

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Stefan Gewies
aus Neustrelitz

Tag der mündlichen Prüfung: 29.1.2009

**Modellgestützte Interpretation der
elektrochemischen Charakteristik von
Festoxid-Brennstoffzellen mit
Ni/YSZ-Cermetanoden**

**Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci
 Priv.-Doz. Dr. Wolfgang G. Bessler**

Modellgestützte Interpretation der elektrochemischen Charakteristik von Festoxid-Brennstoffzellen mit Ni/YSZ-Cermetanoden

Zusammenfassung: In dieser Arbeit wird die Entwicklung, Validierung und Anwendung von Multiskalenmodellen für die detaillierte Beschreibung einer Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) mit Ni/YSZ (Nickel/Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid)-Cermetanoden gezeigt. Ziel ist es, die chemisch-physikalischen Prozesse innerhalb einer SOFC zu identifizieren, die sich in Form von Polarisationsverlusten in den Impedanzspektren und Polarisationskurven zeigen. Das Modell der SOFC umfasst eine elementarkinetische Beschreibung der Elektrochemie einschließlich der Bildung einer elektrischen Doppelschicht an der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze der Cermetanode, eine homogenisierte Beschreibung des Ladungs- und Gasphasentransports in den Elektroden sowie eine makroskopische Beschreibung des konvektiven und diffusiven Gastransports über den Elektroden. Durch den Vergleich mit Impedanzmessungen an symmetrischen Zellen (Universität Karlsruhe) liefert dieses Modell erstmals eine vollständige Beschreibung des Impedanzverhaltens einer diffusiv gasversorgten Cermetanode, die die Identifizierung der drei dominierenden Verlustprozesse ermöglicht. Die Erweiterung des Modells auf die Beschreibung einer segmentierten SOFC zeigt in Übereinstimmung mit Messungen (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt) starke Gradienten der Stromdichte und Gaskonzentrationen.

Model-supported interpretation of the electrochemical characteristics of solid oxide fuel cells with Ni/YSZ cermet anodes

Abstract: This work presents the development, validation and application of a multiscale model for the detailed description of a solid oxide fuel cell (SOFC) with a Ni/YSZ (nickel/yttria-stabilized zirconia) cermet anode. The aim of the study is the identification of the physico-chemical loss processes, as seen in impedance spectra and polarization curves. The model consists of an elementary kinetic description of the electrochemistry including the development of an electrical double layer at the electrode/electrolyte interface of the cermet anode, a homogenized description of charge and gas-phase transport in the electrodes as well as a macroscopic description of convective and diffusive mass transport in the gas phase above the electrodes. For the first time this study allows for a complete description of the impedance spectra of a diffusively fuel-supplied cermet anode. By comparing simulations with experiments on symmetrical cells (University of Karlsruhe) three dominant loss processes could be identified. The model was extended to account for the description of segmented SOFCs. In correspondence with experimental data (German Aerospace Center) the simulations show strong gradients in current densities and gas concentrations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Festoxid-Brennstoffzelle	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Funktionsprinzip	7
2.2.1	Elektrochemische Reaktionen	7
2.2.2	Reaktionen in der SOFC	7
2.2.3	Brennstoffzelle als Energiewandler	10
2.3	Zellaufbau	11
2.3.1	Elektrolyt	11
2.3.2	Anode	11
2.3.3	Kathode	12
2.4	Elektrochemische Charakterisierung	12
2.4.1	Verlustprozesse	12
2.4.2	Polarisationskurve	13
2.4.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	15
2.4.4	Grundlagenforschung mit speziellen Zellen	17
3	Chemisch-physikalische Modellierung	21
3.1	Einleitung	21
3.2	Elektrochemie	22
3.2.1	Elementarkinetische Beschreibung	22
3.2.2	Oberflächenreaktionen	23
3.2.3	Thermodynamisch konsistenter Reaktionsmechanismus	25
3.2.4	Globale Elektrochemie	26
3.2.5	Elektrische Doppelschicht	27
3.3	Multiskalentransport	28
3.3.1	Allgemeine Konzepte	28
3.3.2	Elektrische Ladungsträger	29
3.3.3	Allgemeiner Gasphasentransport	33
3.3.4	Gastransport im Kanal	36
3.3.5	Poröser Gastransport	38

4	Numerische Simulation	43
4.1	Simulation	44
4.1.1	Lösen des DAE-Systems	44
4.1.2	Berechnung der Messgrößen	45
4.2	Datenanalyse	47
4.2.1	Modellreduktion	47
4.2.2	Relaxationsfrequenz und Widerstand einzelner Prozesse . .	47
4.2.3	Sensitivität	48
4.2.4	Parameteranpassung	50
5	Cermet-Mikrostrukturmodell	51
5.1	Einleitung	51
5.2	Herstellung Ni/YSZ-Cermetanode	52
5.3	Modellentwicklung	53
5.3.1	Geometrisches Modell	53
5.3.2	Perkolationstheorie	57
5.3.3	Cermetstrukturparameter	58
5.3.4	Effektive Elektrolytleitfähigkeit	59
5.4	Sensitivitätsanalyse	59
5.5	Grenzen des Modells	60
5.6	Zusammenfassung	62
6	Symmetrische Zelle	63
6.1	Einleitung	63
6.2	Hintergrund	64
6.3	Vom Experiment zum Modell	66
6.3.1	Impedanzmessung am IWE Karlsruhe	66
6.3.2	Modellanpassung	68
6.3.3	Simulierte und gemessene Impedanzspektren	76
6.4	Die drei dominierenden Prozesse im Impedanzspektrum	80
6.4.1	Mit Modellreduktion zu den 3 Prozessen	80
6.4.2	Kinetisches Modell im Vergleich mit Äquivalenzschaltkreis- modell	88
6.4.3	Sensitivitätsanalysen	91
6.5	Modellvorhersagen	94
6.5.1	Ortsaufgelöste Dynamik im Kanal	96
6.5.2	Ortsaufgelöste Dynamik in Cermet und Kontaktnetz . . .	99
6.5.3	Verteilung der Polarisationsverluste	103
6.6	Diskussion	107
6.6.1	Modellanpassung	108
6.6.2	Prozess niedriger Frequenz	109
6.6.3	Prozess mittlerer Frequenz	112
6.6.4	Prozess hoher Frequenz	115

6.6.5	Mikrostrukturmodell	117
6.6.6	Ladungstransferreaktionen	119
6.6.7	Ratenlimitierung an der Ni/YSZ-Cermetanode	120
6.7	Zusammenfassung	121
7	Segmentierte Zelle	123
7.1	Einleitung	123
7.2	Vom Experiment zum Modell	124
7.2.1	Messung von Polarisationskurven am DLR Stuttgart	124
7.2.2	Modell der segmentierten Zelle	125
7.2.3	Modellparameter	127
7.3	Modellvalidierung	131
7.3.1	Niedrige Brenngasausnutzung	131
7.3.2	Hohe Brenngasausnutzung	133
7.4	Modellvorhersagen	137
7.4.1	Ortsaufgelöste Profile	137
7.4.2	Polarisationsverluste	139
7.5	Diskussion	143
7.6	Zusammenfassung	145
8	Zusammenfassung	147
A	Symbole	151
B	Ergänzendes Material	159
B.1	Potentialgradient in der metallischen Phase des Ni/YSZ-Cermets	159
B.2	Maximaler Kathodenstrom	160
C	Tabellen	161
	Literaturverzeichnis	163

Abkürzungen

Tabelle 1: Liste der verwendeten Abkürzungen. Eine Liste der verwendeten Symbole befindet sich im Anhang A.

Abkürzung	Bedeutung
CTR	Ladungstransferreaktion (Charge Transfer Reaction)
DAE	Differentielle oder algebraische Gleichung (Differential-Algebraic Equation)
DENIS	In der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Bessler entwickeltes Programm zur Simulation von detaillierter Elektrochemie und Brennstoffzellen (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DRT	Analysemethode für Impedanzspektren durch Berechnung der Relaxationszeitenverteilung (Distribution of Relaxation Times)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
HF1, HF2	Modellbedingung für starke Brenngasausnutzung (Tabelle 7.1) (HF: High Fuel utilization)
IWE	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe
IWR	Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg
LSCF	Strontium- und Eisen-dotiertes Lanthan-Cobaltoxid
OCV	Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage)
PEFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell)
P1	Starker Prozess mit Relaxationsfrequenz bei 8 Hz
P2	Schwacher Prozess mit Relaxationsfrequenz bei 1 kHz
P3	Starker Prozess mit Relaxationsfrequenz bei 3,2 kHz
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
TPB	Dreiphasengrenze (Three Phase Boundary)
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid
0D, 1D, 2D, 3D	Null-, ein-, zwei-, dreidimensional

Kapitel 1

Einleitung

Die heutige Produktion von elektrischer Energie basiert zu 66 % (2006) auf fossilen Energieträgern [1]. Mit dem Verbrauch dieser Energiespeicher ist eine Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre verbunden. Dies ist nach Expertenmeinungen für einen bedeutenden Teil der Erderwärmung verantwortlich [2]. Um den Trend der Erwärmung zu stoppen oder gar umzukehren, sind erhebliche Änderungen in der Energieversorgung für Verbraucher elektrischer Energie als auch im Transportsektor notwendig. Dies kann unter anderem durch Einsparungen von unnötig verbrauchten Ressourcen sowie durch die Erhöhung der Effizienz von Geräten und Prozessen erfolgen.

Motivation
Klimaänderung

Die Brennstoffzelle kann einen Beitrag zur Effizienzsteigerung leisten. Durch ihren hohen theoretischen Wirkungsgrad bei der direkten Umwandlung chemisch gebundener in elektrische Energie ist sie den herkömmlichen Verfahren überlegen, da diese meist auf der Verbrennung der Energieträger basieren. Damit sind die herkömmlichen Prozesse in ihrem Wirkungsgrad durch den des idealen Carnot-Prozesses begrenzt, der unterhalb dem der Brennstoffzelle liegt.

Brennstoffzelle

Schon 1839 entdeckte William Robert Grove das Prinzip der Brennstoffzelle. Umspült man zwei Elektroden, die sich in einem Elektrolyten befinden, jeweils mit Sauerstoff und Wasserstoff, so misst man eine Spannung, die wiederum zur Elektrolyse von Wasser verwendet werden kann. Dieses Prinzip, das anfangs wenig Beachtung fand, wurde nach dem 2. Weltkrieg durch Francis Bacon zu einer ersten praktisch anwendbaren Brennstoffzelle weiterentwickelt. In den sechziger Jahren setzte die NASA eine Brennstoffzelle für die Bordstromversorgung der Gemini-Raumschiffe ein. Seit der Ölkrise 1973 stieg wieder das Interesse an der Brennstoffzellentechnologie und hält bis heute an. Der Grund hierfür sind ihre prinzipiellen Vorteile: hoher Wirkungsgrad, Schadstoffarmut, modularer Aufbau, sehr gute Eignung zur Kraft-Wärme-Kopplung [3].

Geschichte

Das allgemeine Konzept der Brennstoffzelle wird heutzutage unterschiedlich umgesetzt, so dass mehrere Gruppen von Brennstoffzellen entwickelt wurden, die sich durch Aufbau, Betriebsparameter und Funktionsweise unterscheiden. In vielen mobilen Anwendungen findet man heutzutage die Polymerelektrolytmembran-

Brennstoffzelltypen

Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC). Sie zeichnet sich durch eine geringe Betriebstemperatur aus, benötigt aber hochreinen Wasserstoff als Brennstoff. Eine Alternative zur PEFC ist die Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), die aufgrund ihrer hohen Betriebstemperatur mit leicht verunreinigten Kohlenwasserstoffen betrieben werden kann.

Brennstoffe

Die heutigen primären Energieträger kommen meist in Form von Kohlenwasserstoffverbindungen aus fossilen Quellen zum Verbraucher (Öl, Benzin, Diesel, Gas). In naher Zukunft ist hier eine Ausweitung auf Kohlenwasserstoffverbindungen, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden, zu erwarten. Für die Energieversorgung in den nächsten Jahren und Jahrzehnten sind daher Brennstoffzellensysteme gesucht, die flexibel mit verschiedenen Brennstoffen betrieben werden können und eine geringe Komplexität bei hohem Wirkungsgrad aufweisen. Aufgrund der Möglichkeit der direkten Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in der SOFC wird diesem Brennstoffzellenkonzept großes Potenzial vorhergesagt. Langfristig wird die Möglichkeit diskutiert von den Kohlenwasserstoffen auf Wasserstoff als Primärenergieträger zu wechseln. In dieser sogenannten Wasserstoffgesellschaft eignen sich PEFC und SOFC gleichermaßen zur effizienten Umwandlung der chemischen in elektrische Energie.

Forschung SOFC

Obwohl die SOFC schon seit vielen Jahren studiert wird, ist das Verständnis über die elementaren Vorgänge nach wie vor eingeschränkt. Die Transportprozesse von Ladung und Masse sind insgesamt gut verstanden, jedoch sind die materialabhängigen chemischen und elektrochemischen Reaktionen auf der Oberfläche noch weitgehend ungelöst. In der vorliegenden Arbeit wird aus diesem Grund ein Modell der SOFC entwickelt, um ausgehend vom bisherigen Kenntnisstand eine Bestätigung und Weiterentwicklung bisheriger Theorien zu erreichen. Man ist bisher auf solche Modelle angewiesen, da aufgrund der festen Phasen der SOFC keine direkten Einblicke in das Innere für Analysen möglich sind. Da es auch in der Entwicklung der SOFC eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialien gibt, soll hier das heute standardmäßig eingesetzte Anodenmaterialsystem, das aus Nickel (Ni) und Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) besteht, untersucht werden.

Gegenstand der Arbeit

Die zentralen Fragen, die in dieser Arbeit behandelt werden, sind:

- Ist es möglich, die bei einer stationären oder transienten Anregung der SOFC gemessenen elektrochemischen Charakteristik mit einem detaillierten Modell wiederzugeben?
- Welches sind die dominierenden, limitierenden Prozesse in einer SOFC mit Ni/YSZ-Cermetanode?
- Welche Optimierungsmöglichkeiten der SOFC lassen sich aus dem Modell ableiten?

Die Arbeit nähert sich diesen Fragen in zwei Schritten. Als Erstes wird ein detailliertes zweidimensionales Modell für eine symmetrische Brennstoffzelle mit Ni/YSZ-Cermetanoden entwickelt, validiert und für Modellvorhersagen genutzt.

In einem zweiten Schritt wird dieses Modell zu einem zweidimensionalen Modell einer gesamten SOFC erweitert. Auch hier findet nach der Validierung eine Anwendung des Modells bei verschiedenen Betriebsbedingungen zur Vorhersage der Abläufe im Inneren der Zelle statt. Die gesamte Modellentwicklung fließt in die Weiterentwicklung der Software DENIS (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation) ein, das in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Bessler entwickelt wird. Mit dieser Software wurden sämtliche Simulationsrechnungen dieser Arbeit durchgeführt. Die Modellvalidierung fand anhand von speziellen Modellsystemen statt. In Kooperation mit dem Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe (IWE) wurden Impedanzmessungen von Sonn [4] an symmetrischen Brennstoffzellen durchgeführt. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart wurden von Willich [5] Messungen an segmentierten Zellen unter stationärer Polarisierung durchgeführt.

Die Arbeit gliedert sich in acht Kapitel. Nach der Einleitung erfolgt eine kurze Einführung zur SOFC, in der auf das Funktionsprinzip, den Aufbau sowie auf elektrochemische Charakterisierungsmöglichkeiten eingegangen wird. Im 3. Kapitel wird basierend auf bekannten chemisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten ein detailliertes 2D-Modell einer Festoxid-Brennstoffzelle in zeitabhängiger Form entwickelt. Im 4. Kapitel erfolgt eine Darstellung der numerischen Techniken, die benutzt wurden, um das in Kapitel 3 entwickelte Modell zur Simulation zu verwenden. Das Kapitel 5 stellt ein neu entwickeltes Mikrostrukturmodell vor, das die bei der Herstellung von Cermetanoden auftretenden Änderungen der Partikelformen idealisiert nachbildet. Unter Verwendung von Aussagen der Perkolationstheorie lassen sich hiermit wichtige geometrische Cermetstrukturparameter ableiten. Im Kapitel 6 werden die Modelle der Kapitel 3 bis 5 kombiniert und für die Simulation der Impedanz einer Ni/YSZ-Cermetanode benutzt. In Verbindung mit den Messergebnissen von Sonn et al. [4] an symmetrischen Zellen findet eine Interpretation der Spektren mit Identifikation der relaxierenden Prozesse statt. Im 7. Kapitel wird das Modell der symmetrischen Zelle zur Beschreibung einer vollständigen SOFC erweitert. Hier steht die Vorhersage von lokalen Leistungsdichten, Gasphasenkonzentrationen und Polarisationsverlusten bei einem praxisnahen Betrieb der Zelle im Mittelpunkt. In Kapitel 8 werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt.

Gliederung
der Arbeit

Kapitel 2

Festoxid-Brennstoffzelle

2.1 Einleitung

Brennstoffzellen werden allgemein nach dem verwendeten Elektrolytmaterial klassifiziert. Diese Einteilung ist sinnvoll, weil sich aus den Eigenschaften des Elektrolyts bereits die wichtigsten Merkmale dieser Brennstoffzellengruppe ableiten lassen. Die Brennstoffzellenforschung erstreckt sich heute im Wesentlichen auf die folgenden sechs Typen [3]:

Brennstoffzelltypen

1. Alkalische Brennstoffzelle: Betriebstemperatur 60 bis 80 °C, Brenngas reiner Wasserstoff, Elektrolyt ist Kalilauge.
2. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle: Betriebstemperatur 80 °C, Brenngas Wasserstoff, Elektrolyt ist eine protonenleitende Polymermembran.
3. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle: Betriebstemperatur 80 bis 130 °C, Brenngas Methanol, Elektrolyt ist eine protonenleitende Polymermembran.
4. Phosphorsäure-Brennstoffzelle: Betriebstemperatur 200 °C, Brenngas Wasserstoff, Elektrolyt ist konzentrierte Phosphorsäure.
5. Karbonatschmelze-Brennstoffzelle: Betriebstemperatur 650 °C, Brenngas Wasserstoff, Elektrolyt ist eine Alkalikarbonatschmelze.
6. Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC): Betriebstemperatur 650 bis 1000 °C, Brenngas Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe, Elektrolyt ist ein Oxid.

Jeder der sechs Zelltypen wird in einer Vielzahl von Forschungsprojekten weiterentwickelt [3], so dass noch nicht abzusehen ist, ob sich eine Zelle als dominierend in der Zukunft herausstellen wird. Die unterschiedlichen Betriebsbedingungen, Brenngase und Zellkonzepte lassen den Einsatz von Brennstoffzellen im portablen, mobilen und stationären Anwendungsbereich zu.

Die SOFC setzt sich aus drei festen Schichten zusammen. Ein gasundurchlässiger

SOFC

Elektrolyt aus einem festen Oxid wird von zwei meist porösen Elektroden eingeschlossen [3, 6–8]. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme in der Abbildung 2.1 zeigt eine SOFC im Querschnitt. Von links nach rechts sind drei Funktionsschichten zu erkennen: poröse Kathode, Elektrolyt und poröse Anode. Je nach Zelldesign kann die Ausdehnung der drei Schichten zwischen 5 und 1000 μm betragen.

Betriebs-
temperatur

SOFCs werden bei Betriebstemperaturen von 650 bis 1000 $^{\circ}\text{C}$ betrieben, weil erst in diesem Temperaturbereich die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Elektrolyts hoch genug für einen verlustarmen Betrieb der Zelle ist. Aufgrund der hohen Temperatur werden die chemischen Reaktionen beschleunigt, was den Einsatz von preiswerten Katalysatoren wie Nickel ermöglicht. Mit Einführung des Konzepts der anodengestützten Zellen konnte die Elektrolytschichtdicke reduziert und die Betriebstemperatur auf Temperaturen von 700 bis 850 $^{\circ}\text{C}$ gesenkt werden [9]. Dies ging mit einer Minderung der Anforderungen an Zelle und Peripherie einher.

Möglich-
keiten

Durch die Verwendung von durchweg festen Phasen für Elektroden und Elektrolyt bieten sich für die Entwicklung von SOFCs vielfältige Designkonzepte an. Die gebräuchlichsten sind flache und röhrenförmige Zellen. Die hohe Betriebstemperatur der SOFC ermöglicht die direkte elektrochemische Umsetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen innerhalb der Zelle ohne vorgeschalteten Reformier, der die Kohlenwasserstoffe in ein Synthesegas überführt, und macht die Zelle toleranter gegen Verunreinigung des Brennstoffs [10]. Die SOFC produziert aus der ihr zugeführten chemischen Energie elektrische und thermische Energie. Das hohe Temperaturniveau der Zelle unterstützt die endotherme Reformierung der Kohlenwasserstoffe innerhalb der Zelle und kann als Abwärme effizient weiterverwendet werden.

Anforde-
rungen

Aus der hohen Betriebstemperatur erwachsen einige Anforderungen an den Aufbau des Systems aus Zelle und Peripherie sowie an die verwendeten Materialien. Eine Brennstoffzelle wird im Laufe ihres Lebens je nach Nutzungsart ein- bis viele tausendmal von Normalbedingungen auf Betriebstemperatur gefahren und wieder zurück. Dies ist aufgrund der thermischen Ausdehnung der festen Materialien mit

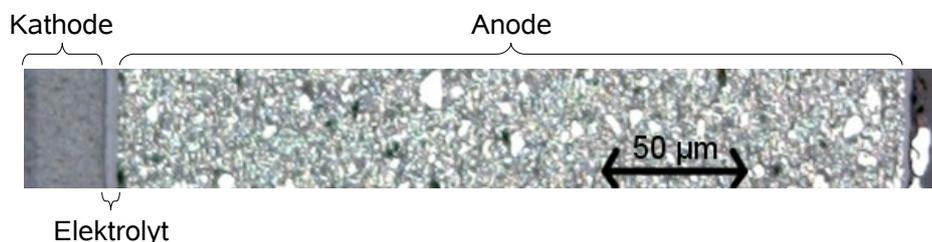


Abbildung 2.1: Querschnitt einer SOFC aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop. Mit freundlicher Genehmigung von Dr. G. Schiller und C. Willich vom Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR) Stuttgart.

mechanischen Spannungen verbunden. Für die Herstellung der Zellen ist daher zu beachten, dass die Zellkomponenten kompatible physikalische Eigenschaften aufweisen. Für die Peripherie ist ebenfalls Hochtemperaturstabilität wichtig. Dies gilt insbesondere für bipolare Platten und Dichtungen [9]. Aufgrund des Funktionsprinzips einer Brennstoffzelle, die dem Prinzip einer Konzentrationszelle ähnlich ist, gibt es einen starken Unterschied des Sauerstoffpartialdrucks beidseits des Elektrolyts. Eine Anforderung an das Elektrolytmaterial ist daher seine Stabilität unter oxidierenden und reduzierenden Atmosphären. Ein Problem, das die breite Markteinführung der SOFC bisher verhindert hat, ist die Langzeitstabilität der Zellkomponenten. Neue Materialien, Strukturen und ein Absenken der Betriebstemperatur können hier die Lebensdauer der Zellen erhöhen [11].

Festoxid-Brennstoffzellen werden heute für einen weiten Einsatzbereich entwickelt. Dies beginnt bei Systemen für portable Geräte, die eine herkömmliche Batterie ersetzen sollen, über den mobilen Einsatz als Bordstromversorgung in Autos, Lastkraftwagen, Schiffen und Flugzeugen sowie als stationäre Geräte in der Wärme- und Stromversorgung von Wohneinheiten und Gebäudekomplexen. In der größten Ausbaustufe können sie als Kraftwerksblöcke eingesetzt werden. Die SOFC profitiert bei diesem breiten Anwendungsspektrum von einem modularen Aufbau und einer breiten Möglichkeit der einsetzbaren Brennstoffe [6].

Einsatz-
gebiete

2.2 Funktionsprinzip

2.2.1 Elektrochemische Reaktionen

Von besonderer Bedeutung für die Funktionsweise einer Brennstoffzelle sind die im Inneren ablaufenden elektrochemischen Reaktionen. Hierbei handelt es sich um reversible Reaktionen, bei denen Ladung durch eine Phasengrenze transportiert wird. Die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion hängt neben der Konzentration von Edukten und Produkten auch vom elektrischen Potential der beiden Phasen ab. Als eine Folge dessen stellt sich im Reaktionsgleichgewicht eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen entsprechend den Konzentrationen der beteiligten Spezies ein.

Elektro-
chemische
Reaktion

Die Kombination der beiden an einer elektrochemischen Reaktion beteiligten Phasen wird als Halbzelle bezeichnet, die Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen als Halbzellenspannung. Da es nicht möglich ist, die Halbzellenspannung separat zu messen, wird sie standardmäßig als Abweichung von der Halbzellenspannung der Normal-Wasserstoffelektrode angegeben [12].

Halbzelle

2.2.2 Reaktionen in der SOFC

Die Funktionsweise der Brennstoffzelle lässt sich als Umkehrung der Elektrolyse von Wasser verstehen. Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch das Prinzip der SOFC.

Reaktio-
nen

Die globale Wasserstoffoxidation



findet in der SOFC an zwei räumliche getrennten Halbzellen statt. Beide Halbzellen bestehen aus einer elektronisch leitenden Phase (Elektrode), die mit dem äußeren Stromkreis verbunden ist, und dem Elektrolyt, der die Halbzellen ionenleitend verbindet. An der Kathodenhalbzelle wird der Sauerstoff reduziert.



Die Sauerstoffionen wandern innerhalb des gasdichten Elektrolyts zur Anodenhalbzelle. Dort wird der zugeführte Wasserstoff unter Abgabe von Elektronen oxidiert.



Als Produkt entsteht Wasser. Wird die SOFC mit Kohlenwasserstoffen (C_nH_m) betrieben, so entsteht zusätzlich bei der elektrochemischen Verbrennung Kohlendioxid (Abbildung 2.2). Die chemischen Reaktionen an der Anode sind in diesem Fall komplizierter.

Potential-
verteilung

Die mit den elektrochemischen Reaktionen verbundenen elektrischen Potentialdifferenzen führen zu zwei Sprüngen im elektrischen Potential. Die Abbildung 2.3 zeigt eine mögliche Verteilung des elektrischen Potentials ϕ in den drei Funktionsschichten einer SOFC. Im unbelasteten Fall ist der Elektrolyt aufgrund der beweglichen ionischen Ladungsträger eine Äquipotentialfläche. Die Differenz der Halbzellenspannungen von Anode und Kathode ergibt die Klemmspannung U_{cell} der Zelle. Bei einer Belastung der Zelle wird der Stromkreis über einen äußeren Verbraucher geschlossen. Die elektrische Ladung, die als Elektronen über den Lastwiderstand (in Abbildung 2.2) von der Anode zur Kathode fließen, wird im

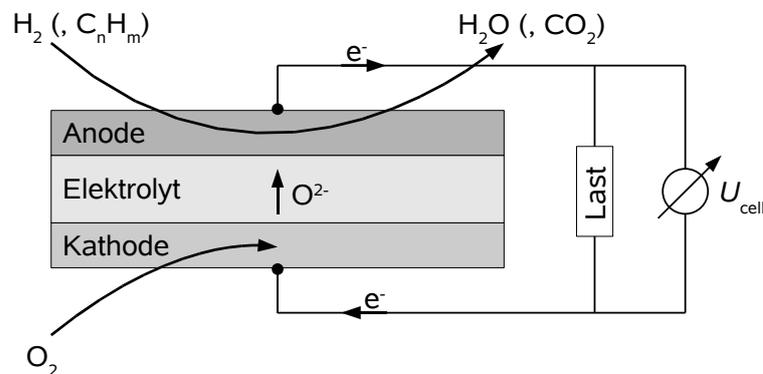


Abbildung 2.2: Schemazeichnung Funktionsweise SOFC.

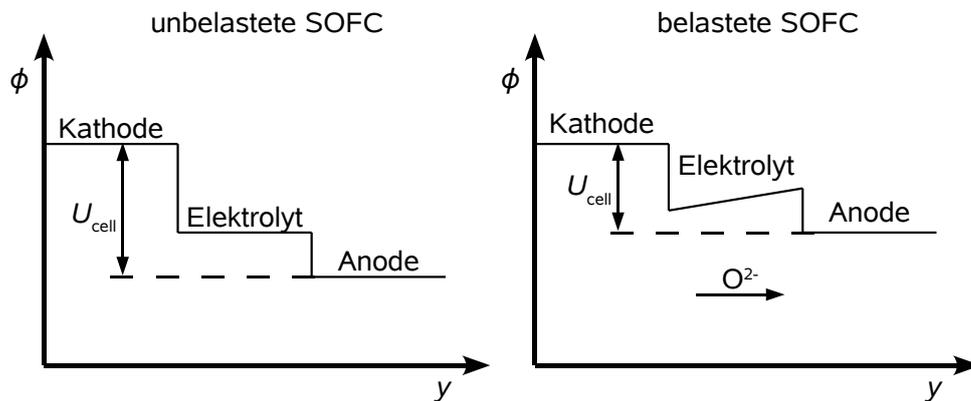


Abbildung 2.3: Elektrische Potentialverteilung ϕ entlang der Zelldicke y für eine unbelastete und belastete SOFC. Die Grafik zeigt das Potential der elektronisch leitenden Phase in den Elektroden sowie das Potential der ionischleitenden Elektrolytschicht.

Elektrolyt in gleichem Umfang in Form von Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode transportiert. Die reversiblen elektrochemischen Reaktionen laufen gleichzeitig verstärkt in Richtung der Produktion von Sauerstoffionen an der Kathode und dem Verbrauch von Sauerstoffionen an der Anode ab. Der Stromfluss im Elektrolyt ist mit einem Gradienten des elektrischen Potentials verbunden (Abbildung 2.3). Damit verhält sich eine Brennstoffzelle ähnlich einer Batterie. Der innere Widerstand sorgt unter Belastung für ein Absinken der Klemmspannung. Aufgrund der unbekannteren absoluten Größe der Halbzellenspannungen kann das Potential des Elektrolyts auch ober- bzw. unterhalb des Kathoden- bzw. des Anodenpotentials liegen.

Die Halbzellen der SOFCs bestehen heute in der Regel aus einer rein elektronisch und einer rein ionisch leitenden Phase. Neben diesen zwei leitenden Phasen erfordern die Reaktionsgleichungen (2.2) und (2.3) als drittes die Gasphase, die Gasphasenspezies aufnimmt oder bereitstellt. Damit finden die elektrochemischen Reaktionen bei diesen Materialsystemen in unmittelbarer Nähe der Dreiphasengrenze statt. Hierbei handelt es sich um eine Linie, die durch das Aufeinandertreffen der drei Phasen definiert ist. Experimente mit Streifenanoden haben dies bestätigt [13, 14]. Wird anstatt der getrennt ionisch und elektronisch leitenden Phasen ein Gemischtleiter verwendet, der eine Leitfähigkeit für beide Ladungsträger besitzt, so können die Elektrodenreaktionen an der Zweiphasengrenze von Gemischtleiter und Gasphase stattfinden.

Dreiphasengrenze

2.2.3 Brennstoffzelle als Energiewandler

Energie-
umwand-
lung heute

Die Brennstoffzelle ist, wie alle Geräte zur Bereitstellung elektrischer Energie, auf eine Energiequelle anderer Form (chemische Energie, Wasserkraft, Solarstrahlung, Kernenergie) angewiesen. Somit kann sie nur chemische Energie, z. B. gespeichert in fossilen Energieträgern, (mit hoher Effizienz) in elektrische Energie umwandeln. Bei der herkömmlichen Stromerzeugung aus fossilen Energieträgern geschieht dies über die Verbrennung mit anschließender Umwandlung der Reaktionswärme in mechanische und weiter in elektrische Energie. Dieses Prinzip der Energieumwandlung ist durch den Wirkungsgrad der Carnot-Maschine begrenzt.

Brennstoff-
zelle

In der Brennstoffzelle findet eine direkte Umwandlung der chemischen in elektrische Energie statt. Dadurch ist es möglich, die Reaktionsenthalpie abzüglich der Entropieänderung in elektrische Energie umzuwandeln. Die theoretische Zellspannung U_{th} einer idealen reversiblen Brennstoffzelle berechnet sich demnach aus der freien Enthalpie gemäß [6]

$$U_{\text{th}} = -\frac{\Delta G}{zF} \quad . \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet ΔG die mit der globalen Zellreaktion verbundene Änderung der freien Reaktionsenthalpie, z die Anzahl der Elektronen, die während der globalen Reaktion von der Kathode zur Anode transportiert werden, und F die Faraday-Konstante. Für die elektrochemische Verbrennung von Wasserstoff (Gleichung (2.1)) ergibt sich eine reversible Zellspannung von 1,2 V.

Wirkungs-
grad

Setzt man in (2.4) die Reaktionsenthalpie ΔH , anstatt der freien Reaktionsenthalpie ΔG ein, so erhält man die Heizwertspannung. Diese würde sich ergeben, wenn die gesamte chemisch gespeicherte in elektrische Energie umsetzbar wäre. Der Quotient aus reversibler Zellspannung U_{th} und Heizwertspannung bestimmt den theoretischen Wirkungsgrad der Zelle. Die Temperaturabhängigkeit von ΔG bedingt einen temperaturabhängigen theoretischen Wirkungsgrad. Für Betriebstemperaturen von 500 bzw. 750 °C beträgt er 85 bzw. 80 %, wenn Wasserstoff als Brennstoff genutzt wird. Eine Wärmekraftmaschine kann bei einem oberen Temperaturniveau von 500 bzw. 750 °C und einem unteren Temperaturniveau von 25 °C maximal den Carnot-Wirkungsgrad von 61 bzw. 71 % erreichen [3].

Nernst-
Gleichung

Die freie Reaktionsenthalpie ist abhängig von der Konzentration der Edukte und Produkte. Bezeichnet ΔG^0 die freie Reaktionsenthalpie bei Standardkonzentrationen, so berechnet sich die konzentrationsabhängige reversible Zellspannung nach der Nernst-Gleichung [15, 16]

$$U_{\text{th}} = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad . \quad (2.5)$$

In dieser Gleichung gibt a_i die Aktivität der Spezies i an. Für ideale Gase ist dies das Verhältnis aus dem Partialdruck der Spezies i zum Standarddruck. R und T stehen für die ideale Gaskonstante und die Temperatur.

2.3 Zellaufbau

2.3.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt zwischen den beiden Elektroden hat drei Aufgaben zu erfüllen. Er trennt den anoden- und kathodenseitigen Gasraum, damit keine direkte Verbrennung des Brennstoffs unter Abgabe von Wärme stattfindet. Er leitet die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode, ist aber elektronisch isolierend. In Abhängigkeit vom verwendeten Zellkonzept kann ihm als dritte Aufgabe die mechanische Aufrechterhaltung der Zellstruktur zufallen. Für diese sogenannten elektrolytgestützten Zellen ist eine Schichtdicke des Elektrolyts von 100 bis 200 μm nötig [9]. Wird die Struktur dagegen von einer der Elektroden aufrechterhalten, genügt eine Elektrolytdicke von ca. 10 μm [11].

Aufgaben

Aus den vielfältigen Aufgaben der Schicht erwachsen einige Anforderungen an das Material. Es soll chemisch stabil unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen, gut ionen- und schlecht elektronenleitend, langzeitstabil und aus kommerzieller Sicht preiswert herzustellen sein. Dieses breite Anforderungsspektrum wird von keinem bisher gefundenen Material vollständig erfüllt. Die Forschung konzentriert sich heute im Wesentlichen auf zwei Gruppen von Materialien. Zum einen auf Kristalle mit Fluorit-Struktur. Ein typischer Vertreter ist hier der auf Zirkonoxid basierenden Elektrolyt YSZ (Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid, $\text{Y}_{2x}\text{Zr}_{1-2x}\text{O}_{2-x}$ mit $x =$ Dotierungskonzentration in mol% Y_2O_3 in ZrO_2). Weitere entstehen bei der Dotierung von Ceroxid mit Scandium, Samarium und Gadolinium [6]. Die zweite Gruppe, die Perowskite, hat aufgrund ihrer allgemeinen Stöchiometrie ABO_3 eine Vielzahl von Vertretern. Durch hohe Leitfähigkeit zeichnen sich z. B. Materialien basierend auf LaGaO_3 aus [9].

Materialien

Traditionell wird heute YSZ als Elektrolyt eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Zirkonoxid, dem 8 bis 10 mol% Yttriumoxid beigemischt sind. Der Austausch des Zr^{IV} durch ein Y^{III} Kation bewirkt durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen eine ionische Leitfähigkeit und die Stabilisierung der kubischen Kristallstruktur. YSZ ist bei hohen Temperaturen mit 0,03 bis 0,1 S/cm zwischen 800 und 1000 °C gut ionisch und nicht elektronisch leitend [9].

YSZ

2.3.2 Anode

Die Elektrochemie der Anode findet in unmittelbarer Nähe der Dreiphasengrenze (Three Phase Boundary, TPB) statt, bei der sich Metall-, Elektrolyt- und Gasphase treffen. Zur Leistungssteigerung werden heute sogenannte Cermetelektroden eingesetzt [6, 9]. Hierbei handelt es sich um ein poröses Verbundmaterial aus Keramik (cer) und Metall (met), in dem sich die Dreiphasengrenze über die gesamte Dicke der Elektrode erstreckt, so dass die Elektrochemie nicht nur am Übergang Elektrolyt-Anode, sondern innerhalb der gesamten Anode stattfinden kann. Seit 1970 wird das von Westinghouse [17] eingeführte Gemisch aus Nickel

Ni/YSZ-Cermet

und YSZ als Cermetanode eingesetzt. Es zeichnet sich durch hohe elektrokatalytische Aktivität für Wasserstoff, hohe chemische Stabilität, geringe Kosten und gute chemische Kompatibilität aus. Nachteile bei dieser Materialkombination bestehen in der Anfälligkeit auf Deaktivierung der Nickeloberfläche beim Betrieb mit Kohlenwasserstoffen [10, 18] bzw. schwefelhaltigen Brenngasen [19] und der Forminstabilität der Nickelteilchen bei längerem Betrieb der Zelle [20].

Gemischtleiter

Aus diesem Grund werden weitere Elektrodenmaterialien untersucht. In der letzten Zeit ist das Interesse besonders an gemischtleitenden Materialien, die gleichzeitig ionen- und elektronenleitend sind, gestiegen [21]. Als poröse Elektroden eingesetzt, kann die Elektrochemie auf der gesamten Zweiphasengrenze stattfinden und damit hohe elektrokatalytische Aktivität entwickeln. Elektroden basierend auf Ceroxid zeigen bisher beste Leistung [21].

2.3.3 Kathode

LSM-Verbund

An der Kathodenseite müssen die Elektrodenbestandteile bei hohen Temperaturen und sauerstoffhaltiger Gasphase chemisch stabil sein. Typisch ist hier der Einsatz von LSM (Strontium-dotiertes Lanthan-Manganoxid, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) in einem Verbundwerkstoff zusammen mit YSZ. Genau wie bei der Anode ermöglicht die Mischung des elektronisch leitenden LSM (200 S/cm) und des ionisch leitenden YSZ eine Ausdehnung der elektrochemisch aktiven Region auf die gesamte Kathode [9].

Gemischtleiter

Analog der Anode wird auch bei der Kathode der Einsatz gemischtleitender Materialien untersucht. Das am weitesten verbreitete Material ist heute LSCF (Strontium- und Eisen-dotiertes Lanthan-Cobaltoxid, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$), ein gemischtleitendes Perowskit basierend auf LaCoO_3 . Die poröse LSCF-Kathode zeichnet sich durch einen geringeren Widerstand im Vergleich zur LSM/YSZ-Elektrode aus [22]. Die gute Leistung dieser Elektrode lässt sich auf die große zur Verfügung stehende Zweiphasengrenze als Ort der Sauerstoffreduktion zurückführen.

2.4 Elektrochemische Charakterisierung

2.4.1 Verlustprozesse

Überspannung

Wie jede elektrische Energiequelle hat auch die Brennstoffzelle verschiedene Verlustprozesse, die zu einer Minderung ihrer Klemmspannung bei Entnahme von elektrischer Leistung führen. Diese Verluste werden allgemein als Polarisationsverluste oder auch Überspannungen η bezeichnet. Für Brennstoffzellen lassen sie sich in fünf Gruppen einteilen.

Ohmsche Verluste

Innerhalb der Brennstoffzelle werden die elektrischen Ladungsträger in ihrer Bewegung im elektrischen Potential behindert. Dies lässt sich in erster Näherung für

Elektronen- und Ionenleiter als Ohmsches Gesetz formulieren. Diese Verlustart wird Ohmscher Polarisationsverlust η_{ohm} genannt.

Neben dem Ohmschen Verlust innerhalb der Zelle η_{ohm} gibt es als zweites die Ohmschen Polarisationsverluste an den Kontaktierungen der Zelle (η_{cont}). Die Stromabnahme von den Zellen erfolgt üblicherweise über Kontaktnetze, bipolare Platten oder Kontaktblöcke.

Bei einer belasteten Zelle verschiebt sich die Halbzellenspannung $\Delta\phi$ gegenüber dem Gleichgewichtswert $\Delta\phi_{\text{equil}}$. Die Differenz wird als Aktivierungspolarisation $\eta_{\text{act}} = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{equil}}$ bezeichnet. In einer ersten Näherung lässt sich der Strom in der Halbzelle i_{F} durch die Butler-Volmer-Gleichung mit η_{act} in Verbindung bringen [12]

$$i_{\text{F}}(\eta_{\text{act}}) = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\eta_{\text{act}}\right) \right] \quad (2.6)$$

Hierbei stehen i_0 und α für die Austauschstromdichte und den Symmetriefaktor der elektrochemischen Reaktion, R für die allgemeine Gaskonstante und T für die Temperatur.

Wenn der Stoffumsatz durch die elektrochemische Reaktion größer als die Erhöhung/Reduktion der Konzentration der Edukte/Produkte durch Transportprozesse ist, so ändert dies die Konzentration der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Spezies an dem Ort, wo diese Reaktion stattfindet. Aus der Nernst-Gleichung (2.5) folgt damit eine Änderung der Zellspannung. Die Auswirkung wird deutlich, wenn der Partialdruck von Wasser steigt oder der von Wasserstoff sinkt. Aus der Gleichung (2.5) folgt in beiden Fällen ein Absinken der Zellspannung. Dieser Effekt ist besonders stark bei großen relativen Änderungen der Partialdrücke. Dieser durch Transportlimitierung hervorgerufenen Verlust wird als Konzentrationspolarisation η_{conc} bezeichnet.

Bereits im Leerlauf einer Brennstoffzelle stellt man eine um die Leerlaufüberspannung η_{OCV} abgesenkte Zellspannung gegenüber der theoretischen Zellspannung U_{th} fest. Gründe hierfür können elektrische Kurzschlussströme innerhalb der Zelle sein, welche z. B. beim Einsatz von Gemischtleitern als Elektrolytmaterial auftreten, Gasundichtigkeiten oder, dass sich der Brennstoff nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

2.4.2 Polarisationskurve

Diese Art der elektrischen Charakterisierung kommt dem Betriebszustand einer Brennstoffzelle am nächsten. Eine Zelle wird bei definierten Bedingungen der Reihe nach verschieden stark belastet und dabei Strom und Spannung U_{cell} gemessen. Da der Strom proportional zur Fläche der Zelle ist, wird er meist zur besseren Vergleichbarkeit auf die Elektrodenoberfläche bezogen. In der Abbildung 2.4a ist eine typische Polarisationskurve dargestellt. Die Zellspannung ist

Kontaktwi-
derstand

Aktivie-
rungspo-
larisation

Konzentra-
tionspola-
risation

Leerlauf-
überspan-
nung

Strom-
Spannungs-
Kurve

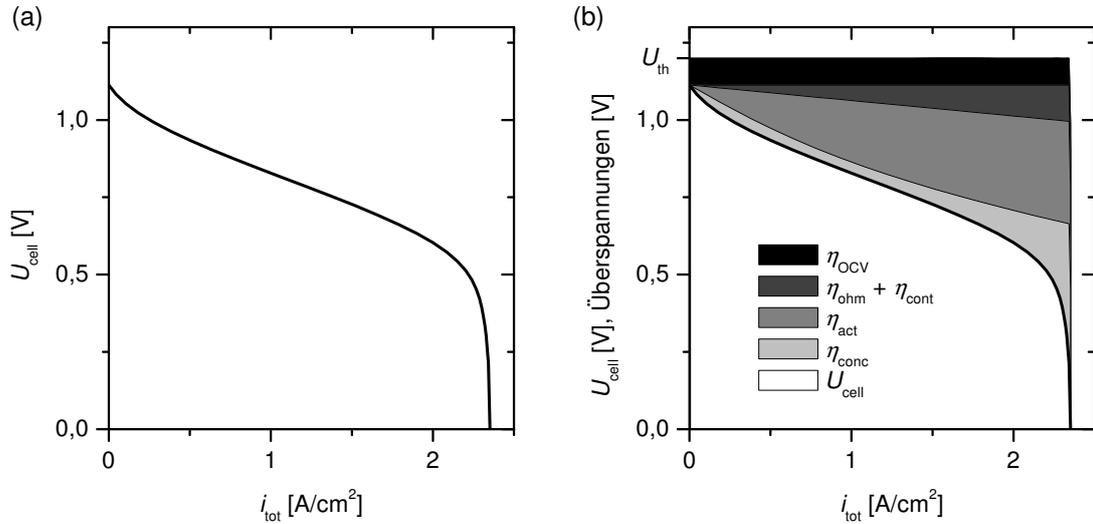


Abbildung 2.4: (a) Polarisationskurve einer Brennstoffzelle und (b) mit eingezeichneten Polarisationsverlusten.

gegen die Stromdichte i_{tot} aufgetragen. Der Schnittpunkt mit der U_{cell} -Achse bei $i_{\text{tot}} = 0$ wird als Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage, OCV) bezeichnet. Für wachsende Stromdichte fällt die Zellspannung zunächst stark, dann schwach und zuletzt sehr stark ab.

Einfluss
der Verluste

Eine Erklärung für diesen Verlauf liefern die fünf Gruppen von Polarisationsverlusten aus Abschnitt 2.4.1. Für die Polarisationskurve Abbildung 2.4a wurden in Abbildung 2.4b diese 5 Überspannungen hinzugefügt. Demnach ergibt sich die Zellspannung U_{cell} in jedem Betriebspunkt i_{tot} aus der Differenz von theoretischer Zellspannung U_{th} und der Summe der Polarisationsverluste

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{th}} - \eta_{\text{OCV}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{cont}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}} \quad . \quad (2.7)$$

Der Schemazeichnung in Abbildung 2.4b entnimmt man, dass die Leerlaufüberspannung die gesamte Kurve um die Differenz aus theoretischer Zellspannung und OCV zu kleineren Spannungen verschiebt. In diesem Fall wurde von einer stromunabhängigen Überspannung η_{OCV} ausgegangen. Die beiden Ohmschen Verluste η_{ohm} und η_{cont} führen zu einem linearen Absinken der Zellspannung mit steigendem Strom. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Aktivierungspolarisation η_{act} . Für kleine Werte zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Überspannung, während der Strom für größere Überspannungen η_{act} exponentiell wächst (Butler-Volmer-Gleichung (2.6)).

Diffusion

Von besonderer Bedeutung für die Form der Polarisationskurve ist der Einfluss der Gasphase η_{conc} . Beim Betrieb einer Brennstoffzelle mit geringer Befeuchtung (z. B. 5 %) entsteht im Bereich der elektrochemisch aktiven Zone bereits bei kleinen Strömen durch den Diffusionswiderstand in der Gasphase eine relativ starke Zunahme von Wasser. Aus den Betrachtungen zur Konzentrationspolarisation

η_{conc} (Abschnitt 2.4.1) folgt somit ein starkes Absinken der Zellspannung. Dies erklärt den zunächst starken Abfall der Zellspannung bei kleinen Strömen. Bei hohen Strömen kommt es aufgrund des zu langsamen Gastransports zu einer starken Verarmung des Brennstoffs im elektrochemisch aktiven Bereich der Elektroden. Dies ist nach der Nernst-Gleichung (2.5) mit einem starken Absinken der Zellspannung verknüpft.

Bei der obigen Interpretation der Polarisationskurve und der Überspannungen wurde davon ausgegangen, dass sich die einzelnen Verlustprozesse wie bei einem Schaltkreis in Reihe summieren lassen. In den Abschnitten 6.5.3 und 7.4.2 wird gezeigt, dass diese Annahme nur mit Einschränkungen gerechtfertigt ist.

Multipliziert man die gemessene Zellspannung und die Stromdichte miteinander, so ergibt sich die Leistungsdichte P_{cell} der Zelle in Abhängigkeit von der Stromdichte oder Spannung (Abbildung 2.5a). Aufgrund der Diffusionslimitierung sinkt die Zellspannung und damit die Zelleistung bei hoher Stromdichte bis auf Null. Als eine Konsequenz kommt es zur Ausbildung eines Maximums von P_{cell} . So kann die Bestimmung der Polarisationskurve zum Auffinden des optimalen Betriebspunkts der Brennstoffzelle genutzt werden.

Einschränkung

Zelleistung

2.4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein häufig eingesetztes Verfahren, zum Analysieren und Interpretieren der dynamischen Prozesse eines elektrochemischen Systems [4, 23–45]. Das Prinzip der EIS ist in der Abbildung 2.5b zu sehen. Die Zelle wird an einem bestimmten Betriebspunkt mit einer zusätzlichen

Impedanzmessung

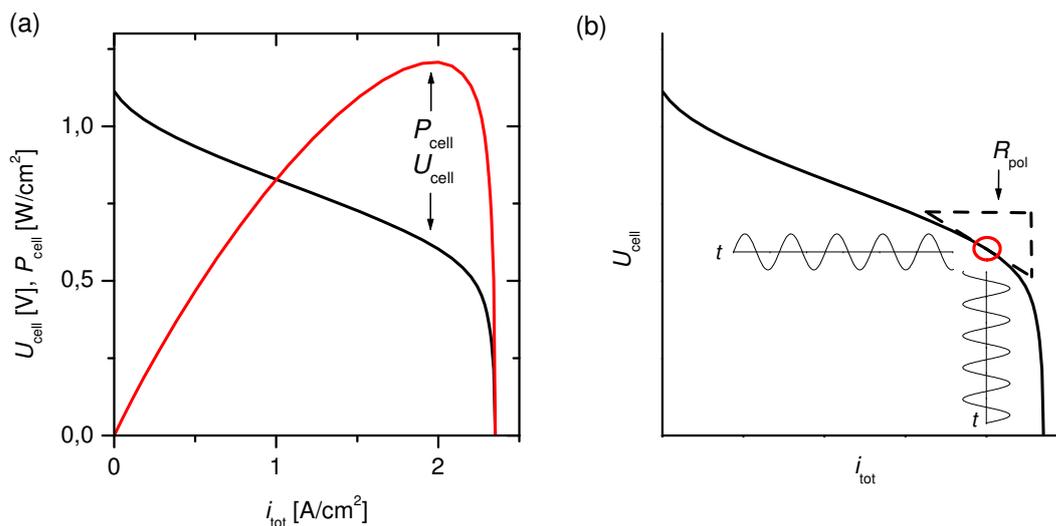


Abbildung 2.5: (a) Zellspannung U_{cell} und elektrische Zelleistungsdichte P_{cell} über die Stromdichte der Zelle i_{tot} . (b) Schemazeichnung elektrochemische Impedanzmessung.

Wechselspannung kleiner Amplitude angeregt. Die Brennstoffzelle antwortet mit einem zusätzlichen Wechselstrom. Häufig besteht zwischen Strom und Spannung eine Phasendifferenz, so dass zur Beschreibung der Antwort des Systems der komplexe Widerstand (Impedanz) Z benutzt wird.

Impedanzspektrum

Betrag und Phase der Impedanz variieren je nach elektrochemischem System mit der Frequenz ν der Anregung. Zur Erfassung des gesamten dynamischen Bereichs einer SOFC wird die Impedanzmessung im Bereich von 10 mHz bis 1 MHz durchgeführt, wobei pro Frequenzdekade üblicherweise etwa 10 Messungen stattfinden. Es gibt zwei typische Darstellungsarten von Impedanzspektren: Die Bode-Darstellung, bei der Real- und Imaginärteil der Impedanz (alternativ Betrag und Phase) über den Logarithmus der Anregungsfrequenz aufgetragen werden (Abbildung 2.6a), und die Nyquist-Darstellung, bei der der negative Imaginärteil als Funktion des Realteils dargestellt wird (Abbildung 2.6b).

Darstellung

Die Abbildung 2.6 zeigt ein typisches Impedanzspektrum einer SOFC. In der Bode-Darstellung äußern sich zwei Prozesse als abfallende Flanken im $\text{Re}(Z)$ und Maxima im $\text{Im}(Z)$. Die gleichen Prozesse erscheinen in der Nyquist-Darstellung in Form von gestauchten Halbkreisen. Bei dieser Auftragung verläuft das Spektrum zunehmender Frequenz entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn, so dass sich der niederfrequente Prozess im rechten und der hochfrequente im linken Diagrammbereich wiederfindet.

Begriffe

Der Abbildung 2.6 kann man entnehmen, dass die Impedanz für kleine Frequenzen gegen einen rein reellen Widerstand konvergiert. Dieser wird als Polarisationswiderstand R_{pol} bezeichnet. In der Polarisationskurve tritt R_{pol} als Gradient der Polarisationskurve für den untersuchten Betriebspunkt in Erscheinung (Abbildung 2.5b). In der Nyquist-Darstellung ist es in vielen Fällen möglich, Bereiche des Impedanzspektrums durch Halbkreise darzustellen. Der Durchmesser dieser Halbkreise korrespondiert mit den Widerständen bzw. Verlusten der den Halb-

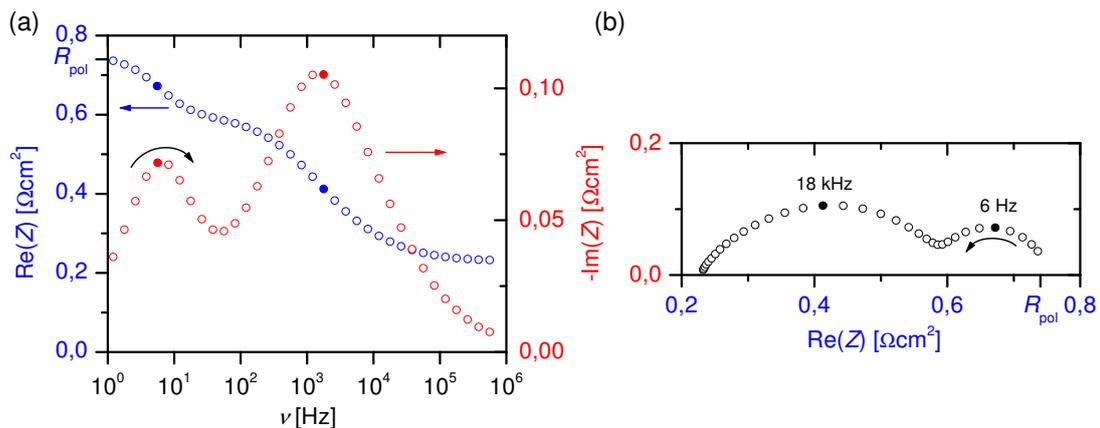


Abbildung 2.6: Typisches Impedanzspektrum mit zwei deutlich sichtbaren Prozessen in (a) Bode-Darstellung und (b) Nyquist-Darstellung.

kreisen zugeordneten Prozesse. Das Maximum eines Halbkreises wird als Relaxationsfrequenz ν_{\max} bezeichnet.

Für die Interpretation der gemessenen Impedanzspektren gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze. Der herkömmliche Weg besteht in der Anpassung von Äquivalenzschaltkreisen an die Spektren [23, 24, 27, 31–37]. Aus einigen wenigen Schaltkreiselementen mit genau bekanntem Impedanzverhalten wird durch Reihen- und Serienschaltung ein Schaltkreis zusammengestellt, der die wesentlichen Merkmale des Spektrums wiedergibt. Jeweils ein oder mehrere Schaltkreiselemente entsprechen dabei einem chemisch-physikalischen Prozess. Der Vorteil dieser Betrachtung ist, dass die Impedanzspektren durch ihre Vielzahl von freien Parametern sehr exakt wiedergegeben werden können. Eine eindeutig Zuordnung zu den chemisch-physikalischen Ursachen ist nicht möglich. Ein weiteres Problem erwächst aus der Möglichkeit ein Impedanzspektrum durch verschiedene Äquivalenzschaltkreise darzustellen. Der zweite Weg der Interpretation besteht im Aufstellen von umfangreichen detaillierten chemisch-physikalischen Modellen, die eine SOFC oder Teile davon abbilden [46, 47]. Gelingt es, ein Modell zu entwickeln, das die Gesamtheit der gemessenen Spektren wiedergibt, so kann dieses Modell als validiert gelten und zur Identifizierung der wesentlichen Prozesse in der SOFC benutzt werden. Dieser Ansatz trägt über die Mechanismenaufklärung zum Verständnis der SOFC bei. In dieser Arbeit wird die zweite Art der Spektreninterpretation angewandt.

Interpretation

2.4.4 Grundlagenforschung mit speziellen Zellen

In der SOFC finden komplexe chemisch-physikalische Prozesse in Anode und Kathode statt. Um eine Trennung zu erreichen, wurde das Konzept der Referenzelektroden eingeführt. Dazu werden neben den beiden Arbeitselektroden (Anode, Kathode) zusätzlich ein oder zwei meist kleine Referenzelektroden auf dem Elektrolyt angebracht. Die Abbildung 2.7a zeigt diesen Aufbau schematisch. Im Unterschied zu den Arbeitselektroden werden die Referenzelektroden bei konstanter Gaszusammensetzung stromlos betrieben, d. h. sie befinden sich zu jeder Zeit im thermodynamischen Gleichgewicht und die Spannungen der Referenzhalbzellen entsprechen jeweils denen der unbelasteten Anode bzw. Kathode. Fließt Strom durch die Arbeitselektroden, führt dies aufgrund der damit verbundenen Verlustprozesse zu einem Spannungsabfall, der sich als Potentialdifferenz zwischen den Arbeitselektroden und Referenzelektroden (η_{an} , η_{ca}) äußert. Im Idealfall verläuft das elektrische Potential ϕ im Inneren des Elektrolyts so, wie es in der Abbildung 2.7a dargestellt ist. Damit hat die Mitte der Elektrolytschicht und der Elektrolyt bei den Referenzelektroden gleiches elektrisches Potential. Die Differenzpotentiale η_{an} und η_{ca} erfassen damit alle Überpotentiale, die in Abschnitt 2.4.1 erörtert wurden, für jeweils die halbe Zelle auf Anoden- bzw. Kathodenseite. Diese Art der Elektrodenanordnung kann sowohl für die transiente als auch stationäre elektrochemische Charakterisierung von Anode und Kathode eingesetzt werden.

Referenzelektroden

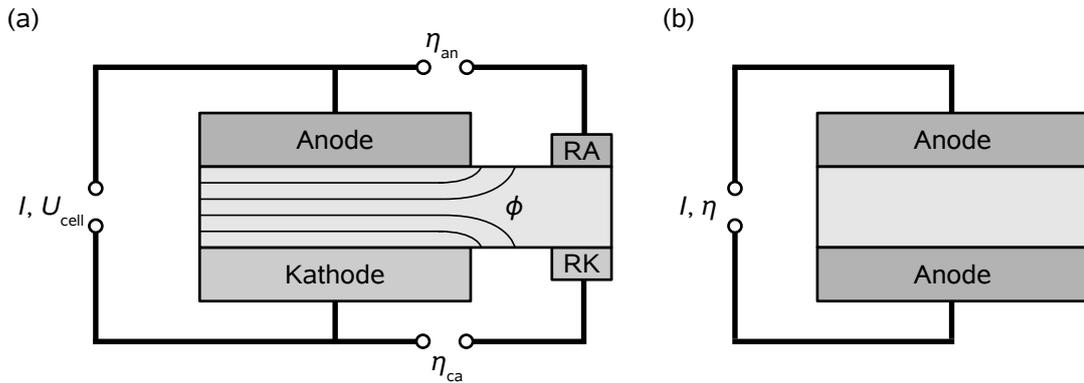


Abbildung 2.7: (a) Schemazeichnung einer Brennstoffzelle mit Referenzanode (RA) und Referenzkathode (RK). Anode und Kathode werden in dieser Anordnung als Arbeitselektroden bezeichnet. Innerhalb der Elektrolytschicht sind elektrische Äquipotentiallinien eingezeichnet. (b) Schemazeichnung einer symmetrischen Zelle mit jeweils einer Anode beidseits des Elektrolyts.

Symmetrische Zellen

Die Benutzung von Referenzelektroden birgt vor allem bei Impedanzmessungen Fehlerquellen in sich, die zu Fehlinterpretationen führen können [40]. Ein weiterer Schritt zur stärkeren Entkopplung von Anode und Kathode besteht darin, beidseits des Elektrolyts nur einen Typ von Elektroden (Anode oder Kathode) aufzutragen [4, 29, 37] und mit diesen symmetrischen Zellen in Einkammerversuchen durch EIS anodische bzw. kathodische Polarisationsverluste unabhängig voneinander zu quantifizieren. Die Abbildung 2.7b zeigt schematisch die Verschaltung für die elektrische Charakterisierung einer symmetrischen Zelle mit zwei Anoden. Da in einem Einkammeraufbau an beiden Elektroden die gleichen Gaskonzentration vorliegen, hat die symmetrische Zelle die Gleichgewichtsspannung 0 V. Wird die Zelle polarisiert, so tritt eine der beiden Anoden als Kathode auf, d. h. sie spaltet Wasser in Wasserstoff, der an die Gasphase abgegeben wird, und in Sauerstoff, der in den Elektrolyt übergeht. An der zweiten Elektrode läuft diese Reaktion umgekehrt ab. Für kleine Polarisierungen η wird angenommen, dass die Verluste an den anodisch und kathodisch betriebenen Elektroden gleich groß sind. Damit verteilt sich die gesamte Polarisierung der Zelle zu gleichen Teilen auf jede Halbzelle. Für den kommerziellen Einsatz sind diese Zellen uninteressant.

Segmentierte Zellen

Die gewöhnlichen Konzepte für die Versorgung der Zelle mit Brenngasen sehen den Transport der Gase entlang eines Kanals über die Oberfläche der Anode vor. Während der Bewegung vom Gaseinlass zum Gasauslass verringert sich kontinuierlich der Gehalt des Brennstoffs während sich der Anteil von Wasser und Kohlendioxid erhöht. Als Konsequenz treten entlang der Flussrichtung des Anodengases Gradienten der Stromdichte, der Polarisationsverluste und der Temperatur auf. Die Abnahme des Sauerstoffs entlang dem Gaskanal der Kathode kann diese Gradienten verstärken. Mit dem Konzept der segmentierten Zelle (Abbil-

dung 2.8) ist es möglich, einzelne Bereiche entlang der Zelle separat zu analysieren. Damit gibt dieser Aufbau orts aufgelöste Einblicke in die Geschwindigkeit der chemisch-physikalischen Prozesse und ermöglicht die Identifizierung von kritischen Betriebsbedingungen, die zur beschleunigten Alterung der Zelle führen können [45]. In Kapitel 7 wird gezeigt, dass die Messungen mit segmentierten Zellen gute Möglichkeiten zur Modellvalidierung bieten [5].

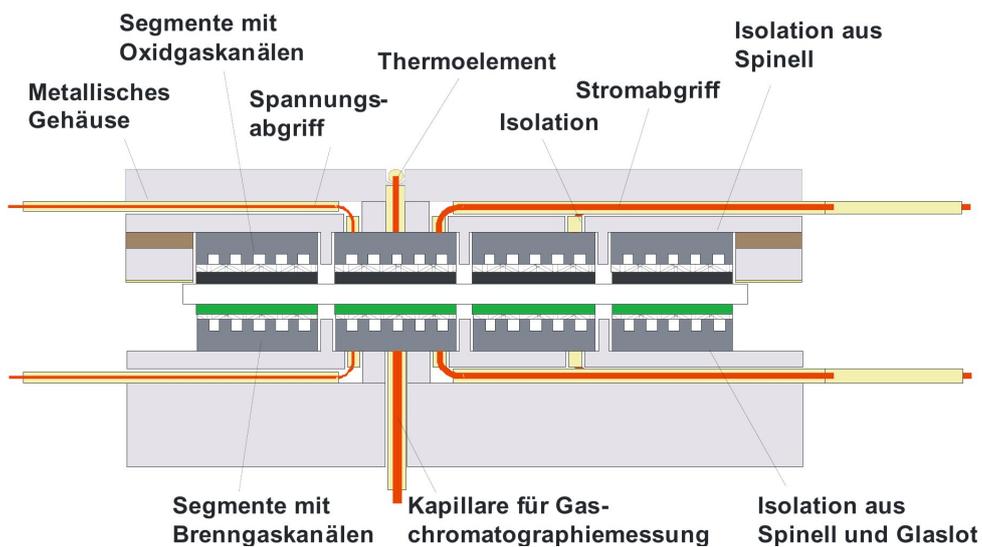


Abbildung 2.8: Schemazeichnung: Versuchsaufbau einer SOFC, bei der Anode und Kathode segmentiert sind. Bild von P. Metzger (DLR Stuttgart) aus [22].

Kapitel 3

Chemisch-physikalische Modellierung

3.1 Einleitung

Eine SOFC ist ein hochkomplexer Energiewandler, in dem auf unterschiedlichen Längenskalen elektrochemische und physikalische Prozesse ablaufen. Um diese gekoppelten Prozesse angemessen zu berücksichtigen, wird im Folgenden ein isothermes Modell vorgestellt, das in einem 0D-Modell die elektrochemischen Prozesse, in einem 1D-Modell den Gasphasentransport und in einem 2D-Modell den Transport elektrischer Ladungsträger berücksichtigt. Hierzu notwendige Strukturparameter werden aus einem Cermetmodell in Kapitel 5 abgeleitet.

Multiskalenmodell

Im elektrochemischen Teil des Modells findet eine elementarkinetische, thermodynamisch konsistente Beschreibung der elektrochemischen Reaktionen auf den Oberflächen von Elektrolyt und Elektrode statt. Zur Steigerung der Rechengeschwindigkeit wird die Reaktionskinetik nicht auf atomarer Ebene, sondern mit Hilfe der Mean-Field-Näherung berechnet. Im Gegensatz zu dem häufig verwendeten Ansatz, die Reaktionskinetik aus dem Überpotential der Halbzelle abzuleiten [48–51], basiert die Reaktionskinetik hier auf der elektrischen Potentialdifferenz zwischen Elektrolyt und Elektrode. Die mit der elektrochemischen Reaktion verbundene Doppelschicht trägt bei Variation der Zellspannung zum elektrischen Strom bei.

Elektrochemie

Innerhalb des Aufbaus einer SOFC mit Peripherie ist ein Gasphasentransport auf zwei Längenskalen zu beobachten. Im Bereich von Zentimetern wird der Gasphasentransport über der Zelle in einem 1D-Transportmodell beschrieben, das sich aus den Navier-Stokes-Gleichungen und der Erhaltung der Teilchenzahl ableitet. Im Skalenbereich von wenigen Mikrometern bis einem Millimeter findet der Gasphasentransport in den porösen Elektroden statt. Er wird ebenfalls in 1D modelliert. Als Transportprozesse werden der Diffusionsstrom (Stefan-Maxwell-Gleichung) sowie Darcy-Strömung berücksichtigt. Die Diffusionskoeffizienten er-

Transport

geben sich aus den gemittelten Bosanquet-Diffusionskoeffizienten. Ebenso im Submillimeterbereich findet der in 2D modellierte potentialgetriebene Ionenstrom in der Elektrolytphase statt. Bei den Transportprozessen im porösen Medium wird der Kontinuumsansatz benutzt, so dass die drei Phasen (Porenraum, Elektrolyt und Elektrode) als Kontinuum betrachtet werden und die Transportkoeffizienten eine mikrostrukturabhängige Modifikation erfahren.

