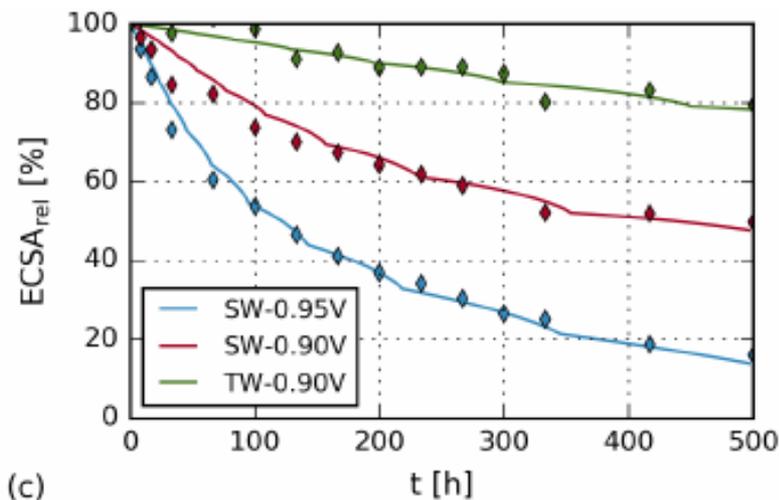


SIMULATION VON POTENTIAL-GETRIEBENEN DEGRADATIONSPROZESSEN



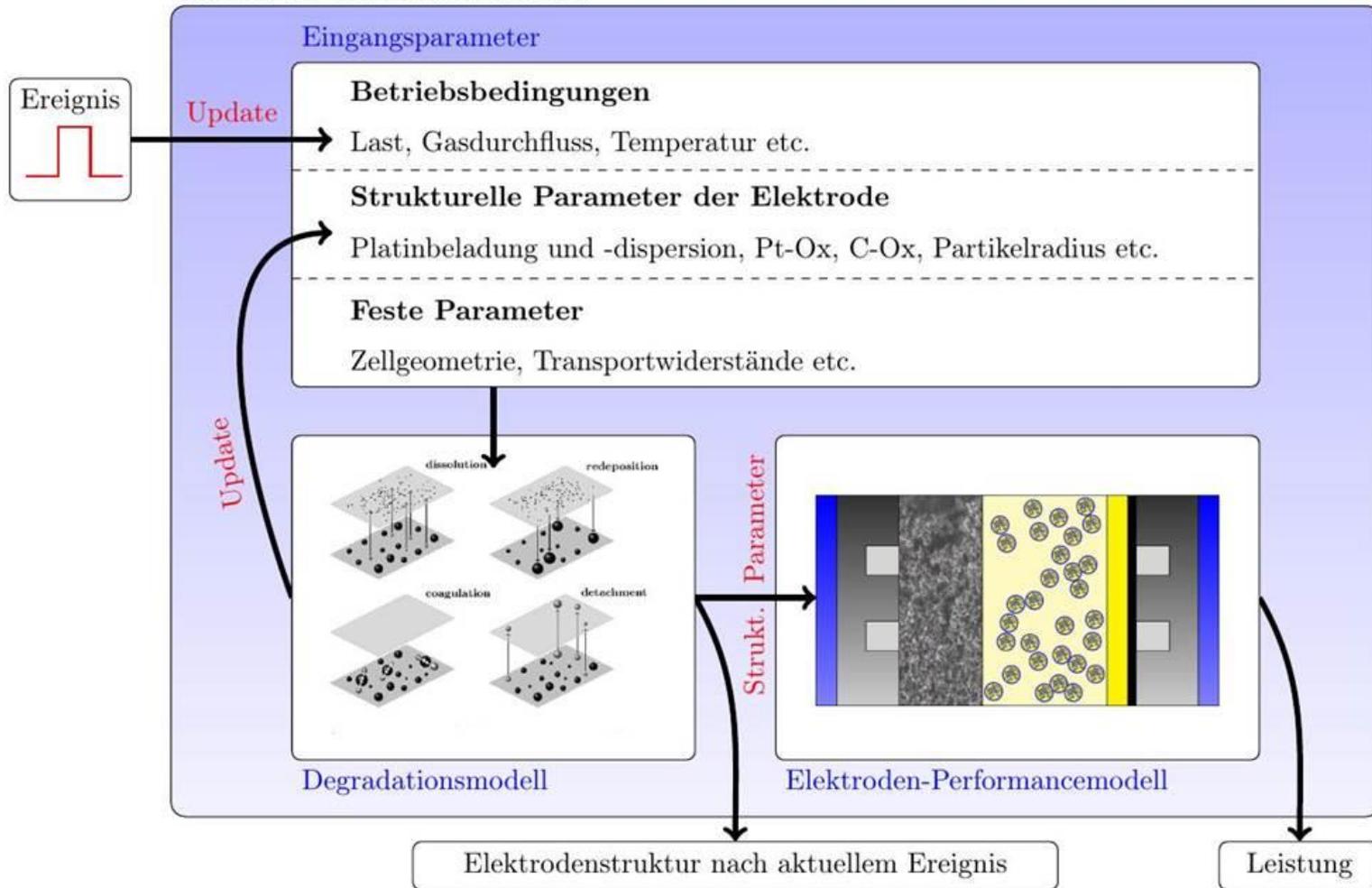
Anne-Christine Scherzer, Patrick Schneider, Christian Sadeler, Nada Zamel, Dietmar Gerteisen

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

Abschlussworkshop SoHMuSDaSS
Duisburg, 20./21.11.18

www.h2-ise.de

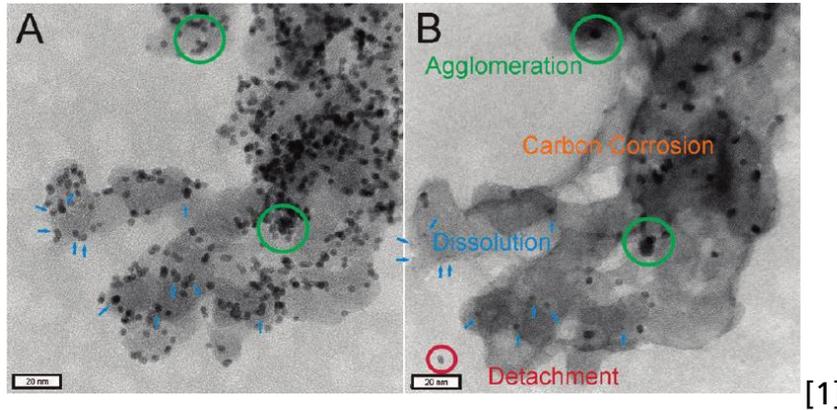
STATE-OF-HEALTH-MODELL



AGENDA

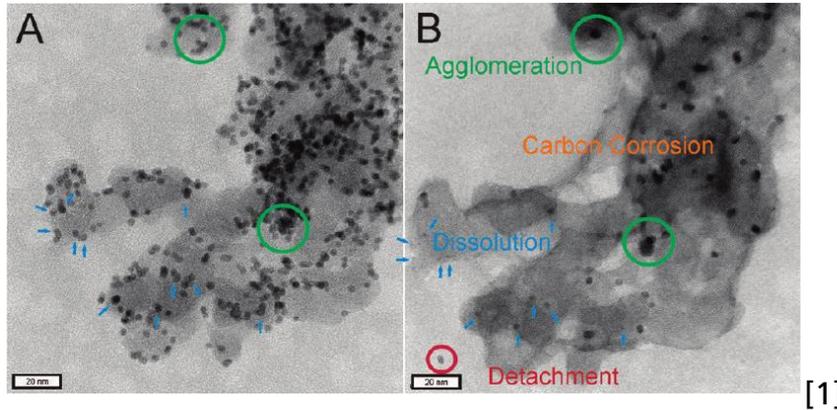
- Motivation
- Aufbau des Degradationsmodells
 - Im Modell berücksichtigte Degradationsprozesse
 - Mathematisches Vorgehen
- Simulationsergebnisse und Modellvalidierung
- Limitierungen des Modells und kommende Forschungsarbeiten

Warum brauchen wir ein Degradationsmodell?



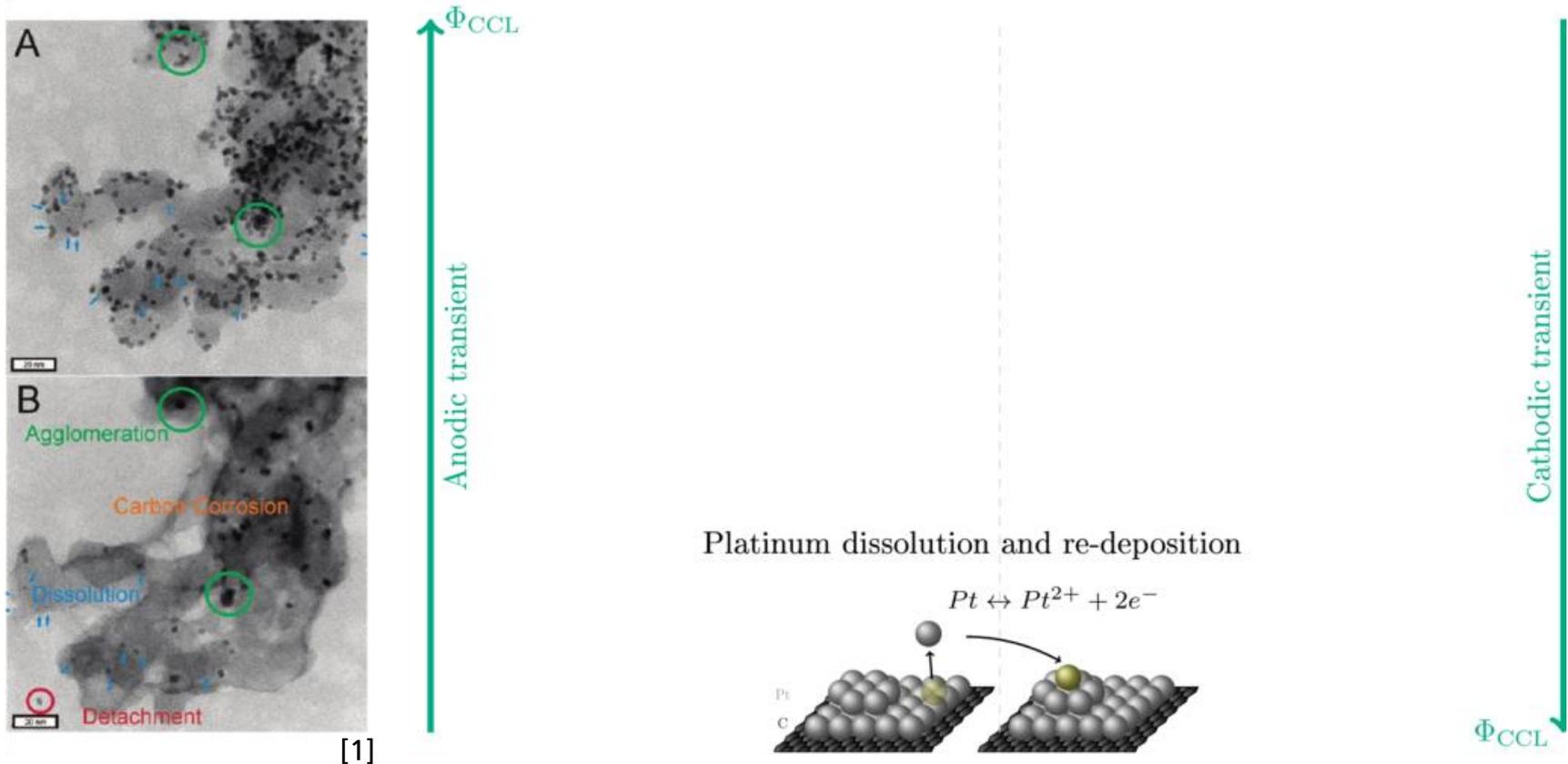
- Degradationsprozesse treten gleichzeitig auf und interagieren
- Charakterisierung/Quantifizierung nicht jederzeit möglich
- Ziel: Regelung → mathematische Darstellung der auftretenden Prozesse nötig
- Gut validiertes Modell als wertvolle Hilfestellung beim Verständnis der experimentellen Daten und Prognose für Zellverhalten

