

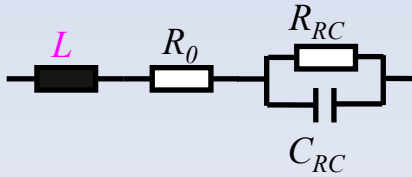
Elektrische Charakterisierung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Sebastian Dierickx

*Institut für Angewandte Materialien
Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)*



Ersatzschaltbild



Spule

$$Z = j\omega L$$

Widerstand

$$Z = R$$

RC-Element

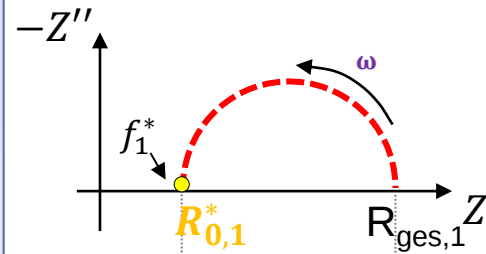
$$Z = \frac{R}{1 + j\omega C}$$

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$Z = \operatorname{Re}\{Z\} + j \cdot \operatorname{Im}\{Z\}$$

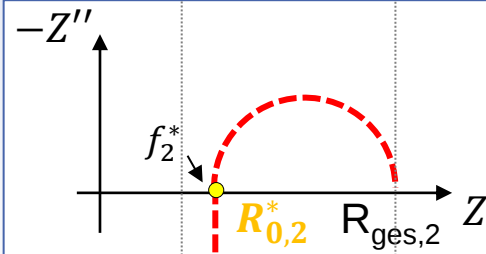
$$Z_{ges} = j\omega L + R_0 + Z_{RC} = R_0 + \operatorname{Re}(Z_{RC}) + j(\omega L + \operatorname{Im}\{Z_{RC}\})$$

$$1. L_1 = 0$$



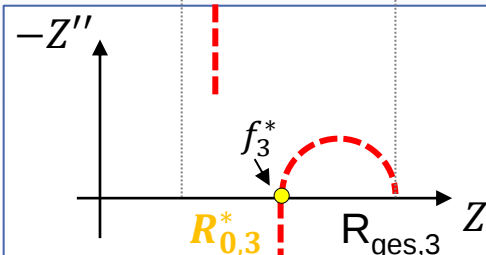
$$\begin{aligned} R_{0,1}^* &= R_0 \\ R_{ges,1} &= R_0 + R_{RC} \\ f_1^* &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

$$2. L_2 > 0$$



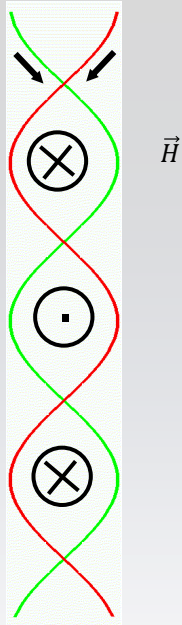
$$\begin{aligned} R_{0,2}^* &> R_0 \\ R_{ges,2} &= R_0 + R_{RC} \\ f_2^* &< f_1^* \end{aligned}$$

$$3. L_3 > L_2$$



$$\begin{aligned} R_{0,3}^* &> R_{0,2}^* \\ R_{ges,3} &= R_0 + R_{RC} \\ f_3^* &< f_2^* \end{aligned}$$

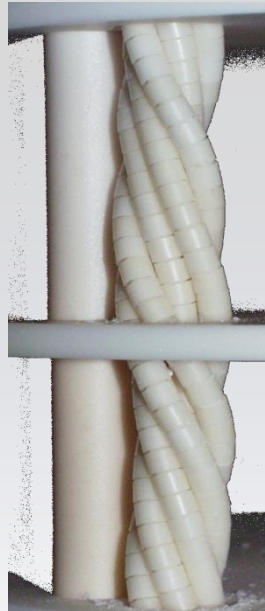
Theorie



Restfläche zwischen den Leitern bestimmt Wirkung

$$\text{Fläche} \rightarrow 0 \rightarrow j\omega L \rightarrow 0$$

Praxis



Mehrere Spannungsabgriffe:
optimales *Verdrillen* nicht möglich

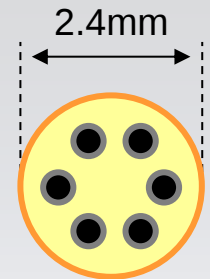


Alternative

6x Pt 0.35mm



Keramik



Bohrungen:
6x Ø 0.4mm

geringe wirksame Restfläche
→ *geringe Gegeninduktivität*

$R_{\text{Isol}} \sim 40 \text{ k}\Omega/\text{m} @ 900^\circ\text{C}$

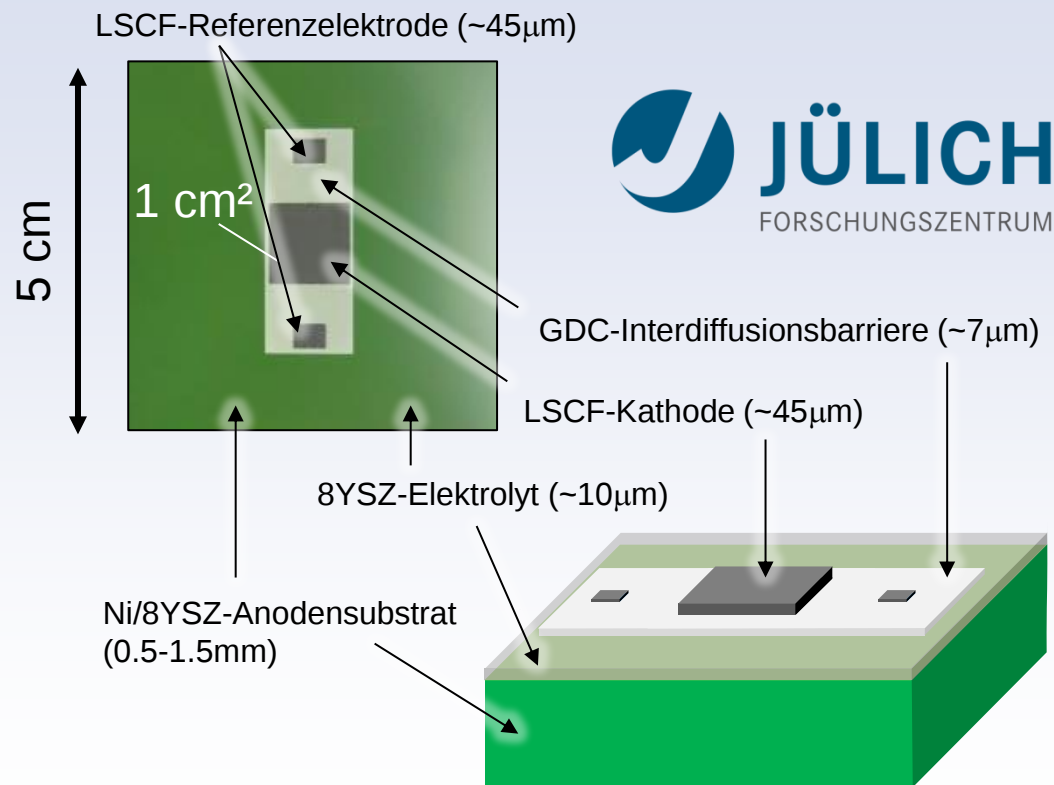
Modellierung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Sebastian Dierickx

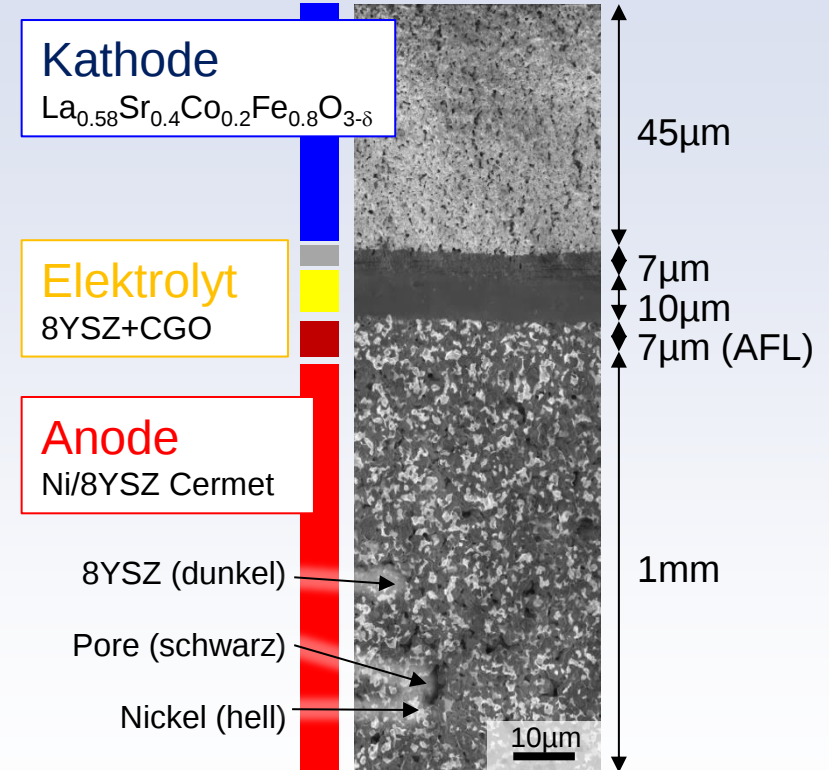
*Institut für Angewandte Materialien
Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)*



Experimentalzelle

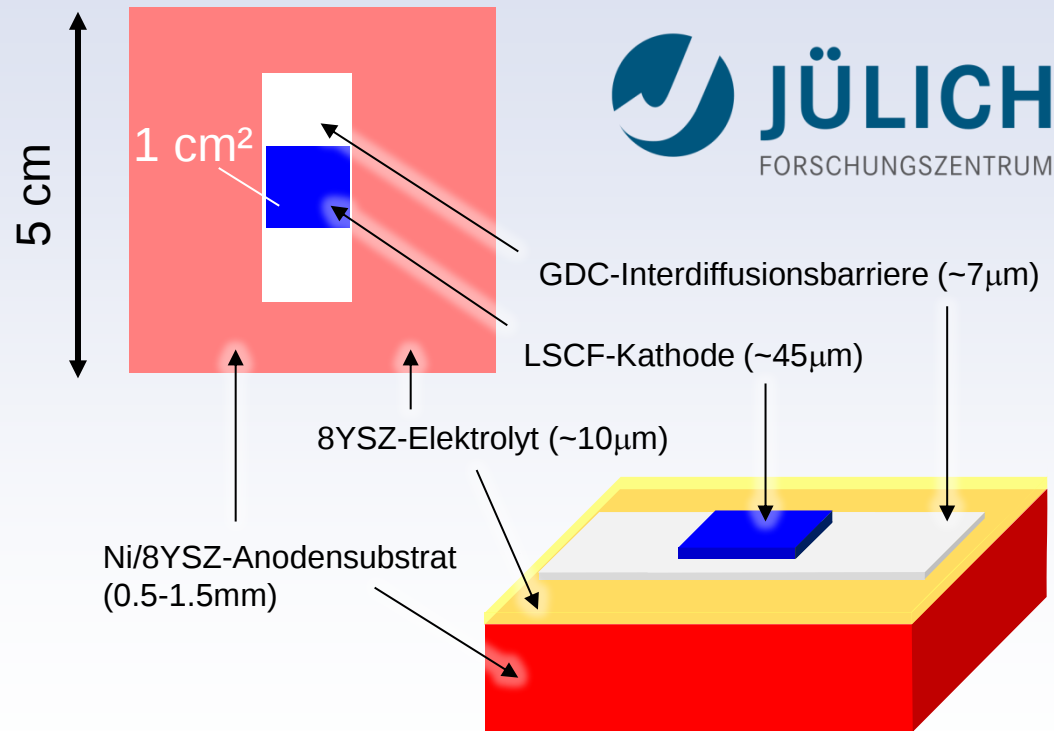


REM-Aufnahme (Querschnitt)

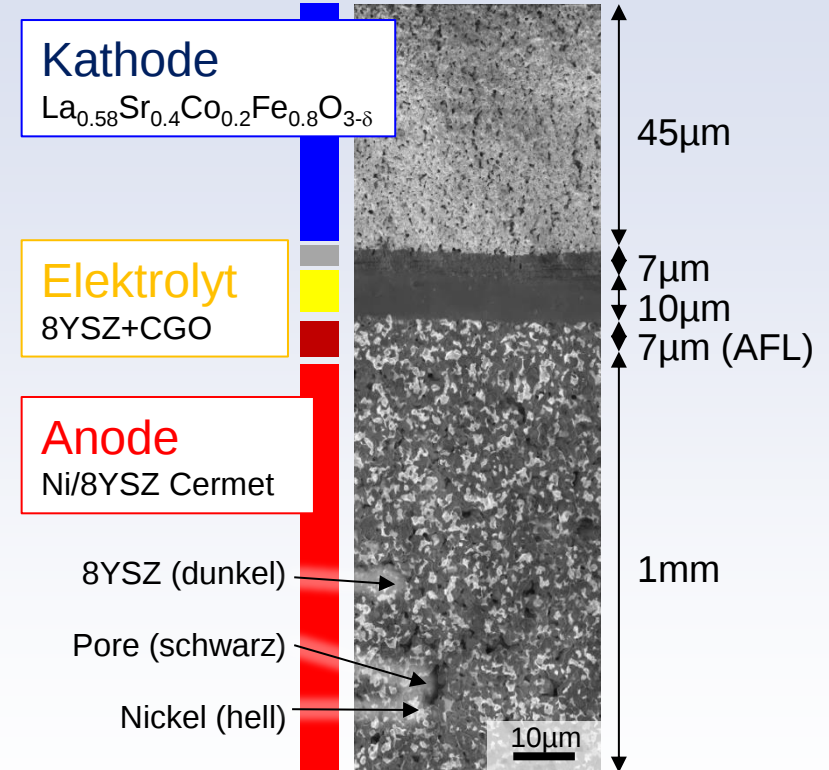


8YSZ: 8mol% yttrium stabilized ZrO_2
GDC: Gadolinium dotiertes Ceroxid ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$)
LSCF: $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Experimentalzelle

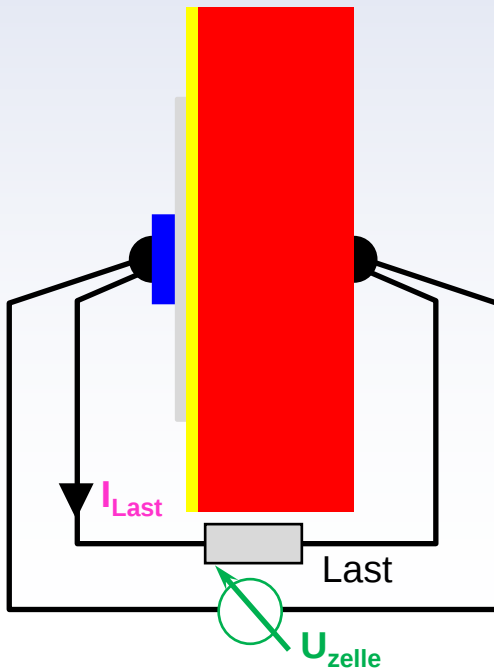


REM-Aufnahme (Querschnitt)

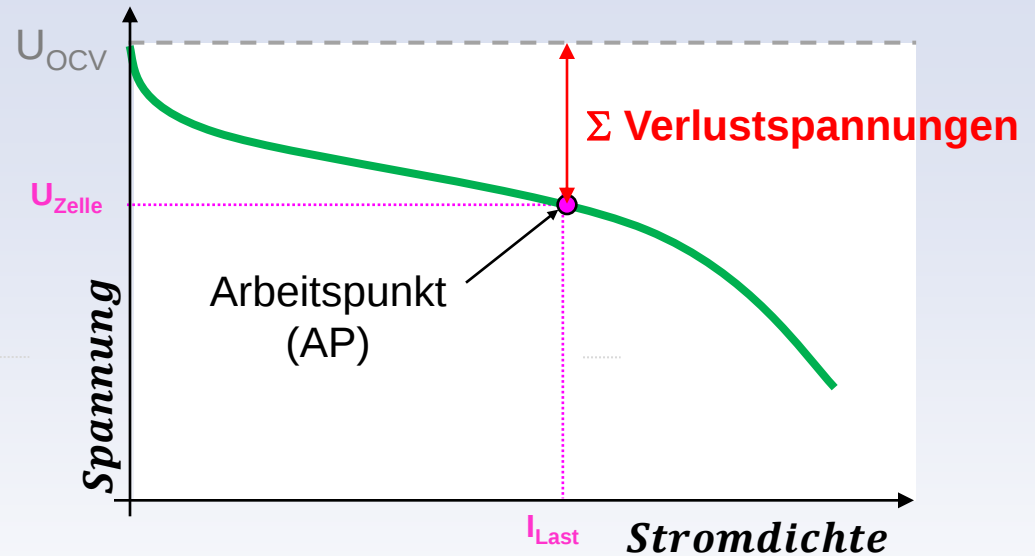


8YSZ: 8mol% yttrium stabilized ZrO_2
 GDC: Gadolinium dotiertes Ceroxid ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$)
 LSCF: $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Elektrische Kontaktierung