Gesamtmodell

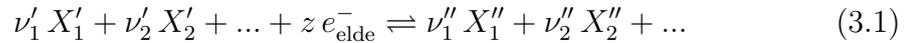
Das gesamte Modell ist in Form von zeitabhängigen Differentialgleichungen formuliert. Dies ermöglicht die Vorhersage des Verlaufs der chemisch-physikalischen Prozesse bei einer beliebigen zeitabhängigen Anregung der SOFC. Insbesondere die typischen elektrischen Charakterisierungen von Polarisationskurve und Impedanzspektroskopie können durch das Modell wiedergegeben werden. Die Kopplung der Teilmodellen auf unterschiedlichen Längenskalen ist durch geeignete Austauschterme realisiert. Das im Folgenden vorgestellte Modell wurde bereits in einigen Veröffentlichungen der Forschungsgruppe [46, 52, 53] vorgestellt.

3.2 Elektrochemie

3.2.1 Elementarkinetische Beschreibung

Elektrochemische Reaktion

In diesem Abschnitt wird die kinetische Beschreibung der allgemeinen elementaren elektrochemischen Reaktion



vorgestellt. Diese Reaktion, in Reduktionsrichtung geschrieben, verknüpft die auf der Oberfläche adsorbierten Edukte X'_i und Produkte X''_i . ν'_i und ν''_i geben dabei die stöchiometrischen Koeffizienten und z die Anzahl der Elektronen an, die bei der Reaktion von der Elektrode abgegeben werden. In der Arbeit wird angenommen, dass die Ladungstransferreaktion (3.1) an der Dreiphasengrenze von Gas, Elektrode und Elektrolyt stattfindet. Während der elektrochemischen Reaktion gehen Ionen bzw. Atome oder Moleküle von der Elektrode über zum Elektrolyt oder in umgekehrter Richtung. Eine Reaktion, bei der ein Adsorbat von einer Phase auf eine zweite übergeht, wird als Spillover bezeichnet. Das Wesen der elektrochemischen Reaktion äußert sich neben dem Ladungstransfer in einer mit der Reaktion verbundenen elektrischen Potentialdifferenz zwischen den beteiligten Phasen.

Kinetik

Die Reaktionsraten für Hin- und Rückreaktion ($k_{f,ct}$, $k_{r,ct}$) lassen sich berechnen durch [16]

$$k_{f,ct} = k_{f,ct}^0 \exp\left(-\frac{E_{f,ct}^{\text{act}}}{RT}\right) \exp\left(-\left(1-\alpha\right)\frac{zF}{RT}\Delta\phi\right) \quad , \quad (3.2)$$

$$k_{r,ct} = k_{r,ct}^0 \exp\left(-\frac{E_{r,ct}^{\text{act}}}{RT}\right) \exp\left(\alpha\frac{zF}{RT}\Delta\phi\right) \quad . \quad (3.3)$$

In diesen Gleichungen sind $k_{f,ct}^0$ und $k_{r,ct}^0$ die exponentiellen Vorfaktoren, $E_{f,ct}^{\text{act}}$ und $E_{r,ct}^{\text{act}}$ die Aktivierungsenergien für Hin- und Rückreaktion, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday-Konstante und α der Symmetriefaktor. $\Delta\phi$ gibt die Differenz

$$\Delta\phi = \phi_{\text{elde}} - \phi_{\text{elyt}} \quad (3.4)$$

der Potentiale von Elektrode ϕ_{elde} und Elektrolyt ϕ_{elyt} außerhalb der Raumladungszone der Doppelschicht (siehe Abschnitt 3.2.5) an.

Hin- und Rückreaktion rufen jeweils einen elektrischen Strom zwischen Elektrolyt und Elektrode hervor. Die Summe beider wird Faraday-Strom genannt. Aus der formalkinetischen Beschreibung ergibt sich für die Reaktion in Gleichung (3.1) ein Faraday-Strom i_F bezogen auf das Cermetvolumen von

Faraday-
Strom

$$i_F = z F L_{\text{TPB}} \left(k_{f,ct} \prod_{i \in R_{f,ct}} \theta_i^{\nu_i'} - k_{r,ct} \prod_{i \in R_{r,ct}} \theta_i^{\nu_i''} \right) . \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnet L_{TPB} die Länge der Dreiphasengrenze je Cermetvolumen, θ_i die Oberflächenbedeckung durch die Spezies i und $R_{f,ct}$, $R_{r,ct}$ die Mengen der Edukte bzw. Produkte der elektrochemischen Reaktion (3.1).

Die kinetischen Parameter (exponentielle Vorfaktoren und Aktivierungsenergien) der Ladungstransferreaktionen sind in der Regel unbekannt. Bei bekannten Enthalpien und Entropien der Edukte und Produkte lassen sich jedoch die Parameter der Rückreaktion aus denen der Hinreaktion unter Berücksichtigung der thermodynamischen Konsistenz (Abschnitt 3.2.3) berechnen. Ein üblicher Ansatz bei der Modellierung von SOFC besteht daher darin, die kinetischen Parameter der Hinreaktion an die experimentell bestimmten Strom-Spannungskurven oder Impedanzspektren zu fiten.

Kinetische
Parameter

3.2.2 Oberflächenreaktionen

Die elementarkinetische Beschreibung der elektrochemischen Prozesse verknüpft die adsorbierten Spezies der verschiedenen Phasen, indem Spezies während der Ladungstransferreaktion von einer zur anderen Phase übergehen. Diese Reaktionen sind eingebettet in ein System von Oberflächenreaktionen, wobei hier vom Typ Langmuir-Hinshelwood ausgegangen wird. Diese Reaktionen (Festkörper/Oberfläche-, Oberfläche/Oberfläche- und Oberfläche/Gasreaktionen) bilden als Gesamtheit die globalen Elektrodenreaktionen (Gleichung (2.2) und (2.3)). Gasphasenreaktionen werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Reaktio-
nen

Zur Beschreibung der Reaktionsraten auf den Oberflächen kommt die Mean-Field-Näherung [54] zum Einsatz. Darin wird angenommen, dass sich die Oberflächen durch mittlere chemisch-physikalische Größen beschreiben lassen, ohne

Mean-
Field-
Näherung

Unregelmäßigkeiten auf atomarer Skala aufzulösen. Die Ladungstransferreaktion wurde als Linienreaktion (Reaktion entlang der Berührungslinie der drei Phasen) in diese Näherung integriert, wobei die beteiligten Spezies der Reaktion aus den angrenzenden Oberflächen stammen.

Reaktions-
kinetik

Die Beschreibung der Reaktionskinetik von Oberflächenreaktionen wurde bereits ausführlich in der Literatur dargestellt [30, 54, 55]. Im Folgenden werden die wichtigsten Gleichungen zusammengetragen. Die Oberflächenkonzentration c_i einer Spezies i wird in der Beschreibung der Oberflächenprozesse auf die dimensionslose Oberflächenbedeckung θ_i bezogen,

$$\theta_i = \frac{\sigma_i c_i}{\Gamma_k} \quad . \quad (3.6)$$

Hier gibt Γ_k die Anzahl der verfügbaren Oberflächenplätze für die Oberfläche k und σ_i die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies i beansprucht. Die Raten der Oberflächenreaktionen für Hin- ($k_{f,m}$) und Rückreaktion ($k_{r,m}$) haben die Form einer Arrhenius-Gleichung,

$$k_{f,m} = k_{f,m}^0 \exp\left(-\frac{E_{f,m}^{\text{act}}}{RT}\right) \quad , \quad (3.7)$$

$$k_{r,m} = k_{r,m}^0 \exp\left(-\frac{E_{r,m}^{\text{act}}}{RT}\right) \quad . \quad (3.8)$$

Hier steht m als Index für die verschiedenen Reaktionen, $k_{f,m}^0$ und $k_{r,m}^0$ für exponentielle Vorfaktoren und $E_{f,m}^{\text{act}}$, $E_{r,m}^{\text{act}}$ für die Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion. Aus der formalkinetischen Beschreibung ergibt sich eine Gesamtänderungsrate der Oberflächenkonzentration \dot{s}_i^k

$$\dot{s}_i^k = \sum_m \nu_{i,m} \left(k_{f,m} \prod_{j \in R_{f,m}} c_j^{\nu_j'} - k_{r,m} \prod_{j \in R_{r,m}} c_j^{\nu_j''} \right) \quad (3.9)$$

und der Oberflächenbedeckung θ_i

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\sigma_i}{\Gamma_k} \dot{s}_i^k \quad (3.10)$$

einer Spezies i auf der Oberfläche k . Die Summe über m umfasst dabei alle Reaktionen, an der die Spezies i auf der Oberfläche k beteiligt ist. Dies schließt die Reaktionen Festkörper/Oberfläche, Oberfläche/Oberfläche, Oberfläche/Gas und Ladungstransfer mit ein. Die Mengen $R_{f,m}$ und $R_{r,m}$ umfassen die Edukte und Produkte der Reaktion m .

Berechnung

Das hier vorgestellte Gleichungssystem zur Berechnung der Änderungsraten der Oberflächenkonzentrationen ist im Softwarepaket DETCHEM [56, 57] implementiert, das in unsere Simulationssoftware DENIS integriert wurde.

3.2.3 Thermodynamisch konsistenter Reaktionsmechanismus

Eine wichtige Eigenschaft der chemischen und elektrochemischen Reaktionen ist, dass die exponentiellen Vorfaktoren sowie die Aktivierungsenergien nicht unabhängig voneinander sind. Die kinetische und thermodynamischen Parameter stehen über die Bedingungen [15]

Konsistenz

$$E_{f,m}^{\text{act}} - E_{r,m}^{\text{act}} = \Delta H_m \quad , \quad (3.11)$$

$$\frac{k_{f,m}^0}{k_{r,m}^0} = \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \quad , \quad (3.12)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.13)$$

im Zusammenhang. In diesen drei Gleichungen sind ΔG_m , ΔH_m und ΔS_m die der Reaktion m zugeordnete freie Enthalpie, Enthalpie und Entropie. Die beiden Letztgenannten berechnen sich aus den stöchiometrischen Koeffizienten und den spezifischen Enthalpien h_i und Entropien s_i der an Reaktion beteiligten Spezies i über

$$\Delta H_m = \sum_{i \in R_{f,m}} \nu_i'' h_i - \sum_{i \in R_{r,m}} \nu_i' h_i \quad , \quad (3.14)$$

$$\Delta S_m = \sum_{i \in R_{f,m}} \nu_i'' s_i - \sum_{i \in R_{r,m}} \nu_i' s_i \quad . \quad (3.15)$$

Üblicherweise werden die kinetischen ($k_{f,m}^0$, $k_{r,m}^0$, $E_{f,m}^{\text{act}}$, $E_{r,m}^{\text{act}}$) und thermodynamischen (h_i , s_i) Parameter eines Reaktionsmechanismus aus den Veröffentlichungen verschiedener Gruppen zusammengetragen, was nicht selten zu einer Inkonsistenz dieses Parametersatzes bezüglich den Gleichungen (3.11) - (3.15) führt. Berechnet man mit einem inkonsistenten Parametersatz den Gleichgewichtszustand eines gesamten Reaktionsmechanismus zum einen rein kinetisch ($k_{f,m}^0$, $k_{r,m}^0$, $E_{f,m}^{\text{act}}$, $E_{r,m}^{\text{act}}$) und zum anderen rein thermodynamisch (h_i , s_i), so sind Unterschiede festzustellen, die sich bei der Simulation von Brennstoffzellen in einer Abweichung der vorhergesagten Leerlaufspannung zeigen. Aus diesem Grund ist bei der elementar-kinetischen Beschreibung der elektrochemischen Reaktionen einer Brennstoffzelle eine thermodynamische konsistente Berechnung der Hin- und Rückreaktionsrate notwendig.

Notwendigkeit

3.2.4 Globale Elektrochemie

Kinetik

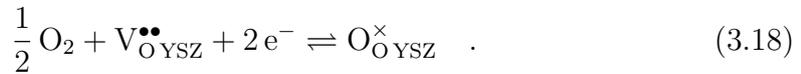
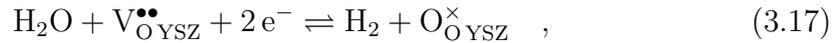
Neben der hier vorgestellten detaillierten kinetischen Beschreibung der elektrochemischen Reaktionen wird in vielen Modellstudien die Reaktionsrate einer Halbzelle mit globalkinetischen Ansätzen (lineare Kinetik oder Butler-Volmer-Kinetik) [48–51] beschrieben. Beide Ansätze lassen sich wie folgt in einem Modell kombinieren: In der globalkinetischen Beschreibung ist der Faraday-Strom i_F eine Funktion der Aktivierungspolarisation η_{act} , die die Abweichung der Potentialdifferenzen $\Delta\phi$ zur Potentialdifferenz im Gleichgewicht $\Delta\phi_{\text{equil}}$ angibt,

$$\eta_{\text{act}} = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{equil}} \quad . \quad (3.16)$$

Hier ist zu beachten, dass $\Delta\phi_{\text{equil}}$ auf die Spezieskonzentrationen am Ort der elektrochemischen Reaktion zu beziehen ist.

Halbzellenreaktionen

Aus Gründen der thermodynamischen Konsistenz ist in den globalen Halbzellenreaktionen darauf zu achten, dass alle beteiligten Spezies (inklusive Oberflächen- und Gitterplätze) in den Reaktionsgleichungen vorkommen. Unter Einbeziehung der Sauerstoffionen $\text{O}_{\text{YSZ}}^{\times}$ und Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\bullet\bullet}$ im YSZ schreiben sich die Halbzellenreaktionen in Kröger-Vink-Schreibweise



Das hochgestellte \times und die beiden Punkte $\bullet\bullet$ geben die neutrale bzw. zweifach positive Ladung der Spezies gegenüber der im regulären Kristallgitter an diesem Gitterplatz zu findende Ladung.

Gleichgewichtspotential

Für die Halbzellenreaktionen (3.17) und (3.18) berechnet man die Gleichgewichtspotentiale für die Anode $\Delta\phi_{\text{equil,an}}$ bzw. Kathode $\Delta\phi_{\text{equil,ca}}$ aus der Nernst-Gleichung [15, 16]

$$\Delta\phi_{\text{equil,an}} = -\frac{\Delta G_{\text{an}}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}_2) a(\text{O}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\times})}{a(\text{H}_2\text{O}) a(\text{V}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\bullet\bullet})} \quad , \quad (3.19)$$

$$\Delta\phi_{\text{equil,ca}} = -\frac{\Delta G_{\text{ca}}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{O}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\times})}{a(\text{O}_2)^{0,5} a(\text{V}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\bullet\bullet})} \quad (3.20)$$

in Abhängigkeit der Aktivitäten a der beteiligten Spezies. In diesen Gleichungen stehen ΔG_{an} und ΔG_{ca} für die Reaktionsenthalpien der beiden Halbzellenreaktionen (3.17) und (3.18). Die Aktivität der Elektronen wird als 1 angenommen, weil die elektrochemischen Reaktionen praktisch nicht die Elektronenkonzentration in der Elektrode ändern.

3.2.5 Elektrische Doppelschicht

Eine Eigenschaft aller elektrochemischen Reaktionen ist das Vorhandensein einer elektrischen Potentialdifferenz $\Delta\phi$ zwischen Elektrode und Elektrolyt. Da beide Phasen über bewegliche Ladungsträger verfügen, kommt es an der gemeinsamen Kontaktfläche in beiden Phasen zur Ausbildung von Raumladungszonen. In der Elektrode ist die Ausdehnung dieser Zone aufgrund der großen Anzahl der Ladungsträger vernachlässigbar klein, während im Elektrolyt eine erhöhte oder verringerte Konzentration der beweglichen Ionen über mehrere Gitterebenen festzustellen ist. Eine Beschreibung der Ladungsverteilung im Elektrolyt liefern das Gouy-Chapman- und das Stern-Modell [12, 16].

Verändert sich die Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen, so kommt es wie bei einem Plattenkondensator zur Änderung der Ladung, die hier in den Raumladungszonen gespeichert ist. Ein bedeutender Unterschied ergibt sich jedoch für die Abhängigkeit der gespeicherten Ladung von $\Delta\phi$. Ist sie für einen Plattenkondensator linear, so findet man über das Gouy-Chapman-Modell eine Gesamtladung des Elektrolyts, die über den Sinus hyperbolicus von $\Delta\phi$ abhängt. Als eine Konsequenz ist die Doppelschichtkapazität C_{DL} eine Funktion der Potentialdifferenz, die sich in erster Näherung als linear in $\Delta\phi$ annehmen lässt,

$$C_{DL} = C_0 + C_T T + C_V \Delta\phi \quad . \quad (3.21)$$

Hier sind C_T und C_V die linearen Koeffizienten der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Kapazität. Die Temperaturabhängigkeit von C_{DL} folgt im Modell aus einem statistischen Term, der die Anzahl von Ladungsträgern bei einem bestimmten Potential angibt und insofern den Verlauf der Raumladungszone beeinflusst. Ein detailliertes Modell für eine Pt/YSZ-Kontaktfläche wurde von Hendriks et al. basierend auf der Poissongleichung und dem elektrischen Potential der Leerstellen im YSZ-Gitter hergeleitet [58]. In diesem Modell können die Ionen sich auf beliebigen Gitterplätzen aufhalten. Armstrong et al. stellten in [59] ein Modell vor, bei dem die Ladungsträger sich nur auf bestimmten Gitterebenen parallel zur Metall/Elektrolyt-Kontaktfläche aufhalten können. Im Experiment ist die absolute Kapazität der Doppelschicht meist nicht zugänglich. Messbar ist jedoch die differentielle Kapazität, die als partielle Ableitung der Elektrodenladung nach der Potentialdifferenz definiert ist. Die differentielle Kapazität lässt sich z. B. mit den Modellen von Hendriks et al. und Armstrong et al. berechnen. Die Gleichgewichtspotentiale der Halbzellen hängen über die Nernst-Gleichungen (3.19) und (3.20) von den Gaskonzentrationen ab. So kann eine örtlich variierende Gasphase eine örtlich variierende Doppelschichtkapazität zu Folge haben.

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird die Brennstoffzelle mit einer variierenden Spannung angeregt. Dies führt zu einem Lade- bzw. Entladestrom i_{DL} der Doppelschicht,

$$i_{DL} = A_{DL} \frac{\partial}{\partial t} [\Delta\phi C_{DL}(\Delta\phi)] \quad . \quad (3.22)$$

Elektrische
Doppelschicht

Kapazität
der Doppelschicht

Gaskonzentration

Variable
Spannung

In dieser Gleichung steht A_{DL} für die spezifische Kontaktfläche von Elektrolyt und Elektrode bezogen auf das Volumen. Aus Gleichung (3.22) folgt, dass die Änderung der Halbzellenspannung $\Delta\phi$ auf zwei Wegen zum Doppelschichtstrom i_{DL} führt. Wie bei einem Plattenkondensator entsteht ein Lade- bzw. Entladestrom bei zeitlich konstanter Kapazität. Im Unterschied zum Plattenkondensator folgt aus der Spannungsabhängigkeit der Doppelschichtkapazität C_V eine zweite Stromkomponente.

3.3 Multiskalentransport

3.3.1 Allgemeine Konzepte

Erhaltungsgleichung

Änderung
extensiver
Größen

Der Inhalt einer extensiven Größe F (z.B. Teilchenzahl, Masse, Energie) innerhalb eines beliebig geformten Volumens V lässt sich durch Integration über die Dichte $f(\vec{x}, t)$ in V berechnen [60],

$$F(t) = \int_V f(\vec{x}, t) dV \quad . \quad (3.23)$$

Eine zeitliche Änderung von $F(t)$ kann durch einen Zustrom $\vec{J}_f(\vec{x}, t)$ von außen durch die Oberfläche ∂V in das Volumen hinein (z.B. elektrischer Strom, Diffusion, Wärmeleitung) durch Produktion $q_f(\vec{x}, t)$ im Inneren des Volumens (z. B. chemische Reaktion) oder durch Fernwirkung s_f (z.B. Strahlung, Gravitation) hervorgerufen werden. Die drei Beiträge lassen sich bezogen auf ein differentielles Oberflächenelement dA des Volumens V bzw. auf ein differentielles Volumenelement dV berechnen durch

$$\vec{J}_f \vec{n} dA, q_f dV \text{ und } s_f dV.$$

Hier bezeichnet \vec{n} den nach außen gerichteten Normalvektor auf dA .

Erhaltungsgleichung

Aus der Erhaltung der extensiven Größe F folgt

$$\frac{\partial F}{\partial t} = - \int_{\partial V} \vec{J}_f \vec{n} dA + \int_V q_f dV + \int_V s_f dV \quad . \quad (3.24)$$

Kombiniert man diese Gleichung mit der zeitlichen Ableitung der Gleichung (3.23)

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_V \frac{\partial f}{\partial t} dV \quad (3.25)$$

und wendet den Gaußschen Integralsatz [61] auf den Fluss durch die Oberfläche ∂V von V an, so folgt die allgemeine Erhaltungsgleichung oder auch Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_f(\vec{x}, t) + q_f(\vec{x}, t) + s_f(\vec{x}, t) \quad . \quad (3.26)$$

Kontinuumsansatz

Besteht ein zu betrachtendes System aus Mikrostrukturen, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu identischen chemisch-physikalischen Prozessen in benachbarten Strukturen führen, so ist es möglich, das System mit einem Kontinuums- bzw. Homogenisierungsansatz zu beschreiben. Dazu wird das System als homogen angenommen. Für eine Cermetanode, bestehend aus drei Phasen (Gas, Elektrolyt, Elektrode), lässt sich damit die Durchdringung des Porenraums und der beiden festen Phasen als Überlagerung dreier kontinuierlicher Phasen idealisiert [62–64]. Das bedeutet, jede der drei Phasen ist in jedem Punkt vorhanden. In den physikalischen Gesetzen spiegelt sich der Übergang von der realen Verteilung der drei Phasen zum Kontinuum durch den Übergang zu mittleren effektiven Transport- und Strukturkoeffizienten wieder. Dazu ist die Kenntnis der Mikrostruktur des Systems notwendig.

Ansatz

Der Kontinuumsansatz ermöglicht die Struktur eines inhomogenen Materials zu berücksichtigen, ohne sie im Detail aufzulösen. Unter Verwendung bekannter Gesetze aus der Strömungslehre lassen sich so auch komplizierte Strukturen mit geringem Rechenaufwand im Vergleich zu strukturauflösenden Modellen simulieren.

Vorteil

3.3.2 Elektrische Ladungsträger

Für die Elektroden einer SOFC kommt häufig ein gemischtleitender Verbundstoff zum Einsatz, der sich aus einer rein elektronisch und einer rein ionisch leitenden Phase zusammensetzt. Im Modell wird diese Materialkombination üblicherweise mit dem Kontinuumsansatz beschrieben [49, 51, 63, 64]. Die Abbildung 3.1 illustriert den im Modell angenommenen Weg für den Ladungstransport entlang der Dicke der Zelle (y -Richtung) im Elektrolyt und den homogenen Elektroden. Die Ladung wird in der Elektrolytschicht als Ionenstrom \vec{i}_{elyt} zwischen den Elektroden transportiert. Dieser Ionenstrom fließt innerhalb der Elektrolytphase bis in die Elektrode, in der er als Faraday-Strom i_F bzw. durch Ladung der Doppelschicht i_{DL} in die elektronisch leitende Phase übergeht. Im Elektronenleiter fließt die Ladung getragen von Elektronen zum Stromabnehmer.

Modell

Gleichungssystem

Die elektronische Leitfähigkeit einer Verbundelektrode ist in der Regel um einige Größenordnungen höher als die ionische. Im Modell werden die elektronenleitenden Phasen deswegen mit homogenem Potential ϕ_{elde} angenommen (siehe Anhang Abschnitt B.1). Das Potential ϕ_{elyt} der Elektrolytphase steht über das Ohmsche Gesetz mit der Ionenstromdichte \vec{i}_{elyt} im Zusammenhang,

Elektrode

$$\vec{i}_{\text{elyt}} = -\sigma_{\text{elyt}}^{\text{eff}} \vec{\nabla} \phi_{\text{elyt}} \quad . \quad (3.27)$$

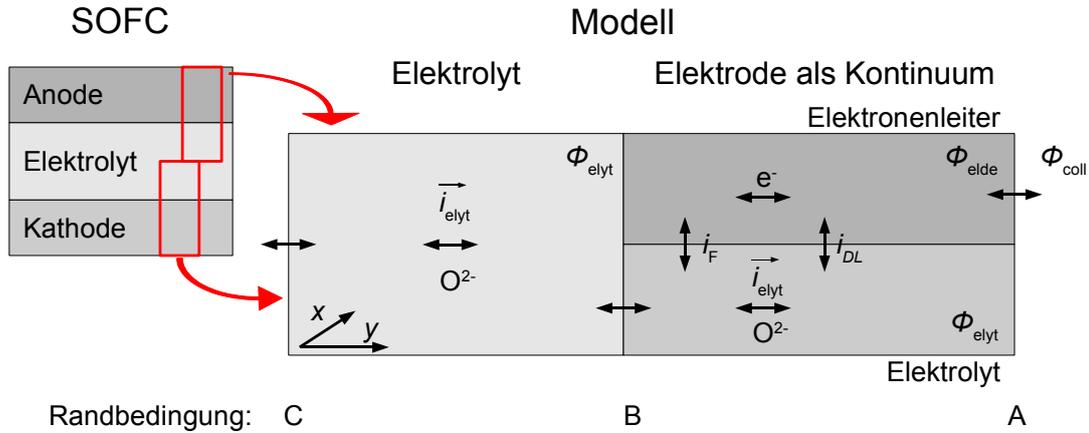


Abbildung 3.1: 1D-Schemazeichnung der Modellierung des Ladungstransports im rein ionisch leitenden Elektrolyt sowie in einer Verbundelektrode mit einer rein ionisch leitenden (Elektrolyt) und einer rein elektronisch leitenden (Elektrode) Phase.

In dieser Gleichung gibt $\sigma_{\text{elyt}}^{\text{eff}}$ die effektive Elektrolytleitfähigkeit in der Verbundelektrode an. Sie steht über

$$\sigma_{\text{elyt}}^{\text{eff}} = \sigma_{\text{elyt}} f_{\sigma} \quad (3.28)$$

mit der Leitfähigkeit der reinen Phase σ_{elyt} und einem Strukturfaktor f_{σ} , der sich z. B. aus einem Strukturmodell ableiten lässt (Kapitel 5), in Verbindung. Im Kontaktbereich zwischen Elektronenleiter und Elektrolyt, der beim Kontinuumsansatz homogen über die gesamte Elektrode verteilt ist, findet in Abhängigkeit vom Potentialunterschied der beiden Phasen $\Delta\phi = \phi_{\text{elde}} - \phi_{\text{elyt}}$ und der zeitlichen Änderung von $\Delta\phi$ ein Übergang von elektrischer Ladung in Form von Faraday-Strom i_F und Doppelschichtstrom i_{DL} zwischen den beiden Phasen statt. Dies führt nach der Kontinuitätsgleichung (3.26) zu einer inhomogenen Stromdichte im Elektrolyt,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_{\text{elyt}} = -(i_F + i_{DL}) \quad (3.29)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (3.27) bis (3.29) und unter Berücksichtigung des räumlichen konstanten Potentials ϕ_{elde} ergibt sich die allgemeine Differentialgleichung der elektrischen Beschreibung der Elektrode,

$$\vec{\nabla} \left(\sigma_{\text{elyt}} f_{\sigma} \vec{\nabla} \Delta\phi \right) = -(i_F + i_{DL}) \quad (3.30)$$

Elektrolyt-
schicht

In der Elektrolytschicht gibt es keine Quellen und Senken für elektrische Ladung. Aus dem Ohmschen Gesetz

$$\vec{i}_{\text{elyt}} = -\sigma_{\text{elyt}} \vec{\nabla} \phi_{\text{elyt}} \quad (3.31)$$

und der Kontinuitätsgleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_{\text{elyt}} = 0 \quad (3.32)$$

folgt eine zu (3.30) analoge Gleichung für den dichten Elektrolyt,

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\sigma_{\text{elyt}} \vec{\nabla} \phi_{\text{elyt}} \right) = 0 \quad . \quad (3.33)$$

Die Leitfähigkeit des Elektrolyts wird, basierend auf den Ergebnissen aus Messungen an YSZ [65–67], in Form einer Arrhenius-Gleichung

$$\sigma_{\text{elyt}} = \frac{A_{\sigma}}{T} \exp \left(-\frac{E_{\sigma}}{RT} \right) \quad (3.34)$$

wiedergeben. In dieser Gleichung ist A_{σ} der exponentielle Vorfaktor und E_{σ} die Aktivierungsenergie für den ionischen Ladungstransport.

Randbedingungen

Bei den Gleichungen (3.30) und (3.33) handelt es sich um Differentialgleichungen 2. Ordnung, die für eine eindeutige Lösung zwei Randbedingungen je Raumrichtung erfordern. Diese stammen als Neumann-Bedingungen (Gradient des Potentials) aus der Erhaltung des Stromflusses über die Kontaktfläche von Elektrolyt und Verbundelektrode sowie als Dirichlet-Bedingung (Vorgabe eines Potentials) aus der Definition des Potentialnullpunkts bzw. der Vorgabe einer Zellspannung. Die Randbedingungen für die y -Richtung lassen sich aus der Abbildung 3.1 folgend in drei Kategorien einteilen:

Klassifizierung

y -Richtung

- (A) Am Übergang der Elektrode zum Stromabnehmer fließt kein ionischer Strom. Damit sind dort die Gradienten des Elektrolytpotentials und der Potentialdifferenz in y -Richtung identisch Null. Das Potential des Elektrolytenleiters ist durch das elektrische Potential des Stromabnehmers ϕ_{coll} gegeben:

$$\frac{\partial \Delta \phi}{\partial y} = 0 \quad , \quad \phi_{\text{elde}} = \phi_{\text{coll}} \quad (3.35)$$

ϕ_{elde} legt zusammen mit dem Potential des Elektrolyts am Ort B (Abbildung 3.1) die Potentialdifferenz $\Delta \phi$ bei B fest.

- (B) Zwischen Verbundelektrode und Elektrolyt kann der Strom nur in Form von Ionen fließen. Die unterschiedliche ionische Leitfähigkeit in den beiden Funktionsschichten führt zu einem Sprung im Gradienten des Elektrolytpotentials bei B

$$\frac{\partial}{\partial y} \phi_{\text{elyt}} (\text{Elektrolyt}) = f_{\sigma} \frac{\partial}{\partial y} \phi_{\text{elyt}} (\text{Elektrode}) \quad . \quad (3.36)$$

Das Potential ist stetig:

$$\phi_{\text{elyt}} (\text{Elektrolyt}) = \phi_{\text{elyt}} (\text{Elektrode}) \quad . \quad (3.37)$$

(B*) Zur Vervollständigung der Randbedingungen ist eine Anmerkung zur Streifenelektrode zu machen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht simuliert wurden: Bei dieser Elektrode ist wie unter (A) das Potential der elektronischleitenden Phase durch ϕ_{coll} und der Potentialgradient am Kontakt von Elektrolyt und Elektrode durch die Summe $i_{\text{tot}}^{\text{M}}$ von Faraday- und Doppelschichtstrom gegeben,

$$i_{\text{tot}}^{\text{M}} = -\sigma_{\text{elyt}} \frac{\partial}{\partial y} \phi_{\text{elyt}} (\text{Elektrolyt}) \quad , \quad \Delta\phi = \phi_{\text{coll}} - \phi_{\text{elyt}} (\text{Elektrolyt}) \quad . \quad (3.38)$$

(C) Bei der Simulationen von Zellen mit Referenzelektroden (Abbildung 2.7a) wird nur eine der beiden Arbeitselektroden berücksichtigt. Im Modell wird dieses Zelldesign umgesetzt, indem die Referenzelektrode das Elektrolytpotential der Elektrolytschichtmitte hat und die Potentialdifferenz der Elektronenleiter von Arbeitselektrode und Referenzelektrode durch das Überpotential η (Abbildung 2.7a) gegeben ist,

$$\eta = \phi_{\text{elde}} (\text{Referenzelektrode}) - \phi_{\text{elde}} (\text{Arbeitselektrode}) \quad . \quad (3.39)$$

Zur Festlegung der Absolutwerte der Potentiale wird das Potential der Elektrolytschichtmitte als 0 V definiert,

$$\phi_{\text{elyt}} = 0 \quad . \quad (3.40)$$

x-Richtung Die *x*-Richtung im Modell ist in Flussrichtung des Gases über die Elektrode definiert (Abschnitt 3.3.4). Ein Stromfluss in diese Richtung über den Rand der Brennstoffzelle oder zwischen zwei benachbarten Segmentelektroden einer segmentierten Zelle (Abschnitt 2.4.4) ist nicht möglich. Für das Potential im Elektrolyt und die Potentialdifferenz in den Elektroden folgt daher

$$\frac{\partial}{\partial x} \phi_{\text{elyt}} = 0 \quad , \quad \frac{\partial}{\partial x} \Delta\phi = 0 \quad (3.41)$$

auf den Rändern der Brennstoffzelle bzw. der Segmente.

3.3.3 Allgemeiner Gasphasentransport

Erhaltungsgleichungen

In der Gasphase sind Masse, Teilchenzahl und Impuls extensive Größen, für die analog zu Abschnitt 3.3.1 Erhaltungsgleichungen abgeleitet werden können. Diese Gleichungen sind wohl bekannt und bereits ausführlich in der Literatur [54, 60, 68–71] hergeleitet und diskutiert. Die hier benutzte Formulierung ist dem Buch von Bird et al. [68] entnommen.

Extensive
Größen

Für die extensive Größe Masse führt die Kontinuitätsgleichung (3.26) auf eine der Navier-Stokes-Gleichungen:

Masse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\underbrace{\rho \vec{v}}_{\vec{J}_f} \right) + \underbrace{S_m}_{q_f}. \quad (3.42)$$

Hier ist ρ die Dichte der Gasphase, \vec{v} die konvektive Geschwindigkeit und S_m ein Quellterm für Teilchen der Gasphase, die durch De- oder Adsorption mit Oberflächen ausgetauscht werden. Einen Fernwirkungsterm s_f gibt es in dieser Gleichung nicht.

Eng verknüpft mit der Massenerhaltung ist die Teilchenzahlerhaltung bei einer Gasphase mit mehreren Spezies. Multipliziert man für eine Gasphasenspezies i die Teilchendichte mit der Molekülmasse, so ergibt sich die Massendichte ρ_i . Für sie lässt sich analog zur Gleichung (3.42) eine Kontinuitätsgleichung aufstellen,

Teilchen-
zahl

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\underbrace{\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i^{\text{diff}}}_{\vec{J}_f} \right) + \underbrace{S_i}_{q_f}. \quad (3.43)$$

Im Vergleich zur Gleichung (3.42) tritt hier neben dem konvektiven ein diffusiver Term \vec{j}_i^{diff} auf. Letzterer gibt die Bewegung der Moleküle innerhalb eines Kontrollvolumens an, die durch Konzentrations- oder Temperaturgradienten hervorgerufen wird. Die Summe über alle Teilchenzahlerhaltungsgleichungen muss sich in Gleichung (3.42) überführen lassen, d. h. die \vec{j}_i^{diff} müssen sich zu Null summieren. Der Quellterm S_i umfasst Teilchenproduktionen durch Gasphasen- und Oberfläche/Gasphase-Reaktionen. Einen Fernwirkungsterm s_f ist in dieser Gleichung nicht enthalten.

Die Erhaltung des Impulses in Newtonschen Flüssigkeiten oder Gasen ist durch die zweite Navier-Stokes-Gleichung gegeben,

Impuls

$$\frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} = - \underbrace{\left[\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} \vec{v} \right]}_{-\operatorname{div} \vec{J}_f} - \operatorname{grad} p - \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} \right] + \underbrace{\rho \vec{g}}_{s_f}. \quad (3.44)$$

Die Divergenz der Stromdichte \vec{J}_f (Gleichung (3.26)) setzt sich hier aus drei Teilen zusammen. Der Term $\left[\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} \vec{v} \right]$ wird als Divergenz des dyadischen Produkts

$\rho\vec{v}\vec{v}$ bezeichnet. Er beschreibt die Rate des konvektiven Impulstransports. Der Gradient des hydrostatischen Drucks p und die Divergenz des Spannungstensors $\bar{\tau}$, beschreiben den Impulsbeitrag durch molekularen Transport. Die Erdbeschleunigung \vec{g} findet als Impulsquellterm der langreichweitigen Gravitation Berücksichtigung.

Zustandsgleichung

Ideales Gas Das Gleichungssystem (3.42) bis (3.44) beschreibt das Gas anhand der Zustandsvariablen p , T und ρ . Unter der Annahme, dass sich das Gas ideal verhält, lässt sich dieses Gleichungssystem mit der Zustandsgleichung für ideale Gase schließen,

$$p\bar{M} = \rho RT \quad . \quad (3.45)$$

Die mittlere molare Masse \bar{M} berechnet sich aus

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum_{i \in S_g} \frac{Y_i}{M_i} \quad . \quad (3.46)$$

Hier ist S_g die Menge der in der Gasphase vorhandenen Spezies, M_i die molare Masse der Spezies i und Y_i der Massenbruch der Spezies i .

Transportprozesse innerhalb eines Kontrollvolumens

3 Ansätze Zur Berechnung der diffusiven Flüsse innerhalb eines Kontrollvolumens wird je Diffusion nach Anzahl der Spezies in der Gasphase einer von drei Ansätzen gewählt [54, 68, 70, 72].

1. Ficksches-Gesetz für binäre Gasmischungen,

$$j_1^{\text{diff}} = -\rho D_{12} \frac{\partial Y_1}{\partial x} \quad \text{und} \quad j_2^{\text{diff}} = -\rho D_{21} \frac{\partial Y_2}{\partial x} \quad . \quad (3.47)$$

2. Analytische Lösung der Stefan-Maxwell-Gleichung für ternäre Gasmischungen,

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = \sum_{j \in S_g} \frac{X_i j_j^{\text{diff}} - X_j j_i^{\text{diff}}}{D_{ij}} \quad . \quad (3.48)$$

3. Mittlerer Mischungsdiffusionskoeffizient \bar{D}_i für Multikomponenten-Gasmischungen [54],

$$j_i^{\text{diff}} = -\rho \frac{Y_i}{X_i} \bar{D}_i \frac{\partial X_i}{\partial x} \quad (3.49)$$

mit

$$\bar{D}_i = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \in S_g, j \neq i} X_j / D_{ij}} \quad . \quad (3.50)$$

In diesen Gleichungen steht D_{ij} für den binären Diffusionskoeffizienten der beiden Spezies i und j . Er berechnet sich über die reduzierte Molekülmasse, den reduzierten Kollisionsdurchmesser und ein Kollisionsintegral der beiden Moleküle [54]. Aufgrund dieser Eigenschaft folgt die Symmetrie der Diffusionskoeffizienten: $D_{ij} = D_{ji}$. Die Konzentration der Spezies i in der Gasphase geht in die Gleichungen (3.47) bis (3.49) sowohl über die absolute molare Konzentration c_i als auch über den molaren Anteil X_i bzw. Gewichtsanteil Y_i ein. Analog dazu treten die Diffusionsströme, über die Masse j_i^{diff} und über die Stoffmenge J_i^{diff} definiert, auf. Eine Konvertierung zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen erfolgt über

$$j_i^{\text{diff}} = M_i J_i^{\text{diff}} \quad \text{und} \quad X_i = Y_i \frac{\bar{M}}{M_i} . \quad (3.51)$$

Die konvektive Geschwindigkeit eines Kontrollvolumens (Gaspakets) gibt die Bewegung seines Schwerpunktes an. Deswegen müssen sich die diffusiven Massenströme aller Spezies zu Null summieren. Dies impliziert weiterhin, dass bei n Gasphasenspezies nur $n - 1$ Diffusionsströme unabhängig zu berechnen sind. Der n -te berechnet sich über die Gleichung

$$\sum_{i \in S_g} j_i^{\text{diff}} = 0 . \quad (3.52)$$

Diese Eigenschaft wird bei den ersten beiden Ansätzen berücksichtigt, indem bei den Gleichungssystemen (3.47) und (3.48) jeweils eine Gleichung durch (3.52) ersetzt wird. Für den dritten Ansatz wird der Diffusionsstrom korrigiert,

$$j_i^{\text{diff, corr}} = j_i^{\text{diff}} - Y_i \sum_{j \in S_g} j_j^{\text{diff}} \quad (3.53)$$

um die geforderte Bedingung der Gleichung (3.52) zu erfüllen.

Die Transportkoeffizienten einer Gasmischung berechnen sich unter Berücksichtigung der Anteile der einzelnen Spezies aus den Koeffizienten der einzelnen Bestandteile. Somit ergibt sich die mittlere Viskosität μ einer Gasmischung aus den Viskositäten der einzelnen Spezies μ_i zu

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_{i \in S_g} X_i \mu_i + \left(\sum_{i \in S_g} \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right] . \quad (3.54)$$

Die Viskosität wird benötigt, um in der eindimensionalen Repräsentation der Erhaltungsgleichungen die Schubspannung an den begrenzenden Wänden zu berechnen. Dies entspricht dem Spannungstensor in der Gleichung (3.44).

In die bisher vorgestellten Transportgleichungen gehen für Spezies i die Viskosität μ_i und die binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} als Transportkoeffizienten ein. Diese elementaren chemisch-physikalischen Größen werden in den Simulationen entweder über das Softwarepaket DETCHEM von Deutschmann et al. [56, 57] oder über Gleichungen und Koeffizienten aus der Arbeit von Todd et al. [73] berechnet.

Summe
diffusiver
Ströme

Viskosität

Spezies i

3.3.4 Gastransport im Kanal

Allgemein

1D-Modell Die Gasversorgung einer planaren SOFC wird in der Regel durch die Verwendung von Bipolarplatten realisiert, in die wenige Millimeter breite und einige Zentimeter lange Kanäle gefräst oder gepresst sind. Damit ist die Kanalbreite wesentlich kleiner als deren Länge. Für die Umsetzung im Modell motiviert dies eine ein-dimensionale Betrachtung des diffusiven und konvektiven Gastransports entlang des Kanals. Die Abbildung 3.2 zeigt dies schematisch. Der verallgemeinerte Aufbau in der Abbildung 3.2a ist gekennzeichnet durch die geometrischen Größen: Kanallänge L_{cha} , elektrochemisch aktive Kanalbreite $P_{\text{chem}}^{\text{cha}}$, Kanalumfang $P_{\text{h}}^{\text{cha}}$ und Querschnittsfläche eines Kanals A_{cha} . Das 1D-Modell in der Abbildung 3.2b greift sich einen dieser Kanäle als Repräsentant aller heraus. Variationen innerhalb des Kanals in y oder z -Richtung werden vernachlässigt.

Achsen Die in der Abbildung 3.2 dargestellten x und y -Achsen entsprechen in ihrer Darstellung der allgemeinen Verwendung in dieser Arbeit. Demnach stellt x durchweg die Ortskoordinate entlang des Kanals und y die Koordinate senkrecht zur Zelloberfläche dar.

Erhaltung Masse, Teilchen Die Reduktion von drei auf eine Dimension führt zu einer Verringerung der Komplexität der Erhaltungsgleichungen (3.42) bis (3.44). Für die Massenerhaltungsgleichung im Kanal folgt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v}{\partial x} + \frac{P_{\text{chem}}^{\text{cha}}}{A_{\text{cha}}} \sum_{i \in S_g} \dot{s}_i^{\text{cha}} M_i \quad . \quad (3.55)$$

In dieser Gleichung gibt \dot{s}_i^{cha} die Austauschrate der Stoffmenge der Spezies i zwischen Kanal und Elektrode an. Die zu (3.55) verwandte Teilchenzahlerhaltung

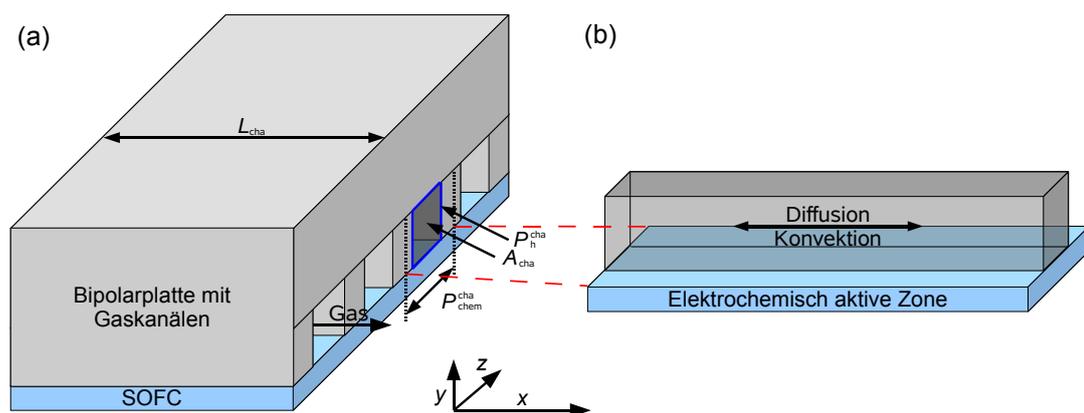


Abbildung 3.2: (a) Schematische Zeichnung der typischen Gaszuführung durch Kanäle oberhalb der SOFC. (b) 1D-Kanaltransportmodell, das nur einen Kanal mit lateral homogenen Bedingungen abbildet.

schreibt sich in 1D:

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} = -\frac{\partial \rho Y_i v}{\partial x} - \frac{\partial j_i^{\text{diff}}}{\partial x} + \dot{s}_i^V M_i + \frac{P_{\text{chem}}^{\text{cha}}}{A_{\text{cha}}} \dot{s}_i^{\text{cha}} M_i \quad . \quad (3.56)$$

Neben dem Austauschterm \dot{s}_i^{cha} zwischen Kanal und Elektrode kommt hier die Teilchenproduktion durch Gasphasenreaktionen \dot{s}_i^V als zweiter Quellterm für die Spezies i hinzu.

Aufgrund der geringen Dimensionen der Brennstoffzellen und der kurzen Verweilzeit der Gase, kann der Gravitationsfernwirkungsterm der Gleichung (3.44) vernachlässigt werden. Die eindimensionale Form der Impulserhaltungsgleichung reduziert sich damit zu

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v^2}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{P_{\text{h}}^{\text{cha}}}{A_{\text{cha}}} \tau_w \quad . \quad (3.57)$$

Rechts vom Gleichheitszeichen steht als erstes ein konvektiver Term, gefolgt von einem Druckterm und als drittes ein Term, der die Reibungsverluste des Gases an der Kanalwand bei einer Schubspannung τ_w beschreibt. τ_w berechnet sich nach

$$\tau_w = \frac{1}{8} \frac{P_{\text{h}}^{\text{cha}}}{A_{\text{cha}}} v \mu Re f \quad . \quad (3.58)$$

Hier ist Re die Reynolds-Zahl und f ein Reibungsterm. Für einen Kanal mit quadratischem Querschnitt hat der Faktor $(Re f)$ einen Wert von etwa 14 [74].

Der Modellkanal (Abbildung 3.2b) besitzt 6 Kontaktflächen zur Umgebung für die jeweils Bedingungen festgelegt werden müssen, damit das Gleichungssystem (3.55) bis (3.57) lösbar ist. Die Randbedingung für die Kontaktfläche zur Elektrode sind über den Massen- und Teilchenaustausch in die Gleichungen (3.55) und (3.56) eingeflossen. Für die Fläche, in der das Gas in den Kanal einströmt, erfolgt die Kopplung zum Außenbereich des zu modellierenden Systems über die Vorgabe der konvektiven Geschwindigkeit v und der Gaszusammensetzung Y_i . Am Gasauslass strömt das Gas gegen einen vorgegebenen Druck p_{out} aus dem Simulationsbereich. Die Diffusion über die Kanalenden hinweg wird nicht berücksichtigt, die Diffusion vom Inneren des Kanals entgegen dem konvektiven Massenstrom dagegen schon. Über die restlichen drei Seiten zum gasundurchlässigen Stromabnehmer (Bipolarplatte in Abbildung 3.2a) findet kein Massenaustausch statt.

Rein diffusiver, nicht reaktiver 1D-Gastransport im Kanal

In einigen Versuchsaufbauten findet die Gasversorgung der Brennstoffzelle auf rein diffusivem Weg statt [4]. Wenn innerhalb der Gaszuführung weiterhin keine Gasphasenreaktionen stattfinden, so lässt sich das System der Erhaltungsgleichungen für Masse (3.55) und Teilchen (3.56) auf

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i^{\text{diff}}}{\partial x} + \frac{P_{\text{chem}}^{\text{cha}}}{A_{\text{cha}}} \dot{s}_i^{\text{cha}} \quad (3.59)$$

Erhaltung
Impuls

Randbe-
dingungen

Transport-
gleichung

bringen. Die Impulserhaltungsgleichung (3.57) ist identisch Null auf beiden Seiten.

Randbedingungen

Analog den Randbedingungen des 1D-konvektiven-Kanalmodells wird bei diesem abgeleiteten Modell die Konzentration an den Kanalenden auf einen festen Wert Y_i für jede Spezies gesetzt. Der Stoffmengenaustausch mit dem nicht modellierten Außenraum geschieht hier rein diffusiv. Seine Größe richtet sich nach den Konzentrationsgradienten an den Kanalenden. Für Systeme, die spiegelsymmetrisch in einer Ebene senkrecht zur Kanalrichtung sind, genügt die Modellierung des halben Kanals von Anfang bis zur Mitte. In diesem Fall müssen die Gradienten der Konzentrationen in der Kanalmitte Null sein.

3.3.5 Poröser Gastransport

Kontinuität

Der Transport von Gasphasenspezies innerhalb der porösen Strukturen einer SOFC findet rein diffusiv und hauptsächlich in y -Richtung (Abbildung 3.2) statt. Die Kontinuitätsgleichung (3.42) lässt sich in einer Dimension auf die Form

$$\frac{\partial \varepsilon c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i^{\text{diff}}}{\partial y} - \frac{\partial J_i^{\text{flow}}}{\partial y} + \dot{s}_i^{\text{V}} \quad (3.60)$$

bringen. Hier gibt J_i^{diff} den Diffusionsstrom der Gasphasenspezies i in der Multi-komponentenmischung, J_i^{flow} den viskosen Fluss von i , der sich aus dem Darcy-Gesetz ergibt, und \dot{s}_i^{V} die volumetrische Produktionsrate der Spezies verursacht durch Ad- und Desorptionsreaktionen an. Die Porosität ε des Mediums geht als Faktor ein, weil sich die Gasphasenspezies nur in diesem Teil des Volumens aufhalten können. \dot{s}_i^{V} berechnet sich aus den flächenbezogenen Produktionsraten \dot{s}_i^k und den volumenspezifischen Oberflächen A_k^{V} der Menge der vorhandenen Oberflächen S_k der porösen Elektrode,

$$\dot{s}_i^{\text{V}} = \sum_{k \in S_k} A_k^{\text{V}} \dot{s}_i^k \quad . \quad (3.61)$$

Diffusion

Der Diffusionsstrom der Teilchen berechnet sich je nach Anzahl der Gasphasenspezies aus den Gleichungen (3.47) bis (3.49). Im Unterschied zum freien Gas ist bei der Diffusion im Porenraum für Porengrößen kleiner oder gleich der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen die Wechselwirkung zwischen Porenwand und Gasteilchen von Bedeutung. Sie führt bei kleinen Porengrößen zu einer zusätzlichen Diffusionslimitierung, genannt Knudsen-Diffusion. Die Auswirkungen der freien molekularen und der Knudsen-Diffusion lassen sich mit der Formel von Bosanquet [72] in der Berechnung der Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies berücksichtigen. Zur Vermeidung einer Verletzung der Teilchenzahlerhaltung werden hier die effektiven binären Diffusionskoeffizienten D_{ij}^{eff} über eine

Mittelung der Bosanquet-Diffusionskoeffizienten der Einzelspezies berechnet,

$$D_{ij}^{\text{eff}} = D_{ji}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{2\tau^2} \left(\frac{D_i^{\text{K}} D_{ij}}{D_i^{\text{K}} + D_{ij}} + \frac{D_j^{\text{K}} D_{ij}}{D_j^{\text{K}} + D_{ij}} \right) . \quad (3.62)$$

Der Faktor ε/τ^2 berücksichtigt den tatsächlich für Gastransport zur Verfügung stehenden Querschnitt sowie die geometrische Wegverlängerung (Tortuosität τ) aufgrund der indirekten Pfade im porösen Medium. Dieser Faktor wird in diesem Abschnitt später motiviert. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_i^{K} berechnet sich für jede Spezies aus der molaren Masse und dem Porendurchmesser r_{P} [72],

$$D_i^{\text{K}} = \frac{2r_{\text{P}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} . \quad (3.63)$$

Der druckgetriebene Fluss J_i^{flow} berechnet sich nach dem Darcy-Gesetz,

$$J_i^{\text{flow}} = -X_i c^{\text{g}} \frac{B}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} , \quad (3.64)$$

Druckgetriebener Fluss

aus der Stoffmengenkonzentration der gesamten Gasphase c^{g} , der mittleren Viskosität μ und dem Druckgradienten. Die Permeabilität B der porösen Elektrode folgt aus der Kozeny-Carman Beziehung [75, 76],

$$B = \frac{\varepsilon^3 d_{\text{P}}^2}{72\tau^2 (1 - \varepsilon)^2} , \quad (3.65)$$

in die der mittlere Teilchendurchmesser d_{P} des porösen Mediums eingeht.

Das 1D-Porentransportmodell ist an der Kontaktfläche von porösem Medium und Gaskanal über die Summe von diffusiven und viskosen Teilchenströmen

Randbedingungen

$$J_i^{\text{diff}} + J_i^{\text{flow}} = \dot{s}_i^{\text{cha}} \quad (3.66)$$

sowie über den Druck

$$p(\text{Elektrode}) = p(\text{Kanal}) \quad (3.67)$$

gekoppelt. An der Kontaktfläche zum Elektrolyt sind beide Flüsse aufgrund der Gasundurchlässigkeit des Elektrolyts identisch 0,

$$J_i^{\text{diff}} = J_i^{\text{flow}} = 0 . \quad (3.68)$$

Der Term Tortuosität wird in der Literatur verschieden verwendet. Zum einen wird die Tortuosität als ein Faktor angesehen, der in die Berechnung der Gasphasendiffusion mit Kontinuumsansatz eingeht [48, 49, 51, 72], zum anderen wird ihm geometrische Bedeutung zugemessen [77, 78]. In dieser Arbeit wird, der Argumentation von Epstein folgend, die Tortuosität τ als geometrische Wegverlängerung

Tortuosität

für den Gasphasentransport betrachtet [77]. Sie ist das Verhältnis aus der mittleren Weglänge im porösen Medium zur direkten Weglänge bei einer Porosität von 1. Mit einem parallelen Kapillarporenmodell zeigt Epstein, dass für Newtonsche Flüssigkeiten der Einfluss des porösen Mediums auf die Diffusion zu einem zusätzlichen Faktor ε/τ^2 im Diffusionskoeffizient führt. Ursache hierfür ist ein um ε reduzierter Querschnitt für den Gasphasentransport und um τ längere Wege im porösen Medium als im freien Raum. Soll ein Gasteilchen eine Strecke zwischen zwei Punkten einmal im freien Raum und einmal im porösen Medium zurücklegen, so ist im Porenraum eine um τ höhere Geschwindigkeit notwendig. Dies ergibt den zweiten Term τ^{-1} im Faktor des Diffusionskoeffizienten.

Kanalstege

Detaillierte Modellrechnungen mit Gasdiffusion in beiden Dimensionen senkrecht zur Kanalrichtung (y - und z -Richtung in Abbildung 3.2) haben gezeigt, dass es im Elektrodenbereich unter den Kanalstegen, die sich zwischen zwei Gaskanälen befinden, zur Diffusionslimitierung kommen kann [49]. Diesen Effekt korrekt zu berücksichtigen, würde das Modell um eine Dimension erweitern. Als Ausweg wird die Dicke des porösen Mediums durch eine effektive Dicke ersetzt, die eine Verlängerung der Diffusionswege zu den Bereichen der Elektrode unterhalb der Kanalstege berücksichtigt. Die Abbildung 3.3 zeigt die im Folgenden angenommenen Diffusionswege. Etwas idealisiert findet die Diffusion entlang der blauen Pfeile in der Abbildung 3.3 vom Kanal zum elektrochemisch aktiven Bereich nahe der Kontaktfläche von Elektrode und Elektrolyt statt. Die Elektrochemierate wird in der gesamten Elektrode als homogen in z -Richtung angenommen. Dazu ist es notwendig, dass jeweils gleiche Gasmengen über die gezeigten Wege der Abbildung 3.3 diffundieren. Ein effektiver Diffusionsweg $D_{\text{diff}}^{\text{eff}}$ lässt sich über eine Mittelung der verschiedenen Weglängen berechnen. Die Länge eines Diffusionswegs s_{diff} ergibt sich aus der Dicke des porösen Mediums D_{diff} und einer

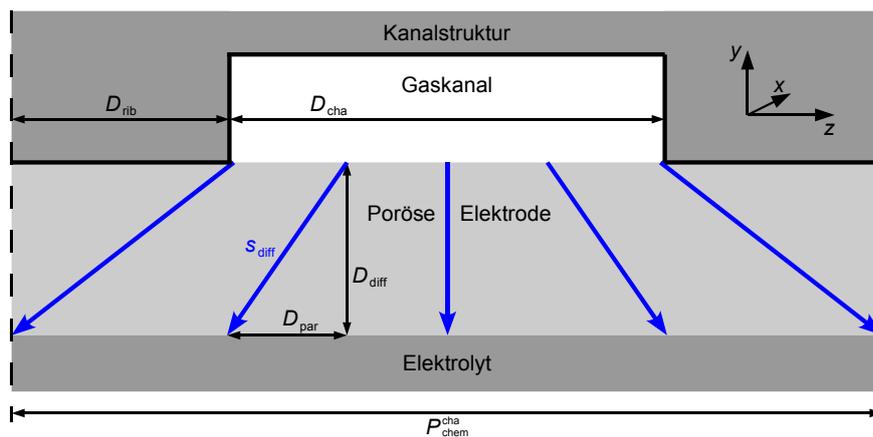


Abbildung 3.3: Modell zur Berechnung des effektiven Diffusionswegs (blau) im porösen Medium, wenn ein Teil der Oberfläche durch eine gasundurchlässige Oberfläche abgedeckt ist.

Wegverlängerung D_{par} in z -Richtung,

$$s_{\text{diff}} = \sqrt{D_{\text{diff}}^2 + D_{\text{par}}^2} \quad . \quad (3.69)$$

Die Mittelung über alle gleichwertigen Diffusionswege erfolgt durch Integration über die Länge aller Diffusionswege mit einer z -Komponente zwischen 0 und D_{rip} (halbe Stegbreite) und Teilen des Integrals durch D_{rip} ,

$$D_{\text{diff}}^{\text{eff}} = \frac{1}{D_{\text{rip}}} \int_0^{D_{\text{rip}}} s_{\text{diff}} \, dD_{\text{par}} = \frac{1}{D_{\text{rip}}} \frac{1}{2} \left[D_{\text{par}} s_{\text{diff}} + D_{\text{diff}}^2 \ln (D_{\text{par}} + s_{\text{diff}}) \right]_0^{D_{\text{rip}}} \quad . \quad (3.70)$$

Kombiniert man die Gleichungen (3.69) und (3.70) und setzt die Integralgrenzen ein, so führt dies auf

$$D_{\text{diff}}^{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sqrt{D_{\text{diff}}^2 + D_{\text{rip}}^2} + \frac{D_{\text{diff}}^2}{2D_{\text{rip}}} \left[\ln \left(D_{\text{rip}} + \sqrt{D_{\text{diff}}^2 + D_{\text{rip}}^2} \right) - \ln (D_{\text{diff}}) \right] \quad . \quad (3.71)$$

Die halbe Breite eines Kanalstegs berechnet sich aus der elektrochemisch aktiven Kanalbreite und der Breite eines Gaskanals,

$$D_{\text{rip}} = (P_{\text{chem}}^{\text{cha}} - D_{\text{cha}}) / 2 \quad . \quad (3.72)$$

Kapitel 4

Numerische Simulation

Das im vorhergehenden Kapitel aufgestellte Modell beschreibt die elektrochemischen und strömungsmechanischen Prozesse einer Brennstoffzelle und der Gaszuführung durch mehrere Teilmodelle. Jedes Teilmodell wurde durch ein Gleichungssystem aus partiellen Differentialgleichungen und algebraischen Randbedingungen beschrieben. Die Kopplung zwischen den Teilmodellen erfolgt durch geeignete Quellterme und Randbedingungen, die den Übergang zwischen den verschiedenen räumlichen Größenskalen der Teilmodelle berücksichtigen. Das Gleichungssystem des Gesamtmodells setzt sich aus denen der Teilmodelle zusammen. Es handelt sich um ein Gleichungssystem aus differentiellen und algebraischen Gleichungen (Differential-Algebraic Equation, DAE), das implizit die Abhängigkeit zwischen der Zellspannung und der Stromstärke formuliert. Zur Lösung dieses Gleichungssystem, das im hohen Grad nichtlinear ist und dessen Prozesse einen breiten Zeitskalenbereich abdecken, bedarf es spezieller numerischer Techniken.

DAE-System

In diesem Kapitel erfolgt eine Darstellung des zur Lösung des DAE-Systems angewandten numerischen Verfahrens. Es wird gezeigt, wie die transiente Formulierung des Modells die Simulation von stationärer (Polarisationskurven) und transienter (Impedanzspektren) elektrischer Anregung von Brennstoffzellen ermöglicht. Außerdem werden numerische Techniken der Datenanalyse und zur Modellparameteroptimierung vorgestellt.

Inhalt

Die numerischen Lösungstechniken, die für die Simulationsrechnungen der nachfolgenden Kapitel benutzt wurden, sind in der Software DENIS (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation) implementiert. Dieses Programm, das in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Bessler entwickelt wird, bietet die Möglichkeit, die verschiedenen elektrochemischen und strömungsmechanischen Prozesse einer Brennstoffzelle in Form unabhängiger Teilmodelle flexibel miteinander zu kombinieren. Diese große Flexibilität lässt sich einsetzen, um Simulationsrechnungen für verschiedene SOFC- und PEFC-Zellkonzepte durchzuführen.

DENIS

4.1 Simulation

4.1.1 Lösen des DAE-Systems

Diskretisierung

Das bisher aufgestellte System partieller Differentialgleichungen beschreibt den Zustand und die zeitliche Änderung des Systems Brennstoffzelle durch eine Reihe von chemisch-physikalischen Größen (Partialdrücke, Konzentrationen, elektrisches Potential, Geschwindigkeit, Temperatur etc.) für jeden Punkt der Zelle. Der Übergang zur Rechnung mit gemittelten Größen auf einem unregelmäßigen Gitter aus Rechtecken (2D-Modell) bzw. Linienelementen (1D-Modell) erfolgt durch räumliche Diskretisierung des Differentialgleichungssystems mit Hilfe der Methode der finiten Volumen. Zusammen mit den algebraischen Bedingungen führt dies zu einem DAE-System

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = f_i(\vec{y}, t) \quad , \quad (4.1)$$

$$0 = g_j(\vec{y}, t) \quad , \quad (4.2)$$

mit f_i und g_j als differentielle und algebraische Bedingungen des System. Der Lösungsvektor \vec{y} enthält alle Werte, die zur Beschreibung des Zustands des räumlich diskretisierten Systems zu einem Zeitpunkt notwendig sind (Partialdrücke, Konzentrationen, elektrisches Potential, Geschwindigkeit etc.). Je nach gewählter Simulation (1D- oder 2D-Modell, Auswahl der Teilmodelle) und Feinheit des Diskretisierungsgitters kann der Lösungsvektor eine Dimension von 10 bis 10000 (Kapitel 7) haben.

Steifheit

Ein Problem dieses Gleichungssystems ist dessen sogenannte Steifheit. Das bedeutet, dass es in dem System Prozesse gibt, die auf sehr verschiedenen Zeitskalen (ns - μ s für Elektrochemie, ms - s für Transportprozesse) ablaufen. Bei der zeitlichen Integration des Gleichungssystems aus (4.1) und (4.2) erfordern die schnellen elektrochemischen Prozesse eine kleine Wahl der Integrationsschrittweite. Für die Modellierung eines gekoppelten Elektrochemie-Transport-Modells kann dies zu sehr langen Rechenzeiten führen, wenn die relativ langsamen Transportprozesse untersucht werden sollen.

LIMEX

Für die Simulation in DENIS wird der DAE-Löser LIMEX von Deuffhard et al. [79] benutzt, der für die Lösung steifer Systeme geeignet ist. Die zeitliche Diskretisierung von LIMEX basiert auf einer linearen impliziten Euler-Methode. Für die Durchführung der zeitlichen Integration benötigt LIMEX die Vorgabe einer angestrebten Genauigkeit, die in die Festlegung der von LIMEX selbstständig gewählten Schrittweite eingeht. LIMEX stellt sicher, dass die Abweichung der numerische Lösung \vec{y} von der exakten Lösung kleiner als die angegebene Genauigkeit ist. In den hier durchgeführten Rechnungen lag die Genauigkeit im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-7} .

Initialvektor

Ein wichtiger Faktor für die Stabilität der Simulationen ist die Initialisierung

des Systems. Die starke Kopplung der verschiedenen Teilmodelle führt zu einer vielfältigen Abhängigkeit der Größen von \vec{y} , was die Erstellung eines ausreichend konsistenten Initialisierungsvektors erschwert. Für Simulationsbedingungen, bei denen sich kein passender Initialisierungsvektor mit den in DENIS eingebauten Routinen erzeugen ließ, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Lösungsvektor von Simulationen ähnlicher Bedingungen zur Initialisierung benutzt.

4.1.2 Berechnung der Messgrößen

Polarisationskurve

Bei einer Polarisationskurve wird gleichzeitig Strom und Spannung E bzw. Überspannung η in einer Abfolge von stationären Zuständen der Zelle gemessen. In DENIS wird dieses Messverfahren simuliert, indem die Spannung bzw. Überspannung als Randbedingung des zu lösenden Gleichungssystems gesetzt wird. Der Strom wird aus dem Lösungsvektor \vec{y} bestimmt. Hierzu gibt es zwei numerische Berechnungsmöglichkeiten:

Numerische Simulation

1. Newton-Algorithmus: Setzt man die linken Seiten der Gleichung (4.1) auf Null, so ergibt sich ein stationäres Gleichungssystem, das mit dem in LIMEX integrierten Newton-Algorithmus gelöst werden kann.
2. Zeitliche Integration: Ausgehend von einem konsistenten Initialvektor \vec{y} wird das Gleichungssystem unter zeitlicher Änderung der Spannung integriert, bis die Zielspannung erreicht wird. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine große Stabilität aus, weil die Systemänderung über konsistente Zwischenzustände verläuft, zeigt sich aber als sehr rechenintensiv.

Die gesamte Polarisationskurve ergibt sich durch sukzessive Änderung der Spannung bzw. Überspannung. Eine Erhöhung der Stabilität und Verkürzung der Rechenzeit lässt sich erreichen, indem für die Simulation einer Spannung der Lösungsvektor der zuvor berechneten Spannung für die Initialisierung des System verwendet wird.

