

**Über die Modellierung, Simulation und Berechnung  
des Leitwertes von Zweipol-Anordnungen  
mit Metall-Feststoffelektrolytgemischen  
am Beispiel des Ultrakondensators und  
der Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle**

Erschienen in der Reihe Fortschritt-Berichte des VDI, Reihe 21, Nummer 298

ISBN: 3-18-329821-6

Von dem Fachbereich Elektrotechnik der  
Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs  
genehmigte Dissertation

von

Jürgen Abel

aus

Hilden

Referent: Professor Dr. Peter Laws

Korreferent: Professor Dr. Klaus Solbach Laws

Tag der mündlichen Prüfung: 18. September 2000

# Vorwort

An erster Stelle möchte ich meinen Dank denjenigen Personen gegenüber zum Ausdruck bringen, ohne deren Mithilfe die vorliegende Arbeit nicht hätte entstehen können.

Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. Peter Laws, tätig an dem Fachgebiet Nachrichtentechnik an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, für das in mich gesetzte Vertrauen, die vielen lehrreichen Informationen, die Übernahme des Referates sowie insbesondere die aufgebrachte Geduld und vielseitige Unterstützung. Herrn Professor Dr. Klaus Solbach, Leiter des Fachgebietes Hochfrequenztechnik an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, bin ich dankbar für die Übernahme des Korreferates und die damit verbundene Arbeit. Herrn Professor Dr. Alexei Kornyshev, Leiter der theoretischen Gruppe an dem Institut für Energieverfahrenstechnik der Kernforschungsanlage Jülich, danke ich für die Nachsicht und die lange Zusammenarbeit während meiner Arbeit an der Kernforschungsanlage Jülich.

Weiterhin fühle ich mich Herrn Dr. Klaus Wippermann, tätig an dem Institut für Energieverfahrenstechnik der Kernforschungsanlage Jülich, verpflichtet für die Einführung in das Forschungszentrum und die hilfsbereite und freundliche Unterstützung in vielen Fragen.

Herrn Dr. Jiri Divisek, tätig an dem Institut für Energieverfahrenstechnik der Kernforschungsanlage Jülich, sowie Herrn Dr. Bernhard Steffen, tätig an dem Zentralinstitut für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage Jülich, bin ich sehr verbunden für die wichtigen Hinweise zu den mathematischen Verfahren, welche einen Grundstein meiner Arbeit darstellen.

Bei Herrn Dr. Werner Lehnert, tätig an dem Institut für Energieverfahrenstechnik der Kernforschungsanlage Jülich, möchte ich mich für die Erläuterungen im Bereich der Brennstoffzellen, der Verfahrenstechnik und der Perkolationsverfahren bedanken.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meinem langjährigen Freunde und ehemaligem Kommilitonen, Herrn Diplomingenieur Hans-Georg Baunach, dessen zahlreiche Hinweise sehr wertvoll für diese Dissertation gewesen sind.

- IV -

IN  
MEMORIAM  
M. ATILII REGULI  
[01]

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1.	Bedeutung und Anwendung von Metall-Feststoffelektrolytgemischen .....	1
1.2.	Ziel der Arbeit .....	2
1.3.	Aufbau der Arbeit .....	3
<b>2.</b>	<b>Grundlagen der Modellierung und Simulation.....</b>	<b>4</b>
2.1.	Wahrscheinlichkeiten .....	5
2.2.	Perkolationsschwellen.....	6
2.3.	Modell des linearen Netzwerkes.....	9
2.4.	Ersatzschaltbilder.....	13
2.4.1.	Ersatzschaltbild von $Z_{me-me}$ für die Verbindung Metall - Metall im Falle des Ultrakondensators und der Brennstoffzelle.....	16
2.4.2.	Ersatzschaltbild von $Z_{se-se}$ für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Feststoffelektrolyt im Falle des Ultrakondensators .....	19
2.4.3.	Ersatzschaltbild von $Z_{se-se}$ für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Feststoffelektrolyt im Falle der Brennstoffzelle .....	21
2.4.4.	Ersatzschaltbild von $Z_{me-se}$ für die Verbindung Metall - Feststoffelektrolyt im Falle des Ultrakondensators.....	23
2.4.5.	Ersatzschaltbild von $Z_{me-se}$ für die Verbindungen Metall - Feststoffelektrolyt im Falle der Brennstoffzelle .....	25
2.4.6.	Ersatzschaltbilder von $Z_{me-po}$ , $Z_{se-po}$ und $Z_{po-po}$ für die Verbindung mit Poren im Falle der Brennstoffzelle .....	27
2.5.	Berechnungsverfahren.....	27
2.6.	Rechnersimulation .....	28
2.7.	Pseudozufallszahlengenerator .....	29
2.8.	Effective-Medium-Theory.....	30
<b>3.</b>	<b>Ultrakondensatoren .....</b>	<b>33</b>
3.1.	Eigenschaften und Einsatzbereiche .....	33
3.2.	Bisher durchgeführte Untersuchungen.....	34
3.3.	Modell des Ultrakondensators.....	39

3.4.	Ersatzschaltbilder.....	40
3.5.	Berechnungsverfahren.....	42
3.6.	Rechnersimulation .....	42
3.7.	Ergebnisse der Untersuchungen an dem zweidimensionalen System.....	44
3.7.1.	Frequenzabhängigkeit der Admittanz .....	45
3.7.2.	Abhängigkeit der Admittanz von der Zusammensetzung .....	47
3.7.3.	Vergleich mit den Ergebnissen der Effective-Medium-Theory .....	50
3.8.	Ergebnisse der Untersuchungen an dem dreidimensionalen System.....	52
3.8.1.	Frequenzabhängigkeit der Admittanz .....	52
3.8.2.	Abhängigkeit der Admittanz von der Zusammensetzung .....	54
3.8.3.	Ergebnisse der Untersuchungen an dem dreidimensionalen System mit einer Isolierschicht .....	57
3.8.3.1.	Abhängigkeit der Admittanz von der Zusammensetzung.....	57
3.8.3.2.	Ortskurve der Admittanz bei verschiedenen Zusammensetzungen....	59
3.8.4.	Vergleich mit den Ergebnissen der Effective-Medium-Theory .....	60
3.9.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an dem Ultrakondensator...	62
<b>4.</b>	<b>Die Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle.....</b>	<b>64</b>
4.1.	Eigenschaften und Einsatzbereiche .....	64
4.2.	Bisher durchgeführte Leitwertsuntersuchungen .....	69
4.3.	Modell der Anode .....	72
4.4.	Degradations- und Sinterprozesse .....	78
4.5.	Ersatzschaltbilder der Anode.....	81
4.6.	Berechnungsverfahren.....	82
4.7.	Rechnersimulation .....	82
4.7.1.	Simulation des statischen Systemes.....	83
4.7.2.	Simulation des Systemes unter Einbeziehung von Sinterprozessen .....	85
4.8.	Ergebnisse der Untersuchungen an dem statischen System .....	86
4.8.1.	Abhängigkeit der Konduktanz von der Zusammensetzung .....	86
4.8.2.	Verteilung des Stromes durch aktive Bindungen .....	89
4.8.3.	Abhängigkeit des Potentials von der Position.....	91
4.8.4.	Abhängigkeit der Konduktanz von der Anodendicke.....	93
4.9.	Ergebnisse der Untersuchungen an dem System unter Einbeziehung von	

Sinterprozessen.....	94
4.9.1. Zeitabhängigkeit der aktiven Bindungen .....	95
4.9.2. Zeitabhängigkeit der Konduktanz .....	96
4.9.3. Zeitabhängigkeit des Verhältnisses von Konduktanz zu aktiven Bindungen .....	98
4.10. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an der oxydkeramischen Brennstoffzelle.....	99
<b>5. Zusammenfassung.....</b>	<b>101</b>
<b>6. Anhang .....</b>	<b>103</b>
6.1. Stichwortverzeichnis.....	103
6.2. Literaturverzeichnis .....	107

# Formelverzeichnis

<b>Formel</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Seite</b>
$B(w)$	: Suszeptanz (Imaginärteil) $B(w)$ der Admittanz $Y(w) = G(w) + i \cdot B(w)$ bei der Kreisfrequenz $w$ .....	29
$B$	: Gitterbreitenzahl .....	39
$C_B(w)$	: Kapazitiver Anteil der Suszeptanz $B(w) = w \cdot C_B(w)$ von der Admittanz $Y(w) = G(w) + i \cdot B(w)$ bei der Kreisfrequenz $w$ .....	29
$C_d$	: Doppelschichtkapazität zwischen einem Metall- und einem Feststoffelektrolytteilchen .....	23
$C_g$	: Kapazität zwischen zwei Feststoffelektrolytteilchen.....	19
$D$	: Gitterdickenzahl.....	39
$F$	: Faradaykonstante, $F = 96.487 \text{ C/mol}$ .....	66
$f_N$	: technische Normfrequenz, $f_N = \frac{w_N}{2\pi} = 53 \text{ MHz}$ .....	41
$G(w)$	: Konduktanz (Realteil) $G(w)$ der Admittanz $Y(w) = G(w) + i \cdot B(w)$ bei der Kreisfrequenz $w$ .....	29
$G_0$	: freie Reaktionsenthalpie, $G_0 = 241 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ .....	65
$I_{act}$	: Strom durch aktive Bindungen .....	77
$I_{ges}$	: Gesamtstrom durch die Brennstoffzelle .....	77
$i$	: imaginäre Einheit .....	29
$k$	: Kantenlänge eines Gitters.....	27
$L$	: Gitterlängenzahl.....	39
$N$	: Gesamtzahl der Teilchen innerhalb eines Gemisches .....	11
$n$	: Anzahl der Knoten eines Gitters, und damit Anzahl der Gleichungen des zugehörigen Gleichungssystems.....	27
$N_{aktiv}$	: Anzahl der aktiven Bindungen.....	95
$n_{Elektron}$	: Anzahl der Elektronen.....	66
$n_{sim}$	: Anzahl der Simulationen für einen Durchlauf.....	29
$p_c$	: Perkolationsschwelle .....	8
$P_{me}$	: Auftretswahrscheinlichkeit der Metallteilchen in einem Gitter.....	11



$p_{Perc,kub}$	: Perkolationsschwelle für ein kubisches Gitter, $p_{Perc,kub} = 0,31$ .....	8
$p_{Perc,kub-ftz}$	: Perkolationsschwelle für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, $p_{Perc,kub-ftz} = 0,198$ .....	8
$p_{Perc,quadrat}$	: Perkolationsschwelle für ein quadratisches Gitter, $p_{Perc,quadrat} = 0,59$ .....	8
$P_{po}$	: Auftretswahrscheinlichkeit von Poren in einem Gitter .....	11
$P_{se}$	: Auftretswahrscheinlichkeit der Feststoffelektrolytteilchen in einem Gitter.....	11
$p_{Sinter}$	: Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein Metallteilchen innerhalb der Zeitspanne $t_0$ schwach sintert .....	80
$Q$	: Elektrische Ladung .....	33
$q$	: Bernasconi-Wiesmann-Parameter $q = 1$ bis $10$ .....	50
$R_{me}$	: Ohmscher Übergangswiderstand zwischen zwei Metallteilchen.....	16
$R_{re}$	: Reaktionswiderstand für aktive Bindungen .....	25
$R_{se}$	: Ohmscher Übergangswiderstand zwischen zwei Feststoffelektrolytteilchen .....	19
$U$	: Elektrische Spannung.....	33
$U_{Leerlauf}$	: Leerlaufspannung, $U_{Leerlauf} = \frac{G_0}{n_{Elektron} \cdot F} = 1,25V$ .....	65
$U_{me}$	: Potentialdifferenz zwischen Nullpotential und Metallphase .....	78
$U_{se}$	: Potentialdifferenz zwischen Nullpotential und Feststoffelektrolytphase .....	78
$W$	: Elektrische Energie, $W = \frac{1}{2} \cdot Q \cdot U$ .....	33
$Z_{me-me}$	: Komplexer Widerstand zwischen zwei Metallteilchen.....	16
$Z_{me-se}$	: Komplexer Widerstand zwischen einem Metall- und einem Feststoffelektrolytteilchen .....	23
$Z_{se-se}$	: Komplexer Widerstand zwischen zwei Feststoffelektrolytteilchen.....	19
$\omega$	: Kreisfrequenz, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ .....	19
$\omega_N$	: Normkreisfrequenz, $\omega_N = \frac{1}{C_d \cdot R_{se}} \approx 300MHz$ .....	41

# 1. Einleitung

## 1.1. Bedeutung und Anwendung von Metall-Feststoffelektrolytgemischen

Gemische von Metallen und Feststoffelektrolyten, in dem hier betrachteten Zusammenhang insbesondere Nickel als Metall und Zirkoniumdioxid als keramischer Hochtemperaturfeststoffelektrolyt, finden heutzutage immer mehr Beachtung. Dies zeigt sich in der Literatur ebenso wie auch auf entsprechenden Tagungen. Die Anzahl der Veröffentlichungen und Arbeitsgruppen zu diesem Thema steigt laufend.

Neben den Einsatzmöglichkeiten als elektrochemischer Kondensator mit außerordentlich großen Kapazitäten spielt vor allem die Nutzung als Energiewandler mit sehr hohem Verstromungswirkungsgrad und geringer Schadstoffemission eine immer zentralere Rolle. Durch die damit verbundene zweifache Schonung von natürlichen Produktionsmitteln in Form von geringerer Belastung und geringerem Verbrauch erfährt dieser Anwendungsbereich auch eine zunehmende umweltpolitische Bedeutung.

In der Elektrotechnik und Elektronik haben Kondensatoren schon von jeher ein sehr breites Anwendungsspektrum. Bisher ist ihr Einsatzgebiet als Energiespeicher auf Grund der geringen spezifischen Energie der Kondensatoren eher gering. In letzter Zeit werden jedoch zunehmend Fortschritte erzielt, welche es ermöglichen, die vielen Vorteile der Kondensatoren mit einer zunehmend größer werdenden Energiedichte zu kombinieren. Dadurch schwindet der Unterschied zu Batterien immer mehr, wobei die Kondensatoren den Vorteil von wesentlich höheren Zyklendauern und nur sehr geringen Materialänderungen vorzuweisen haben. Um größere Energiedichten erzielen zu können, weicht man daher vom bisher üblichen Prinzip der dielektrischen-physikalisch-elektrostatischen Ladungsspeicherung ab und widmet sich in verstärktem Maße dem elektrochemischen Wirkprinzip. Hierbei erfolgt die Ladungsspeicherung in Form einer elektrochemischen Doppelschicht durch Ladungstrennung und Ausrichtung von Dipolen. Neben anderen Materialien werden bei diesem Verfahren die Metall-Feststoffelektrolytgemische eingesetzt ([02]).

Die Einsatzmöglichkeiten der Metall-Feststoffelektrolytgemische als oxydkeramische Brennstoffzellen, auch Hochtemperatur- oder SOFC- (Solid Oxid Fuel Cell) Brennstoffzellen genannt, sind im Augenblick noch gar nicht vollständig abzusehen. Neben den vorhandenen Vorteilen des hohen Energiewirkungsgrades und der geringen Schadstoffemission im Bereich

der Stickoxyde, Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxydes im Vergleich zu herkömmlichen Kondensationskraftwerken hat ein Kraftwerk auf Basis oxydkeramischer Brennstoffzellen gegenüber anderen Typen von Brennstoffzellen noch weitere Vorteile im Bereich der Verfahrenstechnik. Auf Grund der Tatsache, daß für den Betrieb der oxydkeramischen Brennstoffzellen kein Katalysator benötigt wird, kann als Brenngas nicht nur reiner Wasserstoff, sondern können sowohl Erdgas als auch aus Kohle gewonnenes Prozeßgas direkt genutzt werden, was ihre Anwendung als Energiewandler von fossilen Brennstoffen in dem Bereich der Kraftwerke und dem Automobilbereich noch interessanter gestaltet.

## 1.2. Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat eine dreifache Aufgabe:

- Zum ersten werden neue Modelle für die approximative Darstellung von Metall-Feststoffelektrolytgemischen als lineare elektrische Netzwerke vorgestellt.
- Zum zweiten werden verschiedene Methoden zur Analyse der linearen Netzwerke gegenübergestellt und angewandt.
- Zuletzt werden die daraus gewonnenen Ergebnisse analysiert und mit Ergebnissen aus anderen analytischen Ansätzen sowie mit realen Messungen verglichen.

Die neuen Modelle helfen, die elektrischen Eigenschaften und Vorgänge im Innern der Gemische besser zu verstehen, und liefern Rückschlüsse auf bislang ungeklärte Fragen im Langzeitbetrieb von Brennstoffzellen.

Durch den Vergleich und den praktischen Einsatz der unterschiedlichen Berechnungsmethoden wird verdeutlicht, welche Methode am besten geeignet ist, derartige Netzwerke zu berechnen. Auch im Hinblick auf ähnlich geartete Netzwerke lassen sich wertvolle Hinweise gewinnen.

