

Mechanistische Untersuchung und Modellierung der Anodenreaktion in der Karbonat-Brennstoffzelle

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Markus Roman Schuster

aus

Stuttgart-Bad Cannstatt

2010

Organisation

Universitäre Betreuung: Herr Prof. Dr. Jürgen Garche
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Baden Württemberg (ZSW)
Universität Ulm

Herr Prof. Dr. Werner Tillmetz
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Baden Württemberg (ZSW)
Universität Ulm

Firmenbetreuung: Frau Dr. Ursula Paulus-Rodatz
Entwicklung Zellkomponenten und Zellstapel
MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems

Zeitraum der Arbeit: März 2008 bis Oktober 2010

Tag der mündl. Prüfung: 27. April 2011

Amtierender Dekan: Herr Prof. Dr. Axel Groß

Gutachter und Fragende: Herr Prof. Dr. Werner Tillmetz (1. Gutachter)
Herr Prof. Dr. Jürgen Garche (2. Gutachter)

Zusammenfassung

Im Bereich dezentraler Energieversorgung werden der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) beste Aussichten bescheinigt, die Anforderungen des stark konkurrierenden Energiemarkts zu erfüllen. Die Markteinführung der MCFC-Technologie erfordert die Erfüllung verschiedenster Anforderungen. Dazu gehört zum einen die Reduzierung der spezifischen Kosten pro Kilowatt bei gleichzeitiger Erhöhung der Effizienz. Andererseits wird eine erhöhte Lebensdauer der MCFC-Stapel, insbesondere bei Verwendung biogener Brennstoffe, gefordert. Grundvoraussetzungen für erfolgreiche technische Verbesserungen oder Maßnahmen zur Kostenreduktion sind detaillierte Kenntnisse der an den Elektroden ablaufenden Reaktionsmechanismen.

In der vorliegenden Arbeit wird der komplexe anodenseitige Reaktionsmechanismus in der Karbonat-Brennstoffzelle detailliert untersucht, mit dem Ziel, ein grundlegendes Verständnis über die an der Anode stattfindenden physikalischen und elektrochemischen Prozesse zu entwickeln und Einflussgrößen auf die Leistung der Brennstoffzellen-Stapel zu identifizieren. Dazu zählen die eingehende Untersuchung der parallel stattfindenden Oxidationsreaktionen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid und ihrer reaktionstechnischen Parameter, die detaillierte Analyse von Stofftransport, Adsorption und Ladungstransport und die Betrachtung von Degradationsphänomenen, welche sich degressiv auf Zelleistung und Lebensdauer auswirken.

Für die experimentellen Untersuchungen stehen verschiedene Versuchsanlagen zur Verfügung. Dazu zählen vorrangig Anoden-Halbzellen und Einzelzellen. Werkzeug zur Analyse der physikalischen und elektrochemischen Phänomene ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (*EIS*), deren Ergebnisse in die Entwicklung eines Ersatzschaltbilds einfließen. Die Verknüpfung der Elemente des Ersatzschaltbilds mit physikalischen Prozessgrößen erfolgt im Rahmen eines numerischen Modells für die MCFC-Anode.

Die Impedanzspektren der MCFC-Anoden ergeben vier charakteristische Widerstände: ohmscher Widerstand, hochfrequenter Widerstand, niederfrequenter Widerstand und Gesamtwiderstand. Der stark temperaturabhängige hochfrequente Widerstand wird von der Elektrodenkinetik beeinflusst, während der Stofftransport durch den niederfrequenten Widerstand ausgedrückt wird.

Es zeigt sich, dass die in der Literatur postulierten Mechanismen für die anodenseitige Oxidation von Wasserstoff unvollständig sind. Die Oxidation des Wasserstoffs folgt einer Reaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung. Voraussetzung hierfür sind zwei adsorbierende, miteinander reagierende Spezies. Mithilfe der numerischen Simulation kann belegt werden, dass eine parallele Adsorption von Wasserstoff und Hydroxid-Ionen an der Anode wahrscheinlich ist. Darüber hinaus kann kein Einfluss der Kohlenmonoxid-Oxidation an der Anode nachgewiesen werden, so dass von einer Kohlenmonoxid-Bildung über die schnelleren Shift-Gleichgewichte auszugehen ist.

Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass bezüglich der MCFC-Anode zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien existieren. Damit können diffusionslimitierte und kinetisch limitierte Bereiche mit unterschiedlichen Porenwirkungsgraden identifiziert werden.

Unter Verwendung der numerischen Methoden kann gezeigt werden, dass die charakteristischen Widerstände der Anode durch geeignete Wahl von Leitfähigkeits-, Reaktionsgeschwindigkeits- und Stofftransport-Ansätzen präzise wiedergegeben werden können. Die Resultate dieser Arbeit fließen in die Weiterentwicklung der MCFC-Anode ein und ebenso als Eingangsgrößen in numerische Modelle, die einen MCFC-Stapel beschreiben und zur Vorhersage von Temperaturverteilungen über der Zellfläche verwendet werden.

Abstract

Considering distributed energy generation, molten carbonate fuel cells (MCFCs) have best prospects to fulfil the demands of the highly competing energy market. To establish MCFC technology in the market, various requirements need to be met. These are on the one hand the reduction of the specific costs per kW and the simultaneous increase in efficiency of the MCFCs. On the other hand, an extended lifetime of MCFC stacks in general and especially when biofuels are used is required. Detailed knowledge of electrodes' reaction mechanisms is essential for successful technical improvements or cost reduction measures.

In this thesis, the complex anodic reaction mechanism in the molten carbonate fuel cell is studied in detail, with the objective to develop a fundamental understanding of the physical and electrochemical processes taking place at the anode, and to identify the factors influencing the performance of fuel cell stacks. These include a detailed study of the simultaneously performed oxidation reactions of hydrogen and carbon monoxide and its kinetic parameters, the detailed analysis of mass transport, adsorption and charge transfer and the observation of degradation phenomena, which have a declining effect on cell performance and lifetime.

In order to gain this knowledge, several testing facilities have been used: anode half-cells and single cells. Electrochemical impedance spectroscopy (*EIS*) has been applied as analyzing tool for physical and electrochemical phenomena, whose results have been integrated in the development of an equivalent circuit. Linking the elements of the equivalent circuit with physical process parameters has been done by using a numerical model for the MCFC-anode.

The impedance measurements of the MCFC anodes result in four characteristic resistances: ohmic resistance, high-frequency resistance, low-frequency resistance and cumulative resistance. The strongly temperature dependent high-frequency resistance

is influenced by the electrode kinetics, while the mass transfer is expressed by the low-frequency resistance.

The results of this study show, that the anodic reaction mechanisms for the hydrogen oxidation, postulated in the literature are incomplete. The oxidation of hydrogen follows a reaction rate of pseudo-negative order. A prerequisite requirement for this purpose is two adsorbing species and a bimolecular reaction step. By using numerical simulation it is found, that a parallel adsorption of hydrogen and hydroxide-ions at the anode is probable. In addition, no effect concerning the carbon monoxide oxidation at the anode can be detected, so that a carbon monoxide formation by the faster shift equilibria can be assumed.

Experimental studies show two temperature ranges with different activation energies concerning the MCFC-anode. This enables the identification of diffusion and kinetically limited intervals with different pore efficiency factors.

By using numerical methods, it can be shown that the characteristic resistances of the anode can be reproduced precisely with a suitable choice of conductivity, reaction rate and mass transfer approaches. The outcome of this thesis can be used for the development of the MCFC anode, as well as for an input into numerical models, that describe a MCFC stack and predict temperature distributions over the cell surface.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abstract.....	iii
Formelzeichen und Abkürzungen.....	ix
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	xv
Kapitel 1: Einleitung.....	1
1.1 Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFCs)	1
1.2 Die MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems	7
1.3 Ziele und Inhalte dieser Arbeit	9
Kapitel 2: Grundlagen der Brennstoffzellen	11
2.1 Grundlagen der Synthesegas-Herstellung.....	11
2.1.1 Wasserdampf-Reformierung von Methan	12
2.1.1.1 Reaktionsmechanismus.....	12
2.1.1.2 Betrachtung des Chemischen Gleichgewichts	13
2.2 Thermodynamische Grundlagen der MCFC	15
2.2.1 Betrachtung der Reaktionsgleichungen	15
2.2.2 Bestimmung der Zellspannung	16
2.2.3 Überspannungen.....	18
2.2.3.1 Durchtrittsüberspannung.....	18
2.2.3.2 Konzentrationsüberspannung.....	19
2.2.3.3 Diffusionsüberspannung.....	20
2.2.3.4 Ohmsche Verluste	21
2.2.3.5 Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzelle.....	21
2.2.4 Wirkungsgrade von Brennstoffzellen	23
2.2.4.1 Carnot-Wirkungsgrad.....	23
2.2.4.2 Thermodynamischer (idealer) Wirkungsgrad von Brennstoffzellen	23
2.2.4.3 Spannungs-Wirkungsgrad.....	24
2.2.4.4 Umsatz-Wirkungsgrad.....	24
2.2.4.5 Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle	25

2.3	Physikalisch-chemische Grundlagen.....	26
2.3.1	Der anodenseitige Reaktionsmechanismus	26
2.3.1.1	Mechanismen der Durchtrittsreaktionen	28
2.3.2	Kinetik chemischer Reaktionen	30
2.3.2.1	Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	30
2.3.2.2	Gleichgewichtsreaktionen	31
2.3.2.3	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	32
2.3.2.4	Beschreibung von Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeit.....	33
2.3.2.5	Reaktionssysteme und Bruttoreaktionsgeschwindigkeit	36
2.3.2.6	Katalytische Reaktionen nullter und negativer Ordnung.....	38
2.3.3	Stofftransport-Mechanismen.....	43
2.3.3.1	Knudsen-Diffusion.....	44
2.3.3.2	Stefan-Maxwell-Diffusion.....	46
2.3.3.3	Dusty-Gas-Modell	47
2.3.3.4	Ficksche Diffusion.....	48
2.3.3.5	Viskose Strömung durch Poren und Haufwerke	49
2.3.3.6	Allgemeiner Transportansatz für poröse Stoffe	50
2.3.3.7	Oberflächendiffusion.....	51
2.3.3.8	Konfigurale Diffusion	52
2.3.3.9	Transportansatz für Bulkphasen.....	52
Kapitel 3:	Experimentelle Untersuchungen.....	55
3.1	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	55
3.1.1	Funktionsprinzip der Impedanzspektroskopie.....	56
3.1.2	Elemente der Impedanzspektroskopie	58
3.1.2.1	Widerstand	58
3.1.2.2	Spule.....	59
3.1.2.3	Kondensator	61
3.1.2.4	Warburg-Impedanz	62
3.1.2.5	Constant Phase Element.....	64
3.2	Infrastruktur des Halbzellen-Teststands	67
3.2.1	Anoden-Halbzellenteststand	67
3.2.2	Versuchsparameter.....	70
3.3	Impedanzmessungen an Anoden-Halbzellen	74
3.3.1	Impedanzspektren von MFCF-Anoden	74
3.3.1.1	Abhängigkeit von der Temperatur.....	76
3.3.1.2	Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung.....	79
3.3.1.3	Zusammenfassung	81
3.3.2	Vergleich unterschiedlicher Anodentypen	82
3.3.2.1	Ohmscher Widerstand R_1	82
3.3.2.2	Hochfrequenter Widerstand R_2	83
3.3.2.3	Niederfrequenter Widerstand R_3	84
3.3.2.4	Gesamtwiderstand R_4	86
3.3.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	87

3.3.3	Einflüsse aus der Gasphase	89
3.3.3.1	Einfluss des S/C-Verhältnisses	89
3.3.3.2	Einfluss der Kohlenmonoxid-Oxidation an der Anode.....	91
3.3.3.3	Einfluss von Ballastgasen	95
3.3.4	Einflüsse aus der Flüssigphase.....	97
3.3.4.1	Einfluss des Elektrolyt-Füllgrades.....	97
3.3.5	Einflüsse aus der Feststoffphase	101
3.3.5.1	Einfluss der Trägerschaumdichte.....	101
3.3.5.2	Einfluss der Anodendicke	105
3.3.6	Laufzeit-Einflüsse	110
3.3.7	Bestimmung kinetischer Parameter.....	113
3.3.7.1	Reaktionsordnung	113
3.3.7.2	Aktivierungsenergie.....	116
3.3.7.3	Adsorptionsverhalten	118
3.3.8	Hoch- und niederfrequente Widerstands-Minima	121
3.3.8.1	Reaktionsüberlagerung in der Anoden-Halbzelle	121
3.3.8.2	Benetzungseigenschaften der Elektrode mit Elektrolyt.....	122
3.3.8.3	Betrachtung der Reaktionskinetik	131
3.3.9	Schlussfolgerungen	136

Kapitel 4: Ersatzschaltbild und Widerstandsgleichungen ... 139

4.1	Ersatzschaltbild der MCFC-Anode	139
4.2	Widerstandsgleichungen der MCFC-Anode.....	158
4.2.1	Widerstandsgleichung für R_1	161
4.2.1.1	Temperaturabhängigkeit von R_1	161
4.2.1.2	Partialdruckabhängigkeit von R_1	162
4.2.2	Widerstandsgleichung für R_2	163
4.2.2.1	Temperaturabhängigkeit von R_2	164
4.2.2.2	Partialdruckabhängigkeit von R_2	164
4.2.2.3	Mechanismus nach Ang und Sammells [2].....	164
4.2.2.4	Karbonat-Mechanismus.....	169
4.2.2.5	Hydroxid-Mechanismus	172
4.2.2.6	Diskussion der Durchtrittsreaktions-Mechanismen.....	175
4.2.3	Widerstandsgleichung für R_3	177
4.2.3.1	Stofftransport in der Gasphase	178
4.2.3.2	Stofftransport in der Flüssigphase	181
4.2.3.3	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.....	184
4.2.4	Zusammenfassung	190

Kapitel 5: Numerische Simulation der Anode.....	191
5.1 Levenberg-Marquardt-Verfahren.....	192
5.2 Ohmscher Widerstand R_1	194
5.2.1 Ohmscher Widerstand bei reiner Temperaturabhängigkeit	194
5.2.2 Ohmscher Widerstand mit Gaszusammensetzung	196
5.2.3 Simulationsbewertung von R_1	198
5.3 Hochfrequenter Widerstand R_2	199
5.3.1 Allgemeiner Reaktionsgeschwindigkeitsansatz	199
5.3.2 Geschwindigkeitsansatz der Wasserstoff-Oxidation.....	201
5.3.3 Reaktionsmechanismus nach Ang und Sammells [2]	203
5.3.4 Berücksichtigung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor.....	205
5.3.5 Simulation von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor	207
5.3.5.1 Polynomansätze zweiter Ordnung.....	209
5.3.5.2 Polynomansätze dritter Ordnung	212
5.3.5.3 Polynomansätze fünfter Ordnung.....	215
5.3.5.4 Polynomansätze siebenter Ordnung.....	218
5.3.6 Geschwindigkeitsansätze (pseudo) negativer Ordnung.....	221
5.3.6.1 Karbonat-Mechanismus.....	221
5.3.6.2 Hydroxid-Mechanismus.....	223
5.3.7 Simulationsbewertung von R_2	225
5.4 Niederfrequenter Widerstand R_3	226
5.5 Bewertung der numerischen Simulation	229
Kapitel 6: Zusammenfassung und Ausblick.....	231
6.1 Zusammenfassung	231
6.2 Ausblick	234
Anhang A: Modellparameter für E_a und k_∞	237
Anhang B: Literaturverzeichnis	241
Danksagung.....	261
Erklärung Hilfsmittel.....	263

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

A_W	$[m^2]$	Mit Elektrolyt benetzte Elektrodenfläche
a_{ij}	$[-]$	Koeffizient im erweiterten Dusty-Gas-Modell
B_0	$[m^2]$	Permeabilität einer porösen Struktur
b_{ij}	$[-]$	Koeffizient im erweiterten Dusty-Gas-Modell
C	$[F]$	Kapazität
c	$[-]$	Achsenabschnitt einer linearen Funktion
c_j	$[\frac{mol}{l}]$	Konzentration der Komponente j
c_{ij}	$[-]$	Koeffizient im erweiterten Dusty-Gas-Modell
D_{ij}	$[\frac{m^2}{s}]$	Binärer Diffusionskoeffizient nach Stefan-Maxwell
D_j^F	$[\frac{m^2}{s}]$	Flüssigphasen-Diffusionskoeffizient der Komp. j nach Fick
D_j^{Kn}	$[\frac{m^2}{s}]$	Knudsen-Diffusionskoeffizient der Komponente j
D_z	$[\frac{m^2}{s}]$	Dispersionskoeffizient
d_0	$[mm]$	Ausgangsmaß Elektrode
d_E	$[mm]$	Endmaß Elektrode
E_a	$[\frac{J}{mol}]$	Aktivierungsenergie
F	$[\frac{C}{mol}]$	Faraday-Konstante
FU	$[\%]$	Fuel utilisation (Brenngasausnutzungsgrad)
f	$[Hz]$	Frequenz
f_{ij}	$[-]$	Kollisionskonstante
g	$[\frac{m}{s^2}]$	Erdbeschleunigung
h	$[J \cdot s]$	Plancksches Wirkungsquantum
I	$[A]$	Strom
i_{lim}	$[\frac{mA}{cm^2}]$	Grenzstromdichte
i_0	$[\frac{mA}{cm^2}]$	Austauschstromdichte

$Im(Z)$	$[\Omega]$	Imaginärteil der Impedanz Z
j	$[\frac{1}{m\Omega \cdot cm^2}]$	Diffusionsstromdichte
K	$[-]$	Gleichgewichtskonstante
k_B	$[\frac{J}{K}]$	Boltzmann-Konstante
k_c	$[\frac{m}{s}]$	Konzentrationsbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonst.
k_j	$[...]$	Modellparameter, Dimension abh. von Betrachtung
k_p	$[\frac{m}{s}]$	Druckbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_∞	$[\frac{1}{m\Omega \cdot cm^2}]$	Stoßfaktor
L	$[H]$	Induktivität
l_0	$[m]$	Länge
MW_j	$[\frac{g}{mol}]$	Molekulargewicht der Komponente j
m	$[-]$	Steigung einer linearen Funktion
\dot{m}_j	$[\frac{g}{s}]$	Massenstrom der Komponente j
N_A	$[\frac{1}{mol}]$	Avogadro-Zahl
\dot{n}_j	$[\frac{mol}{s}]$	Molenstrom der Komponente j
n_j	$[mol]$	Molmenge der Komponente j
O_A	$[m^2]$	Innere Oberfläche Anode
p_j	$[bar]$	Partialdruck der Komponente j
R	$[\Omega]$	Widerstand
\mathfrak{R}	$[\frac{J}{mol \cdot K}]$	Universelle Gaskonstante
R_1	$[m\Omega \cdot cm^2]$	Ohmscher Widerstand, Dimension abh. von Betrachtung
R_2	$[m\Omega \cdot cm^2]$	Hochfrequenter Widerstand, Dim. abh. von Betrachtung
R_3	$[m\Omega \cdot cm^2]$	Niederfrequenter Widerstand, Dim. abh. von Betrachtung
R_4	$[m\Omega \cdot cm^2]$	Gesamtwiderstand, Dimension abh. von Betrachtung
$Re(Z)$	$[\Omega]$	Realteil der Impedanz Z
R_p	$[\mu m]$	Mittlerer Porenradius
r	$[\frac{atm}{s}, \frac{1}{m\Omega \cdot cm^2}]$	Reaktionsgeschwindigkeit
r_G	$[\frac{atm}{s}, \frac{1}{m\Omega \cdot cm^2}]$	Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit
S/C	$[-]$	Steam to carbon ratio
T	$[K, ^\circ C]$	Temperatur
t	$[h, min, s]$	Zeit, Dimension abhängig von Betrachtung

U	$[mV]$	Spannung
U_0	$[mV]$	Reversible Zellspannung
U^*	$[mV]$	Überspannung
V	$[F]$	Verlustkapazität eines constant phase elements
\dot{V}_j	$[\frac{m^3}{s}]$	Volumenstrom der Komponente j
V_E	$[m^3]$	Elektrolytvolumen
V_M	$[\frac{l}{mol}]$	Molares Volumen
v	$[\frac{m}{s}]$	Geschwindigkeit
W	$[\frac{\Omega}{\sqrt{s}}]$	Warburg-Parameter
w_j	$[-]$	Massenanteil der Komponente j
X	$[\%]$	Umsatz
X_j	$[\%]$	Beladung
Y_0	$[F]$	Normierte Kapazität eines constant phase elements
y_j	$[-]$	Molarer Anteil der Komponente j
Z	$[\Omega]$	Impedanz
$Z_{A,B}$	$[\%]$	Trefferwahrscheinlichkeit aus Stoßtheorie
z	$[-]$	Ladungszahl

Griechische Buchstaben

α	$[-]$	Durchtritts- oder Symmetriefaktor
β	$[-]$	Reaktionsordnung
ΔH_r	$[\frac{J}{mol}]$	Reaktionsenthalpie
ΔG_r	$[\frac{J}{mol}]$	Gibbssche Enthalpie
Δs_r	$[\frac{J}{mol \cdot K}]$	Reaktionsentropie
δ_N	$[\mu m]$	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht
ε	$[\%]$	Porosität
ε_{ij}	$[-]$	Kraftkonstante
ζ	$[m]$	Fiktiver Reaktionsweg
η	$[\%]$	Wirkungsgrad
η_j	$[mPa \cdot s]$	Dynamische Viskosität der Komponente j
Φ	$[-]$	Zielfunktion
λ_j	$[m]$	Mittlere freie Weglänge der Komponente j

v_j	$[-]$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j
ξ	$[m]$	Ortskoordinate
π	$[-]$	Kreiszahl
ρ_j	$[\frac{kg}{m^3}]$	Dichte der Komponente j
σ_j	$[nm]$	Moleküldurchmesser der Komponente j
σ_{ij}	$[m^2]$	Kollisionsquerschnitt
τ	$[-]$	Tortuosität (Labyrinthfaktor)
ϕ	$[^\circ]$	Kontaktwinkel
φ	$[^\circ]$	Phasenverschiebungswinkel
ψ	$[-]$	Reaktionsordnung
Ω	$[-]$	Kollisionsintegral
ω	$[Hz]$	Kreisfrequenz
ω_0	$[Hz]$	Normierungsfrequenz des constant phase elements

Indizes hochgestellt

A	Anodic (bezogen auf Anode)
b	Bulk (bezogen auf Gasbulk)
C	Cathodic (bezogen auf Kathode)
D	Diffusiver Anteil des Stofftransports
E	Bezogen auf die Elektrodenoberfläche
GG	Bezogen auf das chemische Gleichgewicht
g/l	Gas/liquid (Bez. auf die Phasengrenze flüssig/ gasförmig)
K	Konvektiver Anteil des Stofftransports
Kn	Knudsen-Diffusion
$konf$	Bezogen auf konfigurale Diffusion
n	Numeric (bezogen auf numerische Berechnungen)
ox	Oxidation
red	Reduktion
s	Surface (bezogen auf Elektrodenoberfläche)
$\#$	Aktivierter Komplex
$'$	Bezogen auf die Flüssigphase
$''$	Bezogen auf die Gasphase

Indizes tiefgestellt

C	Bezogen auf Carnot
c	Concentration (bezogen auf Konzentration)

<i>ct</i>	Charge transfer (bezogen auf Ladungsdurchtritt)
<i>d</i>	Diffusion (bezogen auf Stofftransport)
<i>exp</i>	Experimental (bezogen auf Messungen)
<i>FC</i>	Fuel Cell (bezogen auf Brennstoffzelle)
<i>ges</i>	Bezogen auf Gesamtsystem
<i>id</i>	Bezogen auf thermodynamisch idealen Zustand
<i>in</i>	Bezogen auf Eingangsgrößen
<i>num</i>	Numerical (bezogen auf Simulation)
<i>out</i>	Bezogen auf Ausgangsgrößen
<i>P</i>	Bezogen auf Pore
<i>p</i>	Pressure (bezogen auf Druck)
<i>Sp</i>	Bezogen auf Spannung
<i>s</i>	Solid (bezogen auf Feststoffphase)
<i>U</i>	Bezogen auf Umsatz
<i>w</i>	Wall (bezogen auf Wand)
Ω	Ohmic (bezogen auf ohmsche Verluste)

Abkürzungen

<i>ACC</i>	Anodic current collector
<i>AFC</i>	Alkaline Fuel Cell
<i>AHZ</i>	Anoden-Halbzelle
<i>C</i>	Kohlenstoff
<i>CH₃OH</i>	Methanol
<i>CH₄</i>	Methan
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
<i>CO₂</i>	Kohlendioxid
<i>CO₃²⁻</i>	Karbonat-Ion
<i>CPE</i>	Constant phase element
<i>DPG</i>	Dreiphasengebiet
<i>DIR</i>	Direct internal reforming
<i>DMFC</i>	Direct Methanol Fuel Cell
<i>EIS</i>	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
<i>EZ</i>	Einzelzelle
<i>e⁻</i>	Elektron
<i>FU</i>	Fuel utilisation
<i>H⁺</i>	Wasserstoff-Proton
<i>H₂</i>	Wasserstoff
<i>H₂O</i>	Wasser
<i>K</i>	Kalium
<i>K₂CO₃</i>	Kaliumkarbonat
<i>KHZ</i>	Kathoden-Halbzelle

K_2O	Kaliumoxid
Li	Lithium
$MCFC$	Molten Carbonate Fuel Cell
MFC	Mass flow controller
Ni	Nickel
NiO	Nickeloxid
$NMHC$	Nichtmethanhaltige Kohlenwasserstoffe
NO_x	Stickoxide
O_2	Sauerstoff
OCV	Open circuit voltage (Leerlaufspannung)
OH^-	Hydroxid-Ion
$PAFC$	Phosphoric Acid Fuel Cell
$PEMFC$	Polymer Electrolyte /Proton Exchange Membrane Fuel Cell
RDS	Rate determining step
$SOFC$	Solid Oxide Fuel Cell
S/C	Steam to carbon ratio
X	Aktives Katalysator-Zentrum
Y	Yttrium
ZrO_2	Zirkondioxid

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

- Abb. 1.1 Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie nach Grove
Abb. 1.2 Emissionen von Wärme-Kraft-Maschinen
Abb. 1.3 Typen von Brennstoffzellen
Abb. 1.4 Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer MCFC
Abb. 1.5 Schematischer Aufbau eines MCFC-Stacks
Abb. 1.6 Marken und Produkte der Tognum AG
Abb. 1.7 **hotmodule**[®] der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems
- Abb. 2.1 Chemisches Gleichgewicht der Methan-Dampfreformierung
Abb. 2.2 Reversible Zellspannung als Funktion der Temperatur
Abb. 2.3 Strom-Spannungs-Kennlinie und Überspannungen
Abb. 2.4 Ideale Wirkungsgrade von Brennstoffzelle und Wärme-Kraft-Maschine
Abb. 2.5 Schema des anodenseitigen Reaktionsmechanismus
Abb. 2.6 Graphische Bestimmung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor
Abb. 2.7 Theorie des aktivierten Komplexes (schematisch)
Abb. 2.8 Reaktionsgeschwindigkeit negativer Ordnung
Abb. 2.9 Reaktionsgeschwindigkeit pseudo-negativer Ordnung
Abb. 2.10 Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung
Abb. 2.11 Knudsen-Diffusion
Abb. 2.12 Stefan-Maxwell-Diffusion
Abb. 2.13 Oberflächendiffusion
Abb. 2.14 Konfigurale Diffusion
- Abb. 3.1 Erregersignal und Sprungantwort
Abb. 3.2 Schaltzeichen eines ohmschen Widerstands
Abb. 3.3 Phasenverschiebung ohmscher Widerstand
Abb. 3.4 Nyquist- und Bode-Diagramm ohmscher Widerstand
Abb. 3.5 Schaltzeichen einer Spule
Abb. 3.6 Phasenverschiebung Spule
Abb. 3.7 Nyquist- und Bode-Diagramm Spule
Abb. 3.8 Schaltzeichen eines Kondensators
Abb. 3.9 Phasenverschiebung Kondensator
Abb. 3.10 Nyquist- und Bode-Diagramm Kondensator

- Abb. 3.11** Schaltzeichen einer Warburg-Impedanz
- Abb. 3.12** Phasenverschiebung Warburg-Impedanz
- Abb. 3.13** Nyquist- und Bode-Diagramm Warburg-Impedanz
- Abb. 3.14** Ideal- und Realfall der Doppelschicht-Kapazität
- Abb. 3.15** Schaltzeichen eines Constant Phase Elements
- Abb. 3.16** Phasenverschiebung Constant Phase Element
- Abb. 3.17** Nyquist- und Bode-Diagramm Constant Phase Element
- Abb. 3.18** Aufbau einer Anoden-Halbzelle
- Abb. 3.19** Schematischer Aufbau des Anoden-Halbzellenteststands
- Abb. 3.20** Brenngasausnutzungsgrad in der Anode
- Abb. 3.21** Chemisches Gleichgewicht und Brenngasausnutzungsgrad
- Abb. 3.22** Impedanzspektren unter Standardbedingungen
- Abb. 3.23** Charakteristische Widerstände der Anode
- Abb. 3.24** Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren
- Abb. 3.25** Temperaturabhängigkeit ohmscher Widerstands
- Abb. 3.26** Temperaturabhängigkeit hochfrequenter Widerstand
- Abb. 3.27** Temperaturabhängigkeit niederfrequenter Widerstand
- Abb. 3.28** Temperaturabhängigkeit Gesamtwiderstand
- Abb. 3.29** Gaszusammensetzungsabhängigkeit der Impedanzspektren
- Abb. 3.30** Gaszusammensetzungsabhängigkeit ohmscher Widerstand
- Abb. 3.31** Gaszusammensetzungsabhängigkeit hochfrequenter Widerstand
- Abb. 3.32** Gaszusammensetzungsabhängigkeit Gesamtwiderstand
- Abb. 3.33** Ohmsche Widerstände der Anoden
- Abb. 3.34** Hochfrequente Widerstände der Anoden
- Abb. 3.35** Niederfrequente Widerstände der Anoden
- Abb. 3.36** Verzahnung von hoch- und niederfrequentem Bogen
- Abb. 3.37** Gesamtwiderstände der Anoden
- Abb. 3.38** Ohmsche Widerstände bei verschiedenen S/C -Verhältnissen
- Abb. 3.39** Hoch- und niederfrequente Widerstände bei versch. S/C -Verhältnissen
- Abb. 3.40** H_2 - und CO -Anteile bei reduzierter CO_2 -Menge im Brenngas
- Abb. 3.41** Nyquist-Diagramm bei reduziertem CO_2 -Gasanteil
- Abb. 3.42** Nyquist-Diagramm bei reduziertem CO_2 -Volumenstrom
- Abb. 3.43** Nyquist-Diagramm und char. Widerstände bei Ballastgaseinfluss
- Abb. 3.44** Ohmscher Widerstand bei unterschiedlichen Elektrolyt-Füllgraden
- Abb. 3.45** Hochfrequenter Widerstand bei unterschiedlichen Elektrolyt-Füllgraden
- Abb. 3.46** Niederfrequenter Widerstand bei untersch. Elektrolyt-Füllgraden
- Abb. 3.47** Gesamtwiderstand bei unterschiedlichen Elektrolyt-Füllgraden
- Abb. 3.48** Ohmsche Widerstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)
- Abb. 3.49** Hochfrequente Widerstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)
- Abb. 3.50** Niederfrequente Widerstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)
- Abb. 3.51** Gesamtwiderstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)

-
- Abb. 3.52** Ohmsche Widerstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})
- Abb. 3.53** Hochfrequente Widerstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})
- Abb. 3.54** Niederfrequente Widerstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})
- Abb. 3.55** Gesamtwiderstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})
- Abb. 3.56** Degradation im Nyquist-Diagramm
- Abb. 3.57** Charakteristische Widerstände und Degradation
- Abb. 3.58** Gleichgewichtszusammensetzungen bei 625 °C
- Abb. 3.59** Reaktionsordnungen der Anode (A_1)
- Abb. 3.60** Aktivierungsenergie der Anode (A_1)
- Abb. 3.61** Konzentrationsprofile in der Aktivschicht
- Abb. 3.62** Aktivierungsenergie Anode (B_1) mit und ohne Katalysator
- Abb. 3.63** Hochfrequenter Widerstand an Einzelzellen
- Abb. 3.64** Kontaktwinkel und Reaktionszone
- Abb. 3.65** Projektion der Elektrodenoberfläche
- Abb. 3.66** Abbildung des Elektrolytvolumens
- Abb. 3.67** Geometrische Größen zur Bestimmung der benetzten Fläche
- Abb. 3.68** Benetzte Fläche als Funktion des Kontaktwinkels
- Abb. 3.69** Benetzungszustände bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln
- Abb. 3.70** Partialdruckabhängigkeit der Kontaktwinkel [76][108]
- Abb. 3.71** Temperaturabhängigkeit der Kontaktwinkel [76]
- Abb. 3.72** Druckabhängigkeit der Kontaktwinkel [76]
- Abb. 3.73** Kontaktwinkel als Funktion des Wasserstoff-Partialdrucks
- Abb. 3.74** Kontaktwinkel als Funktion der Temperatur
- Abb. 3.75** Hochfrequenter Widerstand und Reaktionsgeschwindigkeit
- Abb. 3.76** Ergänzte Widerstands- und Reaktionsgeschwindigkeits-Diagramme
- Abb. 3.77** Niederfrequenter Widerstand und Diffusionsstromdichte
- Abb. 3.78** Diffusionsstromdichte und Reaktionsgeschwindigkeit
-
- Abb. 4.1** Standard Nyquist- und Bode-Diagramm einer Anode (A_1)
- Abb. 4.2** RC-Glied
- Abb. 4.3** Nyquist- und Bode-Diagramm eines RC-Glieds
- Abb. 4.4** Ersatzschaltbild für die AHZ in vereinfachter Form
- Abb. 4.5** Nyquist- und Bode-Diagramm des Ersatzschaltbilds
- Abb. 4.6** Nyquist- und Bode-Diagramm bei R_f -Variation
- Abb. 4.7** Nyquist- und Bode-Diagramm bei R_s -Variation
- Abb. 4.8** Nyquist- und Bode-Diagramm bei R_2 -Variation
- Abb. 4.9** Nyquist- und Bode-Diagramm bei C_s -Variation
- Abb. 4.10** Nyquist- und Bode-Diagramm bei C_2 -Variation
- Abb. 4.11** Nyquist- und Bode-Diagramm bei L_4 -Variation
- Abb. 4.12** Ersatzschaltbild für die Anoden-Halbzelle
- Abb. 4.13** Nyquist- und Bode-Diagramm analytisch und numerisch

- Abb. 4.14** Nyquist- und Bode-Diagramm bei α_3 -Variation
Abb. 4.15 Nyquist- und Bode-Diagramm bei α_2 -Variation
Abb. 4.16 Nyquist- und Bode-Diagramm bei ω_3 -Variation
Abb. 4.17 Nyquist- und Bode-Diagramm bei ω_2 -Variation
Abb. 4.18 Nyquist- und Bode-Diagramm gemessen und simuliert
Abb. 4.19 Paritätsdiagramme zum Vergleich von Experiment und Simulation
Abb. 4.20 Ersatzschaltbild mit Warburg-Impedanz
Abb. 4.21 Nyquist- und Bode-Diagramm bei W_3 -Variation
Abb. 4.22 Charakteristische Widerstände im Nyquist-Diagramm
Abb. 4.23 Modell-Kopplung Anode-Kathode
Abb. 4.24 Ohmscher Widerstand und seine Abhängigkeiten
Abb. 4.25 Hochfrequenter Widerstand und seine Abhängigkeiten
Abb. 4.26 Schematische Darstellung der Mechanismus-Vorschläge
Abb. 4.27 Selbstvergiftung der Anode mit Wasserstoff
Abb. 4.28 Niederfrequenter Widerstand und seine Abhängigkeiten
Abb. 4.29 Diffusionsprofile im Elektrolyten
Abb. 4.30 Schaubild des Gaußschen Fehlerintegrals
Abb. 4.31 Diffusionsprofile gemäß Gleichung (4.110)
Abb. 4.32 Diffusionskoeffizienten nach Knudsen
Abb. 4.33 Binäre Diffusionskoeffizienten nach Stefan-Maxwell
Abb. 4.34 Diffusionskoeffizienten der Flüssigphase
- Abb. 5.1** Levenberg-Marquardt-Verfahren schematisch
Abb. 5.2 Gemessene ohmsche Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.3 Simulierte ohmsche Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.4 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.5 Simulierte ohmsche Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.6 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.7 Gemessene hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.8 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.9 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.10 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.11 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.12 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.13 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.14 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.15 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.16 Aktivierungsenergie und Stoßfaktor aus Messdaten bestimmt
Abb. 5.17 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 2. Ordnung
Abb. 5.18 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor
Abb. 5.19 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

-
- Abb. 5.20** Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.21 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 3. Ordnung
Abb. 5.22 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor
Abb. 5.23 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.24 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.25 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 5. Ordnung
Abb. 5.26 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor
Abb. 5.27 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.28 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.29 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 7. Ordnung
Abb. 5.30 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor
Abb. 5.31 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.32 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.33 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.34 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.35 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.36 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden
Abb. 5.37 Gemessene niederfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.38 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden
Abb. 5.39 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden
- Abb. 6.1** Der anodenseitige Reaktionsmechanismus (schematisch)

Tab. 3.1	Sonderfälle des Constant Phase Elements
Tab. 3.2	Einzustellende Gasflüsse an der Anoden-Halbzelle
Tab. 3.3	<i>S/C</i> -abhängige Feedgas-Zusammensetzungen
Tab. 3.4	Wasserstoff-Gleichgewichts-Partialdrücke bei <i>625 °C</i>
Tab. 3.5	Gleichgewichts-Zusammensetzungen <i>CO₂</i> -Reduktion
Tab. 3.6	Gemittelte Reaktionsordnungen der betrachteten Anoden
Tab. 3.7	Gemittelte Aktivierungsenergien der betrachteten Anoden
Tab. 4.1	Parameter des Ersatzschaltbilds
Tab. 4.2	Parameter des Ersatzschaltbilds
Tab. 4.3	Parameter für die Knudsen-Diffusionskoeffizienten
Tab. 4.4	Parameter für die binären Diffusionskoeffizienten
Tab. 4.5	Parameter der Andrade-Korrelation
Tab. 5.1	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.2	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.3	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.4	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.5	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.6	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.7	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.8	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.9	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.10	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.11	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.12	Modellkonstanten und Abweichungen
Tab. 5.13	Modellkonstanten und Abweichungen

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFCs)

Brennstoffzellen und Batterien gehören zur Gruppe der galvanischen Elemente. Beide wandeln chemische Energie auf direktem Weg in elektrische Energie um [52]. Ihr Unterschied besteht in der Betriebsweise. Brennstoffzellen können durch die kontinuierliche Zufuhr der Reaktanten permanent elektrische Energie produzieren. Eine kontinuierliche Bereitstellung elektrischer Energie können herkömmliche Batterien nicht gewährleisten.

Alle Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen-Typen zeichnen sich durch eine kontinuierliche Bereitstellung von Energie aus. Zur Gewinnung der Energie wird auf eine direkte Verbrennung verzichtet. Der Stoff- und Ladungstransport erfolgt durch Ionen und findet innerhalb der Zellen statt. Dieser Vorgang wird in der Technik als “kalte Verbrennung“ bezeichnet. Der Elektronenfluss dagegen ist durch einen externen Stromkreis realisiert, was eine Nutzung der elektrischen Energie für Verbraucher möglich macht.

Voraussetzung für die Entwicklung der Brennstoffzellen war die Entdeckung der galvanischen Elektrizität. Als Pionier der Brennstoffzelle gilt der britische Naturwissenschaftler Sir William Robert Grove, der das Prinzip der kontinuierlichen Anwendung galvanischer Elemente als Quelle elektrischer Energie erkannte und zwischen 1839 und 1842 Wasserstoff-Sauerstoff-Batterien entwickelte [52]. Der Aufbau bestand aus Platin-Elektroden, welche in angesäuertes Wasser getaucht und von Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff umspült wurden. Abbildung 1.1 zeigt die oben genannten Zusammenhänge.

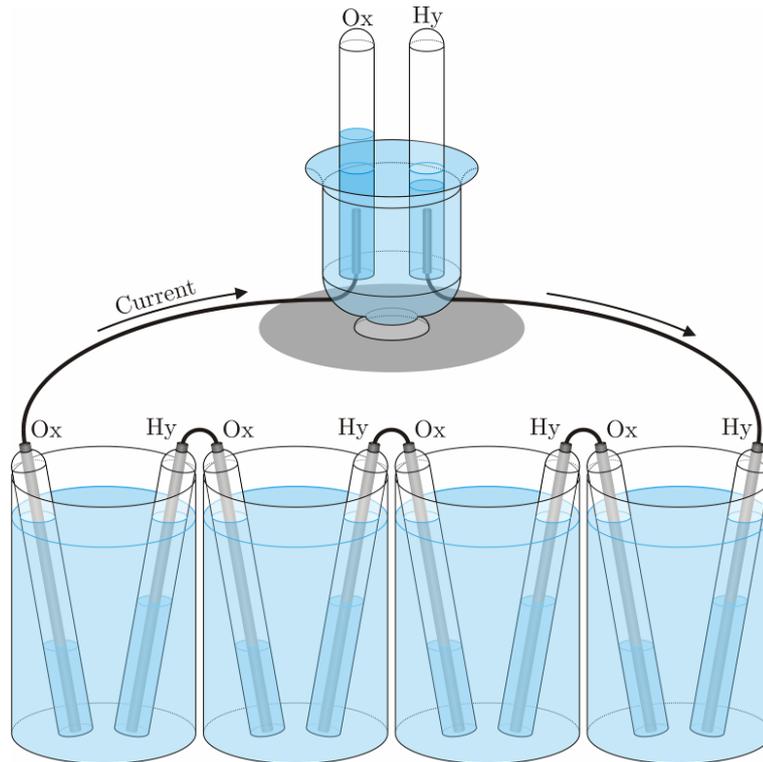


Abb. 1.1 Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie nach Grove

Die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie erhöht die Stromausbeute von Brennstoffzellen gegenüber konventionellen Wärme-Kraft-Maschinen, welche in ihrer Effizienz durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt sind [6]. Der Carnot-Wirkungsgrad herkömmlicher Wärme-Kraft-Maschinen liegt bis zu Temperaturen von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ signifikant unter dem thermodynamischen Wirkungsgrad elektrochemischer Systeme. Analog dazu ergeben sich für den elektrischen Wirkungsgrad der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle Werte zwischen 50% und 65% , im Teillast-Betrieb ansteigend. Dem gegenüber liegen die elektrischen Wirkungsgrade konventioneller Wärme-Kraft-Maschinen zwischen 30% und 43% [12].

Durch Kraft-Wärme-Kopplung können Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensysteme Gesamtwirkungsgrade (elektrisch und thermisch) größer 85% erreichen. Herkömmliche Wärme-Kraft-Maschinen sind dagegen auf Gesamtwirkungsgrade von etwa 66% limitiert [12]. Als Folge davon resultieren für Brennstoffzellen geringere Emissionsmengen an nicht methanhaltigen Kohlenwasserstoffen (*NMHC*), Kohlenmonoxid (*CO*), Kohlendioxid (*CO₂*), Stickoxiden (*NO_x*), Staub- und Rußpartikeln. Abbildung 1.2 vergleicht einige Emissionen unterschiedlicher Wärme-Kraft-Maschinen.

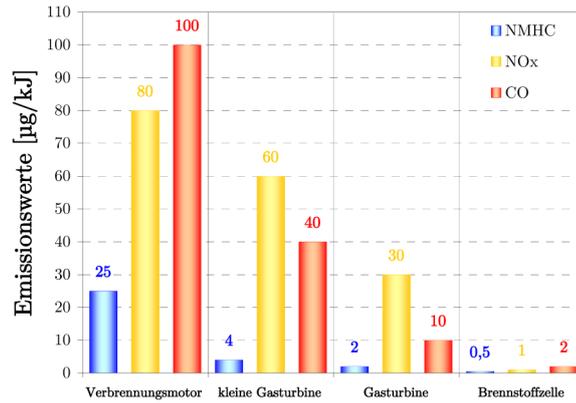


Abb. 1.2 Emissionen von Wärme-Kraft-Maschinen

Seit der Entdeckung der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie wurden unterschiedliche Brennstoffzellen-Typen entwickelt. Unabhängig vom Typ wird an der Anode Wasserstoff (teilweise auch Kohlenmonoxid) oxidiert und an der Kathode Sauerstoff reduziert. Die Brennstoffzellen-Typen unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Elektrolyten für den Ionentransport. Demzufolge variieren auch die Betriebstemperaturen. Die Brennstoffzellen lassen sich in zwei Klassen einteilen: Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Abbildung 1.3 zeigt die unterschiedlichen Brennstoffzellen-Typen [36].

	Typ	Temperatur	Elektrolyt	Anode		Kathode
Niedertemperatur-FC	PEMFC Polymer Electrolyte/ Proton Exchange Membrane Fuel Cell	20 °C - 80 °C	Kationenaustauscher- membran	$2\text{H}_2 \rightarrow$ $4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	H^+ \rightarrow	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
	DMFC Direct Methanol Fuel Cell	20 °C - 120 °C	Kationenaustauscher- membran	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	H^+ \rightarrow	$1,5\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $\rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$
	AFC Alkaline Fuel Cell	20 °C - 200 °C	Kaliumhydroxid- Lösung	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow$ $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	OH^- \leftarrow	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $\rightarrow 4\text{OH}^-$
	PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell	150 °C - 220 °C	Phosphor- säure	$2\text{H}_2 \rightarrow$ $4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	H^+ \rightarrow	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Hochtemp.-FC	MCFC Molten Carbonate Fuel Cell	600 °C - 700 °C	Li/K- bzw. Li/Na- Karbonatschmelze	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow$ $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	CO_3^{2-}	$\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$ $\rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
	SOFC Solid Oxide Fuel Cell	700 °C - 1000 °C	Y-dotierte ZrO_2 -Keramik	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow$ $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{e}^-$ $\rightarrow 2\text{O}^{2-}$

Abb. 1.3 Typen von Brennstoffzellen

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle zählt mit ihrer Betriebstemperatur von etwa 650 °C zur Gruppe der Hochtemperatur-Brennstoffzellen [52]. Typische Bedingungen

im Normal-Betrieb mit Erdgas sind ein Brenngasausnutzungsgrad von 75 % und eine Zellspannung von 750 mV bis 800 mV je Zelle bei einer Stromdichte von circa 140 mA/cm².

Eine MCFC-Einzelzelle besteht aus einer Anode aus porösem Nickel und einer Kathode aus porösem, lithiiertem Nickeloxid, separiert durch eine mikroporöse Matrix aus Lithiumaluminat. Die keramische Matrix fungiert als Haltesystem für den Elektrolyten, welcher den anoden- und kathodenseitigen Gasraum voneinander trennt und als Ionenleiter dient. Die Elektrolyt-Schmelze besteht aus einem eutektischen Gemisch aus Lithium (62 mol-%)- und Kalium (38 mol-%)-Karbonat [12]. Als Brenngase für die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle können Erdgas aber auch biogene Brennstoffe verwendet werden. Der an der Anode benötigte Wasserstoff wird mittels externer Reformierung hergestellt. An der Anode reagieren Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit den im Elektrolyten vorhandenen Karbonat-Ionen unter Elektronen-Abgabe (Oxidation) zu Wasserdampf und Kohlendioxid. Die frei gewordenen Elektronen wandern über den Stromkreis zur Kathode, wo sie zur Reduktion des Sauerstoffs benötigt werden. Hierbei entstehen unter Elektronen-Aufnahme wieder Karbonat-Ionen, welche durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren. Damit besteht ein geschlossener Kreislauf zwischen den beiden Elektroden. Abbildung 1.4 zeigt das Funktions-Schema einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle nochmals schematisch.

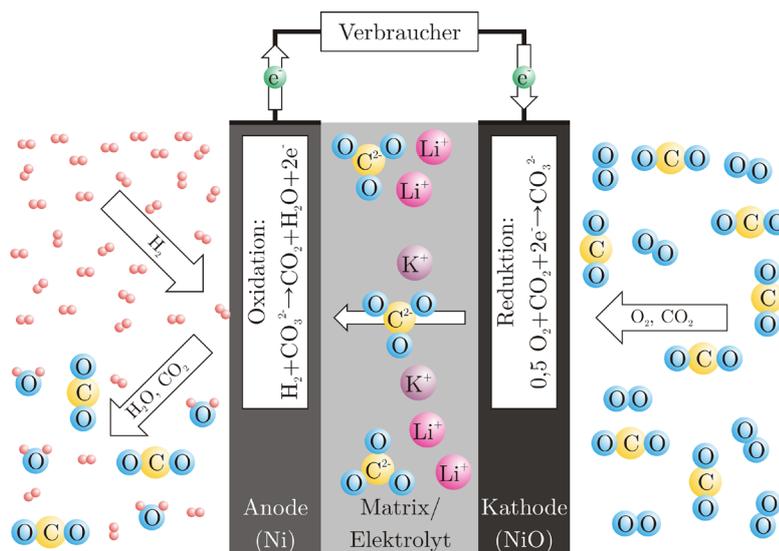


Abb. 1.4 Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer MCFC

Größere nutzbare elektrische und thermische Leistungen werden durch serielle Koppelung von 350 bis 500 Einzelzellen zu einem Brennstoffzellen-Stapel (Stack) erreicht

[12]. Die Prozessgase werden im Kreuzstrom durch den Stack geführt. Gasführungsbleche gewährleisten eine weitgehend homogene Erreichbarkeit der Elektroden durch das Prozessgas. Die Trennung der Einzelzellen erfolgt durch Bipolarbleche, welche gleichzeitig den elektrischen Kontakt sicherstellen. Abbildung 1.5 zeigt den schematischen Aufbau eines Brennstoffzellen-Stapel-Elements.

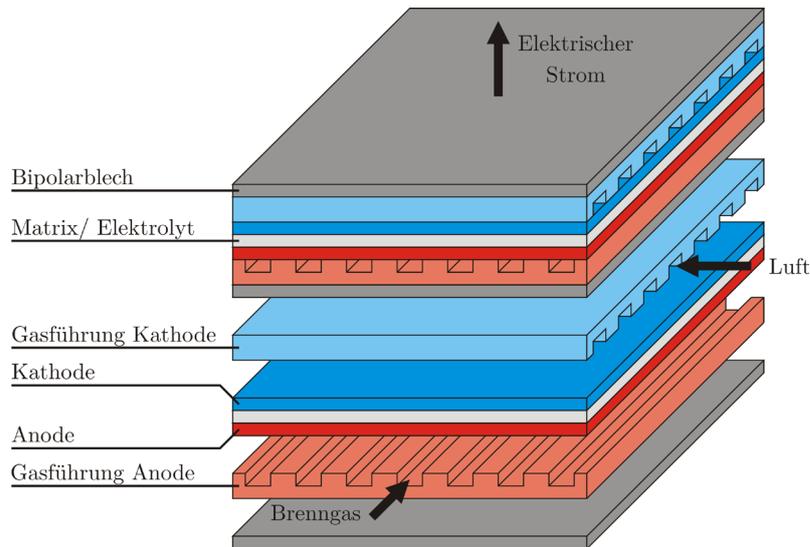


Abb. 1.5 Schematischer Aufbau eines MCFC-Stacks

Die hohen Betriebstemperaturen sind für die Sicherstellung eines ausreichenden Ionentransports notwendig. Dies ist erst im schmelzflüssigen Bereich des Elektrolyten gewährleistet. Zusätzlich wirken sich hohe Temperaturen günstig auf die Leistungsdichte aus und minimieren Wirkungsgradverluste durch ohmsche Widerstände der Zellkomponenten und Polarisationsvorgängen der Elektroden [12]. Damit sind die verwendeten Werkstoffe jedoch hohen thermischen Belastungen ausgesetzt. Weitere Materialstabilitäts-Probleme sind auf die aggressive Karbonatschmelze und die korrosiven Gasatmosphären zurückzuführen. Dies führt zu einer Reihe von Degradations-Mechanismen, die die Lebensdauer der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle negativ beeinflussen.

Als wichtigste Degradations-Vorgänge können Material-Veränderungen der Zellkomponenten durch Kriech- und Reifungsprozesse, Elektrolytverlust, so wie Korrosion der Zellkomponenten genannt werden [12]. Sämtliche Degradations-Mechanismen werden durch hohe Temperaturen signifikant beschleunigt. Ziel ist daher die Korrosionsbeständigkeit der Zellkomponenten, zum Beispiel durch passivierende Schutzschichten, zu erhöhen, so wie die Betriebstemperatur der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle zu

senken. Um diese Absenkung ohne Leistungseinbußen durchführen zu können, sind stetige Weiterentwicklung und Leistungssteigerung der Elektroden erforderlich. Maßgebende Voraussetzung hierfür sind detaillierte Kenntnisse der anoden- und kathodenseitigen Reaktionsmechanismen.

Eine Leistungssteigerung der MCFC-Elektroden steht seit Beginn der sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts in Zentrum von Forschung und Entwicklung. Die Aufklärung des kathodenseitigen Reaktionsmechanismus wurde bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems im Rahmen einer Dissertation [12] bereits 2002 betrachtet. Die Anzahl an Arbeiten zum anodenseitigen Reaktionsmechanismus ist bis heute eher gering, da die Kathodenreaktion als leistungslimitierender Faktor angesehen wird [12]. Dennoch sind Kenntnisse bezüglich des anodenseitigen Reaktionsmechanismus für die Weiterentwicklung der MCFC-Anode unentbehrlich.

Aktuell befinden sich einige Brennstoffzellen-Typen im Stadium der Markteinführung. Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) kommen bereits in portablen Anwendungen kommerziell zum Einsatz [36]. Mobile Anwendungen sind in Vorbereitung. Die Anwendungsgebiete der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) liegen im Bereich der dezentralen Energieversorgung. Wegen höherer elektrischer Wirkungsgrade und wegen der Nutzung von Abwärme auf höherem Temperaturniveau resultierenden höheren Gesamt-Wirkungsgraden wird der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle im Vergleich zur Phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC) ein größeres Potential in diesem Sektor attestiert [12].

Dennoch muss sich auch die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle der Konkurrenz konventioneller Wärme-Kraft-Maschinen in Bezug auf Kosten, Leistung und Lebensdauer stellen. Erreicht werden kann dies nur bei einer garantierten Lebensdauer von etwa fünf Jahren, was circa 40000 Betriebsstunden entspricht. Dies stellt die Entwicklung vor die große Herausforderung, die bisher gängige Lebensdauer von etwa 20000 bis 25000 Betriebsstunden durch gezielte Weiterentwicklung des Brennstoffzellen-Systems nahezu zu verdoppeln, um im umkämpften Energiesektor konkurrenzfähig agieren zu können.

1.2 Die MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems

Die MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems entstand 2008 unter dem Dach der Tognum AG. Abbildung 1.6 zeigt die zur Tognum AG gehörenden Marken und ihre Produkte.

		
Antriebssysteme	Dezentrale Energieversorgung	Komponenten
Marken (brands)		
		
Produkte		
 <p>Fahrzeug-Motoren Nutzfahrzeug-Dieselmotoren Nutzfahrzeug-Motoren</p>	 <p>Gasmotoren Diesel-aggregate</p>	 <p>Karbonat-brennstoffzelle Einspritz-systeme</p>
Stand: Oktober 2010		

Abb. 1.6 Marken und Produkte der Tognum AG

Die MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems wurde 2003 als Tochterunternehmen der MTU Friedrichshafen GmbH gegründet. Derzeit sind etwa 100 Mitarbeiter am Standort Ottobrunn bei München mit der Entwicklung, Fertigung und Vermarktung des **hotmodule**[®], eines Brennstoffzellen-Kraftwerks auf Basis der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) beschäftigt.

Neben der Brennstoffzelle selbst gehören zur Anlage eine Gasaufbereitung (Media Supply), so wie Anlagensteuerung und Wechselrichter. Als dezentrales Energieversorgungssystem stellt das **hotmodule**[®] in verschiedenen Anwendungsbereichen eine effiziente und umweltfreundliche Alternative zur konventionellen Netzstromversorgung dar.

Abbildung 1.7 zeigt das **hotmodule**[®] der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems.

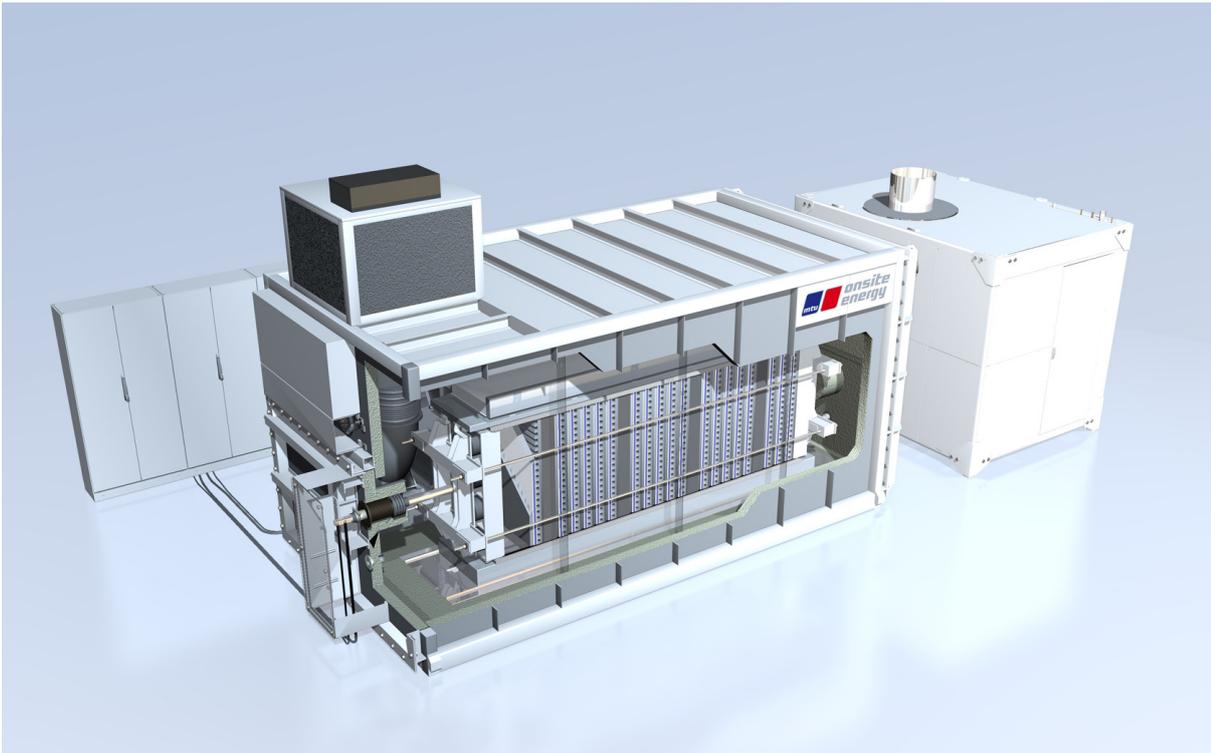


Abb. 1.7 *hotmodule*[®] der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems

1.3 Ziele und Inhalte dieser Arbeit

Das Potential zur Leistungs-Verbesserung der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle liegt zu großen Teilen in der Optimierung der Elektroden als elektrochemisch aktive Zellkomponenten. Für die Weiterentwicklung von Anode und Kathode ist ein vertieftes Verständnis der einzelnen Elektroden-Prozesse unerlässlich.

Ziel dieser Arbeit ist umfassende Untersuchung der an der Anode stattfindenden physikalischen und elektrochemischen Prozesse und die Aufklärung des dazu gehörenden Reaktionsmechanismus. Im Vergleich zur Kathode [12] erweist sich der anodenseitige Reaktionsmechanismus als deutlich komplexer.

Ursachen hierfür sind die Überlagerung zweier Oxidationsreaktionen, der beiden Reaktanten Wasserstoff und Kohlenmonoxid, welche parallel über einen mehrstufigen Prozess mit Zwischenprodukten zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt werden können, so wie sich einstellende Wassergas-Shift-Gleichgewichte.

Hauptwerkzeug der Untersuchungen ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (*EIS*), mit der die Anode elektrochemisch vermessen werden kann und Abhängigkeiten von Temperatur und Gaszusammensetzung sichtbar gemacht werden können. Die Messungen erfolgen an Anoden-Halbzellen und Labor-Einzelzellen. Basierend auf den Versuchsergebnissen erfolgt die Definition eines umfassenden Kinetikmodells, mit dem der anodenseitige Reaktionsmechanismus simuliert werden kann.

In Kapitel 2 wird zunächst ein Überblick über den Stand der Technik und der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle und des anodenseitigen Reaktionsmechanismus gegeben. Anschließend erfolgt die Darstellung der physikalischen und elektrochemischen Grundlagen sämtlicher Prozesse, die an der Anode ablaufen können.

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Anoden und die daraus gewonnenen Erkenntnisse sind in Kapitel 3 beschrieben. Basierend auf die Impedanzmessungen werden in Kapitel 4 Mechanismusvorschläge für die Durchtrittsreaktion hergeleitet. In Kapitel 5 werden unterschiedliche Ansätze von Widerstandsgleichungen für die numerische Simulation des anodenseitigen Reaktionsmechanismus

diskutiert und bewertet. Abschließend werden im Rahmen eines Ausblicks die Weiterverwendung des hergeleiteten Elektroden-Modells beschrieben, so wie Anregungen für weiterführende Untersuchungen im Bereich der Anode einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle gegeben. Abschließend wird die “ideale MCFC-Anode“ postuliert.

Kapitel 2

Grundlagen der Brennstoffzellen

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle vereinigt eine Vielzahl von Prozessen, die physikalischer, chemischer oder elektrochemischer Natur sind. Dazu zählen chemische Reaktionen, Stofftransport-Mechanismen und Ladungstransport, aber auch Ad- und Desorptionsmechanismen von Reaktanten an katalytisch aktiven metallischen Oberflächen.

In diesem Kapitel sollen die im Bereich der Brennstoffzellen auftretenden Prozesse aufgezählt und zunächst allgemeingültig erläutert werden. Ergänzt werden diese durch spezifische Informationen für die Anwendung im Bereich der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle.

2.1 Grundlagen der Synthesegas-Herstellung

Die Synthese ist in der technischen Chemie ein Synonym für die verfahrenstechnische Herstellung eines Produkts aus mehreren Edukten. Synthesegase sind wasserstoffhaltige Gasgemische, welche in Synthese-Prozessen zum Einsatz kommen. Im Kontext der Karbonat-Brennstoffzelle sind Wasserstoff und Kohlenmonoxid Hauptbestandteile des Synthesegases, welches klassisch in Festbettreaktoren aus der Reformierung von Sekundärenergieträgern, wie zum Beispiel Erdgas (Methan) oder biogene Brennstoffe, gewonnen wird. In der Industrie etablierte Reformierverfahren sind die Wasserdampf-Reformierung, die partielle Oxidation, so wie die simultan-autotherme Reformierung flüssiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe [50].

Gängigster Prozess für die Herstellung von Synthesegas ist die stark endotherme und damit energieintensive Dampfreformierung. Je nach Wahl des eingesetzten Brennstoffs findet der katalytisch aktivierte Reformierprozess im Temperaturbereich zwi-

schen $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Drücken zwischen 1 bar und 40 bar statt. Gängige molare Verhältnisse von Wasserdampf und Kohlenstoff (steam to carbon, S/C) liegen zwischen 2 und 5 . Zu den industriell verwendeten Katalysator-Materialien gehört das kostengünstige Nickel, aber auch Edelmetalle wie Palladium und Platin. Im Folgenden sollen die Grundlagen der Synthesegas-Herstellung anhand der Wasserdampf-Reformierung von Methan erläutert werden.

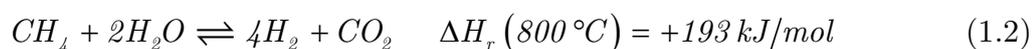
2.1.1 Wasserdampf-Reformierung von Methan

Einen Überblick zum Stand der Technik bezüglich der katalytisch aktivierten Wasserdampf-Reformierung von Methan gibt [146]. Neben den thermodynamischen und kinetischen Grundlagen des Prozesses werden Katalysatoren und Trägermaterialien, so wie deren Einflussgrößen auf die Aktivität anhand phänomenologischer und mechanistischer Kinetikansätze diskutiert. Darüber hinaus werden mechanistische und physikalische Einflussgrößen auf die Desaktivierung der Katalysator-Materialien betrachtet.

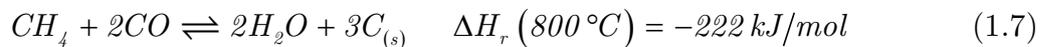
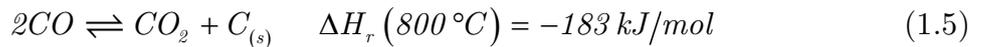
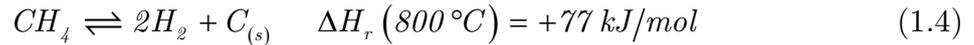
Brennstoffzellenbezogene Aspekte zur Methan-Dampfreformierung sind in [145] zusammengefasst. Gängige Methode ist die autotherme Kopplung der energieintensiven Dampfreformierung mit den exothermen Zellreaktionen in Anode und Kathode. Somit kann die zur Herstellung des Synthesegases benötigte Energie ohne zusätzliche Wärmezufuhr bereitgestellt werden. Gleichzeitig erfolgt eine Kühlung des Brennstoffzellen-Stacks.

2.1.1.1 Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Wasserdampf-Reformierung von Methan setzt sich im Wesentlichen aus den stark endothermen Einzelprozessen der Umsetzung des Methans mit Wasserdampf zu Synthesegas (1.1) und der direkten Erzeugung von Wasserstoff und Kohlendioxid (1.2), ergänzt durch die schwach exotherme Wassergas-Shift-Reaktion (1.3), zusammen.



Die chemischen Gleichgewichte der beiden endothermen Reaktionen können einerseits durch hohe Temperaturen wegen des erhöhten Energieeintrags und andererseits durch geringe Drücke wegen der Molzahlvermehrung auf die Seite des Wasserstoffs verschoben werden. Die druckunabhängige Wassergas-Shift-Reaktion dagegen wird durch geringe Betriebstemperaturen begünstigt. Eine Schwierigkeit bei der Prozessführung ist das Auftreten unerwünschter, kohlenstoffbildender Nebenreaktionen.



Für Temperaturen unterhalb $900^\circ C$ und wasserstoffhaltigem Reformiergas kann der endotherme Zerfall des Methans gemäß (1.4) vernachlässigt werden. Gleiches gilt für das exotherme Boudouard-Gleichgewicht (1.5) zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid für Temperaturen oberhalb $500^\circ C$.

Weiterhin benötigen die exotherme Reduktion von Kohlenmonoxid (1.6) durch Wasserstoff und die Rußbildung aus Methan und Kohlenmonoxid (1.7) Reaktionsbedingungen bei mittleren Temperaturen und die Abwesenheit von Wasserdampf [50]. Die kohlenstoffbildenden Nebenreaktionen können im relevanten Temperaturbereich vernachlässigt werden.

2.1.1.2 Betrachtung des Chemischen Gleichgewichts

Bei endothermen Gleichgewichts-Reaktionssystemen wie der Dampfreformierung von Methan begünstigen hohe Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird das chemische Gleichgewicht zu den Produkten hin verschoben.

Abbildung 2.1 zeigt die molare Zusammensetzung y_j^{GG} im chemischen Gleichgewicht und den Gleichgewichtsumsatz X^{GG} in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für im Kontext der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle typische molare Verhältnisse von Wasserdampf und Methan von $S/C = 2$ und $S/C = 3$.

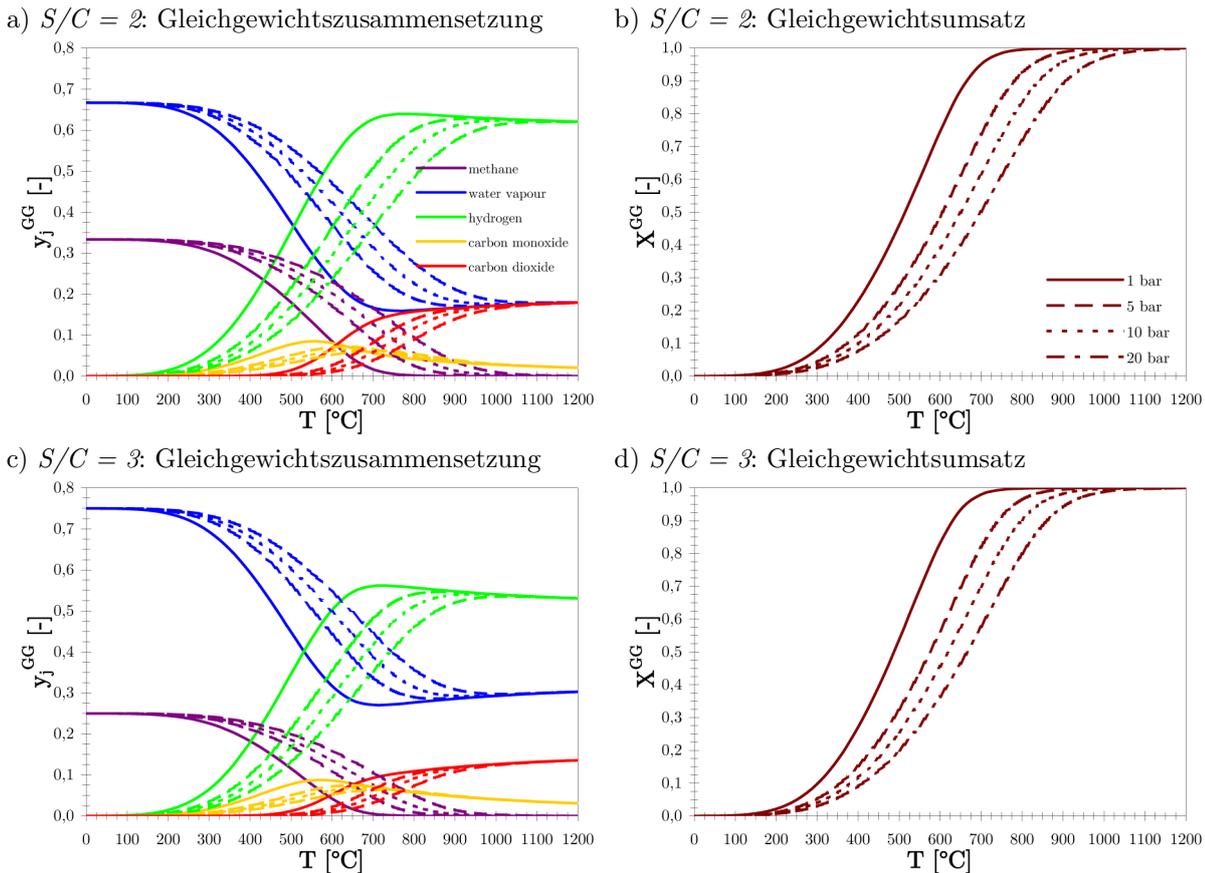


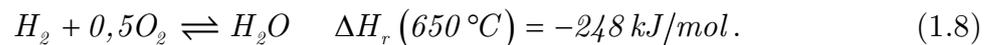
Abb. 2.1 Chemisches Gleichgewicht der Methan-Dampfreformierung

Für Temperaturen unterhalb 550 °C werden Methan und Wasserdampf überwiegend zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Das Wassergas-Shift-Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur auf die Seite von Wasser und Kohlenmonoxid. Folge ist die Bildung von mehr Kohlenmonoxid auf Kosten des Kohlendioxids. Erkennbar ist dieser Effekt an der maximalen Kohlenmonoxid-Gleichgewichtskonzentration bei etwa 550 °C und dem Abfall des Gleichgewichts-Anteils mit steigender Temperatur. Ein vollständiger Umsatz des Methans wird ab etwa 800 °C erreicht. Zusätzlich erreicht die Ausbeute an Wasserstoff ihr Maximum bei 800 °C . Für Temperaturen oberhalb 800 °C bestimmt ausschließlich die Wassergas-Shift-Reaktion das chemische Gleichgewicht der Wasserdampf-Reformierung. Da diese Reaktion molzahlkonstant und damit druckunabhängig ist, hat der Druck nach vollständiger Umsetzung des Methans keinen Einfluss auf die Zusammensetzung im Gleichgewicht. Für den Druck-Betrieb muss die Temperatur angehoben werden, um denselben Gleichgewichtsumsatz zu erzielen. Der vollständige Methanumsatz bei 1 bar ist bei etwa 800 °C erreicht. Bei 20 bar sind dagegen Temperaturen über 1000 °C notwendig, um eine vollständige Umsetzung des Methans zu garantieren.

2.2 Thermodynamische Grundlagen der MCFC

2.2.1 Betrachtung der Reaktionsgleichungen

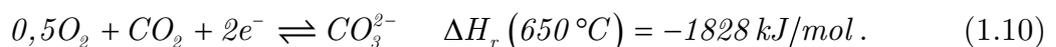
In Karbonat-Brennstoffzellen wird, analog zu den übrigen Brennstoffzellen-Typen, an der Anode Wasserstoff oxidiert und an der Kathode Sauerstoff reduziert [36]. Die exotherme Bruttoreaktion in jeder Brennstoffzelle lautet daher



Die beiden Gasräume der Elektroden sind durch eine poröse Elektrolytmatrix separiert, durch die ein Stoff- und Ladungsaustausch stattfindet. Karbonat-Ionen wandern durch die Matrix von der Kathode zur Anode. Die an der Anode frei werdenden Elektronen werden über den Stromkreis zur Kathode transportiert. Die genannten Prozesse verbinden die beiden Elektroden-Reaktionen. An der Anode reagiert Wasserstoff mit den im Elektrolyten vorliegenden Karbonat-Ionen zu Kohlendioxid und Wasser.



Dieser elektrochemische Oxidations-Prozess setzt Elektronen frei, welche an der Kathode verbraucht werden. Dabei reagieren Sauerstoff und Kohlendioxid zu Karbonat-Ionen. Die kathodenseitige Reaktionsgleichung lautet daher



Beide Elektroden verfügen über ein elektrochemisches Potential unterschiedlicher Größe. Zwischen den beiden Halbzellen bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die bei leitender Verbindung der beiden Elektroden über einen externen Verbraucher einen elektrischen Strom fließen lässt. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode entspricht der Zellspannung der Brennstoffzelle. Im unbelasteten und daher stromlosen Zustand wird die Potentialdifferenz elektromotorische Kraft bezeichnet [52].

2.2.2 Bestimmung der Zellspannung

Die maximale elektrische Arbeit einer Brennstoffzelle bei reversibler, isothermer und isobarer Betriebsführung wird durch die Gibbsche Enthalpie ΔG_r , auch freie Enthalpie genannt, ausgedrückt [12]. Mit den Änderungen von Reaktionsenthalpie ΔH_r und Reaktionsentropie Δs_r folgt für die Gibbsche Enthalpie gemäß der Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta s_r. \quad (1.11)$$

Die sich im reversiblen Betrieb einstellende Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode wird reversible Zellspannung U_0 genannt. Sie lässt sich direkt aus der Gibbschen Enthalpie ΔG_r , der Faraday-Konstante F ($F = 96485,3399 \text{ C/mol}$) und der Anzahl der im Rahmen der Zellreaktion ausgetauschten Elektronen z bestimmen. Es gilt

$$U_0 = -\frac{\Delta G_r}{z \cdot F}. \quad (1.12)$$

Abbildung 2.2 veranschaulicht die reversible Zellspannung U_0 der Brennstoffzelle als Funktion der Temperatur.

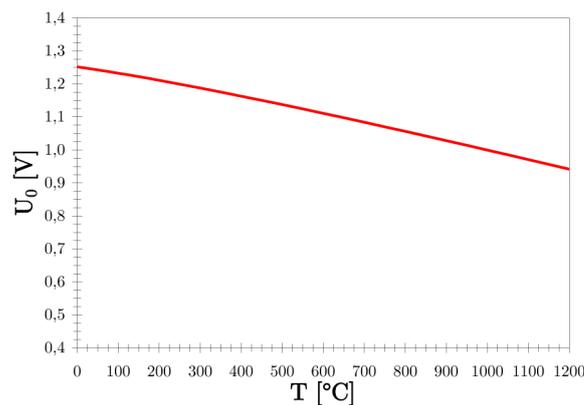


Abb. 2.2 Reversible Zellspannung als Funktion der Temperatur

Mithilfe des Nernstschen Gesetzes können Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeiten eines Elektrodenpotentials beschrieben werden. Unter Verwendung der universeller Gaskonstante \mathfrak{R} gilt

$$U_i = U_0 + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_j^{ox}}{p_j^{red}}. \quad (1.13)$$

Mithilfe von (1.13) können auch Gleichungen zur Berechnung der Elektrodenpotentiale von Anode und Kathode angegeben werden. Für die Potentiale von Anode und Kathode folgt

$$U^{(A)} = U_0^{(A)} + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{CO_2}^{(A)} \cdot p_{H_2O}^{(A)}}{p_{H_2}^{(A)} \cdot p_{CO_3^{2-}}^{(A)}} \right) \quad (1.14)$$

und

$$U^{(C)} = U_0^{(C)} + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{p_{O_2}^{(C)} \cdot p_{CO_2}^{(C)}}}{\sqrt{p_{CO_3^{2-}}^{(C)}}} \right). \quad (1.15)$$

Die resultierende Spannung der Brennstoffzelle U ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotentiale. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Karbonat-Ionen in die Bruttoreaktionen von Anode und Kathode eingehen. Aufgrund einer nahezu reinen Phase werden deren Aktivitäten mit näherungsweise 1 als konstant angesehen. Mit

$$p_{CO_3^{2-}}^{(C)} = p_{CO_3^{2-}}^{(A)} = p_{CO_3^{2-}} \quad (1.16)$$

und

$$U_0 = U_0^{(C)} - U_0^{(A)} \quad (1.17)$$

folgt für die resultierende Zellspannung der Karbonat-Brennstoffzelle

$$U = U_0 + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{p_{O_2}^{(C)} \cdot p_{CO_2}^{(C)} \cdot p_{H_2}^{(A)}}}{p_{CO_2}^{(A)} \cdot p_{H_2O}^{(A)}} \right). \quad (1.18)$$

Die reversible Zellspannung zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur und logarithmische Abhängigkeiten von den Partialdrücken. Im realen Betrieb werden die Spannungswerte aus (1.18) aufgrund auftretender Überspannungen nicht erreicht.

2.2.3 Überspannungen

Der Betrieb einer Brennstoffzelle unter elektrischer Last, das heißt unter Stromfluss, verursacht Verluste bei der Zellspannung. Die Potentiale der Elektroden $U_0^{(A)}$ und $U_0^{(C)}$, so wie die Zellspannung U_0 als ihre Differenz sind, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, bei idealer reversibler Prozessführung aus thermodynamischen Größen bestimmbar. Die Reduktion der Zellspannung im Betrieb unter Last wird durch Überspannungen U_j^* verursacht [52].

2.2.3.1 Durchtrittsüberspannung

In der Durchtrittsüberspannung U_{ct}^* sind Spannungsverluste, verursacht durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts im Bereich der elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/ Elektrolyt [52] zusammengefasst. Hierbei wird der Übergang der Elektronen vom Elektrolyten in die Anode und aus der Kathode in den Elektrolyten behindert. Neben den an den Durchtrittsreaktionen beteiligten Reaktanten und dem Elektrolyten hängt die Durchtrittsüberspannung auch von der der Elektrodenfläche ab.

Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung einer durchtrittskontrollierten Elektrode wird durch die Butler-Volmer-Gleichung [52] wiedergegeben. Die Austausch-Stromdichte i_0 ist ein Maß für die Größe des Stoffaustauschs durch anoden- und kathodenseitige Reaktionen am Gleichgewichtspotential (dynamisches Gleichgewicht). Eine weitere notwendige Größe in der Butler-Volmer-Gleichung ist der Durchtrittsfaktor α . Er beschreibt Änderungen der Gibbsschen Reaktionsenthalpie aufgrund des inneren elektrischen Potentialunterschieds (Galvani-Spannung). Das Galvani-Potential steigt mit dem Bestreben der Elektrode, Elektronen abzugeben. Der Durchtrittsfaktor nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Hohe Werte von α begünstigen die anodenseitige Teilreaktion. Damit ergibt sich die Butler-Volmer-Gleichung zu

$$i_{ct} = i_0 \cdot \left(\underbrace{e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot U_{ct}^*}}_{\text{Beitrag Anode}} - \underbrace{e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot U_{ct}^*}}_{\text{Beitrag Kathode}} \right). \quad (1.19)$$

Für große Durchtrittsüberspannungen kann die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden. Damit folgt für große anodenseitige Durchtrittsüberspannungen

$$i_{ct}^{(A)} \approx i_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot U_{ct}^*} \quad (1.20)$$

und für große kathodenseitige Durchtrittsüberspannungen

$$i_{ct}^{(C)} \approx -i_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot U_{ct}^*} . \quad (1.21)$$

Durch Logarithmieren der Gleichungen (1.20) oder (1.21) wird die Durchtrittsüberspannung berechenbar. Die logarithmischen Darstellungen werden als Tafelgleichungen bezeichnet [52]. Damit folgt

$$\lg i_{ct} = \lg i_0 + \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot \mathfrak{R} \cdot T} \cdot U_{ct}^* \quad (1.22)$$

für die Anode und

$$\lg |i_{ct}| = \lg i_0 + \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot \mathfrak{R} \cdot T} \cdot |U_{ct}^*| . \quad (1.23)$$

für die Kathode. Neben der Durchtrittsüberspannung existieren weitere Überspannungen, die durch Wechselwirkungen von Ladungsdurchtritt und Stofftransport einen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle ausüben. Diese werden im Folgenden näher betrachtet.

2.2.3.2 Konzentrationsüberspannung

Die Strom-Spannungs-Kennlinie gemäß der Butler-Volmer-Gleichung (1.19) gilt nur, wenn sich zwischen den Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche $c_j^{(s)}$ und den Konzentrationen im Bulk $c_j^{(b)}$ kein Konzentrationsgradient ausbildet [52]. Dies ist genau dann der Fall, wenn chemische Reaktionen und Stofftransportvorgänge im Verhältnis zum Ladungsdurchtritt schnell ablaufen. In realen Systemen bildet sich meist ein derartiger Konzentrationsgradient aus. Die daraus resultierende Überspannung wird Konzentrationsüberspannung U_c^* genannt. Durch Ergänzen eines konzent-

rationsabhängigen Terms kann aus (1.19) eine Gleichung zur Bestimmung der Konzentrationsüberspannung hergeleitet werden. Es folgt

$$U_c^{*(A)} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{red}^{(b)}}{c_{red}^{(s)}} \right) \quad (1.24)$$

für hohe anodenseitige Überspannungen und

$$U_c^{*(C)} = - \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{ox}^{(b)}}{c_{ox}^{(s)}} \right) \quad (1.25)$$

für hohe kathodenseitige Überspannungen.

2.2.3.3 Diffusionsüberspannung

Die Diffusionsüberspannungen U_d^* entstehen bei einer Stofftransport-Limitierung der elektrochemischen Prozesse an den Elektroden. Voraussetzung hierfür ist, dass die elektrochemischen Durchtrittsreaktionen schneller ablaufen als der Stofftransport der Reaktanten zu den Elektroden. Die Folge ist auch hier der Aufbau eines Konzentrationsgradienten vor der Elektrodenoberfläche, in der MCFC verursacht durch Diffusionslimitierungen der Reaktanten durch die poröse Struktur der Elektrode und der Karbonat-Ionen durch den Elektrolyten. Diffusionsüberspannungen sind typisch bei hohen Stromdichten, wenn der Ladungsdurchtritt schnell abläuft.

Der Aufbau eines Konzentrationsgradienten bewirkt einen Diffusionsvorgang der elektrochemisch aktiven Reaktanten. Dabei entspricht der Diffusionsstrom einem elektrischen Strom, so dass das 1. Ficksche Gesetz zur Beschreibung verwendet werden kann. Für die elektrochemische Stromdichte folgt damit

$$i = z \cdot F \cdot D^F \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = z \cdot F \cdot D^F \cdot \frac{c_j^{(b)} - c_j^{(s)}}{\delta_N}. \quad (1.26)$$

Mit δ_N ist die Dicke der Nerstschen Diffusionsschicht bezeichnet. Der zugehörige Diffusionskoeffizient ist mit D^F gekennzeichnet. Die Kombination von (1.26) mit der konzentrationsabhängigen Butler-Volmer-Gleichung (1.19) ergibt die Strom-

Spannungs-Kennlinie für den gesamten Überspannungsbereich unter Berücksichtigung von Durchtritt und Diffusion. Für große Stromdichten und konstante Diffusionsschicht, das heißt mit sinkender Oberflächenkonzentration $c_j^{(s)}$ strebt (1.26) gegen einen Grenzwert, der als Grenzstromdichte i_{lim} bezeichnet wird. Es gilt

$$i_{lim} = z \cdot F \cdot D^F \cdot \frac{c_j^{(b)}}{\delta_N} \quad (1.27)$$

Die Diffusionsüberspannung U_d^* wird als reversibler Beitrag einer Konzentrationsüberspannung aufgefasst. Die Herleitung erfolgt aus dem Nerstschen Gesetz (1.13). Es gilt in Abhängigkeit der beteiligten Reaktanten j und ihren stöchiometrischen Koeffizienten ν_j

$$U_d^* = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \sum_j \nu_j \cdot \ln \left(\frac{c_j^{(s)}}{c_j^{(b)}} \right). \quad (1.28)$$

2.2.3.4 Ohmsche Verluste

Jedes elektrische System weist einen ohmschen Widerstand auf. In Bezug auf die Brennstoffzelle setzt sich dieser aus den ohmschen Anteilen der Zellkomponenten und dem ionischen Widerstand des Elektrolyten zusammen [12]. Zu den komponentenspezifischen Widerständen zählen die elektronischen Materialwiderstände von Elektroden und Stromkollektoren selbst, so wie deren Kontaktwiderstände untereinander. Für den ohmschen Spannungsabfall U_Ω^* gilt

$$U_\Omega^* = I \cdot R_\Omega. \quad (1.29)$$

2.2.3.5 Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzelle

Für die Berechnung der Zellspannung eines Brennstoffzellen-Stacks gemäß (1.18) müssen die oben genannten Überspannungen berücksichtigt werden. Es folgt

$$U(I) = U_0 - I \cdot R_\Omega - \sum_j U_j^*. \quad (1.30)$$

Abbildung 2.3 soll die oben dargestellten Überspannungen und deren Betrag in der Strom-Spannungs-Kennlinie verdeutlichen [58].

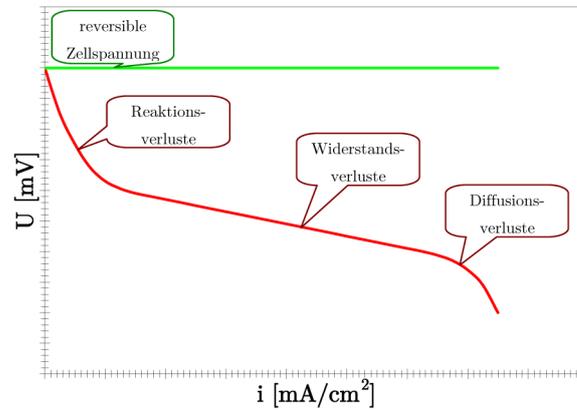


Abb. 2.3 Strom-Spannungs-Kennlinie und Überspannungen

Die schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt, dass die Überspannung mit steigender Stromdichte ebenfalls zunimmt, wodurch die Zellspannung absinkt. Überspannungen, verursacht durch Reaktionslimitierungen, dominieren bereits bei geringen Stromdichten. Im mittleren Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinie wirken sich vor allem Widerstandsverluste auf den Spannungsabfall des elektrochemischen Systems aus. Überspannungen aufgrund von Diffusionslimitierungen werden erst bei hohen Stromdichten beobachtet.

2.2.4 Wirkungsgrade von Brennstoffzellen

Bei der Umwandlung von chemischer Energie eines Brennstoffs in elektrische Energie treten Verlustmechanismen auf. Mit dem Wirkungsgrad η existiert eine Kenngröße, die diese Verluste quantifizieren kann.

2.2.4.1 Carnot-Wirkungsgrad

Herkömmliche Wärme-Kraft-Maschinen basieren auf dem Prinzip der indirekten Energieumwandlung, bei der aus der chemischen Energie zunächst Wärme erzeugt werden muss, die weiter in mechanische Energie und abschließend in elektrische Energie umgewandelt wird. Der maximal mögliche thermodynamische Wirkungsgrad von Wärme-Kraft-Maschinen wird durch den Carnot-Prozess limitiert [129]. Kenngröße ist der Carnot-Wirkungsgrad η_C als Quotient aus abgegebener Arbeit und eingebrachter Wärme. Er lautet als Funktion von Medien-Eintrittstemperatur T_{in} und Medien-Austrittstemperatur T_{out}

$$\eta_C = \frac{T_{in} - T_{out}}{T_{in}} = 1 - \frac{T_{out}}{T_{in}}. \quad (1.31)$$

Je mehr Wärme in elektrische Energie umgewandelt wird, desto größer wird der Carnot-Wirkungsgrad, da die Temperatur des Arbeitsmediums am Austritt aus der Wärme-Kraft-Maschine absinkt.

2.2.4.2 Thermodynamischer (idealer) Wirkungsgrad von Brennstoffzellen

Bei der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie durch eine elektrochemische Reaktion ist die freie Enthalpie ΔG_r nach (1.11) die maximal mögliche Arbeit, die die Brennstoffzelle im idealen, reversiblen Fall leisten kann. Der (ideale) thermodynamische Wirkungsgrad η_{id} einer Brennstoffzelle ist somit das Verhältnis von freier Enthalpie und Reaktionsenthalpie. Es folgt

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} = 1 - \frac{T \cdot \Delta s_r}{\Delta H_r} = -\frac{z \cdot F \cdot U_0}{\Delta H_r}. \quad (1.32)$$

Gleichung (1.32) begründet die hohe Effizienz der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in Brennstoffzellen. Thermodynamische Wirkungsgrade von 100 % sind, im Gegensatz zu herkömmlichen Wärme-Kraft-Maschinen, möglich, wenn die Änderung der freien Enthalpie einer chemischen Reaktion genauso groß ist wie die Änderung der Reaktionsenthalpie. Der ideale Wirkungsgrad von Brennstoffzellen nimmt mit steigender Temperatur ab. Für herkömmliche Wärme-Kraft-Maschinen gilt der umgekehrte Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad und Temperatur. Abbildung 2.4 zeigt einen direkten Vergleich der beiden Systeme.