Impedanzspektrum

Für die Simulation von elektrochemischer Impedanzspektroskopie wird die experimentelle Messung mittels Frequenzgangmessung (frequency response analysis) [25] in einer numerischen Form umgesetzt. Dazu wird die Zelle während der Simulation mit einem variierenden Potential E der Frequenz ν ,

Harmonische Anregung

$$E(t) = E_{\text{steady}} + E_{\text{var}} \sin(2\pi\nu t) \quad , \quad (4.3)$$

oder bei Referenzelektrodenmessungen mit einem Überpotential η ,

$$\eta(t) = \eta_{\text{steady}} + \eta_{\text{var}} \sin(2\pi\nu t) \quad , \quad (4.4)$$

angeregt und über die zeitliche Integration des Gleichungssystems (4.1) und (4.2) der Strom als Funktion der Zeit bestimmt. Die Integration wird über eine bestimmte Anzahl von Perioden ausgeführt, bis die Abweichungen aufeinanderfolgender Perioden kleiner als eine gegebenen Tolleranz (typisch 10^{-3}) ist. Die Impedanz berechnet sich aus der simulierten Zeitantwort $i(t)$ mittels Laplac-Transformation [24, 25, 30, 46]

$$Y' = \frac{2}{E_{\text{var}}\tau} \int_{t=0}^{\tau} i(t) \sin(2\pi\nu t) dt \quad , \quad (4.5)$$

$$Y'' = \frac{2}{E_{\text{var}}\tau} \int_{t=0}^{\tau} i(t) \cos(2\pi\nu t) dt \quad , \quad (4.6)$$

mit

$$Z = Y^{-1} \quad . \quad (4.7)$$

Stufenan-
regung

Die Auswertung der Integrale (4.5) und (4.6) erfolgt numerisch. Die Wiederholung dieser Berechnung für typischerweise 10 Frequenzen pro Dekade ergibt das Impedanzspektrum der simulierten Brennstoffzelle und gleichzeitig für jede Frequenz die zeitliche und räumliche Änderung des Lösungsvektors \vec{y} über eine Periode τ . Als Zweites kommt ein Verfahren zum Einsatz, das auf Fourier-Transformation basiert. Es zeichnet sich durch eine im Vergleich zur vorhergehenden Methode sehr schnelle Berechnung der Impedanzspektren aus [80]. Dazu wird die Zellspannung $E(t)$ (oder Überspannung) durch einen nahezu stufenweisen Anstieg um wenige mV erhöht und dann durch Zeitintegration des Gleichungssystems (4.1) und (4.2) die anschließende Relaxation des Stroms $i(t)$ berechnet. Bei diesem Verfahren ist die adaptive Anpassung der Zeitschritte durch LIMEX von Bedeutung, ohne die eine Erfassung der Auswirkung der Prozesse mit kleinen und großen Zeitskalen nicht möglich wäre. Die transiente numerische Simulation der Stufenanregung liefert für N diskrete Zeitpunkte t_n die Spannungen $E(t_n)$ und Ströme $i(t_n)$. Nach Abzug der zeitlich konstanten Anteile E_{steady} und i_{steady} wird eine Fourier-Transformation auf die zeitlich sich ändernden Anteile von $E(t)$ und $i(t)$ durchgeführt [81],

$$\tilde{H}(\nu) = \sum_{n=1}^{N-1} \int_{t_n}^{t_{n-1}} H(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt \quad (4.8)$$

mit der linearen Interpolation der Funktion $H(t)$ zwischen den Punkten, $H_n = H(t_n)$ und $H_{n-1} = H(t_{n-1})$,

$$H(t) = H_n + \frac{H_{n-1} - H_n}{t_{n-1} - t_n} (t - t_n) \quad . \quad (4.9)$$

$H(t)$ steht hier für die beiden Funktionen $E(t) - E_{\text{steady}}$ und $i(t) - i_{\text{steady}}$. Die Impedanz ergibt sich aus der komplexen Division der beiden Funktionen $\tilde{E}(\nu)$ und $\tilde{i}(\nu)$,

$$\tilde{Z}(\nu) = \tilde{E}(\nu) / \tilde{i}(\nu) \quad . \quad (4.10)$$

Im Unterschied zur numerischen Berechnung der Impedanz über eine harmonische Anregung gibt dieses Verfahren keine Information über die raum-zeitliche Änderung des Lösungsvektors \vec{y} während einer Periode τ .

4.2 Datenanalyse

4.2.1 Modellreduktion

Ein Ansatz, die komplexen ineinandergreifenden chemisch-physikalischen Prozesse zu untersuchen, besteht in der Reduktion des Modells um einen oder mehrere Prozesse. Diese Prozesse werden dabei als ideal bzw. nicht vorhanden angenommen. Für das Differentialgleichungssystem des Gesamtmodells führt dieses Vorgehen zu einer Reduktion der Komplexität. Polarisationskurven und Impedanzspektren weisen nur das Verhalten der verbleibenden Prozesse auf. Modellreduktion wird angewendet, um die einzelnen Bestandteile des Impedanzspektrums separat betrachten zu können. Die Kopplung der Prozesse kann jedoch zu Fehlern in der Benutzung reduzierter Modelle führen (Abschnitt 6.4).

Prinzip

Reduzierte Modelle bieten durch die Entkopplung nahezu aller chemisch-physikalischer Prozesse einer Brennstoffzelle eine sehr gute Möglichkeit die Auswirkung einer Parameteränderung (z. B. Betriebszustand, Geometrie von Zelle und Aufbau) auf die verschiedenen Verlustprozesse in einer Zelle zu untersuchen. Vergleichbare Untersuchungen mit Experimenten können sehr kostenintensiv ausfallen.

Vorteil

4.2.2 Relaxationsfrequenz und Widerstand einzelner Prozesse

In Anlehnung an die Analyse der Impedanzspektren mit Äquivalenzschaltkreisen [23, 24, 27, 31–37] oder mit der Entfaltung des Impedanzspektrums in ein Spektrum der Relaxationszeiten [4, 25, 26, 38] wurde für die Untersuchung der Modellimpedanzspektren ein ähnliches Verfahren entwickelt, um von dem Impedanzspektrum des Gesamtmodells die Beiträge einzelner Verlustprozesse zu separieren. Dazu wird im ersten Schritt das Modell so weit reduziert, bis das Impedanzspektrum nur einen Prozess aufweist. In Anlehnung an die häufige Interpretation der Impedanzspektren mit RQ-Elementen wird die Differenz der Realteile der Impedanz bei großer und kleiner Frequenz als der dem Prozess zugeordnet Widerstand

Prinzip

R und die Frequenz bei maximalem Imaginärteil der Impedanz als Relaxationsfrequenz ν_{\max} des Prozesses bezeichnet.

Umsetzung
in DENIS

Das numerische Vorgehen in DENIS zur Bestimmung von R und ν_{\max} ist in der Abbildung 4.1 dargestellt. Das Impedanzspektrum wird zunächst in einem Intervall von sehr kleiner (hier 10^{-3} Hz) bis sehr großer (hier 10^7 Hz) Frequenz mit einem der beiden in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten numerischen Ansätzen berechnet. Drei so bestimmten Impedanzwerte dienen der Initialisierung eines Verfahrens der parabolischen Interpolation nach der Methode von Brent [82], die zum Auffinden des Maximums des Imaginärteils der Impedanz in DENIS integriert ist. An der deutlichen Häufung der berechneten Impedanzwerte in der Nähe von ν_{\max} ist die schnelle Konvergenz dieser Methode zu erkennen.

Fehler

Die begrenzte numerische Rechengenauigkeit führt dazu, dass dem berechneten Impedanzspektrum ein numerisches Rauschen überlagert ist. Dies führt zu Fehlern von $\sim 0,01\%$ und $\sim 0,1\%$ bei der Ermittlung von R und ν_{\max} (Abbildung 4.2).

4.2.3 Sensitivität

Sensitivitätsanalyse

In den letzten Jahrzehnten hat die stetige Zunahme der verfügbaren Rechenkapazitäten dazu geführt, dass immer komplexere Modelle mit vielen hundert oder tausend chemischen Reaktionen und Transportprozessen berechenbar werden. Um trotz der hohen Komplexität der Modelle auch den Einfluss einzelner Prozesse wie elektrochemische Reaktionen oder Massen- bzw. Ladungstransport analysieren zu können, bedient man sich der Sensitivitätsanalyse, bei dem die mit dem Modell berechneten Größen i (z. B. Strom, Leistung, R , ν_{\max}) partiell

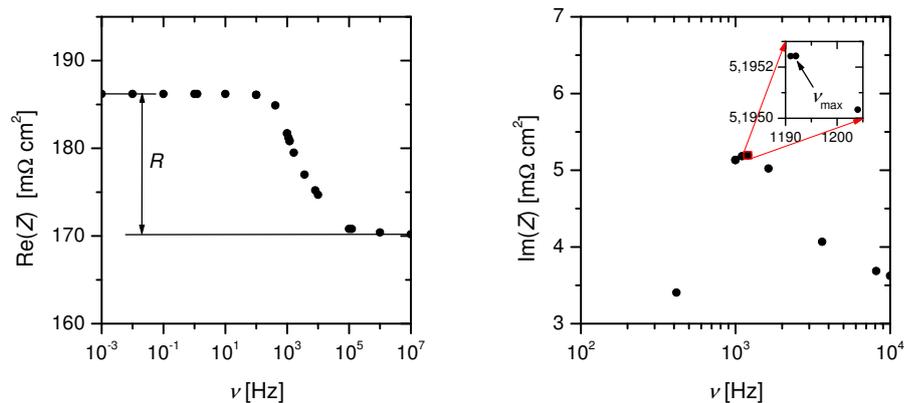


Abbildung 4.1: Bestimmung des Widerstands R und der Relaxationsfrequenz ν_{\max} mit DENIS.

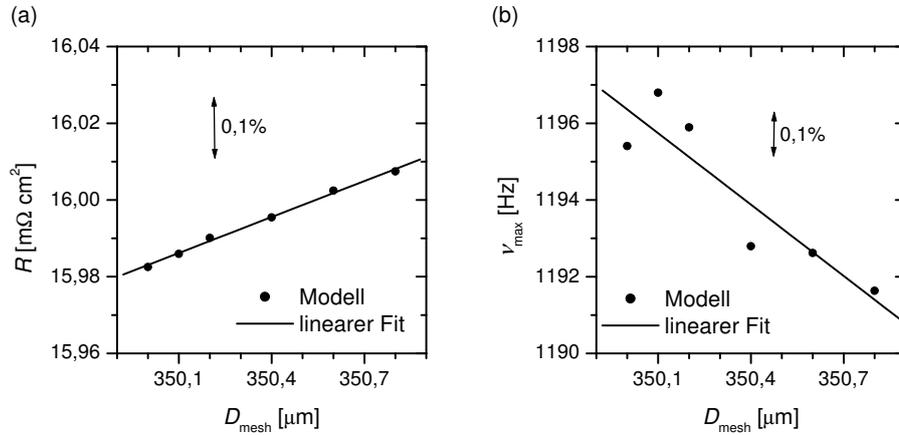


Abbildung 4.2: Modellrechnung zur Bestimmung von R und ν_{max} in Abhängigkeit von der Höhe D_{mesh} des Kontaktnetzes. Zur Verdeutlichung der Streuung der Werte ist die Höhe von 0,1 % des Wertes der R - bzw. ν_{max} -Achse dargestellt.

nach einem Modellparameter k abgeleitet werden[69],

$$S_{i,k}^{\text{abs}} = \frac{\partial i}{\partial k} \quad , \quad S_{i,k} = \frac{k}{i} \frac{\partial i}{\partial k} \quad . \quad (4.11)$$

Hier gibt $S_{i,k}^{\text{abs}}$ die absolute und $S_{i,k}$ die relative Sensitivität an. Bei der Analyse eines komplexen Systems wird die Sensitivität für jeden Parameter ermittelt und diese meist graphisch aufgetragen (siehe Abschnitt 6.4.3). Aus einem Vergleich kann man die Parameter in Gruppen mit hoher und geringer Sensitivität einteilen. Die Parameter der ersten Gruppe nehmen einen starken Einfluss auf den Zustand des Modellsystems. Sie treten häufig im Zusammenhang mit einem limitierenden Prozess auf, der maßgeblich von dem jeweiligen Parameter abhängt. Eine genaue Kenntnis dieser Parameter ist für eine erfolgreiche Simulation erforderlich. Die zweite Gruppe von Parametern (geringe Sensitivität) geht in die Beschreibung von Prozessen ein, die nur geringfügig limitierend sind. Bei der Betrachtung von dynamischen Systemen sind diese Prozesse schnell gegenüber denen, die mit den Parametern hoher Sensitivität zusammenhängen. Für die Parameter der zweiten Gruppe genügt eine geringere Genauigkeit in der Festlegung der Parameterwerte. Für die hier vorliegende Arbeit wurde die Sensitivität zum einen für die Auswirkung der Parametervariation auf die Aussagen des Mikrostrukturmodells (Abschnitt 5.4), und zum anderen für die Variation von 30 unabhängigen Modellparametern auf den Widerstand und die Relaxationsfrequenz einzelner Verlustprozesse (Abschnitt 6.4.3) untersucht. Dazu wurden die Größen i (z. B. Länge der Dreiphasengrenze, R , ν_{max}) zunächst nacheinander einmal mit dem Standardwert von k und jeweils ein zweites Mal mit einem um 3 % erhöhtem Parameterwert

Berechnung

$k_{+3\%}$ zu $i_{+3\%}$ berechnet. Die relative Sensitivität ergibt sich aus den Differenzen,

$$S_{i,k} = \frac{k}{i} \frac{i_{+3\%} - i}{k_{+3\%} - k} \quad . \quad (4.12)$$

4.2.4 Parameteranpassung

- Fit** Bei der Vielzahl von gekoppelten Prozessen innerhalb eines komplexen Modells gibt es häufig Parameter, die nur unzureichend bekannt sind. Diese werden in der Regel unter Annahme eines Modells an die Ergebnisse von Messungen angepasst, so dass es zu einer guten Übereinstimmung von Modellvorhersage und Experiment kommt. In DENIS wurde zum Zweck der Parameteranpassung ein Levenberg-Marquardt-Algorithmus implementiert [82]. Impedanzspektren oder Polarisationskurven können dem Programm übergeben werden, um die Anpassung eines oder mehrerer Parameter durchzuführen.
- Schwächen** Ein Problem mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus besteht darin, dass bei der Parameteranpassung immer nur ein lokales Minimum (der Abweichung zwischen Modell und Experiment) im Parameterraum gefunden wird, es kann also einen optimaleren Parametersatz geben. Außerdem kann der Fit zu unphysikalischen Ergebnissen führen, wenn keine Einschränkung des Variationsbereichs der Parameter vorgenommen wird.

Kapitel 5

Cermet-Mikrostrukturmodell

5.1 Einleitung

In heutigen SOFCs werden meist poröse Elektroden eingesetzt. Durch ihre große innere Oberfläche zeigen sie hohe katalytische Aktivität. Eine weitere Leistungssteigerung lässt sich durch den Einsatz von Metall/Elektrolyt-Verbundstoffen (Cermet) erreichen, bei denen sich der elektrochemisch aktive Bereich von der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode bis etwa 10 - 20 μm [51] in die Elektrode hinein ausdehnt. Die Modellierung dieser Elektroden erfolgt zum einen über strukturauflösende Modelle. Dazu wird zufällig eine Elektrode aus ca. 100 bis 100000 Teilchen erstellt [50, 83] oder eine rekonstruierte 2D- oder 3D-Struktur [84, 85] importiert. In einem zweiten Schritt werden entweder auf dem Gitter der Teilchen [83] oder unter räumlicher Auflösung der Teilchen [50] Simulationsrechnungen durchgeführt. Eine zweite Möglichkeit der Modellierung poröser Strukturen besteht mit dem Kontinuumsansatz (Abschnitt 3.3.1), bei dem die Strukturen im Modell durch Effektivwerte für Transportkoeffizienten (Diffusionskoeffizienten, elektrische Leitfähigkeit) und geometrischen Größen (Länge der Dreiphasengrenze je Cermetvolumen) berücksichtigt werden. Aufgrund der räumlichen Auflösung der Struktur im ersten Ansatz bietet dieser die Möglichkeit, den Einfluss jedes Teilchens zu berücksichtigen. Im Kontinuumsansatz, der eine Mittelung der Effekte der einzelnen Poren und Teilchen vornimmt, wird dagegen von vergleichbaren chemisch-physikalischen Prozessen benachbarter Cermetstrukturen ausgegangen. Dieses Defizit an Genauigkeit bringt einen Vorteil in der Rechenzeit, was eine Integration der Modelle mit Kontinuumsansatz in Modelle mit größeren Längenskalen (z. B. Systemlevel) ermöglicht.

Poröse
Elektroden

Eine häufig eingesetzte Cermetanode besteht aus einer Ni/YSZ-Materialmischung, bei der die einzelnen Teilchen miteinander versintert sind. Das Herstellungsverfahren führt in der Regel zu einer unregelmäßigen Verteilung der Gas-, Metall- und Elektrolytphasen [84, 86–88]. Dies macht eine analytische Beschreibung des Cermets unmöglich. Für die Modellierung sind die Kontakt-

Modelle
bisher

flächen zwischen den einzelnen Phasen sowie die Länge der Dreiphasengrenze von besonderer Bedeutung, denn auf diesen Flächen und an dieser Linie finden sämtliche Reaktionen statt. In der Literatur werden diese geometrischen Größen bisher anhand von Cermetmodellen bestimmt, die das Cermet als Mischung von Kugeln annehmen [89–92]. Die Kontaktfläche zwischen zwei Kugeln wird dadurch realisiert, indem sich benachbarte Kugeln etwas überlappen dürfen. Die Stärke der Überlappung ist ein freier Modellparameter. Zur Berechnung der Anzahl der relevanten Teilchenkontakte je Volumen bedient man sich der Perkolationstheorie [93–95]. Eine weitere Möglichkeit, die Länge der Dreiphasengrenze über ein Ein-Poren-Modell abzuschätzen, wurde von Zhu et al. [96] vorgestellt.

Neues Modell

Den zuvor genannten Modellen wird hier ein weiteres gegenübergestellt, das nicht nur den idealisierten Endzustand, sondern ebenfalls den Herstellungsprozess einer Cermetelektrode berücksichtigt. Damit erübrigt sich die Abschätzung der Teilchengröße im Cermet und die mittlere Größe einer Kontaktfläche. Diese Parameter ergeben sich aus der Erhaltung der Masse sowie der angenommenen Änderung der Geometrie der Teilchen.

Vermessung

Die 3D-Vermessung der geometrischen Strukturen war bis vor wenigen Jahren nicht möglich, die Strukturen des Cermets wurden deswegen in 2D erfasst und über die mikroskopische Theorie auf 3D-Größen zu verallgemeinert [88]. In den letzten Jahren gelang Wilson et al. [85, 87] mit Hilfe der Kombination aus fokussiertem Ionenstrahl und Rasterelektronenmikroskop (Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope: FIB-SEM) die 3D-Struktur einer Ni/YSZ-Cermetanode zu analysieren sowie die Länge der Dreiphasengrenze und die Größe der aktiven Flächen zu bestimmen.

5.2 Herstellung Ni/YSZ-Cermetanode

Verfahren

Für die Herstellung von Festoxid-Brennstoffzellen kann auf eine Vielzahl von Standardprozessen der Herstellung von Keramiken zurückgegriffen werden. Die Verfahren lassen sich unterteilen in zwei Gruppen [9]. Bei der Herstellung aus der Gasphase werden dünne (bis unter $1 \mu\text{m}$) Schichten auf einen Träger abgeschieden. Bei diesem Verfahren werden schon während der Herstellung die endgültigen Strukturen erreicht. Eingesetzte Techniken sind hier Plasmaspritzen und chemische bzw. elektrochemische Dampfablagerung. Eine zweite Gruppe von Techniken arbeitet mit Cermetsuspensionen. Die Metall- und Keramikpulver werden durch gemeinsame Vermischung mit einem Lösungsmittel und einem Binder in eine Paste überführt, die sich durch Siebdruck oder Foliengießen in gewünschter Form und Schichtdicke auf einen Träger ablagern lassen. Anschließendes Sintern bei Temperaturen oberhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt Binder und Lösungsmittel und führt zur Ausbildung der Elektrodenstrukturen, die sich durch verbundene Partikel kennzeichnen.

Diese Arbeit nimmt Bezug auf Experimente mit elektrolytgestützten symmetrischen Zellen (Abschnitt 2.4.4) mit zwei Anoden, die am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) der Universität Karlsruhe durchgeführt wurden. Die Herstellung der verwendeten Zellen soll hier kurz dargestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in der Arbeit von Fouquet [86].

Modell-
system

Ausgangspunkt der Herstellung der Cermetanoden ist eine Mischung aus NiO und 8YSZ (YSZ mit einem Anteil von 8 mol% Y_2O_3) Pulvern im Volumenverhältnis von 1:1. Beide Pulversorten werden zuvor auf eine mittlere Teilchengröße von $0,8 \mu\text{m}$ gemahlen und anschließend vermischt. Das Cermetpulver wird im nächsten Schritt mit einem organischen Binder und einem Lösungsmittel zu einer Paste vermischt und mittels des Siebdruckverfahrens in einer dünnen Schicht auf eine Fläche von 1 cm^2 auf einen $200 \mu\text{m}$ dicken 8YSZ Elektrolyt gedruckt. Das anschließende Trocknen bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ und Sintern über 5 Stunden bei $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt Binder und Lösungsmittel und gibt der Cermetelektrode ihre endgültige Struktur und Dicke von $30 \mu\text{m}$. Während des Sinterns werden die Partikel des Gemisches aus NiO- und YSZ-Pulver bei hohen Temperaturen in einen formbaren Zustand überführt. Es findet eine Glättung der Oberflächen der Partikel, die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Partikeln gleicher als auch verschiedener Phasen und eine Abnahme der Porosität statt. Als Resultat entstehen zwei sich durchdringende 3D-Netzwerke aus NiO und YSZ, die eine große gemeinsame Kontaktfläche aufweisen. Durch Sinter Temperatur und -dauer kann hier Einfluss auf die Cermetstruktur genommen werden.

Herstel-
lung aus
Suspension

Im letzten Schritt wird bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und Wasserstoffatmosphäre das NiO zu Ni reduziert. Dies geht einher mit der Abnahme des molaren Volumens ($v_{\text{Ni}}^{\text{M}} \approx 0,6v_{\text{NiO}}^{\text{M}}$) und einer Steigerung der Cermetporosität von 14 auf etwa 35 %. Die Poren bilden als dritte Phase ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk. Die zur Agglomeration tendierenden Nickelpartikel werden durch die Matrix der YSZ-Partikel fixiert.

Reduktion
des Nickels

Eine Variation dieses Herstellungsverfahrens stellt die Zugabe von Granulen zur Siebdruckpaste dar [86]. Hierbei wird durch eine Schwingsiebmaschine die Agglomeration der Partikel innerhalb des Cermetpulvers zu sphärischen Granulen gefördert. Durch Zugabe der Granulen zum Cermetpulver entsteht eine Siebdruckpaste mit bimodale Partikelgrößenverteilung. Ziel dieses Vorgehens ist, die Stabilität der Cermetelektrode zu erhöhen.

Granulie-
rung

5.3 Modellentwicklung

5.3.1 Geometrisches Modell

Das im Folgenden vorgestellte Cermetmodell basiert auf dem Herstellungsverfahren von Cermetanoden von Fouquet [86]. Analog seinem Vorgehen werden auch im Modell die zwei Formänderungen der Teilchen berücksichtigt. Dies ist in der Abbildung 5.1 illustriert.

Cermet-
modell

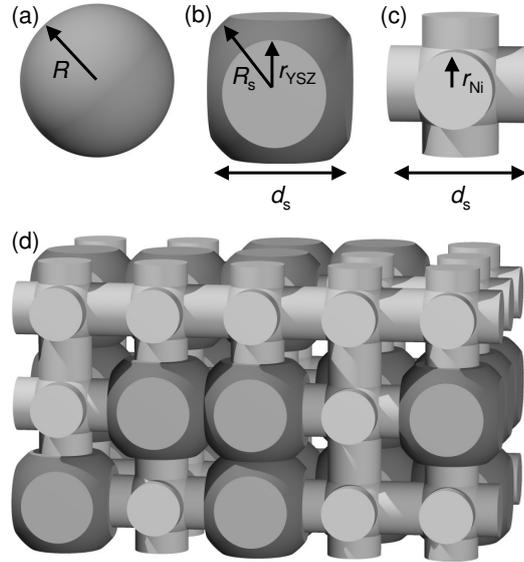


Abbildung 5.1: Veranschaulichung des Cermet-Mikrostrukturmodells: (a) - (c) zeigen den angenommenen Formwandel der Teilchen während der Ni/YSZ-Cermetherstellung und (d) das Modell für den reduzierten Zustand der Cermetanode. (a) Ni- und YSZ-Teilchen haben die Form von Kugeln, bevor sie beim Sintern in (b) überführt werden. Mit der Reduktion von NiO zu Ni ändern die Teilchen ihre Form weiter zu (c).

Suspension Im Modell wird von einer binären Mischung der NiO- und YSZ-Teilchen vor dem Sintern ausgegangen. Alle Teilchen haben die Form von Kugeln mit dem Radius R (Abbildung 5.1a) und besetzen zufällig die Plätze eines kubischen Gitters. Das Verhältnis der Teilchenzahl der beiden festen Phasen leitet sich aus dem makroskopischen Verhältnis der Volumina der NiO- und YSZ-Pulver $V_{\text{NiO}}/V_{\text{YSZ}}$ bei der Herstellung der Cermet suspension ab.

Sintern Beim Sintern sinkt der Anteil des Porenraums auf ε_s , wohingegen das Volumen der festen Phasen erhalten bleibt. Im Modell wird dies wie folgt beschrieben: Vor dem Sintern sind die Teilchen auf einem kubischen Gitter angeordnet, so dass der gesamte Raum in nicht überlappende Würfel der Kantenlänge $\geq 2R$ eingeteilt werden kann. Die Würfelmitte soll dabei jeweils mit der Mitte eines Teilchens zusammenfallen. Während des Sinterns nimmt der Abstand der Teilchenmitten für benachbarte Teilchen auf d_s ab, so dass jedes Teilchen in einem kleineren Würfel mit dem Volumen d_s^3 eingeschlossen ist.

$$d_s = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3(1-\varepsilon_s)} R^3} \quad (5.1)$$

Die Form der NiO- und YSZ-Teilchen ändert sich dabei von einer Kugel zu der eines in Abbildung 5.1b dargestellten Körpers, der die Schnittmenge eines Würfels

d_s^3 und einer Kugel mit Radius R_s ($R_s > R > d_s/2$) ist. R_s ergibt sich aus der Erhaltung der Masse bzw. des Volumens,

$$v_{R_s} = v_{\text{NiO}} + 6v_{\text{cal}} = v_{\text{YSZ}} + 6v_{\text{cal}} \quad . \quad (5.2)$$

Hier stehen v_{NiO} und v_{YSZ} für die gleich großen Volumina der NiO- und YSZ-Teilchen in der Cermetsuspension und v_{R_s} für das Volumen der Kugel mit Radius R_s . Dem Teilchen der Abbildung 5.1b fehlt im Vergleich zu einer Kugel mit dem Radius R_s an 6 Seiten jeweils eine Kugelkalotte mit dem Volumen v_{cal} und der Höhe h_s . Beide Größen stehen über

$$v_{\text{cal}} = h_s^2 \frac{\pi}{3} (3R_s - h_s) \quad (5.3)$$

und

$$h_s = R_s - \frac{d_s}{2} \quad (5.4)$$

mit den restlichen geometrischen Parametern im Zusammenhang. Kombiniert man die Gleichungen (5.2) bis (5.4) mit der Formel zur Berechnung des Volumens einer Kugel, so ergibt dies eine Gleichung 3. Ordnung in h_s , die sich mit den Cardanischen-Formeln lösen lässt,

$$h_s = -2\sqrt{-\frac{a_1}{3}} \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(-\frac{a_2}{2} \sqrt{-\frac{27}{a_1^3}} \right) + \frac{\pi}{3} \right] - \frac{d_s}{8} \quad (5.5)$$

mit

$$a_1 = -\frac{27}{64}d_s^2 \quad , \quad a_2 = -\frac{3}{256}d_s^3 + \frac{3}{8\pi}v_{\text{YSZ}} \quad . \quad (5.6)$$

Damit lässt sich aus dem Teilchenvolumen vor dem Sintern und der Porosität ε_s nach dem Sintern die Geometrie des Teilchens der Abbildung 5.1b eindeutig bestimmen. Die Kontaktfläche benachbarter Teilchen hat den Radius

$$r_{\text{YSZ}} = \sqrt{R_s^2 - \frac{d_s^2}{4}} \quad . \quad (5.7)$$

Mit der Reduktion des NiO zu Ni vollzieht sich eine Volumenabnahme der metallischen Phase, was mit einer Abnahme der Kontaktfläche der Ni-Teilchen zu den benachbarten Teilchen einhergeht. Im Modell findet die Reduktion durch den Übergang von Abbildung 5.1b zu 5.1c statt. Das in der Abbildung 5.1c dargestellte Teilchen setzt sich aus einer Kugel in der Mitte und sechs sich darauf befindende Zylinder, die sich auf der Kugeloberfläche berühren, zusammen. Bei einem gegebenen Volumen ist dieser Körper eindeutig bestimmt. Der Kontakt zu den benachbarten Teilchen bleibt bestehen, weil weiterhin alle sechs Seiten

Reduktion

des Würfels d_s^3 das Teilchen begrenzen. Für das Volumen v_{Ni} berechnet man in Abhängigkeit vom Radius der Kontaktfläche r_{Ni} des Ni-Teilchens

$$v_{\text{Ni}} = \pi r_{\text{Ni}}^2 \left[r_{\text{Ni}} \left(4 - \frac{16}{3} \sqrt{2} \right) + 3d_s \right] \quad . \quad (5.8)$$

Die Volumenabnahme des Teilchens während der Reduktion ist direkt proportional zur Abnahme des molaren Volumens von NiO ($v_{\text{NiO}}^{\text{M}}$) und Ni (v_{Ni}^{M}),

$$\frac{v_{\text{Ni}}}{v_{\text{NiO}}} = \frac{v_{\text{Ni}}^{\text{M}}}{v_{\text{NiO}}^{\text{M}}} \quad . \quad (5.9)$$

Die Gleichungen (5.8) bis (5.9) ergeben eine Gleichung 3. Ordnung in r_{Ni} mit der Lösung

$$r_{\text{Ni}} = -2\sqrt{-\frac{a_4}{3}} \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(-\frac{a_5}{2} \sqrt{-\frac{27}{a_4^3}} \right) + \frac{\pi}{3} \right] - \frac{d_s}{a_3} \quad , \quad (5.10)$$

wobei a_3 , a_4 und a_5 gegeben sind durch

$$a_3 = 4 - \frac{16}{3} \sqrt{2} \quad , \quad a_4 = -\frac{3}{a_3^2} d_s^2 \quad , \quad a_5 = \frac{2}{a_3^3} d_s^3 - \frac{v_{\text{NiO}}}{\pi a_3} \frac{v_{\text{Ni}}^{\text{M}}}{v_{\text{NiO}}^{\text{M}}} \quad . \quad (5.11)$$

Mit dem so berechneten Radius der Kontaktfläche lässt sich der Umfang und die Fläche des Kontakts von einem Ni-Teilchen mit einem benachbarten Teilchen (Ni oder YSZ) berechnen,

$$l_{\text{Ni}} = 2\pi r_{\text{Ni}} \quad , \quad a_{\text{Ni}} = \pi r_{\text{Ni}}^2 \quad . \quad (5.12)$$

Makroskopisch ändert sich das Volumenverhältnis der festen Phasen während der Reduktion

$$\frac{V_{\text{Ni}}}{V_{\text{YSZ}}} = \frac{V_{\text{NiO}}}{V_{\text{YSZ}}} \frac{v_{\text{Ni}}^{\text{M}}}{v_{\text{NiO}}^{\text{M}}} \quad , \quad (5.13)$$

gleichzeitig steigt die Porosität von ε_s nach dem Sintern auf ε .

$$\varepsilon_s = 1 - \left(1 + \frac{V_{\text{NiO}}}{V_{\text{YSZ}}} \right) \varepsilon_{\text{YSZ}} \quad , \quad \varepsilon = 1 - \left(1 + \frac{V_{\text{Ni}}}{V_{\text{YSZ}}} \right) \varepsilon_{\text{YSZ}} \quad (5.14)$$

Hier steht ε_{YSZ} für den bei der Reduktion konstanten Cermetvolumenanteil des YSZ.

Vollständiges
System

Die Gleichungen (5.1) bis (5.14) stellen ein vollständiges Gleichungssystem dar, das für einen gegebenen Satz von drei Parametern (Teilchengröße R und makroskopisches Volumenmischungsverhältnis $V_{\text{NiO}}/V_{\text{YSZ}}$ vor dem Sintern, Cermetporosität ε nach der Reduktion) zur vollständigen Berechnung der Modellgeometrie (Abbildung 5.1d) genutzt werden kann. Damit ist es möglich, sämtliche Kontaktflächen zwischen jeweils zwei Phasen und die Länge der Kontaktlinie zwischen den drei Phasen zu berechnen. Für die elektrochemische Umsetzung des Brennstoffs in einer Cermetanode ist jedoch nur ein Teil dieser Flächen und Linien von Bedeutung.

5.3.2 Perkolationsstheorie

Cermetelektroden besitzen eine größere Leistung als einphasige poröse metallische Elektroden, weil durch das gleichzeitige Vorhandensein der drei Phasen Elektrolyt, Metall und Porengas die Elektrochemie nicht nur an der Grenzfläche von Elektrolytschicht und Elektrode, sondern auch innerhalb der Elektrode ablaufen kann. Voraussetzung dafür ist, dass die Teilchen und Poren gleicher Phase untereinander verbunden sind, so dass es durchgehende Wege zur elektrochemisch aktiven Zone für Elektronen im Metall vom Stromabnehmer, für Ionen im Elektrolyt von der Elektrolytschicht und für Moleküle im Porenraum vom Gasverteiler gibt.

Verteilte
Elektro-
chemie

Eine notwendige Voraussetzung für eine funktionierende Cermetelektrode ist das Vorhandensein von perkolierenden (durchgehenden) Clustern aus Ni- und YSZ-Teilchen, denn Teilchen, die nicht zu einem solchen Cluster gehören, sind elektrochemisch inaktiv. Bouvard et al. [94] und Suzuki et al. [93] haben in ihren Arbeiten die Perkolationsstheorie für binäre Mischungen von Kugeln dargestellt und die Koordinationszahlen Z_{km} für die mittlere Anzahl von Kontakten eines Teilchens vom Typ k mit Teilchen vom Typ m sowie die Wahrscheinlichkeit p_k der Zugehörigkeit eines Teilchens zum perkolierenden Cluster vom Typ k berechnet. Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der gleich großen Teilchen lässt sich diese Theorie auf das geometrische Modell anwenden. Demnach berechnet sich die Koordinationszahl Z_{km} aus den mittleren Anzahlen der Kontakte $Z_k(Z_m)$ eines $k(m)$ -Teilchens und dem relativen Anteil n_m der m -Teilchen an der Gesamtzahl durch [94]

Perko-
lierende
Cluster

$$Z_{km} = \frac{n_m Z_k Z_m}{Z} \quad . \quad (5.15)$$

Hier ist Z die mittlere Anzahl der Kontakte eines Teilchens mit beliebigen anderen Teilchen. Der Anteil der Teilchen der Spezies m ($m = \text{NiO}$ oder YSZ) berechnet sich aus den makroskopischen Volumina von NiO und YSZ , die zur Herstellung der Suspension vermischt wurden,

$$n_m = \frac{V_m}{V_{\text{NiO}} + V_{\text{YSZ}}} \quad . \quad (5.16)$$

Aufgrund der Teilchenzahlerhaltung während der Reduktion bleibt n_{YSZ} und $n_{\text{NiO}} = n_{\text{Ni}}$ während des Herstellungsverfahrens konstant. Für eine binäre Mischung gleich großer Kugeln gilt $Z = Z_k = Z_m = 6$ [94]. Damit vereinfacht sich Gleichung (5.15) zu

$$Z_{km} = 6n_m \quad . \quad (5.17)$$

Die Wahrscheinlichkeit p_k der Zugehörigkeit zum perkolierenden Cluster ist nach

Bouvard et al. [94] gegeben durch

$$p_k = \left[1 - \left(2 - \frac{Z_{kk}}{2} \right)^{2,5} \right]^{0,4} . \quad (5.18)$$

5.3.3 Cermetstrukturparameter

Aktive Re-
gionen

Kombiniert man die Aussagen des geometrischen Modells (Abschnitt 5.3.1) mit denen der Perkolationsstheorie (Abschnitt 5.3.2), so lassen sich die für die Modellierung von Cermetelektroden wichtigen Größen der aktiven Länge der Dreiphasengrenze L_{TPB} sowie die aktiven Kontaktflächen $A_{\text{YSZ,Ni}}$, $A_{\text{YSZ,gas}}$ und $A_{\text{Ni,gas}}$ zwischen jeweils zwei Phasen (Ni, YSZ, Porengas) bezogen auf das Cermetvolumen berechnen. Aktiv bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Teilchen zum perkolierenden Cluster gehören. Bei den folgenden Rechnungen wird davon ausgegangen, dass sämtliche Poren mit dem Gasverteiler verbunden sind. Dies ist konsistent mit der Modellannahme (Abbildung 5.1d) und der Untersuchung einer Ni/YSZ-Cermetanode mit Röntgenstrahlen, bei der ein Anteil von 98 % verbundener Poren festgestellt wurde [84].

Struktur-
parameter

Die Anzahldichte der elektrochemisch aktiven Teilchen ist gegeben durch $N_k p_k$. Hier ist N_k die Anzahldichte der k -Teilchen ($k = \text{Ni, YSZ}$). Mit der Anzahl n_k der k -Teilchen an der Gesamtzahl berechnet sie sich nach

$$N_k = n_k d_s^{-3} \quad (5.19)$$

aus dem Abstand der Teilchenmitten d_s . Unter Verwendung der Gleichungen (5.12), (5.17) und (5.18) ergibt sich damit je Cermetvolumen die aktive Länge und aktive Kontaktflächen zu

$$L_{\text{TPB}} = l_{\text{Ni}} N_{\text{YSZ}} p_{\text{YSZ}} p_{\text{Ni}} Z_{\text{YSZ,Ni}} , \quad (5.20)$$

$$A_{\text{YSZ,Ni}} = a_{\text{Ni}} N_{\text{YSZ}} p_{\text{YSZ}} p_{\text{Ni}} Z_{\text{YSZ,Ni}} , \quad (5.21)$$

$$A_{\text{Ni,gas}} = \left[(12\sqrt{2} - 28) \pi r_{\text{Ni}}^2 + 6\pi d_s r_{\text{Ni}} \right] N_{\text{Ni}} p_{\text{Ni}} , \quad (5.22)$$

$$A_{\text{YSZ,gas}} = [4\pi R_s^2 - 12\pi R_s h_s + \pi Z_{\text{YSZ,Ni}} (r_{\text{YSZ}}^2 - r_{\text{Ni}}^2)] N_{\text{Ni}} p_{\text{Ni}} . \quad (5.23)$$

In diesen Gleichungen gibt der Term $p_{\text{Ni}} Z_{\text{YSZ,Ni}}$ die mittlere Anzahl der Kontakte eines YSZ-Teilchens zu einem aktiven Ni-Teilchen an. Aus der aktiven Länge der Dreiphasengrenze und den aktiven Kontaktflächen der Cluster fester Phasen zum Porenraum lassen sich in einem letzten Schritt die effektiv für Oberflächenchemie (Abschnitt 3.2.2) zur Verfügung stehenden Breiten senkrecht zur Dreiphasengrenze auf dem Metall w_{Ni} und dem Elektrolyt w_{YSZ} abschätzen,

$$w_{\text{Ni}} = \frac{A_{\text{Ni,gas}}}{L_{\text{TPB}}} , \quad w_{\text{YSZ}} = \frac{A_{\text{YSZ,gas}}}{L_{\text{TPB}}} . \quad (5.24)$$

5.3.4 Effektive Elektrolytleitfähigkeit

Im Kontinuumsansatz geschieht der Übergang von den mikroskopischen zu den homogenisierten makroskopischen Transportgleichungen durch die Anpassung der Transportparameter. Die Elektrolytphase im Cermet hat in diesem Fall bedingt durch den nur zum Teil zur Verfügung stehenden Leiterquerschnitt und den verlängerten Ionentransportwegen gegenüber dem reinen Material (σ_{YSZ}) eine geminderte ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{YSZ}}^{\text{eff}}$,

Homogenisierung

$$\sigma_{\text{YSZ}}^{\text{eff}} = \sigma_{\text{YSZ}} f_{\sigma} \quad . \quad (5.25)$$

Die Abschätzung des Faktors f_{σ} ergibt sich aus dem YSZ-Volumenanteil ε_{YSZ} und der Wahrscheinlichkeit eines YSZ-Teilchens p_{YSZ} zum perkolierenden Cluster zu gehören [97, 98],

$$f_{\sigma} = (\varepsilon_{\text{YSZ}} p_{\text{YSZ}})^{\gamma_{\sigma}} \quad . \quad (5.26)$$

Der Exponent γ_{σ} hängt von der Verteilung der YSZ-Teilchen im Cermet ab.

5.4 Sensitivitätsanalyse

Das in Abschnitt 5.3 abgeleitete Cermet-Mikrostrukturmodell benötigt zur Berechnung der wichtigsten makroskopischen Cermeteigenschaften drei Parameter aus der Elektrodenherstellung: Teilchenradius R vor dem Sintern, Volumenmischungsverhältnis $V_{\text{NiO}}/V_{\text{YSZ}}$ und Porosität des reduzierten Cermets ε sowie einen theoretisch begründeten Exponenten der Elektrolytleitfähigkeit γ_{σ} . Die Abbildung 5.2 zeigt die relativen Sensitivitäten der wichtigsten mit dem Modell berechneten Parameter bei einer Variation der vier Ausgangsparameter um 3 %.

Die 4 Parameter

Eine Vergrößerung der Teilchenradien von NiO- und YSZ-Teilchen vor dem Sintern bewirkt eine proportionale Vergrößerung der Abstände des Teilchengitters in Abbildung 5.1d. Die Perkolationswahrscheinlichkeiten p_{Ni} und p_{YSZ} bleiben unverändert. Die volumetrische Anzahldichte der Ni-YSZ-Kontakte $N_{\text{YSZ,Ni}}$, die Länge der Dreiphasengrenze, die aktiven Kontaktflächen zu einer Fremdphase $A_{k,m}$ bzw. die Gesamtfläche zu zwei Fremdphasen A_k und die Ausdehnung der Reaktionszone auf den festen Phasen w_k verändern sich entsprechend der Dimension der Längeneinheit mit einer relativen Sensitivität von -3, -2, -1 und 1. Der Strukturfaktor der Elektrolytleitfähigkeit f_{σ} ist durch die Parametervariation von R nicht betroffen. Eine Erhöhung des Exponenten γ_{σ} wirkt sich stark reduzierend auf f_{σ} , jedoch nicht auf andere Parameter aus.

R und γ_{σ}

Eine Veränderung des Volumenmischungsverhältnisses von NiO und YSZ schlägt sich direkt in der Veränderung der Teilchenzahldichten und damit über die Perkolationstheorie in den Koordinationszahlen nieder. So führt die Erhöhung des

$V_{\text{NiO}}/V_{\text{YSZ}}$

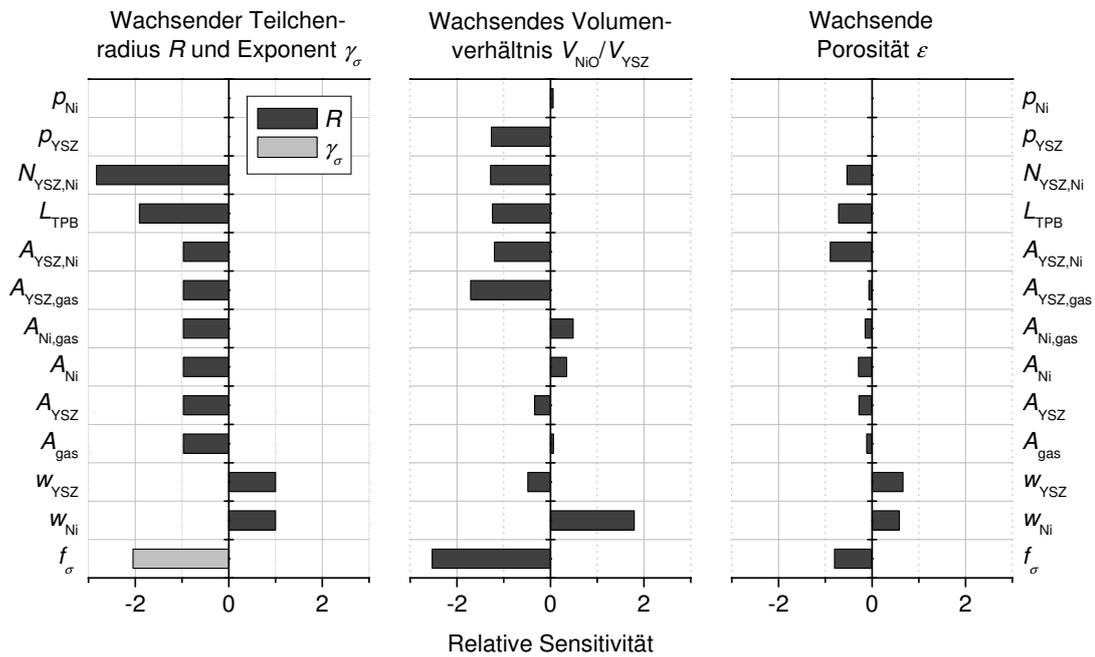


Abbildung 5.2: Sensitivität der mit dem Cermet-Mikrostrukturmodell berechneten Parameter in Abhängigkeit von den vier Eingangsparametern. Die verwendeten Strukturparameter sind der Tabelle 6.4 zu entnehmen.

NiO-Anteils zur Abnahme von p_{YSZ} und der YSZ-Teilchenzahldichte. Daraus resultiert eine negative relative Sensitivität von $N_{YSZ,Ni}$, L_{TPB} , $A_{YSZ,Ni}$, $A_{YSZ,gas}$, A_{YSZ} , w_{YSZ} und f_σ . Im Gegenzug findet praktisch keine Veränderung von p_{Ni} , eine leichte Zunahme von $A_{Ni,gas}$, A_{Ni} und eine starke Zunahme von w_{Ni} statt. Die Porengröße und -anzahl sind nahezu konstant, so dass A_{gas} unverändert bleibt.

Porosität

Die Erhöhung der Cermetporosität geht mit einer Zunahme der Teilchenabstände und einer Abnahme der Kontaktflächen zwischen den Teilchen einher. Abgesehen von konstanten Perkolationswahrscheinlichkeiten, steigenden Reaktionsbreiten w_{YSZ} , w_{Ni} wirkt sich dies auf alle anderen Cermetparameter reduzierend aus, am stärksten bei f_σ und $A_{YSZ,Ni}$.

5.5 Grenzen des Modells

Komplexe Struktur

Eine Cermetanode ist eine hoch komplexe, sehr unregelmäßige 3D-Struktur aus Ni- und YSZ-Teilchen. Zur Beschreibung dieser Struktur sind einige Vereinfachungen notwendig, die eine Abschätzung der mittleren Strukturparameter ermöglichen. Im Folgenden werden die getroffenen Vereinfachungen kurz dargestellt. Ein Vergleich des Strukturmodells mit den Messungen von Wilson et al. [85, 87] erfolgt in Abschnitt 6.6.5.

Die Elektrolytphase (YSZ-Teilchen) hat neben dem Ionentransport die Aufgabe, die zur Agglomeration neigenden Ni-Teilchen zu stabilisieren. Dies gelingt nur teilweise. Besonders bei hohen Temperaturen ist eine Abnahme der Leistung der Anode durch Formänderung und Teilchenzahländerung des Nickels festzustellen [20, 88]. Das Modell wird daher für gealterte Zellen zu kleine Nickelgrößen vorhersagen und damit die Länge der Dreiphasengrenze sowie die Größe der Nickelkontaktflächen überschätzen.

Agglomeration

Bei der Reduktion des NiO zu Ni verändert sich aufgrund der Volumenabnahme die Form des Teilchens. Im Modell wird davon ausgegangen, dass dabei der Kontakt zu den benachbarten Teilchen bestehen bleibt, sich jedoch die Kontaktfläche reduziert. Die Oberflächenenergie des Ni-Teilchens bedingt die Agglomeration, sowie eine Minimierung der Oberfläche des Ni-Teilchens. Das reduzierte Teilchen der Form von Abbildung 5.1c wurde gewählt, weil es unter den getroffenen Annahmen eine kleine Oberfläche hat, eindeutig bestimmt, sowie berechenbar ist.

Reduktion

Neben den perkolierenden Clustern können im Randbereich der Cermetelektrode auch kleinere Cluster einen Beitrag zu den aktiven Teilchen leisten. Dies kann dazu führen, dass die aktive Länge der Dreiphasengrenze sowie die aktiven Kontaktflächen von Ni und YSZ lokal im Bereich der elektrochemisch aktiven Zone des Cermets (etwa ersten 10 μm ab dem Kontakt von Elektrolytschicht und Elektrode) unterschätzt wird. Für die Cermetanode aus den Experimenten von Sonn et al. [4] berechnet man eine Wahrscheinlichkeit der YSZ-Teilchen von 70 % zum perkolierenden Cluster zu gehören, d.h. die Zahl der aktiven YSZ-Teilchen im elektrochemisch aktiven Bereich kann lokal um bis zu 30 % höher sein (Abschnitt 6.3.2).

Kleine Cluster

Die beiden Ansätze zur Perkolationstheorie von Bouvard et al. [94] und Suzuki et al. [93] unterscheiden sich bei Kugeln verschiedener Größe und im Bereich der Perkolationsschwelle, d. h. bei Teilchenmischungsverhältnissen, bei denen die Teilchen einer Sorte gerade häufig genug vorkommen, um einen perkolierenden Cluster zu bilden. Die Modellrechnungen in dieser Arbeit wurden für Mischungen der Suspension durchgeführt, bei denen mit Sicherheit perkolierende Cluster vorhanden sind. In diesem Bereich ergeben beide Theorien nur geringfügige Abweichungen in den Koordinationszahlen Z_{km} und den Wahrscheinlichkeiten p_k .

2 Ansätze

In der Beschreibung des Cermetherstellungsverfahrens beschreibt Fouquet [86] die Zugabe von Granulen, die aus einer Verdichtung von NiO und YSZ-Teilchen hervorgehen. Dieser Vorgang wird im Mikrostrukturmodell nicht berücksichtigt. Für eine Cermetanode, wie sie von Sonn et al. [4] benutzt wurde, kann man abschätzen, dass eine anfänglich dichte Granule ohne Porosität und mit dem Mischungsverhältnis von YSZ und NiO der Cermetsuspension nach der Reduktion eine Porosität von 25 % hat. Damit ist die Porosität um 10 % geringeren, als die des restlichen Cermets (Abschnitt 6.3.2), jedoch immer noch ausreichend hoch für effektiven diffusiven Gastransport. In der Realität ist mit höheren Porositäten der Granulen zu rechnen, da die Granulen nach ihrer Herstellung eine Anfangsporosität größer als 0 aufweisen. Für die Modellrechnungen wurde impli-

Granulen

zit angenommen, dass die Partikel in den Granulen die gleichen mikroskopischen Eigenschaften wie die restlichen Partikel des Cermets haben.

5.6 Zusammenfassung

Annahmen,
Vorausset-
zungen

Das vorgestellte Cermet-Mikrostrukturmodell idealisiert den Herstellungsprozess einer Ni/YSZ-Cermetanode aus einer Cermetsuspension nach Fouquet [86]. Es berücksichtigt die Änderung der Teilchenmorphologie während der Herstellung durch den Übergang zwischen relativ einfachen geometrischen Körpern. Die Perkolationsstheorie ermöglicht die Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Teilchens zum perkolierenden Cluster zu gehören, wobei angenommen wird, dass die Teilchen in einem kubischen Gitter angeordnet sind. Der Porenraum entsteht durch die unvollständige Raumfüllung der Teilchen im Gitter (Abbildung 5.1). Aufgrund dieser Konstruktion tragen alle Poren zur offenen Porosität bei. Im Modell werden für die Berechnung der wichtigsten Strukturparameter des Ni/YSZ-Cermets drei Angaben aus der Herstellung

- Porosität der reduzierten Ni/YSZ-Cermetanode,
- NiO- und YSZ-Partikelgröße im Ausgangspulver,
- volumetrisches Mischungsverhältnis NiO/YSZ

sowie ein Exponent der Elektrolytleitfähigkeit benötigt.

Vorhersa-
gen

Die drei Parameter aus dem Herstellungsprozess legen die Struktur des Cermetmodells eindeutig fest. Damit ist es möglich, die Länge der Dreiphasengrenze, die Größe der Kontaktfläche zwischen jeweils zwei Phasen sowie die Breite der katalytisch aktiven Oberfläche entlang der Dreiphasengrenze zu berechnen. Die Perkolationsstheorie ermöglicht die Angabe der Länge und Flächen im Kontakt mit den perkolierenden Clustern, d. h. dem elektrochemisch aktiven Bereich. Neben diesen rein geometrischen Parametern wird der Effektivwert der Elektrolytleitfähigkeit abgeleitet. Aus dem Abstand der Teilchenmitten ergibt sich eine Abschätzung für die mittlere Porengröße. Die Tortuosität der Elektrode wurde aus dem Modell nicht abgeleitet.

Kapitel 6

Symmetrische Zelle

6.1 Einleitung

Impedanzspektren von SOFCs mit Ni/YSZ-Cermetanoden weisen bis zu 5 überlagerte Einzelsignale auf [38], für die eine Zuordnung zur Anode bzw. Kathode nur bedingt möglich ist. Einen Ausweg bietet der Einsatz von symmetrischen Zellen, die beiderseits des Elektrolyts identische Elektroden besitzen. Dieser spezielle Aufbau lässt unter Berücksichtigung der Symmetrie die Messung der Impedanz von nur einer Elektrode zu. Ein solcher Versuchsaufbau wurde von Sonn et al. [4] verwendet, um eine Ni/YSZ-Cermetelektrode in einem Einkammerversuchsaufbau mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie zu charakterisieren und zu analysieren.

SOFC
Impedanz-
spektren

Die Analyse von Impedanzmessungen an Zellen mit Ni/YSZ-Cermetanoden hat gezeigt, dass es anodenseitig 2 - 4 limitierende Prozesse gibt, die sich in Signalen bei verschiedenen Frequenzen äußern. Die häufig benutzte Interpretation dieser Spektren mit Äquivalenzschaltkreisen genügt der Darstellung der Veränderung des Impedanzspektrums in Abhängigkeit von den Versuchsparametern, bietet jedoch keinen direkten Einblick in die ursächlichen Prozesse.

Analyse
mit Schalt-
kreisen

In diesem Kapitel wird ein detailliertes zweidimensionales (2D) Multiskalenmodell verwendet, um die Impedanzmessungen von Sonn et al. [4, 99] nachzubilden. Ein Vergleich der Berechnungen mit reduzierten Modellen und den Analysen von Sonn et al. [4] durch Entfaltung des Spektrums und anfitting in des Äquivalenzschaltkreises lässt auf die dominierenden chemisch-physikalischen Prozesse schließen und dient gleichzeitig der Validierung des Cermetanodenmodells. Im nächsten Kapitel wird dieses Modell zur Beschreibung einer kompletten SOFC erweitert.

2D-Modell

Das Kapitel gliedert sich in Einleitung, Modellbeschreibung, Analyse der dominierenden Prozesse im Impedanzspektrum einer Ni/YSZ-Cermetanode und Darstellung der räumlichen und zeitlichen Profile von Konzentration, Strömen und Spannungen bei verschiedenen Anregungsfrequenzen. Diese Ergebnisse wurden teilweise

Kapitel

bereits in den Artikeln [52, 53] und auf Konferenzen [99, 100] vorgestellt.

6.2 Hintergrund

Charakterisierung Anode	Für die Charakterisierung von Ni/YSZ-Cermetanoden wird häufig die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet [4, 31–36, 39]. Die Interpretation der Spektren erfolgt meist mit Hilfe von Äquivalenzschaltkreismodellen. Dabei wird für jede Versuchsbedingung separat eine Parameteranpassung für die Schaltkreiselemente (Widerstand, Kapazität, Exponent der Frequenz eines RQ-Elements, ...) durchgeführt. In verschiedenen Studien an Cermetanoden bietet dieses Vorgehen eine Identifikation von 2 - 4 unterschiedlichen Prozessen im Impedanzspektrum (Tabelle 6.1). Die große Anzahl von freien Parametern führt üblicherweise zu einer guten Übereinstimmung von experimentell bestimmter und modellierter Impedanz. Eine Alternative hierzu ist der durch Sonn et al. [4] vorgestellte Entfaltungsansatz, bei dem die höhere Genauigkeit in der Bestimmung der Relaxationsfrequenzen über die Berechnung der Verteilung der Relaxationszeiten (distribution of relaxation times, DRT) erreicht wird. Dieser Ansatz ermöglicht die Identifikation und Trennung von überlagerten Prozessen im Impedanzspektrum.
Äquivalenzschaltkreis	In beiden Ansätzen, Äquivalenzschaltkreis und DRT, findet die Zuweisung zu chemisch-physikalischen Prozessen zu bestimmten Merkmalen im Impedanzspektrum im Nachhinein durch die Erfahrungen des Forschers statt. Die Analyse basiert üblicherweise auf den Eigenschaften: Form, Widerstand und Relaxationsfrequenz eines Prozesses im Spektrum sowie dessen Abhängigkeit von den Experimentbedingungen: Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung. Die Zuweisung geschieht häufig aufgrund von Plausibilitätsanalysen, während es schwierig ist, eine eindeutige Verbindung zwischen einem chemisch-physikalischen Prozess und einem Impedanzmerkmal herzustellen. Hierfür gibt es mehrere Gründe: (1) unterschiedliche physikalische Prozesse, aber auch unterschiedliche Äquivalenzschaltkreise können zu einem ähnlichen oder gleichen Impedanzspektrum führen, (2) ein einzelner Prozess kann zu so komplizierten Impedanzspektren führen, dass zur Darstellung mehrere Schaltkreiselemente benötigt werden, (3) die Impedanz bestimmter Prozesse kann durch andere überlagert sein.
Impedanzinterpretationen	In der Tabelle 6.1 ist eine Zusammenstellung der Beobachtungen und Interpretationen der Impedanzmessungen an Cermetanoden durch verschiedene Gruppen zu finden. Aus dieser Auflistung wird offensichtlich, dass diese Autoren zu unterschiedlichen Ergebnissen ihrer Analysen kommen, obwohl sie das gleiche elektrochemische System untersuchen.
Eigener Ansatz	Im Gegensatz zu den vorherigen beiden Ansätzen wird hier ein dritter Weg gewählt [30, 46, 101]. Ausgehend von einem physikalischen Modell werden alle bekannten und relevanten Transport-, physikalischen und elektrochemischen Prozesse berücksichtigt, so weit es die Komplexität des Modells zulässt, Berech-

Tabelle 6.1: Von verschiedenen Gruppen gefundene Prozesse im Impedanzspektrum von unbelasteten Ni/YSZ-Cermetanoden und deren Interpretation. (Re = Referenzelektrode, CTR = Ladungstransferreaktion)

Gruppe	Aufbau	Cermetdicke	Äquivalenzschaltkreis	kleine Frequenz (P1)	mittlere Frequenz (P2)	große Frequenz (P3)
Primdahl und Mogensen [31–33]	Pellet-SOFC mit Re	30 μm	$LR(RQ)(RQ)(RQ)$	0,1-10 Hz Gasumsatz	10-1000 Hz Gasdiffusion über Zelle, im Kontaktnetz	1-50 kHz CTR, elektrische Doppelschicht
Holtappels et al. [34]	planare SOFC mit Re	$\sim 50 \mu\text{m}$	$LR[(C)(R(RQ))(RZ)]$	1-5 Hz Adsorption und CTR	10-500 Hz Diffusion von Protonen im YSZ	1-4 kHz elektrische Doppelschicht
Jiang und Badwal [35]	planare SOFC mit Re	$\sim 30 \mu\text{m}$	$R(RQ)(RQ)$	3-5 Hz H_2 -Adsorption und Diffusion	—	2-10 kHz CTR
Matsuzaki und Yasuda [36]	planare SOFC mit Re	25 μm	$LR[(C)((RW)(Z))]$	0,25-50 Hz Adsorption, CTR und Diffusion	—	—
Barfod et al. [37]	symmetrische Zelle	— ^a	$R(RQ)(RQ)$	—	60 Hz Gasdiffusion	4 kHz H_2 -Adsorption, Transport zur TPB
Sonn et al. [4]	symmetrische Zelle	30 μm	Verteilung der Relaxationszeiten	$\sim 10 \text{ Hz}$ Gasdiffusion im Kanal	$\sim 200 \text{ Hz}$ Gasdiffusion im Kontaktnetz	1. 2-8 kHz CTR 2. 20-30 kHz Transport in YSZ-Matrix

^a Experimente mit anodengestützter Zelle. Die Dicke ist nicht angegeben.

nungen in hinreichend kurzer Zeit durchzuführen. Dieses Modell hat eine große Anzahl von Parametern, die sich aus dem experimentellen Aufbau ergeben oder aus der Literatur genommen werden konnten. Für einen Teil der Parameter war nur eine Schätzung möglich. Die letzte Gruppe von Modellparametern ließ sich nur durch einen gleichzeitigen Fit an die Impedanzspektren bei verschiedenen Versuchsbedingungen festlegen.

Modell-
aussagen

Das entwickelte Modell sollte in der Lage sein, das gesamte Experiment mit nur einem Parametersatz für alle Bedingungen zu beschreiben. Wird das erreicht, ist das Modell validiert und die physikalisch-chemische Ursache der Impedanzmerkmale ist direkt zugänglich aus dem Modell. Im anderen Fall können die Ergebnisse der Modellstudien wertvolle Information zur Verbesserung des Modells geben.

6.3 Vom Experiment zum Modell

6.3.1 Impedanzmessung am IWE Karlsruhe

Aufbau

Am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) der Universität Karlsruhe wurden von Sonn et al. Messungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie an symmetrischen Zellen durchgeführt [4, 100]. Die Messungen fanden in einem Einkammerreaktor statt, d.h. beiden Elektroden wurde gleichzeitig ein Gas mit gleicher Zusammensetzung zugeführt. Auftretende lokale Abweichungen von dieser vorgegebenen Konzentration können hier aufgrund von lokal stattfindendem elektrochemischen Stoffumsatz auftreten. Innerhalb dieses Reaktors war die Zelle mit einer Halterung fixiert, welche parallele Gaskanäle mit einem Querschnitt von $1 \times 1 \text{ mm}$ an der Oberfläche aufwies (Abbildung 6.1a). Als Stromabnehmer kamen auf jeder Seite der Zelle zwei punktgeschweißte Ni-Netze zum Einsatz. Das feine Netz ($3487 \text{ Maschen/cm}^2$ bei $65 \mu\text{m}$ Drahtdicke) lag direkt auf der Cermetelektrode auf und hatte die Aufgabe, den Kontaktwiderstand durch eine große Auflagefläche zu verringern. Ein zweites gröberes Netz (900 Maschen/cm^2 bei $150 \mu\text{m}$ Drahtdicke) sollte den Strom sammeln und den Messinstrumenten zuführen. Die gesamte Dicke des Stromabnehmers (Kontaktnetzes) betrug etwa $350 \mu\text{m}$. Ein zusätzliches Gewicht von 120 g sorgte für Senkung des Kontaktwiderstands der 5 übereinander gestapelten elektrisch leitenden Schichten. Die Temperatur wurde an beiden Elektroden mit Thermoelementen gemessen. Die Gaszusammensetzung innerhalb des Einkammerreaktors wurde über Massendurchflussregler eingestellt. Dazu wurden die drei Gase Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einem geeigneten Verhältnis in einen Reaktionsraum geleitet, in dem bei hoher Temperatur der Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser reagiert. Auf diese Weise sind hohe Wasserpartialdrücke ohne Probleme durch Tropfenbildung möglich. Die Konzentration von Wasser wurde durch eine Nernst-Sonde nahe der symmetrischen Zelle überwacht. Das zugeführte Gas wurde durch eine Öffnung in den Einkammerreaktor geleitet, jedoch nicht direkt über die Zelle, so dass der Gastransport in den

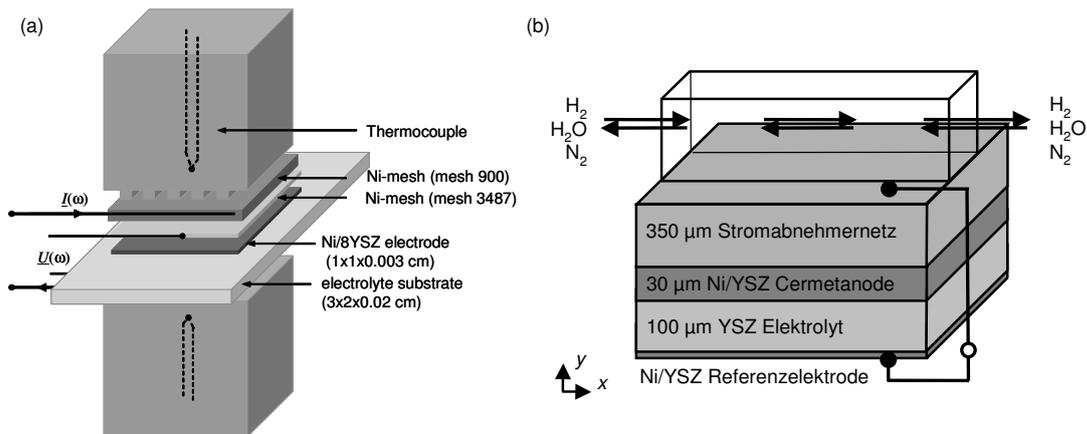


Abbildung 6.1: (a) Schematischer Aufbau aus Halterung, Kontaktnetzen und symmetrischer Zelle innerhalb des Einkammerreaktors am IWE der Universität Karlsruhe (Sonn und Ivers-Tiffée [4]). (b) Umsetzung des Aufbaus von (a) in ein 2D-Modell mit einem Gaskanal.

Kanälen rein diffusiv erfolgte.

Für die Herstellung der symmetrischen Zelle fanden Standardtechnologien aus dem Bereich von thermischer Vorbehandlung, Mahlung und Trocknung für die Verarbeitung von Pulvern Anwendung. Als Ausgangsmaterial diente ein Gemisch aus NiO Pulver von Baker und 8 mol% YSZ Pulver von Tosoh (TZ-8Y). Beide Pulver wurde auf eine mittlere Teilchengröße von $0,8 \mu\text{m}$ gemahlen und mit einem organischen Binder vermischt. Durch Siebdruck und Sintern wurden zwei Ni/YSZ-Cermetelektroden mit einer quadratischen Fläche von 1 cm^2 beidseits einer $195 \mu\text{m}$ strukturgebenden, planaren YSZ-Elektrolytschicht aufgetragen. Nach der Reduktion in Wasserstoff erreichten die Elektroden ihre endgültige Form mit einem volumetrischen Mischungsverhältnis von Ni zu YSZ von 47 zu 53 über. Die Porosität am Ende betrug etwa 35 %. Eine detailliertere Beschreibung der Herstellung findet sich in Abschnitt 5.2 und [86].

Herstellung
der Zelle

Der in der Abbildung 6.1a dargestellte Versuchsaufbau eignet sich durch seine geringen Fehler zur elektrischen Charakterisierung von leistungsfähigen Cermetanoden bis zu einer Frequenz von 500 kHz [4]. In dieser Arbeit werden Impedanzspektren symmetrischer Zellen analysiert, die über den Frequenzbereich von 1 Hz bis 500 kHz gemessen wurden. Die Gaszusammensetzung im Einkammerreaktor wurde von 4 bis 46 % Wasseranteil bei 25 % Stickstoff mit Rest Wasserstoff und die Temperatur zwischen 700 und 900 °C variiert. Zur Anregung der Zelle wurde eine Stromamplitude von bis zu 20 mA genutzt.