Die Berechnung und Auswertung der Ergebnisse der untersuchten Systeme bestätigen gängige Vermutungen, weisen jedoch auch zugleich auf neue Zusammenhänge hin. Der Vergleich der Resultate insbesondere mit den Voraussagen der Effective-Medium-Theory ist im Hinblick auf die unterschiedliche Komplexität der Verfahren sehr interessant.

Neben der Ausarbeitung des eigentlichen Themas ist es ein besonderes Anliegen dieser Arbeit, den vorgestellten Stoff in einer strukturierten und übersichtlichen Form darzustellen. Das dritte und vierte Kapitel sind daher weitgehend symmetrisch gegliedert, und ein

Stichwortverzeichnis ist im Anhang beigefügt. Zentrale Begriffe, auf welche anschließend Bezug genommen wird, werden im Text bei ihrer Definition durch Unterstreichung hervorgehoben.

### **1.3. Aufbau der Arbeit**

Die Arbeit ist in ihrer Gesamtheit in sechs Teile gegliedert, deren erster durch diese Einleitung gebildet wird.

Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen der Modellbildung und Simulation erläutert. Hierzu gehören neben der Beschreibung eines Grundmodelles für ein elektrisches Netzwerk und der darin vorkommenden Ersatzschaltbilder auch die Darstellung verschiedener Berechnungsverfahren und die Grundlagen der Rechnersimulation. Darüber hinaus wird eine Übersicht über Perkolationsschwellen gegeben sowie die Effective-Medium-Theory vorgestellt.

Kapitel drei beschäftigt sich mit den Ultrakondensatoren. Nach einem Überblick über die bisher erfolgten Arbeiten auf diesem Gebiet wird ein neues Modell für die Beschreibung der Eigenschaften des Ultrakondensators entworfen. Mit Hilfe dieses Modelles werden Rechnersimulationen durchgeführt und deren Ergebnisse sowohl für den zwei- als auch den dreidimensionalen Fall erläutert. Die Resultate werden den Voraussagen der Effective-Medium-Theory gegenübergestellt.

Die Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle ist Thema des vierten Kapitels. Der Darlegung bisher durchgeführter Untersuchungen auf diesem Gebiete folgt die Vorstellung eines neuen Anodenmodelles. Mit Hilfe dieses Modelles ist nun auch eine Analyse der Sinterprozesse während des Langzeitbetriebes der Brennstoffzelle möglich. Es werden verschiedene Simulationen sowohl für den statischen Betrieb als auch für den Langzeitbetrieb mit Degradationsprozessen berechnet.

Das fünfte Kapitel beinhaltet die Zusammenfassung der Dissertation.

Die Arbeit schließt in dem sechsten und letzten Kapitel mit einer Aufstellung der verwendeten Formeln, dem Literatur- und dem Stichwortverzeichnis.

## 2. Grundlagen der Modellierung und Simulation

Um die Leitwertseigenschaften von Metall-Feststoffelektrolytgemischen im Hinblick auf verschiedene Einsatzbereiche nachzubilden und zu bestimmen, wird im folgenden zunächst ein idealisiertes elektrotechnisches Modell entworfen. Dieses Modell wird mit Hilfe geeigneter Datenstrukturen und Funktionen innerhalb eines Rechners abgebildet und simuliert. Die Admittanz  $Y$ , also der komplexe elektrische Leitwert, dieser Modelle wird durch unterschiedliche Berechnungsverfahren ermittelt, und die Resultate werden mit denen anderer Ansätze sowie mit direkten Messungen verglichen.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Admittanz  $Y$  von Metall-Feststoffelektrolytgemischen auch an einem Gemischexemplar direkt zu messen. Die Methode der direkten Messung weist gegenüber der Simulation jedoch eine Reihe von Problemen auf. Der Hauptnachteil besteht darin, daß die Herstellung von Gemischexemplaren sehr aufwendig und teuer ist. Zudem lassen sich viele Eigenschaften des Systemes, insbesondere die genaue Schichtdicke, auf Grund von Parameterstreuungen vor der Fertigung nicht exakt festlegen. Darüber hinaus sind auch viele Messungen an einem realen Exemplar nicht oder nur sehr schwer durchführbar, wie etwa die Ermittlung der Anzahl der Bindungen sowie die genaue Stromverteilung innerhalb des Gemisches. Durch die Verwendung eines Modelles entfallen diese Probleme, und es lassen sich mit seiner Hilfe Rückschlüsse auf bislang nicht erklärbare Phänomene ziehen. Aus diesen Gründen wird der Modellierung und der Simulation innerhalb der vorliegenden Arbeit der Vorzug gegeben.

In diesem Kapitel erfolgt die Darlegung der Grundlagen der Modellbildung und Simulation von heterogenen Metall-Feststoffelektrolytteilgemischen. Zunächst werden die Begriffe der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P$  und der Perkolationschwelle  $p_c$ , auf welche später Bezug zu nehmen ist, kurz beschrieben. Es schließt sich die Entwicklung eines elektrischen Basismodelles in Form eines linearen Netzwerkes an. Die Zusammenhänge zwischen dem physikalischen System und dem elektrischen Netzwerkmodell werden anhand der Ersatzschaltbilder erläutert und der Gültigkeitsbereich des Modelles umrissen. Die Admittanz  $Y$  des Netzwerkes wird mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren, welche im einzelnen analysiert werden, berechnet. Es folgt die Beschreibung der für die Ermittlung der Ergebniskurven eingesetzten Simulationsmethode. Für diese Methode ist eine gute Verteilung gemäß der jeweiligen Auftrittswahrscheinlichkeiten der Gemischteilchen von besonderer Bedeutung. Aus

diesem Grunde ist auch der eingesetzte digitale Algorithmus zur Berechnung von Pseudozufallszahlen genau dargelegt. Zuletzt erfolgt eine Übersicht über die Effective-Medium-Theory, welche Voraussagen über heterogene Gemischsysteme in Form von mathematischen Funktionen liefert. Die späteren Kapitel 3 und 4 über den Ultrakondensator und die Brennstoffzelle bauen auf diesen Grundlagen auf und erweitern dieselben. In diesen Kapiteln sind weitere Einzelheiten zu finden über die Wahl der jeweiligen Modelle, den Einsatzbereich und die angewandten Berechnungsverfahren.

## 2.1. Wahrscheinlichkeiten

Im Rahmen der in dieser Arbeit betrachteten Untersuchungen spielen einige Begriffe aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine wichtige Rolle. Sie sollen an dieser Stelle definiert und erläutert werden. Die dazugehörigen Begriffe lehnen sich eng an die Definition der Wahrscheinlichkeit im klassischen Falle von Laplace und Kolmogorow ([03]).

Zunächst wird zwischen einem dreidimensionalen System mit zwei Teilchentypen  $t_1$  und  $t_2$  und einem dreidimensionalen System mit drei Teilchentypen  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  differenziert. Für den Fall von zwei Teilchentypen ergeben sich die nachfolgenden Annahmen und Definitionen:

Ein Gesamtsystem  $S$  besteht aus einer Zusammensetzung von einer Anzahl  $a_1$  kugelförmiger Teilchen des Types  $t_1$  und einer Anzahl  $a_2$  kugelförmiger Teilchen des Types  $t_2$ . Die Teilchen haben feste Raumpositionen innerhalb des Systemes inne und besitzen alle die gleiche Größe, was in der Praxis durch spezielle Verfahrenstechniken sichergestellt wird. Die Gesamtzahl  $N$  aller Teilchen beträgt:

$$N = a_1 + a_2 \tag{2.1}$$

Nachdem die Teilchen im System zufällig gemischt wurden, betrachtet man eine beliebige, aber feste Raumposition  $(x,y,z)$  innerhalb des Systemes. Als Gesamtmenge  $E_{x,y,z}$  der elementaren Ereignisse für  $(x,y,z)$  bezeichnet man die Menge der Ereignisse, für welche sich nach dem Mischvorgang ein bestimmtes Teilchen an der Position  $(x,y,z)$  befindet. Da insgesamt  $N$  Teilchen im System vorhanden sind, ist die Mächtigkeit von  $E_{x,y,z}$  gleich  $N$ . Es wird nun die Menge  $T_1$  der Ereignisse untersucht, in welcher nach dem Mischen ein Teilchen vom Typ  $t_1$  an der Position  $(x,y,z)$  vorliegt. Die Mächtigkeit von  $T_1$  ist gleich  $a_1$ . Für die Auftrittswahrscheinlichkeit  $P(T_1)$  an der Position  $(x,y,z)$  ergibt sich daher:

$$P(T_1) = \frac{a_1}{N} \quad (2.2)$$

Entsprechend gilt für die Menge  $T_2$ , bei welcher nach dem Mischen ein Teilchen vom Typ  $t_2$  an der Position  $(x,y,z)$  vorliegt:

$$P(T_2) = \frac{a_2}{N} \quad (2.3)$$

Die Summe der beiden Auftrittswahrscheinlichkeiten beläuft sich auf 1:

$$\sum_{i=1}^2 P(T_i) = \sum_{i=1}^2 \frac{a_i}{N} = 1 \quad (2.4)$$

Für den Fall von drei verschiedenen Teilchentypen  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  mit jeweiligen Anzahlen von  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  gilt entsprechend:

$$N = a_1 + a_2 + a_3 \quad (2.5)$$

$$\sum_{i=1}^3 P(T_i) = \sum_{i=1}^3 \frac{a_i}{N} = 1 \quad (2.6)$$

Im folgenden werden alle Auftrittswahrscheinlichkeiten mit dem Großbuchstaben  $P$  gekennzeichnet, wobei es sich immer um Wahrscheinlichkeiten im klassischen Sinne handelt, da die Anzahl der Elementarereignisse jeweils endlich ist.

## 2.2. Perkolationschwellen

Die hier vorgestellten Modelle basieren auf regelmäßigen Gitterstrukturen. Bei dem Leitwertverhalten von Gittern ist neben dem Gittertypus eine geometrische Eigenschaft von besonderer Bedeutung: die Perkolationschwelle ([04], [05]). Ihre Definition soll am Beispiel eines einfachen quadratischen Gitters erfolgen. Das Beispielgitter hat die Größe von 5 mal 5 Elementen, wie es in Abbildung 2.1 zu sehen ist.

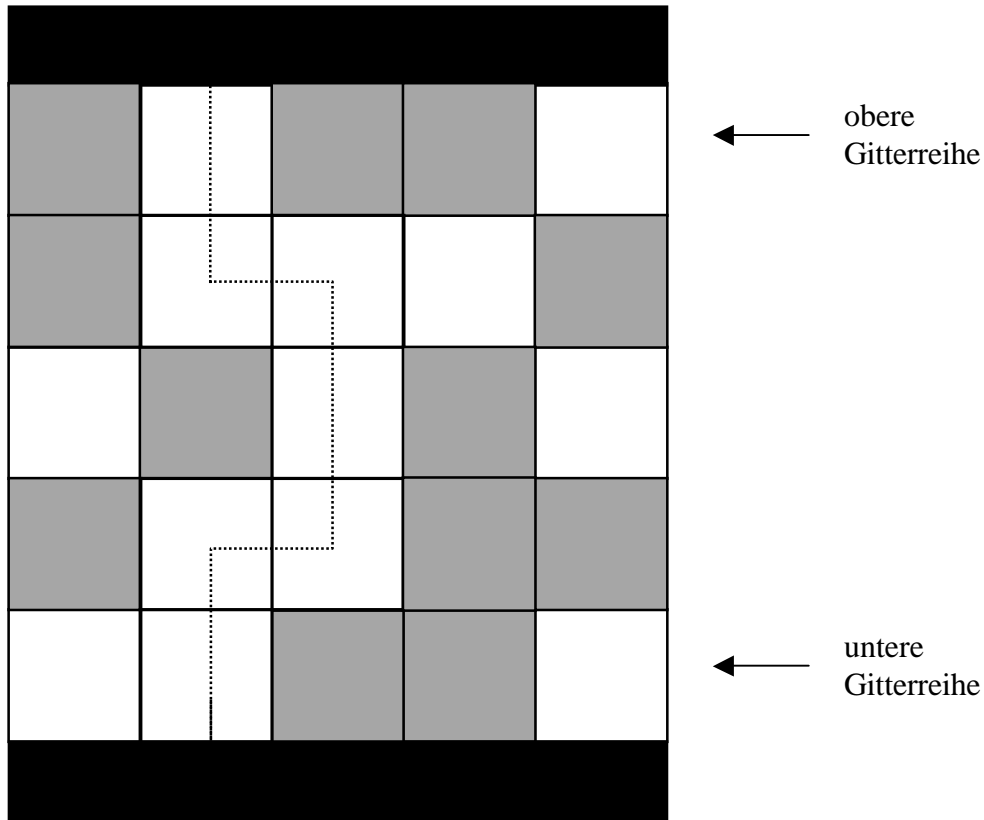


Abbildung 2.1: Durchgehende Verbindung bei einem quadratischen Gitter

Innerhalb des Gitters gibt zwei Arten von Elementen: den hellen Typ  $t_1$  mit einer Anzahl von  $a_1$  Elementen und den dunklen  $t_2$  mit einer Anzahl von  $a_2$  Elementen. Die Gesamtzahl  $b$  der Elemente ist in dem hier betrachteten Falle gleich 25. Der Anteil  $c_1$  der Teilchen vom Typ  $t_1$  ist als Quotient aus der Zahl  $a_1$  der Teilchen vom Typ  $t_1$  und der Gesamtanzahl  $N$  aller Teilchen charakterisiert:

$$c_1 = \frac{a_1}{a_1 + a_2} = \frac{a_1}{N} \quad (2.7)$$

$c_1$  gibt somit die Auftrittswahrscheinlichkeit der Teilchen vom Typ  $t_1$  an, wobei diese auf Grund gleicher Teilchengrößen untereinander auch ein Maß für den Flächenanteil, beziehungsweise im dreidimensionalen Falle für den Volumenanteil, darstellt. Es wird nun untersucht, ab welchem Anteil  $c_1$  eine durchgehende Verbindung, bestehend aus einer Aneinanderfügung von Einzelverbindungen von der oberen Gitterreihe zur unteren Gitterreihe, von Elementen des Types  $t_1$  existiert. Dabei versteht man unter einer Einzelverbindung das



Aneinandergrenzen von zwei Elementen gleichen Types, die sich jeweils mit einer kompletten Seite berühren. Solche Elemente werden als nächste Nachbarn bezeichnet. Diagonalverbindungen fallen nicht darunter. Trivialerweise gibt es immer eine durchgehende Verbindung von oben nach unten, wenn alle Elemente des Systemes von Typ  $t_1$  sind, und keine Verbindung, wenn alle Elemente vom Typ  $t_2$  sind. Offensichtlich ist auch, daß eine durchgehende Verbindung mit steigendem  $c_1$  immer wahrscheinlicher wird.

Die Perkolationsschwelle  $p_c$  gibt den kleinsten Wert von  $c_1$  an, ab welchem erstmals eine durchgehende Verbindung von Elementen des Types  $t_1$  existiert.

Interessanterweise ist dieser Wert nur abhängig von dem Gittertypus und der Gitterdimension, nicht aber von der absoluten Gittergröße, abgesehen von einem Digitalisierungsfehler auf Grund der nur endlichen Anzahl von Belegungskombinationen bei einem endlichen Gitter ([04]). Entsprechend betrachtet man für den Fall eines dreidimensionalen Gitters die Verbindung von zwei gegenüberliegenden Außenflächen. Allgemein ist die Perkolationsschwelle  $p_c$  der Anteil  $c_1$  zwischen 0 und 1 eines Teilchentypes  $t_1$  in einem unendlich großen Gittersystem, ab dem erstmals eine durchgehende Verbindung, genannt ein durchgehendes Netz, von Teilchen dieses Types  $t_1$  zwischen zwei gegenüberliegenden Rändern des Gittersystemes auftritt ([04]). Die Anzahl  $a_1$  der Teilchen vom Typ  $t_1$  sowie die Anzahl  $a_2$  der Teilchen vom Typ  $t_2$  wird bei der allgemeinen Definition als unendlich vorausgesetzt, damit der Anteil  $c_1$  beliebig genau bestimmt werden kann. In den folgenden Kapiteln wird die Perkolationsschwelle durch den Kleinbuchstaben  $p_c$  wiedergegeben.

Stauffer führt in [04] folgende Perkolationsschwellen auf für ein quadratisches, kubisches und kubisch-flächenzentriertes Gitter unendlicher Größe bei identischer Teilchengröße:

$$p_{Perc,quadrat} = 0,59 \quad (2.8)$$

$$p_{Perc,kub} = 0,31 \quad (2.9)$$

$$p_{Perc,kub-flz} = 0,198 \quad (2.10)$$

Für eine Gitteranordnung eines dreidimensionalen kubisch-flächenzentrierten Gitters ist im Vergleich zu einem kubischen Gitter schon bei einem um ein Drittel kleineren Anteil an Teilchen des jeweiligen Types eine durchgehende Verbindung möglich, da die Teilchen enger gepackt sind und jeweils 12 statt 6 nächste Nachbarn besitzen.