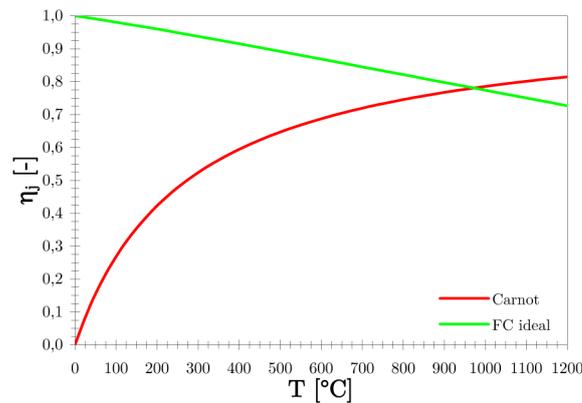


Abb. 2.4 Ideale Wirkungsgrade von Brennstoffzelle und Wärme-Kraft-Maschine

2.2.4.3 Spannungs-Wirkungsgrad

Durch den Stromfluss in Brennstoffzellen entstehen Verluste an den Zellwiderständen, da im realen Betrieb keine idealen reversiblen Bedingungen vorherrschen. Dies verhindert, dass die stromabhängigen Betriebsspannungen $U(I)$ ideale Werte annehmen können. Der Spannungs-Wirkungsgrad η_{sp} ist definiert als Quotient aus realer Betriebsspannung $U(I)$ und reversibler Zellspannung U_0 [12]. Es gilt

$$\eta_{sp} = \frac{U(I)}{U_0} = \frac{z \cdot F \cdot U(I)}{\Delta G_r} \quad (1.33)$$

2.2.4.4 Umsatz-Wirkungsgrad

Für die Brennstoffzelle gilt unter idealen reversiblen Betriebsbedingungen die Annahme, dass diese mit einer elektrochemischen Gasausnutzung von 100 % betrieben werden. Im realen Betrieb wird in der Regel aus technischen und wirtschaftlichen Gründen mit Gasausnutzungsgraden unter 100 % gearbeitet [12]. Der daraus resultie-

rende Umsatz-Wirkungsgrad η_U kann aus den Volumenströmen der Reaktanten berechnet werden. Für die MCFC-Anode müssen die Wasserstoff-Volumenströme betrachtet werden. Es gilt

$$\eta_U^{(A)} = \frac{\dot{V}_{H_2}^{in} - \dot{V}_{H_2}^{out}}{\dot{V}_{H_2}^{in}}. \quad (1.34)$$

An der Kathode der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle wird der Umsatz-Wirkungsgrad aufgrund der Reaktionsgleichung an der Elektrode (1.10) als Funktion der Sauerstoff-Volumenströme an Ein- und Austritt bestimmt werden. Es folgt

$$\eta_U^{(C)} = \frac{\dot{V}_{O_2}^{in} - \dot{V}_{O_2}^{out}}{\dot{V}_{O_2}^{in}}. \quad (1.35)$$

2.2.4.5 Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle

Der Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{FC} , der angibt, welcher Anteil der chemischen in elektrische Energie umgewandelt wird, ist als Produkt der oben genannten Wirkungsgrade definiert. Damit gilt

$$\eta_{FC} = \eta_{id} \cdot \eta_{Sp} \cdot \eta_U^{(A)} \cdot \eta_U^{(C)}. \quad (1.36)$$

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen erreichen aktuell elektrische Gesamtwirkungsgrade zwischen 45 % und 55 %. Neben den thermodynamischen und elektrochemischen Prozessen spielen sich im Bereich der Brennstoffzellen-Technik weitere Prozesse ab, deren Grundlagen im Folgenden näher erläutert werden.

2.3 Physikalisch-chemische Grundlagen

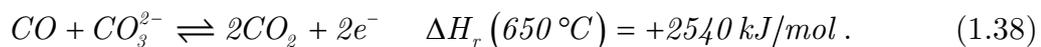
Zur Beschreibung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle treten neben den bereits ausführlich beschriebenen elektrochemischen Vorgängen weitere physikalische Phänomene auf. Dazu gehören Stofftransportvorgänge durch Diffusion, Adsorptions- und Desorptions-Effekte, so wie chemische Reaktionen.

2.3.1 Der anodenseitige Reaktionsmechanismus

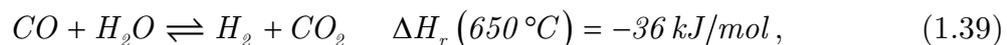
Der für die Oxidationsvorgänge an der Anode notwendige Wasserstoff wird, wie in Abschnitt 2.1.1 dargestellt, durch die Wasserdampf-Reformierung von Methan oder biogenen Brennstoffen erzeugt. Entsprechend der bei der Reformierung geltenden Reaktionsgleichungen liegt am Anoden-Eingang ein Gasgemisch mit den fünf Komponenten Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf, Methan und Kohlenmonoxid vor. Als Hauptreaktion findet an der MCFC-Anode die Oxidation des Wasserstoffs zu Kohlendioxid und Wasserdampf statt. Es gilt, analog zu (1.9),



Aufgrund der Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Reformat kann eine weitere Oxidationsreaktion stattfinden. Kohlenmonoxid wird dabei zu Kohlendioxid oxidiert [18], [89], [151] und [155]. Es folgt



Analog zur Methan-Dampf-Reformierung muss auch an der Anode das Wassergas-Shift-Gleichgewicht



das die beiden Oxidationsreaktionen überlagert, berücksichtigt werden. Basierend auf (1.37), (1.38) und (1.39) soll der anodenseitige Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung sämtlicher elektrochemischer und physikalischer Prozesse anhand einer rein phänomenologischen Anschauung betrachtet werden. Die Gesamtheit der mögli-

chen Prozesse und Gleichgewichte sind in Abbildung 2.5 schematisch zusammengefasst.

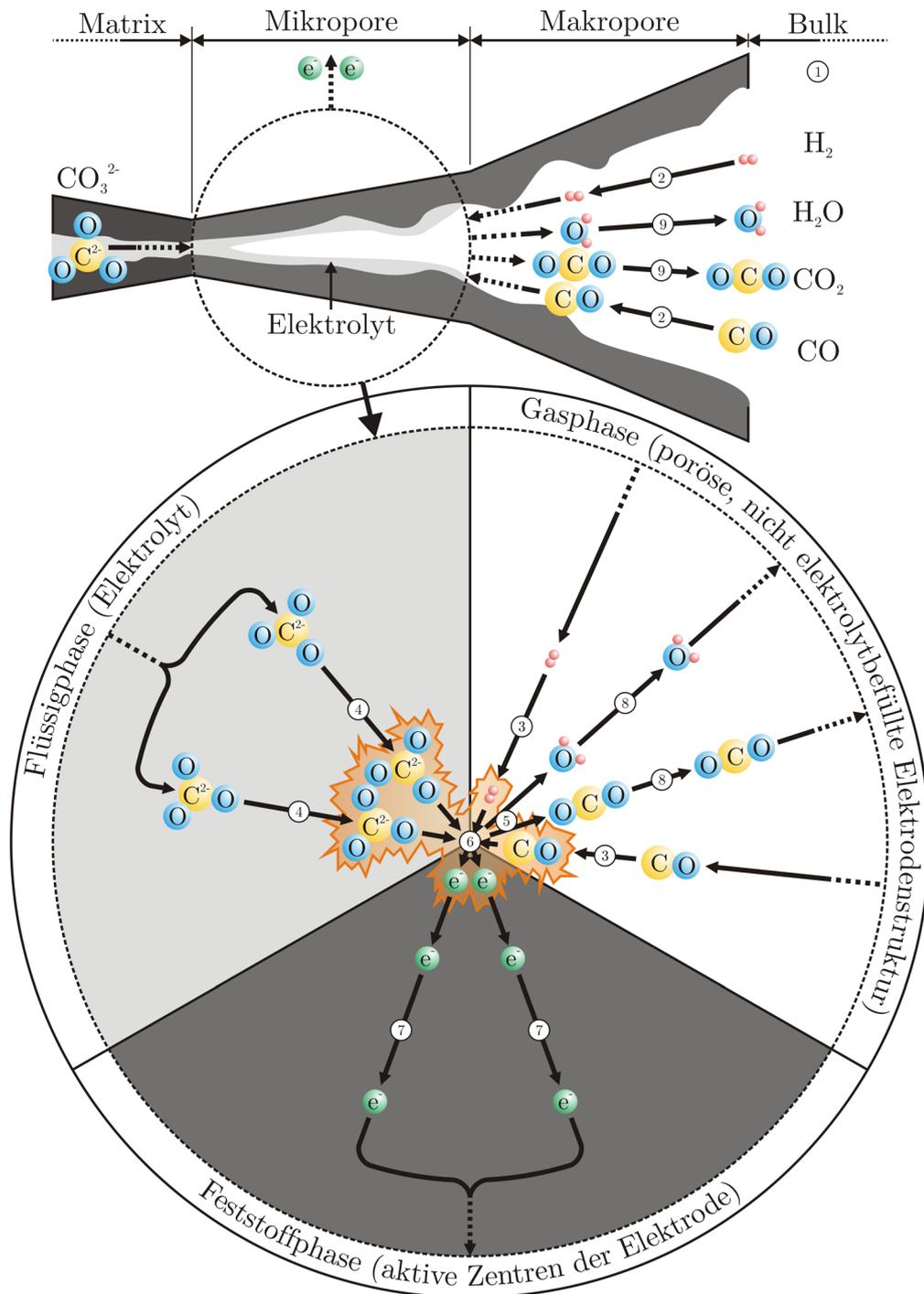


Abb. 2.5 Schema des anodenseitigen Reaktionsmechanismus

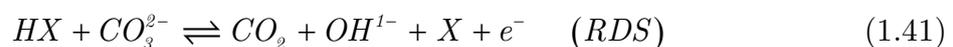
Die Oxidationsprozesse an der Anode setzen die Anwesenheit von drei Phasen voraus: die Elektrode selbst als elektronenleitende Feststoffphase, die Gasphase als Reaktantenträger und der Elektrolyt als Flüssigphase und Karbonat-Ionen-Träger. Der gesamte Reaktionsmechanismus lässt sich in mindestens neun Teilschritte unterglie-

dern. Im Gasbulk gilt das chemische Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten (1). Die Edukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden zunächst durch die Makroporen (2) und Mikroporen (3) der porösen Anode durch Diffusion an die aktiven Zentren der Elektrode transportiert. Die ebenfalls für die Oxidationsreaktionen notwendigen Karbonat-Ionen diffundieren im Elektrolyten von der Kathode kommend durch die Matrix zur Anodenoberfläche (4). Die Edukte aus der Gasphase adsorbieren an den aktiven Zentren der Elektrode (5). Die Durchtrittsreaktionen (6) der beiden Edukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid finden im so genannten Dreiphasengebiet statt. Unter Beteiligung der im Elektrolyt vorhandenen Karbonat-Ionen und unter Abspaltung von Elektronen werden die Produkte Wasser und Kohlendioxid gebildet. Die frei gewordenen Elektronen verlassen die Reaktionszone über die Feststoffphase (7). Der Abtransport der gasförmigen Produkte zurück in den Gasbulk erfolgt in umgekehrter Reihenfolge mittels Diffusion durch Mikroporen (8) und Makroporen (9).

Abbildung 2.5 fasst die grundlegenden Prozesse, die für das Stattfinden der Durchtrittsreaktionen im Dreiphasengebiet notwendig sind, zusammen. Die Durchtrittsreaktionen selbst können wiederum in mehrere Teilschritte untergliedert werden. Im folgenden Abschnitt sollen in der Literatur diskutierte Vorschläge für die Mechanismen der Durchtrittsreaktionen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid näher betrachtet werden.

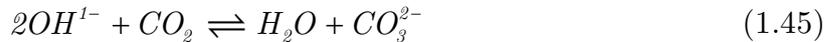
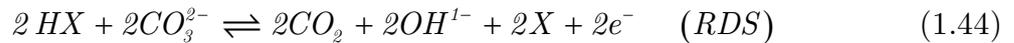
2.3.1.1 Mechanismen der Durchtrittsreaktionen

Zur Beschreibung der beiden sich überlagernden Oxidationsreaktionen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid können der Literatur jeweils zwei Mechanismusvorschläge entnommen werden. Der am häufigsten verwendete Vorschlag ist in [2] zu finden. Er beinhaltet eine Zerlegung der Durchtrittsreaktion in drei Teilschritte. Die für die verwendeten Adsorptionsschritte notwendigen freien Oberflächenatome der Elektrode, welche die Funktion eines Katalysators einnehmen, werden im Folgenden mit X bezeichnet.



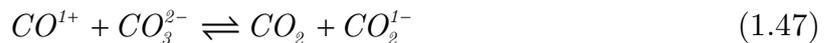
Im ersten Teilschritt erfolgt zunächst eine langmuirsche Adsorption des molekularen Wasserstoffs in atomarer Form an der Elektrodenoberfläche. Der Ladungsdurchtritt selbst teilt sich auf zwei Teilprozesse auf. Ein adsorbiertes Wasserstoff-Atom reagiert zunächst mit einem Karbonat-Ion aus dem Elektrolyten zu Kohlendioxid und einem Hydroxid-Ion, das als Zwischenprodukt im Elektrolyt verbleibt. Dabei wird ein Elektron abgespalten. Die Freisetzung des zweiten Elektrons erfolgt durch Reaktion des im zweiten Schritt entstandenen Hydroxid-Ions mit dem zweiten adsorbierten Wasserstoff-Atom zu Wasserdampf. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt (rate determining step, *RDS*) ist Gleichung (1.41) [2].

Ein zweiter Mechanismusvorschlag für die Oxidation von Wasserstoff an der Anode einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle kann [140] entnommen werden. Analog zu [2] erfolgt im ersten Teilschritt die Adsorption des Wasserstoffs an der Elektrodenoberfläche.



Der Ladungsdurchtritt erfolgt bei diesem Mechanismusvorschlag in einem Teilschritt. Die zugehörige Reaktionsgleichung (1.44) ist geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Analog zu [2] entstehen Hydroxid-Ionen, die über ein reines Hydrolyse-Gleichgewicht mit Wasser im Gleichgewicht stehen.

Neben der Oxidation des Wasserstoffs besteht aufgrund der Zusammensetzung des anodenseitigen Feedgasstroms die Möglichkeit der Kohlenmonoxid-Oxidation. Auch für diese Durchtrittsreaktion existieren zwei Mechanismusvorschläge [18].



Der erste Vorschlag beinhaltet den Ladungsdurchtritt im ersten und dritten Teilschritt. Dieser erfolgt über die Bildung nicht stabiler Anionen und Kationen. Im

zweiten Mechanismusvorschlag erfolgt der Ladungsdurchtritt im zweiten und dritten Teilschritt.



Der erste Mechanismusvorschlag gilt für geringe Kohlenmonoxid-Partialdrücke, der zweite Mechanismus für höhere Partialdrücke [18]. Weitere Untersuchungen zeigen, dass die direkte Oxidation des Kohlenmonoxids an Goldelektroden signifikant langsamer abläuft als die Wasserstoff-Oxidation [96], so dass sich der Kohlenmonoxid-Partialdruck in der Gasphase eher über das Shift-Gleichgewicht einstellt. Die Übertragbarkeit der Literaturergebnisse auf das MCFC-Elektrodenmaterial Nickel wird im experimentellen Teil der Arbeit näher betrachtet.

Zur Beschreibung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus sind neben den Reaktionsgleichungen weitere physikalische Gesetzmäßigkeiten notwendig. Dazu zählen Größen, die Kinetik, Sorptionsprozesse und Stofftransport-Mechanismen beschreiben.

2.3.2 Kinetik chemischer Reaktionen

Mithilfe von Reaktionsgleichungen lassen sich Richtung und Umsatz eines Reaktionssystems unter gegebenen Bedingungen ausdrücken, nicht aber die Reaktionsgeschwindigkeit. Unter der Kinetik einer chemischen Reaktion versteht man die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen. Dazu zählen Druck, Temperatur und Konzentrationen der beteiligten Gaskomponenten [34].

2.3.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Anzahl an Edukt-Teilchen, die pro Zeiteinheit in einer chemischen Reaktion zu Produkten umgesetzt werden [34]. Für eine Elementarreaktion der Stöchiometrie



lautet der allgemeine Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r(c_j) = k_c(T) \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \cdot c_D^\delta. \quad (1.53)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit verhält sich somit proportional zum Produkt der Edukt-Konzentrationen. Die Konzentrationen der entstehenden Produkte haben bei Elementarreaktionen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Als Proportionalitätsfaktor fungiert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c , die ihrerseits von den Reaktionsbedingungen, insbesondere von der Temperatur, abhängt. Die Summe der stöchiometrischen Faktoren α , β , γ und δ wird als Reaktionsordnung ψ bezeichnet. Es gilt

$$\psi = \alpha + \beta + \gamma + \delta. \quad (1.54)$$

Neben der konzentrationsabhängigen Formulierung kann die Reaktionsgeschwindigkeit auch partialdruckbezogen über das ideale Gasgesetz

$$p_j = c_j \cdot \mathfrak{R} \cdot T \quad (1.55)$$

ausdrücken. Damit folgt

$$r(p_j) = k_p(T) \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \cdot p_C^\gamma \cdot p_D^\delta \quad (1.56)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit.

2.3.2.2 Gleichgewichtsreaktionen

Der vorangegangene Abschnitt zeigt, dass die Konzentrationen der Produkte einer Elementarreaktion keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Im Falle von Gleichgewichtsreaktionen werden daher separate Reaktionsgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion definiert. Für eine Gleichgewichtsreaktion der Stöchiometrie



ergeben sich die Geschwindigkeiten

$$r_1 = k_1 \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad (1.58)$$

und

$$r_{-1} = k_{-1} \cdot p_C^\gamma \cdot p_D^\delta \quad (1.59)$$

für die Rückreaktion. Damit folgt für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit

$$r = r_1 - r_{-1} = k_1 \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta - k_{-1} \cdot p_C^\gamma \cdot p_D^\delta. \quad (1.60)$$

Bei Reaktionen, deren chemisches Gleichgewicht eingestellt ist, ändert sich die Zusammensetzung nicht mehr. Folglich muss die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit den Wert Null annehmen und die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion identisch sein. Aus

$$r = 0 \Rightarrow r_1 = r_{-1} \quad (1.61)$$

folgt mit der Gleichgewichtskonstante K_1

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 = \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}. \quad (1.62)$$

Allgemein gilt damit die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{k_{p, \text{hin}}}{k_{p, \text{rück}}} = K_p = \prod_j p_j^{\nu_j} \quad (1.63)$$

2.3.2.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zeigt eine starke Abhängigkeit von der Temperatur [34]. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird mithilfe des Arrhenius-Ansatzes

$$k(T) = k_\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (1.64)$$

ausgedrückt. Dieser beinhaltet als Parameter den Stoßfaktor k_∞ , so wie die Aktivierungsenergie E_a . Typische Werte für die Aktivierungsenergie liegen zwischen 16 kJ/mol für feststoffkatalysierte Gasreaktionen und 330 kJ/mol für homogene Gasreaktionen [34]. Stoßfaktor und Aktivierungsenergie können nach Logarithmierung von Gleichung (1.64) graphisch bestimmt werden. Resultat ist die Geradengleichung

$$\underbrace{\ln k(T)}_y = - \underbrace{\frac{E_a}{\mathfrak{R}}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\ln k_\infty}_c. \quad (1.65)$$

Die Aktivierungsenergie folgt aus der Steigung, der Stoßfaktor aus dem Achsenabschnitt von (1.65). Abbildung 2.6 zeigt den Verlauf der Arrhenius-Gleichung und die resultierende Gerade, die sich durch Logarithmieren des Arrhenius-Ansatzes ergibt.

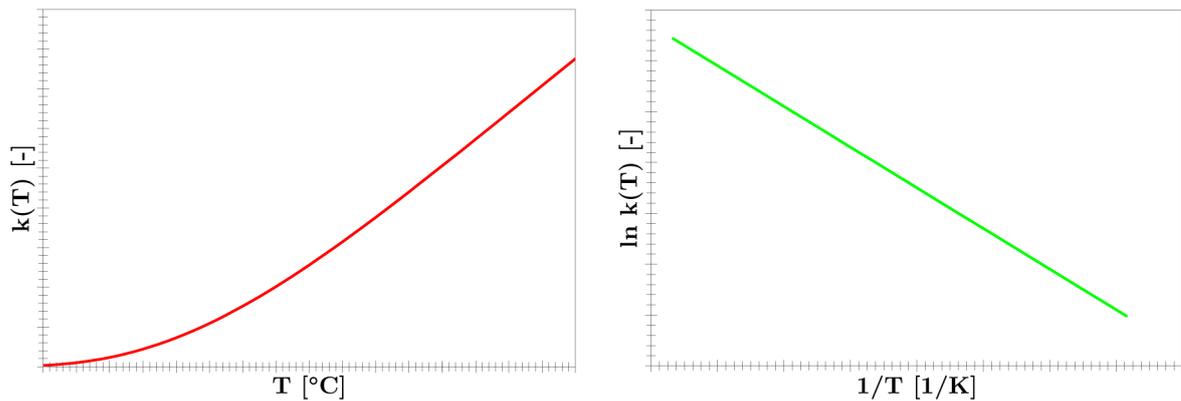


Abb. 2.6 Graphische Bestimmung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor

2.3.2.4 Beschreibung von Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeit

Die Reaktionstechnik liefert zwei verschiedene theoretische Konzepte zur Beschreibung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten der Elementarreaktionen [34]: die Stoßtheorie und die Theorie des aktivierten Komplexes. Die ältere Stoßtheorie basiert auf der Trefferwahrscheinlichkeit $Z_{A,B}$ zweier Moleküle A und B , die in einem homogenen Medium nach der Reaktionsgleichung



verhalten. Für die Trefferwahrscheinlichkeit folgt mit den Moleküldurchmessern σ_j , der Avogadro-Konstante N_A ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$), der Boltzmann-Konstante k_B

($k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), der Kreiszahl π und den Molekulargewichten MW_j der Komponenten A und B

$$Z_{A,B} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \cdot N_A \right)^2 \cdot \sqrt{8 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T \cdot \left(\frac{1}{MW_A} + \frac{1}{MW_B} \right)} \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.67)$$

Dabei gilt die Annahme, dass nur die Molekülstöße zu einem Reaktionsprodukt führen, die eine größere Stoßenergie aufweisen als die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie E_a . Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt damit

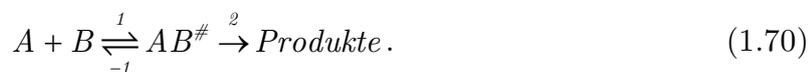
$$r = Z_{A,B} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} = k_\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.68)$$

Gleichung (1.68) liefert eine theoretische Begründung des empirischen Arrhenius-Ansatzes zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten. Weiterhin definiert sie die Aktivierungsenergie als reaktionskinetische Größe.

Eine neuerer Ansatz zur Beschreibung der Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Theorie des aktivierten Komplexes (transition state theory). Hier gilt die Annahme, dass die Elementarreaktion



über eine Zwischenstufe, den so genannten aktivierten Komplex AB^\ddagger abläuft. Es folgt



Dabei soll die Bildung des aktivierten Komplexes so schnell ablaufen, dass das Gleichgewicht als eingestellt betrachtet werden kann. Der Partialdruck des aktivierten Komplexes kann über die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{AB^\ddagger}}{p_A \cdot p_B} \quad (1.71)$$

bestimmt werden, für die im Falle idealer Gase

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}} \quad (1.72)$$

gilt. Für die Bildung der Produkte aus dem aktivierten Komplex wird eine irreversible Zerfallsreaktion angesetzt, welche unter Verwendung des Planckschen Wirkungsquantums h ($h = 6,62606896 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_2 = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot p_{AB}^\# = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot K_p \cdot p_A \cdot p_B = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}} \cdot p_A \cdot p_B \quad (1.73)$$

besitzt. Gleichung (1.73) kann unter Zerlegung der Gibbs'schen Enthalpie in Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie in

$$r_2 = \underbrace{\frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{\frac{\Delta s_r^\#}{R}}}_{k_\infty} \cdot e^{-\frac{\Delta h_r^\#}{R \cdot T}} \cdot p_A \cdot p_B \quad (1.74)$$

umgeformt werden. Der vordere Teil von (1.74) lässt sich zum Stoßfaktor zusammenfassen. Die Aktivierungsenergie entspricht gemäß der Theorie der Reaktionsenthalpie des aktivierten Komplexes. Die Theorie des aktivierten Komplexes lässt sich schematisch durch Auftragen der Gesamt-Enthalpie h_{ges} aller Reaktionsteilnehmer über einem fiktiven Reaktionsweg ζ darstellen [34]. Abbildung 2.7 fasst die genannten Größen für exotherme und endotherme Reaktionen zusammen.

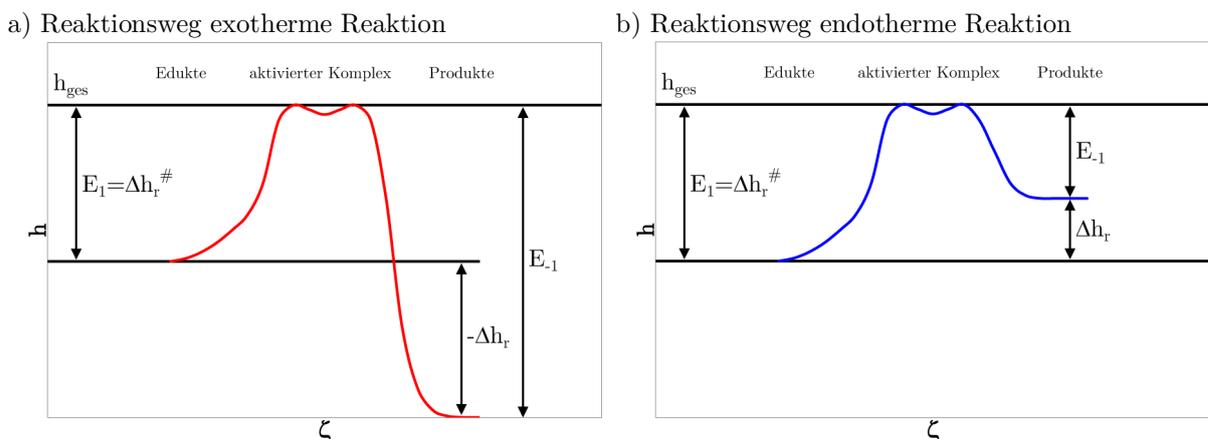


Abb. 2.7 Theorie des aktivierten Komplexes (schematisch)

In Abbildung 2.7 zeigt sich ein spiegelbildlicher Verlauf des exothermen und endothermen Reaktionswegs. Für eine reversible Gleichgewichtsreaktion gilt daher

$$E_1 = E_{-1} + \Delta h_r. \quad (1.75)$$

Mit der Theorie des aktivierten Komplexes kann zudem die Wirkungsweise eines Katalysators plausibel erklärt werden. Ein Katalysator begünstigt eine chemische Reaktion, in dem ein energetisch günstigerer aktivierter Komplex gebildet wird. Ist ein Katalysator an einer Reaktion beteiligt, so ändern sich in Gleichung (1.74) die Werte für Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie. Daraus resultieren höhere Geschwindigkeitskonstanten, so wie geringere Aktivierungsenergien.

2.3.2.5 Reaktionssysteme und Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

Die im vorangegangenen Abschnitt erläuterte Stoßtheorie setzt voraus, dass für das Abläufen einer chemischen Reaktion Moleküle unter definierten Bedingungen aufeinander treffen. Die Theorie des aktivierten Komplexes geht bereits davon aus, dass eine chemische Elementarreaktion in mehreren Teilschritten abläuft. Die in Abschnitt 2.3.1.1 angeführten Reaktionsmechanismen der anodenseitigen Durchtrittsreaktion verdeutlichen, dass die Oxidation der Reaktanten, stellvertretend für alle relevanten chemischen Umsetzungen, in mehreren Stufen erfolgt [34].

In einem Kinetikansatz für eine chemische Reaktion müssen damit die Reaktionsgeschwindigkeits-Parameter mehrerer Teilschritte berücksichtigt werden. Diese Parameter sind aufgrund kurzlebiger Zwischenprodukte oftmals nicht oder nur mit sehr großem experimentellem Aufwand messtechnisch erfassbar. Kann für eine komplexe Reaktion kein einfacher Kinetikansatz, wie zum Beispiel ein Potenzansatz gemäß Gleichung (1.53) oder Gleichung (1.56), verwendet werden, muss eine Bruttoreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Teilschritt-Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden.

Ein gängiges Verfahren zur Herleitung einer Bruttoreaktionsgeschwindigkeit basiert auf dem chemischen Gleichgewicht. Mithilfe der Gleichgewichtsannahme kann das Verhalten eines komplexen Reaktionssystems durch eine einzige Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt werden, wenn davon ausgegangen wird, dass sich alle Teilschritte bis auf einen einzigen im chemischen Gleichgewicht befinden. Dieser langsamste Reaktionsschritt wird geschwindigkeitsbestimmender Schritt (rate determining step, *RDS*) genannt. Die Gleichgewichtsannahme ist als Näherungslösung zu verste-

hen, da sie nur angewendet werden kann, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der im Gleichgewicht angenommenen Reaktionen viel größer sind, als die Geschwindigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung einer Bruttoreaktionsgeschwindigkeit für ein chemisches Reaktionssystem basiert auf dem quasistationären Zustand oder dem so genannten Bodensteinschen Theorem [34]. Die Herleitung beruht dabei auf Materialbilanzen der Form

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \sum_i \nu_{ij} \cdot r_i. \quad (1.76)$$

Aus der Annahme, dass ein Zwischenprodukt sehr kurzlebig ist, folgt eine hohe Umwandlungsgeschwindigkeit, so wie eine sehr geringe Konzentration. Diese Zusammenhänge sind dabei grundsätzlich nicht absolut zu sehen, sondern immer im Zusammenhang zu den übrigen Umwandlungsgeschwindigkeiten und Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Komponenten. Damit kann in den Bilanzgleichungen die Konzentrationsänderung über der Zeit des Zwischenprodukts vernachlässigt werden, da

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} \mapsto 0 \quad (1.77)$$

gilt. Diese Annahme wird als Quasistationaritätsbedingung bezeichnet. Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ergeben sich gebrochen-rationale Gleichungen, die auch als hyperbolische Reaktionsgeschwindigkeitsansätze bezeichnet werden.

Gleichgewichts- und Quasistationaritäts-Annahme sind nicht im gesamten Konzentrationsbereich eines chemischen Reaktionssystems anwendbar. Mithilfe dieser Annahmen hergeleitete Gleichungen zur Beschreibung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit haben daher einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich.

Für katalytisch aktivierte Reaktionen, wie sie an der Anode der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle vorliegen, können die vorgestellten Verfahren angewandt werden. Eine Sonderstellung unter den katalytischen Reaktionen nehmen die Reaktionen nullter und negativer Ordnung ein, auf die an dieser Stelle näher eingegangen werden soll.

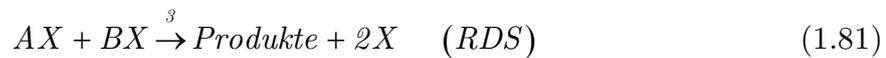
2.3.2.6 Katalytische Reaktionen nullter und negativer Ordnung

Die Kinetik katalytischer Reaktionen wird häufig durch hyperbolische Reaktionsgeschwindigkeitsansätze wiedergegeben. Dabei beeinflussen Katalysatoren den Reaktionsablauf im Detail, ohne jedoch im Rahmen des gesamten Prozesses gebildet oder verbraucht zu werden [34]. Im Falle der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle liegt ein heterogenes System vor, das heißt Katalysator und Reaktanten liegen in verschiedenen Aggregatzuständen vor.

Einer Bruttoreaktion



kann unter der Annahme der Adsorption beider Edukte am Katalysator ein Reaktionsmechanismus der Form



zugrunde liegt. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt (*RDS*) ist die Reaktion der beiden adsorbierten Edukte zu den Produkten. Daraus folgt, dass die beiden vorgelagerten Adsorptionsreaktionen schneller ablaufen und damit die Gleichgewichtsannahme getroffen werden kann.

Der Katalysator beziehungsweise seine aktiven Zentren sind erneut mit X bezeichnet. Die Konzentrationen aller beteiligten Komponenten werden im Folgenden durch eckige Klammern repräsentiert. Für die Summe aller eingesetzten aktiven Zentren $[X]^+$ gilt

$$[X]^+ = [X] + [AX] + [BX]. \quad (1.82)$$

Damit folgt für die Reaktionsgeschwindigkeiten der ersten beiden Teilschritte unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts

$$k_1 \cdot [A] \cdot [X] = k_{-1} \cdot [AX] \quad (1.83)$$

und

$$k_2 \cdot [B] \cdot [X] = k_{-2} \cdot [BX]. \quad (1.84)$$

Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit gilt

$$r = r_3 = k_3 \cdot [AX] \cdot [BX]. \quad (1.85)$$

Mit

$$[X] = [X]^+ - [AX] - [BX] \quad (1.86)$$

und

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (1.87)$$

folgt für die Produkte der beiden vorgelagerten Adsorptionsschritte

$$[AX] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [X]^+}{k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot K_2 \cdot [B] + k_{-1}} \quad (1.88)$$

und

$$[BX] = \frac{k_{-1} \cdot K_2 \cdot [B] \cdot [X]^+}{k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot K_2 \cdot [B] + k_{-1}}. \quad (1.89)$$

Durch Einsetzen in (1.85) ergibt sich die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zu

$$r = \frac{k_1 \cdot k_{-1} \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot [A] \cdot [B] \cdot ([X]^+)^2}{(k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot K_2 \cdot [B] + k_{-1})^2}, \quad (1.90)$$

beziehungsweise unter Zusammenfassen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$r = \frac{k_3' \cdot [A] \cdot [B] \cdot ([X]^+)^2}{(k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot K_2 \cdot [B] + k_{-1})^2}. \quad (1.91)$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist von negativer Reaktionsordnung in den Konzentrationen der Komponenten A und B . Abbildung 2.8 zeigt den hyperbolischen Verlauf der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit negativer Ordnung.

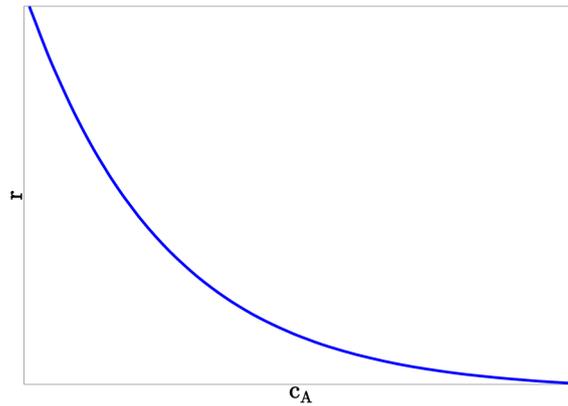


Abb. 2.8 Reaktionsgeschwindigkeit negativer Ordnung

Eine negative Reaktionsordnung bedeutet ein Abnehmen der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration c_A . Verursacht wird dieses Verhalten durch die Konkurrenz der Komponenten A und B um die freien Katalysatorplätze X in den Teilschritten 1 (1.79) und 2 (1.80). Für hohe Konzentrationen c_A bindet A sämtliche freien Oberflächenplätze zu AX , wodurch die Bildung von BX verhindert wird. Die Folge ist ein Absinken der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit.

Ein reiner Reaktionsgeschwindigkeitsansatz negativer Ordnung ist physikalisch nicht sinnvoll, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit verschwindenden Edukt-Konzentrationen nicht gegen Null geht. Als hyperbolischer Ansatz ist er dennoch in der Lage, den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit treffend wiederzugeben. Unter Berücksichtigung von

$$r(c_A \mapsto 0) \neq 0 \quad (1.92)$$

wird er als Reaktionsgeschwindigkeitsansatz (pseudo) negativer Ordnung bezeichnet. Abbildung 2.9a gibt den resultierenden Verlauf wieder. Als technisches Beispiel für eine Reaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung dient die Oxidation des

Kohlenmonoxids an Platin-Katalysatoren [34], welche in Abbildung 2.9b dargestellt ist.

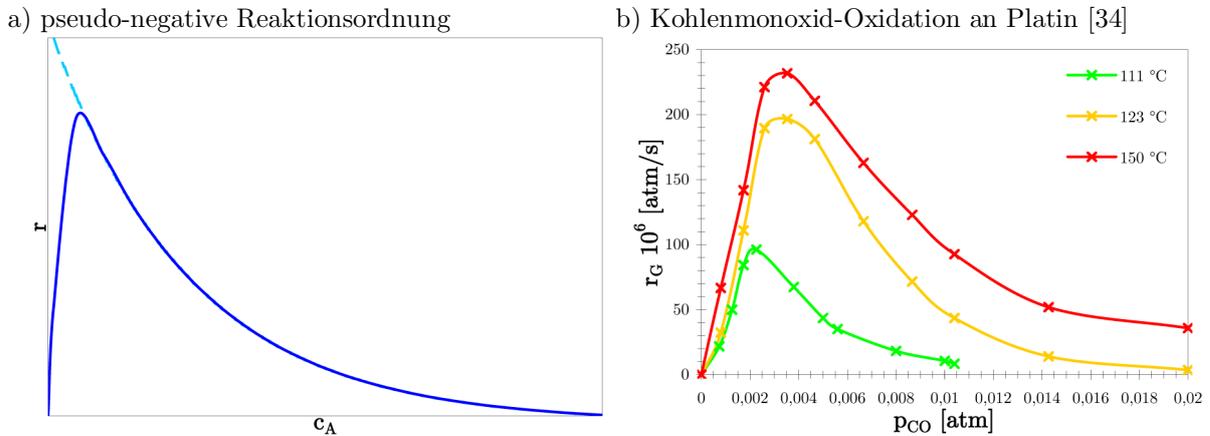


Abb. 2.9 Reaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung

Die Oxidation des Kohlenmonoxids an Platin-Katalysatoren lässt sich in drei Teilschritte untergliedern.



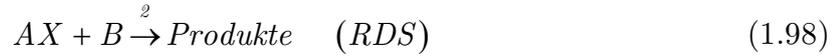
In den Teilschritten 1 und 2 adsorbieren die Kohlenmonoxid- und die Sauerstoff-Moleküle am Katalysator. Aufgrund dissoziativer Adsorption besetzen die Sauerstoff-Moleküle zwei Oberflächenplätze X .

Kinetikansätze von Reaktionssystemen, bei denen alle Edukte zunächst mit dem Katalysator gleichgewichtskontrolliert zu Zwischenzuständen AX und BX reagieren und die Bildung der Produkte erst anschließend stattfindet, werden in der heterogenen Katalyse als Langmuir-Hinshelwood- oder Hougen-Watson-Kinetik bezeichnet [34].

Eine Hemmung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit durch die Konkurrenz zweier Edukte um die Katalysatorplätze wird verhindert, wenn lediglich eine Komponente adsorbiert. Ein möglicher Ablauf der Reaktion



kann durch die beiden Teilschritte



charakterisiert werden. Unter Anwendung der Gleichgewichtsannahme für die Adsorption von A ergibt sich

$$[AX] = \frac{k_1 \cdot [X]^+ \cdot [A]}{k_1 \cdot [A] + k_{-1}} \quad (1.99)$$

für den Zwischenzustand AX . Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit folgt

$$r = k_2 \cdot [AX] \cdot [B] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [X]^+ \cdot [A] \cdot [B]}{k_1 \cdot [A] + k_{-1}} = \frac{k'_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_1 \cdot [A] + k_{-1}} \quad (1.100)$$

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch die maximal verfügbaren Katalysatorplätze begrenzt. Wie Abbildung 2.10 zeigt, läuft die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit für hohe Konzentrationen c_A gegen einen oberen Grenzwert. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Komponente A von nullter Ordnung.

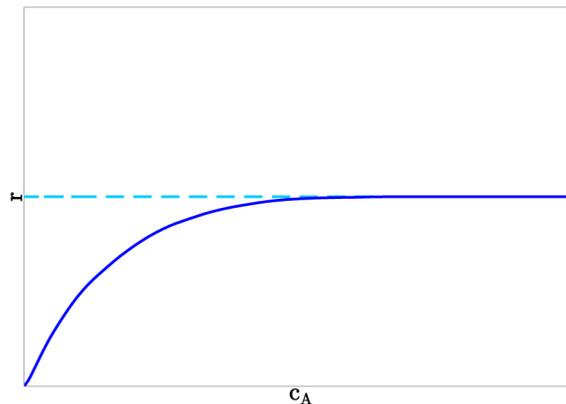


Abb. 2.10 Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung

Eine Kinetik, die, abweichend vom Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, keine Konkurrenz zweier Edukte um die Katalysatorplätze beinhaltet, sondern die direkte Reaktion eines Edukts (hier B) mit dem Katalysatorkomplex eines anderen Edukts (hier AX)

berücksichtigt, wird in der heterogenen Katalyse als Eley-Rideal-Mechanismus bezeichnet [34].

2.3.3 Stofftransport-Mechanismen

Neben der Reaktionskinetik gehören Mechanismen, die den Stofftransport in porösen Medien beschreiben, zu den grundlegenden physikalisch-chemischen Effekten in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle. Diese sind Inhalte des folgenden Abschnitts.

Der Weg der gasförmigen Edukte zum Dreiphasengebiet zwischen Elektrode, Elektrolyt und Gasraum, wie er in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt ist, wird durch Stofftransportansätze beschrieben. Im Falle der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle müssen der Stofftransport in der Gasphase und im geschmolzenen Elektrolyten berücksichtigt werden.

Die Komponentenstromdichten beim Stofftransport setzen sich, unabhängig vom Ansatz aus einem konvektiven, durch einen äußeren Druckgradienten bestimmten, und einem diffusiven, durch Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen bestimmten Anteil zusammen [35]. Es folgt

$$\dot{n}_j = \dot{n}_j^K + \dot{n}_j^D. \quad (1.101)$$

Einen großen Einfluss auf das Transportverhalten flüssiger oder gasförmiger Medien hat der Druckverlust, der durch das Durchströmen einer porösen Struktur entsteht. Er ist für jede Komponente unterschiedlich und hängt hauptsächlich vom Gewicht der jeweiligen Moleküle ab. Dabei diffundieren schwere Moleküle langsamer als leichte Moleküle, was auf unterschiedliche Einflüsse von Beschleunigungsarbeit, Impulsabgabe an die Porenwand und Impulsaustausch zwischen den einzelnen Komponenten durch Molekülzusammenstöße zurückzuführen ist [130].

Die Transportansätze der kinetischen Gastheorie beruhen auf einem Gleichgewicht aus Triebkräften und zwischenmolekularen Reibungskräften. Ein allgemeiner Transportansatz für Flüssigkeiten und Gase, basierend auf die kinetische Gastheorie kann [163] entnommen werden. Er lautet

$$\mathfrak{R} \cdot T \cdot \frac{\partial c_j}{\partial \zeta'} + F \cdot z_j \cdot c_j \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta'} + MW_j \cdot c_j \cdot g_\zeta = \mathfrak{R} \cdot T \cdot \sum_{i=1}^J \frac{y_j \cdot \dot{n}_i^D - y_i \cdot \dot{n}_j^D}{D_{ij}}. \quad (1.102)$$

Die drei linken Terme beschreiben die treibenden Kräfte aufgrund eines chemischen Potentials, eines elektrischen Potentials und eines Gravitationspotentials in ζ' -Richtung. Aus diesem Transportansatz lassen sich sämtliche Stofftransportansätze herleiten.

Der diffusive Druckverlust der Komponenten kann durch verschiedene Mechanismen, abhängig vom mittleren Porenradius R_p beschrieben werden. Ein weiterer Parameter ist die mittlere freie Weglänge λ_j . Durch Stöße mit Nachbarmolekülen oder Porenwand werden Richtung und Betrag der Molekülbewegung häufig verändert. Die mittlere Entfernung zwischen zwei Stößen wird als mittlere freie Weglänge der Komponente j bezeichnet. Es gilt

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma_j^2}} \cdot \frac{V_M}{N_A} \quad (1.103)$$

in Abhängigkeit von effektivem Moleküldurchmesser σ_j , Kreiszahl π , Avogadro-Konstante N_A und molarem Volumen V_M .

Aus dem Verhältnis von Porenradius und mittlerer freier Weglänge zueinander ergeben sich die unterschiedlichen Transportansätze. Ist die mittlere freie Weglänge größer als der mittlere Porenradius, so dominieren die Zusammenstöße zwischen Molekül und Wand und es liegt Knudsen-Diffusion vor. Für den Fall, dass die mittlere freie Weglänge kleiner ist als der mittlere Porenradius, so sind Zusammenstöße der Moleküle untereinander wahrscheinlicher. Dieser Effekt wird durch die Stefan-Maxwell-Diffusion beschrieben. In realen technischen Anwendungen liegt in der Regel eine Kombination aus Knudsen- und Stefan-Maxwell-Diffusion vor [35].

2.3.3.1 Knudsen-Diffusion

Bei der Knudsen-Diffusion treten Stöße zwischen zwei Molekülen nur sehr selten auf. Zusammenstöße zwischen Molekülen und der Wand sind dafür dominant. Abbildung 2.11 zeigt das Prinzip der Knudsen-Diffusion.

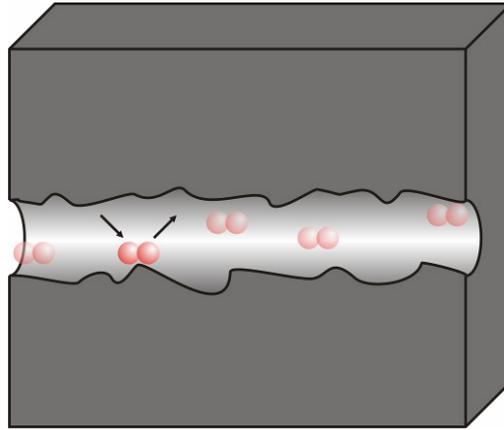


Abb. 2.11 Knudsen-Diffusion

Folglich brauchen in (1.102) nur die Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen j und der Porenwand w berücksichtigt werden. Weiter kann von der ortsfesten Wand kein Diffusionsstrom ausgehen, das heißt

$$\dot{n}_w^D = 0. \quad (1.104)$$

Beim Gastransport in porösen Feststoffen können sowohl der Term des elektrischen Potentials, als auch der Gravitationsterm entfallen. Damit gilt

$$\frac{\partial c_j}{\partial \zeta'} = \frac{y_j \cdot 0 - y_w \cdot \dot{n}_j^D}{D_{wj}} = - \frac{y_w \cdot \dot{n}_j^D}{D_{wj}}. \quad (1.105)$$

Bei Anwendung der obigen Gleichung auf poröse Strukturen ist es zweckmäßig, den Stoffstrom \dot{n}_j^D auf den Gesamtquerschnitt des porösen Korns zu beziehen. Die tatsächliche Ortskoordinate ζ' in der Pore, die den verschlungenen Diffusionsweg anzeigt, wird durch die Ortskoordinate ζ ersetzt. Als neue Größen hierfür kommen der Leerraumanteil ε_p und der Labyrinthfaktor τ der porösen Struktur dazu. Anschaulich ist der Leerraumanteil ε_p auch als Porosität bezeichnet, das Verhältnis aus Poren- und Partikelvolumen [130]. Es gilt

$$\varepsilon_p = \frac{\text{Porenvolumen}}{\text{Partikelvolumen}}. \quad (1.106)$$

Der Labyrinthfaktor τ , auch Tortuosität genannt, kann ebenfalls anschaulich beschrieben werden als

$$\tau = \frac{\text{Diffusionsweg durch verwinkelte Poren}}{\text{Diffusionsweg durch gerade Zylinderporen}}. \quad (1.107)$$

Mit

$$\dot{n}_j^{Kn} = \varepsilon_P \cdot \dot{n}_j^D, \quad (1.108)$$

$$\zeta = \frac{\zeta'}{\tau} \quad (1.109)$$

und

$$D_j^{Kn} = \frac{\varepsilon_P}{\tau} \cdot \frac{D_{wj}}{y_w} \quad (1.110)$$

folgt aus (1.105) für den expliziten Diffusionsansatz nach Knudsen

$$\dot{n}_j^{Kn} = -\frac{D_j^{Kn}}{\tau} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial \zeta} = -\frac{D_j^{Kn}}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{\partial p_j}{\partial \zeta} \quad (1.111)$$

2.3.3.2 Stefan-Maxwell-Diffusion

Einen anderen Ansatz verfolgt die Stefan-Maxwell-Diffusion. Hier dominieren Zusammenstöße zwischen zwei Molekülen. Abbildung 2.12 zeigt das Prinzip der Stefan-Maxwell-Diffusion.

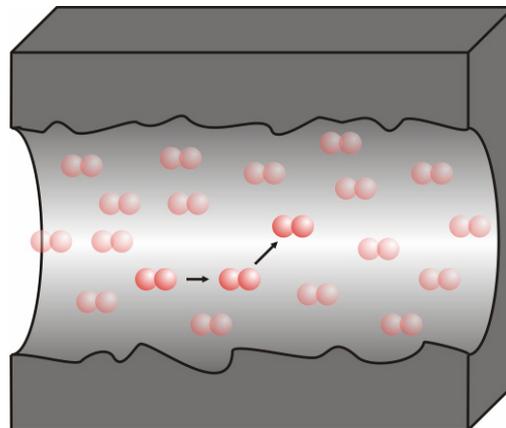


Abb. 2.12 Stefan-Maxwell-Diffusion

Vereinfachungen von (1.102) betreffen die Terme des elektrischen Potentials und des Gravitationspotentials. Damit folgt

$$\frac{\partial c_j}{\partial \zeta'} = \sum_{i=1}^J \frac{y_j \cdot \dot{n}_i^D - y_i \cdot \dot{n}_j^D}{D_{ij}}. \quad (1.112)$$

Für die Diffusion in porösen Medien ist der Diffusionsweg in einem freien Volumen ζ' irregulär und im Allgemeinen infolge der Umwege durch Hindernisse länger, als es den äußeren Abmessungen entspricht. Mit der Berücksichtigung der Tortuosität über

$$\zeta = \frac{\zeta'}{\tau} \quad (1.113)$$

folgt für die Stefan-Maxwell-Gleichung in porösen Medien

$$\frac{\partial c_j}{\partial \zeta} = \sum_{i=1}^J \frac{y_j \cdot \dot{n}_i^D - y_i \cdot \dot{n}_j^D}{\frac{D_{ij}}{\tau}}. \quad (1.114)$$

Der Ansatz besitzt als Transportparameter für jede Paarwechselwirkung einen binären Diffusionskoeffizienten, für den

$$D_{ij} = D_{ji} \quad (1.115)$$

gilt. Aus der Verknüpfung von (1.114) mit dem idealen Gasgesetz resultiert

$$\frac{\partial p_j}{\partial \zeta} = \mathfrak{R} \cdot T \cdot \sum_{i=1}^J \frac{p_j \cdot \dot{n}_i^D - p_i \cdot \dot{n}_j^D}{\frac{D_{ij}}{\tau}} \quad (1.116)$$

und damit der Stefan-Maxwellsche Transportansatz in partialdruckabhängiger Form.

2.3.3.3 Dusty-Gas-Modell

Das Dusty-Gas-Modell verknüpft die beiden bereits vorgestellten Stofftransport-Mechanismen nach Knudsen und Stefan-Maxwell [35]. Formal lässt es sich aus dem Ansatz nach Stefan-Maxwell herleiten, wenn die Wand als zusätzliche Komponente

berücksichtigt wird. In der Modellvorstellung wird dabei von überdimensionalen ortsfesten Fluidmolekülen ausgegangen, die mit den zu transportierenden Komponenten in Wechselwirkung stehen. Durch Hinzufügen einer $(J + 1)$ -ten Komponente folgt aus (1.114)

$$\frac{\partial c_j}{\partial \zeta} = \sum_{i=1}^J \frac{y_j \cdot \dot{n}_i^D - y_i \cdot \dot{n}_j^D}{\frac{D_{ij}}{\tau}} + \frac{y_j \cdot \dot{n}_{J+1}^D - y_{J+1} \cdot \dot{n}_j^D}{\frac{D_{J+1,j}}{\tau}}. \quad (1.117)$$

Mit den Vereinfachungen

$$D_j^{Kn} = \frac{D_{J+1,j}}{y_{J+1}} \quad (1.118)$$

und

$$\dot{n}_{J+1}^D \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.119)$$

für die ortsfeste Wand ergibt sich das Dusty-Gas-Modell zu

$$\frac{\partial c_j}{\partial \zeta} = -\frac{\dot{n}_j^D}{\frac{D_j^{Kn}}{\tau}} - \sum_{i=1}^J \frac{y_i \cdot \dot{n}_j^D - y_j \cdot \dot{n}_i^D}{\frac{D_{ij}}{\tau}}. \quad (1.120)$$

2.3.3.4 Ficksche Diffusion

Die Ficksche Diffusion, auch Trägerfluid-Diffusion genannt, berücksichtigt lediglich die Wechselwirkungen einer Komponente j mit einem Trägerfluid J . Hierbei ist zu beachten, dass die Komponente j nur in Spuren vorhanden sein darf. Mit

$$y_j \ll 1 \quad (1.121)$$

und

$$y_j \approx 1 \mapsto \dot{n}_j^D \approx 1 \quad (1.122)$$

vereinfacht sich das Dusty-Gas-Modell (1.120) zu

$$\dot{n}_j^D = -\frac{D_j^F}{\tau} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial \zeta}. \quad (1.123)$$

Der Ficksche Diffusions-Koeffizient wird dabei aus den reziproken Werten von Knudsen- und binärem Diffusionskoeffizient bestimmt und wird als Bosanquet-Näherung bezeichnet [35]. Es gilt

$$\frac{1}{D_j^F} = \frac{1}{D_j^{Kn}} + \frac{1}{D_{jJ}}. \quad (1.124)$$

2.3.3.5 Viskose Strömung durch Poren und Haufwerke

Ein vollständiger Transportansatz besteht gemäß Gleichung (1.101) aus einem konvektiven und einem diffusiven Anteil. Der konvektive Anteil wird aus der Impulsbilanz heraus bestimmt. Eine viskose Strömung ist anschaulich ein konvektiver Stoffstrom in Richtung eines Druckgradienten. Für reine Medien im Rohrquerschnitt mit laminarer Strömung gilt das Gesetz von Hagen-Poiseuille [130]

$$\dot{n} = -\frac{R_p^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{p}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{\partial p}{\partial \zeta} \quad (1.125)$$

als Funktion von mittlerem Porenradius R_p und dynamischer Viskosität η . Als entsprechender Ansatz für poröse Medien ist das Gesetz von d'Arcy. Es lautet

$$\dot{n} = -\frac{B_0 \cdot p}{\eta \cdot \mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{\partial p}{\partial \zeta}. \quad (1.126)$$

Ein Vergleich von (1.125) und (1.126) liefert die Permeabilität B_0 als Strukturparameter in Abhängigkeit vom mittleren Porenradius R_p und der Tortuosität τ . Es folgt

$$B_0 = \frac{R_p^2}{\tau}. \quad (1.127)$$

2.3.3.6 Allgemeiner Transportansatz für poröse Stoffe

Aus dem vollständigen Transportansatz, bestehend aus Konvektion und Diffusion, gemäß Gleichung (1.101) und dem Gesetz nach d'Arcy (1.126), eingesetzt in das Dusty-Gas-Modell (1.120) kann ein allgemeiner Stofftransport-Ansatz für poröse Medien hergeleitet werden. Die daraus resultierende Gleichung wird häufig als erweitertes oder vollständiges Dusty-Gas-Modell bezeichnet. Sie lautet

$$-\frac{\partial p_j}{\partial \zeta} = \Re \cdot T \cdot \left(\frac{\dot{n}_j}{\frac{D_j^{Kn}}{\tau}} + \frac{B_0 \cdot p_j}{\eta \cdot \Re \cdot T \cdot \frac{D_j^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p}{\partial \zeta} + \sum_{i=1}^J \frac{y_i \cdot \dot{n}_j - y_j \cdot \dot{n}_i}{\frac{D_{ij}}{\tau}} \right). \quad (1.128)$$

Der obige Transportansatz ist implizit in den gesuchten Komponentenstromdichten \dot{n}_j und verkoppelt alle Ströme \dot{n}_j mit allen Partialdruckgradienten als Triebkräfte. Eine andere Darstellung von (1.128) existiert in der partialdruckbezogenen Schreibweise. Dabei wird der Gesamtdruckgradient durch die Summe der Partialdruckgradienten ersetzt. Es folgt

$$\sum_{j=1}^J a_{ij}(p_n, T) \cdot \dot{n}_i = \sum_{j=1}^J b_{ij}(p_j) \cdot \frac{\partial p_i}{\partial \zeta}, \quad i = 1 \dots J, \quad (1.129)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} a_{ij} &= -\frac{\Re \cdot T}{p} \cdot \frac{p_j}{\frac{D_{ij}}{\tau}} && \text{für } i \neq j \\ &= \Re \cdot T \cdot \left(\frac{1}{\frac{D_j^{Kn}}{\tau}} + \frac{1}{p} \cdot \sum_{\substack{n=1 \\ (n \neq j)}}^J \frac{p_n}{\frac{D_{nj}}{\tau}} \right) && \text{für } i = j \\ b_{ij} &= -\frac{B_0 \cdot p_j}{\eta \cdot \frac{D_j^{Kn}}{\tau}} && \text{für } i \neq j \\ &= -1 - \frac{B_0 \cdot p_j}{\eta \cdot \frac{D_j^{Kn}}{\tau}} && \text{für } i = j \end{aligned} \quad (1.130)$$

2.3.3.7 Oberflächendiffusion

Ein im Bereich der heterogenen Katalyse eher zweitrangiges Phänomen ist die Oberflächendiffusion. Im Bereich von Adsorptionsvorgängen spielt dieser Effekt jedoch eine wichtige Rolle. Die Oberflächendiffusion beschreibt Platzwechselforgänge in der Adsorptionsschicht an der Porenwand, die vergleichbare Auswirkungen wie die Diffusion haben [130]. Abbildung 2.13 zeigt diesen Vorgang.

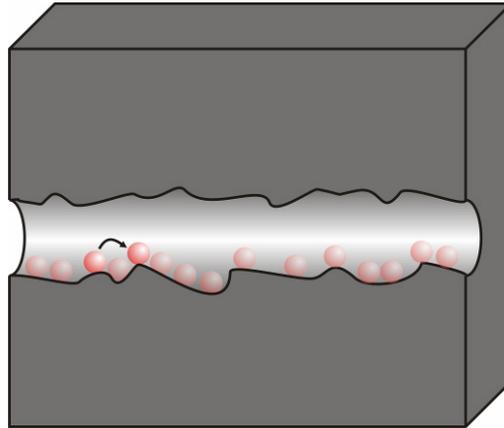


Abb. 2.13 Oberflächendiffusion

Falls zwischen dem diffundierenden Gas und der Oberfläche des porösen Feststoffs ein Adsorptionsgleichgewicht herrscht, zeigt der Konzentrationsgradient an der Porenoberfläche in dieselbe Richtung wie im Gasraum einer Pore. Treibende Kraft ist der Gradient der Beladung X_j , Proportionalitätskonstante ist der Oberflächendiffusionskoeffizient D_j^s . Die Oberflächendiffusion wird durch einem empirischen Ansatz analog zur Fickschen Diffusion beschrieben. Er lautet

$$\dot{n}_j^s = -D_j^s \cdot \frac{\partial X_j}{\partial \zeta}. \quad (1.131)$$

Bei Raumtemperatur kann der Oberflächendifusions-Strom dieselbe Größenordnung wie die Porendiffusion erreichen. Aufgrund abnehmender Beladungen mit steigenden Temperaturen spielt die Oberflächendiffusion in der heterogenen Katalyse bei Temperaturen oberhalb $250 \text{ }^\circ\text{C}$ keine signifikante Rolle mehr [35].

2.3.3.8 Konfigurale Diffusion

Die konfigurale Diffusion beschreibt das Hindurchwinden von Molekülen durch Kristallgitteröffnungen. Voraussetzung hierfür sind ähnliche Abmaße von diffundierendem Molekül und Kristallgitteröffnung (Pore), wie Abbildung 2.14 zeigt.

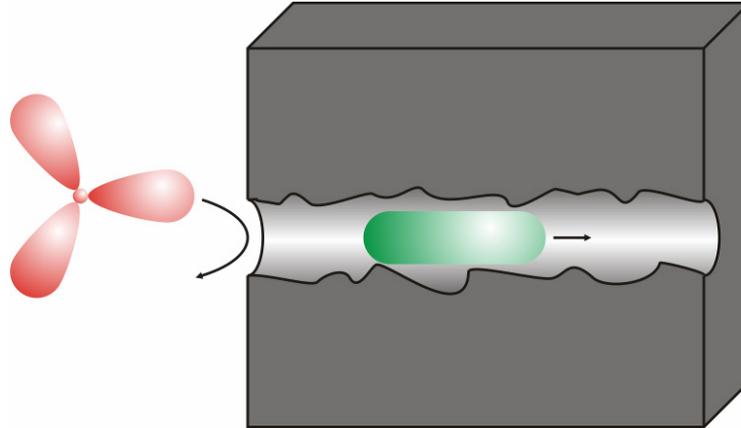


Abb. 2.14 Konfigurale Diffusion

Das Phänomen tritt häufig bei Molekularsieben, wie zum Beispiel Zeolithen, auf [35] und ist in der Regel ein sehr langsamer Vorgang. Die mathematische Beschreibung erfolgt wieder durch einen empirischen Ansatz, analog zur Fickschen Diffusion. Es gilt

$$\dot{n}_j^{konf} = -D_j^{konf} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial \zeta} \quad (1.132)$$

2.3.3.9 Transportansatz für Bulkphasen

Der Stofftransport in strömenden Bulkphasen wird meist durch einen so genannten Dispersionsansatz ausgedrückt [35]. Vorkommende Verwirbelungen, Totzonen und radiale Strömungsprofile werden in einem empirischen Ansatz analog zur Fickschen Diffusion erfasst. Es gilt

$$\dot{m}_j = \dot{m} \cdot w_j - D_z \cdot \rho \cdot \frac{\partial w_j}{\partial z} = \rho \cdot w_j \cdot v - D_z \cdot \rho \cdot \frac{\partial w_j}{\partial z}, \quad (1.133)$$

beziehungsweise

$$\dot{m}_j^D = \rho \cdot w_j \cdot v_j^D = -D_z \cdot \rho \cdot \frac{\partial w_j}{\partial z}. \quad (1.134)$$

Der Transportansatz für Bulkphasen ist in der Regel massenbezogen. Neben den Massenströmen \dot{m} und \dot{m}_j kommen der Gewichtsanteil der Komponente j w_j , die Geschwindigkeiten v und v_j , so wie die Dichte ρ vor. Der Dispersionskoeffizient D_z ist komponentenunabhängig, da die Dispersionseffekte auf alle Komponenten gleichermaßen wirken.

Für die Stofftransportvorgänge in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle sind anodenseitig im Wesentlichen die Diffusion der Gaskomponenten durch die poröse Elektrode und die Diffusion der Karbonat-Ionen im Elektrolyten zu berücksichtigen. Diese Effekte können mithilfe der oben dargestellten Ansätze wiedergegeben werden.

Kapitel 3

Experimentelle Untersuchungen

Zur Aufklärung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) ist eine experimentelle Untersuchung der Anode notwendig, um elektrochemische und physikalische Effekte charakterisieren und Gesetzmäßigkeiten ableiten zu können. Werkzeug hierfür ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie, deren Funktionsprinzip in den folgenden Abschnitten vorgestellt wird.

3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (*EIS*) ermöglicht die Untersuchung des dynamischen Verhaltens elektrochemischer Systeme. Im Gegensatz zu anderen voltammetrischen Untersuchungsmethoden, wie zum Beispiel der Cyclovoltametrie [148], wird dabei das elektrochemische System nur geringfügig in seinem stationären Zustand gestört [12]. Dabei bleiben die Konzentrationsverhältnisse an der Elektrode unbeeinflusst.

Das Messprinzip beruht auf kleinen, sinusförmigen Potentialoszillationen unterschiedlicher Frequenz um ein konstantes Grundpotential. Durch die Ermittlung differentieller komplexer Widerstände, welche auch Impedanzen genannt werden, können einzelne elektrochemische Prozesse eines Gesamtsystems anhand ihrer Zeitkonstanten identifiziert und charakterisiert werden.

Im Bereich der Brennstoffzellen-Technologie kann die elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung poröser Elektrodensysteme herangezogen werden. Bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems hat sich diese Untersuchungsmethode bereits bewährt, wie Ergebnisse früherer Arbeiten an Anoden und Kathoden zeigen [12][32][58][123][125].

In aus elektrochemischer Sicht idealen Systemen können Elektrodenreaktionen mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie direkt in ihre Einzelschritte, zu denen chemische Reaktionen, Durchtrittsreaktion, Stofftransport und Ladungstransport zählen, untergliedert werden [170]. Im Fall von komplexeren Reaktionssystemen, zu denen auch der anodenseitige Reaktionsmechanismus der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle zählt, ergeben sich häufig Überlagerungen der einzelnen Prozessschritte. Dabei besteht die Möglichkeit, einzelne Prozesse durch gezielte Änderungen am System, zum Beispiel durch Variationen in Gaszusammensetzung, Temperatur oder Stromdichte, unterschiedlich stark zu beeinflussen und damit zu identifizieren [29][43][87][161][176]. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ermöglicht dadurch eine wesentlich differenziertere Analyse als die Ermittlung klassischer Strom-Spannungskurven, die lediglich die Gesamtheit aller stattfindenden Prozesse erfassen können.

Basierend auf den ermittelten Impedanzspektren kann das elektrochemische System durch ein Ersatzschaltbild beschrieben werden. Dabei lassen sich gemessene Impedanzspektren häufig durch verschiedene Ersatzschaltbilder ausdrücken. Die Herausforderung bei der Bewertung elektrochemischer Systeme besteht in der Entwicklung sinnvoller Ersatzschaltbilder, die sich an den realen Prozessschritten orientieren und damit als Hilfestellung zur Mechanismus-Aufklärung der Gesamtreaktion herangezogen werden können. Mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus besteht die Möglichkeit, limitierende Teilschritte zu identifizieren und gezielt Einfluss auf diese Prozesse zu nehmen [12]. In den folgenden Abschnitten sollen zunächst Funktionsweise und Impedanzelemente näher betrachtet werden.

3.1.1 Funktionsprinzip der Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird das gewählte Grundpotential des untersuchten elektrochemischen Systems mit einer sinusförmigen Erregeroszillation $U(t)$ der Frequenz f überlagert [12]. Diese sinusförmige Wechselspannung besitzt in der Regel Amplituden \hat{U} zwischen $1,0$ und 50 mV. Das elektrochemische System reagiert auf die Potentialvorgabe mit einer um den Phasenwinkel φ verschobenen Sprungantwort (Wechselstrom) $I(t)$ mit der Amplitude \hat{I} . Die Frequenz bleibt dabei konstant. Die daraus resultierende Übertragungsfunktion ist die Impedanz Z . Es gilt

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)}. \quad (3.1)$$

Der zeitliche Verlauf von Erregersignal und Sprungantwort bei auftretender Phasenverschiebung ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

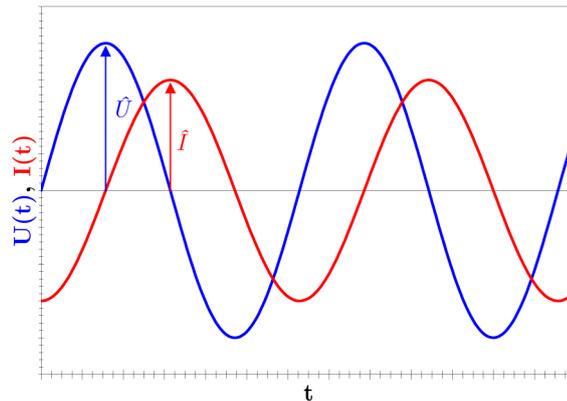


Abb. 3.1 Erregersignal und Sprungantwort

Der in den Impedanzmessungen berücksichtigte Frequenzbereich erstreckt sich über ein breites Spektrum. Die in einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse können im Bereich zwischen $0,01 \text{ Hz}$ und 10000 Hz identifiziert werden [29][43][87][161][176].

Für die graphische Darstellung der gemessenen Impedanzspektren stehen mit Bode- und Nyquist-Diagramm zwei unterschiedliche Methoden zur Verfügung [128]. Im Bode-Diagramm sind Amplituden- und Phasen-Frequenzgang des zu vermessenden elektrochemischen Systems dargestellt. Die Auftragung des Betrags der Impedanz $|Z|$ (logarithmisch) und der Phasenverschiebung φ (linear) erfolgt über der Frequenz f (logarithmisch).

Im Nyquist-Diagramm geht die Darstellung der Frequenzabhängigkeit des zu vermessenden Systems verloren, da hier die Ortskurve des Frequenzgangs dargestellt ist. Dafür sind einzelne physikalische oder elektrochemische Prozesse leichter auszumachen. Die Darstellung im Nyquist-Diagramm erfolgt in der Gaußschen Zahlenebene, welche eine Impedanz Z in ihren Real- und Imaginärteil aufspaltet.

3.1.2 Elemente der Impedanzspektroskopie

Basisbauelemente zur Erzeugung von Ersatzschaltbildern sind Widerstände, Kondensatoren und Spulen. Durch Kombination mehrerer Elementar-Bausteine können zusätzliche Impedanzelemente generiert werden. Diese bilden weitere physikalische oder elektrochemische Prozesse ab. Im Folgenden wird zunächst auf die zur Verfügung stehenden Impedanzelemente, ihr Verhalten in Bode- und Nyquist-Diagramm und die damit abgebildeten physikalischen oder elektrochemischen Prozesse eingegangen.

3.1.2.1 Widerstand

Ein ohmscher Widerstand wird durch das Symbol R gekennzeichnet. Seine Einheit ist Ohm (Ω). Abbildung 3.2 zeigt das Schaltzeichen eines ohmschen Widerstands.



Abb. 3.2 Schaltzeichen eines ohmschen Widerstands

Die Funktion zur Beschreibung der Impedanz eines ohmschen Widerstands lautet

$$Z = R. \quad (3.2)$$

Abbildung 3.3 zeigt den zeitlichen Verlauf von Erregersignal (Spannung U) und Sprungantwort (Strom I).

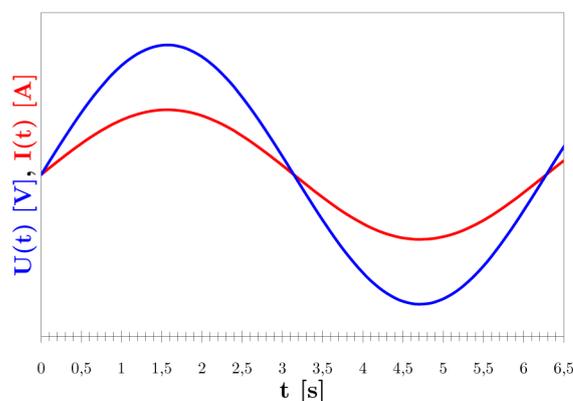


Abb. 3.3 Phasenverschiebung ohmscher Widerstand

Ohmsche Widerstände treten in elektrochemischen Systemen vor allem bei den beteiligten Komponenten selbst auf. In einer Anodenhalbzelle haben Elektroden, Matrix und Elektrolyt jeweils einen eigenen ohmschen Widerstand, der sich zum Gesamtwiderstand addiert. Weitere ohmsche Widerstände treten an den Kontaktflächen Matrix/ Elektrode, Elektrode/ Stromkollektor und Stromkollektor/ Bipolarblech auf. Kabel und Stromzapfen sind zusätzliche Quellen für ohmsche Widerstände. Für einen ohmschen Widerstand sind Strom und Spannung in Phase, das heißt es tritt keine Phasenverschiebung auf. Abbildung 3.4 zeigt das Nyquist- (links) und das Bode-Diagramm (rechts) am Beispiel eines ohmschen Widerstands von $0,2 \Omega$.

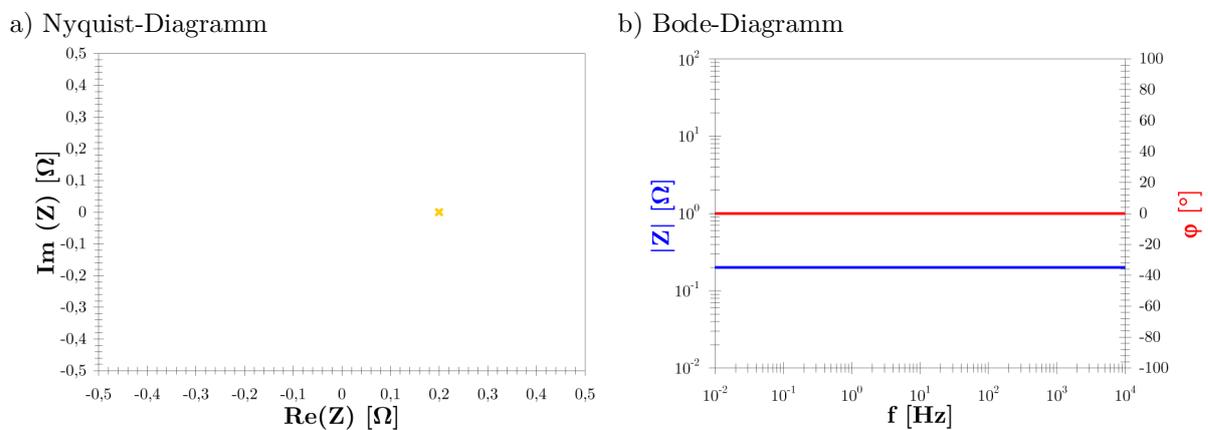


Abb. 3.4 Nyquist- und Bode-Diagramm ohmscher Widerstand

Gemäß Gleichung (3.2) besitzt ein ohmscher Widerstand keinen Imaginärteil und er ist unabhängig von der Frequenz. Daraus resultiert im Nyquist-Diagramm ein Punkt, der sich auf der Realachse befindet und Bode-Diagramm ein frequenzunabhängiger Verlauf der Impedanz, hier blau dargestellt. Da Strom und Spannung in Phase sind, ergibt sich eine Phasenverschiebung von 0° (rot dargestellt im Bode-Diagramm).

3.1.2.2 Spule

Charakteristische Größe einer Spule ist die Induktivität L , welche die Einheit Henry (H) hat. Abbildung 3.5 zeigt die Schaltzeichen.



Abb. 3.5 Schaltzeichen einer Spule

Die Funktion der Impedanz einer Spule als Funktion von Induktivität L , Kreisfrequenz ω und imaginärer Zahl j lautet

$$Z = j \cdot \omega \cdot L. \quad (3.3)$$

Induktivitäten werden in elektrochemischen Systemen unter anderem durch den Messaufbau in Form von Kabelinduktivitäten induziert. Abbildung 3.6 zeigt den zeitlichen Verlauf von Erregersignal (Spannung U) und Sprungantwort (Strom I).

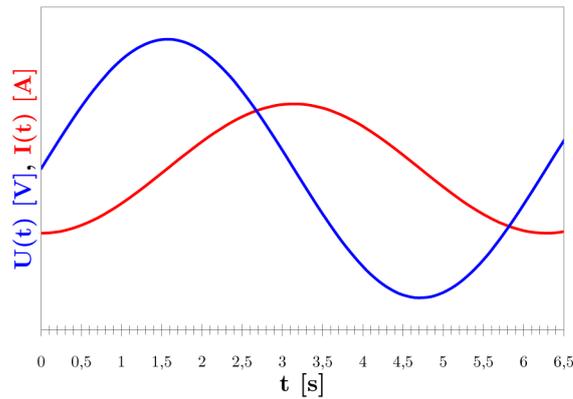
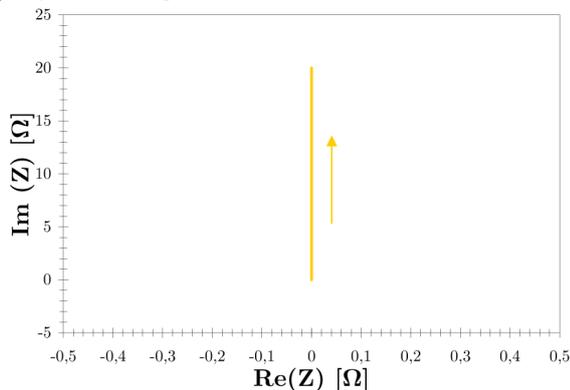


Abb. 3.6 Phasenverschiebung Spule

Bei Induktivitäten eilt die Spannung dem Strom voraus, wodurch sich eine Phasenverschiebung von 90° ergibt. Abbildung 3.7 zeigt das Nyquist- (links) und das Bode-Diagramm (rechts) für eine Spule mit einer Induktivität von $0,002\text{ H}$.

a) Nyquist-Diagramm



b) Bode-Diagramm

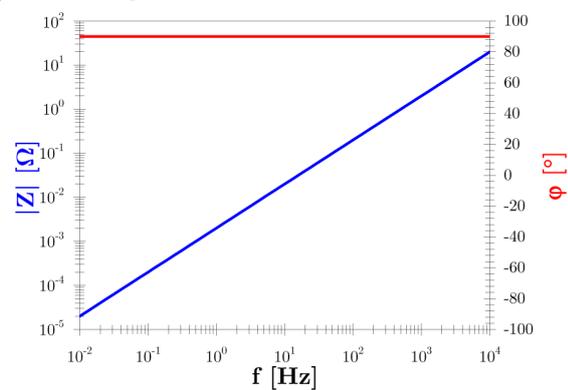


Abb. 3.7 Nyquist- und Bode-Diagramm Spule

Gemäß Gleichung (3.3) besitzt eine Induktivität keinen Realteil. Im Nyquist-Diagramm liegt die Kurve damit auf der Imaginärachse. Mit zunehmender Frequenz ergeben sich größere Werte für den Imaginärteil, was durch den gelben Pfeil verdeut-

licht wird. Im Bode-Diagramm wird die Induktivität durch eine Gerade mit Steigung 1 abgebildet, was sich aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Impedanz Z und der Frequenz ω beziehungsweise f ergibt.

3.1.2.3 Kondensator

Charakteristische Größe eines Kondensators ist die Kapazität C , welche in Farad (F) angegeben wird. Abbildung 3.8 zeigt das zugehörige Schaltzeichen eines Kondensators.

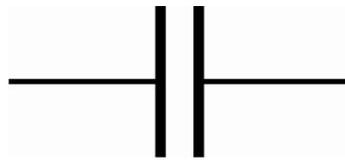


Abb. 3.8 Schaltzeichen eines Kondensators

Die Impedanz eines Kondensators wird durch die Funktion

$$Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (3.4)$$

ausgedrückt. Kapazitäten treten in elektrochemischen Systemen hauptsächlich in Doppelschichten, wie sie am betrachteten System zwischen Elektrolyt und Elektrode vorliegen, auf. Abbildung 3.9 zeigt den zeitlichen Verlauf von Erregersignal (Spannung U) und Sprungantwort (Strom I).

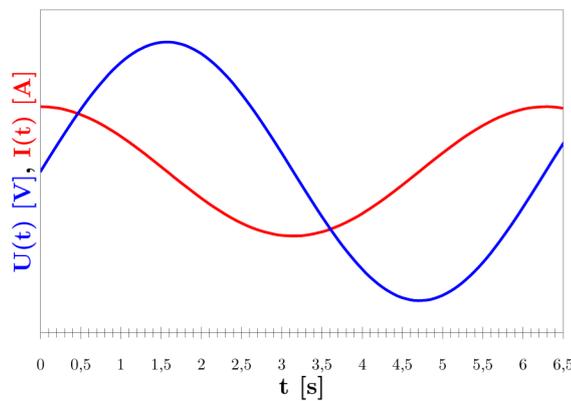


Abb. 3.9 Phasenverschiebung Kondensator

Bei Kapazitäten eilt der Strom der Spannung voraus, wodurch sich eine Phasenverschiebung von -90° ergibt, welche im Bode-Diagramm rot dargestellt ist. Abbildung 3.10 zeigt das Nyquist- (links) und das Bode-Diagramm (rechts) für einen Kondensator mit einer Kapazität von 5 H .

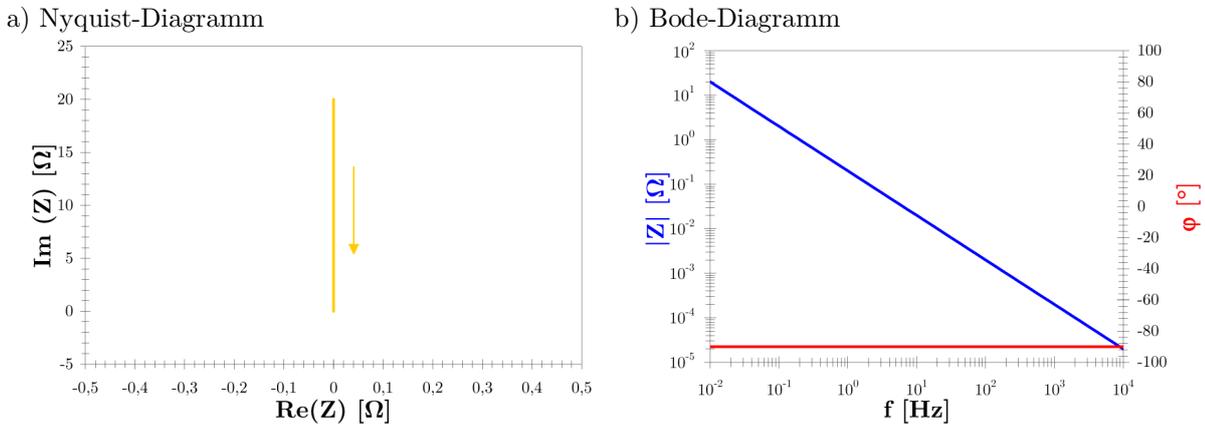


Abb. 3.10 Nyquist- und Bode-Diagramm Kondensator

Analog zur Induktivität besitzt auch eine Kapazität gemäß Gleichung (3.4) keinen Realteil. Im Nyquist-Diagramm liegt die Kurve damit ebenfalls auf der Imaginärachse. Allerdings ergeben sich hier mit zunehmender Frequenz geringere Werte für den Imaginärteil, was wieder durch den gelben Pfeil verdeutlicht wird. Im Bode-Diagramm wird die Induktivität durch eine Gerade mit Steigung -1 abgebildet.

3.1.2.4 Warburg-Impedanz

Die Warburg-Impedanz dient zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen. Dabei wird von einer linearen Diffusion mit nicht begrenztem, das heißt unendlichem Diffusionsweg ausgegangen [52]. Je höher die Frequenz ist, desto kürzer sind die Diffusionswege und desto geringer ist der Wert der Warburg-Impedanz. Charakteristische Größe einer Warburg-Impedanz ist der Warburg-Parameter W , welcher in Ω/\sqrt{s} angegeben wird. Abbildung 3.11 zeigt das zugehörige Schaltzeichen einer Warburg-Impedanz.

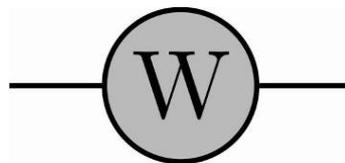


Abb. 3.11 Schaltzeicheneiner Warburg-Impedanz

Die Warburg-Impedanz wird durch die Funktion

$$Z = \frac{W}{\sqrt{j \cdot \omega}} = \frac{W}{\sqrt{2} \cdot \omega} \cdot (1 - j) \quad (3.5)$$

ausgedrückt. Der Warburg-Parameter W einer Komponente j kann als Funktion von Reaktionsordnung ψ_j , Konzentration c_j , Diffusionskoeffizient D_j , Elektrodenfläche A , Durchtrittsfaktor α , Temperatur T , universeller Gaskonstante \mathfrak{R} , Faraday-Konstante F , Ladungszahl z und einem Proportionalitätsfaktor ν_j beschrieben werden.

$$W = \frac{|\nu_k| \cdot \psi_j \cdot \mathfrak{R} \cdot T \cdot \alpha}{z^2 \cdot F^2 \cdot c_j \cdot \sqrt{D_j} \cdot A} \quad (3.6)$$

Abbildung 3.12 zeigt den zeitlichen Verlauf von Erregersignal (Spannung U) und Sprungantwort (Strom I).

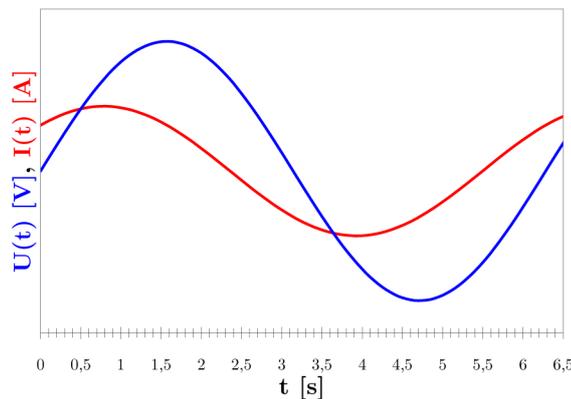


Abb. 3.12 Phasenverschiebung Warburg-Impedanz

Bei Warburg-Impedanzen eilt der Strom der Spannung voraus, wodurch sich eine Phasenverschiebung von -45° ergibt, welche im Bode-Diagramm rot dargestellt ist.

Abbildung 3.13 zeigt das Nyquist- (links) und das Bode-Diagramm (rechts) für eine Warburg-Impedanz mit $1,5 \Omega/\sqrt{s}$. Bei der Warburg-Impedanz liegen Real- und Imaginärteil vor. Im Nyquist-Diagramm entsteht eine Gerade. Für steigende Frequenzen nimmt diese geringere Werte an, da sich sowohl Real- als auch Imaginärteil für steigende Frequenzen verringern. Im Bode-Diagramm liegt ebenfalls eine Gerade vor. Diese besitzt eine Steigung von $-0,5$. Auch hier ist anhand des gelben Pfeils zu erkennen, dass die Impedanz mit steigenden Frequenzen abnimmt.

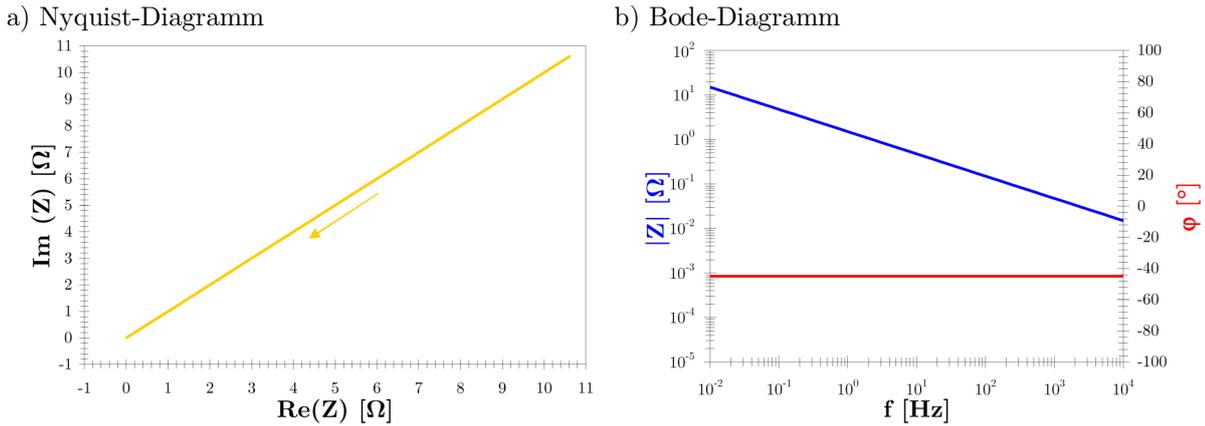


Abb. 3.13 Nyquist- und Bode-Diagramm Warburg-Impedanz

3.1.2.5 Constant Phase Element

Das Constant Phase Element (*CPE*) beschreibt einen nicht idealen Kondensator. Ideale Kondensatoren sind in ihrem Aufbau durch zwei parallele Platten gekennzeichnet. Die in der Elektrochemie auftretenden Kapazitäten wie zum Beispiel die Doppelschicht-Kapazität an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt können nur dann durch einen idealen Kondensator im Ersatzschaltbild abgebildet werden, wenn ideale planparallele Oberflächen vorausgesetzt werden [12].

Durch Oberflächenrauigkeiten der Elektrode können in der Realität keine ideal parallelen Oberflächen angenommen werden, wie Abbildung 3.14 zeigt.

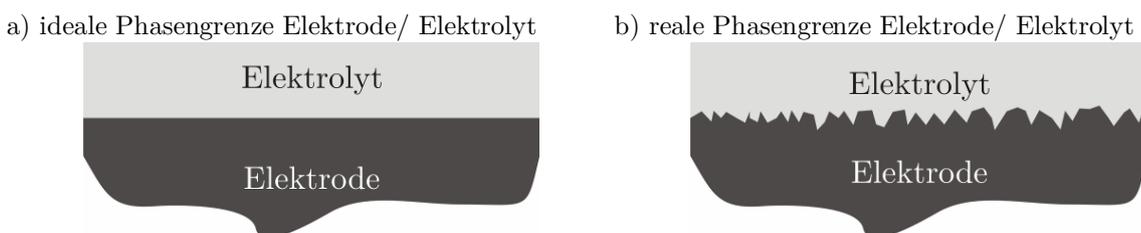


Abb. 3.14 Ideal- und Realfall der Doppelschicht-Kapazität

Abbildung 3.15 zeigt das zugehörige Schaltzeichen eines Constant Phase Elements.

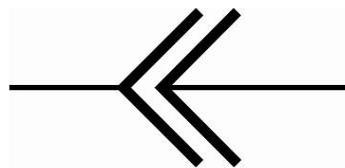


Abb. 3.15 Schaltzeichen eines Constant Phase Elements

Das Constant Phase Element wird durch die Funktion

$$Z = Y_0 \cdot \frac{1}{(j \cdot \omega)^\alpha} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\omega_0} \cdot \left(\frac{\omega_0}{j \cdot \omega} \right)^\alpha \quad (3.7)$$

beschrieben. Das nicht ideale Kondensator-Verhalten wird durch die Verlustkapazität V und eine Normierungsfrequenz ω_0 ausgedrückt, die in der normierten CPE -Kapazität Y_0 zusammengefasst sind. Es gilt

$$Y_0 = \frac{1}{V} \cdot \omega_0^{\alpha-1} \quad (3.8)$$

Abbildung 3.16 zeigt den zeitlichen Verlauf von Erregersignal (Spannung U) und Sprungantwort (Strom I). In Abbildung 3.17 sind die zugehörigen Bode- und Nyquist-Diagramme dargestellt.