Messungen

6.3.2 Modellanpassung

Das verwendete Modell

Modell

Entsprechend der Beschreibung des Experiments wird nur ein Teil der im Kapitel 3 vorgestellten Modelle benötigt. Das vollständige 2D-Modell zur Berechnung des Impedanzspektrums der symmetrischen Zelle ist in der Abbildung 6.1b schematisch dargestellt. Es berücksichtigt die Prozesse innerhalb von drei Längenskalen und umfasst dabei:

- nm-Skala: detaillierte, thermodynamisch konsistente chemische Reaktionen auf der Ni- und YSZ-Partikeloberfläche sowie drei verschiedene elektrochemische Reaktionen an der Dreiphasengrenze (CTR),
- μm -Skala: Cermet-Mikrostrukturmodell, 2D ionischer Ladungstransport im Elektrolyt und in der Cermetelektrode, im gesamten Cermet stattfindende CTR berechnet aus den elektrischen Potentialen der Ni- und YSZ-Phase, elektrische Doppelschicht an der Kontaktfläche von Nickel und YSZ, eindimensionaler (1D) diffusiver Massentransport innerhalb des Cermets und der Kontaktnetze,
- mm-Skala: 1D diffusiver Massentransport innerhalb des Kanals der Gaszuführung.

Im Experiment findet eine Anregung der Zelle mit einer Amplitude von etwa 10 mV statt, so dass die auftretenden Stoffumsätze und Stromstärken gering sind. Als eine Konsequenz gibt es nur schwache Wärmequellen, die in dem hier benutzten isothermen Modell vernachlässigt werden. Mit einer räumlichen Ausdehnung der Zelle von 0,38 mm in y -Richtung und 10 mm in x -Richtung ist die Diffusion durch das gesamte poröse Medium in y wesentlich effektiver als in x -Richtung. Im Modell wird daher vereinfacht die Diffusion im Cermet und Kontaktnetz parallel zum Kanal nicht berücksichtigt. Der Massenaustausch in x -Richtung geschieht nur im Gaskanal. Der Darcy-Strom muss im Cermetanodenmodell nicht berücksichtigt werden, weil bei der globalen Anodenreaktion (Gleichung (3.17)) 1 mol Wasserstoff in 1 mol Wasser umgesetzt wird, so dass die Molekülzahl und nach dem idealen Gasgesetz ebenfalls der Druck erhalten ist.

Parameter

Aufgrund der Komplexität des Modells gibt es eine Vielzahl von Parametern, die in die Simulationsrechnungen eingehen. Ein Teil dieser Parameter ergibt sich unmittelbar aus dem Aufbau des Experiments oder der Herstellung der symmetrischen Zelle (geometrische Parameter) sowie den Bedingungen während des Versuchs. Diese Parameter sind für die Experimente von Sonn et al. [4, 99] in der Tabelle 6.2 zusammengestellt. Aus dem untersuchten Parameterraum der Experimentbedingungen wurde ein Parametersatz ausgewählt, für den eingehendere Modelluntersuchungen durchgeführt wurden. Auf diesen wird im Folgendem als

Standardbedingungen Bezug genommen (Tabelle 6.2). Die Wahl dieser Parameter erfolgte aufgrund ihrer Nähe zu den Betriebsbedingungen realer Zellen. Der Tabelle 6.2 entnimmt man weiterhin, dass nur ein Kontaktnetz mit der Höhe beider zusammen und mittleren Transporteigenschaften simuliert wurde. Weitere Parameter entstammen den Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen, wurden aus Erfahrungen abgeschätzt oder an die Messwerte angepasst. Auf diese Parameter gehen die folgenden Abschnitte im Detail ein.

Tabelle 6.2: Modellparameter, die sich direkt aus dem Experiment und der Herstellung der symmetrischen Brennstoffzelle ergeben. In den ersten beiden Zeilen werden Standardbedingungen definiert, auf die in den theoretischen Betrachtungen dieses Kapitels Bezug genommen wird.

Modellparameter	Wert	Quelle
Standardbedingungen		
Temperatur T	900 °C	
Gaszusammensetzung $X_{\text{H}_2\text{O}}:X_{\text{H}_2}:X_{\text{N}_2}$ [%]	4,1:70,9:25	
Experimentbedingungen		
Temperatur T	700 - 900 °C	Experiment
Druck p	1013 hPa	Experiment
Gaszusammensetzung $X_{\text{H}_2\text{O}}:X_{\text{H}_2}:X_{\text{N}_2}$ [%]	$x:(75-x):25$ $x = 4, 16, 46$	Experiment
Gaskanal		
Länge L_{cha}	10 mm	Aufbau
Querschnittsfläche A_{cha}	1 mm ²	Aufbau
Elektrochemisch aktive Kanalbreite $P_{\text{chem}}^{\text{cha}}$	2 mm	Aufbau
Symmetrische (halbe) Zelle		
Elektrodenfläche A_{anode}	1 cm ²	Zellherstellung
Höhe des Kontaktnetzes D_{mesh}	350 μm	Aufbau
Dicke der Anode D_{anode}	30 μm	Zellherstellung
Dicke der Elektrolytschicht D_{YSZ}	97,5 μm	Zellherstellung
Kontaktnetz		
Porosität $\varepsilon_{\text{mesh}}$	0,6	Aufbau
Tortuosität τ_{mesh}	1,22	Schätzung
Porendurchmesser d_{mesh}	80 μm	Schätzung
Cermetanode		
Porosität $\varepsilon_{\text{cermet}}$	0,35	Schätzung
Tortuosität τ_{cermet}	1,87	Schätzung
Porendurchmesser d_{cermet}	0,68 μm	Modell

Reduktion Rechenaufwand Ein Problem der transienten 2D-Rechnungen an Brennstoffzellen ist die hohe Rechenzeit. Aufgrund der zweifach vorhandenen Spiegelsymmetrie des Aufbaus lassen sich jedoch zwei Vereinfachungen anstellen, die zu einer deutlichen Reduktion der Rechenzeit bzw. bei gleicher Rechenzeit zur höheren Ortsauflösung beitragen. Zum einen reicht für kleine Anregungen von 5 bis 10 mV um die Leerlaufspannung (OCV) die Simulation von einer halben Zelle aus. Die zweite der symmetrischen Elektroden wird durch eine in der Simulation stromlos gehaltene Referenzelektrode in der Mitte der Elektrolytschicht ersetzt. Die so simulierte Zelle hat eine Impedanz, die der Hälfte des an der symmetrischen Zelle gemessenen Werts entspricht. Die zweite Vereinfachung zur Minimierung des Rechenaufwands ist die Ausnutzung der Symmetrie entlang der Richtung des Kanals. Hier genügt die Simulation der Hälfte der Zelle (in x -Richtung) vom Anfang bis zur Mitte des Kanals.

Mechanismen des Ladungstransfers

Anodenreaktion Innerhalb der Ni/YSZ-Cermetanode einer Festoxid-Brennstoffzelle läuft global die elektrochemische Reaktion



ab. Trotz jahrelanger Untersuchungen ist bisher unklar, über welche Teilreaktionen diese abläuft. Eine Modellanalyse soll hier weitere Erkenntnisse bringen. Eine detaillierte Untersuchung dieser Reaktion an Modellelektroden wurde bereits von Vogler et al. [102] veröffentlicht.

Modelle heute Viele Modelle, die eine detaillierte Beschreibung der Transportprozesse aufweisen, geben die Elektrochemie (Gleichung (6.1)) nur global wieder. Der häufigste Ansatz ist ein einfacher oder modifizierter Butler-Volmer-Ansatz [48, 51, 103, 104]. Der bisher selten verfolgte Ansatz einer detaillierten Beschreibung der Oberflächen-, De- und Adsorptionsreaktionen sowie elektrochemische Reaktionen, die vom elektrischen Potential von Elektrolyt und Metall abhängen, soll hier genutzt werden [30, 47, 102, 105]. Gegenüber dem Butler-Volmer-Ansatz bietet dieser die Möglichkeit, Mechanismenaufklärung zu betreiben und somit das Gesamtreaktionssystem zu verstehen. Durch die genaue Kenntnis der Thermodynamik und Kinetik der ablaufenden Elementarreaktionen ist es möglich, die kritischen, ratenlimitierenden Schritte zu identifizieren, was für eine zielgerichtete Weiterentwicklung der SOFC notwendig ist.

5 Gruppen In [102] wurde von Vogler et al. eine Gruppierung der Mechanismen, die zur Globalreaktion (6.1) führen, nach der Ladung tragenden Spezies des Ladungstransfers vorgenommen. Demnach kann ein Wasserstoffion vom Nickel auf das YSZ (H-Spillover), ein Sauerstoffion vom YSZ auf das Nickel (O-Spillover) oder eine Hydroxylion vom YSZ auf das Nickel (OH-Spillover) übergehen. Neben diesen drei Oberflächenprozessen besteht die Möglichkeit eines Ladungstransfers innerhalb der festen Phasen an der Kontaktfläche von Elektrolyt und Metall. Hier

kann die Ladung entweder durch Protonen oder durch Elektronen, die z.B. bei einer Oberflächenreaktion frei werden, von der einen zur anderen festen Phase übergehen. Eine Gemeinsamkeit dieser Mechanismen ist, dass sie alle nahe der Dreiphasengrenze stattfinden, was durch experimentelle Befunde nahegelegt wird [13, 14].

Diese fünf Mechanismengruppen lassen sich weiterhin differenzieren, so dass Vogler et al. [102] sieben verschiedene Ladungstransfermechanismen der ersten drei Gruppen in einem Modell mit Oberflächendiffusion einer genaueren Studie unterzogen. Sie fanden die beste Übereinstimmung zu den Messungen von Bieberle [13] für einen doppelten H-Spillover von Nickel auf gebundene OH_{YSZ}^- und $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$. Die dabei angepassten Parameter für Modellanoden ließen sich jedoch nicht auf die Messungen von Sonn et al. [4, 99] übernehmen, weswegen auch in dieser Arbeit mehrere Mechanismen diskutiert werden. Aus Gründen der Modellkomplexität muss im Gegensatz zum Modell von Vogler et al. hier auf die Simulation der Oberflächendiffusion auf YSZ und Nickel verzichtet werden.

Diffusionsmodell

In einer zweiten Studie mit einem rein thermodynamischen Modell untersuchten Bessler et al. [106] die Auswirkung des Gleichgewichtspotentials auf die Wasserstoffoxidation bei einer SOFC für fünf elementare elektrochemische Reaktionen, die im Gegensatz zu Vogler et al. [102] jeweils nur einen einfachen Spillover aufwiesen. Die Autoren fanden dabei, dass keine der untersuchten Ladungstransferreaktionen alle analysierten Experimente wiedergeben kann. Die beste Übereinstimmung wurde für einen H-Spillover vom Nickel auf ein gebundenes Hydroxylion auf dem YSZ festgestellt.

Modell Thermodynamik

Motiviert durch die Erkenntnisse von Vogler et al. [102] und Bessler et al. [106] wurden in dieser Arbeit drei Mechanismen des Ladungstransfers untersucht. Dies sind zum einen die zwei möglichen Spillover des Wasserstoffions auf ein gebundenes Hydroxylion (H1 in der Abbildung 6.2a) oder Oxidion (H2 in der Abbildung 6.2a) und zum zweiten der O-Spillover (Abbildung 6.2b), der in einer modifizierten Form schon von Bieberle und Gauckler untersucht wurde [107]. Diese drei elektrochemischen Reaktionen wurden mit einem System von drei Oberflächenreaktionen auf YSZ und fünf Oberflächenreaktionen auf Nickel gekoppelt, die zusammen die Globalreaktion (6.1) ergeben. Dabei ist zu beachten, dass jeweils nur eine der drei Ladungstransferreaktionen gleichzeitig zulässig war. Im Modell sind alle Reaktionen reversibel und thermodynamisch konsistent formuliert. Die kinetischen Daten der Hinreaktion bestehend aus Aktivierungsenergie und exponentiellem Vorfaktor wurden für die elektrochemischen Reaktionen durch Anpassung des Modells an die von Sonn et al. [4, 99] gemessenen Polarisationswiderstände ermittelt und die der restlichen Reaktionen von Vogler et al. [102] übernommen (Tabelle 6.3). Um das Modell thermodynamisch konsistent zu halten, werden die Raten der Rückreaktionen über die molaren Enthalpien und Entropien berechnet (Gleichung (3.11) - (3.15)). Eine Liste der verwendeten thermodynamischen Daten befindet sich in der Tabelle C.2 im Anhang.

Transfermechanismen

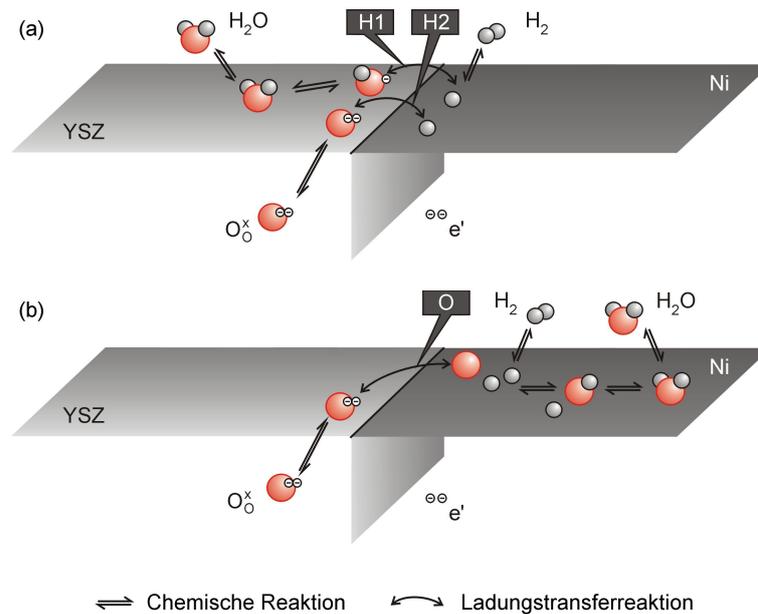


Abbildung 6.2: Elementar-kinetische Reaktionsmechanismen mit Ladungstransfer und reversiblen Reaktionen. Jeder Mechanismus ergibt die Anodenglobalreaktion (Gleichung (6.1)). a) H-Spillover von der Nickeloberfläche zu einem auf YSZ gebundenen Hydroxylion (H1) oder Oxidion (H2). b) O-Spillover von der YSZ-Oberfläche auf einen freien Platz der Nickeloberfläche.

0D-Modell
Elektro-
chemie

Im Unterschied zu den 1D-Rechnungen an Modellelektroden von Vogler et al. [102] wird hier von einer schnellen Diffusion auf den Oberflächen von Nickel und YSZ ausgegangen, so dass alle Oberflächenreaktionen gleichmäßig verteilt auf der effektiven Breite von Metall und Elektrolyt stattfinden. Die Berücksichtigung der Diffusion würde die Komplexität des Gesamtmodells von zwei auf drei Dimensionen erhöhen.

Parameter des Mikrostrukturmodells

Berechnung

Im Abschnitt 5 wurde ein analytisches Modell für die geometrische Struktur einer Cermetanode dargestellt, das basierend auf dem Cermet-Herstellungsprozess von Fouquet [86] und der Perkolationstheorie abgeleitet wurde. Dieses Modell angewandt auf die Experimente von Sonn et al. [4] ergibt die in der Tabelle 6.4 wiedergegebenen Strukturparameter. In die Berechnung gingen vier Parameter ein: die Porosität des reduzierten Cermets, die NiO- und YSZ-Partikelgröße im Ausgangspulver, das volumetrische Mischungsverhältnis NiO/YSZ und der Exponent der Elektrolytleitfähigkeit aus der Arbeit von Nam und Jeon [97].

Tabelle 6.3: Kinetische Daten der Oberflächen-, Adsorptions-/Desorptions- sowie Ladungstransferreaktionen der Abbildung 6.2. Die exponentiellen Vorfaktoren $k_{f,m}$, Aktivierungsenergien $E_{f,m}^{\text{act}}$ und Temperaturkoeffizienten β_m der Adsorptionsreaktionen wurden mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus den Haftkoeffizienten berechnet [54, 102]. Für die Ladungstransferreaktion ist ein Symmetriefaktor von 0,5 angenommen. Die Dichte der Oberflächenplätze auf Nickel und YSZ sind $6,1 \cdot 10^{-9}$ und $1,3 \cdot 10^{-9}$ mol/cm².

Reaktion	$k_{f,m}$	$E_{f,m}^{\text{act}}$	β_m
Ladungstransferreaktionen (Fit)			
H1: $\text{H}_{\text{Ni}} + \text{OH}_{\text{YSZ}}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{YSZ}} + \square_{\text{Ni}} + e_{\text{Ni}}^-$	$2,13 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{m s}}$	235 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
H2: $\text{H}_{\text{Ni}} + \text{O}_{\text{YSZ}}^{2-} \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{YSZ}}^- + \square_{\text{Ni}} + e_{\text{Ni}}^-$	$1,05 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{m s}}$	244 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
O : $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-} + \square_{\text{Ni}} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{Ni}} + \square_{\text{YSZ}} + 2 e_{\text{Ni}}^-$	$6,04 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{m s}}$	132 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
Oberflächenreaktionen auf YSZ			
$\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} + \square_{\text{YSZ}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{YSZ}}$	$6,6 \cdot 10^{11} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}}$	0	0,5
$\text{H}_2\text{O}_{\text{YSZ}} + \text{O}_{\text{YSZ}}^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{OH}_{\text{YSZ}}^-$	$1,6 \cdot 10^{22} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	9,6 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
$\text{O}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^\times + \square_{\text{YSZ}} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{YSZ}}^{2-} + \text{V}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\bullet\bullet}$	$1,6 \cdot 10^{22} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	90,9 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
Oberflächenreaktionen auf Nickel			
$\text{H}_{2,\text{gas}} + 2 \square_{\text{Ni}} \rightleftharpoons 2 \text{H}_{\text{Ni}}$	$9,8 \cdot 10^{17} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}}$	0	0,5
$\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} + \square_{\text{Ni}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{Ni}}$	$1,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}}$	0	0,5
$\text{H}_{\text{Ni}} + \text{O}_{\text{Ni}} \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{Ni}} + \square_{\text{Ni}}$	$5,0 \cdot 10^{22} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	98 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
$\text{H}_2\text{O}_{\text{Ni}} + \text{O}_{\text{Ni}} \rightleftharpoons 2 \text{OH}_{\text{Ni}}$	$5,4 \cdot 10^{23} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	209 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
$\text{OH}_{\text{Ni}} + \text{H}_{\text{Ni}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{Ni}} + \square_{\text{Ni}}$	$3,0 \cdot 10^{20} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	43 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0

YSZ-Elektrolytleitfähigkeit

Die ionische Elektrolytleitfähigkeit, respektive der Elektrolytwiderstand, ist von zentraler Bedeutung für die Leistung einer Zelle. Sie geht zum einen direkt als Überspannung η_{ohm} der Elektrolytschicht in die Summe der Polarisationsverluste in Gleichung (2.7) ein. Zum zweiten bestimmt sie maßgeblich die Ausdehnung der elektrochemisch aktiven Zone in einer Ni/YSZ-Cermetanode. Die Leitfähigkeit des YSZ hängt selbst stark vom Anteil des Yttriums und kleinen Verunreinigungen ab [6, 67, 110]. Auch der Herstellungsprozess (aus einem Einkristall oder einer polykristallinen Partikelmischung) hat Einfluß auf die Leitfähigkeit [67].

Aufgrund ihrer großen Bedeutung wurde die Elektrolytleitfähigkeit, die sich in guter Näherung durch eine Arrhenius-Gleichung angeben (Gleichung (3.34)) lässt [65, 66], aus den Impedanzmessungen bei 500 kHz von Sonn et al. [4] bestimmt. Dazu wurde angenommen, dass die Zelle während der Messungen ideal kontaktiert war und dass der ionische Stromfluss innerhalb der Zelle nur durch die 195 μm dicke Elektrolytschicht geht, d.h. dass die Eindringtiefe der Sauerstoffio-

Bedeutung

Ermittlung

Tabelle 6.4: Mikrostrukturmodell nach dem Experiment von Sonn et al. [4].

Mikrostrukturmodellparameter	Wert
Primäre Mischung (Cermetsuspension)	
Teilchenradius R^a	0,40 μm
Volumenverhältnis $V_{\text{NiO}}/V_{\text{YSZ}}$ ^a	60,1/39,9
Molares Volumen NiO $v_{\text{NiO}}^{\text{M}}$ [108]	11,20 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Molares Volumen YSZ [109]	20,63 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Nach dem Sintern	
Teilchenradius R_s	0,43 μm
Abstand der Teilchenmitten d_s	0,68 μm
Volumenanteile von Gas, NiO, YSZ ($\varepsilon_s, \varepsilon_{\text{NiO}}, \varepsilon_{\text{YSZ}}$)	0,136, 0,519, 0,345
Teilchenzahldichte Metalloxid N_{NiO}	$1,94 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$
Teilchenzahldichte Elektrolyt N_{YSZ}	$1,29 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$
Radius der Kontaktfläche r_{YSZ}	0,26 μm
Nach der Reduktion von Nickeloxid	
Volumenanteile von Gas, Ni, YSZ ($\varepsilon^b, \varepsilon_{\text{Ni}}, \varepsilon_{\text{YSZ}}$)	0,350, 0,305, 0,345
Radius der Kontaktfläche der Nickelteilchen r_{Ni}	0,19 μm
Molares Volumen Ni v_{Ni}^{M} [108]	6,59 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Perkolationstheorie	
Koordinationszahlen $Z_{\text{YSZ,YSZ}}, Z_{\text{Ni,Ni}}, Z_{\text{YSZ,Ni}}$	2,39, 3,61, 3,61
Wahrscheinlichkeiten $p_{\text{YSZ}}, p_{\text{Ni}}$	70,8, 99,3
Exponent der Leitfähigkeit γ_σ [97]	1,5
Modellparameter Cermetanode	
Aktive ^c Länge der Dreiphasengrenze L_{TPB}	$3,96 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$
Aktive ^c Kontaktfläche der festen Phasen $A_{\text{YSZ,Ni}}$	$3,82 \cdot 10^5 \text{m}^{-1}$
Aktive ^c Kontaktfläche von YSZ und Gas $A_{\text{YSZ,gas}}$	$1,10 \cdot 10^6 \text{m}^{-1}$
Aktive ^c Kontaktfläche von Ni und Gas $A_{\text{Ni,gas}}$	$2,25 \cdot 10^6 \text{m}^{-1}$
Effektive Breite Elektrolyt w_{YSZ}	0,28 μm
Effektive Breite Metall w_{Ni}	0,57 μm
Strukturfaktor der Elektrolytleitfähigkeit f_σ	0,121

^a Herstellung der Cermetanode (Abschnitt 5.2).

^b Annahme.

^c Aktiv bedeutet, dass die Teilchen zum perkolierenden Cluster gehören.

nen in die Cermetelektrode bei hohen Anregungsfrequenzen von 500 kHz praktisch Null ist. Diese Annahme bestätigt sich in den Modellstudien des Abschnitts 6.5.2.

Parameter Die Tabelle 6.5 enthält die angepassten Parameter exponentieller Vorfaktor A_σ und Aktivierungsenergie E_σ für den Ladungstransport im YSZ. Mit einem Wert

von 84 kJ/mol stimmt die Aktivierungsenergie gut mit dem Wert 87 kJ/mol von Sonn et al. [4], der aus den Ergebnissen von Äquivalenzschaltkreisfits ermittelt wurde, überein.

Doppelschichtkapazität

Die Doppelschichtkapazität hat für den Betrieb der Brennstoffzelle keine Bedeutung, ganz anders jedoch bei der Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie. Aufgrund der großen Kontaktflächendichte (Kontaktfläche je Cermetvolumen) der beiden festen Phasen von der Größenordnung $1 \mu\text{m}^{-1}$ [85, 87] und einer ungefähren Kapazität von $1,6 \text{ F/m}^2$ [58] bei 822 K (Gold/YSZ-Kontakt) führt dies selbst bei geringer Ausdehnung der aktiven Schicht zu einem deutlichen Signal im Impedanzspektrum.

Bedeutung

In Impedanzmessungen mit symmetrischen Zellen, bei denen Goldelektroden an beiden Seiten einer gesinterten YSZ-Scheibe aufgebracht waren, fanden Hendriks et al., dass die Doppelschichtkapazität von der Temperatur, der Potentialdifferenz zwischen den festen Phasen und der Menge des Anteils von Yttriumoxid abhängt [58, 111, 112]. In dem hier benutzten Modell wurde daher ein linearer Ansatz gewählt, um die Doppelschichtkapazität der Kontaktfläche von Nickel und Elektrolyt in Abhängigkeit von Temperatur und Potentialdifferenz zu beschreiben (Gleichung (3.21)).

Abhängigkeiten

Nachdem die zwei Parameter der Elektrolytleitfähigkeit durch Interpolation ohne Modell berechnet werden konnten, die jeweils zwei Parameter der elektrochemischen Reaktionen durch Fit mit einem 2D-Modell auf den Polarisationswiderstand ermittelt wurden, war als letztes die Anpassung der Doppelschichtkapazitätsparameter möglich. Dazu wurde ein 1D-Modell (Modell 2 im Abschnitt 6.4.1) an die gemessenen Impedanzkurven im Bereich von 560 Hz bis 560 kHz durch Optimierung von C_0 und C_T angepasst. Die Ergebnisse dieses Verfahrens befinden sich in der Tabelle 6.6. Hier ist zu beachten, dass in Abhängigkeit von dem gewählten Ladungstransfermechanismus (Tabelle 6.3) es zu leicht unterschiedlichen Doppelschichtkapazitäten gekommen ist. Aufgrund der zu geringen Empfindlichkeit des hier verwendeten detaillierten Modells für den spannungsabhängigen Teil konnte eine Anpassung von C_V nicht erfolgen.

Parameter

Tabelle 6.5: Angepasste Modellparameter der Elektrolytleitfähigkeit von YSZ im Vergleich zu der Angabe von Sonn et al. [4].

Modellparameter	Fit	Sonn
Exponentieller Vorfaktor A_σ	$5,15 \cdot 10^7 \text{ K m}^{-1} \Omega^{-1}$	—
Aktivierungsenergie E_σ	84 kJ mol^{-1}	87 kJ mol^{-1}

Tabelle 6.6: Angepasste Modellparameter der elektrischen Doppelschichtkapazität ($C_{DL} = C_0 + C_T T$) bei den verschiedenen Ladungstransferreaktionen.

Ladungstransfer	C_0 [F m ⁻²]	C_T [F m ⁻² K ⁻¹]
H1: H-Spillover auf OH ⁻	-1,08	$2,24 \cdot 10^{-3}$
H2: H-Spillover auf O ²⁻	-1,38	$2,68 \cdot 10^{-3}$
O : O-Spillover	-1,11	$2,24 \cdot 10^{-3}$

6.3.3 Simulierte und gemessene Impedanzspektren

Darstellung
der Daten

In den Abbildungen 6.3 bis 6.6 sind die von Sonn et al. [4, 99] gemessenen Impedanzspektren den Simulationsrechnungen mit einem detaillierten 2D-Modell für die drei angenommenen Ladungstransferreaktionen (Tabelle 6.3) gegenübergestellt. Die Abbildungen 6.3, 6.4 und 6.5 zeigen die Spektren in Bode-Darstellung für einem H-Spillover auf O_{YSZ}²⁻, H-Spillover auf OH_{YSZ}⁻ bzw. O-Spillover bei 700, 800 und 900 °C bei Wasserpartialdrücken von 4, 16 und 46 %. In der Abbildung 6.6 sind die gleichen Daten bis auf die Spektren bei 16 % Wasser in Nyquist-Diagrammen dargestellt. Alle vier Abbildungen zeigen für Experiment

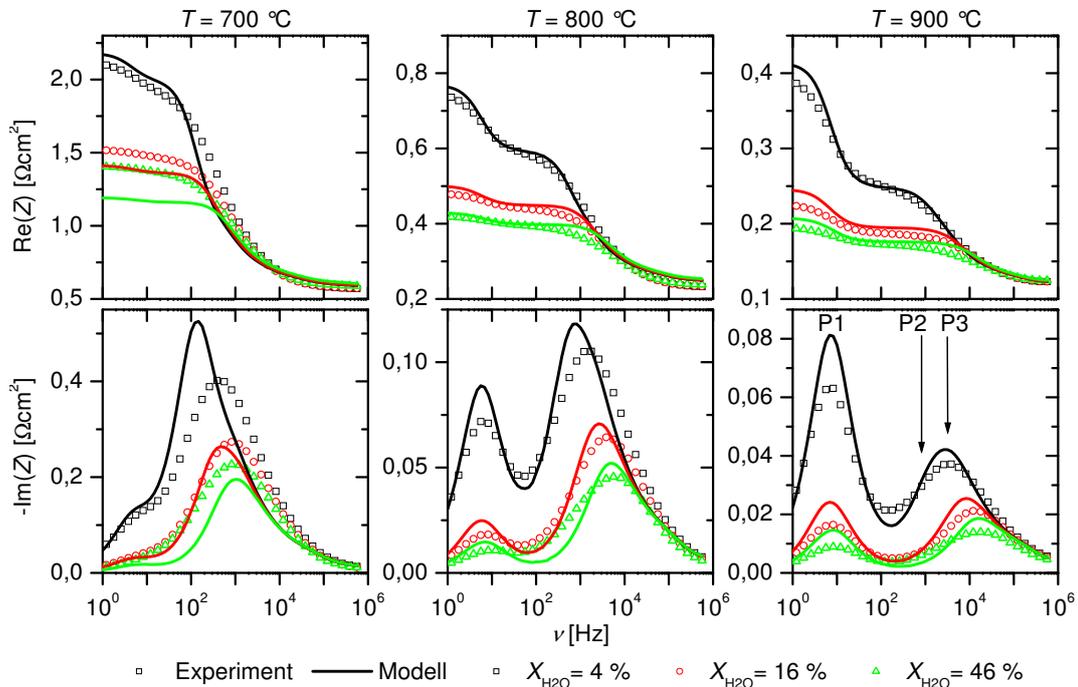


Abbildung 6.3: Bode-Darstellung: 2D-Modellrechnung mit H-Spillover auf OH_{YSZ}⁻ im Vergleich zum Experiment [4, 99].

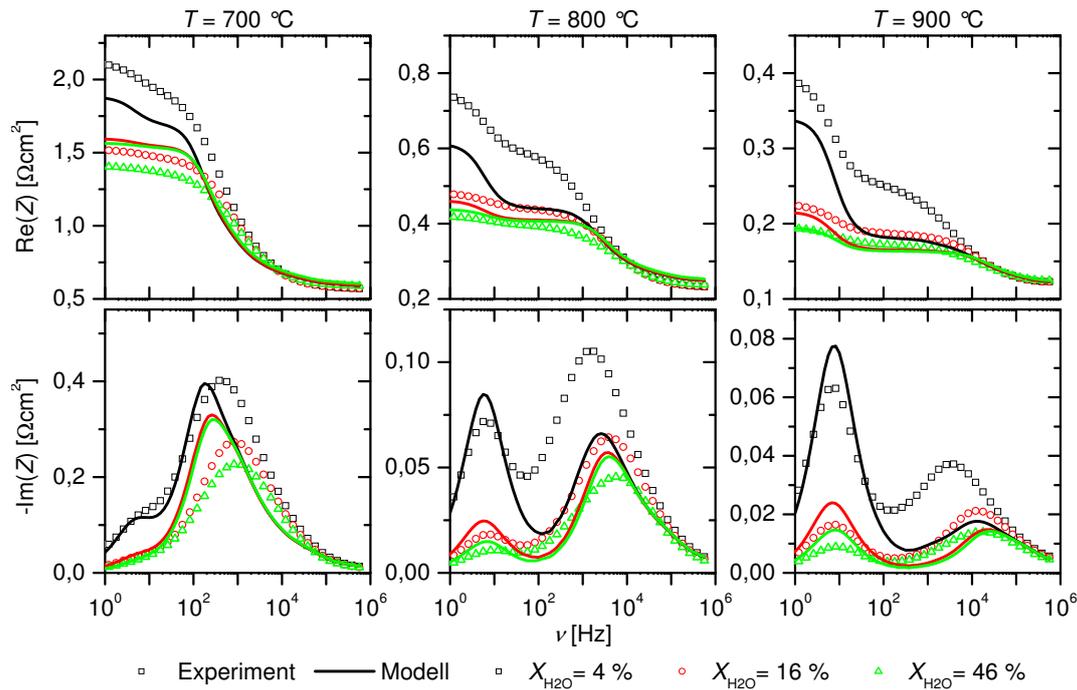


Abbildung 6.4: Bode-Darstellung: 2D-Modellrechnung mit H-Spillover auf $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ im Vergleich zum Experiment [4, 99].

und Simulation jeweils Impedanzspektren, die zwei charakteristische Prozesse aufweisen, einen niederfrequenten bei 6 Hz (P1) und einen hochfrequenten im Bereich von kHz (P3). Unter bestimmten Bedingungen ist ein dritter kleiner Prozess bei mittleren Frequenzen (P2) sichtbar, der im Abschnitt 6.4 diskutiert wird. Zur abkürzenden Schreibweise werden im Folgenden die Prozesse in der Reihenfolge ihrer Frequenzen mit P1, P2 und P3 abgekürzt (siehe Abbildung 6.3 und 6.5).

Der niederfrequente Prozess erscheint in der Nyquist-Darstellung im Experiment und im Modell für alle untersuchten Spillover als nahezu perfekter Halbkreis, der für kleine Temperaturen durch P3 überlagert ist. Er hat einen Widerstand zwischen 20 und 180 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$, der mit abnehmenden Wassergehalt stark zunimmt. Die Relaxationsfrequenz bei etwa 6 Hz zeigt nur geringe Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung. Die Ladungstransferreaktionen haben nur minimalen Einfluss auf Größe und Form der Impedanzkurve bei P1.

Analysiert man die Verteilung der Relaxationszeiten der gemessenen Impedanzspektren [26, 38], so findet man einen Prozess bei mittleren Frequenzen zwischen 200 und 400 Hz [4]. Er tritt deutlicher bei hohen Temperaturen hervor, bei denen der Widerstand des Elektrolyts klein ist und die elektrochemischen Reaktionen schnell sind. Er wird ebenfalls vom kinetischen Modell vorhergesagt.

Der hochfrequente Prozess hat eine Relaxationsfrequenz von 500 Hz bis 20 kHz.

P1

P2

P3

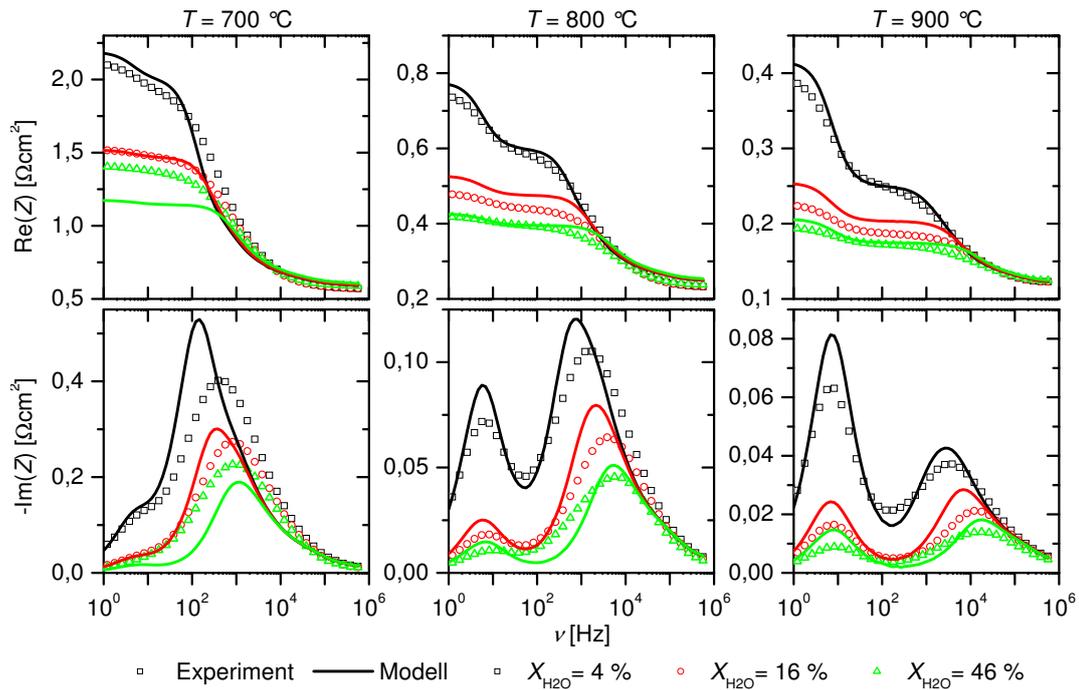


Abbildung 6.5: Bode-Darstellung: 2D-Modellrechnung mit O-Spillover im Vergleich zum Experiment [4, 99].

Sein Maximum verschiebt sich für steigende Temperatur und Wasserkonzentration zu höheren Frequenzen. Gleichzeitig sinkt der Widerstand. Das kinetische Modell sagt für alle Ladungstransferreaktionen einen gestauchten Halbkreis mit linearem Anstieg bei hohen Frequenzen mit einem Winkel zwischen 31 und 41° voraus (Abbildung 6.6). Die Experimente zeigen ebenfalls einen linearen Abschluss des Spektrums bei hohen Frequenzen, jedoch ist der Bereich der Linearität kleiner und der Winkel größer. Bei kleinen Temperaturen erscheint sowohl im Modell wie auch im Experiment eine kleine Schulter im hochfrequenten Bereich in der Nyquist-Darstellung von P3.

Experiment
und Modell

Qualitativ zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation. Die Anzahl der Prozesse, die Größe des Widerstands und Relaxationsfrequenz sowie die Tendenzen in Abhängigkeit von den Betriebsparametern werden korrekt wiedergegeben (Abbildung 6.3 bis 6.5). Die Form der simulierten Impedanzspektren ist in der Nyquist-Darstellung (Abbildung 6.6) bei P1 für alle Ladungstransferreaktionen in Übereinstimmung mit dem Experiment, während die mit dem Modell berechnete Impedanz bei P3 ein wesentlich unsymmetrischeres Verhalten vorhersagt als experimentell ermittelt.

Vergleich
der CTRs

Die Messungen werden im Allgemeinen gut durch den H-Spillover auf OH_{YSZ}^- und den O-Spillover wiedergegeben. Bei Wasserkonzentrationen von 4 und 46 % stimmen die berechneten Spektren beider Simulationen bei allen Temperaturen

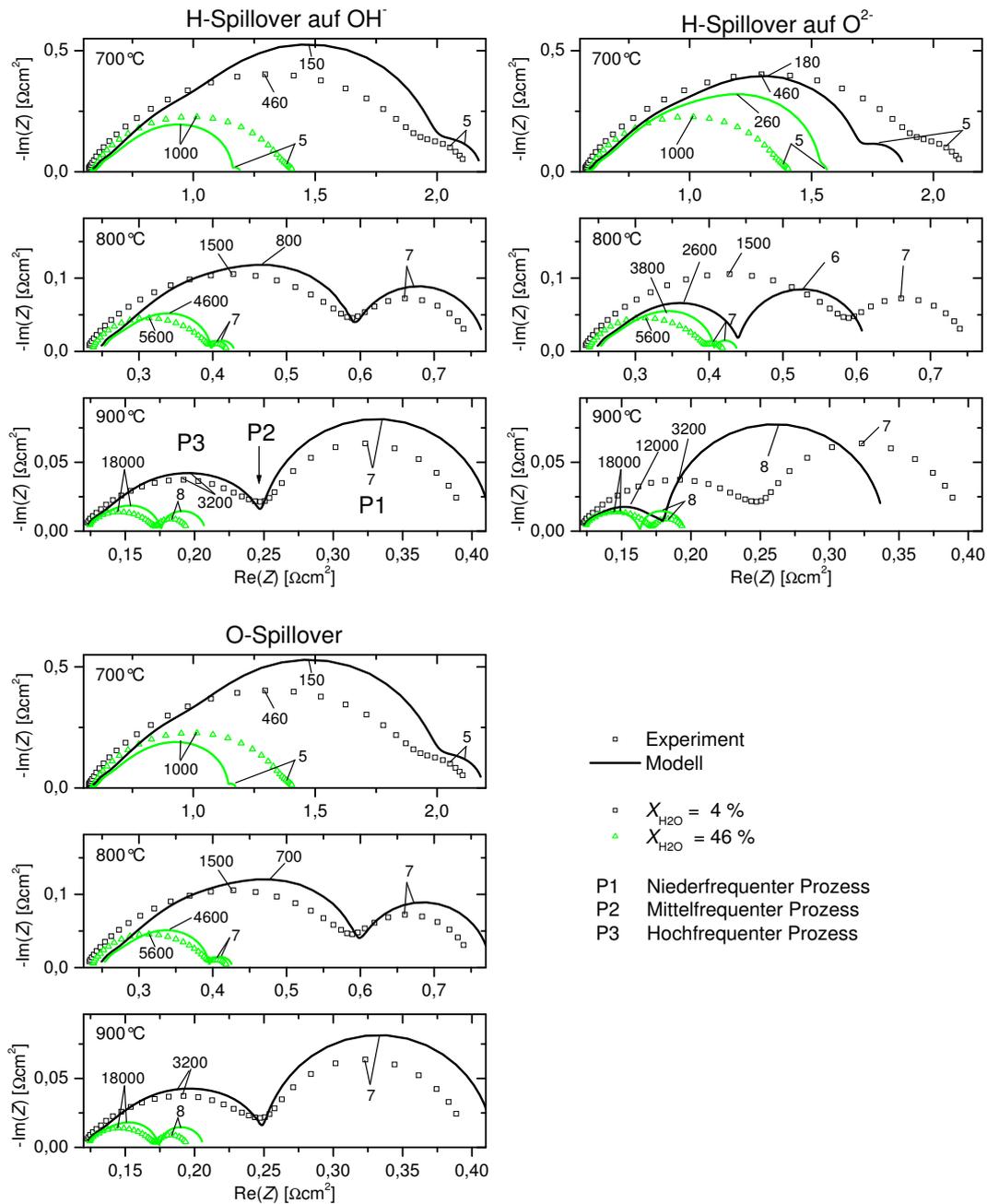


Abbildung 6.6: Nyquist-Darstellung: 2D-Modellrechnung mit drei verschiedenen Ladungstransferreaktionen im Vergleich zum Experiment [4, 99].

gut überein (Abbildung 6.6). Ein Unterschied zeigt sich jedoch bei 16 % Wasser (Abbildung 6.3 und 6.5). Hier ist die Aufspaltung des Realteils der Impedanz von 16 zu 46 % beim O-Spillover größer als beim H-Spillover auf OH⁻_{YSZ}. Dabei wird die Aufspaltung im gemessenen Spektrum besser durch den H-Spillover vor-

hergesagt. Simulationsrechnungen mit dem dritten Ladungstransfermechanismus, H-Spillover auf $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ (Abbildung 6.4), zeigen gegenüber den beiden vorherigen eine deutlich geringere Aufspaltung der Impedanzkurven bei den verschiedenen Wasserkonzentrationen für hohe Frequenzen. Dies führt zu signifikanten Unterschieden von Simulation und Messung.

Resümee

Von den drei untersuchten Ladungstransferreaktionen sind die mit angenommenen H-Spillover auf OH_{YSZ}^- berechneten am besten mit den Messungen von Sonn et al. [4, 99] im Einklang. Für die folgende Zerlegung des Impedanzspektrums wurde daher dieser Modellmechanismus benutzt.

6.4 Die drei dominierenden Prozesse im Impedanzspektrum

6.4.1 Mit Modellreduktion zu den 3 Prozessen

Modellreduktion

Reduziertes Modell

Im Gegensatz zu einer realen Brennstoffzelle gibt es im Computermodell die Möglichkeit, bestimmte chemische und physikalische Prozesse als ideal abzubilden oder diese Prozesse zu vernachlässigen. Diese in ihrer Komplexität geminderten Modelle werden als reduzierte Modelle bezeichnet. Ein Vergleich der Impedanzspektren berechnet mit einem reduzierten Modell und dem Gesamtmodell zeigt die Auswirkung des idealisierten oder vernachlässigten Prozesses. Damit ist es möglich, unter Benutzung reduzierter Modelle die dem Spektrum zugrunde liegenden Ursachen zu finden. Durch eine geschickte Wahl der Vereinfachungen können ebenfalls schwächere, überdeckte Prozesse sichtbar gemacht und in ihren Abhängigkeiten untersucht werden.

Differenzspektren

Aufgrund der in zwei Dimensionen verteilt stattfindenden Elektrochemie und Ladung der elektrischen Doppelschicht ergibt sich eine komplizierte parallele und serielle Verschaltung der grundlegenden chemisch-physikalischen Prozesse. Bei der Modellreduktion äußert sich dies in einer Änderung der Impedanz meist aller Prozesse. Als ein geeignetes Mittel zur Untersuchung dieser gegenseitigen Abhängigkeit haben sich Differenzspektren der verschiedenen Modelle erwiesen. Hierzu wird mit zwei verschiedenen Modellen jeweils ein Impedanzspektrum berechnet und anschließend die Differenz $\Delta Z(\nu)$ gebildet und interpretiert. In den folgenden Betrachtungen wird, wenn nicht abweichendes gegeben ist, die Impedanzdifferenz aus vollständigem Z_{full} und reduziertem Z_{red} Modell gebildet.

$$\Delta Z(\nu) = Z_{\text{full}}(\nu) - Z_{\text{red}}(\nu) \quad (6.2)$$

Definitionen

Im Folgendem wird für die Standardbedingungen (Tabelle 6.2) die Auswirkung von Gastransport und elektrischer Doppelschicht auf das Impedanzspektrum untersucht. Dies geschieht durch sieben Modellreduktionen, die in der Tabelle 6.7 zu-

sammengefasst sind. Wie schon zuvor werden die Prozesse mit aufsteigender Frequenz als P1 (starker Prozess mit Relaxationsfrequenz von 8 Hz), P2 (sehr schwacher Prozess mit Relaxationsfrequenz von ~ 1 kHz) und P3 (starker Prozess mit Relaxationsfrequenz von 3,2 kHz) bezeichnet. Die angegebenen Frequenzen sind dem Spektrum bei Standardbedingungen entnommen. Die Impedanzspektren aller drei Prozesse entsprechen in erster Näherung jeweils separat dem Spektrum eines Ohmschen Widerstands R mit parallel geschalteter Kapazität C . Diese Verwandtschaft wird bei der Interpretation der Spektren mit Äquivalenzschaltkreisen genutzt und soll bei der Diskussion auch hier berücksichtigt werden. Die verwendete Terminologie Gesamtmodell bezeichnet das vollständige 2D-Modell mit H-Spillover auf OH_{YSZ}^- , das für die Berechnung der Spektren in der Abbildung 6.3 bis 6.6 verwendet wurde.

Elektrische Doppelschicht

Die Abbildung 6.7 zeigt Berechnungen mit dem Gesamtmodell und einem reduzierten Modell, bei dem die Kapazität der elektrischen Doppelschicht auf Null gesetzt ist. In den Bode-Diagrammen (Abbildung 6.7a) sieht man bei dieser Modellreduktion keine Änderung im niederfrequenten Bereich (P1), wohingegen der hochfrequente Prozess (P3) seine kapazitive Eigenschaft verliert. Der Polarisationswiderstand von $0,41 \Omega\text{cm}^2$ ändert sich nicht, damit ist der Widerstand des Elements P3 konstant. Im Nyquist-Diagramm (Abbildung 6.7b) verschwindet der Halbkreis bei 3,2 kHz (P3) während ein im Gesamtmodell überdeckter Prozess bei 1 kHz (P2) als hochfrequenter Halbkreis sichtbar wird.

Im Differenzspektrum (Abbildung 6.7c) sieht man, dass durch die Modellreduktion der Realteil der Impedanz im Bereich von ca. 50 bis 500 Hz leicht zunimmt, das bedeutet, im Ersatzschaltbild sinkt der Widerstand von P1 wohingegen P2 in der

Modell 1

Differenz

Tabelle 6.7: Liste der untersuchten reduzierten Modelle. Die mit \circ gekennzeichneten Einträge stellen die Änderung zum Gesamtmodell dar. Idealer Gastransport bedeutet, dass die Diffusion so schnell ist, dass keine Konzentrationsgradienten entstehen.

Modell	Doppelschichtkapazität ist Null	idealer Gastransport		
		im Kanal	im Kontaktnetz	im Cermet
Modell 1	\circ			
Modell 2		\circ		
Modell 3	\circ	\circ		
Modell 4	\circ	\circ	\circ	
Modell 5	\circ	\circ	\circ	\circ
Modell 6			\circ	\circ
Modell 7		\circ	\circ	\circ

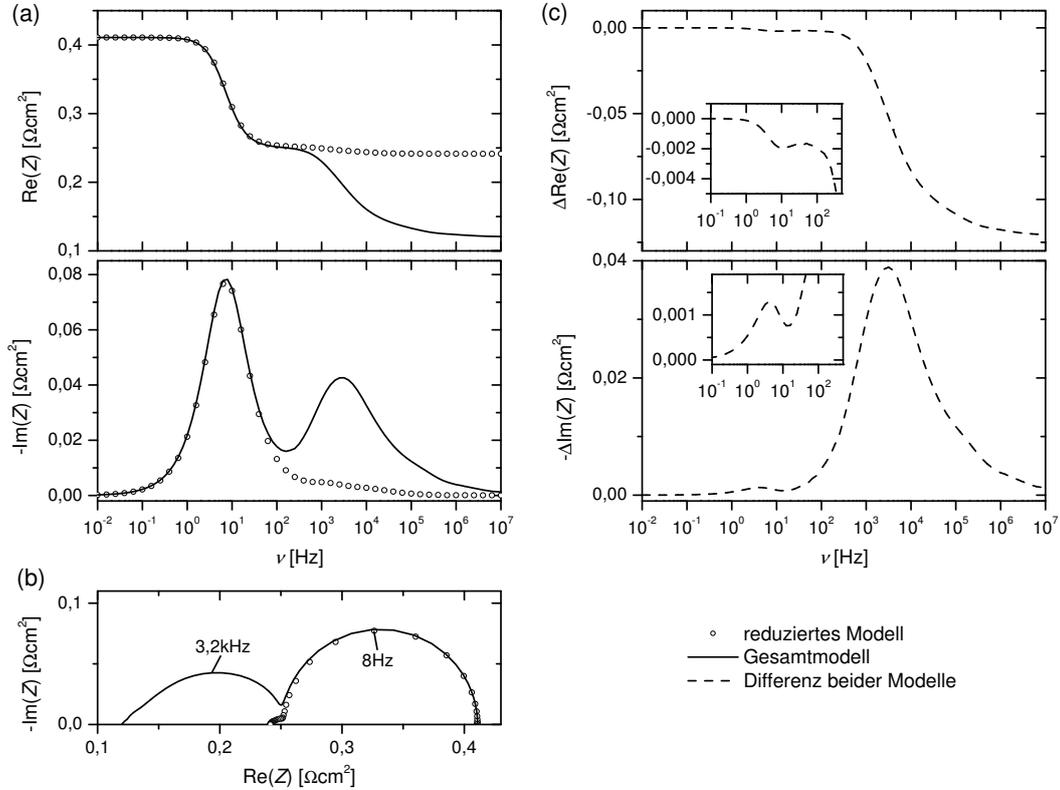


Abbildung 6.7: Impedanz berechnet mit 2D-Gesamtmodell sowie mit reduziertem Modell 1, bei dem die elektrische Doppelschichtkapazität auf Null gesetzt ist. (a) Bode-Darstellung. (b) Nyquist-Darstellung. (c) Differenzspektrum von Gesamtmodell und reduziertem Modell. Die eingesetzten Diagramme stellen das Differenzspektrum im Bereich kleiner und mittlerer Frequenz vergrößert dar.

Bode-Darstellung $\text{Re}(Z)$ (Abbildung 6.7a) stärker hervortritt. Der Imaginärteil des Differenzspektrums zeigt deutlich eine asymmetrische Verminderung der Impedanz für P1 durch die Modellreduktion. Für Frequenzen kleiner als 8 Hz sinkt $\text{Im}(Z)$ stärker als für größere. Als Resultat findet effektiv eine Verschiebung des Maximums zu höheren Frequenzen statt. Dies ist konsistent mit der Betrachtung von P1 als RC-Element, bei dem sich die Relaxationsfrequenz zu

$$\omega_{RC} = (RC)^{-1} \quad (6.3)$$

berechnet. Benutzt man diese Gleichung mit einem verminderten Widerstand R , aber konstanter Kapazität C , so führt dies zur Vergrößerung von ω_{RC} .

Ideale Diffusion im Kanal

Bei der zweiten Rechnung wird ein idealer Gastransport in den Kanälen über der Anode angenommen. Das Modell reduziert sich damit von zwei auf eine Dimension. Die Randbedingung für die Gaskonzentrationen an den Kanalenden überträgt sich im reduzierten Fall auf die Konzentrationen oberhalb des porösen Kontakt-netzes. Ein Vergleich der Impedanz berechnet mit dem 1D- und 2D-Modell zeigt die Abbildung 6.8. Im Gegensatz zum Spektrum in der Abbildung 6.7 verschwindet hier der niederfrequente Prozess (P1), während der hochfrequente (P3) unverändert bleibt (Abbildung 6.8a und b). Der Prozess bei mittleren Frequenzen (P2) ist nicht zu sehen. Mit dem Verschwinden von P1 aus dem Impedanzspektrum sinkt der Polarisationswiderstand von $0,411 \Omega\text{cm}^2$ auf $0,255 \Omega\text{cm}^2$.

Modell 2

Das Differenzspektrum in der Abbildung 6.8c zeigt bei kleinen Frequenzen bis zu

Differenz

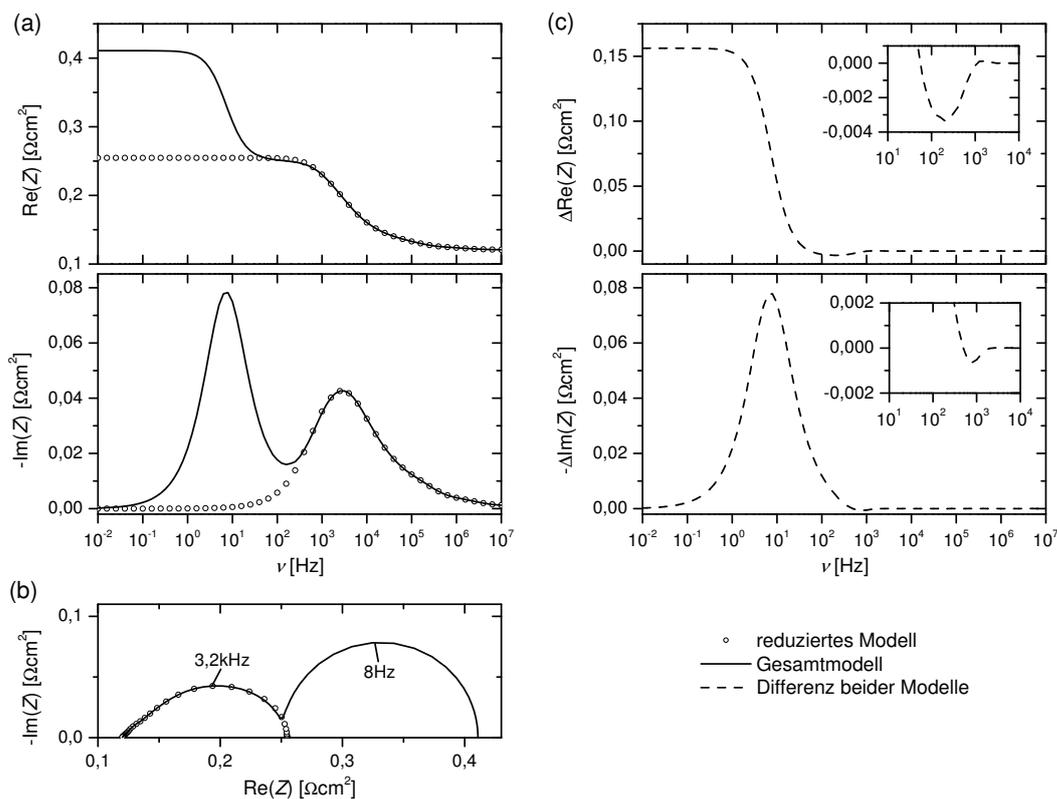


Abbildung 6.8: Impedanz berechnet mit 2D-Gesamtmodell und 1D reduziertem Modell. Hier ist ein idealer diffusiver Gastransport in den Kanälen angenommen. (a) Bode-Darstellung. (b) Nyquist-Darstellung. (c) Differenzspektrum von Gesamtmodell und reduziertem Modell. Die eingesetzten Diagramme stellen das Differenzspektrum im Bereich mittlerer Frequenz vergrößert dar.

100 Hz das Verschwinden von P1. Zwischen 100 und 1000 Hz steigt der Realteil der Impedanz in etwa um den gleichen Betrag, um den die Impedanz zwischen 50 bis 500 Hz bei der Modellreduktion 1 gestiegen ist. Die Differenzspektren sind Null für Frequenzen größer als 2 kHz. Damit wirkt sich die Kanaldiffusion nicht auf P3 aus.

Ideale Diffusion im Porenraum

- Modell 3 Eine Kombination der beiden vorhergehenden Modellreduktionen (1D-Modell mit elektrischer Doppelschichtkapazität auf Null gesetzt) bringt den Prozess P2 bei mittleren Frequenzen zum Vorschein (schwarze Quadrate in der Abbildung 6.9a und b). Mit einem Widerstand von $0,014 \Omega\text{cm}^2$ (Differenz der Impedanz bei kleiner und hoher Frequenz) ist er um jeweils eine Größenordnung kleiner als der Widerstand von P1 ($\text{Re}(\Delta Z)$ bei 0,01 Hz in der Abbildung 6.8) und P3 ($\text{Re}(\Delta Z)$ bei 10 MHz in der Abbildung 6.7). Die Relaxationsfrequenz von P2 ist mit 1,0 kHz kleiner als die von P3 (3,2 kHz) jedoch ist der Frequenzabstand im Vergleich zur Breite des Impedanzsignals von P3 zu gering, um beide Signale gut voneinander trennen zu können. Im Nyquist-Diagramm fällt eine Asymmetrie im hochfrequenten Teil des Impedanzspektrums auf.
- Modell 4 Rote Kreise in der Abbildung 6.9 zeigen die Impedanz eines weiter reduzierten Modells, bei dem zusätzlich die Diffusion im Kontaktnetz als ideal angenommen wird. Der Widerstand von P2 reduziert sich dabei von zuvor $0,014 \Omega\text{cm}^2$ auf $0,004 \Omega\text{cm}^2$ und die Relaxationsfrequenz steigt um etwa eine Größenordnung auf 16 kHz. Von dem asymmetrischen Halbkreis im Nyquist-Diagramm bleibt nach dieser Modellreduktion nur ein kleiner symmetrischer Halbkreis in dem Bereich der Asymmetrie des Modells mit nicht idealer Netzdifffusion.
- Differenz Das Differenzspektrum der Abbildung 6.9c zeigt den Unterschied der Impedanzspektren der Modelle mit und ohne idealer Diffusion im Kontaktnetz,

$$\Delta Z = Z(\text{Modell 3}) - Z(\text{Modell 4}) \quad . \quad (6.4)$$

Das Fehlen des Impedanzmaximums bei 1,0 kHz drückt sich im Differenzspektrum in den Frequenz von 0,01 Hz bis 5 kHz aus. Zwischen 5 kHz und 50 kHz wird $\text{Re}(\Delta Z)$ negativ, was wieder auf eine Kopplung des verbleibenden P2 mit der Netzdifffusion schließen lässt. Ab 50 kHz gehen beide Impedanzspektren ineinander über.

- Modell 5 Erstreckt sich die ideale Diffusion des Weiteren auf die gesamte poröse Struktur aus Netz und Cermet, so verschwindet der letzte relaxierende Prozess. Die Impedanz ist für alle Frequenzen $0,241 \Omega\text{cm}^2$ (grüne Dreiecke in der Abbildung 6.9). Dieser Wert setzt sich additiv aus dem Widerstand von P3 sowie dem Ohmschen Widerstand der Elektrolytschicht zusammen. Den letzten Wert liest man aus dem Impedanzspektrum des Gesamtmodells bei hohen Frequenzen ab.
- Modell 6 In einem weiteren Modell zur Untersuchung der Diffusionsimpedanz im Porenraum wurde das Gesamtmodell durch idealen Gastransport im Kontaktnetz und

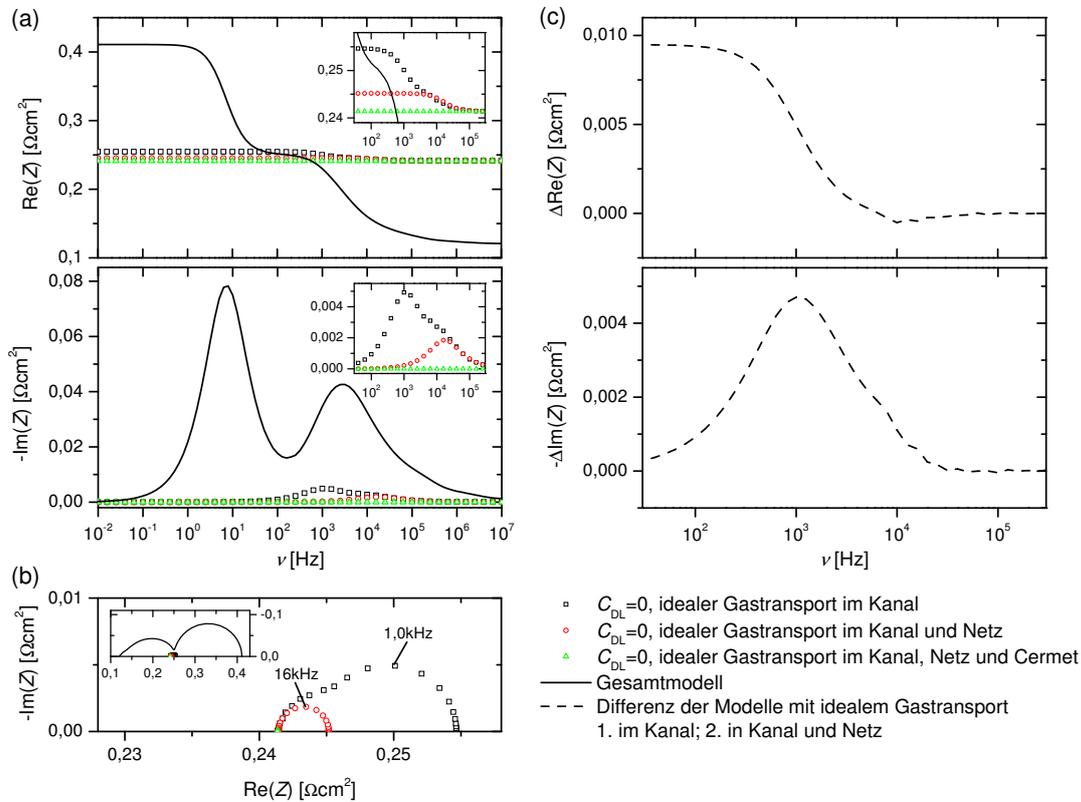


Abbildung 6.9: Impedanz berechnet mit 2D-Gesamtmodell sowie mit reduzierten Modellen. Die Doppelschichtkapazität ist auf Null gesetzt und idealer Gastransport im Kanal angenommen (Modell 3). Sukzessiv ist die Impedanz bei zusätzlich idealem Gastransport im Stromverteileretz (Modell 4) und im Cermet (Modell 5) berechnet. (a) Bode-Darstellung. Die eingesetzten Diagramme stellen die Spektren im Bereich mittlerer Frequenz vergrößert dar. (b) Nyquist-Darstellung. Das eingesetzte Diagramm zeigt das gesamte Spektrum. (c) Differenzspektrum der Modelle mit idealer Diffusion nur im Kanal und mit idealer Diffusion im Kanal und Netz (Doppelschichtkapazität ist in beiden Modellen Null).

Cermet reduziert. In Abbildung 6.10 sieht man, dass das Impedanzspektrum weiterhin zwei dominierende Prozesse P1 und P3 aufweist. Der Polarisationswiderstand der simulierten Zelle sinkt um $0,014 \Omega\text{cm}^2$. Dies entspricht dem Widerstand von P2, der bei dem reduzierten Modell mit idealem Gastransport im Kanal und Doppelschichtkapazität von Null (Modell 3) zu finden ist. Im mittleren Frequenzbereich ist der Realteil der Impedanz um ca. $0,01 \Omega\text{cm}^2$ gemindert. Im Gegensatz zur Modellreduktion 1 (Abbildung 6.7) wirkt sich der ideale Gastransport im porösen Medium stärker auf das niederfrequente Spektrum aus. Im Frequenzbe-

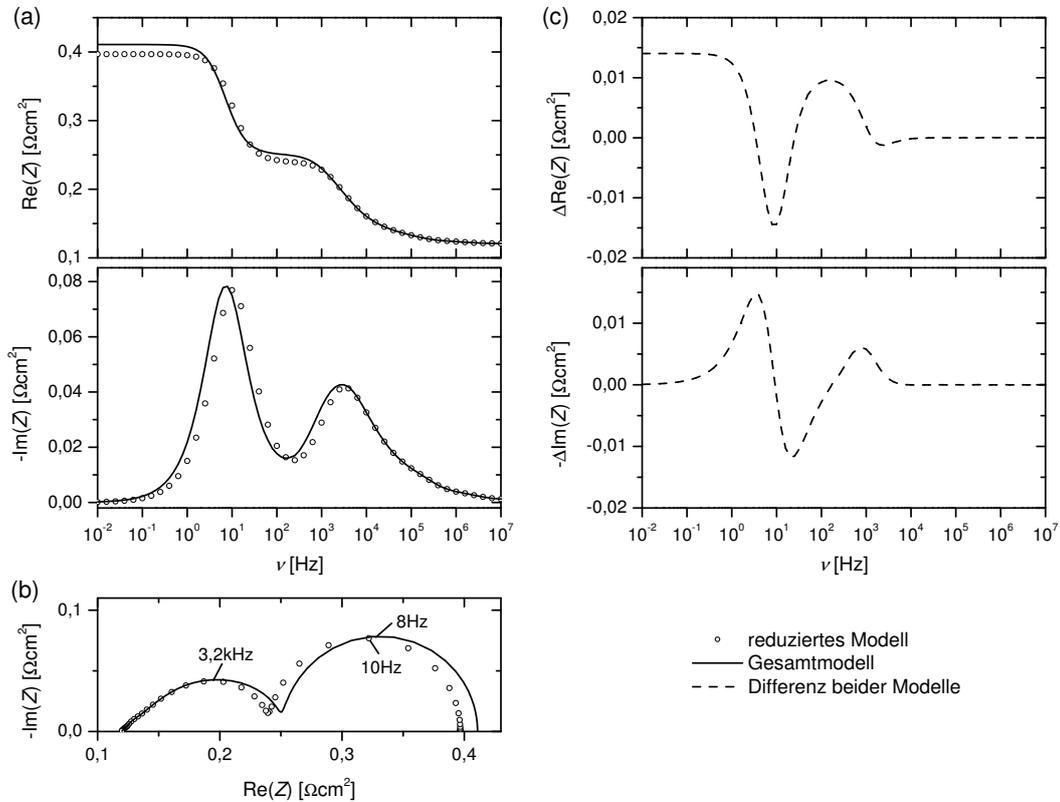


Abbildung 6.10: Impedanz berechnet mit 2D-Gesamtmodell sowie mit reduziertem Modell 6, bei dem idealer Gastransport im porösen Medium von Netz und Cermet angenommen ist. (a) Bode-Darstellung. (b) Nyquist-Darstellung. (c) Differenzspektrum von Gesamtmodell und reduziertem Modell.

reich von 0,1 Hz bis 500 kHz ist eine signifikante Verschiebung der Impedanz zu höheren Frequenzen festzustellen. Die Relaxationsfrequenz von P1 verschiebt sich von 8 auf 10 Hz.