Sieht man die beiden gegenüberliegenden Außenflächen des Systemes als mit einer Äquipotentialfläche verbunden, die Teilchen des Types  $t_1$  als Leiter und die Teilchen des Types

$t_2$  als Isolatoren an, so erhält man eine Zweipolanordnung, deren Ohmscher Widerstand mit Hilfe der Theorie der linearen Netzwerke bestimmt werden kann. Hierbei ist eine durchgehende Verbindung von Teilchen des Types  $t_1$  zwischen den Polen die Voraussetzung für einen von Null abweichenden Ohmschen Leitwert. Der Anteil der Teilchen des Types  $t_1$  muß daher größer als die jeweilige Perkolationschwelle sein, wenn man ein unendliches System betrachtet. Bei endlichen Systemen kann es bei bestimmten Anordnungen schon unterhalb dieses Anteiles zu einer leitenden Verbindung kommen. Das Auftreten einer solchen Verbindung unterhalb der Perkolationschwelle ist jedoch mit steigender Größe des Gesamtsystemes bei zufälliger Verteilung der Teilchen immer unwahrscheinlicher ([04]).

### 2.3. Modell des linearen Netzwerkes

Das im folgenden beschriebene Modell hat die Aufgabe, die Leitwertigenschaften von Metall-Feststoffelektrolytgemischen durch Simulation zu erklären und berechenbar zu machen. Hierzu wird das physikalische System auf ein elektrotechnisches Modell eines Zweipoles abgebildet, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Das physikalische System setzt sich zusammen aus zwei Kontaktplatten, zwischen denen sich das Metall-Feststoffelektrolytgemisch befindet. Der elektrische Zweipol besteht aus einem linearen Netzwerk zwischen den beiden Polen. Die Admittanz des physikalischen Systemes und damit des linearen Netzwerkes ist zu bestimmen. Der Graph des linearen elektrischen Netzwerkes wird durch seine Knoten und Kanten eindeutig festgelegt. Das Netzwerk wird dann durch Zuordnung der Kanten zu Bauteiltypen und -werten vollständig definiert. Durch die folgende Abbildungsvorschrift wird das Gemischsystem in die Zweipolanordnung des elektrischen Netzwerkes überführt:

- Die Mittelpunkte  $M_i$  der Teilchen entsprechen den Knoten  $K_i$  des Netzwerkes.
- Die Verbindungen  $V_i$  zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Teilchen werden repräsentiert durch die komplexen Widerstände  $Z_i$  des Netzwerkes.

Die beiden Pole werden in den hier betrachteten Systemen durch zwei Kontaktplatten gebildet, die idealisiert jeweils eine Äquipotentialfläche darstellen. Zwischen den beiden Platten befindet sich das Gemisch, bestehend aus drei Arten von Teilchen: aus Metall- und Feststoffelektrolytteilchen sowie gegebenenfalls auch aus Gasporen als dem dritten Teilchentypus. Durch die Berührung zweier Teilchen bilden sich Teilimpedanzen aus, die im folgenden in Form von Ersatzschaltbildern beschrieben werden. Die Gesamtheit der Teilimpedanzen ergibt das lineare Netzwerk.

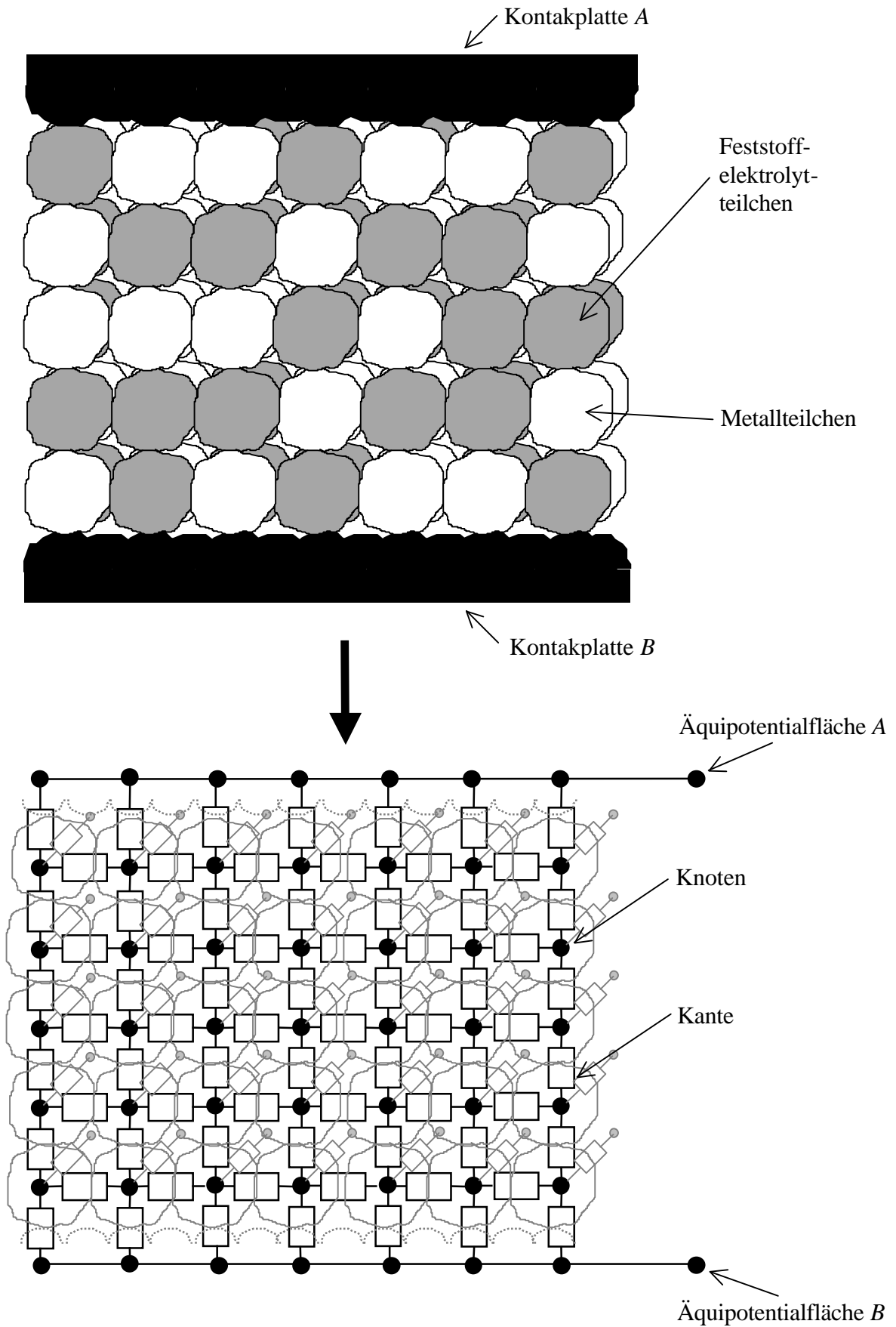


Abbildung 2.2: Querschnitt durch ein Metall-Feststoffelektrolytgemisch mit zugehörigem linearem Netzwerk

Die Teilchen werden zur Stabilisierung und zur Verdichtung gepreßt, wodurch sich die Berührungsfläche zwischen den Teilchen erhöht. Bei dem Ultrakondensator kommt ein Modell zum Einsatz, bei dem die Teilchen ohne Poren dicht aneinanderliegen. Bei der Brennstoffzelle liegt ein Modell vor, in welchem darüber hinaus noch Poren für die Gasversorgung auftreten. Die Metall- und Feststoffelektrolytteilchen haben bei den untersuchten Anwendungsgebieten eine Größe im Bereich von etwa 1 µm bis 10 µm. Während das Metall elektronenleitend ist, ist der Feststoffelektrolyt eine sauerstoffionenleitende Keramik. Sofern Gasporen vorhanden sind, besitzen sie die gleiche Größe wie die festen Teilchen und sind ebenso zufällig im Gemisch verteilt. Sie stellen einen Isolator dar.

Wenn man bei einem gegebenen Gemisch  $S$  von einer Zusammensetzung von  $a_{me}$  Teilchen des Types  $t_{me} = \text{Metall}$ ,  $a_{se}$  Teilchen des Types  $t_{se} = \text{Feststoffelektrolyt}$  und  $a_{po}$  Teilchen des Types  $t_{po} = \text{Pore}$  ausgeht, so bezeichnet man

die Gesamtzahl der Teilchen mit  $N$ :

$$N = a_{me} + a_{se} + a_{po} \quad (2.11)$$

die Auftrittswahrscheinlichkeit der Metallteilchen mit  $P_{me}$ :

$$P_{me} = \frac{a_{me}}{N} \quad (2.12)$$

die Auftrittswahrscheinlichkeit der Feststoffelektrolytteilchen mit  $P_{se}$ :

$$P_{se} = \frac{a_{se}}{N} \quad (2.13)$$

sowie die Auftrittswahrscheinlichkeit der Poren mit  $P_{po}$ :

$$P_{po} = \frac{a_{po}}{N} \quad (2.14)$$

Die Teilchen, welche im Modell alle dieselbe Größe besitzen, sind im Gemisch mit den Auftretswahrscheinlichkeiten  $P_{me}$ ,  $P_{se}$  und  $P_{po}$  zufällig verteilt, wobei gilt:

$$P_{me} + P_{se} + P_{po} = 1 \quad (2.15)$$

Bei der Form des hier betrachteten Systemes handelt es sich um einen Quader. An zwei gegenüberliegenden Seiten werden die beiden ebenen Kontaktplatten  $A$  und  $B$  angebracht. Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Kontaktplatten, einer Metallkontaktplatte und einer Feststoffelektrolytkontaktplatte. Beim Ultrakondensator bestehen beide Kontaktplatten aus massivem Metall. Im Falle der Brennstoffzelle ist eine Kontaktplatte aus Metall, welche mit Bohrungen für den Gastransport versehen ist. Die andere Platte besteht aus einem Feststoffelektrolyten. Im Modell werden die Kontaktplatten immer als Äquipotentialflächen angesehen, um zwei genau definierte Knotenpunkte zu erhalten. In der Literatur findet man als Bezeichnung für die Kontaktplatte oftmals den Begriff „Elektrode“ vor. Da es sich im Falle der Brennstoffzelle bei der einen Platte jedoch um ein Feststoffelektrolytmaterial handelt, welches Ionen und nicht Elektronen leitet, wird innerhalb dieser Arbeit der korrektere Begriff „Kontaktplatte“ beibehalten.

Auf Grund der drei unterschiedlichen Teilchentypen bilden sich drei sogenannte Phasen innerhalb des Gesamtsystemes:

- Die Metallphase. Dies ist die Menge aller Metallteilchen, welche mit der Metallkontaktplattenfläche direkt oder indirekt über andere Metallteilchen verbundenen sind. Die Metallphase ist elektronenleitend.
- Die Feststoffelektrolytphase. Hierbei handelt es sich um die Menge der Feststoffelektrolytteilchen, die mit der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche wiederum direkt oder auch indirekt über andere Teilchen ihres Types verbundenen sind. Diese Phase ist ionenleitend.
- Die Gasphase. Die Gasphase, welche nur bei der Brennstoffzelle anzutreffen ist, dient der Zuführung des Brenngases und dem Abtransport des Reaktionsproduktes. Sie besteht aus der Menge der Gasporen, die mit der Metallkontaktplattenfläche direkt oder indirekt über andere Gasporen in Verbindung stehen. Die Metallkontaktplatte wird hierzu mit Hilfe von Bohrungen gasdurchlässig gemacht. Die Gasphase ist weder elektronen- noch ionenleitend.

Die Fläche zwischen der Metall- und der Feststoffelektrolytphase bezeichnet man als

effektive Grenzfläche. Zwischen den Metall- und den Feststoffelektrolytteilchen bildet sich bei dem Ultrakondensator eine kapazitive Grenzschicht aus, welche um den Faktor  $10^1$  bis  $10^5$  größer ist als die zwischen einem Metallteilchen und einem herkömmlichen Dielektrikum ([07]).

Bei der Brennstoffzelle orientiert man sich an dem Begriff der sogenannten aktiven Bindungen. Dies sind Verbindungen zwischen drei Teilchen: Je einem Teilchen aus der Metallphase, einem aus der Feststoffelektrolytphase sowie einem dritten aus der Gasphase. Die wesentlichen Eigenschaften der Metall-Feststoffelektrolytgemische werden durch diese Verbindungen charakterisiert, was im Kapitel 4.3 noch eingehender beschrieben wird.

Um ein elektrisches Netzwerk in Form eines Modelles in einem Rechner abbilden zu können, legt man folgende Idealisierung zugrunde: Man geht davon aus, daß die einzelnen Teilchen in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind und dabei näherungsweise die Form eines platonischen Polyeders ([06]) annehmen sowie dieselbe Größe besitzen. Im Anschluß werden sowohl das kubische Gittermodell - im zweidimensionalen Falle zu dem quadratischen Gitter entartet - als auch das kubisch-flächenzentrierte Gittermodell behandelt. Bei dem kubischen Gitter stellen die Teilchen idealisiert einen Hexaeder ([06]) dar. Bei dem kubisch-flächenzentrierten Gitter sind die Teilchen idealisierte Pentagondodekaeder ([06]) oder Kugeln. Durch den Einsatz des Gitters kann das lineare Netzwerk nun als ein einfaches Datenmodell innerhalb des Rechners in Form von Matrizen abgebildet und seine Admittanz  $Y$  bestimmt werden.

Neben der Frage des Gittertypes bestimmt insbesondere die Wahl der jeweiligen Ersatzschaltbilder für die Teilchenverbindungen die Qualität der Ergebnisse.

## 2.4. Ersatzschaltbilder

Ein Ersatzschaltbild repräsentiert innerhalb dieser Studie die elektrische Verbindung zweier Teilchen, welche von dem Mittelpunkt  $M_1$  des ersten über eine Berührungsfläche  $B$  zum Mittelpunkt  $M_2$  des zweiten Teilchens verbunden sind. Es läßt sich in die drei Abschnitte  $Z_{K_1-KB_1}$ ,  $Z_{KB_1-KB_2}$  und  $Z_{KB_2-K_2}$  untergliedern, wie in Abbildung 2.3 ersichtlich ist ([07]). Der erste Teil wird durch die Verbindung von  $M_1$  zu der linken Seite von  $B$  gebildet. Netzwerktechnisch entspricht  $M_1$  dem Knoten  $K_1$ , und die linke Seite von  $B$  entspricht dem Unterknoten  $K_{B_1}$ . Die elektrische Verbindung selbst wird durch den komplexen Teilwiderstand  $Z_{K_1-KB_1}$  repräsentiert. Der Übergang durch die Berührungsfläche von  $K_{B_1}$  nach  $K_{B_2}$  wird durch den Teilwiderstand

$Z_{KB1-KB2}$  dargestellt. Zuletzt bildet der Teilwiderstand  $Z_{KB2-K2}$  die Verbindung von  $K_{B2}$  nach  $K_2$ , wobei  $K_2$  den Mittelpunkt  $M_2$  wiedergibt. Die drei Teilwiderstände  $Z_{K1-KB1}$ ,  $Z_{KB1-KB2}$  und  $Z_{KB2-K2}$ , alle in Reihe geschaltet, werden zuletzt zu dem komplexen Gesamtwiderstand  $Z_{Gesamt}$  zusammengefaßt, der im unteren Teil der Abbildung 2.3 dargestellt ist.

Bei dem Ultrakondensator wird das Wechselstromverhalten innerhalb eines breiten Frequenzbereiches untersucht; bei der Brennstoffzelle wird nur das Gleichstromverhalten analysiert. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Ersatzschaltbilder, welche in den folgenden Kapiteln im einzelnen beschrieben werden. Aus Gründen der Vereinfachung, insbesondere im Hinblick auf die für die Berechnung derartiger Netzwerke benötigte Rechenzeit, werden die hier untersuchten Verbindungen als linear angesehen. Ebenso stellt die Zusammenfassung der Berührungsfläche von zwei Teilchen zu je einem Unterknoten eine wichtige Idealisierung dar. Im Rahmen der Aufgabe dieser Arbeit und im Hinblick auf die verwendeten Frequenzbereiche sind diese Idealisierungen sinnvoll und zulässig.