Was soll das Modell können?

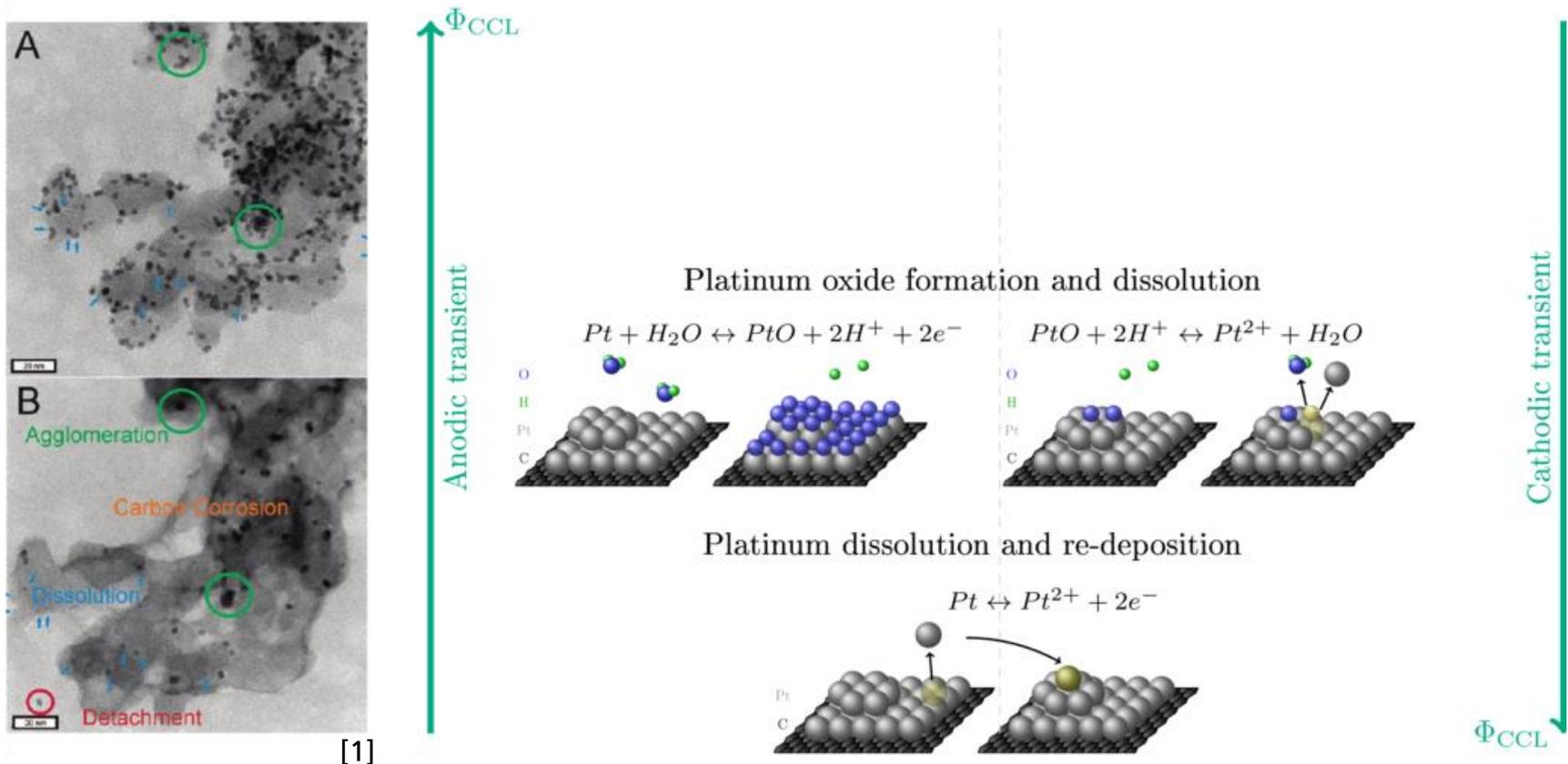


- Berücksichtigung dominierender Degradationsmechanismen in ausreichendem Detailgrad
- Quantitative Vorhersage von Alterungsmessungen bei verschiedenen Betriebsbedingungen (Talk Christian Sadeler)
- Berechnung in Echtzeit mit möglichst simpler Mathematik

Berücksichtigte CCL-Degradationsmechanismen

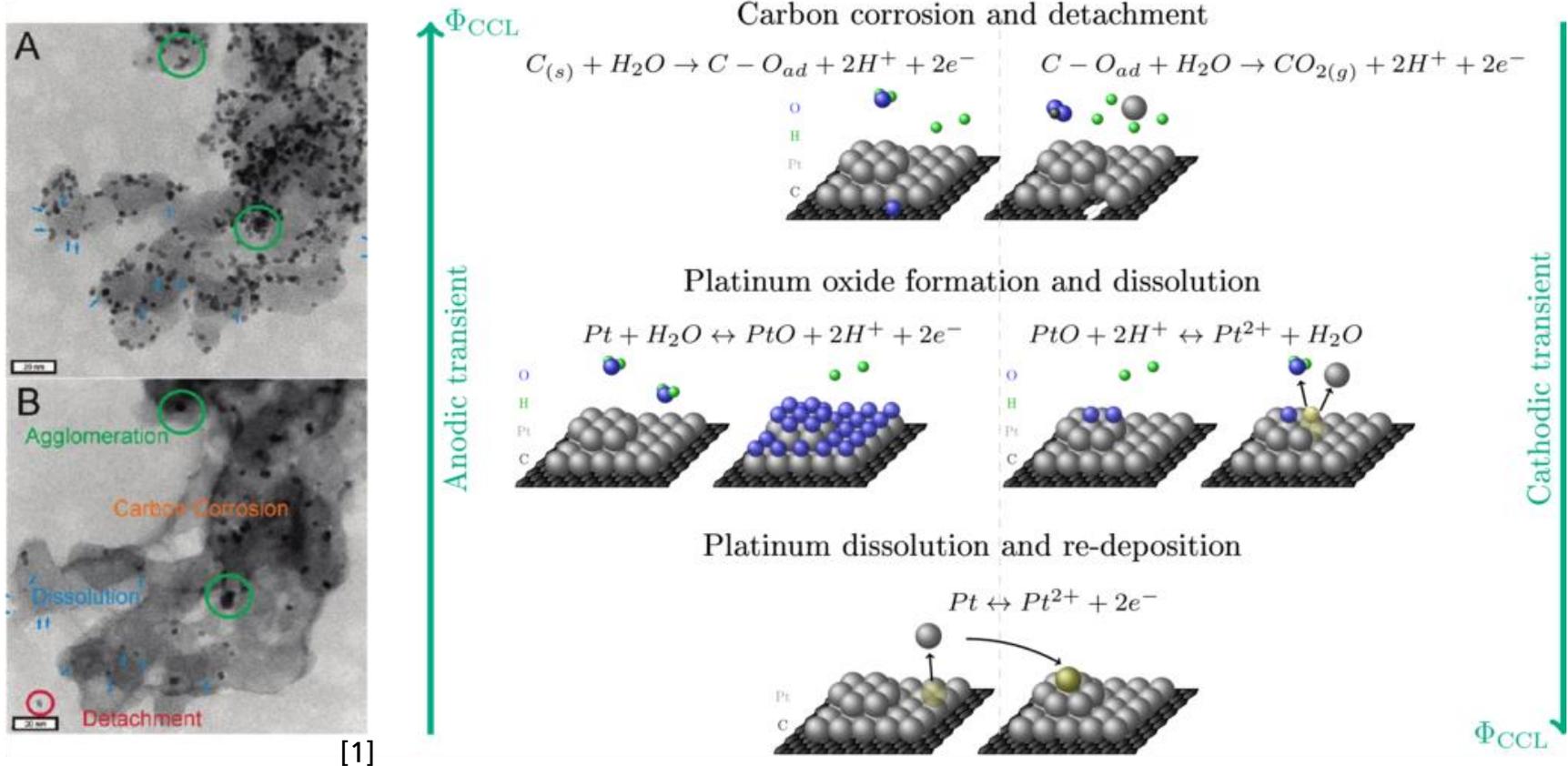


Berücksichtigte CCL-Degradationsmechanismen



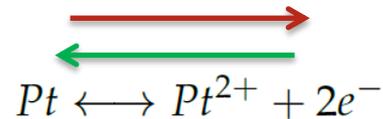
[1]