Modell 7

In der Abbildung 6.6 ist zu sehen, dass der hochfrequente Prozess zu einem komplizierten Impedanzspektrum führt. In der Abbildung 6.11 wurde mit dem reduzierten Modell 7 die Kopplung von Elektrochemie und elektrischer Doppelschicht ohne Einfluss der Gasphase in Kanal und Porenraum für die Temperaturen von 700, 800 und 900 °C bei ansonsten Standardbedingungen untersucht. Demnach kann man in der Nyquist-Darstellung das Impedanzspektrum bei 900 °C durch einen niederfrequenten gestauchten Halbkreis mit linear abfallender Flanke zu höheren Frequenzen nähern. Bei der Temperatur von 700 °C gibt es zusätzlich einen überlagerten Prozess auf der linear abfallenden Flanke. Er hat eine Maximumfrequenz, die ca. 10mal höher als die Relaxationsfrequenz von P3 ist. Bei 800 und 900 °C ist dieser zusätzliche Prozess ebenfalls zu sehen, jedoch wesentlich

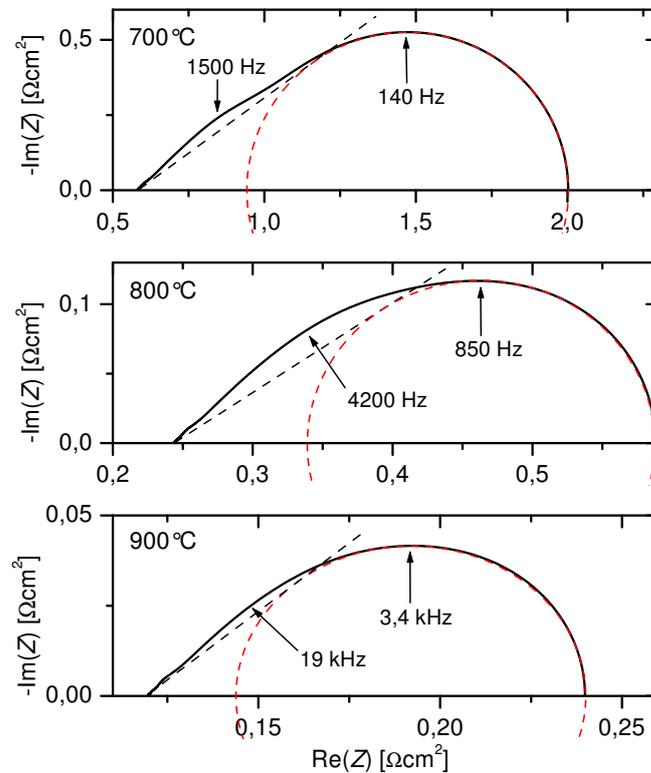


Abbildung 6.11: Nyquist-Darstellung: Impedanz berechnet mit Modell 7 für Standardbedingungen sowie für Temperaturen von 700 und 800 °C. Zur Verdeutlichung der Geometrie der drei Spektren wurde jeweils ein roter gestauchter Halbkreis und eine Tangente, die durch den Punkt der hochfrequenten Impedanz geht, in die Diagrammen eingefügt.

undeutlicher. Er scheint sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen zu verschieben.

Zusammenfassung

In der Studie mit den sieben reduzierten Modellen hat sich gezeigt, dass sich das Impedanzspektrum der symmetrischen Zelle durch drei gekoppelte Prozesse darstellen lässt. Bei der untersuchten Bedingung von 4 % Wasser bei 900 °C haben sie Relaxationsfrequenzen von 8 Hz, 1,0 kHz und 3,2 kHz. Der niederfrequente Prozess hat seine Ursache im Diffusionswiderstand der Kanäle oberhalb des Kontaktnetzes. Im mittleren Frequenzbereich relaxiert die Diffusion innerhalb des porösen Mediums. Die höchste Relaxationsfrequenz steht mit der elektrischen Doppelschicht innerhalb des Cermets in Verbindung. Bei Variation der Temperatur wird auf der linearen Flanke von P3 ein weiterer kleiner tempera-

Resümee

turabhängiger Prozess sichtbar. Aus den Modellrechnungen folgt weiterhin, dass die einzelnen Prozesse nicht zu trennen sind, ohne dass es Auswirkung auf die anderen Prozesse hat. Es erfordert daher umfassende Modelle, die diese Kopplung berücksichtigen, um das Verhalten der einzelnen Prozesse in Abhängigkeit von den Modellparametern bzw. Experimentbedingungen untersuchen zu können.

6.4.2 Kinetisches Modell im Vergleich mit Äquivalenzschaltkreismodell

Berechnungen

Die Entwicklung eines elementarkinetischen Modells basierend auf chemisch-physikalischen Grundlagen hat zum Ziel, eine Brennstoffzelle konsistent mit einem Parametersatz beschreiben zu können. Dazu ist es notwendig, das Impedanzspektrum in seiner Gesamtheit wiedergeben zu können. Im Abschnitt 6.4.1 wurde das Vorhandensein von drei wesentlichen Prozessen festgestellt, die zusammen das Impedanzspektrum der modellierten Zelle ergeben. Auf der anderen Seite lässt sich jeweils durch die Anpassung der Elemente eines relativ einfachen Äquivalenzschaltkreises $R(RQ)_1(RQ)_2(RQ)_3$ die von Sonn et al. [4, 99] gemessenen Impedanzspektren wiedergeben. Im Folgenden werden die Relaxationsfrequenzen und Polarisationswiderstände (siehe Abschnitt 4.2.2) des elementarkinetischen Modells mit dem Äquivalenzschaltkreismodell verglichen. Die einzelnen RQ -Elemente sind ihrer Frequenz aufsteigend nummeriert. Für den Prozess mittlerer Frequenz (P2) war ein Fit bei Temperaturen unter 900 °C und Wasserpartialdrücken von mehr als 16 % nicht möglich. Alle Rechnungen mit dem kinetischen Modell wurde für die drei verschiedenen Ladungstransferreaktionen der Tabelle 6.3 durchgeführt.

Kleine Frequenz

Abbildung 6.12 zeigt die Ergebnisse für kleine Frequenzen (P1). Die Werte für das kinetische Modell wurde mit einem reduzierten Modell berechnet, bei dem die Doppelschichtkapazität gegenüber dem Gesamtmodell auf Null gesetzt war (Modell 1 in Tabelle 6.7). Für den Widerstand zeigen das kinetische und das Äquivalenzschaltkreismodell qualitativ das gleiche Verhalten. Der Widerstand wächst mit abnehmendem Wasseranteil und weist ein schwaches Maximum bei 750 °C auf. Auffällig ist eine systematische Verschiebung des kinetischen Modells zu höheren Widerständen. Sie beträgt für 900 °C bei 4 % Wasser 0,03 Ωcm^2 . Für die Relaxationsfrequenzen ist eine Übereinstimmung beider Modelle in der Größe und im Trend der Zunahme für steigende Temperatur festzustellen, jedoch nicht im Trend der Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck. Das Äquivalenzschaltkreismodell zeigt einen monotonen Anstieg der Relaxationsfrequenz bei steigendem Wasseranteil für Temperaturen von 750 bis 900 °C. Dagegen relaxiert die Kanaldiffusion bei 700 °C für 4 % Wasser bei leicht höherer Frequenz als bei 16 %. Das kinetische Modell sagt für die Relaxationsfrequenzen bei 4 und 16 % genau das entgegengesetzte Verhalten voraus, also bei 800 bis 900 °C durchläuft die Relaxationsfrequenz ein Minimum und bei 700 °C ist

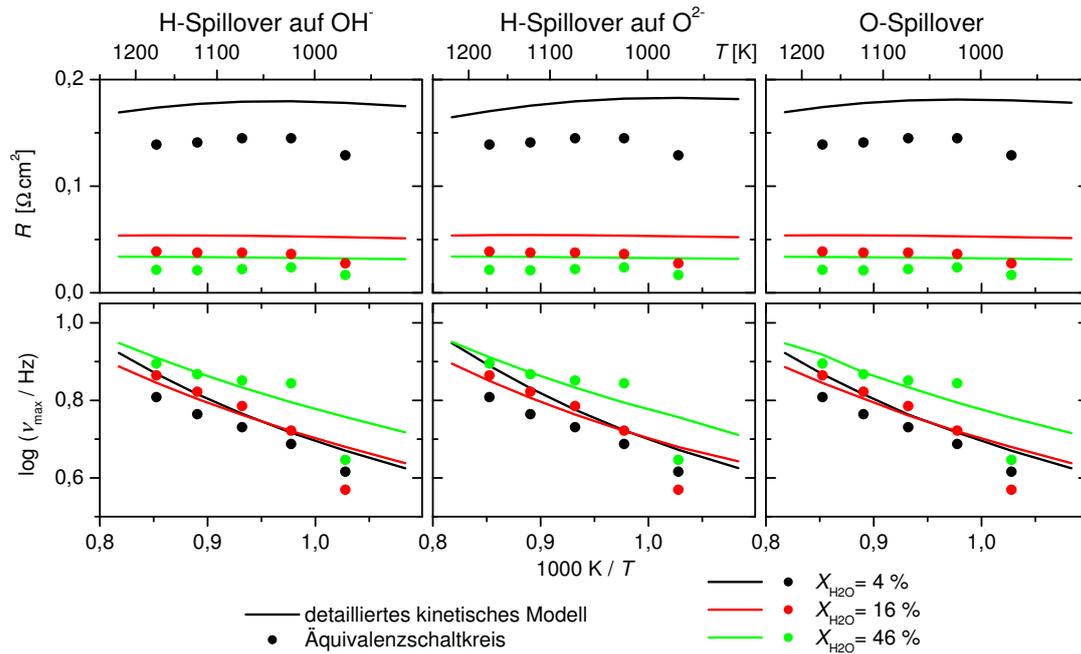


Abbildung 6.12: Niederfrequentes Impedanzmaximum: Widerstand und Relaxationsfrequenz als Funktion der reziproken Temperatur für drei Gaszusammensetzungen erhalten aus Äquivalenzschaltkreisfits und von reduziertem kinetischen Modell 1 mit drei verschiedenen Ladungstransferreaktionen.

die Änderung monoton abhängig vom Wasseranteil. Die Kurven für die drei Ladungstransfermechanismen unterscheiden sich untereinander für Widerstand und Relaxationsfrequenz nur unwesentlich. Aufgrund der Streuung der Werte des Äquivalenzschaltkreismodells ist die quantitative Bestimmung der systematischen Abweichung der Relaxationsfrequenz nicht möglich, da die geringe Größe des Signals von P1 und die starke Überlagerung durch P3 gerade bei geringen Temperaturen zu großen Fehlern beim Fit mit dem Äquivalenzschaltkreismodell führen.

Im Bereich der mittleren Frequenzen (P2) zeigt Abbildung 6.13 die Ergebnisse des Äquivalenzschaltkreismodells und des kinetischen Modells. Die kinetischen Daten stammen hier von einem 1D-Modell, bei dem die elektrische Doppelschichtkapazität auf Null gesetzt wurde (Modell 3 in der Tabelle 6.7). Das reduzierte Modell liegt mit einem Faktor von ~ 2 und ~ 4 über den Werten von $(RQ)_2$ für den Widerstand und die Relaxationsfrequenz. Aufgrund mangelnder Ergebnisse des Äquivalenzschaltkreismodells bei Temperaturen kleiner als 900°C lässt sich die mit dem kinetischen Modell gefundene Deaktivierung bei gleichzeitiger Zunahme der Relaxationsfrequenz mit steigender Temperatur nicht bestätigen oder widerlegen. Beide Modelle zeigen in Übereinstimmung die Größenordnung und die Abhängigkeit des Widerstands und der Relaxationsfrequenz von der Gaszusam-

Mittlere
Frequenz

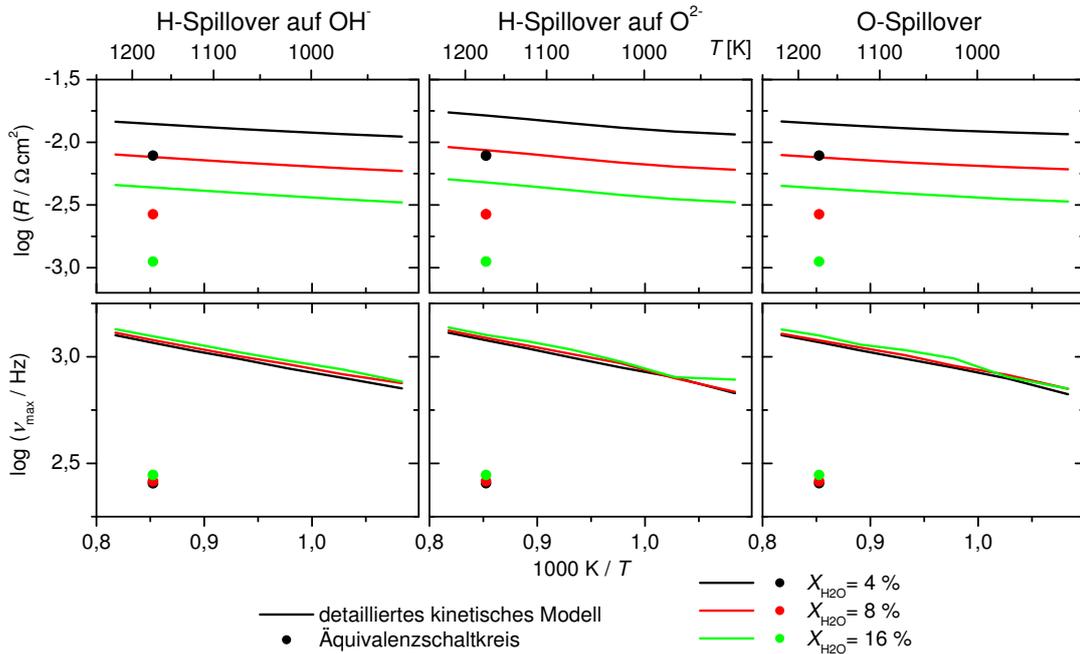


Abbildung 6.13: Mittelfrequentes Impedanzmaximum: Widerstand und Relaxationsfrequenz als Funktion der reziproken Temperatur für drei Gaszusammensetzungen erhalten aus Äquivalenzschaltkreisfits und von reduziertem kinetischen Modell 3 mit drei verschiedenen Ladungstransferreaktionen.

mensetzung. Die Grenzen der numerischen Genauigkeit zur Bestimmung von ν_{\max} (siehe Abschnitt 4.2.2) werden in der leichten Streuung der Relaxationsfrequenz für H-Spillover auf $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ und O-Spillover bei 16 % sichtbar. Wie beim niederfrequenten Prozess sind die Unterschiede zwischen den Modellrechnungen mit den drei verschiedenen Ladungstransferreaktionen minimal.

Große
Frequenz

Die Ergebnisse für das dritte RQ -Element (P3) sind in der Abbildung 6.14 zusammen mit Modellrechnungen ohne Diffusionslimitierung im Kanal und porösen Medium (Modell 7 in der Tabelle 6.7) aufgetragen. Gute qualitative und quantitative Übereinstimmung gibt es beim Widerstand von P3. Beide Modelle zeigen eine Aktivierung, d.h. sinkender Widerstand, bei steigender Temperatur sowie bei Anstieg der Wasserkonzentration von 4 auf 46 %. Für die Relaxationsfrequenz stimmen Äquivalenzschaltkreismodell und kinetisches Modell in der Größe der Frequenzen überein, jedoch ist die Temperaturabhängigkeit, sie ist steigend für zunehmende Temperatur, beim kinetischen Modell stärker als beim Äquivalenzschaltkreisfit an die gemessenen Impedanzspektren. In Abhängigkeit von der Gaskonzentration relaxiert P3 im Experiment für 16 und 46 % Wasser etwa bei gleichen Frequenzen, wohingegen bei kleinerer Konzentration eine deutliche Verschiebung zu kleineren Frequenzen festzustellen ist. Die Rechnungen mit dem kinetischen Modell geben hier eine unterschiedliche Aufspaltung an.

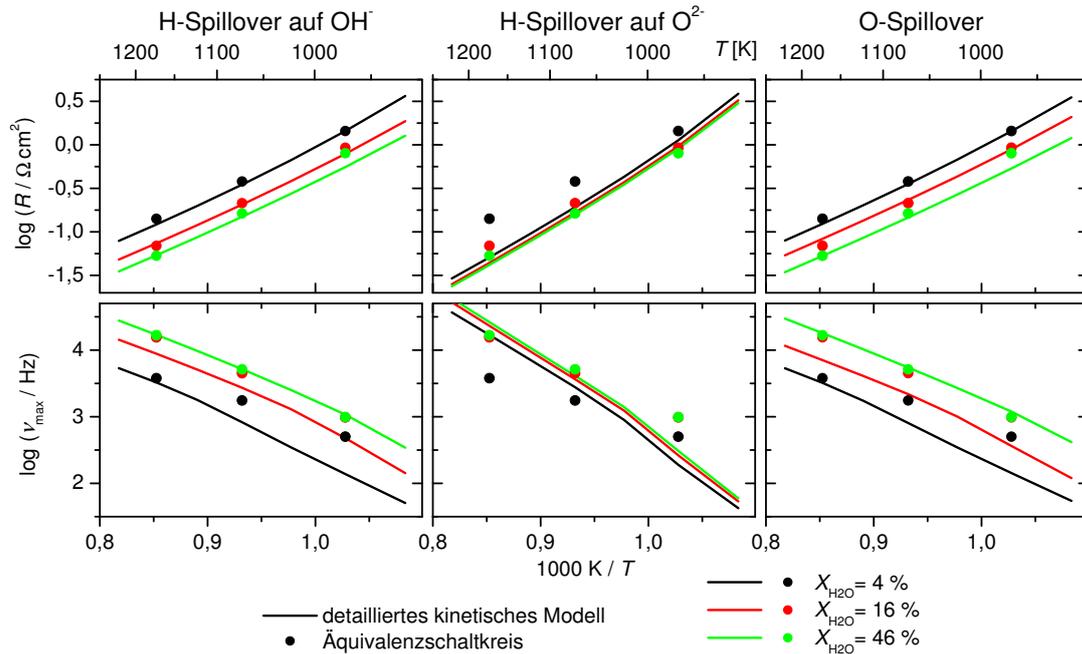


Abbildung 6.14: Hochfrequentes Impedanzmaximum: Widerstand und Relaxationsfrequenz als Funktion der reziproken Temperatur für drei Gaszusammensetzungen erhalten aus Äquivalenzschaltkreisfits und von reduziertem kinetischen Modell 7 mit drei verschiedenen Ladungstransferreaktionen.

Im Gegensatz zu den zwei Prozessen bei kleinerer Frequenz zeigt sich bei P3 eine deutliche Differenzierung nach dem angenommenen Ladungstransfermechanismus. Die Aufspaltung von Widerstand und Relaxationsfrequenz in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration wird am besten durch den H-Spillover auf OH_{YSZ}^- wiedergegeben. Beim H-Spillover auf $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ ist die gesamte Aufspaltung zu gering und beim O-Spillover ist im Vergleich zum H-Spillover auf OH_{YSZ}^- tendenziell die Aufspaltung bei höheren Wasserpartialdrücken zu groß.

6.4.3 Sensitivitätsanalysen

Zum weiteren Verständnis der drei charakteristischen Beiträge im Impedanzspektrum wurde mit reduzierten Modellen die relative Sensitivität von Widerstand R und Relaxationsfrequenz ν_{max} der drei Prozesse P1 bis P3 bei Standardbedingungen (Tabelle 6.3) untersucht. Dazu wurde jeweils ein Modellparameter um 3% erhöht und die relative Änderung von R und ν_{max} ins Verhältnis zur Parametervariation gesetzt (siehe Abschnitt 4.2.3). Eine so ermittelte relative Sensitivität von 1 bedeutet, dass das Modell linear auf die Parameteränderung reagiert. Für Sensitivitäten kleiner als 1 gibt es schwache und für größer als 1 starke Abhängigkeit. Wie schon im Abschnitt zuvor wurde zur Analyse der Prozesse P1 bis P3 die re-

Impedanz

duzierten Modelle 1, 3 und 7 benutzt. Zur Steigerung der Übersichtlichkeit fand eine grobe Einteilung der Parameter in vier Gruppen: Experimentbedingungen, Kanalparameter, geometrische Parameter von Kontaktnetz, Cermet und Elektrolytschicht sowie elektrochemische Parameter statt.

H-Spillover auf OH_{YSZ}^-

Versuchsbedingungen

Die Abbildung 6.15 zeigt die relativen Sensitivitäten berechnet mit einem H-Spillover auf OH_{YSZ}^- als Ladungstransferreaktion. Alle drei Parameter der Experimentbedingungen (Gesamtdruck p , Temperatur T , Gaszusammensetzung) haben Einfluss auf alle drei Prozesse. Höherer Druck und Erhöhung der Wasserkonzentration $X_{\text{H}_2\text{O}}$ bei gleichzeitigem Absenken des Wasserstoffanteils wirken auf alle drei Prozesse aktivierend. Die Relaxationsfrequenz wird bei P1 und P2 verringert, während sie sich bei P3 erhöht. Eine Erhöhung der Temperatur hat die stärkste Auswirkung auf R und ν_{max} . Der Widerstand von P1 und P3 verringert sich leicht bzw. stark, während er bei P2 linear steigt. Die Relaxationsfrequenz verschiebt

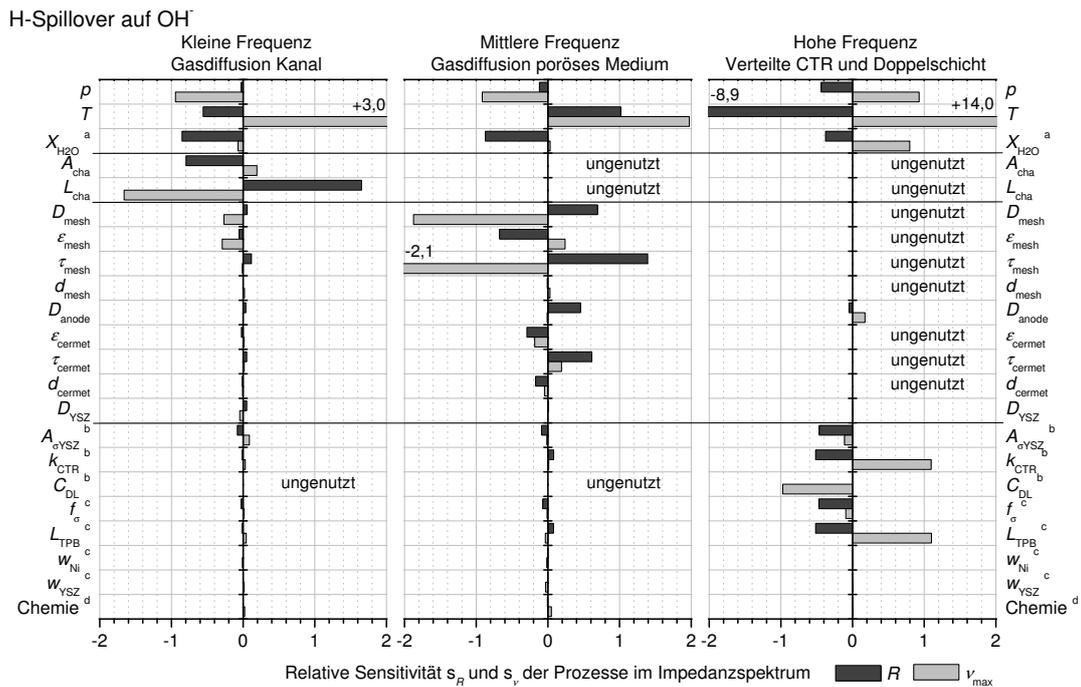


Abbildung 6.15: Sensitivitätsanalyse der drei Prozesse bei Standardbedingungen. „Ungenutzte“ Parameter wurden in den Modellrechnungen nicht verwendet. Indizes: (a) Gleichzeitiges Erhöhen/Absenken des molaren Anteils von Wasser/Wasserstoff um 3%. (b) Angepasste Parameter. (c) Cermet-Mikrostrukturmodellparameter. (d) Sensitivität für jede Oberflächenreaktion auf Ni oder YSZ ist im Betrag kleiner als 0,05.

sich bei allen drei Prozessen stark zu höheren Frequenzen.

Die Querschnittsfläche A_{cha} und Länge L_{cha} des Gaskanals gehen als Parameter nicht in die Modelle 3 und 7 ein, so dass sie nur Einfluss auf P1 haben. Eine Verringerung der Kanallänge bzw. eine Vergrößerung des Kanalquerschnitts bei konstant gehaltener Breite des elektrochemisch aktiven Bereichs $P_{\text{chem}}^{\text{cha}}$ gehen mit einer Verringerung des Widerstands und der Erhöhung der Relaxationsfrequenz einher. Die Auswirkung der Kanallängenänderung ist deutlich größer.

Kanalparameter

Die Variation der Cermet- und Netzparameter zeigt einen starken Einfluss auf P2. Eine Erhöhung der Dicke und Tortuosität von Kontaktnetz und Cermet (D_{mesh} , D_{anode} , τ_{mesh} , τ_{cermet}), abnehmende Cermetporengröße d_{cermet} und abnehmende Porosität in Netz und Cermetanode ($\varepsilon_{\text{mesh}}$, $\varepsilon_{\text{cermet}}$) führen zu einem Anstieg des Widerstands. Die Relaxationsfrequenz zeigt ein entgegengesetztes Verhalten mit Ausnahme der Cermetporosität und -tortuosität. Die Sensitivität auf die mittlere Porengröße im Kontaktnetz d_{mesh} und Dicke des Elektrolyts D_{YSZ} ist sehr klein. Der Prozess P1 zeigt lediglich eine geringe Sensitivität in der Relaxationsfrequenz auf die Dicke des Kontaktnetzes und dessen Porosität. Die meisten Parameter dieser Gruppen gehen nicht ins Modell 7 ein, so dass P3 nur gering durch die Dicke der Elektrode beeinflusst wird.

Geometrische Parameter

Eine Variation der elektrochemischen Parameter (Ratenkoeffizient, Leitfähigkeit, Länge der Dreiphasengrenze) beeinflussen hauptsächlich den Prozess bei hohen Frequenzen. Der Widerstand von P3 sinkt bei zunehmender Elektrolytleitfähigkeit $A_{\sigma\text{YSZ}}$, zunehmender Rate der Ladungstransferreaktion k_{CTR} , zunehmendem Strukturfaktor der Leitfähigkeit f_{σ} und zunehmender Länge der Dreiphasengrenze L_{TPB} . Gleichzeitig steigt die Relaxationsfrequenz für zunehmende k_{CTR} , L_{TPB} und abnehmende $A_{\sigma\text{YSZ}}$, f_{σ} . Die Sensitivitäten aller Oberflächenreaktionen inklusive Austausch mit Gasphase und Festkörper (Tabelle 6.3) sind zusammengefasst als Chemie in der Abbildung 6.15 zu sehen. Sie haben mit einer maximalen Sensitivität von 0,05 genauso wie die effektiven Breiten für die Oberflächenchemie w_{Ni} und w_{YSZ} auf Nickel und YSZ praktisch keinen Einfluss auf den Widerstand und die Relaxationsfrequenz von P3. Eine Erhöhung der Doppelschichtkapazität bewirkt keine Änderung im Widerstand, jedoch linear eine Verringerung der Relaxationsfrequenz. Für die Prozesse P1 und P2 sind die Abhängigkeiten von den elektrochemischen Parametern mit relativen Sensitivitäten von höchstens 0,1 sehr gering.

Elektrochemische Parameter

In der Abschnitt 4.2.2 wurde gezeigt, dass die Relaxationsfrequenz mit einem Fehler von 0,1 % festgestellt werden kann. Aus der Gleichung (4.12) folgt unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung ein Fehler der relativen Sensitivität von 8 % bei einer Parametervariation um 3 %. Für den Widerstand ergibt sich ein Fehler der relativen Sensitivität von etwa 0,8 %. Damit kann für Sensitivitäten des Widerstands von kleiner als 0,008 und der Relaxationsfrequenz von kleiner als 0,08 keine Aussage über Signifikanz des variierten Parameters auf diese beiden Größen getroffen werden.

Grenze der Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass die drei Prozesse P1 bis P3 auf nahezu alle Pa-

Resümee

parameter mehr oder minder stark sensitiv sind. Dies zeigt, wie stark die einzelnen chemisch-physikalischen Prozesse gekoppelt sind.

H-Spillover auf O_{YSZ}^{2-}

Vergleich
mit erstem
H-Spillover

Analog der Sensitivitätsanalyse für den H-Spillover auf OH_{YSZ}^- wurde eine zweite für den H-Spillover auf O_{YSZ}^{2-} durchgeführt (Abbildung 6.16 oben). Ein Vergleich mit der Abbildung 6.15 zeigt, dass die signifikanten relativen Sensitivitäten sich für beide Ladungstransfermechanismen unterscheiden, jedoch beschränken sich diese Unterschiede mit wenigen Ausnahmen auf kleine Vergrößerung bzw. Verkleinerung, wobei die Vorzeichen gleich sind. Die Ausnahmen liegen in den Experimentbedingungen beim hochfrequenten Prozess. Die Erhöhung von Gesamtdruck und Wasserkonzentration bewirken beim H-Spillover auf O_{YSZ}^{2-} gegenüber dem H-Spillover auf OH_{YSZ}^- eine etwa halb so große Sensitivität von Widerstand und Relaxationsfrequenz. Die Temperatur wirkt in beiden Fällen etwa gleich aktivierend auf P3, jedoch ist die Sensitivität der Relaxationsfrequenz mit 25 wesentlich größer als beim H-Spillover auf OH_{YSZ}^- (14). Diese Unterschiede in den Sensitivitäten von T und X_{H_2O} zeigen sich ebenfalls in der Abbildung 6.14. Hier ist die Abhängigkeit von R und ν_{max} von der Wasserkonzentration beim H-Spillover auf O_{YSZ}^{2-} deutlich geringer und die der Relaxationsfrequenz von der Temperatur deutlich größer als beim H-Spillover auf OH_{YSZ}^- .

O-Spillover

Sensitivität
Gesamt-
druck

Die Sensitivitätsanalyse für einen angenommenen O-Spillover (Abbildung 6.16 unten) zeigt im Vergleich zum H-Spillover auf OH_{YSZ}^- nur einen wesentlichen Unterschied. Der hochfrequente Prozess ist beim O-Spillover bei zunehmendem Gesamtdruck leicht deaktiviert und die Relaxationsfrequenz leicht vermindert. Der Wert entspricht im Betrag etwa 25 % der Sensitivität des H-Spillovers auf OH_{YSZ}^- , jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen.

6.5 Modellvorhersagen

Visuali-
sierung der
Daten

Zur Untersuchung der dynamischen Prozesse innerhalb der symmetrischen Zelle wurde der Datensatz der Simulationsrechnung bei Standardbedingungen orts- und zeitabhängig ausgewertet. Dies stellt eine direkte Repräsentation der im Experiment mit einer Frequenzgangmessung (frequency response analysis) erhaltenen Impedanzspektren dar [30]. Das kinetische 2D-Modell erlaubt eine Visualisierung der oszillierenden Konzentrationen, Ströme und Potentiale in Abhängigkeit von Zeit und Raum während der Impedanzspektroskopie. Für diese Berechnungen wurde die Zelle im Modell mit einem sinusförmigen Potential von 5 mV im Frequenzbereich von 10 mHz bis 1 MHz angeregt. Als Ladungstransfermechanismus wurde der H-Spillover auf OH_{YSZ}^- gewählt.

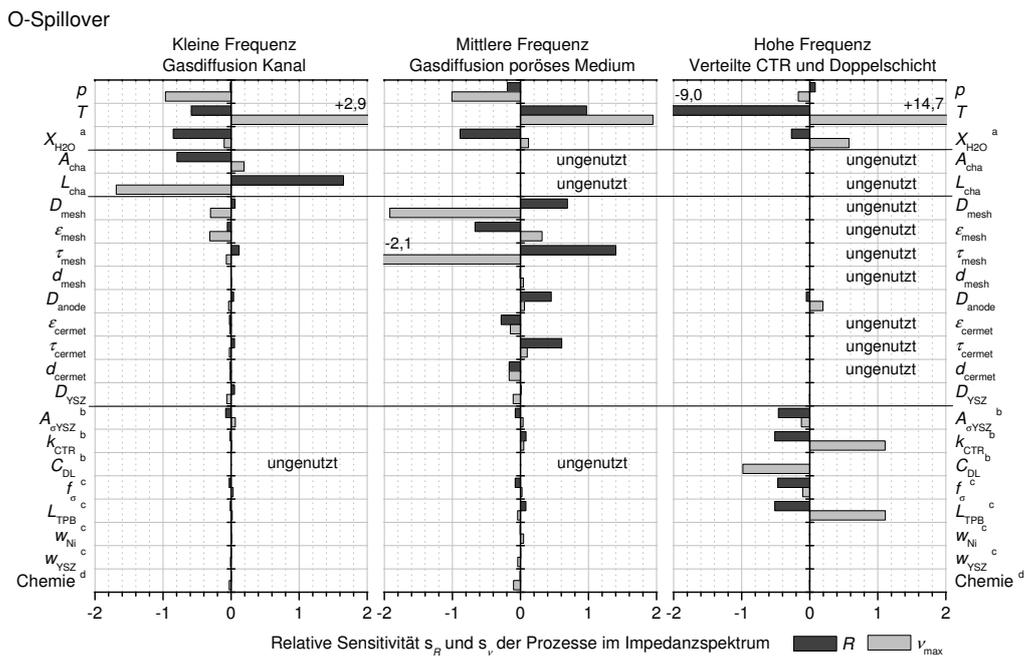
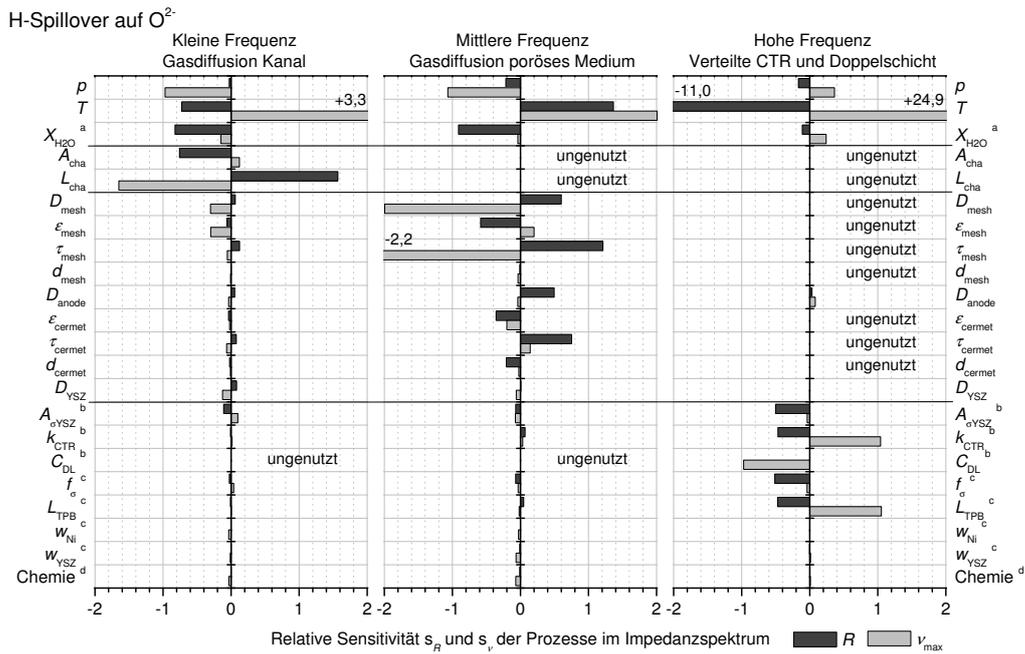


Abbildung 6.16: Sensitivitätsanalyse bei Standardbedingungen. „Ungenutzt“: Parameter nicht verwendet. Indizes: (a) Gleichzeitiges Erhöhen/Absenken des Anteils von Wasser/Wasserstoff. (b) Angepasste Parameter. (c) Cermet-Mikrostrukturmodellparameter. (d) Sensitivität für jede Oberflächenreaktion ist im Betrag kleiner als 0,07 für H-Spillover und 0,10 für O-Spillover.

Darstellung
Entwick-
lung

In den folgenden Abbildungen ist häufig die zeitliche Entwicklung des System bei Anregung mit einer Frequenz dargestellt. Dazu wurden 10 gleichmäßig verteilte Zeitpunkte in einer Anregungsperiode gewählt, wobei der erste durch den Nulldurchgang des Anregungspotentials festgelegt wurde. Die hiermit festgelegte Einteilung führt dazu, dass das Modellsystem jeweils zweimal bei fünf verschiedenen Anregungsspannungen gezeigt wird, wobei eine Linie den Systemzustand für wachsendes und die zweite für fallendes Potential anzeigt. Träge Systeme sind bei dieser Art der Darstellung durch den Verlust der Selbstähnlichkeit, d. h. Gleichheit der Zustände bei gleichem Anregungspotential, gekennzeichnet.

6.5.1 Ortsaufgelöste Dynamik im Kanal

Konzen-
trationen

Die Abbildungen 6.17 und 6.18 zeigen die ortsaufgelöste dynamische Änderung des molaren Wasserstoff- und Wasseranteils (X_{H_2} und X_{H_2O}) im Gaskanal für neun verschiedene Anregungsfrequenzen. Für Frequenzen von 10 bis 100 mHz oszillieren Wasserstoff- und Wasserkonzentration selbstähnlich um ihren Gleichgewichtswert mit einer Amplitude von 0,13 bzw. 0,20 % in der Kanalmitte. Bei

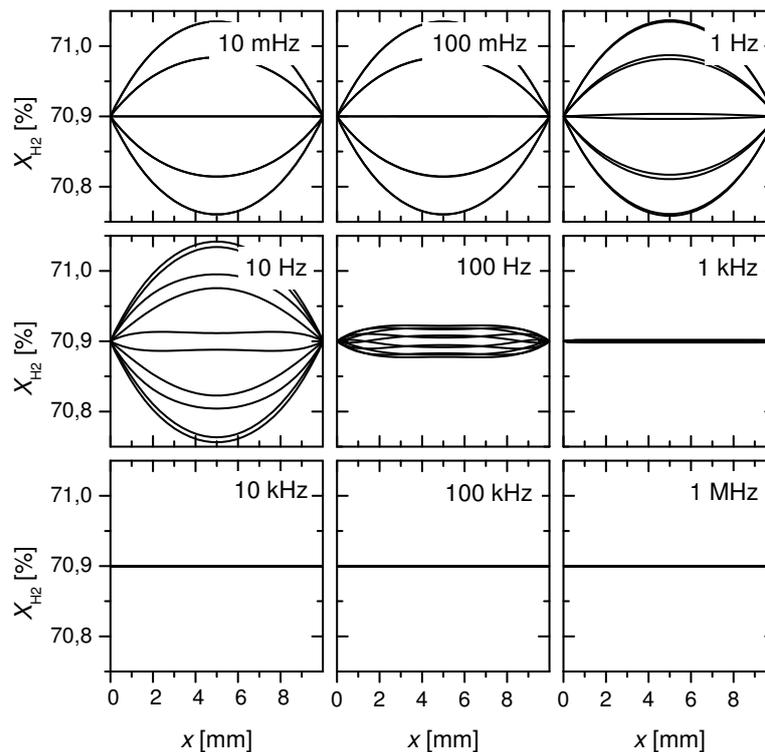


Abbildung 6.17: Berechneter Verlauf des Molenbruchs von Wasserstoff entlang dem Gaskanal für neun Anregungsfrequenzen. Jedes Diagramm zeigt 10 zeitlich äquidistant verteilte Zustände innerhalb einer Periode. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

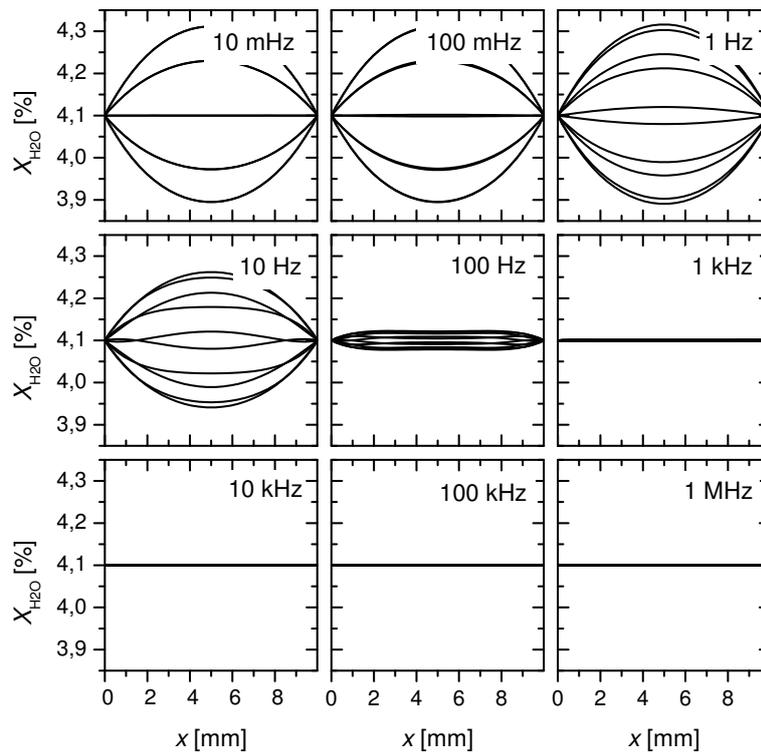


Abbildung 6.18: Berechneter zeitlicher und räumlicher Verlauf des Molenbruchs von Wasser entlang des Gaskanals für neun Anregungsfrequenzen. Jedes Diagramm zeigt 10 zeitlich äquidistant verteilte Zustände innerhalb einer Periode. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

diesen geringen Anregungsfrequenzen relaxieren die chemisch-physikalischen Prozesse so schnell, dass sich das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet. Die Selbstähnlichkeit geht erst bei Frequenzen oberhalb von 100 mHz verloren. Hier ist die Gasdiffusion in den Gaskanälen nicht schnell genug, um der Anregung des Potentials und damit der zeitlichen Änderung des Stoffumsatzes in der Cermetanode zu folgen. Der gesamte Gaskanal stellt eine Kapazität für Gasphasenspezies dar. Diese Kapazität führt bei steigenden Frequenzen über 8 Hz zum Abnehmen der Amplitude des molaren Anteils von Wasserstoff und Wasser. Dies entspricht der charakteristischen Frequenz des niederfrequenten Prozesses. Bei Frequenzen oberhalb von 1 kHz sind die Oszillationen des Stroms so schnell, dass die Konzentrationen im Kanal konstant sind. Die nicht gezeigte Variation des molaren Stickstoffanteils ergibt sich aus der Bedingung $X_{N_2} = 1 - X_{H_2} + X_{H_2O}$. Für die betrachteten Anregungsfrequenzen findet man ein vergleichbares Verhalten von X_{N_2} wie bei X_{H_2} und X_{H_2O} . Die Amplitude bei langsamer Anregung beträgt 0,07 %.

Die Abbildung 6.19 zeigt in gleicher Darstellung die Gesamtstromdichte i_{tot} entlang des Kanals. Sie setzt sich additiv aus den Integralen der lokalen Stromdichte

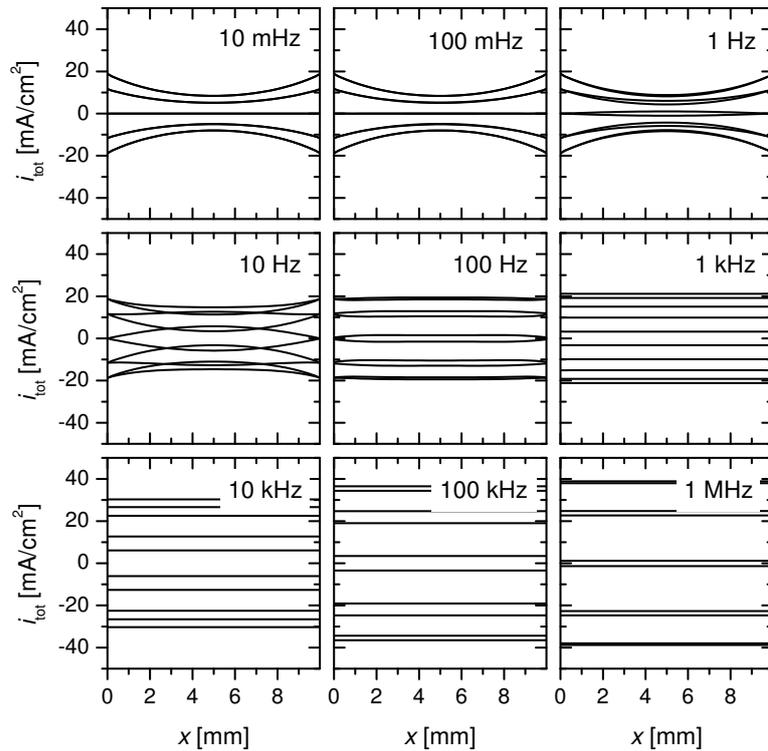


Abbildung 6.19: Berechneter zeitlicher und räumlicher Verlauf der lokalen Gesamtstromdichte entlang des Gaskanals für neun Anregungsfrequenzen. Jedes Diagramm zeigt 10 zeitlich äquidistant verteilte Zustände innerhalb einer Periode. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

Übergangsströme der Elektrochemie i_F (Faraday-Strom) und der lokalen Lade- bzw. Entladeströme der elektrischen Doppelschicht i_{DL} über die Dicke des Cermets zusammen. Für Frequenzen kleiner als 10 Hz ist die Gesamtstromdichte durch den Strom von der Elektrochemie dominiert. Wie bei den Konzentrationen von Wasserstoff und Wasser (Abbildung 6.17 und 6.18) zeigt sich Selbstähnlichkeit mit konstanter Amplitude bis zu Frequenzen von 1 Hz und den Verlust der Selbstähnlichkeit zwischen 1 und 10 Hz. Zwischen 10 mHz und 10 Hz ist die Stromdichte am Kanalansfang etwa zweimal so groß wie in der Kanalmitte. Dies wird in Abschnitt 6.5.3 interpretiert. Für Frequenzen ab 100 Hz gibt es einen steigenden Anteil des Doppelschichtstroms am Gesamtstrom. Als Konsequenz werden die Profile linear. Der Ohmsche Widerstand der Elektrolytschicht limitiert die Gesamtstromdichte. Deswegen konvergiert die Stromdichte für sehr hohe Frequenzen zu 40 mA/cm^2 .

6.5.2 Ortsaufgelöste Dynamik in Cermet und Kontakt- netz

Abbildung 6.20 zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentration von Wasserstoff innerhalb der Cermetanode ($y = 0 - 30 \mu\text{m}$) und des Kontaktnetzes ($y = 30 - 380 \mu\text{m}$) am Kanalanschluss für neun Anregungsfrequenzen. Da sich die elektrochemisch aktive Zone im Cermet nahe der Elektrolytschicht befindet, ergeben sich an der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode ($y = 0$) die stärkste zeitliche Änderung in X_{H_2} . Mit einer Amplitude von 0,013 % ist die Variation eine Größenordnung kleiner als in der Kanalmitte (Abbildung 6.17). Im Unterschied zur Wasserstoffverteilung im Kanal beginnt hier der Verlust der Selbstähnlichkeit erst bei etwa zwei Größenordnungen höherer Frequenz. Dies liegt begründet in der geringeren Gasphasenkapazität des Porenraums und des höheren Diffusionswiderstands aufgrund des geringeren effektiven Querschnitts (Faktor $\varepsilon_{\text{cermet}}^{-1}$) und den längeren Diffusionswegen (Faktor τ_{cermet}^2). Die Frequenzverschiebung ist konsistent mit der etwa 100 mal höheren charakteristischen Fre-

Konzentration H_2 zeitlich

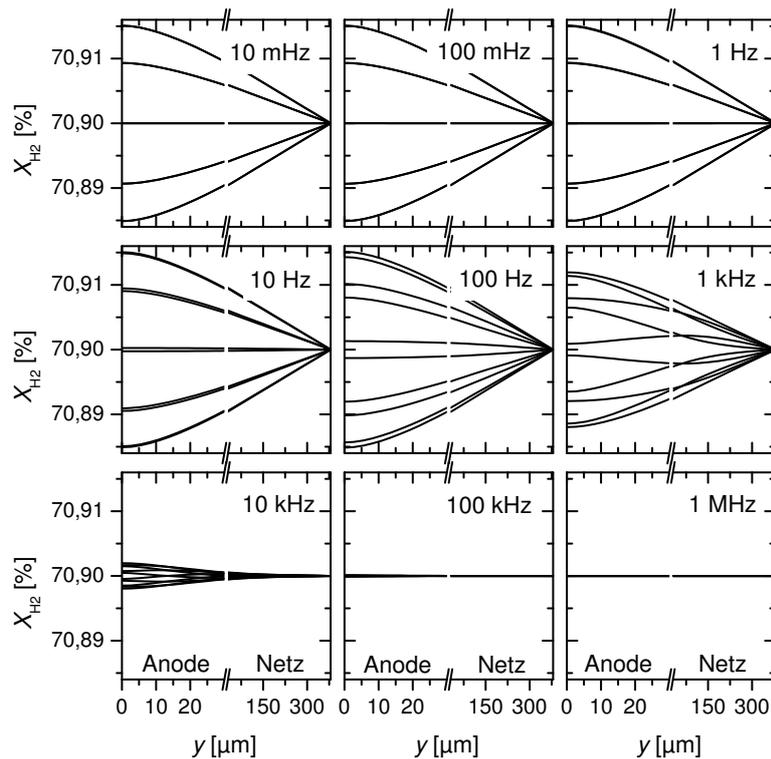


Abbildung 6.20: Berechneter zeitlicher und räumlicher Verlauf des Molenbruchs von Wasserstoff entlang der Dicke der Cermetanode ($0 - 30 \mu\text{m}$) und des Kontaktnetzes ($30 - 350 \mu\text{m}$) am Kanalanschluss für neun Anregungsfrequenzen. Jedes Diagramm zeigt 10 zeitlich äquidistant verteilte Zustände innerhalb einer Periode. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

Konzentration H_2
räumlich

quenz von P2 im Vergleich zu P1 (Abbildung 6.9). Die molaren Anteile von Wasser und Stickstoff zeigen einen vergleichbaren Verlauf.

Bei der Interpretation des Konzentrationsverlaufs in der Abbildung 6.20 ist zu beachten, dass die y -Achse beim Übergang vom Cermet zum Kontaktnetz um einen Faktor 10 gestaucht wird (Abbildung 6.21). Damit ist der Gradient, der beim Übergang vom Cermet zum Netz als konstant erscheint, in der Cermetanode etwa 10 mal so groß wie im Kontaktnetz. Dies ist bedingt durch einen ca. 10 mal größeren Diffusionskoeffizienten im Netz. Woher kommt dieser große Unterschied? Der Gleichung (3.62) folgend hat das Netz aufgrund geringerer Tortuosität und höherer Porosität (siehe Tabelle 6.2) einen um 4 größeren Diffusionskoeffizienten. Ein weiterer Faktor (etwa 2,5) ist bedingt durch die Knudsen-Diffusion, die im Netz aufgrund der großen Maschenweite keine Bedeutung hat, jedoch im Cermet zu berücksichtigen ist.

Knudsen-Diffusion

Ein kleines Beispiel soll letzteres belegen und damit die Notwendigkeit zeigen, die Knudsen-Diffusion zu berücksichtigen. Bei einem reinen Wasserstoff/Wassergemisch berechnet man für 900 °C einen binären Diffusionskoeffizienten von $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2/\text{s}$. Für die Knudsen-Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Wasser ergeben sich unter Berücksichtigung der Porengröße (Tabelle 6.2) im Cermet die Werte $7,9 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ und $2,6 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ sowie im Kontaktnetz die Werte $9,4 \cdot 10^{-2}\text{ m}^2/\text{s}$ und $3,1 \cdot 10^{-2}\text{ m}^2/\text{s}$. Wenn man annimmt, dass die Porosität und Tortuosität beider poröser Medien 1 ist, so folgen aus der Bosanquet-Formel (3.62) die effektiven binären Diffusionskoeffizienten zu $3,3 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ und $9,9 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ für Cermet und Kontaktnetz. Damit bewirkt der Übergang von der gewöhnlichen kontinuierlichen Diffusion im Netz zur Knudsen-Diffusion im Cermet eine Verringerung des effektiven Diffusionskoeffizienten um einen Faktor 3 (für $\varepsilon = \tau = 1$). Der signifikante Unterschied der effektiven Koeffizienten rührt daher, dass der binäre Diffusionskoeffizient inmitten der Knudsen-Koeffizienten beider poröser Medien liegt.

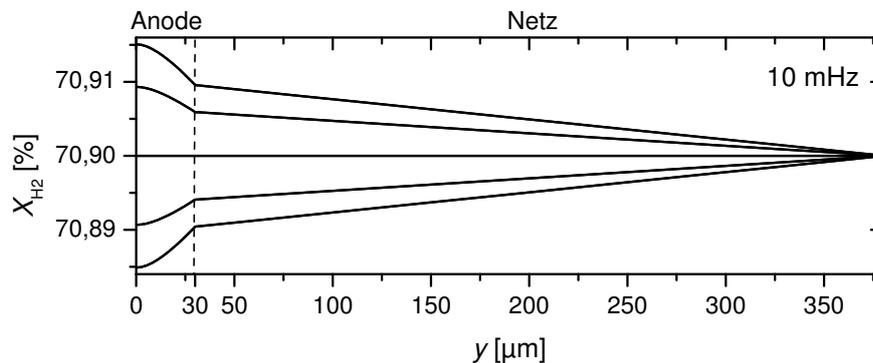


Abbildung 6.21: Im Gegensatz zur Abbildung 6.20 hier Darstellung des Wasserstoffmolenbruchs mit einheitlich skaliertem y -Achse für eine Anregungsfrequenz von 10 mHz.

Abbildung 6.22 zeigt die zeitliche Entwicklung der Faraday-Stromdichte i_F (a) und der Doppelschichtstromdichte i_{DL} (b) innerhalb der Cermetanode am Kanalanschluss. Beide Ströme nehmen an der Cermet/Elektrolyt-Kontaktfläche ($y = 0$) größte Werte an. Mit zunehmender Entfernung in Richtung Cermet/Netz-Kontaktfläche ($y = 30 \mu\text{m}$) sind beide Ströme stark abnehmend. Dies liegt in der 7 Größenordnungen kleineren Leitfähigkeit des YSZ im Vergleich zum Nickel begründet [65, 113, 114]. Für Frequenzen bis zu etwa 1 kHz ist der Gesamtstrom durch den Faraday-Strom dominiert, der nur kleine Frequenzabhängigkeit zeigt. Dagegen steigt der Doppelschichtstrom um einen Faktor 10 je Frequenzdekade, so dass er ab Frequenzen von ca. 1 kHz dominiert. Als eine Konsequenz des großen Doppelschichtstroms oberhalb von 1 kHz sinkt die Ausdehnung der aktiven Region für Ladung und Entladung der Doppelschicht sowie für die stattfindende Elektrochemie. Dies führt trotz ständig steigender Amplitude der Stromdichte der Doppelschicht zu einer nahezu frequenzunabhängigen Gesamtstromdichte in der Abbildung 6.19 (Integral beider Ströme über die Cermetdicke). Beide Ströme besitzen eine Selbstähnlichkeit bis zu Frequenzen von 100 Hz, wobei bedingt durch eine Phasenverschiebung beim Doppelschichtstrom sechs statt fünf Linien (i_{DL}) zu sehen sind. Die in den Bildern nicht vorhandene Selbstähnlichkeit von i_{DL} für Frequenzen kleiner als 10 Hz ist auf die um viele Größenordnungen kleinere Amplitude des Doppelschichtstroms im Vergleich zur Amplitude des Faraday-Stroms in Verbindung mit numerischen Ungenauigkeiten zurückzuführen. Man beachte hier den Skalierungsfaktor in der Abbildung 6.22.

Lokale
Strom-
dichten
versus y

Stellt man den Datensatz der Abbildung 6.22 über die Zeit t anstatt über die räumliche Koordinate y dar, so erhält man die Abbildung 6.23. Hier sind die lokalen Stromdichten im Cermet (i_F , i_{DL}) für drei Entfernungen (0,1, 5,4 und 11 μm) von der Elektrolyt/Cermet-Kontaktfläche bei sechs Frequenzen gezeigt. Diese Art der Darstellung gibt einen detaillierteren Einblick in die zeitliche Verteilung und Phasenverschiebung zwischen den Strömen von Elektrochemie und Doppelschicht. Analog zur Abbildung 6.22 ist der Faraday-Strom konstant bis 1 kHz und fällt für höhere Frequenzen rasch ab. Der Doppelschichtstrom ist über den gesamten Frequenzbereich stark wachsend. Bei der Relaxationsfrequenz des hochfrequenten Prozesses (ca. 3 kHz) haben beide Ströme dieselbe Amplitude und eine Phasenverschiebung von $\pi/2$. Bis zu 100 Hz ist der Strom in Phase über die gesamte Cermetdicke. Darüber kommt es mit zunehmender Frequenz zu einer wachsenden Phasenverschiebung entlang der Dicke der Cermetanode. Bei 100 kHz beträgt sie $3\pi/4$ zwischen dem Strom bei 0,1 und 5,4 μm . Die Phasenverschiebung von i_F und i_{DL} an einem Ort ist dagegen konstant $\pi/2$.

Lokale
Strom-
dichten
versus y

Diese in der Abbildung 6.23 gezeigte Abhängigkeiten der Stromamplituden und Phasenverschiebungen lässt sich durch ein relativ einfaches Ersatzschaltbild $R(R_F C_{DL})$ bestehend aus einem Ohmschen Widerstand R (Elektrolytschicht) in Serie mit parallelgeschaltetem Ohmschen Widerstand R_F (Elektrochemie) und Kapazität C_{DL} (Doppelschicht) erklären. Eine analytische Rechnung mit komplexen Widerständen führt zu den in der Abbildung 6.24a dargestellten Frequenz-

$R(R_F C_{DL})$
Modell

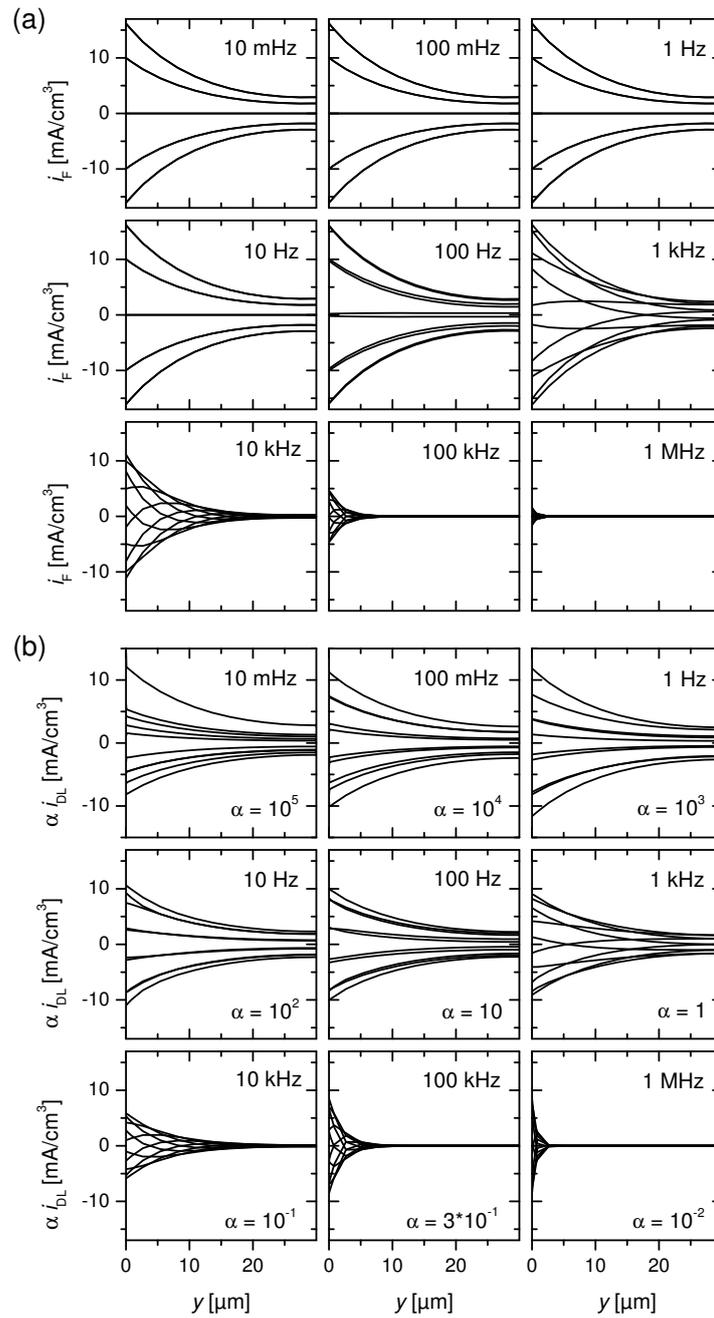


Abbildung 6.22: Berechneter zeitlicher und räumlicher Verlauf der lokalen Stromdichte von (a) Elektrochemie und (b) elektrischer Doppelschicht entlang der Dicke der Cermetanode am Kanalanschluss für neun Anregungsfrequenzen. Jedes Diagramm zeigt 10 zeitlich äquidistant verteilte Zustände innerhalb einer Periode. Die Stromdichte, hervorgerufen durch die elektrische Doppelschicht, ist für jede Frequenz separat mit einem Faktor α skaliert. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

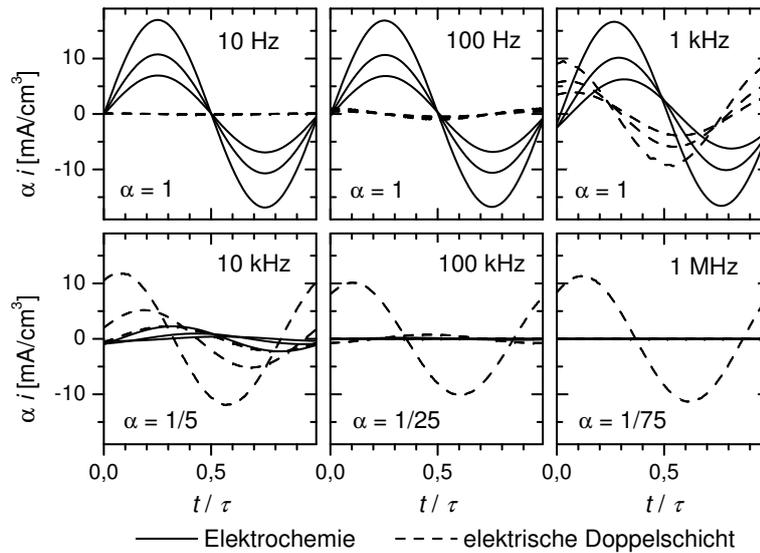


Abbildung 6.23: Berechneter zeitlicher Verlauf der lokalen Stromdichte von Elektrochemie (durchgehende Linie) und elektrischer Doppelschicht (gestrichelt) im Cermet am Kanalbeginn für sechs Anregungsfrequenzen. Jedes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung über eine Periode τ bei den Abständen von 0,1 (größte Stromamplitude), 5,4 und 11 μm von der Elektrolyt/Cermet-Kontaktfläche. Die Stromdichten sind jeweils mit einem angegebenen Faktor α skaliert. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

abhängigkeiten der Gesamtimpedanz Z und der Amplituden der Ströme i_F und i_{DL} . In Übereinstimmung mit den Abbildungen 6.8, 6.22 und 6.23 ist hier zu erkennen, dass im Maximum des Imaginärteils der Impedanz die beiden parallelen Ströme durch R_F und C_{DL} gleich große Amplituden haben. Trägt man die Phasen der beiden Ströme auf (Abbildung 6.24b), so findet man analog der Analyse von Abbildung 6.23, dass der Doppelschichtstrom dem Faraday-Strom bei allen Frequenzen um $\pi/2$ vorseilt. Die beim Cermet festgestellte zunehmende Phasenverschiebung über die Cermetdicke bei hohen Frequenzen lässt sich mit diesem vereinfachten Modell nicht wiedergeben, jedoch ist auch hier für i_{DL} eine Verschiebung der Phase von $\pi/2$ bei kleinen Frequenzen zu 0 bei hohen Frequenzen festzustellen.

6.5.3 Verteilung der Polarisationsverluste

In den Abschnitten 2.4.1 und 2.4.2 wurden bereits die verschiedenen Verlustprozesse bei einer Brennstoffzelle vorgestellt. Die Verlustprozesse sind innerhalb der Zelle mit Potentialdifferenzen verbunden, die nötig sind, um die Transportprozesse der elektrischen Ladung zu aktivieren. Sie werden allgemein als Polarisationsverluste oder Überspannungen bezeichnet. Geht man, wie schon in Abschnitt

Polarisationsverluste im Cermet

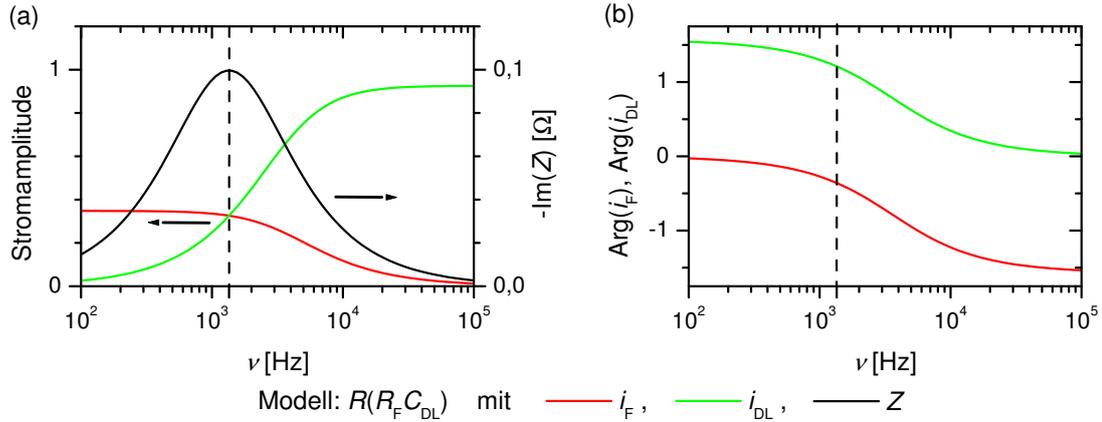


Abbildung 6.24: Mit einem $R(R_F C_{DL})$ Schaltkreis analytisch berechnete (a) Impedanz des Schaltkreises und Amplitude der Ströme i_F und i_{DL} , die durch R_F und C_{DL} fließen. (b) Berechnete Phasenverschiebung der beiden Ströme zur anregenden Spannung in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt. Die Werte für R ($0,12 \Omega$), R_F ($0,20 \Omega$) und C_{DL} ($0,6 \text{ mF}$) entstammen einer Abschätzung der Elektrolytleitfähigkeit, des Widerstands der Elektrochemie und der Doppelschichtkapazität bei 900°C und einer aktiven Cermetbreite von $10 \mu\text{m}$.