Grundsätzlich sind bei den hier angewandten Modellen von Metall-Feststoffelektrolyteilmischungen sechs Arten von Ersatzschaltbildern zwischen jeweils zwei Teilchen anzutreffen. Diese sind durch die beiden Teilchen eindeutig bestimmt, wobei die Reihenfolge der Teilchen aus Symmetriegründen keine Rolle spielt:

1. Ersatzschaltbild von  $Z_{me-me}$  für die Verbindung Metall - Metall
2. Ersatzschaltbild von  $Z_{se-se}$  für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Feststoffelektrolyt
3. Ersatzschaltbild von  $Z_{me-se}$  für die Verbindung Metall - Feststoffelektrolyt
4. Ersatzschaltbild von  $Z_{me-po}$  für die Verbindung Metall - Pore
5. Ersatzschaltbild von  $Z_{se-po}$  für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Pore
6. Ersatzschaltbild von  $Z_{po-po}$  für die Verbindung Pore - Pore

Auf Grund des unterschiedlichen Frequenzbereiches bei dem Ultrakondensator und der Brennstoffzelle muß bei den sechs Arten gegebenenfalls noch zwischen dem Wechselstromfall bei dem Ultrakondensator und dem Gleichstromfall bei der Brennstoffzelle differenziert werden. Im Falle der Brennstoffzelle interessiert lediglich der reale Anteil der Impedanz, der kapazitive Anteil findet bei dieser Anwendung keine Beachtung. Für alle vorkommenden Fälle finden sich im folgenden ausführliche Beschreibungen.

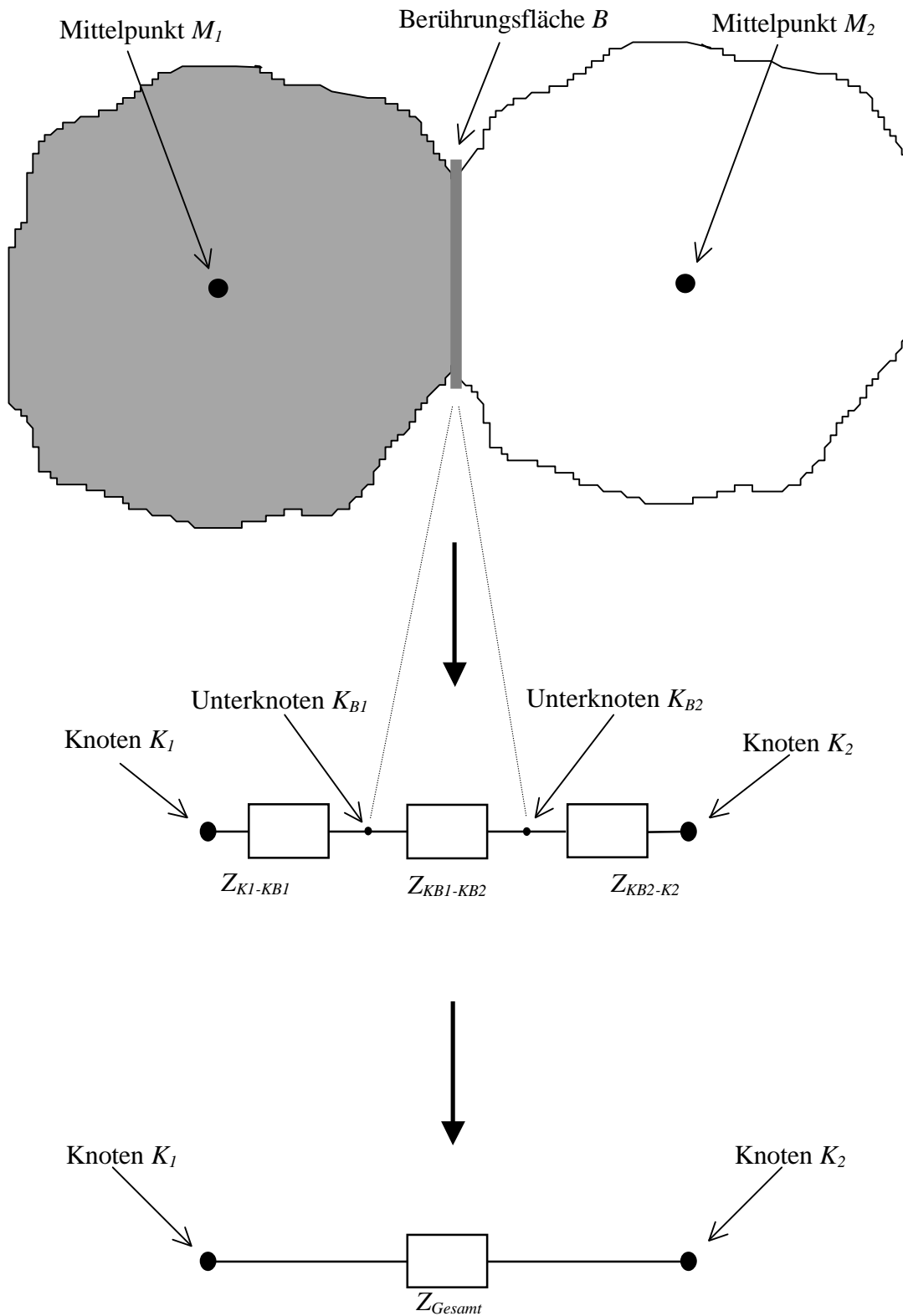


Abbildung 2.3: Zusammenhang zwischen der Verbindung zweier benachbarter Teilchen beliebigen Types, den drei komplexen Teilimpedanzen  $Z_{K_1-K_{B1}}$ ,  $Z_{K_{B1}-K_{B2}}$  und  $Z_{K_{B2}-K_2}$  und dem komplexen Gesamtimpedanz  $Z_{Gesamt}$



### 2.4.1. Ersatzschaltbild von $Z_{me-me}$ für die Verbindung Metall - Metall im Falle des Ultrakondensators und der Brennstoffzelle

Der Widerstand  $Z_{me-me}$  spiegelt die Verbindung zwischen zwei Metallteilchen wider, wie in Abbildung 2.4 zu ersehen ist. Die Teilwiderstände  $Z_{K1-KB1}$ ,  $Z_{KB1-KB2}$  und  $Z_{KB2-K2}$  gestalten sich folgendermaßen:

- $Z_{K1-KB1}$  ist ein einfacher Ohmscher Widerstand für Verbindung von dem Mittelpunkt des ersten Metallteilchens bis zur linken Seite der Berührungsfläche. Da das Teilchen aus Metall besteht, ist die Wiedergabe des Ersatzschaltbildes mit einem Ohmschen Widerstand in erster Näherung gut getroffen.
- $Z_{KB1-KB2}$  wird hier mit dem Wert 0 angenommen. Es wird der idealisierte Fall untersucht, daß der Übergang durch die Berührungsfläche widerstandslos ist und sich keine Grenzschichten ausbilden. Diese Vereinfachung wird dadurch gerechtfertigt, daß die tatsächlich vorhandenen Ohmschen Widerstände und Kapazitäten so gering im Verhältnis zu  $Z_{K1-KB1}$  und  $Z_{KB2-K2}$  sind, daß sie hier vernachlässigt werden können.
- $Z_{KB2-K2}$  hat aus Symmetriegründen den gleichen Wert wie  $Z_{K1-KB1}$ , es handelt sich ebenfalls um einen rein Ohmschen Widerstand.

Der Gesamtwiderstand  $Z_{me-me}$  zweier Metallteilchen ist somit ein Ohmscher Widerstand und setzt sich aus zwei gleich großen Teilwiderständen zusammen.

Im folgenden wird dieser Widerstand zwischen zwei Metallteilchen als  $R_{me}$  definiert.

$$Z_{me-me} = Z_{K1-KB1} + Z_{KB1-KB2} + Z_{KB2-K2} = Z_{K1-KB1} + 0 + Z_{KB2-K2} = \frac{1}{2}R_{me} + \frac{1}{2}R_{me} = R_{me} \quad (2.16)$$

Da bei diesem Ersatzschaltbild wegen der oben gemachten Annahmen hinsichtlich der Berührungsflächen und Grenzschichten kein kapazitiver Anteil vorhanden ist, ist es für den Ultrakondensator und die Brennstoffzelle identisch, wobei die Werte von  $R_{me}$  auf Grund der unterschiedlichen Betriebstemperaturen jedoch verschieden sind, wie aus der folgenden Auflistung hervorgeht.

Geht man von den folgenden Voraussetzungen aus, so ergibt sich  $R_{me}$  für den Ultrakondensator je nach Größe und Form der Teilchen im Bereich von  $0,03 \Omega$  und für die Brennstoffzelle im Bereich von  $0,2 \Omega$  ([07], weitere Daten siehe [54]). Hierbei wird der Widerstand zwischen den Mittelpunkten der Teilchen durch den Widerstand zwischen den Stirnflächen eines Vollzylinders wiedergegeben. Der Zylinder hat dabei eine Stirnfläche von  $12,5 \mu\text{m}^2$  und eine Höhe von  $5 \mu\text{m}$ .

Voraussetzungen für den Ultrakondensator und für die Brennstoffzelle:

- durchschnittlicher Teilchendurchmesser :  $5 \mu\text{m}$
- Größe der Berührungsfläche :  $12,5 \mu\text{m}^2$
- Temperatur des Ultrakondensators :  $20^\circ \text{C}$
- Temperatur der Brennstoffzelle :  $1.000^\circ \text{C}$
- Metallart : Nickel
- spezifischer Widerstand von Nickel bei  $20^\circ \text{C}$  :  $0,0699 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}$
- spezifischer Widerstand von Nickel bei  $1.000^\circ \text{C}$  :  $0,486 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}$

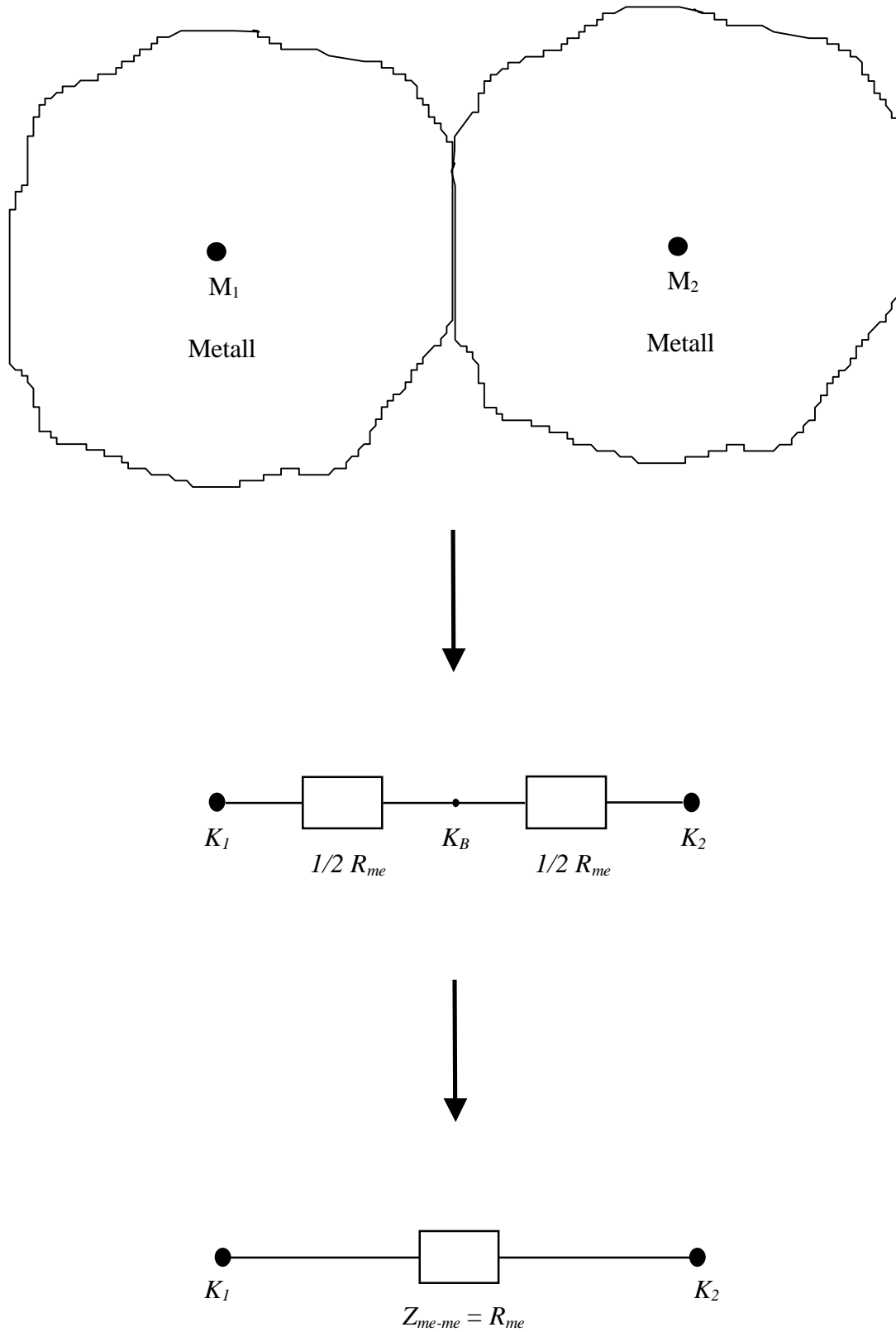


Abbildung 2.4: Ersatzschaltbild von  $Z_{me-me}$  für die Verbindung Metall - Metall bei dem Ultrakondensator und der Brennstoffzelle

## 2.4.2. Ersatzschaltbild von $Z_{se-se}$ für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Feststoffelektrolyt im Falle des Ultrakondensators

Die Impedanz  $Z_{se-se}$  von zwei Feststoffelektrolytteilchen wird bei dem Ultrakondensator - ähnlich wie die von zwei Metallteilchen - durch die beiden Teilwiderstände  $Z_{K1-KB1}$  und  $Z_{KB2-K2}$  bestimmt. Auch hier wird der Übergangswiderstand  $Z_{KB1-KB2}$  vereinfacht als 0 angenommen.  $Z_{K1-KB1}$  und  $Z_{KB2-K2}$  besitzen aus Symmetriegründen den gleichen Wert. Neben dem Ohmschen Anteil  $\frac{1}{2} R_{se}$  kommt bei  $Z_{K1-KB1}$  und  $Z_{KB2-K2}$  noch ein kapazitiver Anteil von jeweils  $2 C_g$  zum Tragen, welcher durch die Parallelschaltung eines Kondensators zum Widerstand  $R_{se}$  wiedergegeben wird, wie es in Abbildung 2.5 zu sehen ist. Hierbei spaltet sich der Übergang durch die Berührungsfläche in einen Ohmschen und einen kapazitiven Zweig auf, beide parallel zueinander. Der kapazitive Effekt entsteht auf Grund der gegenüber dem Metall geringeren Geschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit der Ladungsträger, welche einen Ladungsausgleich behindern. Dadurch wirken die einzelnen Feststoffelektrolytteilchen wie ein kleiner Ladungsspeicher. Insgesamt besteht  $Z_{se-se}$  bei dem Ultrakondensator somit aus dem Ohmschen Widerstandsanteil  $R_{se}$  in Parallelschaltung mit dem kapazitiven Anteil  $C_g$ , so daß  $Z_{se-se}$  eine von der Kreisfrequenz  $\omega$  abhängige Funktion darstellt:

$$Z_{se-se}(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{2} R_{se} + \frac{1}{2} R_{se}} + \frac{1}{\frac{1}{2 i \omega C_g} + \frac{1}{2 i \omega C_g}}} = \frac{1}{R_{se} + i \omega C_g} \quad (2.17)$$

Unter den in 2.4.1. genannten Umgebungsvoraussetzungen bewegt sich der Wert von  $R_{se}$  für den Ultrakondensator je nach verwendetem Feststoffelektrolytmaterial im Bereich von etwa  $10^3 R_{me} = 30 \Omega$  und für  $C_g$  im Bereich von ungefähr  $10^{-2}$  pF ([07], [54]).