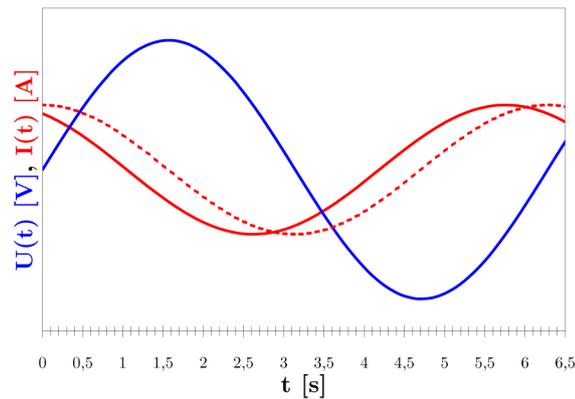
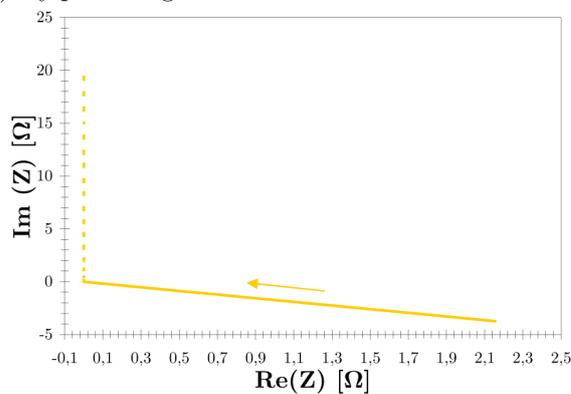


Abb. 3.16 Phasenverschiebung Constant Phase Element

a) Nyquist-Diagramm



b) Bode-Diagramm

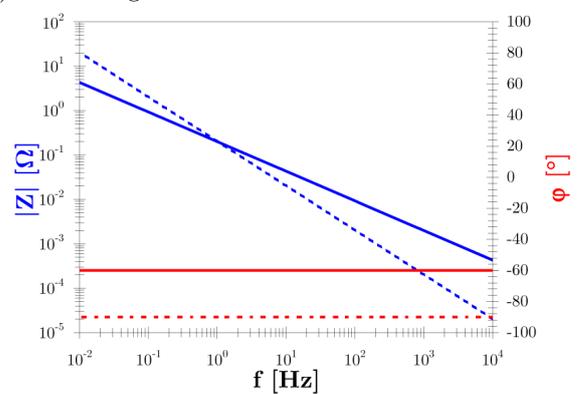


Abb. 3.17 Nyquist- und Bode-Diagramm Constant Phase Element

Analog zum idealen Kondensator besitzt ein Constant Phase Element eine konstante Phasenverschiebung, welche aber nicht -90° sondern geringere Werte annimmt. In den nachfolgenden Abbildungen wird ein Constant Phase Element mit einer Phasenverschiebung von -60° und einer Normierungsfrequenz ω_0 von 1 Hz . betrachtet. Zum besseren Vergleich sind die Kurvenverläufe eines idealen Kondensators in gestrichelter Form ebenfalls in den Diagrammen enthalten.

Für eine Phasenverschiebung von -60° ergibt sich für den Exponent α ein Wert von $2/3$. Da das Constant Phase Element einen Realteil aufweist, resultiert im Nyquist-Diagramm keine Parallele zur Imaginärachse. Im Bode-Diagramm wird die geringere Steigung des Constant Phase Element von $-2/3$ im Gegensatz zu -1 für den idealen Kondensator deutlich. Die reduzierte Phasenverschiebung wird ebenfalls aus dem Bode-Diagramm ersichtlich.

Für definierte Werte des Exponenten α existieren Sonderfälle, für die das Constant Phase Element das Verhalten eines Widerstands, einer Spule, eines idealen Kondensators oder einer Warburg-Impedanz annehmen kann. Tabelle 3.1 fasst diese Sonderfälle zusammen.

α	Element
1	Idealer Kondensator
0.5	Warburg-Impedanz
0	Ohmscher Widerstand
-1	Spule

Tab. 3.1 Sonderfälle des Constant Phase Elements

3.2 Infrastruktur des Halbzellen-Teststands

Zur Aufklärung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) werden Elektroden mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie vermessen. Um Überlagerungen mit kathodenseitigen Prozessen zu vermeiden, werden die Messungen an Anoden-Halbzellen durchgeführt. In der Literatur finden sich bislang keine Impedanzspektren, die rein auf die Anode einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle bezogen werden können. Daher soll an dieser Stelle zunächst auf die Versuchsparameter und die experimentellen Aufbauten des Anoden-Halbzellenteststands eingegangen werden.

3.2.1 Anoden-Halbzellenteststand

Analog zur Kathode [12] wurde auch für die Anode ein Teststand konzipiert mit dem Ziel, größere Freiheitsgrade für die Untersuchung der Elektrode zu gewinnen. Diese Freiheitsgrade beziehen sich vornehmlich auf breite Bereiche an Gaszusammensetzungen und Temperaturen. Durch einen erhöhten Probendurchsatz können Messergebnisse rascher erzeugt werden. Ferner können durch den Halbzellen-Aufbau teststandsbedingte Fehlerquellen, wie sie an Einzelzellen auftreten, eliminiert werden. Dazu gehören die Verwendung von Referenzelektroden und der Einfluss mechanischer Toleranzen.

Eine Anoden-Halbzelle besteht aus drei Prüflingen. Jeder Prüfling besteht aus zwei identischen Anoden mit einer Zellfläche von etwa 13 cm^2 , welche symmetrisch über eine elektrolytgefüllte Matrix gegeneinander verschaltet sind. Bei anliegendem Strom erfolgen an einer Anode die Oxidationen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, während an der Gegenanode Kohlendioxid und Wasser reduziert werden. Somit findet in einer Anoden-Halbzelle in der Summe kein Stoffumsatz statt. Stromsammelbleche (ACC), Potentialabgriffe und Keramikplatten komplettieren den Aufbau eines Prüflings.

Die Zellstapel der Großanlagen werden aus Gründen der Dichtigkeit durch Bälge verpresst. Bei der Inbetriebnahme der Anlagen ergeben sich daraus Einflüsse auf die Ausbildung der Komponenten-Morphologien. Um in den Anoden-Halbzellen ähnliche Bedingungen zu schaffen, werden die Prüflinge über eine Druckfeder verpresst. Diese

befindet sich außerhalb des Ofens. Die Kraftübertragung in den Ofen erfolgt über ein Andruckrohr. Eine Fixierplatte verteilt die eingeleitete Kraft gleichmäßig auf die drei Prüflinge.

Die in der Anoden-Halbzelle verwendeten Strom- und Potentialabgriffe bestehen aus nickelwalzplattierten Edelstahlblechen. Die Abgriffe selbst werden mittels Keramiken isoliert und aus dem Ofen herausgeführt. Analog zum Aufbau der Kathoden-Halbzellen [12] sind Stromkontakte I_j und Potentialabgriffe φ_j separat realisiert, was eine Vierpunktmessung ermöglicht und damit Zuleitungswiderstände ausschließt.

Der Aufbau einer Anodenhalbzelle ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

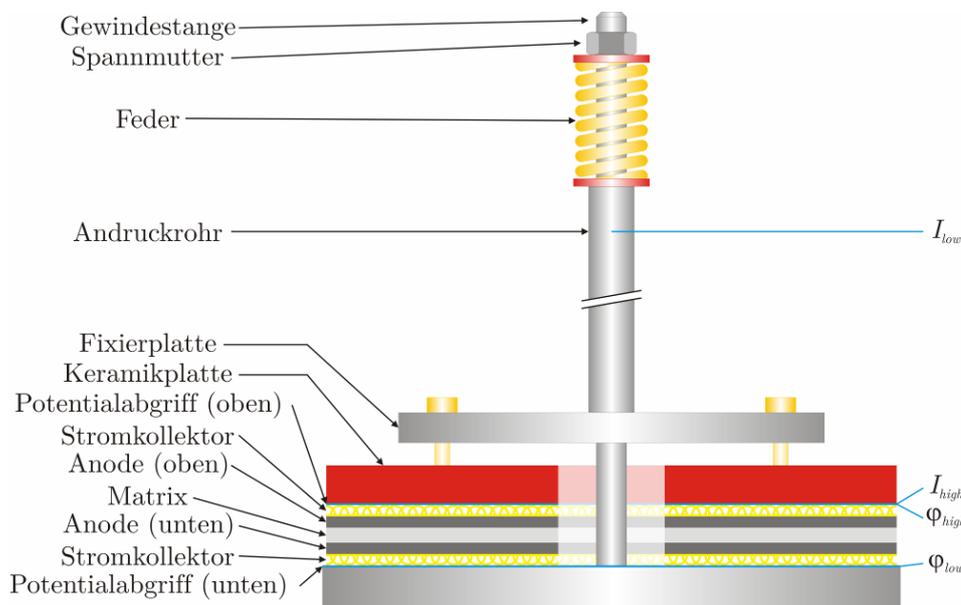


Abb. 3.18 Aufbau einer Anoden-Halbzelle

Der Anoden-Halbzellenteststand besteht aus vier identischen Öfen. Jeder Ofen besitzt eine eigene Gasversorgung. Das Brenngasgemisch für die Versuche wird aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf über Mass Flow Controller (*MFC*) gemischt und über den in den Seitentaschen der Öfen vorgelegten Reformierkatalysator (*DIR*) ins chemische Gleichgewicht gebracht. Dabei bildet sich ein Gasgemisch aus den fünf Komponenten Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf, Methan und Kohlenmonoxid.

Abbildung 3.19 zeigt den schematischen Aufbau eines Ofens.

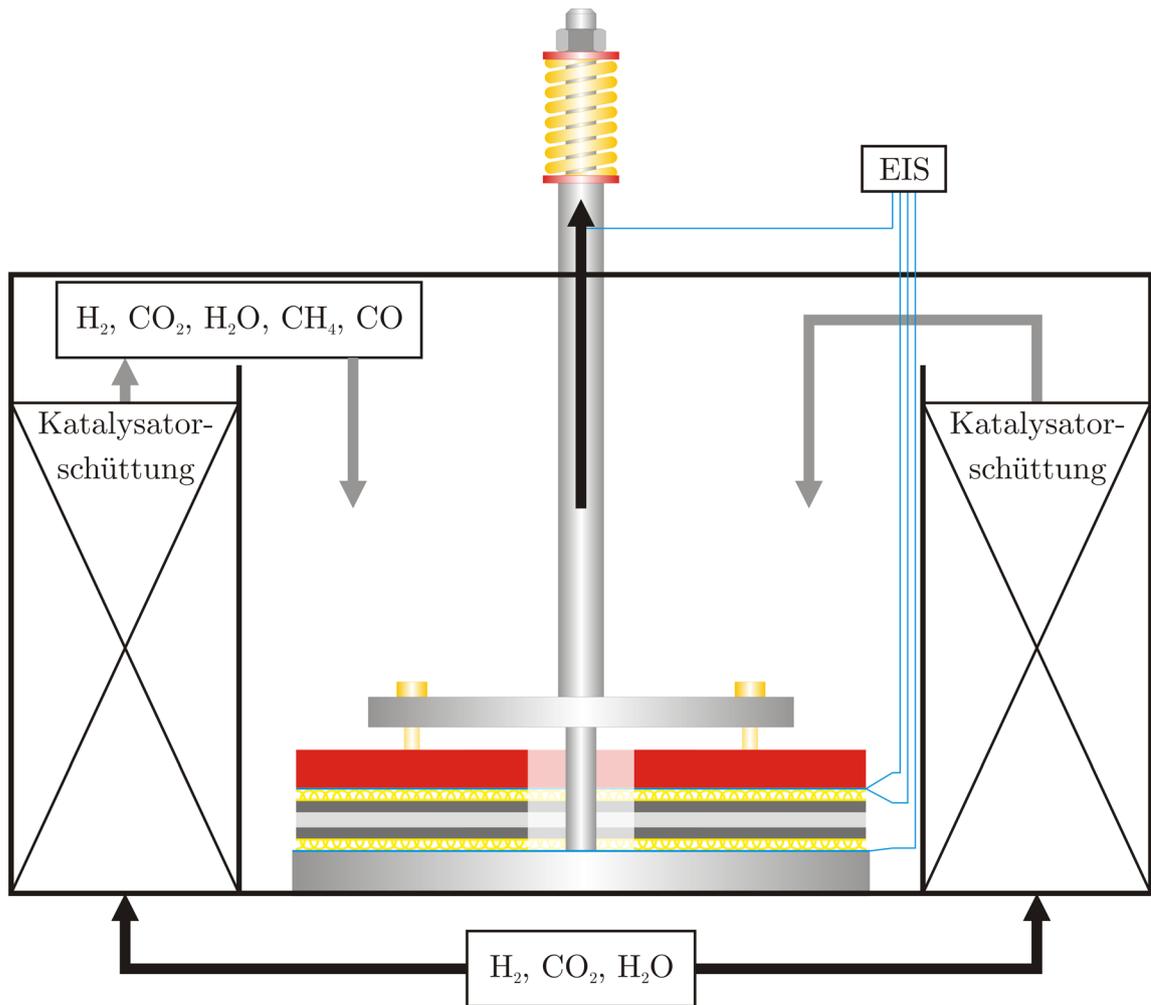


Abb. 3.19 Schematischer Aufbau des Anodenhalbzellen-Teststands

3.2.2 Versuchsparameter

Zur Charakterisierung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus ist eine detaillierte Untersuchung der Temperatur- und Gaszusammensetzungsabhängigkeiten der Impedanzspektren notwendig. Abhängigkeiten von der Stromdichte sind dagegen nicht Bestandteil dieser Arbeit. Die Versuchsbedingungen für die experimentellen Untersuchungen sind derart gewählt, dass sie die Betriebszustände der Großanlagen abbilden können. Darüber hinaus ist es erforderlich, das Verhalten der Impedanzspektren an den Rändern der Betriebsparameter (Gaszusammensetzung und Temperatur) näher zu betrachten. Für die zu untersuchenden Temperaturabhängigkeiten ergibt sich somit ein Bereich zwischen dem vollständig abgeschlossenen Schmelzvorgang des eutektischen Lithium-Kalium-Elektrolyten bei $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ [70] und der maximalen Betriebstemperatur von $675\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zur Festlegung der Gaszusammensetzungen ist zunächst die Definition einiger betriebsspezifischer Größen notwendig. Im realen Betrieb mit unterschiedlichen Brennstoffen werden wegen abweichender Brennwerte unterschiedliche Mischungsverhältnisse zwischen Wasserdampf und Methan bei der Reformierung verwendet. Diese Prozessgröße wird S/C -Verhältnis (steam to carbon ratio) genannt. Eine weitere wichtige Prozessgröße im realen Betrieb ist der Brenngasausnutzungsgrad FU (fuel utilisation). Dieser gibt das Verhältnis zwischen der reagierten Wasserstoff-Menge und der einströmenden Wasserstoff-Menge an.

In den Großanlagen stellt sich der Brenngasausnutzungsgrad bei konstantem Durchsatz in Abhängigkeit von der Stromdichte (Last) ein. Auf die Zellspannung hat der Brenngasausnutzungsgrad keinen Einfluss, da eine metallische Elektrode als Äquipotentialfläche [117] angesehen wird. Entstehende Potentialdifferenzen gleichen sich durch die hohe Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials unmittelbar wieder aus. Da in den Halbzellen, wie bereits diskutiert, kein Umsatz möglich ist, muss das Versorgungsgas so zusammengesetzt sein, dass es einem bestimmten Brenngasausnutzungsgrad der Großanlagen entspricht. In den Großanlagen wird der Brenngasausnutzungsgrad am Anodenaustritt bestimmt. Für die Halbzellen-Versuche soll dabei angenommen werden, dass am Anodeneintritt ein Brenngasausnutzungsgrad von 0% und am Anodenaustritt ein Brenngasausnutzungsgrad von nahezu 100% gilt. Über

der Höhe der Anode ($l_0 \dots L$) in der Großanlage ergibt sich somit ein theoretisches Brenngasausnutzungsgrad-Profil, das in Abbildung 3.20 dargestellt ist.

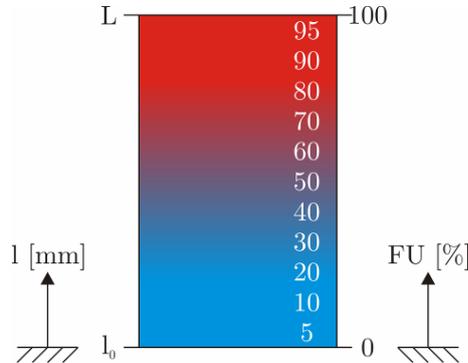
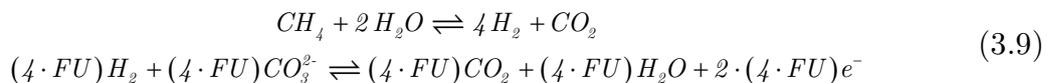


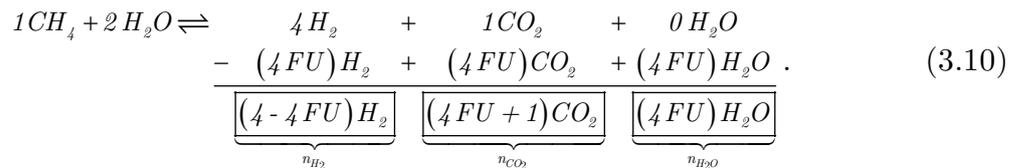
Abb. 3.20 Brenngasausnutzungsgrad in der Anode

Zur Herstellung der Gaszusammensetzungen stehen am Anodenhalbzellen-Teststand Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser zur Verfügung. Diese müssen vor dem Kontakt mit der Halbzelle durch eine Reformierkatalysator-Schüttung geleitet werden, damit sich das gewünschte Gleichgewicht unter Bildung von Methan und Kohlenmonoxid einstellen kann. Messungen der Gaszusammensetzungen im Abgas des Anodenhalbzellen-Teststands bestätigen die Funktionsweise des Prinzips.

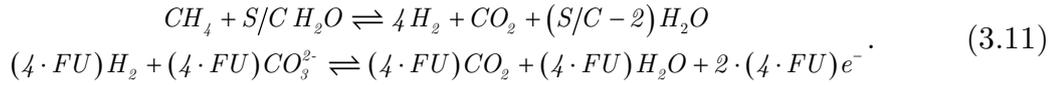
Für die Berechnung der einzustellenden Gasflüsse in Abhängigkeit vom Brenngasausnutzungsgrad FU müssen die Reformierreaktion des Methans und die anodenseitige Oxidation des Wasserstoffs miteinander verrechnet werden. Für ein S/C -Verhältnis von Zwei folgt für die Reaktionsgleichungen



und für die daraus resultierenden Stoffmengen



Für die Berücksichtigung unterschiedlicher S/C -Verhältnisse muss Gleichung (3.9) erweitert werden. Es gilt unter Einhaltung der Stöchiometrie



Für die Stoffmengen folgt damit

$$\begin{aligned}
 1CH_4 + S/C H_2O &\rightleftharpoons 4H_2 + 1CO_2 + (S/C - 2)H_2O \\
 - (4FU)H_2 + (4FU)CO_2 &+ (4FU)H_2O .
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

$$\underbrace{(4 - 4FU)H_2}_{n_{H_2}} \quad \underbrace{(4FU + 1)CO_2}_{n_{CO_2}} \quad \underbrace{(4FU + S/C - 2)H_2O}_{n_{H_2O}}$$

Für S/C -Verhältnisse kleiner Zwei kann mithilfe dieser Gaseinstellungen allerdings nicht der vollständige Brenngasausnutzungsbereich eingestellt werden, denn es gilt

$$n_{H_2O} = 4FU + S/C - 2 \geq 0. \tag{3.13}$$

Unter Verwendung von (3.12) können die Gaszusammensetzungen der betrachteten Brenngasausnutzungsgrade bestimmt und daraus die am Anodenhalbzellen-Teststand einzustellenden Flussverhältnisse berechnet werden.

Die sich im Anodenhalbzellen-Teststand abhängig vom Brenngasausnutzungsgrad einstellenden temperaturabhängigen Gleichgewichts-Zusammensetzungen ergeben maximale Wasserstoff-Anteile von etwa 60 %. Der Bereich zwischen 60 % und 100 % Wasserstoff-Anteil wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Tabelle 3.2 fasst alle betrachteten Gaszusammensetzungen zusammen. Diese beziehen sich auf die am Eintritt in den Anodenhalbzellen-Teststand geltenden ternären Gasgemische.

Nr.	FU [%]	y_{H_2} [%]	y_{CO_2} [%]	y_{H_2O} [%]	Nr.	y_{H_2} [%]	y_{CO_2} [%]	y_{H_2O} [%]
1	95	2,27	54,55	43,18	13	83,33	16,67	0,00
2	90	4,65	53,49	41,86	14	86,96	13,04	0,00
3	80	9,76	51,22	39,02	15	90,91	9,09	0,00
4	70	15,38	48,72	35,90	16	95,24	4,76	0,00
5	60	21,62	45,95	32,43	17	96,15	3,85	0,00
6	50	28,57	42,86	28,57	18	97,09	2,91	0,00
7	40	36,36	39,39	24,24	19	97,56	2,44	0,00
8	30	45,16	35,48	19,35	20	98,04	1,96	0,00
9	20	55,17	31,03	13,79	21	98,52	1,48	0,00
10	10	66,67	25,93	7,41	22	99,01	0,99	0,00
11	5	73,08	23,08	3,85	23	99,50	0,50	0,00
12	0	80,00	20,00	0,00	24	100,00	0,00	0,00

Tab. 3.2 Einzustellende Gasflüsse an der Anoden-Halbzelle

Abbildung 3.21 fasst die im Anodenhalfzellen-Teststand entstandenen Gaszusammensetzungen zusammen. Wegen der Strömung des Feedgases durch eine Katalysatorschüttung stellt sich temperaturabhängig ein Gemisch aus fünf Komponenten ein. Es gilt das chemische Gleichgewicht.

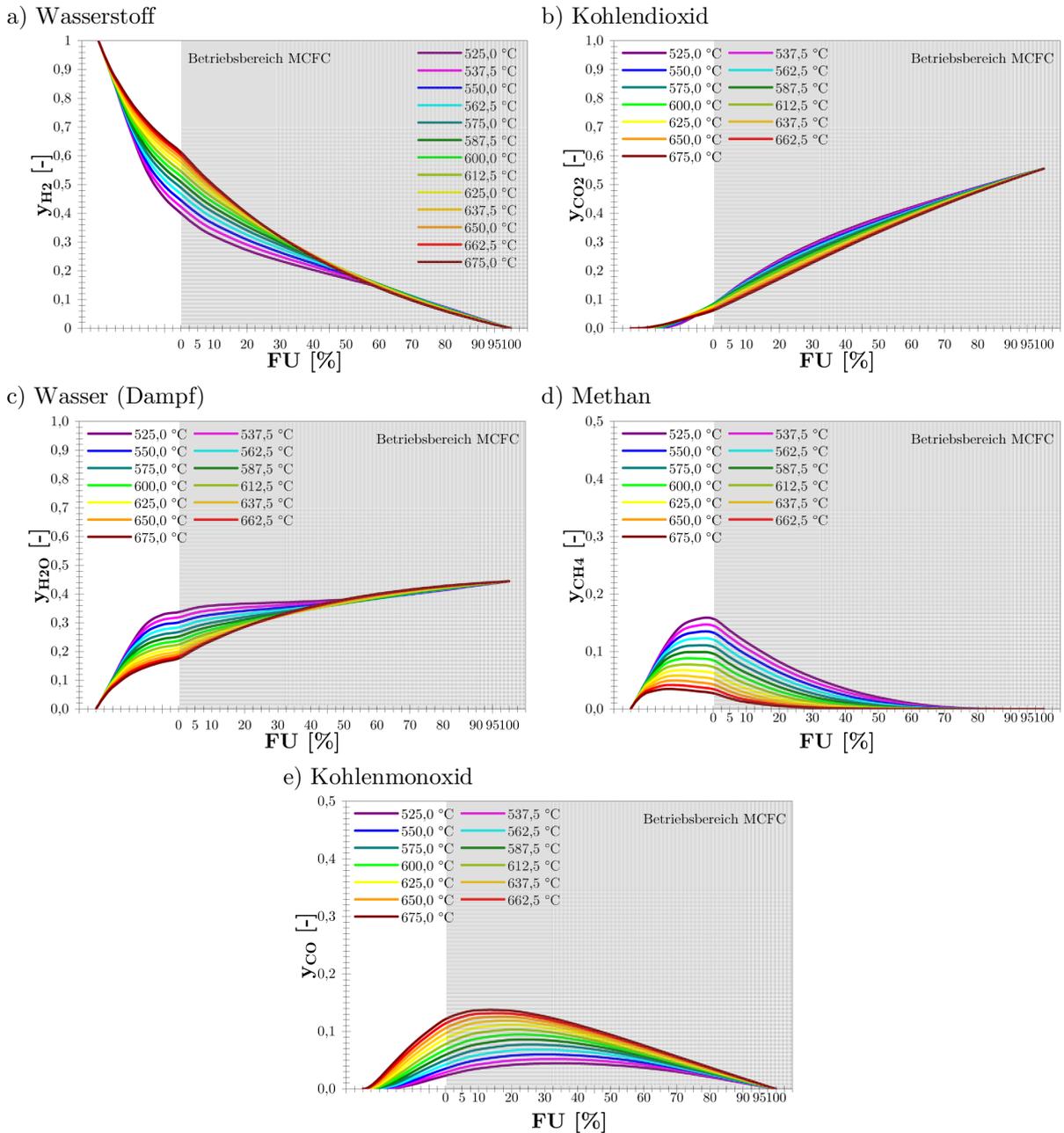


Abb. 3.21 Chemisches Gleichgewicht und Brenngasausnutzungsgrad

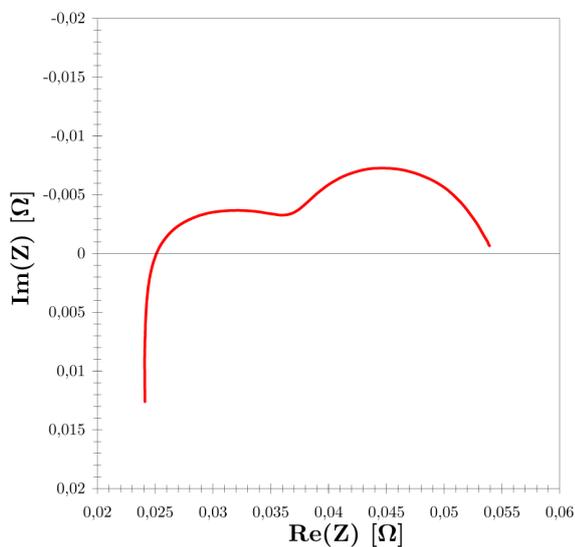
3.3 Impedanzmessungen an Anoden-Halbzellen

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen unterteilen sich in mehrere Abschnitte. Zunächst sollen die charakteristischen Abhängigkeiten unterschiedlicher Anodentypen von Gaszusammensetzung und Temperatur anhand aufgenommener Impedanzspektren vorgestellt werden. Weiterführende Messungen sollen einzelne physikalische und elektrochemische Prozesse des anodenseitigen Reaktionsmechanismus detailliert untersuchen und damit zur Aufklärung des Gesamtprozesses beitragen.

3.3.1 Impedanzspektren von MCFC-Anoden

Die Impedanzmessungen der MCFC-Anoden erfolgen für mehrere Gaszusammensetzung und Temperaturen. Als Standard-Bedingungen haben sich ein Brenngasausnutzungsgrad von 50 % und eine Temperatur von 625 °C etabliert. Abbildung 3.22 zeigt das typische Verhalten von Nyquist- und Bode-Diagramm unter den definierten Standardbedingungen. Ein detaillierter quantitativer Vergleich unterschiedlicher Anodentypen erfolgt an anderer Stelle.

a) Nyquist-Diagramm



b) Bode-Diagramm

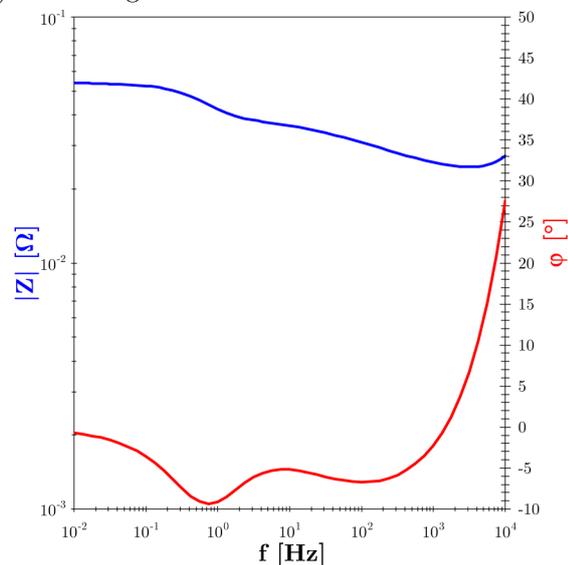


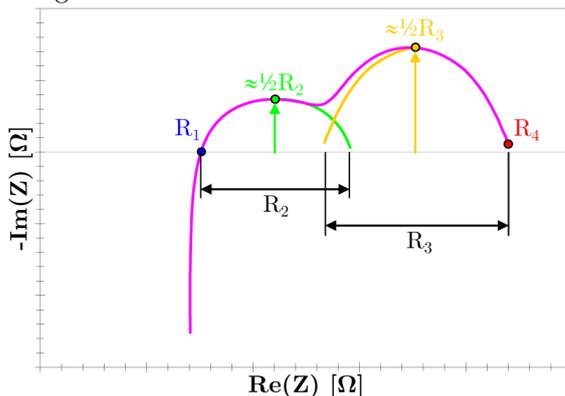
Abb. 3.22 Impedanzspektren unter Standardbedingungen

Die Impedanzspektren lassen sich, unabhängig vom Anodentyp, in drei Abschnitte untergliedern. Für Frequenzen größer 1000 Hz resultieren positive Phasenverschiebungswinkel im Bode-Diagramm. Daraus ergeben sich ebenfalls positive Imaginärteile im Nyquist-Diagramm. Ursache hierfür sind induktive Einflüsse der Messapparatur.

Im weiteren Kurvenverlauf des Nyquist-Diagramms schließen sich zwei Bogenelemente mit lokalen Minima an. Die zu den lokalen Minima gehörenden Frequenzen können dem Bode-Diagramm entnommen werden. Sie zeigen sich zum einen in den lokalen Minima der Phasenverschiebungswinkel, so wie in den Wendepunkten im Verlauf der Amplitude. Ein Einfluss der Warburg-Impedanz im niederfrequenten Bereich kann nicht beobachtet werden, so lange Messpunkte im MCFC-Betriebsbereich (vergleiche Abbildung 3.21) angefahren werden. Ursache hierfür ist die Betriebsweise des Teststands. Überschüsse an Gas und Elektrolyt in den Prüflingen verhindern die für eine Warburg-Impedanz notwendigen Konzentrationsgradienten. Einen Sonderfall mit Auftreten von Warburg-Geraden zeigt Abschnitt 3.3.3.2.

Bode- und Nyquist-Diagramm enthalten somit dominante Punkte, die für die weiteren Betrachtungen essentiell sind. Mithilfe dieser charakteristischen Widerstände kann das Verhalten der Anoden beschrieben werden. Die spätere Generierung eines numerischen Modells für die Anode erfolgt in Form von Widerstandsgleichungen, die mit einem bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems bereits vorhandenen MCFC-Stapelmodell kompatibel sein müssen. Das Stapelmodell basiert auf den vier charakteristischen Widerständen, welche in Abbildung 3.23 zusammengefasst sind.

a) Charakteristische Widerstände im Nyquist-Diagramm



b) Charakteristische Widerstände im Bode-Diagramm

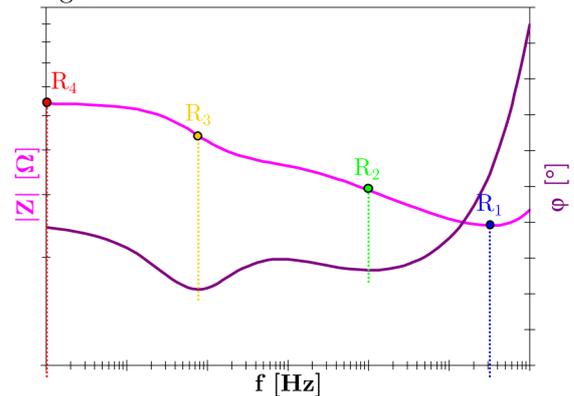


Abb. 3.23 Charakteristische Widerstände der Anode

Die Nullstellen des Nyquist-Diagramms ergeben den ohmschen Widerstand R_1 und den Gesamtwiderstand R_4 der Anodenprüflinge. Für die Oxidationsvorgänge an der Anode ergibt sich ein Nyquist-Diagramm mit zwei Bögen: der hochfrequente Bogen mit dem hochfrequenten Widerstand R_2 und der niederfrequente Bogen mit dem nie-

derfrequenten Widerstand R_3 . Da beide Bögen im Idealfall Halbkreise sind [86], ergibt sich der hochfrequente Widerstand R_2 aus dem x -Achsenabschnitt des hochfrequenten Bogens und der niederfrequenten Widerstand R_3 aus dem x -Achsenabschnitt des niederfrequenten Bogens.

Die Messergebnisse zeigen jedoch zwei ineinander geschobene Bogenelemente. Näherungsweise ergeben sich hoch- und niederfrequenter Widerstand aus dem zweifachen Wert der Minima der beiden Bögen. Auch im Bode-Diagramm können R_1 , R_2 , R_3 und R_4 direkt bestimmt werden, wie Abbildung 3.23 b) zeigt.

Im Folgenden sollen nun die Temperatur- und Gaszusammensetzungs-Abhängigkeiten der Impedanzspektren und der charakteristischen Widerstände näher betrachtet werden. Die übrigen vermessenen Anoden unterliegen denselben Gesetzmäßigkeiten.

3.3.1.1 Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 3.24 fasst Impedanzspektren einer Anode (A_1) und die daraus resultierenden charakteristischen Widerstände bei unterschiedlichen Temperaturen zusammen. Die Gaszusammensetzung mit einem Brenngasausnutzungsgrad von 50 % bleibt dabei konstant.

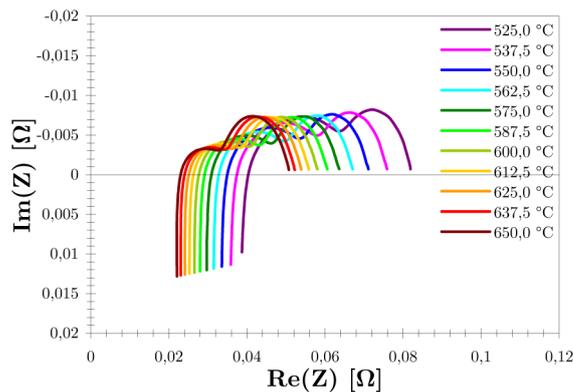


Abb. 3.24 Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren

Anhand der charakteristischen Widerstände können die Abhängigkeiten von der Temperatur sichtbar gemacht werden. Abbildung 3.25 zeigt zunächst die gemessenen ohmschen Widerstände. Bezüglich des ohmschen Widerstands R_1 zeigen sich steigende Werte mit sinkender Temperatur. Hierbei kann von einem exponentiellen Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur ausgegangen werden.

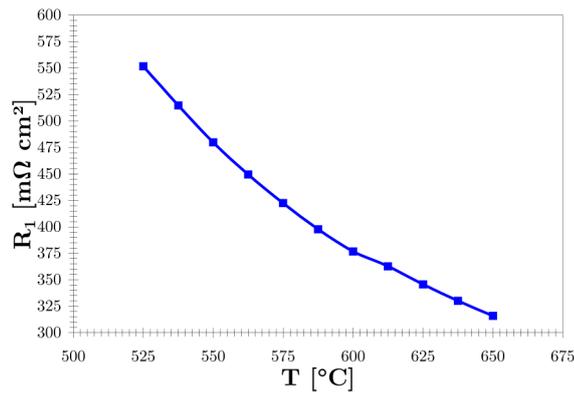


Abb. 3.25 Temperaturabhängigkeit ohmscher Widerstands

Abbildung 3.26 zeigt die Abhängigkeit des hochfrequenten Widerstands R_2 von der Temperatur. Analog zum ohmschen Widerstand zeigt auch der hochfrequente Widerstand R_2 eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur mit steigenden Werten für sinkende Temperaturen.

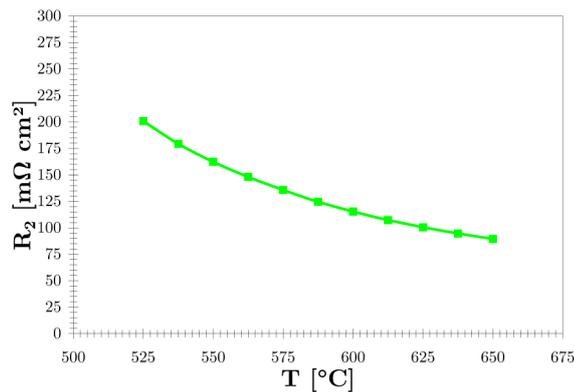


Abb. 3.26 Temperaturabhängigkeit hochfrequenter Widerstand

Abbildung 3.27 fasst die Temperatur-Abhängigkeit des niederfrequenten Widerstands R_3 zusammen.

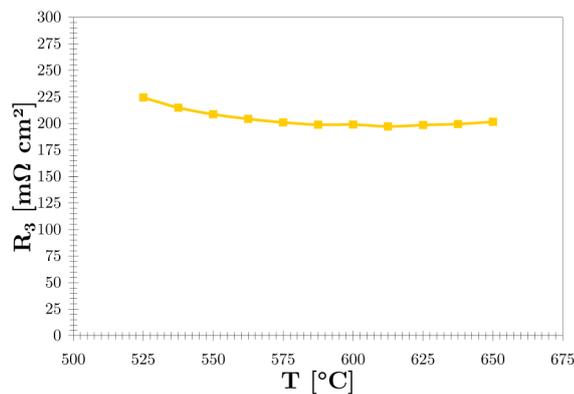


Abb. 3.27 Temperaturabhängigkeit niederfrequenter Widerstand

Der niederfrequente Widerstand R_3 zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur. Im Gegensatz zu den Widerständen R_1 und R_2 ist an dieser Stelle lediglich eine geringe Abhängigkeit exponentieller Natur auszumachen. Analog zu den Widerständen R_1 und R_2 liegen die größten Werte bei den geringsten Temperaturen vor.

Der Gesamtwiderstand R_4 ergibt sich durch Summation der ohmschen, hoch- und niederfrequenten Widerstände. Damit addieren sich auch die Temperaturabhängigkeiten, wie Abbildung 3.28 zeigt.

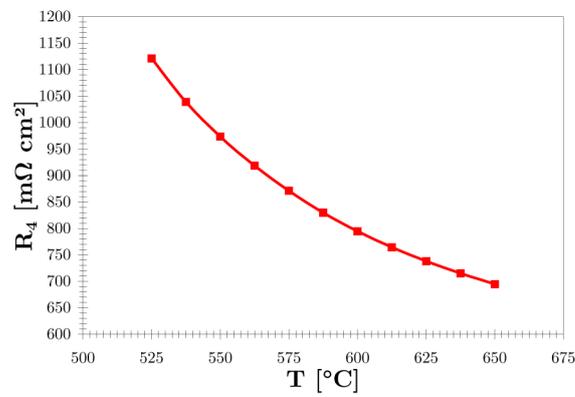


Abb. 3.28 Temperaturabhängigkeit Gesamtwiderstand

Zur Charakterisierung der Anoden interessieren neben den Abhängigkeiten von der Temperatur vor allem die Abhängigkeiten von der Gaszusammensetzung, welche im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

3.3.1.2 Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung

Abbildung 3.29 fasst Impedanzspektren einer Anode (A_1) und die daraus resultierenden charakteristischen Widerstände bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zusammen. Die Betriebstemperatur von $625\text{ }^\circ\text{C}$ bleibt dabei konstant.

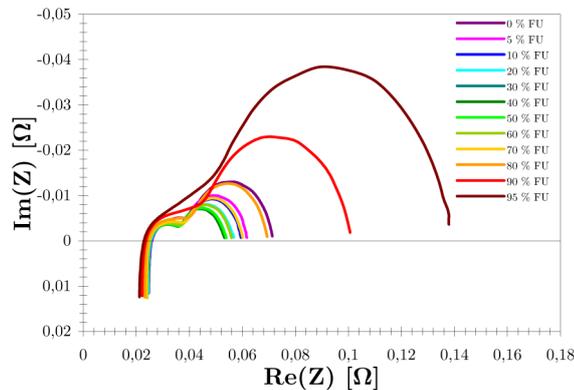


Abb. 3.29 Gaszusammensetzungsabhängigkeit der Impedanzspektren

Analog zur Temperatur zeigen sich die Abhängigkeiten von der Gaszusammensetzung in den charakteristischen Widerständen. Abbildung 3.30 zeigt zunächst die gemessenen ohmschen Widerstände R_1 .

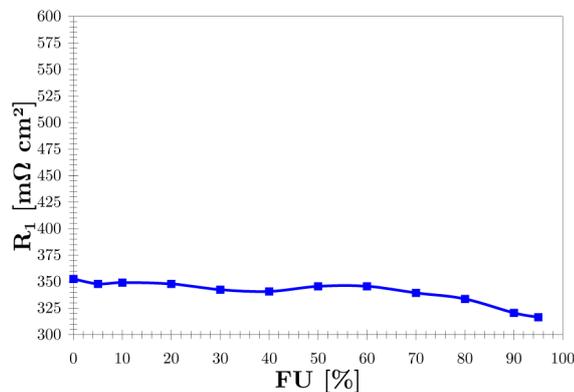


Abb. 3.30 Gaszusammensetzungsabhängigkeit ohmscher Widerstand

Der ohmschen Widerstands R_1 zeigt keine erkennbare Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. Es kann lediglich festgestellt werden, dass er mit steigendem Brenngasausnutzungsgrad abnimmt. Abbildung 3.31 zeigt die Gaszusammensetzungsabhängigkeiten der hoch- und niederfrequenten Widerstände R_2 und R_3 .

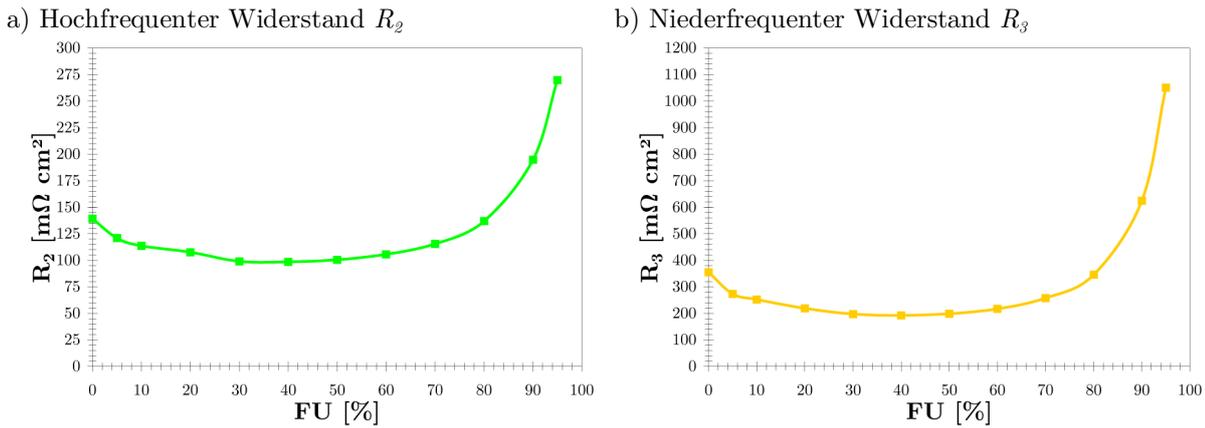


Abb. 3.31 Gaszusammensetzungsabhängigkeit hochfrequenter Widerstand

Der hochfrequente Widerstand R_2 zeigt bezüglich der Gaszusammensetzung ein Verhalten mit minimalen Werten bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden. Für kleine und große Brenngasausnutzungsgrade ergeben sich höhere Werte. Identische Abhängigkeiten von der Gaszusammensetzung folgen auch für den niederfrequenten Widerstand R_3 . Auch hier finden sich minimale Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden. Eine detaillierte Betrachtung der Ursachen für die minimalen Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden erfolgt an anderer Stelle.

Der Gesamtwiderstand R_4 ergibt sich erneut durch Summation der ohmschen, hoch- und niederfrequenten Widerstände. Damit addieren sich auch die Abhängigkeiten von der Gaszusammensetzung, wie Abbildung 3.32 a) zeigt.

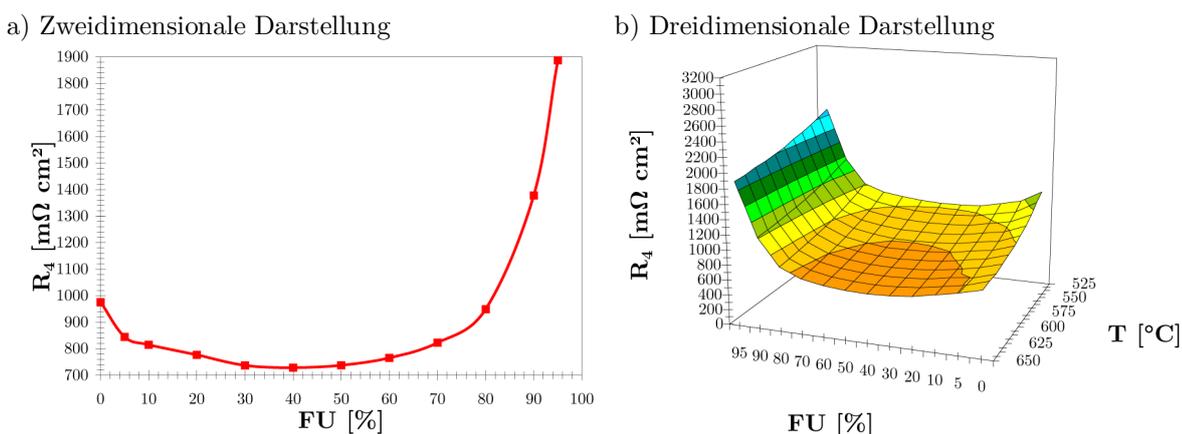


Abb 3.32 Gaszusammensetzungsabhängigkeit Gesamtwiderstand

Bei der Berücksichtigung mehrerer Gaszusammensetzungen und Temperaturen können Widerstands-Diagramme für die charakteristischen Größen in dreidimensionaler

Darstellung aufgestellt werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 3.32 b) dargestellt.

3.3.1.3 Zusammenfassung

Mithilfe der obigen Diagramme kann das qualitative Verhalten der vier charakteristischen Widerstände der MCFC-Anode in Abhängigkeit von Gaszusammensetzung und Temperatur beschrieben werden. Dabei zeigen die charakteristischen Widerstände unterschiedliche Abhängigkeiten, die Hinweise auf die zugrunde liegenden physikalischen und elektrochemischen Prozesse liefern.

Der Widerstand R_1 , auch als ohmscher Widerstand der Anode bezeichnet, ergibt sich im Nyquist-Diagramm am ersten Schnittpunkt mit der Realachse. Er beschreibt Leitfähigkeit und Kontakt an den Grenzflächen Matrix/ Aktivschicht, Aktivschicht/ Trägerschaum und Trägerschaum/ Gasführungsblech. Größere Kontaktflächen der einzelnen Grenzen verringern den ohmschen Widerstand. Den Größten Beitrag zum ohmschen Widerstand leistet der Elektrolyt [12].

Im weiteren Verlauf des Nyquist-Diagramms existieren zwei Minima. Die Impedanzmessungen zeigen eine starke Abhängigkeit des linken, hochfrequenten Bogens von der Temperatur. Dieser bildet damit unter anderem die Kinetik des elektrochemischen Systems ab. Charakteristische Größe hierfür ist der Widerstand R_2 . Im linken, niederfrequenten Bogen kann eine starke Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung bei gleichzeitig vernachlässigbarer Abhängigkeit von der Temperatur nachgewiesen werden, was auf die Abbildung von Stofftransport-Prozessen schließen lässt. Diese werden durch den Widerstand R_3 ausgedrückt. Der Gesamtwiderstand R_4 ergibt sich aus der Summe der Widerstände R_1 , R_2 und R_3 .

Die Impedanzspektren der Anode (A_1) zeigen die qualitativen Zusammenhänge der Messergebnisse und die Verknüpfung mit dem anodenseitigen Reaktionsmechanismus. Ein detaillierte quantitativer Vergleich unterschiedlicher Anodentypen und die Verknüpfung der charakteristischen Widerstände mit einzelnen physikalischen und elektrochemischen Effekten werden in den folgenden Abschnitten anhand von Widerstands-Diagrammen ausführlich beschrieben.

3.3.2 Vergleich unterschiedlicher Anodentypen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Vergleich des Leistungsverhaltens unterschiedlicher Anodentypen vorgenommen. Die untersuchten Anoden lassen sich dabei in zwei Gruppen einteilen: Anoden Typ A und Anoden Typ B. Der Aufbau beider Anodentypen besteht aus einer elektrochemisch aktiven Schicht, die auf ein Trägermaterial aufgebracht ist. Die Unterschiede liegen in Aufbau und Zusammensetzung der Aktivschicht selbst.

Grundbestandteil der Anoden vom Typ A ist eine auf Nickel basierende Legierung, welche in kugelförmigen Partikeln vorliegt. Die poröse Struktur der Anode entsteht durch die Bildung von Zwickeln zwischen den Partikeln. Durch die Zugabe von Aluminium wird eine verbesserte Benetzbarkeit der Elektrode mit Elektrolyt sichergestellt. Wegen der breit gestreuten Kornverteilung gestaltet sich eine gezielte Steuerung der Porenstruktur äußerst schwierig. Diese Tatsache und die hohen Anschaffungskosten des Legierungspulvers führten zur Notwendigkeit, die Entwicklung neuartiger Anoden voranzutreiben.

Aktueller Stand der Technik bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems sind Anoden vom Typ B. Hauptbestandteil dieser Anoden ist ein auf Nickel basierendes Pulver, mit welchem eine größere innere Oberfläche realisiert werden kann. Zugleich reduzieren sich die Anschaffungskosten der Rohstoffe deutlich.

In den folgenden Abschnitten werden die unterschiedlichen Anodentypen anhand ihrer Widerstands-Diagramme verglichen. Die beiden Anoden vom Typ A werden dabei mit Anode (A_1) und (A_2) bezeichnet. Für die neueren Anoden vom Typ B werden die Bezeichnungen Anode (B_1) und (B_2) verwendet.

3.3.2.1 Ohmscher Widerstand R_1

Abbildung 3.33 vergleicht die ohmschen Widerstände der untersuchten Anoden (A_1) und (A_2) mit den Anoden (B_1) und (B_2). Die ohmschen Widerstände aller betrachteten Anoden zeigen die bereits diskutierten charakteristischen Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur. Damit kann der ohmsche Widerstand als weitgehend unabhängig von der Gaszusammensetzung betrachtet werden. Gleichzeitig erhöht sich der ohmsche Widerstand mit sinkenden Temperaturen.

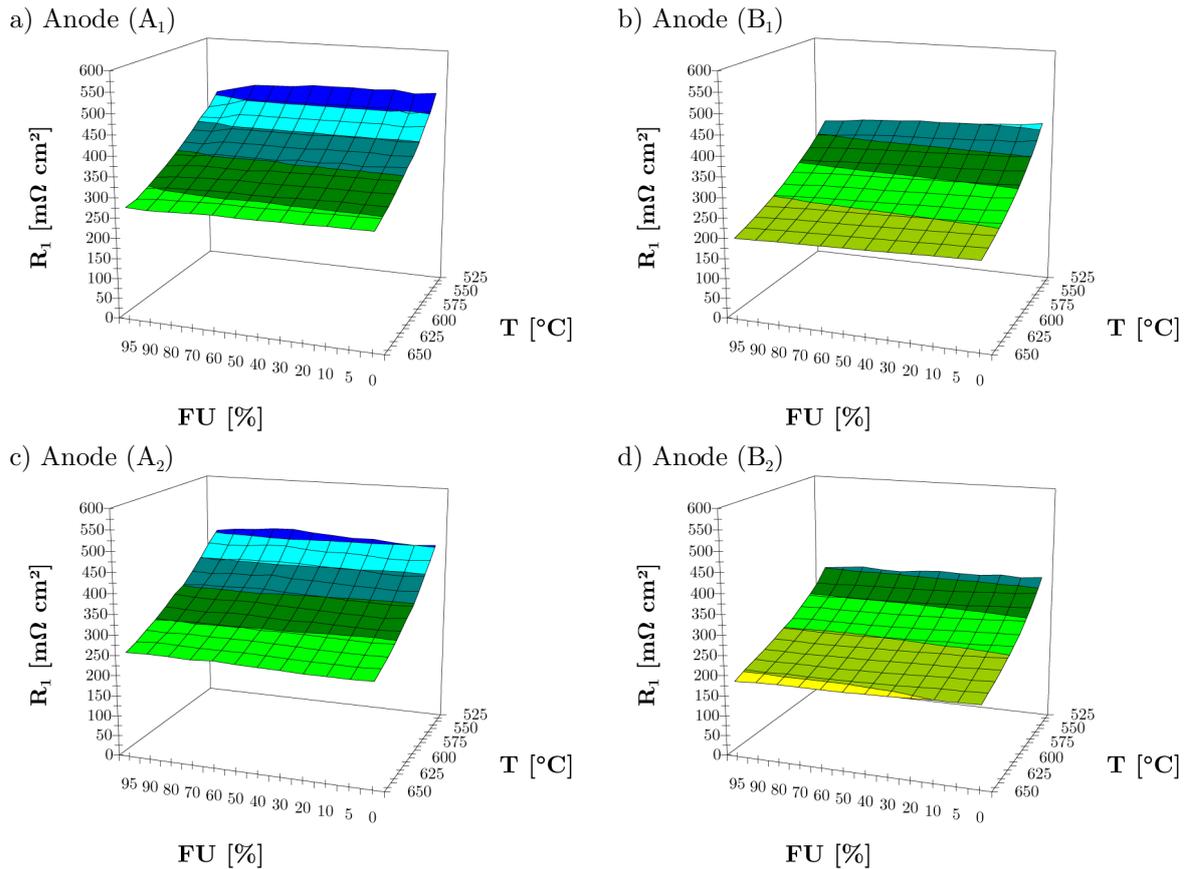


Abb. 3.33 Ohmsche Widerstände der Anoden

Ein quantitativer Vergleich ergibt gleiche Größenordnungen für die Anoden (A_1) und (A_2). Im Vergleich dazu nehmen die ohmschen Widerstände der Anoden (B_1) und (B_2) um etwa 20 % geringere Werte. Damit kann gezeigt werden, dass die Entwicklung der Anoden vom Typ B aufgrund geringerer ohmscher Verluste zu höheren Zell-Leistungen führt.

3.3.2.2 Hochfrequenter Widerstand R_2

In Abbildung 3.34 sind die gemessenen hochfrequenten Widerstände der Anoden (A_1) und (A_2) und der Anoden (B_1) und (B_2) zusammengefasst.

Die hochfrequenten Widerstände aller betrachteten Anoden zeigen dieselben Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur. Hinsichtlich der Temperatur ergeben sich steigende Widerstände mit sinkenden Temperaturen. Bezüglich der Gaszusammensetzung zeigen sich minimale Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden.

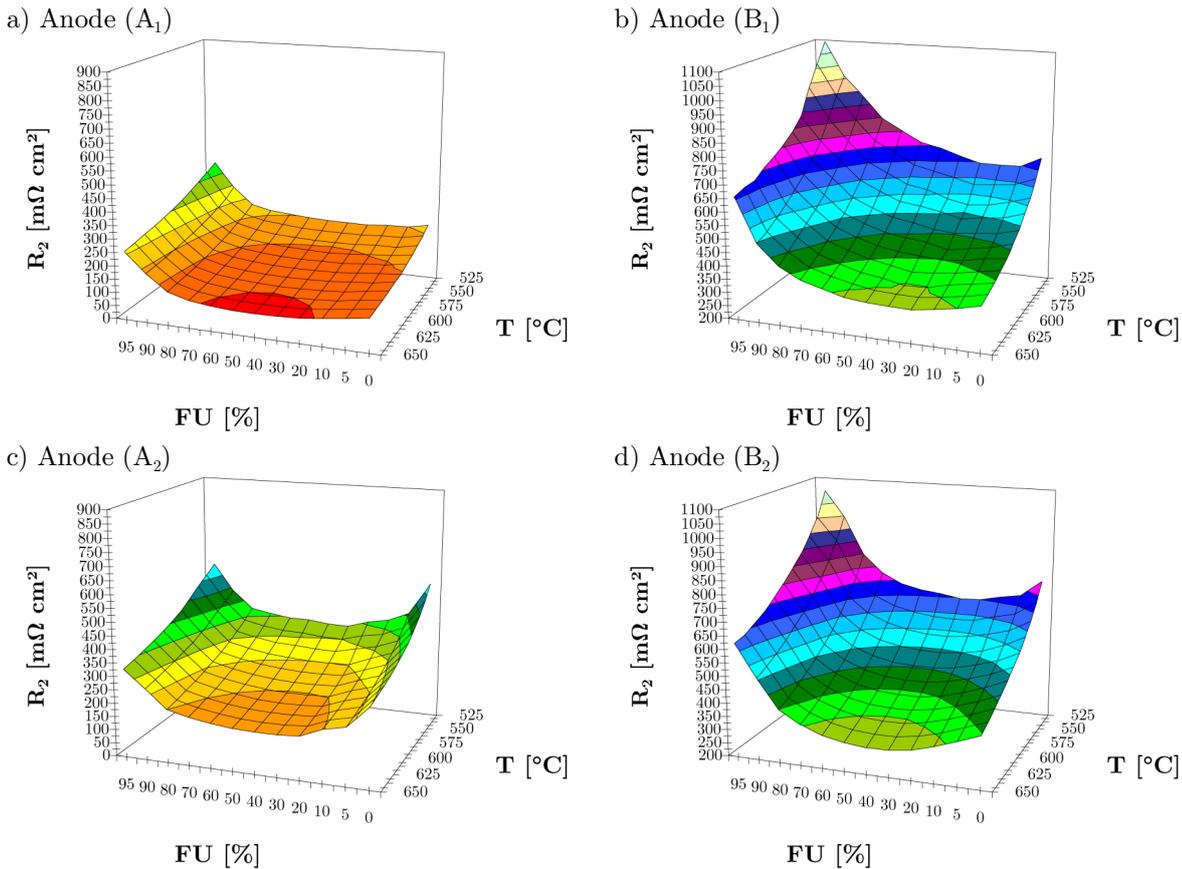


Abb. 3.34 Hochfrequente Widerstände der Anoden

Auffällig sind die signifikant stärkeren Abhängigkeiten der Anoden (B_1) und (B_2) von Gaszusammensetzung und Temperatur und das insgesamt höhere Niveau des hochfrequenten Widerstands. Der geringste Wertebereich ergibt sich für die Anode (A_1), gefolgt von der Anode (A_2). Die Werte der Anoden (B_1) und (B_2) nehmen um etwa 50 % erhöhte Werte an, was insbesondere bei hohen Brenngasausnutzungsgraden aus den Einfärbungen ersichtlich wird.

3.3.2.3 Niederfrequenter Widerstand R_3

Abbildung 3.35 vergleicht die niederfrequenten Widerstände der untersuchten Anoden (A_1) und (A_2) mit den Anoden (B_1) und (B_2).

Auch für die niederfrequenten Widerstände aller Anoden gilt, dass die bereits diskutierten Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur mit steigenden Werten für sinkende Temperaturen und minimalen Widerständen bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden deutlich zu erkennen sind.

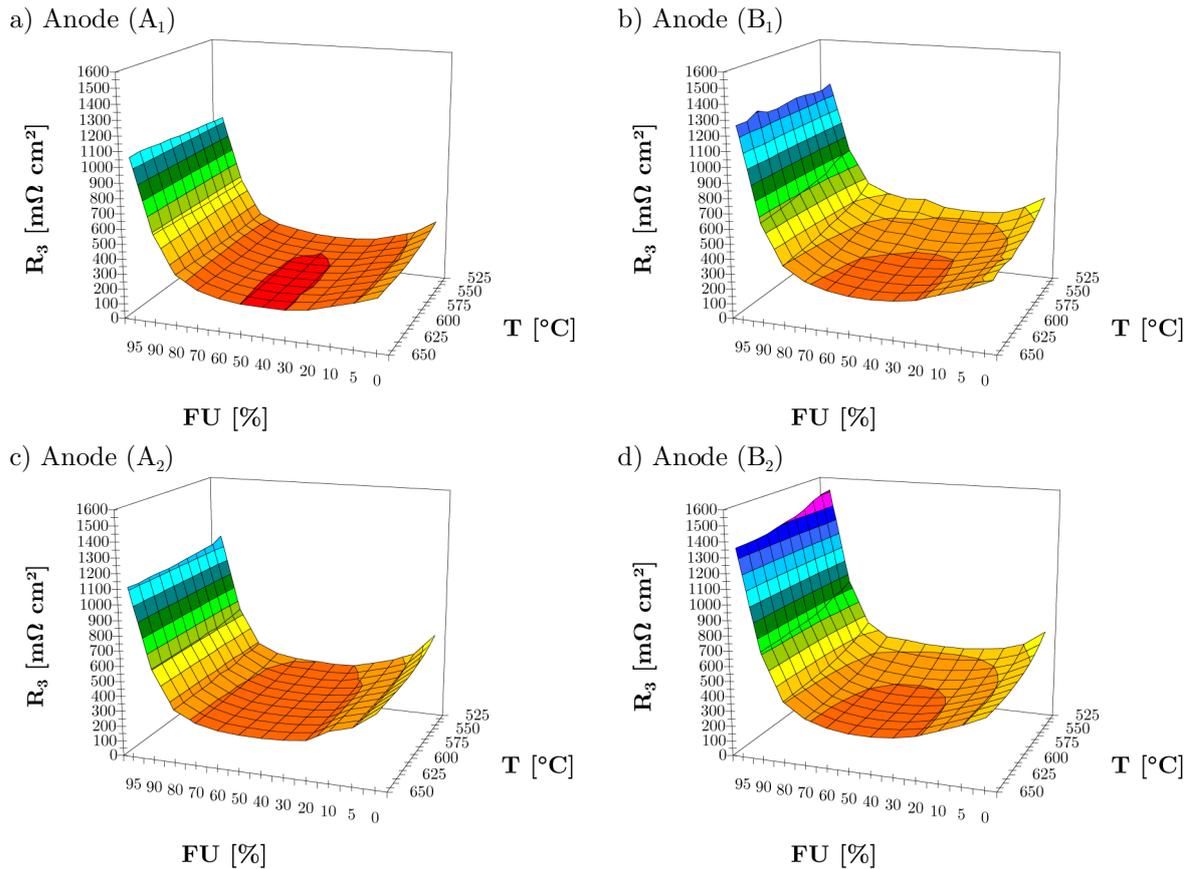


Abb. 3.35 Niederfrequente Widerstände der Anoden

Die geringsten Widerstände ergeben sich für die Anode (A_1). Die höchsten Widerstände resultieren bei hohen Brenngasausnutzungsgraden, mit Spitzen-Werten für die Anode (B_2).

Auffällig ist eine insgesamt stärkere Widerstands-Abhängigkeit der Anoden (B_1) und (B_2) von der Temperatur, besonders hin zu geringen Temperaturen. Ursache hierfür sind starke Kinetiklimitierungen der Anoden, die sich in hohen hochfrequenten Widerständen äußern.

Durch einen dominanten hochfrequenten Bereich erhöht sich der Grad der Verzahnung von hoch- und niederfrequentem Bogen. Dabei verschwinden die niederfrequenten Minima, da der niederfrequente Bogen im Nyquist-Diagramm in Richtung der Imaginärachse aufgezogen wird.

Abbildung 3.36 zeigt die Vorgänge bei einer Temperatur von $525\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Brenngasausnutzungsgrads von $50\text{ }%$.

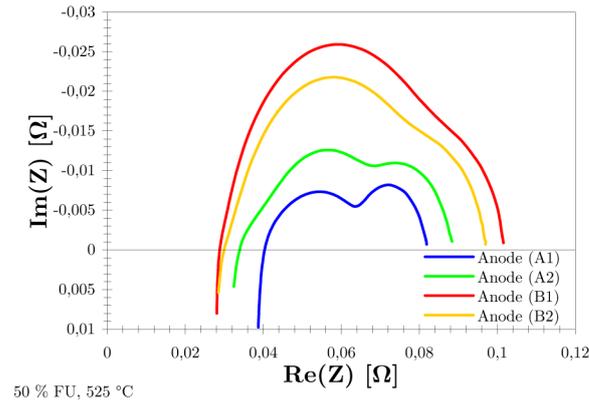


Abb. 3.36 Verzahnung von hoch- und niederfrequentem Bogen

Die hoch- und niederfrequenten Minima der beiden Anoden (A_1) und (A_2) sind in den Nyquist-Diagrammen deutlich zu erkennen. Im Falle der Anoden (B_1) und (B_2) existieren keine niederfrequenten Minima mehr.

Wegen des Aufziehens des niederfrequenten Bogens durch den dominanten hochfrequenten Bogen ergeben sich insgesamt etwas höhere Werte für die niederfrequenten Widerstände, welche eine verstärkte Temperaturabhängigkeit vortäuschen.

Eine Korrektur dieser Werte ist lediglich über komplexe empirische Korrelationen möglich und wird aus Gründen der Authentizität der Messergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet.

3.3.2.4 Gesamtwiderstand R_4

Die Gesamtwiderstände ergeben sich durch Summation von ohmschen, hoch- und niederfrequenten Widerständen. Bezüglich der Temperatur verstärkt sich durch die Summation die bereits diskutierte Abhängigkeit. Verantwortlich für die Gaszusammensetzungs-Abhängigkeit mit minimalen Werten für mittlere Brenngasausnutzungsgrade sind die hoch- und niederfrequenten Widerstände.

In Abbildung 3.37 sind die gemessenen Gesamtwiderstände der vier betrachteten Anoden zusammengefasst.

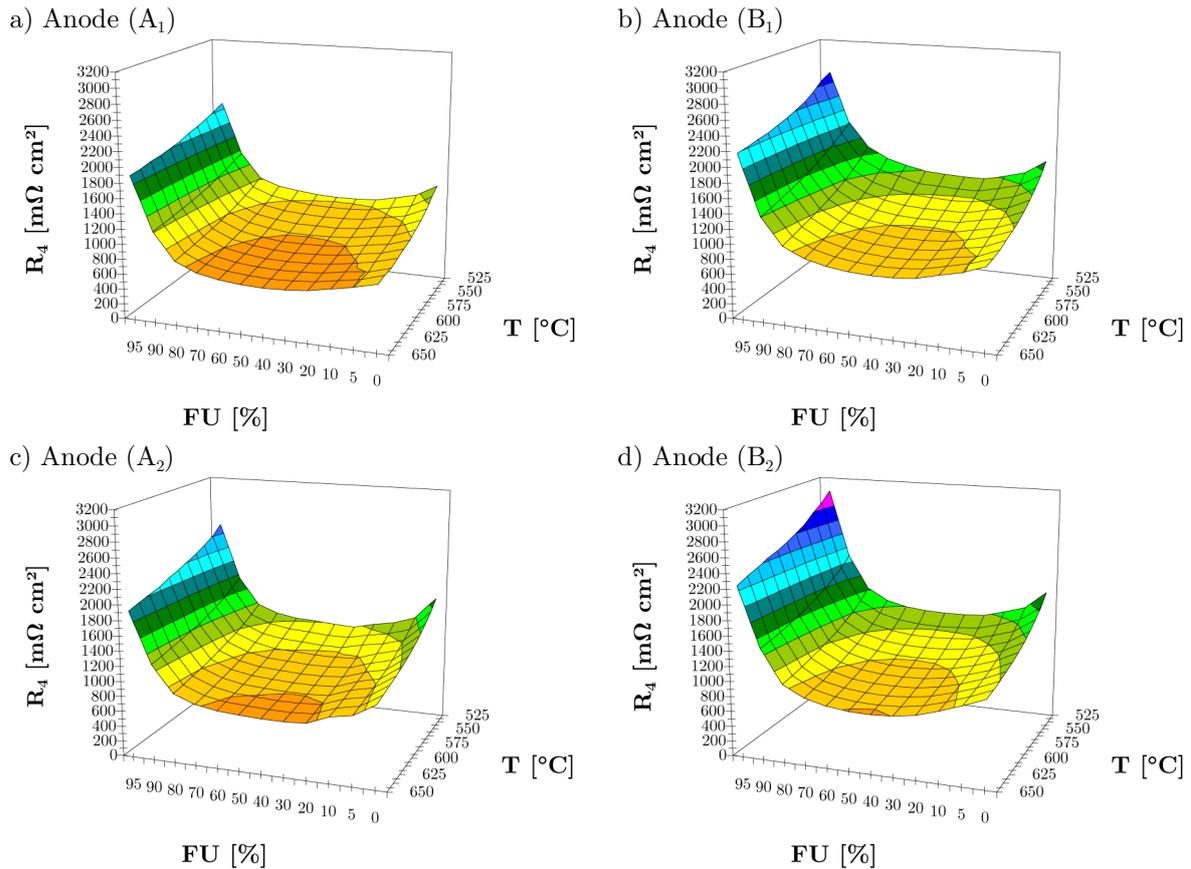


Abb. 3.37 Gesamtwiderstände der Anoden

3.3.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aufgrund der charakteristischen Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur kann auf die physikalischen und elektrochemischen Prozesse geschlossen werden, die durch die einzelnen Widerstände abgebildet werden.

Im ohmschen Widerstand R_1 sind Leitfähigkeitseigenschaften von Elektrode, Matrix und Elektrolyt, so wie Kontakteigenschaften an den Grenzflächen Matrix/ Aktivschicht, Aktivschicht/ Trägerschaum und Trägerschaum/ Gasführungsblech enthalten. Größere Kontaktflächen der einzelnen Grenzen verringern den ohmschen Widerstand. Den Größten Beitrag zum ohmschen Widerstand leistet der Elektrolyt [12].

Der hochfrequente Widerstand R_2 zeigt in den durchgeführten elektrochemischen Impedanzmessungen eine signifikante Temperatur-Abhängigkeit, überlagert von einer Gaszusammensetzungs-Abhängigkeit mit minimalen Widerständen bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden. Die starke Temperatur-Abhängigkeit ist ein Zeichen dafür, dass der Widerstand R_2 vorrangig die Kinetik der Anode abbildet. Dazu gehö-

ren vor allem die temperaturabhängigen Prozess-Schritte der Durchtrittsreaktion, so wie Adsorptionsprozesse.

Der niederfrequente Widerstand R_g zeigt unabhängig vom Anodentyp in sämtlichen durchgeführten elektrochemischen Impedanzmessungen dieselbe signifikante Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung mit minimalen Widerständen bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden wie der hochfrequente Widerstand. Die Anoden (A_1) und (A_2) geben sich praktisch temperaturunabhängig. Eine leichte Abhängigkeit von der Temperatur kann in den Impedanzspektren der beiden Anoden (B_1) und (B_2) vor allem bei geringen Betriebstemperaturen ausgemacht werden. Ursache hierfür ist der dominante hochfrequente Bogen, der ein Aufziehen des niederfrequenten Bogens und damit ein Verschwinden des niederfrequenten Minimums verursacht.

Der Vergleich unterschiedlicher Anodentypen zeigt identische Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur. Damit kann konstatiert werden, dass der anodenseitige Reaktionsmechanismus unabhängig von den betrachteten Elektroden auf Nickel-Basis sind. Detaillierte Untersuchungen zu einzelnen Prozessen des Reaktionsmechanismus, hervorgerufen durch gezielte Änderungen an Gas-, Flüssig- und Feststoffphase, werden in den folgenden Abschnitten näher betrachtet.

3.3.3 Einflüsse aus der Gasphase

Das Reaktionssystem der Anode, an dem mit Gas-, Flüssig- und Feststoffphase insgesamt drei Phasen beteiligt sind, kann durch gezielte Parameter-Änderungen beeinflusst werden. Im Folgenden sind zunächst Stellgrößen aus der Gasphase beschrieben.

3.3.3.1 Einfluss des S/C-Verhältnisses

Das S/C -Verhältnis beschreibt das Verhältnis von Wasserdampf (steam) zu Methan (carbon) bei der Reformierung. Im realen Betrieb der MCFC wird durch höhere S/C -Verhältnisse (größerer Wasseranteil) sichergestellt, dass eine unerwünschte Kohlenstoffbildung durch die eingangs vorgestellten Nebenreaktionen der Methandampf-Reformierung ausbleibt. Im Folgenden soll nun der Einfluss unterschiedlicher S/C -Verhältnisse auf die charakteristischen Widerstände am Beispiel der Anode (B_1) näher betrachtet werden.

Die Variation des S/C -Verhältnisses wirkt sich gemäß Gleichung (3.12) auf die ternären Gasmische am Eintritt in den Anodenhalbzellen-Teststand aus, wie Tabelle 3.3 zeigt.

	$S/C = 1,3$			$S/C = 1,7$			$S/C = 2,0$			$S/C = 3,0$		
FU [%]	y_{H_2} [%]	y_{CO_2} [%]	y_{H_2O} [%]									
80	10,67	56,00	33,33	10,13	53,16	36,71	9,76	51,22	39,02	8,70	45,65	45,65
60	23,88	50,75	25,37	22,54	47,89	29,58	21,62	45,95	32,43	19,05	40,48	40,48
40	40,68	44,07	15,25	38,10	41,27	20,63	36,36	39,39	24,24	31,58	34,21	34,21
20				58,18	32,73	9,09	55,17	31,03	13,79	47,06	26,47	26,47
0							80,00	20,00	0,00	66,67	16,67	16,67

Tab. 3.3 S/C -abhängige Feedgas-Zusammensetzungen

Mit steigendem S/C -Verhältnis nimmt die Wassermenge am Ofeneintritt zu, wodurch die Anteile an Wasserstoff und Kohlendioxid abnehmen. Aus der Bildung des chemischen Gleichgewichts mit fünf Gaskomponenten im Ofen durch den Reformierkatalysator resultieren aus höheren S/C -Verhältnissen geringere Wasserstoff-Partialdrücke. Für S/C -Verhältnisse kleiner Zwei kann nicht der vollständige Brenngasausnutzungsbereich berücksichtigt werden. Limitierende Bedingung hierfür ist Gleichung (3.13). Tabelle 3.4 fasst die Gleichgewichts-Partialdrücke des Wasserstoffs bei einer Temperatur von $625\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen.

	$S/C = 1,3$	$S/C = 1,7$	$S/C = 2,0$	$S/C = 3,0$
FU [%]	p_{H_2} [bar]	p_{H_2} [bar]	p_{H_2} [bar]	p_{H_2} [bar]
80	0,067	0,067	0,066	0,063
60	0,154	0,153	0,151	0,143
40	0,265	0,262	0,259	0,243
20		0,395	0,391	0,369
0			0,570	0,535

Tab. 3.4 Wasserstoff-Gleichgewichts-Partialdrücke bei 625 °C

Auf die ohmschen Widerstände R_1 haben unterschiedliche S/C -Verhältnisse keinen messbaren Einfluss, da diese innerhalb der teststandsbedingten Streuung liegen, wie Abbildung 3.38 zeigt.

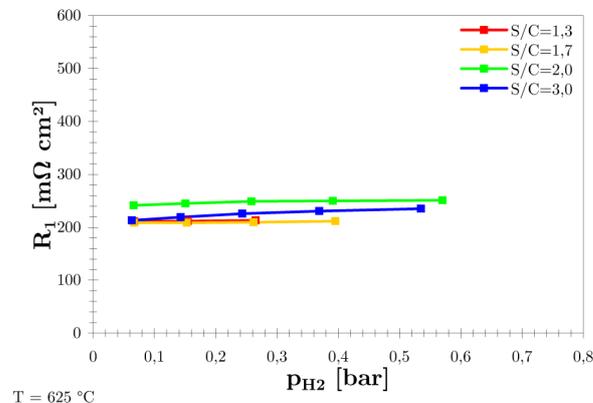


Abb. 3.38 Ohmsche Widerstände bei verschiedenen S/C -Verhältnissen

Es gelten jedoch die bereits festgestellten Abhängigkeiten mit steigenden ohmschen Widerständen für sinkende Temperaturen (an dieser Stelle nicht explizit dargestellt) und steigenden ohmschen Widerständen für höhere Wasserstoff-Partialdrücke.

Erkennbare Tendenzen bezüglich verschiedener S/C -Verhältnisse können auch für die hoch- und niederfrequenten Widerstände R_2 und R_3 nicht nachgewiesen werden. Auch für diese beiden Widerstände liegen die Abweichungen innerhalb der teststandsbedingten Streuung. Auf die minimalen hoch- und niederfrequenten Widerstände bei mittleren Wasserstoff-Partialdrücken hat das S/C -Verhältnis ebenfalls keinen Einfluss.

Abbildung 3.39 fasst die hochfrequenten (a) und niederfrequenten Widerstände (b) zusammen.

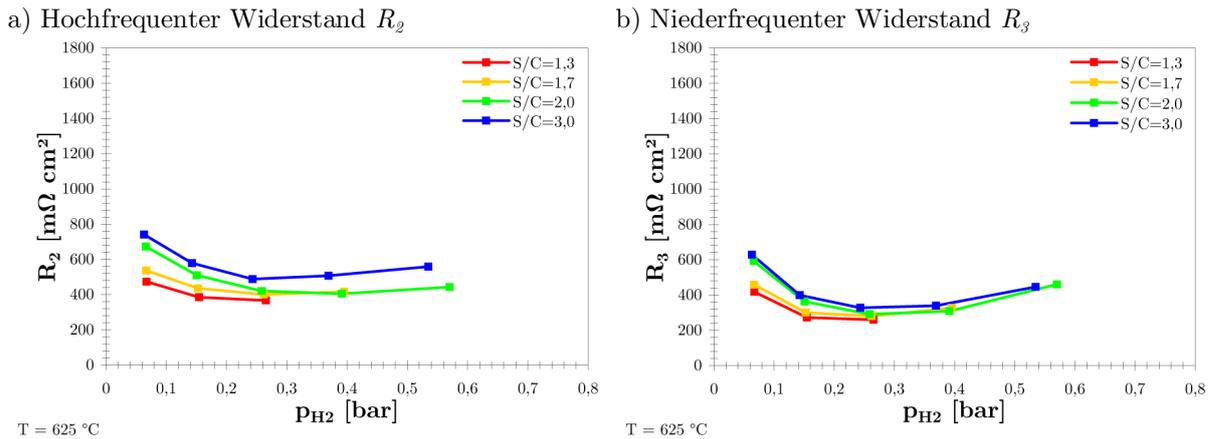


Abb. 3.39 Hoch- und niederfrequente Widerstände bei versch. S/C -Verhältnissen

Die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher S/C -Verhältnisse auf die Anodenhalbzelle ergibt wie erwartet keine signifikanten Unterschiede im Verhalten der drei charakteristischen Widerstände R_1 , R_2 und R_3 . Für eine Modellierung der charakteristischen Widerstände kann daher das S/C -Verhältnis als Betriebsparameter mit guter Näherung vernachlässigt werden.

3.3.3.2 Einfluss der Kohlenmonoxid-Oxidation an der Anode

Ein Grund für die hohe Komplexität des anodenseitigen Reaktionsmechanismus ist neben gekoppelten Gleichgewichten die Konkurrenzsituation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff um die freien Oberflächenplätze, woraus überlagerte Oxidationsreaktionen resultieren. Diese Konkurrenzsituation wird in der Literatur ausführlich diskutiert [18][19][133][159]. Im Folgenden soll nun der Einfluss des Kohlenmonoxids auf den anodenseitigen Reaktionsmechanismus näher betrachtet werden.

Das Kohlenmonoxid im Brenngas entsteht bei der Methan-Dampfreformierung über das Shift- und das Boudouard-Gleichgewicht. Damit setzt sich das Brenngas aus Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser, Methan, Kohlenmonoxid und einem vernachlässigbaren Kohlenstoff-Anteil zusammen [50][146]. Durch eine Reduktion des Kohlendioxids im Brenngas kann wegen gekoppelter Gleichgewichte der Kohlenmonoxid-Anteil reduziert werden. Gleichzeitig wird der Wasserstoff-Anteil erhöht, wie Abbildung 3.40 zeigt. Auf der Abszisse ist der Kohlendioxid-Prozentsatz aufgetragen. Ausgangspunkt ist ein Brenngasausnutzungsgrad von 0 %, von dem aus der Kohlendioxid-Volumenstrom schrittweise reduziert wird. Die Ordinate enthält die Gasanteile von Wasserstoff auf der Primärachse und Kohlenmonoxid auf der Sekundärachse.

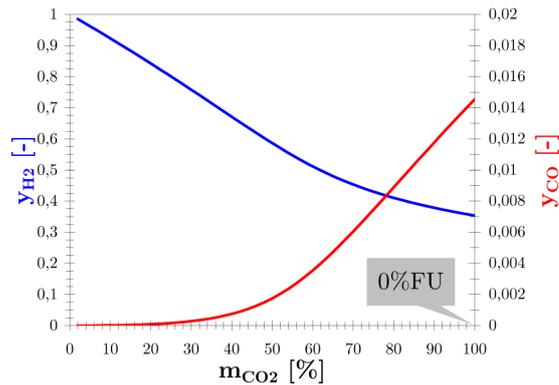


Abb. 3.40 H_2 - und CO -Anteile bei reduzierter CO_2 -Menge im Brenngas

Die Gleichgewichtszusammensetzungen werden mithilfe des Softwarepakets HSC Chemistry bestimmt. Durch diese Veränderungen der Gaszusammensetzung kann der Einfluss der Kohlenmonoxid-Oxidation minimiert und gleichzeitig der Einfluss der Wasserstoff-Oxidation vergrößert werden. Zunächst soll durch eine schrittweise Reduktion des Kohlendioxids im Feedgas das Verhalten der Elektrode anhand einer Anode (A_1) untersucht werden. Die gemessenen Impedanzspektren hierzu sind in Abbildung 3.41 zusammengefasst.

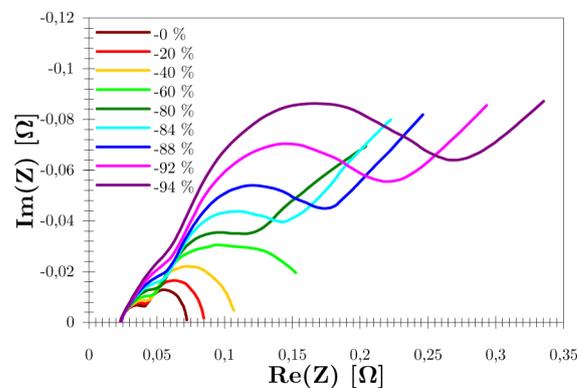
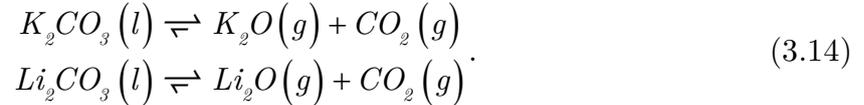


Abb. 3.41 Nyquist-Diagramm bei reduziertem CO_2 -Gasanteil

Die Auswirkungen der Verarmung des Gases an Kohlendioxid zeigen sich im Nyquist-Diagramm signifikant im niederfrequenten Bogen, welcher das Stofftransportverhalten abbildet. Mit geringer werdendem Kohlendioxid-Anteil treten eine Vergrößerung und ein Aufklappen des niederfrequenten Bogens auf. Für Kohlendioxid-Reduktionen größer 80 % erscheinen Warburg-Geraden im Nyquist-Diagramm.

Ursache für dieses Verhalten ist eine nachhaltige Störung des Elektrolyt-Haushalts in der Anoden-Halbzelle. Für die Bestandteile des Elektrolyten existieren chemische

Gleichgewichte zwischen Gas- und Flüssigphase, welche sich durch Entzug von Kohlendioxid im Gas auf die rechte Seite verschieben und damit zu einem Verlust an Elektrolyt führen:



Durch diese Zersetzungsprozesse kommt es zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten zwischen Elektrolyt und Dreiphasengrenze, welche bei geringen Frequenzen dem Wechselstrom zeitlich nacheilen. Im Nyquist-Diagramm zeigt sich dies in Warburg-Geraden.

Die obigen Messungen zeigen, dass bis zu einer Reduktion des Kohlendioxids im Feedgas um etwa 40 % Impedanzmessungen ohne Entstehung von Warburg-Geraden möglich sind. Durch diese Reduktion wird die Gleichgewichts-Zusammensetzung im Halbzellen-Ofen signifikant verändert, wie Tabelle 3.5 zeigt.

$T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$	Referenzmessung (0 % FU)		Feedgas mit reduziertem CO_2 -Anteil	Änderung [%]
y_{H_2} [mol-%]	35,36	CO ₂ -Reduktion im Feedgas	51,17	+ 45 %
y_{CO_2} [mol-%]	7,75		1,10	- 86 %
y_{H_2O} [mol-%]	37,44	→	31,70	- 15 %
y_{CH_4} [mol-%]	17,99	um 40 %	15,67	- 13 %
y_{CO} [mol-%]	1,45		0,35	- 76 %

Tab. 3.5 Gleichgewichts-Zusammensetzungen CO_2 -Reduktion

Der Anteil des Kohlendioxids wird dabei um etwa 86 % reduziert, wodurch sich der Anteil des Kohlenmonoxids ebenfalls verringert, und zwar um etwa 76 %. Gleichzeitig erhöht sich der Wasserstoff-Anteil im Gleichgewicht um etwa 45 %.

Der Einfluss des Kohlenmonoxids auf den anodenseitigen Reaktionsmechanismus kann durch eine Vergleichsmessung der in Tabelle 3.5 dargestellten Gaszusammensetzungen sichtbar gemacht werden. Abbildung 3.42 fasst die über einen Zeitraum von 48 Stunden durchgeführten Impedanzmessungen zusammen.

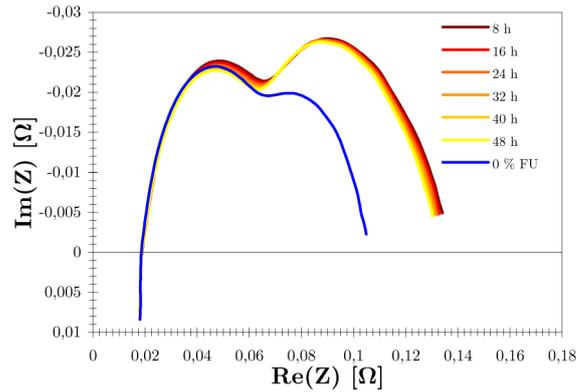


Abb. 3.42 Nyquist-Diagramm bei konstant reduziertem CO_2 -Volumenstrom

Für das an Kohlendioxid verarmte Feedgas zeigt sich das oben bereits diskutierte Verhalten mit aufgezogenem niederfrequenten Bogen, welches auf eine Elektrolyt-Zersetzung zurückzuführen ist. In dem über 48 Stunden durchgeführten Messzeitraum kann anhand der Impedanzspektren keine weitere Elektrolyt-Zersetzung festgestellt werden.

Der Vergleich zwischen der Referenzmessung (0 % FU) und den Messungen mit an Kohlendioxid verarmtem (-40 %) Feedgas zeigt im hochfrequenten Bereich (linker Bogen) einen identischen Verlauf. Damit zeigen ohmscher und hochfrequenter Widerstand keinen Einfluss auf die Reduktion des Kohlendioxids im Feedgasstrom. Unterschiede bestehen dagegen im niederfrequenten Bereich, in dem die Ausdehnung des Bogens der Referenzmessung signifikant geringer ausfällt. Daraus folgen für den niederfrequenten Widerstand im Zuge der Kohlendioxid-Verarmung um etwa 33 % höhere Werte.

Unter der Annahme, dass die beide Oxidations-Reaktionen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an der Anode gleichzeitig ablaufen, muss sich eine Änderung der Gaszusammensetzung, die in das Verhältnis der zu oxidierenden Komponenten eingreift, auch auf den hochfrequenten Kinetikbogen auswirken. Da dies an den betrachteten Messreihen nicht erkennbar ist, kann konstatiert werden, dass die Oxidation des Kohlenmonoxids tatsächlich, wie in [18] an Gold-Elektroden gezeigt, auch bei Verwendung von Nickel-Elektroden vernachlässigt werden kann.

3.3.3.3 Einfluss von Ballastgasen

Neben Änderungen des Feedgases durch unterschiedliche S/C -Verhältnisse oder verringerte Kohlendioxid-Mengen können dem Brenngas Ballastgase, wie zum Beispiel Stickstoff, Helium oder Argon beigemischt werden. Diese wirken sich zwar nicht auf die katalytisch gesteuerten Gleichgewichts-Zusammensetzungen aus, verringern aber die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile im Feedgas. Im Folgenden sollen die Auswirkung der Beimischung des Inertgases Stickstoff auf Impedanzspektren und charakteristische Widerstände anhand einer Anode (B_1) näher betrachtet werden.

Dabei wird die Elektrode ausgehend von Standardbedingungen mit einem Brenngasausnutzungsgrad von 50 % und einer Temperatur von 625 °C mit alternierenden Stickstoff-Anteilen im Brenngasstrom beaufschlagt. Die Stickstoff-Mengen im Brenngasstrom variieren dabei zwischen 1 % und 17 %. Abbildung 3.43 zeigt die aufgenommenen Impedanzspektren in Form eines Nyquist-Diagramms und das Verhalten der charakteristischen Widerstände.

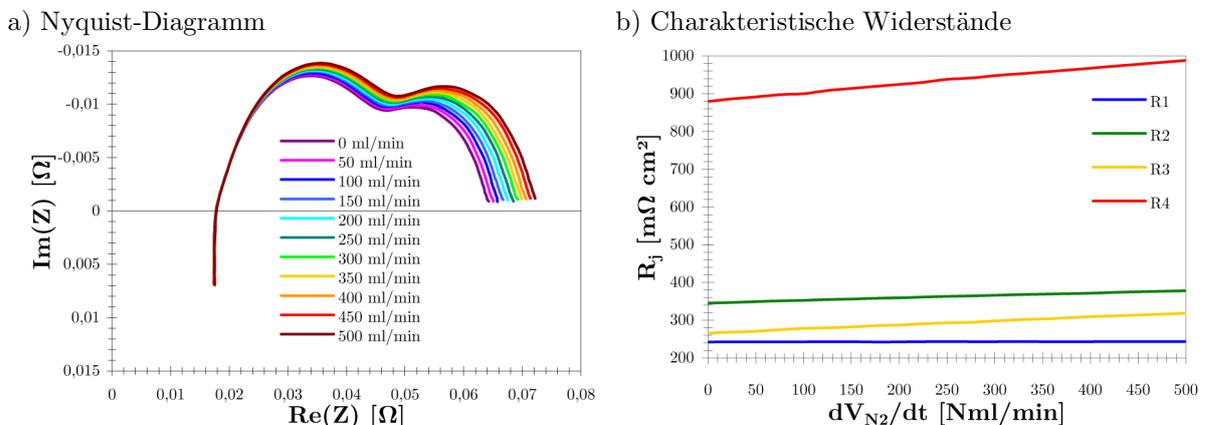


Abb. 3.43 Nyquist-Diagramm und char. Widerstände bei Ballastgaseinfluss

Wie Abbildung 3.43 a) zeigt, haben Ballastgase keinen Einfluss auf den prinzipiellen Verlauf der Impedanzspektren. Mit zunehmenden Mengen an Ballastgas vergrößern sich die Graphen im Nyquist-Diagramm. Der ohmsche Widerstand R_1 bleibt von Ballastgasen unbeeinflusst. Dies stimmt mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 0 überein, wonach die Gaszusammensetzung keinen Einfluss auf den ohmschen Widerstand hat. Gleiches gilt für den hochfrequenten Widerstand R_2 , der sich praktisch nicht ändert. Damit zeigt sich, dass die Reaktionskinetik unabhängig von der Zugabe von Ballastgas innerhalb der betrachteten Mengen ist.