6.3.2, von einer idealen Kontaktierung der symmetrischen Zelle aus, so lässt sich die Summe der Polarisationsverluste in Gleichung (2.7) für eine Referenzmessung an einer symmetrischen Zelle (Abschnitt 6.3.2) vereinfachen zu

$$\eta_{\text{electrode}} = \eta_{\text{conc}}(x, y) + \eta_{\text{ohm}}(x, y) + \eta_{\text{act}}(x, y) \quad . \quad (6.5)$$

Hier ist $\eta_{\text{electrode}}$ das aufgeprägte Potential der Zelle, welches der Hälfte der Spannung entspricht, die an der symmetrischen Zelle angelegt ist (Abschnitt 6.3.2). Die Ohmschen Polarisations- (η_{ohm}), Aktivierungs- (η_{act}) und Konzentrationsverluste (η_{conc}) kommen aufgrund der im Cermet verteilt stattfindenden Elektrochemie in unterschiedlichen Verhältnissen vor, ihre Summe ist aber in jedem Punkt der Anode (x, y) gleich dem aufgeprägtem Potential. Bei den Messungen von Sonn et al. [4] wurde ein rein ionenleitender Elektrolyt und ein Aufbau innerhalb eines Einkammerreaktors verwendet. Aus diesem Grund kann der Term η_{OCV} in Gleichung (2.7) als identisch Null angesehen werden.

Stationäre
Simulation

Im Folgenden wird das in diesem Kapitel entwickelte kinetische Modell dazu genutzt, die verschiedenen Verluste im Cermet aus den elektrischen Potentialen und Gaskonzentrationen zu bestimmen. Dazu wurde eine Simulation für eine mit $\eta_{\text{electrode}} = 5 \text{ mV}$ stationär polarisierte Elektrode durchgeführt. Dieser Wert entspricht der bisher benutzten Amplitude für die Berechnung der Impedanzspektren.

Die Abbildung 6.25a zeigt die räumliche Verteilung des Molenbruchs von Wasserstoff und Wasser entlang der Cermetdicke am Anfang und in der Mitte des Kanals. Aufgrund der kurzen Diffusionswege innerhalb von Cermetanode und Kontaktnetz gibt es am Kanalbeginn nur geringe Abweichungen zu den Konzentrationen des zugeführten Brenngases. In der Kanalmitte stellt man dagegen für Wasser eine relative Erhöhung des molaren Anteils um 5 % fest.

Konzentration H_2 und H_2O

Die Abbildung 6.25b zeigt bei gleicher räumlicher Auftragung die lokale Faraday-Stromdichte. Wie schon in der Abbildung 6.19 zu sehen war, ist die Stromdichte am Kanalbeginn deutlich größer als in der Kanalmitte. Die gesamte Cermetelektrode ist bei dieser geringen Polarisierung von 5 mV elektrochemisch aktiv. Durch Fit eines Leitungsnetzwerkmodells (transmission line model) an den hochfrequenten Teil des Spektrums der gemessenen Impedanzspektren fanden Sonn et al. [4] eine Eindringtiefe des elektrochemisch aktiven Bereichs (hier definiert über 63 %igen Übergang des Stroms vom Ionen- zum Elektronenleiter) von ca. $12 \mu\text{m}$. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Eindringtiefe von ca. $10 \mu\text{m}$ in der Abbildung 6.25b.

Faraday-Ströme

Die Konzentrationsänderung entlang des Kanals geht mit einer in x -Richtung abhängigen Konzentrationspolarisation einher. Für die globale Anodenreaktion in der Gleichung (6.1) erhält man die Größe dieses Verlustprozesses aus der Nernst-Gleichung für die Anode [52], die sich aus der Gleichung (3.19) ableiten lässt.

Nernst-Gleichung Anode

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}^{\text{in}} p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{H_2O}^{\text{in}}} \quad (6.6)$$

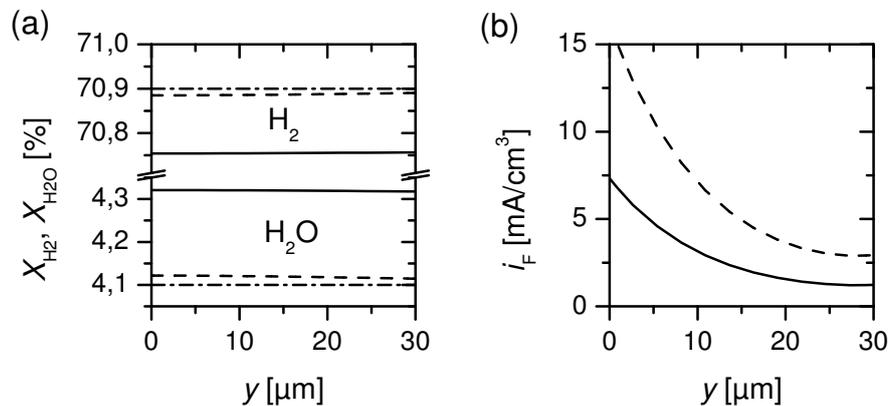


Abbildung 6.25: Molenbruch und lokale Faraday-Stromdichte bei einem Gesamtüberpotential von 5 mV. (a) Molenbruch von Wasserstoff und Wasser in der Kanalmitte (durchgezogene Linie), am Kanalbeginn (gestrichelte Linie) und in der Reaktorkammer (Strich-Punkt Linie). (b) Faraday-Stromdichte in der Kanalmitte (durchgezogene Linie) und am Kanalbeginn (gestrichelte Linie). Der Übergang von der Elektrolytschicht zum Cermet befindet sich bei $y = 0$. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

Die Konzentrationsüberspannung η_{conc} berechnet sich demnach aus den relativen Änderungen der Partialdrücke von Wasserstoff $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2}^{\text{in}}$ und Wasser $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}$, wobei p_{H_2} den Druck am Ort der CTR und $p_{\text{H}_2}^{\text{in}}$ den Druck am Gaseinlass bezeichnen (analog für Wasser). Die Sauerstoffionen im Elektrolyt und auf dessen Oberfläche werden hier mit konstanter Konzentration angenommen.

Verluste
entlang des
Kanals

Die Abbildung 6.26 zeigt die Verteilung der Überspannung gemäß der Gleichung (6.5). In der Kanalmitte (Abbildung 6.26a) dominiert die Konzentrationspolarisation aufgrund der Erhöhung der Wasserkonzentration von 4,1 auf 4,3 % (siehe Nernst-Gleichung (6.6)). Daraus resultieren kleine Aktivierungs- und Ohmsche Polarisationsverluste. Am Kanalbeginn (Abbildung 6.26b) ist dagegen nur eine kleine Konzentrationspolarisation festzustellen. Als eine Konsequenz ist die Aktivierungspolarisation größer, was zu größeren Faraday-Stromdichten am Kanalbeginn (Abbildung 6.25b) führt und wiederum mit einem größeren Ohmschen Polarisationsverlust η_{ohm} einhergeht. Der Wert von η_{ohm} bei $y = 0 \mu\text{m}$ entspricht dem Ohmschen Verlust innerhalb der halben Dicke des Elektrolyts. Für größer werdende y müssen die Ionen durch den relativ schlecht leitenden porösen Elektrolyt bis zum Ort der elektrochemischen Reaktion geleitet werden. Dies ist nach dem Ohmschen Gesetz mit einem elektrischen Potentialgradienten verbunden, der sich in einem Anstieg von η_{ohm} entlang der Cermetdicke von der Elektrolyt-/Elektrode zur Cermet/Netz Kontaktfläche äußert.

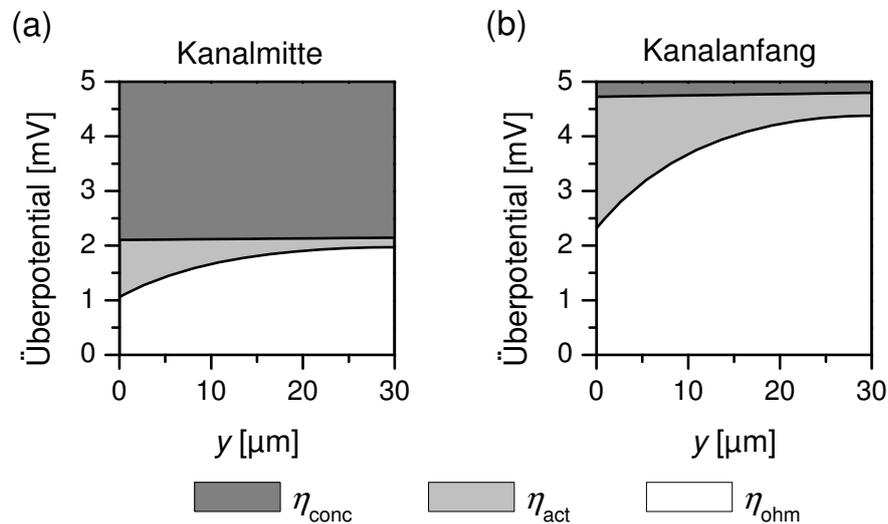


Abbildung 6.26: Verteilung der Polarisationsverluste (Überpotentiale) entlang der Cermetdicke bei einem Gesamtüberpotential von 5 mV in der Kanalmitte (a) und am Kanalbeginn (b). Konzentrationsüberspotential η_{conc} , Aktivierungsüberspotential η_{act} und Überspotential des Ohmschen Widerstands des Elektrolyts η_{ohm} summieren sich an jedem Punkt auf zu 5 mV. Berechnet mit Gesamtmodell für Standardbedingungen.

In der Abbildung 6.19 wurde bei kleinen Anregungsfrequenzen eine Gesamtstromdichte von 20 mA/cm^2 am Kanalansatz festgestellt. Da sich die Zustandsänderung bei diesen Frequenzen so langsam vollzieht, ist das System jederzeit in einem relaxierten Zustand. Aus der Abbildung 6.26b kann gefolgert werden, dass bei dieser Stromdichte etwa die Hälfte des von außen aufgezwungenen Potentials als Verlust über dem Ohmschen Widerstand des Elektrolyten verloren geht. Bei hohen Frequenzen steigen die Übergangsströme von der Elektrolyt- zur Metallphase im Cermet stark an (Abbildung 6.22). Dies führt dazu, dass auch in der Kanalmitte die Stromdichte mit zunehmender Frequenz steigt und über den gesamten Kanal auf etwa 40 mA/cm^2 begrenzt ist (Abbildung 6.19). Bei solchen hohen Frequenzen fällt das gesamte Überpotential über dem Elektrolyten ab. Diese Eigenschaft wurde in Abschnitt 6.3.2 zur Bestimmung der YSZ-Leitfähigkeit benutzt.

Beschränkung der Ströme

Diese drei hier diskutierten Verlustprozesse treten nicht nur bei stationärer Polarisierung auf, sondern sind auch bei zeitlich variabler Anregung zu finden. In den Impedanzspektren ist bei niedriger und mittlerer Frequenz die Konzentrationsüberspannung verantwortlich für Maxima in den Spektren. Im hochfrequenten Bereich zeichnet sich die Auswirkung der Aktivierungspolarisation ab. Geht man weiter zum hochfrequenten Ende des Spektrums, so gibt der Ohmsche Polarisationsverlust den Wert der Impedanz an. Das Impedanzspektrum wie auch Gleichung (2.7) geben Strom und Spannung bzw. komplexen Widerstand nur global wieder. Die Impedanz repräsentiert damit eine Mittelung der räumlich aufgeteilten Verteilung der verschiedenen Verlustprozesse (Abbildung 6.26). Dies stellt ebenfalls eine Einschränkung für die Gültigkeit und Interpretation der Gleichung (2.7) dar, weil die lokalen Variationen der Polarisationsverluste nur räumlich gemittelt in der Gleichung (2.7) aufgeführt sind.

Impedanzspektrum

6.6 Diskussion

Die Abbildungen 6.3 - 6.6 zeigen, dass die Modellvorhersagen qualitativ gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Das detaillierte Modell beschreibt die Impedanz über den kompletten Frequenzbereich für alle Bedingungen des Experiments (Abbildung 6.12 - 6.14). Es soll daher als validiert gelten und zur Interpretation benutzt werden. Die Erkenntnisse, die aus den Sensitivitätsanalysen (Abbildung 6.15 und 6.16) gezogen werden, können damit zur Optimierung der Cermetanode genutzt werden. Hier soll noch einmal hervorgehoben werden, dass das physikalische Modell den gesamten experimentellen Datensatz mit nur einem Parametersatz vorhersagt, wohingegen bei Äquivalenzschaltkreismodellen eine exzellente quantitative Übereinstimmung jeder einzelnen Messkurve auf Kosten eines für jede Versuchsbedingung separat bestimmten Parametersatzes erzielt wird.

Modellvalidierung

Allgemeine Fehler	Der größte systematische Fehler dürfte in der Vereinfachung der original 3D-Geometrie auf ein 2D-Modell für einen Kanal sein. Hier werden besonders die Randeffekte der äußeren Kanäle, die nicht durch eine Wand von der Gasphase im Reaktorraum getrennt wurden (Abbildung 6.1), sowie der Einfluss der Kanalstege, die die gleiche Breite wie die Kanäle hatten, vernachlässigt. Als eine Folge erscheinen die experimentellen Spektren etwas verbreitert im Vergleich zu denen der Simulation. Numerische Modelle besitzen per se immer Ungenauigkeiten, die in den vielen Berechnungsschritten mit begrenzter Rechengenauigkeit begründet liegen. In den Impedanzspektren oder den raum-zeitlichen Profilen äußert sich dies in der Überlagerung der Kurven mit einem Rauschen. Bei der Interpretation dieser Kurven kann es daher zu Fehlern kommen. Ein wichtiges Beispiel ist hier die Bestimmung der Relaxationsfrequenz, die durch ein lokales Maximum des Imaginärteils der Impedanz definiert ist (Abschnitt 4.2.2). Aufgrund des numerischen Rauschens beträgt hier die Genauigkeit nur etwa 0,1%. Bei der Sensitivitätsanalyse kumulieren sich die Fehler von ν_{\max} zu einem Fehler von S_ν von ca. 0,1. Neben diesen systematischen Fehlern kam es zu Fehlern bei den Berechnungen der Impedanzspektren der einzelnen Prozesse durch die Verwendung reduzierter Modelle. Diese Fehler werden in den folgenden Absätzen für jeden Prozess separat diskutiert.
Genau 3 Prozesse	Das detaillierte Modell sowie die Anpassung mit Äquivalenzschaltkreisen sagen drei unabhängige Prozesse voraus, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Reduziert man das kinetische Modell um diese drei Prozesse, so findet man nur noch ein Ohmsches Verhalten des verbleibenden Prozesses. Somit wird das Modell, welches die halbe symmetrische Zelle darstellt, durch die drei charakteristischen Prozesse und den hochfrequenten Ohmschen Anteil vollständig diskutiert.

6.6.1 Modellanpassung

Parameter	Die meisten Parameter des Multiskalenmodells ließen sich direkt aus dem Versuchsaufbau ableiten oder der Literatur entnehmen. Für drei chemisch-physikalische Prozesse musste jedoch eine Parameteranpassung erfolgen, um die Modellrechnung mit den experimentellen Werten von Sonn et al. [4, 99] in Übereinstimmung zu bringen.
Kinetische Parameter CTR	Zur Analyse der in einer Cermetanode ablaufenden elementaren elektrochemischen Prozesse wurden hier drei CTR-Mechanismen ausgewählt, die einen Teil der möglichen Reaktionswege darstellen [102]. In der Arbeit von Vogler et al. [102] wurde als wahrscheinlichster Reaktionsmechanismus der doppelte H-Spillover von Nickel auf gebundene Sauerstoff- und Hydroxylionen auf dem YSZ festgestellt. Der Versuch, diesen Mechanismus auf die Cermetanode zu übertragen, schlug selbst nach Modifizierung der exponentiellen Vorfaktoren fehl, weil die Aktivierungsenergien zu gering waren, um die Temperaturabhängigkeit der Impedanz im Experiment wiederzugeben. Als mögliche Ursachen für die nicht Übertragbarkeit der von Vogler et al. an die Experimente von Bieberle [115] angepassten Parame-

ter auf die Experimente von Sonn et al. kommen die unterschiedlichen Zellgeometrien, Auswirkungen der verschiedenen Herstellungsprozesse und unterschiedliche Verschmutzungsgrade [116] der verwendeten Materialien in Frage. Die kinetischen Parameter der drei Ladungstransferreaktionen wurden als Folge dessen neu angepasst. Mit Aktivierungsenergien von 235, 244 und 132 kJ/mol für H-Spillover auf OH_{YSZ}^- , $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ und O-Spillover liegen diese deutlich höher als die von Vogler et al. an Modellelektroden gefundenen 175, 113 und 74 kJ/mol und die von Anderson und Vayner mit Hilfe von Dichtefunktionalen in der Quantenchemie berechneten 141 kJ/mol für einen H-Spillover [117].

Zum Anpassen der Leitfähigkeit des Elektrolyts wurde die hochfrequente Impedanz als Ohmscher Widerstand der 195 μm dicken Elektrolytschicht angenommen. Es ergab sich eine Aktivierungsenergie von 84 kJ/mol die durch Sonn et al. (87 kJ/mol) [4] mit weiteren Zellen bei gleichem Versuchsaufbau reproduziert werden konnte. Im Gegensatz zu dem hier verwendeten 8YSZ (YSZ mit 8 mol% Yttriumoxid) fanden Manning et al. [65] und Filal et al. [67] für vergleichbar gut leitendes 9,5YSZ [6] Aktivierungsenergien von 81 und 86 kJ/mol.

Die elektrische Doppelschichtkapazität wurde erst nach der Anpassung der kinetischen Parameter der drei Ladungstransferreaktionen festgelegt, daher gibt es drei verschiedene Parametersätze C_0 , C_T (Tabelle 6.6). Bei einer Temperatur von 800 °C, was der mittleren Temperatur des Experiments entspricht, variiert die Kapazität bei den drei CTRs um 14 % zwischen 1,29 und 1,5 F/m². Hendriks et al. [58] fanden bei Drei-Punkt-Impedanzmessungen an einer Au/8YSZ-Kontaktfläche eine Kapazität von $1,63 \pm 0,26$ F/m² bei 550 °C. Bei dieser Temperatur ergibt sich für die Ni/YSZ-Cermetanode von Sonn et al. eine Kapazität zwischen 0,73 und 0,82 F/m². Bieberle et al. bestimmten für ihre Modellelektroden eine Kapazität von 0,016 mF bei 600 °C [107]. Vergleicht man die angegebene Länge der Dreiphasengrenze in [107] mit den Angaben in [13], so lässt dies auf eine Ni/YSZ-Kontaktfläche von 0,68 cm² schließen. Mit diesen Angaben berechnet man eine Kapazität der Modellelektroden von 0,24 F/m². In der Parameteranpassung wurde eine Zunahme der Kapazität mit steigender Temperatur gefunden. Dies deckt sich mit den Messungen von Hendriks et al. (Abbildung 3 in [58]). Für die Au/YSZ-Kontaktfläche wurde ein Wert von $C_T \approx 1,4 \cdot 10^{-2}$ F/m²K bei Temperaturen von mehr als 800 K gefunden, dies liegt etwa eine Größenordnung höher, als die drei an den Messungen von Sonn et al. bestimmten Werte. Die Abweichungen zwischen den Literaturwerten und den hier angepassten lassen sich zum Teil auf die unterschiedlichen verwendeten Materialien und den Vereinfachungen des Mikrostrukturmodells (Abschnitt 6.6.5), mit dem die Kontaktfläche von Metall- und Elektrolytcluster berechnet wurde, zurückführen.

Elektrolytleitfähigkeit

Doppelschichtkapazität

6.6.2 Prozess niedriger Frequenz

Der niederfrequente Prozess im Impedanzspektrum zeigt die größte Sensitivität auf die Parameter des Gaskanals. Bei den verschiedenen Modellreduktionen ver-

Charakterisierung

schwand dieser Prozess beim Ersetzen der Diffusion im Gaskanal durch einen idealen Gastransport. In zeitlich-räumlicher Auftragung der Konzentrationen im Kanal zeigt sich ein Verlust der Selbstähnlichkeit der Zustände gleicher Polarisation kurz vor dem Erreichen der Relaxationsfrequenz von P1 und für höhere Frequenzen ein starker Abfall der Konzentrationsamplituden. Dieser Prozess ist daher der Diffusion im Gaskanal zuzuordnen. Er wird als Gaskonzentrationsimpedanz im Kanal bezeichnet [52]. Hier sollte angemerkt werden, dass alle Parameter des 1D-Kanalmodells aus dem experimentellen Aufbau abgeleitet werden konnten. Die gute qualitative Übereinstimmung von Experiment und Modell wurde ohne Parameteranpassung erreicht (Abbildung 6.12).

P1-Widerstand und $p_{\text{H}_2\text{O}}$

In der Abbildung 6.12 ist eine deutliche Abnahme des Widerstands von P1 mit steigendem Wassergehalt festzustellen. Dieses Verhalten ist mit der Nernst-Gleichung (6.6) erklärbar [52]. Bei einer Polarisation der Elektrode kommt es zum Stoffumsatz an der Dreiphasengrenze und damit zur Bildung von Wasser, welches aufgrund des Diffusionswiderstands zur lokalen Erhöhung der Wasserkonzentration führt. Diese relative Änderung der Konzentration wirkt sich nach der Nernst-Gleichung (6.6) durch eine höhere Konzentrationsüberspannung und einer damit verminderten Aktivierungsüberspannung (Abbildung 6.26) deaktivierend auf die Elektrochemie an der Dreiphasengrenze aus. Erhöht sich die Wasserkonzentration im elektrochemisch aktiven Bereich, so ändert sich die Konzentration relativ am stärksten bei kleinen Wasserkonzentrationen, so dass bei 4 % Wasser eine stärkere Deaktivierung (größerer Widerstand) von P1 als bei 46 % zu erwarten ist. Aufgrund der hohen Ausgangskonzentration und der hohen Mobilität von Wasserstoff, zeigen sich für Wasserstoff wesentlich kleinere relative Änderungen der Konzentration als bei Wasser. Die Konzentrationspolarisation, verursacht durch Wasserstoff, kann daher gegenüber der von Wasser vernachlässigt werden. Es ist zu beachten, dass aufgrund der ternären Gasmischung die absoluten Konzentrationsänderungen von Wasserstoff und Wasser an der Dreiphasengrenze im Betrag unterschiedlich sind.

P1-Relaxation und $p_{\text{H}_2\text{O}}$

In [52] wurde die Auswirkung der Kanaldiffusion auf das Impedanzspektrum mit einem 1D-Modell untersucht. Bei angenommener linearer Kinetik der Elektrochemie, einer binären Wasserstoff/Wasser-Mischung und idealer Diffusion im Porenraum zeigt sich demnach ein breites Minimum der Relaxationsfrequenz in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, während ν_{max} jeweils zu geringen und hohen Wasserkonzentrationen stark ansteigt. Dies ist genau das entgegengesetzte Verhalten, das in der Abbildung 6.12 zu sehen ist. Modell und Experiment weisen ein Maximum bei 46 % Wasser auf. Dies entspricht eher dem für konvektiven Gasaustausch vorhergesagtem Verhalten in [52]. Als mögliche Ursachen für diese Abweichung kommen alle drei in [52] getroffenen Vereinfachungen in Frage. Die Ursache für die Streuung der durch Äquivalenzschaltkreisfit ermittelten ν_{max} (Abbildung 6.12) ist ungewiss. Eine Fehlerquelle ist der geringe diffusive Widerstand im Vergleich zu Leitungs- und Aktivierungsverlusten bei kleinen Temperaturen (Abbildung 6.3).

Führen die Partialdrücke von Wasser und Wasserstoff über die Nernst-Gleichung zur Interpretation der Abhängigkeit des Widerstands von den Drücken, so ist der Temperatureinfluss wesentlich komplizierter, weil im Prinzip jeder Prozess in der Brennstoffzelle thermisch aktiviert oder deaktiviert ist. Das ineinandergreifen der in 2D ablaufenden Prozesse bringt ein Maximum der Temperaturabhängigkeit von R bei ca. 750 °C hervor. Durch Zunahme der Diffusionskoeffizienten (proportional zu $T^{1,75}$ [33]) mit steigender Temperatur ist dies alleine nicht erklärbar. Die starke Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz lässt sich zum Teil durch die Minderung der Dichte des Gases bei steigender Temperatur erklären. Mit der Verringerung der Dichte sinkt die Kapazität der Gasphase im Kanal, was nach Gleichung (6.3) mit der Erhöhung der Relaxationsfrequenz einhergeht. Eine entsprechende Betrachtung des idealen Gasgesetzes bringt für den Gesamtdruck eine Verringerung von ν_{\max} bei steigendem p (Abbildung 6.15).

Einfluss
Tempera-
tur

Neben dem Einfluss der Gaskonzentration wurde beim 1D-Kanaldiffusionsmodell mit linearer Kinetik der Elektrochemie die Auswirkung der Variation von Kanallänge und Querschnittsfläche untersucht [52]. Diese entsprechen mit Ausnahme der ν_{\max} -Sensitivität auf A_{cha} den festgestellten Sensitivitäten des detaillierten 2D-Modells in der Abbildung 6.15. Die Zunahme des Widerstands bei Verlängerung des Kanals bzw. Verringerung der Kanalquerschnittsfläche bedarf keiner weiteren Erläuterung. Die Variation von A_{cha} bei konstantgehaltener elektrochemisch aktiver Kanalbreite $P_{\text{chem}}^{\text{cha}}$ (Abbildung 3.2) erhöht die Gaskapazität des Kanals pro Oberfläche der Zelle. Nach Gleichung (6.3) kompensieren sich kleineres R und größeres C , so dass bei Standardbedingungen ν_{\max} leicht steigt bei Vergrößerung von A_{cha} . Die Vereinfachungen des 1D-Modells in [52] sind wahrscheinliche Ursache der dort leicht abnehmend gefundenen Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz von A_{cha} . Bei einer Kanalverlängerung bleibt die flächenbezogene Gaskapazität konstant, daher entspricht hier die relative Zunahme von R nach Gleichung (6.3) der Abnahme von ν_{\max} .

Kanalpara-
meter

In den vorherigen Betrachtungen wurde stillschweigend die Behinderung des Gastransports bei der Diffusion und die Gasphasenkapazität mit einem elektrischen Widerstand R und einer Kapazität C gleichgesetzt. Diese Betrachtung ist zulässig, weil nach der Nernst-Gleichung (6.6) eine Konzentrationsänderung genau so wie ein Ohmscher Widerstand zu einem Polarisationsverlust (Abschnitt 2.4.2) führt. Der Gasphasenkapazität von Wasserstoff entspricht einem Äquivalent an Ladung, die bei der elektrochemischen Verbrennung zu Wasser frei wird, und der Gasraum damit einer Kapazität C .

RC-Modell
und Diffu-
sion

Die mit dem reduzierten Modell 1 ermittelten Eigenschaften von P1 besitzen aufgrund der Benutzung der reduzierten Modelle einige systematische Fehler. Das Vernachlässigen der elektrischen Doppelschichtkapazität lässt den Gesamtdiffusionswiderstand konstant, verschiebt aber ν_{\max} leicht zu höheren Frequenzen (Abbildung 6.7). Vernachlässigt man den Porenphasentransport, so führt dies zu einem systematischen Fehler in R und ν_{\max} bei P1 (Abbildung 6.10). Der Porentransport wurde daher nicht vernachlässigt. Als Konsequenz wird der

Auswirkung
Modell-
reduktion

Widerstand der Gaskonzentrationsimpedanz im Kanal bei Standardbedingungen um ca. $0,014 \Omega\text{cm}^2$ überschätzt (Abbildung 6.9). Dies entspricht etwa der Hälfte des Unterschieds zwischen kinetischem und Äquivalenzschaltkreismodell in der Abbildung 6.12. Berücksichtigt man die systematischen Fehler des verwendeten Modells 1, so führt dies neben der qualitativen zu einer besseren quantitativen Übereinstimmung der beiden Modelle.

Vergleich
andere
Gruppen

In den Experimenten anderer Gruppen mit Ni/YSZ-Cermetanoden wurde nach Äquivalenzschaltkreisfit bzw. DRT ein niederfrequenter Prozess im Bereich von 0,1 - 50 Hz gefunden [4, 31–36]. Die hier festgestellte Frequenz von P1 bei ca. 6 Hz liegt innerhalb dieses Intervalls, dessen Größe sich durch die verschiedenen Aufbauten im Experiment erklären lassen. Je nachdem, ob die Zelle senkrecht oder parallel zur Oberfläche, konvektiv oder rein diffusiv mit Gas versorgt wird, sind Schwankungen der Relaxationsfrequenz um mehrere Größenordnungen möglich [52, 118]. Allen von Bessler et al. [52, 118] durchgeführten 1D-Simulationen ist gemein, dass sie unabhängig von der Geometrie der Gaszufuhr eine geringe R -Temperaturabhängigkeit der Gaskonzentrationsimpedanz vorhersagen. Dies findet sich ebenfalls in den hier vorgestellten 2D-Simulationen und Impedanzmessungen in [4, 31, 35].

6.6.3 Prozess mittlerer Frequenz

Charakterisierung,
Ursache

Der Prozess mittlerer Frequenz ist hauptsächlich durch die Dicken von Netz und Cermet sowie die Mikrostrukturparameter des Porenraums beeinflusst. Er verschwindet, wenn idealer Gastransport im porösen Medium angenommen wird. In zeitlich-räumlicher Auftragung der Wasserstoffkonzentrationen innerhalb von Cermet und Netz zeigt sich ein Verlust der Selbstähnlichkeit der Zustände gleicher Polarisation kurz vor Erreichen der Relaxationsfrequenz von P2 und für höhere Frequenzen ein starker Abfall der Konzentrationsamplitude. Dieses Merkmal des Impedanzspektrums wird daher dem porösen Gastransport im Kontaktnetz und in der Cermetanode zugeschrieben. Aufgrund unterschiedlicher Dicke, Porosität, Tortuosität und Porendurchmesser setzt sich das Spektrum dieses Prozesses selbst aus zwei kleineren Halbkreisen mit unterschiedlichen Relaxationsfrequenzen zusammen (Abbildung 6.9). Die Gaskonzentrationsimpedanz im Porenraum zeigt in der Relaxationsfrequenz eine deutliche Abweichung zwischen Experiment und Simulation (Abbildung 6.13). Hier ist zu beachten, dass in das Porentransportmodell keine freien Parameter eingegangen sind, jedoch einige Strukturparameter wegen Unzugänglichkeit sich nur grob schätzen ließen. Die Prozesse niedriger und mittlerer Frequenz haben beide ihren Ursprung in der Gasphasendiffusion. Der Unterschied in den Relaxationsfrequenzen ist auf die unterschiedliche Länge der Diffusionswege (Kanal 10 mm, Cermet + Netz ca. 1 mm) und der Behinderung der Diffusion im Porenraum zurückzuführen.

Als Folge des gleichen physikalischen Ursprungs sind die relativen Sensitivitäten von P1 und P2 auf Gesamtdruck und Wasserkonzentration gleich (Abbildung 6.15). Die Temperatur wirkt sich bei P2 im Gegensatz zu P1 weniger stark auf ν_{\max} und entgegengesetzt auf R aus. Grund hierfür dürfte der differenzierte Temperatureinfluss auf die verschiedenen Transportprozesse sowie elektrochemische und chemischen Reaktionen sein.

Experi-
mentbe-
dingungen

Entsprechend der Zusammensetzung von P2 aus einem großen Beitrag des Netzes und einem kleineren des Cermets (Abbildung 6.9) verhalten sich die Sensitivitäten auf die Porenraumparameter. Eine Änderung der Netzparameter wirken sich deutlich auf P2 aus. Die Verlängerung des Diffusionswegs durch höhere Tortuosität oder größere Netzdicke führt, wie bei der Kanalverlängerung bei P1, zu größerem Widerstand und kleinerer Relaxationsfrequenz. Das Analogon für den Kanalquerschnitt ist hier die Porosität, so dass P1 und P2 für diese Parameter gleiche relative Sensitivitäten zeigen. Die Auswirkung der Cermetparameter auf den Widerstand von P2 ist nur etwa halb so groß, wie die der Netzparameter. Die Auswirkung auf die Relaxationsfrequenz ist minimal und entgegengesetzt, was in der Addition der kleineren Gaskonzentrationsimpedanzen im Cermet zur größeren im Netz begründet liegt. Die Knudsen-Diffusion hängt als einziger Prozess von der Porengröße ab. Sind die Poren kleiner als einige μm [68, 119] so ist die Knudsen-Diffusion von Bedeutung. Sie wirkt damit im Cermet, aber nicht im Kontaktnetz, wie die Beispielrechnung in Abschnitt 6.5.2 zeigt. In der Sensitivitätsanalyse zeigt P2 daher geringe Abhängigkeit vom Cermetporendurchmesser und ist unabhängig vom Netzporendurchmesser.

Cermet
und Netz

Die ideale 1D-Diffusion in einer ruhenden Gasschicht endlicher Ausdehnung D_{diff} lässt sich im Äquivalenzschaltkreismodell durch ein „finite-length Warburg,, Element repräsentieren. Bei diesem Element hat der Imaginärteil der Impedanz sein Maximum bei [33]

Analytische
Berechnung

$$\nu_{\max} \approx \frac{2,53 D_{\text{H}_2,\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}{2\pi D_{\text{diff}}^2} . \quad (6.7)$$

Betrachtet man anstatt der ternären Gasmischung des Experiments von Sonn et al. [4, 99] eine binäre aus Wasserstoff und Wasser, so berechnet man aus dem Ergebnis der Beispielrechnung zur Knudsen-Diffusion in Abschnitt 6.5.2 unter Berücksichtigung von Porosität und Tortuosität in Cermet und Netz (Tabelle 6.2 und Gleichung (3.62)) die effektiven binären Diffusionskoeffizienten $D_{\text{H}_2,\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}$ von $3,3 \cdot 10^{-5}$ und $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ im Cermet und Kontaktnetz. Bei einer Dicke des Cermets von $30 \mu\text{m}$ und des Netzes von $350 \mu\text{m}$ folgen aus Gleichung (6.7) die Relaxationsfrequenzen von 15 und 1,3 kHz. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem für die ternäre Gasmischung bestimmten 16 und 1,0 kHz für Cermetanode und Kontaktnetz (Abbildung 6.9). Von Primdahl et al. [33] wird aus dem Modell eines stehenden Gasfilms für eine binäre Mischung aus Wasserstoff und Wasser

eine Formel für den Diffusionswiderstand R_{diff} abgeleitet,

$$R_{\text{diff}} = \left(\frac{RT}{2F} \right)^2 \frac{D_{\text{diff}}}{p D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \left(\frac{1}{X_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{X_{\text{H}_2}} \right) . \quad (6.8)$$

Angewandt auf eine binäre Mischung mit $X_{\text{H}_2\text{O}}/X_{\text{H}_2} = 4/96$ ergibt sich ein Diffusionswiderstand von $6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ jeweils für Cermetanode und Kontaktnetz. Aus den Simulationsrechnungen mit den reduzierten Modellen 3, 4 und 5 (Abbildung 6.9) folgt, dass der Diffusion in der Anode ein elektrischer Widerstand von $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und im Netz von $9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zuzuordnen ist. Damit stimmen die Größenordnungen der durch beide Modelle ([33] und 2D) vorhergesagten Diffusionswiderstände überein, jedoch nicht das Größenverhältnis von Anode zu Netz. Ein Grund für diese Abweichung kann die Berechnung einmal für eine binäre und zum zweiten für eine ternäre Gasmischung sein.

Auswirkung Modellreduktion P2 hat gegenüber P1 und P3 eine relativ kleine Impedanz. Dieser Prozess wird erst bei idealem Gastransport im Kanal und nach dem Nullsetzen der Doppelschichtkapazität sichtbar. Aus den getrennt durchgeführten Modellreduktionen (Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8) ist zu erwarten, dass der Widerstand von P2 um bis zu $0,4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ überschätzt wird. Dies entspricht der Summe der Impedanz erhöhungen bei ca. 100 Hz beider Modellreduktionen. Eine gleichzeitige Verschiebung der Relaxationsfrequenz ist nicht auszuschließen. Grund für diese Beeinflussung ist wieder die Kopplung der in zwei Dimensionen verteilt stattfindenden chemisch-physikalischen Prozesse.

Symmetrie von P2 Im Äquivalenzschaltkreismodell wurde die Gaskonzentrationsimpedanz P2, die sich aus zwei Einzelimpedanzen zusammensetzt, durch ein RQ -Element beschrieben. Das asymmetrische Impedanzspektrum wurde somit durch einen gestauchten Halbkreis angenähert (Nyquist-Darstellung). Die Relaxationsfrequenz berechnet sich aus den gefundenen Werten von R und Q . Es ist zu erwarten, dass das Maximum des Imaginärteils der Impedanz beim asymmetrischen Impedanzspektrum von der berechneten Relaxationsfrequenz des RQ -Elements abweichend ist. So kann der Unterschied in der Bestimmung von ν_{max} (im kinetischen Modell wird ν_{max} durch das Maximum von $\text{Im}(Z)$ festgelegt, Abschnitt 4.2.2) zu einer systematischen Abweichung des aus dem kinetischen und Äquivalenzschaltkreismodell abgeleiteten ν_{max} führen.

Kanalstege Im Abschnitt 3.3.5 wird abgeschätzt, wie sich die bisher nicht berücksichtigte Diffusion unterhalb der Stege (Kanalzwischenräume) auf eine Verlängerung der Diffusionswege im porösen Medium auswirken kann. Die Vernachlässigung dieses Effekts führt zu einer systematischen Unterschätzung der Diffusionswege im verwendeten Modell.

Resümee Fehlerquellen Die Diskussion zeigt, dass die Bestimmung der charakteristischen Größen von P2 für das kinetische Modell mit einigen systematischen Fehlern verbunden ist, die für die Abweichungen von Experiment und kinetischem Modell in der Abbildung 6.13 verantwortlich sein können. Es ist zu erwarten, dass sich die beschriebenen

systematischen Fehler bei allen Bedingungen ähnlich auswirken, so dass die mit dem detaillierten Modell gefundenen Abhängigkeiten qualitativ korrekt sind.

Vermutlich wird aufgrund seines kleinen Widerstands die Impedanz der Gasphasendiffusion im Cermet und Netz seltener in den Impedanzspektren von Ni/YSZ-Cermetanoden festgestellt. In der Tabelle 6.1 ist zu sehen, dass die experimentell gefundenen Relaxationsfrequenzen von P2 im Bereich von 10 bis 1000 Hz liegen [4, 31–34, 37], und damit etwas niedriger, als die hier festgestellten 600 bis 1300 Hz. Die Ausdehnung des Bereichs über zwei Größenordnungen ist mit der großen Sensitivität von ν_{\max} auf die Dicke von Anode und Netz (siehe Gleichung (6.7)) sowie den Einfluss von Porosität, Tortuosität und des mittleren Porendurchmessers auf die effektive Diffusion zu erklären. Die in manchen Aufbauten verwendete Kontaktpaste [22] sollte sich ähnlich dem Kontaktnetz auf das Impedanzspektrum auswirken. Die leichte thermische Deaktivierung, die durch das reduzierte Modell vorhergesagt wird (Abbildung 6.13), wurde ebenfalls von Primdahl et al. [33] im Experiment gefunden.

Vergleich
andere
Gruppen

6.6.4 Prozess hoher Frequenz

Der hochfrequente Prozess wird auf komplexe Weise durch die verschiedenen elektrochemischen Parameter beeinflusst. Die Studie mit den reduzierten Modellen 1 - 7 zeigt, dass das kapazitive Element von P3 verschwindet, sobald die elektrische Doppelschichtkapazität zwischen Metall und Elektrolyt auf Null gesetzt ist, wohingegen der Widerstand erhalten bleibt. In zeitlich-räumlicher Auftragung der Faraday- und Doppelschichtstromdichten entlang der Dicke des Cermets zeigt sich, dass die Relaxationsfrequenz von P3 durch die Gleichheit der Amplituden beider Stromdichten bestimmt ist. Der hochfrequente Prozess wird daher dem Zusammenwirken der Elektrochemie und der elektrischen Doppelschicht zugeschrieben. Setzt man Doppelschichtkapazität auf Null und nimmt einen idealen Gastransport an, so gibt es keine weiteren Prozesse mit kapazitivem Element im Spektrum (Abbildung 6.9). Aus diesem Grund führen Elektrochemie und Oberflächenreaktionen inklusiv Ad- und Desorptionsreaktionen nicht zu einem kapazitiven Verhalten. Der Widerstand des hochfrequenten Prozesses wird durch die verteilte Elektrochemie und den Widerstand des Elektrolytclusters verursacht (Abbildung 6.26).

Charakterisierung,
Ursache

Im Gegensatz zu P1 und P2 wirken sich alle sechs angepassten Parameter direkt auf das Impedanzspektrum von P3 aus. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der CTR und die Verlängerung der Dreiphasengrenze führt zu einem höheren Stoffumsatz pro Cermetvolumen und damit unmittelbar zum Absenken des Widerstands von P3. Zusammen mit der geringen Sensitivität auf die anderen Reaktionen folgt, dass die CTR die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion im gesamten Reaktionsmechanismus ist. Eine größere Amplitude des Faraday-Stroms bewirkt nach Abschnitt 6.5.2 eine Verschiebung der Relaxationsfrequenz zu höheren Frequenzen. Dies begründet die fast lineare Sensitivität von ν_{\max} auf

Sensitivität

die Veränderung der Parameter A_σ und L_{TPB} . Die Erhöhung der Leitfähigkeit in der Elektrolytphase bzw. des Strukturfaktors führt zur Ausdehnung der elektrochemisch aktiven Region in der Cermetanode und damit ebenfalls zur Reduktion des Widerstands von P3. Dies ist nicht mit einer Veränderung der Amplitude des Faraday-Stroms (je Cermetvolumen) verbunden, so dass die Relaxationsfrequenz nahezu unverändert bleibt. Die Doppelschichtkapazität hat, wie schon bei der Modellreduktion 1 festgestellt, keinen Einfluss auf den Widerstand von P3. Bei zeitlich variabler Anregung erhöht sich jedoch proportional mit der Kapazität die Amplitude der Lade- bzw. Entladeströme, was zur Sensitivität der Relaxationsfrequenz von -1 führt. Die Einflüsse der Experimentbedingungen sind für die drei Ladungstransferreaktionen unterschiedlich. Sie werden in Abschnitt 6.6.6 diskutiert.

- Auswirkung Modellreduktion Bei der Betrachtung der Modellreduktionen 1 - 7 bewirkt die Idealisierung des gesamten Gastransports bei Standardbedingungen nur eine Änderungen des Impedanzspektrums bis etwa der Relaxationsfrequenz von P3. Es ist daher davon auszugehen, dass P3 durch die Modellreduktion nicht verfälscht wird. Als Beleg dafür kann die niederfrequente halbkreisförmige Symmetrie von P3 in der Abbildung 6.11 angesehen werden.
- Nyquist-Darstellung P3 Im Gegensatz zu den nieder- und mittelfrequenten Prozessen äußert sich P3 nicht als perfekter Halbkreis, sondern als gestauchter Halbkreis mit linear abfallender Flanke zu hohen Frequenzen, der mit einer hochfrequenten Schulter (Abbildung 6.11) überlagert ist. Die Impedanz verhält sich bis zum Erreichen der Relaxationsfrequenz ähnlich einem RC -Element. Bei höheren Frequenzen kommt es zur Phasenverschiebung des kapazitiven und Faraday-Stroms über die Dicke der Cermetanode und gleichzeitig zur Reduzierung der aktiven Zone im Cermet (Abbildung 6.23). Die Kombination beider Effekte führt zum beinahe linearen Abfall der Impedanz bei 900 °C in der Nyquist-Darstellung Abbildung 6.11. Bei tieferen Temperaturen tritt eine Abweichung von diesem fast linearen Verhalten auf. Das Maximum liegt für 700 °C bei etwa dem 10fachen der Relaxationsfrequenz von P3, damit in einem Bereich, in dem die Doppelschichtströme größer als die Faraday-Ströme sind. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Doppelschichtströme für diese zusätzliche Schulter verantwortlich sind. Dieses zusätzliche Impedanzsignal sollte deswegen nahezu unabhängig von der Gaszusammensetzung sein. Aus der Analyse der Impedanzspektren mit DRT folgt, dass es neben P3 einen weiteren kleineren hochfrequenten Prozess gibt, der sich durch Erhöhung der Relaxationsfrequenz bei Temperaturzunahme und nahezu unabhängig von der Gaszusammensetzung kennzeichnet [4]. Dieses Temperaturverhalten steht in Übereinstimmung mit dem der Schulter in der Abbildung 6.11.
- Numerische Artefakte In den Modellrechnungen kann es bei zu grober Diskretisierung zu Artefakten kommen, die sich ähnlich der Schulter bei P3 auswirken. Durch eine feine Diskretisierung von 46 Zellen entlang der Cermetdicke in Modell 7 wurde sichergestellt, dass der kleine zusätzliche Prozess bei P3 eine physikalische Ursache hat.

In den Veröffentlichungen anderer Gruppen wurde für den hochfrequenten Prozess eine Relaxationsfrequenz im Bereich von 1 bis 50 kHz gefunden [4, 31–35, 37]. Aufgrund der großen Sensitivität decken die Simulationen mit dem 2D-Modell ebenfalls diesen Bereich ab und gehen für kleine Wasserkonzentrationen und kleine Temperaturen bis auf etwa 100 Hz herunter.

Vergleich
andere
Gruppen

6.6.5 Mikrostrukturmodell

Neben den in Abschnitt 5.5 dargelegten Grenzen des Modells soll hier betont werden, dass die Teilchen in der Suspension vor dem Sintern nicht eine homogene Größe hatten, sondern der Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 2,5 μm lag. Diese verschiedenen Teilchengrößen werden zu größeren Abweichungen zu der in Kapitel 5 angenommenen Struktur des Cermets führen. Als eine Konsequenz sind die berechneten Werte des Cermetmodells als Mittelwerte anzunehmen, von denen lokal Abweichungen auftreten können. Als Folge sind die Impedanzspektren im Experiment gegenüber die durch das Modell vorhergesagten verbreitert. Ein Anhaltspunkt zur Güte des Cermetmodells ergibt sich aus dem Vergleich der berechneten Werte mit der Literatur oder Plausibilitätsbetrachtungen.

Fehler

Der Strukturfaktor der Elektrolytfähigkeit f_σ wird vom Modell mit 0,121 vorhergesagt. Dies entspricht der Hälfte des Werts, den man aus den Angaben von Divisek et al. [63] und Sasaki et al. [113] berechnet, ist aber in Übereinstimmung mit dem Verhältnis von Porosität zur quadrierten Tortuosität von 0,1, welches in diesem Modell den Strukturfaktor in der Berechnung der effektiven Transportkoeffizienten für den porösen Gastransport angibt.

f_σ

Es ist interessant, die mit dem Mikrostrukturmodell berechneten geometrischen Parameter mit den kürzlich von Wilson et al. [85, 87] festgestellten zu vergleichen. Hier wurde die 3D-Struktur einer Ni/YSZ-Cermetanode aus vielen 2D-Rasterelektronenmikroskopbildern rekonstruiert. Diese Bilder entstanden als eine Folge, die das Abtragen von 40 bis 50 nm dicken Schichten mit einem fokussierten Ionenstrahl dokumentieren. Die für die symmetrische Zelle berechnete Länge der Dreiphasengrenze von $3,96 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ ist sehr nahe dem rekonstruierten Wert von $4,28 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$.

3D-Rekon-
struktion

Mit dem Mikrostrukturmodell ist es ebenfalls möglich, die Gesamtoberfläche einer jeden Phase bestehend aus aktiver und inaktiver volumenspezifischer Oberfläche zu berechnen. Dies ist die Kontaktfläche zu allen anderen Phasen. Sie wird berechnet, indem die Wahrscheinlichkeiten in den Gleichungen (5.21) - (5.23) zu 1 gesetzt und über die volumenspezifischen Kontaktflächen summiert wird. In den Artikeln von Wilson et al. [85, 87] ist, abgesehen von den Volumenverhältnissen der beiden festen Phasen, keine Angabe zu den Ausgangspartikeln bei der Herstellung gegeben. Aus den veröffentlichten Bildern kann man auf eine ungefähre Teilchengröße von 1 μm schließen. Setzt man diese Teilchengröße zusammen mit einem Volumenmischungsverhältnis $V_{\text{NiO}}/V_{\text{YSZ}} = 47,6/52,4$ und einer Cermetporosität von 21,1 % in das Mikrostrukturmodell ein, so werden die Gesamto-

Gesamt-
oberflä-
chen

berflächen der Poren, YSZ- und Ni-Phasen zu 2,7, 1,8 und $2,0 \mu\text{m}^{-1}$ vorhergesagt. Dies ist in Übereinstimmung mit den von Wilson et al. bestimmten 2,4, 3,0 und $1,6 \mu\text{m}^{-1}$. Die hier angenommene Porosität von 21,1 % wurde größer als die von Wilson et al. gemessenen 19,5 % gewählt, da die Berechnung mit kleineren Porositäten zu Inkonsistenzen führte. Mit einer vorhergesagten Porosität der NiO/YSZ-Mischung von 1,9 % nach dem Sintern passt dies jedoch zu den Angaben von Wilson et al., die in [87] hierfür einen Wert von 1 bis 2 % angeben. Für diese Vergleichsrechnung ist zu beachten, dass gerade über die NiO- und YSZ-Teilchengrößen vor dem Sintern bei Wilson et al. nichts bekannt ist. Der große Einfluss dieses Parameters ist der Sensitivitätsanalyse in der Abbildung 5.2 zu entnehmen.

Aktive L_{TPB}	Berechnet man mit den zuletzt verwendeten Modellparametern das Verhältnis der aktiven (Nickel und YSZ-Teilchen gehören zu perkolierenden Clustern) zur gesamten Länge der Dreiphasengrenze, so ergibt sich ein Wert von 84 %. Dies liegt an der unteren Grenze des von Wilson et al. [85, 87] angegebenen Bereichs von 84 bis 91 %.
Sensitivität	Aus der Sensitivitätsanalyse (Abschnitt 5.4) der drei Prozesse des Impedanzspektrums folgt, dass bei der von Sonn et al. [4] benutzten Cermetanode die geometrischen Cermetparameter nur bei P2 und P3 von Bedeutung sind. Ein wachsender Teilchenradius R wirkt sich bei konstanten weiteren Parametern des Mikrostrukturmodells vergrößernd auf die Poren aus. Dies aktiviert nach Abbildung 6.15 die Diffusion im Cermet. Eine Erhöhung der Cermetporosität nimmt gleich auf drei Wegen Einfluss auf P2. Direkt vermindert sie den Widerstand, indirekt erhöht sich die Porengröße und sehr wahrscheinlich verringert sich die Tortuosität, was ebenfalls jeweils den Widerstand von P2 senkt. In P3 wirken sich die Modellparameter $A_{\text{YSZ,Ni}}$, der als Faktor in die Berechnung von C_{DL} eingeht, sowie f_{σ} und L_{TPB} auf Widerstand und Relaxationsfrequenz aus. Aus den Abbildungen 5.2 und 6.15 folgt die Verringerung des Widerstands der Cermetanode in P3 durch ein höheres γ_{σ} , kleinere Teilchenradien, einen höheren YSZ-Anteil am Cermet und eine Verringerung der Porosität.
Partikel- größen	Aus der Betrachtung des letzten Abschnitts folgt, dass die Vergrößerung der Cermetstrukturen, also der Teilchenradien, mit einer Widerstandsverringern in P2 und eine Widerstandsvergrößerung in P3 einhergeht. Dies wird ebenfalls von anderen Modellen vorhergesagt und im Experiment bestätigt. In Übereinstimmung fanden Chan et al. [90] und Zhu et al. [51] in Modellrechnungen mit befeuchtetem Wasserstoff als Brenngas optimale Teilchenradien im aktiven Bereich des Cermets von $0,1 \mu\text{m}$. In den Modellstudien von Nam et al. [97] zeigte sich ebenfalls eine Verringerung der Verluste an der Cermetanode hinab bis zu Teilchenradien von $0,13 \mu\text{m}$. Kleinere Strukturen wurden nicht untersucht. Jiang et al. [42] bestimmte experimentell ein Optimum des Teilchenradius für Ni/3YSZ-Cermetanoden im Bereich zwischen $0,03$ und $0,1 \mu\text{m}$.
Leitfähigkeit	Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass der Exponent der Elektrolytleitfähigkeit den Wert von f_{σ} sehr stark beeinflussen kann. McLachlan et al. fassen in [98] zusam-

men, dass der Exponent im Bereich von 1,5 bis 2,8 (mitunter auch darüber) liegen kann, bei Widerstandsnetzwerken meist jedoch bei 1,6 zu finden ist. Der hier von Nam et al. [97] benutzte Wert von 1,5 passt gut mit früheren Modellrechnungen zusammen [100], bei denen der Strukturfaktor des Elektrolytwiderstands an den in dieser Arbeit verwendeten Datensätzen angepasst wurde.

6.6.6 Ladungstransferreaktionen

Zwei der drei Prozesse, die im Impedanzspektrum zu sehen sind, haben als Ursache die Gasdiffusion oberhalb oder innerhalb des porösen Mediums von Cermetelektrode und Kontaktnetz. Modellrechnungen mit den drei verschiedenen Ladungstransfermechanismen von Tabelle 6.3 zeigen daher keine wesentlichen Unterschiede in diesem Bereich des Spektrums (Abbildung 6.12 und 6.13). Bei hohen Frequenzen sorgt das Zusammenspiel von Faraday-Strom und Strom der Doppelschicht für die Ausprägung eines Impedanzsignals (Abbildung 6.24). Hier kommt es zu unterschiedlichen Auswirkungen der drei Ladungstransferreaktionen, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Den besten Überblick bieten hier die drei Sensitivitätsanalysen in den Abbildungen 6.15 und 6.16.

Stimmen die relativen Sensitivitäten aller drei Ladungstransferreaktionen für P3 bei den geometrischen und elektrochemischen Parametern weitestgehend überein, so gibt es signifikante Unterschiede bei den Versuchsbedingungen, was Möglichkeiten zur Mechanismenaufklärung bietet. Temperatur- und Gaskonzentrationsänderungen wirken sich für den H-Spillover auf OH_{YSZ}^- und den O-Spillover in etwa gleich auf Widerstand und Relaxationsfrequenz aus. Beim H-Spillover auf $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ ist die Sensitivität bezüglich der Variation der Brenngaszusammensetzung wesentlich geringer. Dies ist konsistent mit den thermodynamischen Betrachtungen von Bessler et al. für Wasseranteile bis 50 % (Abbildung 3 in [106]). Diese Eigenschaft, zusammen mit einer sehr hohen Sensitivität auf die Temperatur, führen in der Abbildung 6.14 beim H-Spillover auf $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ zu großen Differenzen zwischen Modell und Experiment.

Die Aufspaltung bezüglich der Wasserkonzentration ist bei hohen $X_{\text{H}_2\text{O}}$ für den O-Spillover größer als bei den beiden H-Spillovern. Damit passt hier der H-Spillover auf OH_{YSZ}^- in der Abbildung 6.14 am besten zu den Ergebnissen des Experiments von Sonn et al. [4, 99].

Wirkt sich die Erhöhung des Wasserpartialdrucks bei gleichzeitigem Absenken des Wasserstoffpartialdrucks bei H-Spillover und O-Spillover gleich aktivierend auf P3 aus, so führt die gleichzeitige Erhöhung aller Partialdrücke (p) zu einer Aktivierung beim H-Spillover und einer leichten Deaktivierung beim O-Spillover. Dies lässt sich mit den rein thermodynamischen Berechnungen von Bessler et al. [106] für die Bedingungen von de Boer [103] erklären. Der H-Spillover wird demnach bei separater Erhöhung von Wasserstoff- und Wasserpartialdruck aktiviert, wohingegen der O-Spillover bei steigendem Wasserpartialdruck aktiviert und steigendem Wasserstoffpartialdruck stärker deaktiviert wird.

Auswirkung auf P1, P2 und P3

Sensitivität P3 auf $X_{\text{H}_2\text{O}}, T$

Hohe Anteile $X_{\text{H}_2\text{O}}$

Sensitivität P3 auf p

Beste CTR Von den drei hier untersuchten Ladungstransferreaktionen passt der H-Spillover auf OH_{YSZ}^- am besten zu den gemessenen Spektren von Sonn. Die Abbildungen 6.12 - 6.14 zeigen jedoch auch bei diesem Reaktionsweg noch deutliche Abweichungen, so dass hier nicht davon ausgegangen werden kann, dass dieser Mechanismus validiert ist. Wie in den thermodynamischen Berechnungen von Bessler et al. [106] kann geschlussfolgert werden, dass dieser Ladungstransferschritt wahrscheinlicher als die anderen ist. In der Realität können aber auch zwei oder mehr dieser Mechanismen parallel ablaufen und je nach Bedingung verstärkt den einen oder anderen Reaktionsweg bevorzugen, so wie es Vogler et al. mit dem doppeltem H-Spillover gefunden hat [102].

6.6.7 Ratenlimitierung an der Ni/YSZ-Cermetanode

Optimierung Den Modellreduktionen 1, 2 und 6 (Abbildung 6.7, 6.8 und 6.10) lässt sich entnehmen, dass der gesamte Polarisationsverlust der Cermetanode sich in etwa additiv aus den drei Widerständen von P1 bis P3 zusammensetzt. Ihren Widerstandsgrößen entsprechend wächst diesen Prozessen demnach Bedeutung bei der Zelloptimierung zu.

700 °C Beim Betrieb der Zelle im Temperaturbereich von 700 °C liefert P3 den größten Beitrag für die Polarisationsverluste (Abbildung 6.6). Aus der Sensitivitätsanalyse für den H-Spillover auf OH_{YSZ}^- folgt, dass CTR und Elektrolytleitfähigkeit bei 700 °C ratenlimitierend sind. Eine Leistungsverbesserung des Aufbaus von Sonn et al. lässt sich durch die Optimierung der Cermetstruktur zur Verlängerung der Dreiphasengrenze oder Erhöhung des Strukturfaktors f_σ sowie die Erhöhung des Gesamtdrucks erreichen.

900 °C Bei Temperaturen von 900 °C bewirkt die Aktivierung der CTR und der Ionenleitfähigkeit des YSZ eine Verschiebung der hauptsächlichen Verlustprozesse zum Gasphasentransports im Kanal (Abbildung 6.6). Die Verringerung der Kanallänge und eine Erhöhung des Kanalquerschnitts führen hier zu einer höheren Leistungsdichte der Elektrode. Zum letzten Punkt ist anzumerken, dass kommerzielle Zellen nicht diffusiv, sondern in der Regel konvektiv betrieben werden, so dass eine Übertragung auf den realen Betrieb einer SOFC bei 900 °C nicht direkt möglich ist.

P2 Aufgrund der geringen Größe von P2 im Vergleich zu den Prozessen P1 und P3 wirken sich die Diffusionslimitierungen im Netz und Cermet bei dem hier betrachteten Versuchsaufbau nur minimal auf die Verluste an der Cermetanode aus. Für konvektiv angeströmte Zellen bei hoher Temperatur kann P2 aber durchaus an Bedeutung gewinnen.

Allgemein Neben diesen spezifischen Optimierungsmöglichkeiten bewirkt eine Erhöhung des Wasserpartialdrucks eine Reduktion des Widerstands bei allen drei Prozessen. Eine Anmerkung noch zum verwendeten Zellkonzept. Bei der hier betrachteten elektrolytgestützten Zelle trägt die Elektrolytschicht zu 25 bis 50 % des Gesamtwiderstands bei. Reduzierung der Schichtdicke oder Erhöhung der Temperatur

führen zu deutlich geringeren Zellverlusten.

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Modell einer symmetrischen Zelle mit einer Ni/YSZ-Cermetanode an jeder Seite des Elektrolyts entwickelt und erfolgreich an den Messungen von Sonn et al. [4] validiert. In Übereinstimmung mit den Impedanzmessungen an Ni/YSZ-Cermetanoden mit anschließender Anpassung von Äquivalenzschaltkreisen durch andere Gruppen wurden drei Verlustprozesse unter Verwendung reduzierter Modelle im Impedanzspektrum des Gesamtmodells gefunden. Aufgrund der detaillierten Beschreibung der Zellprozesse basierend auf chemisch-physikalischen Gesetzen war es zum ersten mal möglich, alle drei Prozesse mit nur einem Modell zu untersuchen und die Ursachen zu identifizieren.

Spektrum

- P1: Bei niedrigen Frequenzen (~ 6 Hz) zeigt sich die Gaskonzentrationsimpedanz im Kanal. In dem gewählten Aufbau, handelt es sich um einen rein diffusiven Transport über eine Länge von 1 cm. Der Widerstand sinkt bei Abnahme der Kanallänge und Zunahme des Kanalquerschnitts.
- P2: Bei mittleren Frequenzen (~ 1 kHz) zeigt sich die Gaskonzentrationsimpedanz im Kontaktnetz und Cermetanode als Überlagerung zweier kleinerer Prozesse im Spektrum. Der Widerstand ist beeinflusst durch die Mikrostrukturparameter (Schichtdicke, Tortuosität, Porosität, Porendurchmesser).
- P3: Bei hohen Frequenzen (500 Hz - 20 kHz) verursacht die in der Cermetanode verteilt stattfindende Elektrochemie in Verbindung mit Ladung und Entladung der elektrischen Doppelschicht ein drittes Impedanzsignal. Der Widerstand wird verursacht durch die Ratenlimitierung der Elektrochemie und den Widerstand der Elektrolytphase im Cermet. Der Widerstand sinkt durch Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit, Erhöhung der Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion und Verlängerung der Dreiphasengrenze. Die elektrische Doppelschicht zwischen dem Ni- und YSZ-Cluster ist eine Folge der elektrochemischen Reaktion an der Dreiphasengrenze. Die Ladungstransfer- und Oberflächenreaktionen führen zu keinem weiteren kapazitiven Element, so dass es keine weiteren Impedanzsignale gibt.

Die Auswirkung der drei angenommenen Ladungstransferreaktionen zeigte sich bei hohen Frequenzen im Impedanzspektrum. Die besten qualitativen Aussagen im Vergleich mit den Messungen wurde mit dem H-Spillover auf ein auf YSZ adsorbiertes Hydroxylion erreicht. Weitere Modellstudien und der Vergleich mit Messungen an polarisierten Zellen sind notwendig, um dies zu bestätigen. Auch wenn die Identifizierung der Ladungstransferreaktion nicht möglich war, so zeigen

CTR

die Rechnungen mit den drei angenommenen Reaktionen, dass die Ergebnisse zu den Ursachen der drei Prozesse hiervon unberührt sind.

Detaillierte Modelle

Die starke Kopplung der chemisch-physikalischen Prozesse, die im Modell verteilt über zwei Dimensionen ablaufen, bewirkt eine Veränderung des Impedanzspektrums über den gesamten Frequenzbereich bei Variation der geometrischen, chemischen und strukturellen Parameter. Zur adäquaten Beschreibung der Zelle erfordert es daher detaillierte Modelle, die ein Zusammenwirken der Prozesse auf unterschiedlichen Skalen berücksichtigt.

Modellvorhersagen

Das hier entwickelte 2D-Modell der symmetrischen Zelle erlaubt die Visualisierung der zeitlichen und räumlichen Änderungen von Konzentrationen und Strömen innerhalb einer Anregungsperiode sowie der einzelnen Polarisationsverluste bei stationärer Anregung. Die Sensitivitätsanalyse der einzelnen Prozesse auf die Modellparameter hat die Abhängigkeit jedes Prozesses auf jeweils eine Gruppe von Parametern gezeigt. Die hierdurch gewonnenen Informationen können zur Optimierung der Zelle beitragen.

Kapitel 7

Segmentierte Zelle

7.1 Einleitung

Ein wichtiges Ziel in der Entwicklung von Brennstoffzellen ist die Erhöhung der Effizienz in der Umwandlung von chemischer Energie des Brenngases in elektrische Energie. Bei einer Brennstoffzelle mit einer typischen Dimension von einigen 10 cm führt eine hohe Brenngasausnutzung zu starken Inhomogenitäten in den Gaskonzentrationen, Stromdichte und Temperatur entlang der Gasflussrichtung. Dies führt zur Reduktion des Wirkungsgrads der Zelle. Weiterhin verursachen diese Gradienten eine lokal unterschiedliche Degradationsrate der Zelle, wodurch sich auf längere Betriebszeit bezogen eine weitere Reduktion des Wirkungsgrads der SOFC ergibt.

Problem
effizienter
Zellen

Ein Konzept zur Analyse der räumlichen Variationen von Stromdichte, Temperatur und Gasverteilung wird seit Jahren in der Forschung an Niedertemperatur-Brennstoffzellen erfolgreich eingesetzt [120, 121]. Vor wenigen Jahren wurde am DLR Stuttgart ein Versuchsstand in Betrieb genommen, der diese Messungen auch für SOFCs ermöglicht [22, 45]. Mit diesem Aufbau ist es möglich, die lokalen Effekte des elektrochemischen Stoffumsatzes und der Transportprozesse zu analysieren, um kritische Betriebsparameter zu identifizieren [22].

Ansatz
Messung

Neben der Messung von Konzentrationen, Temperatur und elektrischer Stromdichte gibt es als zweite Möglichkeit, über ein Modell, basierend auf detaillierten elektrochemischen Reaktionen und Transportprozessen, die kritischen Betriebsbedingungen zu identifizieren und durch kostengünstige Optimierung des Aufbaus im Modell eine hohe Brenngasausnutzung bei geringer Degradationsrate zu erreichen. Aus diesem Grund wurde in eine kombinierte Studie aus Experimenten an segmentierten anodengetragenen Zellen (DLR Stuttgart) in Verbindung mit der Entwicklung eines detaillierten 2D-Modells durchgeführt. Als Grundlage für die Modellentwicklung diente das an der symmetrischen Zelle validierte 2D-Modell einer Cermetanode (Kapitel 6), das mit einem Kathodenmodell zu einer Beschreibung der kompletten SOFC erweitert wurde. Das erweiterte Modell bildet

Modell-
ansatz

sehr detailliert den verwendeten experimentellen Aufbau ab, so dass quantitative Aussagen möglich sind. Dieses vom Umweltministerium Baden-Württemberg geförderte Projekt wird am DLR Stuttgart von Dr. G. Schiller und C. Willich betreut.

7.2 Vom Experiment zum Modell

7.2.1 Messung von Polarisationskurven am DLR Stuttgart

Versuchsaufbau

Eine Schemazeichnung des am DLR Stuttgart entwickelten Messtands für segmentierte Zellen ist in der Abbildung 2.8 zu sehen. In den Experimenten kamen Zellen mit einer Fläche von 100 cm^2 zum Einsatz, deren Elektroden aus 16 quadratischen Segmenten (Fläche jeweils $4,84 \text{ cm}^2$) bestanden (Abbildung 7.1). Entsprechend der Segmentierung der Zelle weist auch das Gehäuse 16 galvanisch isolierte Segmente für Anode und Kathode auf (Abbildung 2.8). Die Gaszufuhr erfolgte an beiden Elektroden durch Kanäle mit einer Querschnittsfläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Durch den Messaufbau ist es möglich, orts aufgelöste Polarisationskurven, Impedanzspektren und Temperaturprofile zu messen. Auf der Anodenseite können über eingelassene Kapillaren Gasproben entnommen werden, um sie mit gaschromatographischen Methoden auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Mit dem Versuchsaufbau ist der Betrieb der Zelle mit gleichgerichteter und entgegengesetzter Gaszufuhr für Anode und Kathode möglich.

Segmentierte Zelle

Die Experimente wurden mit anodentragenden Zellen durchgeführt, die zur Aufrechterhaltung der Struktur eine unsegmentierte $540 \mu\text{m}$ dicke Ni/8YSZ Cermetanode hatten. Die $35 \mu\text{m}$ dicke poröse LSCF-Kathode war in 16 Segmente geteilt

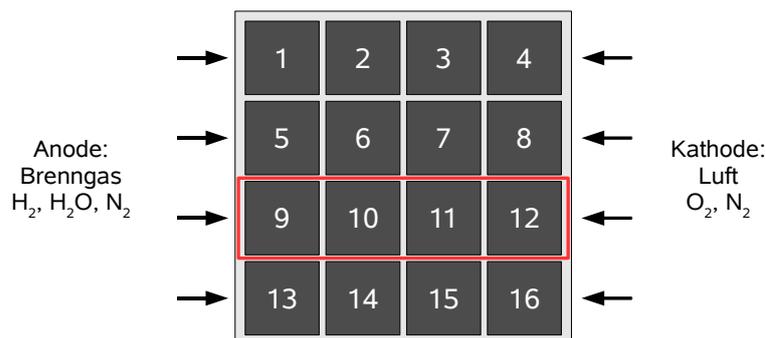


Abbildung 7.1: Schemazeichnung einer segmentierten SOFC, wie sie am DLR Stuttgart verwendet wird. Die Pfeile zeigen die Gasflussrichtung über die Elektroden im Gegenstrombetrieb. Rot markiert sind die Segmente 9 - 12, auf die in dieser Arbeit Bezug genommen wird.