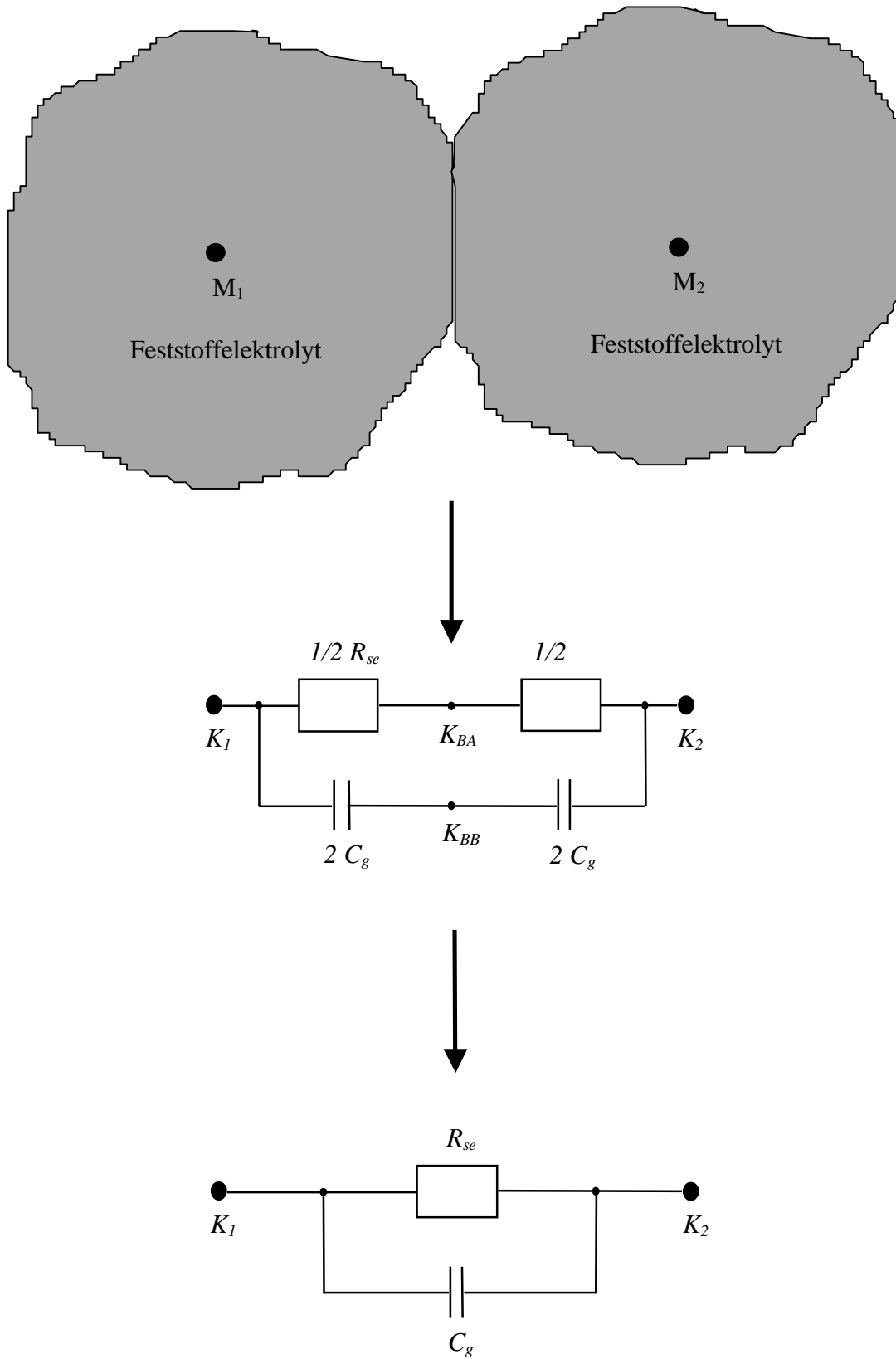


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild von  $Z_{se-se}(w)$  für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Feststoffelektrolyt bei dem Ultrakondensator

### 2.4.3. Ersatzschaltbild von $Z_{se-se}$ für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Feststoffelektrolyt im Falle der Brennstoffzelle

Das Ersatzschaltbild von  $Z_{se-se}$  für die Verbindung zweier Elektrolytteilchen bei der Brennstoffzelle weist zwei Unterschiede zu dem entsprechenden Schaltbild bei dem Ultrakondensator auf. Zum Einen ist aufgrund des Gleichspannungsbetriebes der Brennstoffzelle die Berücksichtigung von kapazitiven Bauelementen innerhalb des Ersatzschaltbildes überflüssig, zum Anderen ist der reale Anteil der Impedanz auf Grund der höheren Temperatur und einer anderen Art von eingesetztem Feststoffelektrolytmaterial größer. Der Gesamtwiderstand ergibt sich daher aus einer Reihenschaltung von zwei gleich großen Ohmschen Teilwiderständen mit einem Wert von jeweils  $\frac{1}{2} R_{se}$ , so daß  $Z_{se-se}$  wie folgt beschrieben werden kann:

$$Z_{se-se} = \frac{1}{2} R_{se} + \frac{1}{2} R_{se} = R_{se} \quad (2.18)$$

Bei einer Betriebstemperatur von  $1.000^{\circ} \text{C}$  und Zirkoniumdioxid als Feststoffelektrolyten bewegt sich  $R_{se}$  im Bereich von etwa  $40 \text{ K}\Omega$ .  $R_{se}$  entspricht somit einem Wert von  $2 \cdot 10^5 R_{me}$  ([07]), wobei  $R_{me}$  bei  $1.000^{\circ} \text{C}$  gemäß [54] einen Wert in der Größenordnung von  $0,2 \Omega$  einnimmt.

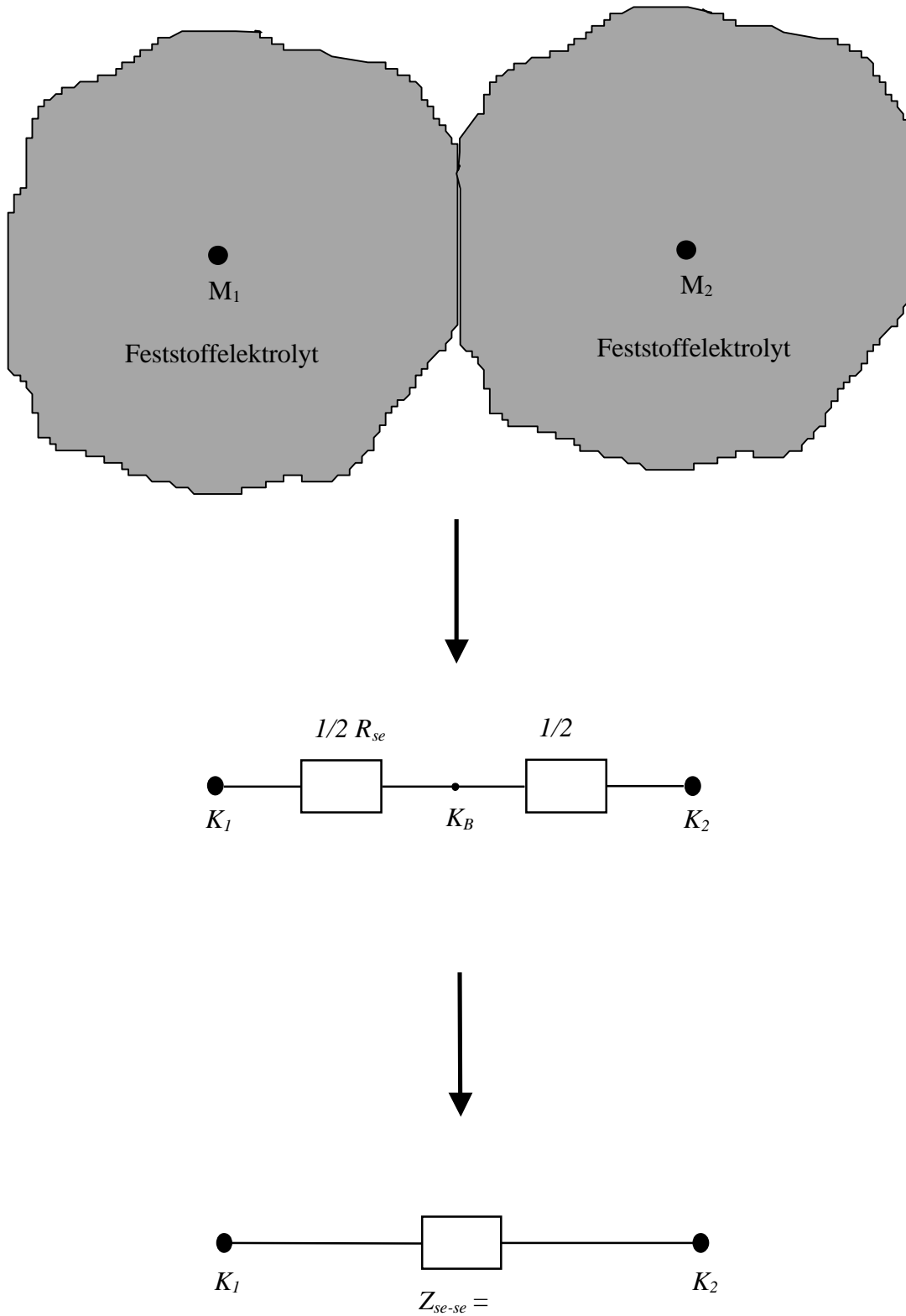


Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild von  $Z_{se-se}$  für die Verbindung Feststoffelektrolyt - Feststoffelektrolyt bei der Brennstoffzelle für den Fall des Gleichstrombetriebes

#### 2.4.4. Ersatzschaltbild von $Z_{me-se}$ für die Verbindung Metall - Feststoffelektrolyt im Falle des Ultrakondensators

Das Ersatzschaltbild von  $Z_{me-se}$  für die Verbindung zwischen einem Metall- und einem Feststoffelektrolytteilchen im Falle des Ultrakondensators ist aufwendiger als die bisher vorgestellten Schaltbilder, wie man der Abbildung 2.7 entnehmen kann. An dem Übergang von einem zum anderen Teilchen existiert eine Grenzschicht, welcher mit Hilfe des Kondensators  $C_d$  Rechnung getragen wird.  $Z_{KI-KBI}$  steht stellvertretend für den Widerstand vom Mittelpunkt des Metallteilchens bis zur Berührungsfläche und entspricht daher dem Teilwiderstand, der innerhalb einer reinen Metallverbindung vom Mittelpunkt bis zur Berührungsfläche anzutreffen ist. Innerhalb des zweiten Teilchens, des Feststoffelektrolyten, findet man dementsprechend den Teilwiderstand aus einer reinen Feststoffelektrolytverbindung von Abbildung 2.5 vor, wobei hier die beiden Unterknoten  $K_{BA}$  und  $K_{BB}$  aus Abbildung 2.5 in den Unterknoten  $K_{B2}$  übergehen. An den beiden Seiten der Berührungsfläche bildet sich jeweils eine Grenzschicht mit entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern. Diese beiden Grenzschichten bezeichnet man als Doppelschicht. Der Übergang durch die Berührungsfläche wird durch den sogenannten Doppelschichtkondensator  $C_d$  wiedergegeben, welcher die Kapazität der Doppelschicht widerspiegelt ([08]) und dessen Kapazität  $C_d$  wesentlich größer ist als  $C_g$ . Der auf Grund der Kapazitäten von der Kreisfrequenz  $\omega$  abhängige Gesamtwiderstand  $Z_{me-se}(\omega)$  ergibt sich somit aus:

$$\begin{aligned}
 Z_{me-se}(\omega) &= \frac{1}{2} R_{me} + \frac{1}{i \omega C_d} + \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{2} R_{se}} + \frac{1}{2 i \omega C_g}} \\
 &= \frac{1}{2} R_{me} + \frac{1}{i \omega C_d} + \frac{1}{\frac{2}{R_{se}} + 2 i \omega C_g} \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

Der Wert für  $C_d$  liegt je nach verwendetem Elektrolytmaterial im Größenbereich von etwa  $10^4 C_g$ , also bei circa 100 pF. Hierbei wird angenommen, daß die Doppelschicht eine typische flächenbezogene Kapazität in der Höhe von  $400 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  besitzt ([07]).



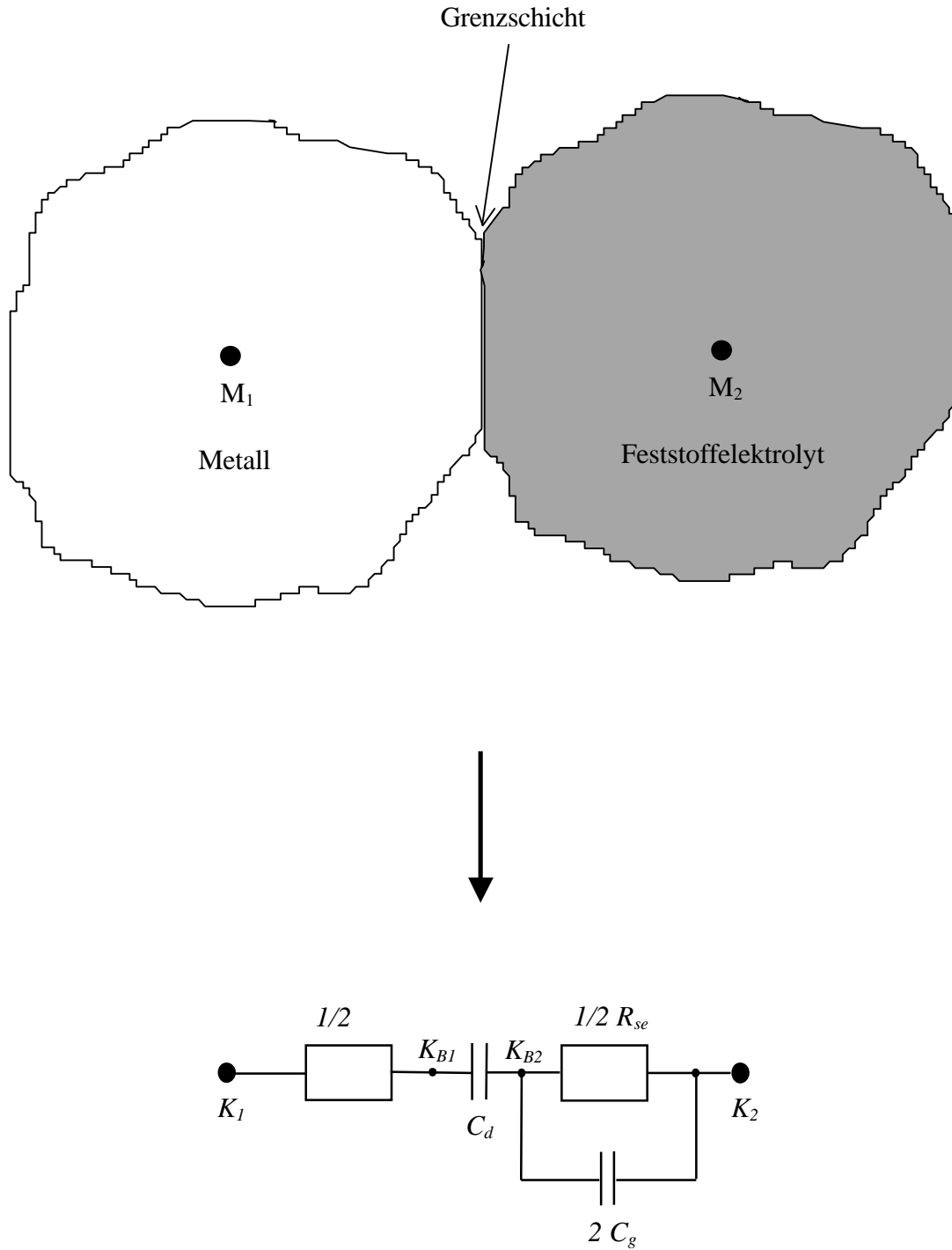


Abbildung 2.7: Ersatzschaltbild von  $Z_{me-se}(w)$  für die Verbindung Metall - Feststoffelektrolyt bei dem Ultrakondensator (Für die Definition von  $C_g$  siehe Abbildung 2.5)

### 2.4.5. Ersatzschaltbild von $Z_{me-se}$ für die Verbindungen Metall - Feststoffelektrolyt im Falle der Brennstoffzelle

Bei der Brennstoffzelle weist das Ersatzschaltbild von  $Z_{me-se}$  für die Verbindung zwischen einem Metall- und einem Elektrolytteilchen wie bei dem Ultrakondensator drei Teile auf. Durch den Gleichstromfall müssen kapazitive Bauteile nicht berücksichtigt werden, so daß der Kondensator  $C_g$  ersatzlos verschwindet. Anstelle des Doppelschichtkondensators  $C_d$  erscheint im Ersatzschaltbild der sogenannte Reaktionswiderstand  $R_{re}$ , da aufgrund der Brenngasreaktion die Grenzfläche unter bestimmten Umständen für Gleichstrom leitend wird, man spricht dann von einer aktiven Verbindung ([57]). Für  $R_{re}$  müssen insgesamt zwei Fälle unterschieden werden, welche in Kapitel 4.3 ausgiebig erläutert werden. Im ersten Falle handelt es sich bei der Verbindung zwischen den beiden Teilchen um eine aktive Verbindung, im anderen Falle ist die Verbindung inaktiv.

Eine aktive Verbindung ist genau dann gegeben, wenn folgende vier Voraussetzungen vorliegen, die in Kapitel 4.3 noch näher ausgeführt werden:

- An die Verbindung zwischen den beiden Teilchen grenzt eine Pore an.
- Das Metallteilchen gehört zur Metallphase.
- Das Feststoffelektrolytteilchen gehört zur Feststoffelektrolytphase.
- Die Pore gehört zur Gasphase.

Im Gegensatz hierzu ist eine inaktive Verbindung dann gegeben, wenn mindestens eine dieser Voraussetzungen nicht erfüllt sein sollte.

Bei aktiven Verbindungen werden für  $R_{re}$  Werte zwischen  $1 R_{se}$  und  $10^4 R_{se}$  untersucht, also ein Bereich von etwa  $40 \text{ K}\Omega$  bis  $400 \text{ M}\Omega$  ([80]).