Änderungen können im Fall des niederfrequenten Widerstands R_3 beobachtet werden. Zunehmende Mengen an Ballastgas führen zu größeren niederfrequenten Widerständen. Ursache hierfür ist eine Konzentrations-Verringerung der an der Elektrodenreaktion beteiligten Komponenten. Die Folge ist eine Hemmung des Stofftransports, welcher gemäß 3.3.2.3 durch den niederfrequenten Bogen im Nyquist-Diagramm abgebildet wird. Eine weitere Folge hiervon sind steigende Gesamtwiderstände R_t .

Durch die Zugabe von Ballastgasen wird das Stofftransportverhalten der Anode verändert. Diese Änderungen zeigen sich im niederfrequenten Bogen besonders deutlich, was die These bestätigt, dass die Diffusion als Bestandteil des anodenseitigen Reaktionsmechanismus im niederfrequenten Bogen abgebildet wird.

3.3.4 Einflüsse aus der Flüssigphase

Neben der Gasphase kann die Anode auch durch Änderungen in der Flüssigphase (Elektrolyt) beeinflusst werden. Neben Änderungen der Elektrolyt-Zusammensetzung, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden, ist der Elektrolyt-Füllgrad der Anode eine wichtige Größe, der im Folgenden näher untersucht wird.

3.3.4.1 Einfluss des Elektrolyt-Füllgrades

Die nachfolgend dargestellten Untersuchungsergebnisse basieren auf der Anode (B_1). Als Referenzgröße dient die in den Großanlagen geforderte Elektrolytmenge je Quadratmeter Zellfläche, welche im Folgenden mit 100 % bezeichnet ist. Um den Einfluss der Elektrolytmenge quantifizieren zu können, werden eine unterversorgte Probe mit lediglich 75 % der geforderten Elektrolytmenge und eine überfüllte Probe mit 125 % der geforderten Elektrolytmenge mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie vermessen. Abbildung 3.44 zeigt die gemessenen ohmschen Widerstände der Referenzprobe mit den Füllgraden von 75 %, 100 % und 125 %.

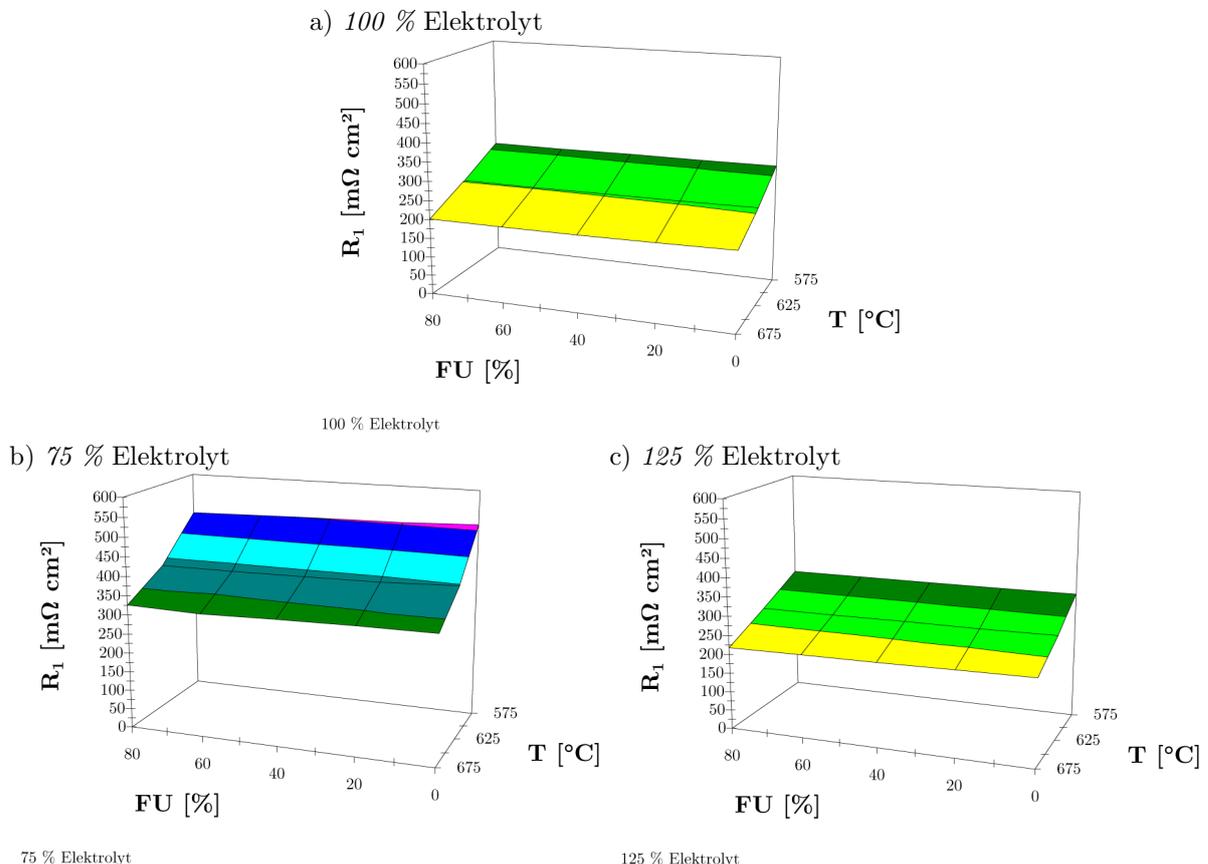


Abb. 3.44 Ohmscher Widerstand bei unterschiedlichen Elektrolyt-Füllgraden

Durch die Reduktion des Elektrolyt-Füllgrades erhöhen sich die ohmschen Widerstände der Anode, wie Abbildung 3.44 b) zeigt. Eine Überfüllung der Elektrode mit Elektrolyt hat dagegen keinen Einfluss auf die ohmschen Widerstände, wie Abbildung 3.44 c) entnommen werden kann. Der Elektrolyt besitzt einen maßgeblichen Anteil am ohmschen Widerstand [13]. Er dient dem Ionen-Transport zwischen Anode und Kathode und gleichzeitig als Barriere zwischen den beiden Halbzellen, um eine Querdiffusion von Anoden- und Kathodengas zu verhindern, was wegen der Oxidation des Nickels in der Anode eine unmittelbare Schädigung der Brennstoffzelle zur Folge hätte.

Weniger Elektrolyt verringert die Leitfähigkeit des Systems, was einen Anstieg des ohmschen Widerstands zur Folge hat. Eine Überfüllung der Anode mit Elektrolyt kann die Leitfähigkeit des Systems dagegen nicht verbessern. Dies zeigt sich an der Konstanz der ohmschen Widerstände oberhalb eines Füllgrads von 100 %.

Abbildung 3.45 zeigt die gemessenen hochfrequenten Widerstände R_2 bei Elektrolyt-Füllgraden von 75 %, 100 % und 125 %.

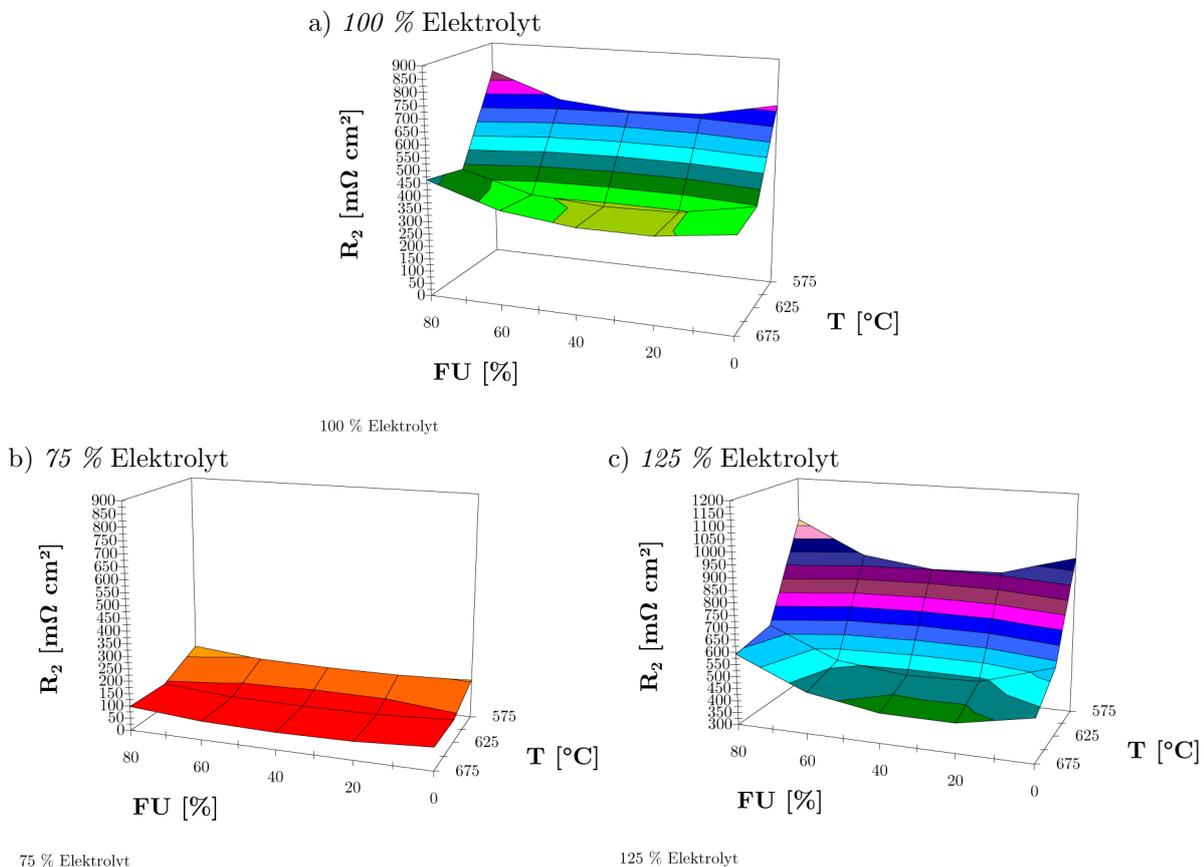


Abb. 3.45 Hochfrequenter Widerstand bei unterschiedlichen Elektrolyt-Füllgraden

Es zeigen sich sinkende hochfrequente Widerstände hin zu geringeren Elektrolyt-Füllgraden. Gleichzeitig fallen die geringeren Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur auf, wenn der Elektrolyt-Füllgrad verringert wird.

Die Kinetik der Elektrode hängt von der zur Verfügung stehenden aktiven Zellfläche ab. Damit sind die Oberflächenbereiche mit Nickel-Atomen als aktive Zentren gemeint, welche direkt abhängig vom Elektrolyt-Füllgrad abhängig sind. Durch höhere Füllgrade wird die aktive Zellfläche durch eine zunehmende Flutung der porösen Struktur verringert, da die aktiven Zentren von den Reaktanten nicht mehr erreicht werden können. Die Folge ist eine langsamere Anoden-Kinetik und damit steigende hochfrequente Widerstände.

Abbildung 3.46 zeigt die gemessenen niederfrequenten Widerstände bei Elektrolyt-Füllgraden von 75 %, 100 % und 125 %. Analog zu den hochfrequenten Widerständen können auch für die niederfrequenten Widerstände geringere Werte für sinkende Elektrolyt-Füllgrade beobachtet werden.

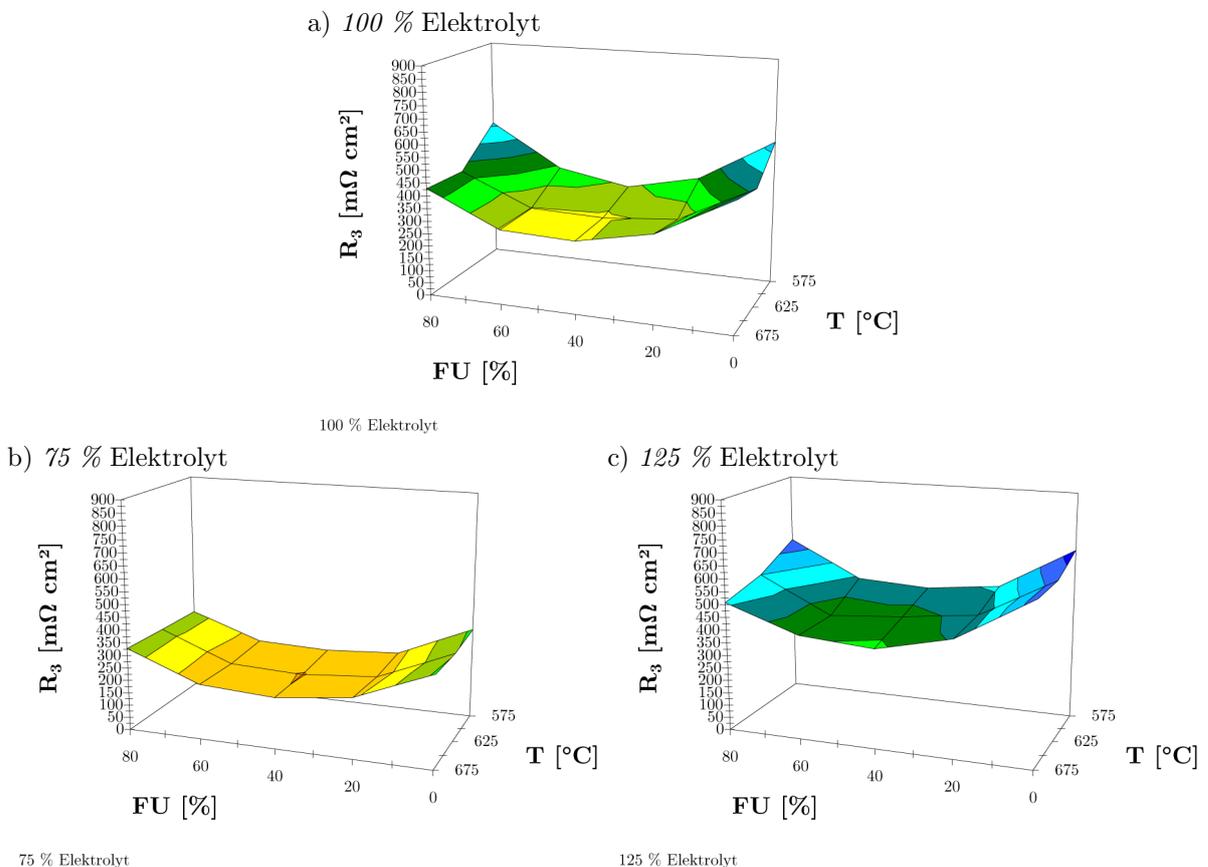


Abb. 3.46 Niederfrequenter Widerstand bei unterschiedlichen Elektrolyt-Füllgraden

Der Stofftransport in der Anode setzt sich aus Gasdiffusion in der porösen Anodenstruktur und aus Flüssigphasendiffusion im Elektrolyten zusammen. In der Regel besitzt eine flüssige Phase höhere Diffusionswiderstände wie eine Gasphase. Durch die Reduktion des Elektrolyt-Füllgrades wird gleichzeitig der zur Verfügung stehende Gasraum innerhalb der Anode vergrößert. Dabei ändert sich das Verhältnis von Gas- und Flüssigphasendiffusion zugunsten der Gasphase, was die Stofftransport-Hemmung des Systems reduziert und sinkende niederfrequente Widerstände zur Folge hat.

Eine Überfüllung der Anode mit Elektrolyt hat dagegen den umgekehrten Effekt. Die übermäßige Verkleinerung des Gasraums führt zu einer stärker werdenden Stofftransport-Limitierung. Dies zeigt sich in höheren niederfrequenten Widerständen.

Die Gesamtwidestände R_4 als Summe der Widerstände R_1 , R_2 und R_3 vervollständigen die Untersuchungen des Elektrolyt-Füllgrades, wodurch mit steigendem Elektrolyt-Füllgrad größere Gesamtwidestände ergeben. Diese sind in Abbildung 3.47 zusammengefasst.

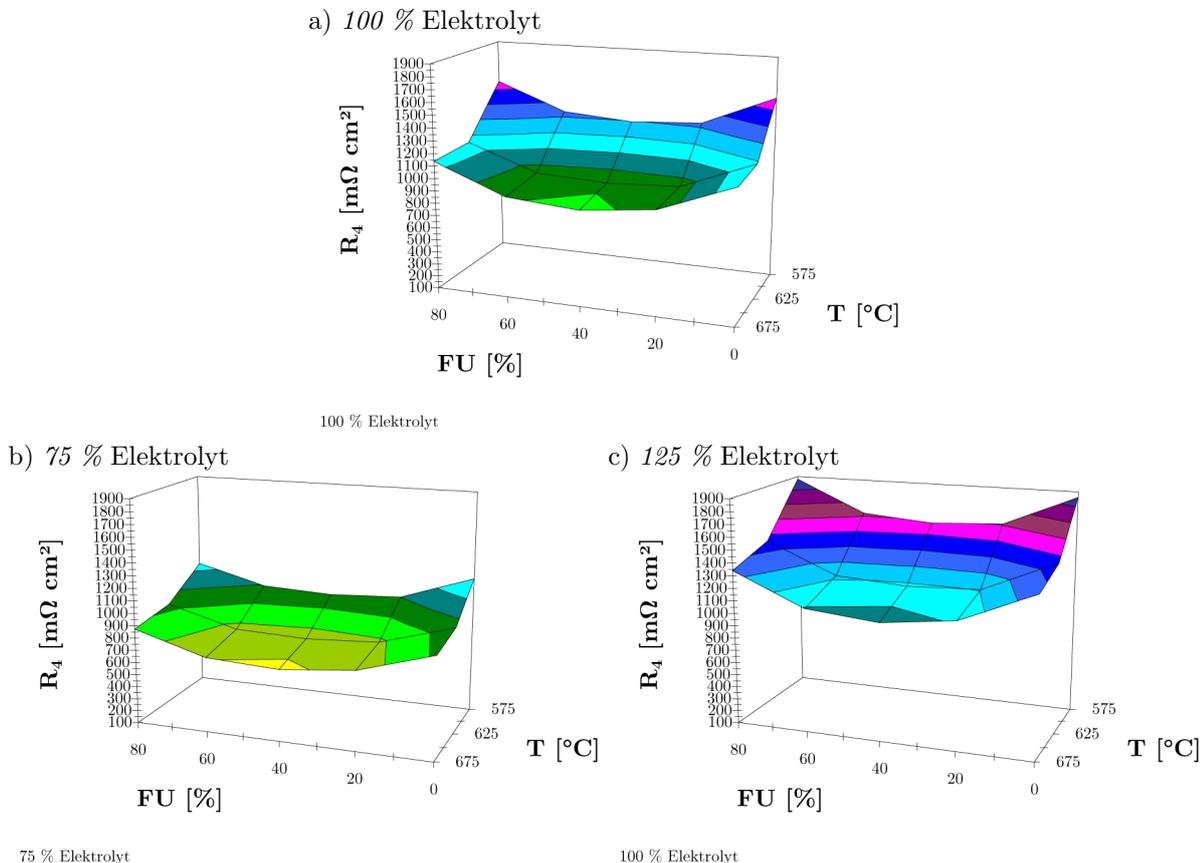


Abb. 3.47 Gesamtwidestand bei unterschiedlichen Elektrolyt-Füllgraden

3.3.5 Einflüsse aus der Feststoffphase

Durch die Elektrode selbst kann der anodenseitige Reaktionsmechanismus ebenfalls beeinflusst werden. Änderungen an der Elektroden-Morphologie ändern Kontakt- und Stofftransporteigenschaften der Anode. Im Folgenden sollen einige strukturelle Änderungen der Elektrode und ihre Auswirkungen auf die charakteristischen Widerstände näher betrachtet werden.

Die Anode der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems besteht aus einer porösen Aktivschicht und einem ebenfalls porösen Trägerschaum. Die Anodenfertigung erfolgt in vier Schritten. In einem ersten Prozessschritt wird der poröse Trägerschaum auf eine definierte Dicke d_0 gewalzt. Die Aufbringung des Aktivschicht-Schlickers findet anschließend statt. Nach dem Trocknungsvorgang wird die Anode auf ein Endmaß d_E gebracht.

Die poröse Struktur der Aktivschicht bildet sich erst beim Anfahren einer Brennstoffzelle, wenn die organischen Binderanteile ausbrennen. Auftretende Sinterprozesse bewirken einen gegenläufigen Längen-, Breiten- und Dickenschwund der Anode.

3.3.5.1 Einfluss der Trägerschaumdichte

Eine Möglichkeit, die Leistungsdichte von Brennstoffzellen zu erhöhen, besteht in einer Dickenreduktion der Elektroden und der daraus resultierenden größeren Zellanzahl im Zellstapel. Die Aktivschichten der aktuell verwendeten Anoden (B_1) werden standardmäßig auf poröse Trägerschäume mit einem Flächengewicht von 1450 g/m^2 aufgebracht. Das oben genannte Entwicklungsziel, dünnere Elektroden herzustellen, kann durch Verwendung von Trägerschäumen mit reduziertem Flächengewicht erreicht werden. Durch eine Reduktion des Flächengewichts wird, bedingt durch den verringerten Nickelanteil im Schaum, eine höhere Porosität des Trägerschaums und damit eine bessere Zugänglichkeit der Aktivschicht für die Reaktanten erreicht. Als weiterer nützlicher Effekt kann eine Kostenreduktion bei den Ausgangsstoffen erzielt werden.

In diesem Abschnitt werden Daten einer herkömmlichen, auf (1450 g/m^2)-Trägerschäumen basierende Anode (B_1) und einer auf flächenreduziertem (1100 g/m^2)-

Trägerschaum hergestellten Anode (B_1^*) vorgestellt. Als Vergleichskriterien dienen die charakteristischen ohmschen, hoch- und niederfrequenten Widerstände, sowie die Gesamtwiderstände als Funktion von Temperatur und Gaszusammensetzung.

Die beiden auf unterschiedlichen Trägerschäumen hergestellten Anoden (B_1) und (B_1^*) werden mit identischen Vorwalzmaßen, Schlicker-Auftragsmengen und Endwalzmaßen hergestellt. Abbildung 3.48 vergleicht die aus den Impedanzmessungen resultierenden ohmschen Widerstände der beiden Elektroden.

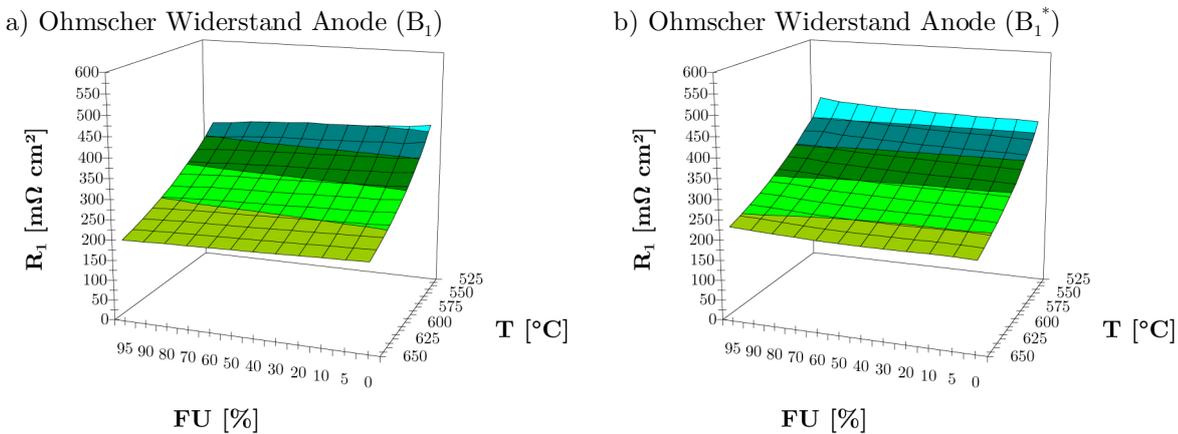


Abb. 3.48 Ohmsche Widerstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)

Die aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie resultierenden ohmschen Widerstände der beiden Anoden zeigen im direkten Vergleich keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Brenngases. Für die Anode (B_1^*) gilt die bereits diskutierte charakteristische Abhängigkeit von der Temperatur mit steigenden Werten für sinkende Temperaturen.

Die Diagramme zeigen, dass die Verwendung von Trägerschäumen mit unterschiedlichen Flächengewichten keinen Einfluss auf die ohmschen Widerstände hat. Durch die Reduzierung des Flächengewichts wird der Nickelanteil des Schaums verringert und gleichzeitig der Porenanteil erhöht. Die Porositäten der Trägerschäume können anhand von Mikroskopaufnahmen der Anoden näherungsweise berechnet werden. Im Rohzustand ergibt sich eine Erhöhung der Trägerschaum-Porosität ε_{TS} von 89 % für Anode (B_1) auf 91 % für Anode (B_1^*). Die geringen Porositätsunterschiede verursachen keine signifikanten Änderungen der Kontaktflächen. Abbildung 3.49 zeigt die aus den Impedanzspektren resultierenden hochfrequenten Widerstände der beiden Anoden, welche unter anderem die Kinetik darstellen.

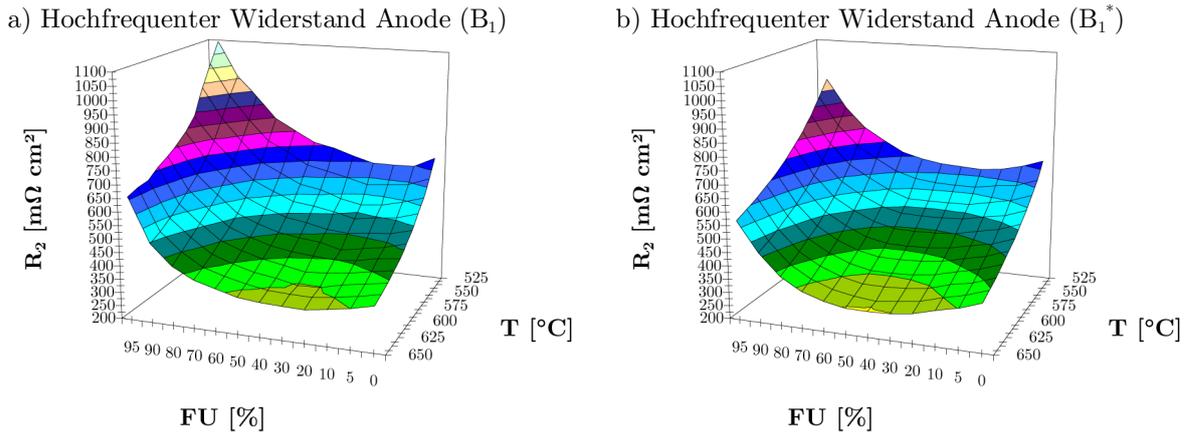


Abb. 3.49 Hochfrequente Widerstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)

In Abbildung 3.49 zeigt sich, unabhängig vom verwendeten Trägerschaum, die charakteristische Abhängigkeit von der Temperatur mit steigenden Werten für sinkende Temperaturen. Dies erscheint wegen der Temperaturabhängigkeit kinetischer Prozesse plausibel. Bezüglich der Gaszusammensetzung ergeben sich minimale Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden.

Wie die ohmschen Widerstände liegen die hochfrequenten Widerstände der beiden Anoden auf demselben Niveau. Vernachlässigbare Unterschiede liegen lediglich bei sehr geringen Temperaturen gepaart mit hohen Brenngasausnutzungsgraden vor. Ursache hierfür ist vermutlich die schwankende Gasversorgung des Teststands, die im Bereich von Brenngasausnutzungsgraden über 90 % wegen der sehr geringen Wasserstoff-Ströme keine zuverlässige Dosierung mehr erlaubt. Dasselbe Niveau des hochfrequenten Widerstands der beiden Anoden deutet auf identische Voraussetzungen für den Mechanismus der anodenseitigen Durchtrittsreaktion hin. Abbildung 3.50 vergleicht die niederfrequenten Widerstände der beiden Anoden.

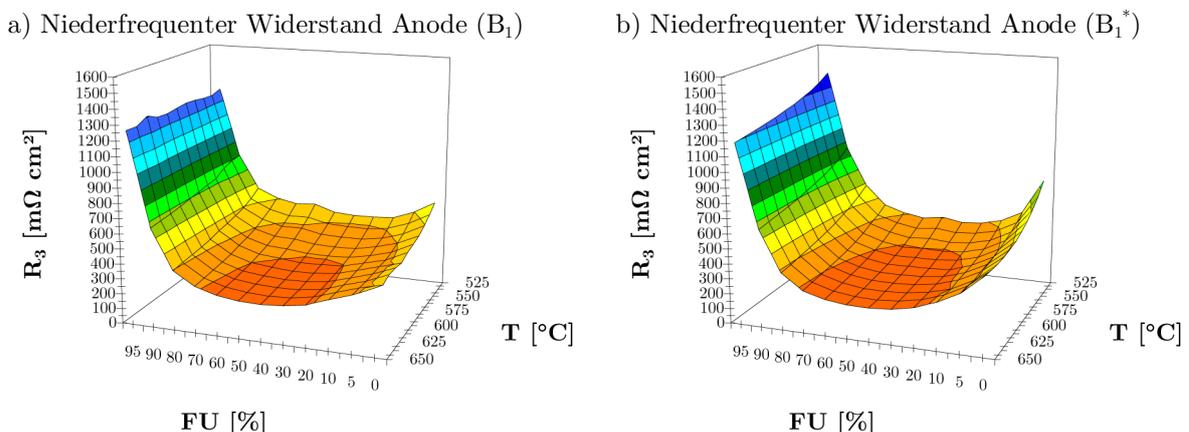


Abb. 3.50 Niederfrequente Widerstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)

Auch die niederfrequenten Widerstände der beiden Anoden zeigen keine Unterschiede bezüglich ihrer Werte im betrachteten Temperatur- und Gaszusammensetzungsbereich. Maßgeblich verantwortlich für das Stofftransportverhalten der Elektrode ist ihre Morphologie mit der Porosität als Strukturparameter.

Die Anode (B_1^*) weist dabei einen größeren zur Verfügung stehenden Gasraum im Trägerschaum auf, was eine bessere Zugänglichkeit der Aktivschicht für die Reaktanten gewährleistet. Die auftretenden Unterschiede sind, bei identischer Anodendicke, auf den Herstellungsprozess zurückzuführen. Durch die Einstellung des Endmaßes erfährt die Elektrode eine Kompression, welche aufgrund des größeren Hohlraumanteils fast vollständig von den Trägerschäumen kompensiert wird. Unterscheiden sich die Trägerschäume im Rohzustand kaum hinsichtlich ihres Hohlraumanteils, so ergeben sich im eingebauten Zustand Trägerschaum-Porositäten von 64 % für die Anode (B_1) und 73 % für die Anode (B_1^*). Die Folge sind identische Porositäten der Aktivschichten von 62 %.

Die Trägerschäume selbst wirken sich aufgrund ihrer signifikant größeren Poren bei den betrachteten Gasmengen nicht limitierend auf den Stofftransport aus. Im Folgenden wird der Gasraum in den Trägerschäumen als Gasbulk bezeichnet. Die möglicherweise limitierend wirkenden Diffusions-Prozesse für den Transport der Reaktanten zu und weg von den aktiven Zentren finden in der Aktivschicht selbst statt. Bei gleicher Porenstruktur der Aktivschichten der beiden Anoden dürfen bezüglich der niederfrequenten Widerstände beider Elektroden keine Unterschiede vorliegen, was durch Abbildung 3.50 bestätigt wird. Eine Gegenüberstellung der Gesamtwiderstände zeigt Abbildung 3.51.

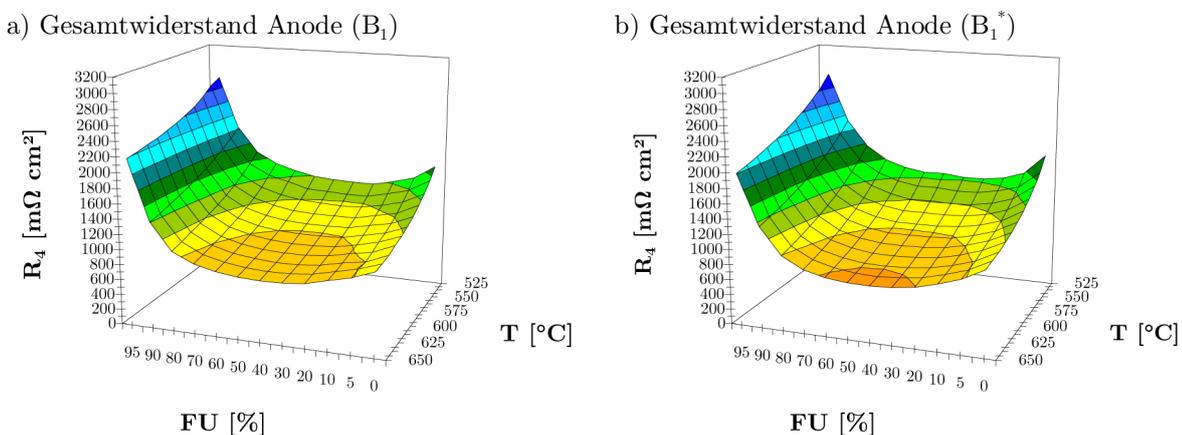


Abb. 3.51 Gesamtwiderstände der Anoden (B_1) und (B_1^*)

Aufgrund der vernachlässigbaren Unterschiede der Widerstände R_1 , R_2 und R_3 ergibt sich auch für den Gesamtwiderstand ein identisches Verhalten.

Durch die Verwendung von Trägerschäumen mit unterschiedlichen Flächengewichten wird der anodenseitige Reaktionsmechanismus nicht beeinflusst, da sich die Aktivschicht der Anode dadurch nicht verändert. Eine Anode auf (1100 g/m^2)-Trägerschaum kann bei denselben Porositäten von Aktivschicht und Trägerschaum eine um etwa 20 % reduzierte Dicke aufweisen als die auf (1450 g/m^2)-Trägerschaum hergestellten Elektroden.

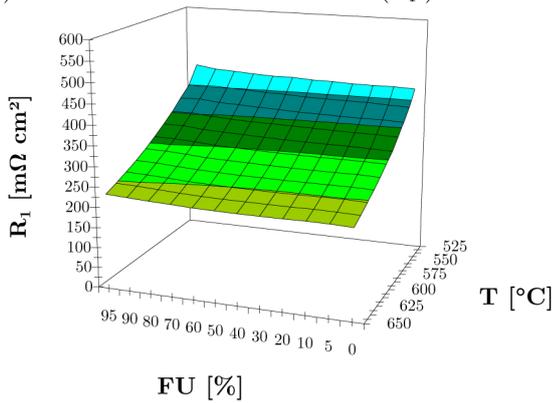
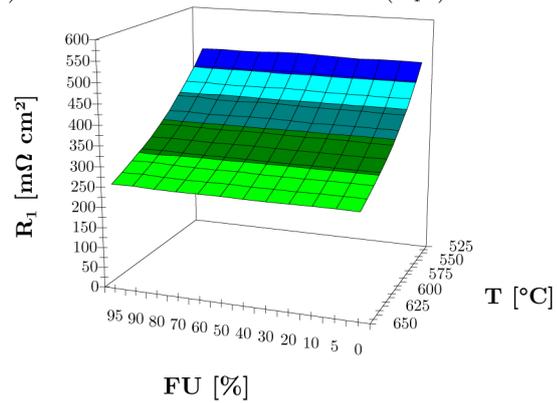
Porositäts-Unterschiede in der Aktivschicht können jedoch durch die Dicke der Anode bei identischem Trägerschaum erzeugt werden. Die experimentellen Untersuchungen hierzu werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.3.5.2 Einfluss der Anodendicke

Ein erster Schritt hin zu höheren Zellanzahlen im Brennstoffzellen-Stacks ist die Verwendung von Trägerschäumen mit reduziertem Flächengewicht. Die Anode (B_1^*) auf (1100 g/m^2)-Trägerschaum kann in ihrer Dicke um etwa 20 % reduziert werden, um dieselben Porositäten von Aktivschicht und Trägerschaum wie die herkömmlichen, auf (1450 g/m^2)-Trägerschaum hergestellten Anoden (B_1) zu erreichen. Eine weitere Dickenreduktion der Elektrode führt jedoch zu Porenverlusten in der Aktivschicht. Für den anodenseitigen Reaktionsmechanismus führt dies zu einer Hemmung der Stofftransport-Vorgänge, welche mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie sichtbar gemacht werden kann.

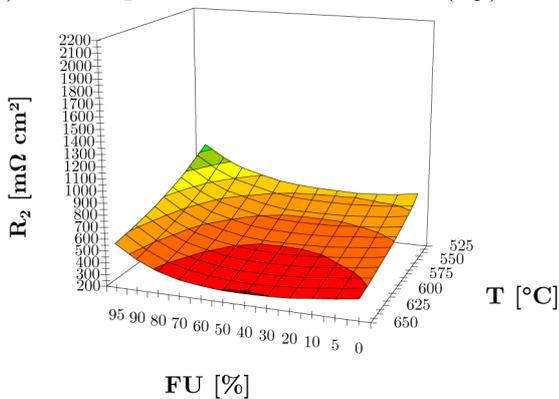
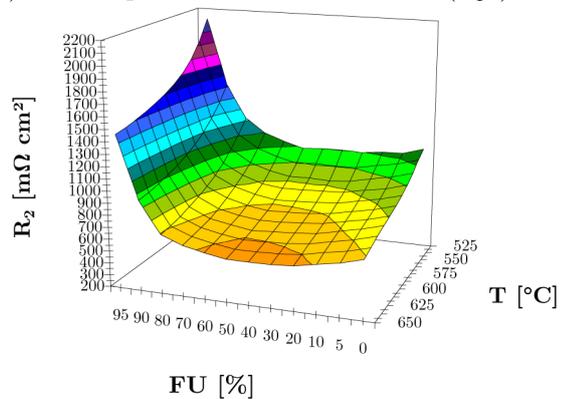
Im folgenden Abschnitt wird die bereits betrachtete Anode (B_1^*) mit einer Elektrode aus derselben Fertigung verglichen, die in ihrer Dicke um etwa 40 % reduziert ist. In der Elektroden-Fertigung kann dies durch ein verringertes Endmaß d_E erreicht werden. Diese Elektrode wird im Folgenden als Anode (B_1^{**}) bezeichnet.

Vergleichskriterien sind erneut die vier charakteristischen Widerstände der Anode als Funktion von Gaszusammensetzung und Temperatur. Abbildung 3.52 zeigt die ohmschen Widerstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**}).

a) Ohmscher Widerstand Anode (B_1^*)b) Ohmscher Widerstand Anode (B_1^{**})**Abb. 3.52** Ohmsche Widerstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})

Bezüglich des ohmschen Widerstands zeigen sich, unabhängig von der Anode, die charakteristischen Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur. Mit einer durchschnittlichen Abweichung von $\pm 5\%$ liegen die Messwerte innerhalb der teststandsbedingten Streuung. Damit ist der ohmsche Widerstand unabhängig von der Anodendicke. Eine vermutete Verbesserung der Kontakteigenschaften zwischen Aktivschicht/ Trägerschaum und Trägerschaum/ Gasführungsblech, die zu geringeren ohmschen Widerständen führt, kann nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich sind die Unterschiede so gering, dass sie sich nicht auf R_1 auswirken.

Abbildung 3.53 zeigt die aus den Impedanzspektren resultierenden hochfrequenten Kinetikwiderstände der beiden Anoden (B_1^*) und (B_1^{**}). Dabei ist zu beachten, dass Abbildung 3.53 a) dieselben Werte wie Abbildung 3.49 b) zeigt, aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Abbildung 3.53 b) jedoch mit angepasster Skalierung.

a) Hochfrequenter Widerstand Anode (B_1^*)b) Hochfrequenter Widerstand Anode (B_1^{**})**Abb. 3.53** Hochfrequente Widerstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})

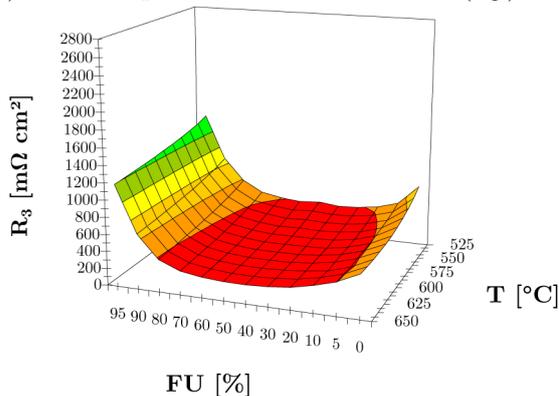
Die Messergebnisse zeigen, dass die generellen Abhängigkeiten des hochfrequenten Widerstands von Gaszusammensetzung und Temperatur auch unabhängig von der Anoden-Dicke sind. Unterschiede zwischen den Anoden (B_1^*) und (B_1^{**}) bestehen in den nahezu doppelt so großen hochfrequenten Widerständen der dünneren Elektrode.

Die Änderung der Elektrodendicke führt zu Veränderungen der Porenverteilung in Aktivschicht und Trägerschaum. Das verringerte Porenvolumen und die daraus resultierenden Poren mit insgesamt kleinerem Durchmesser, führen aufgrund größerer Kapillarkräfte zu einer Veränderung der Elektrolyt-Verteilung in der Elektrode. Höhere Kapillarkräfte führen zu einer Flutung der Poren mit Elektrolyt und damit zu einem höheren Füllgrad der Elektrode (vergleiche Abschnitt 3.3.4.1). Vollständig gefülltes Porenvolumen kann nicht mehr am anodenseitigen Reaktionsmechanismus teilnehmen, da die gasförmigen Reaktanten die aktiven Zentren nicht mehr erreichen können.

Die Folge ist eine Verkleinerung der zur Verfügung stehenden Reaktionszone, deren Voraussetzung die gleichzeitige Anwesenheit der drei bereits diskutierten und in Abbildung 2.5 dargestellten Phasen: aktive Zentren der Elektrode (Feststoffphase), Elektrolyt (Flüssigphase) und Reaktanten (Gasphase). Eine kleinere Reaktionszone führt zu einer Reaktions-Hemmung und damit zu den beobachteten erhöhten hochfrequenten Widerständen.

Abbildung 3.54 vergleicht die niederfrequenten Widerstände der beiden Anoden. Die Skalierung der Anode (B_1^*) ist für diesen Vergleich entsprechend skaliert und unterscheidet sich damit von der Darstellung in Abbildung 3.50 b).

a) Niederfrequenter Widerstand Anode (B_1^*)



b) Niederfrequenter Widerstand Anode (B_1^{**})

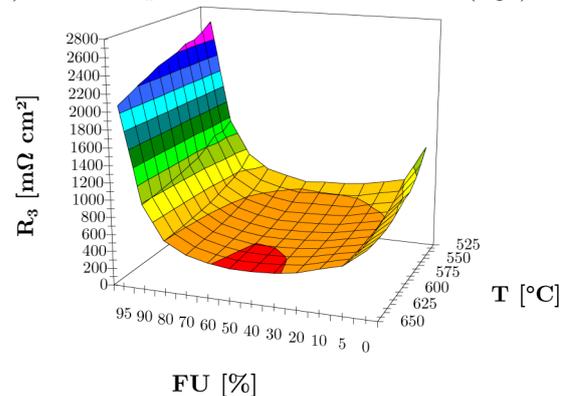


Abb. 3.54 Niederfrequente Widerstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})

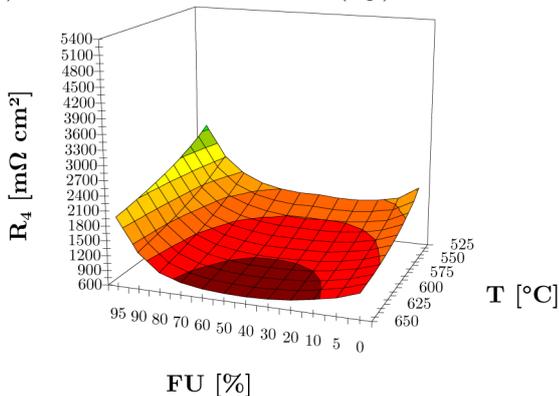
Auch die niederfrequenten Widerstände der dünneren Anode (B_1^{**}) zeigen im Vergleich zur Anode (B_1^*) etwa doppelt so große Werte. Für die Anode (B_1^{**}) zeigt sich im Bereich mittlerer Brenngasausnutzungsgrade eine stärkere Temperaturabhängigkeit. Ursache hierfür ist erneut eine starke Überlagerung von hoch- und niederfrequentem Bogen im Nyquist-Diagramm, woraus wegen des dominanten hochfrequenten Bereichs ein Aufziehen des niederfrequenten Bogens und damit einhergehende höhere niederfrequente Widerstände resultieren.

Mikroskopaufnahmen zeigen, dass die Dickenunterschiede der beiden Anoden deutlich erkennbar sind. Ebenso zeigt sich der signifikant größere Gasraum der Anode (B_1^*) im Bereich des Trägerschaums im Vergleich zu Anode (B_1^{**}), welcher den Gastransport zur Aktivschicht erleichtert. Eine detaillierte Auswertung der Mikroskopaufnahmen ergibt rechnerisch ermittelte Porositäten von 73 % für die Anode (B_1^*) und 50 % für die Anode (B_1^{**}) im Bereich der Trägerschäume.

Die dichtere Struktur der Aktivschicht von Anode (B_1^{**}) kann ebenfalls mit Mikroskopaufnahmen sichtbar gemacht werden. Im Gegensatz zum vorigen Abschnitt führt das geringere Endwalzmaß sowohl zu einer Kompression des Trägerschaums, als auch zu einer Verringerung des Porenvolumens in der Aktivschicht. Für die Aktivschicht der dickeren Anode (B_1^*) ergibt sich ein rechnerischer Hohlraumanteil von 62 % und für die Aktivschicht der dünneren Anode (B_1^{**}) ein Hohlraumanteil von 48 %. Dies führt zu einer signifikanten Stofftransport-Hemmung in der Aktivschicht, welche sich in höheren niederfrequenten Widerständen äußert.

Die Gesamtwiderstände der beiden Anoden sind in Abbildung 3.55 dargestellt.

a) Gesamtwiderstand Anode (B_1^*)



b) Gesamtwiderstand Anode (B_1^{**})

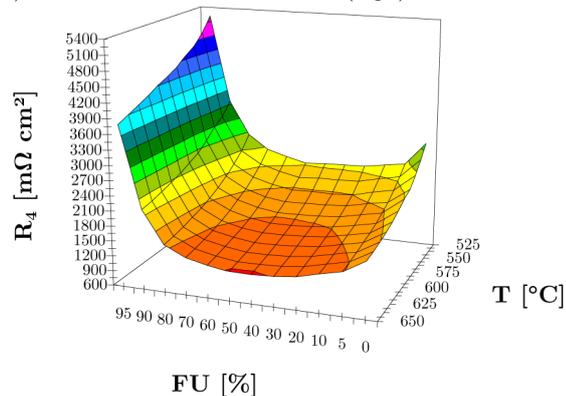


Abb. 3.55 Gesamtwiderstände der Anoden (B_1^*) und (B_1^{**})

Die Ergebnisse des aktuellen Abschnitts zeigen, dass die Elektroden-Morphologie einen signifikanten Einfluss auf die an der Anode stattfindenden physikalischen und elektrochemischen Prozesse hat. Dies kann mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie sichtbar gemacht werden.

3.3.6 Laufzeit-Einflüsse

Neben den Einflussgrößen aus Gas-, Flüssig- und Feststoffphase spielt die Betriebszeit eine wichtige Rolle. Diese zeitabhängigen Größen werden in folgenden Abschnitten diskutiert. Unter dem Sammelbegriff der Anoden-Degradation sind Einflussgrößen zusammengefasst, die degressiv auf Leistungsverhalten und Lebensdauer der MCFC-Anoden wirken.

Die eingesetzten Werkstoffe im Zellstapel sind zum einen durch hohe Betriebstemperaturen und aggressiven Elektrolyten, aber auch durch Schadstoffe, die über die Brenngase eingebracht werden, massiven Belastungen ausgesetzt. Der Einfluss der thermischen Belastung wird im Folgenden dargestellt.

Die hohe thermische Belastung aufgrund der Betriebsbedingungen einer Karbonat-Brennstoffzelle führt zu einer Alterung sämtlicher Komponenten der Anlage. Dies führt zu Leistungseinbußen über der Zeit. Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie kann die Zellalterung anhand der Veränderung der anodenseitigen charakteristischen Widerstände detektiert werden. Zur Beschleunigung der Degradationseffekte wird die untersuchte Anode (B_1) bei $675\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Der Brenngasausnutzungsgrad beträgt dabei $0\text{ }%$. Abbildung 3.56 zeigt die zugehörigen Nyquist-Diagramme.

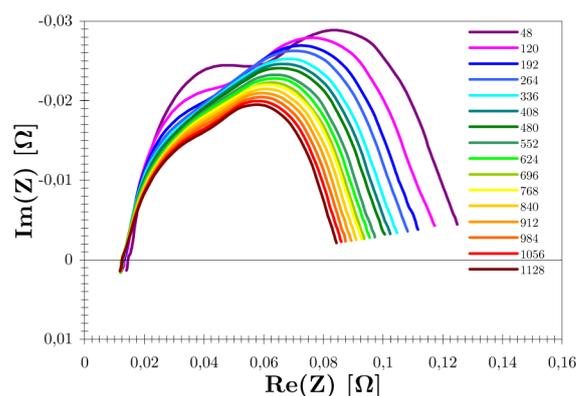


Abb. 3.56 Degradation im Nyquist-Diagramm

Die Kurvenverläufe im Nyquist-Diagramm mit kleiner werdenden Bögen mit zunehmender Laufzeit gelten unabhängig vom Anodentyp. Das Verhalten der charakteristischen Widerstände kann Abbildung 3.57 entnommen werden.

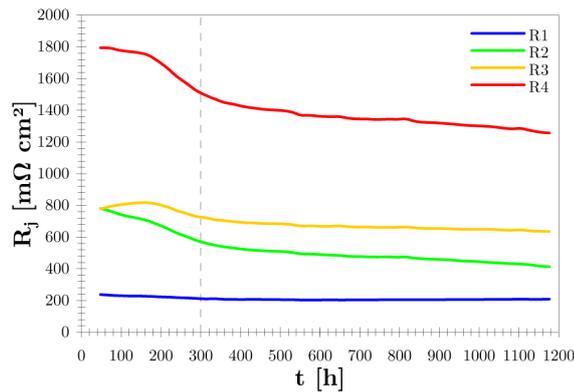


Abb. 3.57 Charakteristische Widerstände und Degradation

Die dargestellten Widerstands-Diagramme unterteilen sich in zwei Abschnitte. Wie bereits in früheren Arbeiten bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems [32][58] festgestellt worden ist, benötigen Anodenhalbzellen eine Einlaufzeit von etwa 200 bis 300 Stunden. Diese Zeit wird vom Elektrolyten benötigt, um sich gleichmäßig innerhalb der Matrix und den Elektroden zu verteilen.

Im an dieser Stelle diskutierten Zusammenhang der Zeitabhängigkeit der charakteristischen Widerstände ist es zweckmäßig, die Impedanzmessungen unmittelbar nach Erreichen der Betriebstemperatur zu beginnen, damit das Einlaufverhalten der Anoden abgebildet werden kann. Nach etwa 300 Stunden Laufzeit, in Abbildung 3.57 markiert durch senkrechte Balken, ist die Elektrolytverteilung in den betrachteten Proben abgeschlossen.

Ab etwa 300 Stunden zeigen sich kontinuierliche Veränderungen in den Impedanzspektren der Anoden (B_1). Der ohmschen Widerstände der Anoden (B_1) zeigt für Laufzeiten oberhalb von 300 Stunden keine Veränderung, während hoch- und niederfrequenter Widerstand beider Elektroden abnehmende Tendenzen zeigen. Der Gesamtwiderstand der Anoden (B_1) sinkt.

Verantwortlich für dieses Verhalten ist der Elektrolyt. In den Brennstoffzellen kann, unabhängig von der Größe, mit zunehmender Laufzeit ein kontinuierlicher Elektrolytverlust beobachtet werden, welcher auf Migrationsvorgänge innerhalb der Stapel beruht. Ein analoges Verhalten zeigen die Anoden-Halbzellen. Die an dieser Stelle sichtbaren Erscheinungen stimmen mit einer zeitabhängigen Änderung der Elektrolyt-Füllgrade in den Elektroden überein.

Die Auswirkungen auf die charakteristischen Widerstände stimmen damit mit den Beobachtungen aus Abschnitt 3.3.4.1 überein. Einflüsse durch Alterungserscheinungen der Elektroden selbst können im betrachteten Zeitraum von etwa 1000 Stunden nicht aufgeklärt werden, da diese signifikant höhere Laufzeiten erfordern, die mit Anoden-Halbzellen nicht erreicht werden können. Ursache hierfür ist die geringe Baugröße der Halbzelle und ein ungünstiges Flächen-Umfangs-Verhältnis.

3.3.7 Bestimmung kinetischer Parameter

Mithilfe der durchgeführten Impedanzmessungen kann das Verhalten der MCFC-Anode wiedergegeben werden. Einzelne Prozesse können durch gezielte Wahl der Betriebsbedingungen betont oder abgeschwächt werden. Dies gilt im Besonderen für die hoch- und niederfrequenten Widerstände. Die Versuche zeigen, dass im temperaturabhängigen hochfrequenten Bogen die Elektrodenkinetik der Anode abgebildet ist, welche sich hauptsächlich aus Reaktions- und Adsorptionsprozessen zusammensetzt. Im temperaturunabhängigen niederfrequenten Bogen dagegen findet man die Stofftransport-Prozesse der Elektrode. Für den hochfrequenten Bogen können damit die kinetischen Parameter wie Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie ermittelt werden. Dabei gilt der umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und hochfrequentem Widerstand

$$r \mapsto \frac{1}{R_2}. \quad (3.15)$$

3.3.7.1 Reaktionsordnung

Basis zur Bestimmung der anodenseitigen Reaktionsordnungen ist die Wasserstoff-Oxidation. Der Einfluss des Kohlenmonoxids kann gemäß Abschnitt 3.3.3.2 vernachlässigt werden. Im Falle des Methans wird davon ausgegangen, dass durch den in der Anode enthaltenen Katalysator die letzten Reste umgesetzt werden. Somit kann auch Methan für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Außerdem können die im Überschuss vorliegenden Karbonat-Ionen vernachlässigt werden, da $p_{\text{CO}_3^{2-}} = 1$ gilt. Damit lautet ein allgemeiner Reaktionsgeschwindigkeitsansatz gemäß Gleichung (1.56)

$$r = k_p(T) \cdot p_{\text{H}_2}^\alpha \cdot p_{\text{CO}_2}^\beta \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^\gamma. \quad (3.16)$$

Aus den Gleichungen (3.15) und (3.16) folgt die Ausgangsgleichung zur Bestimmung der anodenseitigen Reaktionsordnungen. Es gilt

$$\frac{1}{R_2} = k_p(T) \cdot p_{\text{H}_2}^\alpha \cdot p_{\text{CO}_2}^\beta \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^\gamma. \quad (3.17)$$

Die Darstellung der resultierenden Diagramme erfolgt in doppelt logarithmischer Auftragung. Dafür muss Gleichung (3.17) logarithmiert werden und es folgt

$$\lg\left(\frac{1}{R_2}\right) = \lg(k_p) + \alpha \cdot \lg(p_{H_2}) + \beta \cdot \lg(p_{CO_2}) + \gamma \cdot \lg(p_{H_2O}). \quad (3.18)$$

Bei separater Betrachtung der berücksichtigten Gaskomponenten ergeben sich Geradengleichungen. Die Reaktionsordnungen der Komponente j ergeben sich aus der jeweiligen Geradensteigung. Es gilt

$$\underbrace{\lg\left(\frac{1}{R_j}\right)}_y = \underbrace{\zeta}_m \cdot \underbrace{\lg(p_j)}_x + \underbrace{\lg(k_{p,j})}_c. \quad (3.19)$$

Die Diskussion der Reaktionsordnungen erfolgt am Beispiel der Anode (A_1). Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, sind sämtliche Daten auf die geltenden Standardbedingungen ($625 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ } \%$ FU) normiert. Die Gleichgewichts-Zusammensetzungen des Brenngases haben, wie die folgenden Betrachtungen zeigen, einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsordnungen. Abbildung 3.58 zeigt die Partialdrücke der beteiligten Gaskomponenten bei der Bezugstemperatur von $625 \text{ }^\circ\text{C}$. Auf der Abszisse ist der Brenngasausnutzungsgrad FU , auf der Ordinate der Partialdruck der Komponente j aufgetragen. Die Berechnung der Gaszusammensetzung erfolgt mit dem Softwarepaket HSC Chemistry.

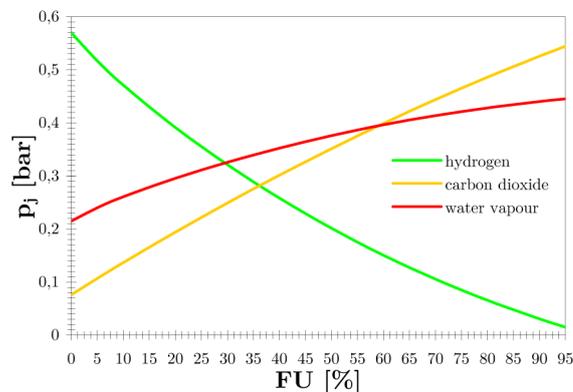


Abb. 3.58 Gleichgewichtszusammensetzungen bei $625 \text{ }^\circ\text{C}$

Das Diagramm zeigt die bereits in Abschnitt 3.2.2 diskutierten Verläufe der Partialdrücke. Mit steigendem Brenngasausnutzungsgrad, also höherem Wasserstoff-Umsatz,

sinkt der Partialdruck des Wasserstoffs. Gleichzeitig steigen die Partialdrücke der Produkte Kohlendioxid und Wasser kontinuierlich an.

Abbildung 3.59 zeigt die resultierenden Reaktionsordnungen am Beispiel der Anode (A_1).

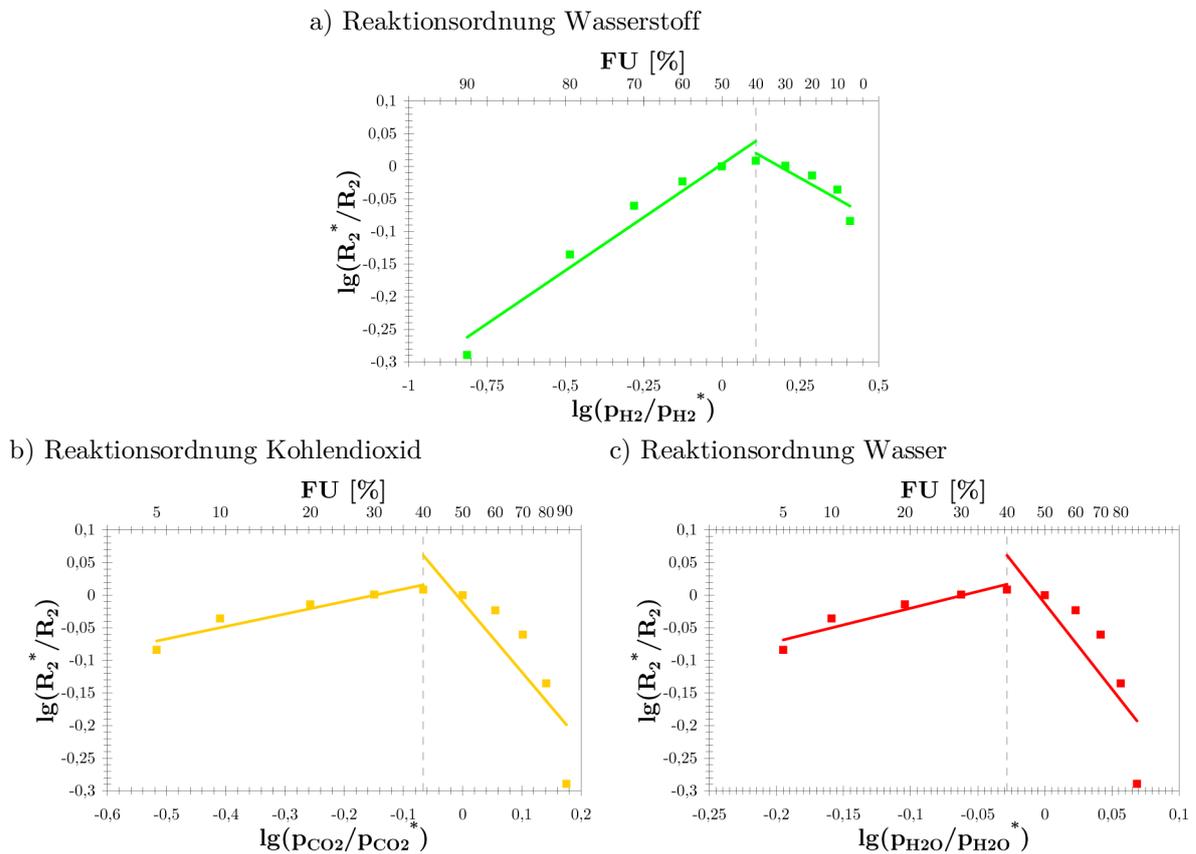


Abb. 3.59 Reaktionsordnungen der Anode (A_1)

Die Reaktionsordnungen ergeben sich aus den Geradensteigungen bei doppelt logarithmischem Auftrag der hochfrequenten Widerstände über den Partialdrücken der im Brenngas vorkommenden und an den Oxidationsreaktionen beteiligten Komponenten Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser. Je Temperatur ergibt sich somit eine Datenreihe je Gaskomponente. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Reaktionsordnungen hier nur unter Standardbedingungen ($625\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ } \% \text{FU}$) diskutiert.

Das prinzipielle Verhalten der Reaktionsordnung ist unabhängig vom Anodentyp. In der kathodenseitigen Halbzelle ergeben sich für die Reaktionsordnungen der Gaskomponenten Geraden [12]. Im Falle der anodenseitigen Halbzelle gestaltet sich die Auswertung komplexer. Wegen der auftretenden minimalen hochfrequenten Widerstände

bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden ergeben sich auch bezüglich der Reaktionsordnungen zwei Bereiche mit positiven und negativen Reaktionsordnungen. In Tabelle 3.6 sind die gemittelten Reaktionsordnungen der Anoden (A₁), (A₂), (B₁) und (B₂) zusammengefasst.

Anodentyp	Wasserstoff		Kohlendioxid		Wasser	
	$FU < 40 \%$	$FU > 40 \%$	$FU < 40 \%$	$FU > 40 \%$	$FU < 40 \%$	$FU > 40 \%$
Anode (A ₁)	-0,198	0,135	0,543	0,288	-0,976	-2,541
Anode (A ₂)	-0,258	0,216	1,036	0,222	-0,961	-2,366
Anode (B ₁)	-0,099	0,053	0,207	0,195	-0,570	-1,625
Anode (B ₂)	-0,192	0,126	0,551	0,223	-0,779	-2,037

Tab. 3.6 Gemittelte Reaktionsordnungen der betrachteten Anoden

Die gemittelten Reaktionsordnungen der vier Anodentypen liegen in ähnlichen Größenordnungen. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass allen Elektroden derselbe Mechanismus der Durchtrittsreaktion zugrunde liegt. Unterschiede liegen vor, da sich im hochfrequenten Bogen des Nyquist-Diagramms Reaktions- und Adsorptionsprozesse überlagern. Die Auswirkungen der Adsorption werden an anderer Stelle näher betrachtet.

3.3.7.2 Aktivierungsenergie

Neben der Reaktionsordnung lässt sich auch die Aktivierungsenergie der Anoden aus den hochfrequenten Widerständen bestimmen. Das Vorgehen unter Verwendung des Arrhenius-Ansatzes ist in Abschnitt 2.3.2 bereits erläutert. Analog zur Reaktionsordnung wird auch hier mittels Logarithmierung eine Geradengleichung erzeugt:

$$\underbrace{\ln\left(\frac{1}{R_2}\right)}_y = -\underbrace{\frac{E_a}{\mathfrak{R}}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\ln k_\infty}_c. \quad (3.20)$$

Mithilfe von Gleichung (3.20) können die Aktivierungsenergien ermittelt werden. Das Verhalten der Aktivierungsenergie wird im Folgenden bei einem Brenngasausnutzungsgrad von 0 % betrachtet. Eine Diskussion der Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung erfolgt in Kapitel 5. Die Betrachtungen werden wieder unter Verwendung der Daten der Anode (A₁) durchgeführt. Abbildung 3.60 zeigt den Verlauf

der Aktivierungsenergie. Dabei wird der natürliche Logarithmus des reziproken hochfrequenten Widerstands über der reziproken Temperatur aufgetragen.

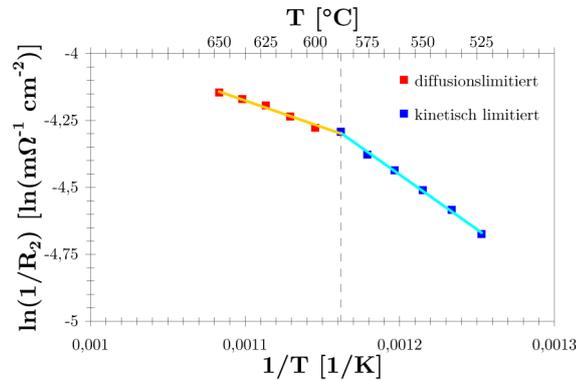


Abb. 3.60 Aktivierungsenergie der Anode (A_1)

Analog zu den Reaktionsordnungen können auch für die Aktivierungsenergie zwei durch einen Knick getrennte Bereiche identifiziert werden. Auch auf der Kathodenseite der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle liegen bezüglich der Aktivierungsenergie zwei Bereiche vor [12]. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen liegt bei einer Temperatur von $587,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Für beide Bereiche ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigungen die Aktivierungsenergien bestimmt werden können. Diese zwei Bereiche gelten unabhängig vom Anodentyp.

Abbildung 3.60 lässt Rückschlüsse auf das Zusammenwirken von Elektrodenkinetik und Diffusion in der Aktivschicht der Anode zu und damit auch über die Konzentrationsprofile der Reaktanten [35]. Reaktionstechnische Kenngröße hierfür ist der Porenwirkungsgrad η_P , der als Quotient aus tatsächlicher Reaktionsgeschwindigkeit r_G und Reaktionsgeschwindigkeit bei Bulk-Bedingungen $r_G^{(b)}$ definiert ist. Es gilt

$$\eta_P = \frac{r_G}{r_G^{(b)}}. \quad (3.21)$$

Für Temperaturen zwischen $587,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ergeben sich geringere Aktivierungsenergien. In diesem Temperaturbereich ist die Kinetik dominant im Verhältnis zur Diffusion, womit eine Diffusionslimitierung vorliegt. Die Folge sind steile Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze Trägerschaum/ Aktivschicht, da sich die Konzentrationsfront nicht in die Aktivschicht hineinbewegen kann. Dabei wird die Aktivschicht in diesem Fall nicht vollständig ausgenutzt und der Porenwirkungsgrad

wird entsprechend gering. Für Temperaturen kleiner $587,5\text{ °C}$ gilt der umgekehrte Fall. Hier dominiert die Diffusion und es liegt eine Kinetiklimitierung vor. Daraus resultiert eine deutlich flachere Konzentrationsfront und die Aktivschicht wird besser ausgenutzt [35]. Die Folge ist ein höherer Porenwirkungsgrad. Eine schematische Darstellung der Zusammenhänge zeigt Abbildung 3.61.

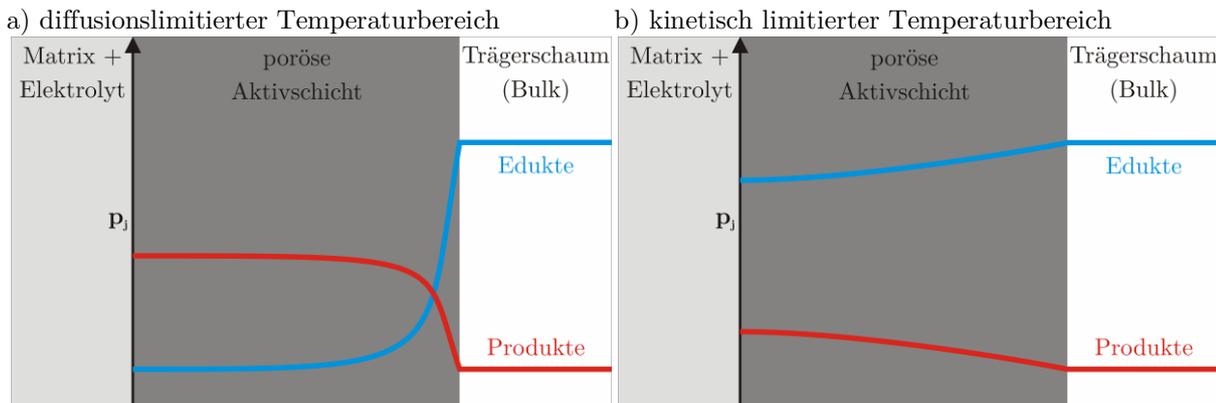


Abb. 3.61 Konzentrationsprofile in der Aktivschicht

Tabelle 3.7 fasst die Aktivierungsenergien der vier betrachteten Anoden zusammen.

Anodentyp	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	
	$T < 587,5\text{ °C}$	$T > 587,5\text{ °C}$
Anode (A_1)	36,003	25,611
Anode (A_2)	37,210	26,918
Anode (B_1)	38,635	27,342
Anode (B_2)	36,406	30,672

Tab. 3.7 Gemittelte Aktivierungsenergien der betrachteten Anoden

Die gemittelten Aktivierungsenergien der vier Anodentypen unterscheiden sich nur geringfügig, was wiederum für denselben Mechanismus der anodenseitigen Durchtrittsreaktion spricht.

3.3.7.3 Adsorptionsverhalten

Der Einfluss der Adsorption auf den anodenseitigen Reaktionsmechanismus soll im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Die Aktivierungsenergie der MCFC-Anode unterteilt sich in einen diffusionslimitierten und einen kinetisch limitierten Bereich. Änderungen im Adsorptions-Verhalten der Reaktanten müssen sich auf die Aktivierungsenergie auswirken und zwar im diffusionslimitierten Bereich wegen des

höheren Porenwirkungsgrads und dem daraus folgenden höheren Ausnutzungsgrad der Aktivschicht.

Der Betrieb des Anodenhalbzellen-Teststands unter modifizierten Bedingungen kann ein abweichendes Adsorptionsverhalten abbilden. Im regulären Betrieb strömt das eingestellte Brenngas (Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser) zunächst durch eine Schüttung, bestehend aus Reformier-Katalysator, an der sich das Brenngas-Gleichgewicht aus Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser, Methan und Kohlenmonoxid einstellt. Die Funktionsweise des Katalysators kann durch Messungen mit dem Gaschromatographen nachgewiesen werden.

Durch den Betrieb des Anodenhalbzellen-Teststands ohne Katalysatorschüttung kann das Sorptionsverhalten der Anode beeinflusst werden. Das einströmende Gas gelangt in einem "Ungleichgewichts-Zustand" an die Probe. Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts erfolgt an der Nickeloberfläche der Anode anstelle des *DIR*-Katalysators. Es kommt zu einer Überlagerung der zur Gleichgewichtseinstellung gehörenden Sorptionsprozesse mit denen des Anodenreaktionsmechanismus und damit zu einer Sorptionshemmung der Anodenhalbzelle bezüglich der Wasserstoff-Oxidation. Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie kann diese Sorptionshemmung sichtbar gemacht werden. Abbildung 3.62 zeigt die aus den hochfrequenten Widerständen R_2 resultierenden Aktivierungsenergien, zum einen im Standardbetrieb und zum anderen im Betrieb ohne *DIR*-Katalysator, jeweils bei einem Brenngasausnutzungsgrad von 40 %. Betrachtete Elektrode ist Anode (B_1).

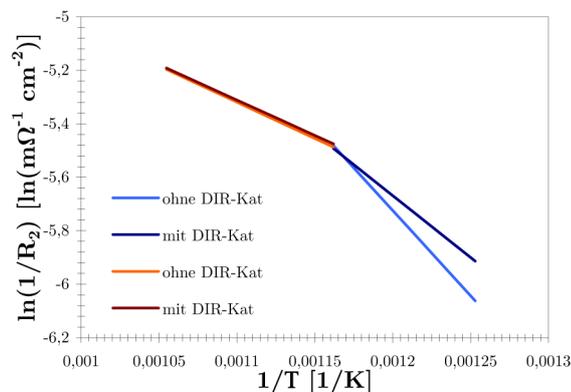


Abb. 3.62 Aktivierungsenergie Anode (B_1) mit und ohne Katalysator

Die dunkelrote und dunkelblaue Kurve geben das Verhalten der Aktivierungsenergie im Standardbetrieb mit *DIR*-Katalysator wieder, die hellblaue beziehungsweise hellrote Kurve die alternative Betriebsweise ohne *DIR*-Katalysator. Für Temperaturen oberhalb $860,65\text{ K}$ ($567,5\text{ °C}$) ergeben sich unabhängig von der Betriebsweise des Anodenhalfzellen-Teststands nahezu identische Aktivierungsenergien von $22,0\text{ kJ/mol}$ mit *DIR*-Katalysator und $22,5\text{ kJ/mol}$ ohne *DIR*-Katalysator. Unterschiede ergeben sich jedoch für Temperaturen unterhalb $860,65\text{ K}$. Im Standardbetrieb resultiert eine Aktivierungsenergie von $38,5\text{ kJ/mol}$, während sich bei entferntem *DIR*-Katalysator eine höhere Aktivierungsenergie von $53,1\text{ kJ/mol}$ ergibt. Ursache hierfür ist die Überlagerung der Reformiergleichgewichts-Einstellung mit der Wasserstoff-Oxidation an der Anode. Beide Reaktionen müssen sich die zur Verfügung stehende Oberfläche teilen.

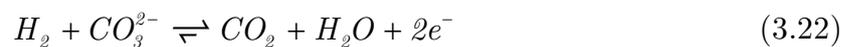
Mithilfe der unterschiedlichen Betriebsweisen mit und ohne *DIR*-Katalysator können die Einflussgrößen der wirkenden Prozesse auf die Aktivierungsenergie aufgeklärt werden. Die Adsorption zeigt lediglich im Temperaturbereich unterhalb $860,65\text{ K}$ einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie. Die Durchtrittsreaktion bestimmt dagegen die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich oberhalb $860,65\text{ K}$.

3.3.8 Hoch- und niederfrequente Widerstands-Minima

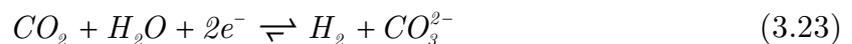
Die interessantesten Effekte bezüglich des anodenseitigen Reaktionsmechanismus bestehen mit den auftretenden minimalen hoch- und niederfrequenten Widerständen bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden, auf deren Ursache im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden soll. Aus physikalisch-chemischer Sicht erscheinen diese Minima zunächst ungewöhnlich, da die Widerstände mit geringer werdenden Partialdrücken der oxidierbaren Komponenten kontinuierlich steigen sollten. Erste Erklärungsversuche sind bereits im Rahmen von bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems angefertigten Arbeiten angestellt worden [32][58].

3.3.8.1 Reaktionsüberlagerung in der Anoden-Halbzelle

Ein erster verfolgter Erklärungsansatz beinhaltet die Art des Aufbaus der Anoden-Halbzelle als potentielle Ursache. Durch die Verwendung zweier Anoden kann der Elektrolyt-Haushalt innerhalb eines Prüflings unter Vernachlässigung der auftretenden Elektrolyt-Migration konstant gehalten werden. Dies wird durch die gekoppelte Hin- und Rückreaktion der Wasserstoff-Oxidation erreicht. Während an einer Anode die Oxidation des Wasserstoffs gemäß



erfolgt, läuft an der Gegenelektrode die entsprechende Rückreaktion



ab. Dies ist der Grund dafür, dass in dieser Anoden-Halbzelle kein Wasserstoff-Umsatz generiert werden kann. Die Lage des chemischen Gleichgewichts der Wasserstoff-Oxidation ist eine potentielle Ursache für das Auftreten der minimalen Widerstände. Bei hohen Wasserstoff-Partialdrücken, also geringen Brenngasausnutzungsgraden dominiert die Hinreaktion, während bei hohen Wasserstoff-Anteilen im Brenngas die Rückreaktion überwiegt. Bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden muss es folglich zu einer Umkehr der Reaktionsrichtung kommen, was eine Ursache für die minimalen Widerstände sein kann.

Eine Untersuchung dieser These kann unter Verwendung von Einzelzellen erfolgen. Da eine Einzelzellen aus Anode und Kathode besteht, ist die Rückreduktion des Wasserstoffs nicht mehr möglich. Abbildung 3.63 zeigt Impedanzspektren an Einzelzellen, die bei konstanten kathodenseitigen Betriebsbedingungen durchgeführt werden.

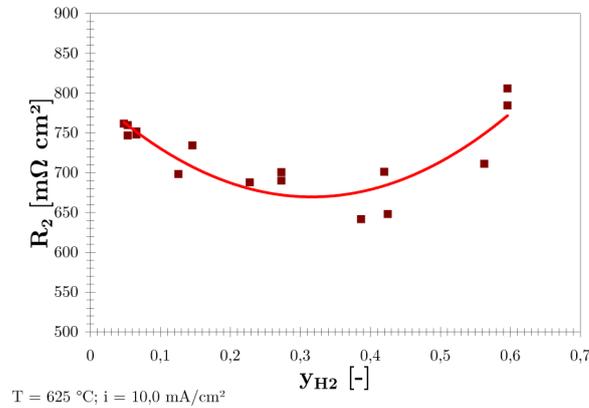


Abb. 3.63 Hochfrequenter Widerstand an Einzelzellen

Wie Abbildung 3.63 zu entnehmen ist, zeigen Einzelzellen ebenfalls einen minimalen hochfrequenten Widerstand bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden. Damit können sich überlagernde Reaktionen an den beiden Anoden einer Halbzelle als Ursache für die minimalen Widerstände ausgeschlossen werden.

3.3.8.2 Benetzungseigenschaften der Elektrode mit Elektrolyt

Ein anderer Ansatz zur Erklärung der minimalen Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden ist das Benetzungsverhalten der Anode mit Elektrolyt. Vermutet werden Benetzungsprobleme der Anode mit Elektrolyt bei zu geringem Kohlendioxid-Partialdruck, die zu einer Verkleinerung der Reaktionszone führen [58]. Charakteristische Größe für die Benetzung ist der Kontaktwinkel des Elektrolyten auf der Anode, wie Abbildung 3.64 zeigt.



Abb. 3.64 Kontaktwinkel und Reaktionszone

Im Rahmen einer detaillierten Auswertung von Literaturquellen [41][48][49][59][76][78][106][108][140][158] zeigen sich Unterschiede bezüglich der Kontaktwinkel in Abhän-

gigkeit von den gewählten Gasgemischen. Abweichungen ergeben sich vor allem zwischen binären Gasgemischen aus Wasserstoff und Kohlendioxid und ternären Gasgemischen aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser, welche in Anwesenheit katalytisch aktiver Medien Gleichgewichte unter Bildung von Methan und Kohlenmonoxid einstellen.

Aus diesem Grund muss die Anpassung der Versuchsparameter durch die Einbringung von DIR-Katalysator vor der Probenkammer erfolgen. Aufgrund sicherheitstechnischer Aspekte sind die Kontaktwinkelmessungen unter Anwesenheit von Kohlenmonoxid nicht möglich, so dass von der angedachten Tropfenkonturanalyse Abstand genommen wird.

Mithilfe von Ergebnissen aus der Literatur soll das Benetzungsverhalten der Anoden näher betrachtet und bewertet werden. Anhand einer Modelldarstellung sollen die Zusammenhänge zwischen Benetzungseigenschaften und Reaktionszone veranschaulicht werden. Charakteristische Größe hierfür ist Menge der zur Verfügung stehenden aktiven Zentren der Anode $[X]^+$. In der Modelldarstellung soll davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenatome gleichmäßig über der an der Reaktion beteiligten Oberfläche O_A verteilt sind, womit diese auf eine Kreisscheibe projiziert werden können, wie Abbildung 3.65 schematisch zeigt.

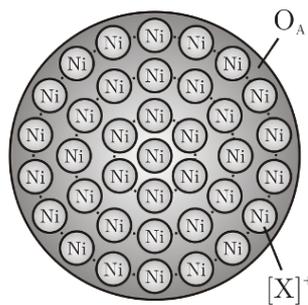


Abb. 3.65 Projektion der Elektrodenoberfläche

Die innere Oberfläche der Anode kann aus aufgenommenen Porenspektren ermittelt werden. Dies ist für die nachfolgenden Betrachtungen nicht erforderlich, da die Berechnungen in dimensionsloser Form erfolgen. Analog zur inneren Oberfläche der Anode soll auch bezüglich des Elektrolyten eine geeignete Modelldarstellung angenommen werden. Diese deckt sich mit der Durchführung von Kontaktwinkelmessungen. Aussagen über die reale Elektrolytverteilung in der MCFC können über Kapil-

larkräfte und die Porenverteilungen von Anode, Matrix und Kathode getroffen werden.

Das betrachtete idealisierte System Anode/ Elektrolyt ist in Abbildung 3.66 angeführt. Schwarz dargestellt ist die äquivalente innere Oberfläche der Elektrode. Das Elektrolytvolumen wird durch eine äquivalente Kugel dargestellt.

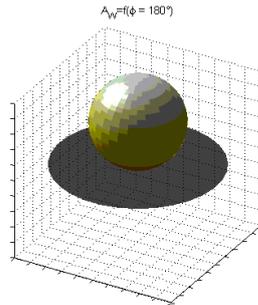


Abb. 3.66 Abbildung des Elektrolytvolumens

Bei konstantem Elektrolytvolumen V_E müssen für die Abbildung des Elektrolyten drei Fälle unterschieden werden:

- a) Ein Kontaktwinkel ϕ von 0° bedeutet eine vollständige Benetzung der Anodenoberfläche. Die "Konzentration" der zur Verfügung stehenden Nickel-Oberflächenatome $[X]^+$ ist Eins.
- b) Für $0^\circ < \phi < 180^\circ$ ergeben sich für die Elektrolytvolumina unterschiedliche Kugelkappen. Wegen der geringen Volumina werden zusätzliche Kräfte am Tropfen, die Verformungen der idealen Kugelkörper verursachen, vernachlässigt.
- c) Für $\phi = 180^\circ$ nimmt das Elektrolytvolumen eine Kugelform an. Die "Konzentration" der zur Verfügung stehenden Nickel-Oberflächenatome $[X]^+$ ist Null.

Zielgröße dieser geometrischen Betrachtungen ist die Ermittlung der Schnittflächen A_w zwischen Elektrode und Elektrolyt. Diese entsprechen den benetzten Flächen. Für die zur Verfügung stehende Menge an Nickel-Oberflächenatomen folgt

$$[X]^+ = \frac{A_w}{O_A}; X = \{0 \dots 1\} \quad (3.24)$$

und damit eine direkte Angabe der benetzten inneren Anodenoberfläche. Für das Volumen einer Kugelkappe in Abhängigkeit von Kugelradius und Kappenhöhe gilt

$$V = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 (\beta \cdot r - h). \quad (3.25)$$

Gesucht ist der äquivalente Kugelradius r . Die benötigten Größen sind in Abbildung 3.67 schematisch für zwei unterschiedliche Kontaktwinkel dargestellt.

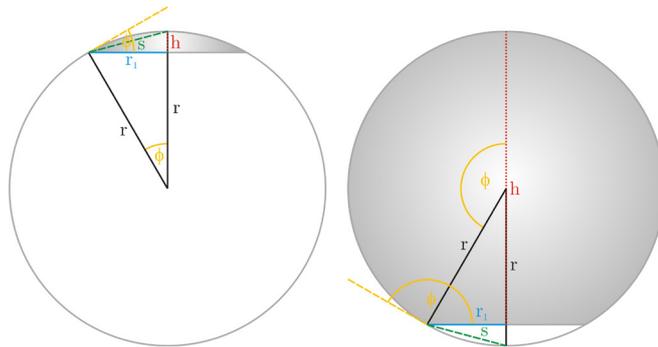


Abb. 3.67 Geometrische Größen zur Bestimmung der benetzten Fläche

Zur Berechnung der Kugelkappen-Höhe h muss zunächst die Sekante s bestimmt werden. Im gleichschenkligen Dreieck, gebildet aus den beiden Kugelradien r und s , gilt

$$\sin \frac{\phi}{2} = \frac{s/2}{r} \Rightarrow s = 2 \cdot r \cdot \sin \frac{\phi}{2}. \quad (3.26)$$

Damit folgt für die Kappenhöhe h

$$\sin \frac{\phi}{2} = \frac{h}{s} \Rightarrow h = s \cdot \sin \frac{\phi}{2} = 2 \cdot r \cdot \left(\sin \frac{\phi}{2} \right)^2 \quad (3.27)$$

und für den Radius r_1 des Schnittkreises

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{r_1}{s} \Rightarrow r_1 = s \cdot \cos \frac{\phi}{2} = 2 \cdot r \cdot \sin \frac{\phi}{2} \cdot \cos \frac{\phi}{2} \quad (3.28)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (3.25) und (3.27) kann nun der äquivalente Kugelradius bestimmt werden.

$$\begin{aligned}
 V_E &= \frac{\pi}{3} \cdot h^2 (3 \cdot r - h) = \frac{\pi}{3} \cdot 4 \cdot r^2 \cdot \sin^4 \frac{\phi}{2} \cdot \left(3 \cdot r - 2 \cdot r \cdot \sin^2 \frac{\phi}{2} \right) \\
 \Rightarrow r &= \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_E}{4 \cdot \pi \cdot \sin^4 \frac{\phi}{2} \cdot \left(3 - 2 \cdot \sin^2 \frac{\phi}{2} \right)}}
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Für den Schnittkreisradius folgt damit

$$\begin{aligned}
 r_1 &= 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_E}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\phi}{2} \cdot \left(3 - 2 \cdot \sin^2 \frac{\phi}{2} \right)}} \cdot \sin \frac{\phi}{2} \cdot \cos \frac{\phi}{2} = \\
 &= \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_E}{\pi} \cdot \frac{\cos^3 \frac{\phi}{2}}{\sin \frac{\phi}{2} \cdot \left(3 - 2 \cdot \sin^2 \frac{\phi}{2} \right)}} \quad ,
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

womit die Fläche des Schnittkreises und damit die benetzte Elektrodenfläche berechnet werden kann. Es gilt

$$A_W = \pi \cdot r_1^2 = \left(\frac{6 \cdot V_E \cdot \sqrt{\pi} \cdot \cos^3 \frac{\phi}{2}}{\sin \frac{\phi}{2} \cdot \left(3 - 2 \cdot \sin^2 \frac{\phi}{2} \right)} \right)^{\frac{2}{3}} . \tag{3.31}$$

Für die Bestimmungsgleichung für die Menge an Nickel-Oberflächenatomen folgt

$$[X]^+ = \frac{A_W}{O_A} = \left(\frac{6 \cdot V_E \cdot \sqrt{\pi} \cdot \cos^3 \frac{\phi}{2}}{\sin \frac{\phi}{2} \cdot \left(3 - 2 \cdot \sin^2 \frac{\phi}{2} \right)} \right)^{\frac{2}{3}} / O_A \tag{3.32}$$

für Winkelangaben im Bogenmaß und

$$[X]^+ = \frac{A_W}{O_A} = \left(\frac{6 \cdot V_E \cdot \sqrt{\pi} \cdot \cos^3 \left(\frac{\phi \cdot \pi}{360} \right)}{\sin \left(\frac{\phi \cdot \pi}{360} \right) \cdot \left(3 - 2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\phi \cdot \pi}{360} \right) \right)} \right)^{\frac{2}{3}} / O_A \tag{3.33}$$

für Kontaktwinkel im Gradmaß. Eine Darstellung der benetzten Fläche A_W bei konstantem Elektrolytvolumen als Funktion des Kontaktwinkels zeigt Abbildung 3.68.

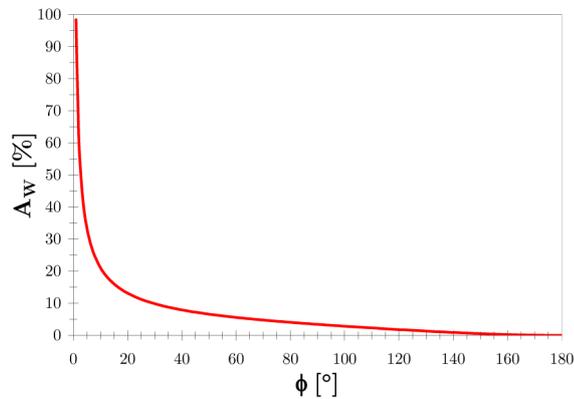


Abb. 3.68 Benetzte Fläche als Funktion des Kontaktwinkels

Abbildung 3.69 zeigt unterschiedliche Benetzungszustände.

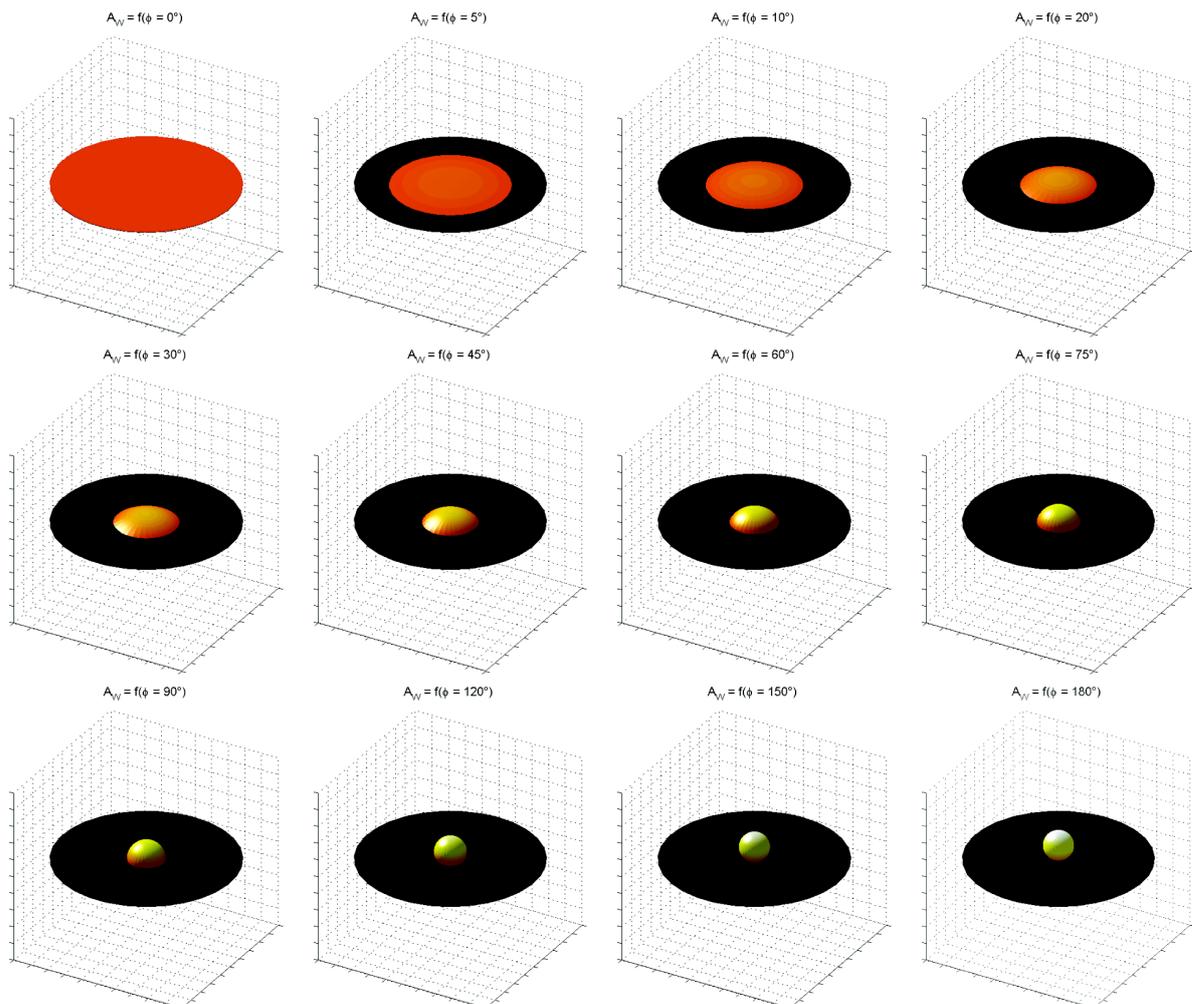


Abb. 3.69 Benetzungszustände bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln

Die benetzte Fläche A_w in Prozent kann auch als ‐Bedeckungsgrad‐ der Elektrode aufgefasst werden. Die Abbildungen 3.68 und 3.69 zeigen deutlich, dass sich erst bei Kontaktwinkeln unterhalb von 20° signifikante Einflüsse auf die benetzte Fläche ergeben.