Berücksichtigte CCL-Degradationsmechanismen



Implementierung: Beispiel Pt-Auflösung

■ Butler-Volmer-Gleichung

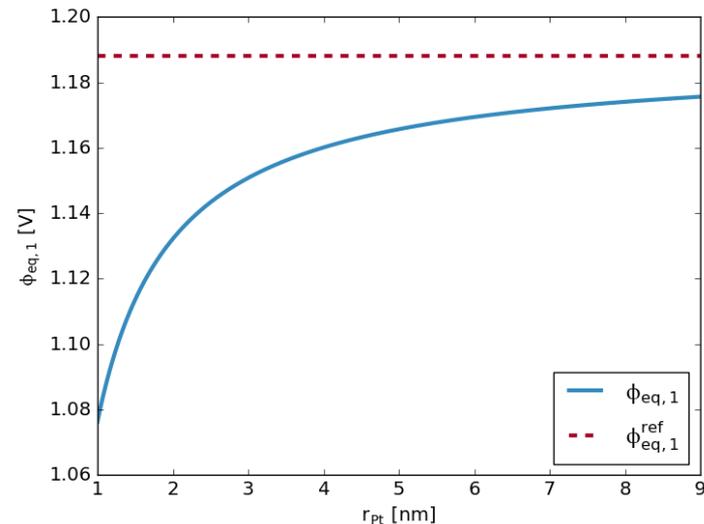


$$R_1 = k_1 \theta_{vac} \left[\underbrace{\exp\left(\frac{\alpha_{a,1} n_1 F}{RT} (\phi - \phi_{eq,1})\right)}_{\text{anodisch}} - \underbrace{\left(\frac{c_{Pt^{2+}}}{c_{Pt^{2+},ref}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_{c,1} n_1 F}{RT} (\phi - \phi_{eq,1})\right)}_{\text{kathodisch}} \right]$$

■ Radienabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials: Ansatz nach Gibbs-Thompson

$$\phi_{eq,1} = \phi_{eq,1}^{ref} - \frac{\Delta\mu_{Pt}}{2F}$$

$$\Delta\mu_{Pt} = \frac{\sigma_{Pt} M_{Pt}}{r_{Pt} \rho_{Pt}}$$

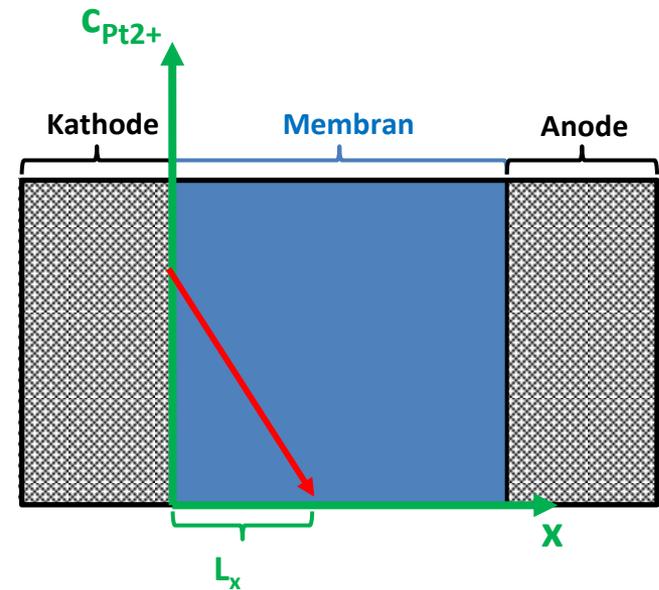


Platin-Verlust in die Membran

- 0D-Modell → Kein Konzentrationsgradient von Pt-Ionen innerhalb der Kathode
- Pt-Ionen Fluss in die Membran, dort Reduktion und Bildung von Pt-Band

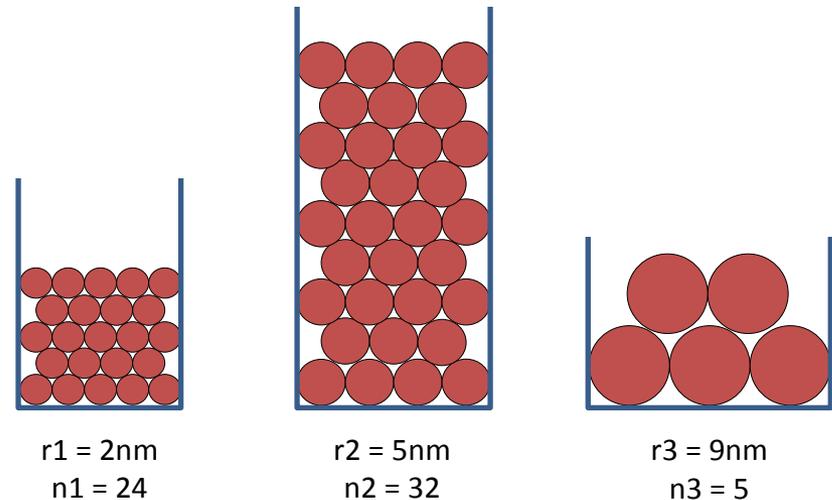
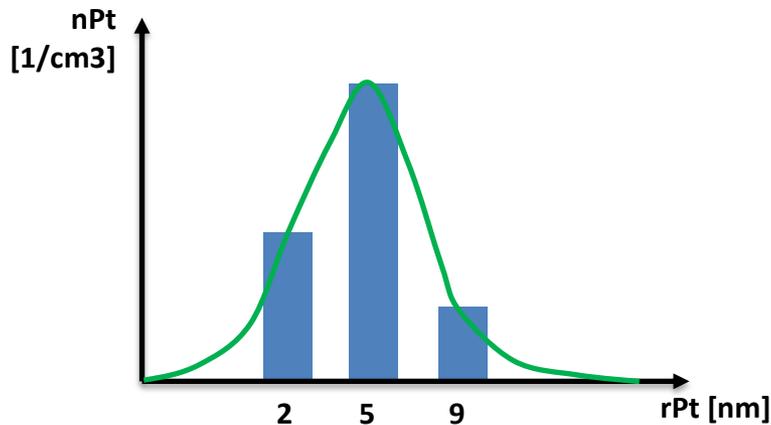
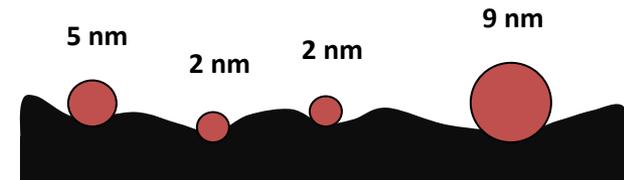
$$q_{Pt,Verlust} = -D_{Diff} \frac{c_{Pt^{2+}}}{L_x \cdot h_{CL}}$$

$$D_{Diff} = D_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{RH}{RH_0}\right)^2$$



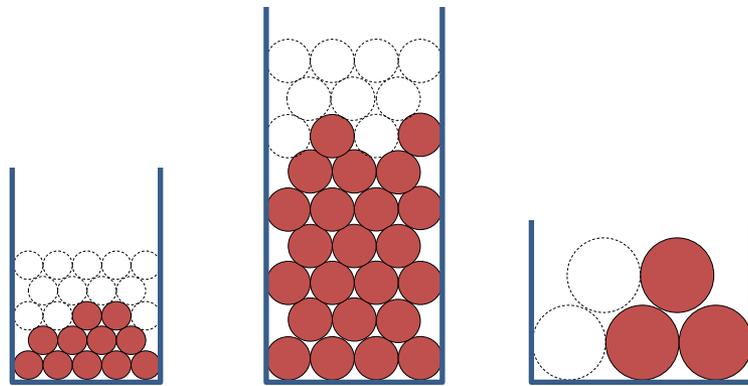
Diskretisierung der Partikelradien

- Elektrodenkonfiguration: 2 – 9 nm Partikel
- Aufteilung in 3 Radiengruppen
→ Reduzierung auf Partikelgrößenverteilung mit 3 Stützstellen