Strom/Spannungskennlinie

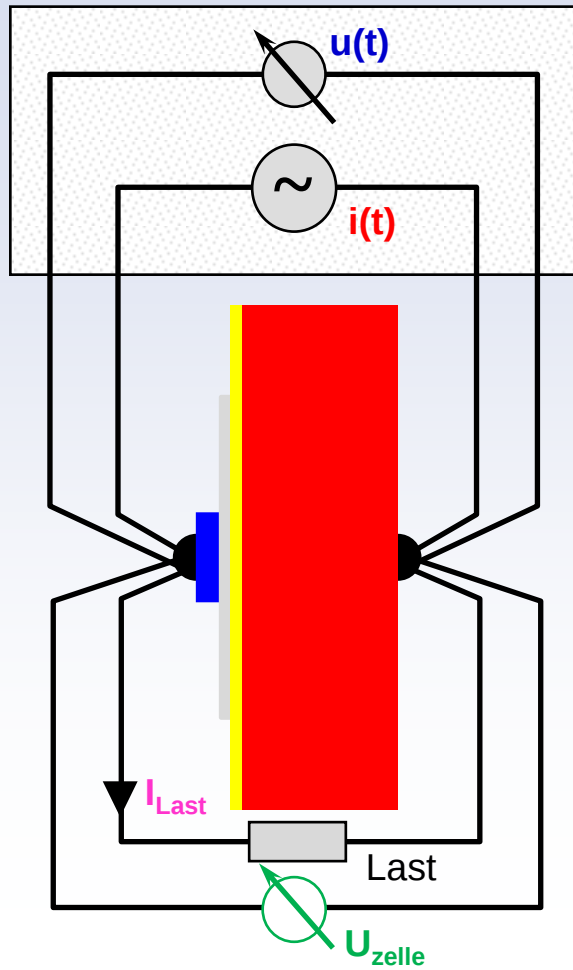


→ flächenspezifischer Widerstand

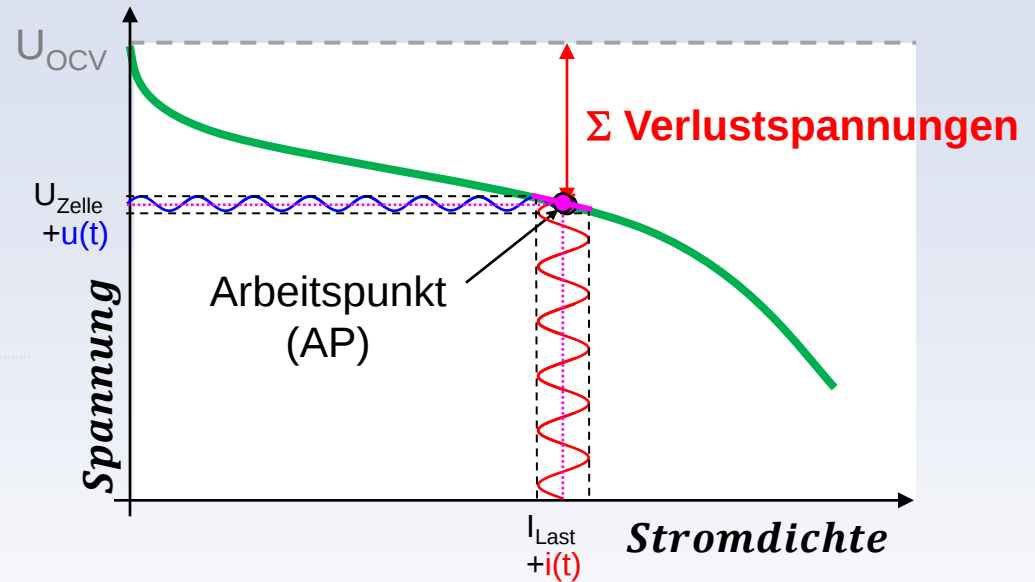
$$ASR_{\text{Zelle}} = \frac{\Sigma \text{Verlustspannungen}}{\text{Stromdichte}}$$

→ keine Information über einzelne Elektrodenprozesse an *Anode* und *Kathode* und deren *physikalischen Ursprungs*!

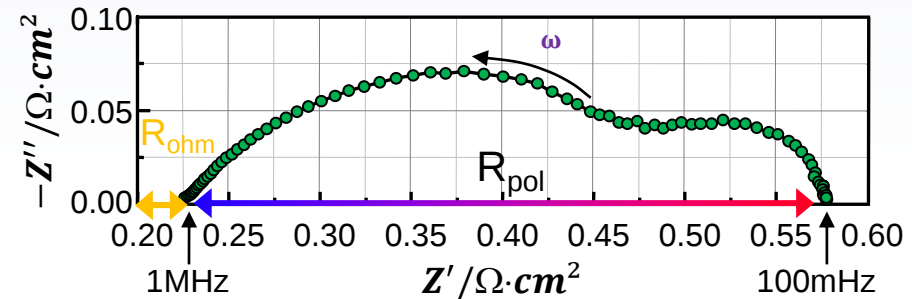
Elektrische Kontaktierung



Strom/Spannungskennlinie



Nyquist Ortskurve einer realen Zelle



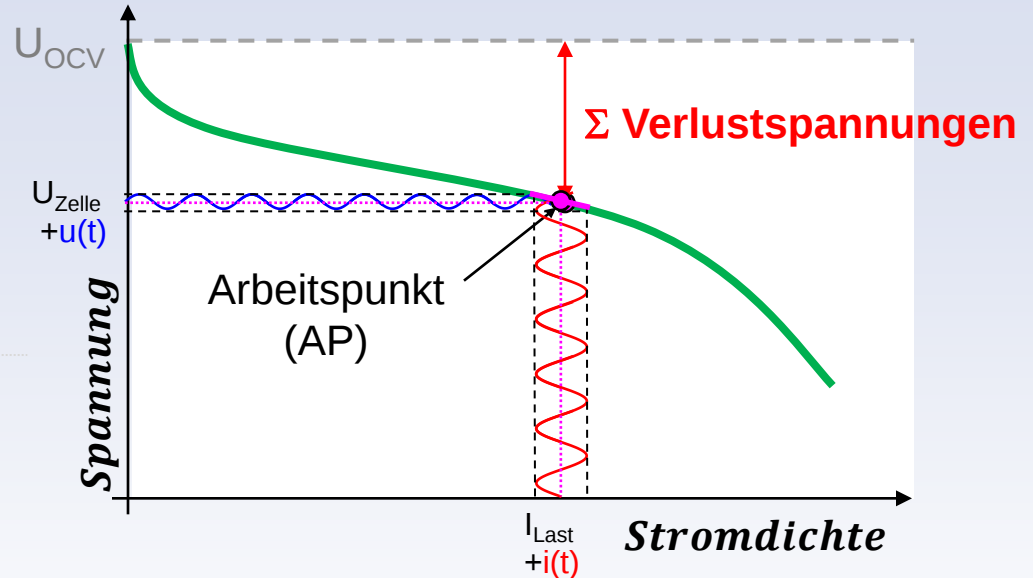
starke Überlappung der
Verlustprozesse in der
Nyquist-Ortskurve!



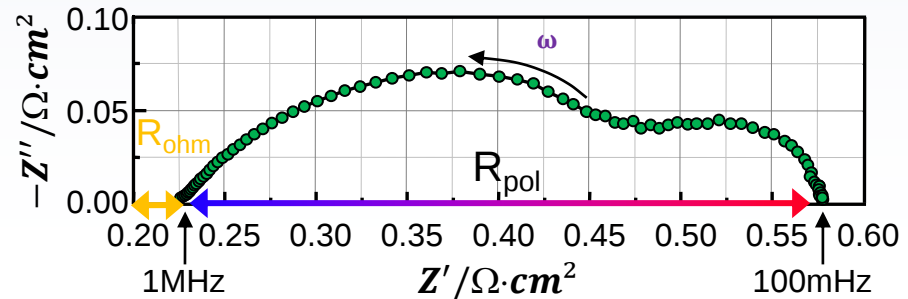
Polarisationsverluste (R_{pol})

- *Wie viele Verlustprozesse* existieren und in welchem Maße tragen diese zum R_{pol} bei?
- In welchem *Frequenzbereich* liegen die jeweiligen charakteristischen Frequenzen (f_{max})?
- Entsteht der Verlust an der *Anode* oder *Kathode*?

Strom/Spannungskennlinie

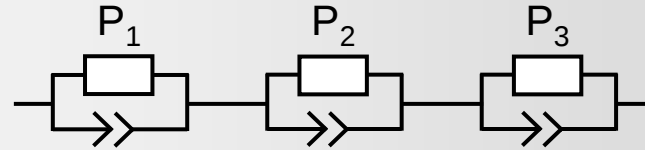


Nyquist Ortskurve einer realen Zelle

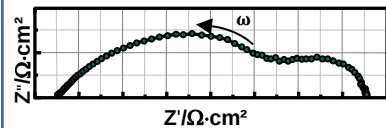


Ersatzschaltbild Methode 1

Verallg. RC-Elemente → **CNLS-Fit**

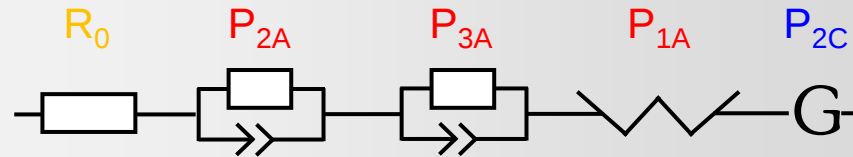


Impedanzmessung



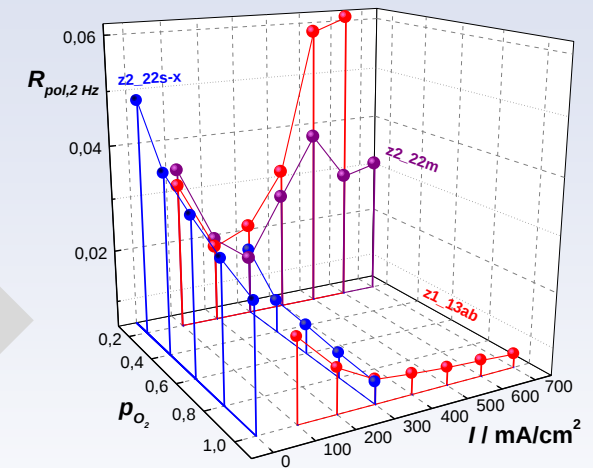
Ersatzschaltbild Methode 2

Spezielle Impedanzelemente → **CNLS-Fit**



Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten

DRT → **Peak-Fit**



Ziel

Mehrdimensionales
Kennfeld der
Impedanzparameter

Spule

Induktivität der Kabel

Widerstand

Ohm'scher Widerstand

Kondensator

Kapazitive Prozesse

RC-Element

Beschreibung *idealer* Doppelschicht- und Ladungstransferprozesse



RQ-Element

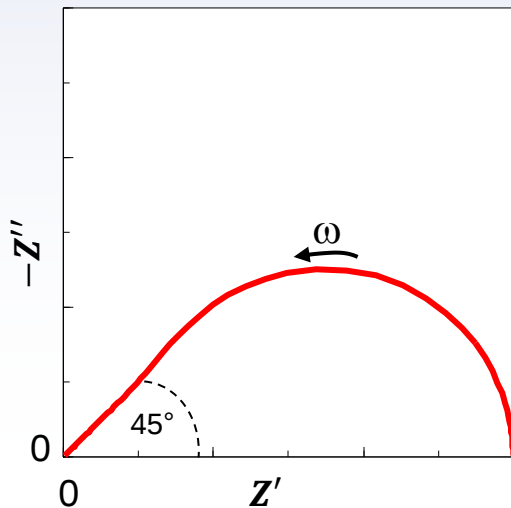
Beschreibung *realer* Doppelschicht- und Ladungstransferprozesse

Finite-Length Warburg-Element

Herleitung: - *Fick'sche Gesetze*
- Leitermodelle



$$Z = R \cdot \frac{\tanh([j\omega\tau]^P)}{[j\omega\tau]^P}$$



τ = Zeitkonstante des Warburgelements

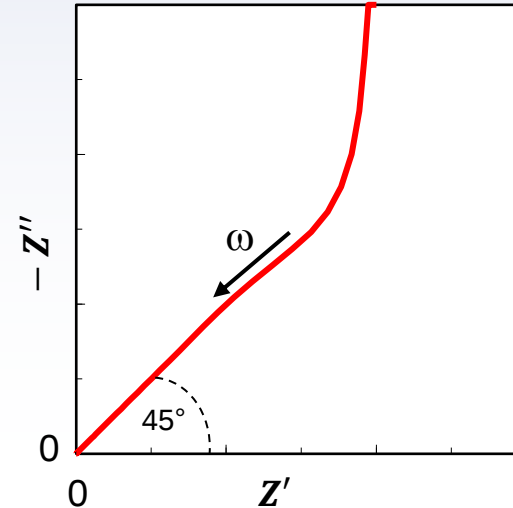
$$0 < P < 0.5$$

Finite-Space Warburg-Element

Herleitung: - *Fick'sche Gesetze*
- Leitermodelle



$$Z = R \cdot \frac{\coth([j\omega\tau]^P)}{[j\omega\tau]^P}$$

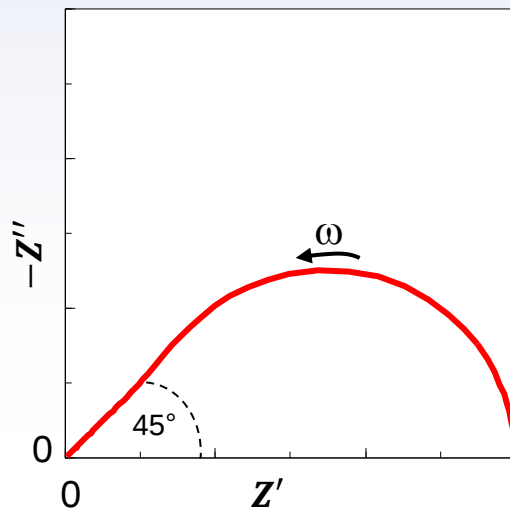


τ = Zeitkonstante des Warburgelements

$$0 < P < 0.5$$

Finite-Length Warburg-Element

Herleitung: - Fick'sche Gesetze
- *Leitermodelle*

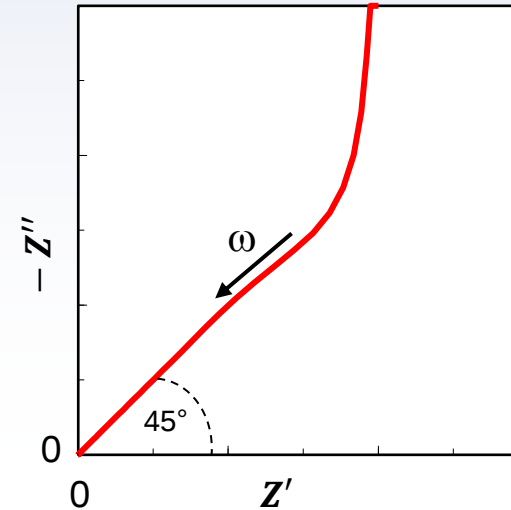


τ = Zeitkonstante des Warburgelements

$$0 < P < 0.5$$

Finite-Space Warburg-Element

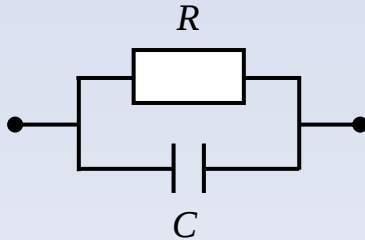
Herleitung: - Fick'sche Gesetze
- *Leitermodelle*



τ = Zeitkonstante des Warburgelements

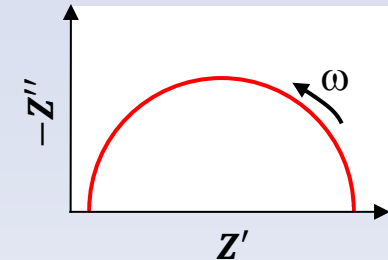
$$0 < P < 0.5$$

RC-Element



$$\underline{Z}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + j\omega\tau}$$

τ = Relaxationszeit des Prozesses



- *Annäherung* (fast) beliebiger Impedanzen durch große Anzahl von RC-Gliedern möglich

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2} + \dots = \frac{R_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega\tau_2} + \dots$$

- Übergang: *endliche Anzahl* von RC-Gliedern → *unendliche Anzahl*

$$\underline{Z}(\omega) = R_{\text{Pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau$$