Die theoretischen Überlegungen zum Einfluss des Kontaktwinkels auf das Benetzungsverhalten der Anode liefern nur gemeinsam mit Untersuchungen an realen Systemen verwertbare Ergebnisse. In der Literatur finden sich experimentelle Untersuchungen des Benetzungsverhaltens einer Anode mit Elektrolyt.

Das Augenmerk wird dabei auf die Verwendung realer Brenngasgemische gelegt. In [76][108] werden unter anderem die Benetzungseigenschaften einer massiven Nickel-Elektrode mit Elektrolyt näher untersucht. Sowohl die Wahl der Elektrode als auch die Wahl des Elektrolyten, einer eutektischen Schmelze aus 62% Lithiumkarbonat und 38% Kaliumkarbonat stimmen mit den bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems verwendeten Komponenten überein. Die Abbildungen 3.70 bis 3.72 fassen die Ergebnisse aus [76] und [108] zusammen.

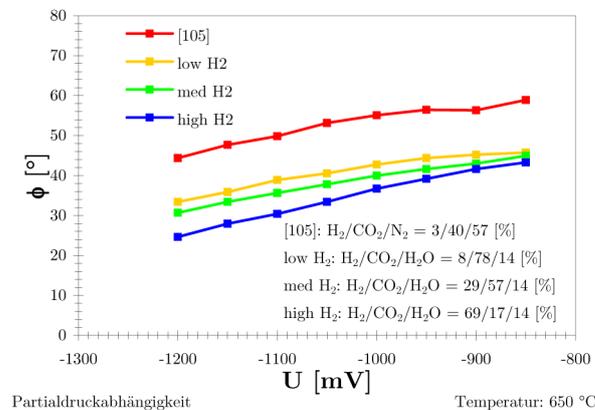


Abb. 3.70 Partialdruckabhängigkeit der Kontaktwinkel [76][108]

Abbildung 3.70 zeigt den Einfluss der Gaszusammensetzung auf das Benetzungsverhalten der Anode bei unterschiedlichen Zellspannungen. Die Kontaktwinkel nehmen dabei mit steigendem Wasserstoff-Anteil ab. Dasselbe gilt für höher negative Potentiale. Zum Vergleich hierzu sind die Kontaktwinkel für ein ternäres Gemisch aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Stickstoff aus [108] für unterschiedliche Zellspannungen hinzugefügt. Hierbei bestätigen sich die bereits diskutierten Trends der Kontaktwin-

kel. Abbildung 3.71 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels bei unterschiedlichen Zellspannungen.

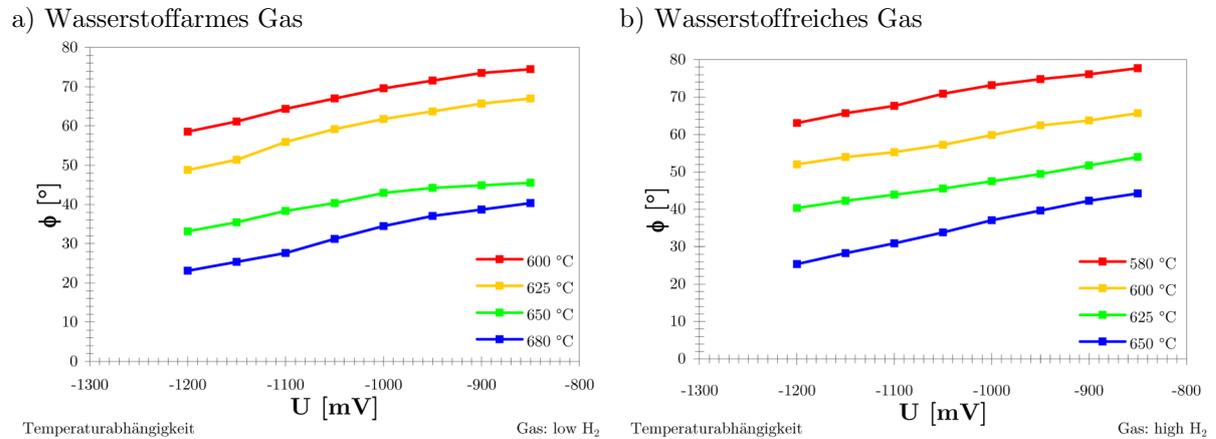


Abb. 3.71 Temperaturabhängigkeit der Kontaktwinkel [76]

Die Kontaktwinkel steigen mit sinkender Temperatur. Im untersuchten Bereich kann ein linearer Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Temperatur konstatiert werden. In Abbildung 3.72 ist die Abhängigkeit der Kontaktwinkel vom Betriebsdruck der Brennstoffzelle zusammengefasst.

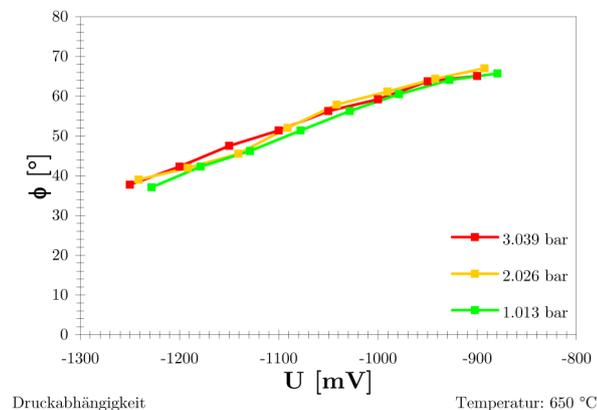


Abb. 3.72 Druckabhängigkeit der Kontaktwinkel [76]

Eine Abhängigkeit der Kontaktwinkel vom Betriebsdruck der Brennstoffzelle kann nicht nachgewiesen werden.

Die Übertragung der Ergebnisse aus [76] in den aktuellen Kontext lässt eine zellspannungsunabhängige Betrachtung sinnvoll erscheinen. Als Referenzpunkt dient hier in Übereinstimmung mit den bisher durchgeführten elektrochemischen Impedanzmessungen die Leerlaufspannung *OCV* (open circuit voltage), welche bei dem in [76] ver-

wendeten Versuchsaufbau -1100 mV beträgt. Aus den in Abbildung 3.70 und 3.71 dargestellten Diagrammen können die geltenden Partialdruck- und Temperaturabhängigkeiten abgeleitet werden. Abbildung 3.73 zeigt die Wasserstoff-Partialdruckabhängigkeit der Kontaktwinkel exemplarisch für eine Temperatur von $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

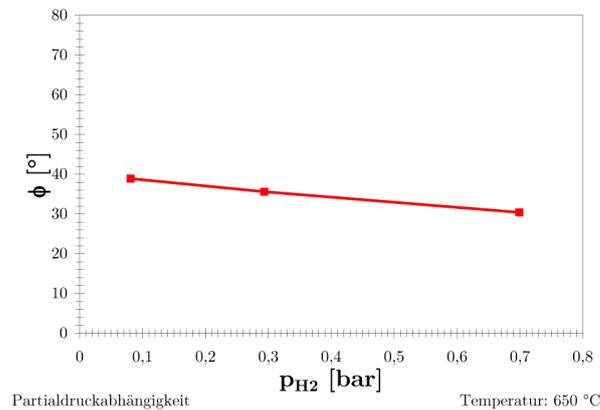


Abb. 3.73 Kontaktwinkel als Funktion des Wasserstoff-Partialdrucks

Dabei nehmen die Kontaktwinkel und damit die Benetzung der Anode mit steigendem Wasserstoff-Partialdruck ab. Abbildung 3.74 fasst die Temperaturabhängigkeit der Kontaktwinkel bei Leerlaufspannung zusammen.

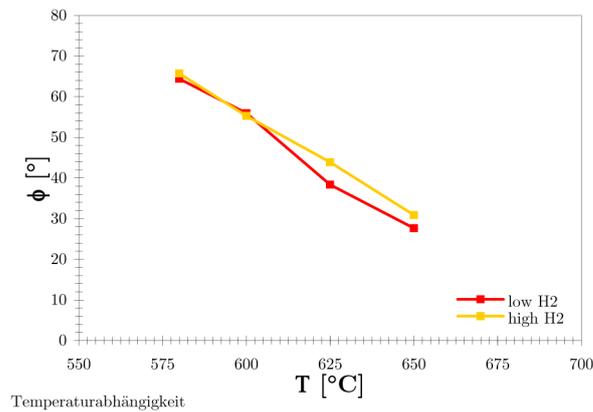


Abb. 3.74 Kontaktwinkel als Funktion der Temperatur

Auch hier ergeben sich, wie oben bereits angesprochen, sinkende Kontaktwinkel mit steigenden Temperaturen.

Inwieweit sich die Kontaktwinkel der Anoden (A_1), (A_2), (B_1) und (B_2) im Gegensatz zu den in [76][108] verwendeten elementaren Nickel-Anoden verändern und sich damit auf die Benetzungseigenschaften auswirken, kann an dieser Stelle nicht beantwortet

werden. Zu erwarten ist allerdings eine insgesamt Reduktion der Kontaktwinkel und damit eine Verbesserung der Benetzungseigenschaften.

Gleichzeitig kann aber ausgeschlossen werden, dass die Benetzungseigenschaften der Anode Verursacher für die minimalen hoch- und niederfrequenten Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden sind. Es ist unwahrscheinlich, dass sich für die Kontaktwinkel der betrachteten Anoden in Abhängigkeit vom Brenngasausnutzungsgrad minimale Werte ergeben. Dies widerspricht dem in Abbildung 3.74 dargestellten Trend mit kontinuierlich sinkenden Kontaktwinkeln für steigende Wasserstoff-Partialdrücke.

3.3.8.3 Betrachtung der Reaktionskinetik

Im folgenden Abschnitt wird versucht, die Ursache für die minimalen Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden mit der Reaktions-Kinetik der Anode selbst zu erklären. Im Hinblick auf die bereits vorgestellten Ergebnisse können Einflüsse des Versuchsaufbaus der Halbzelle durch sich überlagernde Hin- und Rückreaktionen ausgeschlossen werden. Ebenso kann mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie gezeigt werden, dass die Oxidation des Kohlenmonoxids an der Anode vernachlässigt werden kann und sich der Gleichgewichts-Partialdruck des Kohlenmonoxids über die schnellere Wassergas-Shift-Reaktion einstellt. Auch die als Hauptverursacher für das Verhalten der hoch- und niederfrequenten Widerstände bezüglich der Gaszusammensetzung vermuteten Benetzungseigenschaften können mit Blick auf die vorgestellten Ergebnisse ausgeschlossen werden.

Die Ursachen für die minimalen Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden müssen folglich in der Reaktionskinetik selbst begründet sein. Die im Folgenden dargestellten Überlegungen werden anhand der Anode (A_1) durchgeführt. Sie gelten jedoch ebenfalls für die Anoden (A_2), (B_1) und (B_2).

Für den hochfrequenten Widerstand resultieren gemäß Abschnitt 3.3.7 zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie kann gezeigt werden, dass sich Adsorptionseinflüsse nur für Temperaturen kleiner $587,5 \text{ }^\circ\text{C}$ im diffusionskontrollierten Bereich auswirken,

während die Aktivierungsenergie für Temperaturen größer $587,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ reaktionskontrolliert ist.

Charakteristische Größe zur Beschreibung der Reaktionskinetik eines Systems ist die Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich unter Berücksichtigung der bisher vorgestellten Ergebnisse umgekehrt proportional zum hochfrequenten Widerstand verhält, so dass

$$r_G = \frac{1}{R_2} \quad (3.34)$$

gilt. Abbildung 3.75 a) zeigt gemessene hochfrequente Widerstände einer Anodenhalfzelle im reaktionskontrollierten Temperaturbereich ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck. Abbildung 3.75 b) zeigt den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme, dass im Temperaturbereich zwischen $587,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Durchtrittsreaktion allein für die Zusammensetzung des hochfrequenten Widerstands verantwortlich ist und die Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Kehrwerten der gemessenen Widerstände gebildet werden dürfen.

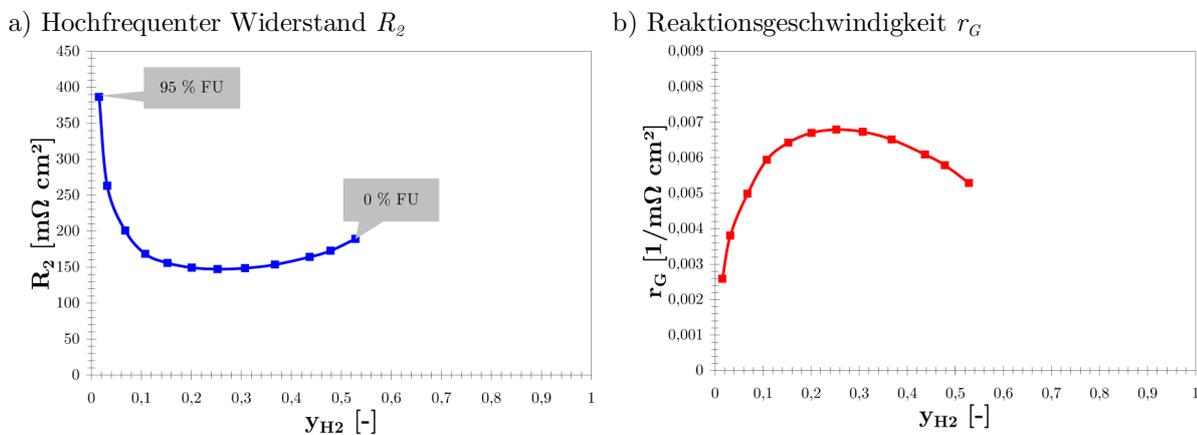


Abb. 3.75 Hochfrequenter Widerstand und Reaktionsgeschwindigkeit

Im in Abbildung 3.75 a) dargestellten Widerstandsdiagramm ist die bereits ausführlich dargestellte Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung auszumachen. Die geringen Brenngasausnutzungsgrade FU finden sich bei hohen Wasserstoff-Partialdrücken wieder. Analog zum hochfrequenten Widerstand resultieren auch für die Reaktionsgeschwindigkeit zwei Bereiche. Für Wasserstoff-Gleichgewichtsanteile bis etwa 25% ergeben sich positive Reaktionsordnungen, wie ein Blick auf die Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt (siehe Abschnitt 3.3.7.1).

Negative Reaktionsordnungen bilden sich bei hohen Wasserstoff-Partialdrücken. Negative Reaktionsordnungen sind ein deutliches Anzeichen für die Überlagerung mehrerer Teilschritte einer chemischen Reaktion [34].

Für eine eingehende Betrachtung von hochfrequentem Widerstand und Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Berücksichtigung des gesamten Wasserstoff-Partialdruckbereichs erforderlich. Für einen Wasserstoff-Gleichgewichtsanteil von 0 % muss auch die Reaktionsgeschwindigkeit Null sein. Daraus resultiert ein unendlicher hochfrequenter Widerstand. Werte für höhere Wasserstoff-Partialdrücke können den in Abschnitt 3.3.3.2 dargestellten Impedanzmessungen entnommen werden. Eine Berücksichtigung zusätzlicher Werte führt zu einem Widerstands- beziehungsweise Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf, wie er in Abbildung 3.76 dargestellt ist.

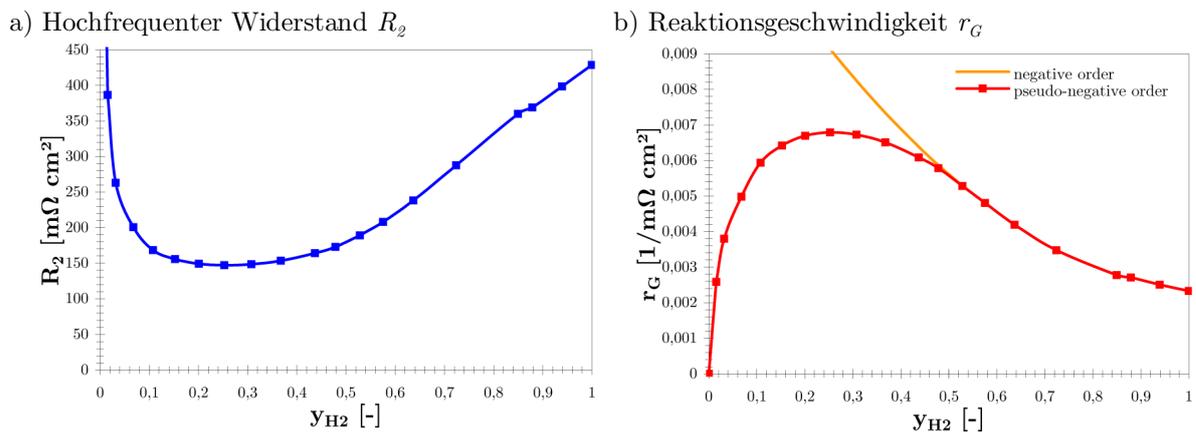


Abb. 3.76 Ergänztes Widerstands- und Reaktionsgeschwindigkeits-Diagramme

Bei Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit über den vollständigen Wasserstoff-Partialdruck-Bereich zeigt sich ein hyperbolischer Verlauf (pseudo) negativer Reaktionsordnung, wie er häufig bei katalytisch aktivierten Reaktionen mit mehreren Teilschritten zu finden ist [34]. Voraussetzung hierfür ist die Konkurrenz zweier Edukte um die freien aktiven Zentren der Elektroden-Oberfläche. Somit kommt es für hohe Wasserstoff-Partialdrücke zu einer Selbstvergiftung der Anode, die die Adsorption eines zweiten Reaktionspartners verhindert. Als Beispiel für einen ähnlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit dient die Kohlenmonoxid-Oxidation an einer Platin-Elektrode, die in Abschnitt 2.3.2.6 bereits diskutiert ist.

Ein Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf (pseudo) negativer Ordnung zeichnet sich durch sinkende Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigendem Partialdruck aus. Für die

MCFC-Anode bedeutet dies zunächst geringe Reaktionsgeschwindigkeiten am Elektroden-Eingang, für den ein Brenngasausnutzungsgrad von 0 % angenommen werden kann. Innerhalb der Anode steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst an. Die Folgen sind ein höherer Umsatz von Wasserstoff und damit sinkende Gleichgewichts-Partialdrücke bei sinkenden Kinetik-Widerständen. Bei einem Brenngasausnutzungsgrad von 40 % wird die maximale Reaktionsgeschwindigkeit und damit minimale Kinetikwiderstände erreicht. Wegen der Randbedingung $r_G \mapsto 0$ für $y_{H_2} \mapsto 0$ sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit für Brenngasausnutzungsgrade größer 50 % wieder ab, woraus steigende hochfrequente Widerstände folgen.

Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie können analog zum hochfrequenten Widerstand minimale niederfrequente Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden nachgewiesen werden. Charakteristische Größe zur Beschreibung des Stofftransports in porösen Systemen ist die Diffusionsstromdichte j , welche sich unter Berücksichtigung der bisher vorgestellten Ergebnisse umgekehrt proportional zum hochfrequenten Widerstand verhält, so dass

$$j = \frac{1}{R_3} \quad (3.35)$$

gilt. In Abbildung 3.77 a) sind die gemessenen niederfrequenten Widerstände einer Anodenhalbzelle im reaktionskontrollierten Temperaturbereich (600 °C) in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck dargestellt. Abbildung 3.77 b) zeigt den Verlauf der Diffusionsstromdichte als Funktion des Wasserstoff-Partialdrucks.

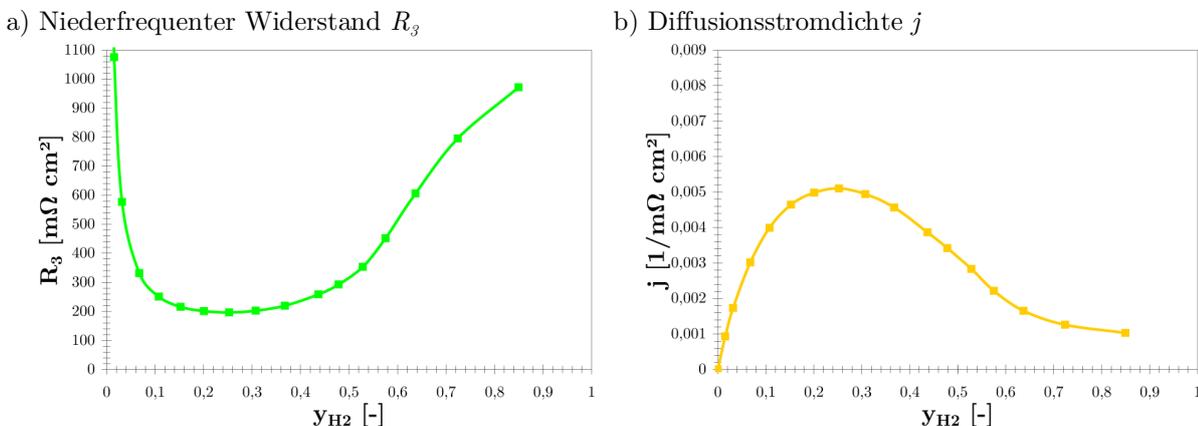


Abb. 3.77 Niederfrequenter Widerstand und Diffusionsstromdichte

Treibende Kraft von Diffusionsvorgängen sind Partialdruck-Gradienten. Im Kontext der MCFC-Anode hängen diese vom Wasserstoff-Partialdruck im Feedgas und vom reaktionsgeschwindigkeitsbestimmten Umsatz in der Aktivschicht ab. Im Folgenden ist daher eine gemeinsame Betrachtung von Diffusionsstromdichte und Reaktionsgeschwindigkeit sinnvoll, wie Abbildung 3.78 zeigt.

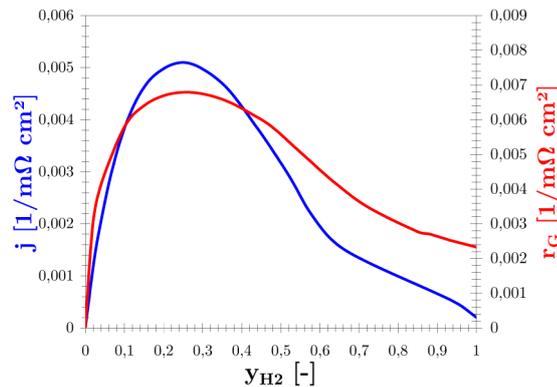


Abb. 3.78 Diffusionsstromdichte und Reaktionsgeschwindigkeit

Dieses Verhalten der Diffusionsstromdichte erscheint im direkten Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit schlüssig. Bei zunächst steigender Reaktionsgeschwindigkeit und damit höherem Umsatz steigt der Bedarf an Wasserstoff in der Aktivschicht an. Die Folge davon sind steigende Diffusionsströme und damit sinkende Diffusionswiderstände. Bei einem Brenngasausnutzungsgrad von 40 % wird die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Wegen der sinkenden Partialdrücke des Wasserstoffs mit steigenden Brenngasausnutzungsgraden ist eine weitere Steigerung des Stofftransport-Stroms nicht mehr möglich, was zu einer Stofftransport-Hemmung des Reaktionsmechanismus und dem daraus resultierenden Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Für $y_{H_2} \mapsto 0$ ergeben sich dadurch wieder steigende niederfrequente Diffusionswiderstände, wie Abbildung 3.77 zeigt.

Mit der Zugrundelegung einer Reaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung kann das charakteristische Verhalten von hoch- und niederfrequentem Widerstand der MCFC-Anode schlüssig erklärt werden. Die Folgen für den Mechanismus der anodenseitigen Durchtrittsreaktion werden in Kapitel 4 näher betrachtet. Im Folgenden Abschnitt sollen die aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst werden.

3.3.9 Schlussfolgerungen

Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie lässt sich der anodenseitige Reaktionsmechanismus in seiner Gesamtheit visualisieren. Durch Änderungen von Gas-, Flüssig- oder Feststoffphase können einzelne Prozesse des Reaktionsmechanismus gezielt betont oder abgeschwächt werden und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die charakteristischen Widerstände analysiert werden. Die Kernaussagen der aufgenommenen Impedanzspektren bezüglich des anodenseitigen Reaktionsmechanismus sind im Folgenden nochmals zusammengefasst.

Ein Vergleich unterschiedlicher Anoden zeigt anhand der Abhängigkeiten der charakteristischen Widerstände von Gaszusammensetzung und Temperatur, dass unabhängig vom Anodentyp derselbe Reaktionsmechanismus zugrunde liegt.

Unterschiedliche S/C -Verhältnisse erweitern den Gültigkeitsbereich der Untersuchungen um das Feld der biogenen Brennstoffe. Signifikante Auswirkungen auf den Reaktionsmechanismus sind nicht zu beobachten, so dass diese Einflussgröße mit guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Eine parallel stattfindende Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an der Anode kann für die untersuchten MCFC-Elektroden nicht nachgewiesen werden. Die Impedanzspektren zeigen, dass die Oxidation des Kohlenmonoxids keinen Einfluss auf den anodenseitigen Reaktionsmechanismus hat und damit ebenfalls mit guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Der Füllgrad der Elektrode mit Elektrolyt zeigt Auswirkungen auf die charakteristischen Widerstände der Anode. Minderbefüllte Anoden neigen wegen der Verringerung der Leitfähigkeit zu höheren ohmschen Widerständen. Überfüllte Anoden dagegen zeigen keinen Einfluss auf den ohmschen Widerstand. Die hoch- und niederfrequenten Widerstände sinken mit dem Elektrolyt-Füllgrad, was auf den dadurch steigenden Gasraum in der Elektrode zurückzuführen ist. Dieser wirkt einer Stofftransportlimitierung als Funktion des Elektrolyt-Füllgrades entgegen, welche einen direkten Einfluss auf die Elektroden-Kinetik ausübt.

Die Verwendung unterschiedlicher Trägerschäume bei konstanter Elektrodendicke hat keinen Einfluss auf den anodenseitigen Reaktionsmechanismus, da sich Porositätsunterschiede im Trägerschaum nicht auf die physikalischen und elektrochemischen Prozesse in der Aktivschicht auswirken. Kommt zusätzlich eine Dickenreduktion hinzu, so dass sich die Porosität der Aktivschicht ebenfalls ändert, werden Stofftransport und Kinetik bei geringer werdender Porosität der Aktivschicht gehemmt, so dass sich die entsprechenden charakteristischen Widerstände der Anode erhöhen.

Mit zunehmender Betriebszeit kommt es an der Anode durch Migrationsvorgänge zu einem Elektrolyt-Verlust. Dadurch verändert sich der Füllgrad der Elektrode. Steigende ohmsche Widerstände wegen der Verringerung der Leitfähigkeit, so wie sinkende hoch- und niederfrequente Widerstände wegen einem höheren Gasraumanteil innerhalb der porösen Aktivschicht sind die Folge. Die Ergebnisse decken sich mit der Untersuchung unterschiedlicher Elektrolyt-Füllgrade.

Für den hochfrequenten Widerstand, der unter anderem die Kinetik der Anode abbildet, können mit Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie zwei kinetische Parameter bestimmt werden, die weiterführende Aussagen zum anodenseitigen Reaktionsmechanismus erlauben. Wegen der minimalen Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden können, unabhängig vom Anodentyp, sowohl für die Reaktionsordnung als auch für die Aktivierungsenergie zwei Bereiche mit unterschiedlichen Werten identifiziert werden. Damit kann gezeigt werden, dass sich an der Anode mehrere Effekte überlagern, insbesondere Reaktions- und Adsorptions-Prozesse. Dabei üben Adsorptions-Prozesse auf die Aktivierungsenergie für Temperaturen unterhalb $587,5$ °C einen dominanten Einfluss auf, während sie im Temperaturbereich oberhalb $587,5$ °C keine Auswirkungen mehr auf die Aktivierungsenergie haben.

Die Ursachen für die minimalen hoch- und niederfrequenten Widerstände sind in der Reaktionskinetik selbst zu suchen. Sich überlagernde Hin- und Rückreaktionen bedingt durch den Aufbau einer Anoden-Halbzelle können ebenso ausgeschlossen werden, wie der Einfluss von Benetzungseigenschaften der Elektrode mit Elektrolyt. Die Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeit aus den hochfrequenten Widerständen führt

zu einer Reaktions-Geschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung, welche die auftretenden Effekte in den hoch- und niederfrequenten Widerständen der Anode schlüssig erklärt.

Im folgenden Kapitel soll nun, basierend auf die gewonnenen Erkenntnisse aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, Ersatzschaltbild und Widerstandsgleichungen der charakteristischen Widerstände näher betrachtet werden.

Kapitel 4

Ersatzschaltbild und Widerstandsgleichungen

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist ein Werkzeug, um das Verhalten elektrochemischer Systeme und deren Einzelprozesse bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen aufzuklären. Das Zusammenwirken der Einzelprozesse kann mithilfe von Ersatzschaltbildern abgebildet werden, welche auf Bauelemente aus der Elektrotechnik basieren.

Die Verknüpfung der darin vorkommenden Widerstände, Kapazitäten oder Induktivitäten mit realen physikalischen Größen erfolgt unter Verwendung von Widerstandsgleichungen. Das folgende Kapitel beinhaltet die Darstellung eines geeigneten Ersatzschaltbilds zur Beschreibung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle. Weiterhin werden die Herleitung von Gleichungen für die charakteristischen Widerstände aus den gemessenen Impedanzspektren ausführlich vorgestellt.

4.1 Ersatzschaltbild der MCFC-Anode

Anhand der Messergebnisse aus der Impedanzspektroskopie können Ersatzschaltbilder abgeleitet werden. Diese können, eine sinnvolle Anordnung der Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten vorausgesetzt, den Reaktionsmechanismus der Anode in einzelnen Prozess-Schritten wiedergeben.

Abbildung 4.1 a) zeigt den charakteristischen Impedanzverlauf der MCFC-Anoden im Nyquist-Diagramm. Das dazu gehörende Bode-Diagramm ist in Abbildung 4.1 b) dargestellt. Betrachtete Elektrode ist eine Anode (A_1) unter Standardbedingungen bei einer Temperatur von $625\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Brenngasausnutzungsgrad von $50\text{ }%$.

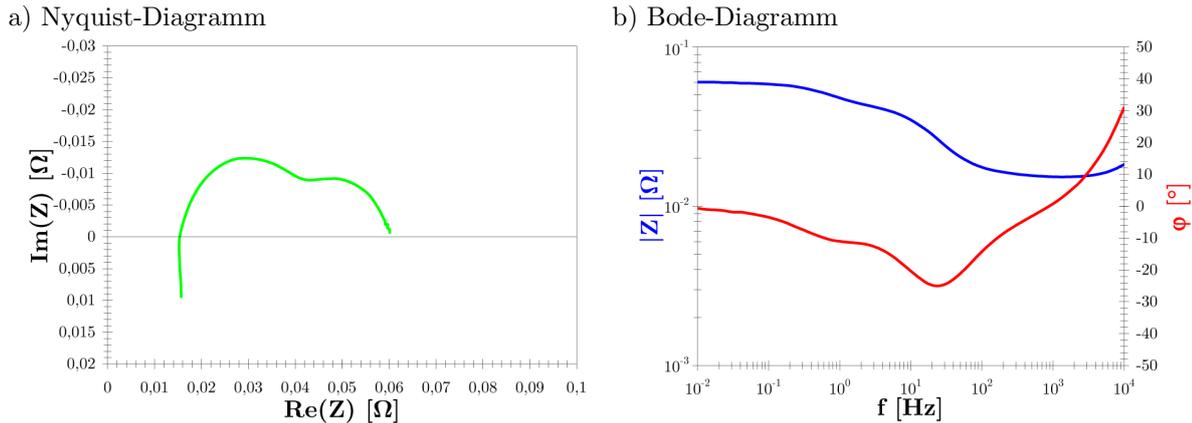


Abb. 4.1 Standard Nyquist- und Bode-Diagramm einer Anode (A_1)

Im Nyquist-Diagramm zeigt sich der charakteristische Verlauf mit einem hoch- und einem niederfrequenten Bogen. Für sehr große Frequenzen dominiert der Induktionseinfluss der verwendeten Potentialabgriffe, was anhand der positiven Imaginärteile ersichtlich wird.

Im Bode-Diagramm zeigt sich ebenfalls der charakteristische Verlauf einer Anodenhalbzelle. Ab etwa 100 Hz tritt mit kleiner werdenden Frequenzen eine Zunahme von $|Z|$ auf, welche durch den zunehmenden Einfluss von kapazitiven Elementen des Reaktionsmechanismus verursacht werden. Diese Zunahme erfolgt erkennbar in zwei Schritten (zwei Wendepunkte), was sich mit der Ausbildung zweier Bögen im Nyquist-Diagramm deckt. Die Lage der beiden Minima des Nyquist-Diagramms im Frequenzbereich wird durch die beiden Minima in der roten Kurve, welche die Phasenverschiebung zwischen Erregersignal und Sprungantwort beschreibt, sichtbar gemacht. Im hochfrequenten Bogen liegt das Minimum bei etwa 20 Hz , im niederfrequenten Bogen bei etwa 1 Hz .

Für die Herleitung eines Ersatzschaltbilds ist eine Interpretation der Impedanzspektren notwendig. Hierbei ist es sinnvoll, ein den Reaktionsmechanismus beschreibendes Ersatzschaltbild nicht nur auf Basis einer rein theoretische Betrachtung des Reaktionsmechanismus, sondern auch unter Einbeziehung konkreter Messdaten zu entwickeln. Um ein grundlegendes Verständnis für das Verhalten eines dem Ersatzschaltbild entsprechenden elektrotechnischen Schwingkreises im betrachteten Frequenzbereich zu entwickeln, wird zunächst ein rein an den Impedanzspektren orientierter Aufbau durchgeführt. Durch Variation der einzelnen Größen können deren Einflüsse auf Nyquist- und Bode-Diagramm analysiert werden.

Für Frequenzen größer 1000 Hz nimmt der Imaginärteil positive Werte an, was durch eine oben bereits angeführte Induktivität verursacht wird. Der erste Schnittpunkt mit der Realachse markiert den ohmschen Widerstand des untersuchten Systems. Im weiteren Verlauf des Nyquist-Diagramms bilden sich ein hoch- und ein niederfrequenter Bogen aus, welche auch als zwei ineinander verzahnte Halbkreise angesehen werden können. Die einfachste Möglichkeit zur Generierung eines Halbkreises im Nyquist-Diagramm besteht in der Bildung eines RC-Glieds, also einer Parallelschaltung aus Kondensator und Widerstand. Ein derartiges RC-Glied zeigt Abbildung 4.2.

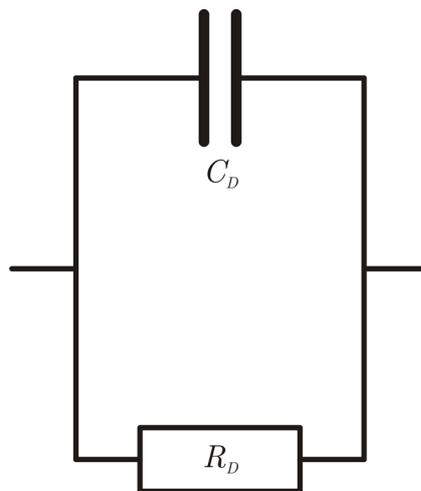
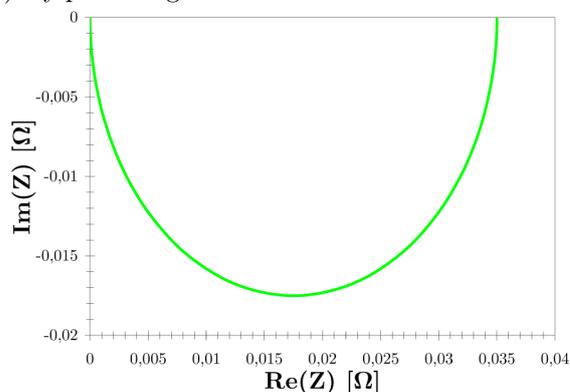


Abb. 4.2 RC-Glied

In der Elektrochemie kann eine rein durchtrittsbestimmte Elektrodenreaktion, bei der parallel zur Doppelschichtkapazität C_D ein rein ohmscher Durchtrittswiderstand R_D vorliegt, mit einem RC-Glied abgebildet werden [12]. Die zugehörigen Nyquist- und Bode-Diagramme sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

a) Nyquist-Diagramm



b) Bode-Diagramm

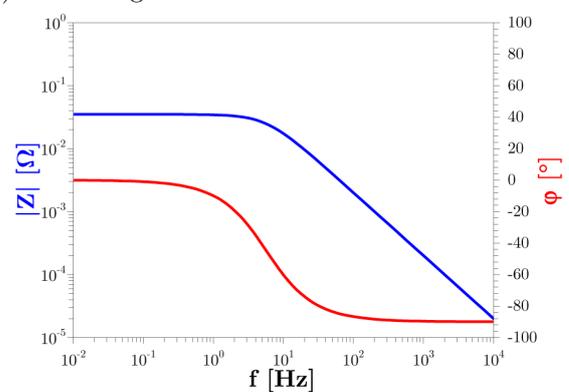


Abb. 4.3 Nyquist- und Bode-Diagramm eines RC-Glieds

Das Bode-Diagramm kann in drei Bereiche unterteilt werden. Bei hohen Frequenzen ($f > 100 \text{ Hz}$) verläuft der Strompfad ausschließlich durch den Kondensator, wodurch ein Be- und Entladen der Doppelschicht stattfindet. Zwischen 1 und 10 Hz findet ein Anstieg des kapazitiven Widerstands statt, woraus im Nyquist-Diagramm schlussendlich der Halbkreis resultiert. Für Frequenzen kleiner 1 Hz sperrt die Kapazität und der Strompfad verläuft ausschließlich durch den ohmschen Durchtrittswiderstand. Ein Vergleich mit den Bode-Diagrammen von ohmschem Widerstand (Abbildung 3.5) und Kapazität (Abbildung 3.11) zeigt, dass das Bode-Diagramm des RC-Glieds für sehr kleine und sehr große Frequenzen denselben Verlauf wie die jeweilig dominanten Elementar-Bausteine annimmt.

Ein Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Anodenhalbzelle anhand der gemessenen Impedanzspektren kann nun mithilfe der oben bereits angeführten vier Anteile aufgebaut werden. Die Indizierung der Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten erfolgt gemäß der Reihenfolge im Ersatzschaltbild. Es ergeben sich für die erste vereinfachte Betrachtung sechs Stellgrößen. Neben dem ohmschen Widerstand R_1 und dem induktiven Einfluss der Messapparatur L_4 werden die beiden Bögen des Nyquist-Diagramms durch die oben diskutierten RC-Glieder abgebildet. Für den niederfrequenten Bogen ergibt sich dabei ein niederfrequenter Widerstand R_3 und eine Kapazität C_3 . Analog zum niederfrequenten Bogen folgt für den hochfrequenten Bogen ein hochfrequenter Widerstand R_2 und eine Kapazität C_2 . Abbildung 4.4 zeigt den Entwurf eines Ersatzschaltbilds zur Beschreibung der Anodenhalbzelle einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC).

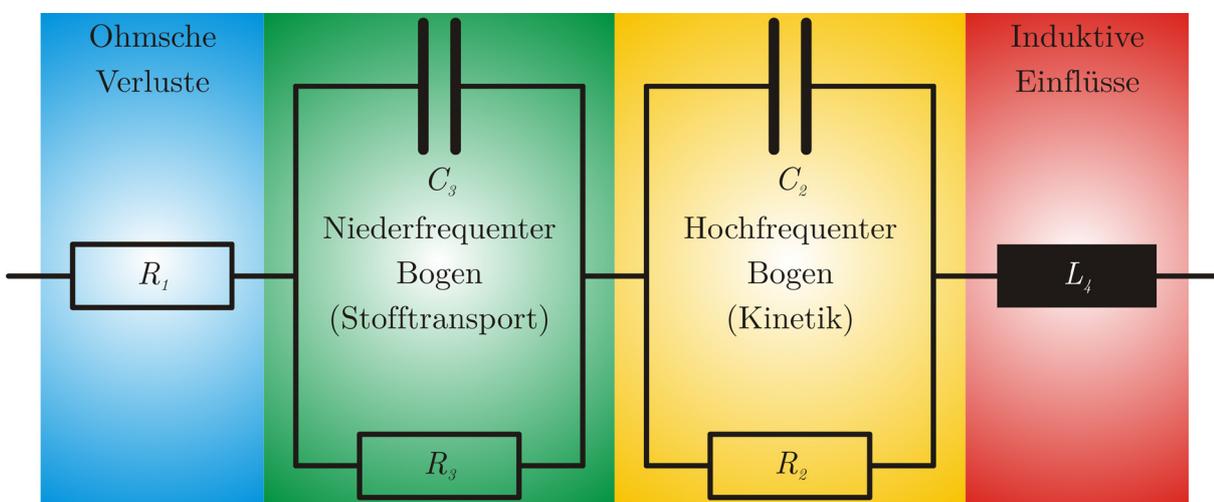


Abb. 4.4 Ersatzschaltbild für die AHZ in vereinfachter Form

Die resultierende Übertragungsfunktion Z ergibt sich durch Addition der vier Impedanzelemente aus Abbildung 4.4. Es gilt

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4. \quad (4.1)$$

Für das Impedanzelement Z_1 gilt gemäß Gleichung (3.2) für einen ohmschen Widerstand

$$Z_1 = R_1. \quad (4.2)$$

Die Impedanzelemente Z_2 und Z_3 sind jeweils aus parallel geschalteten Widerständen und Kondensatoren aufgebaut. Unter Berücksichtigung der parallelen Anordnung und den Gleichungen (3.2) und (3.4) gilt

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{Z_i} &= \frac{1}{R_i} + \frac{1}{\frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_i}} \\ Z_i &= \frac{1}{\frac{1}{R_i} + j \cdot \omega \cdot C_i} \end{aligned} \right\}; i = \{2, 3\}. \quad (4.3)$$

Der induktive Einfluss der Messapparatur wird durch Impedanzelement Z_4 wiedergegeben. Unter Verwendung von Gleichung (3.3) folgt

$$Z_4 = j \cdot \omega \cdot L_4 \quad (4.4)$$

Für die Übertragungsfunktion Z folgt damit

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_3} + j \cdot \omega \cdot C_3} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j \cdot \omega \cdot C_2} + j \cdot \omega \cdot L_4. \quad (4.5)$$

Nach Erweiterung der Nenner der Impedanzelemente Z_2 und Z_3 mit den jeweiligen konjugiert komplexen Zahlen kann die Übertragungsfunktion Z in die kartesische Darstellung mit separatem Real- und Imaginärteil überführt werden. Für die Übertragungsfunktion gilt dann

$$\begin{aligned}
Z = & R_1 + \underbrace{\frac{R_3}{1 + \omega^2 \cdot C_3^2 \cdot R_3^2} + \frac{R_2}{1 + \omega^2 \cdot C_2^2 \cdot R_2^2}}_{Re(Z)} + \\
& + j \cdot \underbrace{\left(-\frac{\omega \cdot C_3 \cdot R_3}{1 + \omega^2 \cdot C_3^2 \cdot R_3^2} - \frac{\omega \cdot C_2 \cdot R_2}{1 + \omega^2 \cdot C_2^2 \cdot R_2^2} + \omega \cdot L_4 \right)}_{Im(Z)}. \quad (4.6)
\end{aligned}$$

Im Nyquist-Diagramm ist, wie bereits oben beschrieben, der Imaginärteil der Übertragungsfunktion über dem Realteil aufgetragen. Daher folgt für Abszisse und Ordinate

$$\begin{aligned}
x &= Re(Z) \\
y &= Im(Z) \quad (4.7)
\end{aligned}$$

Für die frequenzbezogenen Abhängigkeiten im Bodediagramm gilt

$$\begin{aligned}
x &= f = \frac{\omega}{2 \cdot \pi} \\
y_1 &= |Z| = \sqrt{(Re(Z))^2 + (Im(Z))^2} \quad (4.8)
\end{aligned}$$

Der Phasenverschiebungs-Winkel φ muss zunächst vom Bogenmaß ins Winkelmaß umgerechnet werden. Damit folgt für die zweite Ordinate

$$y_2 = \varphi \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (4.9)$$

Mithilfe der Gleichungen (4.7), (4.8) und (4.9) können Nyquist- und Bode-Diagramm des obigen Ersatzschaltbildes ermittelt werden. Die Werte für die vorkommenden Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten werden derart gewählt, dass der charakteristische Impedanzverlauf der MCFC-Anode in Nyquist- und Bode-Diagramm hinreichend genau wiedergegeben werden kann. Als Referenz dienen die in Abbildung 4.1 dargestellten Bode- und Nyquist-Diagramm der Anode (A_1) unter Standardbedingungen bei einer Temperatur von $625 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Brenngasausnutzungsgrad von $50 \text{ } \%$.

Tabelle 4.1 fasst die gewählten Parameter für Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten zusammen.

$R_1 [m\Omega]$	15,0
$R_2 [m\Omega]$	25,0
$C_2 [F]$	1,0
$R_3 [m\Omega]$	35,0
$C_3 [F]$	20,0
$L_4 [\mu H]$	0,5

Tab. 4.1 Parameter des Ersatzschaltbilds

Die mithilfe der obigen Parameter erzeugten Nyquist- und Bode-Diagramme sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

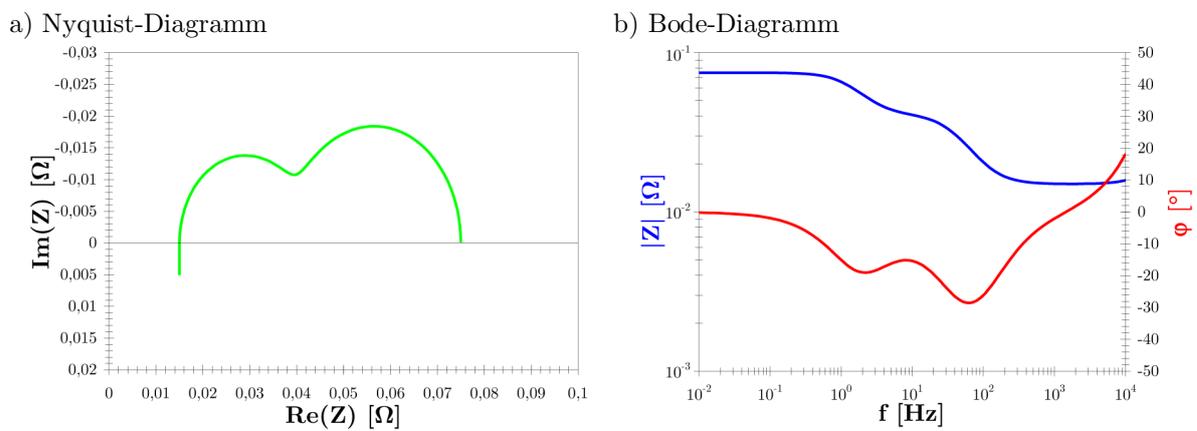


Abb. 4.5 Nyquist- und Bode-Diagramm des Ersatzschaltbilds

Im Vergleich zu den gemessenen Impedanzspektren, welche in Abbildung 4.1 dargestellt sind, zeigen sich bezüglich der Bode- und Nyquist-Diagramme sehr gute Übereinstimmungen. Die charakteristischen Kurvenverläufe werden durch die obige Übertragungsfunktion wiedergegeben. Abweichungen treten bezüglich der Lage des Minimums des hochfrequenten Bogens im Frequenzbereich auf. Im hochfrequenten Bogen wandert das Minimum von einer Frequenz von etwa 20 Hz auf etwa 60 Hz. Das Minimum des niederfrequenten Bogens dagegen liegt auch für die obige Übertragungsfunktion bei etwa 2 Hz.

Die Lage der Minima im Frequenzbereich kann durch Verwendung alternativer Schaltungen, die Kapazitäten beschreiben, variiert werden. Auf diese Thematik wird jedoch an anderer Stelle nochmals eingegangen. Schwerpunkt im Folgenden soll zunächst der Einfluss der sechs Parameter auf die Kurvenverläufe in Bode- und Nyquist-Diagramm sein, um ein besseres Verständnis für die geltenden Zusammenhänge zu erhalten. Dabei werden für jeden der sechs Parameter nacheinander Variationen durchgeführt. Die Ausgangskurven sind identisch zu Abbildung 4.5 eingefärbt: hell-

grün im Nyquist-Diagramm, rot und blau im Bode-Diagramm. Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis bei Variation des ohmschen Widerstands aus Impedanzelement Z_1 .

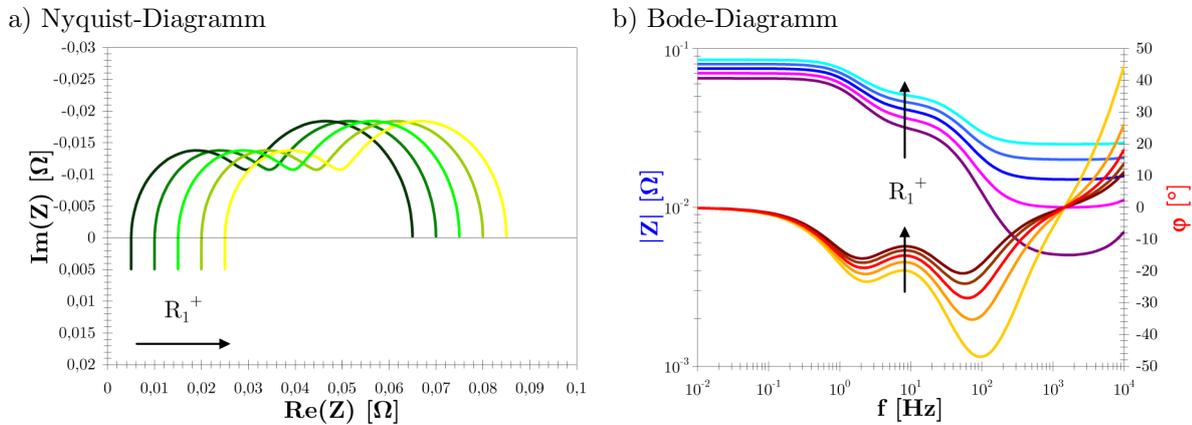


Abb. 4.6 Nyquist- und Bode-Diagramm bei R_1 -Variation

Eine Änderung des ohmschen Widerstands R_i bewirkt im Nyquist-Diagramm eine Verschiebung des kompletten Impedanzspektrums auf der Realachse. Im Bode-Diagramm zeigt sich im Amplitudengang eine Verschiebung nach oben für größere ohmsche Widerstände und eine Verschiebung nach unten für kleinere ohmsche Widerstände. Durch die Verschiebungen im Nyquist-Diagramm ändert sich auch die Lage der Minima von hoch- und niederfrequentem Bogen, was anhand der Phasenverschiebung ersichtlich wird. Eine Erhöhung des ohmschen Widerstands bewirkt zusätzlich eine Reduktion der extremalen Phasenverschiebungs-Winkel, was ebenfalls im Bode-Diagramm deutlich erkennbar ist.

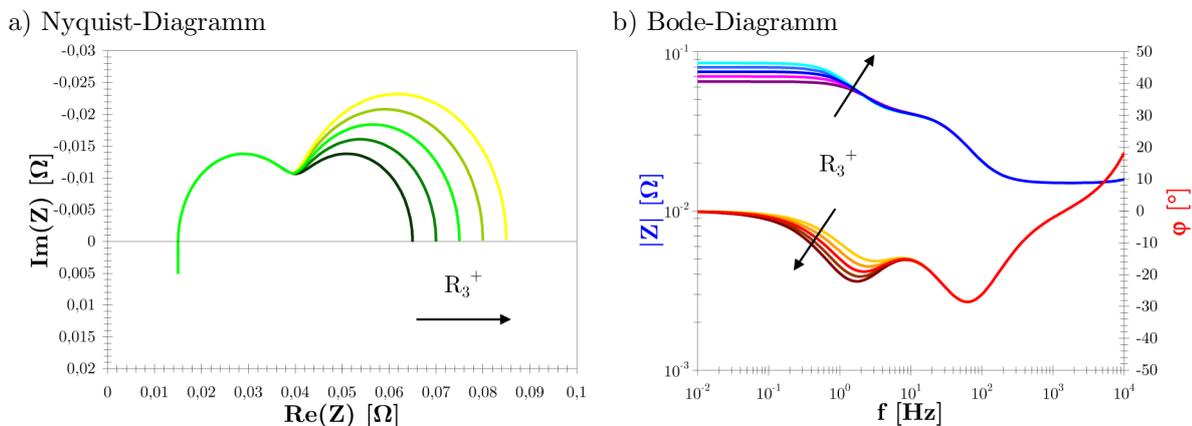


Abb. 4.7 Nyquist- und Bode-Diagramm bei R_3 -Variation

Abbildung 4.7 fasst die durchgeführten Variationen des niederfrequenten Widerstands R_3 zusammen. Eine Änderung des Widerstands R_3 hat auf den Verlauf des linken,

hochfrequenten Bogens im Nyquist-Diagramm keinen Einfluss. Eine Erhöhung des niederfrequenten Widerstands führt zu einer Vergrößerung des Gesamtwiderstands. Im Bode-Diagramm zeigen sich lediglich für Frequenzen kleiner 5 Hz Änderungen. Eine Erhöhung von R_3 führt auch hier zu größeren Werten für $|Z|$. Für höhere Frequenzen bleiben sowohl der Amplitudengang als auch die Phasenverschiebung unbeeinflusst. Die Lageänderungen des niederfrequenten Minimums sind an der veränderten Phasenverschiebung deutlich erkennbar. Größere Werte für R_3 führen zu einer Verschiebung des Minimums hin zu geringeren Frequenzen.

Abbildung 4.8 zeigt Variationen des hochfrequenten Widerstands R_2 .

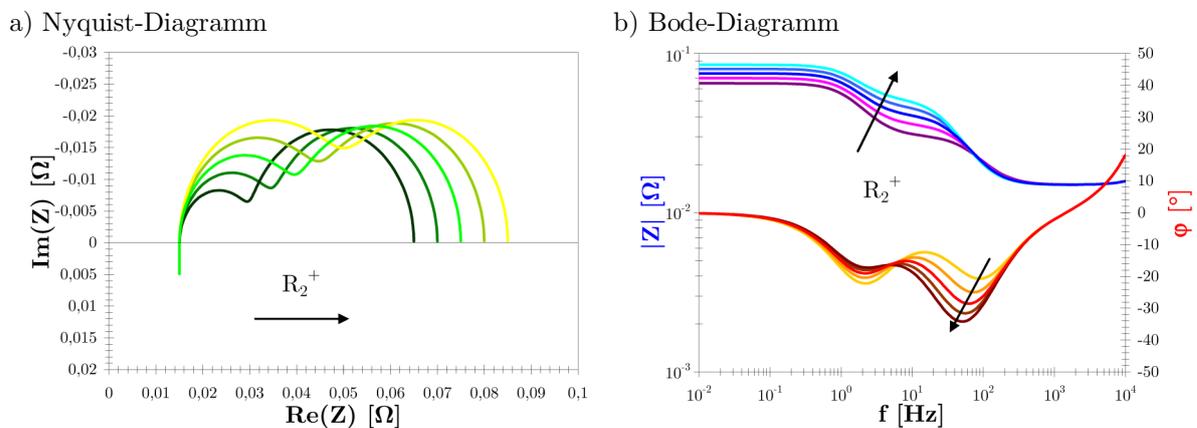


Abb. 4.8 Nyquist- und Bode-Diagramm bei R_2 -Variation

Auch für eine Variation des hochfrequenten Widerstands R_2 findet eine Bewegung in Richtung der Realachse statt, wie das Nyquist-Diagramm an den Veränderungen des linken Bogens zeigt. Der niederfrequente, rechte Bogen ändert seine Lage ebenfalls, wird lediglich parallel zur Realachse verschoben. Im Bode-Diagramm sind diese Veränderungen ebenfalls erkennbar. Für größere Werte für R_2 ergeben sich für Frequenzen kleiner 100 Hz höhere Werte für $|Z|$. Gleichzeitig verschieben sich die Frequenzen der hochfrequenten Minima hin zu kleineren Werten, wie der Verlauf des Phasenverschiebungswinkels φ zeigt.

Nach Betrachtung der durch Variation der drei ohmschen Widerstände R_1 , R_2 und R_3 verursachten Veränderungen in den Bode- und Nyquist-Diagrammen folgen nun Änderungen, die sich aus der Variation der kapazitiven Elemente ergeben.

In Abbildung 4.9 sind die Einflüsse der Kapazität des niederfrequenten Bogens C_3 dargestellt.

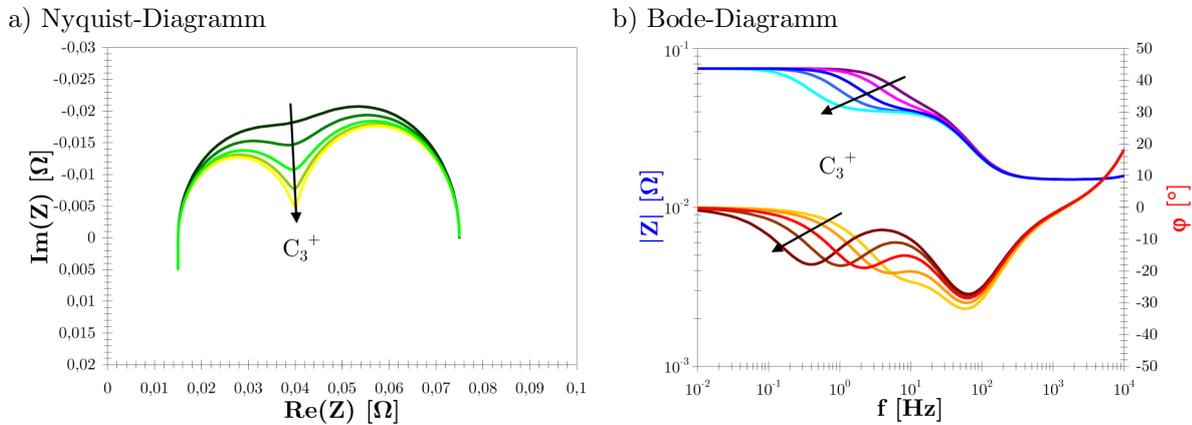


Abb. 4.9 Nyquist- und Bode-Diagramm bei C_3 -Variation

Durch eine Variation der kapazitiven Elemente verändert sich der Übergangsbereich zwischen dem hoch- und dem niederfrequenten Bogen im Nyquist-Diagramm. Größere Werte für C_3 bewirken die Ausbildung eines lokalen Maximums, das sich zunehmend der Realachse annähert. Kleine Werte der niederfrequenten Kapazität liefern den im Rahmen der Impedanzmessungen häufig beobachteten Effekt, dass der kleinere der beiden Bögen durch den größeren Bogen aufgezogen wird und so ein Minimum nicht mehr exakt bestimmt werden kann.

Im Bode-Diagramm wirkt sich eine Veränderung von C_3 auf die Größe des mittleren Plateaus im Bereich zwischen 1 Hz und 10 Hz aus. Höhere niederfrequente Kapazitäten vergrößern das Plateau. Gleichmaßen ist eine Veränderung der Frequenzen der beiden Minima zu beobachten, wie der Verlauf der Phasenverschiebung zeigt. Während sich die Lage im hochfrequenten Bereich kaum ändert, führt eine Erhöhung von C_3 zu geringeren Frequenzen für die niederfrequenten Minima.

Gleichzeitig verursachen höhere niederfrequente Kapazitäten die zunehmend deutliche Ausbildung eines lokalen Maximums im Verlauf des Phasenverschiebungswinkels φ . Dieses lokale Maximum befindet sich konsequenterweise zwischen den beiden Minima, die die Frequenzen der Minima des hoch- und niederfrequenten Bogens im Nyquist-Diagramm markieren.

Eine Variation der hochfrequenten Kapazität C_2 hat einen genau umgekehrten Effekt auf das Nyquist-Diagramm, wie Abbildung 4.10 zeigt.

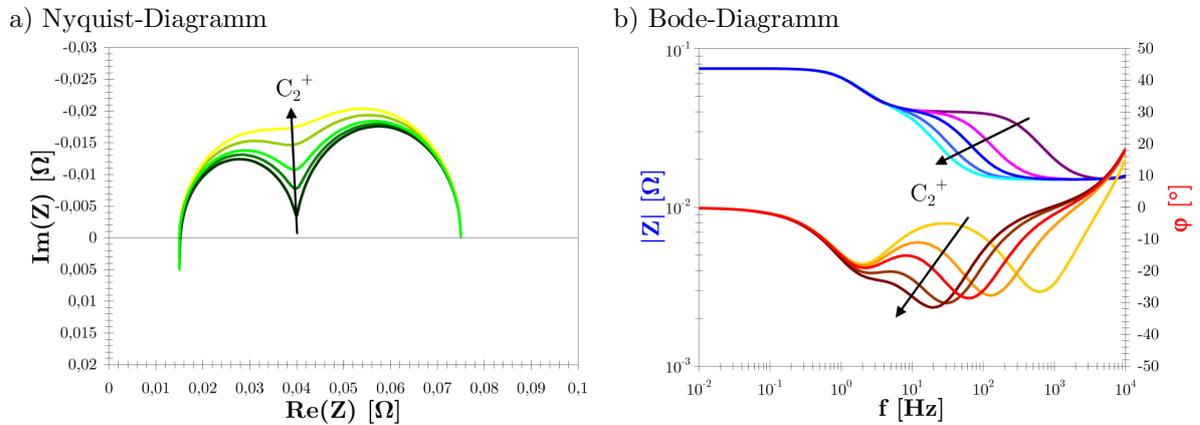


Abb. 4.10 Nyquist- und Bode-Diagramm bei C_2 -Variation

Eine Erhöhung der hochfrequenten Kapazität führt zu einem zunehmenden Verschwinden des lokalen Maximums zwischen hoch- und niederfrequentem Bogen. Jetzt verursachen große Werte für C_2 ein Aufziehen des kleineren Bogens durch den größeren Bogen, wodurch das Minimum des kleineren Bogens nicht mehr exakt bestimmbar ist, sondern nur noch anhand seiner Frequenz näherungsweise ermittelt werden kann.

Im Bode-Diagramm zeigen sich erneut Veränderungen der Größe des mittleren Plateaus, das sich in diesem Fall allerdings im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 100 Hz befindet. Höhere hochfrequente Kapazitäten C_2 verkleinern das Plateau. Die Frequenzen der beiden Minima im Nyquist-Diagramm verändern sich ebenfalls.

Für eine Variation der hochfrequenten Kapazität ändern sich die Frequenzen der niederfrequenten Minima des Nyquist-Diagramms nur sehr wenig. Starke Veränderungen ergeben sich allerdings für die Frequenzen der Minima des hochfrequenten Bogens. Eine Erhöhung von C_2 führt zu einer Verringerung der Frequenzen und gleichzeitig zu einer Verminderung des lokalen Maximums zwischen den beiden Minima im Verlauf der Phasenverschiebung.

Ein letzter Aspekt in der Betrachtung der Änderungen in Bode- und Nyquist-Diagramm ist eine Variation der durch die Messapparatur eingetragene Induktivität L_4 . Abbildung 4.11 zeigt die beobachteten Effekte.

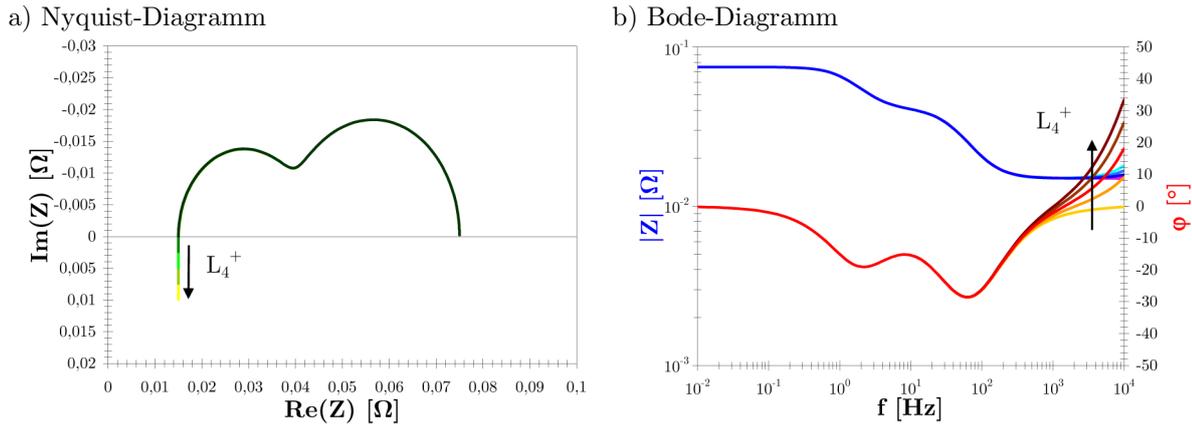


Abb. 4.11 Nyquist- und Bode-Diagramm bei L_4 -Variation

Eine Änderung von L_4 hat weder im Nyquist- noch im Bode-Diagramm Einfluss auf die übrigen Parameter R_1 , R_2 , R_3 , C_2 und C_3 . Höhere Induktivitäten verursachen im Nyquist-Diagramm lediglich einen größeren positiven Imaginärteil in der Gaußschen Zahlenebene. Änderungen der Induktivität L_4 haben im Bode-Diagramm Auswirkungen für Frequenzen größer 1000 Hz . Während im Amplitudengang nur eine vernachlässigbare Vergrößerung von $|Z|$ eintritt, bewirken höhere Werte von L_4 größere Phasenverschiebungswinkel im Frequenzbereich zwischen 1000 Hz und 10000 Hz . Hiermit kann gezeigt werden, dass die durch die Messapparatur verursachte Induktivität keinen Einfluss auf die Vorgänge in der Anodenhalfzelle hat.

Die Berücksichtigung kapazitiver Doppelschichten (siehe Abschnitt 3.1.2.5) in der Übertragungsfunktion, die das Ersatzschaltbild beschreibt, erfordert den Ersatz der idealen Kondensatoren durch Constant Phase Elemente (CPE). Das veränderte Ersatzschaltbild ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

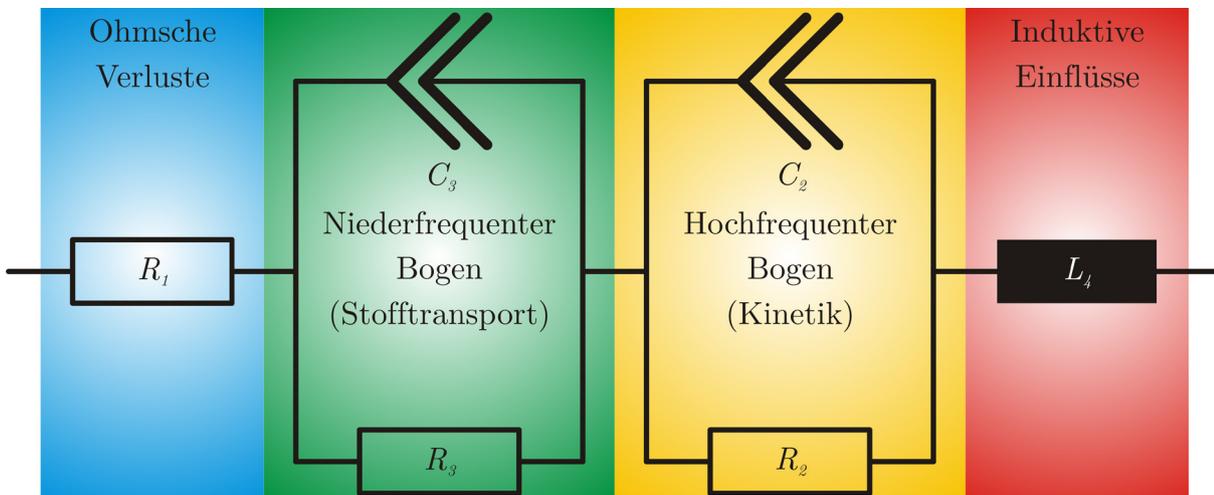


Abb. 4.12 Ersatzschaltbild für die Anoden-Halfzelle

Die daraus resultierende Übertragungsfunktion, basierend auf das obige Ersatzschaltbild lautet damit

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_3} + C_3 \cdot \omega_{0,3} \cdot \left(\frac{j \cdot \omega}{\omega_{0,3}}\right)^{\alpha_3}} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + C_2 \cdot \omega_{0,2} \cdot \left(\frac{j \cdot \omega}{\omega_{0,2}}\right)^{\alpha_2}} + j \cdot \omega \cdot L_4. \quad (4.10)$$

Durch den Aufbau komplexerer Ersatzschaltbilder erfordert auch die Herleitung der daraus resultierenden Übertragungsfunktionen Z einen deutlich größeren Aufwand. Besonders die Aufteilung in Real- und Imaginärteil, welche zur Generierung des Nyquist-Diagramms erforderlich ist, kann bei der Verwendung von Constant Phase Elementen wegen der darin vorkommenden Exponenten auf analytischem Weg nicht mehr durchgeführt werden. An dieser Stelle muss auf numerische Methoden zurückgegriffen werden.

Zur Validierung der numerischen Routine wird diese anhand des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 4.4 mit der analytisch bestimmten Lösung verglichen. Abbildung 4.13 zeigt eine Gegenüberstellung der analytisch ermittelten Bode- und Nyquist-Diagramme, die bereits in Abbildung 4.5 dargestellt sind, mit den auf numerischem Weg erzeugten Werten.

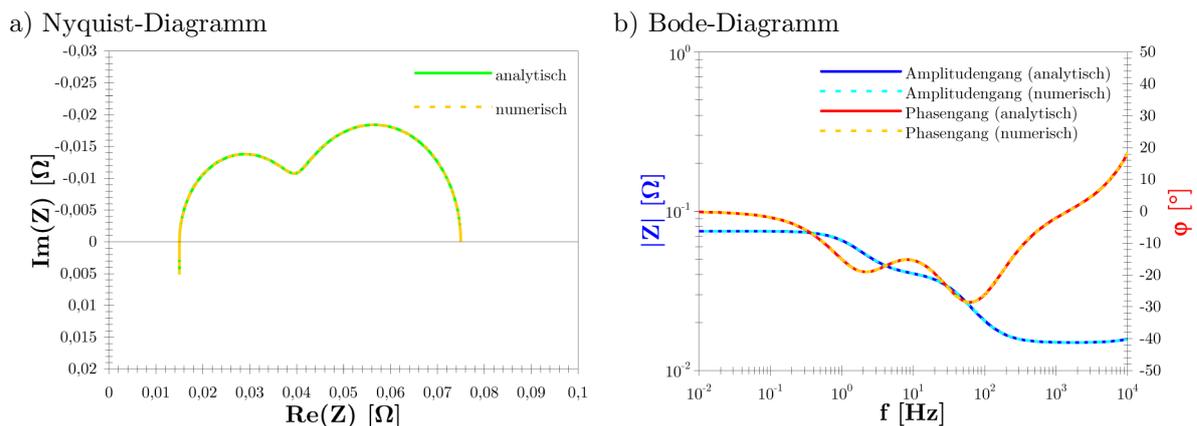


Abb. 4.13 Nyquist- und Bode-Diagramm analytisch und numerisch

Die auf analytischem Weg berechneten Kurvenverläufe sind analog zu Abbildung 4.5 dargestellt: die Ortskurve im Nyquist-Diagramm grün, der Amplitudengang im Bode-Diagramm blau und der Phasengang im Bode-Diagramm rot. Die numerisch bestimmten Kurven sind gelb beziehungsweise hellblau eingefärbt. Ein Vergleich zeigt

für alle Graphen einen identischen Kurvenverlauf, wodurch Fehler in der numerischen Routine ausgeschlossen werden können. Im Folgenden soll zunächst der Einfluss der durch die Verwendung von Constant Phase Elementen (*CPE*) neu hinzugekommenen Parameter (Normierungsfrequenzen $\omega_{0,j}$ und Exponenten α_j) auf Bode- und Nyquist-Diagramm näher betrachtet werden. Durch

$$\omega_{0,j} = 1 \quad (4.11)$$

und

$$\alpha_j = 1 \quad (4.12)$$

entspricht das Constant Phase Element einem idealen Kondensator. Daher wird dieser Zustand für die folgenden Betrachtungen als Referenz verwendet. Abbildung 4.14 zeigt die Einflüsse durch Variation des Exponenten $\alpha_{0,3}$ des niederfrequenten Bogens.

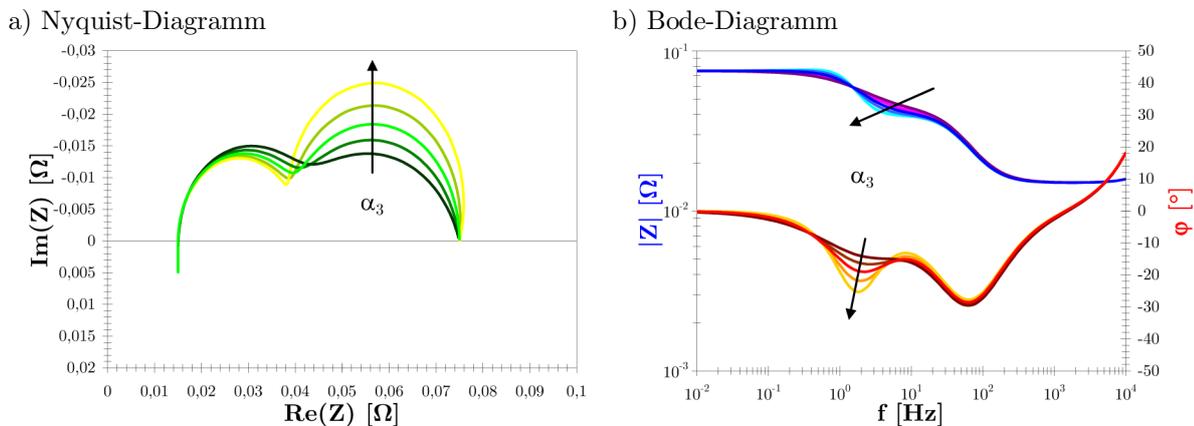


Abb. 4.14 Nyquist- und Bode-Diagramm bei α_3 -Variation

Durch Erhöhung des niederfrequenten Exponenten in Pfeilrichtung $\alpha_{0,3}$ verringert sich das dort existierende Minima, das den niederfrequenten Widerstand charakterisiert. Gleichzeitig erfolgt eine Vergrößerung des hochfrequenten Bogens. Der Schnittwinkel der zweiten Nullstelle mit der Realachse verändert sich, bei gleich bleibendem Gesamtwiderstand ebenfalls. Die Frequenzverschiebung des niederfrequenten Minimums zeigt der Verlauf des Phasenverschiebungswinkels im Bode-Diagramm. Im Amplitudengang zeigen sich Vergrößerungen der mittleren und niederfrequenten Plateaus.

Die Veränderung des hochfrequenten Exponenten $\alpha_{0,2}$ führt zu analogen Ergebnissen im hochfrequenten Bereich, wie Abbildung 4.15 zeigt.

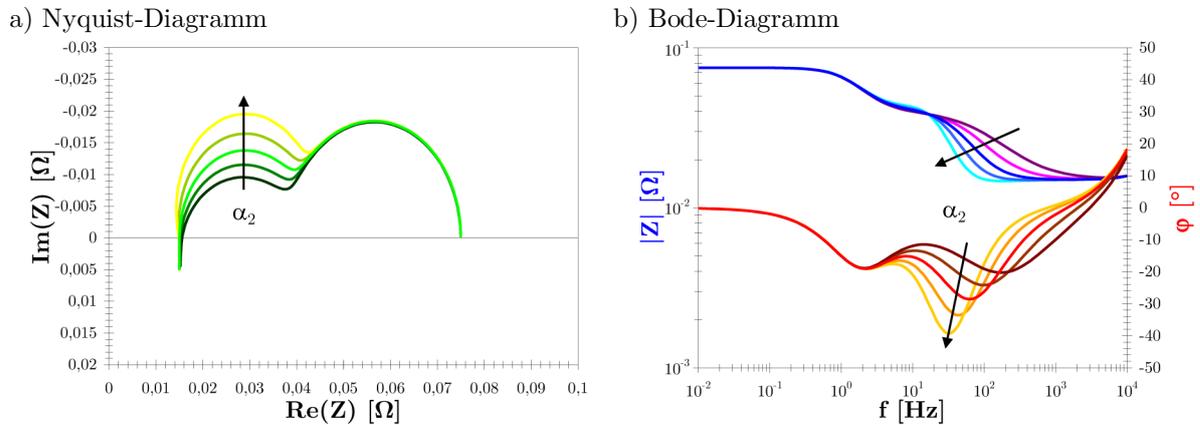


Abb. 4.15 Nyquist- und Bode-Diagramm bei α_2 -Variation

Zur Untersuchung der Änderungen der beiden Normierungsfrequenzen $\omega_{0,3}$ und $\omega_{0,2}$ müssen die korrespondierenden Exponenten α_3 und α_2 Werte ungleich 1 annehmen, da $\omega_{0,3}$ und $\omega_{0,2}$ sonst in Gleichung (4.10) herausgekürzt werden. Abbildung 4.16 fasst die auftretenden Veränderungen bei Variation der niederfrequenten Normierungsfrequenz $\omega_{0,3}$ zusammen.

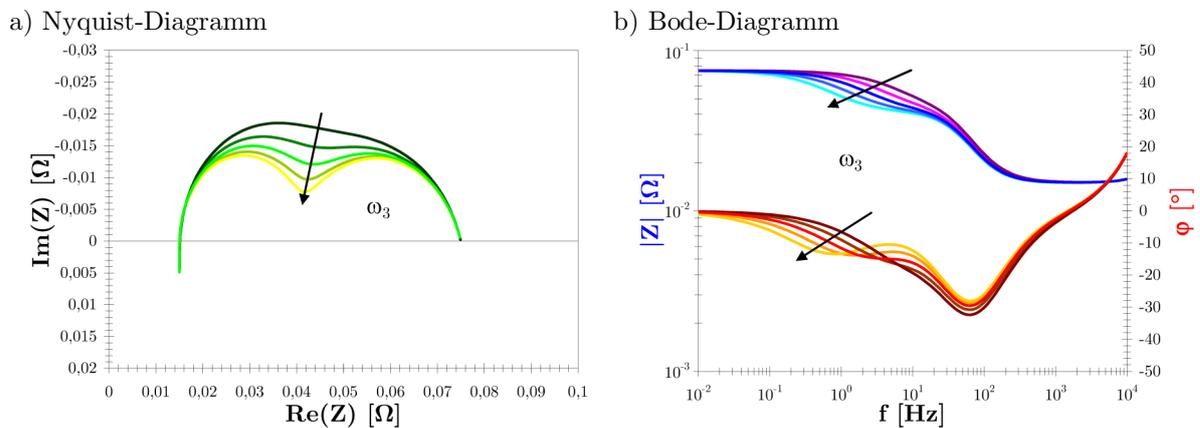


Abb. 4.16 Nyquist- und Bode-Diagramm bei ω_3 -Variation

Die niederfrequente Normierungsfrequenz verursacht ähnliche Änderungen wie die ideale niederfrequente Kapazität. Ein Vergleich der Übertragungsfunktionen (4.5) und (4.10) lässt dieses Verhalten logisch erscheinen, da die Normierungsfrequenz ein Produkt mit ihrer zugehörigen idealen Kapazität bildet.

Ein korrespondierendes Verhalten für den hochfrequenten Bereich zeigt sich für die Normierungsfrequenz ω_3 , wie Abbildung 4.17 zeigt.

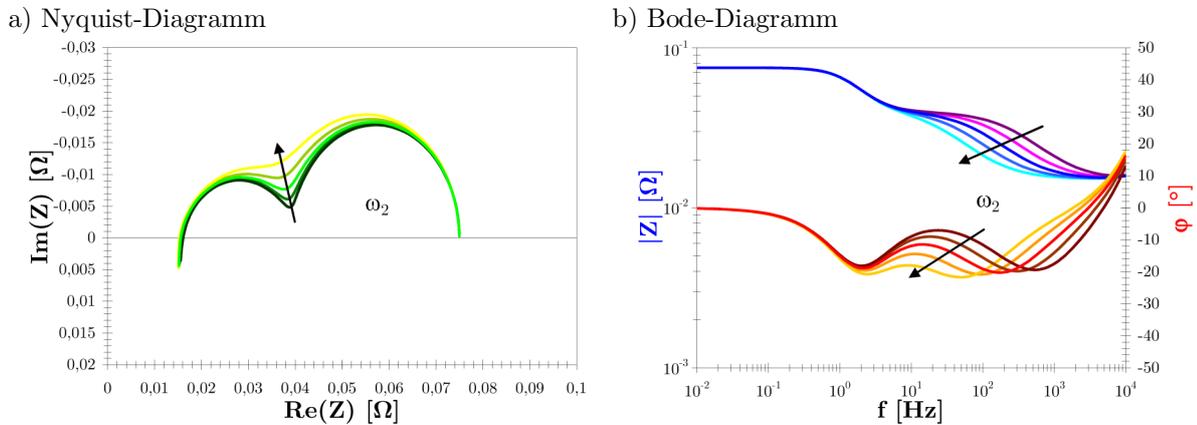


Abb. 4.17 Nyquist- und Bode-Diagramm bei ω_2 -Variation

Mit den Widerständen R_j , Kapazitäten C_j , Induktivitäten L_j , Normierungsfrequenzen ω_j und den Exponenten α_j sind sämtliche Stellgrößen des Ersatzschaltbilds, welches in Abbildung 4.12 dargestellt ist, diskutiert. Damit kann jedes gemessene Impedanzspektrum einer MCFC-Anode durch Wahl eines geeigneten Parametersatzes mithilfe dieses Ersatzschaltbilds dargestellt werden. Im folgenden Abschnitt soll dies anhand des eingangs angeführten Impedanzspektrums der Anode (A_1) unter Standardbedingungen gezeigt werden. Abbildung 4.18 zeigt die resultierenden Ergebnisse in Bode- und Nyquist-Diagramm.

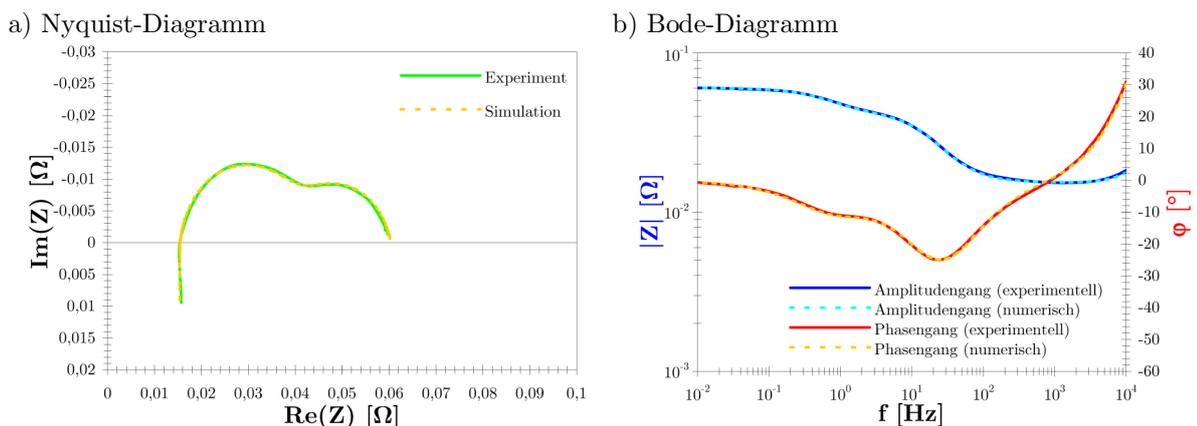


Abb. 4.18 Nyquist- und Bode-Diagramm gemessen und simuliert

Die mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie aufgenommenen Werte sind mit durchgezogenen Linien dargestellt. Die entsprechenden numerisch ermittelten Graphen sind gestrichelt darüber gelegt. Es zeigt sich die sehr gute Übereinstimmung der

simulierten mit den experimentellen Daten für das Spektrum der Anode (A_1). Die Qualität der Simulationsergebnisse lässt sich anhand von Paritätsdiagrammen belegen. Dabei wird ein gemessener Wert gegen seinen korrespondierenden numerischen Wert aufgetragen. Je näher die resultierenden Punkte auf der Winkelhalbierenden des Diagramms liegen, desto exakter ist die numerische Lösung. Abbildung 4.19 fasst die Paritätsdiagramme von Realteil, Imaginärteil, Amplitude und Phasenverschiebungswinkel zusammen, durch die sich die Exaktheit der numerischen Lösung bestätigt.

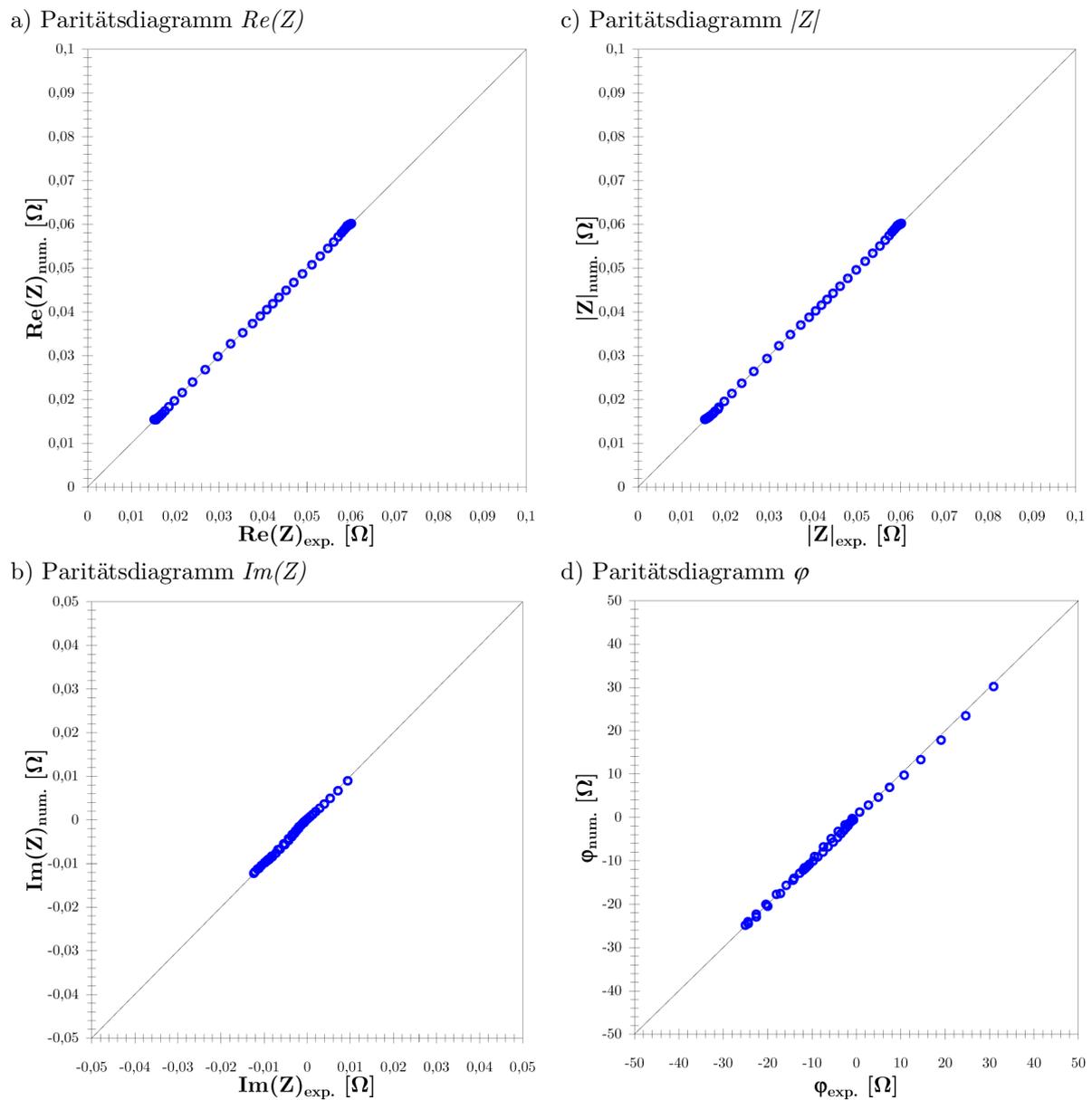


Abb. 4.19 Paritätsdiagramme zum Vergleich von Experiment und Simulation

Mithilfe der Paritätsdiagramme kann die Exaktheit der numerischen Lösung gegenüber den experimentellen Daten nachgewiesen werden. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

R_1 [$m\Omega$]	15,35								
R_2 [$m\Omega$]	25,0	C_2 [F]	1,0			ω_2 [MHz]	1,5	α_2 [-]	0,9175
R_3 [$m\Omega$]	20,0	C_3 [F]	19,0			ω_3 [kHz]	10	α_3 [-]	0,85
				L_4 [μH]	0,9				

Tab. 4.2 Parameter des Ersatzschaltbilds

Das oben diskutierte Ersatzschaltbild für die Anoden-Halbzelle ist im MCFC-Betriebsbereich uneingeschränkt gültig. Einen Sonderfall stellen Gaszusammensetzungen mit reduziertem Kohlendioxid-Anteil dar, wie in Abschnitt 3.3.3.2 diskutiert. Durch die Zersetzung des Elektrolyten entstehen Konzentrationsgradienten, welche im Nyquist-Diagramm in Form von Warburg-Geraden sichtbar werden. Dieser Sonderfall ist im obigen Ersatzschaltbild nicht berücksichtigt und wird im Folgenden näher betrachtet.

Warburg-Impedanzen beschreiben Diffusionseffekte, welche bei geringen Frequenzen entstehen, wenn Konzentrationsgradienten über der Elektrode dem Wechselstrom zeitlich nacheilen. Eine Berücksichtigung der Warburg-Impedanz im Ersatzschaltbild führt zu einem Aufbau, wie ihn Abbildung 4.20 zeigt.

