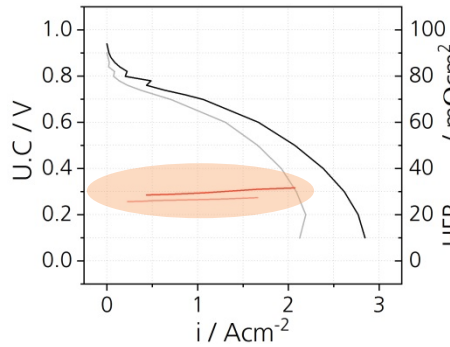
BoL und EoL UI – SW



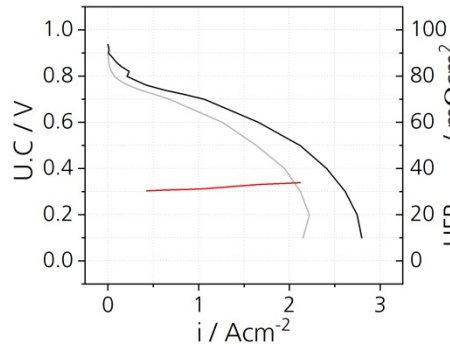
SW 6 s



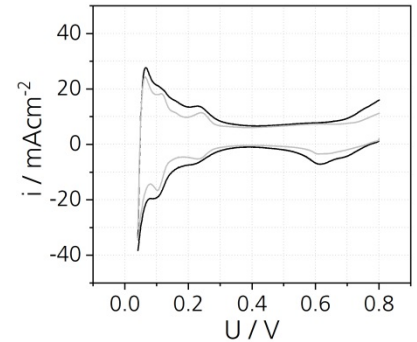
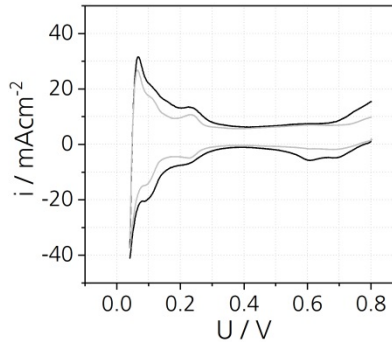
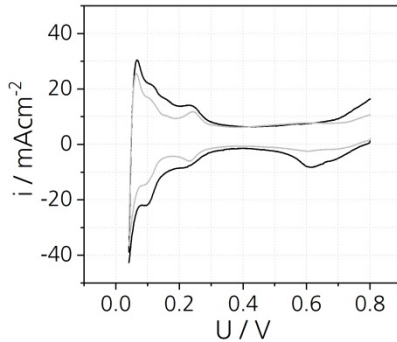
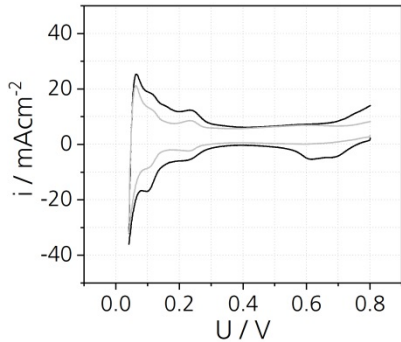
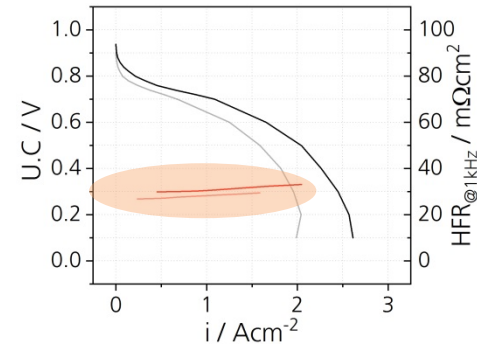
SW 16 s



SW 60 s

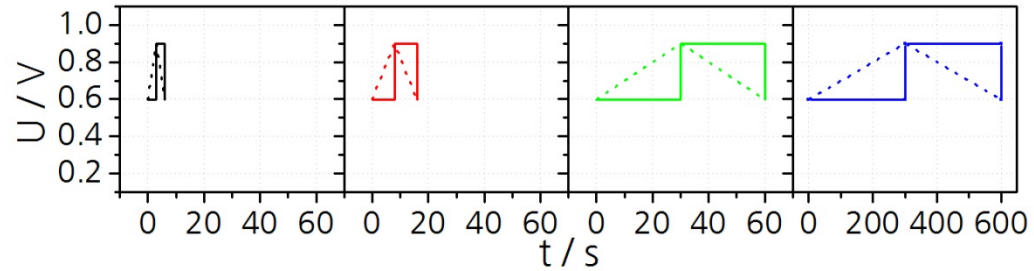


SW 600 s

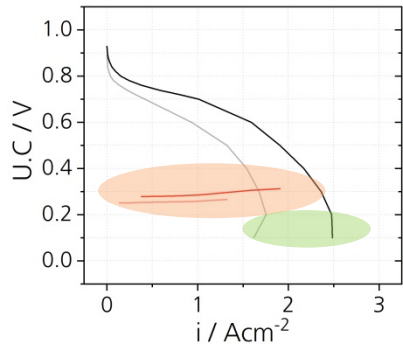


Einfluss des Lastprofils

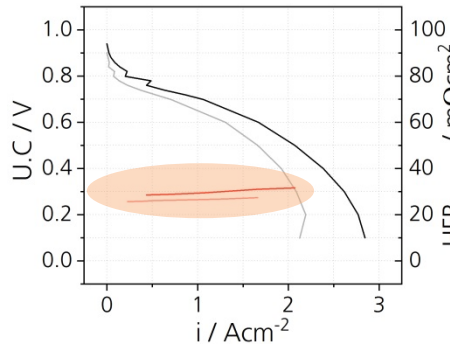
BoL und EoL UI – SW



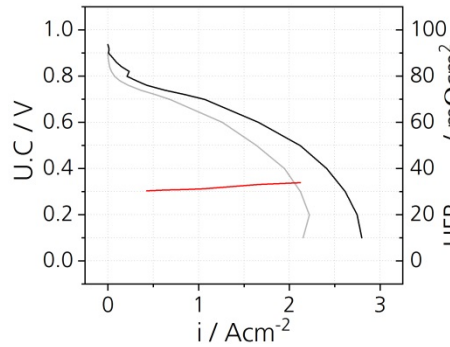
SW 6 s



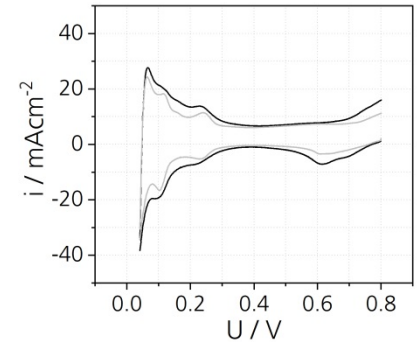
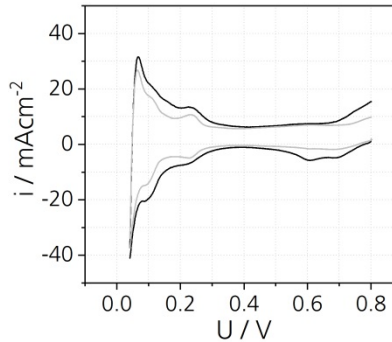
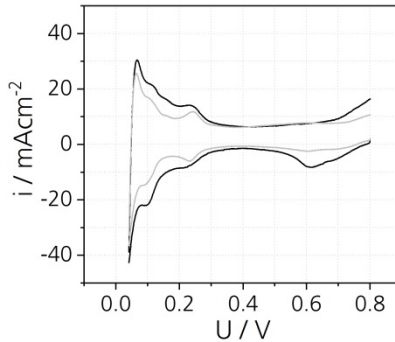
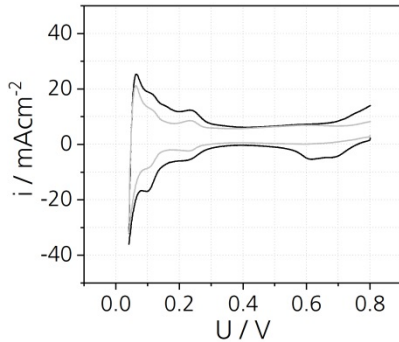
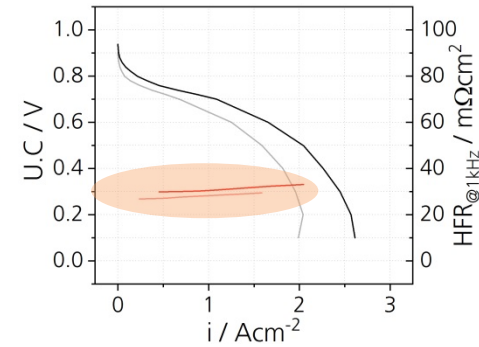
SW 16 s