$\gamma(\tau)$: „Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten“

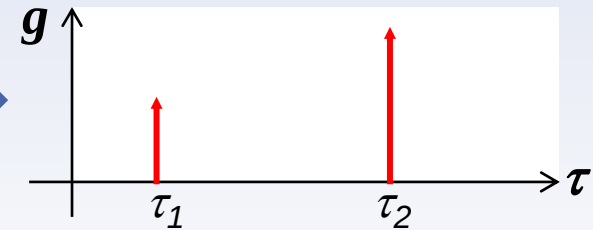
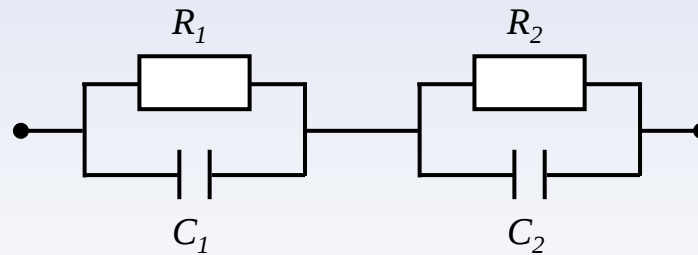
$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1$$

$$\underline{Z}(\omega) = R_{\text{Pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau$$

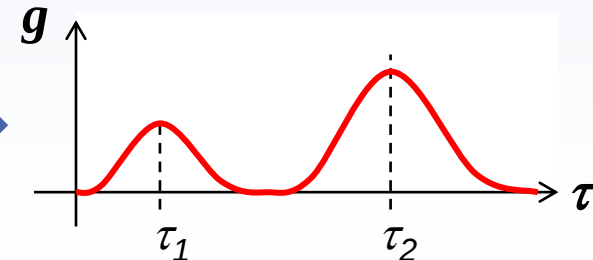
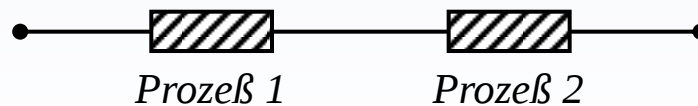
$\gamma(\tau)$: „Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten“

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1$$

ideal:



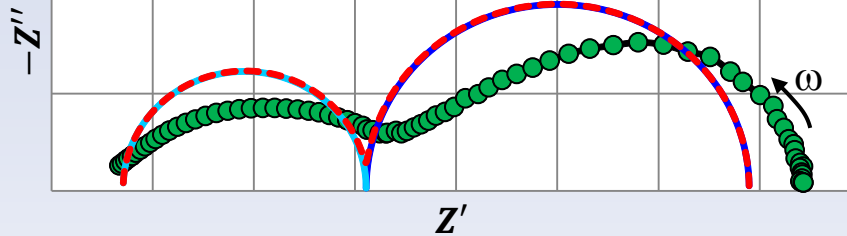
real:



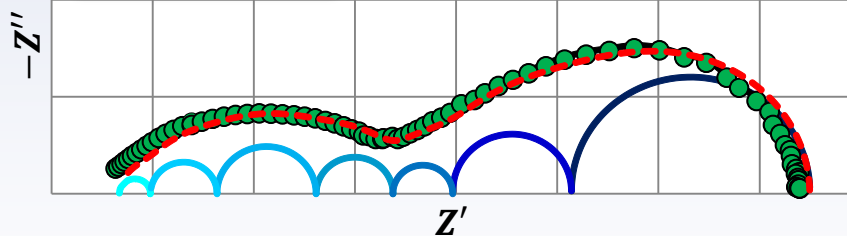
Impedanzspektrum

2 RC-Glieder

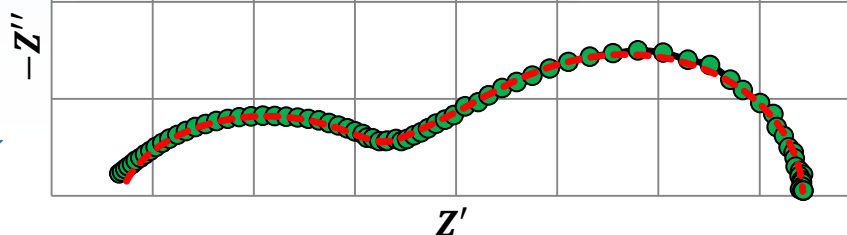
$$\underline{Z}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau}$$



7 RC-Glieder

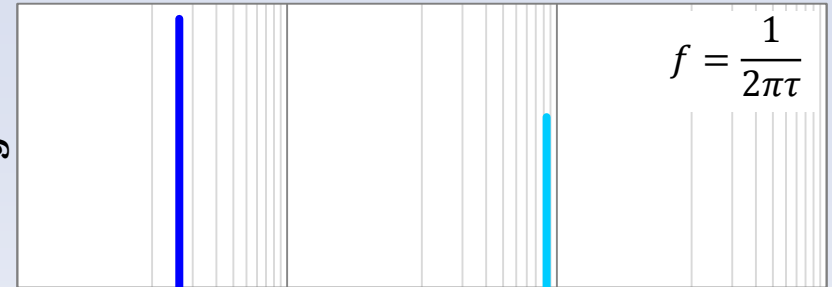


Unendlich viele RC-Glieder

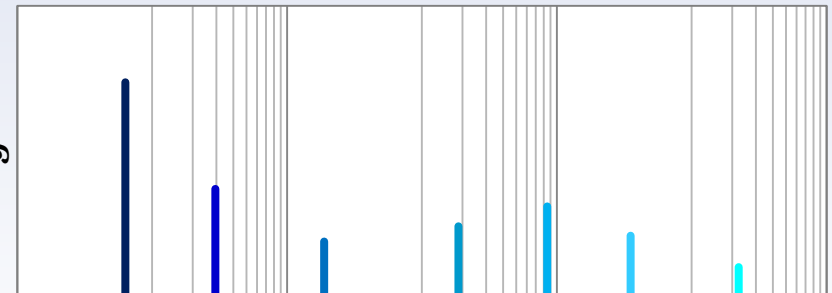


Verteilung der Relaxationszeiten

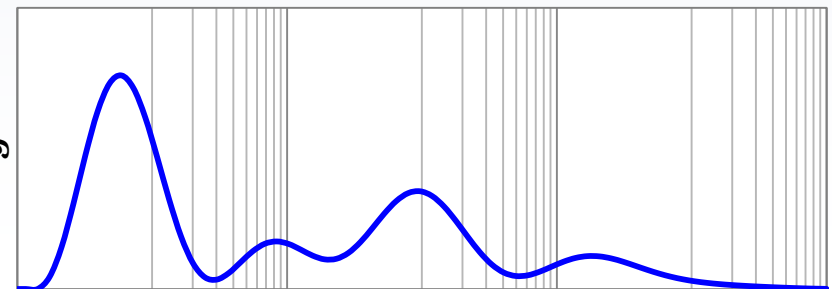
$$f = \frac{1}{2\pi\tau}$$

 g 

Frequenz

 g 

Frequenz

 g 

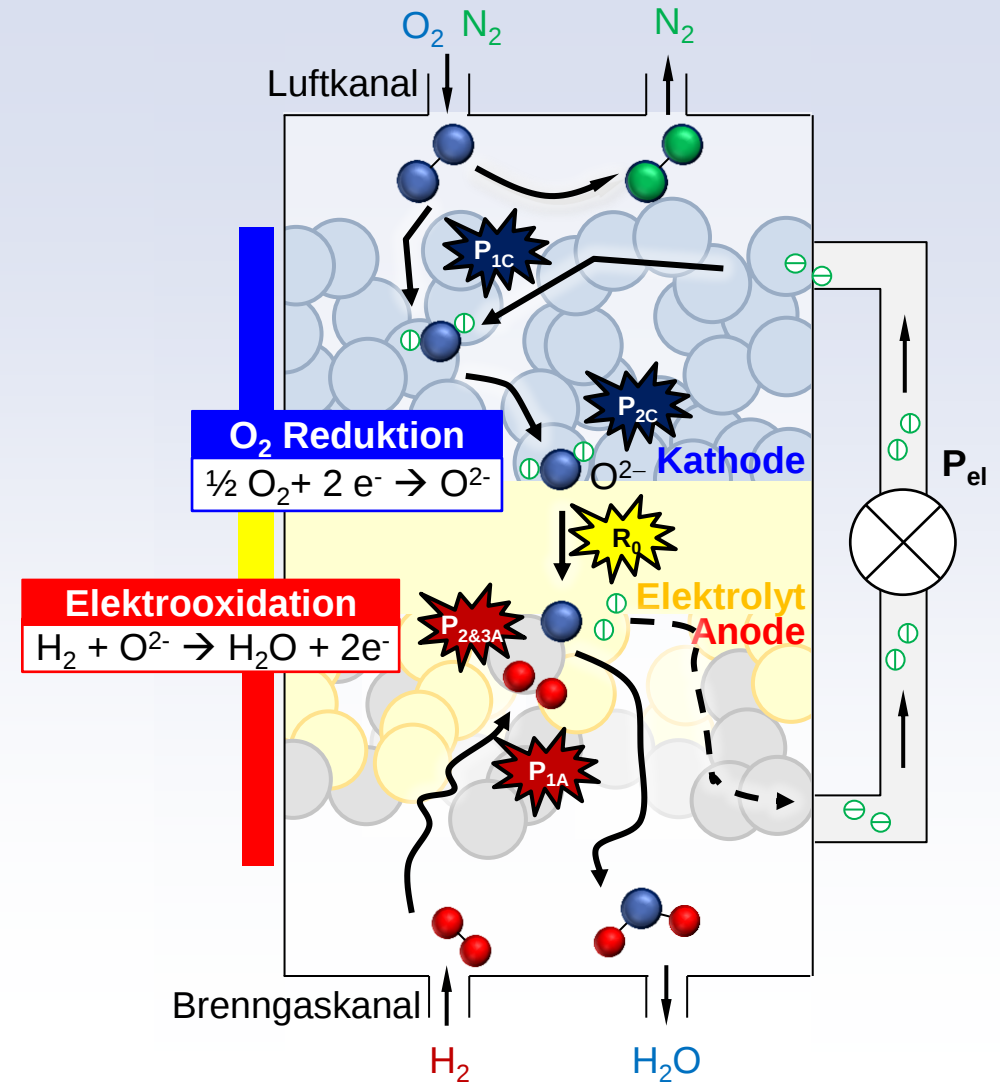
Frequenz



Elektrochemisches Ersatzschaltbild

Physikalische Zuordnung der Prozesse

Prozess	Physikalischer Ursprung
P_{1c}	Gasdiffusion in der Kathode
P_{2c}	Sauerstoffeinbau und Ionentransport im Kathodenfestkörper der LSCF-Kathode
R_0	Ionentransport im Elektrolyten
P_{2A} / P_{3A}	Ladungstransferreaktion, ionischer Transport und Gasdiffusion in der Ni/YSZ-Anodenfunktionsschicht
P_{1A}	Gasdiffusion im Anodensubstrat

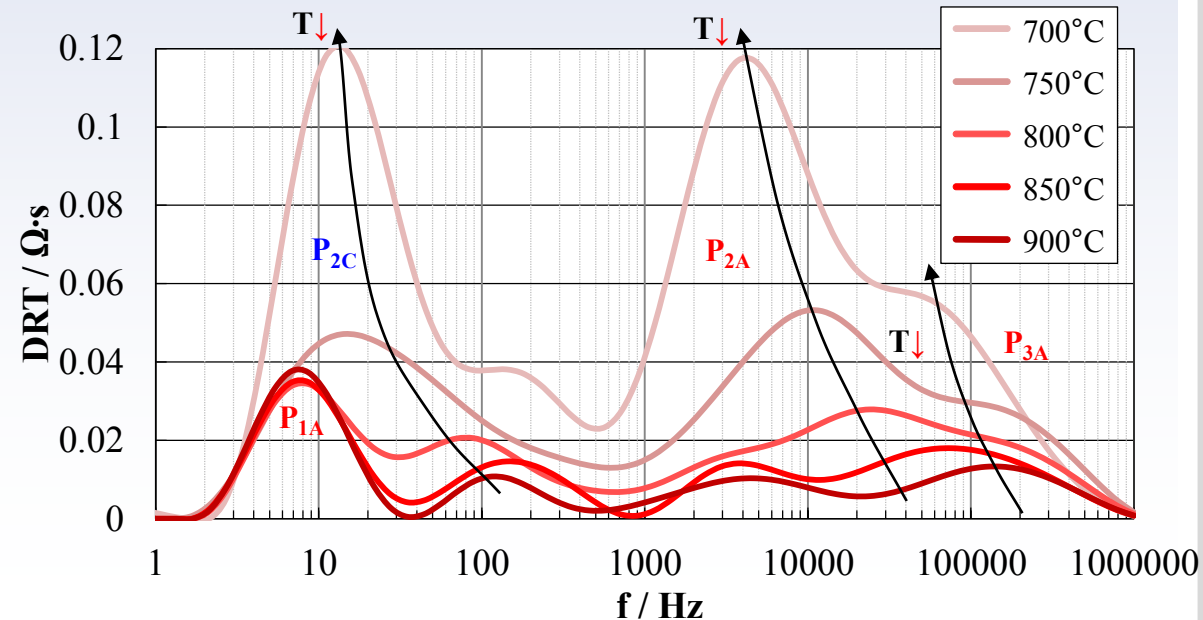
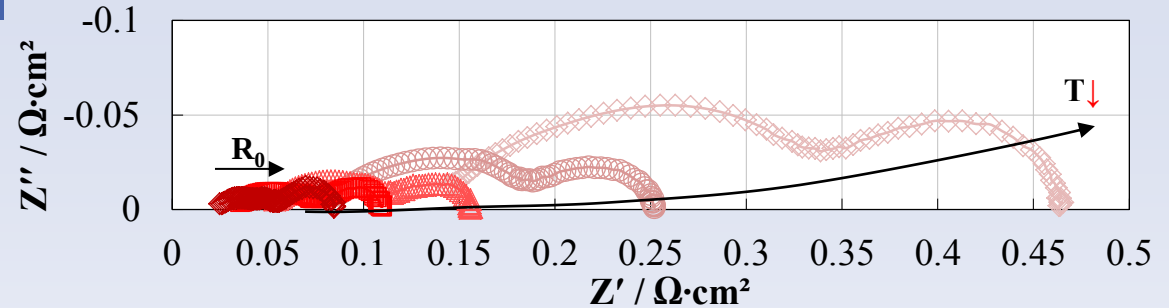


Vorgehensweise

→ schrittweise Variation der Betriebsparameter:

- **Temperatur (T)**

- Wasserstoffpartialdruck ($p_{H_{2,an}}$)
- Wasserdampfpartialdruck ($p_{H_2O_{an}}$)
- Inertgase (p_{N_2} , p_{He})
- Sauerstoffpartialdruck ($p_{O_{2,cat}}$)
- Stromdichte (j)

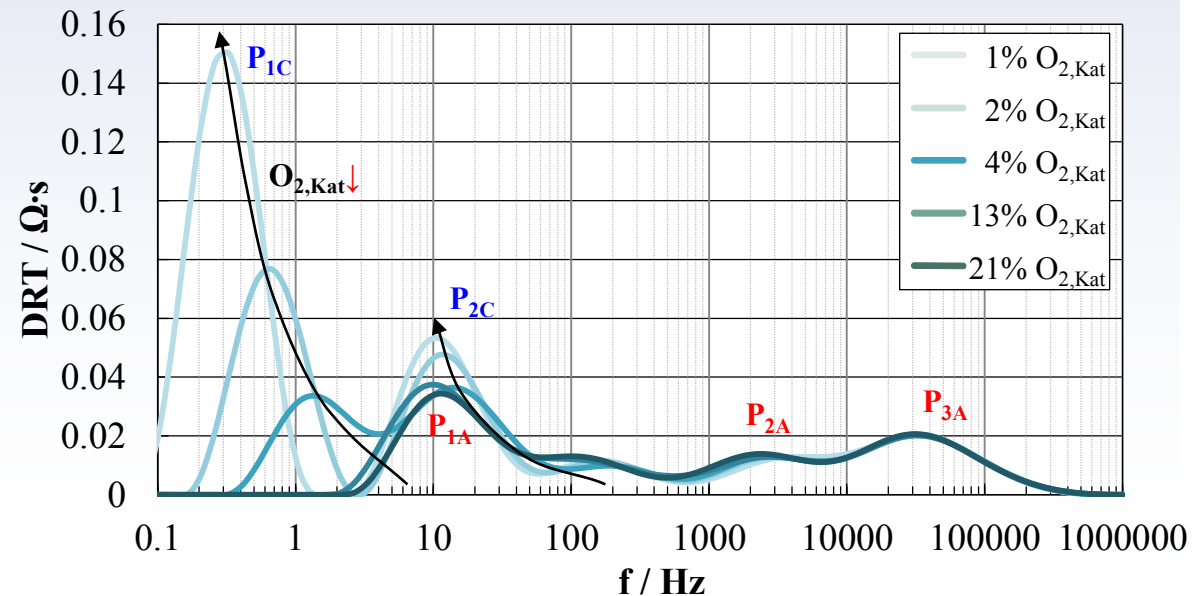
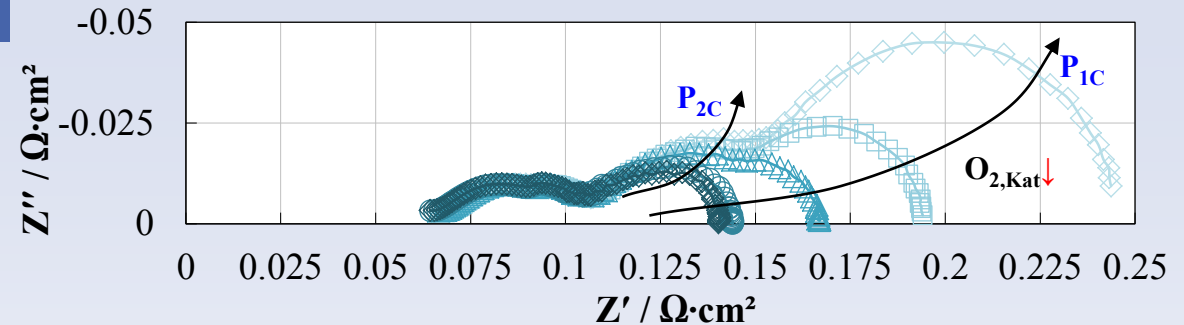