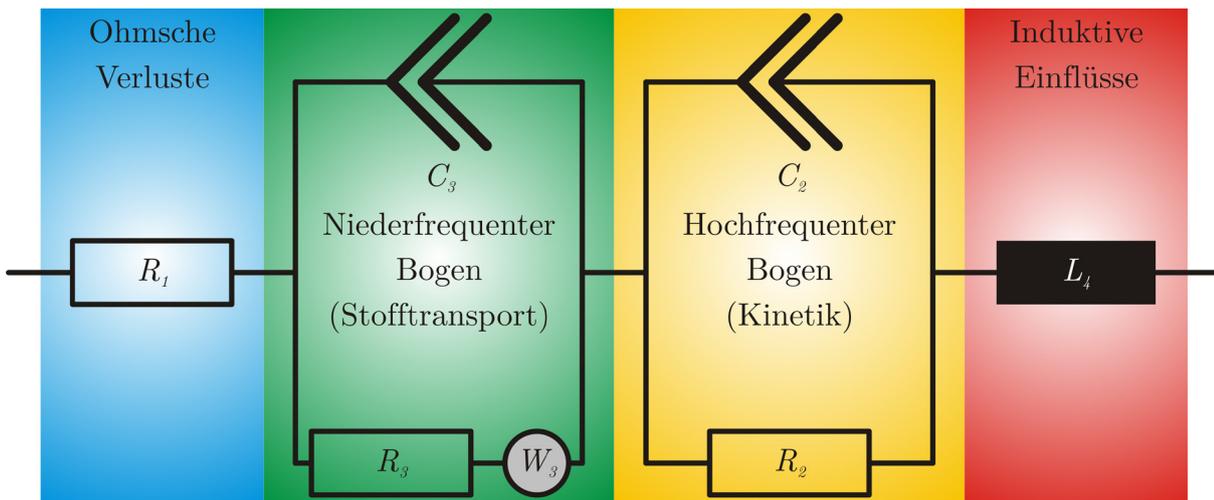


Abb. 4.20 Ersatzschaltbild mit Warburg-Impedanz

Ein Einfluss der Warburg-Impedanz wird im Nyquist-Diagramm an der so genannten Warburg-Gerade ersichtlich, welche einen Winkel von 45° mit der Realachse bildet.

Die daraus resultierende Übertragungsfunktion, basierend auf das obige Ersatzschaltbild lautet damit.

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_3 + \frac{W_3}{\sqrt{j \cdot \omega}}} + C_3 \cdot \omega_{0,3} \cdot \left(\frac{j \cdot \omega}{\omega_{0,3}}\right)^{\alpha_3}} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + C_2 \cdot \omega_{0,2} \cdot \left(\frac{j \cdot \omega}{\omega_{0,2}}\right)^{\alpha_2}} + j \cdot \omega \cdot L_4 \quad (4.13)$$

Die Auswirkungen der Warburg-Impedanz auf Bode- und Nyquist-Diagramm werden ebenfalls in Form einer Parameterstudie veranschaulicht. Diese basiert auf den in Tabelle 4.2 zusammengefassten Werten für Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten. Abbildung 4.21 zeigt den Einfluss der Warburg-Impedanz.

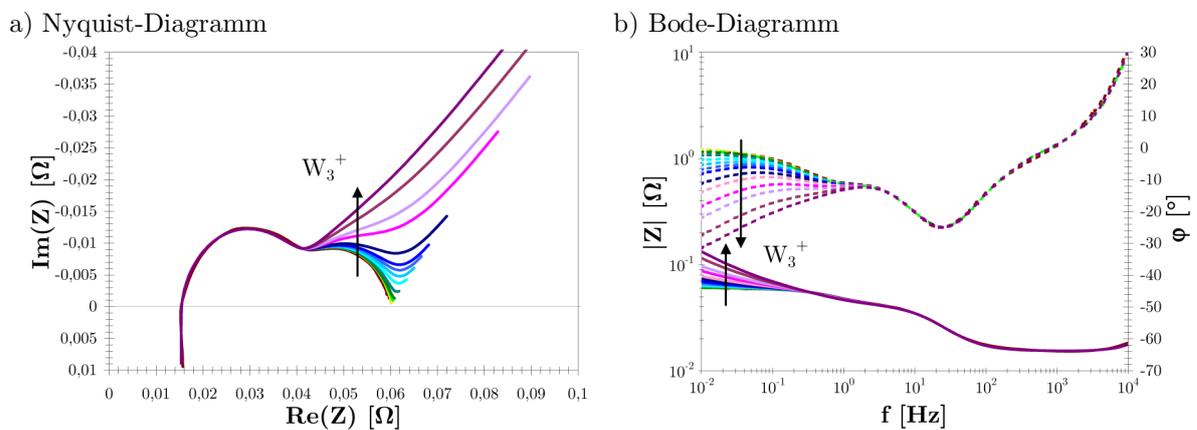


Abb. 4.21 Nyquist- und Bode-Diagramm bei W_3 -Variation

Die Ausbildung der Warburg-Gerade im Nyquist-Diagramm für steigende Werte von W_3 ist deutlich zu erkennen. Im Bode-Diagramm zeigen sich die Veränderungen, wie erwartet, im niederfrequenten Bereich. Sinkende Werte für $|Z|$ und steigende Werte für den Phasenverschiebungswinkel sind die Folge. Damit kann gezeigt werden, dass das Ersatzschaltbild für die MCFC-Anode durch Hinzufügen einer Warburg-Impedanz an den Sonderfall der Elektrolyt-Zersetzung angepasst werden kann.

Die vollständige Beschreibung des Anodenreaktionsmechanismus erfordert im nächsten Schritt die Verknüpfung der Bauelemente des Ersatzschaltbilds mit Gleichungen, welche physikalische und elektrochemische Prozesse beschreiben. Diese Gleichungen werden im Folgenden als Widerstandsgleichungen bezeichnet. Ihre Herleitungen werden im nächsten Abschnitt näher erläutert.

4.2 Widerstandsgleichungen der MCFC-Anode

Mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie steht ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem sich das Verhalten von MCFC-Anoden vermessen lässt. Aus den Impedanzspektren resultieren charakteristische Größen, die das physikalische und elektrochemische Verhalten der Elektroden wiedergeben. Damit ist eine Beschreibung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus möglich, der sich mithilfe eines Ersatzschaltbilds sichtbar machen lässt. Dabei spielt die Zuordnung einzelner Prozesse zu den jeweiligen Impedanzelementen eine wichtige Rolle. Die Implementierung der charakteristischen Größen in ein Ersatzschaltbild ist Bestandteil des vorangegangenen Abschnitts.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die charakteristischen Größen der MCFC-Anode aus den Impedanzspektren mit messbaren Prozessgrößen hinterlegt werden. Dazu zählen vorrangig Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Widerstandsgleichungen sollen als Ersatz für empirische Messdaten in ein numerisches Gesamtmodell der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle [57] integriert werden und damit das Verhalten der MCFC-Anode allgemeingültiger wiedergeben. Eine Berücksichtigung induktiver und kapazitiver Modellgrößen ist in den Elektroden-Bestandteilen des Modells nicht vorgesehen, so dass die Herleitung von Gleichungen für die Kapazitäten C_2 und C_3 , so wie die Induktivität L_4 entfallen und sich auf die charakteristischen Widerstände R_1 , R_2 und R_3 des Nyquist-Diagramms beschränkt werden kann, welche in Abbildung 4.22 nochmals zusammengefasst sind.

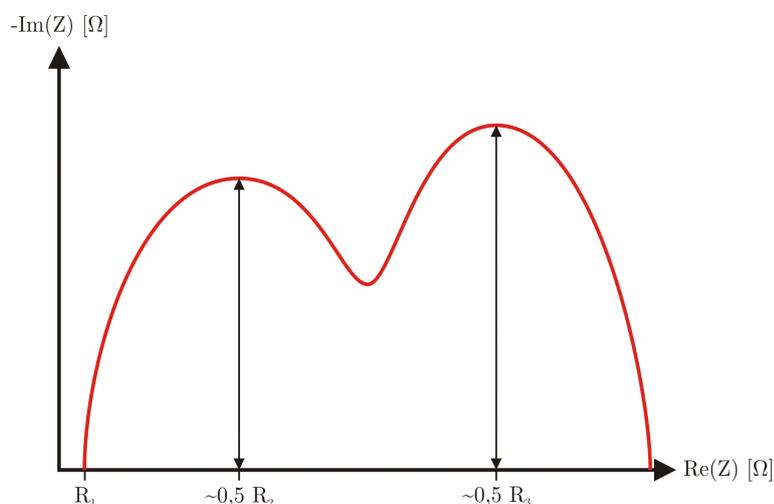


Abb. 4.22 Charakteristische Widerstände im Nyquist-Diagramm

Der Widerstand R_1 , auch als ohmscher Widerstand der Anode bezeichnet, ergibt sich im Nyquist-Diagramm am ersten Schnittpunkt mit der Realachse. Er beschreibt Leitfähigkeit und Kontakt an den Grenzflächen Matrix/ Aktivschicht, Aktivschicht/ Trägerschaum und Trägerschaum/ Gasführungsblech. Größere Kontaktflächen der einzelnen Grenzen verringern den ohmschen Widerstand. Maßgebende Größe für den ohmschen Widerstand ist die elektrische Leitfähigkeit. Im weiteren Verlauf des Nyquist-Diagramms existieren zwei Minima. Impedanzmessungen zeigen eine starke Abhängigkeit des linken, hochfrequenten Bogens von der Temperatur. Dieser bildet damit unter anderem die Kinetik des elektrochemischen Systems ab. Charakteristische Größe hierfür ist der Widerstand R_2 . Im linken, niederfrequenten Bogen kann eine starke Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung bei gleichzeitig vernachlässigbarer Abhängigkeit von der Temperatur nachgewiesen werden, was auf die Abbildung von Stofftransport-Prozessen schließen lässt. Diese werden durch den Widerstand R_3 ausgedrückt.

Die Beträge der Widerstände R_2 und R_3 ergeben sich näherungsweise aus den verdoppelten Minima der gemessenen Werte, da davon ausgegangen wird, dass es sich bei den beiden Bögen um ineinander geschobene Halbkreise handelt. Bedingt durch den Aufbau der Anoden-Halbzellen mit zwei Anoden und Matrix kann auf die Verdopplung der beiden Widerstände verzichtet werden, da für das Modell nur die Widerstände **einer** Anode relevant sind, damit das Anoden-Modell mit der Kathoden-Halbzelle gekoppelt werden kann. Die ohmschen Widerstände müssen hierfür jedoch halbiert werden. Weiterhin erfolgt für alle Widerstände eine Normierung auf $1,0 \text{ cm}^2$ Zellfläche. Abbildung 4.23 zeigt die schematische Darstellung der Modell-Kopplung zwischen Anoden- (AHZ) und Kathoden-Halbzelle (KHZ) zur Einzelzelle (EZ).

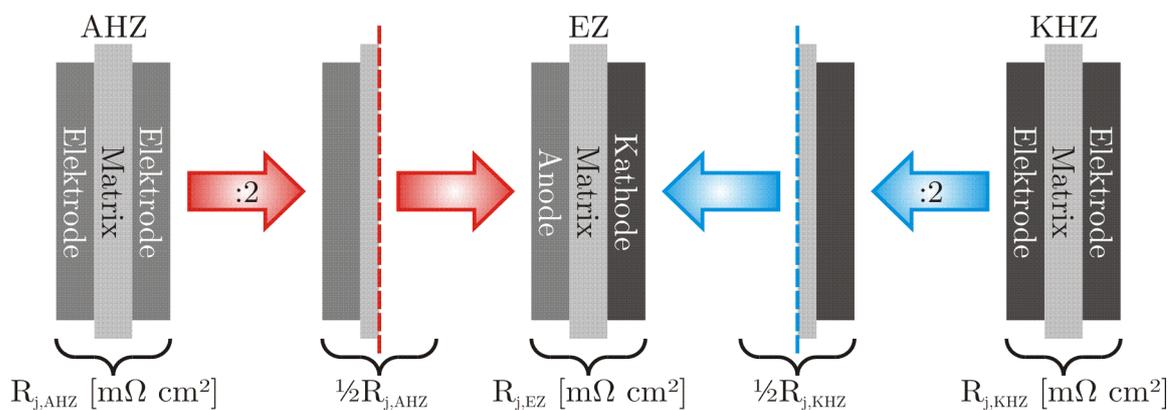


Abb. 4.23 Modell-Kopplung Anode-Kathode

Die Verknüpfung der mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie gemessenen charakteristischen Widerstände mit physikalischen Größen, wie zum Beispiel Partialdrücke und Temperaturen, erfolgt anhand von Widerstandsgleichungen. Dabei wird die im Rahmen der Messkampagne verwendete Größe des Brenngasausnutzungsgrads FU durch die korrespondierenden Gleichgewichts-Partialdrücke der beteiligten Gaskomponenten ersetzt. Die Herleitung der Gleichungen für die drei charakteristischen Widerstände wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

4.2.1 Widerstandsgleichung für R_1

Der anodenseitige ohmsche Widerstand setzt sich aus den Anteilen der Elektrode, der Matrix und des Elektrolyten zusammen. Den größten Beitrag zum ohmschen Widerstand, etwa 80 %, leistet der Elektrolyt [12]. Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie können die Abhängigkeiten des ohmschen Widerstands von Gaszusammensetzung und Temperatur sichtbar gemacht werden. Abbildung 4.24 fasst die resultierenden Abhängigkeiten anhand der Anode (A_1) unter den festgelegten Standardbedingungen nochmals zusammen.

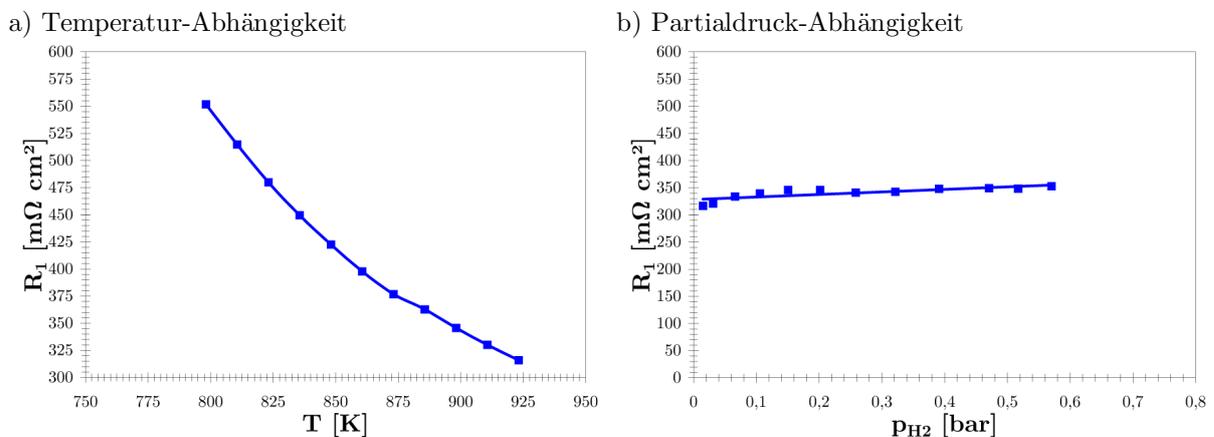


Abb. 4.24 Ohmscher Widerstand und seine Abhängigkeiten

Für den ohmschen Widerstand ergeben sich eine Abhängigkeit höherer Ordnung von der Temperatur und eine linear beziehungsweise vernachlässigbare Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung in Form des Wasserstoff-Partialdrucks. Die Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck soll im Folgenden trotzdem zunächst mitberücksichtigt werden. Zweckmäßig für die Widerstandsgleichung des ohmschen Widerstands ist daher ein Ansatz der Form

$$R_1 = f(T) \cdot f(p_{H_2}). \quad (4.14)$$

4.2.1.1 Temperaturabhängigkeit von R_1

Kenngröße für den ohmschen Widerstand der MCFC-Anode ist aufgrund des hohen Einflusses des Elektrolyten dessen elektrische Leitfähigkeit κ_{el} . Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur kann durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden [154]. Der ohmsche Widerstand der MCFC-Anode verhält sich

unter Vernachlässigung weiterer Einflussgrößen umgekehrt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten. Es gilt

$$R_1 \sim \frac{1}{\kappa_{el}}. \quad (4.15)$$

Damit kann die Abhängigkeit des ohmschen Widerstands von der Temperatur ebenfalls durch einen Arrhenius-Ansatz ausgedrückt werden. Damit folgt

$$R_1 \sim \frac{1}{k_\Omega \cdot e^{-\frac{E_\Omega}{R \cdot T}}}. \quad (4.16)$$

Für die numerischen Betrachtungen ergeben sich damit zwei Modell-Parameter, k_Ω und E_a .

4.2.1.2 Partialdruckabhängigkeit von R_1

Die Diskussion der aufgenommenen Impedanzspektren von MCFC-Anoden ergibt bei Betrachtung des ohmschen Widerstands eine mit guter Näherung vernachlässigbare Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. Für die Entwicklung einer geeigneten Widerstandsgleichung ist eine detaillierte Betrachtung sämtlicher Einflussgrößen notwendig, so dass die Gaszusammensetzung in Form einer linearen Funktion in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck realisiert ist. Damit gilt

$$R_{1\Omega} \sim m_\Omega \cdot p_\Omega + c_\Omega, \quad (4.17)$$

woraus sich mit der Steigung m_Ω und dem Achsenabschnitt c_Ω zwei weitere Modell-Parameter ergeben.

Die Widerstandsgleichung des ohmschen Widerstands ergibt sich damit aus den Gleichungen (4.16) und (4.17). Es folgt

$$R_1 = \underbrace{\frac{1}{k_\Omega \cdot e^{-\frac{E_\Omega}{R \cdot T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\left(m_\Omega \cdot p_{H_2} + c_\Omega \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.18)$$

4.2.2 Widerstandsgleichung für R_2

Der hochfrequente Widerstand R_2 zeigt in den durchgeführten elektrochemischen Impedanzmessungen eine signifikante Temperatur-Abhängigkeit, überlagert durch eine Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung mit minimalen Widerständen bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden. Die starke Temperatur-Abhängigkeit ist ein deutliches Anzeichen dafür, dass der Widerstand R_2 unter anderem die Kinetik der Anode abbildet. Abbildung 4.25 fasst die festgestellten Abhängigkeiten von Temperatur und Gaszusammensetzung am Beispiel der Anode (A_1) unter Standardbedingungen nochmals zusammen.

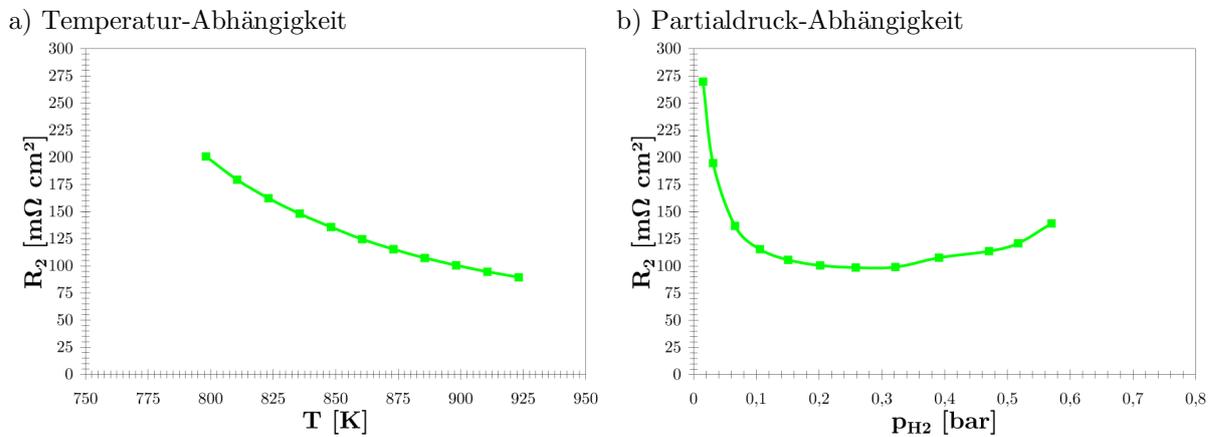


Abb. 4.25 Hochfrequenter Widerstand und seine Abhängigkeiten

Analog zum ohmschen Widerstand soll auch an dieser Stelle eine Widerstandsgleichung der Form

$$R_2 = f(T) \cdot f(p_j) \quad (4.19)$$

entwickelt werden. Charakteristische Größe für die Kinetik eines Prozesses ist seine Reaktionsgeschwindigkeit r_G . Der hochfrequente Widerstand als Abbild der anodenseitigen Reaktionskinetik verhält sich damit umgekehrt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit, womit

$$R_2 \sim \frac{1}{r_G} \quad (4.20)$$

gilt.

4.2.2.1 Temperaturabhängigkeit von R_2

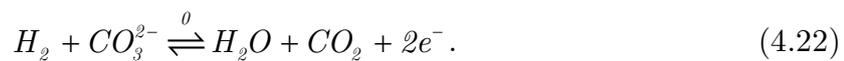
Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Ansatz nach Arrhenius beschrieben, welcher in Abschnitt 2.3.2.3 ausführlich beschrieben wird. Für die Temperaturabhängigkeit des hochfrequenten Widerstands folgt damit

$$R_2 \sim \frac{1}{k_\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}} \quad (4.21)$$

Als Modell-Parameter ergeben sich der Stoßfaktor k_∞ , so wie die Aktivierungsenergie E_a .

4.2.2.2 Partialdruckabhängigkeit von R_2

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung muss die anodenseitige Wasserstoff-Oxidation detailliert betrachtet werden und die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit des Systems bestimmt werden. Die theoretisch mögliche parallele Oxidation des Kohlenmonoxids kann aufgrund der in Abschnitt 3.3.3.2 diskutierten Impedanzmessungen vernachlässigt werden. Diese zeigen, dass für die Einstellung der Kohlenmonoxid-Gleichgewichtskonzentration das Shift-Gleichgewicht wahrscheinlicher ist. Die Wasserstoff-Oxidation mit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit r_0 lautet

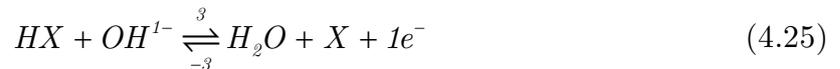
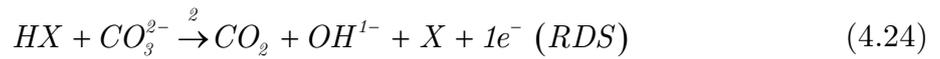


Die obige Gleichung beschreibt die Bruttoreaktion an der Anode. In der Realität kann der Oxidationsprozess jedoch in mehreren Teilschritten zerlegt werden. In den folgenden Abschnitten sollen daher verschiedene Mechanismusvorschläge für die anodenseitige Durchtrittsreaktion diskutiert und die daraus resultierenden Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten hergeleitet werden.

4.2.2.3 Mechanismus nach Ang und Sammells [2]

Mit [2] existiert ein plausibler, durch Experimente bestätigter Mechanismusvorschlag für die Wasserstoff-Oxidation, welcher in Abschnitt 2.3.1.1 bereits ausführlich disku-

tiert wird. Demnach unterteilt sich die Oxidation in drei Teilschritte mit den Teilreaktionsgeschwindigkeiten r_1 , r_2 und r_3 . Zur besseren Darstellbarkeit werden die freien Nickel-Oberflächenatome mit X bezeichnet. Ziel ist die Bestimmung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit r_0 als Funktion der Partialdrücke von Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser. Die zugehörigen Gleichungen sind im Folgenden nochmals angeführt.



Die erste Teilreaktion beschreibt die Adsorption des Wasserstoffs an der Anodenoberfläche. Im zweiten Reaktionsschritt sind der erste Teil der Durchtrittsreaktion und die Desorption des Kohlendioxids zusammengefasst. Vervollständigt wird der anodenseitige Reaktionsmechanismus durch den zweiten Teil der elektrochemischen Durchtrittsreaktion inklusive der Desorption des Wassers.

Die langsamste der drei Teilreaktionen und damit maßgebend für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist Gleichung (4.24) [2]. Für die drei Teilreaktionen können damit die Reaktionsgeschwindigkeitsansätze formuliert werden. Das Vorgehen ist in Abschnitt 2.3.2.5 ausführlich diskutiert. Konzentrationen werden dabei durch eckige Klammern $[...]$ markiert.

$$r_1 = k_1 \cdot [H_2] \cdot [X]^2 - k_{-1} \cdot [HX]^2 \quad (4.26)$$

$$r_2 = k_2 \cdot [HX] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (4.27)$$

$$r_3 = k_3 \cdot [HX] \cdot [OH^{1-}] - k_{-3} \cdot [H_2O] \cdot [X] \quad (4.28)$$

Die Summe aller zur Verfügung stehenden Nickel-Oberflächenatome $[X]^+$ setzt sich aus den freien Nickel-Atomen $[X]$ und den durch Wasserstoffatome belegten Nickelatomen $[HX]$ zusammen. Es gilt

$$[X]^+ = [X] + [HX]. \quad (4.29)$$

Für die schneller ablaufenden Reaktionen (4.23) und (4.25) gelten Gleichgewichtsbedingungen. Es folgt

$$r_1 = 0 \Rightarrow [HX] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [H_2]} \cdot [X] = \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [X] \quad (4.30)$$

für Gleichung (4.23) und

$$r_3 = 0 \Rightarrow [OH^{1-}] = \frac{k_3 \cdot [H_2O] \cdot [X]^{[HX]}}{k_{-3} \cdot [HX]} = \frac{K_3 \cdot [H_2O]}{\sqrt{K_1 \cdot [H_2]}} \quad (4.31)$$

für Gleichung (4.25). Die Menge der freien Nickel-Oberflächenatome ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (4.30) in Gleichung (4.29), wodurch

$$[X] = \frac{[X]^+}{1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}} \quad (4.32)$$

folgt. Da Reaktion (4.27) als langsamster Teilschritt des Reaktionsmechanismus identifiziert ist, gilt für diesen Schritt keine Gleichgewichtsannahme. Damit folgt für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

$$r_0 = r_2. \quad (4.33)$$

Das Einsetzen der Gleichungen (4.30), (4.31) und (4.32) in (4.27) liefert

$$r_0 = k_2 \cdot \frac{[X]^+ \cdot \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}} \cdot [CO_3^{2-}], \quad (4.34)$$

woraus sich der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz des anodenseitigen Reaktionsmechanismus zu

$$r_0 = \frac{[X]^+}{1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}} \cdot \left(k_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] \right) \quad (4.35)$$

ableitet. Für die Partialdruckabhängigkeit des hochfrequenten Widerstands folgt mit (4.20)

$$R_2 \sim \frac{1}{\frac{[X]^+}{1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}} \cdot (k_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [CO_3^{2-}])}. \quad (4.36)$$

Durch Kombination der Gleichungen (4.21) und (4.36) entsteht ein Ansatz vom Typ Langmuir-Hinshelwood. Die Widerstandsgleichung für den hochfrequenten Widerstand nach [2] lautet damit

$$R_2 = \frac{1}{k_\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{\mathfrak{R} \cdot T}}} \cdot \frac{1}{\frac{k_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+}{1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}}}. \quad (4.37)$$

Für den Reaktionsgeschwindigkeitsansatz kann in erster Näherung einige zulässige Annahmen getroffen werden, welche Gleichung (4.37) vereinfachen. Zunächst können die auftretenden Konstanten zusammengefasst werden.

$$k_1^{(n)} = k_\infty \quad (4.38)$$

$$k_2^{(n)} = \frac{E_a}{\mathfrak{R}} \quad (4.39)$$

$$k_3^{(n)} = k_2 \cdot \sqrt{K_1} \quad (4.40)$$

$$k_4^{(n)} = \sqrt{K_1} \quad (4.41)$$

Das bei der Wasserstoff-Oxidation verbrauchte Karbonat wird zum einen im realen Prozess an der Kathode nachproduziert und liegt zum anderen als Überschuss-Komponente im Elektrolyten vor. Damit kann

$$[CO_3^{2-}] = 1 \quad (4.42)$$

angenommen werden. Die Konzentration des Karbonats stellt allerdings eine Möglichkeit dar, das zeitliche Degradationsverhalten der Anoden, welches sich vor allem in einer Elektrolyt-Verarmung ausdrückt, über eine Funktion

$$[CO_3^{2-}] = f(t) \quad (4.43)$$

zu berücksichtigen. Dies ist jedoch kein Bestandteil dieser Arbeit.

Eine weitere Vereinfachung betrifft die Menge der zur Verfügung stehenden Nickel-Oberflächenatome $[X]^+$. Für das Verhalten des hochfrequenten Widerstands kann angenommen werden, dass die gesamte innere Elektrodenoberfläche an der Reaktion beteiligt ist. Damit folgt

$$[X]^+ \stackrel{!}{=} 1. \quad (4.44)$$

Unter Berücksichtigung der getroffenen Vereinfachungen folgt nach [2]

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \frac{1}{\underbrace{k_3^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}_{1 + \underbrace{k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}}}. \quad (4.45)$$

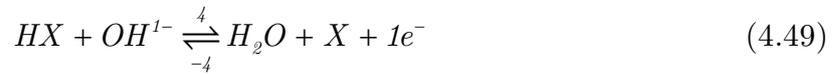
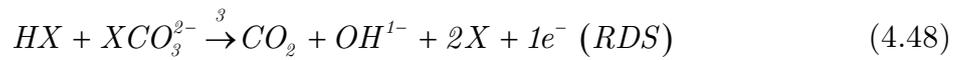
Eine detaillierte Beurteilung der obigen Widerstandsgleichung erfolgt in Abschnitt 5.3.3.

Der Mechanismus-Vorschlag nach [2] ist bei Betrachtung der aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie gewonnenen Erkenntnisse unvollständig, da er keine Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung liefert. Diese setzt zwei Reaktionspartner voraus, die um die freien Oberflächenplätze konkurrieren, um anschließend miteinander zu reagieren. Zwei adsorptive Reaktions-Teilschritte finden in [2] keine Berücksichtigung.

Aus diesem Grund ist eine Erweiterung des Reaktionsmechanismus der anodenseitigen Durchtrittsreaktion notwendig. Neben dem adsorbierenden Wasserstoff muss mindestens ein weiterer Reaktionspartner existieren, der sich an der Nickel-Oberfläche anlagert. Geeignet hierfür sind aufgrund der positiven Polarität der Anode die im Elektrolyten vorhandenen Karbonat-Ionen, so wie die in [2] als Zwischenprodukt postulierten Hydroxid-Ionen. In den folgenden Abschnitten sollen daher mögliche Mechanismus-Vorschläge inklusive der daraus resultierenden Gleichungen für den hochfrequenten Widerstand diskutiert werden.

4.2.2.4 Karbonat-Mechanismus

Der Karbonat-Mechanismus zur Beschreibung der anodenseitigen Durchtrittsreaktion beinhaltet die Konkurrenz von Wasserstoff und den im Elektrolyt vorhandenen Karbonat-Ionen um die freien Oberflächenplätze. Die Möglichkeit der Karbonat-Adsorption auf metallischen Oberflächen beschreibt zum Beispiel [116].



Wieder beschreibt die erste Teilreaktion die Adsorption des Wasserstoffs an der Anodenoberfläche. Im zweiten Schritt erfolgt die Adsorption der Karbonat-Ionen, welche im dritten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (*RDS*) mit den angelagerten Wasserstoff-Atomen unter Bildung von Kohlendioxid und Hydroxid-Ionen reagieren. Die anodenseitige Durchtrittsreaktion wird durch den vierten und letzten Teilschritt abgeschlossen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der vier Teilschritte lauten damit

$$r_1 = k_1 \cdot [H_2] \cdot [X]^2 - k_{-1} \cdot [HX]^2 \quad (4.50)$$

$$r_2 = k_2 \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X] - k_{-2} \cdot [XCO_3^{2-}] \quad (4.51)$$

$$r_3 = k_3 \cdot [HX] \cdot [XCO_3^{2-}] \quad (4.52)$$

$$r_4 = k_4 \cdot [HX] \cdot [OH^{1-}] - k_{-4} \cdot [H_2O] \cdot [X]. \quad (4.53)$$

Für die Summe aller zur Verfügung stehenden Nickel-Oberflächenatome $[X]^+$ gilt in diesem Fall

$$[X]^+ = [X] + [HX] + [XCO_3^{2-}]. \quad (4.54)$$

Für die schneller ablaufenden Reaktionen (4.50), (4.51) und (4.53) gelten auch in diesem Zusammenhang Gleichgewichtsbedingungen, das heißt

$$r_1 = r_2 = r_4 \stackrel{!}{=} 0. \quad (4.55)$$

Unter Verwendung von Gleichung (4.54) folgt aus Gleichung (4.50)

$$\left(1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}\right) \cdot [HX] + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [XCO_3^{2-}] = \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [X]^+ \quad (4.56)$$

und aus Gleichung (4.51)

$$K_2 \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [HX] + \left(1 + K_2 \cdot [CO_3^{2-}]\right) \cdot [XCO_3^{2-}] = K_2 \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+ \quad (4.57)$$

Die gesuchten Konzentrationen der adsorbierten Spezies können unter Verwendung eines linearen Gleichungssystems, bestehend aus den Gleichungen (4.56) und (4.57) ermittelt werden. Auffällig hierbei ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des vierten Teilschritts nicht in die Berechnung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit eingeht. Es gilt

$$[HX] = \frac{\sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [X]^+}{1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} + K_2 \cdot [CO_3^{2-}]} \quad (4.58)$$

und

$$[HCO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+}{1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} + K_2 \cdot [CO_3^{2-}]} \quad (4.59)$$

Für den langsamsten dritten Teilschritt des Mechanismus-Vorschlags gilt die Gleichgewichtsannahme nicht. Daher ist dieser Schritt maßgebend für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und es gilt

$$r_0 = r_3 = k_3 \cdot [HX] \cdot [XCO_3^{2-}]. \quad (4.60)$$

Die Gleichung zur Bestimmung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit folgt durch Einsetzen der Gleichungen (4.58) und (4.59) in (4.60). Diese lautet

$$r_0 = \frac{\sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot \sqrt{[H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+ \cdot [X]^+}{\left(1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} + K_2 \cdot [CO_3^{2-}]\right)^2} \quad (4.61)$$

Damit folgt für die Abhängigkeit von R_2 von der Gaszusammensetzung

$$R_2 \sim \frac{1}{\frac{\sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot \sqrt{[H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+ \cdot [X]^+}{\left(1 + \sqrt{K_1} \cdot [H_2] + K_2 \cdot [CO_3^{2-}]\right)^2}}. \quad (4.62)$$

Durch Vereinfachungen analog zu Abschnitt 4.2.2.3 ergeben sich die nachstehenden Modellparameter

$$k_1^{(n)} = k_\infty \quad (4.63)$$

$$k_2^{(n)} = \frac{E_a}{\mathfrak{R}} \quad (4.64)$$

$$k_3^{(n)} = \sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot k_3 \quad (4.65)$$

$$k_4^{(n)} = \sqrt{K_1} \quad (4.66)$$

$$k_5^{(n)} = K_2 \quad (4.67)$$

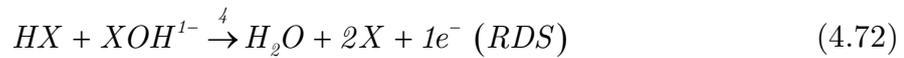
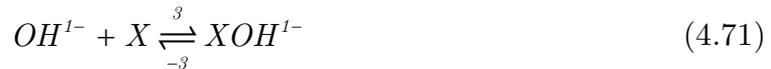
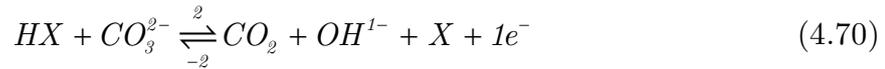
und daraus mit

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\frac{k_3^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}{\left(1 + k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} + k_5^{(n)}\right)^2}}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}} \quad (4.68)$$

die Gleichung zur Bestimmung des hochfrequenten Widerstands bei Konkurrenz von Wasserstoff und den im Elektrolyten befindlichen Karbonat-Ionen um die freien Nickel-Oberflächenplätze. Eine detaillierte Beurteilung der obigen Widerstandsgleichung erfolgt in Abschnitt 5.3.6.1.

4.2.2.5 Hydroxid-Mechanismus

Der Hydroxid-Mechanismus zur Beschreibung der anodenseitigen Durchtrittsreaktion beinhaltet die Konkurrenz von Wasserstoff und den Hydroxid-Ionen um die freien Oberflächenplätze. Die Möglichkeit der Hydroxid-Adsorption an metallischen Oberflächen beschreibt zum Beispiel [172].



Die erste Teilreaktion beschreibt erneut die Adsorption des Wasserstoffs an der Anodenoberfläche. Der zweite Reaktionsschritt erfolgt ebenfalls analog zu [2]. Die dritte Teilreaktion beschreibt die vorgelagerte Adsorption der Hydroxid-Ionen, welche mit den ebenfalls angelagerten Wasserstoff-Atomen unter Abspaltung eines Wasser-Moleküls reagieren. Der letzte Teilschritt ist gleichzeitig geschwindigkeitsbestimmender Schritt (*RDS*). Die Reaktionsgeschwindigkeiten der vier Teilschritte lauten damit

$$r_1 = k_1 \cdot [H_2] \cdot [X]^2 - k_{-1} \cdot [HX]^2 \quad (4.73)$$

$$r_2 = k_2 \cdot [HX] \cdot [CO_3^{2-}] - k_{-2} \cdot [CO_2] \cdot [OH^{1-}] \cdot [X] \quad (4.74)$$

$$r_3 = k_3 \cdot [OH^{1-}] \cdot [X] - k_{-3} \cdot [XOH^{1-}] \quad (4.75)$$

$$r_4 = k_4 \cdot [HX] \cdot [XOH^{1-}]. \quad (4.76)$$

Für die Summe aller zur Verfügung stehenden Nickel-Oberflächenatome $[X]^+$ gilt in diesem Zusammenhang

$$[X]^+ = [X] + [HX] + [XOH^{1-}]. \quad (4.77)$$

Für die schneller ablaufenden Reaktionen (4.69), (4.70) und (4.71) gelten erneut Gleichgewichtsbedingungen. Für Gleichung (4.69) folgt unter Verwendung von Gleichung (4.77)

$$\left(1 + \sqrt{K_1 \cdot [H_2]}\right) \cdot [HX] + \left(\sqrt{K_1 \cdot [H_2]}\right) \cdot [XOH^{1-}] = \sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [X]^+. \quad (4.78)$$

Die Konzentration der im Elektrolyt vorhandenen Hydroxid-Ionen ergibt sich aus Gleichung (4.75) zu

$$[OH^{1-}] = \frac{[XOH^{1-}]}{K_3 \cdot [X]}. \quad (4.79)$$

Damit folgt aus Gleichung (4.74)

$$K_2 \cdot K_3 \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [HX] - [CO_2] \cdot [XOH^{1-}] = 0. \quad (4.80)$$

Die gesuchten Konzentrationen der adsorbierten Spezies können unter Verwendung eines linearen Gleichungssystems, bestehend aus den Gleichungen (4.78) und (4.80) ermittelt werden. Es gilt

$$[HX] = \frac{\sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [CO_2] \cdot [X]^+}{\sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [CO_2] + \sqrt{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \cdot \sqrt{[H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] + [CO_2]} \quad (4.81)$$

und

$$[XOH^{1-}] = \frac{\sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \sqrt{[H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+}{\sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [CO_2] + \sqrt{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \cdot \sqrt{[H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] + [CO_2]}. \quad (4.82)$$

Für den langsamsten vierten Teilschritt des vorgeschlagenen Mechanismus gilt die Gleichgewichtsannahme nicht. Daher ist dieser Schritt maßgebend für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und es gilt

$$r_0 = r_4 = k_4 \cdot [HX] \cdot [XOH^{1-}]. \quad (4.83)$$

Die Gleichung zur Bestimmung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit folgt durch Einsetzen der Gleichungen (4.81) und (4.82) in (4.83). Diese lautet

$$r_0 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot k_4 \cdot [H_2] \cdot [CO_2] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+ \cdot [X]^+}{\left(\sqrt{K_1 \cdot [H_2]} \cdot [CO_2] + \sqrt{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \cdot \sqrt{[H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] + [CO_2]\right)^2}. \quad (4.84)$$

Damit folgt für die Abhängigkeit des hochfrequenten Widerstands von der Gaszusammensetzung

$$R_2 \sim \frac{1}{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot k_4 \cdot [H_2] \cdot [CO_2] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot [X]^+ \cdot [X]^+}{\left(\sqrt{K_1} \cdot [H_2] \cdot [CO_2] + \sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \sqrt{[H_2]} \cdot [CO_3^{2-}] + [CO_2]\right)^2}}. \quad (4.85)$$

Durch Vereinfachungen analog zum vorigen Abschnitt ergeben sich die nachstehenden Modellparameter

$$k_1^{(n)} = k_\infty \quad (4.86)$$

$$k_2^{(n)} = \frac{E_a}{\mathfrak{R}} \quad (4.87)$$

$$k_3^{(n)} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot k_4 \quad (4.88)$$

$$k_4^{(n)} = \sqrt{K_1} \quad (4.89)$$

$$k_5^{(n)} = \sqrt{K_1} \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (4.90)$$

und daraus mit

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \frac{1}{\underbrace{\frac{k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{\left(k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \cdot p_{CO_2} + k_5^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} + p_{CO_2}\right)^2}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}} \quad (4.91)$$

die Gleichung zur Bestimmung des hochfrequenten Widerstands bei Konkurrenz von Wasserstoff und den im Elektrolyten befindlichen Hydroxid-Ionen um die freien Nickel-Oberflächenplätze. Eine detaillierte Beurteilung der obigen Widerstandsgleichung erfolgt in Abschnitt 5.3.6.2.

4.2.2.6 Diskussion der Durchtrittsreaktions-Mechanismen

Abbildung 4.26 fasst die drei vorgestellten Mechanismus-Vorschläge der anodenseitigen Durchtrittsreaktion im Dreiphasengebiet (*DPG*) schematisch zusammen.

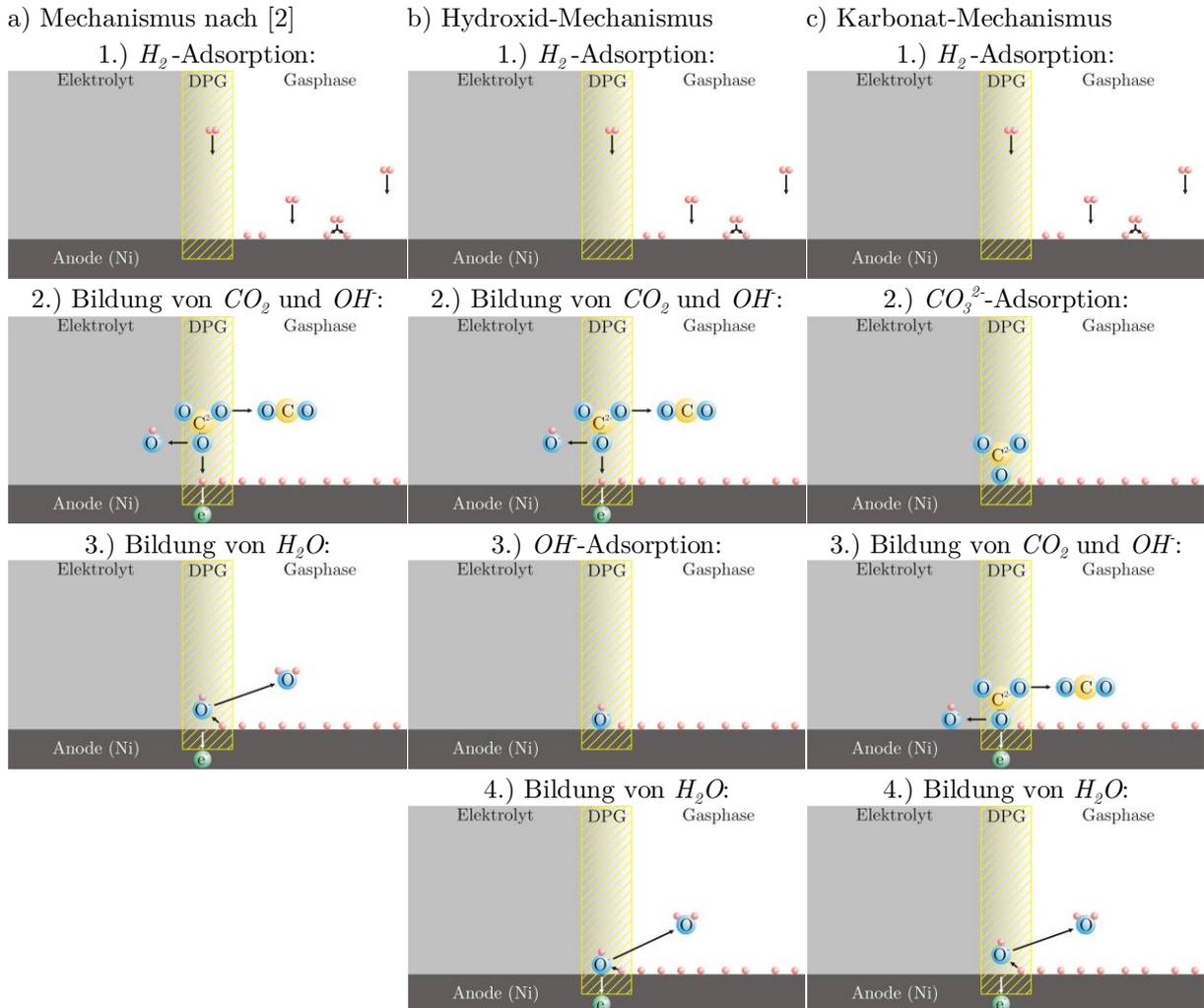


Abb. 4.26 Schematische Darstellung der Mechanismus-Vorschläge

Die drei vorgestellten Mechanismen für die anodenseitige Durchtrittsreaktion bilden die Basis für die numerische Simulation des hochfrequenten Widerstands. Die Ergebnisse hierzu werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

Die auftretenden minimalen hochfrequenten Widerstände können anhand der vorgestellten Mechanismus-Vorschläge, die konkurrierende Adsorptionsreaktionen von Hydroxid-Ionen beziehungsweise Karbonat-Ionen und Wasserstoff beinhalten, plausibel erklärt werden. Bei hohen Wasserstoff-Konzentrationen innerhalb der Aktivschicht wird die Adsorption der Hydroxid- beziehungsweise Karbonat-Ionen an den

freien Nickel-Oberflächenatomen X behindert, wodurch diese Teilschritte des Reaktionsmechanismus stark limitiert werden. Dabei kann von einer Wasserstoff-Vergiftung der Anode gesprochen werden. Abbildung 4.27 gibt eine schematische Darstellung der Wasserstoff-Vergiftung und der daraus resultierenden Behinderung der Hydroxid-beziehungsweise Karbonat-Adsorption an der Elektroden-Oberfläche wieder.

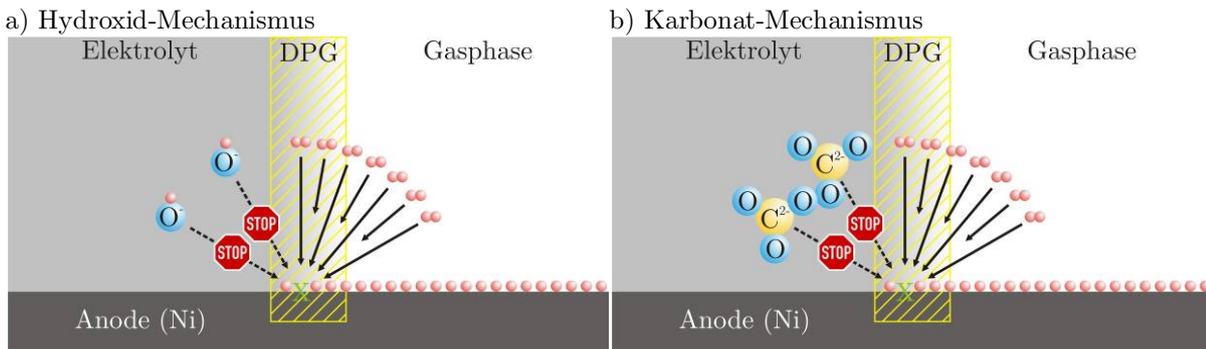


Abb. 4.27 Selbstvergiftung der Anode mit Wasserstoff

Die vorgeschlagenen Mechanismen zur Beschreibung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus in der Karbonat-Brennstoffzelle erscheinen plausibel. Beiden Mechanismen liegt eine Reaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung zugrunde, welche als Erklärungsansatz für das Auftreten der minimalen hochfrequenten Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden verwendet werden kann.

Für eine Adsorption der Karbonat-Ionen an der Elektroden-Oberfläche spricht die höhere negative Ladung, für eine Adsorption der Hydroxid-Ionen dagegen die geringere Molekül-Größe.

Die drei vorgestellten Mechanismen bilden die Basis für die numerische Simulation des hochfrequenten Widerstands, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

4.2.3 Widerstandsgleichung für R_3

Der niederfrequente Widerstand R_3 zeigt in den durchgeführten Impedanzmessungen eine signifikante Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. Der Widerstand R_3 kann im Falle der Anoden (A_1), (A_2), (B_1) und (B_2) als nur schwach temperaturabhängig angesehen werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass im niederfrequenten Widerstand R_3 die Stofftransport-Widerstände zusammengefasst sind. Abbildung 4.28 fasst den Widerstand R_3 in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung am Beispiel der Anode (A_1) unter Standard-Bedingungen nochmals zusammen.

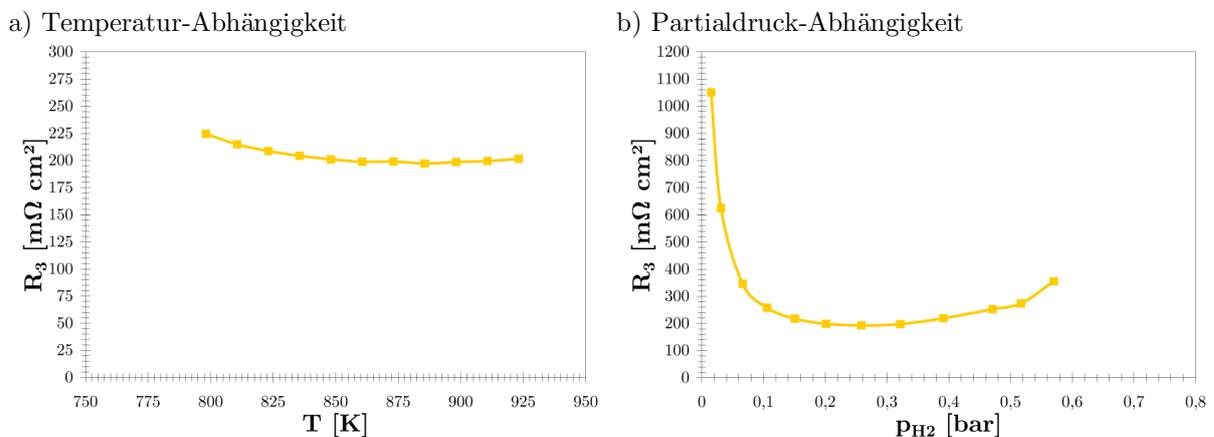


Abb. 4.28 Niederfrequenter Widerstand und seine Abhängigkeiten

Auf dem Hinweg zur Elektrodenoberfläche oder auf dem Rückweg aus der Anode heraus durchlaufen die beteiligten Komponenten die Gasphase in der porösen Struktur der Anode. Ebenso kann Stofftransport in der Flüssigphase vorliegen, verursacht durch die Elektrolyt-Verteilung innerhalb der Elektrode. Für den Stofftransport müssen damit Anteile der Flüssig- und der Gasphase berücksichtigt werden. Es gilt

$$\dot{n} = \sum_{j=1}^J \dot{n}'_j + \sum_{j=1}^J \dot{n}''_j. \quad (4.92)$$

Für den Widerstand R_3 kann folglich mit

$$R_3 \sim \frac{1}{\dot{n}} \quad (4.93)$$

ein proportionaler Zusammenhang aufgestellt werden.

4.2.3.1 Stofftransport in der Gasphase

Zielgröße für die numerische Implementierung ist der gesamte Gasdiffusionsstrom, der sich aus den Komponentenströmen zusammensetzt. Es gilt

$$\dot{n}'' = \sum_{j=1}^J \dot{n}_j'' . \quad (4.94)$$

Als allgemeiner Stofftransport-Ansatz für poröse Stoffe gilt das vollständige Dusty-Gas-Modell, welches in Abschnitt 2.3.3.3 bereits ausführlich diskutiert wird. Im Falle des hochfrequenten Widerstands ergeben sich die zu berücksichtigten Gaskomponenten aus den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen. Für die Widerstandsgleichung von R_3 müssen zunächst alle im Brenngas vorhandenen Komponenten berücksichtigt werden. Aus dem Dusty-Gas-Modell ergibt sich damit ein Differentialgleichungssystem mit fünf Gleichungen. Für Wasserstoff folgt

$$\begin{aligned} & \Re \cdot T \cdot \left[\left(\frac{1}{D_{H_2}^{Kn}} + \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{p_{CO_2}}{D_{H_2,CO_2}} + \frac{p_{H_2O}}{D_{H_2,H_2O}} + \frac{p_{CH_4}}{D_{H_2,CH_4}} + \frac{p_{CO}}{D_{H_2,CO}} \right) \right) \cdot \dot{n}_{H_2}'' - \frac{p_{CO_2}}{p \cdot D_{H_2,CO_2}} \cdot \dot{n}_{CO_2}'' - \right. \\ & \quad \left. - \frac{p_{H_2O}}{p \cdot D_{H_2,H_2O}} \cdot \dot{n}_{H_2O}'' - \frac{p_{CH_4}}{p \cdot D_{H_2,CH_4}} \cdot \dot{n}_{CH_4}'' - \frac{p_{CO}}{p \cdot D_{H_2,CO}} \cdot \dot{n}_{CO}'' \right] = , \quad (4.95) \\ & = - \left(1 + \frac{B_0 \cdot p_{H_2}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2}^{Kn}}{\tau}} \right) \cdot \frac{\partial p_{H_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO_2}}{\eta \cdot \frac{D_{CO_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{H_2O}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2O}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CH_4}}{\eta \cdot \frac{D_{CH_4}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CH_4}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO}}{\eta \cdot \frac{D_{CO}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO}}{\partial \xi} \end{aligned}$$

für Kohlendioxid

$$\begin{aligned} & \Re \cdot T \cdot \left[- \frac{p_{H_2}}{p \cdot D_{H_2,CO_2}} \cdot \dot{n}_{H_2}'' + \left(\frac{1}{D_{CO_2}^{Kn}} + \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{D_{H_2,CO_2}} + \frac{p_{H_2O}}{D_{CO_2,H_2O}} + \frac{p_{CH_4}}{D_{CO_2,CH_4}} + \frac{p_{CO}}{D_{CO_2,CO}} \right) \right) \cdot \dot{n}_{CO_2}'' - \right. \\ & \quad \left. - \frac{p_{H_2O}}{p \cdot D_{CO_2,H_2O}} \cdot \dot{n}_{H_2O}'' - \frac{p_{CH_4}}{p \cdot D_{CO_2,CH_4}} \cdot \dot{n}_{CH_4}'' - \frac{p_{CO}}{p \cdot D_{CO_2,CO}} \cdot \dot{n}_{CO}'' \right] = , \quad (4.96) \\ & = - \frac{B_0 \cdot p_{H_2}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2}}{\partial \xi} - \left(1 + \frac{B_0 \cdot p_{CO_2}}{\eta \cdot \frac{D_{CO_2}^{Kn}}{\tau}} \right) \cdot \frac{\partial p_{CO_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{H_2O}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2O}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CH_4}}{\eta \cdot \frac{D_{CH_4}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CH_4}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO}}{\eta \cdot \frac{D_{CO}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO}}{\partial \xi} \end{aligned}$$

für Wasser

$$\begin{aligned}
& \Re \cdot T \cdot \left[\begin{aligned} & -\frac{p_{H_2}}{p \cdot D_{H_2, H_2O}} \cdot \dot{n}_{H_2}'' - \frac{p_{CO_2}}{p \cdot D_{CO_2, H_2O}} \cdot \dot{n}_{CO_2}'' + \\ & + \left(\frac{1}{D_{H_2O}^{Kn}} + \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{D_{H_2, H_2O}} + \frac{p_{CO_2}}{D_{CO_2, H_2O}} + \frac{p_{CH_4}}{D_{H_2O, CH_4}} + \frac{p_{CO}}{D_{H_2O, CO}} \right) \right) \cdot \dot{n}_{H_2O}'' - \\ & - \frac{p_{CH_4}}{p \cdot D_{H_2O, CH_4}} \cdot \dot{n}_{CH_4}'' - \frac{p_{CO}}{p \cdot D_{H_2O, CO}} \cdot \dot{n}_{CO}'' \end{aligned} \right] = \quad , \quad (4.97) \\
& = -\frac{B_0 \cdot p_{H_2}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO_2}}{\eta \cdot \frac{D_{CO_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO_2}}{\partial \xi} - \left(1 + \frac{B_0 \cdot p_{H_2O}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2O}^{Kn}}{\tau}} \right) \cdot \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CH_4}}{\eta \cdot \frac{D_{CH_4}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CH_4}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO}}{\eta \cdot \frac{D_{CO}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO}}{\partial \xi}
\end{aligned}$$

für Methan

$$\begin{aligned}
& \Re \cdot T \cdot \left[\begin{aligned} & -\frac{p_{H_2}}{p \cdot D_{H_2, CH_4}} \cdot \dot{n}_{H_2}'' - \frac{p_{CO_2}}{p \cdot D_{CO_2, CH_4}} \cdot \dot{n}_{CO_2}'' - \frac{p_{H_2O}}{p \cdot D_{H_2O, CH_4}} \cdot \dot{n}_{H_2O}'' + \\ & + \left(\frac{1}{D_{CH_4}^{Kn}} + \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{D_{H_2, CH_4}} + \frac{p_{CO_2}}{D_{CO_2, CH_4}} + \frac{p_{H_2O}}{D_{H_2O, CH_4}} + \frac{p_{CO}}{D_{CH_4, CO}} \right) \right) \cdot \dot{n}_{CH_4}'' - \frac{p_{CO}}{p \cdot D_{CH_4, CO}} \cdot \dot{n}_{CO}'' \end{aligned} \right] = \quad , \quad (4.98) \\
& = -\frac{B_0 \cdot p_{H_2}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO_2}}{\eta \cdot \frac{D_{CO_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{H_2O}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2O}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial \xi} - \left(1 + \frac{B_0 \cdot p_{CH_4}}{\eta \cdot \frac{D_{CH_4}^{Kn}}{\tau}} \right) \cdot \frac{\partial p_{CH_4}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO}}{\eta \cdot \frac{D_{CO}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO}}{\partial \xi}
\end{aligned}$$

und für Kohlenmonoxid

$$\begin{aligned}
& \Re \cdot T \cdot \left[\begin{aligned} & -\frac{p_{H_2}}{p \cdot D_{H_2, CO}} \cdot \dot{n}_{H_2}'' - \frac{p_{CO_2}}{p \cdot D_{CO_2, CO}} \cdot \dot{n}_{CO_2}'' - \frac{p_{H_2O}}{p \cdot D_{H_2O, CO}} \cdot \dot{n}_{H_2O}'' - \frac{p_{CH_4}}{p \cdot D_{CH_4, CO}} \cdot \dot{n}_{CH_4}'' + \\ & + \left(\frac{1}{D_{CO}^{Kn}} + \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{D_{H_2, CO}} + \frac{p_{CO_2}}{D_{CO_2, CO}} + \frac{p_{H_2O}}{D_{H_2O, CO}} + \frac{p_{CH_4}}{D_{CH_4, CO}} \right) \right) \cdot \dot{n}_{CO}'' \end{aligned} \right] = \quad , \quad (4.99) \\
& = -\frac{B_0 \cdot p_{H_2}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CO_2}}{\eta \cdot \frac{D_{CO_2}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CO_2}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{H_2O}}{\eta \cdot \frac{D_{H_2O}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial \xi} - \frac{B_0 \cdot p_{CH_4}}{\eta \cdot \frac{D_{CH_4}^{Kn}}{\tau}} \cdot \frac{\partial p_{CH_4}}{\partial \xi} - \left(1 + \frac{B_0 \cdot p_{CO}}{\eta \cdot \frac{D_{CO}^{Kn}}{\tau}} \right) \cdot \frac{\partial p_{CO}}{\partial \xi}
\end{aligned}$$

Im erweiterten Dusty-Gas-Modell besteht eine linear-implizite Beziehung zwischen den Komponentenströmen und den treibenden Partialdruckgradienten. Eine explizite Darstellung der Komponentenströme als Funktion der Zustandsgrößen im betrachteten System kann durch eine geeignete Umformung erreicht werden. Dieser Schritt ist für die Verwendung in der Widerstandsgleichung erforderlich. Hierzu müssen die

Gleichungen (4.95), (4.96), (4.97), (4.98) und (4.99) zunächst in Matrixschreibweise umgewandelt werden. Es gilt

$$\underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{\dot{n}''}} = \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{p}} \quad (4.100)$$

mit

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{H_2, H_2} & a_{H_2, CO_2} & a_{H_2, H_2O} & a_{H_2, CH_4} & a_{H_2, CO} \\ a_{CO_2, H_2} & a_{CO_2, CO_2} & a_{CO_2, H_2O} & a_{CO_2, CH_4} & a_{CO_2, CO} \\ a_{H_2O, H_2} & a_{H_2O, CO_2} & a_{H_2O, H_2O} & a_{H_2O, CH_4} & a_{H_2O, CO} \\ a_{CH_4, H_2} & a_{CH_4, CO_2} & a_{CH_4, H_2O} & a_{CH_4, CH_4} & a_{CH_4, CO} \\ a_{CO, H_2} & a_{CO, CO_2} & a_{CO, H_2O} & a_{CO, CH_4} & a_{CO, CO} \end{bmatrix}, \quad (4.101)$$

$$B = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} & b_{15} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} & b_{25} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} & b_{35} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} & b_{45} \\ b_{51} & b_{52} & b_{53} & b_{54} & b_{55} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{H_2, H_2} & b_{H_2, CO_2} & b_{H_2, H_2O} & b_{H_2, CH_4} & b_{H_2, CO} \\ b_{CO_2, H_2} & b_{CO_2, CO_2} & b_{CO_2, H_2O} & b_{CO_2, CH_4} & b_{CO_2, CO} \\ b_{H_2O, H_2} & b_{H_2O, CO_2} & b_{H_2O, H_2O} & b_{H_2O, CH_4} & b_{H_2O, CO} \\ b_{CH_4, H_2} & b_{CH_4, CO_2} & b_{CH_4, H_2O} & b_{CH_4, CH_4} & b_{CH_4, CO} \\ b_{CO, H_2} & b_{CO, CO_2} & b_{CO, H_2O} & b_{CO, CH_4} & b_{CO, CO} \end{bmatrix}, \quad (4.102)$$

und

$$\bar{\underline{\underline{\dot{n}''}}} = \begin{pmatrix} \dot{n}_1'' \\ \dot{n}_2'' \\ \dot{n}_3'' \\ \dot{n}_4'' \\ \dot{n}_5'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{H_2}'' \\ \dot{n}_{CO_2}'' \\ \dot{n}_{H_2O}'' \\ \dot{n}_{CH_4}'' \\ \dot{n}_{CO}'' \end{pmatrix} \quad \bar{\underline{\underline{p}}} = \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \end{pmatrix} = \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \begin{pmatrix} p_{H_2} \\ p_{CO_2} \\ p_{H_2O} \\ p_{CH_4} \\ p_{CO} \end{pmatrix}. \quad (4.103)$$

Daraus folgt für die Komponentenströme

$$\underline{\underline{\dot{n}''}} = \underbrace{\underline{\underline{A}}^{-1} \underline{\underline{B}}}_{\underline{\underline{c}}} \cdot \underline{\underline{p}}, \quad (4.104)$$

beziehungsweise

$$\dot{n}_i'' = - \sum_{j=1}^J c_{ij}(\underline{\underline{p}}, T) \cdot \frac{\partial p_j}{\partial \xi} \quad (4.105)$$

4.2.3.2 Stofftransport in der Flüssigphase

Der Stofftransport in der Flüssigphase kann mithilfe des in Abschnitt 2.3.3.4 vorgestellten Fickschen Diffusionsgesetzes beschrieben werden. Für die Diffusion einer Spurenkomponente j in einem Trägergas, einer Trägerflüssigkeit oder einer festen Matrix gilt

$$\dot{n}_j' = -\frac{D_j^F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{dp_j^F}{d\xi}. \quad (4.106)$$

Maßgebend für die Diffusion im Elektrolyten ist somit der Transportwiderstand der Komponente j infolge von Stößen mit den Molekülen des Trägermediums. Dabei wird der Transportparameter D_j^F als binärer Diffusionskoeffizient von j in F bezeichnet werden. Der differentielle Term $dp_j^F/d\xi$ beschreibt das Diffusionsprofil der Komponente j , was gleichbedeutend mit einer definierten Tiefenabhängigkeit des Partialdrucks ist. Derartige Konzentrationen basieren grundsätzlich auf statistischen Funktionen, wie zum Beispiel der Gauß-Verteilung oder dem Gaußschen Fehlerintegral [28]. Für die Herleitung einer geeigneten Gleichung zur Beschreibung der Diffusionsprofile im Elektrolyten mit definierten Filmdicke δ ist zunächst eine nähere Betrachtung des Systems Elektrolyt/Elektrode notwendig, welches in Abbildung 4.29 dargestellt ist.

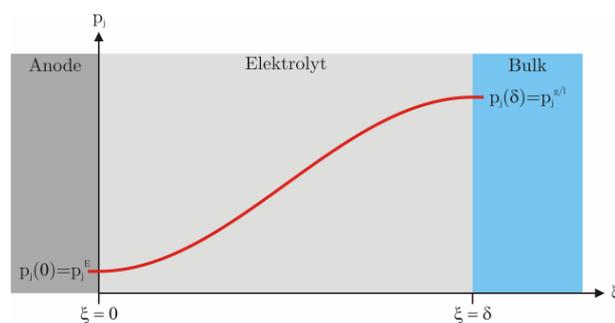


Abb. 4.29 Diffusionsprofile im Elektrolyten

Bei der Betrachtung der Diffusionsprofile müssen folgende Randbedingungen berücksichtigt werden. Auf der Anoden-Oberfläche liegt die Komponente j mit ihrem Elektroden-Partialdruck p_j^E vor, womit

$$p_j \Big|_{\xi=0} = p_j^E \quad (4.107)$$

gilt. An der Phasengrenze zwischen Gasphase und Elektrolyt stellt sich für jede Komponente j ein Löslichkeitsgleichgewicht ein. Es folgt

$$p_j \Big|_{\xi=\delta} = p_j^{g/l} = p_j' = p_j'' . \quad (4.108)$$

Ausgangspunkt für die Herleitung einer Gleichung, die das Diffusionsprofil der Komponente j im Elektrolyten beschreibt ist das Gaußsche Fehlerintegral aus der Statistik [28]. Die Funktion ist beschrieben durch

$$f(x) = erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{x_1}^{x_2} e^{-x^2} dx . \quad (4.109)$$

Abbildung 4.30 zeigt das Schaubild zu Gleichung (4.109).

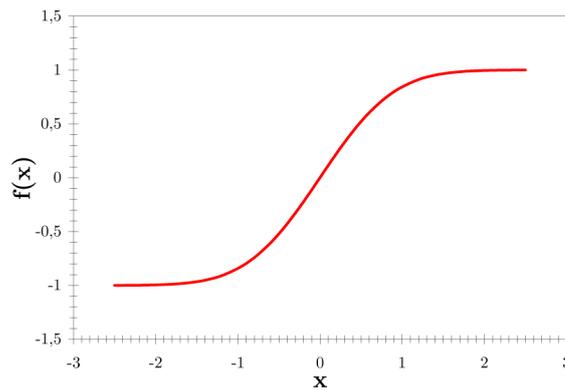


Abb. 4.30 Schaubild des Gaußschen Fehlerintegrals

Basierend auf Gleichung (4.109) und die oben definierten Randbedingungen kann für das örtliche Diffusionsprofil einer Komponente j im Elektrolyten eine Funktion bestimmt werden, die das angesprochene System richtig wiedergibt. Es folgt

$$p_j^M(\xi) = \frac{1}{2} \cdot (p_j^{g/l} - p_j^E) \cdot erf\left(5 \cdot \left(\frac{\xi}{\delta} - \frac{1}{2}\right)\right) + \frac{1}{2} \cdot (p_j^{g/l} + p_j^E) . \quad (4.110)$$

Mithilfe von Gleichung (4.110) lassen sich die Diffusionsprofile für beliebige Elektrolytphasen der Dicke δ mit $0 \leq \xi \leq \delta$ bestimmen. Abbildung 4.31 zeigt exemplarisch die Diffusionsprofile von Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser, Methan und Kohlenmonoxid. Die Partialdrücke an der Elektrode entsprechen einem Brenngasausnutzungs-

grad von 95 % bei einer Temperatur von 650 °C, die Partialdrücke an der Phasengrenze einem Brenngasausnutzungsgrad von 0 %.

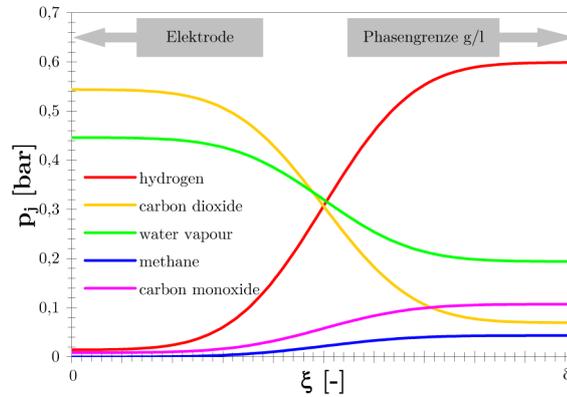


Abb. 4.31 Diffusionsprofile gemäß Gleichung (4.110)

Für die Diffusionsstromdichte der Komponente j gemäß Gleichung (4.106) ist jedoch die Ableitung von Gleichung (4.110) erforderlich. Es gilt

$$\frac{dp_j^M}{d\xi} = \frac{5 \cdot (p_j^{g/l} - p_j^E)}{\sqrt{\pi} \cdot \delta} \cdot e^{-\left(\frac{5-\xi}{\delta} - \frac{5}{2}\right)^2} \quad (4.111)$$

und damit

$$\dot{n}_j' = -\frac{D_j^M}{\Re \cdot T} \cdot \frac{5 \cdot (p_j^{g/l} - p_j^E)}{\sqrt{\pi} \cdot \delta} \cdot e^{-\left(\frac{5-\xi}{\delta} - \frac{5}{2}\right)^2} \quad (4.112)$$

für die Diffusionsstromdichte der Komponente j im Elektrolyten. Die Diffusionsstromdichte verhält sich, wie die Reaktionsgeschwindigkeit beim Widerstand R_2 , umgekehrt proportional zum Widerstand R_3 . Es folgt für jede im Brenngas vorkommende Komponente

$$R_3 \sim \frac{1}{\dot{n}'} = \frac{1}{\sum_{j=1}^J \frac{D_j^M}{\Re \cdot T} \cdot \frac{5 \cdot (p_j^{g/l} - p_j^E)}{\sqrt{\pi} \cdot \delta} \cdot e^{-\left(\frac{5-\xi}{\delta} - \frac{5}{2}\right)^2}} \quad (4.113)$$

4.2.3.3 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Sowohl für die Gas- als auch für die Flüssigphasen-Betrachtung werden als Kenngröße des Stofftransports Diffusionskoeffizienten aller im Brenngas vorhandenen Komponenten benötigt. Unter Berücksichtigung der Diffusionsmechanismen nach Knudsen und Stefan-Maxwell existieren bezüglich der Gasphase zwei unterschiedliche Diffusionskoeffizienten.

Die Diffusion nach Knudsen ist gültig, wenn die mittlere freie Weglänge der Moleküle λ_j größer ist als der Porendurchmesser d_p . Damit dominieren Molekül-Wand-Stöße. Für den Diffusionskoeffizienten nach Knudsen gilt nach der kinetischen Gastheorie [35]

$$D_j^{Kn} = \frac{4}{3} \cdot R_p \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \mathfrak{R} \cdot T}{\pi \cdot MW_j}} \quad (4.114)$$

Unter Verwendung von mittlerem Porenradius R_p , universeller Gaskonstante, Temperatur und den molaren Massen der beteiligten Komponenten können die Diffusionskoeffizienten der Anode (B_1) nach Knudsen bestimmt werden, welche in Abbildung 4.32 dargestellt sind.

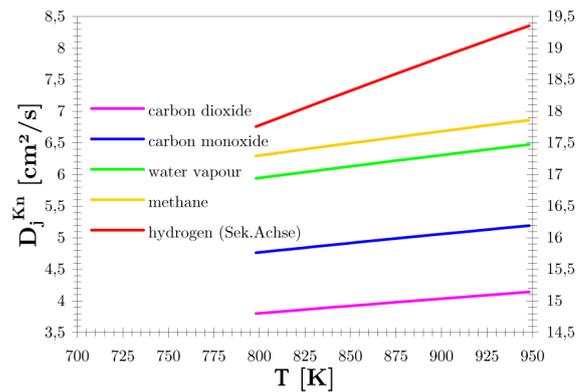


Abb. 4.32 Diffusionskoeffizienten nach Knudsen

Für eine mögliche Implementierung der Knudsen-Diffusionskoeffizienten in ein numerisches Modell ist es zweckmäßig, diese in Korrelationen als Funktion von der Temperatur T darzustellen. Für die Temperaturabhängigkeit können Korrelationen der Form

$$D_j^{Kn} = a \cdot T + b \quad (4.115)$$

aufgestellt werden. Die Werte der Parameter a und b für die beteiligten Komponenten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

j	a [$cm^2/K s$]	b [cm^2/s]
H_2	0,0106	9,2739
CO_2	0,0023	1,9848
H_2O	0,0036	3,1022
CH_4	0,0038	3,2874
CO	0,0029	2,4879

Tab. 4.3 Parameter für die Knudsen-Diffusionskoeffizienten

Den zweiten Grenzfall bezüglich der Gasdiffusion in porösen Medien beschreibt die Stefan-Maxwell-Diffusion. Wenn die mittlere freie Weglänge der Moleküle λ_j viel kleiner ist als der Porendurchmesser d_p dominieren Molekül-Molekül-Stöße. Kollisionen von Molekülen mit der Porenwand sind in diesem Fall sehr unwahrscheinlich. Das Dusty-Gas-Modell vereint die beiden Grenzfälle zu einem einzigen Stofftransport-Ansatz. Für den bei der Stefan-Maxwell-Diffusion auftretenden binären Diffusionskoeffizienten kann aus der kinetischen Gastheorie ebenfalls eine Bestimmungsgleichung hergeleitet werden [37]. Sie lautet mit der Temperatur T (in K), dem Absolutdruck p (in bar) und den Molgewichten MW_i (in $kg/kmol$)

$$D_{ij} = D_{ji} = \frac{0,186 \cdot 10^{-6} \cdot T^{3/2} \cdot \sqrt{\left(\frac{MW_i + MW_j}{MW_i \cdot MW_j}\right)}}{p \cdot f_{ij}}. \quad (4.116)$$

Die Kollisionskonstante f_{ij} berechnet sich aus den Parametern des Lennard-Jones-Potentials der Moleküle i und j . Es gilt

$$f_{ij} = \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega. \quad (4.117)$$

Die Bestimmungsgleichung für den Kollisionsquerschnitt σ_{ij} (in Å) ergibt sich unter Berücksichtigung der einzelnen Kollisionsdurchmesser zu

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (4.118)$$

Das Kollisionsintegral Ω wird Tabellen [37] entnommen. Hierzu muss der Parameter

$$\frac{k_B \cdot \mathcal{G}}{\varepsilon_{ij}} \quad (4.119)$$

aus der Boltzmann-Konstante ($k_B = 1.38062 \cdot 10^{23} \text{ J/K}$) und der Kraftkonstanten

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (4.120)$$

gebildet werden. Die Einzelstoffwerte σ_j und ε_j/k können Stoffdatensammlungen entnommen werden. Die daraus resultierenden binären Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.33 zusammengefasst.

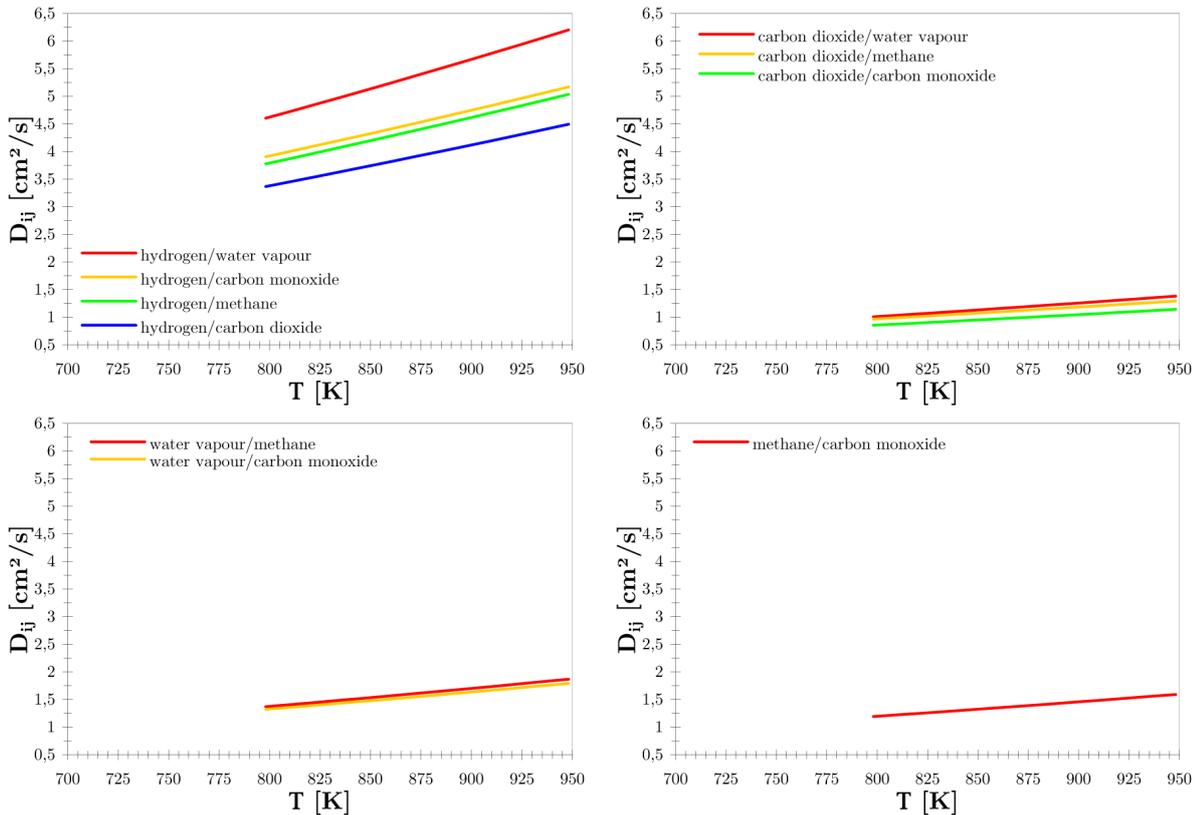


Abb. 4.33 Binäre Diffusionskoeffizienten nach Stefan-Maxwell

Analog zu den Knudsen-Diffusionskoeffizienten können an dieser Stelle ebenfalls Korrelationen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden, die eine Implementierung in ein numerisches Modell erleichtern. Es gilt

$$D_{ij} = a \cdot T + b, \quad (4.121)$$

mit den zugehörigen Werten für die Parameter a und b gemäß Tabelle 4.4.

ij	a [$\text{cm}^2/\text{K s}$]	b [cm^2/s]
H_2/CO_2	0,0075	-2,6385
$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	0,0107	-3,9134
H_2/CH_4	0,0084	-2,9299
H_2/CO	0,0084	-2,8278
$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	0,0025	-0,9849
CO_2/CH_4	0,0022	-0,7773
CO_2/CO	0,0019	-0,6807
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	0,0033	-1,2886
$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$	0,0031	-1,1740
CH_4/CO	0,0027	-0,9373

Tab. 4.4 Parameter für die binären Diffusionskoeffizienten

Die Diffusion in Flüssigkeiten ist nicht so detailliert durch fundierte Theorien beschrieben, wie die Gasphase. Mithilfe des Ansatzes nach Stokes-Einstein ist es jedoch möglich, den Diffusionskoeffizienten einer Spurenkomponente i in einem Lösungsmittel j abzuschätzen [37]. Grundlegender Mechanismus dieses Ansatzes ist das Kräftegleichgewicht aus Transportarbeit und Widerstandskraft, das auf ein einzelnes Molekül der Spurenkomponente wirkt. Für die Stokes-Einstein-Beziehung gilt mit der Boltzmann-Konstante k_B , der thermodynamischen Temperatur T , der Viskosität des Lösungsmittels η_j und dem hydrodynamischen Durchmesser der gasförmigen Spurenkomponente $d_{H,i}$

$$D_{ij}^F = \frac{k_B \cdot \mathcal{G}}{3 \cdot \pi \cdot \eta_j \cdot d_{H,i}}. \quad (4.122)$$

Mithilfe der Andrade-Gleichung [1] lässt sich aus den zur Verfügung stehenden Daten eine Korrelation herleiten, die die Berechnung sämtlicher Viskositäten im Temperaturbereich ermöglicht. Die beschriebenen linearen Zusammenhänge zwischen dem Kehrwert der Temperatur und dem natürlichen Logarithmus der Viskosität einer Vorgehensweise analog zum Arrhenius-Ansatz bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Es gilt

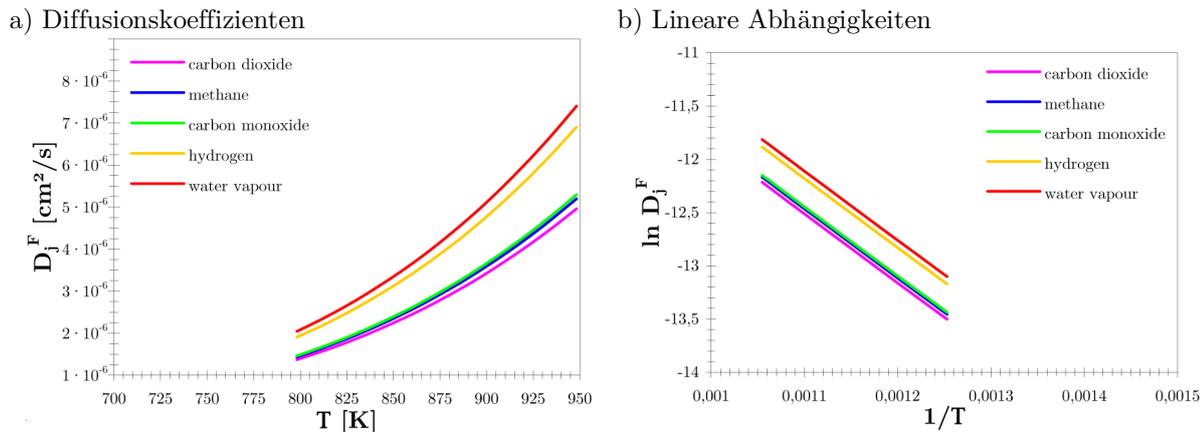
$$\eta_j = a \cdot e^{\frac{b}{T}}. \quad (4.123)$$

Die beiden Parameter der Andrade-Korrelation sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

a [mPa s]	b [K]
0,0189	5622,7932

Tab. 4.5 Parameter der Andrade-Korrelation

Die hydrodynamischen Durchmesser der Gasmoleküle können denselben Tabellen [37], die auch zur Berechnung der binären Gasdiffusionskoeffizienten benötigt werden, entnommen werden. Abbildung 4.34 zeigt die bestimmten Diffusionskoeffizienten der Flüssigphase im betrachteten Temperaturbereich.

**Abb. 4.34** Diffusionskoeffizienten der Flüssigphase

Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten zeigt einen Unterschied von sechs Zehnerpotenzen zwischen der Gas- und der Flüssigphase. Je größer die Diffusionskoeffizienten, desto größer die Diffusionsstromdichte und desto geringer der Diffusionswiderstand. Wegen der großen Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten ist es für die numerische Simulation zweckmäßig, die Gasdiffusion zu vernachlässigen und damit den Diffusionswiderstand rein mithilfe der Fickschen Diffusion auszudrücken. Für die Widerstandsgleichung des niederfrequenten Widerstands folgt damit

$$R_3 = \frac{1}{\sum_{j=1}^J \frac{D_j^F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{5 \cdot (p_j^{g/l} - p_j^E)}{\sqrt{\pi} \cdot \delta} \cdot e^{-\left(\frac{5-\xi}{\delta} \frac{5}{2}\right)^2}} \quad (4.124)$$

Örtliche Konzentrationsprofile, wie sie durch das Gaußsche Fehlerintegral statistisch beschrieben sind, können aufgrund fehlender Informationen über die Konzentration der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche p_j^E nicht angewendet werden. Die Simulation des niederfrequenten Widerstands erfolgt daher rein mithilfe des Fickschen Gesetzes, das unter Annahme linearer Gradienten

$$\dot{n}_j' = -\frac{D_j^F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{\Delta p_j}{\delta} \quad (4.125)$$

lautet. Zur Festlegung der Partialdrücke an der Elektrodenoberfläche muss ein physikalisch nicht begründbarer Exponent eingeführt werden. Weiterhin werden Diffusionskoeffizient D_j^F , universelle Gaskonstante \mathfrak{R} und Dicke δ zu einem Modellparameter zusammengefasst. Damit folgt für die Diffusionsstromdichte der Komponente j

$$\dot{n}_j' = \frac{1}{T} \cdot k_{j,1}^{(n)} \cdot \left(p_j - p_j^{k_{j,2}^{(n)}} \right). \quad (4.126)$$

Für die Gleichung zur numerischen Simulation des niederfrequenten Widerstands werden nur die Gaskomponenten betrachtet, die an der anodenseitigen Wasserstoff-Oxidation unmittelbar beteiligt sind: Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser. Für den niederfrequenten Widerstand folgt damit

$$R_3 \sim T \cdot \left(\frac{1}{k_{H_2,1}^{(n)} \cdot \left(p_{H_2} - p_{H_2}^{k_{H_2,2}^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_{CO_2,1}^{(n)} \cdot \left(p_{CO_2} - p_{CO_2}^{k_{CO_2,2}^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_{H_2O,1}^{(n)} \cdot \left(p_{H_2O} - p_{H_2O}^{k_{H_2O,2}^{(n)}} \right)} \right). \quad (4.127)$$

Die aus Gleichung (4.127) resultierende lineare Temperaturabhängigkeit ist nicht ausreichend, wie Abbildung 4.26 a) zeigt. Aus diesem Grund wird die Gleichung für den niederfrequenten Widerstand um einen Arrhenius-Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit ergänzt. Es folgt

$$R_3 = \underbrace{\frac{T}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{k_3^{(n)} \cdot \left(p_{H_2} - p_{H_2}^{k_4^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_5^{(n)} \cdot \left(p_{CO_2} - p_{CO_2}^{k_6^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_7^{(n)} \cdot \left(p_{H_2O} - p_{H_2O}^{k_8^{(n)}} \right)} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.128)$$

4.2.4 Zusammenfassung

Die hergeleiteten Gleichungen für die drei charakteristischen Widerstände R_1 , R_2 und R_3 basieren auf physikalischen Grundlagen. Die Widerstandsgleichung für den ohmschen Widerstand R_1 lautet

$$R_1 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\left(k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} + k_4^{(n)} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.129)$$

Für den hochfrequenten Widerstand R_2 ergeben sich mehrere Ansätze. Neben einem Ansatz, der auf den verwendeten Reaktionsmechanismus in [2] beruht,

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \frac{1}{\underbrace{k_3^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} / \left(1 + k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}}, \quad (4.130)$$

ergeben sich aus der Berücksichtigung einer Geschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung weitere Mechanismus-Vorschläge, die zu Widerstandsgleichungen für R_2 führen. Für eine angenommene Konkurrenz von Wasserstoff und Hydroxid-Ionen folgt

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \frac{1}{\underbrace{k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO_2} / \left(k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \cdot p_{CO_2} + k_5^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} + p_{CO_2} \right)^2}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}} \quad (4.131)$$

und für konkurrierende Adsorptionsreaktionen von Wasserstoff und Karbonat-Ionen

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \frac{1}{\underbrace{k_3^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} / \left(1 + k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} + k_5^{(n)} \right)^2}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}}. \quad (4.132)$$

Für den niederfrequenten Widerstand gilt

$$R_3 = \underbrace{\frac{T}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{k_3^{(n)} \cdot \left(p_{H_2} - p_{H_2}^{k_4^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_5^{(n)} \cdot \left(p_{CO_2} - p_{CO_2}^{k_6^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_7^{(n)} \cdot \left(p_{H_2O} - p_{H_2O}^{k_8^{(n)}} \right)} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.133)$$

Kapitel 5

Numerische Simulation der Anode

Im vorangegangenen Kapitel werden auf Basis der elektrochemischen Impedanzspektroskopie Gleichungen für die drei charakteristischen Widerstände der Anode in Abhängigkeit von messbaren Größen wie Temperatur oder Gaszusammensetzungen hergeleitet. Die Grundlagen der Gleichungen beruhen auf Gesetzmäßigkeiten aus Elektrochemie und physikalischer Chemie. Als letztes Element der Methodik wird in diesem Kapitel die Vorgehensweise zur Lösung der Modellgleichungen durch Verknüpfung mit den aufgenommenen Impedanzspektren beschrieben.

In der Regel ist eine geschlossene, analytische Lösung der hergeleiteten Widerstandsgleichungen nicht möglich, so dass die Lösungen näherungsweise mithilfe numerischer Verfahren berechnet werden müssen. Die Gliederung dieses Kapitels entspricht dabei dem prinzipiellen Vorgehen bei numerischen Simulationen. Basierend auf den hergeleiteten Widerstandsgleichungen wird zunächst ein geeigneter Lösungsalgorithmus ausgewählt, mit dem die festgelegten Modellparameter an die vorhandenen Messwerte angepasst werden können, so dass eine numerische Lösung des Systems gefunden werden kann. Dabei soll zunächst auf das angewandte numerische Verfahren eingegangen werden.

5.1 Levenberg-Marquardt-Verfahren

Das Levenberg-Marquardt-Verfahren wird in der Numerik im Bereich der nichtlinearen Ausgleichsprobleme verwendet [132]. Dabei wird eine Modellfunktion $F(\underline{x}, \underline{a})$ an eine Vielzahl an Datensätzen angepasst. In der Matrix

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{k1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{1n} & \cdots & x_{kn} \end{bmatrix} \quad (4.134)$$

sind die experimentellen Datensätze der Anzahl n zusammengefasst. Der Vektor

$$\underline{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix} \quad (4.135)$$

beinhaltet die in der Gleichung enthaltenen Modellparameter der Anzahl m . Da die Anzahl der Messdatensätze die Anzahl der Modellparameter deutlich übersteigt ($n \gg m$) liegt ein überbestimmtes System vor. Mit der Zielfunktion Φ wird die Modellfunktion durch die Frobeniusnorm des linearen Taylor-Polynoms um den aktuellen Iterationsschritt ersetzt. Es gilt

$$\Phi(a) = \frac{1}{2} \cdot \|F(a)\|_2^2. \quad (4.136)$$

Der Newton-Iterationsschritt lautet unter Einbeziehung der Newton-Korrektur $\Delta a^{(k)}$

$$\left(F'(a^{(k)}) \cdot F(a^{(k)}) + \lambda \cdot E \right)' \cdot \Delta a^{(k)} = -F'(a^{(k)}) \cdot F(a^{(k)}). \quad (4.137)$$

Die Lösung des nächsten Iterationsschritts ergibt sich aus

$$a^{(k+1)} = a^{(k)} + \Delta a^{(k)}. \quad (4.138)$$

Ein schematischer Ablauf des Levenberg-Marquardt-Verfahrens in Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten numerischen Berechnungen ist in Abbildung 5.1 zusammengefasst.