Diskretisierung der Partikelradien

Kohlenstoff-Korrosion



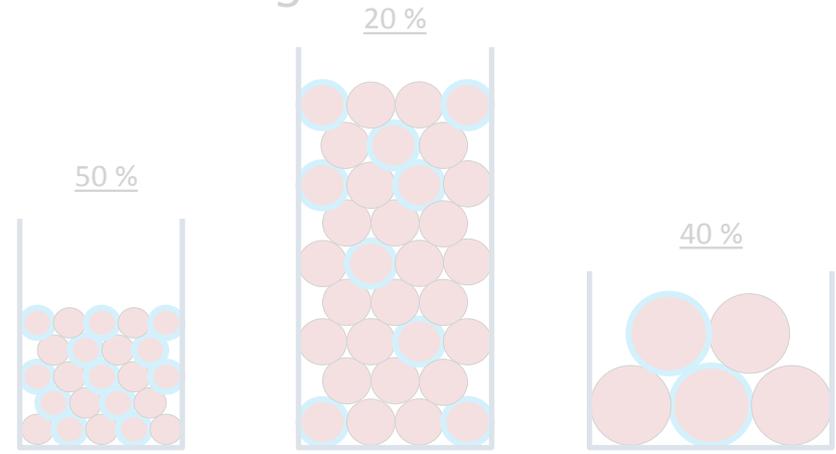
r1 = 2nm
n1 = 24 → 12

r2 = 5nm
n2 = 32 → 23

r3 = 9nm
n3 = 5 → 3



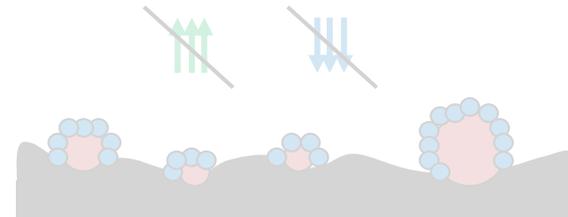
Pt-Oxidbildung



r1 = 2nm
n1 = 24

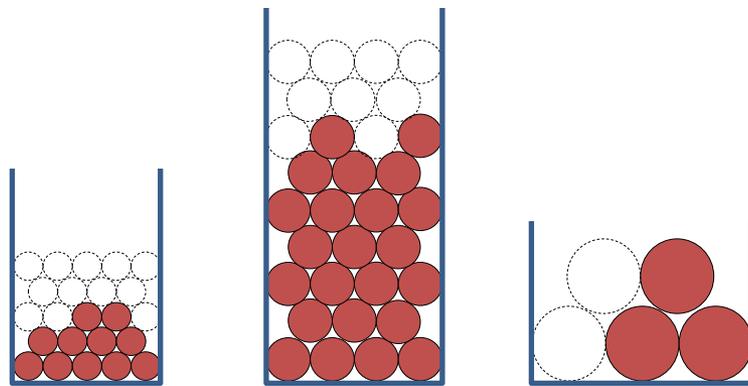
r2 = 5nm
n2 = 32

r3 = 9nm
n3 = 5



Diskretisierung der Partikelradien

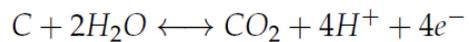
Kohlenstoff-Korrosion



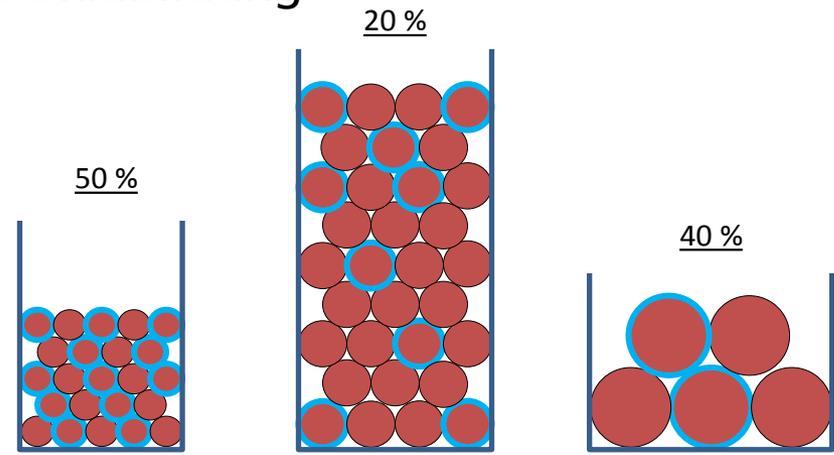
$r_1 = 2\text{nm}$
 $n_1 = 24 \rightarrow 12$

$r_2 = 5\text{nm}$
 $n_2 = 32 \rightarrow 23$

$r_3 = 9\text{nm}$
 $n_3 = 5 \rightarrow 3$



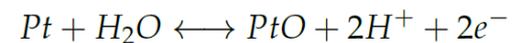
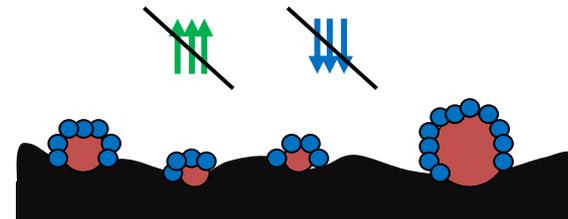
Pt-Oxidbildung



$r_1 = 2\text{nm}$
 $n_1 = 24$

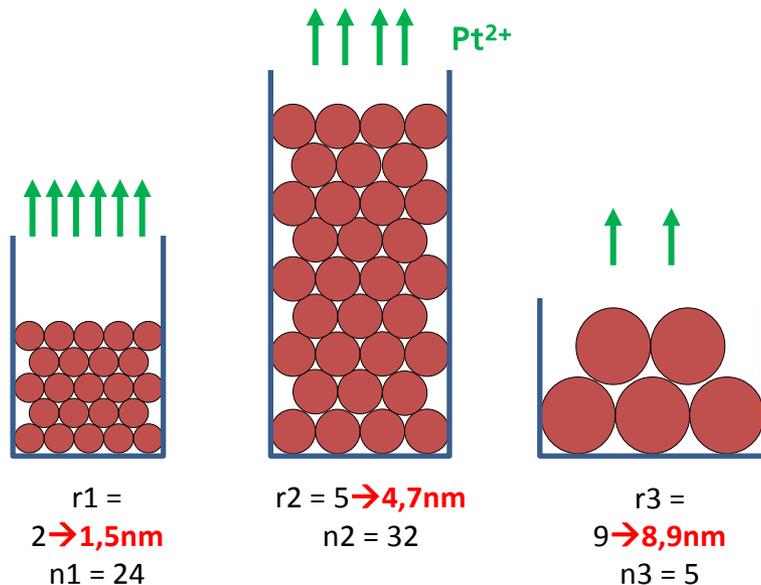
$r_2 = 5\text{nm}$
 $n_2 = 32$

$r_3 = 9\text{nm}$
 $n_3 = 5$

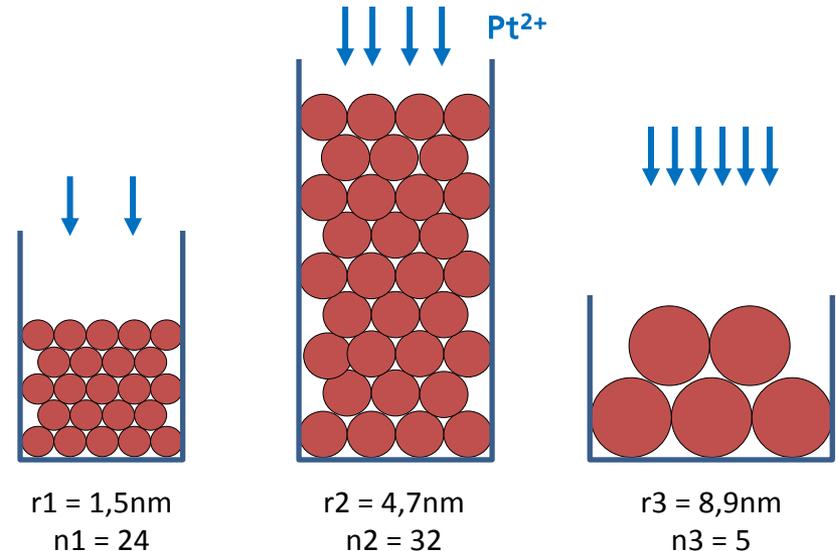


Diskretisierung der Partikelradien

Pt- Auflösung



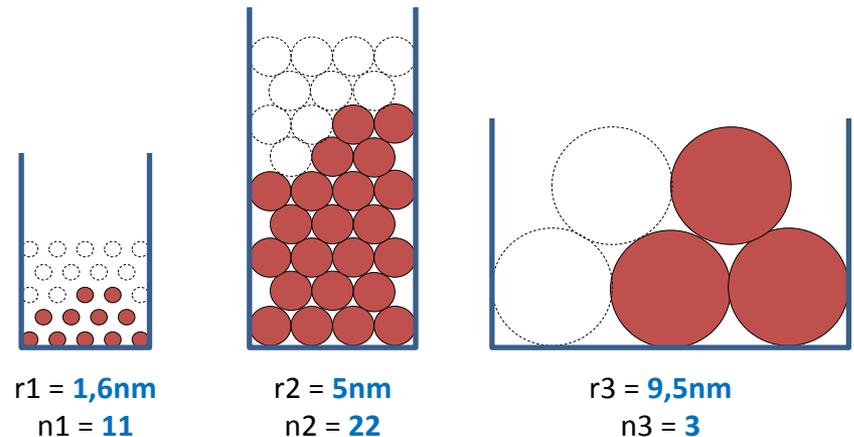
Pt-Wiederanlagerung



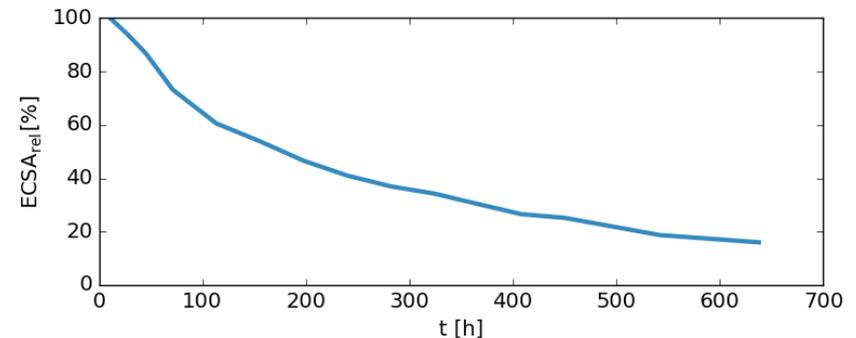
Stärkere Auflösung kleiner Partikel, Wiederanlagerung bevorzugt an größeren Partikeln → Mittlerer Radius wächst, ECSA verringert sich

Diskretisierung der Partikelradien

- Oberflächenverlust durch Partikelverlust (CC) und Partikelwachstum (Ostwald-Reifung)
- Berechnung ECSA aus Oberfläche aller vorhandenen Pt-Partikel zu vorgegebenen Zeitpunkten

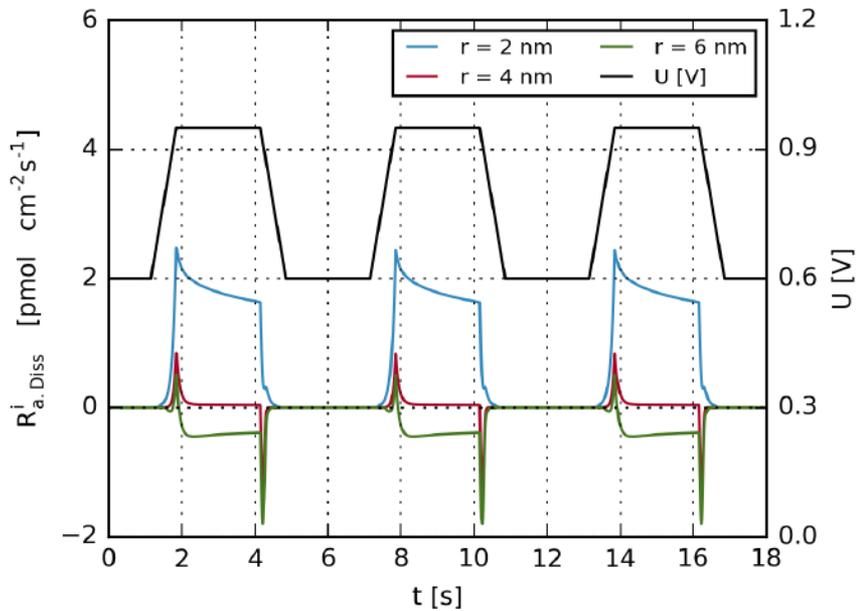


$$ECSA = \frac{h_{CL}}{Pt_{Load}} \cdot 4\pi \cdot \sum_{i=0}^n r_{Pt,i}^2 \cdot n_{Pt,i}$$