Vorgehensweise

- ➔ schrittweise Variation der Betriebsparameter:
 - Temperatur (T)
 - Wasserstoffpartialdruck ($p_{H_{2,an}}$)
 - Wasserdampfpartialdruck ($p_{H_2O_{an}}$)
 - Inertgase (p_{N_2} , p_{He})
 - **Sauerstoffpartialdruck ($p_{O_{2,cat}}$)**
 - Stromdichte (j)

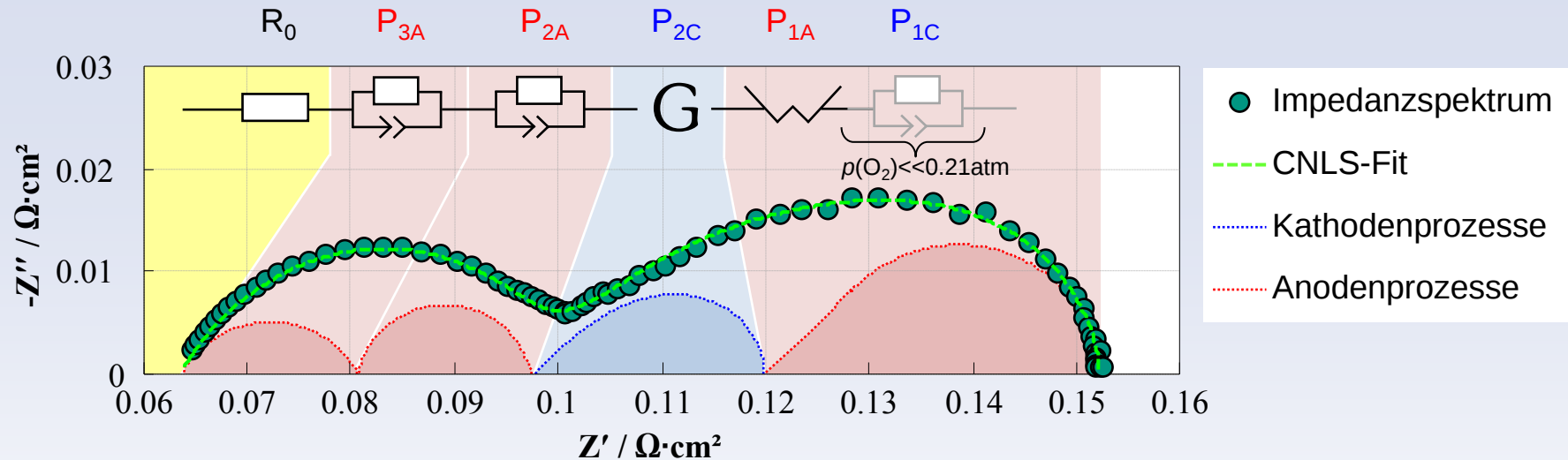
Ergebnis

- ➔ mittels DRT-Analyse können **5 Prozesse identifiziert** werden
- ➔ **ASR**, f_{max} und **“Form”** der Peaks zeigt charakteristische Abhängigkeit von Betriebsparameter
- ➔ **physikalischer Ursprung!**



Elektrochemisches Ersatzschaltbild

Elektrisches Ersatzschaltbild der ASC¹



Prozess	Abhängigkeiten	Physikalischer Ursprung	ESB-Element
P_{1c}	$pO_{2,cat}$, T (gering)	Gasdiffusion in der Kathode	RQ-Element
P_{2c}	$pO_{2,cat}$, T	Sauerstoffeinbau und Ionentransport im Kathodenfestkörper der LSCF-Kathode	Gerischer-Element
P_{1a}	$pH_{2,an}$, $pH_{2O,an}$, T (gering)	Gasdiffusion im Anodensubstrat	GFLW-Element
P_{2a}	$pH_{2,an}$, $pH_{2O,an}$, T	Ladungstransferreaktion, ionischer Transport und Gasdiffusion in der Ni/YSZ-Anodenfunktionsschicht	Reihenschaltung von RQ_{2a} & RQ_{3a}
P_{3a}	$pH_{2,an}$, $pH_{2O,an}$, T		



Elektrochemisches Ersatzschaltbild

„Least Square Fitting of an elephant“

“With four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk.”
John von Neumann

[1]

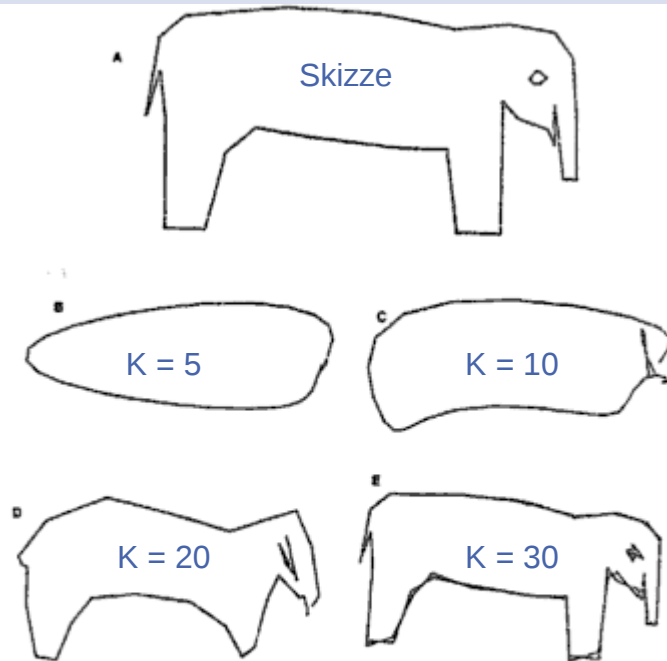


FIGURE 1.2. “How many parameters does it take to fit an elephant?” was answered by Wei (1975). He started with an idealized drawing (A) defined by 36 points and used least squares Fourier sine series fits of the form $x(t) = a_0 + \sum a_i \sin(it\pi/36)$ and $y(t) = b_0 + \sum b_i \sin(it\pi/36)$ for $i = 1, \dots, N$. He examined fits for $K = 5, 10, 20$, and 30 (shown in B-E) and stopped with the fit of a 30 term model. He concluded that the 30-term model “may not satisfy the third-grade art teacher, but would carry most chemical engineers into preliminary design.”

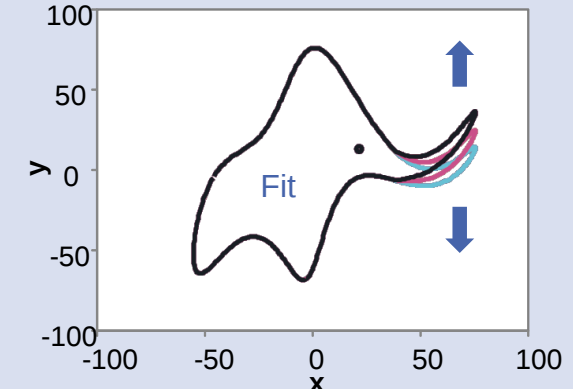
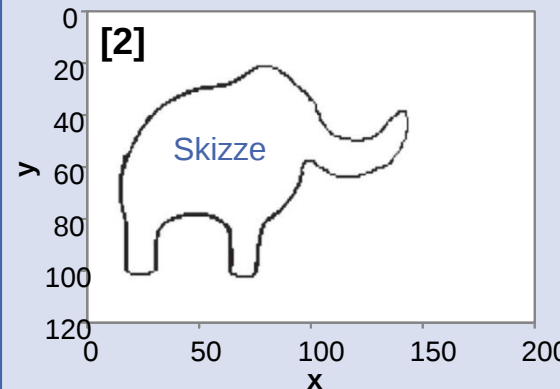
- Idealisierte Skizze aus 36 Punkten
- Fit mit Fourierreihen:

$$x(t) = \alpha_0 + \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_i \cdot \sin(it\pi/36)$$

$$y(t) = \beta_0 + \sum_{k=0}^{\infty} \beta_i \cdot \sin(it\pi/36)$$

➤ **30 Fitparameter!**

[2]



- Fit mit Fourierreihen:

$$x(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k^x \cos(kt) + B_k^x \sin(kt))$$

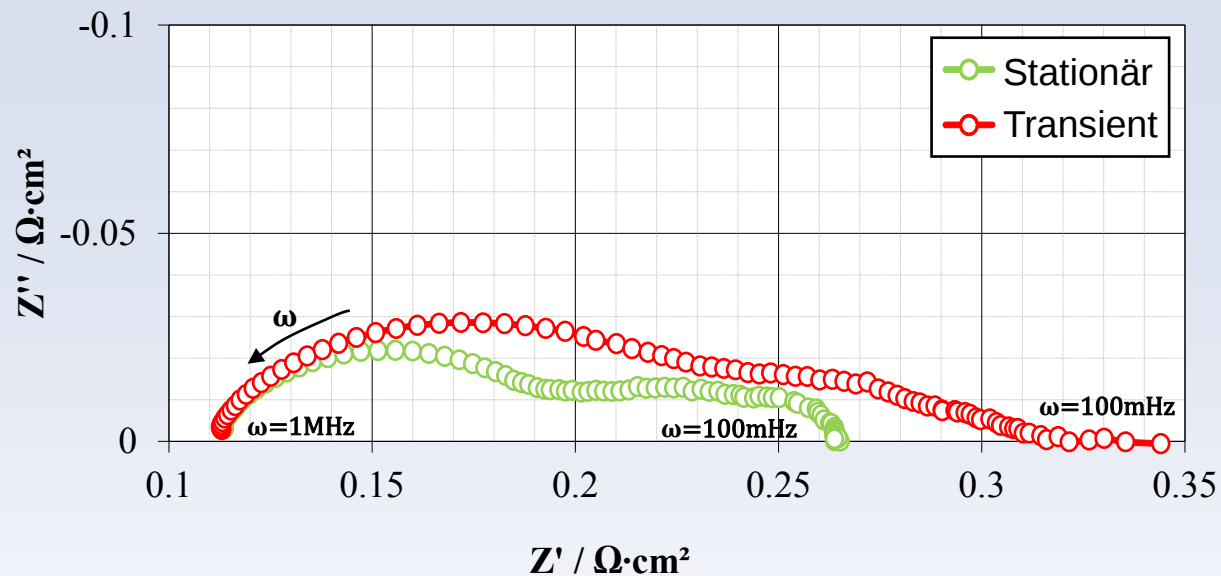
$$y(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k^y \cos(kt) + B_k^y \sin(kt))$$

Parameter	Realteil	Imaginärteil
$p_1 = 50 - 30i$	$B_1^x = 50$	$B_1^y = -30$
$p_2 = 18 + 8i$	$B_2^x = 18$	$B_2^y = 8$
$p_3 = 12 - 10i$	$A_3^x = 12$	$B_3^y = -10$
$p_4 = -14 - 60i$	$A_5^x = -14$	$A_1^y = -60$
$p_5 = -40 + 20i$	Wiggle coeff. = 40	
	$x_{exe} = y_{eye} = 20$	

➤ **4 (+1) komplexe Fitparameter!**

Elektrochemisches Ersatzschaltbild

Wichtigkeit der Messdatenqualität



Zell-Nr.: Z6_151
El.-Fläche: 1 cm^2
BG: Reformat, 450 sccm
OM: Luft, 600 sccm
 $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$
AP: Leerlauf (OCV)

- Messung unter stabilen Betriebsbedingungen resultiert in stationärer Impedanz.

➔ **Auswertung sinnvoll!**

- Veränderung der Betriebsbedingungen während der Messung führt zur Verzerrung des Spektrums.

➔ **Auswertung nicht sinnvoll?!**



Stabile Betriebsbedingungen und
Messdatenqualität vor Auswertung überprüfen!

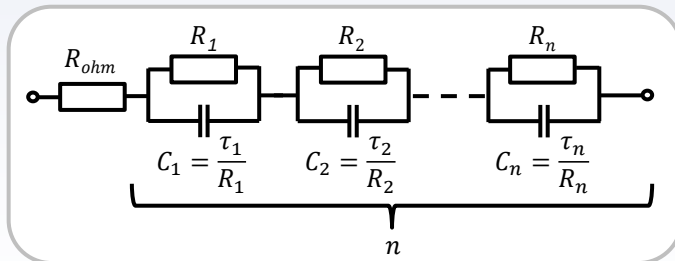
Linearer Kramers-Kronig Test

- Kramers-Kronig Transformation

$$Z_{Re}(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot Z_{Im}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot Z_{Re}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

- Fit der Messung mit *allgemein* gültigem Modell



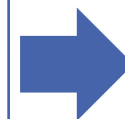
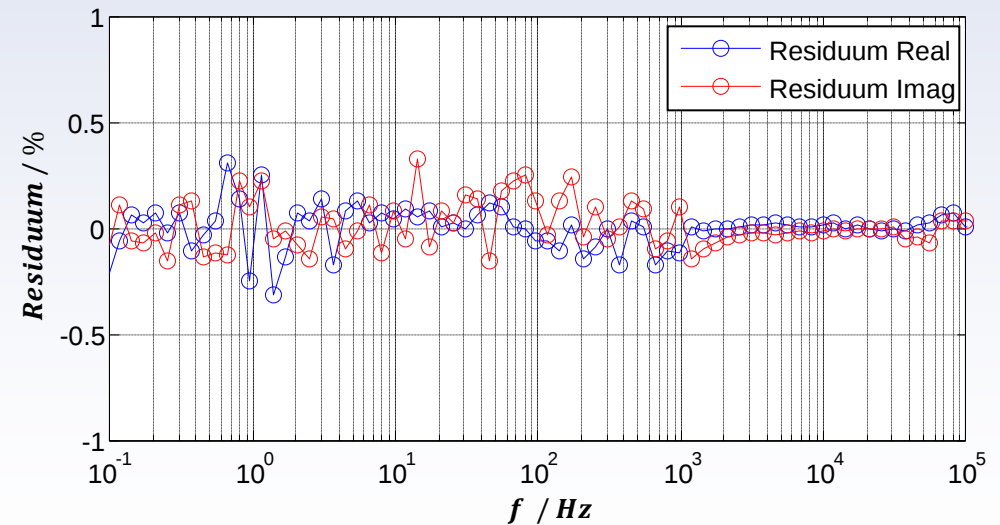
nicht fitbar
Spektrum ungültig

fitbar
Spektrum gültig

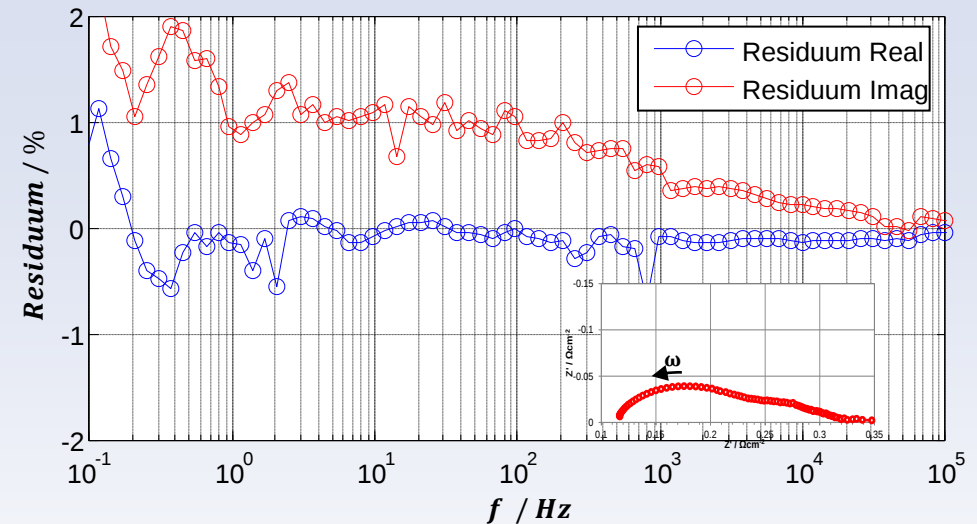
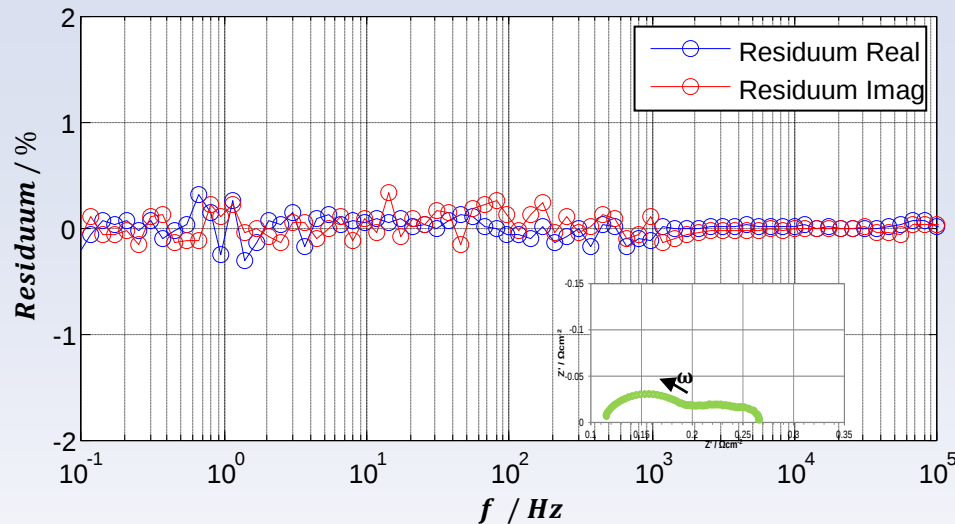
- Berechnung der Kramers-Kronig Residuen als Maß für die Fitbarkeit

$$\Delta_{Re}(\omega) = \frac{Z_{Re,meas}(\omega) - Z_{Re,fit}(\omega)}{|Z_{meas}(\omega)|}$$

$$\Delta_{Im}(\omega) = \frac{Z_{Im,meas}(\omega) - Z_{Im,fit}(\omega)}{|Z_{meas}(\omega)|}$$



Einfache und schnelle Bewertung der Messdatenqualität!