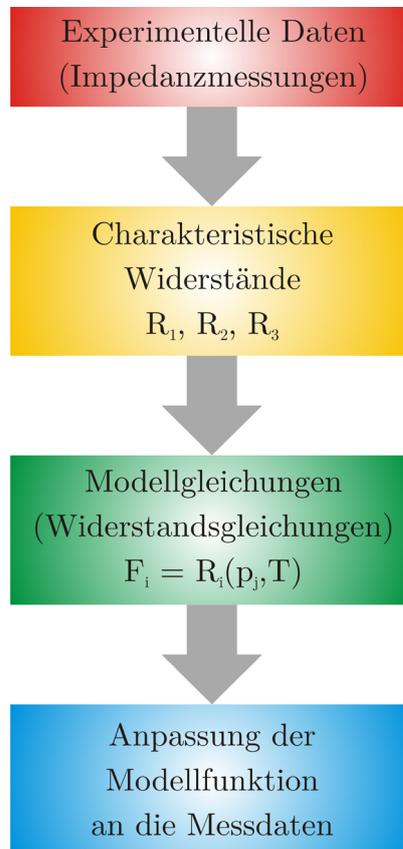


Abb. 5.1 Levenberg-Marquardt-Verfahren schematisch

Mithilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus können die durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie ermittelten Daten der charakteristischen Widerstände an die jeweilige Widerstandsgleichung angepasst werden. Basierend auf den im vorangehenden Kapitel vorgestellten Gleichungen für die drei charakteristischen Widerstände R_1, R_2 und R_3 der sollen im Folgenden die ermittelten numerischen Simulationsergebnisse vorgestellt und bewertet werden.

5.2 Ohmscher Widerstand R_1

Für den ohmschen Widerstand der Anode können gemäß Abschnitt 4.2.4 zwei Modell-Gleichungen angewendet werden. Die Simulations-Ergebnisse für die ohmschen Widerstände der vier im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Elektroden werden im folgenden Abschnitt vorgestellt und bewertet. Abbildung 5.2 zeigt die mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie gemessenen ohmschen Widerstände der Anoden (A_1), (A_2), (B_1) und (B_2) in Abhängigkeit von Wasserstoff-Partialdruck und Temperatur.

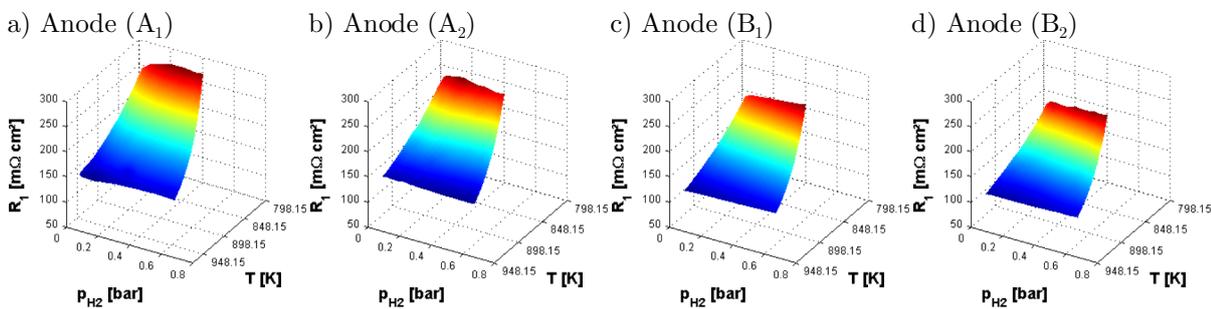


Abb. 5.2 Gemessene ohmsche Widerstände der betrachteten Anoden

Die Einfärbungen der Graphen orientieren sich grundsätzlich an den existierenden Minimal- und Maximalwerten. Anhand derselben Achsenskalierungen sind die insgesamt höheren ohmschen Widerstände der Anoden (A_1) und (A_2) erkennbar.

5.2.1 Ohmscher Widerstand bei reiner Temperaturabhängigkeit

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Widerstandsgleichung für den ohmschen Widerstand besteht aus einem temperaturabhängigen Term und einem Ausdruck, der die Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung beschreibt. Rein physikalisch betrachtet, erscheint eine Abhängigkeit des ohmschen Widerstands von den Gleichgewichts-Partialdrücken selbst wenig sinnvoll. Aus diesem Grund wird im ersten Simulationsschritt die Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung zunächst vernachlässigt. Die verwendete Gleichung lautet damit

$$R_1 = \frac{1}{\underbrace{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\left(\cancel{k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} + k_4^{(n)}} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}} \quad (4.139)$$

Abbildung 5.3 zeigt die mittels numerischer Simulation bestimmten ohmschen Widerstände R_1 der Anoden (A_1), (A_2), (B_1), und (B_2) im direkten Vergleich zu den gemessenen Werten.

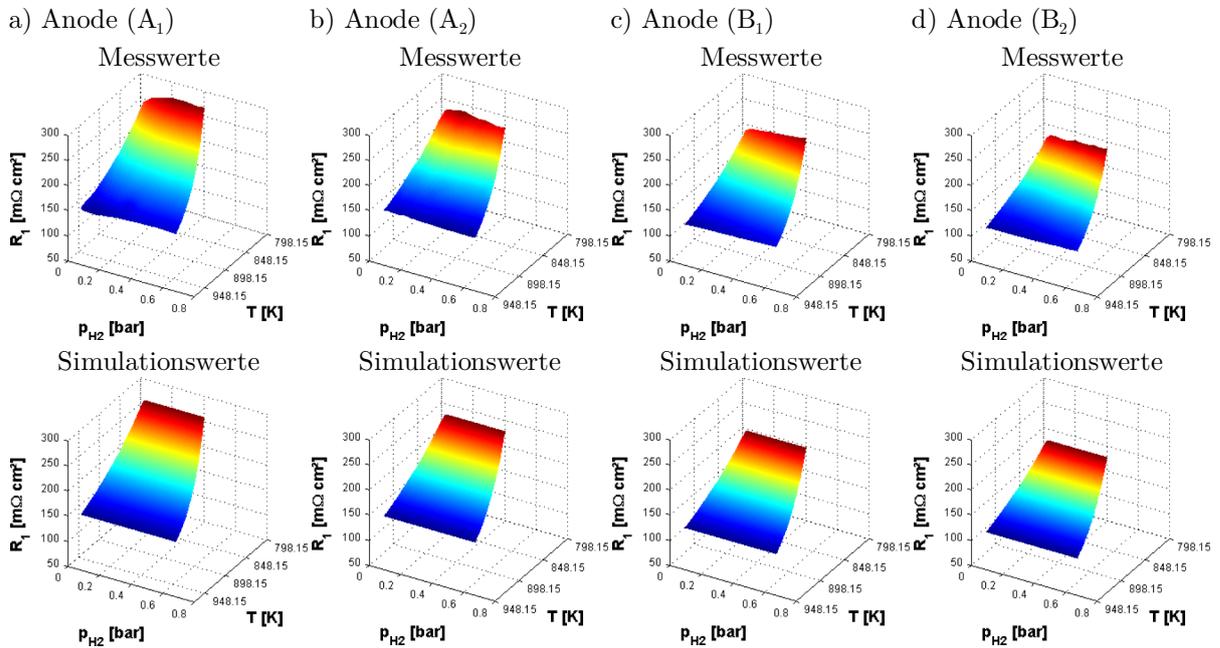


Abb. 5.3 Simulierte ohmsche Widerstände der betrachteten Anoden

Die Genauigkeit der numerischen Lösung im Vergleich zu den experimentellen Daten kann mithilfe von Paritäts-Diagrammen analysiert werden. Dabei sind die numerisch ermittelten Werte über den korrespondierenden Messwerten aufgetragen. Kriterium für die Genauigkeit ist die Entfernung jedes Punktepärchens von der ersten Winkelhalbierenden. Systematische Fehler in den zugrunde liegenden Gleichungen können damit aufgeklärt werden. Abbildung 5.4 zeigt die Paritäts-Diagramme der ohmschen Widerstände bei reiner Temperaturabhängigkeit.

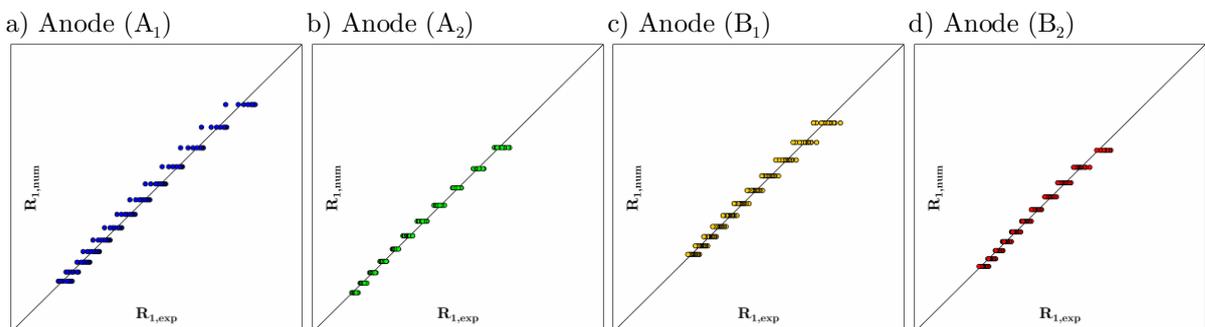


Abb. 5.4 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten k_j der betrachteten Anoden für Gleichung (4.139), so wie die mittleren und maximalen Abweichungen zwischen Messung und Simulation sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	0,2290317	0,325104	0,5394044	0,5203858	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	3256,1615011	3437,4231877	3717,576892	3607,274573	[K]
Δ_{max}	6,2023846	3,0974335	5,3089203	5,279894	[%]
Δ_{mean}	2,1782717	1,0225916	1,9127872	1,7716559	[%]

Tab. 5.1 Modellkonstanten und Abweichungen

Aus der Nichtberücksichtigung einer Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung resultieren die Streuungen rechts und links der ersten Winkelhalbierenden. Insgesamt zeigen die Simulationsergebnisse bereits eine sehr gute Übereinstimmung mit den aufgenommenen Impedanzspektren.

5.2.2 Ohmscher Widerstand mit Gaszusammensetzung

Die Simulationen des vorangegangenen Abschnitts zeigen bereits gute Übereinstimmungen zwischen den gemessenen und den simulierten Werten. Im Folgenden soll versucht werden, die Simulationsergebnisse durch Berücksichtigung der Gaszusammensetzung zu verbessern, obwohl es für diese Abhängigkeit keine plausible physikalische Erklärung gibt.

Die lineare Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung wird mithilfe einer Geradengleichung als Funktion des Wasserstoff-Partialdrucks realisiert, welche mit dem Arrhenius-Ansatz multipliziert wird. Für den Ansatz folgt damit

$$R_1 = \frac{1}{\underbrace{k_2^{(n)} \cdot e^{-\frac{T}{T}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}}} \cdot \underbrace{\left(k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} + k_4^{(n)} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.140)$$

Abbildung 5.5 zeigt die gemäß Gleichung (4.140) simulierten ohmschen Widerstände der vier unterschiedlichen Anodentypen.

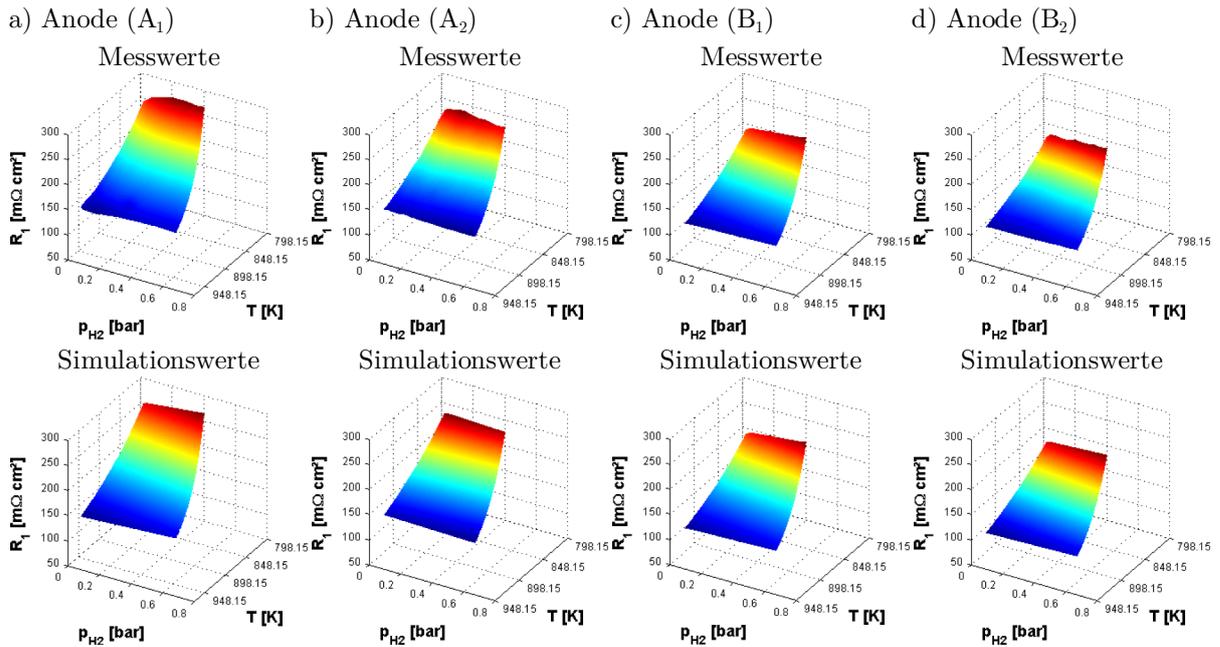


Abb. 5.5 Simulierte ohmsche Widerstände der betrachteten Anoden

Durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung in Form einer Funktion erster Ordnung vom Wasserstoff-Partialdruck lassen sich die Abweichungen zwischen den gemessenen und den simulierten Werten deutlich reduzieren, wie die Paritäts-Diagramme in Abbildung 5.6 zeigen.

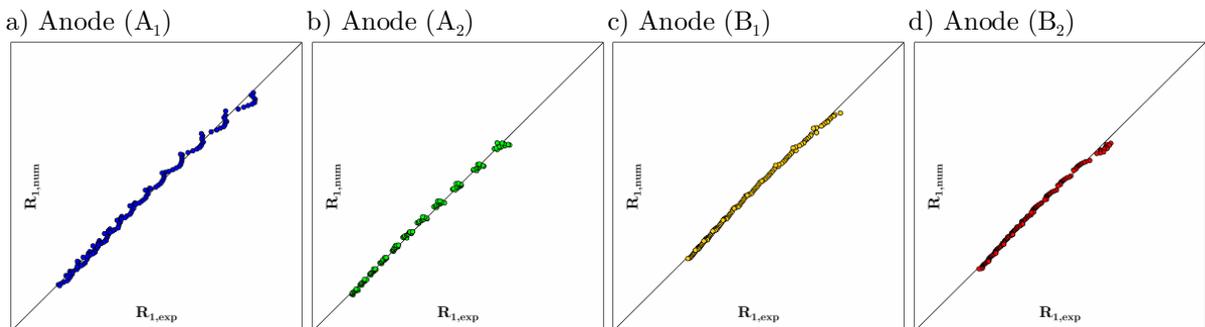


Abb. 5.6 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden

Abbildung 5.6 zeigt, dass die Streuung der Wertepaare um die erste Winkelhalbierende durch die Berücksichtigung einer linearen Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck signifikant abnehmen. Die numerischen Konstanten k_j der betrachteten Anoden für Gleichung (4.139), so wie die mittleren und maximalen Abweichungen zwischen Messung und Simulation sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	0,2326347	0,2808548	0,4461303	0,5098326	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	3307,9262817	3415,7784451	3777,8790428	3650,4903082	[K]
3	0,1265944	-0,0461995	0,1078963	0,0949723	$\left[\frac{1}{bar} \right]$
4	0,9263759	0,8969336	0,7452956	0,9090306	[-]
Δ_{max}	5,0890913	2,815522	2,5788702	3,2720654	[%]
Δ_{mean}	1,2705825	0,749325	0,761579	1,2159105	[%]

Tab. 5.2 Modellkonstanten und Abweichungen

Die mittlere Abweichung zwischen Mess- und Simulationenwerten kann unter Berücksichtigung einer linearen Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck reduziert werden.

5.2.3 Simulationsbewertung von R_1

Mithilfe der reinen Temperaturabhängigkeit lassen sich die ohmschen Widerstände der Anodenhalbzelle in guter Näherung wiedergeben. Durch die Berücksichtigung der Gaszusammensetzung in Form des Wasserstoff-Partialdrucks kann die Genauigkeit der numerisch ermittelten Werte gesteigert werden, obwohl es keine physikalische Erklärung für die direkte Abhängigkeit des Widerstands R_1 von der Gaszusammensetzung gibt.

5.3 Hochfrequenter Widerstand R_2

Basis für die Simulation des hochfrequenten, die Kinetik der Anode abbildenden Widerstands R_2 bilden die im vorangestellten Kapitel hergeleiteten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze, welche die Durchtrittsreaktion in Einzelschritten zerlegt berücksichtigen. Die Mechanismen werden im Folgenden durch weitere stark vereinfachte Ansätze ergänzt. Auch im Falle von R_2 ist es zweckmäßig, die gemessenen Werte der unterschiedlichen Anodentypen zu Vergleichszwecken voranzustellen. Abbildung 5.7 zeigt die mittels Impedanzspektroskopie bestimmten Widerstände der Anoden.

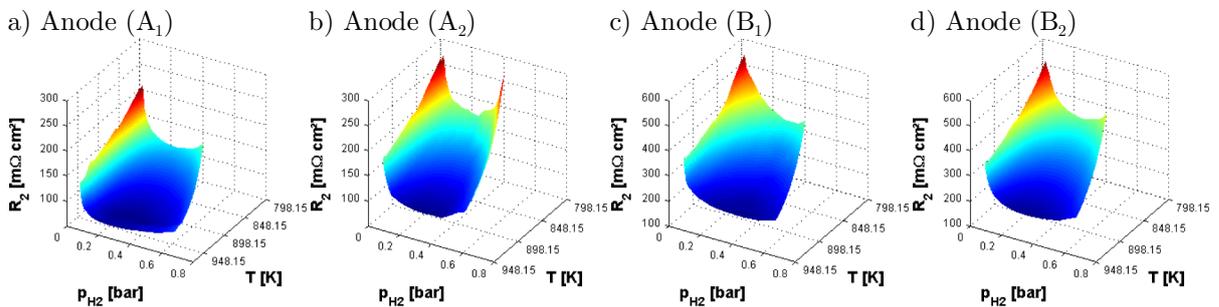


Abb. 5.7 Gemessene hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Eine Herausforderung diesbezüglich stellen die minimalen Widerstandswerte bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden dar. Für den hochfrequenten Widerstand R_2 wird zunächst ein allgemeiner Reaktionsgeschwindigkeitsansatz verwendet, wie er im Abschnitt 2.3.2 bereits ausführlich beschrieben ist.

5.3.1 Allgemeiner Reaktionsgeschwindigkeitsansatz

Die in diesem Abschnitt verwendete Widerstandsgleichung basiert auf der allgemeinen Gleichung zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie bereits in Gleichung (1.53) in verallgemeinerter Form beschrieben ist. Es gilt

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\frac{1}{k_3^{(n)} \cdot p_{H_2}^{k_4^{(n)}} \cdot p_{CO_2}^{k_5^{(n)}} \cdot p_{H_2O}^{k_6^{(n)}}}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.141)$$

Im Falle eines allgemeinen Ansatzes für die Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich sechs Konstanten k_j . Die Konstanten $k_1^{(n)}$ und $k_2^{(n)}$ beinhalten Stoßfaktor und Aktivie-

rungsenergie, verrechnet mit der universellen Gaskonstante. Der Modellparameter $k_3^{(n)}$ ersetzt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Die Konstanten $k_4^{(n)}$, $k_5^{(n)}$ und $k_6^{(n)}$ stehen als Platzhalter für die Reaktionsordnungen der an der Wasserstoff-Oxidation direkt beteiligten Gaskomponenten.

Abbildung 5.8 zeigt die unter Verwendung von Gleichung (4.141) simulierte hochfrequenten Widerstände der Anoden (A_1), (A_2), (B_1) und (B_2) in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoff-Partialdruck.

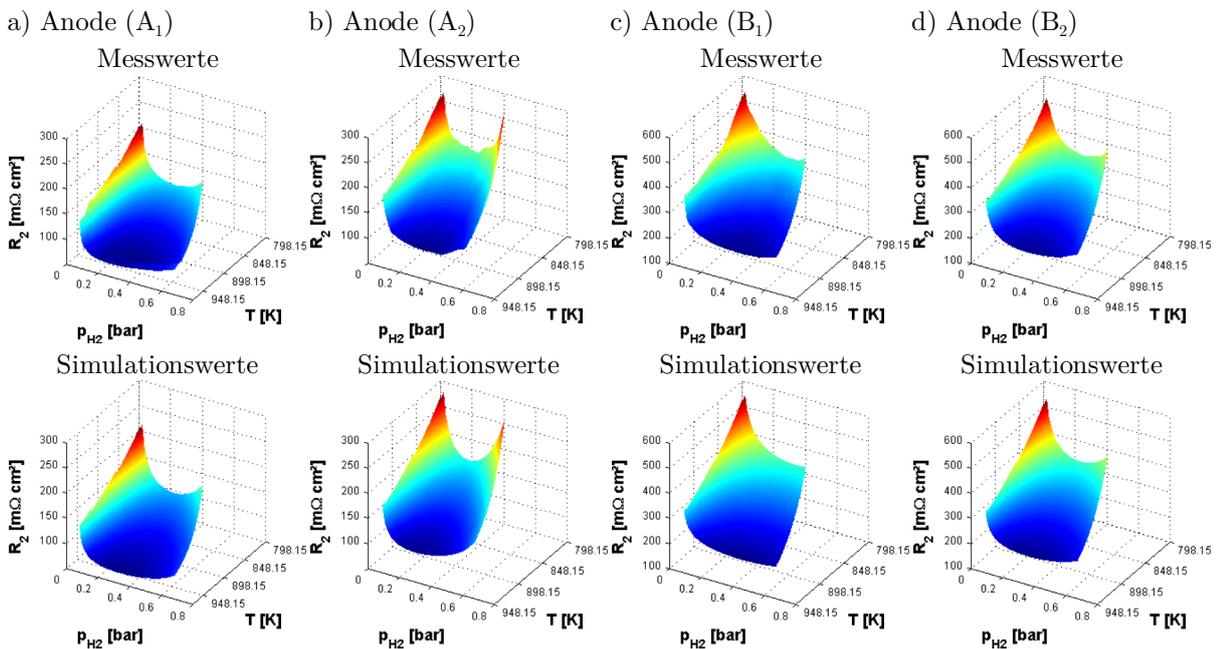


Abb. 5.8 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Unter Verwendung des obigen allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes kann das prinzipielle Verhalten des hochfrequenten Widerstands für alle betrachteten Anoden präzise wiedergegeben werden, wie die in Abbildung 5.9 dargestellten Paritätsdiagramme zeigen.

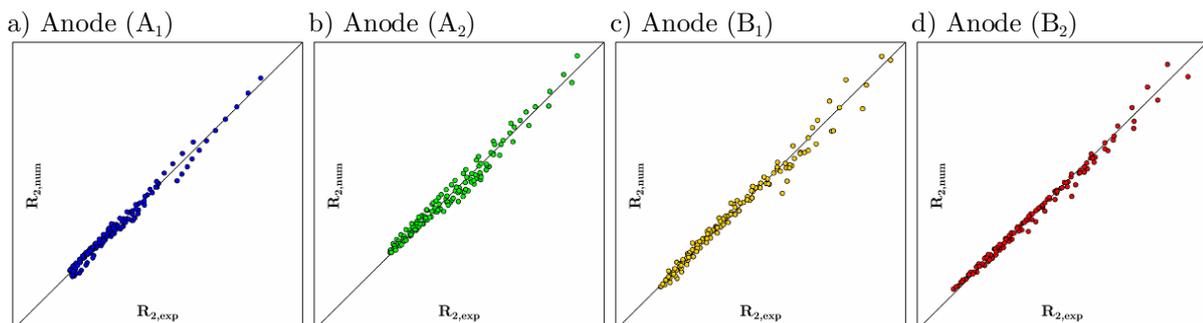


Abb. 5.9 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten k_j der betrachteten Anoden für Gleichung (4.141), so wie die mittleren und maximalen Abweichungen zwischen Messung und Simulation sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

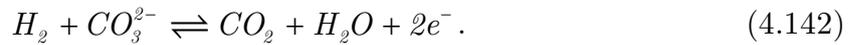
k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	5,2207098	5,6944901	-1,1667812	10,1510074	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	3645,05074	4039,151767	4139,9802532	4137,1389996	[K]
3	0,833448	0,5835969	-0,8828518	0,1323229	$\left[\frac{1}{bar^3} \right]$
4	0,4350342	0,3447342	0,2315229	0,2714072	[-]
5	0,3833104	0,5008499	0,0712113	0,2147962	[-]
6	0,3775395	0,128287	0,2328768	0,2283489	[-]
Δ_{max}	14,2211182	10,4778536	12,1215935	8,8755703	[%]
Δ_{mean}	3,8392936	4,0256351	2,4272265	1,9825631	[%]

Tab. 5.3 Modellkonstanten und Abweichungen

Die mittleren Abweichungen unter 5 % zeigen die gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnissen. Der Nachteil dieses Ansatzes liegt in seiner allgemeinen Form. Charakteristische Eigenschaften der anodenseitigen Durchtrittsreaktion in mechanistischen Teilschritten sind in ihm nicht berücksichtigt. Die im Folgenden verwendeten Ansätze orientieren sich daher mehr am Ablauf der anodenseitigen Durchtrittsreaktion.

5.3.2 Geschwindigkeitsansatz der Wasserstoff-Oxidation

Ein zweiter untersuchter Reaktionsgeschwindigkeitsansatz zur Beschreibung des hochfrequenten Widerstands basiert auf der Oxidationsreaktion des Wasserstoffs an der Anode



Der Ansatz hierfür lautet

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\frac{1}{k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} - k_4^{(n)} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}} . \quad (4.143)$$

Die Konstanten $k_1^{(n)}$ und $k_2^{(n)}$ repräsentieren dabei erneut Stoßfaktor und Aktivierungsenergie im Arrhenius-Term, welcher die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Platzhalter für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion sind die Modellparameter $k_3^{(n)}$ und $k_4^{(n)}$. Abbildung 5.10 zeigt die unter Verwendung von Gleichung (4.143) simulierte hochfrequenten Widerstände der betrachteten Anoden (A_1), (A_2), (B_1) und (B_2).

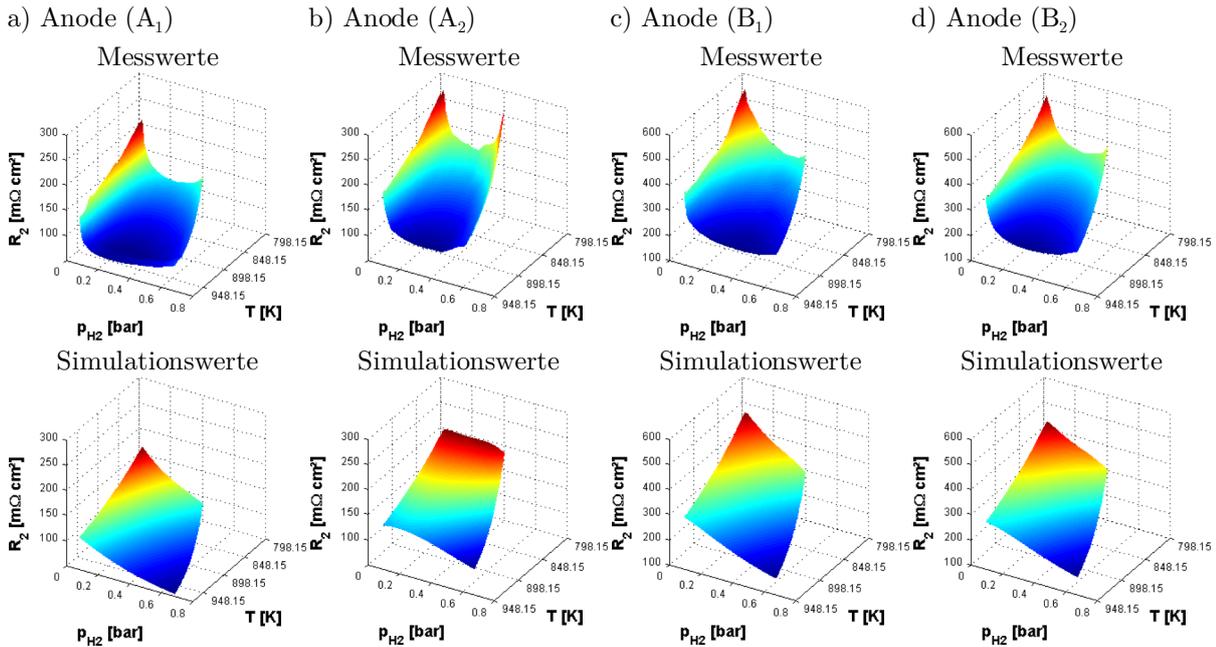


Abb. 5.10 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Die in Abbildung 5.10 dargestellten Simulationsergebnisse machen deutlich, dass eine Berücksichtigung der Bruttoreaktion der anodenseitigen Wasserstoff-Oxidation nicht ausreicht, um das Verhalten des hochfrequenten Widerstands adäquat wiederzugeben. Auffällig sind die Abweichungen zwischen Mess- und Simulationswerten bezüglich der Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. Dieser Eindruck wird durch die Paritätsdiagramme, welche Abbildung 5.11 zeigt, bestätigt.

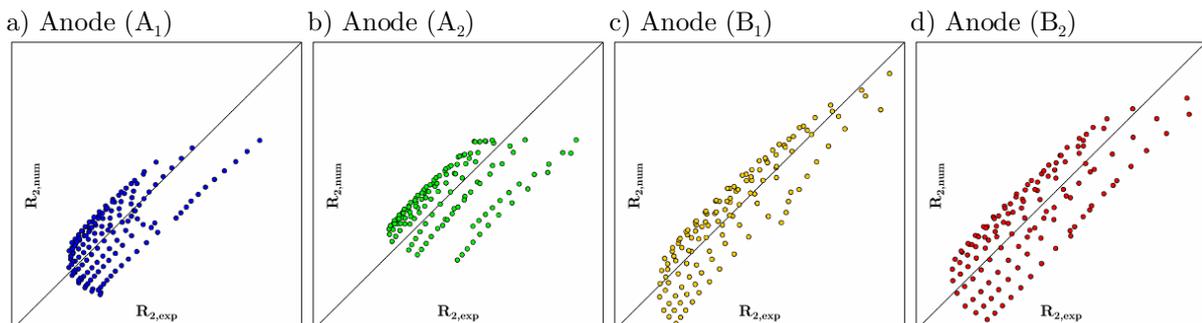


Abb. 5.11 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten k_j die Abweichungen zeigt Tabelle 5.4.

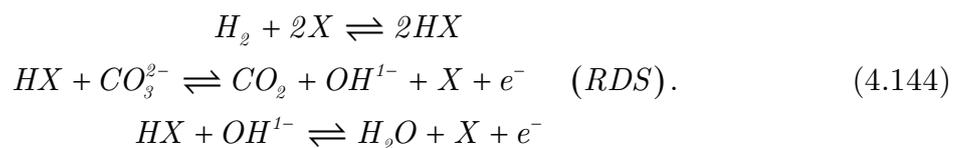
k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	0,4342067	0,3414338	-0,0838388	-0,1862602	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	3196,700337	3606,5056892	3782,7204596	3719,077028	[K]
3	3,4759927	3,2204066	-10,7636179	-4,2885822	$\left[\frac{1}{bar} \right]$
4	-2,9142674	-5,3627051	11,2465859	5,140362	$\left[\frac{1}{bar^2} \right]$
Δ_{max}	59,8595736	51,221938	41,1107415	42,2329493	[%]
Δ_{mean}	23,828419	21,2209053	12,0880077	16,0985054	[%]

Tab. 5.4 Modellkonstanten und Abweichungen

Die auftretenden mittleren Abweichungen zwischen Mess- und Simulationenwerten über 20 %, so wie der breite Streubereich in den Paritätsdiagrammen machen deutlich, dass die Berücksichtigung der Bruttoreaktionsgleichung an der Anode nicht ausreicht, um das Verhalten des hochfrequenten Widerstands vollständig wiederzugeben. Dies macht die Zerlegung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus in mehrere Teilschritte notwendig, wie die folgenden Abschnitte zeigen.

5.3.3 Reaktionsmechanismus nach Ang und Sammells [2]

Basis des folgenden Ansatzes zur Beschreibung des hochfrequenten Widerstands ist der in der Literatur häufig zitierte Mechanismusvorschlag nach Ang und Sammells [2]



Die Bestimmung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit anhand der postulierten Teilschritte ergibt

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\frac{1}{1 + k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}} \cdot \frac{k_3^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}{\sqrt{p_{H_2}}} \tag{4.145}$$

als Gleichung zur Beschreibung des hochfrequenten Widerstands. Die Konstanten $k_1^{(n)}$ und $k_2^{(n)}$ beinhalten erneut Stoßfaktor und Aktivierungsenergie, verrechnet mit der

universellen Gaskonstante. In den Modellparameter $k_3^{(n)}$ und $k_4^{(n)}$ sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Mechanismus-Teilschritte zusammengefasst. Abbildung 5.12 zeigt die unter Verwendung von Gleichung (4.145) simulierte hochfrequenten Widerstände der Anoden (A_1), (A_2), (B_1) und (B_2) in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoff-Partialdruck.

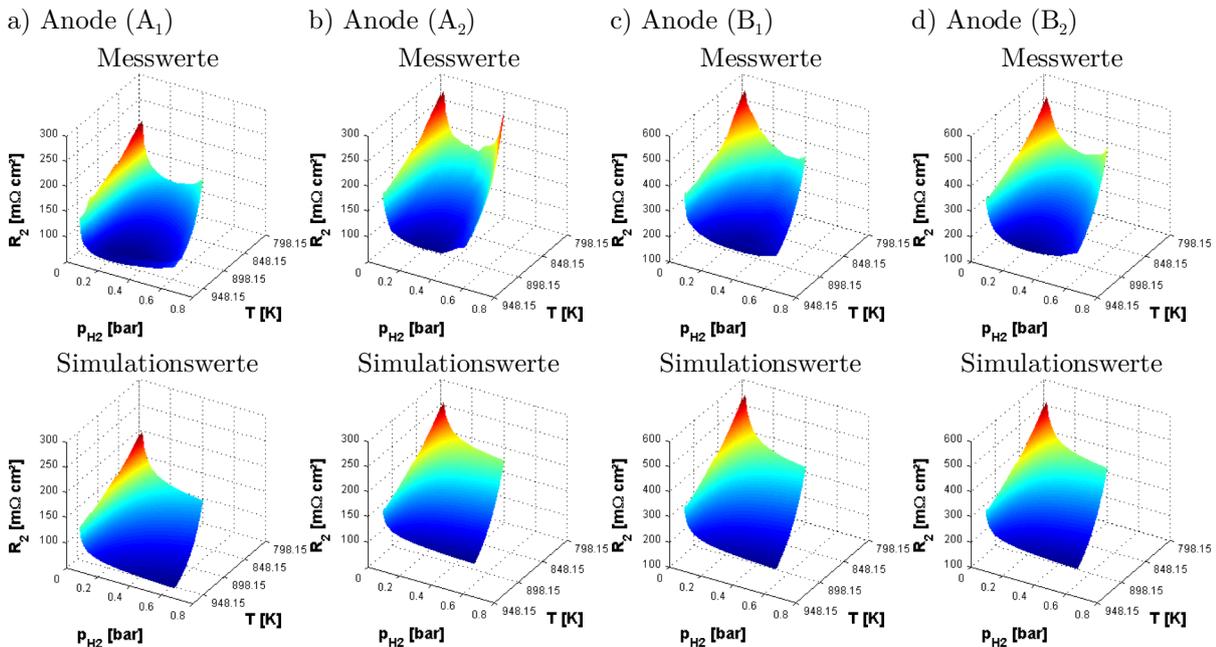


Abb. 5.12 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Im Gegensatz zur reinen Betrachtung der Brutto-Reaktion der anodenseitigen Wasserstoff-Oxidation ergibt sich für den Reaktionsgeschwindigkeitsansatz aus der Literatur eine bessere Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnissen. Diese Beobachtungen können durch die Paritätsdiagramme untermauert werden, wie Abbildung 5.13 anhand der deutlich geringeren Streubreite um die erste Winkelhalbierende zeigt.

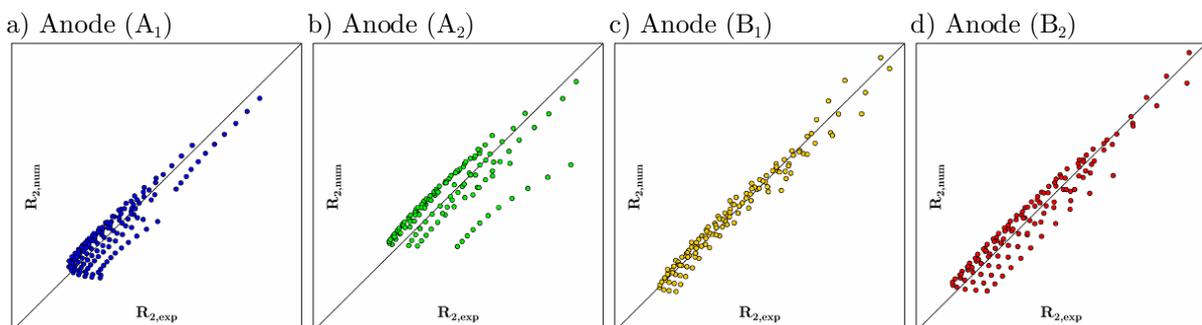


Abb. 5.13 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten k_j der betrachteten Anoden für Gleichung (4.145), so wie die mittleren und maximalen Abweichungen zwischen Messung und Simulation sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	1,3522344	2,3516779	1,9137584	-2,2647493	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	3350,7657076	3848,4063818	4059,8041706	3992,4694135	[K]
3	3,6974229	10,2816384	6,4905853	7,4699656	$\left[\frac{1}{\sqrt{bar}} \right]$
4	2,7260381	3,6105641	2,1345096	-1,8777949	$\left[\frac{1}{\sqrt{bar}} \right]$
Δ_{max}	39,5255273	40,9679972	16,2125136	21,3722323	[%]
Δ_{mean}	12,525256	13,569594	3,7375993	6,8642273	[%]

Tab. 5.5 Modellkonstanten und Abweichungen

Die mittleren Abweichungen unter 15 % zeigen, dass der hochfrequente Widerstand mithilfe des obigen Ansatzes wiedergegeben werden kann. Bezüglich der Gaszusammensetzungs-Abhängigkeit können die minimalen Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden jedoch nicht abgebildet werden. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass der zugrunde liegende Vorschlag für die anodenseitige Durchtrittsreaktion unvollständig ist. Hierzu ist die Kopplung der Widerstandsgleichung mit weiteren aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie gewonnen Erkenntnissen notwendig, insbesondere die Berücksichtigung der aus den gemessenen Widerständen gewonnenen Informationen bezüglich der Aktivierungsenergie. Im Folgenden soll diese Widerstandsgleichung daher mit den festgestellten zwei Temperaturbereichen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien verknüpft werden.

5.3.4 Berücksichtigung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor

Die Aktivierungsenergie E_a der Anodenhalbzelle und die zugehörigen Stoßfaktoren k_∞ können aus den gemessenen hochfrequenten Widerständen R_2 bestimmt werden. Damit reduziert sich die Anzahl der Modell-Parameter der Widerstandsgleichung und es gilt

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \frac{1}{\underbrace{\frac{k_1^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}{1 + k_2^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}} . \quad (4.146)$$

Das Vorgehen zur Bestimmung von Aktivierungsenergie E_a und Stoßfaktor k_∞ ist in Abschnitt 3.3.7.2 bereits ausführlich beschrieben. Für die numerische Simulation des Widerstands R_2 in diesem Abschnitt werden die bestimmten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren direkt mit dem Modell gekoppelt. Abbildung 5.14 zeigt die unter Verwendung von Gleichung (4.146) simulierte hochfrequenten Widerstände der betrachteten Anoden in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoff-Partialdruck.

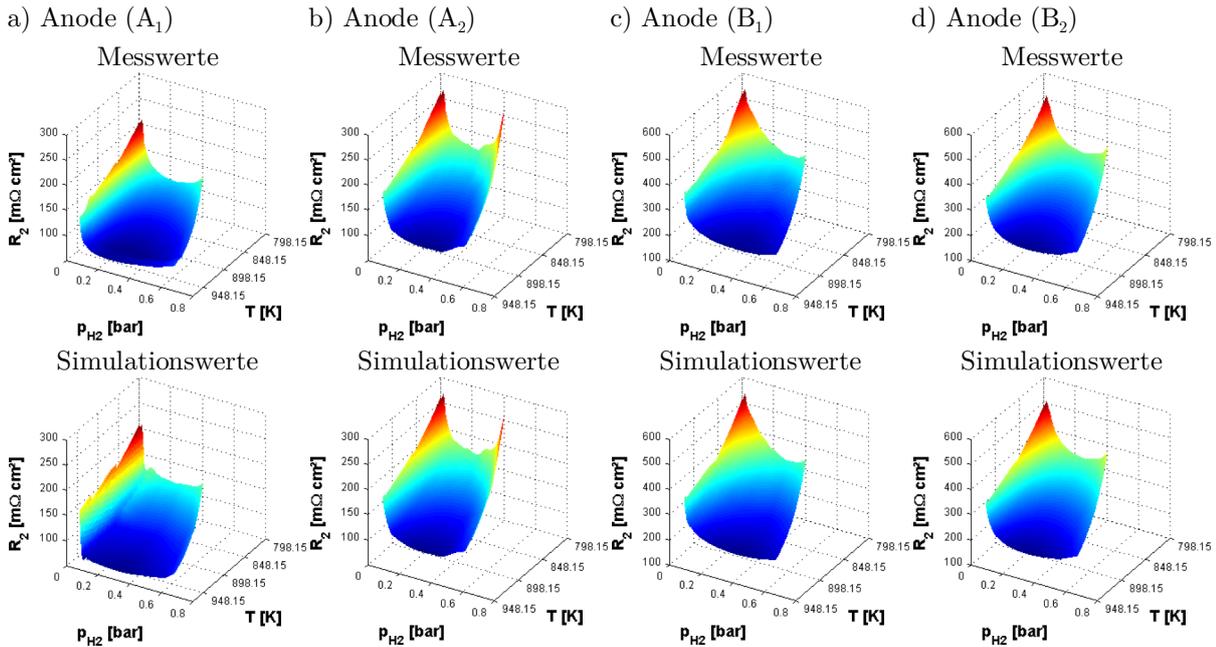


Abb. 5.14 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Die Kopplung der Widerstandsgleichung mit Aktivierungsenergie und Stoßfaktor direkt aus den aufgenommenen Impedanzspektren führt zu einer signifikanten Verbesserung der Übereinstimmung von Mess- und Simulationswerten, wie die in Abbildung 5.15 dargestellten Paritätsdiagramme zeigen. Ausnahme bildet Anode (A_1), bei der die Verknüpfung mit Stoßfaktor und Aktivierungsenergie aus den Messdaten nicht zu besseren Ergebnissen führt.

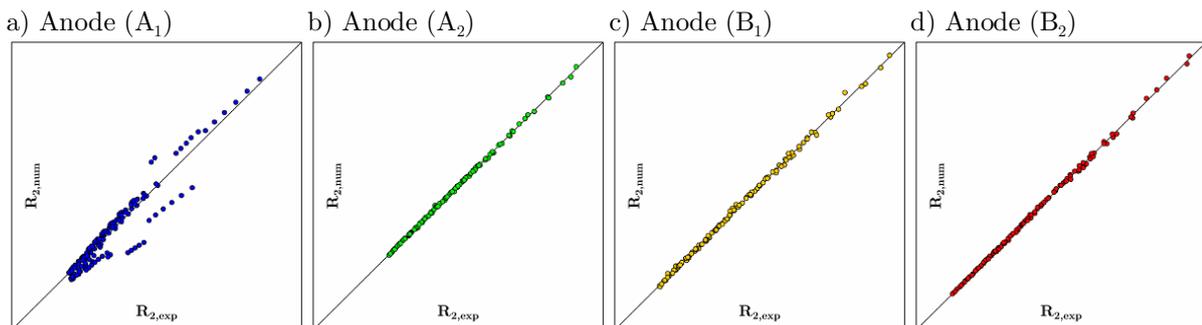


Abb. 5.15 Paritäts-Diagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten k_j der betrachteten Anoden für Gleichung (4.145), so wie die mittleren und maximalen Abweichungen zwischen Messung und Simulation sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	12,0051872	17626,7584434	39469,6223137	55720,0039752	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}}\right]$
2	12,4958763	17634,8195931	39475,3908882	55729,3198092	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}}\right]$
Δ_{max}	33,4020899	2,8337771	3,015213	1,641175	[%]
Δ_{mean}	7,6994007	0,4269619	0,6022452	0,4806694	[%]

Tab. 5.6 Modellkonstanten und Abweichungen

Die auftretenden mittleren Abweichungen unter 0,75 % im Falle der Anoden (A₂), (B₁) und (B₂) verdeutlichen die signifikante Erhöhung der Genauigkeit durch die Verknüpfung der Widerstandsgleichung mit Aktivierungsenergie und Stoßfaktor aus den Messdaten. Dies gilt jedoch nicht für Anode (A₁). In diesem Fall liegt die mittlere Abweichung über 7 %.

Die obige Widerstandsgleichung verliert durch die Einbindung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor ihre Allgemeingültigkeit. Die Gleichung kann lediglich die hochfrequenten Widerstände der gemessenen Gaszusammensetzungen wiedergeben, da Aktivierungsenergie und Stoßfaktor direkt aus den Messdaten ermittelt werden. Für abweichende Gaszusammensetzungen liegen jedoch keine Werte für Aktivierungsenergie und Stoßfaktor vor, da keine Bestimmungsgleichungen für diese beiden Parameter vorhanden sind. Abhilfe kann die Simulation von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung schaffen, welche in den folgenden Abschnitten näher betrachtet wird.

5.3.5 Simulation von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor

Um die im vorigen Abschnitt verwendete Widerstandsgleichung allgemeingültig verwenden zu können, ist die Bestimmung von Funktionen für Aktivierungsenergie und Stoßfaktor notwendig. Angewendet werden hierfür Polynomansätze, da sich das Verhalten der beiden Größen in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung nur schwer in physikalische Gleichungen fassen lässt. Abbildung 5.16 fasst die Abhängigkeit der Messdaten von der Gaszusammensetzung zusammen.

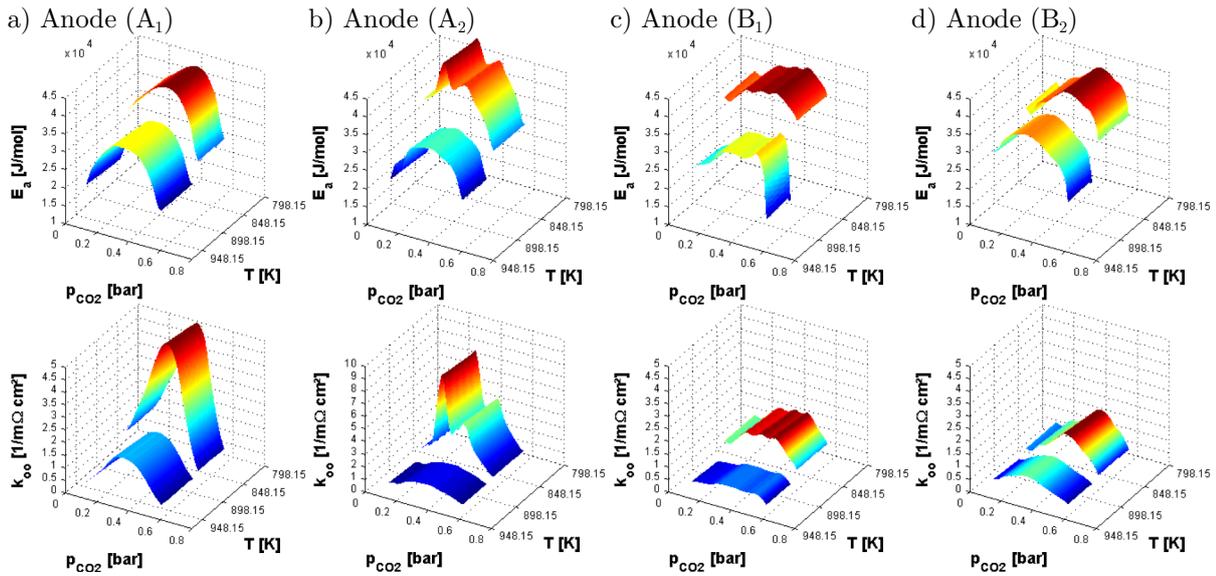


Abb. 5.16 Aktivierungsenergie und Stoßfaktor aus Messdaten bestimmt

Die Vorgehensweise erscheint bezüglich physikalischer Zusammenhänge wenig sinnvoll, stellt aber eine Möglichkeit dar, die Allgemeingültigkeit der hochfrequenten Widerstandsgleichung zu gewährleisten, so dass im Rahmen der Dissertation eine nähere Betrachtung dieses Ansatzes gerechtfertigt ist.

5.3.5.1 Polynomansätze zweiter Ordnung

Erste Ansätze zweiter Ordnung zur Bestimmung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor in Abhängigkeit vom Kohlendioxid-Partialdruck lauten

$$\begin{aligned} E_a &= k_1^{(n)} \cdot p_{CO_2}^2 + k_2^{(n)} \cdot p_{CO_2} + k_3^{(n)} \\ k_{\infty} &= k_1^{(n)} \cdot p_{CO_2}^2 + k_2^{(n)} \cdot p_{CO_2} + k_3^{(n)}. \end{aligned} \quad (4.147)$$

Um den Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichts-Partialdruck zu minimieren, wird der Kohlendioxid-Partialdruck verwendet. Die Temperaturabhängigkeit auf den Gleichgewichts-Partialdruck ist hier deutlich weniger ausgeprägt als im Fall Wasserstoff oder Wasser.

Abbildung 5.17 fasst die resultierenden Verläufe der numerisch bestimmten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren zusammen. Die Zahlenwerte der Modellkonstanten finden sich in Anhang A.

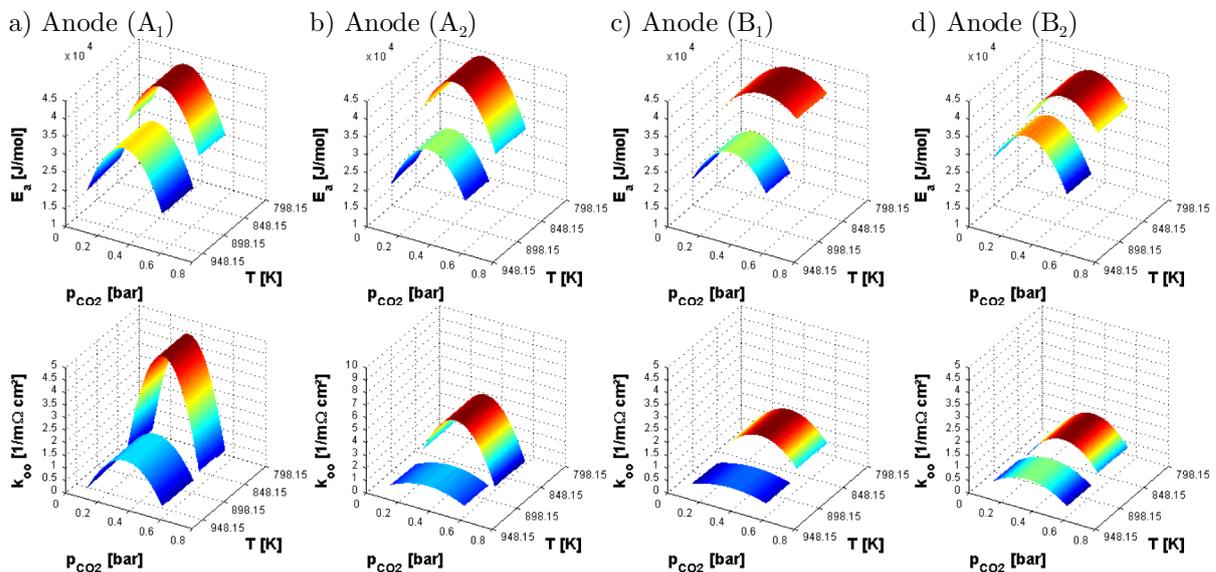


Abb. 5.17 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 2. Ordnung

Die Abweichungen zwischen Mess- und Simulationswerten sind in Abbildung 5.18 in Form von Paritätsdiagrammen dargestellt.

Die Abweichungen zwischen den Messwerten und ihren korrespondierenden Simulationswerten zeigen bereits deutlich, dass sich weder Aktivierungsenergie noch Stoßfaktor hinreichend genau mithilfe eines Polynoms zweiter Ordnung beschreiben lassen.

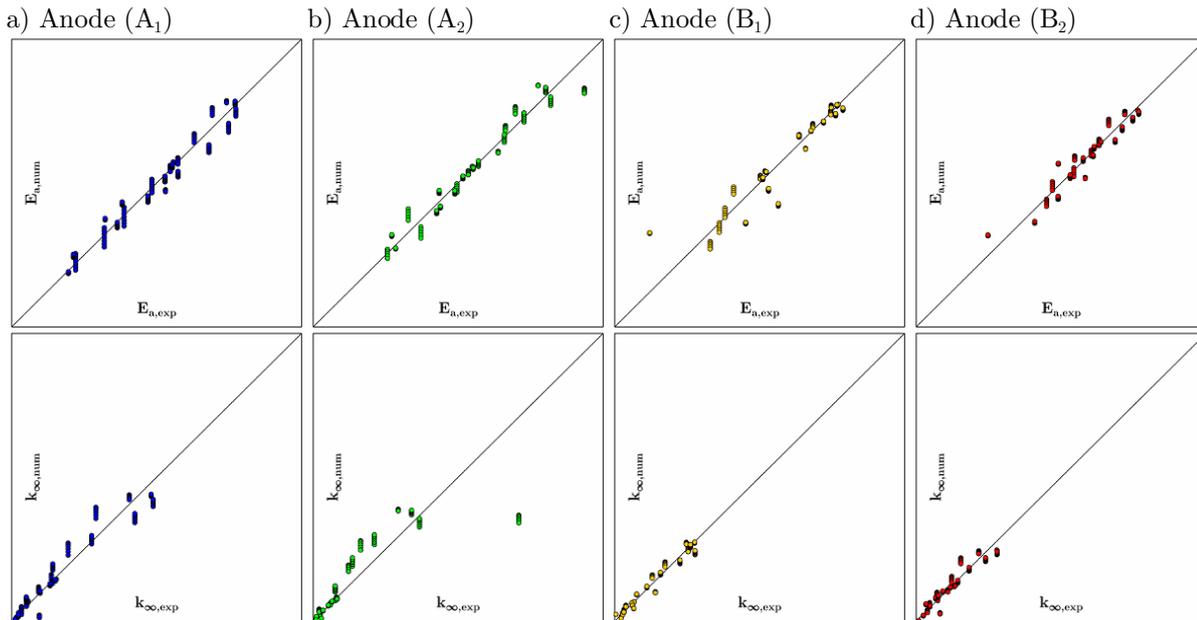


Abb. 5.18 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor

Dieses Verhalten zeigt signifikante Auswirkungen auf den hochfrequenten Widerstand, wie Abbildung 5.19 zeigt.

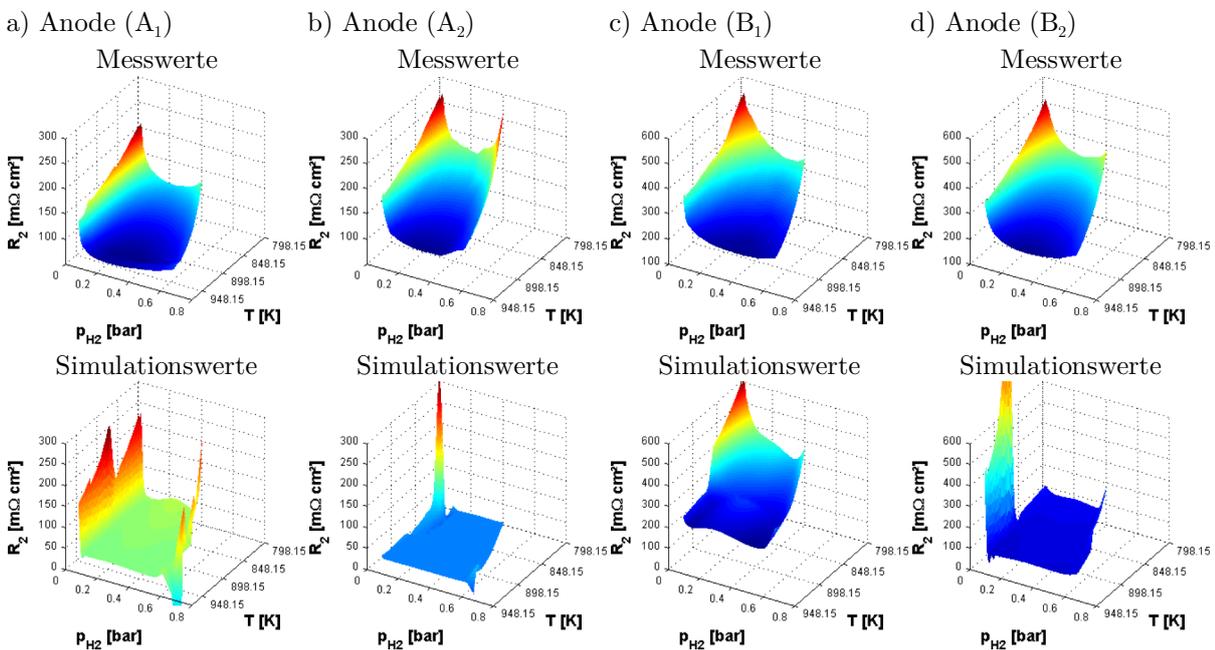


Abb. 5.19 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Die numerisch bestimmten Widerstandsdiagramme zeigen ein signifikant anderes Verhalten wie die entsprechenden, auf Messdaten basierenden Schaubilder. Dies wird auch in den Paritätsdiagrammen deutlich, welche Abbildung 5.20 zeigt.

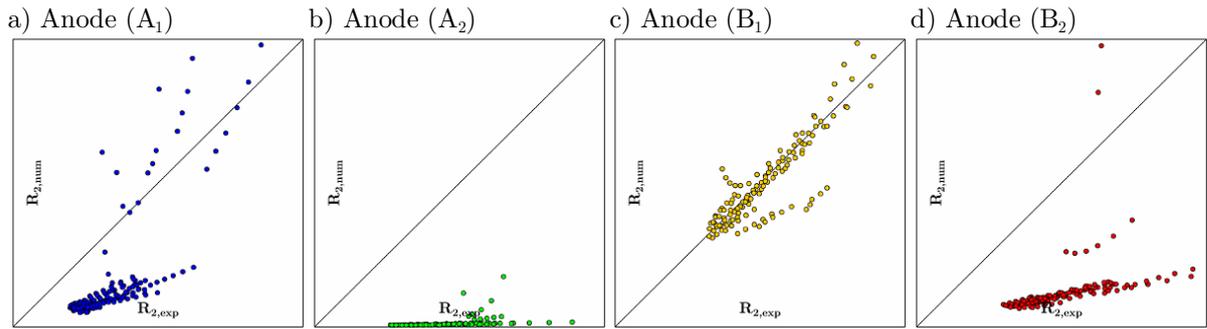


Abb. 5.20 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten für R_2 sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

k_i	Anode (A_1)	Anode (A_2)	Anode (B_1)	Anode (B_2)	Einheit
1	2,3289108	4971,6469227	25,1841124	109918,0307498	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
2	11,8535047	223988,411966	27,7206455	481049,448958	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
Δ_{max}	392,4037677	140,3386881	48,5290017	218,9014592	[%]
Δ_{mean}	65,8934227	97,5191881	9,3124615	78,0561748	[%]

Tab. 5.7 Modellkonstanten und Abweichungen

5.3.5.2 Polynomansätze dritter Ordnung

Durch Erhöhung der Ordnung lauten die Gleichungen zur Bestimmung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor in Abhängigkeit vom Kohlendioxid-Partialdruck

$$E_a = k_1^{(n)} \cdot p_{CO_2}^3 + k_2^{(n)} \cdot p_{CO_2}^2 + k_3^{(n)} \cdot p_{CO_2} + k_4^{(n)}$$

$$k_{\infty} = k_1^{(n)} \cdot p_{CO_2}^3 + k_2^{(n)} \cdot p_{CO_2}^2 + k_3^{(n)} \cdot p_{CO_2} + k_4^{(n)}$$
(4.148)

Abbildung 5.21 umfasst die numerischen Größen. Die Modellkonstanten finden sich ebenfalls in Anhang A. Abbildung 5.22 zeigt die resultierenden Abweichungen.

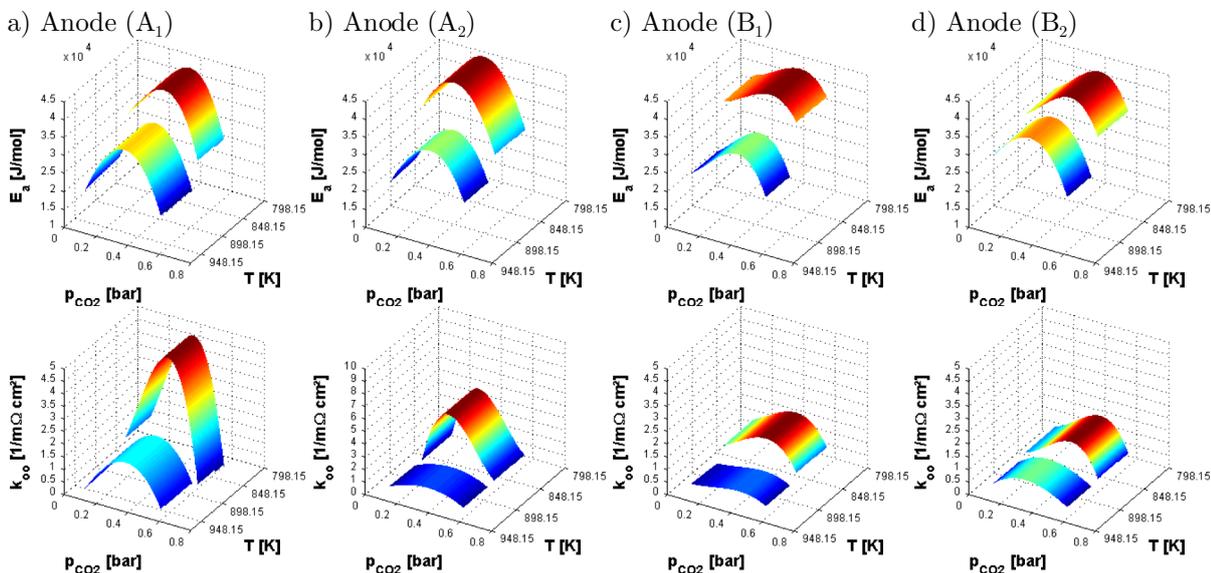


Abb. 5.21 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 3. Ordnung

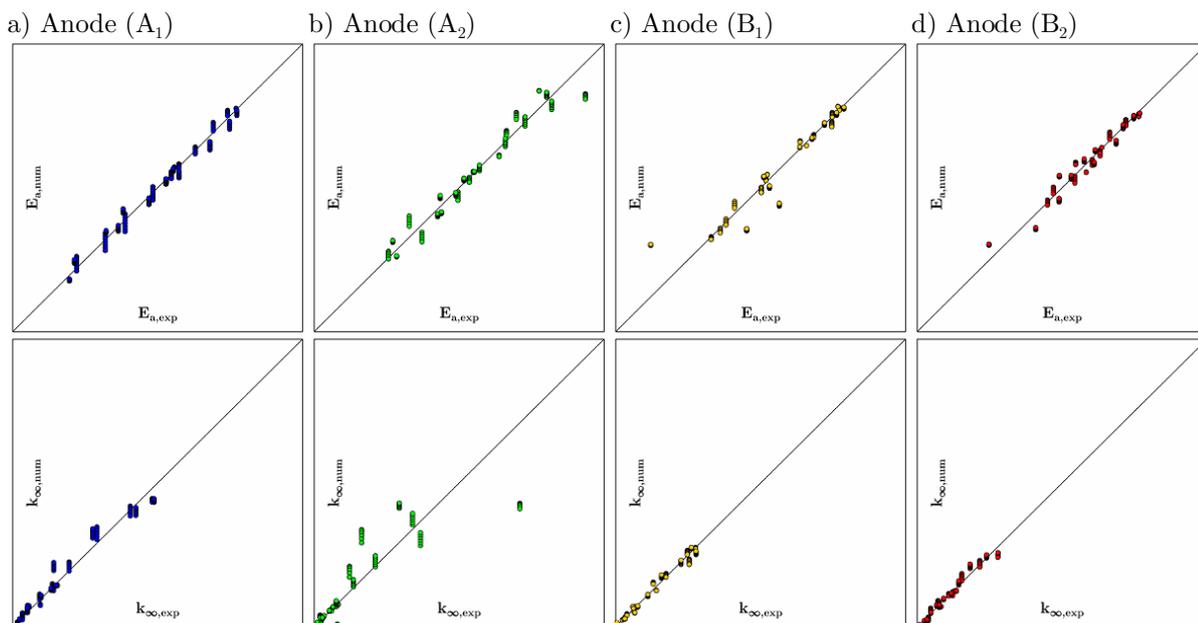


Abb. 5.22 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor

Die Aktivierungsenergie lässt sich mithilfe eines Polynoms dritter Ordnung präziser beschreiben als die Stoßfaktoren. Dennoch zeigen die mithilfe dieser Werte simulierten hochfrequenten Widerstände einen im Vergleich zu den Messwerten unterschiedlichen Verlauf, wie Abbildung 5.23 zeigt. Dies gilt vor allem für die Anoden (A_1) und (A_2). Auffällig an den Widerständen der beiden Anoden (B_1) und (B_2) sind die lokalen Maxima bei mittleren Wasserstoff-Partialdrücken.

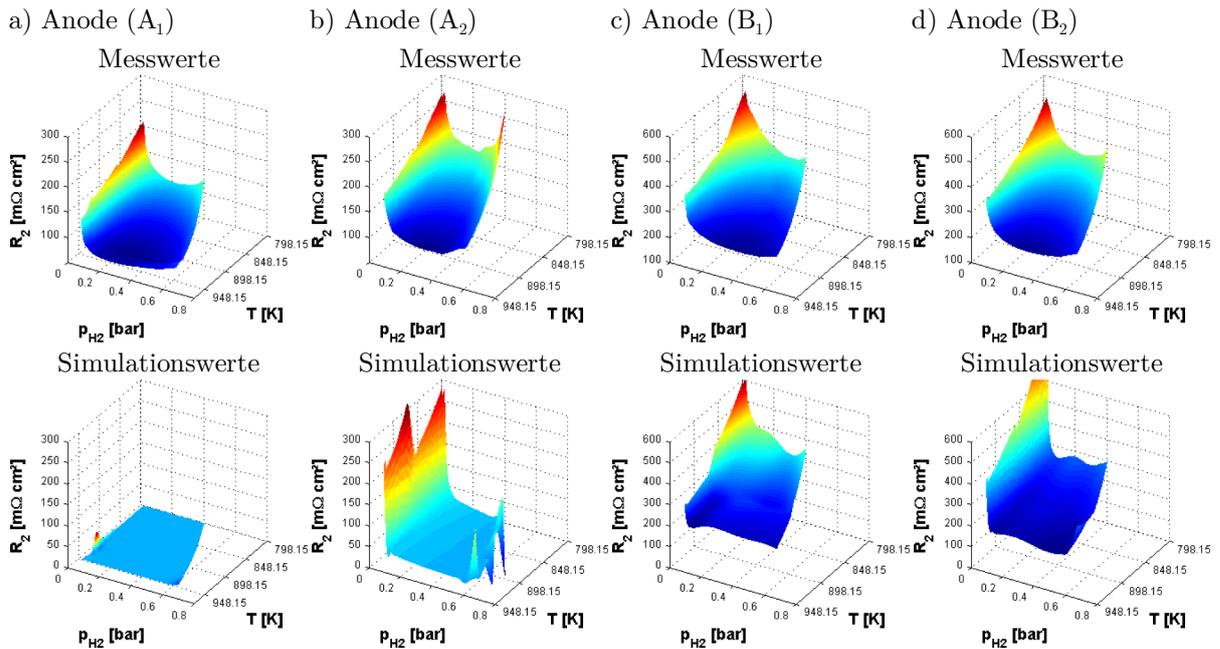


Abb. 5.23 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Die Paritätsdiagramme in Abbildung 5.24 bestätigen die Beobachtungen durch ihre unabhängig vom Anodentyp breiten Streubreiche.

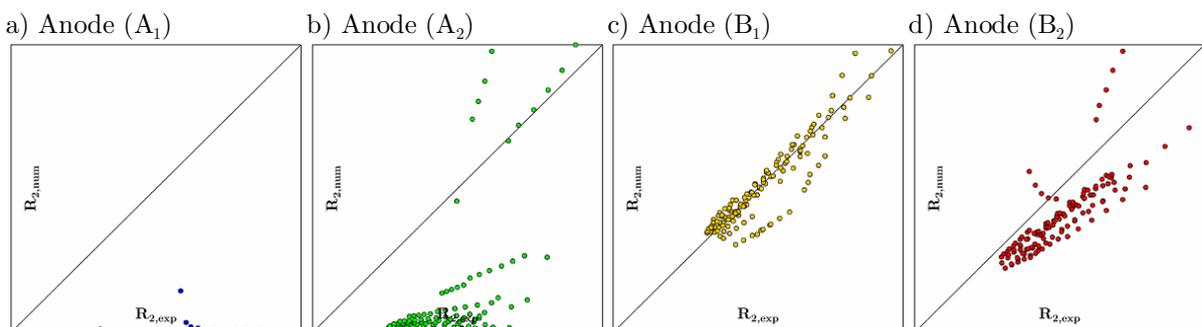


Abb. 5.24 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten von R_2 , so wie die Abweichungen sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	-928,0027461	-1,2078153	637,0519718	176094,7147564	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
2	218929,4158515	13,406067	632,2755745	220285,2148381	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
Δ_{\max}	109,0881532	148,40402	31,5008244	74,273896	[%]
Δ_{mean}	100,2249003	84,8591252	7,7423532	24,4976891	[%]

Tab. 5.8 Modellkonstanten und Abweichungen

Eine erneute Erhöhung der Polynom-Ordnungen liefert durch die größere Anzahl an Modell-Parametern zusätzliche Stellgrößen, um Aktivierungsenergie und Stoßfaktor präziser wiederzugeben.

Die Modellierungen in den folgenden Abschnitten werden daher mithilfe von Polynomen fünfter beziehungsweise siebenter Ordnung durchgeführt.

5.3.5.3 Polynomansätze fünfter Ordnung

Bei Verwendung von Polynomen fünfter Ordnung zur Bestimmung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor ergeben sich die Modellgleichungen zu

$$\begin{aligned} E_a &= k_1^{(n)} \cdot p_{CO_2}^5 + k_2^{(n)} \cdot p_{CO_2}^4 + k_3^{(n)} \cdot p_{CO_2}^3 + k_4^{(n)} \cdot p_{CO_2}^2 + k_5^{(n)} \cdot p_{CO_2} + k_6^{(n)} \\ k_\infty &= k_1^{(n)} \cdot p_{CO_2}^5 + k_2^{(n)} \cdot p_{CO_2}^4 + k_3^{(n)} \cdot p_{CO_2}^3 + k_4^{(n)} \cdot p_{CO_2}^2 + k_5^{(n)} \cdot p_{CO_2} + k_6^{(n)}. \end{aligned} \quad (4.149)$$

Dadurch ergeben sich für Aktivierungsenergie und Stoßfaktor jeweils sechs Modellparameter $k_1^{(n)}$ bis $k_6^{(n)}$. Abbildung 5.25 fasst die numerisch bestimmten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren zusammen. Die Modellkonstanten finden sich ebenfalls im Anhang A.

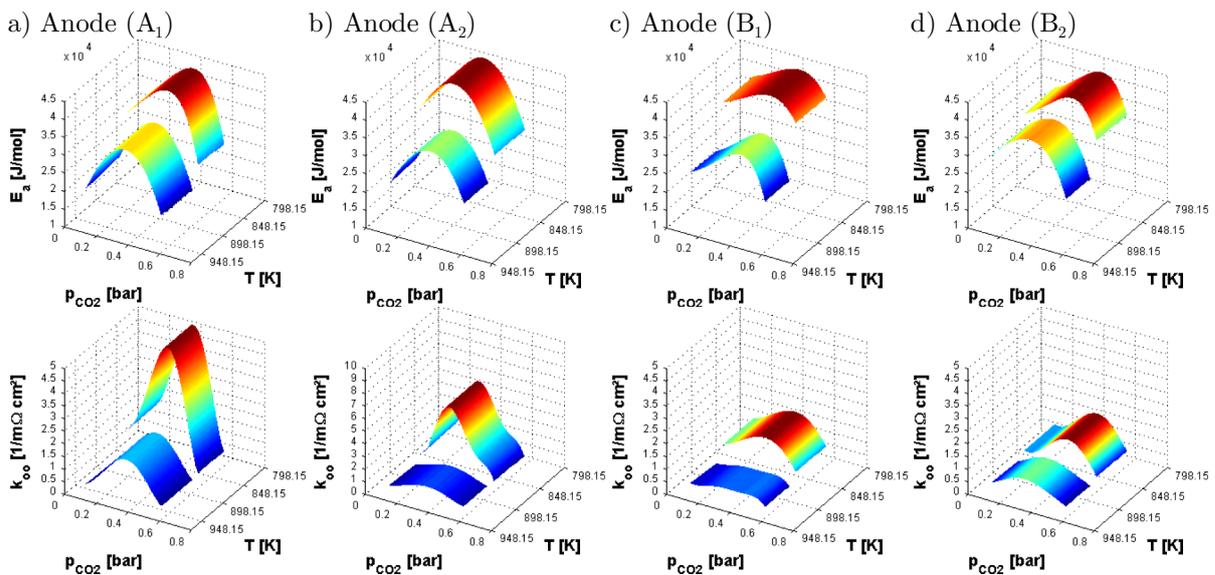


Abb. 5.25 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 5. Ordnung

Die Abweichungen zwischen Mess- und Simulationen sind in Abbildung 5.26 in Form von Paritätsdiagrammen dargestellt.

Mithilfe eines Polynoms fünfter Ordnung ergeben sich für die Aktivierungsenergien der betrachteten Anoden präzise Ergebnisse. Gleiches gilt auch für die Stoßfaktoren. Die Ausnahme bildet dabei lediglich Anode (A₂), deren Stoßfaktor im Paritätsdiagramm eine breite Streuung um die erste Winkelhalbierende aufweist.

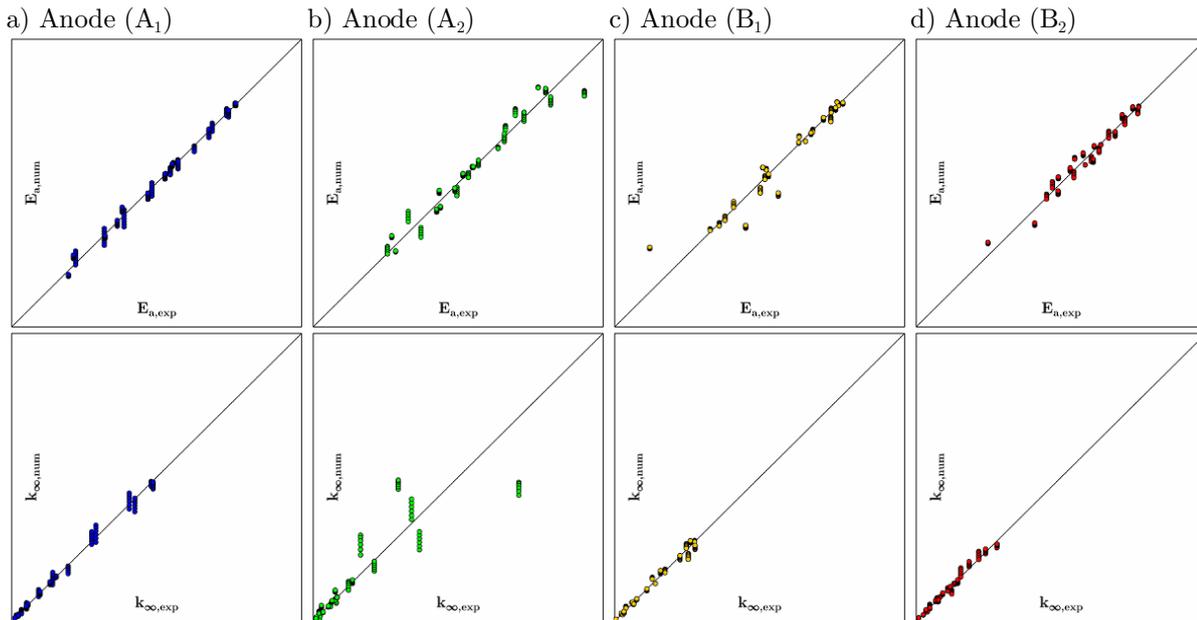


Abb. 5.26 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor

Abbildung 5.27 zeigt die unter Verwendung der obigen Daten ermittelten hochfrequenten Widerstände.

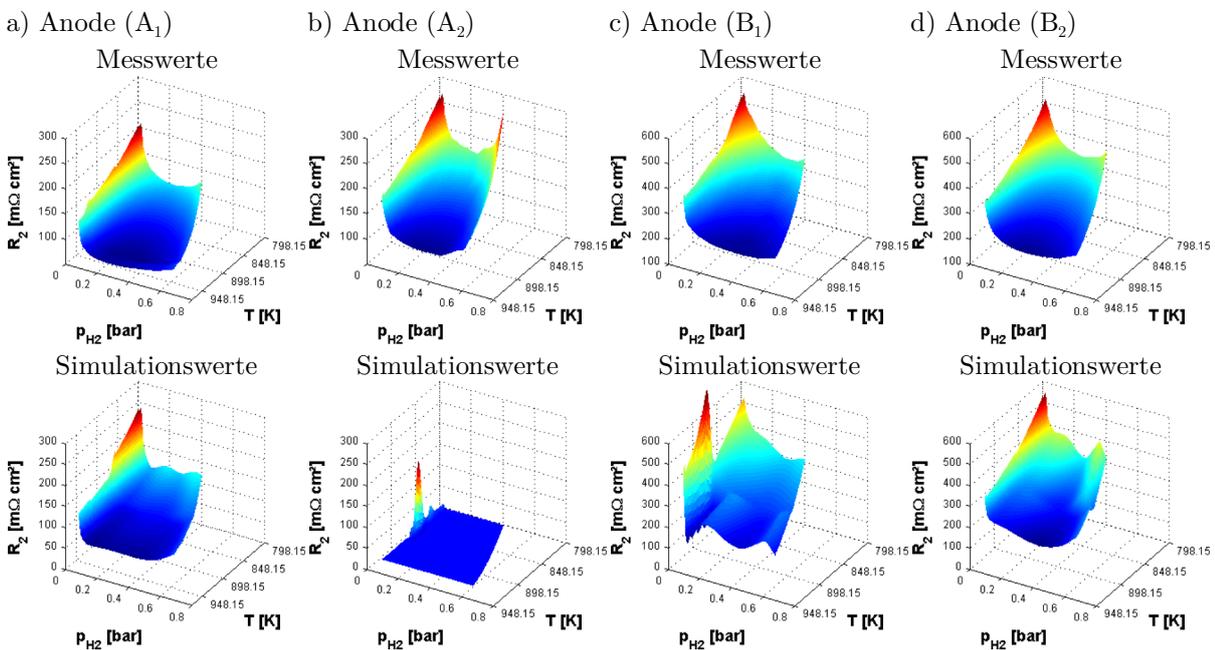


Abb. 5.27 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Das Verhalten der modellierten hochfrequenten Widerstände unterscheidet sich auch in diesem Fall deutlich von den experimentellen Daten. Signifikante Unterschiede ergeben sich für die Anode (A₂), deren Widerstandswerte gegen Null gehen.

Die hochfrequenten Widerstände der übrigen Anoden weisen wiederum lokale Maxima im Bereich mittlerer Wasserstoff-Partialdrücke auf. Außerdem können die beiden Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren in den Widerstands-Diagrammen ausgemacht werden.

Dennoch ergibt sich lediglich für die Anode (A_2) eine breite Streuung im Paritäts-Diagramm, wie Abbildung 5.28 zeigt.

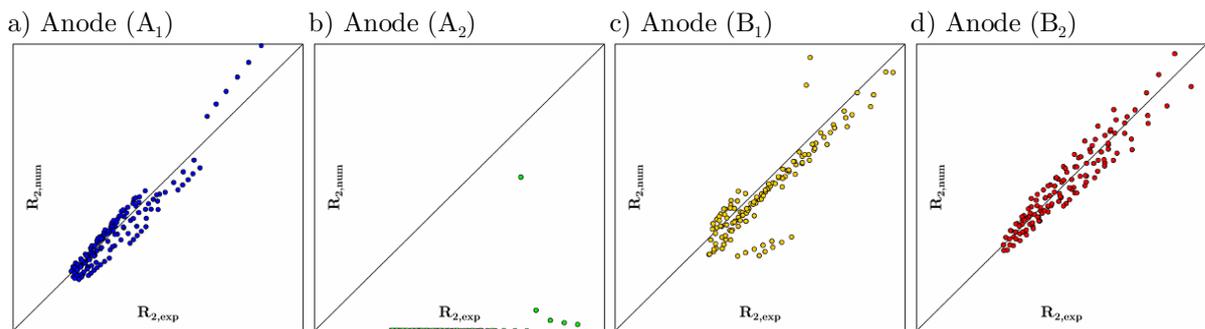


Abb. 5.28 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten von R_2 , so wie die Abweichungen sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

k_j	Anode (A_1)	Anode (A_2)	Anode (B_1)	Anode (B_2)	Einheit
1	17,5472043	-2061,0601788	118321,2075973	284,3315237	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
2	17,4071462	343423,2297397	126620,7081755	287,6570229	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
Δ_{max}	26,1772941	108,8572999	95,9069002	16,4234023	[%]
Δ_{mean}	9,4521058	99,912762	12,9158038	7,0752805	[%]

Tab. 5.9 Modellkonstanten und Abweichungen

5.3.5.4 Polynomansätze siebenter Ordnung

Bei Verwendung von Polynomen siebenter Ordnung zur Bestimmung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor ergeben sich die Modellgleichungen zu

$$\begin{aligned}
 E_a &= k_1^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^7 + k_2^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^6 + k_3^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^5 + k_4^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^4 + \\
 &\quad + k_5^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^3 + k_6^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^2 + k_7^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2} + k_8^{(n)} \\
 k_\infty &= k_1^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^7 + k_2^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^6 + k_3^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^5 + k_4^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^4 + \\
 &\quad + k_5^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^3 + k_6^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2}^2 + k_7^{(n)} \cdot p_{\text{CO}_2} + k_8^{(n)}
 \end{aligned} \tag{4.150}$$

In diesem Zusammenhang ergeben sich für Aktivierungsenergie und Stoßfaktor jeweils acht Modellparameter $k_1^{(n)}$ bis $k_8^{(n)}$. Abbildung 5.29 fasst die numerisch bestimmten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren zusammen. Die Modellkonstanten finden sich ebenfalls im Anhang A.

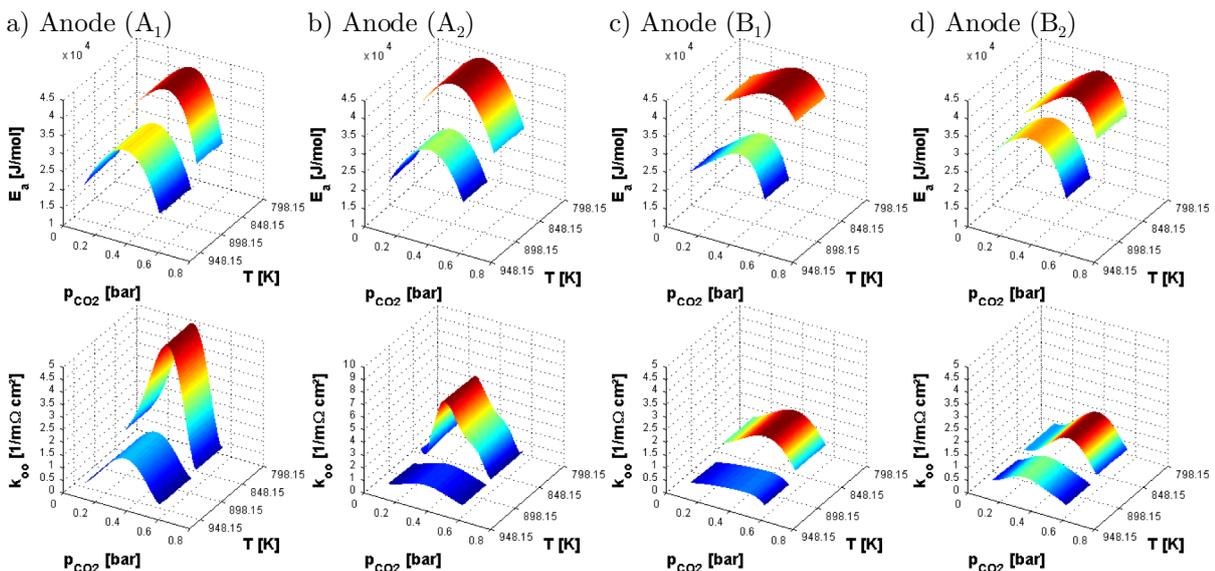


Abb. 5.29 Simulierte Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren 7. Ordnung

Die Abweichungen zwischen Mess- und Simulationswerten sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Analog zu den Polynomansätzen fünfter Ordnung können auch in diesem Fall präzise Ergebnisse bezüglich der Aktivierungsenergie erreicht werden. Gleiches gilt auch für die Stoßfaktoren, mit Ausnahme der Anode (A₂), deren Streuung im Paritätsdiagramm signifikant größer ausfällt als bei den übrigen Anoden.

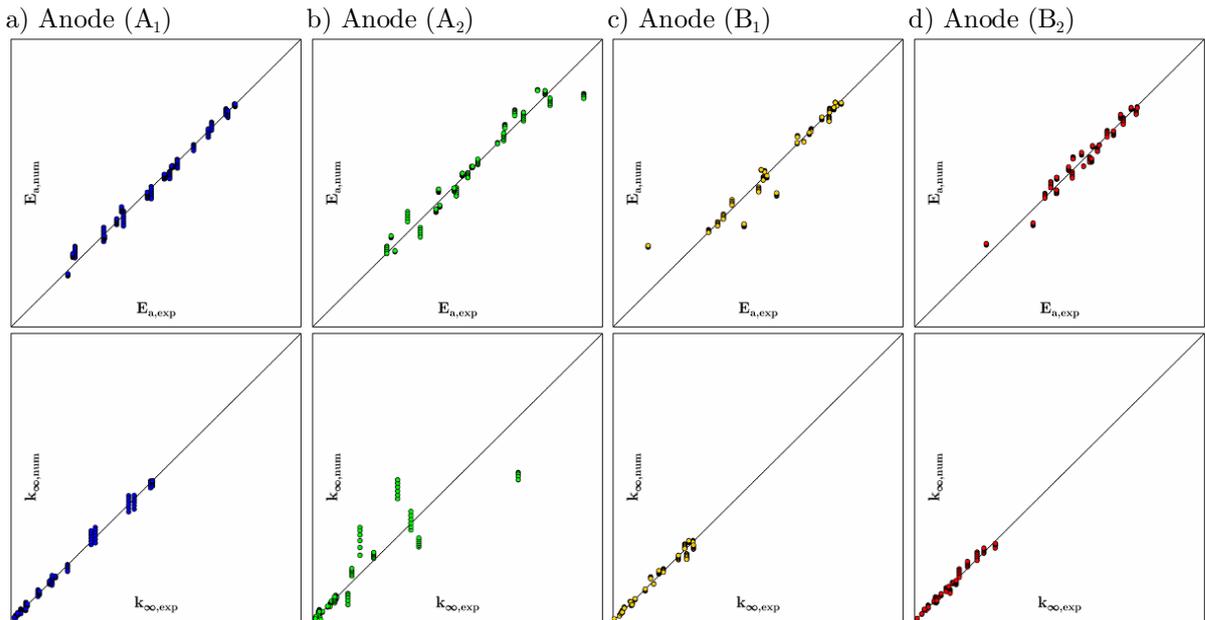


Abb. 5.30 Paritäts-Diagramme von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor

Abbildung 5.31 zeigt die unter Verwendung der obigen Daten ermittelten hochfrequenten Widerstände.