Ist die Verbindung inaktiv, so hat  $R_{re}$  einen unendlich hohen Wert ([80]).

Unter Berücksichtigung der in 2.4.1. genannten Umgebungsvoraussetzungen ergibt sich für  $Z_{me-se}$  insgesamt eine Ohmsche Reihenschaltung:

$$Z_{me-se} = \frac{1}{2} R_{me} + R_{re} + \frac{1}{2} R_{se} \quad (2.20)$$

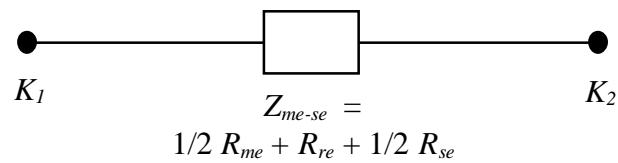
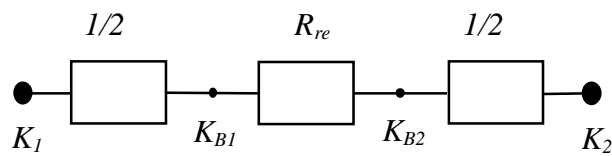
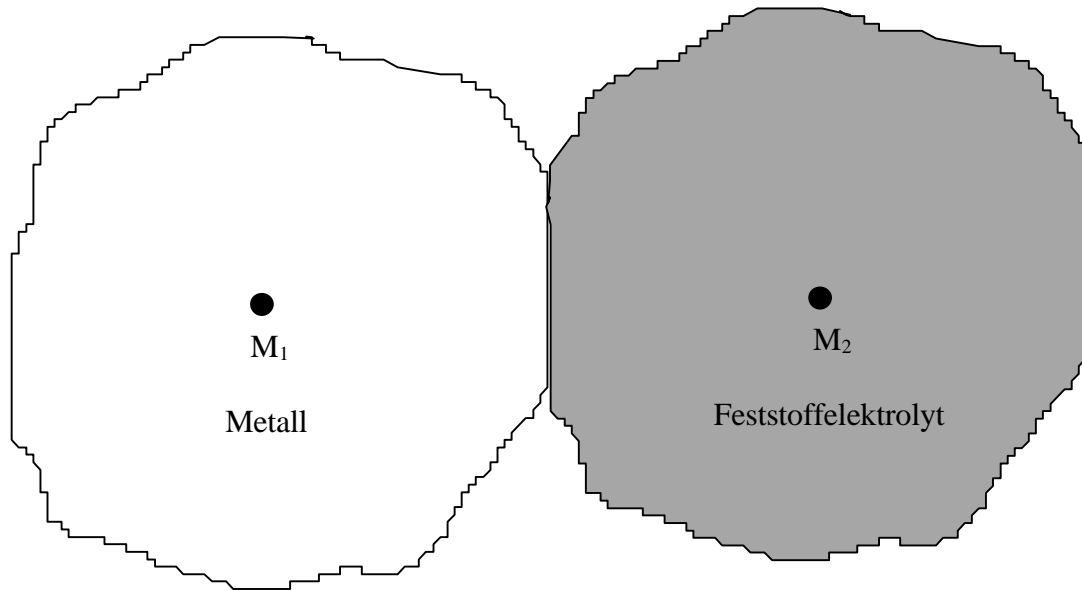


Abbildung 2.8: Ersatzschaltbild von  $Z_{me-se}$  für die Verbindung Metall - Feststoffelektrolyt bei der Brennstoffzelle

## 2.4.6. Ersatzschaltbilder von $Z_{me-po}$ , $Z_{se-po}$ und $Z_{po-po}$ für die Verbindung mit Poren im Falle der Brennstoffzelle

Besitzt das Gitter wie im Falle der Brennstoffzelle auch Gasporen, so existieren für die Verbindung der jeweiligen Teilchentypen mit einer Pore drei weitere Ersatzschaltbilder von  $Z_{me-po}$ ,  $Z_{se-po}$  und  $Z_{po-po}$ . Da Poren als Isolatoren angesehen werden, ist der jeweilige Wert ihrer Impedanzen in den Ersatzschaltbildern unendlich groß:

$$Z_{me-po} = Z_{se-po} = Z_{po-po} = \infty \quad (2.21)$$

## 2.5. Berechnungsverfahren

Nachdem die Ersatzschaltbilder der Subsysteme des Gesamtsystemes dargelegt wurden, ist die Frage zu lösen, wie man die Admittanz  $Y$  des Gesamtsystemes am sinnvollsten - das bedeutet in diesem Falle am schnellsten - berechnet. Bei den beiden Standardmethoden der Elektrotechnik, der Knotenpotential- und der Maschenstrommethode, wird für jeden Knoten des Netzwerkes, also für jedes Teilchen, gemäß den Kirchhoffschen Sätzen eine lineare Gleichung aufgestellt. Das Gleichungssystem wird dann zum Beispiel mit Hilfe des Gauß-Jordan-Verfahrens gelöst ([09]). Für ein kubisches Gitter mit der Kantenlängenzahl  $k$  existieren  $k^3$  Teilchen und damit  $n = k^3$  Gleichungen. Die innerste Schleife im Gauß-Jordan-Verfahren mit  $n$  Gleichungen wird  $n^3$  mal durchlaufen, so daß sich die Ordnung des Rechenaufwandes hierbei beläuft auf:

$$O(n) = n^3 = (k^3)^3 = k^9 \quad (2.22)$$

Geht man von einer Kantenlängenzahl  $k$  des Gitters von 10 bis 25 einzelnen Teilchen aus, so ergeben sich bereits bei derartig kleinen Kantenlängenzahlen sehr hohe Rechenzeiten.

Ein um zwei Potenzen schnelleres Rechenverfahren für lineare Gleichungssysteme ist das Transfer-Matrix-Verfahren ([10], [11]). Es berechnet das Gesamtsystem, indem es von einer einfachen Startkonfiguration in Form einer Ebene aus Widerständen ausgeht. Nach und nach werden alle weiteren Widerstände an diese Ebene angefügt, bis das gesamte Netzwerk aufgebaut ist ([12], [13], [14]). Es handelt sich hierbei genau wie bei dem Gauß-Jordan-Verfahren um ein deterministisches Verfahren. Der aktuelle Zustand des Systemes wird dabei

durch eine Admittanzmatrix an der äußersten Schicht ausgedrückt ([11]). Für ein kubisches Gitter mit der Kantenlängenzahl  $k$  muß für jeden der  $k^3$  Widerstände die komplette Matrix mit  $k^2 \cdot k^2$  Gleichungen neu berechnet werden. Somit ergibt sich eine Ordnung von:

$$O(n) = k^3 \cdot k^2 \cdot k^2 = k^7 \quad (2.23)$$

Dieses Verfahren wird zur Berechnung der Admittanz  $Y$  des Ultrakondensators eingesetzt.

Das schnellste Rechenverfahren in bezug auf die Ordnung des Rechenaufwandes ist die bikonjugierte Gradientenmethode. Diese Methode ist im Gegensatz zu den vorher genannten ein Näherungsverfahren, bei dem die exakt benötigte Anzahl der Schritte von vorneherein nicht genau angegeben werden kann. Es läßt sich jedoch zeigen, daß man im allgemeinen für die Lösung von  $n$  Gleichungen maximal  $n$  Iterationen mit  $n$  innersten Schleifen benötigt ([15]). Die Ordnung des Rechenaufwandes hat somit einen Wert von:

$$O(n) = n \cdot n = k^3 \cdot k^3 = k^6 \quad (2.24)$$

Diese Methode kommt bei der Simulation der oxydkeramischen Brennstoffzelle zum Einsatz.

## 2.6. Rechnersimulation

Nachdem die Ersatzschaltbilder und die Berechnungsverfahren erläutert wurden, soll nun auf die eigentliche Rechnersimulation eingegangen werden. Es handelt sich um die sogenannte Monte-Carlo-Simulationen ([10], [11], [12], [13], [14], [16], [17], [18], [19], [20]). Bei dieser erstellt man zunächst mit Hilfe eines Pseudozufallszahlengenerators ein Modell des Gemischsystemes mit gegebener Auftrittswahrscheinlichkeit von Metall-, Feststoffelektrolytteilchen und eventuellen Poren. Dabei geht man alle Gitterpunkte des Systemes einzeln ab und belegt den jeweiligen Punkt gemäß der Auftrittswahrscheinlichkeit entweder mit einem Metall-, einem Feststoffelektrolytteilchen oder einer Pore. Den Status merkt man sich in einer Matrix. Nachdem das ganze Gitter so besetzt wurde, hat man ein gemäß der Auftrittswahrscheinlichkeiten zufällig besetztes Gesamtsystem. Zwei gegenüberliegende Ränder des Systemes werden mit jeweils einer Kontaktplatte verbunden. Die Admittanz  $Y(\omega)$  zwischen den beiden Platten kann nun für eine beliebige Kreisfrequenz  $\omega$

mit einem der genannten Berechnungsverfahren gelöst werden. Man erhält dadurch sowohl den Realteil, die Konduktanz  $G(\omega)$ , als auch den Imaginärteil, die Suszeptanz  $B(\omega)$ , der Admittanz  $Y(\omega)$  gemäß:

$$Y(\omega) = G(\omega) + i \cdot B(\omega) \quad (2.25)$$

Da in allen Ersatzschaltbildern der einzelnen komplexen Zweigimpedanzen des Netzwerkes nur Ohmsche Widerstände und Kondensatoren und keine induktiven Bauteile vorkommen, läßt sich die Suszeptanz  $B(\omega)$  mit Hilfe der Kapazität  $C_B(\omega)$  charakterisieren in Form von:

$$B(\omega) = \omega \cdot C_B(\omega) \quad (2.26)$$

Im Folgenden wird die Suszeptanz  $B(\omega)$  durch die Kapazität  $C_B(\omega)$  beschrieben. Damit man ein aussagekräftiges Resultat erzielt, führt man den Simulationsvorgang insgesamt  $n_{sim}$ -mal durch und ermittelt von  $G(\omega)$  und  $C_B(\omega)$  die arithmetischen Mittel und die Standardabweichungen. Ein solcher Mittelwert ergibt einen Punkt innerhalb der nachfolgenden Kurvenverläufe. Dann wird ein Parameter des Systemes geändert, wie etwa die Auftrittswahrscheinlichkeiten der Teilchen oder bei dem Ultrakondensator die Kreisfrequenz  $\omega$ , und es werden wieder  $n_{sim}$  Simulationen durchgeführt, bis man alle Werte für einen kompletten Kurvenverlauf gesammelt hat. In den weiter unten aufgeführten Abbildungen über Leitwertsabhängigkeiten werden  $G(\omega)$  normiert auf  $R_{se}^{-1}$ , sowie  $C_B(\omega)$  normiert auf  $C_d$  dargestellt.

## 2.7. Pseudozufallszahlengenerator

Für die Monte-Carlo-Simulation wird ein Pseudozufallszahlengenerator eingesetzt. Dieser hat die Aufgabe, eine Folge von rationalen Zahlen aus dem offenen Intervall von 0 bis 1 zu liefern, welche einer gleichverteilten Zufallsfolge sehr nahe kommt ([06], [15]). Da die Menge der verschiedenen Speicherzustände bei jedem Rechner endlich ist, besitzt jede berechnete Zahlenfolge eine endliche Periode, ab der sich die Folge wiederholt.

Um eine möglichst große Periodendauer zu gewährleisten, werden in dem hier verwendeten Algorithmus zwei Teilfolgen mit einer Periodenlänge von jeweils etwa  $2^{31}$  generiert. Jeder der beiden Teilfolgen liegt folgende aus der elementaren Zahlentheorie stammende

Rekursionsformel zugrunde:

$$y_{i+1} = (a \cdot y_i + b) \bmod c \quad (2.27)$$

Als Werte für  $a$  werden die Werte 40.014 und 40.692, als Werte für  $b$  die Werte 0 sowie für  $c$  die Werte 2.147.483.563 und 2.147.483.399 eingesetzt ([15]). Die Periodenlängen der Teilfolgen liegen beide oberhalb von  $10^9$ . Eine solche Rekursionsformel wurde erstmals 1969 von Lewis, Goodman und Miller vorgestellt ([21]). Die Werte der Teilfolgen werden gemäß L'Ecuyer ([22]) voneinander abgezogen und mit Hilfe eines Feldes von 32 Teilergebnissen nochmals gestreut nach Bays-Durham ([15]).

Insgesamt beläuft sich die Periodenlänge des kompletten Algorithmus auf etwa  $2 \cdot 10^{18}$ , was wesentlich größer ist als die Anzahl der benötigten Pseudozufallszahlen. Dies ist für das Monte-Carlo-Verfahren sehr wichtig; die berechneten Gitterbelegungen würden ansonsten von einer zufälligen Wahrscheinlichkeitsbelegung abweichen und das Ergebnis verfälschen.

## 2.8. Effective-Medium-Theory

Die Effective-Medium-Theory wurde im Jahre 1935 von Bruggeman in Leipzig vorgestellt ([23]). Sie stellt eine mathematische Näherung der Admittanz von heterogenen Gemischen dar ([24], [25]). Das weitverzweigte elektrische Netzwerk wird hierbei durch ein einziges, stark vereinfachtes Ersatzschaltbild wiedergegeben. Abbildung 2.9 zeigt eine derartige Modellbildung für ein System von Metall-Feststoffelektrolytgemischen zwischen zwei Metallkontaktplattenflächen.

Ein solches Modell beschreibt die Admittanz des Netzwerkes für den Grenzwert der Frequenz  $\omega \rightarrow 0$ , das bedeutet, das Ersatzschaltbild gibt die Wechselspannungseigenschaften des Systemes für niedrigste Frequenzen wieder. Das Verhalten des Ersatzschaltbildes wird mit Hilfe der sogenannten Single-Bond-Approximation durch mathematische Gleichungen für die Konduktanz  $G$  und die Suszeptanz  $B$  beschrieben ([24]). Auf Grund der starken Vereinfachung haben die Gleichungen die Eigenschaft, das Systemverhalten nur noch angenähert abzubilden. Insbesondere hat sich die Perkolationsschwelle  $p_c$  eines derart modellierten Systemes geändert. Durch die Änderung des sogenannten Bernasconi-Wiesmann-Parameter  $q$  ([25]) vom ursprünglichen Wert auf einen neuen Wert ist es möglich, den Wert der Perkolationsschwelle  $p_c$  wieder einem realitätsnahen Wert anzugleichen. Allerdings werden durch diese Anpassung

andere Systemeigenschaften, wie beispielsweise das Admittanzverhalten in der Nähe der Perkolationschwelle  $p_c$ , verfälscht. In den folgenden Untersuchungen werden die Resultate sowohl für den ursprünglichen Wert von  $q$  als auch für den angepaßten Wert dargestellt.