Über gesamten Frequenzbereich gilt:

- Kramers-Kronig Residuen $< 0.3\%$
- Oszillation um 0

➔ **Gültiges Spektrum!**
➔ **Auswertung sinnvoll!**



- Kramers-Kronig Residuen $> 0.5\%$ für $f < 1 \text{ kHz}$
- keine Oszillation um 0
- Systematischer Fehler im Imaginärteil

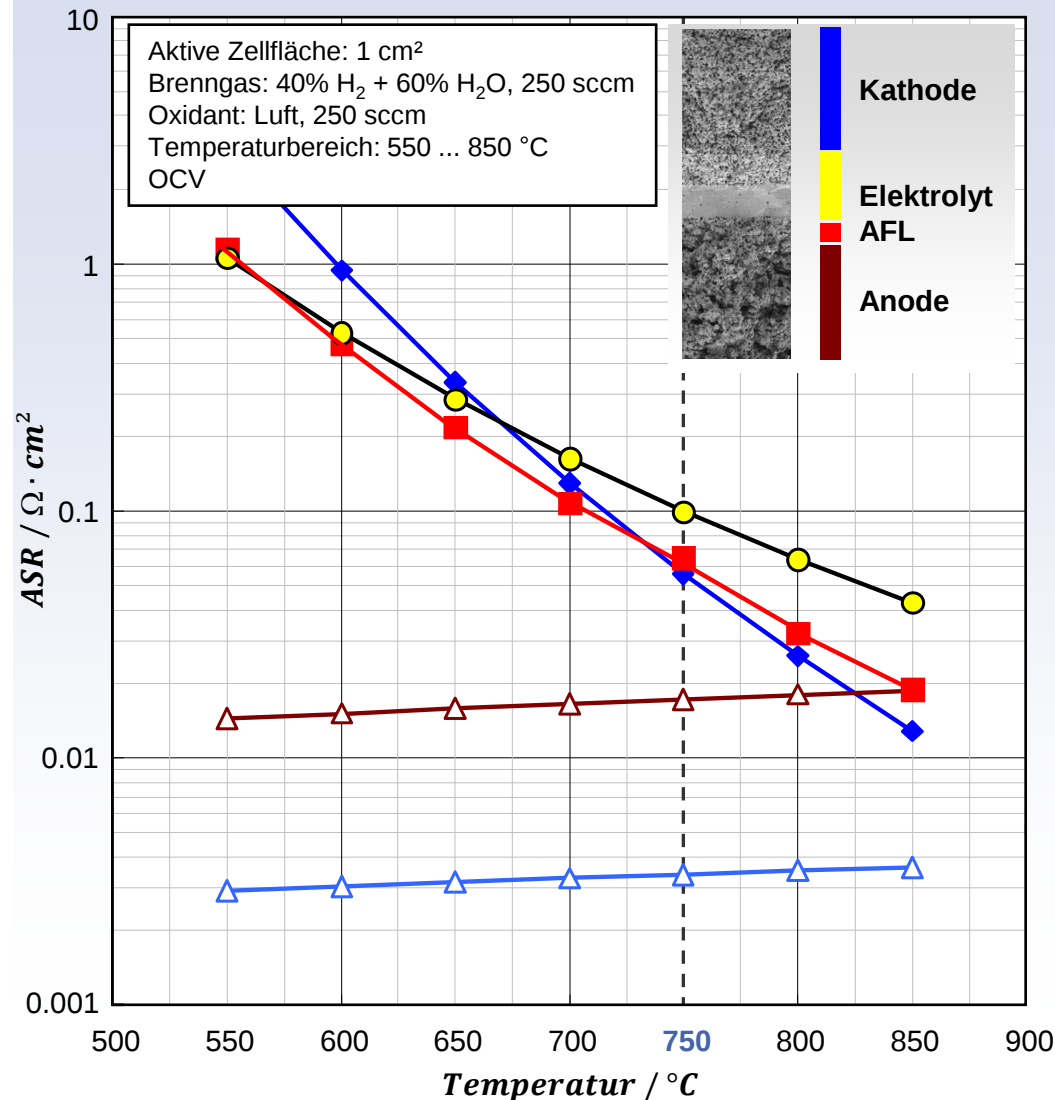
➔ **Ungültiges Spektrum!**
➔ **Auswertung *nicht* sinnvoll!**



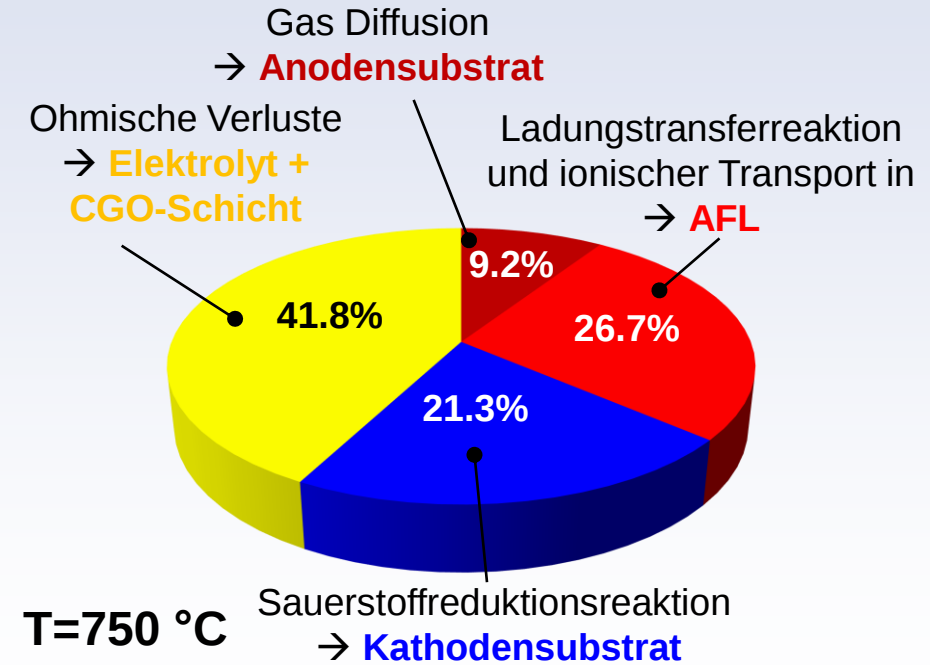
Stabile Betriebsbedingungen und
Messdatenqualität vor Auswertung überprüfen!

Niedertemperaturzelle mit LSCF Kathode und CGO

Auftrennung der Verluste



- Ohmscher Widerstand (Elektrolyt + CGO-Schicht)
- △ Gasdiffusion im porösen Kathodensubstrat
- ◆ Oberflächenaustausch & O²⁻-Festkörperdiffusion in Kathode
- △ Gasdiffusion im porösen Anodensubstrat
- Elektrooxidation, Gasdiffusion & ionischer Transport in AFL

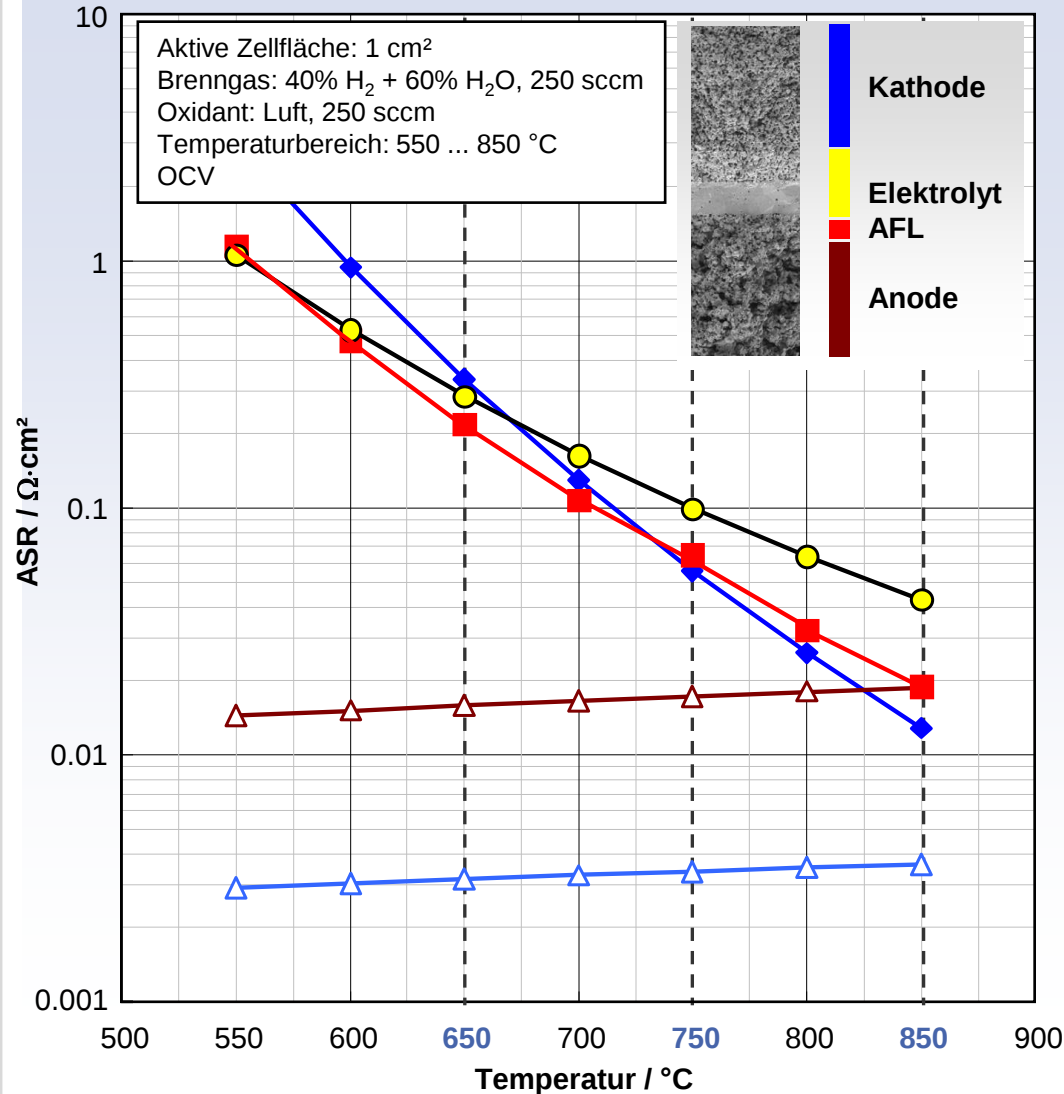


➤ **Ohmsche Verluste (R_0) und Polarisationsverluste (R_{2C} , $R_{2A}+R_{3A}$) verringern!**



Niedertemperaturzelle mit LSCF Kathode und CGO

Auftrennung der Verluste



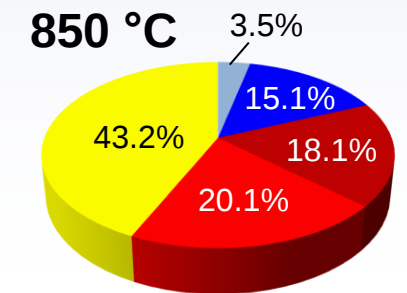
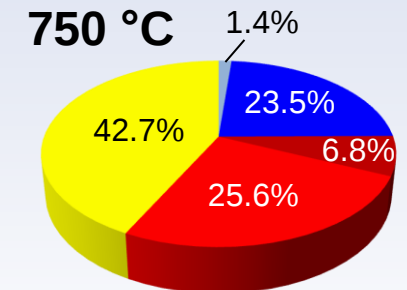
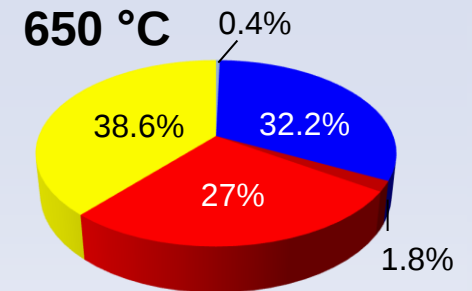
Ohmsche Verluste
→ **Elektrolyt + CGO-Schicht**

Gasdiffusion
→ **Kathodensubstrat**

Sauerstoffreduktions-
reaktion
→ **Kathode**

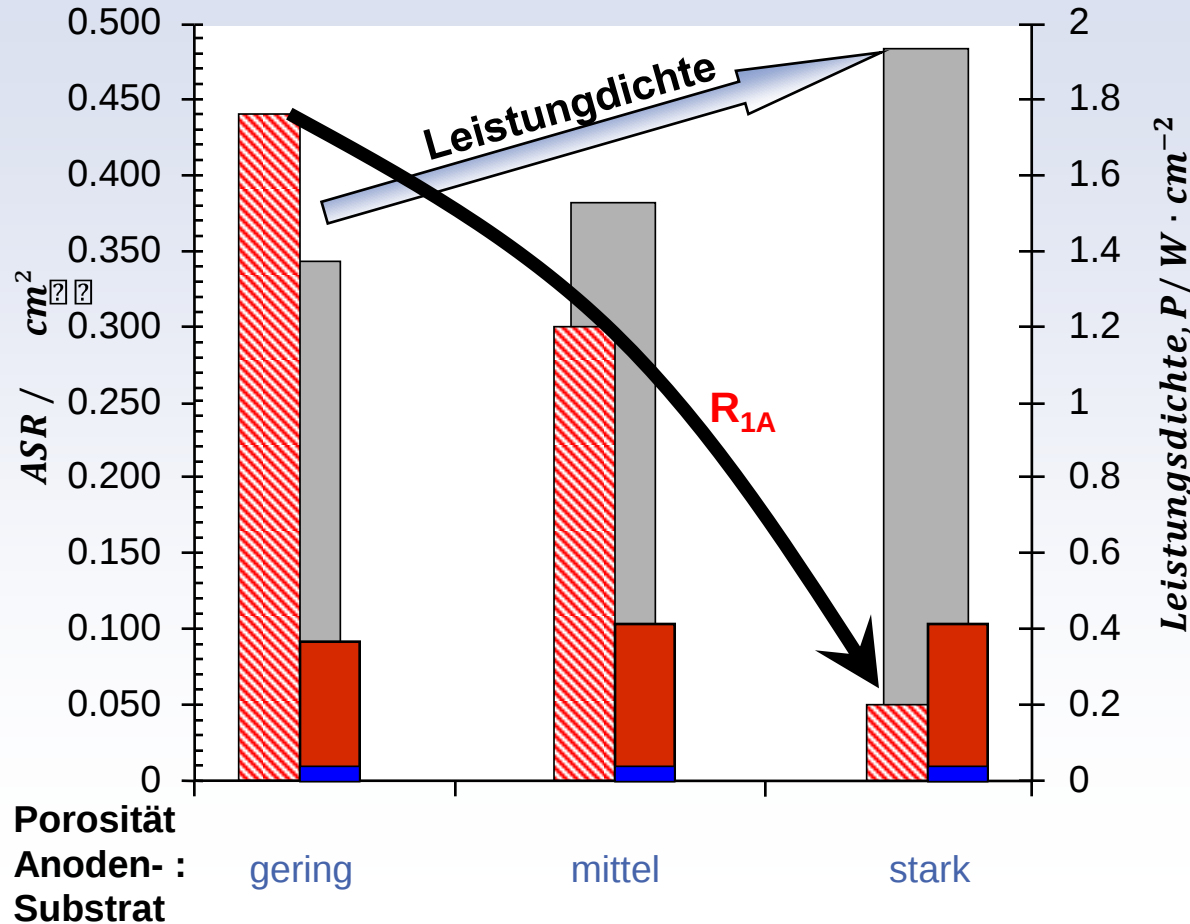
Gasdiffusion
→ **Anodensubstrat**

Ladungstransferreaktion
und ionischer Transport
→ **AFL**



➤ **Ohmsche Verluste (R_0) und Polarisationsverluste (R_{2C} , $R_{2A}+R_{3A}$) verringern!**