SW 60 s

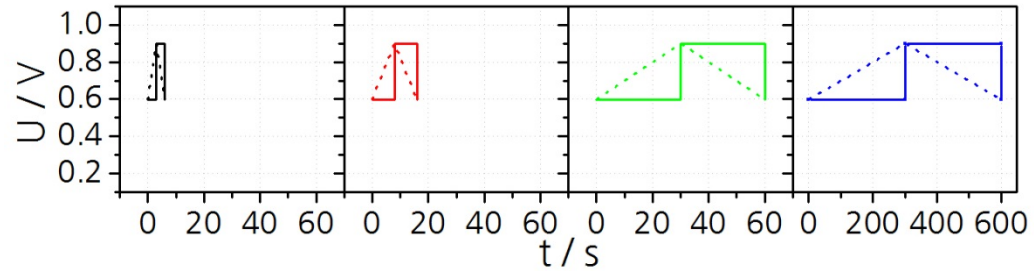


SW 600 s

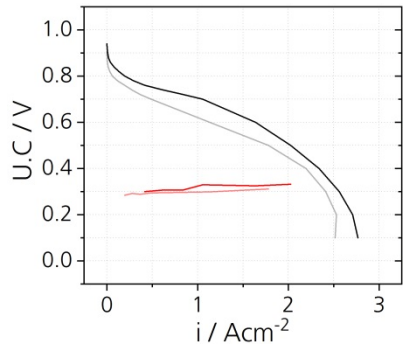


Einfluss des Lastprofils

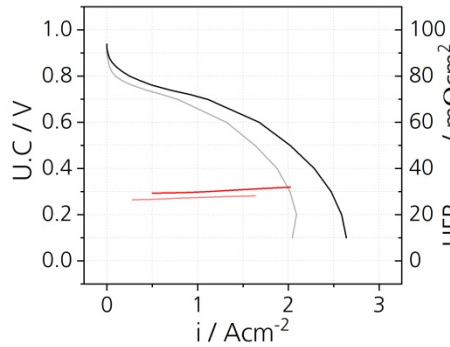
BoL und EoL UI – SW



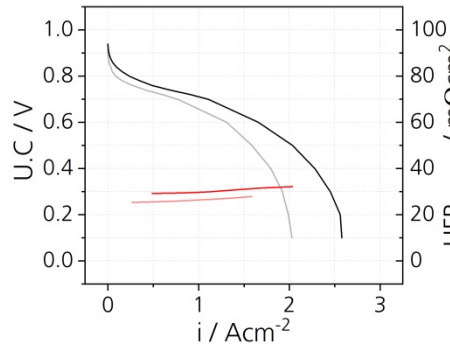
TW 6 s



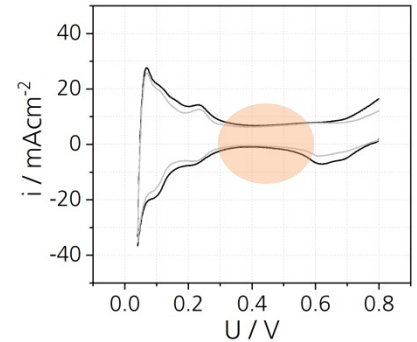
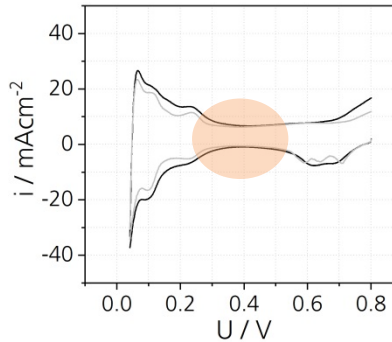
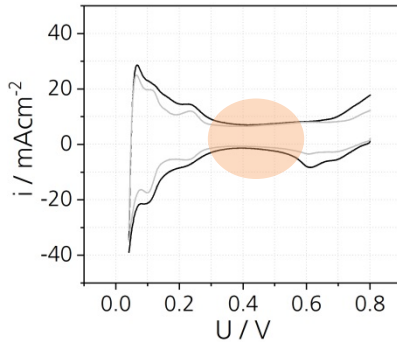
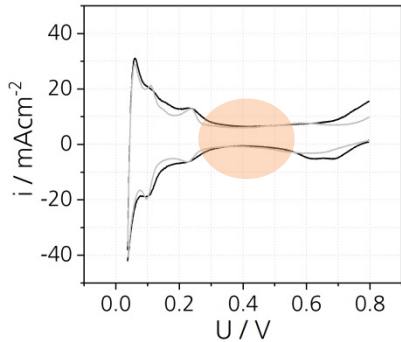
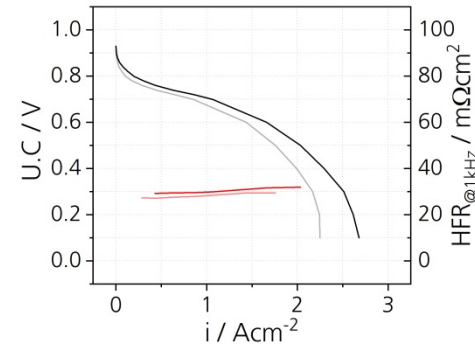
TW 16 s



TW 60 s

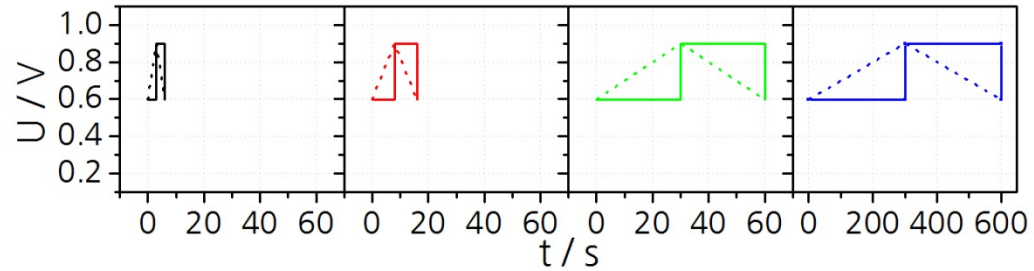


TW 600 s

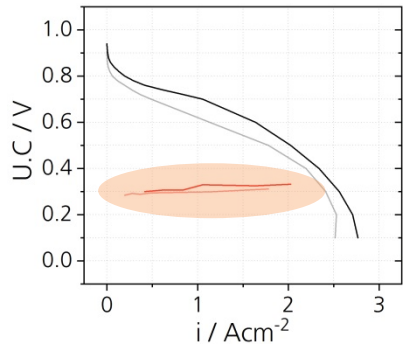


Einfluss des Lastprofils

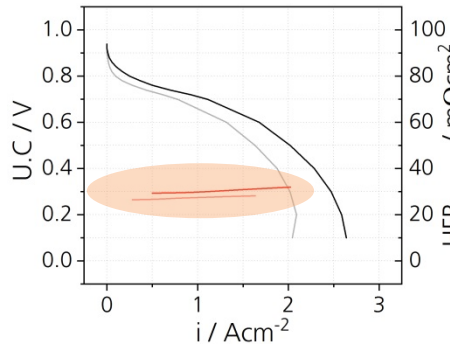
BoL und EoL UI – SW



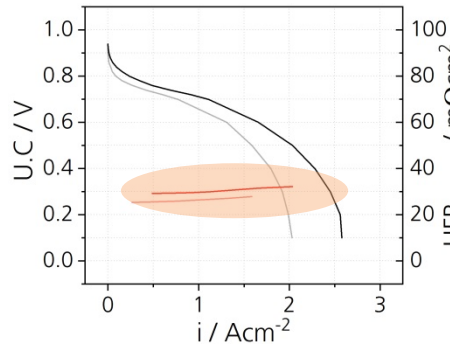
TW 6 s



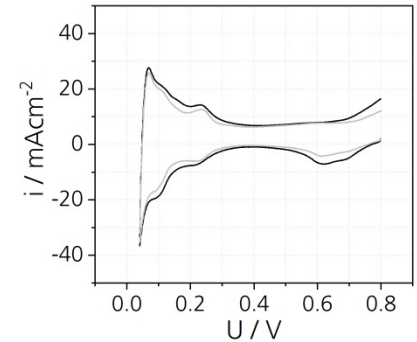
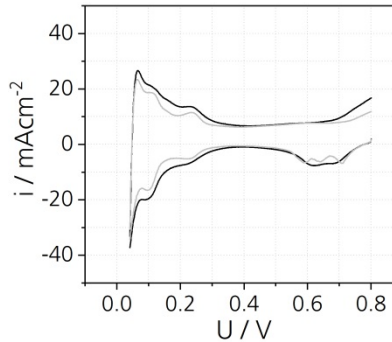
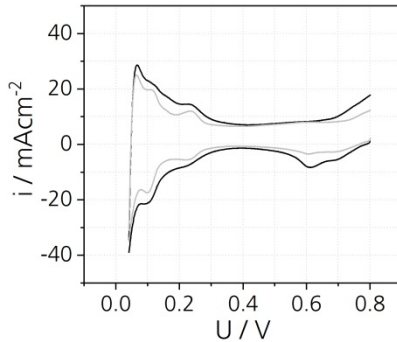
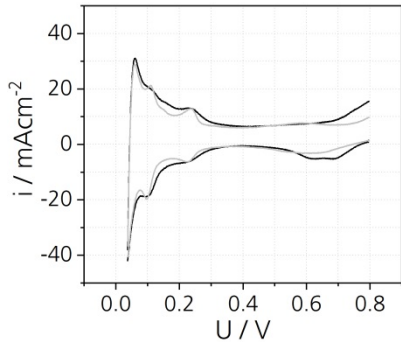
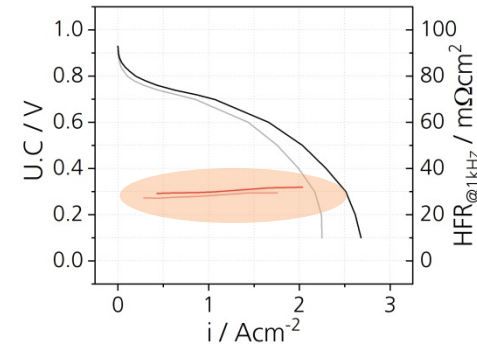
TW 16 s