(Abbildung 7.1). Zwischen den beiden Elektroden befand sich ein zweigeteilter Elektrolyt mit jeweils $7\ \mu\text{m}$ Schichtdicken von 8YSZ und YDC (Yttriumoxid-dotiertes Ceroxid, $\text{Y}_{2x}\text{Ce}_{1-2x}\text{O}_{2-x}$ mit $x =$ Dotierungskonzentration in mol%). Die Kontaktierung der Zellen erfolgte über Nickel- bzw. Platinnetze, die nicht mit dem Gehäuse in Verbindung standen. Neben den Netzen wurde zur Verbesserung der Kontaktierung eine etwa $40\ \mu\text{m}$ dicke Schicht aus Kontaktpaste auf die Kathode aufgetragen.

Zur Modellentwicklung und Parameteranpassung wurde eine Reihe von 15 Messungen bei Temperaturen zwischen 700 bis $850\ \text{°C}$ bei Gegenstromgaszufuhr (Abbildung 7.1) durchgeführt. Die Anode bzw. Kathode wurde dabei mit verschiedenen Mischungen aus H_2 , H_2O , N_2 bzw. O_2 , N_2 bei Volumenströmen von 380 bis $760\ \text{ml/s}$ bzw. 280 bis $1200\ \text{ml/s}$ versorgt. Die hohe Gaszufuhr rate sollte sicherstellen, dass die Gasausnutzungen an beiden Elektroden entlang der Gaskanäle gering ist. Eine Liste der Versuchsbedingungen befindet sich im Anhang in der Tabelle C.1. Zur Modellvalidierung bei hoher Brenngasausnutzung wurde für eine Messbedingung die Gaszufuhr reduziert. Die Bedingung des Experiments ist unter HF1 in der Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Bedingung HF2 der Tabelle 7.1 entspricht einer realistisch betriebenen Zelle mit hohem Wasserstoffgehalt im Brenngas und Luft an der Kathode. Dieser im Experiment bisher nicht erfasste Zellbetrieb wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert.

Messbedin-
gungen

7.2.2 Modell der segmentierten Zelle

Das isotherme 2D-Modell der segmentierten Zelle (Abbildung 7.2a) stellt eine Erweiterung des Modells der symmetrischen Zelle (Kapitel 6) auf eine komplette, konvektiv angeströmte SOFC dar. Es berücksichtigt die Prozesse innerhalb von drei Längenskalen und umfasst dabei:

2D-Modell

- nm-Skala: detaillierte, thermodynamisch konsistente chemische und elektrochemische Reaktionen im Bereich der Dreiphasengrenze innerhalb der Cermetanode sowie globale Elektrochemie an der Kontaktfläche von Elektrolyt und Kathode nach Zhu et al. [122],

Tabelle 7.1: Bedingungen für Experiment und Modell bei hoher Brenngasausnutzung (T - Temperatur, p_i - relativer Partialdruck, S_{inlet} - Volumenstrom am Gaseinlass bei Standardbedingungen, HF - High Fuel utilization).

Bedingung	$T\ [\text{°C}]$	Anode		Kathode	
		$X_{\text{H}_2} : X_{\text{H}_2\text{O}} : X_{\text{N}_2}$	$S_{\text{inlet}}\ [\text{ml/s}]$	$X_{\text{O}_2} : X_{\text{N}_2}$	$S_{\text{inlet}}\ [\text{ml/s}]$
HF1	818	50 : 50 : 0	120	50 : 50	350
HF2	800	97 : 3 : 0	60	21 : 79	175

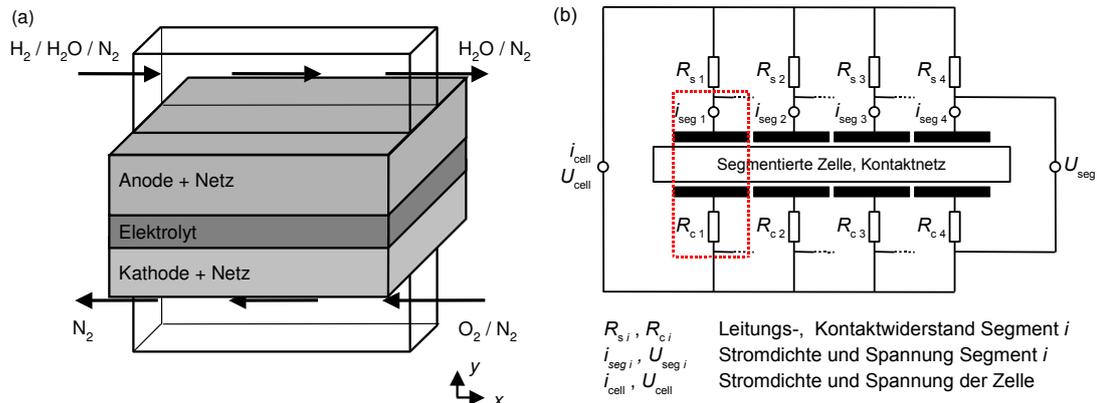


Abbildung 7.2: Modell der segmentierten SOFC: (a) 2D-Modell für einen Gaskanal. (b) Berücksichtigung der Segmentierung und des Messaufbaus durch einen Schaltkreis. Der rote Rahmen zeigt die Reduktion auf ein 1D-Modell für ein Segment an.

- μm -Skala: Cermet-Mikrostrukturmodell für die Anode, 2D-ionischer Ladungstransport im Elektrolyt und in der Cermetanode, in der gesamten Cermetanode stattfindende CTR, berechnet aus den elektrischen Potentialen der Ni- und YSZ-Phase, 1D diffusiver Massentransport innerhalb der porösen Elektroden und Kontaktnetze (Kathode mit Darcy-Strömung),
- mm-Skala: 1D konvektiver und diffusiver Massentransport innerhalb der Kanäle der Gaszuführung.

Segment-
verschal-
tung

Um dem experimentellen Aufbau der segmentierten Zelle Rechnung zu tragen, wird eine SOFC mit vier gegeneinander elektrisch isolierten Segmenten simuliert. Die Verschaltung im Experiment wird durch ein Netzwerk aus Leitungen und Widerständen berücksichtigt (Abbildung 7.2b). Für einen Teil der Rechnungen wurde nur ein Segment in 1D modelliert. Der rote Rahmen in der Abbildung 7.2b zeigt hier das reduzierte Modell des Schaltkreises an.

Darcy-
Fluss

Der Darcy-Fluss ist aufgrund der Erhaltung der Molekülzahl an der Anode beim Umsatz von Wasserstoff zu Wasser nicht von Bedeutung. An der Kathode führt jedoch der Einbau der Sauerstoffmoleküle in Form von Sauerstoffionen in den Elektrolytfestkörper (Gleichung (3.18)) zu einer lokalen Drucksenkung, was mit einem druckgetriebenen Molekülstrom verbunden ist. Zur korrekten Beschreibung des Gastransports an der Kathode ist daher die Berücksichtigung des Darcy-Flusses (Gleichung (3.64)) notwendig.

Parameter

Der Oberflächenreaktionsmechanismus auf Nickel und YSZ sowie die Elektrolytleitfähigkeit wurden vom Modell der symmetrischen Zelle übernommen. Vier unbekannte Parameter, die Einfluss auf die wesentlichen chemisch-physikalischen Prozesse in der SOFC haben, wurden mit einem reduzierten 1D-Modell (idealer

Gastransport im Kanal) für die Messungen am ersten Segment in Flussrichtung des Brenngases (Abbildung 7.1) angepasst. Die Festlegung der weiteren Parameter wird im Folgenden beschrieben.

7.2.3 Modellparameter

Geometrische Parameter

Die im Modell verwendeten geometrischen Parameter sind in der Tabelle 7.2 angegeben. Sie leiten sich aus dem Versuchsaufbau (Gaskanal, Segmentierung, Elektrolyt) und den Forschungsarbeiten mit identischen Zellen [22] (Elektroden) ab. Eine dritte Gruppe von Parametern wurde geschätzt (Porosität der Kathode, Tortuosität der Netze) oder angepasst (Tortuositäten der Elektroden).

Für die Ni/YSZ-Cermetanode fand Metzger durch Quecksilberporosimetrie eine Porosität von 32 % und einen Nickelanteil von 22 % (nach Entfernen von Nickel durch Ätzverfahren) [22]. Aus einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme kann man auf eine zur symmetrischen Zelle vergleichbare Partikelgröße von ca. $0,8 \mu\text{m}$ schließen. Diese drei Parameter gingen zusammen mit dem Exponenten der Leitfähigkeit γ_σ von 1,5 ins Cermet-Mikrostrukturmodell ein, um die Strukturparameter der Anode zu berechnen. Die Tortuosität der Anode wurde mit einem Wert von 4 als freier Parameter angepasst.

Für die Kathode wurde aus einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme [22] eine Partikelgröße von ca. $0,5 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Im Modell wird die Kathode zusammen mit der Kontaktpaste als homogenes poröses Medium mit einer einheitlichen Poren- und Partikelgröße von $0,5 \mu\text{m}$ sowie einer geschätzten Porosität von 40 % abgebildet. Berechnet man mit der Kozeny-Carman-Beziehung (Gleichung (3.65)) jeweils die Permeabilität für die Kathode und Kontaktpaste (Strukturgröße etwa $1 \mu\text{m}$) unter der Annahme von gleicher Porosität und Tortuosität, so ist sie für die Kontaktpaste um einen Faktor 4 größer als bei der Kathode. Um dem daraus folgenden 4fachen Transportwiderstand der Darcy-Strömung in der Kathode gegenüber der Kontaktpaste Rechnung zu tragen, wurde bei der Homogenisierung von Kathode und Kontaktpaste die Kontaktpastehöhe von $40 \mu\text{m}$ auf effektive $10 \mu\text{m}$ reduziert. Die Tortuosität der Kathode ist der zweite freie Parameter.

Oberhalb der Elektroden gewähren die Netze zwischen dem Kanalstrukturelement und der Zelle eine gute Kontaktierung und die horizontale Verteilung der Gase unter die Kanalstege. Unter Berücksichtigung der geschätzten Wegverlängerung des Diffusionswegs innerhalb der Netze (Abschnitt 3.3.5) wurde aus den originalen Netzhöhen von 280 und $130 \mu\text{m}$ für Anode und Kathode bei einer halben Stegbreite von 1mm eine für die Diffusion effektive Netzhöhe von 450 und $490 \mu\text{m}$ berechnet. Aufgrund der wesentlich höheren Porositäten und den klein anzunehmenden Tortuositäten der Netze gegenüber den Elektroden wurde außerdem angenommen, dass die gesamte horizontale Diffusion senkrecht zur Kanalrichtung (z -Richtung) nur in den Netzen stattfindet. Poren- und Partikel-

Quellen

Anode

Kathode

Netze

Tabelle 7.2: Geometrische Modellparameter der segmentierten Zelle.

Geometrische Modellparameter	Wert
Gaskanal	
Länge	8,8 cm
Querschnittsfläche	4 mm ²
Elektrochemisch aktive Kanalbreite	4 mm
Segmentierte Zelle	
Segmente entlang des Kanals	4
Länge der Segmente	2,2 cm
Segmentfläche	4,84 cm ²
Kontaktnetz Anode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	450 μm , 0,74, 1,4
Porendurchmesser	100 μm
Cermetanode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	540 μm , 0,32, 4
Porendurchmesser	0,68 μm
Aktive Länge der Dreiphasengrenze	$4,55 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$
Katalytisch aktive Breite w_{YSZ} und w_{Ni}	0,43 μm , 0,31 μm
Strukturfaktor der Elektrolytleitfähigkeit	0,298
Elektrolyt	
Dicke	14 μm
Kontaktnetz Kathode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	490 μm , 0,82, 1,4
Poren-, Partikeldurchmesser	125 μm , 40 μm
Poröse Kathode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	45 μm , 0,40, 1,6
Poren-, Partikeldurchmesser	0,5 μm , 0,5 μm

durchmesser der Tabelle 7.2 entsprechen der Maschenweite und Drahtdicke der Netze. Die Tortuosität τ_{mesh} wurde mit einem Wert von $\sqrt{2}$ angenommen, was den Erfahrungen für druckgetriebenen Fluss durch dichte Partikelpackungen [77] entspricht. Die tatsächliche Tortuosität ist etwas kleiner zu erwarten.

Mechanismen des Ladungstransfers

Anode

Basierend auf den Erkenntnissen des Kapitels 6 wurde für die Simulation der segmentierten Zelle der komplette Reaktionsmechanismus von der symmetrischen Zelle (Tabelle 6.3) mit dem H-Spillover auf OH_{YSZ}^- als Ladungstransferreaktion übernommen. Aufgrund einiger Unsicherheiten der Cermetstrukturparameter wurde der exponentielle Vorfaktor $k_{f,m}$ als dritter freier Parameter angepasst.

Die Kathodenelektrochemie wird durch die globale Reaktion der Gleichung (3.18) beschrieben. Für die Kinetik dieser Reaktion haben Zhu et al. [122] den globalen Ausdruck aus einem elementarkinetischen Modell abgeleitet,

$$i_{\text{F}}^{\text{A}} = i_{\text{F},0}^{\text{A}} \frac{(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^0)^{0,25}}{1 + (p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^0)^{0,5}} \left[\exp\left(\frac{0,5 F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{0,5 F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) \right] \quad (7.1)$$

Der Faraday-Strom i_{F}^{A} wird als eine Funktion der Aktivierungsüberspannung η_{act} und dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} berechnet. $p_{\text{O}_2}^0$ ist eine nichtlineare Funktion die in [122] gegeben ist. Die Austauschstromdichte $i_{\text{F},0}^{\text{A}}$ geben Zhu et al. mit $2,8 \text{ A/cm}^2$ an. Sie ist im Modell der vierte freie Parameter. Im Gegensatz zur verteilt stattfindenden Elektrochemie in der Anode ist an der Kathode die Kontaktfläche von Elektrode und Elektrolyt der Ort der elektrochemischen Reaktion. Die Elektrochemie von Anode und Kathode zeigen eine ähnliche Charakteristik in Abhängigkeit von der Faraday-Stromdichte. Hier soll versucht werden, beide Anteile in den Polarisationskurven zu separieren. Bei den Analysen der Impedanzspektren in Kapitel 6 zeigten sich die einzelnen Verlustprozesse in ihrem unterschiedlichen dynamischen Verhalten als Halbkreise in der Nyquist-Darstellung. Polarisationskurven bieten dagegen nicht die Möglichkeit, einzelne Verlustprozesse zu unterscheiden. Aus diesem Grund wurde mit zwei 1D-Modellen (idealer Gastransport im Kanal) versucht, einen Unterschied der Auswirkung der Ratenlimitierung durch die Elektrochemie an der Anode oder Kathode festzustellen. Zwei Modelle mit $k_{\text{f},m}$, $10 \cdot i_{\text{F},0}^{\text{A}}$ und $10 \cdot k_{\text{f},m}$, $i_{\text{F},0}^{\text{A}}$ bei gleichen restlichen Modellparametern wurden an die Messungen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ angepasst. Damit dominieren die Aktivierungspolarisationsverluste der Anode im ersten und die der Kathode im zweiten Fall. Die Abbildung 7.3 zeigt, dass beide Modelle auf identische Polarisationskurven bei verschiedener Gaszusammensetzung an Anode und Kathode bis zum diffusiv bedingten starken Abfall der Zellspannung bei hohen Stromdichten führen. Aus den gemessenen Polarisationskurven und dem Modell ist daher keine Aussage zu treffen, ob sich in den Polarisationskurven die Charakteristik der Anoden- oder die der Kathoden-CTR zeigt. D. h. die limitierende Elektrode bezüglich der elektrochemischen Reaktion ist nicht zu identifizieren. Für eine Austauschstromdichte $i_{\text{F},0}^{\text{A}}$ von 28 A/cm^2 an der Kathode findet man durch Parameteranpassung ein $k_{\text{f},m}$ von $9,16 \cdot 10^5 \text{ mol/m s}$ an der Anode. Dies ist etwa das 4fache des bei der symmetrischen Zelle (Tabelle 6.3) gefundenen Werts für den H-Spillover auf OH_{SZ}^- . Mögliche Ursachen für diese Abweichungen können in den Vereinfachungen des Cermet-Mikrostrukturmodells oder falsche Annahmen und Analysen der Mikrostruktur sein. Würde man anstatt von einer schnellen von einer langsamen Kathode ausgehen, so müsste die Geschwindigkeit des Ladungstransfers an der Anode ($k_{\text{f},m}$) einen höheren Wert als dem 4fachen der symmetrischen Zelle haben. Dies ist unwahrscheinlich, weswegen in dem hier vorgestellten Modell von einer schnellen Kathode und einer langsamen Anode ausgegangen wird. In der Tabelle 7.3 sind die Parameter der elektrochemischen Reaktionen für die segmentierte Zelle zusammengestellt.

Kathode

Raten-
limitierung

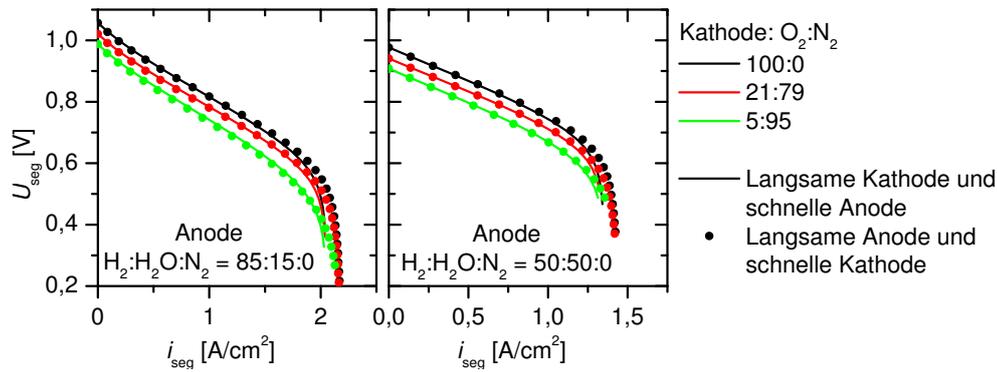


Abbildung 7.3: Mit zwei angepassten 1D-Modellen berechnete Polarisationskurven. Das erste Modell hat gegenüber dem zweiten eine 10 mal schnellere CTR an der Anode, aber um einen Faktor 10 geminderte Rate der Kathodenelektrochemie.

Tabelle 7.3: Vorfaktoren und Aktivierungsenergien des Ladungstransfers an der Anode und Kathode.

Elektrode	Vorfaktor	Aktivierungsenergie
Anode	$9,16 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{m s}}$	$235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Kathode	$28 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$	0^a

^a Die Austauschstromdichte ist nicht thermisch aktiviert.

Zusätzliche elektrische Widerstände

Kontakt-
widerstand

Im Rahmen seiner Doktorarbeit führte Metzger [22] Impedanzmessungen an identischen zu den hier untersuchten segmentierten Zellen durch. Er fand einen mit der Betriebsdauer ansteigenden Ohmschen Widerstand der Zelle von $0,06$ bis $0,07 \Omega\text{cm}^2$ bei 800°C . Die zweigeteilte Elektrolytschicht der Zelle wird im Modell durch eine $14 \mu\text{m}$ dicke YSZ-Schicht approximiert. Benutzt man die YSZ-Leitfähigkeit der symmetrischen Zelle von Sonn (Tabelle 6.5), so ergibt sich bei 800°C ein Widerstand der YSZ-Schicht von $0,035 \Omega\text{cm}^2$. Die Differenz von $0,025 \Omega\text{cm}^2$ zum Ohmschen Widerstand einer neuen Zelle wird als Widerstand der Kontaktierung angenommen.

Leitungs-
widerstand

Ein zweiter Ohmscher Verlust außerhalb der Zelle kann durch die elektrischen Leitungen auftreten. Wie später gezeigt wird, äußert sich der Leitungswiderstand in den Modellrechnungen über einen stromstärkeabhängigen Polarisationsverlust in den Polarisationskurven der vier Segmente. Aus den Messungen 3 und 4 (Tabelle C.1 im Anhang) wurde durch lineare Regression der Strom/Spannungspaare für die Segmente 9 bis 12 zu jeweils drei Zeitpunkten der Messung ein Leitungswi-

derstand zwischen $0,12$ und $0,25 \Omega\text{cm}^2$ gefunden. Die breite Streuung der Widerstandswerte lässt weitere Effekte vermuten. Modellrechnungen, die mit einem Leitungswiderstand von $0,12 \Omega\text{cm}^2$ durchgeführt wurden, führten im Vergleich zu Rechnungen ohne Leitungswiderstand zu größeren Abweichung zwischen Modell und Experiment. Aus diesem Grund wird der Leitungswiderstand für die im Folgenden dargestellten Simulationsrechnungen auf 0 gesetzt. Eine Ausnahme bildet eine Simulation der segmentierten SOFC bei hoher Brenngasausnutzung (HF1), bei der der Einfluss eines $0,12 \Omega\text{cm}^2$ großen Leitungswiderstands untersucht wird.

7.3 Modellvalidierung

7.3.1 Niedrige Brenngasausnutzung

Die Segmentreihe 9 bis 12 (Abbildung 7.1) zeigte sich während der Messungen als stabilste und lieferte die am besten reproduzierbaren Messdaten. Dabei wurde das Segment 9 direkt mit dem einströmenden Brenngas und das Segment 12 mit Sauerstoff versorgt. Die Mehrheit der Messungen wurde mit reinem Sauerstoff als Kathodengas durchgeführt, was dazu führt, dass die Gaskonzentration im Kanal über dem Segment 9 bekannt ist, da sie mit derjenigen am Gaseinlass von Anode und Kathode übereinstimmt. Die Anpassung der vier freien Modellparameter (Tortuosität der Anode und Kathode, exponentieller Vorfaktor der Anodenladungstransferreaktion, Austauschstromdichte der Kathode) fand daher an diesem Segment mit einem reduzierten 1D-Modell (idealer Transport im Gaskanal) statt. Ausnahmen bilden die Messreihen 6 und 7, bei denen die Polarisationskurve des Segments 9 starke Abweichungen zu den Segmenten 10 bis 12 aufweist, die als Fehler im Experiment interpretiert wurden. Für die Messungen 6 und 7 wurde daher das Segment 10 in die Modellvalidierung einbezogen. Die Anpassung der vier freien Parameter erfolgte an den Messungen 1 bis 9 (Tabelle C.1) bei 800°C . Während der Messungen fand lokal eine Erwärmung der Zelle abhängig von Segment und Polarisation der Zelle statt. Dies wurde bei der Modellvalidierung für jeden einzelnen Messpunkt berücksichtigt.

Die Abbildung 7.4 zeigt die an einem Segment gemessenen und mit dem 1D-Modell berechneten Polarisationskurven für die verschiedenen Zusammensetzungen des Anoden- und Kathodengases bei 800°C . In der Abbildung 7.4a fand eine Variation des Wasserstoff/Wasser-Mischungsverhältnisses bei Abwesenheit von Stickstoff statt. Der Kathode wurde reiner Sauerstoff zugeführt. Das Experiment stimmt mit den Vorhersagen des Modells für alle vier Bedingungen bis zu Stromdichten von ca. 1 A/cm^2 überein. Bei höheren Strömen sagt das Modell kleinere Segmentspannungen voraus. Bei der Variation des Stickstoffanteils in einer ternären Anodengasmischung mit konstantem Wasserstoff/Wasser-Verhältnis von 50:50 und reinem Sauerstoff an der Kathode (Abbildung 7.4b) sowie bei Variation der Kathodengaszusammensetzung für eine binäre Anodengasmischung

Auswahl
Referenz-
segment

Variation
Gaszusam-
menset-
zung

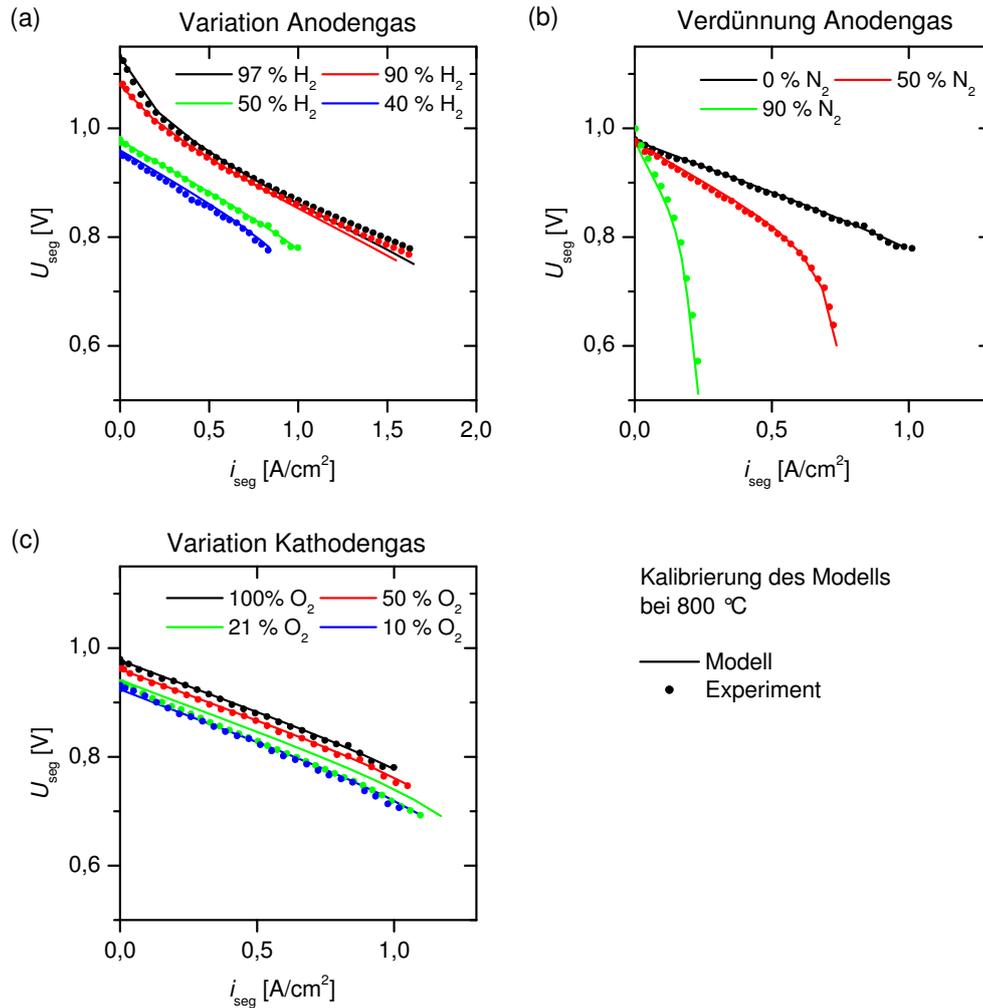


Abbildung 7.4: Polarisationskurven eines Segments, berechnet mit einem 1D-Modell und gemessen bei Validierungsbedingungen (kleine Brenngasausnutzung) bei 800 °C. (a) Variation der Anodengaszusammensetzung mit $X_{N_2} = 0$ und Kathode 100 % O₂. (b) Variation der Anodengaszusammensetzung mit $X_{H_2}:X_{H_2O} = 50:50$ und Kathode 100 % O₂. (c) Variation der Kathodengaszusammensetzung mit Anode $X_{H_2}:X_{H_2O}:X_{N_2} = 50:50:0$.

von Wasserstoff und Wasser im Verhältnis 50:50 (Abbildung 7.4c) wird die Polarisation des Segments korrekt durch das Modell wiedergegeben. Die Abweichung in der Leerlaufspannung bei 90 % Stickstoffanteil (Abbildung 7.4b) lässt sich auf Probleme während der Messung zurückführen, weil die gemessenen Leerlaufspannungen des Segments 9 unterhalb und die der Segmente 10 - 12 oberhalb der mit dem Modell thermodynamisch berechneten Leerlaufspannung liegt. Im Fall der Gasmischung von 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff wird der Polarisationswiderstand durch das Modell unterschätzt (Abbildung 7.4c). Die gute

Übereinstimmung der anderen drei Bedingungen lässt auf einen zu großen Polarisationswiderstand während dieser Messung schließen. Eine mögliche Ursache für die Abweichung ist die während der Messdurchführung festgestellte Degradation der Zelle.

Im zweiten Teil der Validierungsmessungen bei geringer Brenngasausnutzung wurde die Temperatur von 850 bis 700 °C in Schritten von 50 °C gesenkt und die Polarisationskurve bei reinem Sauerstoff und zum bei Luft an der Kathode gemessen. Als Anodengas kam hier eine binäre Mischung aus Wasserstoff und Wasser im Verhältnis von 50:50 zum Einsatz. Die Abbildung 7.5 zeigt die Messungen im Vergleich zu 1D-Simulationsergebnissen. Simulation und Messung stimmen demnach qualitativ überein, wobei die Temperaturabhängigkeit der Kurven im Experiment stärker als im Modell ist. Probleme im Experiment führen auch hier zu einer Abweichung der Leerlaufspannung innerhalb der Segmente 9 - 12, so dass die durch das Modell vorhergesagte von den gemessenen abweicht.

Variation
Tempera-
tur

7.3.2 Hohe Brenngasausnutzung

Mit dem bei 800 °C in 1D validierten Modell wurden die vier Segmente 9 - 12 in Richtung der Gaskanäle in 2D simuliert. Als Vergleich dient die Messung HF1 (HF: High Fuel utilization) der Tabelle 7.1. Aufgrund der Wärmeproduktion innerhalb der Zelle bei zunehmendem Stoffumsatz stieg die Zelltemperatur von anfangs 800 °C bis auf einen mittlere Wert von 818 °C an. Die Simulationsrechnung

Simulation

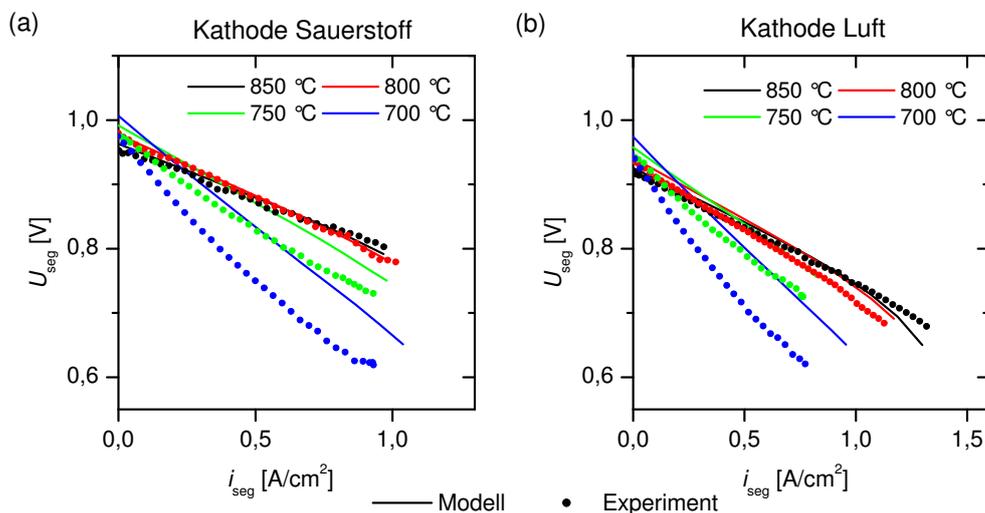


Abbildung 7.5: Polarisationskurven eines Segments berechnet mit einem 1D-Modell und gemessen bei Validierungsbedingungen (kleine Brenngasausnutzung) für verschiedene Temperaturen bei einer Anodengaszusammensetzung von $X_{\text{H}_2}:X_{\text{H}_2\text{O}}:X_{\text{N}_2} = 50:50:0$. (a) Kathode $X_{\text{O}_2}:X_{\text{N}_2} = 100:0$. (b) Kathode $X_{\text{O}_2}:X_{\text{N}_2} = 21:79$.

wurde bei einer konstanten Temperatur von 818 °C durchgeführt. Eine zweite Rechnung für die Bedingung HF2 der Tabelle 7.1 zeigt die Polarisation einer segmentierten Zelle, die mit einer typischen Brenngasmischung von 97 % Wasserstoff und 3 % Wasser betrieben wird.

Polarisation global

Die Abbildung 7.6a zeigt die global gemessenen und berechneten Polarisations- (U_{cell}) und Leistungskurven (P_{cell}) in Abhängigkeit von der mittleren Stromdichte i_{cell} der Segmente 9 - 12 für die Bedingung HF1. Beide Kurven stimmen für Experiment und Modell bis zu Stromdichten von etwa 0,8 A/cm² überein. Für höhere Stromdichten zeigt sich eine limitierende Stromdichte, die im Experiment bei 0,2 A/cm² höheren Strömen zu beobachten ist, als im Modell. Rechnung und Experiment zeigen ein Maximum P_{max} der Zelleistung bei 0,62 bzw. 0,70 W/cm². Dies entspricht einer Brenngasausnutzung von 55 bzw. 62 %.

Polarisation lokal

Trägt man für die Bedingung HF1 die Segmentspannung U_{seg} über den Segmentstrom i_{seg} auf, so zeigt sich (Abbildung 7.6b) wie bei der globalen Kurve (Abbildung 7.6a) für kleine Ströme eine gute quantitative Übereinstimmung und beim maximalen Strom eine systematische Verschiebung der Modellvorhersage um ca. 0,2 A/cm² zu kleineren Stromdichten im Vergleich zu den Messwerten. Der Trend der Abnahme der Stromstärke mit zunehmender Entfernung vom Brenngaseinlass wird qualitativ korrekt wiedergegeben.

Leitungs-
widerstand

Die Messung von Stromdichte und Spannung der vier Segmente 9 - 12 erfolgt nahezu zeitgleich bei einer Polarisation der Zelle. In der Abbildung 7.6b stellen die Punkte am Ende der Messkurven (hohe Stromdichte) die Stromdichte und Spannung der Segmente zu einem Zeitpunkt dar. Hierbei fällt ein Anstieg der

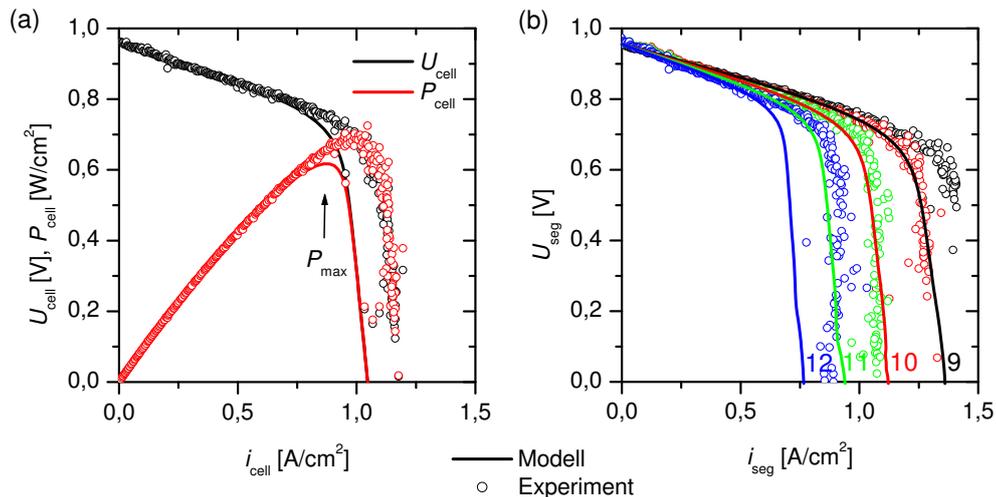


Abbildung 7.6: Gemessene (Symbole) und mit 2D-Modell berechnete (Linien) Polarisationskurven für die Bedingung HF1: (a) Zellspannung U_{cell} und Leistungsdichte P_{cell} über mittlerer Stromdichte i_{cell} der Segmente 9 - 12. (b) Segmentspannung U_{seg} über Segmentstromdichte i_{seg} .

Stromdichte und Spannung vom Segment 12 zum Segment 9 auf, der gut durch eine Gerade wiedergegeben werden kann. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs, wurde zu drei Zeitpunkten der Messung die Strom-Spannungspaare durch Geraden miteinander verbunden. Wie die Abbildung 7.7a zeigt, liegen die Anstiege der Geraden in einem Bereich von $0,64$ bis $1,49 \Omega\text{cm}^2$. Aus der Abbildung 7.7b folgt, dass die Messwerte gut durch die Geraden wiedergegeben werden, so dass das Anwachsen des Geradenanstiegs bei Zunahme der Stromdichte nicht auf einen Fehler der zur Auswertung benutzten Technik zurückzuführen ist. Ein linearer Anstieg der Strom-Spannungspaare der Segmente lässt sich auch mit dem

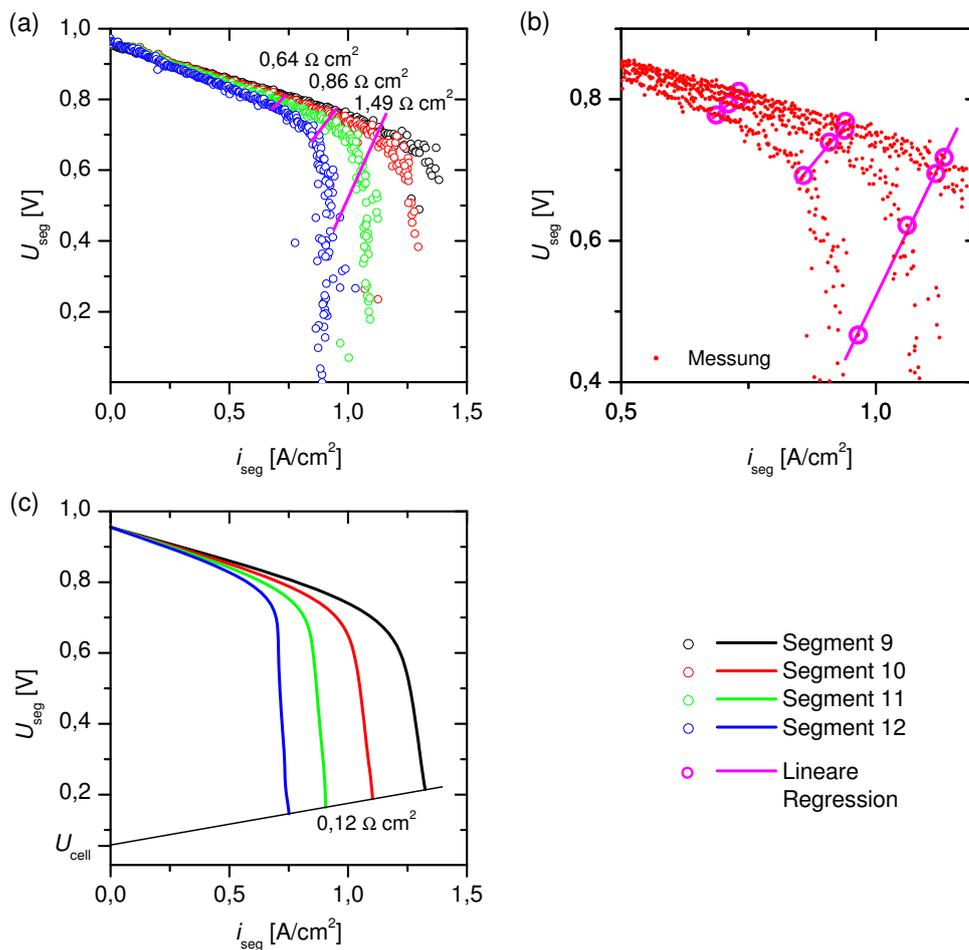


Abbildung 7.7: (a) Gemessene Segmentpolarisationskurven bei der Bedingung HF1 mit Linien durch die Strom-Spannungspaare der vier Segmente zu drei Zeitpunkten der Messung. (b) Ausschnitt aus (a) mit Messwerten (Punkte), Messwerte zu den drei Zeitpunkten (Kreise) und Geraden. (c) Mit 2D-Modell berechnete Segmentpolarisationskurven bei einem Leitungswiderstand von $0,12 \Omega\text{cm}^2$ je Segment.

2D-Modell reproduzieren, wenn ein Widerstand für die Leitungen angenommen wird (Abbildung 7.2b). Die Abbildung 7.7c zeigt das Ergebnis einer Rechnung mit einem Leitungswiderstand von $0,12 \Omega\text{cm}^2$ für jedes Segment. Dieser Widerstand zeigt sich als Anstieg der Gerade durch die vier Strom-Spannungspaare für eine Polarisation der Zelle. Dieser im Experiment und Modell gefundene linearer Zusammenhang legt die Vermutung nahe, dass auch im Experiment ein zusätzlicher serieller Widerstand für dieses festgestellte Verhalten verantwortlich ist. Die starke Stromabhängigkeit des Anstiegs von $0,64$ bis $1,49 \Omega\text{cm}^2$ lässt vermuten, dass dieser gefundene Effekt nicht alleine durch einen Leitungswiderstand zu erklären ist.

HF1 und HF2 Die Abbildung 7.8 zeigt die berechneten Polarisationskurven für die beiden Bedingungen HF1 und HF2 (Tabelle 7.1). Die höhere Konzentration von Wasserstoff im Brenngas bei der Bedingung HF2 führt zu einer höheren Zell- und Segmentspannung, sowie zu einer Verschiebung der Diffusionslimitierung in der Anode zu höheren Strömen im Vergleich zu HF1 (Abbildung 7.8a). Als Folge ist bei HF2 eine höhere maximale Zelleistung $P_{\max} = 0,79 \text{ W/cm}^2$ bei einer Stromdichte von $1,13 \text{ A/cm}^2$ und einer Brenngasausnutzung von 71% festzustellen. Die Polarisationskurven für hohen Wasserstoffanteil im Brenngas zeigen eine deutlich stärkere Aufspaltung der einzelnen Segmente in Flussrichtung des Brenngases (Abbildung 7.8b). Interessant ist der Verlauf der Polarisation der Segmente 11 und 12 bei HF2. Mit abnehmender Segmentspannung nimmt aufgrund der zunehmenden Aktivierung der Segmentstrom zu, erreicht ein Maximum und reduziert sich im weiteren aufgrund des Wasserstoffverbrauchs in den Segmenten 9 und 10.

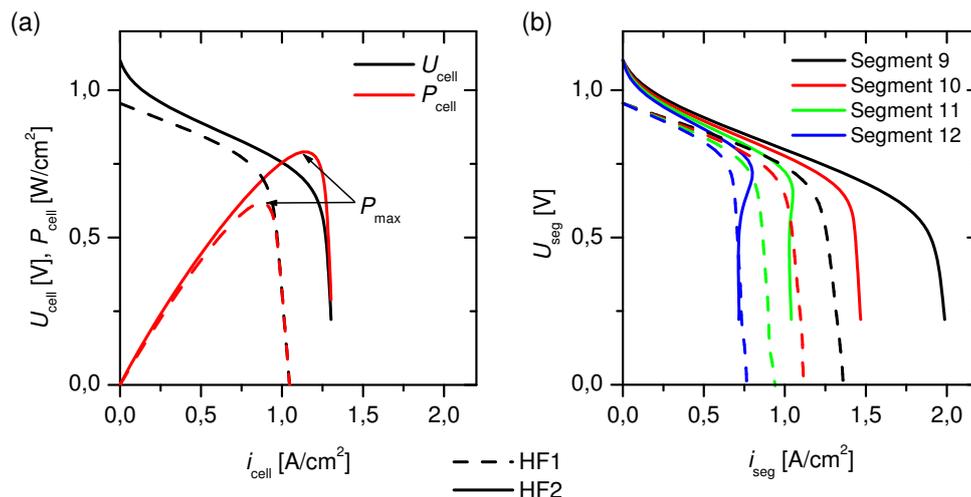


Abbildung 7.8: Berechnete Polarisationskurven bei den Bedingungen HF1 und HF2 (Tabelle 7.1) für (a) gesamte Zelle und (b) einzelne Segmente.

7.4 Modellvorhersagen

Der vorhergehende Abschnitt zur Validierung des Modells der segmentierten Zelle hat gezeigt, dass sich die Polarisationskurven für geringe und hohe Brenngasausnutzung qualitativ gut durch ein 1D- bzw. 2D-Modell wiedergeben lassen. Dieses Modell wird daher im Folgenden zur Vorhersage der lokalen Verteilung von Faraday-Strömen, Gaskonzentrationen und Gesamtdruck benutzt, um kritische Bereiche für den Betrieb der Zelle zu identifizieren. Durch die Zuweisung der Polarisationsverluste zu den einzelnen chemisch-physikalischen Prozessen wird ein Hinweis zur Optimierung von Zelle und Aufbau gegeben. In den folgenden beiden Abschnitten werden die Ergebnisse der 2D-Modellrechnungen für die Bedingungen HF1 und HF2 (Tabelle 7.1) bei maximaler Zelleistung P_{\max} (Abbildung 7.8) bzw. für den gesamten Bereich der Zellpolarisation nebeneinander dargestellt.

Modellaus-
sagen

7.4.1 Ortsaufgelöste Profile

In den Abbildungen 7.9 und 7.10 sind für die Bedingungen HF1 und HF2 bei P_{\max} die Gaszusammensetzungen an der Anode und Kathode gegen die Ortskoordinate im Kanal (x) und entlang der Zelldicke (y) aufgetragen. Für beide Bedingungen zeigen sich aufgrund der Brenngasausnutzung von 55 % bei HF1 und 71 % bei HF2 starke Gradienten für Wasser und Wasserstoff im Gaskanal und in der Cermetanode. Im elektrochemisch aktiven Bereich der Anode fällt der Wasserstoffanteil bei HF1 von 4,4 % am Segment 9 auf 1,9 % am Segment 12 und bei HF2 von 20,3 % am Segment 9 auf 4,1 % am Segment 12. Die höhere Flussrate des Kathodengases und der Umstand, dass zur Oxidation von 2 mol Wasserstoff nur 1 mol Sauerstoff benötigt wird, führt zu kleineren Konzentrationsgradienten auf der Kathodenseite.

Gaskonzen-
tration

Für die Kathode ist neben dem Molaranteil der Partialdruck von Bedeutung, weil durch den Verbrauch von Sauerstoff im elektrochemisch aktiven Bereich es zu einem Abfall im Gesamtdruck kommt. Der Darcy-Fluss ist eine Folge davon. In der Abbildung 7.11 ist jeweils unter (a) für die beiden Rechnungen HF1 und HF2 der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} in der Kathode und im Netz in den vier Segmentmitten aufgetragen. Für die hier berechneten Bedingungen sinkt p_{O_2} bei HF1 von etwa 50 kPa an der Kontaktfläche von Kanal und Kontaktnetz bis auf etwa 40 kPa an der Kontaktfläche von Elektrode und Elektrolyt. Für die Bedingung HF2 kommt es zu einer wesentlich größeren Aufspaltung bei den einzelnen Segmenten. Am Segment 9 fällt der Sauerstoffpartialdruck auf etwa 1/3 des Werts am Gaseinlass. Die alleinige Betrachtung des Molenbruchs von 10 % an der Kontaktfläche von Elektrode und Elektrolyt (Abbildung 7.10) hätte bei Nichtberücksichtigung des Druckabfalls zu einer starken Überschätzung der Sauerstoffkonzentration im elektrochemisch aktiven Bereich geführt.

Darcy-
Fluss

Im oberen Teil der Abbildungen 7.9 und 7.10 ist neben den Gaskonzentrationen die über die Dicke der Anode integrierte Faraday-Stromdichte i_{tot} entlang des

Stromver-
teilung

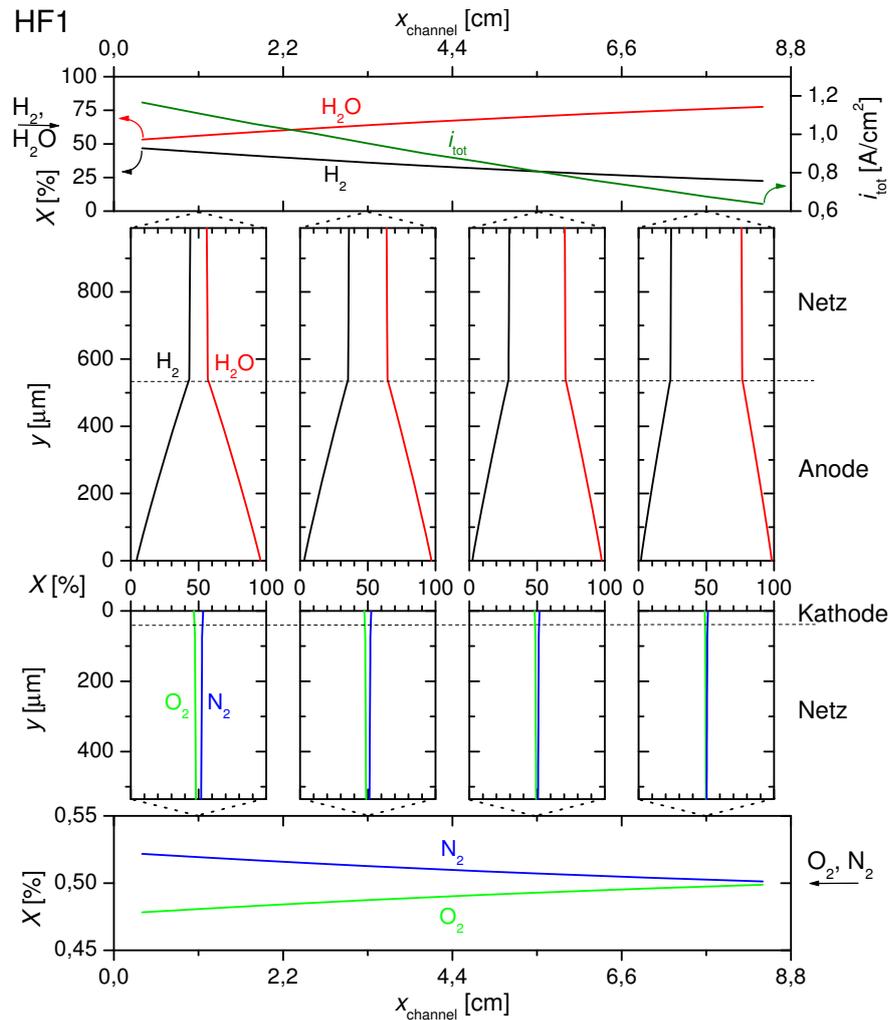


Abbildung 7.9: Für maximale Zelleistung P_{max} berechnete Gaskonzentrationen innerhalb der Kanäle und innerhalb der porösen Elektroden und Kontaktnetze in den Segmenten 9 bis 12 (links nach rechts) bei der Bedingung HF1. X_{H_2} , X_{H_2O} , i_{tot} zeigen in der oberen Bildhälfte die Konzentrationen in der Anode und die über die Cermetdicke integrierte Faraday-Stromdichte. In der unteren Bildhälfte ist die ortsabhängige Kathodengaszusammensetzung (X_{O_2} , X_{N_2}) gezeigt.

Kanals aufgetragen. Demnach sinkt die Stromdichte bei HF1 von $1,2 A/cm^2$ am Brenngaseinlass auf $0,6 A/cm^2$ am Gasauslass und bei HF2 etwas stärker von $1,5 A/cm^2$ auf $0,7 A/cm^2$. In der Abbildung 7.11 ist unter (b) für beide Bedingungen die räumliche Aufteilung der Ströme innerhalb der Anode zu sehen. Für beide Simulationsbedingungen zeigt sich eine etwa doppelt so hohe Stromdichte am Segment 9 gegenüber dem Segment 12. Die mit der elektrochemischen Reaktion verbundene Wärmeproduktion dürfte damit zu einer wesentlich stärkeren Erwärmung im elektrochemisch aktiven Bereich des Segments 9 als bei 12 führen.

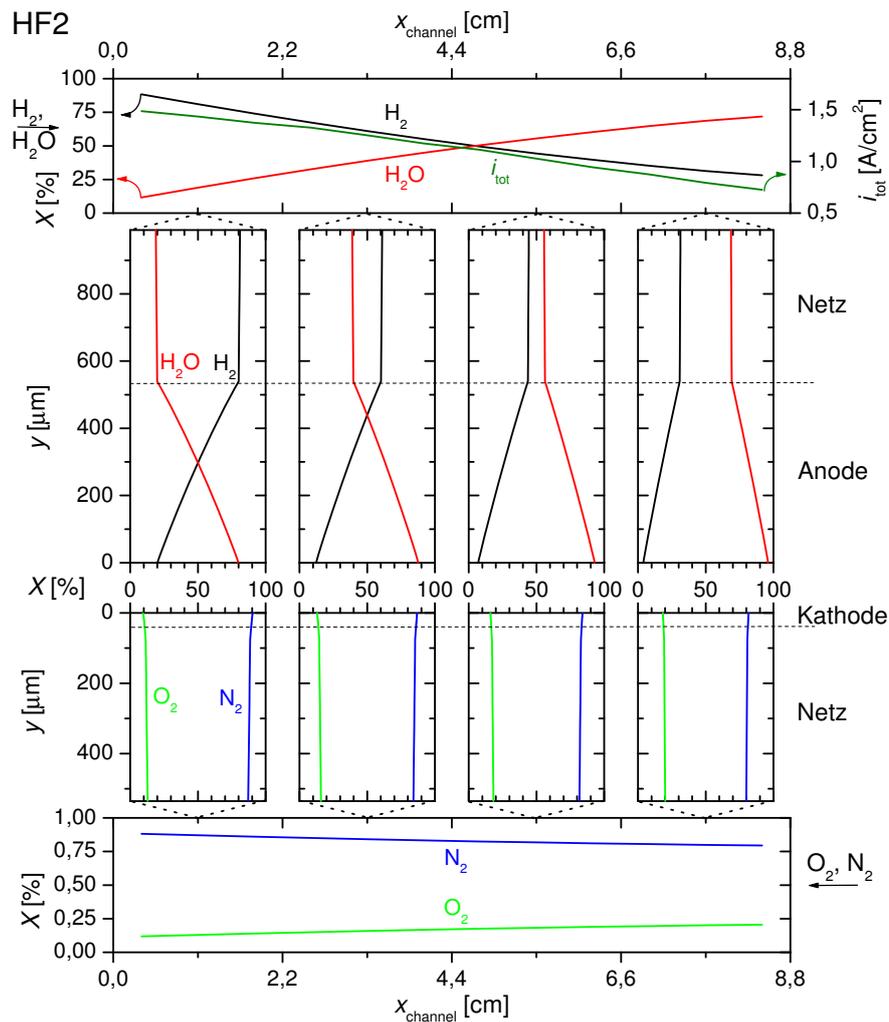


Abbildung 7.10: Für maximale Zelleistung P_{max} berechnete Gaskonzentrationen innerhalb der Kanäle und innerhalb der porösen Elektroden und Kontaktnetze in den Segmenten 9 bis 12 (links nach rechts) bei der Bedingung HF2. X_{H_2} , $X_{\text{H}_2\text{O}}$, i_{tot} zeigen in der oberen Bildhälfte die Konzentrationen in der Anode und die über die Cermetdicke integrierte Faraday-Stromdichte. In der unteren Bildhälfte ist die ortsabhängige Kathodengaszusammensetzung (X_{O_2} , X_{N_2}) gezeigt.

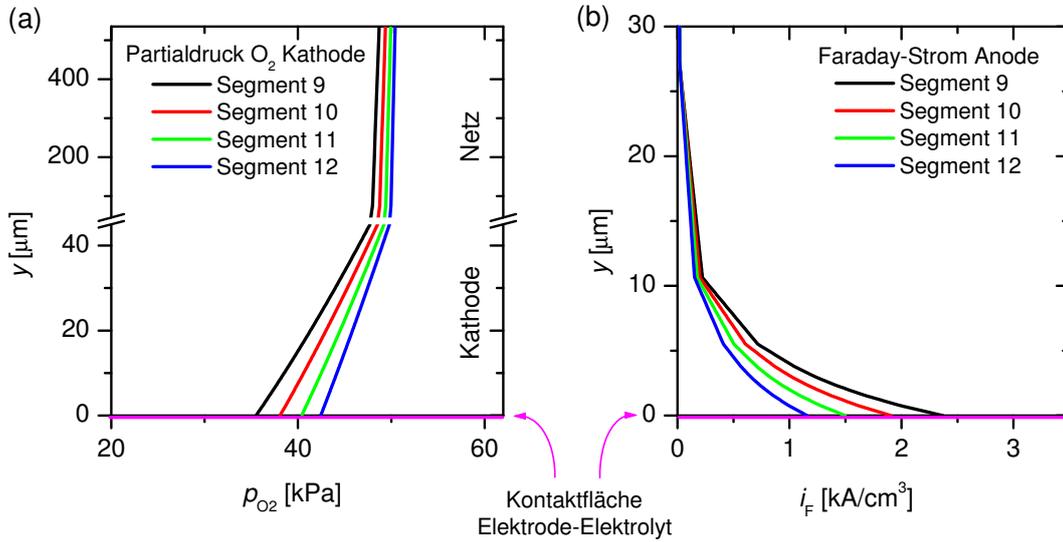
Der Abbildung 7.11 entnimmt man für (b) weiterhin, dass nur die ersten $30 \mu\text{m}$ der Anode elektrochemisch aktiv sind.

7.4.2 Polarisationsverluste

Zur zielgerichteten Optimierung der einer SOFC bzw. eines Stacks, der aus mehreren gestapelten SOFCs besteht, und der Identifizierung kritischer Betriebsbe-

Motivation

HF1



HF2

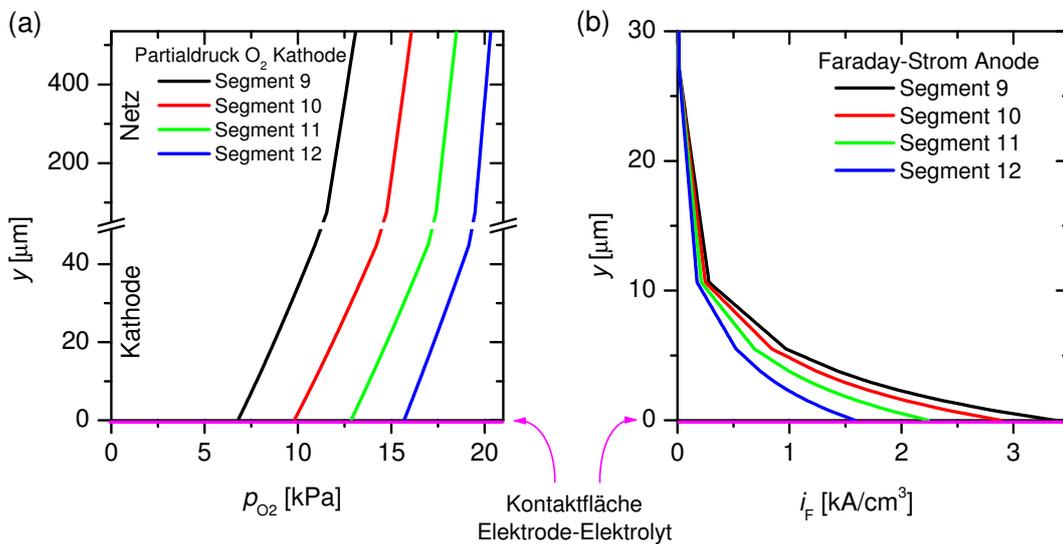


Abbildung 7.11: Modellrechnungen für die Bedingungen HF1 und HF2 bei maximaler Zelleistung P_{max} . Die Grafiken zeigen für die Segmenten 9 - 12 (a) den Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Kathode und des Kontaktnetzes und (b) die Faraday-Stromdichte in den ersten 30 μm der Anode.

reiche ist eine genaue Kenntnis der Ursache und Größe der einzelnen Verlustprozesse notwendig. Das Konzept der segmentierten Zelle erlaubt es, hierzu Modelle zu entwickeln, die sich auch im Betrieb der Zelle mit inhomogener Verteilung der Verluste entlang der Kanalrichtung validieren lassen. Aus der kombinierten Studie von Experiment und Modell lassen sich die gemessenen Polarisationsverluste entlang der Zelle mit den räumlich variablen limitierenden Prozessen koppeln. Vergleichbare Aussagen über den Einfluss bestimmter Verlustprozesse können experimentell höchstens durch eine Impedanzmessung bei genauer Kenntnis der einzelnen Prozesse im Spektrum (folglich Kapitel 6) erbracht werden.

In der Abbildung 7.12 sind für die beiden Bedingungen HF1 und HF2 die Polarisationsverluste an den Segmenten 9 - 12 in Abhängigkeit von der mittleren Stromdichte der Zelle aufgetragen. Wie in der Abbildung 2.4 gezeigt wurde, setzt sich der gesamte Polarisationsverlust für jedes Segment aus der Kontaktpolarisation η_{cont} , der Ohmschen Polarisation η_{ohm} an der Elektrolytschicht, der Konzentrationspolarisation η_{conc} an Anode und Kathode sowie der Aktivierungspolarisation η_{act} an Anode und Kathode zusammen. Diese sechs Verluste summieren sich zusammen mit der Segmentspannung U_{seg}^* zur theoretischen Zellspannung U_{th} , die man mittels der Nernst-Gleichung (2.5) aus den Konzentrationen der einströmenden Gase berechnen kann. Im Unterschied zur Spannung U_{seg} , die der gemessenen Spannung entspricht, beinhaltet $U_{\text{seg}}^* = U_{\text{seg}} + \eta_{\text{cont}}$ nicht den Kontaktpolarisationsverlust. Die in der Abbildung 7.12 gezeigten Verlustprozesse zeigen den jeweiligen Wert an den Kontaktflächen von Elektrode und Elektrolyt. Würde man sich z. B. an der Anode von dieser Fläche entfernen, so bliebe der gesamte Verlust an der Anode gleich, jedoch käme es zu einer anderen Aufteilung zwischen den einzelnen Verlustmechanismen, wie die Abbildung 6.26 zeigt. Die elektrochemischen Reaktionen in unmittelbarer Nähe des Übergangs von Elektrode und Elektrolyt stellen die wichtigsten Prozesse in der Brennstoffzelle dar, deswegen ist die hier benutzte Darstellung der Polarisationsverluste in diesem Bereich sinnvoll gewählt. Die gestrichelten Linien in der Abbildung 7.12 kennzeichnen für die jeweilige Bedingung die Stromdichte bei maximaler Zelleistungsdichte P_{max} .

Aus der Abbildung 7.12 folgt, dass für die Bedingungen HF1 und HF2 die Konzentrationspolarisation an der Anode der stärkste Verlustprozess ist. Der Widerstand der Elektrolytschicht, der Kontaktwiderstand und die Aktivierung der Anodenelektrochemie führen zu etwa gleich großen, jedoch deutlich kleineren Polarisierungen als der Gastransport auf der Anodenseite. Am geringsten sind die Verluste durch Gastransport und Aktivierung an der Kathode. Bis zur maximalen Zelleistung ist in allen Segmenten eine Vergrößerung aller Verluste bei Zunahme der mittlerer Stromdichte i_{cell} zu finden. Bei größeren Stromdichten findet der Stoffumsatz verstärkt im Segment am Brenngaseinlass statt, was an der starken Zunahme von η_{cont} und η_{ohm} im Segment 9 zu erkennen ist. Gleichzeitig steigt der Stoffumsatz im Segment 12 nur langsam (HF1) oder sinkt sogar (HF2). Dies korrespondiert mit der Polarisationskurve für das Segment 12 bei HF2 in der Abbildung 7.8, die ein Maximum in der Segmentstromdichte im Bereich von P_{max}

Darstellung
der Verluste

Gemeinsamkeiten

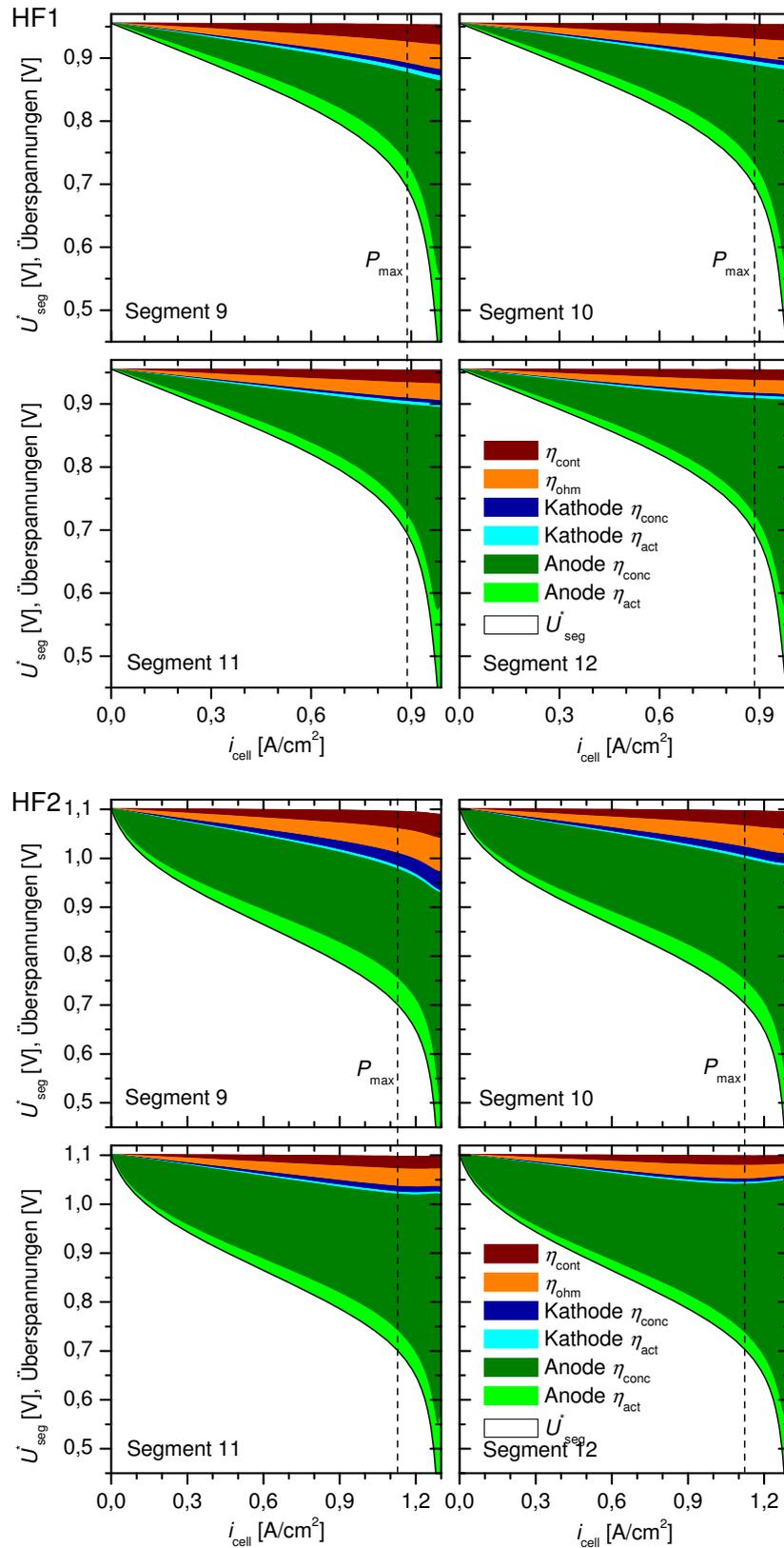


Abbildung 7.12: Berechnete Polarisationsverluste in den Segmenten 9 - 12 in Abhängigkeit von der Gesamtstromdichte für die Bedingung HF1 und HF2 (Tabelle 7.1).

aufweist. Ursache für dieses Verhalten ist die Verarmung von Wasserstoff am Segment 12 bei hohen i_{cell} . Allgemein findet man, dass für beide Bedingungen der Konzentrationspolarisationsverlust in der Anode entlang der Brenngasflussrichtung stetig zunimmt, was mit einer Verringerung der Aktivierungspolarisation und damit einer Absenkung des Stoffumsatzes verbunden ist. Man erkennt dies auch am Absinken von η_{ohm} von Segment 9 zu 12.