Ergebnis der ESB-Analyse



Zell Typ: CT-ASC
 El. Fläche: 1 cm^2
 BG: H_2 (5.5% H_2O), 250 sccm
 OM: Luft, 250 sccm
 T = $800 \text{ }^\circ\text{C}$
 AP: OCV

■ P@ $U_{\text{zelle}} = 0.7 \text{ V}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$
 ■ ASR Diffusion Anode (R_{1A})
 ■ ASR Elektrochemie Anode ($R_{2A} + R_{3A}$)
 ■ ASR Elektrochemie Kathode (R_{2C})

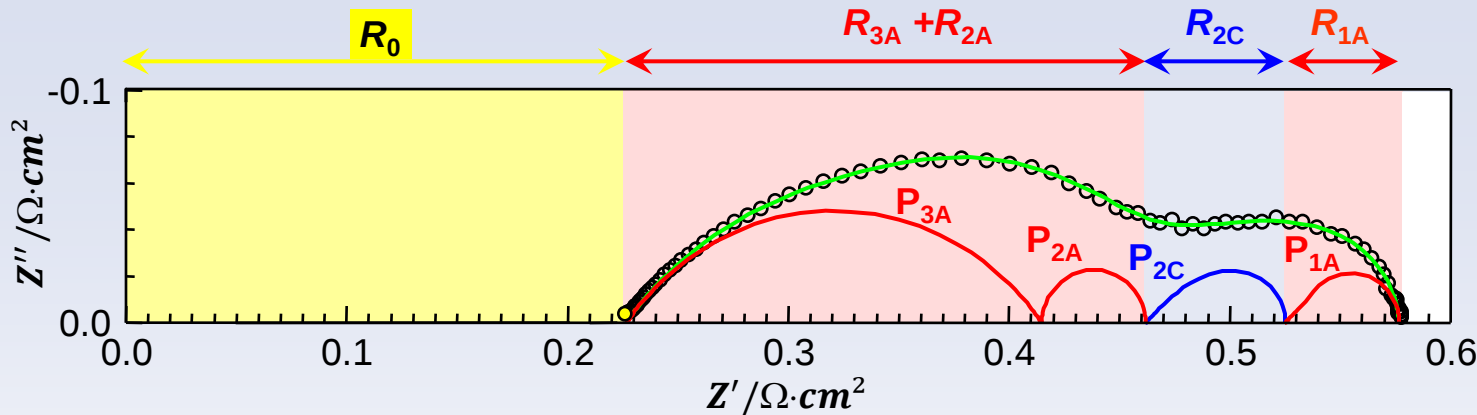
Anodenprozess P_{1A}
 (Gasdiffusion im Anodensubstrat)



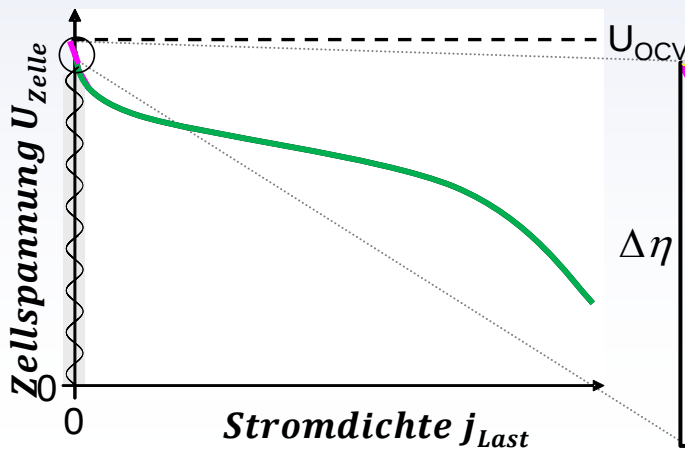
Erhöhung der Porosität

- ➔ Abnahme von R_{1A}
- ➔ Erhöhung der Leistungsdichte

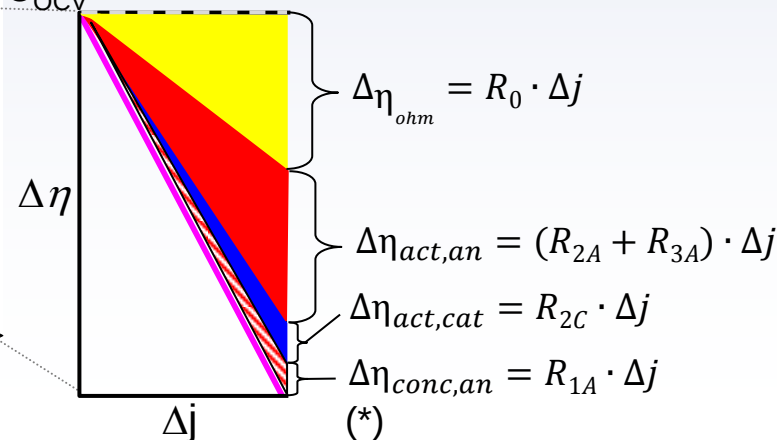
Nyquist-Ortskurve im Leerlauf



Linearisierung im Arbeitspunkt



$$\Delta\eta = \sum \Delta\eta_{\text{Verlust},k} = (R_0 + R_{\text{pol}}) \cdot \Delta j$$

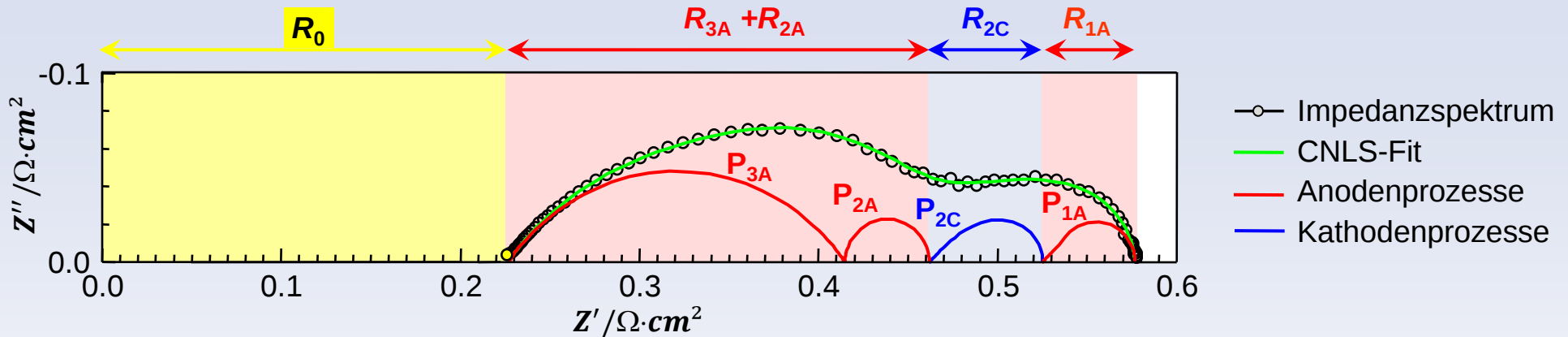


Bisher differentieller Widerstand im Leerlauf betrachtet!

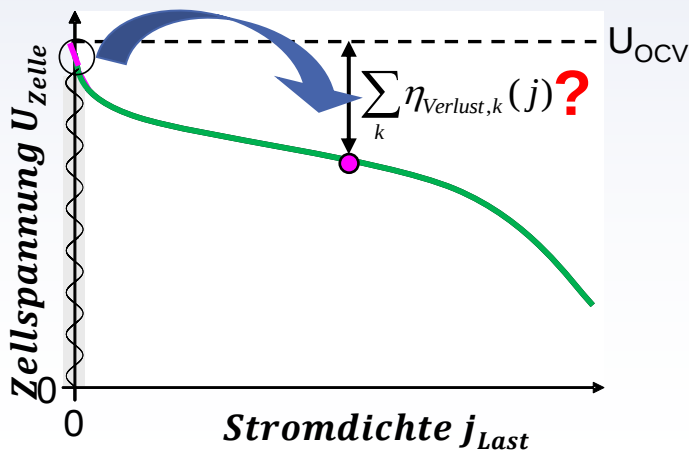
$$\left. \frac{\Delta\eta_k}{\Delta j} \right|_{j=0} \rightarrow \left. \frac{d\eta_k}{dj} \right|_{j=0}$$

* $\Delta\eta_{\text{conc,cat}} = R_{1C} \cdot \Delta j \approx 0$ in Luft

Nyquist-Ortskurve im Leerlauf



Linearisierung im Arbeitspunkt



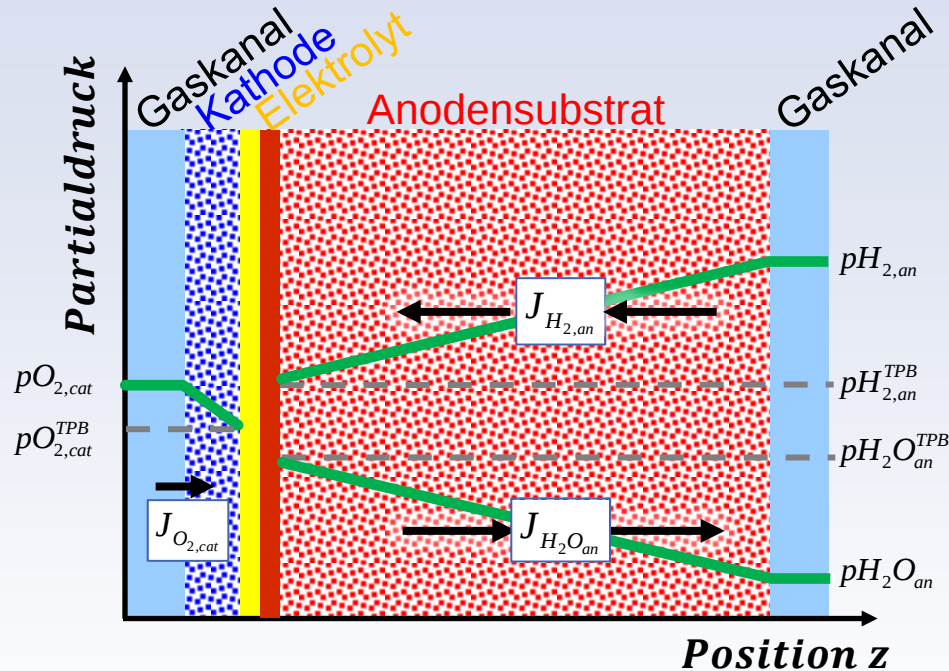
Vorhersage aller Verlustspannungen **für jeden beliebigen Arbeitspunkt** erwünscht!

$$U_{\text{Zelle}}(j) = U_{\text{OCV}} - \sum_k \eta_{\text{Verlust},k}^?(j) \quad \text{mit}$$

$$\sum_k \eta_{\text{Verlust},k} = \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc,an}} + \eta_{\text{conc,cat}} + \eta_{\text{act,an}} + \eta_{\text{act,cat}}$$

* $\Delta \eta_{\text{conc,cat}} = (R_{1C}) \cdot \Delta j \approx 0$ in Luft

Verlauf der Partialdrücke



Gastransport ist *diffusionskontrolliert*

- Konzentrationsgradient
- Diffusionsüberspannung

1. Fick'sche Gesetz

$$J_i = -D_i^{eff} \frac{dC_i}{dz} = \frac{j}{2F}$$

J_i : Molenstrom [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$]
 D_i^{eff} : Effektiver Diffusionskoeffizient [m^2/s]
 C_i : Konzentration [mol/m^3]
 j : Stromdichte [A/m^2]
 F : Faradaykonstante (96.485 As/mol)

Nernstgleichung

$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O,an}^{TPB} \cdot p_{H_2,an}}{p_{H_2O,an} \cdot p_{H_2,an}^{TPB}} \right)$$

$$\eta_{conc,cat} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2,cat}}{p_{O_2,cat}^{TPB}} \right)$$

Stromabhängige Diffusionsüberspannungen¹

Anode:

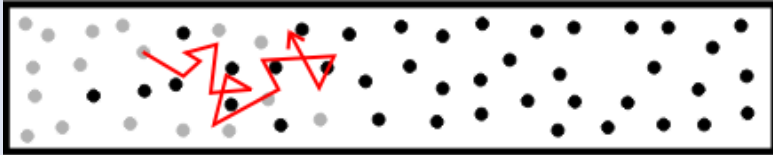
$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1 + \frac{RTl_{an}}{2FP_0 D_{H_2O}^{eff} p_{H_2O,an}} \cdot j}{1 - \frac{RTl_{an}}{2FP_0 D_{H_2}^{eff} p_{H_2,an}} \cdot j} \right)$$

Kathode:

$$\eta_{conc,cat} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{RTl_{cat}}{4FP_0 D_{O_2}^{eff} p_{O_2,cat}} \cdot j} \right)$$

R : Allg. Gaskonstante (8.3144 J/(mol·K))
 T : Abs. Temp, [K]
 l_{an} : Substratdicke [m]
 l_{cat} : Kathodendicke [m]
 P_0 : 1.0133 hPa/atm

Diffusion im freien Gasraum^{1,2}



Binäre Diff.-Koeff. (Chapman-Enskog Ansatz):

$$D_{bulk,ik} = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5} \sqrt{M_i^{-1} + M_k^{-1}}}{p \cdot \sigma_{ik}^2 \cdot \Omega_D}$$

$$i, k \in \{H_2, H_2O, O_2, N_2\}$$

Diff.-Koeff. der Einzelkomponente (Wilke Ansatz):

$$D_{bulk,i} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{k \neq i} (Y_k / D_{bulk,ik})}$$

„Kombinierter“ Diff.-Koeffizient⁴ ($D_{mol,i}$)

$$\frac{1}{D_{mol,i}} = \frac{1}{D_{bulk,i}} + \frac{1}{D_{Knudsen,i}}$$

Knudsen-Diffusion³



$$D_{Knudsen,i} = \frac{2}{3} \cdot \bar{r}_{Por,El} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$

Mittlere Porenradii aus semiquantitativer REM-Analyse abgeschätzt:

$$\frac{1}{D_{mol,i}} = \frac{1}{D_{bulk,i}} + \frac{1}{D_{Knudsen,i}}$$

$$\bar{r}_{pore,an} = 600nm$$

Effektive Diffusionskoeffizienten

$$D_i^{eff} = \psi_{El} \cdot D_{mol,i} \quad \psi_{El} = \frac{\epsilon_{p,El}}{\tau_{tortuosity,El}} : \text{„Strukturparameter“}$$

$\epsilon_{p,El}$: **Porosität** (Berücksichtigung der effektiv durchströmten Fläche)

$\tau_{tortuosity,El}$: **Tortuosität** (Berücksichtigung der unregelmäßigen, labyrinthartigen Verknüpfungen der Diffusionskanäle)



Ψ_{an} und Ψ_{cat} sind experimentell zu ermitteln!!