TW 60 s

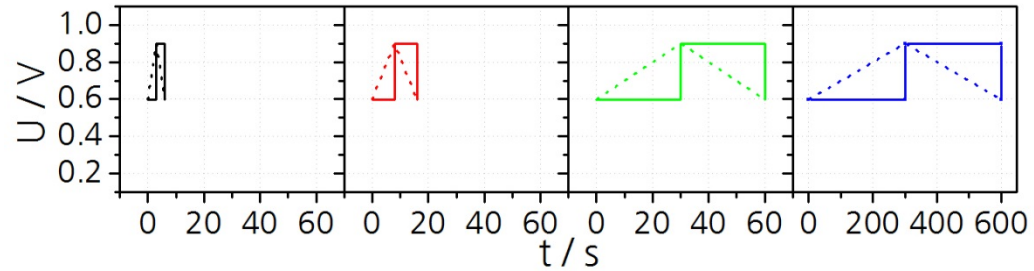


TW 600 s

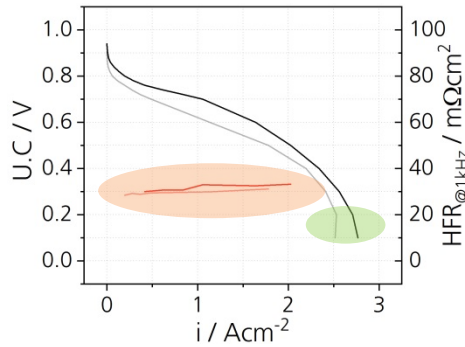


Einfluss des Lastprofils

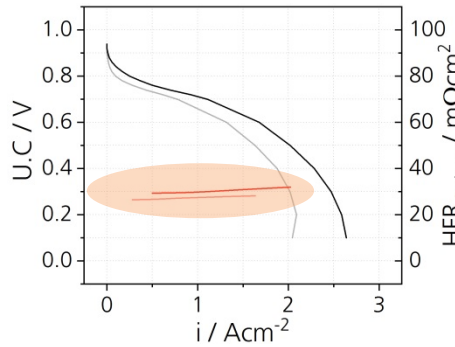
BoL und EoL UI – SW



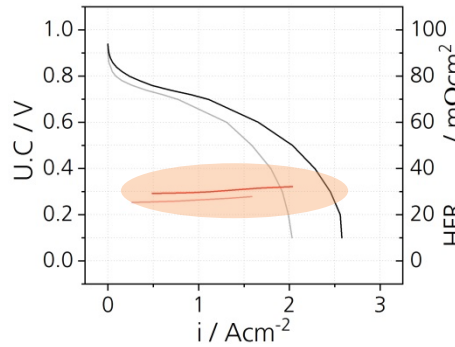
TW 6 s



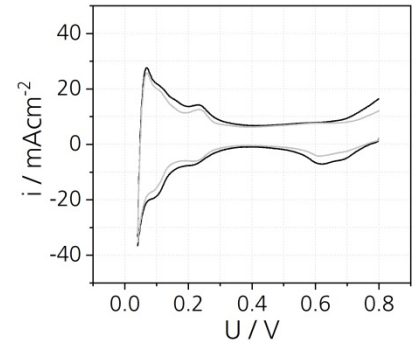
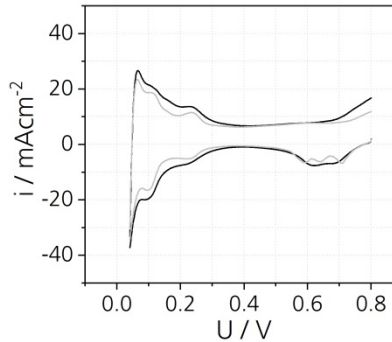
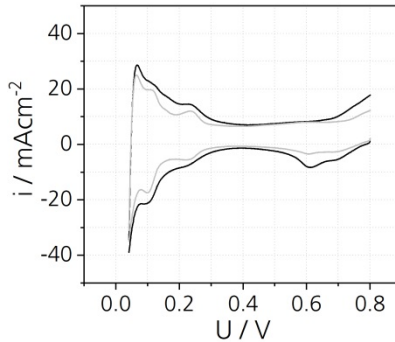
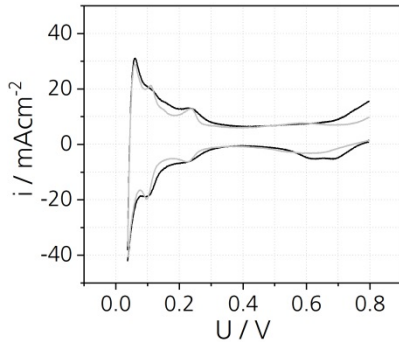
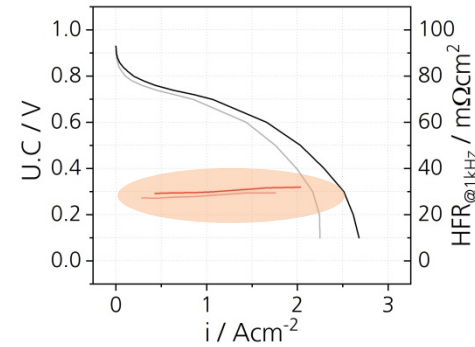
TW 16 s



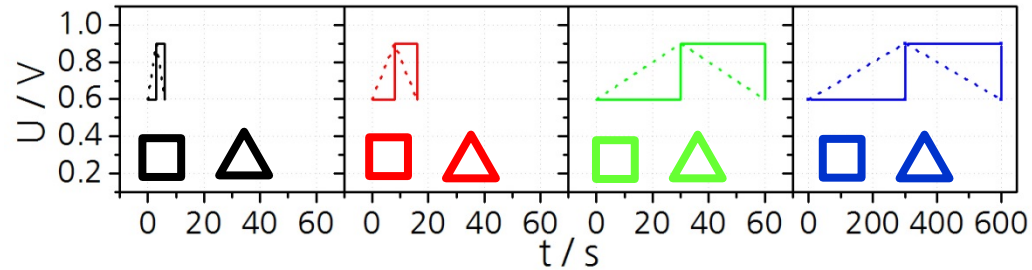
TW 60 s



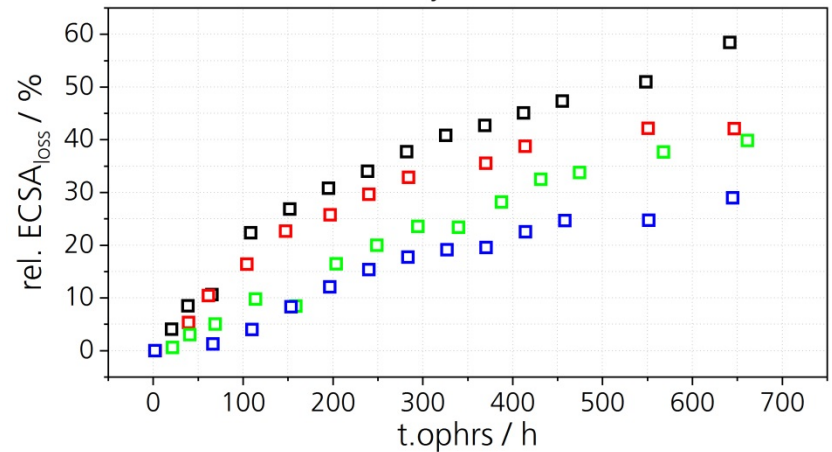
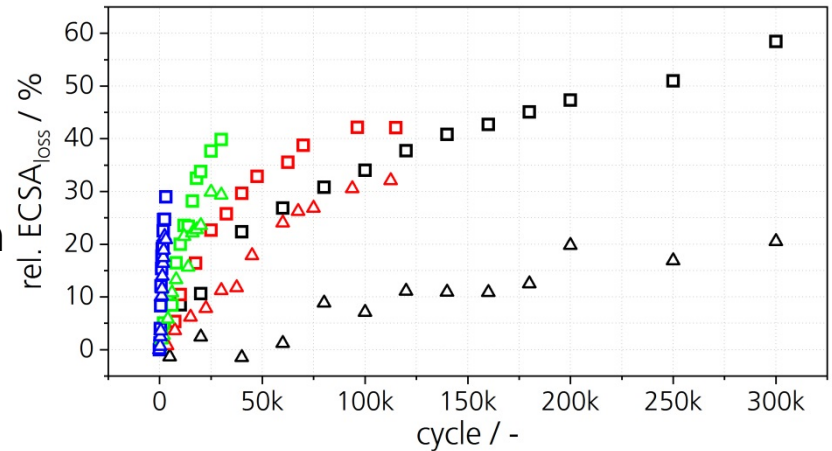
TW 600 s