Simulationsergebnisse

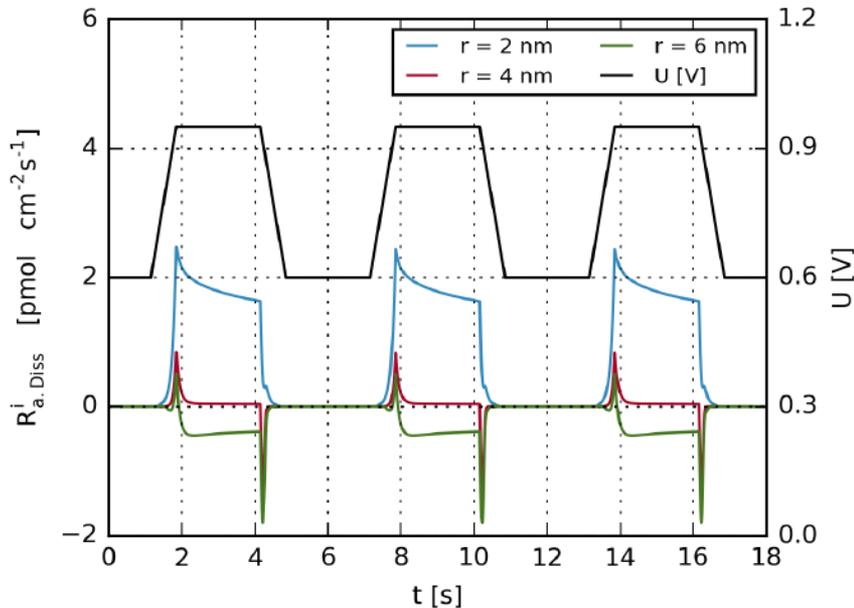
DoE-Katalysatoralterung, 0.6 V – 0.95 V, Zyklendauer 6 s



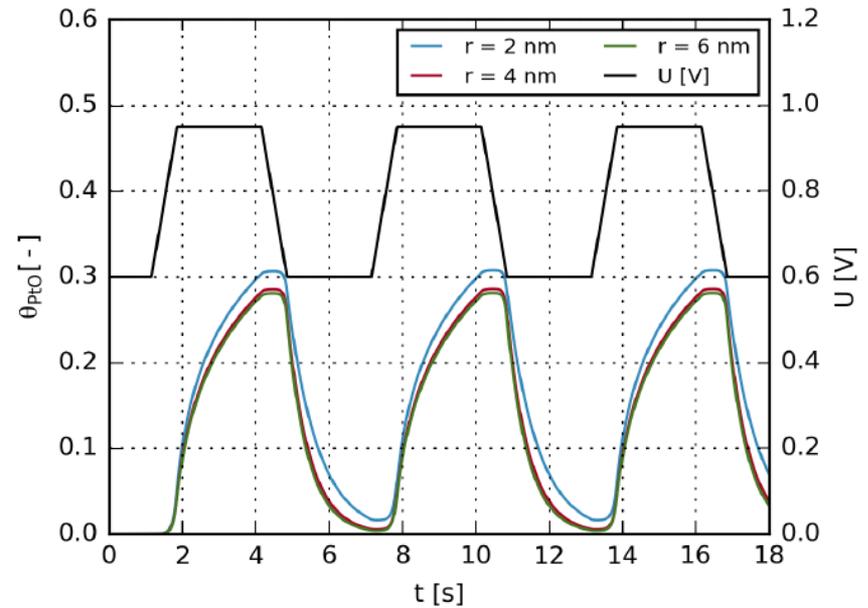
Reaktionsrate Pt-Auflösung

Simulationsergebnisse

DoE-Katalysatoralterung, 0.6 V – 0.95 V, Zyklendauer 6 s



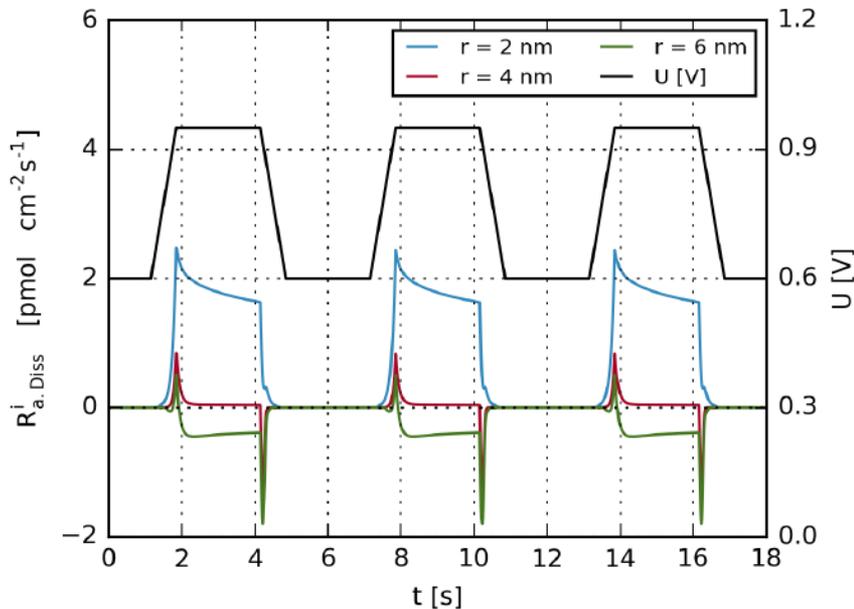
Reaktionsrate Pt-Auflösung



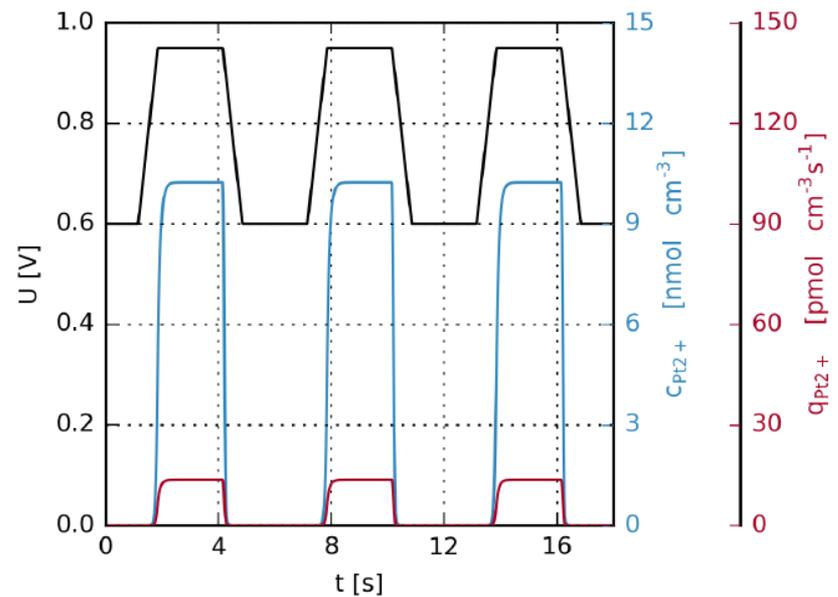
Pt-Oxidbelegung

Simulationsergebnisse

DoE-Katalysatoralterung, 0.6 V – 0.95 V, Zyklendauer 6 s



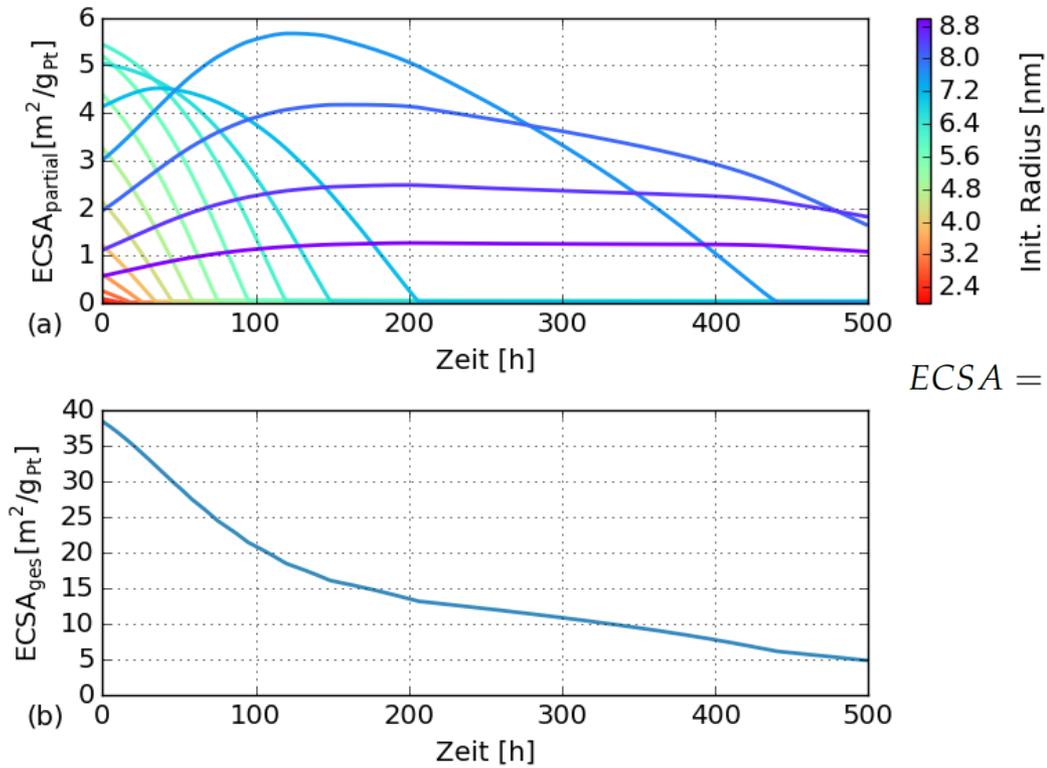
Reaktionsrate Pt-Auflösung



Menge gelöster Pt-Ionen

Radien- und ECSA-Entwicklung

DoE-Katalysatoralterung, 0.6 V – 0.95 V, Zyklendauer 6 s

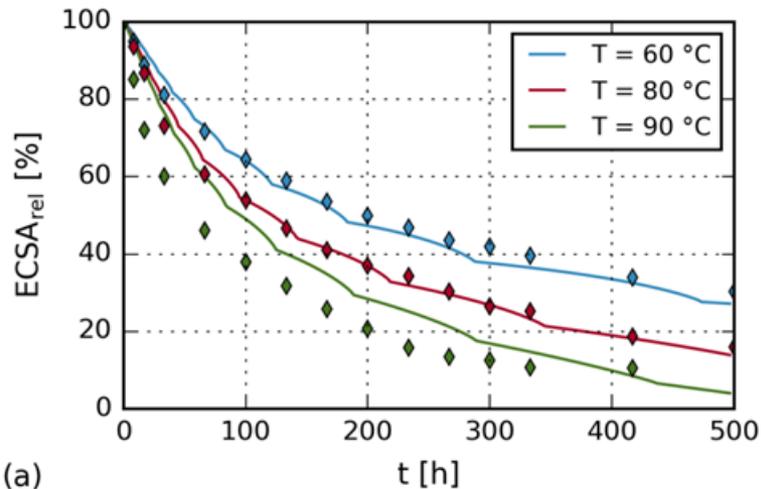


$$ECSA = \frac{h_{CL}}{Pt_{Load}} \cdot 4\pi \cdot \sum_{i=0}^n r_{Pt,i}^2 \cdot n_{Pt,i}$$