Es ergeben sich gemäß [24] für  $G(P_{me}, q)$  und  $B(P_{me}, q)$  die nachfolgenden Gleichungen, welche im Kapitel 3 näher studiert werden. Die Parameter  $G_{se}$ ,  $G_{me}$  und  $k$  werden dabei nach [24] und [07] folgendermaßen belegt:  $G_{se} = R_{se}^{-1}$ ,  $G_{me} = 10^3 R_{se}^{-1}$  und  $k = 80$  für ein zweidimensionales Gitter beziehungsweise  $k = 12$  für ein dreidimensionales Gitter:

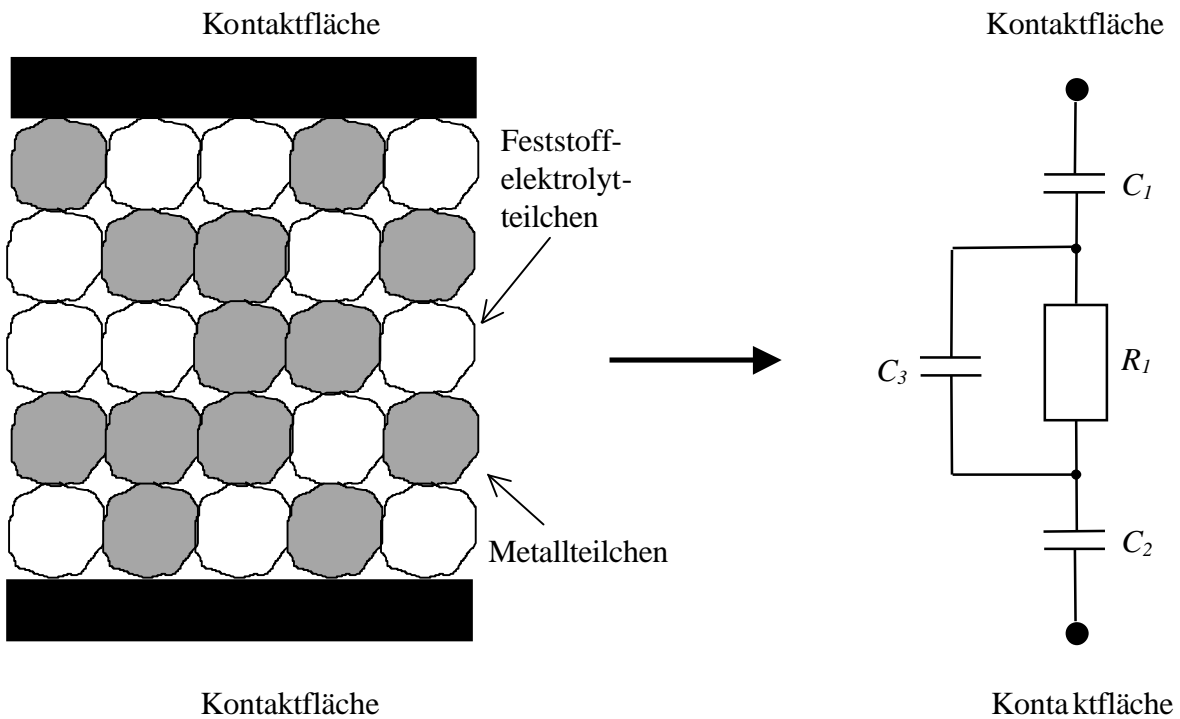


Abbildung 2.9: Umwandlung eines größeren elektrischen Netzwerkes in ein stark vereinfachtes Ersatzschaltbild durch die Effective-Medium-Theory

$$P_1(P_{me}) = P_{me}^2 \quad (2.28)$$

$$P_2(P_{me}) = (1 - P_{me})^2 \quad (2.29)$$



$$P_3(P_{me}) = 2 \cdot P_{me} \cdot (1 - P_{me}) \quad (2.30)$$

$$h_0(P_{me}, q) = \frac{P_3(P_{me}) + P_2(P_{me}) - P_1(P_{me}) \cdot q + \frac{G_{se}}{G_{me}} \cdot (P_1(P_{me}) + P_3(P_{me}) - P_2(P_{me})) \cdot q}{q} \quad (2.31)$$

$$h_1(P_{me}, q) = \frac{P_1(P_{me}) + P_2(P_{me}) - P_3(P_{me}) \cdot q}{q^2} \quad (2.32)$$

$$b_0(P_{me}, q) = \frac{\frac{G_{se}}{G_{me}} \cdot (P_3(P_{me}) - (P_1(P_{me}) + P_2(P_{me}))) \cdot q}{q^2} \quad (2.33)$$

$$b_1(P_{me}, q) = \frac{P_2(P_{me}) - (P_1(P_{me}) + P_3(P_{me})) \cdot q + \frac{G_{se}}{G_{me}} \cdot (P_1(P_{me}) - (P_2(P_{me}) + P_3(P_{me}))) \cdot q}{q^2} \quad (2.34)$$

$$f_0(P_{me}, q) = \frac{-h_0(P_{me}, q) + \sqrt{(h_0(P_{me}, q))^2 + 4b_0(P_{me}, q)}}{2} \quad (2.35)$$

$$f_1(P_{me}, q) = \frac{\frac{G_{se}}{G_{me}} \cdot q^2 - h_1(P_{me}, q) \cdot (f_0(P_{me}, q))^2 - b_1(P_{me}, q) \cdot f_0(P_{me}, q)}{3 \cdot (f_0(P_{me}, q))^2 + 2 \cdot f_0(P_{me}, q) \cdot h_0(P_{me}, q) + b_0(P_{me}, q)} \quad (2.36)$$

Daraus ergibt sich schließlich:

$$G(P_{me}, q) = G_{me} \cdot f_0(P_{me}, q) \quad (2.37)$$

$$B(P_{me}, q) = \omega \cdot (C_d \cdot (\frac{1 + 4\pi \cdot f_1(P_{me}, q)}{4\pi})) \cdot k_{Gitter} \quad (2.38)$$

In Kapitel 3 werden die Ergebnisse für die Konduktanz  $G$  und die Suszeptanz  $B$  der Rechnersimulation mit den Werten der Konduktanz  $G$  und der Suszeptanz  $B$  der Effective-Medium-Theory verglichen.

## 3. Ultrakondensatoren

### 3.1. Eigenschaften und Einsatzbereiche

Der Kondensator ist ein elektrischer Energiespeicher. Gegenüber der Batterie weist der Kondensator eine Reihe von Vorzügen auf: schnelles Laden und Entladen, sehr hohe Be- und Entladestromstärken, praktisch keine Materialveränderungen und dadurch hohe Zyklendauern sowie einen langen Betriebszeitraum. In einem wesentlichen Punkt hat der Kondensator gegenüber der Batterie jedoch einen Nachteil. Die in ihm gespeicherte Energie  $W$  ist im Vergleich zur Batterie bei gleicher Ladung  $Q$  und Spannung  $U$  nur halb so groß:

$$\text{Energie } W \text{ innerhalb eines Kondensators} : W = \frac{1}{2} \cdot Q \cdot U \quad (3.1)$$

$$\text{Energie } W \text{ innerhalb einer Batterie} : W = Q \cdot U \quad (3.2)$$

Diese Eigenschaft beruht auf der Tatsache, daß mit entnommener Ladung  $Q$  auch  $U$  am Kondensator absinkt, wobei bei der Batterie  $U$  bis zur vollständigen Entladung nahezu konstant bleibt. Es gibt zahlreiche Bemühungen, die oben genannten Vorteile der Kondensatoren mit der hohen Energiedichte von Batterien zu kombinieren. Um größere Energiedichten zu erzeugen, geht man heute immer mehr vom bisher verwendeten dielektrischen-physikalisch-elektrostatischen Prinzip zum elektrochemischen Wirkprinzip über. Der Energiedichte von dielektrischen Kondensatoren mit  $0,005 \text{ J/cm}^3$ , wie etwa Aluminium-Elektrolyt-Kondensatoren, stehen Energiedichten von elektrochemischen Kondensatoren mit  $10 \text{ J/cm}^3$  gegenüber ([02]), beispielsweise bei Doppelschichtkondensatoren mit Kohlenstoffkontakt-fläche. Bei den elektrochemischen Kondensatoren unterscheidet man zwischen zwei Arten:

- elektrostatische Doppelschichtkondensatoren ohne Faraday-Reaktionen, Ultrakondensatoren oder Ultracaps genannt, und
- Faradaysche Kondensatoren mit Redox- und Intercalationsreaktionen, als Superkondensatoren oder Supercaps bezeichnet.

Bei elektrostatischen Doppelschichtkondensatoren findet die Ladungsspeicherung durch Ladungstrennung und Ausrichtung von Solvationsdipolen an der Doppelschicht statt ([26]).

Hierbei tritt kein Ladungsdurchtritt auf, so daß die chemische Zusammensetzung konstant bleibt; erst bei Überspannungen erfolgt ein unerwünschter Ladungsdurchtritt. Bei Faradayschen Kondensatoren vollzieht sich die Ladungsspeicherung dagegen auf Grund von chemischen Reaktionen und Ladungsdurchtritten durch die Doppelschicht, was man als Faraday-Reaktion bezeichnet.

Ihre Anwendung finden elektrochemische Kondensatoren überall dort, wo hohe Energiedichten gefordert sind. So dienen sie als Batterieersatz, wie beispielsweise in Solaruhren und -radios, oder sie werden als schneller Energielieferant parallel zu Batterien eingesetzt, wie etwa in der Automobilindustrie. Seit vielen Jahren gibt es bereits technische Anwendungen, hier seien die Doppelschichtkondensatoren mit Kohlenstoffkontaktfläche von NEC und Panasonic genannt, sowie spezielle Anwendungen mit Rutheniumoxyden im militärischen Bereich und in der Weltraumforschung ([02]).

Als Grundmaterial für solche elektrostatischen Doppelschichtkondensatoren dienen insbesondere Metall-Feststoffelektrolytgemische. Als Metall findet unter anderem Nickel, als Feststoffelektrolyt beispielsweise  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  Anwendung. Im folgenden wird daher das System eines Ultrakondensators auf Grundlage von Metall-Feststoffelektrolytgemischen simuliert. Zudem werden seine Eigenschaften näher untersucht.

### **3.2. Bisher durchgeführte Untersuchungen**

Perkolations- und Leitwertuntersuchungen von Gemischen sind bereits Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen.

Eine Abhandlung über elektrische Eigenschaften von einer ganzen Reihe sauerstoffleitender Feststoffelektrolyten wird im Jahre 1970 von Etsell und Flengas veröffentlicht ([27]). Neben unterschiedlichen Einsatzbedingungen werden auch technische Anwendungen der Elektrolyte beschrieben. Der Temperaturbereich der darin beschriebenen Elektrolyte liegt zwar oberhalb von  $1.000^\circ\text{C}$  und damit im Bereich der oxydkeramischen Brennstoffzelle und außerhalb des gewöhnlichen Einsatzbereiches von Kondensatoren, die generellen Eigenschaften der dort beschriebenen Typen finden sich jedoch auch bei Elektrolyten im Niedertemperaturbereich wieder.

A. E. Ukshe und E. A. Ukshe analysieren im Jahre 1981 Metall-Feststoffelektrolytgemische, wobei sie ihre theoretischen Berechnungen auf die Grundlage der Effective-Medium-Theory stützen ([28]). Sie verwenden als Ausgangspunkt ihrer Untersuchung einen einfachen

Schaltkreis (Abbildung 1 in [28]), welcher das Verhalten des gesamten Systemes wiedergeben soll. Obgleich dieser einfache Schaltkreis nur eine sehr grobe Näherung eines komplexen linearen Netzwerkes darstellt, lassen sich viele Ähnlichkeiten zwischen diesem Ansatz und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bei der Abhängigkeit von der Zusammensetzung sowohl der Konduktanz  $G$  als auch der Kapazität  $C_B$ , welche die Suszeptanz  $w \cdot C_B$  beschreibt, erkennen (Abbildung 1 und 2 in [28]).

Eine experimentelle Untersuchung über ein Gemisch aus Kohlenstoff- und Elektrolytteilchen ( $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ ) führen im Jahre 1981 Atovmyan, Bukun, Uksche und Vakulenko durch ([29]). Da Kohlenstoff in Graphitform ebenso wie Metall elektronenleitend ist, existieren viele Parallelen mit den hier vorgestellten Ergebnissen. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings darin, daß in [29] die Kohlenstoffteilchen mit 7  $\mu\text{m}$  Durchmesser und die Elektrolytteilchen mit 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser eine voneinander abweichende Größe besitzen. Die daraus resultierende Gitterstruktur ist somit nicht durch ein einfaches Gitter zu beschreiben und weicht deshalb von den hier vorgestellten Modellen ab. Trotzdem sind beachtliche Gemeinsamkeiten in der Frequenzabhängigkeit der Konduktanz  $G$  und der Kapazität  $C_B$  zu erkennen. Bei der Konduktanz  $G$  ist genau wie im hier untersuchten Falle ein starker Anstieg mit Bildung eines Plateaus zu erkennen (Abbildung 2 in [29] und Abbildung 3.12 in dieser Arbeit), wohingegen die Kapazität  $C_B$  mit steigender Frequenz stark abfällt (Abbildung 1 in [29] und Abbildung 3.13 in dieser Arbeit). Auch die Ergebnisse zu der Abhängigkeit von der Zusammensetzung weisen viele Gemeinsamkeiten auf. Es gibt mit steigendem Metallanteil einen Anstieg der Konduktanz  $G$  (Abbildung 4 in [29] und Abbildung 3.14 respektive), und die Kapazität  $C_B$  zeigt ein scharfes Maximum im Bereich der Perkolationsschwelle des Metalles (Abbildung 3 in [29] gegenüber Abbildung 3.15 innerhalb dieser Studie).

Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Porösität von Gemischsystemen steht im Vordergrund der Veröffentlichung von Roberts und Schwartz aus dem Jahre 1985 ([30]). Es wird ein geometrisches Modell von Kugeln vorgestellt, an welchem das Verhalten der Leitfähigkeit bei abnehmender Porösität durch wachsende Radien und steigende Verformungen untersucht wird. Die Leitfähigkeit ist dabei proportional zur minimalen Verbindungsfläche zweier Kugeln, welche mit Hilfe eines Potenzgesetzes in Abhängigkeit vom Radius der Kugeln beschrieben wird. Das geometrische Modell wird abschließend mit Querschnitten von realen Gemischsystemen verglichen, wobei auffällige Ähnlichkeiten bezüglich der Gemischstruktur deutlich werden.

Eine sehr ausführliche Abhandlung über die physikalischen Eigenschaften von Gemischsystemen findet sich bei Bergman und Stroud aus dem Jahre 1986 ([31]). Ein Gemischsystem

wird in dieser Arbeit zunächst mit Hilfe der Effective-Medium-Theory anhand von wenigen Parametern beschrieben. Dazu wird die elektrische Feldstärke  $E$  zusammen mit der Admittanz  $Y$  im Innern des Gemisches untersucht. Die Teilchen, aus welchen sich das Gemisch zusammensetzt, werden hierbei als kugelförmig angenommen. In der zweiten Hälfte der Arbeit von Bergman und Stroud wird ein kurzer Überblick über Simulationsverfahren gegeben, welche das Gemischsystem als ein lineares Netzwerk abbilden. In dieser prinzipiellen Darstellung wird allerdings auf die dabei benutzten Ersatzschaltbilder und ihren Eigenschaften nicht näher eingegangen. Am Ende der Arbeit werden Nichtlinearitäten zwischen der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Verschiebungsdichte  $D$  analysiert.

Blender, Bunde, Dieterich und Roman untersuchen während der Jahre 1985 bis 1987 in [32], [33] und [34] Perkolationsverhalten und Leitfähigkeit von Gemischsystemen. Hierbei ist eine Mischung aus Feststoffelektrolyt- und nichtleitenden Teilchen Gegenstand der Betrachtungen. Auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzung sind die verwendeten Ersatzschaltbilder abweichend von denen in der hier vorliegenden Arbeit.

In [32] und [33] wird der Gleichstromfall untersucht. Hier setzt sich das Netzwerk aus einer Menge von drei verschiedenen Widerstandstypen zusammen, welche alle aus rein Ohmschen Widerständen bestehen.

Der Wechselstromfall wird in [34] näher betrachtet. Als Ersatzschaltbilder kommen auch in dieser Untersuchung wieder drei Typen in Form von Zweipolen zum Einsatz, wobei in jedem Ersatzschaltbild ein Kondensator jeweils gleicher Größe verwendet wird. Auf Grund der unterschiedlichen Gemischsysteme und der daraus resultierenden unterschiedlichen Ersatzschaltbilder sind die Ergebnisse mit denen in der vorliegenden Arbeit nicht direkt zu vergleichen. Jedoch bestehen qualitativ einige Gemeinsamkeiten, was die Abhängigkeit der Konduktanz  $G$  von der Kreisfrequenz  $\omega$  und die Abhängigkeit der Kapazität  $C_B$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{se}$  betrifft (vergleiche Abbildungen 5 und 6 in [34] mit Abbildungen 3.3 und 3.6 in der vorliegenden Arbeit).

Im Jahr 1988 veröffentlichen Baziad, Breton, Toutin und Gourdenne eine Abhandlung über kapazitive Eigenschaften von Aluminium-Epoxydharz-Pulvern ([35]). Sie untersuchen Proben mit verschiedenen Anteilen von Aluminium bei Frequenzen zwischen 10 Hz und 800 kHz. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen.

Theoretische Betrachtungen über die Perkolationstheorie in Zusammenhang mit der Leitfähigkeit finden sich außer in dem bereits erwähnten Werk von Stauffer ([04]) auch in der Betrachtung von Havlin aus dem Jahre 1989 ([36]). Letztgenannter beschreibt neben anderen

Eigenschaften insbesondere das Verhalten der Konduktanz  $G$  bei ungeordneten Strukturen in der Nähe ihrer Perkolationsschwellen.

Renormalisierungsgruppen-Transformationen sind das Thema der Veröffentlichung von Neimark aus dem Jahre 1990 ([37]). In dieser theoretischen Betrachtung werden dreidimensionale dünne Schichten untersucht, welche in zwei Dimensionen jeweils eine sehr große Ausdehnung  $x$  und  $y$  haben und in der dritten Dimension eine schmale Dicke  $z$  besitzen. Die Systeme werden mit Hilfe der Renormalisierungsgruppen-Transformationen auf zweidimensionale Systeme mit  $z = 1$  abgebildet. Untersucht werden Gemischsysteme bestehend aus Leitern und Supraleitern sowie Gemischsysteme bestehend aus Metall- und Feststoffelektrolytteilchen in der Nähe der Perkolationsschwellen. Besonders interessant in Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sind die Betrachtungen über die Leitfähigkeit von Metall-Feststoffelektrolytgemischen. Es zeigt sich ebenfalls ein ausgeprägtes Maximum für die Suszeptanz  $B$  im Bereich der Perkolationsschwellen (siehe Abbildung 4 von [37] und Abbildung 3.14 dieser Arbeit).