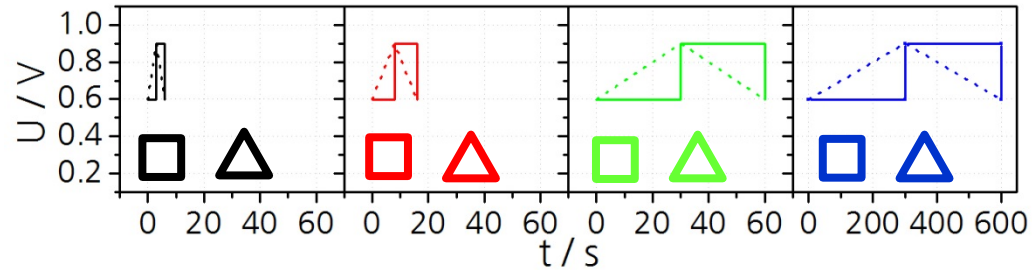
Einfluss des Lastprofils



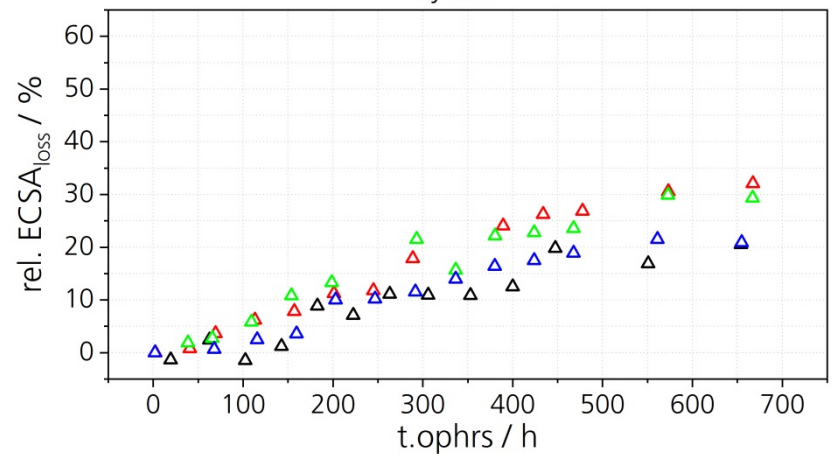
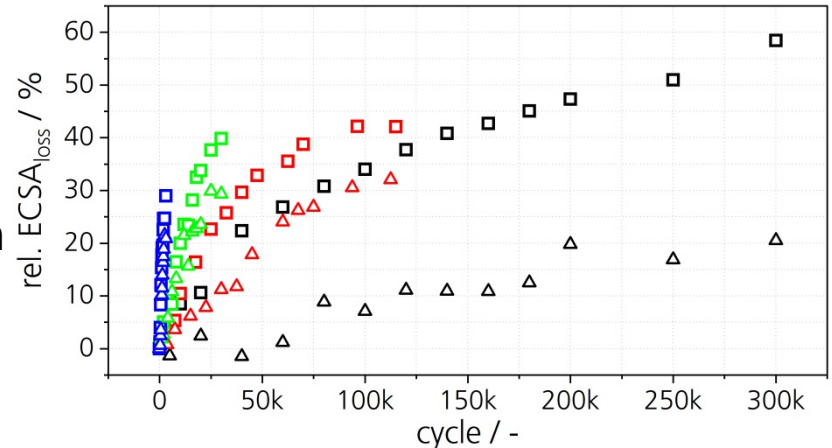
- Sehr schnelle Degradation pro Zyklus bei SW 600 s aber geringste Degradation pro Betriebsstunde
- Tendenz über Zyklen bei TW ähnlich



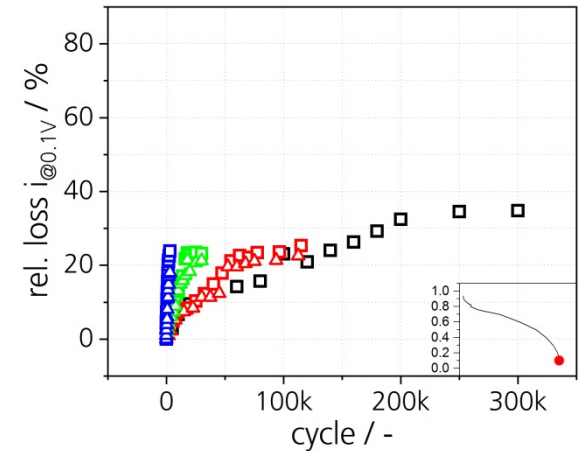
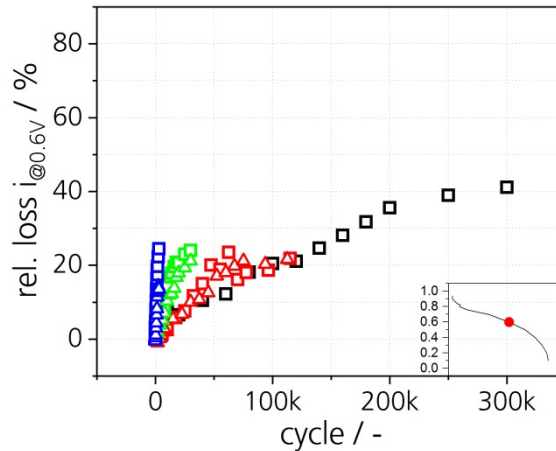
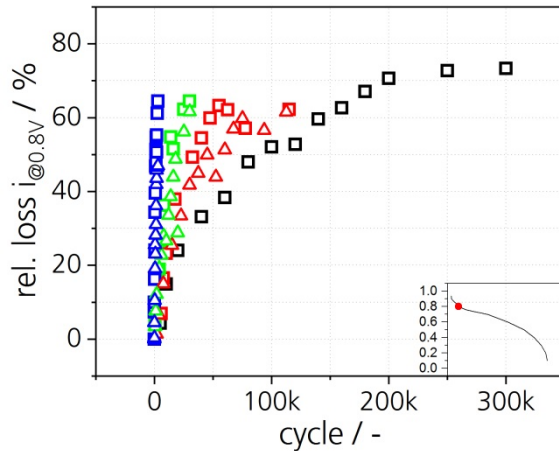
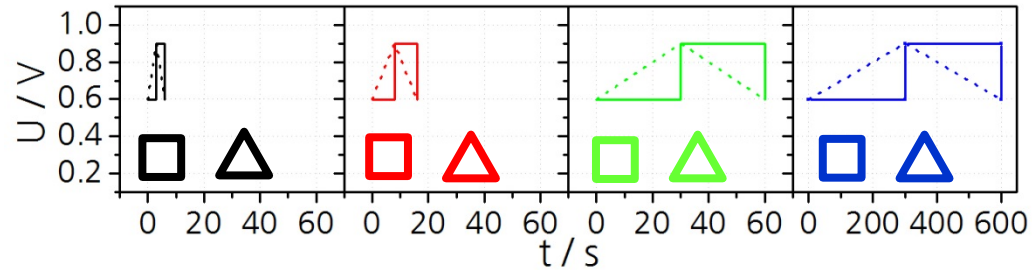
Einfluss des Lastprofils



- Sehr schnelle Degradation pro Zyklus bei SW 600 s aber geringste Degradation pro Betriebsstunde
- Tendenz über Zyklen bei TW ähnlich
- ECSA Verlust über die Betriebsstunden bei TW aber ohne großen Unterschied
- Probleme bei TW 6 s nachträglich in der Lastregelung festgestellt → keine Betrachtung in den folgenden Graphen

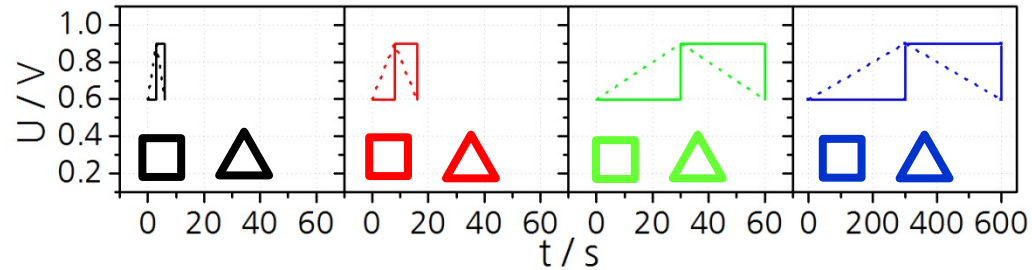


Einfluss des Lastprofils

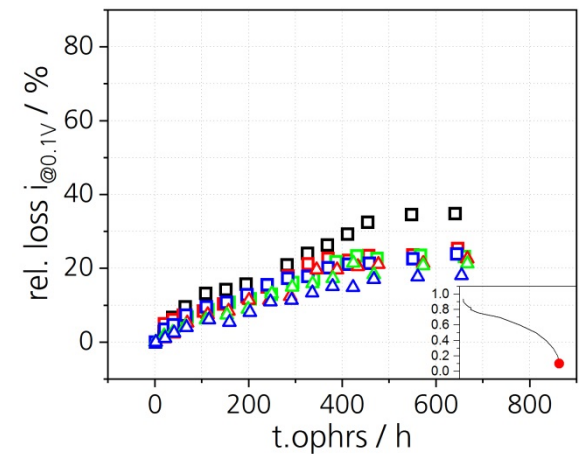
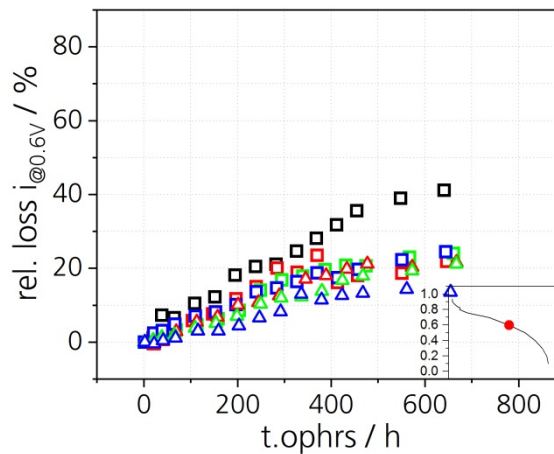
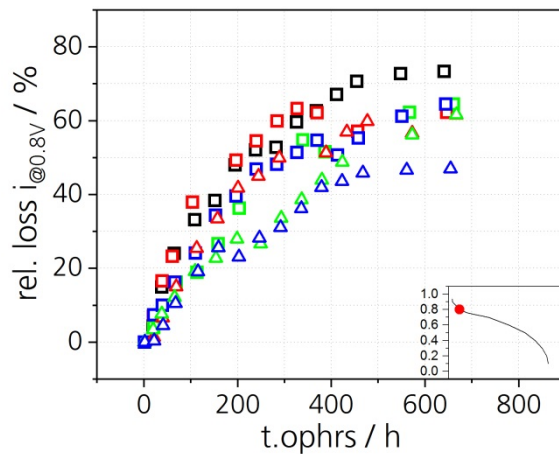


- relativ höchster Verlust im Aktivierungsbereich
- kein nennenswerter Unterschied zwischen Dreieck und Rechteck pro Zyklus, über kompletten Kennlinienbereich, erkennbar
- mit steigender Zyklendauer schnellere Degradation pro Zyklus erkennbar

Einfluss des Lastprofils



- Kaum Unterschiede im mittleren und niedrigen Spannungsbereich
- Keine direkten Tendenz zwischen den einzelnen Profilen bei der Leistungsdegradation erkennbar



Einfluss des Lastprofils

Vergleich mit Literaturdaten Uchimura et al.[1]

- "In figure 6, we observe that for both square wave profile as well as triangular wave profiles, the loss in mass activity per cycle is only slightly lowered for 5s cycles compared to 10s cycles. In the case of the square wave profile, we infer that the degradation takes place predominantly in the up-sweep and down-sweep and is not significantly affected by the potential hold of 0.95 V in the cycle."