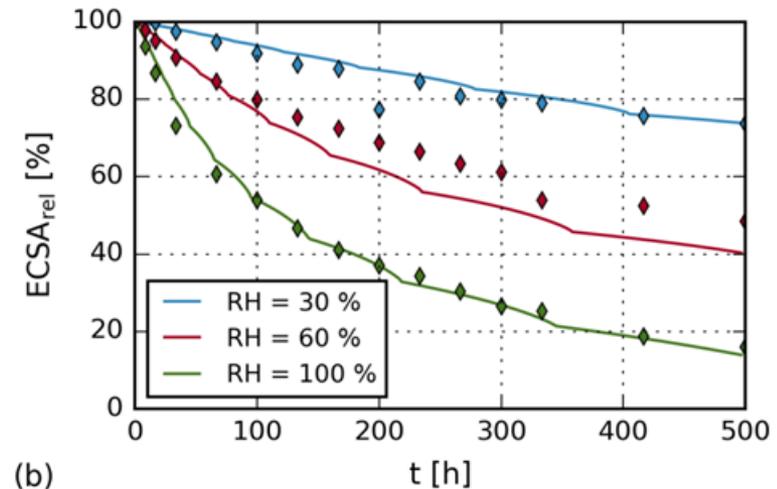
Modellvalidierung

DoE-Katalysatoralterung, 0.6 V – 0.95 V, Zyklendauer 6 s

(a) Variation der Zelltemperatur



(b) Variation der Gasfeuchte

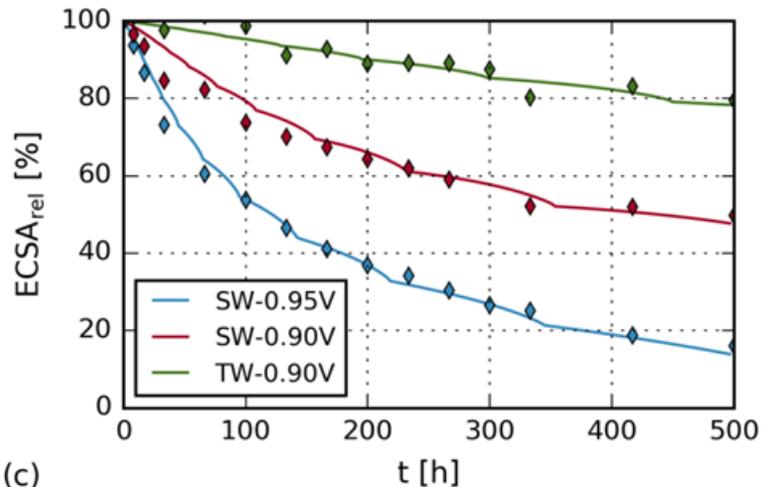


Modellvalidierung

Rechteckzyklen (SW)
0.6 V – 0.9 V / 0.95 V
Dreieckszyklen (TW)
0.6 V – 0.9 V

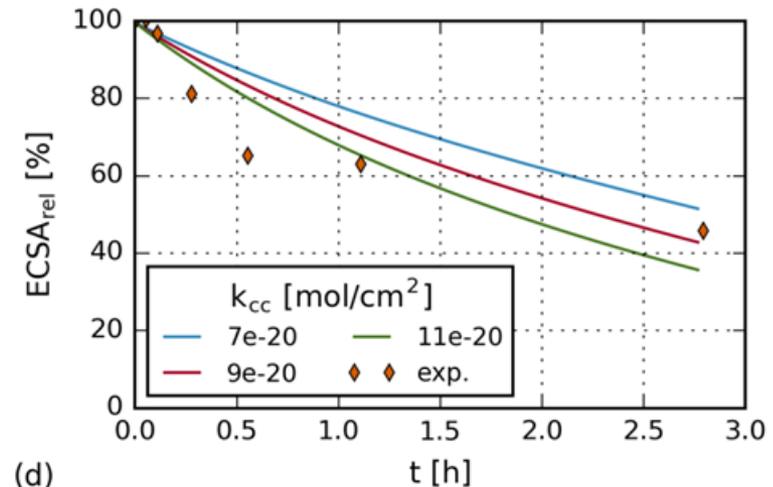
} 6 s

(c) Variation des Potentialprofils

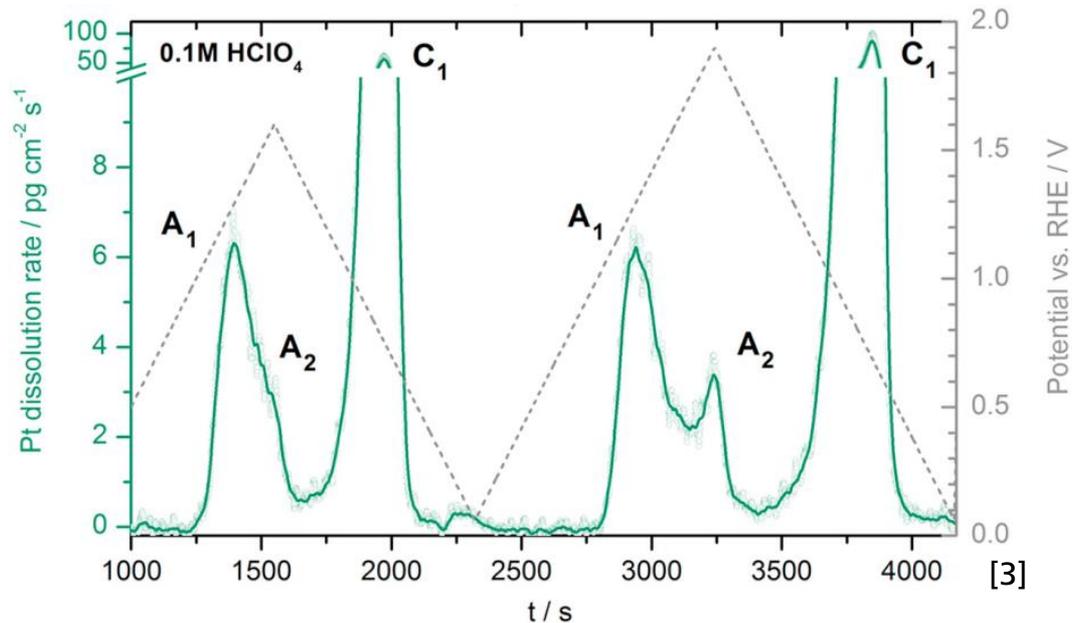


Dreieckszyklen 1.0 V – 1.5 V, 2 s

(d) Alterung des Supports



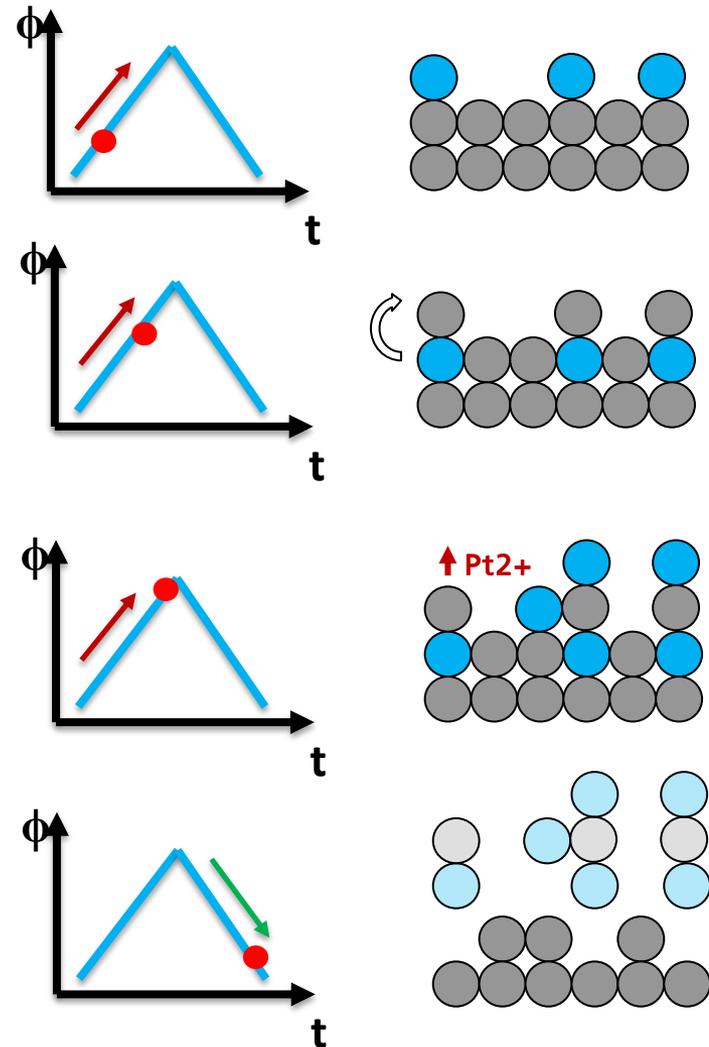
Place-Exchange/Kathodische Pt-Auflösung



Literatur: Bei Spannungzyklen hin zu hohen Potentialen $> 1.0 \text{ V}$ ist kathodische Pt-Auflösung deutlich höher als anodische Verluste