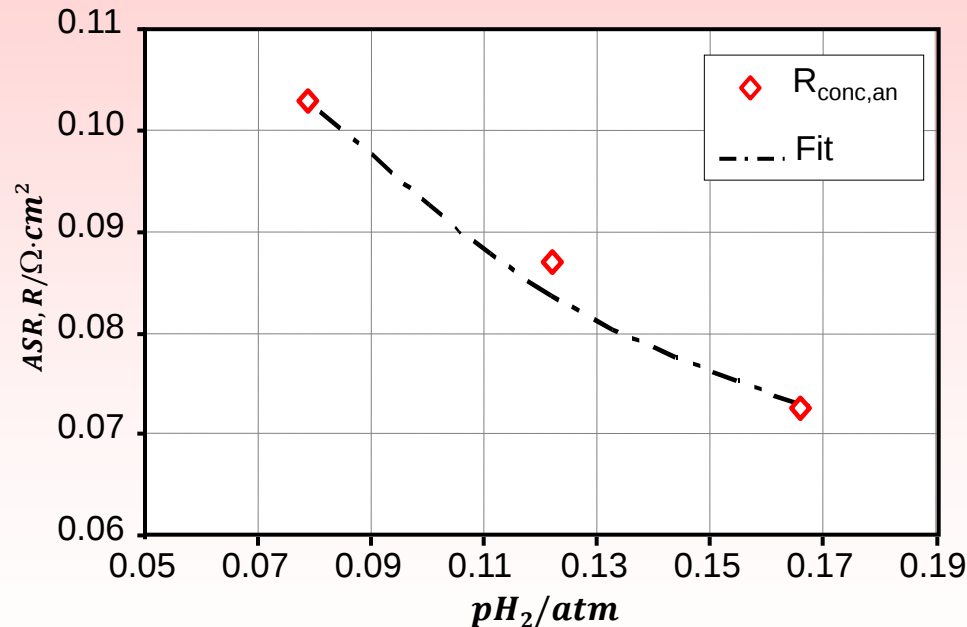
Elektrochemische Modellierung

Identifikation der Strukturparameter

Ermittlung von Ψ_{an} aus R_{1A}

$$\left. \frac{d\eta_{conc,an}}{dj} \right|_{j=0} = \left(\frac{RT}{2F} \right)^2 \frac{l_{an}}{P_0} \psi_{an} \left(\frac{1}{D_{mol,H_2} \cdot pH_{2,an}} + \frac{1}{D_{mol,H_2O} \cdot pH_{2O_{an}}} \right)$$

$$\left. \frac{d\eta_{conc,an}}{dj} \right|_{j=0} = R_{conc,an} = R_{1A} \quad l_{an} = 1 \text{ mm}$$

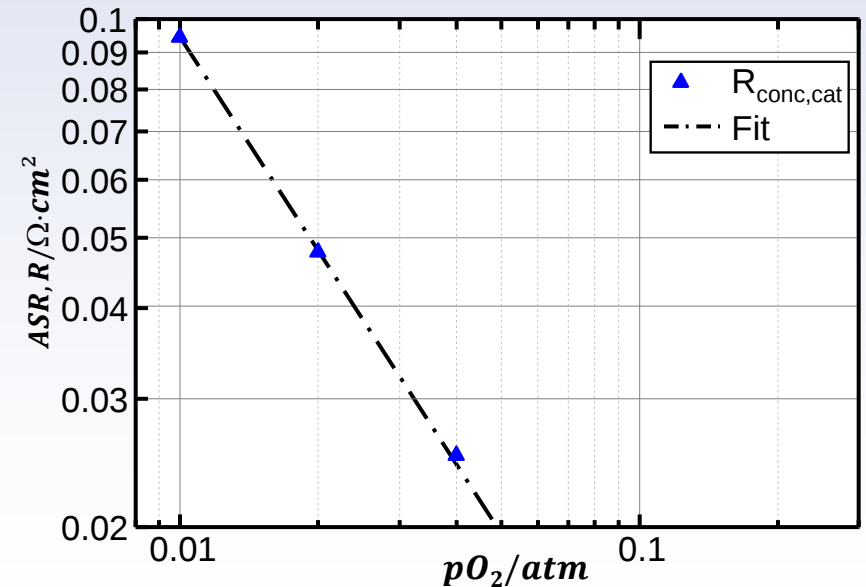


➔ $\psi_{an} = 0.133$

Ermittlung von Ψ_{cat} aus R_{1C}

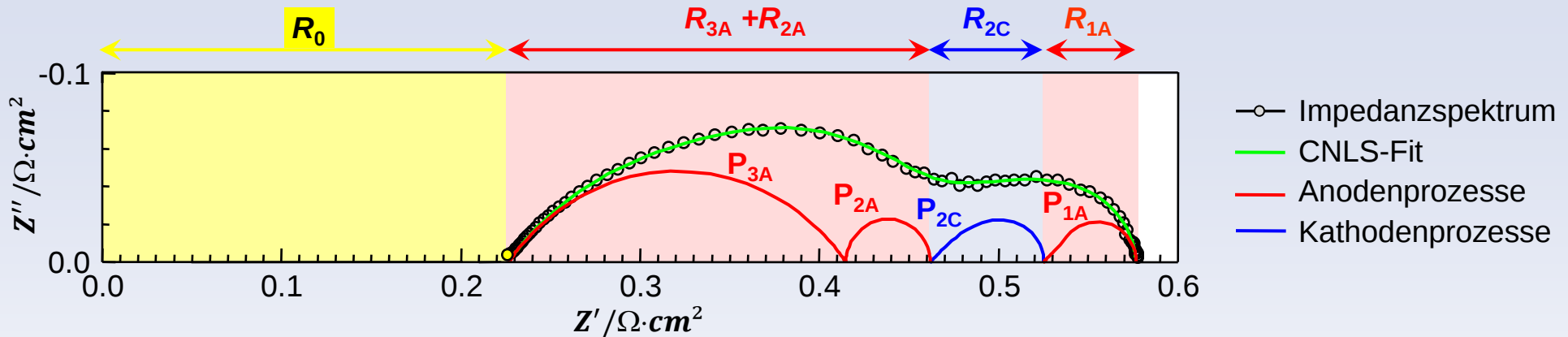
$$\left. \frac{d\eta_{conc,cat}}{dj} \right|_{j=0} = \left(\frac{RT}{4F} \right)^2 \frac{l_{cat}}{P_0} \psi_{cat} \frac{1}{D_{mol,O_2}} \left(\frac{1}{pO_{2,cat}} - 1 \right)$$

$$\left. \frac{d\eta_{conc,cat}}{dj} \right|_{j=0} = R_{conc,cat} = R_{1C} \quad l_{cat} = 45 \text{ } \mu\text{m}$$

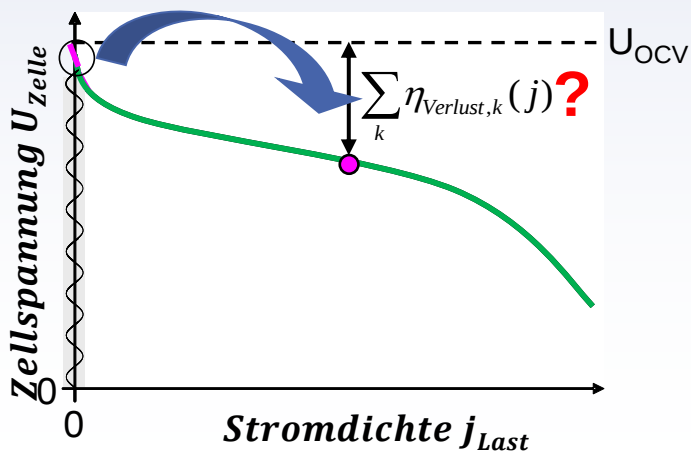


➔ $\psi_{cat} = 0.022$

Nyquist-Ortskurve im Leerlauf



Linearisierung im Arbeitspunkt



Vorhersage aller Verlustspannungen **für jeden beliebigen Arbeitspunkt** erwünscht!

$$U_{\text{Zelle}}(j) = U_{\text{OCV}} - \sum_k \eta_{\text{Verlust},k}(j) \quad \text{mit}$$

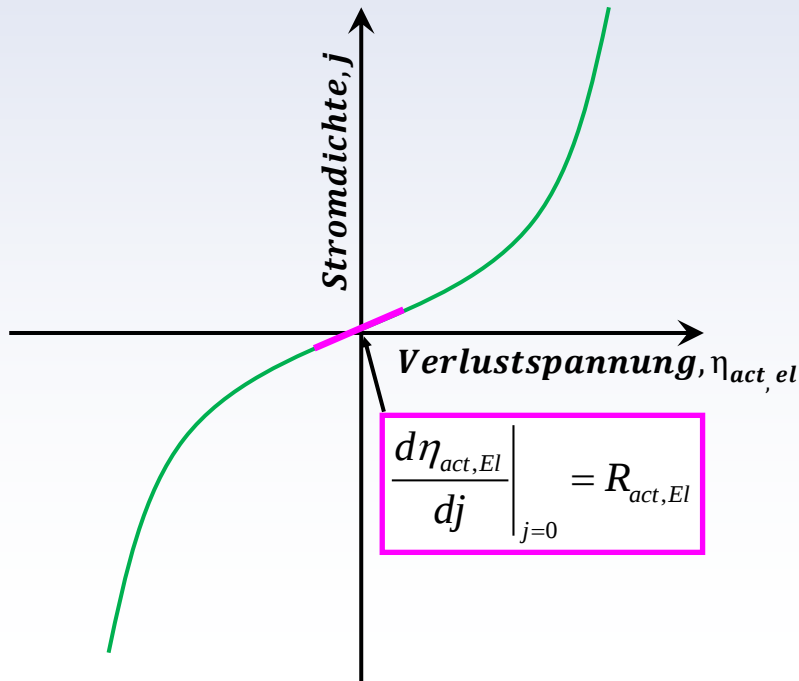
$$\sum_k \eta_{\text{Verlust},k} = \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc,an}} + \eta_{\text{conc,cat}} + \eta_{\text{act,an}} + \eta_{\text{act,cat}}$$

* $\Delta \eta_{\text{conc,cat}} = (R_{1C}) \cdot \Delta j \approx 0$ in Luft

Butler/Volmer Ansatz¹

$$j = j_{0,El} \left[\exp \left(\alpha_{El} \frac{n_e F \eta_{act,El}}{RT} \right) - \exp \left(-(1 - \alpha_{El}) \frac{n_e F \eta_{act,El}}{RT} \right) \right]$$

$j_{0,El}$ = Austauschstromdichte ; α_{El} = Ladungstransferkoeffizient ; $n_e=2$



Temp.- und Partialdruck-Abhängigkeit von j_0

- Beschreibung der Partialdruckabhängigkeit durch *Potenzansatz*²
- Beschreibung der T -Abh. durch *Arrheniusansatz*²

$$j_{0,an} = \gamma_{an} (p_{H_2,an})^a (p_{H_2O,an})^b \exp \left(-\frac{E_{act,an}}{RT} \right)$$

$$j_{0,cat} = \gamma_{cat} (p_{O_2,cat})^m \exp \left(-\frac{E_{act,cat}}{RT} \right)$$

➡ $a, b, m, \gamma_{an}, \gamma_{cat}, E_{act,an}, E_{act,cat}, \alpha_{an}$ und α_{cat} sind experimentell zu ermitteln!!

Relation zwischen j_0 und $R_{act,El}$

j_0 kann aus Impedanzmessung im Leerlauf ermittelt werden:

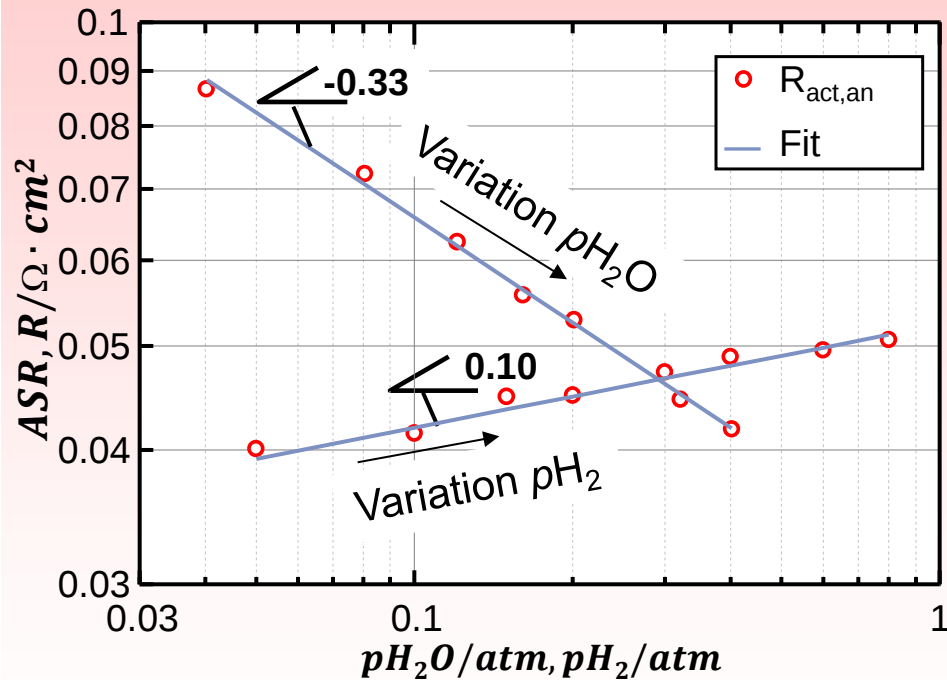
$$\left. \frac{d\eta_{act,El}}{dj} \right|_{j=0} = \frac{RT}{2F \cdot j_{0,El}} = R_{act,El} \Rightarrow j_{0,El} = \frac{1}{R_{act,El}} \cdot \frac{RT}{2F}$$

$$R_{act,cat} = R_{2C}$$

$$R_{act,an} = R_{2A} + R_{3A}$$

Ermittlung von a und b aus $R_{2A} + R_{3A}$

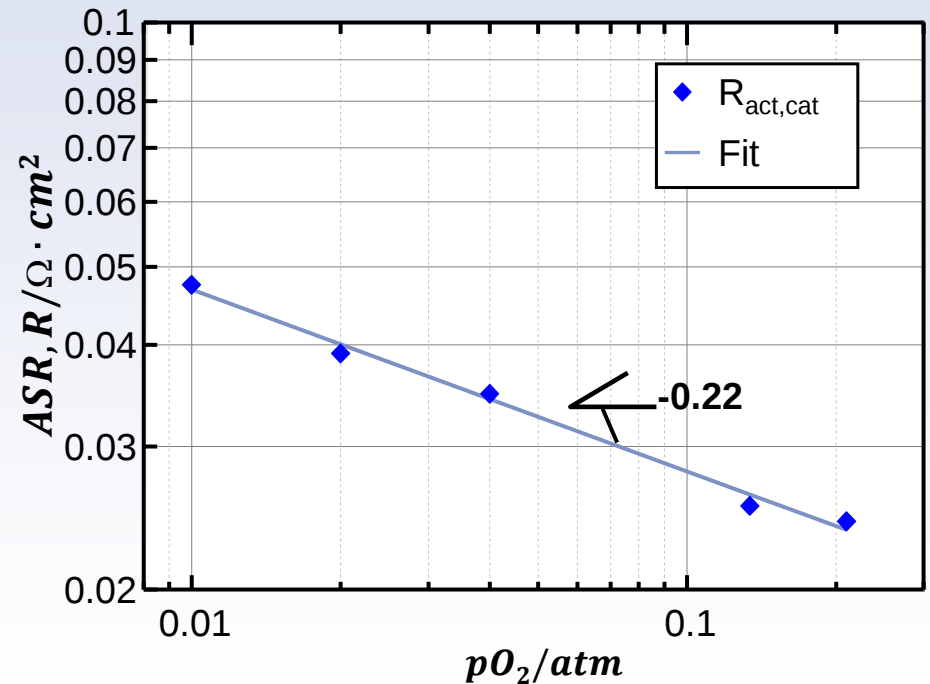
$$j_{0,an} \sim (pH_{2,an})^a (pH_{2O,an})^b \sim \frac{1}{R_{act,an}} = \frac{1}{R_{2A} + R_{3A}}$$