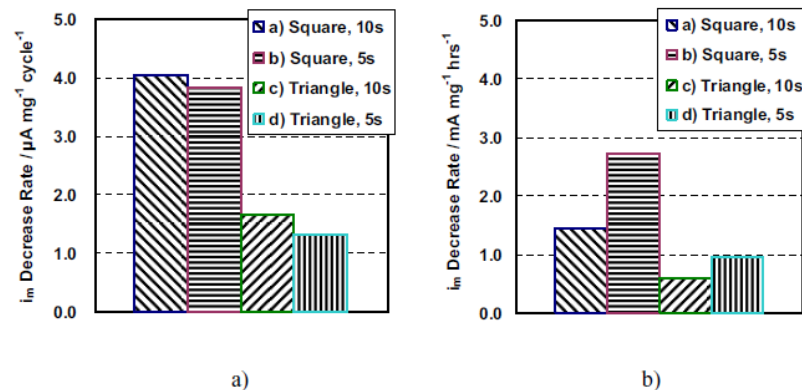


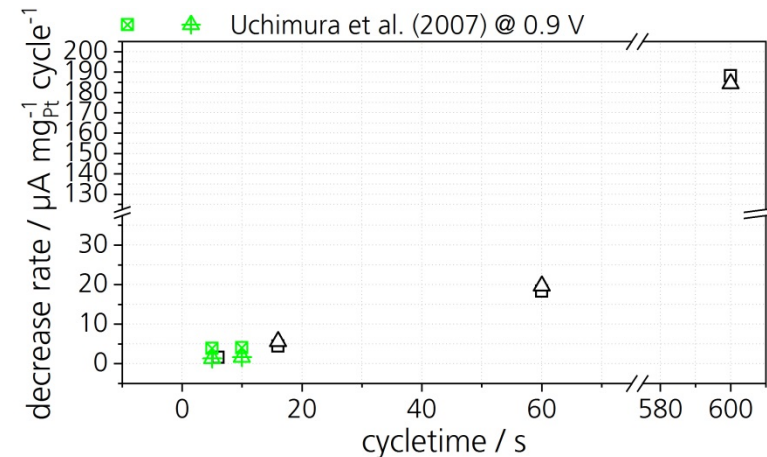
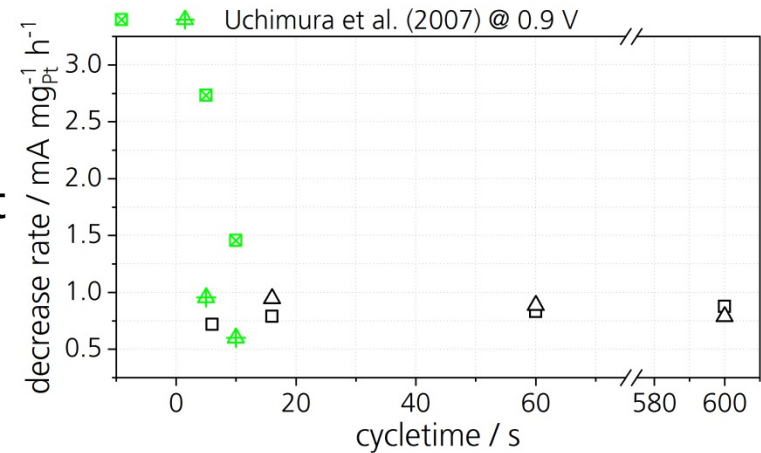
Figure 6. a) Plot of mass activity loss per cycle for symmetric cycle profiles for cycle periods of 10 s and 5 s. b) Plot of mass activity loss per hour for symmetric cycle profiles for cycle periods of 10 s and 5 s.

[1] ECS Transactions, 11 (1) 1215-1226 (2007)

Einfluss des Lastprofils

Vergleich mit Literaturdaten Uchimura et al.[1]

- Testlauf zeigt keinen Unterschied bei Normierung pro Stunde
- Abfallrate pro Zyklus steigt stark an mit zunehmender Zyklenlänge.



Einfluss des Lastprofils

Vergleich mit Literaturdaten Uchimura et al.[1]

- Neueste Messungen von A. Kneer, Daimler, zeigen gleiches Verhalten
- *Journal of The Electrochemical Society*, **165** (10) F805-F812 (2018)

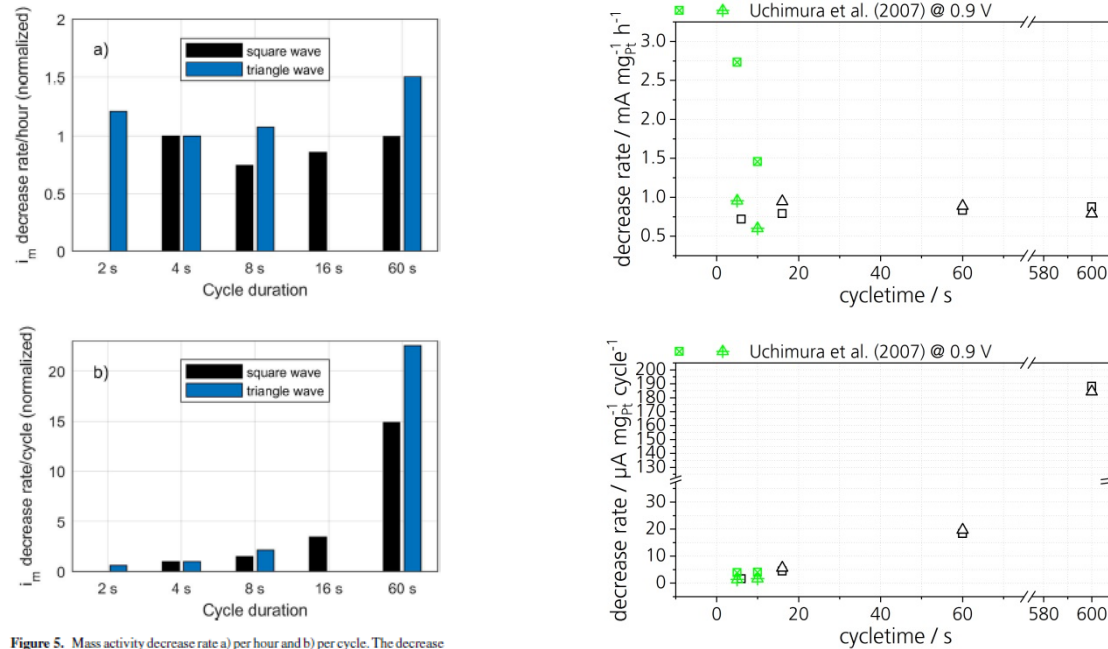


Figure 5. Mass activity decrease rate a) per hour and b) per cycle. The decrease rates were normalized to the values at a cycle length of 4 s.

Journal of The Electrochemical Society, 165 (10) F805-F812 (2018)

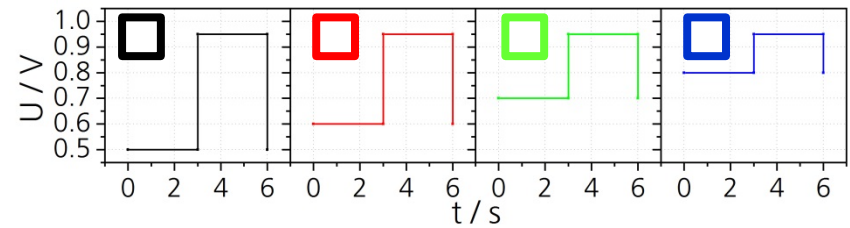
Einfluss des Lastprofils

Zusammenfassung

- Dreieckige Lastprofile zeigen im wesentlichen geringeren ECSA Verlust als rechteckige Lastprofile
- Leistungsverlust über kompletten Arbeitsbereich der Brennstoffzelle zeigt hingegen kaum einen Unterschied zwischen dreieckigen oder rechteckigen Zyklen
- Lastwechsel und Haltezeit haben einen Einfluss auf die Degradation

Einfluss LPL

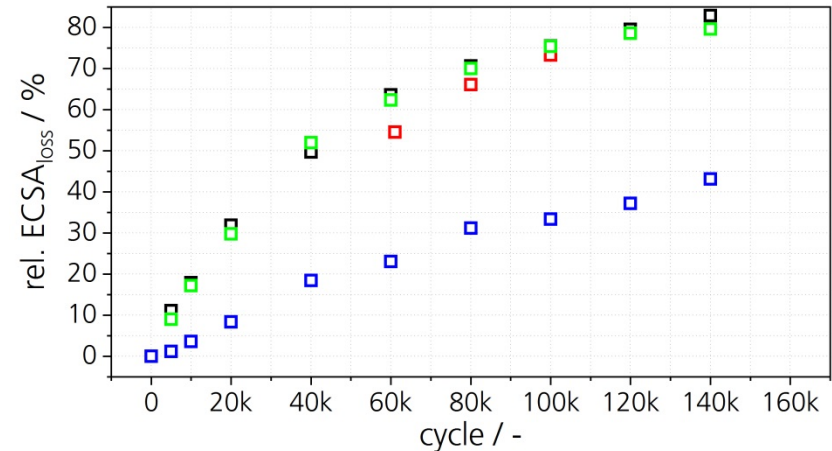
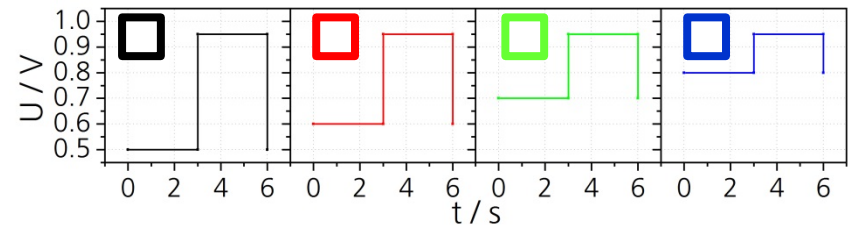
Versuchsbedingungen