Place-Exchange/Kathodische Pt-Auflösung

- Pt-Oxid Bildung ab $\sim 0,8$ V, abhängig vom Partikelradius
- Beginn des Place-Exchange zwischen Pt und O-Atomen ab $\sim 1,18$ V
- Ermöglicht erneute Pt-Auflösung, oder Bildung neuer Oxide
- Potentialsenkung unterhalb $\sim 0,8$ V: Oxidreduktion + **kathodische Pt Auflösung**



Modellvalidierung: Place-Exchange

- Potentialrampen von 0 V – 1,6 V / 1,9 V
Zykluszeit 1800s
- Qualitativer Vergleich der anodischen und kathodischen Pt-Auflöse-Maxima

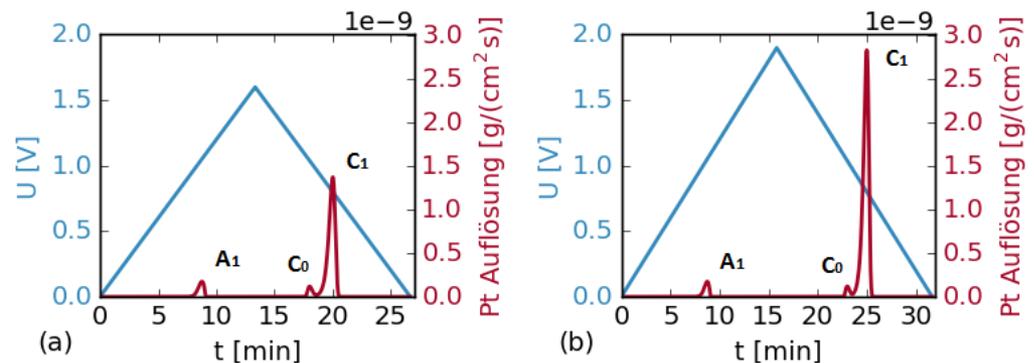
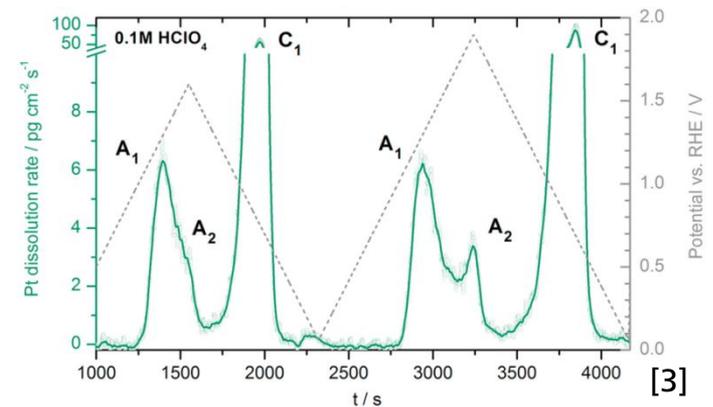
$$k_{@1,6V} = \frac{C_1}{A_1} \sim 8,4$$

$$k_{@1,9V} = \frac{C_1}{A_1} \sim 14,6$$

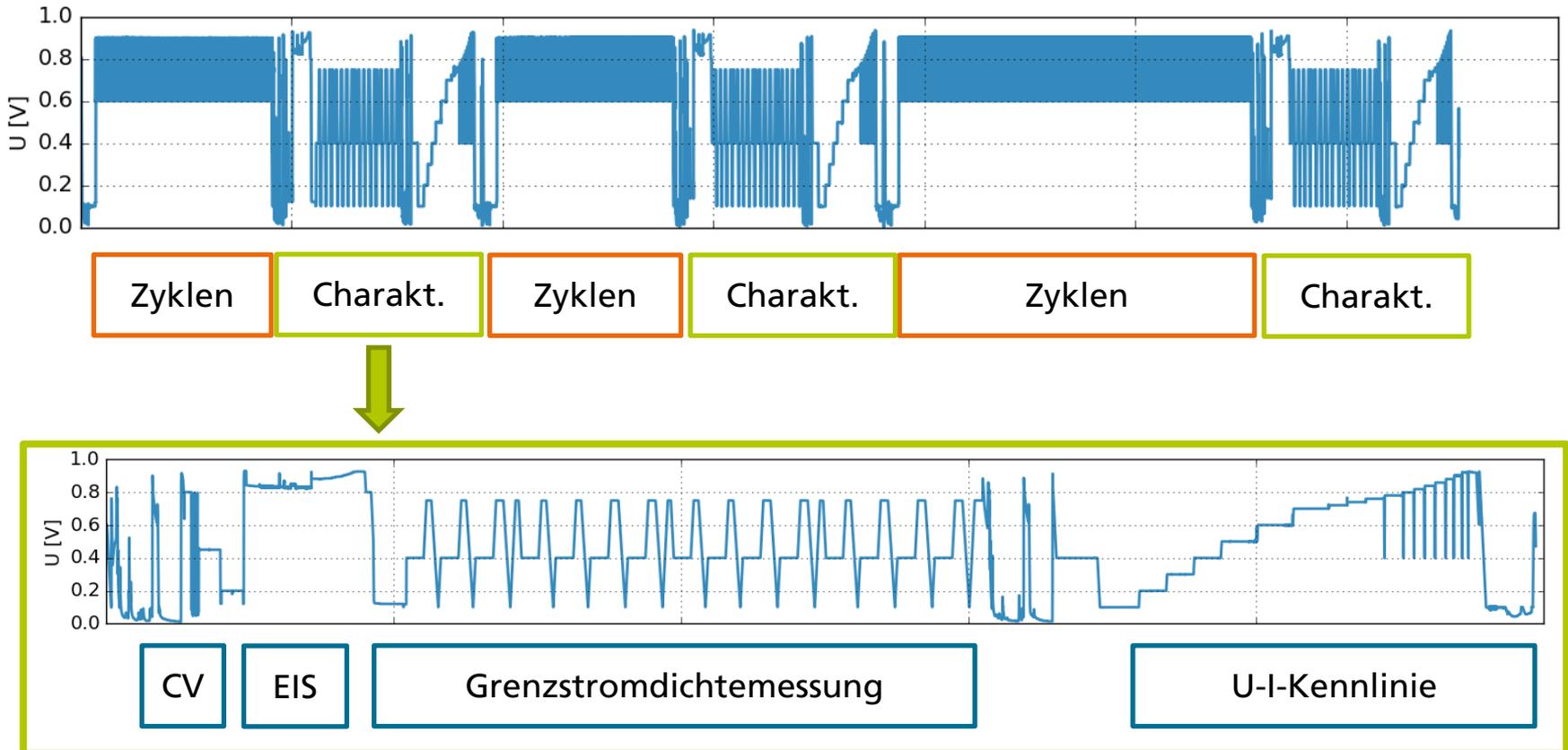
- Vergleich mit Modelldaten

$$k_{@1,6V} = \frac{C_1}{A_1} \sim 7,9$$

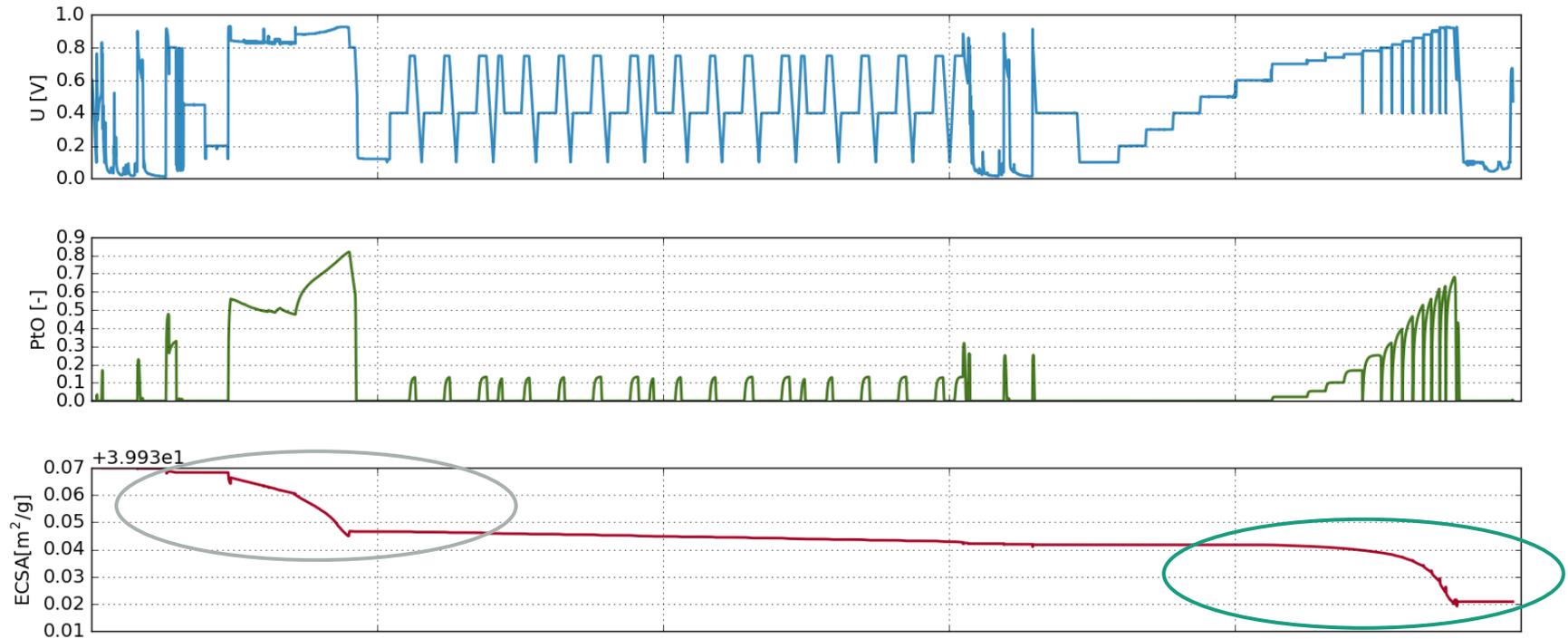
$$k_{@1,9V} = \frac{C_1}{A_1} \sim 16,2$$