➡ $a = -0.10$ $b = 0.33$

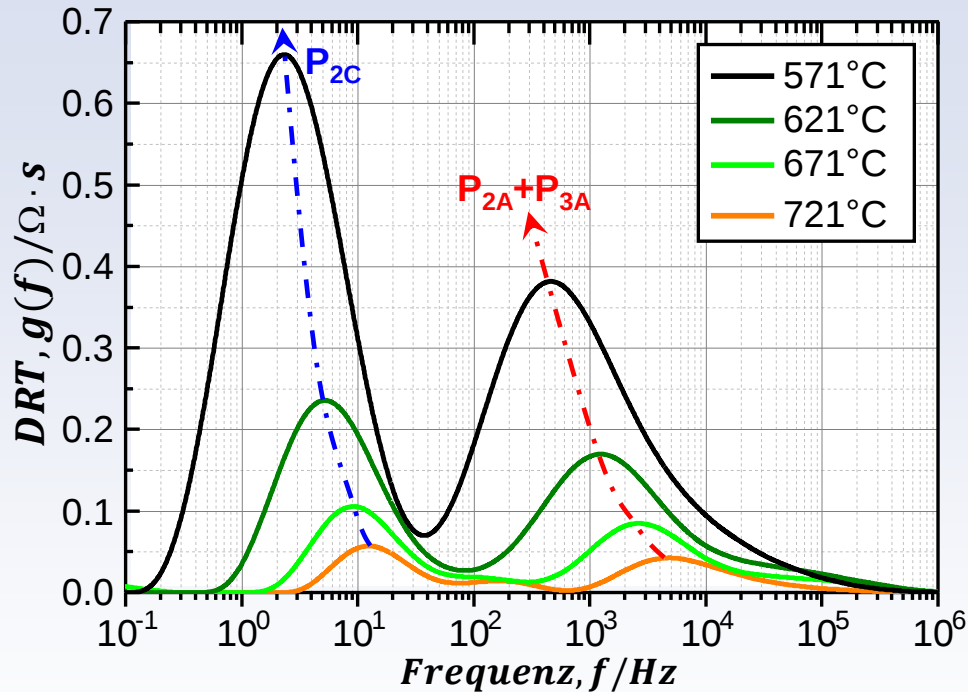
Ermittlung von m aus R_{2C}

$$j_{0,cat} \sim (pO_{2,cat})^m \sim \frac{1}{R_{act,cat}} = \frac{1}{R_{2C}}$$



➡ $m = 0.22$

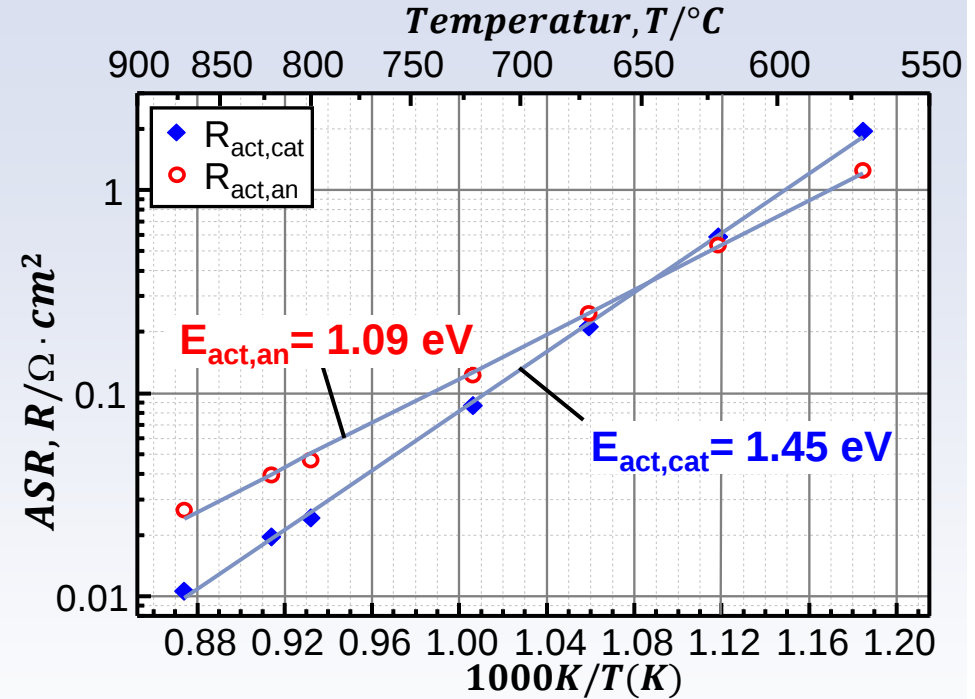
DRT vs. Temperatur



$$j_{0,an} \sim \gamma_{an} \exp\left(-\frac{E_{act,an}}{RT}\right) \sim \frac{1}{R_{act,an}} = \frac{1}{R_{2A} + R_{3A}}$$

$$\gamma_{an} = 1.825 \cdot 10^6 \cdot T \text{ A/m}^2$$

Ermittlung von $E_{act,an}$ und $E_{act,cat}$

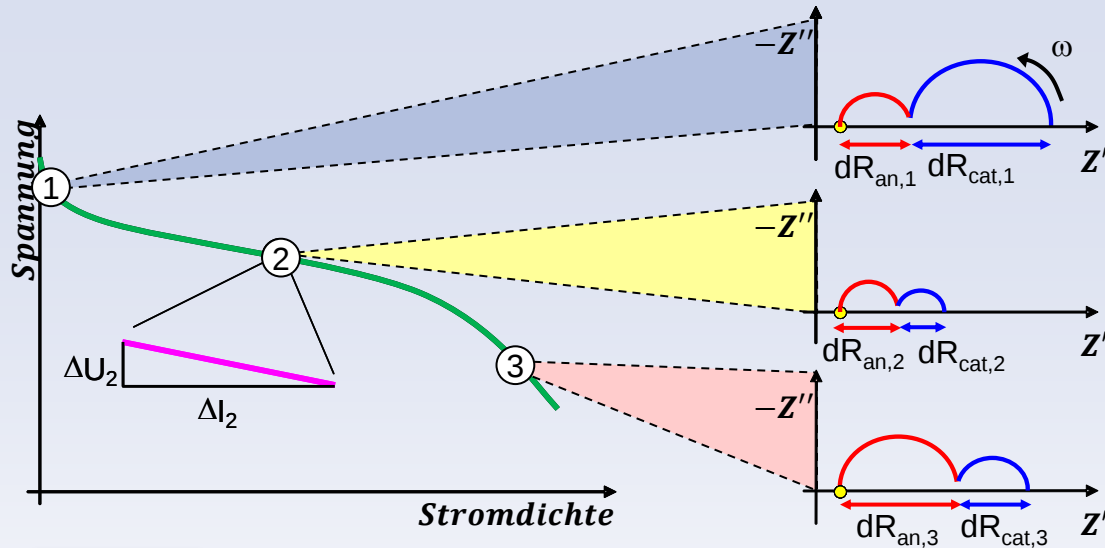


$$j_{0,cat} \sim \gamma_{cat} \exp\left(-\frac{E_{act,cat}}{RT}\right) \sim \frac{1}{R_{act,cat}} = \frac{1}{R_{2c}}$$

$$\gamma_{cat} = 1.516 \cdot 10^8 \cdot T \text{ A/m}^2$$

Elektrochemische Modellierung

Identifikation der Ladungstransferkoeffizienten



$$dR_k = \frac{d\eta_k}{dj}$$

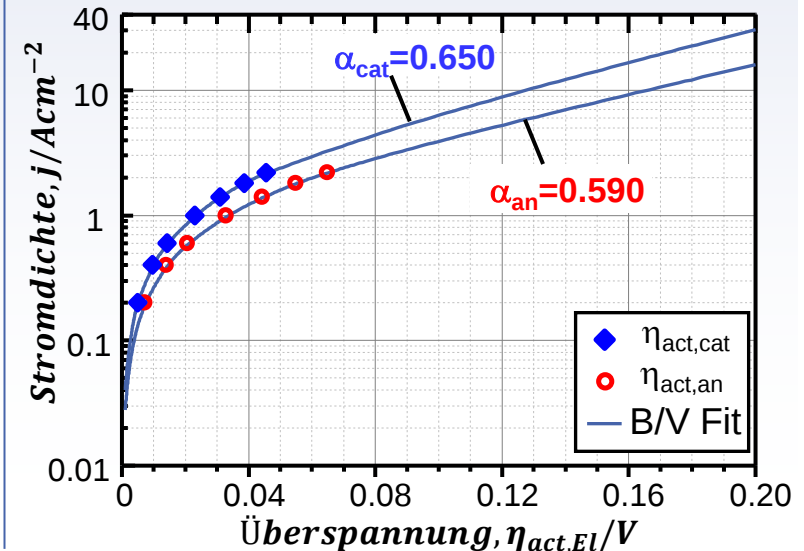
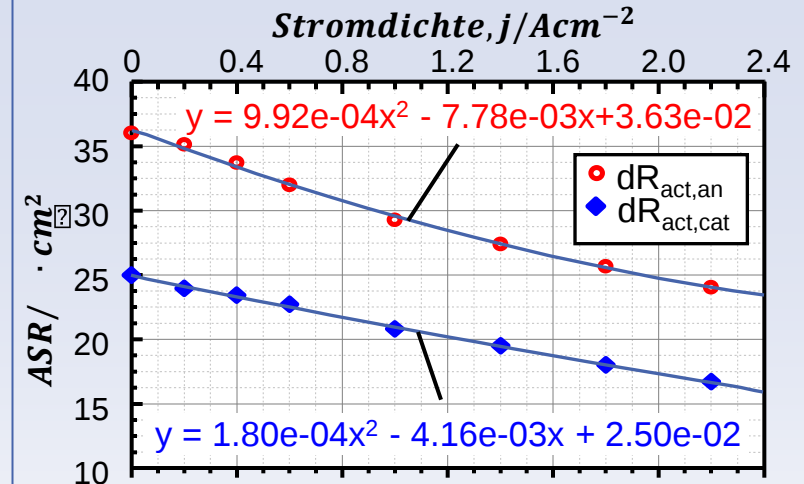
Differentieller Widerstand im Arbeitspunkt

Durch Integration der angepassten Polynome $y = d\eta/dj = dR$ erhält man folgende Strom/Spannungs-Beziehungen:

$$\eta_{act,an}(j) = \left(\frac{1}{3}\right) 9.92 \cdot 10^{-4} j^3 - \left(\frac{1}{2}\right) 7.78 \cdot 10^{-3} j^2 + 3.63 \cdot 10^{-2} j + c_{an}$$

$$\eta_{act,cat}(j) = \left(\frac{1}{3}\right) 1.80 \cdot 10^{-4} j^3 - \left(\frac{1}{2}\right) 4.16 \cdot 10^{-3} j^2 + 2.5 \cdot 10^{-2} j + c_{cat}$$

$$\eta_{act,El}(j) \Big|_{j=0} = 0 \Rightarrow c_{an} = c_{cat} = 0$$



Elektrochemische Modellierung

Übersicht Ermittelter Modellparameter

Parameter	Wert			
$B_{ohm} / S \cdot K/m^2$	$4.18 \cdot 10^{12}$	}	Vorfaktor	Ohm'sche Verluste <i>Ohm'sches Gesetz (η_{ohm})</i>
$E_{act,ohm} / eV$	0.94			
a	-0.10	}	Exponenten	
b	0.33			
m	0.22			
$\gamma_{an} / (T \cdot A/m^2)$	$1.825 \cdot 10^6$	}	Vorfaktoren	Elektrochemie <i>Butler/Volmer Ansatz ($\eta_{act,an} + \eta_{act,cat}$)</i>
$\gamma_{cat} / (T \cdot A/m^2)$	$1.516 \cdot 10^8$			
$E_{act,an} / eV$	1.09	}	Aktivierungsenergien	
$E_{act.,cat} / eV$	1.45			
α_{an}	0.59	}	Ladungstransfer- koeffizienten	
α_{cat}	0.65			
ψ_{an}	0.133	}	Strukturparameter	Gastransport <i>Fick'sches Gesetz ($\eta_{conc,an} + \eta_{conc,cat}$)</i>
ψ_{cat}	0.022			



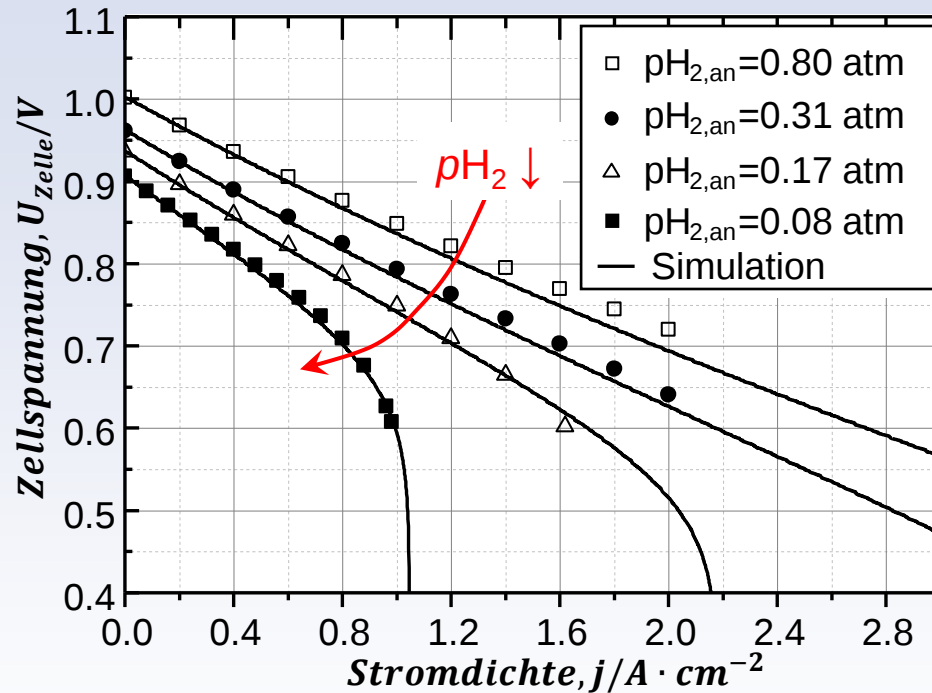
$$\sum \eta_{Verlust}(j) = \eta_{ohm} + \eta_{conc,an} + \eta_{conc,cat} + \eta_{act,an} + \eta_{act,cat}$$



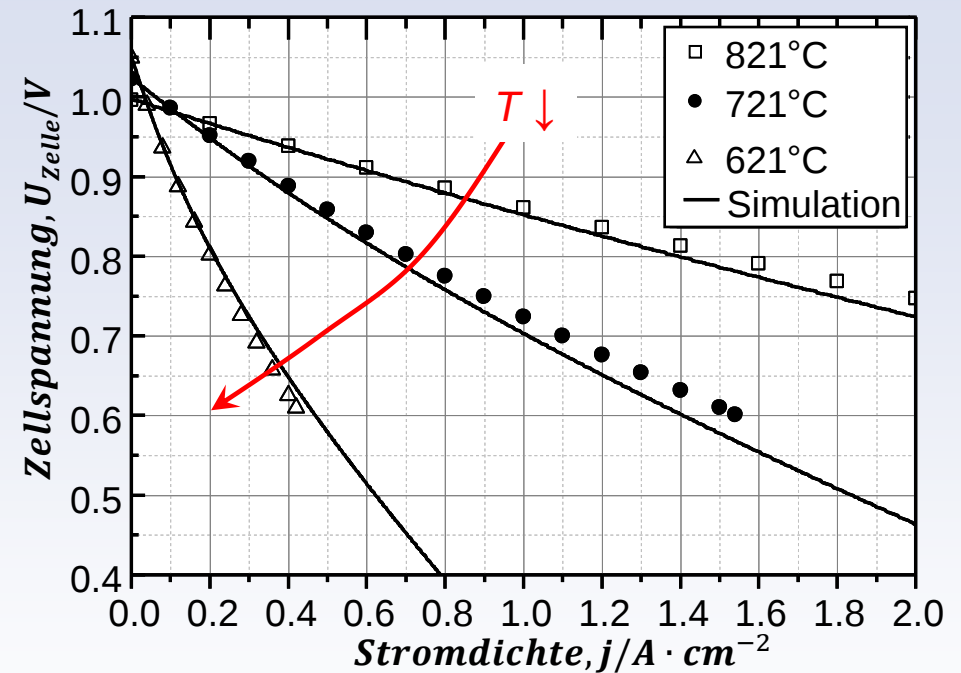
$$U_{zelle}(j) = U_{OCV} - \sum \eta_{Verlust}(j)$$



Variation des H_2 -Partialdrucks



Variation der Betriebstemperatur



Modell liefert *sehr gute Vorhersage der U/I-Charakteristik* in einem *weiten Betriebsparameterbereich!*

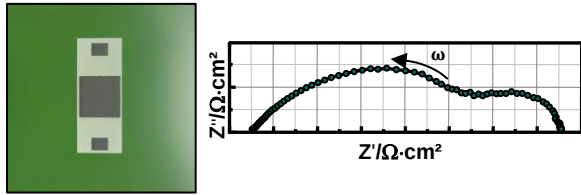
➔ Abweichung zwischen simulierter und gemessener U/I-Kennlinie $< 4.75\%$

➔ genaue Vorhersage aller einzelner Verlustspannungen ($\eta_{\text{conc},an}$, $\eta_{\text{conc},cat}$, $\eta_{\text{act},an}$, $\eta_{\text{act},cat}$, η_{ohm})

Elektrochemische Stack-Modellierung

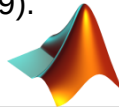
Motivation FEM-Modellierung (→ Modellbildung elektrochemischer Systeme)

Impedanzmessung

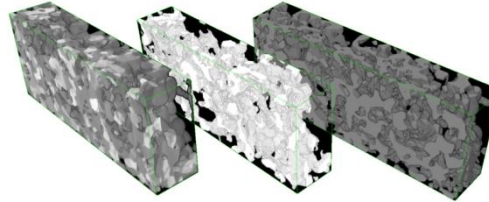


0D-Zellmodell

A. Leonide, Y. Apel, E. Ivers-Tiffée,
ECS Trans. **19**, pp. 81-109 (2009).

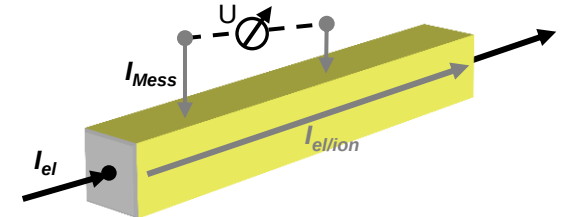


Mikrostrukturekonstruktion

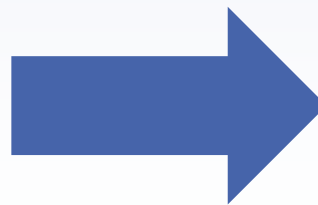


Strukturparameter

Leitfähigkeitsmessungen



Leitfähigkeiten



Elektrochemie

Neu: n-D SOFC Stack Layer FEM Modell

- Zellgeometrie
- Stackgeometrie
- Gasumsatz
- Elektrochemie



COMSOL
MULTIPHYSICS®

- **Ortsaufgelöste Vorhersage der physikalischen und elektrochemischen Prozesse**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