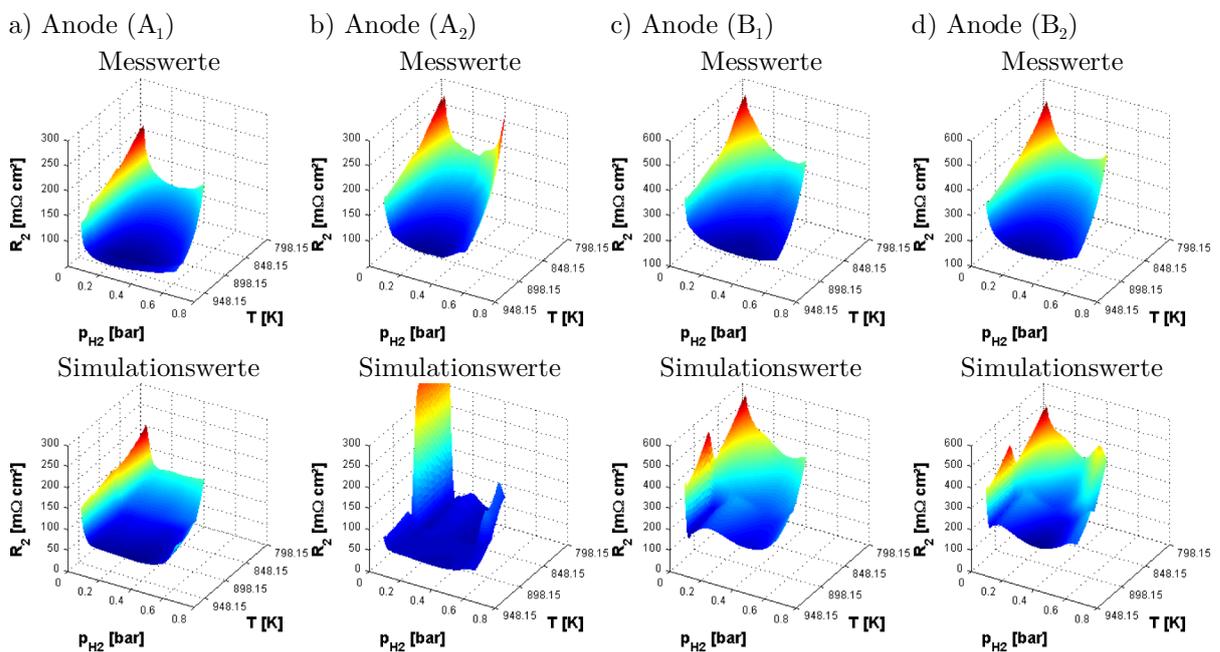


Abb. 5.31 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Auch im Falle von Polynomen siebenter Ordnung für Aktivierungsenergie und Stoßfaktor unterscheiden sich die modellierten hochfrequenten Widerstände in ihrem Verlauf deutlich von den experimentell ermittelten Daten. Analog zum vorigen Abschnitt treten lokale Maxima bei mittleren Wasserstoff-Partialdrücken auf, was dem gemess-

senen Verhalten widerspricht. Die größten Streubreiten im Paritätsdiagramm ergeben sich erneut für die Anode (A_2), wie Abbildung 5.32 zeigt.

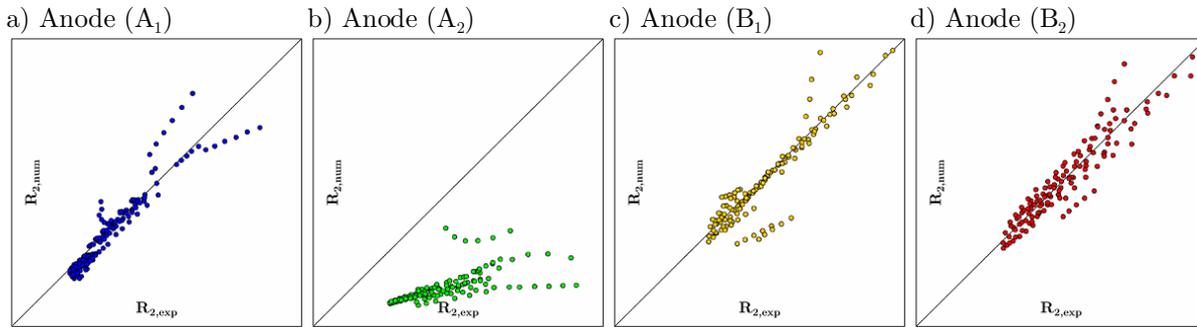


Abb. 5.32 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten von R_2 sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

k_j	Anode (A_1)	Anode (A_2)	Anode (B_1)	Anode (B_2)	Einheit
1	6,7336906	56030,5450162	63815,8171585	27358,9758745	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
2	8,0906262	184630,7320941	64588,326391	27477,5982869	$\left[\frac{1}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$
Δ_{max}	41,3390056	117,6590187	42,8125075	27,0519237	[%]
Δ_{mean}	9,3641994	72,0998937	7,5355916	7,5905298	[%]

Tab. 5.10 Modellkonstanten und Abweichungen

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte zeigen, dass die Berücksichtigung der zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren lediglich bei direkter Implementierung vernünftige Ergebnisse liefert. Aktivierungsenergie und Stoßfaktor lassen sich prinzipiell mithilfe von Polynomansätzen modellieren. Jedoch führt die Verwendung der simulierten Werte nicht zu den gewünschten Ergebnissen bezüglich des hochfrequenten Widerstands.

Die letzten beiden Modell-Gleichungen des hochfrequenten Widerstands basieren nun auf Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen (pseudo) negativer Ordnung mit konkurrierenden Adsorptionsreaktionen zweier Reaktanten. Die Ergebnisse hierzu zeigen die folgenden beiden Abschnitte.

5.3.6 Geschwindigkeitsansätze (pseudo) negativer Ordnung

Einen plausiblen Erklärungsansatz für die minimalen hochfrequenten Widerstände bei mittleren Wasserstoff-Partialdrücken liefert ein Reaktionsgeschwindigkeitsansatz (pseudo) negativer Ordnung. Dieser setzt jedoch konkurrierende Adsorptionsreaktionen zweier Reaktanten voraus. Im vorangegangenen Kapitel werden zwei Mechanismen vorgeschlagen, wie die anodenseitige Durchtrittsreaktion in Teilschritten ablaufen kann.

Dabei stehen Karbonat-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen in Konkurrenz zur Wasserstoff-Adsorption. Auf Basis dieser Mechanismusvorschläge können Gleichungen für den hochfrequenten Widerstand hergeleitet werden. Diese Ansätze stellen damit eine bislang noch nie verwendete Form zur Beschreibung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus dar. Die Simulationsergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

5.3.6.1 Karbonat-Mechanismus

Der Karbonat-Mechanismus basiert auf der Annahme von sich überlagernden Adsorptionsreaktionen von Wasserstoff und Karbonat-Ionen. Der daraus in Kapitel 4 hergeleitete Ansatz für den hochfrequenten Widerstand lautet

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\frac{1}{k_3^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \left(1 + k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} + k_5^{(n)}\right)^2}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.151)$$

Auf die Berücksichtigung der zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren wird aufgrund der vorgestellten Ergebnisse, welche den Verlust der Allgemeingültigkeit aufzeigen, verzichtet. Dadurch ergeben sich für die numerische Simulation fünf Modell-Parameter $k_1^{(n)}$ bis $k_5^{(n)}$.

Abbildung 5.33 zeigt die unter Verwendung von Gleichung (4.151) simulierten hochfrequenten Widerstände der vier betrachteten Anoden-Typen.

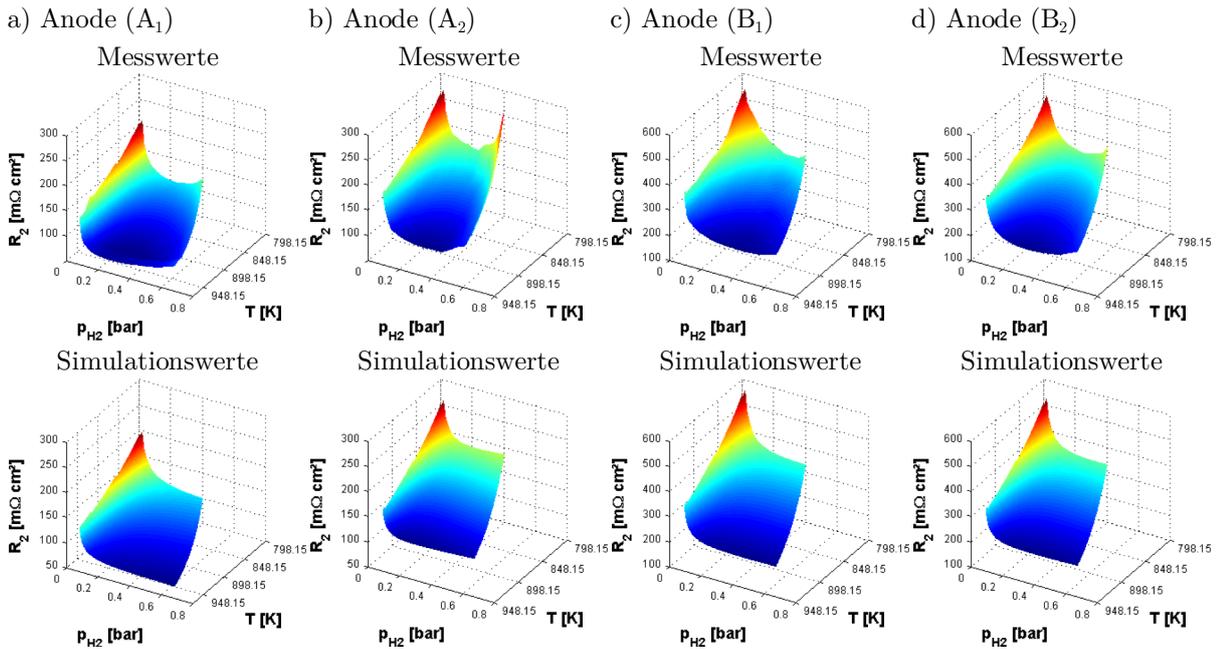


Abb. 5.33 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Die entsprechenden Paritätsdiagramme finden sich in Abbildung 5.34.

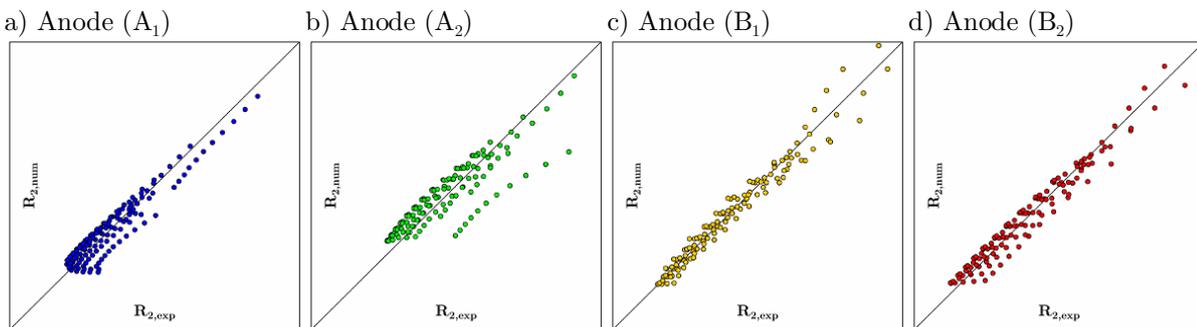


Abb. 5.34 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden

Die numerischen Konstanten und die Abweichungen fasst Tabelle 5.11 zusammen.

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	19,533201	3,9992035	11,0964304	6,4817917	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	3391,8999536	3980,2540846	4151,0542612	4092,8480517	[K]
3	5,1969956	12,0747632	8,4134129	11,3178518	$\left[\frac{1}{bar^2} \right]$
4	6,5682202	5,6136154	8,2010205	7,9029763	$\left[\frac{1}{bar^{3/2}} \right]$
5	4,3820905	1,6626248	4,1715795	3,5316008	$\left[\frac{1}{\sqrt{bar}} \right]$
Δ_{max}	34,6880228	34,3680785	11,3878357	15,03835	[%]
Δ_{mean}	10,9176846	11,4384627	3,763882	5,1187187	[%]

Tab. 5.11 Modellkonstanten und Abweichungen

Analog zum Mechanismusvorschlag aus der Literatur [2] können die minimalen hochfrequenten Widerstände bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden mithilfe des Karbonat-Mechanismus nicht aufgelöst werden. Die stärksten Abweichungen zwischen Mess- und Simulationswerten treten bei Anode (A₂) auf.

5.3.6.2 Hydroxid-Mechanismus

Der Hydroxid-Mechanismus basiert auf der Annahme von sich überlagernden Adsorptionsreaktionen von Wasserstoff und Hydroxid-Ionen. Der daraus in Kapitel 4 hergeleitete Ansatz für den hochfrequenten Widerstand lautet

$$R_2 = \underbrace{\frac{1}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\frac{k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{\left(k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \cdot p_{CO_2} + k_5^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2}} + p_{CO_2}\right)^2}}}}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.152)$$

Für den aktuellen Ansatz ergeben sich für die numerische Simulation fünf Modellparameter $k_1^{(n)}$ bis $k_5^{(n)}$. Abbildung 5.35 zeigt die unter Verwendung von Gleichung (4.152) simulierte hochfrequenten Widerstände der vier betrachteten Anoden-Typen.

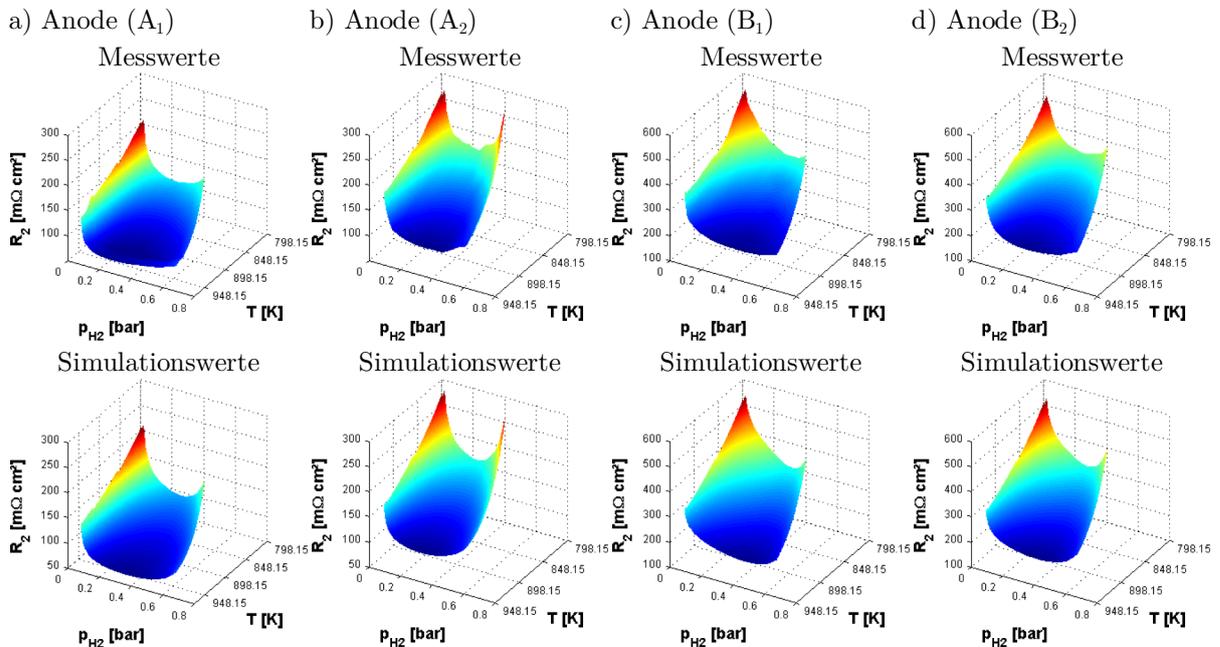


Abb. 5.35 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Abbildung 5.36 zeigt die zugehörigen Paritätsdiagramme, Tabelle 5.12 die zugehörigen numerischen Konstanten und Abweichungen.

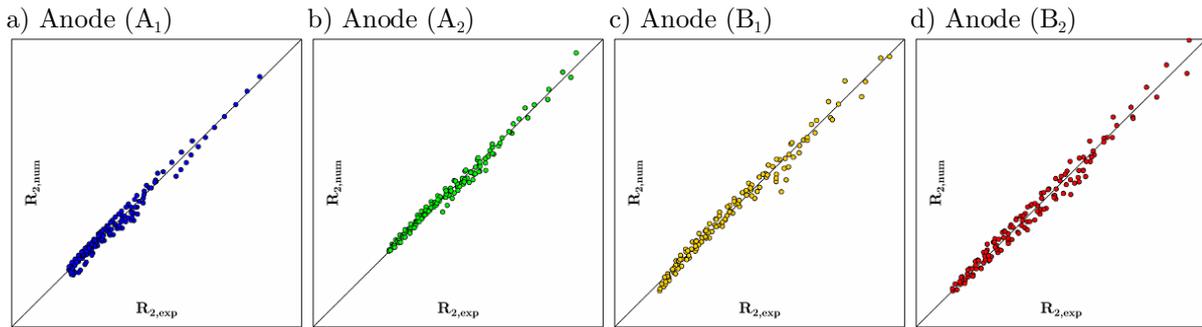


Abb. 5.36 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	4,7432938	-12,8607201	14,8110253	7,6067178	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	3551,9892309	4102,9918257	4054,4099061	4068,9207103	[K]
3	13,2528787	-12,4120466	14,6446968	19,5537769	$\left[\frac{1}{bar^2} \right]$
4	5,4155997	7,7800464	21,214878	14,9023198	$\left[\frac{1}{bar^{3/2}} \right]$
5	2,2774415	3,7262138	4,4174378	4,0772183	$\left[\frac{1}{\sqrt{bar}} \right]$
Δ_{max}	18,3079572	10,5125766	12,7311145	9,3734918	[%]
Δ_{mean}	4,5280407	2,7823123	2,7118205	3,3848947	[%]

Tab. 5.12 Modellkonstanten und Abweichungen

Mithilfe des obigen Ansatzes kann der hochfrequente Widerstand präzise wiedergegeben werden. Die durch die Impedanzspektren festgestellten minimalen Widerstände sind deutlich erkennbar. Die gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationswerten zeigt sich auch in den Paritätsdiagrammen. Die obigen Ergebnisse zeigen, dass der hochfrequente Widerstand mithilfe eines (pseudo) negativen Ansatzes für die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Anodentyp wiedergegeben werden kann.

5.3.7 Simulationsbewertung von R_2

Ein Vergleich aller untersuchten Modell-Ansätze zur Beschreibung des hochfrequenten Widerstands zeigt die Schwierigkeiten bei der Wahl geeigneter Gleichungen auf. Wichtigstes Kriterium ist die richtige Wiedergabe der charakteristischen Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur. Insbesondere die minimalen Widerstände bei mittleren Wasserstoff-Partialdrücken bereiten den numerischen Ansätzen Probleme. Mithilfe des Literatur-Ansatzes können die auftretenden Minima durch Kopplung mit den zwei festgestellten Temperaturbereichen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren wiedergegeben werden. Das Modell verliert hierdurch jedoch seine Allgemeingültigkeit.

Lediglich der auf einer Reaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung basierende Hydroxid-Mechanismus-Ansatz kann dieses Phänomen richtig wiedergeben. Er stellt eine völlig neuartige Form zur Abbildung der minimalen hochfrequenten Widerstände dar. Der Hydroxid-Mechanismus ist damit die geeignete Variante, um den hochfrequenten Widerstand darzustellen. Ein Geschwindigkeitsansatz (pseudo) negativer Ordnung bedeutet jedoch nicht automatisch eine richtige Wiedergabe des hochfrequenten Widerstands, wie die numerischen Simulationen unter Verwendung des Karbonat-Mechanismus zeigen.

5.4 Niederfrequenter Widerstand R_3

Die dritte charakteristische Größe zur Beschreibung des anodenseitigen Reaktionsmechanismus ist der niederfrequente Widerstand R_3 . Die Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zeigen eine signifikante Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung mit minimalen Widerständen bei mittleren Wasserstoff-Partialdrücken und steigenden Widerständen zu den Rändern hin.

Gleichzeitig zeigen sich die niederfrequenten Widerstände abhängig von der Temperatur. Diese ist im Falle der beiden Anoden (B_1) und (B_2) stärker ausgeprägt als bei den beiden Anoden (A_1) und (A_2).

Abbildung 5.37 fasst die geltenden Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung und Temperatur für die betrachteten vier Anodentypen nochmals zusammen.

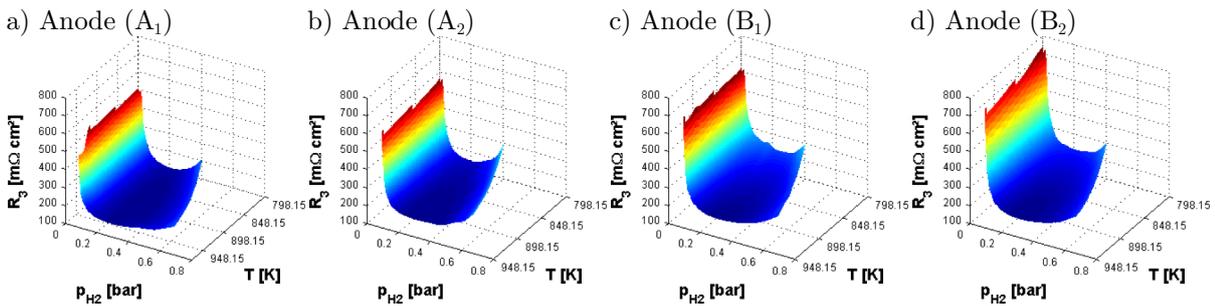


Abb. 5.37 Gemessene niederfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Der numerische Ansatz zur Beschreibung des niederfrequenten Widerstands basiert, wie in Kapitel 4 dokumentiert, auf dem ersten Fickschen Gesetz. Die Gleichung lautet

$$R_3 = \underbrace{\frac{T}{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{k_3^{(n)} \cdot (p_{H_2} - p_{H_2}^{k_4^{(n)}})} + \frac{1}{k_5^{(n)} \cdot (p_{CO_2} - p_{CO_2}^{k_6^{(n)}})} + \frac{1}{k_7^{(n)} \cdot (p_{H_2O} - p_{H_2O}^{k_8^{(n)}})} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.153)$$

Damit ergeben sich für die numerische Simulation acht Modell-Parameter $k_1^{(n)}$ bis $k_8^{(n)}$. Abbildung 5.38 zeigt die unter Verwendung von Gleichung (4.153) simulierte niederfrequenten Widerstände der vier betrachteten Anoden-Typen.

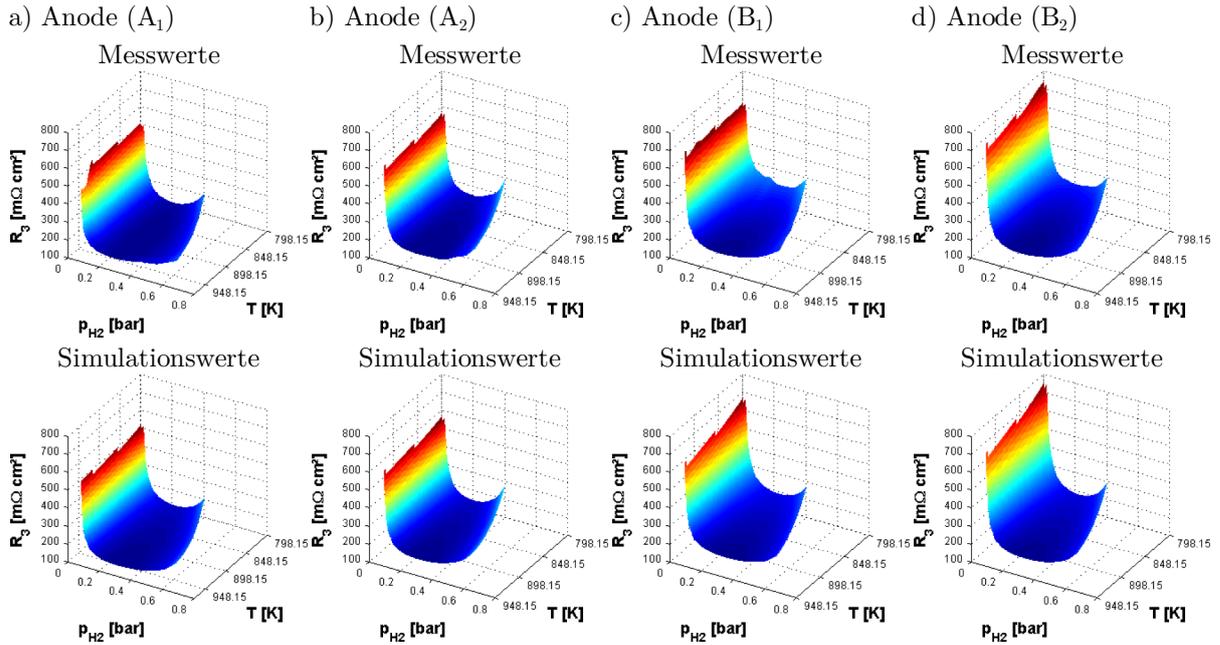


Abb. 5.38 Simulierte hochfrequente Widerstände der betrachteten Anoden

Die entsprechenden Paritätsdiagramme finden sich in Abbildung 5.39, die numerischen Konstanten und Abweichungen in Tabelle 5.13.

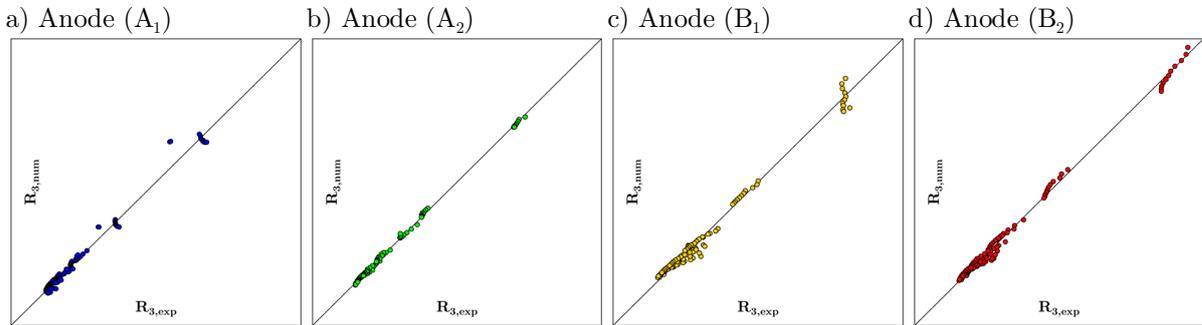


Abb. 5.39 Paritätsdiagramme der betrachteten Anoden

k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
1	41,2990751	43,2147187	148,7641137	55,8758298	$\left[\frac{1}{m\Omega cm^2} \right]$
2	2249,6426484	2270,265918	2767,7288035	2990,9325944	[K]
3	38,9383751	35,7348123	17,2903667	50,9895129	$\left[\frac{1}{bar} \right]$
4	60,4808232	48,9841675	61,7439172	55,6267005	[-]
5	26,7901801	18,1052943	14,856281	39,5213627	$\left[\frac{1}{bar} \right]$
6	8,439128	33,8374355	45,6147801	49,9446836	[-]
7	264,7705773	234,2987727	344,0212035	62,9438914	$\left[\frac{1}{bar} \right]$
8	1,0799823	1,077829	1,0128432	1,3923004	[-]
Δ_{max}	17,6268882	7,2918741	20,5009102	14,8460145	[%]
Δ_{mean}	4,3038905	1,7382956	5,0122499	3,8471047	[%]

Tab. 5.13 Modellkonstanten und Abweichungen

Unter Verwendung des obigen Ansatzes kann der niederfrequente Widerstand unabhängig vom Anodentyp präzise wiedergegeben werden. Dies zeigt sich in den geringen Streubreiten um die erste Winkelhalbierende in den Paritätsdiagrammen.

5.5 Bewertung der numerischen Simulation

Mithilfe geeigneter Ansätze für die Gleichungen der charakteristischen Widerstände der Anode kann deren Verhalten in guter Näherung wiedergegeben werden. Im Falle des ohmschen Widerstands liefert die Kombination aus Arrhenius-Ansatz zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit gekoppelt mit einer linearen Funktion zur Beschreibung der Gaszusammensetzungs-Abhängigkeit in Form des Wasserstoff-Partialdrucks die besten Ergebnisse. Die verwendete Gleichung lautet

$$R_1 = \frac{1}{\underbrace{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}}} \cdot \underbrace{\left(k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} + k_4^{(n)} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.154)$$

Der hochfrequente Widerstand, der unter anderem die Kinetik der Anode abbildet, wird durch Reaktionsgeschwindigkeitsansätze beschrieben. Die präzisesten Simulations-Ergebnisse folgen aus der Zugrundelegung eines Geschwindigkeitsansatzes (pseudo) negativer Ordnung. Dabei liefert die angenommene Konkurrenz von Wasserstoff und Hydroxid-Ionen präzise Ergebnisse. Die Gleichung hierzu lautet

$$R_2 = \frac{1}{\underbrace{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}}} \cdot \frac{1}{\underbrace{\left(k_3^{(n)} \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO_2} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}} \cdot \frac{1}{\underbrace{\left(k_4^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} + k_5^{(n)} \cdot \sqrt{p_{H_2} + p_{CO_2}} \right)^2}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}}. \quad (4.155)$$

Der niederfrequente Widerstand, der den Stofftransport an der Anode abbildet, kann mithilfe des ersten Fickschen Gesetzes plausibel beschrieben werden. Die in der Modellgleichung auftretenden Konzentrationsgradienten müssen jedoch durch das Einfügen von Exponenten erzeugt werden, da die Messanalytik keine Informationen über die Konzentrationen der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche liefern kann. Die verwendete Gleichung lautet

$$R_3 = \frac{T}{\underbrace{k_1^{(n)} \cdot e^{-\frac{k_2^{(n)}}{T}}}_{\text{Temperatur-Abhängigkeit}}} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{k_3^{(n)} \cdot \left(p_{H_2} - p_{H_2}^{k_4^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_5^{(n)} \cdot \left(p_{CO_2} - p_{CO_2}^{k_6^{(n)}} \right)} + \frac{1}{k_7^{(n)} \cdot \left(p_{H_2O} - p_{H_2O}^{k_8^{(n)}} \right)} \right)}_{\text{Partialdruck-Abhängigkeit}}. \quad (4.156)$$

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zum anodenseitigen Reaktionsmechanismus der Karbonat-Brennstoffzelle (MCFC) durchgeführt. Hauptwerkzeug hierfür ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie, mit der unterschiedliche Elektroden in Anoden-Halbzellen untersucht werden. Basierend auf experimentelle Daten wird ein numerisches Modell der Anode in Form von Widerstandsgleichungen erstellt. Die Schwierigkeit des Anoden-Reaktionsmechanismus besteht in seiner Komplexität, wie Abbildung 6.1 zeigt.

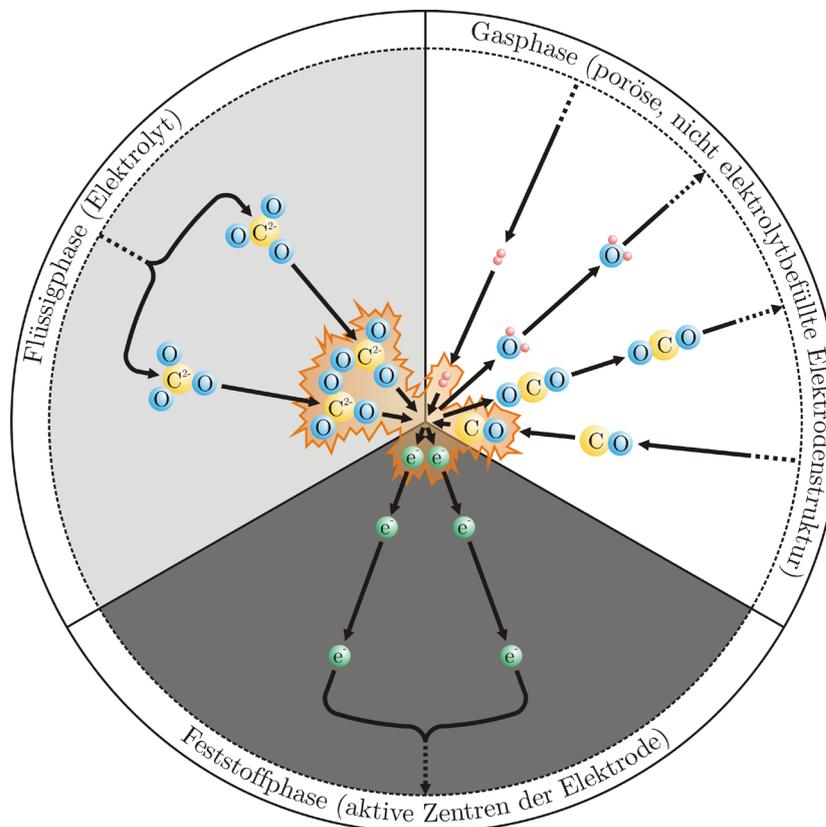


Abb. 6.1 Der anodenseitige Reaktionsmechanismus (schematisch)

Das Zusammenwirken der drei Phasen Elektrode (Feststoff), Elektrolyt (Flüssigphase) und Gasphase wird durch die sich überlagernden Oxidations-Reaktionsmechanismen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, sowie von Shift-Gleichgewichten beeinflusst.

Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie werden verschiedene Anoden bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Temperaturen vermessen. Die Ergebnisse liefern drei charakteristische Widerstände: ohmscher, hochfrequenter und niederfrequenter Widerstand. Anhand dieser drei Widerstände kann das mechanistische Verhalten der Anodenhalbzelle aufgeklärt werden.

Der ohmsche Widerstand setzt sich aus den Einzelwiderständen von Elektrode, Matrix und Elektrolyt zusammen. Den größten Anteil daran hat der Elektrolyt. In den Impedanzspektren zeigt sich eine signifikante Temperaturabhängigkeit mit steigenden Widerständen für sinkende Temperaturen. Weitere Einflussgröße auf den ohmschen Widerstand ist der Elektrolytfüllgrad der Anoden. Eine Reduktion des Elektrolyten in der Halbzelle führt zu höheren ohmschen Widerständen.

In den hoch- und niederfrequenten Widerständen sind Sorptions-, Reaktions- und Stofftransport-Prozesse beschrieben. Die starke Temperaturabhängigkeit des hochfrequenten Widerstands deutet darauf hin, dass hier Sorptions- und Reaktions-Prozesse abgebildet werden. Ebenfalls resultieren aus den hochfrequenten Widerständen zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlich großen Aktivierungsenergien. Dabei kann ein diffusionslimitierter und ein kinetisch limitierter Bereich unterschieden werden. Für den niederfrequenten Widerstand dagegen liegt nur eine vernachlässigbare Abhängigkeit von der Temperatur vor, so dass Stofftransport-Prozesse durch diesen Widerstand wiedergegeben werden können.

Aus der Gaszusammensetzungs-Abhängigkeit von hoch- und niederfrequentem Widerstand resultieren minimale Werte bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden. Diskutierte Ursachen wie der Einfluss der Kohlenmonoxid-Oxidation, Benetzungseigenschaften der Elektrode mit Elektrolyt, so wie der Versuchsaufbau der Anoden-Halbzelle können ausgeschlossen werden.

Eine plausible Erklärung hierfür liefert die Reaktionskinetik der Anode. Die Reaktionsgeschwindigkeit verhält sich umgekehrt proportional zum hochfrequenten Widerstand. Daraus resultiert eine Reaktionsgeschwindigkeit (pseudo) negativer Ordnung. Voraussetzungen hierfür sind zwei an der Elektrodenoberfläche adsorbierende Spezies, welche in einem Reaktionsschritt miteinander reagieren. In der Literatur existiert kein Mechanismusvorschlag für die anodenseitige Durchtrittsreaktion, der die beobachteten Phänomene berücksichtigt. Für eine Adsorption an der Anode kommen die ebenfalls vorliegenden Karbonat- und Hydroxid-Ionen in Frage, welche zu den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten neuen Mechanismusvorschlägen führen. Die numerischen Untersuchungen zeigen, dass die minimalen hochfrequenten Widerstände mithilfe des Hydroxid-Mechanismus präzise wiedergegeben werden können.

Die Erkenntnisse aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie werden dazu verwendet, ein Ersatzschaltbild für die Anode zu entwickeln. Der Einfluss der darin enthaltenen Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten auf die Impedanzspektren wird detailliert dargestellt. Das Modell der MCFC-Anode setzt sich aus den Gleichungen für die drei charakteristischen Widerstände zusammen. Die Herleitung der Widerstandsgleichungen erfolgt anhand geeigneter physikalisch-chemischer Ansätze. Der ohmsche Widerstand basiert auf Überlegungen zur Leitfähigkeit des Elektrolyten. Charakteristische Größe für den hochfrequenten, die Kinetik abbildenden Widerstand ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Der niederfrequente Widerstand wird mithilfe von Stofftransport-Ansätzen dargestellt. Die Modellierung und Validierung der Widerstandsgleichungen erfolgt an zwei unterschiedlichen Anoden-Typen. Anoden vom Typ (A) bestehen aus einer auf Nickel basierenden Legierung, welche in kugelförmigen Partikeln vorliegt. Hauptbestandteil der den aktuellen Stand der Technik bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems repräsentierenden Elektroden vom Typ (B) sind Pulver auf Nickelbasis, mit welchen eine größere innere Oberfläche realisiert werden kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum anodenseitigen Reaktionsmechanismus können dazu benutzt werden, eine "ideale MCFC-Anode" zu definieren. Neben technischen Aspekten spielen hier auch wirtschaftliche Gesichtspunkte eine Rolle. Die morphologische Struktur der bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems aktuell verwendeten Anoden vom Typ (B) mit ihren charakteristi-

schen Größen Porenspektrum und Porosität ist den älteren Anoden vom Typ (A) überlegen, was sich in signifikant geringeren ohmschen Widerständen äußert.

Die Anoden-Dicke kann durch eine dünnere Aktivschicht ohne Leistungseinbußen reduziert werden. Aufgrund der Reaktionslimitierung des Systems bei einer Betriebstemperatur um $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dem daraus resultierenden geringen Porenwirkungsgrad bilden sich im Ist-Zustand bereits an der Phasengrenze Trägerschaum/ Aktivschicht starke Konzentrationsgradienten aus. Damit kann sich die Konzentrationsfront nicht in die Aktivschicht hineinbewegen und damit ist ein Teil der porösen Struktur nicht an den Reaktionen beteiligt. Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Anoden-Dicke ergibt sich aus der Verwendung von Trägerschäumen mit geringerem Schichtgewicht. Durch eine Dickenreduktion der Elektroden erhöht sich die Zellanzahl in der vorgegebenen Stapellänge. Die Folge davon ist eine Erhöhung der Leistung.

Der aus reaktionstechnischer Sicht optimale Betriebsbereich der Anode liegt bei Temperaturen oberhalb von $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, so wie bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden vor. Dies zeigt sich in den Impedanzspektren an den minimalen hoch- und niederfrequenten Widerständen. Wirtschaftliche Gründe sprechen jedoch aufgrund des zu geringen Wasserstoff-Umsatzes gegen den Betrieb bei mittleren Brenngasausnutzungsgraden.

6.2 Ausblick

Die Erkenntnisse aus der vorliegenden Arbeit leisten einen Beitrag zur Leistungs-Optimierung der Anode. Durch die Einbringung der Ergebnisse in den Fertigungsprozess der Elektrode besteht die Möglichkeit der Dickenreduktion, welche sich positiv auf die in einen Stapel definierter Länge integrierbare Zellanzahl und damit direkt auf die Leistung des Brennstoffzellstapels auswirkt.

Durch die direkte Verknüpfung der charakteristischen Widerstände mit messbaren Größen wie Gaszusammensetzung und Temperatur in Form physikalischer Ansätze können die Einflüsse der Anode auf das Betriebsverhalten der Karbonat-Brennstoffzelle sinnvoll wiedergegeben werden.

Das erstellte numerische Modell der Anode in Form von Widerstandsgleichungen kann in ein bestehendes numerisches Modell der gesamten Karbonat-Brennstoffzelle integriert werden. Die Einleitung von Optimierungsmaßnahmen, wie zum Beispiel die Verbesserung des Zellstapel-Thermalmanagements profitieren von einer plausiblen Berücksichtigung der Kinetik- und Stofftransport-Phänomene der Anode. Eine Vergleichmäßigung des Temperaturprofils über der Zellfläche, welche durch eine geeignete Katalysatorbelegung in der Anodenhalbzelle erreicht werden kann, wirkt sich ebenfalls positiv auf die Zelleistung aus. Die Widerstandsgleichungen der MCFC-Anode können hierfür einen wesentlichen Beitrag leisten.

Anhang A

Modellparameter für E_a und k_∞

Polynomansätze zweiter Ordnung:

	k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
E_a (798,15 K ... 860,65 K)	1	-270717,0747101	-240751,7099336	-98532,5809542	-157704,8911295	[J/mol · bar ²]
	2	162301,2999241	135431,1194461	66054,9499888	103801,8192749	[J/mol · bar]
	3	17116,4548094	24543,7419491	29879,6113585	23038,731319	[J/mol]
	Δ_{max}	9,5873393	10,4436705	4,4522631	10,5366601	[%]
	Δ_{mean}	4,9317057	3,6979245	1,8392617	3,9092623	[%]
E_a (860,65 K ... 948,15 K)	1	-262299,362618	-214591,3824958	-172321,4442814	-194116,34135	[J/mol · bar ²]
	2	158472,9781461	134643,7841229	110426,1679889	110696,0104791	[J/mol · bar]
	3	8982,4988362	11214,6577759	13999,4983151	19996,867047	[J/mol]
	Δ_{max}	8,6361436	14,2255193	55,642893	14,470042	[%]
	Δ_{mean}	2,6619458	3,4934405	10,2409993	3,1960744	[%]
k_∞ (798,15 K ... 860,65 K)	1	-79,5337116	-69,9616507	-16,7110754	-19,1254241	[1/mΩ cm ² bar ²]
	2	50,2232951	41,2736099	10,4668525	12,4133646	[1/mΩ cm ² bar]
	3	-3,5198092	-2,2011999	-0,2666592	-0,7795872	[1/mΩ cm ²]
	Δ_{max}	87,2548686	345,3445093	29,9858872	78,6594965	[%]
	Δ_{mean}	26,1055319	64,1065593	11,023813	24,6593492	[%]
k_∞ (860,65 K ... 948,15 K)	1	-25,6139052	-13,6670584	-4,4132697	-9,6171124	[1/mΩ cm ² bar ²]
	2	15,8535838	8,5051578	2,8489112	5,6184306	[1/mΩ cm ² bar]
	3	-0,9932671	-0,5381209	-0,123982	-0,2000455	[1/mΩ cm ²]
	Δ_{max}	161,1628915	114,3288243	468,4161134	89,5425339	[%]
	Δ_{mean}	22,2952974	24,8012162	51,4098622	17,2975902	[%]

Polynomansätze dritter Ordnung:

	k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
E_a (798,15 K ... 860,65 K)	1	-438702,7248161	-42833,0809294	-306824,877893	-378262,5842051	[J/mol · bar ⁻³]
	2	159200,1789408	-199579,6819465	196393,7245929	208427,6807429	[J/mol · bar ⁻²]
	3	39011,5052414	123917,2455109	-16422,0231911	460,6118161	[J/mol · bar]
	4	26606,5021272	25403,5294637	36038,5002523	30844,223892	[J/mol]
	Δ_{max}	7,1658669	10,7360456	3,3507779	7,0980553	[%]
	Δ_{mean}	2,427793	3,6544315	1,0591389	2,3389632	[%]
	E_a (860,65 K ... 948,15 K)	1	-112407,498775	-137217,0068413	-382149,8573961	-197329,3191349
2		-157594,6623892	-85857,0966325	194708,4207826	-8985,8672264	[J/mol · bar ⁻²]
3		130618,582787	99980,1045931	8481,3621824	60846,7914312	[J/mol · bar]
4		10885,6861234	13641,5837134	21406,0955454	23486,9860589	[J/mol]
Δ_{max}		8,6487682	12,8175162	49,2310523	11,4244294	[%]
Δ_{mean}		2,5701348	3,5884636	8,2118843	3,03087	[%]
k_∞ (798,15 K ... 860,65 K)		1	-165,9728576	213,1233471	-36,9378207	-60,0974421
	2	80,0027699	-274,8201416	18,7943082	38,6414586	[1/mΩ cm ² bar ²]
	3	5,6084681	98,5628647	0,5376719	-3,7413071	[1/mΩ cm ² bar]
	4	-0,1882397	-6,4792201	0,4747929	0,4267474	[1/mΩ cm ²]
	Δ_{max}	261,7857157	106,2977462	19,5479462	39,9172477	[%]
	Δ_{mean}	32,9009694	38,347254	6,6978018	11,7358741	[%]
	k_∞ (860,65 K ... 948,15 K)	1	-15,483782	-3,2561977	-15,090136	9,1006459
2		-11,1911597	-10,6121579	9,7439979	-18,1551584	[1/mΩ cm ² bar ²]
3		12,0167279	7,6825791	-0,9631501	7,9174304	[1/mΩ cm ² bar]
4		-0,731109	-0,4805292	0,1429138	-0,3610066	[1/mΩ cm ²]
Δ_{max}		115,0226042	99,3278095	248,8838803	46,1485551	[%]
Δ_{mean}		22,5324429	24,5898992	28,6967867	10,7381747	[%]

Polynomansätze fünfter Ordnung:

	k_j	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit
E_a (798,15 K ... 860,65 K)	1	-444509,9036141	137804,7064053	-130351,2073433	-330190,0626098	[J/mol · bar ⁻⁵]
	2	-192604,3656479	-58730,9873564	37343,3644379	-156807,3770395	[J/mol · bar ⁻⁴]
	3	-13997,1717506	-157593,035577	-210520,0700116	-22594,6612892	[J/mol · bar ⁻³]
	4	55949,0783466	-100228,2072137	132694,2189717	105056,5150276	[J/mol · bar ⁻²]
	5	34679,0215295	97695,5747946	-3527,7668035	2853,2708665	[J/mol · bar]
	6	27955,5209742	27414,9869684	35271,4509397	31547,8984697	[J/mol]
	Δ_{max}	5,5684304	11,2332013	3,2508901	5,284535	[%]
	Δ_{mean}	1,1258764	3,5145074	1,0413458	2,1247944	[%]
E_a (860,65 K ... 948,15 K)	1	41134,5713485	26208,7150867	-466283,521942	-391805,4111474	[J/mol · bar ⁻⁵]
	2	-41656,9296588	28500,4260722	-144029,8915771	67291,4912252	[J/mol · bar ⁻⁴]
	3	-128835,8446494	-199679,7279299	40133,1987791	36892,3180584	[J/mol · bar ⁻³]
	4	-130108,9738716	-55797,7203858	73252,033016	-117011,6560548	[J/mol · bar ⁻²]
	5	122468,8337563	94772,0015641	9959,4948572	73509,5177332	[J/mol · bar]
	6	11488,6445927	13914,5389884	22333,1836977	23211,9579218	[J/mol]
	Δ_{max}	9,2319909	12,7033726	42,1410659	9,3222219	[%]
	Δ_{mean}	2,5849438	3,6049914	7,3347839	3,0533738	[%]
k_∞ (798,15 K ... 860,65 K)	1	4228,6945391	-10877,6699154	73,2332246	224,892743	[J/mol · bar ⁻⁵]
	2	-5596,5823946	17941,7379885	-52,4750398	-152,2945638	[J/mol · bar ⁻⁴]
	3	2393,2153337	-10870,5801292	-48,9561945	-108,5102212	[J/mol · bar ⁻³]
	4	-384,2310428	2873,6845854	35,1746433	94,0833486	[1/mΩ cm ² bar ²]
	5	32,0118242	-302,8967123	-3,1637859	-16,0141447	[1/mΩ cm ² bar]
	6	-0,1088403	11,4011235	0,7011729	1,1726083	[1/mΩ cm ²]
	Δ_{max}	26,3361804	124,9530643	17,0761377	23,3057512	[%]
	Δ_{mean}	7,0215564	39,0372503	5,7912561	7,6617079	[%]
k_∞ (860,65 K ... 948,15 K)	1	276,2876044	146,3526923	-703,7643021	-212,4603775	[J/mol · bar ⁻⁵]
	2	-131,2365175	-64,1170504	1039,4351513	407,0641774	[J/mol · bar ⁻⁴]
	3	-136,3582737	-75,2295048	-578,5013168	-276,6997109	[J/mol · bar ⁻³]
	4	78,0794536	40,7704337	146,838915	71,943993	[1/mΩ cm ² bar ²]
	5	-5,3661478	-2,3815317	-15,5764026	-4,4506408	[1/mΩ cm ² bar]
	6	0,2090293	0,076455	0,6814558	0,2061425	[1/mΩ cm ²]
	Δ_{max}	32,3149699	69,1331923	61,1887632	34,7786817	[%]
	Δ_{mean}	6,1903448	12,076676	12,1033534	7,9920652	[%]

Polynomansätze siebenter Ordnung:

k_i	Anode (A ₁)	Anode (A ₂)	Anode (B ₁)	Anode (B ₂)	Einheit	
E_a (798,15 K ... 860,65 K)	1	-329482,139342	152343,2674246	-373743,7843715	-334184,9641355	[J/mol · bar ⁷]
	2	-251082,5779692	57186,1675103	48679,3343994	-192035,646026	[J/mol · bar ⁶]
	3	-171809,9560801	-28749,1172038	100256,8287093	-117367,4599247	[J/mol · bar ⁵]
	4	-98305,8193085	-94367,0953368	-79525,2885955	-72516,1586897	[J/mol · bar ⁴]
	5	-37901,4266092	-118557,1740424	-154961,2967878	-17178,0065209	[J/mol · bar ³]
	6	7625,9934992	-67294,3619466	101508,6272376	47421,6959023	[J/mol · bar ²]
	7	51840,7984377	78396,1998597	3803,790333	20481,5773875	[J/mol · bar]
	8	26621,9551264	29456,6099058	34781,3404813	30270,4756539	[J/mol]
	Δ_{max}	5,7615558	11,9414	3,2465385	5,5268388	[%]
	Δ_{mean}	1,1629852	3,372516	1,0269907	2,1386516	[%]
E_a (860,65 K ... 948,15 K)	1	90735,0241601	119155,5110627	-399439,9336206	-332126,8571404	[J/mol · bar ⁷]
	2	20407,0798146	49987,956773	-249304,2649475	-124308,2368658	[J/mol · bar ⁶]
	3	-44890,3173766999	-15945,7390226	-126613,9474298	-17352,286482	[J/mol · bar ⁵]
	4	-97682,0751295	-80985,1286823	-39688,1757117	-4772,4822157	[J/mol · bar ⁴]
	5	-119718,2872285	-118778,4574371	5854,329292	-49744,2772208	[J/mol · bar ³]
	6	-70745,7054364	-71033,545334	16559,1469036	-65445,1084699	[J/mol · bar ²]
	7	96560,601819	94826,4868616	29501,6991183	62937,6526505	[J/mol · bar]
	8	13841,5516261	14009,1146168	20988,1782973	23870,5989535	[J/mol]
	Δ_{max}	12,60064	12,6025275	43,6085861	8,5960233	[%]
	Δ_{mean}	2,8315603	3,6258017	7,2792718	3,0916175	[%]
k_{∞} (798,15 K ... 860,65 K)	1	4567,8708286	100268,8478475	84,7071649	269,4670646	[J/mol · bar ⁷]
	2	-807,9580866	-122520,6009408	15,1942943	49,611811	[J/mol · bar ⁶]
	3	-1946,9176655	1615,7930563	-26,8990911	-79,9549942	[J/mol · bar ⁵]
	4	-435,6395527	62966,0813887	-36,737432	-97,580537	[J/mol · bar ⁴]
	5	810,7377105	-37642,5056124	-15,2490312	-23,3865338	[J/mol · bar ³]
	6	-193,0717874	9184,7269188	18,3672971	52,7891136	[1/mΩ cm ² bar ²]
	7	27,0879247	-962,5214813	-0,4202448	-9,6102053	[1/mΩ cm ² bar]
	8	-0,396623	36,1219837	0,5611614	0,8616899	[1/mΩ cm ²]
	Δ_{max}	28,339594	98,9579897	18,2210587	24,3827536	[%]
	Δ_{mean}	7,285477	34,1955898	5,9230062	8,7689307	[%]
k_{∞} (860,65 K ... 948,15 K)	1	261,2099363	-402,2998594	-138,9613729	-605,4567198	[J/mol · bar ⁷]
	2	80,431001	196,1421645	10,6610688	233,4042503	[J/mol · bar ⁶]
	3	-42,7930609	249,5192605	46,3112485	313,4454891	[J/mol · bar ⁵]
	4	-87,5614291	-28,1988254	11,0205966	-8,2200892	[J/mol · bar ⁴]
	5	-42,2051199	-180,3548904	-18,4850639	-190,4242352	[J/mol · bar ³]
	6	35,186256	82,7934209	3,007717	75,8838375	[1/mΩ cm ² bar ²]
	7	0,9656167	-8,3930539	1,1781091	-7,0823586	[1/mΩ cm ² bar]
	8	-0,0775375	0,3480632	-0,0010727	0,3733412	[1/mΩ cm ²]
	Δ_{max}	31,4986381	63,0694773	105,771674	20,1105793	[%]
	Δ_{mean}	7,9694571	14,2462415	16,697136	3,5677312	[%]

Anhang B

Literaturverzeichnis

- [1] ANDRADE DA COSTA, E. N.: *A Theory of the Viscosity of Liquids Part I*. Mag. J. Sci., 17 (112): 497-511, 1934.
- [2] ANG, P. G. P. und SAMMELLS, A. F.: *Influence of electrolyte composition on electrode kinetics in the molten carbonate fuel cell*. J. Electrochem. Soc., 127 (6): 1287-1294, 1980.
- [3] ANISIN, A. V., DAVYDOV, I. A. und KONDRASHENKO, A. V.: *Physico-mathematical model of the gas flow in the channel between the separator plate and the anode of a fuel cell with molten carbonate electrolyte*. Russian Journal of Electrochemistry, 39 (8): 898-902, 2003.
- [4] ANTOLINI, E., FERRETTI, M. und GEMME, S.: *Preparation of porous nickel electrodes for molten carbonate fuel cells by non-aqueous tape casting*. Journal of Materials Science, 31 (8): 2187-2192, 1996.
- [5] ANTONOW, G. N.: *Sur la tension superficielle à la limite de deux couches*. J. Chim. Phys., 5: 372, 1907.
- [6] APPLEBY, A. J. und FOULKES, F. R.: *Fuel Cell Handbook*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [7] AU, S. F., PEELEN, W. H. A., STANDEART, F. R. A. M., HEMMES, K. und UCHIDA, I.: *Verification of analytical fuel cell models by performance testing at a 110 cm² molten carbonate fuel cell*. J. Electrochem. Soc., 148 (10): A1051-A1057, 2000.

- [8] AU, S. F., WOULDSTRA, N., HEMMES, K. und UCHIDA, I.: *Verification of a simple numerical fuel cell model in a flowsheeting program by performance testing of a 110 cm² molten carbonate fuel cell*. Energy Conversion and Management, 44: 2297-2307, 2003.
- [9] BAIZENG, F., XINYU, L., XINDONG, W. und SHUZHEN, D.: *Surface modification of a MCFC anode by electrodeposition of niobium*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 441: 1-3, 1998.
- [10] BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. und MCDONALD, J. R.: *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [11] BATRA, V. S., BALI, S. und VENKATESH, S.: *Fabrication of porous components for molten carbonate fuel cell*. Ceramics International, 29 (5): 547-553, 2003.
- [12] BEDNARZ, M.: *Mechanistische Untersuchung und Modellierung der Kathodenreaktion in Karbonatbrennstoffzellen (MCFC)*. Dissertation, Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie, 2002.
- [13] BERGAGLIO, E., SABATTINI, A. und CAPOBIANCO, P.: *Research and development on porous components for MCFC applications*. Journal of Power Sources, 149: 63-65, 2005.
- [14] BERGER, R. J., DOESBURG, E. B. M., VAN OMMEN, J. G. und ROSS, J. R. H.: *Nickel catalysts for internal reforming in molten carbonate fuel cells*. Applied Catalysts A: General, 143: 343-365, 1996.
- [15] BIENIASZ, L. und SUSKI, L.: *Simulation of cyclic voltammetry for the linked mechanism of the hydrogen electrode reaction in molten carbonates*. J. Electroanal. Chem., 249: 155-165, 1988.
- [16] BODÉN, A.: *The anode and the electrolyte in the MCFC*. Doctoral Thesis, Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm, Department of Chemical Engineering and Technology, 2007.

- [17] BODÉN, A., YOSHIKAWA, M. und LINDBERGH, G.: *The solubility of Ni in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52/48) in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ atmosphere.* Journal of Power Sources, 166: 59-63, 2007.
- [18] BORUCKA, A. und APPLEBY, A. J.: *Kinetics and mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide in molten carbonates. Confirmation of the existence of the CO_2^{2-} ion.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 73: 1420-1435, 1977.
- [19] BRUG, G. J., VAN DEN EEDEN, A. L. G., SLUYTERS-REHBACH, M. und SLUYTERS, J. H.: *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element.* J. Electroanal. Chem., 176: 275-295, 1984.
- [20] CASSIR, M., OLIVRY, M., ALBIN, V., MALINOWSKA, B. und DEVYNCK, J.: *Thermodynamic and electrochemical behavior of nickel in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ modified by addition of calcium carbonate.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 452: 127-137, 1998.
- [21] CASSIR, M. und BELHOMME, C.: *Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell.* Plasma & Ions, 2 (1): 3-15, 1999.
- [22] CHAUVAUT, V., CASSIR, M. und DENOS, Y.: *Behaviour of titanium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{+Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{+K}_2\text{CO}_3$ in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells. I. Thermodynamic predictions at 550-750°C.* Electrochimica Acta, 43 (14-15): 1991-2003, 1998.
- [23] CHAUVAUT, V. und CASSIR, M.: *Behaviour of titanium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{+Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{+K}_2\text{CO}_3$ in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells. II. Electrochemical intercalation of Li^+ in Li_2TiO_3 at 600 and 650°C.* J. Electroanal. Chem., 474 (1): 9-15, 1999.
- [24] CHEN, H. und FANG, B.: *Surface modification of a MCFC anode by electrochemical alloying.* Rare Metals, 20 (2): 126-129, 2001.
- [25] CHEN, Y., HU, C., GONG, M., ZHU, X., CHEN, Y. und TIAN, A.: *Chemisorption of methane over Ni/ Al_2O_3 catalysts.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 152: 237-244, 2000.

- [26] CHRISTENSEN, P. S. und LIVBJERG, H.: *A new model for gas diffusion electrodes: application to Molten Carbonate Fuel Cells*. Chemical Engineering Science, 47 (9-11): 2933-2938, 1992.
- [27] CHUDEJ, K., BAUER, M., PESCH, H. J. und SCHITTKOWSKI, K.: *Numerical simulation of a molten carbonate fuel cell by partial differential algebraic equations*. From Nano to Space, Applied Mathematics Inspired by Roland Bulirsch (Autoren: Breitner, M., Denk, P. und Rentrop, P.), Springer, Berlin: 57-79, 2008.
- [28] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications, 2. Auflage, 1975.
- [29] DEVAN, S., SUBRAMANIAN, V. R. und WHITE, R. E.: *Analytical solution for the impedance of a porous electrode*. J. Electrochem. Soc., 151 (6): A905-A913, 2004.
- [30] DEVIANTO, H., YOON, S. P., NAM, S. W., HAN, J. und LIM, T.-H.: *The effect of ceria coating on the H₂S tolerance of a molten carbonate fuel cell*. Journal of Power Sources, 159 (2): 1147-1152, 2006.
- [31] DING, Y. und ALPAY, E.: *Adsorption-enhanced steam-methane reforming*. Chemical Engineering Science, 55: 3929-3940, 2000.
- [32] DOMAGALSKI, F.: *Untersuchungen zur Brennstoffoxidation in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle*. Diplomarbeit, MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems, 2007.
- [33] DUPRÉ, A. L. V.: *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, Paris, 1869.
- [34] EIGENBERGER, G.: *Chemische Reaktionstechnik I*. Vorlesungsskript. Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Wintersemester 2003/2004.
- [35] EIGENBERGER, G.: *Chemische Reaktionstechnik II*. Vorlesungsskript. Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Wintersemester 2004/2005.

- [36] EIGENBERGER, G.: *Membran-Brennstoffzellen-Systeme*. Vorlesungsskript. Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Sommersemester 2004.
- [37] EIGENBERGER, G.: *Physikalisch-Chemische Verfahren*. Vorlesungsskript. Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Sommersemester 2004.
- [38] FANG, B., LIU, X., WANG, X. und DUAN, S.: *The mechanism of surface modification of a MCFC anode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 441 (1-2): 65-68, 1998.
- [39] FERMEGLIA, M., CUDICIO, A., DESIMON, G., LONGO, G. und PRICL, S.: *Steady state and dynamic simulation of molten carbonate fuel cells*. Chemical Engineering Transactions, 4: 391-396, 2004.
- [40] FERMEGLIA, M., CUDICIO, A., DESIMON, G., LONGO, G. und PRICL, S.: *Process simulation for molten carbonate fuel cells*. Fuel Cells, 5 (1): 66-79, 2005.
- [41] FISHER, J. M., BENNETT, P. S., PIGNON, J. F., MAKKUS, R. C., WEEWER, R. und HEMMES, K.: *Wetting properties of Molten Carbonate Fuel Cell electrode materials*. J. Electrochem. Soc., 137 (5): 1493-1495, 1990.
- [42] FOWKES, F. M.: *Attractive forces at interfaces*. Ind. Eng. Chem., 56 (12): 40-52, 1964.
- [43] GABRIELLI, C.: *Identification of electrochemical processes by frequency response analyses*. Technical Report Number 004/83, Université P. et M. Curie Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, GR4 Physique des Liquides et Electrochimie, 1998.
- [44] GAO, X., LIU, J., YE, S. SONG, D. und ZHANG, Y.: *Hydrogen adsorption of metal nickel and hydrogen storage alloy electrodes*. Journal of Alloys and Compounds, 253-254: 515-519, 1997.

- [45] GEMMEN, R. S. und ROBEY, JR., E. H.: *A partial oxidation technique for fuel-cell anode exhaust-gas synthesis*. U.S. Department of Energy, Federal Energy Technology Center, Pittsburgh, Pennsylvania, Morgantown, West Virginia, 1998.
- [46] GEMMEN, R. S. und ROBEY, JR., E. H.: *Effect of natural gas fuel addition on the oxidation of fuel cell anode gas*. U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, Pennsylvania, Morgantown, West Virginia, 1999.
- [47] GIRIFALCO, L. A. und GOOD, R. J.: *A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension*. J. Phys. Chem., 61 (7): 904-909, 1957.
- [48] GODULA-JOPEK, A.: *Wetting of some solids by binary and ternary alkali carbonate molten systems*. Dissertation, Universität Krakau, 1999.
- [49] GODULA-JOPEK, A. und SUSKI, L.: *Wetting of Ni and NiO by alternative molten carbonate fuel cell electrolytes, II. Influence of the electrode overpotential*. J. Electrochem. Soc., 147 (3): 910-915, 2000.
- [50] GRITSCH, A.: *Wärmeintegrierte Reaktorkonzepte für katalytische Hochtemperatur-Synthesen am Beispiel der dezentralen Dampfreformierung von Methan*. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 2007.
- [51] GUO, Q. und WHITE, R. E.: *A steady-state impedance model for a PEMFC cathode*. J. Electrochem. Soc., 151 (4): E133-E149, 2004.
- [52] HAMANN, C. H. und VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 4. Auflage, 2005.
- [53] HAUGAARD, J. und LIVBJERG, H.: *Models of pore diffusion in porous catalysts*. Chemical Engineering Science, 53 (16): 2941-2948, 1998.
- [54] HE, W.: *Dynamic simulations of molten carbonate fuel cell systems*. Dissertation, Universität Delft, 2000.

- [55] HE, W. und CHEN, Q.: *Three-dimensional simulation of a molten carbonate fuel cell stack using computational fluid dynamics technique*. J. Power Sources, 55: 25-32, 1995.
- [56] HE, W. und CHEN, Q.: *Three-dimensional simulation of a molten carbonate fuel cell under transient conditions*. J. Power Sources, 73: 182-192, 1998.
- [57] HEIDEBRECHT, P. und SUNDMACHER, K.: *Dynamic model of a cross-flow molten carbonate fuel cell with direct internal reforming*. J. Electrochem. Soc., 152 (11): A2217-A2228, 2005.
- [58] HERMANN, S.: *Aufklärung der Partialdruckabhängigkeiten und Reaktionsmechanismen an MCFC-Anoden*. Diplomarbeit, MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems, 2006.
- [59] HONG, S.-G. und SELMAN, J. R.: *Wetting characteristics of carbonate melts under MCFC operating conditions*. J. Electrochem. Soc., 151 (1): A77-A84, 2004.
- [60] HONG, S.-G. und SELMAN, J. R.: *A stochastic structure model for liquid-electrolyte fuel cell electrodes with special application to MCFCs*. J. Electrochem. Soc., 151 (5): A739-A747, 2004.
- [61] HUIJSMANS, J. P. P., KRAAIJ, G. J., RIETVELD, G., SITTEERS, E.F. und REIJERS, H. TH. J.: *An analysis of endurance issues for MCFC*. Journal of Power Sources, 86 (1-2): 117-121, 2000.
- [62] HWANG, E. R., PARK, J. W., KIM, S. J. und KANG, S. G.: *Effect of alloying elements on the copper-base anode for molten carbonate fuel cells*. Journal of Power Sources, 69 (1-2): 55-60, 1997.
- [63] HWANG, E. R. und KANG, S. G.: *A study of a corrosion-resistant coating for a separator for a molten carbonate fuel cell*. Journal of Power Sources, 76 (1): 48-53, 1998.
- [64] IACOVANGELO, C. D.: *Metal plated ceramic - a novel electrode material*. J. Electrochem. Soc., 133 (7): 1359-1364, 1986.

- [65] IACOVANGELO, C. D.: *Stability of molten carbonate fuel cell nickel anodes*. J. Electrochem. Soc., 133 (11): 2410-2416, 1986.
- [66] IACOVANGELO, C. D. und JERABEK, E. C.: *Electrolyte loss and performance decay of Molten Carbonate Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 133 (2): 280-289, 1986.
- [67] IACOVANGELO, C. D. und KARAS, B. R.: *Bubble pressure barriers for Molten Carbonate Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 133 (8): 1595-1600, 1986.
- [68] IACOVANGELO, C. D. und PASCO, W. D.: *Hot-roll-milled electrolyte structure for Molten Carbonate Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 135 (1): 221-224, 1988.
- [69] JANSSEN, D., DE PALMA, R., VERLAAK, S., HEREMANS, P. und DEHAEN, W.: *Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide*. Thin Solid Films, 515 (4): 1433-1438, 2006.
- [70] JANZ, G. J. und LORENZ, M. R.: *Solid-liquid phase equilibria for mixtures of lithium, sodium and potassium carbonates*. Journal of Chemical and Engineering data, 6 (3): 321-323, 1961.
- [71] JANZ, G. J. und SAEGUSA, F.: *Molten carbonates as electrolytes: viscosity and transport properties*. J. Electrochem. Soc., 110 (5): 452-4564, 1963.
- [72] JEWULSKI, J. und SUSKI, L.: *Model of the isotropic anode in the molten carbonate fuel cell*. Journal of Applied Electrochemistry, 14 (2): 135-143, 1984.
- [73] JIANG, S. P. und BADWAL, S. P. S.: *An electrode kinetics study of H_2 oxidation on Ni/ Y_2O_3 - ZrO_2 cermet electrode of the solid oxide fuel cell*. Solid State Ionics, 123: 209-224, 1999.
- [74] JOVIC, V. D. und JOVIC, B. M.: *Surface reconstruction during the adsorption/desorption of OH species onto Cu(111) and Cu(100) in 0.1 M NaOH solution*. J. Serb. Chem. Soc., 67 (7): 531-546, 2002.

- [75] JUNG, D., LEE, I., LIM, H. und LEE, D.: *On the high creep resistant morphology and its formation mechanism in Ni-10 wt.% Cr anodes for molten carbonate fuel cells.* J. Mater. Chem., 13: 1717-1722, 2003.
- [76] KAWASE, M., MUGIKURA, Y. und WATANABE, T.: *An electrolyte distribution model in consideration of the electrode wetting in the molten carbonate fuel cell.* J. Electrochem. Soc., 147 (3): 854-860, 2000.
- [77] KIM, D., LEE, I., LIM, H. und LEE, D.: *Creep behavior of Ni-12 wt.% Al anodes for molten carbonate fuel cells.* Journal of Power Sources, 109 (2): 347-355, 2002.
- [78] KIM, G., MOON, Y. und LEE, D.: *Preparation of creep-resistant Ni-5 wt.% Al anodes for molten carbonate fuel cells.* Journal of Power Sources, 104 (2): 181-189, 2002.
- [79] KIM, Y.-S., CHOO, H.-S., SHIN, M.-C., HONG, M.-Z., LIM, J.-H. und CHUN, H.-S.: *Effect of Ni₃Al inclusion on pore structure in the porous anode for molten carbonate fuel cell.* Korean Journal of Chemical Engineering, 17 (5): 497-501, 2000.
- [80] KIM, Y.-S. und CHUN, H.-S.: *Sintering characteristics of a porous Ni/Ni₃Al anode for molten carbonate fuel cells.* Journal of Power Sources, 84 (1): 80-86, 1999.
- [81] KIM, Y.-S., LEE, K.-Y. und CHUN, H.-S.: *Creep characteristics of porous Ni/Ni₃Al anodes for molten carbonate fuel cells.* Journal of Power Sources, 99 (1-2): 26-33, 2001.
- [82] KIM, Y.-S., LEE, S.-I., LIM, J.-H. und CHUN, H.-S.: *Nickel grain growth inhibition with Ni₃Al intermetallics in porous MCFC anode.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 33 (1): 96-102, 2000.
- [83] KIM, Y.-S., LEE, S.-I., LIM, J.-H. und CHUN, H.-S.: *Effect of Ni₃Al addition on the grain growth in porous Ni/Ni₃Al anode materials for molten carbonate fuel cell.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 34 (8): 979-984, 2001.

- [84] KIM, Y.-S., MOON, K. H. und LIM, J. H.: *Surface fractals and wetting properties of porous anodes strengthened by Ni₃Al for molten carbonate fuel cell*. Advanced Materials Research 26-28: 861-864, 2007.
- [85] KIVISAARI, T., VAN DER LAAG, P. C. und RAMSKÖLD, A.: *Benchmarking of chemical flowsheeting software in fuel cell applications*. Journal of Power Sources, 94 (1): 112-121, 2001.
- [86] KUHN, H.: *Beispielimpedanzen und zugehörige Diagramme*. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2002.
- [87] KUHN, H.: *In-Situ Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2006.
- [88] LEAL, E. M. und BROUWER, J.: *A thermodynamic analysis of hydrogen coproduction using a molten carbonate fuel cell*. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 2005.
- [89] LEE, C.-G., AHN, K.-S., LIM, H.-C. und OH, J.-M.: *Effect of carbon monoxide addition to the anode of a molten carbonate fuel cell*. Journal of Power Sources, 125 (2): 166-171, 2004.
- [90] LEE, C.-G., KANG, B.-S., SEO, H.-K. und LIM, H.-C.: *Effect of gas-phase transport in molten carbonate fuel cell*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 540: 169-188, 2003.
- [91] LEE, C.-G., KIM, D.-H. und LIM, H.-C.: *Electrode reaction characteristics under pressurized conditions in a molten carbonate fuel cell*. J. Electrochem. Soc., 154 (4): B396-B404, 2007.
- [92] LEE, C.-G. und LIM, H.-C.: *Experimental investigation of electrode reaction characteristics with reactant gas addition measurement in a molten carbonate fuel cell*. J. Electrochem. Soc., 152 (1): A219-A228, 2005.
- [93] LEE, C.-G., NAKANO, H., NISHINA, T., UCHIDA, I. und KUROE, S.: *Characterization of a 100 cm² class Molten Carbonate Fuel Cell with current interruption*. J. Electrochem. Soc., 145 (8): 2747-2751, 1998.

- [94] LEE, D., LEE, I. und CHANG, S.: *On the change of a Ni₃Al phase in a Ni-12 wt.% Al MCFC anode during partial oxidation and reduction stages of sintering.* Electrochimica Acta, 50 (2-3): 755-759, 2004.
- [95] LIM, J.-H., YI, G. B., SUH, K. H., LEE, J.-K., KIM, Y.-S. und CHUN, H.-S.: *A simulation of electrochemical kinetics for gas-liquid-solid phase of MCFC anode.* Korean Journal of Chemical Engineering, 16 (6): 856-860, 1999.
- [96] LINDBERGH, G., OLIVRY, M. und SPARR, M.: *Experimental investigation of the porous nickel anode in the molten carbonate fuel cell.* J. Electrochem. Soc., 148 (5): A411-A417, 2001.
- [97] LINDBERGH, G. und ZHU, B.: *Corrosion behaviour of high aluminium steels in molten carbonate in an anode gas environment.* Electrochimica Acta, 46 (8): 1131-1140, 2001.
- [98] LOGAN, S. R.: *Grundlagen der chemischen Kinetik.* Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997.
- [99] LU, S. H.: *Investigation of lithium ferrite as an alternate anode material in molten carbonate fuel cells.* J. Electrochem. Soc., 142 (11): 3812-3815, 1995.
- [100] LU, S. H. und SELMAN, J. R.: *Electrode kinetics of fuel oxidation at copper in molten carbonate.* J. Electrochem. Soc., 131 (12): 2827-2833, 1984.
- [101] LU, S. H. und SELMAN, J. R.: *Hydrogen oxidation in molten carbonate. Mechanistic analysis of potential sweep data.* J. Electrochem. Soc., 136 (4): 1063-1068, 1989.
- [102] LU, S. H. und SELMAN, J. R.: *Kinetics of hydrogen oxidation in molten carbonate.* J. Electrochem. Soc., 136 (4): 1068-1074, 1989.
- [103] MARICHEV, V. A.: *The adsorption of hydroxide ions on metals.* Electrochimica Acta, 43 (14-15): 2203-2214, 1998.
- [104] MATSUNO, Y., TSUTSUMI, A. und YOSHIDA, K.: *Characteristics of three-dimensional electrodes for a molten carbonate fuel cell anode.* International Journal of Hydrogen Energy, 20 (7): 601-605, 1995.

- [105] MATSUNO, Y., TSUTSUMI, A. und YOSHIDA, K.: *Electrode performance of fixed and fluidized bed electrodes for a molten carbonate fuel cell anode*. International Journal of Hydrogen Energy, 21 (8): 663-671, 1996.
- [106] MITTELDORF, J. und WILEMSKI, G.: *Film thickness and distribution of electrolyte in porous fuel cell components*. J. Electrochem. Soc., 131 (8): 1784-1788, 1984.
- [107] MORITA, H., NAKANO, H., MUGIKURA, Y., IZAKI, Y., WATANABE, T. und UCHIDA, I.: *EIS as a tool to determine fuel flow distribution in molten carbonate fuel cells*. J. Electrochem. Soc., 150 (12): A1693-A1698, 2003.
- [108] MUGIKURA, Y. und SELMAN, J.R.: *Meniscus behaviour of metals and oxides in molten carbonate under oxidant and reducing atmospheres. I. Contact Angle and Electrolyte Displacement*. J. Electrochem. Soc., 143 (8): 2442-2447, 1996.
- [109] MUSA, A., STEEMAN, H. J. und DE PAEPE, M.: *The effect of operating temperature on the performance of molten carbonate fuel cell systems*. 16th World Hydrogen Energy Conference, 2006.
- [110] NAFEES, A.: *Electrochemical removal of carbon monoxide from hydrogen using nickel catalyst*. Master of Science, King Fahd University of Petroleum & Minerals Dhahran, Saudi Arabia, 2005.
- [111] NISHINA, T., TAKAHASHI, M. und UCHIDA, I.: *Gas electrode reactions in molten carbonate media. IV. Electrode kinetics and mechanism of hydrogen oxidation in (Li+K)CO₃ eutectic*. J. Electrochem. Soc., 137 (4): 1112-1121, 1990.
- [112] NOJIMA, A. und YAMASHITA, K.: *A theoretical study of hydrogen adsorption and diffusion on a W(110) surface*. Surface Science, 601: 3003-3011, 2007.
- [113] OCHS, H.: *Physikalisch-chemische Untersuchungen von Grenzschichten auf metallischem Untergrund*. Dissertation, Universität Stuttgart, Fakultät für Chemie, 2003.
- [114] ORAZEM, M. E. und TRIBOLLET, B.: *The Electrochemical Society Series: Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.

- [115] OWENS, D. K. und WENDT, R. C.: *Estimation of the surface free energy of polymers*. J. Appl. Pol. Sci., 13 (8): 1741-1747, 1969.
- [116] PATRITO, E. M. und PAREDES OLIVERA, P.: *Adsorption of carbonate species on silver. I. Nature of the surface bond*. Electrochimica Acta 44: 137-1245, 1998.
- [117] PAUS, H. J.: *Physik in Experimenten und Beispielen*. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2. Auflage, 2002.
- [118] PEELEN, W. H. A., OLIVRY, M., FEHRIBACH, J. D. und HEMMES, K.: *Electrochemical oxidation of carbon in a 62/38 mol% Li/K carbonate melt*. Journal of Applied Electrochemistry, 30 (12): 1389-1395, 2000.
- [119] RABEL, W.: *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren*. Farbe und Lacke, 77 (10): 997-1005, 1971.
- [120] RANDSTRÖM, S.: *Characterisation of materials for use in the Molten Carbonate Fuel Cell*. Licentiate Thesis, Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm, Department of Chemical Engineering and Technology, 2006.
- [121] RANDSTRÖM, S., LAGERGREN, C. und CAPOBIANCO, P.: *Corrosion of anode current collectors in molten carbonate fuel cells*. Journal of Power Sources, 160 (2): 782-788, 2006.
- [122] RAUPP, G. B. und DUMESIC, J. A.: *Adsorption of CO, CO₂, H₂ and H₂O on titania surfaces with different oxidation states*. J. Phys. Chem., 89: 5240-5246, 1985.
- [123] REINER, R.: *Morphologische Weiterentwicklung von MCFC-Anoden*. Diplomarbeit, MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems, 2008.
- [124] REMICK, R. J., OSIF, T. L. und LAWSON, M. G.: *Sulfur tolerant anode materials*. Quarterly Report, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Morgantown Energy Technology Center, West Virginia, 1986.

- [125] RIETHER, C.: *Morphologische Weiterentwicklung und Charakterisierung von MCFC-Elektroden*. Diplomarbeit, MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems, 2007.
- [126] SABATTINI, A. und BERGAGLIO, E.: *The influence of powders on the final properties of the porous components for MCFC application*. Journal of Power Sources, 131 (1-2): 237-242, 2004.
- [127] SANDER, K.: *Potenziale und Perspektiven stationärer Brennstoffzellen*. Universität Stuttgart, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, 2004.
- [128] SCHILLER, C. A.: *Kronacher Impedanztag 2003 Niederohmsysteme*. Zahner-Messsysteme, 2003.
- [129] SCHURNBERGER, W.: *Brennstoffzellentechnik I*, Vorlesungsskript. Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR), Wintersemester 2004/2005.
- [130] SCHUSTER, M. R.: *Inbetriebnahme einer Wicke-Kallenbach-Diffusionszelle und Bestimmung der Porenstruktur von Eisenoxid-Katalysatoren*. Studienarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 2005.
- [131] SELMAN, J. R. und MARU, H.C.: *Physical Chemistry and Electrochemistry of Alkali Carbonate Melts*. Advances in Molten-Salt Chemistry, Volume 4: 159 ff., Plenum Press, New York, 1981.
- [132] SORESCU, G.: *Numerische Methoden der Verfahrenstechnik*. Vorlesungsskript. Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Wintersemester 2004/2005.
- [133] SPARR, M.: *Modelling and experimental investigation of the porous nickel anode in the molten carbonate fuel cell*. Doctoral Thesis, Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm, Department of Chemical Engineering and Technology, 2005.
- [134] SPARR, M., BODÉN, A. und LINDBERGH, G.: *A steady-state model of the porous molten carbonate fuel cell anode for investigation of kinetics and mass transfer*. J. Electrochem. Soc., 153 (8): A1525-A1532, 2006.

- [135] SPENCER, N. D., KELLER, B., ERNST, K., ELSNER, B. und HEUBERGER, M.: *Surfaces and interfaces*. Lecture Notes, ETH Zürich, Department of Materials, 10/ 2004.
- [136] SUBRAMANIAN, N., HARAN, B. S., GANESAN, P., WHITE, R. E. und POPOV, B. N.: *Analyses of molten carbonate fuel cell performance using a three-phase homogeneous model*. J. Electrochem. Soc., 150 (1): A46-A56, 2003.
- [137] SUBRAMANIAN, N., HARAN, B. S., WHITE, R.E. und POPOV, B. N.: *Full cell mathematical model of a MCFC*. J. Electrochem. Soc., 150 (10): A1360-A1367, 2003.
- [138] SUSKI, L.: *Reaction of the hydrogen electrode in molten alkali carbonates*. Polish Journal of Chemistry, 71 (4): 407-427, 1997.
- [139] SUSKI, L., GODULA-JOPEK, A. und OBLAKOWSKI, J.: *Wetting of Ni and NiO by alternative molten carbonate fuel cell electrolytes, I. Influence of gas atmosphere*. J. Electrochem. Soc., 146 (11): 4048-4054, 1999.
- [140] SUSKI, L., JEWULSKI, J. und WYRWA, J.: *Processes in the chemical system of the molten carbonate fuel cell*. Polish Academy of Sciences, Institute of Physical Chemistry, Molten Salts Laboratory, 1983.
- [141] SUSKI, L. und WYRWA, J.: *The addition of aluminium oxide to the nickel anodes of a molten carbonate fuel cell*. Journal of Applied Electrochemistry, 20 (4): 625-629, 1990.
- [142] TAGAWA, T., YANASE, A., GOTO, S., YAMAGUCHI, M. und KONDO, M.: *Ceramic anode catalyst for dry methane type molten carbonate fuel cell*. Journal of Power Sources, 126 (1-2): 1-7, 2004.
- [143] TIETZ, F., DIAS, F. J., SIMWONIS, D. und STÖVER, D.: *Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells*. Journal of the European Ceramic Society, 20 (8): 1023-1034, 2000.
- [144] TOSTMANN, K.-H.: *Korrosion. Ursachen und Vermeidung*. Wiley-VCH, 1. Auflage, 2001.

- [145] URBAN, W.: *Einfluss des Kohlendioxids auf die Wasserdampfreformierung*. Diplomarbeit, MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems, 2001.
- [146] VAN BEURDEN, P.: On the catalytic aspects of steam-methane reforming. A literature survey. Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 2004.
- [147] VAN DUIJN, C. J. und FEHRIBACH, J. D.: *Analysis for a molten carbonate fuel cell*. Electronic Journal of Differential Equations, 1993 (06): 1-25, 1993.
- [148] VAN MANEN, P. A., WEEWER, R. und DE WIT, J. H. W.: *High temperature cyclic voltammetry on metal/ metal oxide systems*. J. Electrochem Soc., 139 (4): 1130-1134, 1992.
- [149] VAN OSS, C. J., CHAUDHURY, M. K. und GOOD, R. J.: *Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems*. Chem. Rev., 88: 927-941, 1988.
- [150] VIELSTICH, W. und SCHMICKLER, W.: *Elektrochemie II - Kinetik elektrochemischer Systeme*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt, 1976.
- [151] VOGEL, W. M., BREGOLI, L. J. und SMITH, S. W.: *Electrochemical oxidation of H₂ and CO in fused alkali metal carbonates*. J. Electrochem. Soc., 127 (4): 833-839, 1980.
- [152] WALTER, M.: *Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Fakultät Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau, 2003.
- [153] WANG, M. H., GUO, H., MA, C. F., YE, F., YU, J., LIU, X., WANG, Y. und WANG, C. Y.: *Temperature measurement technologies and their application in the research of fuel cells*. Proceedings of the First International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Rochester, NY, USA, 21.04.-23.04.2003.
- [154] WARD, A. T. und JANZ, G. J.: *Molten carbonate electrolytes: electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures*. Electrochimica Acta, 10: 849-857, 1965.

- [155] WATANABE, T., IZAKI, Y., MUGIKURA, Y., MORITA, H., YOSHIKAWA, M., KAWASE, M., YOSHIBA, F. und ASANO, K.: *Applicability of molten carbonate fuel cells to various fuels*. Journal of Power Sources, 160 (2): 868-871, 2006.
- [156] WEAVER, D. und WINNICK, J.: *Sulfation of the molten carbonate fuel cell anode*. J. Electrochem. Soc., 136 (6): 1679-1686, 1989.
- [157] WEE, J.-H., SONG, D.-J., JUN, C.-S., LIM, T.-H., HONG, S.-A., LIM, H.-C. und LEE, K.-Y.: *Evaluation of Ni-Ni₃Al(5 wt.%) - Al(3 wt.%) as an anode electrode for molten carbonate fuel cell Part I: Creep and sintering resistance*. Journal of Alloys and Compounds, 390 (1-2): 155-160, 2005.
- [158] WEE, J.-H., SONG, D.-J., JUN, C.-S., LIM, T.-H., HONG, S.-A., LIM, H.-C. und LEE, K.-Y.: *Evaluation of Ni-Ni₃Al(5 wt.%) - Al(3 wt.%) as an anode electrode for molten carbonate fuel cell Part II: Wetting ability and performance in unit cell operation*. Journal of Alloys and Compounds, 390 (1-2): 161-167, 2005.
- [159] WEEWER, R.: *Study of electrochemical processes and wetting phenomena at the molten carbonate fuel cell anode*. Dissertation, Universität Delft, 1992.
- [160] WEEWER, R., HEMMES, K. und DE WIT, J. H. W.: *The mechanism of hydrogen oxidation at gold and nickel flag electrodes in molten Li/K carbonate*. J. Electrochem. Soc., 142 (2): 389-397, 1995.
- [161] WEEWER, R., MAKKUS, R. C., HEMMES, K. und DE WIT, J. H. W.: *Impedance analysis of the hydrogen oxidation reaction in molten Li/K carbonate at nickel electrodes*. J. Electrochem. Soc.: 137 (10): 3156-3157, 1990.
- [162] WENDT, H., BRENSCHEIDT, T., FISCHER, A. und KENDALL, K.: *Optimization and modelling of fuel cell electrodes with emphasis upon catalyst utilization ageing phenomena and ageing prevention [and discussion]*. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 354 (1712), Materials for Electrochemical Power Systems: 1627-1641, 1996.
- [163] WESSELINGH, J. A. und KRISHNA, R.: *Mass transfer*. Ellis Horwood Limited, New York, 1990.

- [164] WHITE, J. M.: *Surface interactions in nonreactive coadsorption: H₂ and CO on transition-metal surfaces*. J. Phys. Chem., 87: 915-924, 1983.
- [165] WILEMSKI, G.: *Simple porous electrode models for Molten Carbonate Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., 130 (1): 117-121, 1983.
- [166] WILLIAMS, M. C.: *Fuel cell handbook (fifth edition)*. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, 2000.
- [167] WOLF, T. L. und WILEMSKI, G.: *Molten Carbonate Fuel Cell performance model*. J. Electrochem. Soc., 130 (1): 48-55, 1983.
- [168] WU, S.: *Polar and nonpolar interaction in adhesion*. J. Adhesion, 5: 39-55, 1973.
- [169] WYATT, M. und FISHER, J. M.: *Control of corrosion in molten carbonate fuel cells. The application of platinum group metals in anode components*. Platinum Metals Rev., 32 (4): 200-203, 1988.
- [170] XIAOJUAN, W., HOUYI, M., SHENHAO, C., ZHIYUAN, X. und AIFEN, S.: *General equivalent circuits for faradaic electrode processes under electrochemical reaction control*. J. Electrochem. Soc., 146 (5): 1847-1854, 1999.
- [171] XIE, G., EMA, K. und ITO, Y.: *Surface modification of a MCFC anode by electrode position of yttrium*. Journal of Applied Electrochemistry, 24 (4): 368, 1994.
- [172] YANG, H. und WHITTEN, J. L.: *Adsorption of SH and OH and coadsorption of S, O and H on Ni(111)*. Surface Science 370: 136-154, 1997.
- [173] YOSHIKAWA, M., BODÉN, A., SPARR, M. und LINDBERGH, G.: *Experimental determination of effective surface area and conductivities in the porous anode of molten carbonate fuel cell*. Journal of Power Sources, 158 (1): 94-102, 2006.

- [174] YOUN, J. Y., YOON, S. P., HAN, J., NAM, S. W., LIM, T.-H., HONG, S.-A. und LEE, K.-Y.: *Fabrication and characteristics of anode as an electrolyte reservoir for molten carbonate fuel cell*. Journal of Power Sources, 157 (1): 121-127, 2006.
- [175] YOUNG, T.: *An essay on the cohesion of fluids*. Phil. Trans. of the Royal Society of London, 95: 65-87, 1805.
- [176] YUH, C. Y. und SELMAN, J. R.: *Polarization of the Molten Carbonate Fuel Cell anode and cathode*. J. Electrochem Soc., 131 (9): 2062-2069, 1984.
- [177] YUH, C. Y. und SELMAN, J. R.: *Characterization of fuel cell electrode processes by AC impedance*. AIChE Journal, 34 (12): 1949-1958, 1988.
- [178] YUH, C. Y. und SELMAN, J. R.: *The polarization of Molten Carbonate Fuel Cell electrodes. I. Analysis of steady-state polarization data*. J. Electrochem. Soc., 138 (12): 3642-3648, 1991.
- [179] YUH, C. Y. und SELMAN, J. R.: *The polarization of Molten Carbonate Fuel Cell electrodes. II. Characterization by AC impedance and response to current interruption*. J. Electrochem. Soc., 138 (12): 3649-3656, 1991.
- [180] YUH, C. Y. und SELMAN, J. R.: *Porous-electrode modeling of the Molten Carbonate Fuel Cell electrodes*. J. Electrochem. Soc., 139 (5): 1373-1379, 1992.
- [181] ZISMAN, W. A.: *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution*. Adv. Chem. Ser., 43: 1-51, 1964.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2008 und Oktober 2010 im Hause der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems, Abteilung Entwicklung Zellkomponenten und Zellstapel, in München durchgeführt. Die universitäre Betreuung erfolgte durch Herrn Prof. Dr. Jürgen Garche und Herrn Prof. Dr. Werner Tillmetz vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) und die fachliche Betreuung bei der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems durch Frau Dr. Ursula Paulus-Rodatz, Leiterin der Zelltechnologie.

Meiner Betreuerin Frau Dr. Ursula Paulus-Rodatz danke ich besonders für die interessante Themenstellung, für die große Unterstützung, die mir zuteil wurde und für das hohe Maß der mir gewährten Freiheiten, die mir ein weitgehend selbständiges Arbeiten im Bereich der Anodenentwicklung ermöglichten. Herrn Prof. Dr. Jürgen Garche und Herrn Prof. Dr. Werner Tillmetz gilt mein Dank für die Übernahme der universitären Betreuung und die intensiven halbjährlich stattfindenden Diskussionen, aus denen zahlreiche Ansätze und Ratschläge hervorgegangen sind.

Weiterhin danke ich den übrigen Mitarbeitern der MTU Onsite Energy GmbH / Fuel Cell Systems für angeregte Diskussionen und Hilfestellungen. Hierbei sind im Besonderen Herrn Dipl.-Ing. Christoph Riether wegen seiner fachlichen Unterstützung im Bereich der Anodenentwicklung, Herrn Dipl.-Ing. Maik Rottmann für sein Engagement, einen reibungslosen Versuchsablauf zu gewährleisten und Herrn Dr. Marc Bednarz, der das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in dieser Zeit persönlich begleitet und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Eine besondere Rolle hierbei kommt meinen Eltern zu.

Erklärung Hilfsmittel

Hiermit erkläre ich, die Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und andere als von mir angegebene Hilfsmittel und Quellen nicht verwendet zu haben. Die inhaltlich oder wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

München, im November 2010



Markus Roman Schuster