Simulierter ECSA-Verlust: Zyklen vs. Charakterisierung

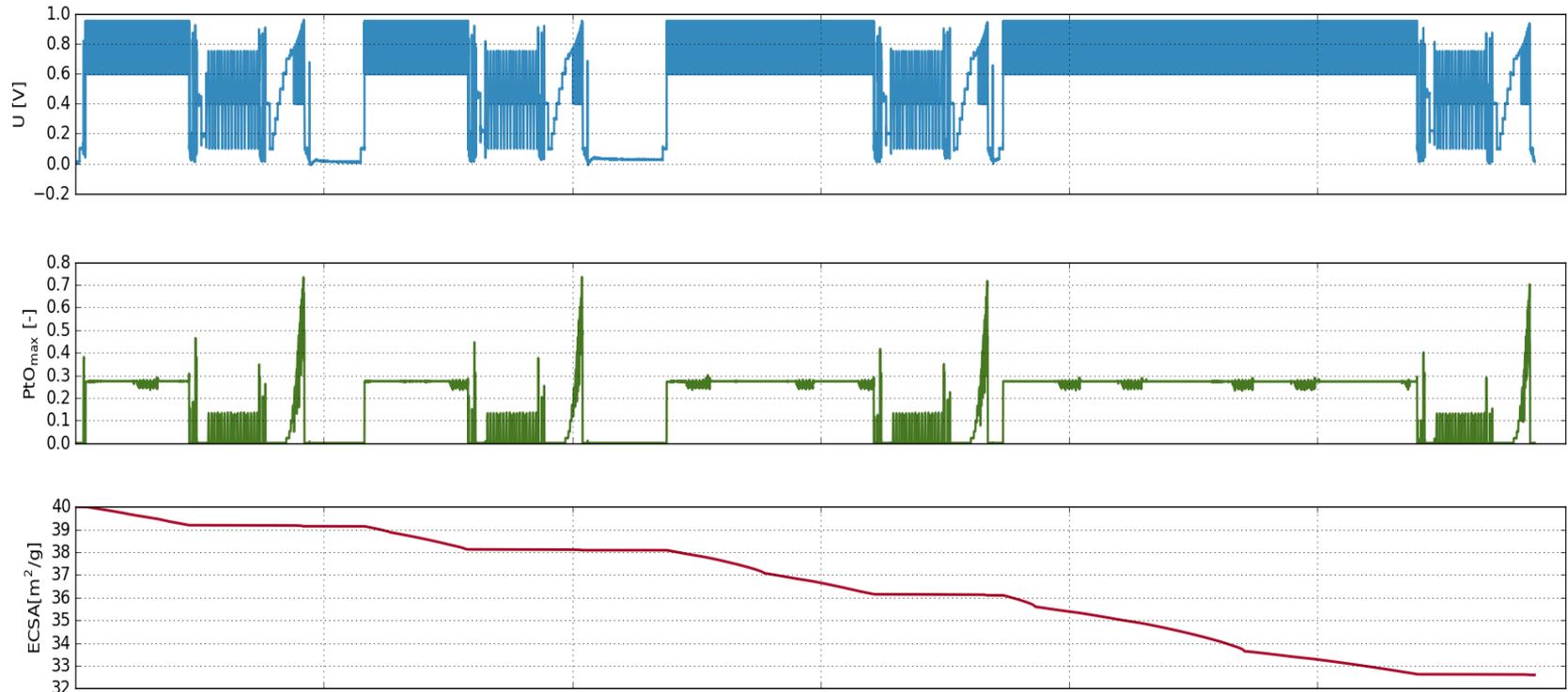


Simulierter ECSA-Verlust: Zyklen vs. Charakterisierung



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

Simulierter ECSA-Verlust: Zyklen vs. Charakterisierung



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

Zusammenfassung

- Dominierende Degradationsprozesse aus Literatur/Experimenten identifiziert und im Modell implementiert
- Umfassende Modellvalidierung → qualitativ und quantitativ zuverlässige Simulationsergebnisse
- Ausreichender Detailgrad zur Reproduktion von Alterungstests mit bis zu 300.000 Zyklen und dennoch hohe Rechengeschwindigkeit

Zusammenfassung

- Dominierende Degradationsprozesse aus Literatur/Experimenten identifiziert und im Modell implementiert
- Umfassende Modellvalidierung → qualitativ und quantitativ zuverlässige Simulationsergebnisse
- Ausreichender Detailgrad zur Reproduktion von Alterungstests mit bis zu 300.000 Zyklen und dennoch hohe Rechengeschwindigkeit

Limitierungen:

- Nur CCL wird gerechnet, Verhalten der Zelle bei Stromproduktion nicht abbildbar. Überspannung wird als konstant angenommen
- Diskrete Partikelradienverteilung, wenige Radiengruppen
- Keine adaptive Zeitdiskretisierung → Ratenlimitierungen notwendig
- Bisher keine Dynamik von Wasser und H₂ berücksichtigt

Zusammenfassung

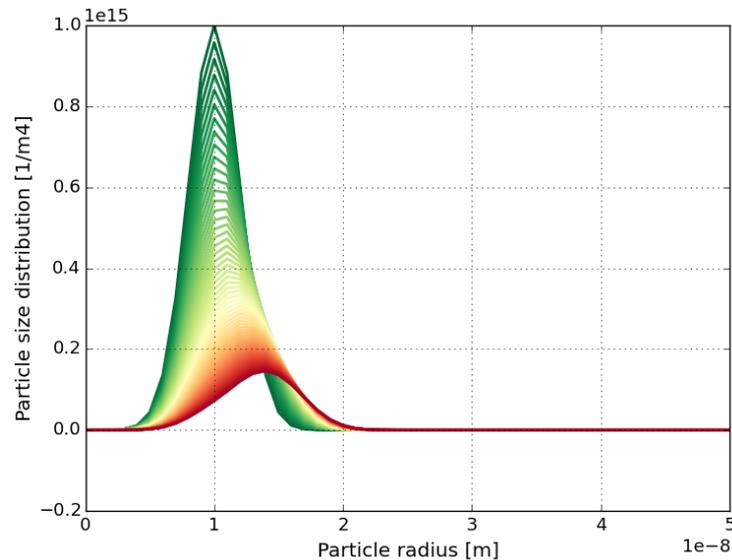
- Dominierende Degradationsprozesse aus Literatur/Experimenten identifiziert und im Modell implementiert
- Umfassende Modellvalidierung → qualitativ und quantitativ zuverlässige Simulationsergebnisse
- Ausreichender Detailgrad zur Reproduktion von Alterungstests mit bis zu 300.000 Zyklen und dennoch hohe Rechengeschwindigkeit

Limitierungen:

- Nur CCL wird gerechnet, Verhalten der Zelle bei Stromproduktion nicht abbildbar. Überspannung wird als konstant angenommen.
- Diskrete Partikelradienverteilung, wenige Radiengruppen
- Keine adaptive Zeitdiskretisierung → Ratenlimitierungen notwendig
- Bisher keine Dynamik von Wasser und H₂ berücksichtigt

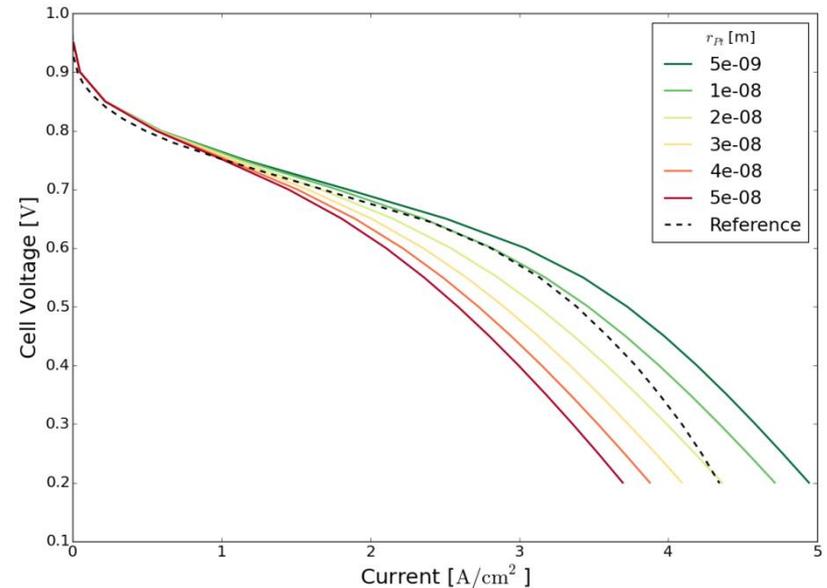
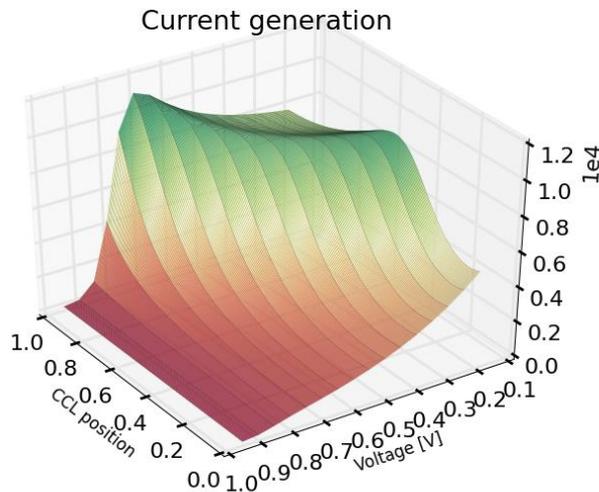
Ausblick: State-of-Health-Modell

- Degradationsmodell mit kontinuierlicher Partikelradienverteilung
- Koagulation ebenfalls implementiert
- Erweiterung hin zu 1D through-plane-Auflösung in CCL



Ausblick: State-of-Health-Modell

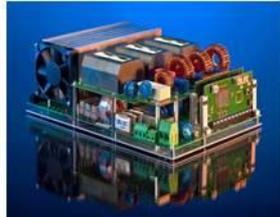
- Degradationsmodell mit kontinuierlicher Partikelradienverteilung
- Koagulation ebenfalls implementiert
- Erweiterung hin zu 1D through-plane-Auflösung in CCL
- Integriert in 1D-Performancemodell (BMBF-Projekt DEKADE)



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Herzlichen Dank an unsere Partner!

Fotos © Fraunhofer ISE



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

Anne-Christine Scherzer

www.h2-ise.de

anne-christine.scherzer@ise.fraunhofer.de



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

PTJ
Projekträger Jülich
Forschungszentrum Jülich

DBU 
Deutsche
Bundesstiftung Umwelt