Neben den zuvor dargestellten prinzipiellen Gemeinsamkeiten der beiden Rechnungen für HF1 und HF2 gibt es auch Unterschiede, die sich aus den unterschiedlichen Gaskonzentrationen und Flussgeschwindigkeiten am Gaseinlass ergeben. Für HF1 wachsen die Verluste bis P_{max} linear in Abhängigkeit von i_{cell} , wohingegen bei HF2 im Bereich von i_{cell} zwischen 0 auf 100 mA/cm² praktisch der gesamte Verlust durch die Konzentrationspolarisation verursacht wird. Der geringe Sauerstoffpartialdruck und die geringere Flussrate am Gaseinlass der Kathode führen bei HF2 zu einer wesentlich stärkeren Zunahme der Konzentrationspolarisation an der Kathode im Segment 9 gegenüber Segment 12 als bei HF1.

Unterschiede

7.5 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung eines detaillierten 2D-Modell dargestellt, das sich am experimentellen Aufbau für Messungen an segmentierten Zellen orientiert. Im Rahmen der Parameterfestlegung mussten eine Reihe von Annahmen getroffen werden, die zum Teil aus den Forschungen von Metzger an identischen Zellen [22] bzw. aus Veröffentlichungen anderer Gruppen abgeleitet wurden. Besonders schwierig gestaltete sich die Abschätzung der porösen Strukturparameter. Zwar gibt es Messungen der Anodenporosität und des Nickelanteils der Anode, jedoch mussten weitere Details einer 2D-Rasterelektronenmikroskopaufnahme entnommen werden, was eine weitere Unsicherheit der 3D-Strukturparameter mit sich bringt. Für die Kathode und die Kontaktpaste an der Kathode gab es nur Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, aus denen alle Parameter des Gastransports abgeschätzt wurden.

Modellentwicklung

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Polarisationskurven für das Segment am Brenngaseinlass hat zu einer guten Übereinstimmung für 800 °C geführt, nachdem vier Parameter an die Messkurven angepasst wurden. Ein Vergleich zwischen Modell und Experiment bei Temperaturen von 700 und 750 °C führte zu qualitativer Übereinstimmung, jedoch wurde die Temperaturabhängigkeit durch das Modell als zu gering vorhergesagt. Als Ursache für diese Abweichungen kann die als thermisch nicht aktiviert angenommene Austauschstromdichte der Kathode in Frage kommen, oder die mit fortschreitender Messung festgestellte Degradation der Zelle. Die Messungen bei 700 und 750 °C bildeten den Abschluss der Messserie. Weitere Unsicherheiten im Modell sind der thermisch nicht aktivierte Kontaktwiderstand, sowie die Zusammenfassung der zwei Elektrolytschichten unterschiedlichen Materials zu einer.

Validierung

Gasdif-
fusion
Anode

Die Diffusion in der Cermetanode stellt nach Auswertung der Polarisationskurven (Abbildung 7.12) und den Konzentrationsgradienten in den Abbildungen 7.9 und 7.10 den stärksten Verlustprozess in der Zelle dar. Dies ist begründet in der mit $540 \mu\text{m}$ relativ dicken Anode und die Verlängerung der Diffusionswege in der Anode durch einen Faktor 4,0 der Tortuosität. Metzger fand bei seiner Modellanpassung an die Messungen mit identischen Zellen einen Wert von 4,1 für die Tortuosität [22]. Beide Werte sind jenseits einer sinnvollen Interpretation der Tortuosität als geometrische Wegverlängerung im porösen Medium, bei der Werte von 1,4 erwartet werden [77]. Eine Möglichkeit diese ungewöhnlich hohen Tortuositäten zu erklären, kann eine zusätzliche Diffusionslimitierung der adsorbierten Spezies in ihrer Bewegung zu der Dreiphasengrenze sein [123]. Neben Problemen bei der Festlegung der Cermetstrukturparameter führten auch die relativ kleinen gemessenen Abschnitte der Polarisationskurve, die häufig nicht bis in den Bereich der Diffusionslimitierung reichten, zu Unsicherheiten in der Parameteranpassung, insbesondere der Tortuosität als freien Parameter des Anodengastransports. Für die Optimierung der Zelle bietet den Rechnungen folgend die Gaszufuhr das größte Potenzial die Zelleistung zu steigern.

Gasdif-
fusion
Kathode

Die Gasdiffusion an der Kathode trägt nur zu einem kleinen Teil zur Gesamtpolarisation der Zelle bei. Eine kurze Rechnung für den Betrieb der Zelle mit reinem Sauerstoff zeigt (Anhang Abschnitt B.2), dass die Kathode erst bei Stromstärken von $2,4 \text{ A/cm}^2$ Diffusion limitiert wird. Während der Parameteranpassung wurde die Tortuosität der Kathode mit 1,6 im Bereich häufig gefundener Werte festgelegt [77]. Bei den kleinen Strukturgrößen von etwa $0,5 \mu\text{m}$ sind die Diffusionsprozesse (Knudsen, Darcy) sehr stark von den Größen der Poren und Teilchen abhängig. Mit der Abschätzung der mittleren Größe aus den Bildern in der Veröffentlichung von Metzger [22] erwächst hier ein großes Fehlerpotenzial. Gleiches gilt auch für die unbekanntene Porosität von Kathode und Kontaktpaste.

Hohe
Brenngas-
ausnut-
zung

Die Berechnungen des 2D-Modells mit reduzierten Gasgeschwindigkeiten ergaben im Vergleich zu den Messungen eine qualitative Übereinstimmung für die Ströme der einzelnen Segmente, jedoch wurden die Segmentströme bei großer Belastung der Zelle um etwa 200 mA/cm^2 zu gering vorhergesagt. Die Ursache für diese Abweichung dürfte in einer unzureichenden Beschreibung der Diffusion in der Anode zu suchen sein, da sie für den Großteil der Polarisationsverluste verantwortlich ist und die Parameteranpassung mangels experimenteller Daten bei Diffusionslimitierung (Abbildung 7.4) fehlerbehaftet ist. Dies drückt sich nicht zuletzt in der hohen gefundenen Tortuosität der Anode von 4,0 aus. Mit den zu gering vorhergesagten Strömen ist auch eine zu geringe Gesamtleistung der Zelle verbunden. Aus der Betrachtung der Rechnungen für die beiden Bedingungen HF1 und HF2 folgt, dass hohe Brenngasausnutzung immer mit starken Gradienten in den Stromdichten, Konzentrationen und der Temperatur verbunden sind. Die bei beiden Rechnungen mindestens doppelt so hohen Stromdichten bei P_{max} am Segment 9 gegenüber dem Segment 12 birgt die große Gefahr der schnelleren Degradation der Zelle durch lokale Temperaturerhöhung.

Aus der Verteilung der Polarisationsverluste wird deutlich, dass bei den gefundenen Parametern hauptsächlich die Diffusion für die Limitierung verantwortlich ist. Die Aktivierungspolarisation von Anode und Kathode liefert nur einen geringen Beitrag. Dies erklärt, warum es bei der Parameteranpassung nicht möglich war, zwischen langsamer und schneller Anode bzw. Kathode zu unterscheiden.

Analog der Beschreibung der 3D-Struktur einer symmetrischen Zelle durch ein 2D-Modell (Kapitel 6) geht auch hier der Verlust der dritten Dimension mit einem Fehler einher. Die Diffusion der Gasphasenspezies unter die Kanalstege stellt einen Ansatz dar, diesen Effekt zu berücksichtigen, jedoch verändern sich die Wege der Diffusion mit Zunahme der Faraday-Ströme, wie die Rechnungen von Jeon et al. zeigen [49]. Eine weitere Vereinfachung besteht in der Annahme einer homogenen Zelltemperatur. Dies vernachlässigt die Auswirkungen lokaler Wärmequellen auf die thermisch aktivierten elektrochemischen Reaktionen und die thermisch aktivierte Elektrolytleitfähigkeit. Im Experiment führte die inhomogene Verteilung der Stromdichten und die Wärmeabgabe an das Gehäuse zu Temperaturunterschieden bei den Segmenten von bis zu 10 °C. Für die Parameteranpassung mit dem 1D-Modell wurde angenommen, dass am simulierten Segment die Gaskonzentration der Gase am Gaseinlass vorliegt. Dies vernachlässigt Konzentrationsgradienten schon auf den ersten 2 cm der Anode und kann gerade bei nur 10 % Sauerstoff im Kathodengas zu Fehlinterpretationen führen. Neben den Vereinfachungen des Modells kann es auch durch experimentelle Fehler zu einem nicht idealen Verhalten kommen, das sich im Bereich der Parameteranpassung auf das Modell überträgt. Ein wesentliches Problem war eine Instabilität in der Gaszufuhr, die zu einer Überlagerung der Polarisationskurven mit einem Rauschen führte, welches eine systematische Verschiebung der Kurve zu kleineren Segmentspannungen bewirkte. Die Auswirkung der ungeklärten Abweichungen der Leerlaufspannungen der Segmente 9 und 10 bis 12 lässt sich genau wie die im Verlauf der Messungen festgestellte Degradation der Zelle durch das hier verwendete Modell nicht berücksichtigen.

Elektrochemie

Fehlerquellen

7.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung eines detaillierten 2D-Modells, basierend auf elementarkinetischer Beschreibung der Anode, globalkinetischer Beschreibung der Kathode sowie Multiskalentransport für Ladung und Gasphasenspezies, dargestellt. Dieses Modell ist eine Erweiterung des 2D-Modells der symmetrischen Zelle auf den am DLR Stuttgart verwendeten Aufbau zur ortsaufgelösten Messung an anodengetragenen segmentierten Zellen. Mit diesem Modell konnten erfolgreich die Strom-Spannungsmessungen bei 800 °C und niedriger Brenngasausnutzung reproduziert werden, nachdem jeweils ein Parameter der Elektrochemie für Anode und Kathode sowie die Tortuosität von Anode und Kathode angepasst wurden. Bei Variation der Temperatur zeigten sich systematische

Experiment und Modell

Abweichungen zwischen Experiment und Modellvorhersage, die auf eine unzureichende Beschreibung der thermisch aktivierten Prozesse und eine allmähliche Degradation der Zelle zurückzuführen sind. Beim Betrieb der Zelle mit geringer Brenngasgeschwindigkeit führt die im Modell zu starke Diffusionslimitierung in der Anode zu einer Abweichung der Ergebnisse von Experiment und Modell. Weitere Messungen der Strukturparameter der Elektroden können hier zur Verbesserung des Modells führen.

Vorhersagen Aus den Messungen und Modellrechnungen wird deutlich, dass es im Bereich hoher Brenngasausnutzung zu einer für den Langzeitbetrieb ungünstigen inhomogenen Verteilung der Stromdichte entlang des Kanals des Brenngases kommt. Dies bedingt eine inhomogene Verteilung der Wärmequellen, die bei zu langsamer Abfuhr der thermischen Energie zu lokaler Degradation und damit zur Abnahme der Gesamtzelleistung führen kann. Inhomogene Temperaturen bergen die Gefahr von mechanischen Spannungen, die sich in Form von Undichtigkeiten oder reduzierter Kontaktierung in einer geminderten Zelleffizienz ausdrücken können. Großes Optimierungspotenzial birgt der gesamte Gastransport in der Anode in sich, weil er für den größten Anteil der Polarisationsverluste verantwortlich ist. Jedoch auch die Ohmschen Verluste in der Elektrolytschicht und an der Kontaktierung führen zu deutlichen Leistungsverlusten der Zelle. Für die Kathode zeigt sich im Modell nur geringes Optimierungspotenzial.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Festoxid-Brennstoffzelle zeichnet sich durch eine Vielzahl von einsetzbaren Brenngasen aus. Ihr hoher Wirkungsgrad bei der Umwandlung chemischer in elektrischer Energie führt zu einer effizienteren Ausnutzung der Ressourcen, als es bei heutigen verbrennungsbasierten Techniken der Fall ist. Zur breiten Markteinführung der SOFC ist jedoch noch eine Steigerung des Wirkungsgrads der heutigen Zellen und die Erhöhung ihrer Langzeitstabilität notwendig. Dazu bedarf es der Ausweitung der Kenntnis über die elementaren chemisch-physikalischen Prozesse in der SOFC. In dieser Arbeit wurde dazu ein Modellierungsansatz gewählt.

SOFC

Das hier vorgestellte isotherme 2D-Multiskalenmodell basiert auf einer detaillierten Beschreibung der chemisch-physikalischen Prozesse einer Festoxid-Brennstoffzelle. Es umfasst die Transportprozesse des diffusiven und konvektiven Gastransports innerhalb der Kanalstruktur der Gasversorgung, des diffusiven Gastransports im Porenraum von poröser Elektrode und Kontaktnetz sowie der Bewegung elektrischer Ladungsträger in den drei funktionellen Schichten der SOFC. Die Ladungstransferreaktion wird als Teil eines umfassenden Reaktionsmechanismus dargestellt, der in einer elementarkinetischen Formulierung auch Oberflächenreaktionen berücksichtigt.

Chemisch-physikalisches Modell

Das chemisch-physikalische Modell der Brennstoffzelle lässt sich mit der Methode der finiten Volumen durch Diskretisierung in ein Gleichungssystem aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen übertragen. Die zeitliche Integration dieses Gleichungssystems erfolgt mit numerischen Techniken innerhalb des Programms DENIS. Die durchweg transiente Formulierung der Modelle lässt die Simulation von Polarisationskurven als auch von Impedanzspektren zu. Zur Datenanalyse kommen verschiedene numerische Verfahren zum Einsatz, die eine Untersuchung der einzelnen Verlustprozesse und die Anpassung unbekannter Parameter erlauben.

Numerische Simulation

Zur Steigerung der Leistungsdichte werden heutzutage häufig SOFCs mit Cermetanoden eingesetzt. Diese porösen Elektroden weisen aufgrund der unregelmäßigen Verteilung von Metall- und Elektrolytpartikeln eine relativ schwer messbare innere

Mikrostrukturmodell

Symmetrische Zelle

Segmentierte Zelle

Struktur der Metall- und Elektrolytcluster auf. Zur Abschätzung wichtiger geometrischer Cermetstrukturparameter wurde ein Cermet-Mikrostrukturmodell entwickelt. Es beschreibt die geometrische Formänderung der Ni- und YSZ-Partikel während der Herstellung einer häufig genutzten Ni/YSZ-Cermetanode. Unter Einbeziehung der Theorie des perkolierenden Clusters lassen sich die Anteile der elektrochemisch aktiven Ni- und YSZ-Partikel berechnen. Ein Satz von vier Parametern (Porosität des Cermets, Partikelgröße der Teilchen im Ausgangspulver, NiO/YSZ-Mischungsverhältnis, Exponent der YSZ-Leitfähigkeit) reicht aus, um die innere Struktur des Cermets festzulegen. Die mit dem Mikrostrukturmodell abgeleiteten Parameter gehen als effektive Flächen, Längen und Leitfähigkeit in das Gleichungssystem des chemisch-physikalischen Modells ein. Ein Vergleich der Aussagen dieses idealisierten Modells mit Literaturdaten einer 3D-Rekonstruktion einer Ni/YSZ-Cermetanode ergab eine gute Übereinstimmung. Impedanzmessungen an Ni/YSZ-Cermetanoden haben gezeigt, dass je nach Messaufbau und verwendeter Zelle ein bis vier Prozesse zu finden sind. Diese Spektren werden meist unter Verwendung von Äquivalenzschaltkreismodellen analysiert, die selbst aber keine eindeutige Aussagen über den chemisch-physikalischen Ursprung der Prozesse liefern. Zur Untersuchung der gefundenen Prozesse wurde ein detailliertes 2D-Modell entwickelt, das die Simulation der Impedanzmessungen von Sonn [4] (IWE Karlsruhe) an symmetrischen Zellen erlaubt. Nach Anpassung der kinetischen Parameter der Ladungstransferreaktion, der Doppelschichtkapazität und der Leitfähigkeit des Elektrolyts konnten die gemessenen Impedanzspektren qualitativ gut durch das Modell reproduziert werden. In den Spektren zeigen sich drei Verlustprozesse, deren Ursachen unter Verwendung von reduzierten Modellen abgeleitet werden konnten: Der Prozess bei ~ 6 Hz wird durch den Gastransport innerhalb der Kanalstruktur verursacht. Der Prozess bei ~ 1 kHz ist auf die Diffusion innerhalb der porösen Struktur von Kontaktnetz und Cermetanode zurückzuführen. Der Prozess bei 500 Hz - 20 kHz entsteht durch das Zusammenwirken aus verteilt stattfindender Elektrochemie und Ladung bzw. Entladung der Doppelschicht. Eine Sensitivitätsanalyse zeigte sehr detailliert die Auswirkung der Modellparameter auf diese drei Prozesse. Dadurch war es möglich, für jeden Prozess die Modellparameter mit größtem Einfluss zu identifizieren. Zusammen mit den gezeigten Verteilungen der Ströme und Gaskonzentrationen entlang des Gaskanals und senkrecht zur Elektrodenoberfläche können diese Informationen zur weiteren Optimierung der Zellen genutzt werden. Die Untersuchung verschiedener Ladungstransfermechanismen ergab für den Spillover eines auf Nickel adsorbierten Wasserstoffatoms zu einem auf YSZ adsorbierten Hydroxylion die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Eine hohe Brenngasausnutzung in der SOFC führt dazu, dass es innerhalb der Zelle zu starken Inhomogenitäten der Gaskonzentrationen, Stromdichte und Temperatur kommt. Dies ist ein problematischer Betriebszustand der Zelle, weil es dadurch zu lokal unterschiedlich starker Degradation und zur Senkung der Gesamteffizienz der Zelle führen kann. Zur Aufklärung der kritischen Betriebsbedin-

gungen sowie der orts aufgelösten Identifizierung der Verlustverteilung innerhalb der Zelle wurde ein 2D-Modell entwickelt, das als eine Erweiterung aus dem Modell der symmetrischen Zelle hervorgeht. Dieses Modell beschreibt eine segmentierte SOFC, die am DLR Stuttgart durch Messungen elektrochemisch charakterisiert wird. Nach der Anpassung der kinetischen Ladungstransferparameter von Anode und Kathode sowie der Tortuositäten beider Elektroden ließen sich die bei 800 °C und geringer Brenngasausnutzung gemessenen Polarisationskurven qualitativ und quantitativ gut durch das Modell wiedergeben. Bei der Variation der Temperatur bzw. Erhöhung der Brenngasausnutzung konnten die Messungen in guter qualitativer Übereinstimmung wiedergegeben werden. Unsicherheiten in den Modellparameter wurden als Ursache für die dabei festgestellten Abweichungen identifiziert. 2D-Simulationsrechnungen für eine bei hoher Brenngasausnutzung betriebenen Zelle zeigten starke Gradienten der Gaskonzentrationen und Stromdichte entlang des Gaskanals und senkrecht zur Zelloberfläche innerhalb der Elektroden. Vor allem das starke Absinken der Stromdichte vom Gaseinlass zum Gasauslass der Anode stellt über die damit in Verbindung stehende unterschiedlich starke lokale Erwärmung der Zelle durch die elektrochemischen Prozesse eine Gefahr für die Langzeitstabilität der Zelle dar. Die Auswertung der Polarisationsverluste ergab eine wesentliche Limitierung der Zelleistung durch die Diffusion in der Cermetanode.

Die vorliegende Arbeit konnte erfolgreich den kombinierten Ansatz aus Modell und Experiment bei der Aufklärung der limitierenden chemisch-physikalischen Prozesse demonstrieren. Es wurde gezeigt, dass mit Hilfe des validierten detaillierten Modells der SOFC mit Ni/YSZ-Cermetanode Prozesse studiert werden können, die im ansonsten unzugänglichen Inneren der SOFC ablaufen. Damit leistet diese Arbeit einen Beitrag für die Weiterentwicklung der SOFC, indem die hier gewonnenen Erkenntnisse und das entwickelte Modell zur Optimierung der SOFC genutzt werden können.

Resümee

Anhang A

Symbole

Tabelle A.1: Liste der verwendeten mathematischen Symbole. In der Arbeit wird durchweg eine englische Nomenklatur verwendet, um sie mit bereits vorhandenen Veröffentlichungen [46, 52, 53, 70] im Einklang zu halten.

Symbol	Einheit	Bedeutung
A_{anode}	m^2	Fläche der Elektrode
A_{cha}	m^2	Querschnittsfläche des Kanals
A_{DL}	$1/\text{m}$	spezifische Doppelschichtfläche je Volumen
A_k^{V}	m^2/m^3	Volumenspezifische Kontaktfläche der festen Phase k zur Gasphase
A_k	m^2/m^3	volumenspezifische Gesamtoberfläche der k -Phase im Cermet ($k = \text{Ni}, \text{YSZ}, \text{gas}$)
$A_{k,m}$	m^2/m^3	aktive volumenspezifische Kontaktfläche zwischen den Phasen k und m im Cermet ($k, m = \text{Ni}, \text{YSZ}, \text{gas}$)
A_{σ}	$\text{K}/\Omega\text{m}$	exponentieller Vorfaktor der Leitfähigkeit
$A_{\sigma\text{YSZ}}$	$\text{K}/\Omega\text{m}$	exponentieller Vorfaktor der Leitfähigkeit YSZ
dA	m^2	differentielle Oberfläche von V
a_i		Aktivität der Spezies i
a_{Ni}	m^2	Fläche eines Nickelkontakts
B	m^2	Permeabilität der porösen Elektrode (Darcy-Gesetz)
C	F	Kapazität
C_{DL}	F/m^2	Kapazität der elektrischen Doppelschicht
C_0	F/m^2	Kapazität der elektrischen Doppelschicht bei $T = 0\text{K}$
C_T	$\text{F}/\text{m}^2\text{K}$	temperaturabhängiger Term von C_{DL}
C_V	$\text{F}/\text{m}^2\text{K}$	spannungsabhängiger Term von C_{DL}
c_i, c_j	mol/m^2	Oberflächenkonzentration der Spezies i bzw. j
c_i, c_j	mol/m^3	Gasphasenkonzentration der Spezies i bzw. j
c^{g}	mol/m^3	Stoffmengenkonzentration der gesamten Gasphase
D_{anode}	m	Dicke der Cermetanode

Symbol	Einheit	Bedeutung
D_{cha}	m	Breite des Gaskanals
D_{diff}	m	Ausdehnung der Diffusionsschicht
$D_{\text{diff}}^{\text{eff}}$	m	effektive Ausdehnung der Diffusionsschicht, wenn Kanalstege berücksichtigt werden
D_i	m^2/s	Diffusionskoeffizient von Spezies i
\bar{D}_i	m^2/s	mittlerer Mischungsdiffusionskoeffizient von Spezies i
D_{ij}	m^2/s	binärer Diffusionskoeffizient von Spezies i und j
D_{ij}^{eff}	m^2/s	effektiver binärer Diffusionskoeffizient
D_i^K	m^2/s	Knudsen Diffusionskoeffizient (Spezies i)
D_{mesh}	m	Höhe des Stromverteilersnetzes
D_{par}	m	Diffusionsweg im porösen Medium in z -Richtung
D_{rip}	m	Hälfte der Breite eines Kanalstegs
D_{YSZ}	m	Dicke der Elektrolytschicht zwischen den Elektroden
d_P	m	mittlerer Partikeldurchmesser im porösen Medium
d_{cermet}	m	mittlere Porengröße im Cermet
d_{mesh}	m	mittlere Porengröße im Kontaktnetz
d_s	m	Abstand der Teilchenmitten nach dem Sintern
$E_{\text{f,ct}}^{\text{act}}$	J/mol	Aktivierungsenergie der Hinreaktion CTR
$E_{\text{r,ct}}^{\text{act}}$	J/mol	Aktivierungsenergie der Rückreaktion CTR
$E_{\text{f,m}}^{\text{act}}$	J/mol	Aktivierungsenergie der Hinreaktion m
$E_{\text{r,m}}^{\text{act}}$	J/mol	Aktivierungsenergie der Rückreaktion m
E_{σ}	J/mol	Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
F		extensive chemische oder physikalische Größe
F	C/mol	Faraday-Konstante
f		Dichtefunktion der extensiven Größe F
f		Reibungsfaktor
f_{σ}		Strukturfaktor der Leitfähigkeit im Cermet
G	J/mol	freie Enthalpie
ΔG	J/mol	freie Reaktionsenthalpie
ΔG^0	J/mol	freie Reaktionsenthalpie bei Standardkonzentrationen
ΔG_m	J/mol	freie Reaktionsenthalpie der Reaktion m
\vec{g}	m/s^2	Erdbeschleunigung
H_i	J/mol	molare Enthalpie der Spezies i
ΔH	J/mol	Reaktionsenthalpie
ΔH_m	J/mol	Reaktionsenthalpie der Reaktion m
h, h_i	J/kg	spezifische Enthalpie gesamt und Spezies i
h_s	m	Höhe der Kugelkalotte
i		Speziesindex
i_0	A/ m^3	Austauschstromdichte
i_{cell}	A/ m^2	mittlere Stromdichte der Brennstoffzelle
$i, i_{\text{F}}, i_{\text{DL}}$	A/ m^3	lokale Stromdichte von YSZ zu Nickel verursacht durch

Symbol	Einheit	Bedeutung
$i_F^A, i_{F,0}^A$	A/m ²	Elektrochemie (F) oder elektrische Doppelschicht (DL) Faraday-Stromdichte und Austauschstromdichte bei Elektroden mit 2D-Elektrochemie (Streifenelektrode)
\vec{i}_{elyt}	A/m ²	ionische Stromdichte im Elektrolyt
i_{seg}	A/m ²	Stromdichte an einem Segment der Brennstoffzelle
i_{tot}	A/m ²	(lokale) Stromdichte an der Oberfläche der Zelle
i_{tot}^M	A/m ²	Summe aus Faraday- und Doppelschichtstrom einer Streifenelektrode
\vec{J}_f		Stromdichte der extensiven Größe F
J_i^{diff}	mol/m ² s	diffusiver Molarer Fluss der Spezies i
J_i^{flow}	mol/m ² s	druckgetriebener Fluss im porösen Medium (Spezies i)
j		Speziesindex
$\vec{j}_i^{\text{diff}}, j_i^{\text{diff}}$	kg/m ² s	diffusiver Massenstrom der Spezies i
$\vec{j}_i^{\text{diff,corr}}$	kg/m ² s	korrigierter diffusiver Massenstrom der Spezies i
\vec{j}_q, j_q	J/m ² s	Wärmestrom
k		Index von Oberflächentypen
$k_{f,\text{ct}}, k_{r,\text{ct}}$	mol/m s	exponentieller Vorfaktor der Hin-, Rückreaktionsrate der Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze
$k_{f,\text{ct}}^0, k_{r,\text{ct}}^0$	mol/m s	exponentieller Vorfaktor der Hin-, Rückreaktionsrate der Ladungstransferreaktion bei Standardbedingungen
$k_{f,m}, k_{r,m}$	mol/m ⁿ s	exponentieller Vorfaktor der Hin-, Rückreaktionsrate Reaktion m ($n = 1$ bis 5 je nach Reaktion)
$k_{f,m}^0, k_{r,m}^0$	mol/m ⁿ s	exponentieller Vorfaktor der Hin-, Rückreaktionsrate Reaktion m bei Standardbedingungen ($n = 1$ bis 5 je nach Reaktion)
L_{cha}	m	Länge des Gaskanals über der Elektrode
L_{TPB}	m/m ³	Länge der Dreiphasengrenze im Cermet
l_{Ni}	m	Umfang einer Nickelkontaktfläche
\bar{M}	kg/mol	mittlere molare Masse der Gasphase
M_i	kg/mol	molare Masse der Gasphasenspezies i
m		Index für chemische Reaktion
N_k	1/m ³	k -Teilchenzahldichte im Cermet ($k = \text{Ni}, \text{NiO}, \text{YSZ}$)
$N_{\text{YSZ,Ni}}$	1/m ³	Anzahldichte der aktiven Kontakte zwischen dem Ni- und YSZ-Cluster
\vec{n}		Normalvektor
n_k, n_m		Anteil der k und m -Teilchen an der Gesamtzahl
P_{cell}	W/m ²	mittlere Leistungsdichte der Zelle
$P_{\text{chem}}^{\text{cha}}$	m	elektrochemisch aktive Kanalbreite
$P_{\text{h}}^{\text{cha}}$	m	Kanalumfang
P_{max}	W/m ²	maximalwert der Zelleistungsdichte
p	Pa	Druck

Symbol	Einheit	Bedeutung
p_i	Pa	Partialdruck der Spezies i
p_i^{in}	Pa	Partialdruck der Spezies i am Gaseinlass
p_{out}	Pa	Druck am Kanalausgang
$p_{\text{O}_2}^0$	Pa	nichtlineare Funktion der Temperatur [122]
p_k		Wahrscheinlichkeit der Zugehörigkeit zum perkolierenden Cluster vom Typ k ($k = \text{Ni, YSZ}$)
q_f		Quellterm der extensiven Größe F
R	J/K mol	ideale Gaskonstante
R	Ω	Widerstand
R	$\Omega \text{ cm}^2$	einem Prozess zugeordneter Widerstand
R	m	Teilchenradius vor dem Sintern
R_{F}	Ω	Näherung 0. Ordnung für Widerstand der Elektrochemie
R_{diff}	$\Omega \text{ cm}^2$	der Diffusion zugeordnete elektrische Widerstand unter Berücksichtigung der Nernst-Gleichung
$R_{\text{f,ct}}, R_{\text{r,ct}}$		Mengen der Edukte und Produkte der CTR
$R_{\text{f,m}}, R_{\text{r,m}}$		Mengen der Edukte und Produkte der Reaktion m
R_{pol}	$\Omega \text{ cm}^2$	Polarisationswiderstand
R_{s}	m	Teilchenradius nach dem Sintern
Re		Reynolds-Zahl
r_{Ni}	m	Radius der Kontaktfläche eines Ni-Teilchens
r_{P}	m	mittlerer Porenradius im porösen Medium
r_{YSZ}	m	Radius der Kontaktfläche nach dem Sintern
S_{g}		Menge der Gasphasenspezies
S_{inlet}	1/s	Volumenstrom am Gaseinlass bei Standardbedingungen
S_i	kg/m ³ s	Massenquellterm der Gasphasenspezies i
S_i	J/K mol	molare Entropie der Spezies i
$S_{i,k}$		relative Sensitivität der Lösung i von Parameter k
$S_{i,k}^{\text{abs}}$	von i/k	absolute Sensitivität der Lösung i von Parameter k
S_{k}		Menge der festen Phasen in der porösen Elektrode
ΔS_m	J/K mol	Reaktionsentropie der Reaktion m
S_{m}	kg/m ³ s	Quellterm der Masse in der Erhaltungsgleichung
S_{q}	J/m ³ s	Quellterm der Energie in der Erhaltungsgleichung
S_{R}		relative Sensitivität des Widerstands R
S_{ν}		relative Sensitivität der Relaxationsfrequenz ν_{max}
s_{diff}	m	Länge des Diffusionswegs im porösen Medium
s_{f}		Fernwirkungsterm in allgemeiner Erhaltungsgleichung
\dot{s}_i^{cha}	mol/m ² s	Austauschrate zwischen Kanal und Elektrode (Spezies i)
$\dot{s}_{\text{q}}^{\text{cha}}$	J/m ² s	Wärmeaustausch zwischen Kanal und Elektrode
\dot{s}_i^{k}	mol/m ² s	Produktionsrate der Spezies i auf der Oberfläche $k \in S_{\text{k}}$
\dot{s}_i^{V}	mol/m ³ s	Produktionsrate der Spezies i durch Gasphasen- oder Oberflächenchemie
T	K	Temperatur

Symbol	Einheit	Bedeutung
t	s	Zeit
U_{cell}	V	Spannung der Zelle oder Halbzelle
U_{seg}	V	Spannung eines Segments der Zelle nach Abzug der Kontaktpolarisation
U_{seg}^*	V	Spannung eines Segments der Zelle ohne Abzug der Kontaktpolarisation
U_{th}	V	theoretische Zellspannung
V	m ³	Volumen bzw. Volumenelement
dV	m ³	differentielles Volumenelement
∂V	m ²	Fläche, die das Volumen V abschließt
V_{Ni}	m ³	Ni-Volumen im Cermet
V_{NiO}	m ³	NiO-Volumen in der Cermetsuspension
V_{YSZ}	m ³	YSZ-Volumen in der Cermetsuspension und Cermet
\vec{v}	m/s	konvektive Gasgeschwindigkeit
v	m/s	konvektive Gasgeschwindigkeit im Kanal
v_{Ni}^{M}	m ³ /mol	molares Volumen von Ni
$v_{\text{NiO}}^{\text{M}}$	m ³ /mol	molares Volumen von NiO
v_{cal}	m ³	Volumen der Kugelkalotte
v_{Rs}	m ³	Volumen der Kugel mit Radius R_s
v_k	m ³	Volumen eines k -Teilchens ($k = \text{Ni}, \text{NiO}, \text{YSZ}$)
w_k	m	effektive Breite der Oberflächenchemie senkrecht zur Dreiphasengrenze auf der k -Phase ($k = \text{Ni}, \text{YSZ}$)
X_i	%	Molanteil der Spezies i in der Gasphase
x	m	Koordinate entlang des Gaskanals
Y_i	%	Massenanteil der Spezies i in der Gasphase
y	m	Koordinate entlang der Dicke der SOFC
Z	$\Omega \text{ m}^2$	Impedanz bezogen auf die Oberfläche der SOFC
Z		mittlere Anzahl der Kontakte eines Teilchens
ΔZ	$\Omega \text{ m}^2$	Impedanzdifferenz bei einer Frequenz
Z_{full}	$\Omega \text{ m}^2$	Impedanz des vollständigen Modells
Z_{red}	$\Omega \text{ m}^2$	Impedanz des reduzierten Modells
Z_k		Koordinationszahl: mittlere Anzahl der Kontakte eines Teilchens mit Teilchen vom Typ k ($k = \text{Ni}, \text{YSZ}$)
Z_{km}		Koordinationszahl: mittlere Anzahl der m -Teilchen im Kontakt mit einem Teilchen vom Typ k ($k = \text{Ni}, \text{YSZ}$)
z		Anzahl der Elektronen, die während der CTR vom Elektrolyt zum Metall übergehen
α		Symmetriefaktor der elektrochemischen Reaktion
α		Skalierungsfaktor für die Stromdichte, hervorgerufen durch die elektrische Doppelschichtkapazität
β_{m}		Exponent der Temperaturabhängigkeit der

Symbol	Einheit	Bedeutung
		Hinreaktionsrate
Γ_k	mol/m ²	Anzahl der Oberflächenplätze auf der k -Phase
γ_σ		Exponent zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit
ε		Porosität der (reduzierten Cermet-) Elektrode
ε		offene Porosität eines porösen Mediums
ε_s		Porosität nach dem Sintern
ε_{Ni}		Volumenanteil von Ni am Cermet nach Reduktion
ε_{NiO}		Volumenanteil von NiO am Cermet vor Reduktion
ε_{YSZ}		Volumenanteil von YSZ am Cermet
$\varepsilon_{\text{cermet}}$		Porosität des Cermets
$\varepsilon_{\text{mesh}}$		Porosität des Kontaktnetzes
η	V	Summe der einzelnen Überpotentiale
η_{act}	V	Überpotential der Aktivierung der Elektrochemie
$\eta_{\text{an}}, \eta_{\text{ca}}$	V	Überpotential Anode und Kathode
η_{conc}	V	Überpotential bedingt Konzentrationsänderung
η_{cont}	V	Überpotential durch Kontaktwiderstand
$\eta_{\text{electrode}}$	V	aufgelegtes Potential der Elektrode
η_{OCV}	V	Überpotential im Leerlauf
η_{ohm}	V	Überpotential aufgrund Ohmschen Widerstand
θ_i		Oberflächenbedeckung durch Spezies i
λ, λ_i	W/K m	Wärmeleitwert der Gasphase und der Spezies i
μ, μ_i	kg/s m	Viskosität der Gasmischung und der Spezies i
ν_i, ν_j		Stöchiometrischer Faktor der Spezies i bzw. j
ν_{max}	Hz	Relaxationsfrequenz
ρ	kg/m ³	Gasdichte
ρ_i	kg/m ³	Gasdichte der Spezies i
σ_i		Anzahl der benötigten Oberflächenplätze für Spezies i
σ_{elyt}	1/Ω m	ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts
$\sigma_{\text{elyt}}^{\text{eff}}$	1/Ω m	ionische Elektrolytleitfähigkeit im Verbundmaterial
σ_{Ni}	1/Ω m	elektronische Leitfähigkeit des reinen Nickels
σ_{YSZ}	1/Ω m	ionische Leitfähigkeit des reinen YSZ
$\sigma_{\text{YSZ}}^{\text{eff}}$	1/Ω m	ionische Leitfähigkeit des YSZ im Cermet
τ		Periodendauern der anregenden Wechselspannung
τ		Tortuosität des porösen Mediums
τ_{cermet}		Tortuosität des Cermets
τ_{mesh}		Tortuosität des Kontaktnetzes
τ_w	Pa	Schubspannung
$\bar{\tau}$	Pa	Spannungstensor (Drucktensor)
ϕ	V	elektrisches Potential
ϕ_{coll}	V	elektrisches Potential des Stromabnehmers
$\Delta\phi$	V	elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\Delta\phi^0$	V	Gleichgewichtspotential der CTR bei Standardbedingungen
ϕ_{elde}	V	elektrisches Potential im Inneren der Elektrode
ϕ_{elyt}	V	elektrisches Potential im Inneren des Elektrolyts
$\Delta\phi_{\text{equil}}$	V	Gleichgewichtspotential der CTR
ω_{RC}	1/s	Relaxationsfrequenz einer elektrischen Baugruppe bestehend aus Widerstand R und parallel geschalteter Kapazität C
$\vec{\nabla}$	1/m	Ableitungsoperator nach den drei Raumrichtungen
\square		Kennzeichnet freien Oberflächenplatz
$V_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\bullet\bullet}$		freier Sauerstoffplatz im Kristallgitter, der gegenüber den besetzten Sauerstoffplätzen zweifach positiv geladen ist (Kröger-Vink Notation)
$O_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\times}$		Sauerstoffion im Kristallgitter (Kröger-Vink Notation)

Anhang B

Ergänzendes Material

B.1 Potentialgradient in der metallischen Phase des Ni/YSZ-Cermets

Die metallische Phase im Cermet hat die Aufgabe, die Elektronen vom Ort der elektrochemischen Reaktion mit wenigen Verlusten zum Stromabnehmer zu leiten. Da jeder Stromfluss mit einem Potentialgradienten verbunden ist, soll hier eine Abschätzung der maximal auftretenden Polarisationsverluste (Abschnitt 2.4.1) vorgenommen werden.

Polarisationsverlust

In der Praxis erreichen Brennstoffzellen eine Stromdichte von ca. 3 A/cm^2 bei zeitlich konstanter Polarisation von 400 mV und einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [124]. Aus den Messdaten von Laubitz [114] interpoliert man für diese Temperatur eine elektrische Leitfähigkeit σ_{Ni} des Nickels von $2,3 \cdot 10^6 \text{ }(\Omega \text{ m})^{-1}$. Diese Leitfähigkeit ist in der Nickelphase der Cermetanode etwa um den Faktor 3,2 reduziert [114, 125]. Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes [61] berechnet man für eine Stromdichte von 3 A/cm^2 und einer effektiven Leitfähigkeit des Nickels im Cermet von $\sigma_{\text{Ni}}/3,2$ einen Potentialgradienten von $0,041 \text{ V/m}$.

Konstante Polarisation

Für den Fall einer zeitlich variierenden Polarisation werden besonders bei hohen Frequenzen große Lade- und Entladeströme der Doppelschichtkapazität erzeugt. Diese betragen nach Messungen von Sonn et al. [4] an einer symmetrischen SOFC ca. $0,014 \text{ A/cm}^2$ (Impedanz von $0,7 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ bei einer Polarisationsamplitude von 10 mV) bei einer Temperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ und Frequenz von 1 MHz . Nach dem Ohmschen Gesetz [61] ist mit dieser Stromdichte ein Potentialgradient von $2 \cdot 10^{-4} \text{ V/m}$ im Nickel der Cermetanode verbunden.

Variable Polarisation

Geht man von einer Anodendicke von 1 mm (in realen Anwendungen meist geringer) aus, dann ist der relative Beitrag des Ohmschen Widerstands im Metall an der Gesamtpolarisation (400 mV bzw. 10 mV) für die beiden oben diskutierten Fälle 10^{-4} bzw. $2 \cdot 10^{-5}$. Aufgrund dieser Zahlen kann man den perkolierenden Nickelcluster im Cermet als elektrische Äquipotentialfläche ansehen.

Äquipotentialfläche

B.2 Maximaler Kathodenstrom

Kathoden-
diffusion

Besteht das Kathodengas aus reinem Sauerstoff, so erfolgt der Transport des Sauerstoffs innerhalb der Kathode zum elektrochemisch aktiven Bereich nicht durch freie molekulare Diffusion, sondern durch die druckgetriebene Darcy-Strömung. Eine kurze Rechnung zeigt den Verlauf des Drucks und damit der Konzentration des Sauerstoffs in der Kathode und ermöglicht die Abschätzung des maximalen Stroms, der durch die poröse Struktur der Kathode vorgegeben wird.

Reiner
Sauerstoff

Für den Fall reinen Sauerstoffs ist in Gleichung (3.64) zur Berechnung des viskosen Flusses der Molenanteil X_i von Sauerstoff 1. Die Stoffmengenkonzentration der gesamten Gasphase c^g folgt aus dem idealen Gasgesetz für einen gegebenen Druck p bei einer Temperatur T ,

$$c^g = \frac{p}{RT} \quad . \quad (\text{B.1})$$

Kombiniert man die Gleichungen (3.64) und (B.1), so folgt für den viskosen Sauerstofffluss $J_{\text{O}_2}^{\text{flow}}$ in der Kathode

$$J_{\text{O}_2}^{\text{flow}} = -\frac{B}{2RT\mu} \frac{\partial(p^2)}{\partial y} \quad . \quad (\text{B.2})$$

Definiert man den Punkt $y = 0$ bei einem Gesamtdruck von $p = 0$, bringt ∂y in Gleichung (B.2) auf die andere Seite der Gleichung, integriert die Gleichung auf der einen Seite über ∂y von 0 bis y und auf der anderen über $\partial(p^2)$ von 0 bis p^2 , so führt dies nach Umstellen auf

$$J_{\text{O}_2}^{\text{flow}} = -\frac{B}{2RT\mu} \frac{p^2}{y} \quad . \quad (\text{B.3})$$

In dieser Gleichung gibt p den Druck an der Stelle y an. Aus der Gleichung (B.3) folgt, dass der Druck über eine Wurzelfunktion in Richtung $y = 0$ bis auf Null abfällt, wenn der viskose Fluss, wie in der Kathode der Fall, entlang der porösen Schicht konstant ist.

Kathoden-
limitierung

Setzt man in die Gleichung (B.3) für p den Druck im Kathodengaskanal und die für y die Ausdehnung der Kathode ein, so lässt sich über $-4F J_{\text{O}_2}^{\text{flow}}$ die maximal mögliche Stromdichte berechnen, wenn die Elektrochemie nur an der Kontaktfläche von Kathode und Elektrolyt stattfindet. Der Faktor -4 kommt von den 4 negativen Elementarladungen, die mit einem Sauerstoffmolekül von der Kathode zur Anode transportiert werden. Bei einer Temperatur von 800 °C berechnet man für Standarddruck für die idealisierte Kathode der segmentierten Zelle eine maximale Stromdichte von 2,4 A/cm² ($B = 2,5 \cdot 10^{-16}$ m², $\mu = 5,0 \cdot 10^{-5}$ Pa s).

Anhang C

Tabellen

Tabelle C.1: Versuchsbedingungen der Kalibrierungsmessungen mit segmentierten Zellen.

Bedingung	T [°C]	Anode			Kathode	
		X_{H_2} [%]	$X_{\text{H}_2\text{O}}$ [%]	X_{N_2} [%]	X_{O_2} [%]	X_{N_2} [%]
1	800	50	50	0	21	79
2	800	97	3	0	100	0
3	800	90	10	0	100	0
4	800	50	50	0	100	0
5	800	40	60	0	100	0
6	800	25	25	50	100	0
7	800	5	5	90	100	0
8	800	50	50	0	50	50
9	800	50	50	0	10	90
10	850	50	50	0	100	0
11	850	50	50	0	21	79
12	750	50	50	0	100	0
13	750	50	50	0	21	79
14	700	50	50	0	100	0
15	700	50	50	0	21	79

Tabelle C.2: Thermodynamische Daten der Gasphasen- und Oberflächenspezies sowie der Spezies innerhalb des YSZ bei einer Temperatur von 973 K [102].

Spezies	h_i [kJ/mol]	s_i [J/(K·mol)]
Gasphase		
$\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$	-217	222
$\text{H}_{2,\text{gas}}$	20	156
$\text{O}_{2,\text{gas}}$	22	233
Nickeloberfläche		
H_{Ni}	-32	41
O_{Ni}	-222	39
OH_{Ni}	-193	106
$\text{H}_2\text{O}_{\text{Ni}}$	-273	130
$\square_{\text{Ni}}^{\text{a}}$	0	0
YSZ-Oberfläche		
OH_{YSZ}^-	-283	67
$\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$	-236	0
$\text{H}_2\text{O}_{\text{YSZ}}$	-273	98
$\square_{\text{YSZ}}^{\text{a}}$	0	0
Spezies in YSZ		
$\text{V}_{\text{O}_{\text{YSZ}}}^{\bullet\bullet}$ ^a	0	0
$\text{O}_{\text{YSZ}}^{\times}$	-236	0

^a Thermodynamische Daten der Referenzspezies wurden 0 gesetzt.

Literaturverzeichnis

- [1] *Key World Energy Statistics 2008*. International Energy Agency, Paris, 2008.
- [2] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M. M. B. Tignor, H. L. Miller Jr., und Z. Chen, Editoren. *Climate change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2007.
- [3] A. Heinzl, F. Mahlendorf, und J. Roes. *Brennstoffzellen*. Müller, Heidelberg, 2006.
- [4] V. Sonn, A. Leonide, und E. Ivers-Tiffée. Combined deconvolution and CNLS fitting approach applied on the impedance response of technical Ni/8YSZ cermet electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 155(7):B675–B679, 2008.
- [5] G. Schiller, C. Willich, K. A. Friedrich, S. Gewies, N. Bayer-Botero, und W. G. Bessler. Spatial distribution of electrochemical performance in a planar segmented SOFC. In *Proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 2008.
- [6] S. Singhal und K. Kendall. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Science, Oxford, 2003.
- [7] W. Vielstich, A. Lamm, und H. A. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2003.
- [8] R. J. Kee, H. Y. Zhu, und D. G. Goodwin. Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30:2379–2404, 2005.
- [9] P. Holtappels und U. Stimming. *Handbook of Fuel Cells*, Band 1, Kapitel Solid oxide fuel cells (SOFC), Seiten 335–354. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2003.
- [10] B. C. H. Steele. Fuel-cell technology - running on natural gas. *Nature*, 400 (6745):619–621, 1999.

- [11] H. Tu und U. Stimming. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 127(1-2):284–293, 2004.
- [12] W. Schmickler. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg & Sohn, Wiesbaden, 1996.
- [13] A. Bieberle, L. P. Meier, und L. J. Gauckler. The electrochemistry of Ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 148:A646–A656, 2001.
- [14] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, K. Kamitani, T. Yamamura, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa, und K. Hashimoto. Preparation of nickel pattern electrodes on YSZ and their electrochemical properties in H₂-H₂O atmospheres. *J. Electrochem. Soc.*, 141(8):2129–2134, 1994.
- [15] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 2006.
- [16] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, und M. Gamboa-Aldeco. *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodicts*, Band 2A. Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 2000.
- [17] H. S. Spacil. Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode. *US Patent*, Seiten 3,558,360, 1970.
- [18] Y. Hao und D. G. Goodwin. Numerical study of heterogeneous reactions in an SOFC anode with oxygen addition. *J. Electrochem. Soc.*, 155(7): B666–B674, 2008.
- [19] S. Zha, Z. Cheng, und M. Liu. Sulfur poisoning and regeneration of Ni-based anodes in solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2):B201–B206, 2007.
- [20] D. Simwonis, F. Tietz, und D. Stöver. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 132(3-4):241–251, 2000.
- [21] T. Nakamura, T. Kobayashi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, K. Sato, J. Mizusaki, und T. Kawada. Electrochemical behaviors of mixed conducting oxide anodes for solid oxide fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 155(6): B563–B569, 2008.
- [22] P. Metzger. *Ortsaufgelöste Charakterisierung von Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC) durch Messung betriebsrelevanter Größen entlang des Strömungsweges*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2008.

-
- [23] E. Barsoukov und J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2. Auflage, 2005.
- [24] J. R. Macdonald. Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis. *Solid State Ionics*, 176:1961–1969, 2005.
- [25] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, und H. Schichlein. Electrochemical impedance spectroscopy. In W. Vielstich, A. Lamm, und H. A. Gasteiger, Editoren, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Band 2, Seiten 220–235. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2003.
- [26] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, und E. Ivers-Tiffée. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(8):875–882, 2002.
- [27] B. A. Boukamp. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, 20(1):31–44, 1986.
- [28] B. A. Boukamp und H. J. M. Bouwmeester. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics*, 157(1-4):29–33, 2003.
- [29] B. A. Boukamp, M. Verbraeken, D. H. A. Blank, und P. Holtappels. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance? *Solid State Ionics*, 177(26-32):2539–2541, 2006.
- [30] W. G. Bessler. A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction-diffusion models. *Solid State Ionics*, 176(11-12):997–1011, 2005.
- [31] S. Primdahl und M. Mogensen. Oxidation of hydrogen on Ni/yttria-stabilized zirconia cermet anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 144(10):3409–3419, 1997.
- [32] S. Primdahl und M. Mogensen. Gas conversion impedance: A test geometry effect in characterization of solid oxide fuel cell anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 145(7):2431–2438, 1998.
- [33] S. Primdahl und M. Mogensen. Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 146(8):2827–2833, 1999.
- [34] P. Holtappels, I. C. Vinke, L. G. J. de Haart, und U. Stimming. Reaction of hydrogen/water mixtures on nickel-zirconia cermet electrodes II. AC polarization characteristics. *J. Electrochem. Soc.*, 146(8):2976–2982, 1999.

- [35] S. P. Jiang und S. P. S. Badwal. An electrode kinetics study of H₂ oxidation on Ni/Y₂O₃-ZrO₂ cermet electrode of the solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, 123(1-4):209–224, 1999.
- [36] Y. Matsuzaki und I. Yasuda. Electrochemical oxidation of H₂ and CO in a H₂-H₂O-CO-CO₂ system at the interface of a Ni-YSZ cermet electrode and YSZ electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 147(5):1630–1635, 2000.
- [37] R. Barfod, M. Mogensen, T. Klemensø, A. Hagen, Y. L. Liu, und P. V. Hendriksen. Detailed characterization of anode-supported SOFCs by impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 154(4):B371–B378, 2007.
- [38] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, und E. Ivers-Tiffée. Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 155(1):B36–B41, 2008.
- [39] A. Bieberle und L. J. Gauckler. Ni-based SOFC anodes: Microstructure and electrochemistry. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92(7):796–802, 2001.
- [40] S. B. Adler. Reference electrode placement in thin solid electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 149(5):E166–E172, 2002.
- [41] J. Geyer, H. Kohl Müller, H. Landes, und R. Stübner. Investigations into the kinetics of the Ni-YSZ-cermet-anode of a solid oxide fuel cell. *Proceedings - Electrochemical Society*, 97-18:585–594, 1997.
- [42] S. P. Jiang, P. J. Callus, und S. P. S. Badwal. Fabrication and performance of Ni/3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ cermet anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 132(1-2):1–14, 2000.
- [43] S. Tao und J. T. S. Irvine. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nature Materials*, 2(5):320–323, 2003.
- [44] D. Vladikova, G. Raikova, Z. Stoyanov, H. Takenouti, J. Kilner, und S. Skinner. Differential impedance analysis of solid oxide materials. *Solid State Ionics*, 176(25-28):2005–2009, 2005.
- [45] P. Metzger, K.-A. Friedrich, H. Müller-Steinhagen, und G. Schiller. SOFC characteristics along the flow path. *Solid State Ionics*, 177(19-25):2045–2051, 2006.
- [46] W. G. Bessler, S. Gewies, und M. Vogler. A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53(4):1782–1800, 2007.

- [47] D. G. Goodwin. A pattern anode model with detailed chemistry. In J. Mizusaki, Editor, *Ninth international symposium on solid oxide fuel cells (SOFC-IX)*, Seiten 699–707, Quebec City, Canada, 2005.
- [48] V. M. Janardhanan und O. Deutschmann. Modeling of solid-oxide fuel cells. *Zeitschrift für Physikalische Chemie - International Journal of Research in Physical Chemistry*, 221(4):443–478, 2007.
- [49] D. H. Jeon, J. H. Nam, und C. J. Kim. Microstructural optimization of anode-supported solid oxide fuel cells by a comprehensive microscale model. *J. Electrochem. Soc.*, 153(2):A406–A417, 2006.
- [50] B. Rüger, A. Weber, und E. Ivers-Tiffée. 3D-Modelling and performance evaluation of mixed conducting (MIEC) cathodes. *ECS Transactions*, 7(1):2065–2074, 2007.
- [51] H. Zhu und R. J. Kee. Modeling distributed charge-transfer processes in SOFC membrane electrode assemblies. *J. Electrochem. Soc.*, 155(7):B715–B729, 2008.
- [52] W. G. Bessler und S. Gewies. Gas concentration impedance of solid oxide fuel cell anodes II. Channel geometry. *J. Electrochem. Soc.*, 154(6):B548–B559, 2007.
- [53] S. Gewies und W. G. Bessler. Physically based impedance modeling of Ni/YSZ cermet anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 155(9):B937–B952, 2008.
- [54] R. J. Kee, M. E. Coltrin, und P. Glarborg. *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2003.
- [55] F. Behrendt, O. Deutschmann, B. Ruf, R. Schmidt, und J. Warnatz. Simulation of Heterogeneous Reaction Systems. In J. Wolfrum, H.-R. Volpp, R. Rannacher, und J. Warnatz, Editoren, *Gas phase chemical reaction systems: experiment and models, 100 years after Max Bodenstein*. Springer, Heidelberg, 1996.
- [56] O. Deutschmann, S. Tischer, C. Correa, D. Chatterjee, S. Kleditzsch, und V. Janardhanan. *DETCHEM Software Package, Version 2.0*. <http://www.detchem.com>, Karlsruhe, 2004.
- [57] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, C. Correa, D. Chatterjee, und J. Warnatz. *DETCHEM Software Package, Version 1.5*. <http://www.detchem.com>, Heidelberg, 2003.
- [58] M. G. H. M. Hendriks, J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester, und H. Verweij. The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, 146(3-4):211–217, 2002.

- [59] R. D. Armstrong und B. R. Horrocks. The double layer structure at the metal-solid electrolyte interface. *Solid State Ionics*, 94(1-4):181–187, 1997.
- [60] O. Deutschmann. *Modeling of Surface Reactions and their Coupling with Chemically Reacting Flows*. Doktorarbeit, Universität Heildeberg, 1996.
- [61] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3 Elektrodynamik*. Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1990.
- [62] M. A. Khaleel und J. R. Selman. Cell, Stack and System Modelling. In S. C. Singhal und K. Kendall, Editoren, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Science, Oxford, 2003.
- [63] J. Divisek, R. Jung, und I. C. Vinke. Structure investigations of SOFC anode cermets. Part II: Electrochemical and mass transport properties. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29:165–170, 1999.
- [64] J. M. Bisang, K. Jüttner, und G. Kreysa. Potential and current distribution in porous electrodes under charge-transfer kinetic control. *Electrochimica Acta*, 39(8-9):1297–1302, 1994.
- [65] P. S. Manning, J. D. Sirman, R. A. De Souza, und J. A. Kilner. The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, 100(1-2):1–10, 1997.
- [66] J. D. Solier, I. Cachadina, und A. Dominguez-Rodriguez. Ionic conductivity of ZrO_2 -12 mol % Y_2O_3 single crystals. *Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics*, 48(6):3704–3712, 1993.
- [67] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, und J. L. Carpentier. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the "composite effect". *Solid State Ionics*, 80(1-2):27–35, 1995.
- [68] R. B. Bird, W. E. Stewart, und E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 2. Auflage, 2002.
- [69] J. Warnatz, U. Maas, und R. W. Dibble. *Verbrennung*. Springer, Heidelberg, 2001.
- [70] W. G. Bessler. Electrochemistry and transport in solid oxide fuel cells. Habilitation, University Heidelberg, 2007.
- [71] W. Hort, S. J. Linz, und M. Lücke. Onset of convection in binary gas mixtures: Role of the Dufour effect. *Phys. Rev. A*, 45(6):3737–3748, 1992.

- [72] B. Todd. Mass transport in solid oxide fuel cell electrodes. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, Victoria Falls, Zambia 2003.
- [73] B. Todd und J. B. Young. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. *Journal of Power Sources*, 110(1):186–200, 2002.
- [74] J. Yuan, M. Rokni, und B. Sundén. Simulation of fully developed laminar heat and mass transfer in fuel cell ducts with different cross-sections. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(21):4047–4058, 2001.
- [75] F. A. L. Dullien. *Porous media*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [76] J. Bear. *Dynamics of fluids in porous media*. Elsevier, New York, 1972.
- [77] N. Epstein. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, 44(3):777–779, 1989.
- [78] J. B. Young und B. Todd. Modelling of multi-component gas flows in capillaries and porous solids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(25-26):5338–5353, 2005.
- [79] P. Deuffhard und U. Nowak. Extrapolation integrators for quasilinear implicit ODEs. In P. Deuffhard und B. Engquist, Editoren, *Large-scale scientific computing*. Birkhäuser, Boston, 1987.
- [80] W. G. Bessler. Rapid impedance modeling via potential step and current relaxation simulations. *J. Electrochem. Soc.*, 154(11):B1186–B1191, 2007.
- [81] H. Wiese und K. G. Weil. An efficient fourier-transform algorithm for frequency domains of several decades using logarithmically spaced time samples. *IEEE Transactions on Acoustics Speech and Signal Processing*, 36(7):1096–1099, 1988.
- [82] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, und B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. Auflage, 1992.
- [83] S. Sunde. Monte Carlo simulations of polarization resistance of composite electrodes for solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 143(6):1930–1939, 1996.
- [84] J. R. Izzo, Jr., A. S. Joshi, K. N. Grew, W. K. S. Chiu, A. Tkachuk, S. H. Wang, und W. Yun. Nondestructive reconstruction and analysis of SOFC anodes using X-ray computed tomography at sub-50 nm resolution. *J. Electrochem. Soc.*, 155(5):B504–B508, 2008.

- [85] J. R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, T. Hines, J. M. Hiller, D. J. Miller, K. Thornton, P. W. Voorhees, S. B. Adler, D. Mumm, und S. A. Barnett. Three dimensional reconstruction of solid oxide fuel cell electrodes using focused ion beam - scanning electron microscopy. *ECS Transactions*, 7(1):1879–1887, 2007.
- [86] D. Fouquet. *Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. Mainz, G, 2005.
- [87] J. R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H. Y. Chen, J. M. Hiller, D. J. Miller, K. Thornton, P. W. Voorhees, S. B. Adler, und S. A. Barnett. Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode. *Nature Materials*, 5(7):541–544, 2006.
- [88] J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim, und K.-H. Yoon. Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. *Solid State Ionics*, 148(1-2):15–26, 2002.
- [89] P. Costamagna, P. Costa, und V. Antonucci. Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*, 43(3-4):375–394, 1998.
- [90] S. H. Chan und Z. T. Xia. Anode micro model of solid oxide fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 148(4):A388–A394, 2001.
- [91] X. Deng und A. Petric. Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells. *Journal Of Power Sources*, 140(2):297–303, 2005.
- [92] V. M. Janardhanan, V. Heuveline, und O. Deutschmann. Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model. *Journal Of Power Sources*, 178(1):368–372, 2008.
- [93] M. Suzuki und T. Oshima. Estimation of the co-ordination number in a multi-component mixture of spheres. *Powder Technology*, 35:159–166, 1983.
- [94] D. Bouvard und F. F. Lange. Relation between percolation and particle coordination in binary powder mixtures. *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(12):3083–3090, 1991.
- [95] C.-H. Kuo und P. K. Gupta. Rigidity and conductivity percolation thresholds in particulate composites. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(1):397–403, 1995.
- [96] M. Zhu, X.-Z. Xu, R. Su, und J.-M. Yang. Current and overpotential distribution mathematical model of the porous electrode based on the three-phase boundary length. *J. Electrochem. Soc.*, 152(3):A511–A515, 2005.

- [97] J. H. Nam und D. H. Jeon. A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(17):3446–3460, 2006.
- [98] D. S. McLachlan, M. Blaszkievicz, und R. E. Newnham. Electrical resistivity of composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8):2187–2203, 1990.
- [99] S. Gewies, W. G. Bessler, V. Sonn, und E. Ivers-Tiffée. Experimental and modeling study of the impedance of Ni/YSZ cermet anodes. *ECS Transactions*, 7(1):1573–1582, 2007.
- [100] S. Gewies, W. G. Bessler, J. Warnatz, V. Sonn, und E. Ivers-Tiffée. Coupled electrochemistry and transport in Ni/YSZ cermets: Impedance simulations and experimental validation. In *Proceedings of the 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Luzern, Schweiz, 2006.
- [101] W. G. Bessler, S. Gewies, und J. Warnatz. Impedance simulations of SOFC pattern and cermet anodes from detailed electrochemical models. In *Proceedings of the Ninth international symposium on solid oxide fuel cells (SOFC-IX)*, Seiten 708–718, Quebec City, Canada, 2005.
- [102] M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. Gauckler, J. Warnatz, und W. G. Bessler. Modeling study of surface reactions, diffusion and spillover at a Ni/YSZ patterned anode. *J. Electrochem. Soc.*, eingereicht 2008.
- [103] B. de Boer. *Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes*. Doktorarbeit, Universität Twente, 1998.
- [104] Y. Shi, N. Cai, und C. Li. Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *Journal Of Power Sources*, 164(2):639–648, 2007.
- [105] S. C. DeCaluwe, H. Zhu, R. J. Kee, und G. S. Jackson. Importance of anode microstructure in modeling solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 155(6):B538–B546, 2008.
- [106] W. G. Bessler, J. Warnatz, und D. G. Goodwin. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 177(39-40):3371–3383, 2007.
- [107] A. Bieberle und L. J. Gauckler. State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O | YSZ. *Solid State Ionics*, 146(1-2):23–41, 2002.
- [108] R. C. Weast und M. J. Astle, Editoren. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio, 63. Auflage, 1982.

- [109] *Angabe des Kunststoffherstellers Tosoh*. www.tosoh.com.
- [110] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, und N. Imanishai. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) system. *Solid State Ionics*, 121(1-4):133–139, 1999.
- [111] M. G. H. M. Hendriks, J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester, und H. Verweij. The defect structure of the double layer in yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, 154-155:467–472, 2002.
- [112] J. E. ten Elshof, M. G. H. M. Hendriks, H. J. M. Bouwmeester, und H. Verweij. The near-surface defect structure of yttria-stabilised zirconia determined by measurement of the differential capacity. *Journal of Materials Chemistry*, 11:2564–2571, 2001.
- [113] K. Sasaki und J. Maier. Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 using EPR and optical relaxation. *Solid State Ionics*, 134(3-4):303–321, 2000.
- [114] M. J. Laubitz, T. Matsumura, und P. J. Kelly. Transport properties of the ferromagnetic metals. II. Nickel. *Canadian Journal of Physics*, 54:92–102, 1976.
- [115] A. Bieberle. *The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations*. Doktorarbeit, ETH Zürich, 2000.
- [116] M. Mogensen, K. V. Jensen, M. J. Jørgensen, und S. Primdahl. Progress in understanding SOFC electrodes. *Solid State Ionics*, 150(1-2):123–129, 2002.
- [117] A. B. Anderson und E. Vayner. Hydrogen oxidation and proton transport at the Ni-zirconia interface in solid oxide fuel cell anodes: Quantum chemical predictions. *Solid State Ionics*, 177(15-16):1355–1359, 2006.
- [118] W. G. Bessler. Gas concentration impedance of solid oxide fuel cell anodes I. Stagnation point flow geometry. *J. Electrochem. Soc.*, 153(8):A1492–A1504, 2006.
- [119] C. Gerthsen und D. Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [120] D. J. L. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, und A. R. Kucernak. Measurement of the current distribution along a single flow channel of a solid polymer fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 3(11):628–632, 2001.

-
- [121] I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, und G. G. Scherer. Oscillations in gas channels Part I. The forgotten player in impedance spectroscopy in PEFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 154(4):B383–B388, 2007.
- [122] H. Zhu, R. J. Kee, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, und D. G. Goodwin. Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 152:A2427–A2440, 2005.
- [123] R. E. Williford, L. A. Chick, G. D. Maupin, S. P. Simner, und J. W. Stevenson. Diffusion limitations in the porous anodes of SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 150(8):A1067–A1072, 2003.
- [124] Y. Jiang und A. V. Virkar. Fuel composition and diluent effect on gas transport and performance of anode-supported SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 150(7):A942–A951, 2003.
- [125] E. Ivers-Tiffée. Vorlesungsskript: Brennstoffzellen und Batterien. 2004.

Danksagung

In den letzten Jahren habe ich aus zahlreichen Richtungen Hilfe und Unterstützung bekommen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht an meine drei Betreuer bei dieser Arbeit. Priv.-Doz. Wolfgang Bessler, der mich durch eine zielgerichtete Anleitung und kompetente fachliche Diskussionen im Fortgang der Forschungsaktivitäten inspiriert hat. Prof. Annemarie Pucci, die den Forschungsaktivitäten im Bereich der SOFC großes Interesse entgegenbringt und mir die Möglichkeit gab, in der Physik zu promovieren. Prof. Jürgen Warnatz, unter dessen Betreuung ich mit meiner Doktorarbeit begonnen hatte und dessen Tod leider die Zusammenarbeit beendete.

Ein großer Dank geht an die Mitglieder der Forschungsgruppe “Reaktive Strömungen” des IWR der Universität Heidelberg, insbesondere an die Teilgruppe der Modellierer von SOFCs bestehend aus Marcel Vogler, Nicolas Bayer-Botero, Christian Hellwig, Vitaliy Yurkiv und Florian Backfisch für eine fruchtbare Zusammenarbeit, die geprägt war von freundschaftlichem Umgang und wissenschaftlichem Austausch.

Desweiteren danke ich meinen Kooperationspartner Prof. Ellen Ivers-Tiffée, Volker Sonn und Dr. André Weber vom IWE Karlsruhe sowie Dr. Günter Schiller, Caroline Willich vom DLR Stuttgart. Ohne das von ihnen bereitgestellte Wissen, ihre Erfahrungen und Messergebnisse von symmetrischen und segmentierten Zellen wäre die Modellentwicklung samt Validierung nicht möglich gewesen.

Für die Finanzierung meiner Arbeit danke ich dem Umweltministerium Baden-Württemberg und Prof. Jürgen Warnatz.

Schließlich danke ich meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Freundin Anne. Sie alle haben mich seit dem Studium in meinen Aktivitäten bestärkt und mir in Zeiten des Zweifels durch gute Ratschläge neue Wege gezeigt.

Stefan Gewies