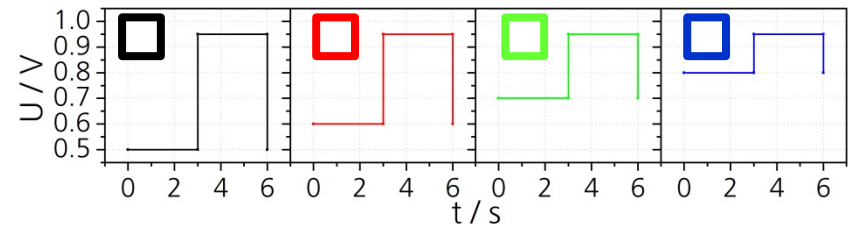
- Variation des unteren Potentials (LPL) bei konstantem oberem Potential (UPL)
 - 0,5 V; 0,6 V; 0,7 V; 0,8 V
- Konstante Zyklendauer 6 s
- H₂ @ Anode, Stickstoff @ Kathode
- 80 °C und 100 %RH
- CCM mit 0,25 mg_{Pt}cm⁻²
- Untersuchung Pt Auflösung und Wiedieranlagerung zur Validierung des Degradationsmodells

Einfluss LPL ECSA

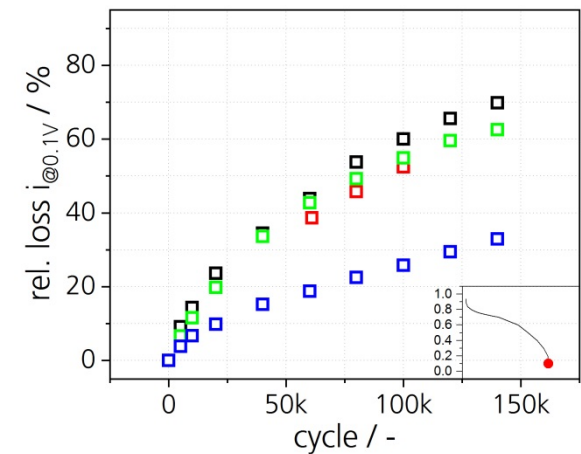
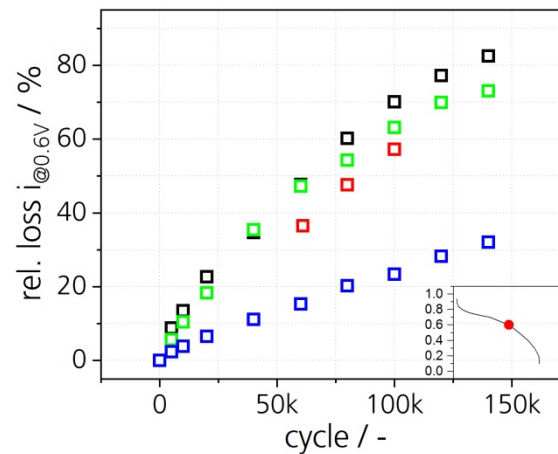
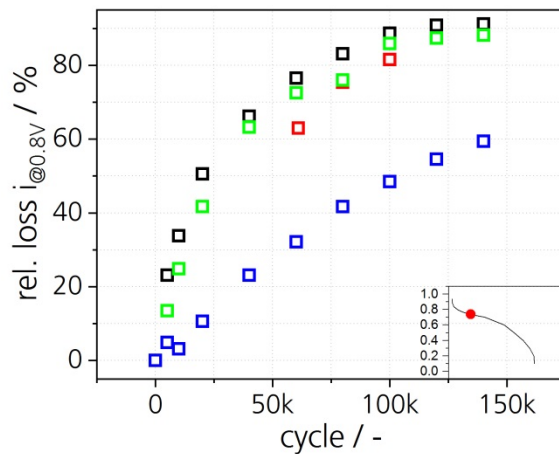
- Deutlich geringerer Verlust an ECSA für LPL 800 mV
- Kein Unterschied zwischen 500 mV, 600 mV und 700 mV
- Fehlende Daten bei 600 mV aufgrund fehlerhaftem Skript über das Wochenende → erste Charakterisierung erst nach ca. 4 Tagen durchgehender Lastwechsel



Einfluss LPL Leistungsverlust

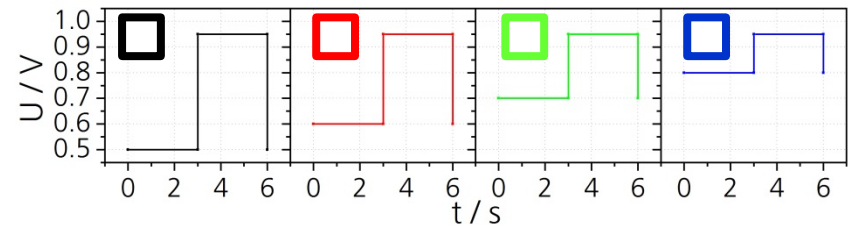


- Ähnliche Verläufe wie ECSA
- Geringste Verluste bei LPL 800 mV
- Keine Unterschiede bei restlichen LPLs erkennbar

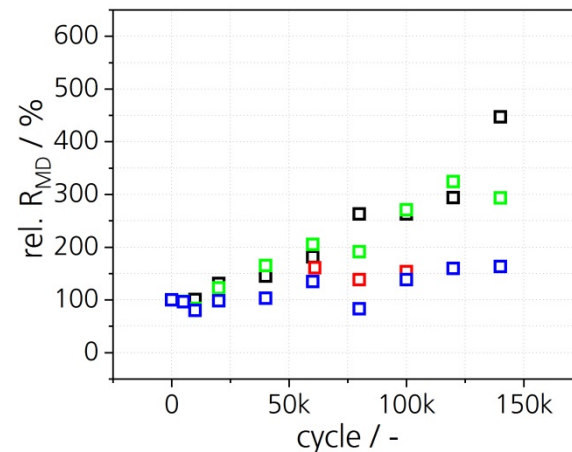
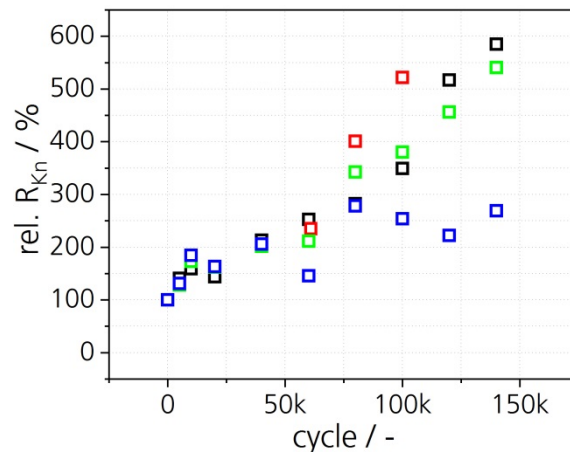


Einfluss LPL

Diffusionswiderstände

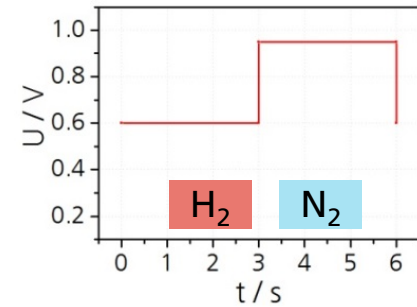


- Geringere Änderung in Knudsendiffusion bei LPL 800 mV
 - Geringere Pt-Auflösung und Wiederanlagerung
- Geringere LPL mit Auswirkung auf die molekulare Diffusion
 - keine Änderung erwartet → aktuell noch keiner Vermutung/Erklärung



Einfluss der Temperatur und der relativen Feuchte auf die Katalysatoralterung

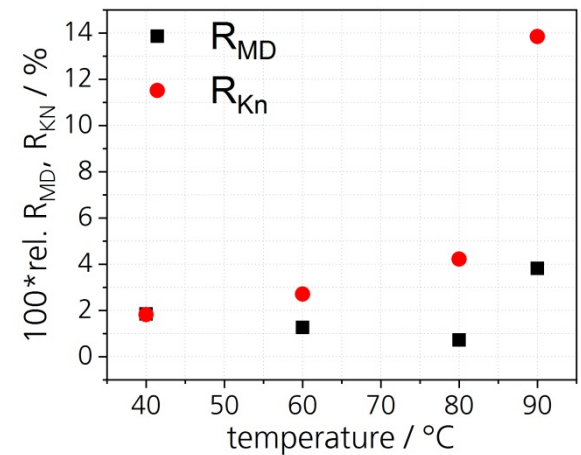
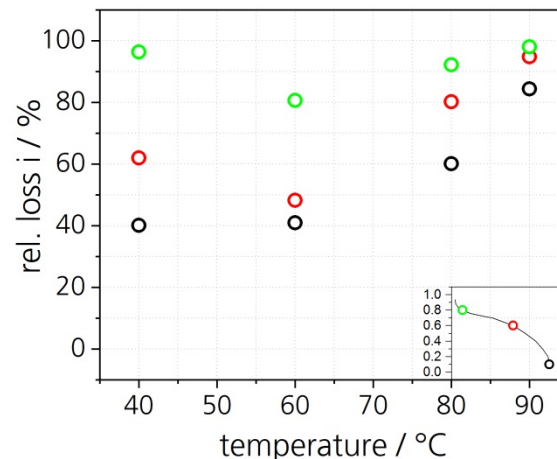
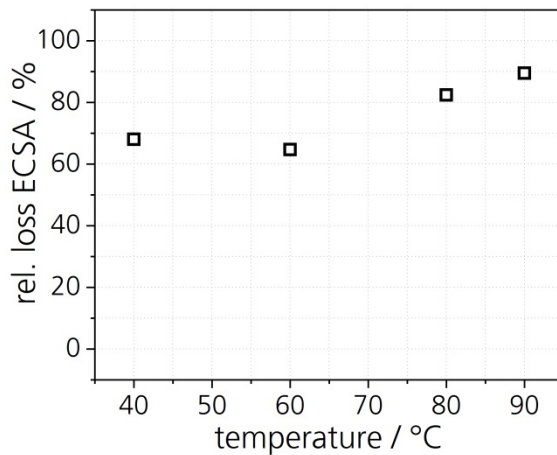
Versuchsbedingungen



- DoE Katalysator Protokoll bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten
 - 40; 60; 80; 90 °C bei 100 %RH
 - 30; 60; 100 %RH bei 80 °C
- Konstante Zyklendauer 6 s und Lastwechsel zwischen 0,6 V und 0,95 V
- H_2 @ Anode, Stickstoff @ Kathode
- CCM mit $0,25 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$
- Untersuchung zur Validierung des Degradationsmodells

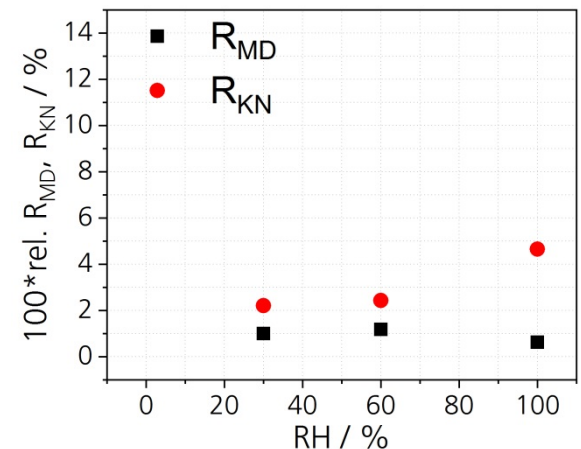
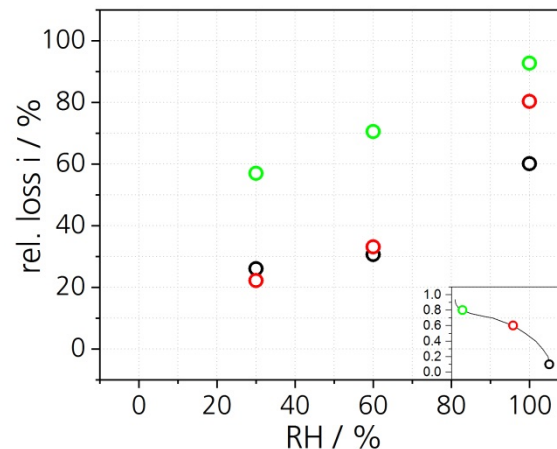
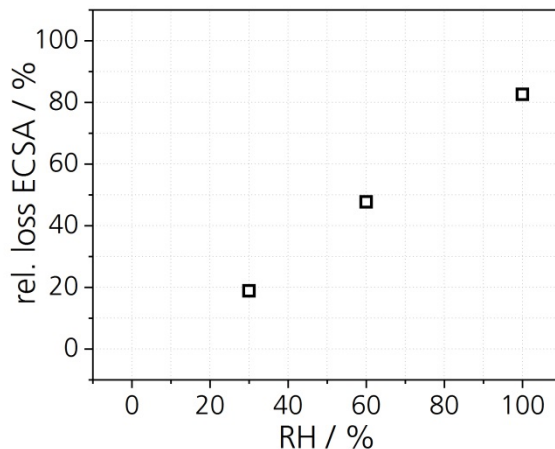
Einfluss der Temperatur auf die Katalysatoralterung

- Annähernd gleiche ECSA Verluste bei 40 °C und 60 °C
- Starker Anstieg in Knudsendiffusion von 60 °C auf 90 °C führt zu hohen Massentransportverlusten
- Anstieg der molekularen Diffusion bei 90 ° evtl. auf GDL/MPL Alterung oder sehr starke Elektrodenalterung zurückzuführen



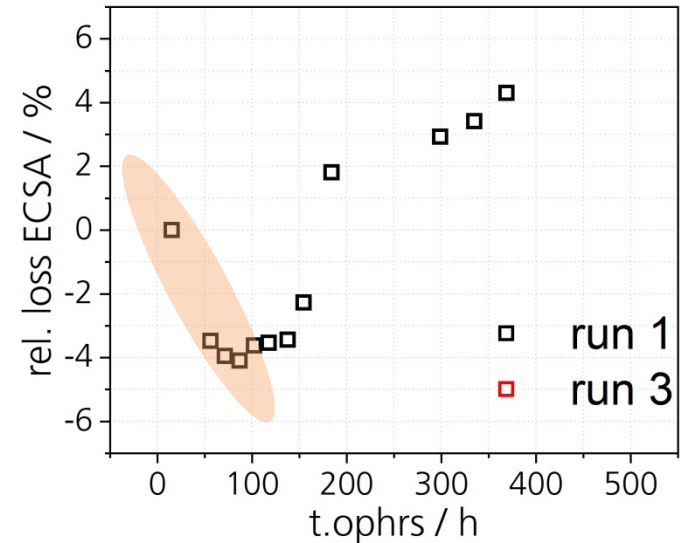
Einfluss der rel. Feuchte auf die Katalysatoralterung

- Linearer Zusammenhang der relativen Feuchte auf die ECSA Verluste
- Relative Feuchte zeigt geringere Änderung der Knudsen Diffusion im Vergleich zur Temperatur
- Kein Einfluss der Feuchte auf die Molekulare Diffusion



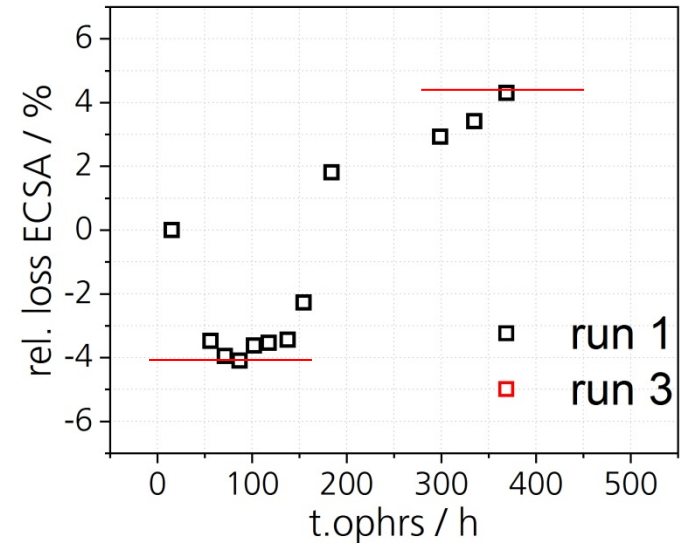
Charakterisierungsintervalle können Einfluss auf die Alterung haben

- Konditionierung im ersten Durchlauf noch nicht abgeschlossen



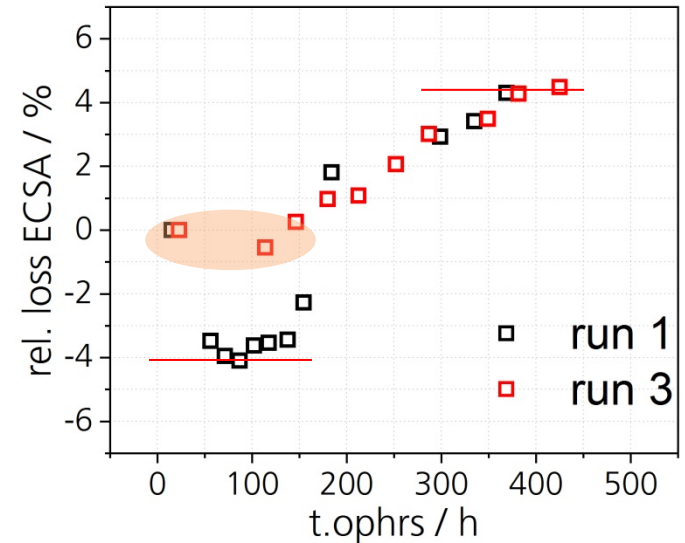
Charakterisierungsintervalle können Einfluss auf die Alterung haben

- Konditionierung im ersten Durchlauf noch nicht abgeschlossen
- Gesamt ECSA Verlust bei ca. 10 %



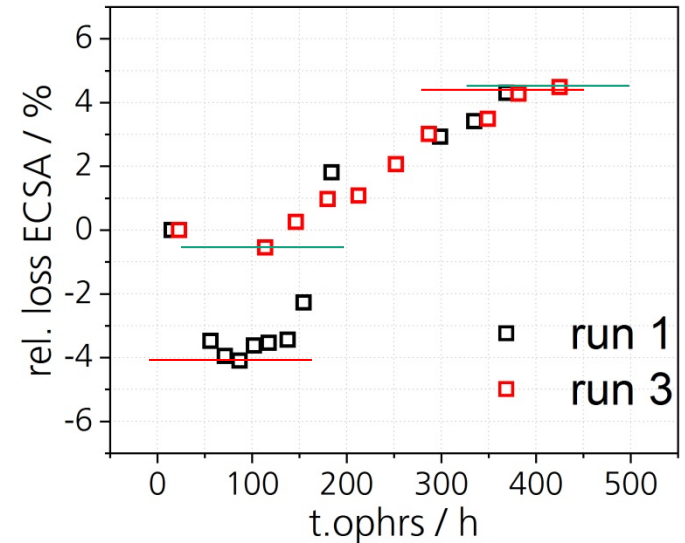
Charakterisierungsintervalle können Einfluss auf die Alterung haben

- Konditionierung im ersten Durchlauf noch nicht abgeschlossen
- Gesamt ECSA Verlust bei ca. 10 %
- Leistungsanstieg nach angepasster Einfahrprozedur nicht mehr vorhanden

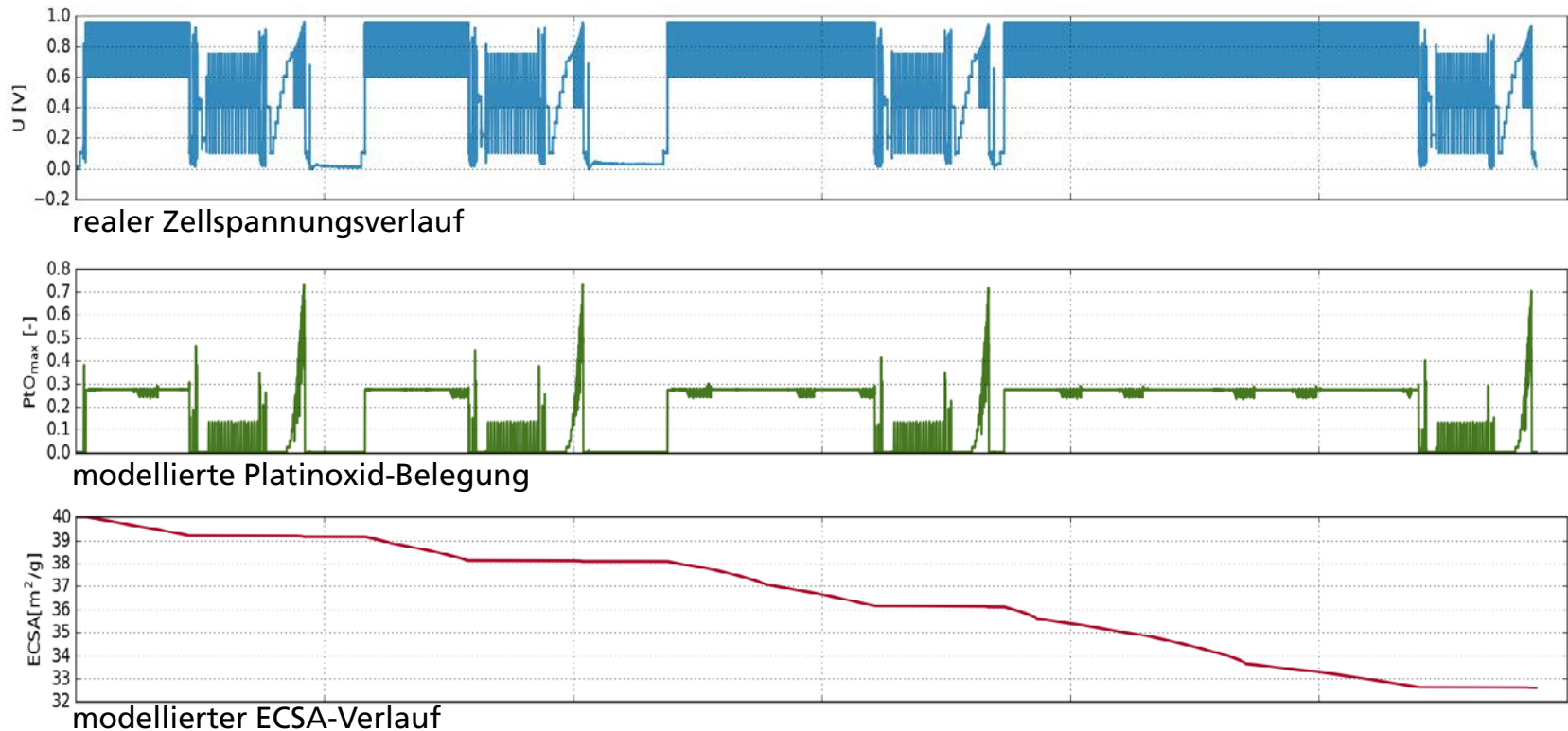


Charakterisierungsintervalle können Einfluss auf die Alterung haben

- Konditionierung im ersten Durchlauf noch nicht abgeschlossen
- Gesamt ECSA Verlust bei ca. 10 %
- Leistungsanstieg nach angepasster Einfahrprozedur nicht mehr vorhanden
- ECSA Verlust durch Charakterisierung auf ca. 5 % gesenkt

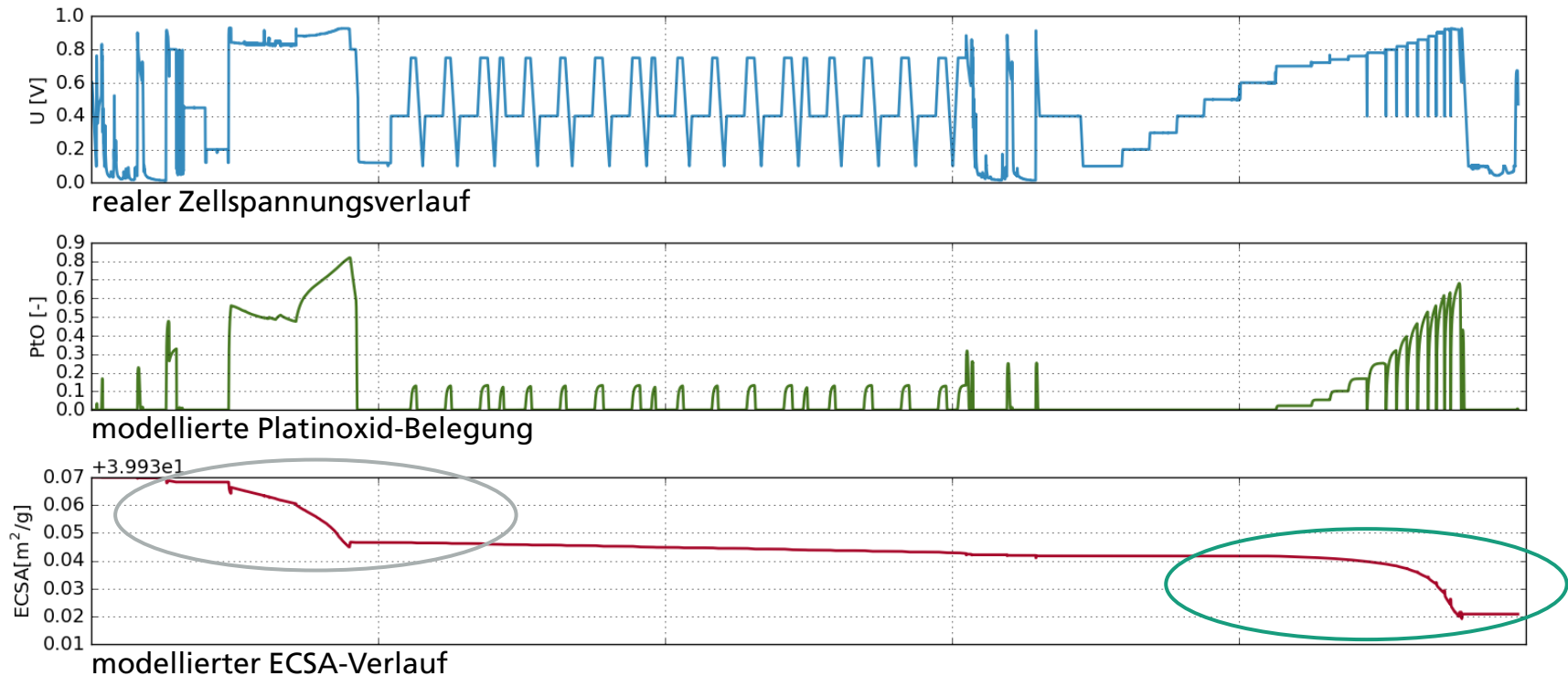


Degradationsmodell bestätigt geringen ECSA Verlust während der Charakterisierung



- Vernachlässigbare Degradation während Charakterisierung
- Deutliche stärkere ECSA-Verluste während Potentialzyklen

Degradationsmodell bestätigt geringen ECSA Verlust während der Charakterisierung



- Allgemein sehr niedrige Degradation während Charakterisierung
- Stärkster ECSA-Verlust in Bereich der Aktivierungskennlinie und Polarisationkennlinie

Zusammenfassung

- Charakterisierung wurde verbessert hinsichtlich Degradation
- Verschiedene Abh. für geringbeladene CCM wurden für die Validierung des Degradationsmodells bereitgestellt
 - T-, RH-Abhängigkeit Katalysatoralterung
 - Katsupportalterung
 - Einfluss Lastprofil in Form und Haltezeit
 - Einfluss des unteren Potentiallimits
- Definierte Katalysatoralterung an unterschiedlichen Materialien

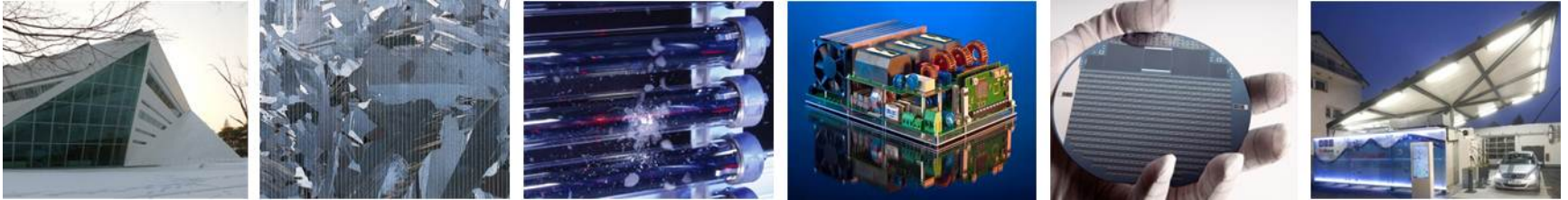
Danksagung

- Das Projekt SoHMuSDaSS wird gefördert vom BMWi aufgrund Beschluss des deutschen Bundestages
- Förderkennzeichen 03ET6057A



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

Christian Sadeler

www.ise.fraunhofer.de

christian.sadeler@ise.fraunhofer.de