Gingold und Lobb haben die Konduktanz  $G$  von einfachen Gemischsystemen zum Gegenstand ihrer Untersuchung aus dem Jahre 1990 gemacht ([38]). Die Systeme bestehen aus einer Mischung von leitenden und nicht leitenden Teilchen. Da hier nur der Gleichspannungsfall und die Konduktanz  $G$  betrachtet wird, leitet das Gesamtsystem erst oberhalb der Perkolationsschwelle der leitenden Teilchen. Anhand von geometrischen Perkulationsbetrachtungen im Bereich der Perkolationsschwelle wird die Abhängigkeit der Konduktanz  $G$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P$  der leitenden Teilchen an kubischen Gittern analysiert. Als besonders interessant erweist sich eine Schätzung für die exponentielle Abhängigkeit der Konduktanz  $G$  von der Schichtdicke  $b$  des Systemes im Bereich der Perkolationsschwelle.

Eine ausgiebige Untersuchung über die Leitfähigkeit von Gemischsystemen ist im Jahre 1990 von Clerc, Giraud, Laughier und Luck erschienen ([39]). In dieser Arbeit werden die physikalischen Eigenschaften der Gemische, wie beispielsweise die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  sowie die Konduktanz  $G$ , sowohl theoretisch als auch am praktischen Beispiel untersucht. Die Gemischsysteme bestehen hierbei aus einer Mischung von zwei Arten von Teilchen. Die eine Art besteht aus Metall, die andere aus einem Dielektrikum. Neben generellen geometrischen und statistischen Eigenschaften der Gemischsysteme werden verschiedene Methoden zur Berechnung der Admittanz kurz beschrieben, darunter die Effective-Medium-Theory und das Transfer-Matrix-Verfahren. Zwei Modelle von Gemischsystemen werden besonders ausführlich dargelegt: das R-C Modell und das RL-C Modell, jeweils mit zwei Arten von

Ersatzschaltbildern. Beim R-C Modell sind ein rein Ohmscher Widerstand für die Verbindung zwischen zwei Metallteilchen und ein Kondensator für die Verbindung zwischen Metall- und dielektrischem Teilchen vertreten. Beim RL-C Modell wird der rein Ohmsche Widerstand noch durch eine parallel geschaltete Spule ergänzt. Demgegenüber werden in der hier vorliegenden Arbeit die Gemischmodelle noch wesentlich stärker differenziert, insbesondere durch weitere und ausführlichere Ersatzschaltbilder.

Die Herleitung einer Effective-Medium-Theory für Metall-Feststoffelektrolytgemische wird in der Veröffentlichung von Gluzman, Kornyshev und Neimark aus dem Jahre 1995 beschrieben ([24]). Das Gesamtsystem wird im Rahmen der Effective-Medium-Theory durch einfache Ersatzschaltbilder dargestellt, welche die grundlegenden Eigenschaften und Tendenzen des Gemischsystemes zu beschreiben vermögen. Gleichzeitig stellen die Autoren jedoch auch Ersatzschaltbilder für die Verbindungen zwischen unterschiedlichen Teilchentypen vor, welche in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen und weiter verfeinert werden (Vergleiche Abbildung 4 von [24] mit Abbildung 2.7 sowie 2.8 der vorliegenden Arbeit). Anstelle der Simulation durch ein lineares Netzwerk wird das Gemischsystem in [24] anhand von zwei Modellen aus der Effective-Medium-Theory beschrieben: der Single-Bond-Approximation sowie der Low-Concentration-Cluster-Approximation. Das erste Modell charakterisiert das System mit Hilfe eines einzelnen Zweipoles zwischen zwei Knoten, das zweite beschreibt das System mit Hilfe von mehreren Zweipolen, welche von einem Knoten sternförmig ausgehen. Für beide Modelle werden die Anteile sowohl der Konduktanz als auch der Suszeptanz berechnet und graphisch dargestellt. Für den Fall eines Einsatzes des Systems als Kondensator wird die Auswirkung einer Isolierschicht, welche sich in der Mitte des Systemes befindet, beschrieben. Weiterhin wird auf die Kapazitätserhöhung bei Kondensatoren auf Basis von Metall-Feststoffelektrolytgemischen gegenüber herkömmlichen Kondensatoren auf Basis von Metall-Dielektrika hingewiesen und der Unterschied der Kondensatortypen anhand der physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Metall und Feststoffelektrolyt erläutert.

Im Vergleich zu den bisher erschienenen Arbeiten wird in der vorliegenden Arbeit ein neues und differenzierteres Modell speziell für Metall-Feststoffelektrolytgemische vorgestellt. Hierzu werden Ersatzschaltbilder eingeführt, welche das physikalische Verhalten der einzelnen Verbindungsarten besser beschreiben als die bislang vertretenen Ersatzschaltbilder. Das Modell wird im vierten Kapitel noch weiter ausgebaut, um den besonderen Eigenschaften der oxydkeramischen Brennstoffzelle gerecht zu werden, insbesondere im Hinblick auf Poren und Sinterprozesse innerhalb der Zelle.

### 3.3. Modell des Ultrakondensators

Elektrostatische Doppelschichtkondensatoren auf Basis von Metall-Feststoffelektrolytgemischen sind prinzipiell aus einem Verbund von zwei metallischen Kontaktplattenflächen und einem dazwischenliegenden Gemischsystem aufgebaut. Das Gemisch, bestehend aus einem feststehenden Anteil von Metall- und Feststoffelektrolytteilchen, wird verdichtet und als flache Scheibe zwischen den beiden Metallplatten angebracht. Durch die an eine Metallplatte angrenzenden Metallteilchen wird die metallische Oberfläche vergrößert und in dem Inneren des Gemisches aufgefaltet. Die Auftrittswahrscheinlichkeit der Metallteilchen ist bei einem Gemischsystem ohne Isolierschicht in der Mitte des Systemes immer kleiner als die Perkolationsschwelle, damit keine durchgehenden Metallverbindungen zwischen den beiden Kontaktplatten auftreten können. Da der Feststoffelektrolyt nur ionenleitend ist, und es keinen Ladungsdurchtritt in Form einer Faraday-Reaktion an der Grenzfläche Metall/Feststoffelektrolyt gibt, ist ein Gleichstrom von der einen zur anderen Kontaktplattenfläche ohne durchgehende Metallverbindungen nicht möglich. Durch die Ausbildung der kapazitiven Doppelschicht entlang der großen Grenzfläche zwischen Metall und Feststoffelektrolytteilchen entsteht eine hohe Gesamtkapazität. Die Grenzfläche breitet sich innerhalb des Gemisches in drei Dimensionen aus, wodurch die Kapazität solcher Systeme gegenüber herkömmlichen zweidimensional aufgebauten Schichtkondensatoren wesentlich größer ist. Darüber hinaus weist die Doppelschicht zwischen Metall- und Feststoffelektrolytteilchen eine deutlich höhere Kapazität als bei Doppelschichten zwischen Metall und üblichen Dielektrika auf.

Um mögliche Kurzschlüsse zwischen den Kontaktplatten in jedem Falle zu vermeiden, wird typischerweise eine Isolierschicht aus reinem Feststoffelektrolyt in der Mitte des Kondensators angebracht. Durch den Einsatz dieser Isolierschicht kann die Auftrittswahrscheinlichkeit der Metallteilchen auch oberhalb der Perkolationsschwelle liegen, so daß es möglich ist, die Verteilung der Gemischanteile zwischen Metall- und Feststoffelektrolytteilchen für eine möglichst hohe Kapazität des Gesamtsystemes optimal zu wählen. In Abbildung 3.1 ist ein solches Gemischmodell des Doppelschichtkondensators zu erkennen.

Innerhalb der hier vorliegenden Arbeit werden zunächst ein zweidimensionales quadratisches System der Gitterlängenzahl  $L = 80$  und Gitterbreitenzahl  $B = 80$ , danach ein dreidimensionales kubisches System der Gitterlängenzahl  $L = 12$ , Gitterbreitenzahl  $B = 12$  und Gitterdickenzahl  $D = 12$  auf ihre Eigenschaften hin untersucht; beide Systeme sind ohne Isolierschicht. Zum Abschluß wird ein dreidimensionales System mit einer Isolierschicht



studiert, welches die Größe von  $L = 12$ ,  $B = 12$ ,  $D = 13$  besitzt.

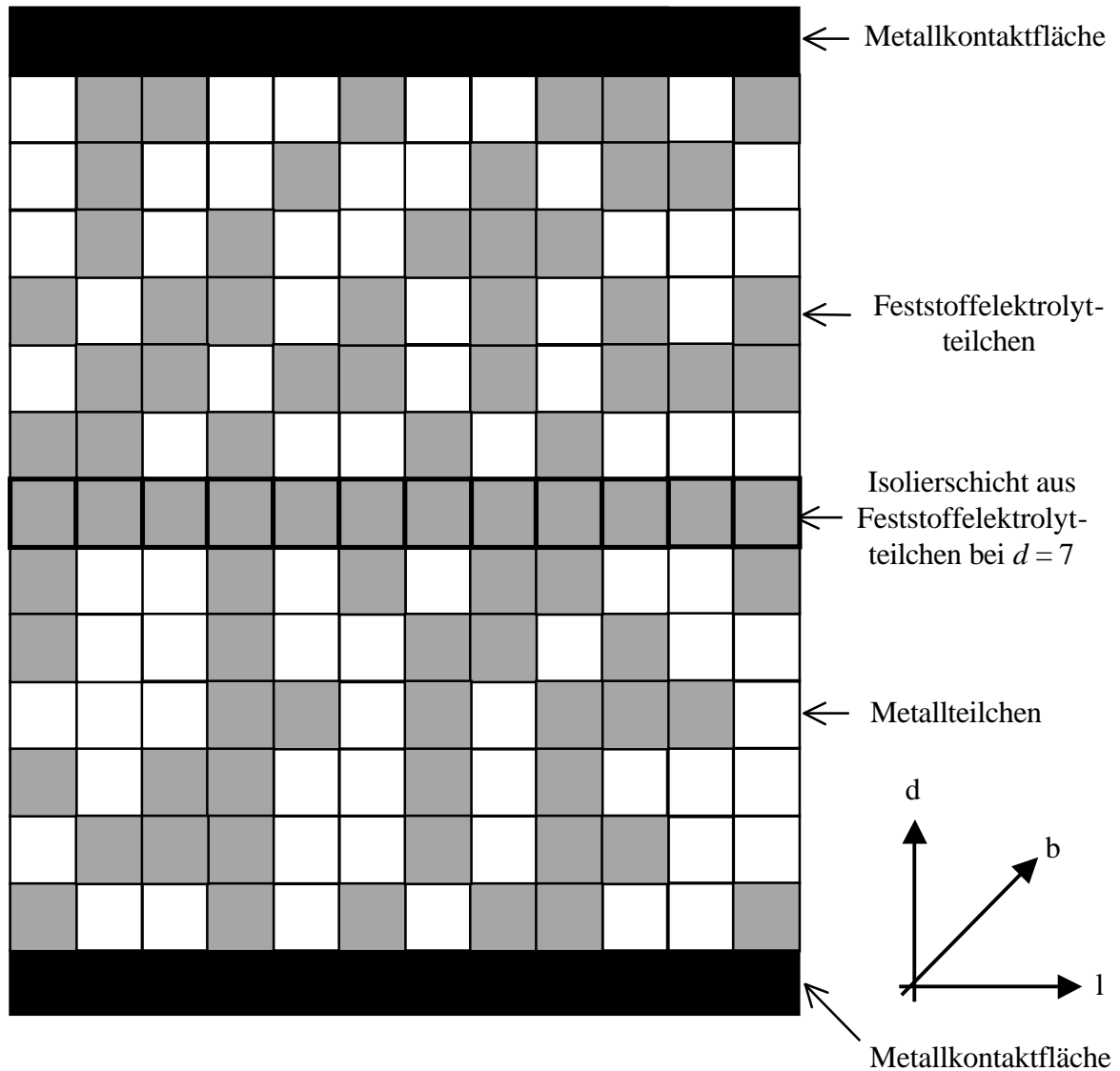


Abbildung 3.1: Gemischmodell des Doppelschichtkondensators der Größe  $L = 12$  und  $D = 13$  mit Mittelschicht bei  $d = 7$

### 3.4. Ersatzschaltbilder

Als Ersatzschaltbilder für die Verbindungen zwischen Metall- und Feststoffelektrolyt-teilchen finden die in Kapitel 2.4 vorgestellten komplexen Ersatzschaltbilder ihre Anwendung. Die Ohmschen Widerstände werden auf die Größe  $R_{se}$ , die Kapazitäten auf die Größe  $C_d$  ([07]) genormt. Die Werte lauten im einzelnen:

$$R_{se} = 30 \Omega \quad (3.3)$$

$$R_{me} = 10^{-3} R_{se} = 0,03 \Omega \quad (3.4)$$

$$C_d = 100 \text{ pF} \quad (3.5)$$

$$C_g = 10^{-4} C_d = 10^{-2} \text{ pF} \quad (3.6)$$

Die Kreisfrequenz  $\omega$  wird genormt auf die Normkreisfrequenz  $\omega_N$  beziehungsweise auf die technische Normfrequenz  $f_N$  :

$$\omega_N = 2\pi \cdot f_N = \frac{1}{C_d \cdot R_{se}} = 2\pi \cdot 53 \text{ MHz} \quad (3.7)$$

Die technische Normfrequenz  $f_N$  liegt damit bei 53 MHz. Als Werte für die komplexen Widerstände der Ersatzschaltbilder zwischen Metall-Metall  $Z_{me-me}$  gemäß (2.16), Feststoffelektrolyt-Feststoffelektrolyt  $Z_{se-se}$  gemäß (2.17) und Metall-Feststoffelektrolyt  $Z_{me-se}$  gemäß Gleichung (2.19) ergeben sich somit in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega$  :

$$Z_{me-me}(\omega) = R_{me} \quad (3.8)$$

$$Z_{se-se}(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R_{se}} + i \cdot \omega \cdot C_g} \quad (3.9)$$

$$Z_{me-se}(\omega) = \frac{R_{me}}{2} + \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_d} + \frac{1}{\frac{2}{R_{se}} + i \cdot \omega \cdot 2 \cdot C_g} \quad (3.10)$$

### 3.5. Berechnungsverfahren

Als Berechnungsverfahren findet das Transfer-Matrix-Verfahren Anwendung. Es ist ein schnelles deterministisches Verfahren und eignet sich gut, um die Admittanz  $Y$  für den zwei- und dreidimensionalen Fall zu ermitteln. Die Berechnungen wurden zunächst auf einer CRAY-YMP und einer IBM ES-9000 am Zentralinstitut für angewandte Mathematik an der Kernforschungsanlage Jülich mit Hilfe eines FORTRAN-Programmes durchgeführt. Auf Grund der vielen notwendigen bedingten Sprünge ließ sich das Programm nur sehr unzureichend vektorisieren. Ein Vergleichstest dieses Programmes auf einem Pentium-Rechner mit 166 MHz Prozessortakt ergab, daß das Programm auf dem Mikrorechner ohne gravierende Unterschiede in bezug auf den nötigen Rechenzeitbedarf ablief. Alle weiteren Simulationen und Leitwertberechnungen wurden daher auf dem Pentium-Rechner durchgeführt. Auf Grund der Verfügbarkeit der Programmiersprache FORTRAN sowohl im Großrechner- als auch im Mikrorechnerbereich und der Ausgabe in ASCII-Form konnte das Programm praktisch ohne Quelltextänderung von dem Groß- auf den Mikrorechner übertragen werden.

### 3.6. Rechnersimulation

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, erfolgt die Simulation mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode. Es werden zunächst ein zweidimensionales quadratisches und im Anschluß daran zwei dreidimensionale kubische Systeme untersucht. Das eingesetzte FORTRAN-Programm ist mit seiner Struktur in Abbildung 3.2 dargestellt. Es dient zur Berechnung der Admittanz  $Y$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Das Programm ist in der Lage, eine mittlere Isolierschicht im kubischen Gitter zu berücksichtigen. Es gliedert sich in mehrere Unterprogramme auf. Das Hauptprogramm besteht aus dem Aufruf der beiden Unterprogramme „WRITE\_HEADLINE“ und „CHECK\_INTERVALL“. Das Unterprogramm „WRITE\_HEADLINE“ öffnet eine Textdatei und gibt alle für die Simulation wichtigen Parameter, wie etwa die Gittergrößenzahlen des Systemes, die Anzahl der Durchläufe und die komplexen Werte der Impedanzen, in Form von ASCII-Daten zeilenweise aus. Die eigentliche Programmschleife befindet sich in dem Unterprogramm „CHECK\_INTERVALL“. Hier wird mit einer vorgegebenen Schrittweite der Metallanteil von 0 bis 1 in einzelnen Schritten erhöht und für jeden Schritt eine Anzahl von  $n_{sim}$ -Simulationen berechnet. In jeder Simulation wird ein

Gitter in Form einer Admittanzmatrix im Speicher des Rechners zufällig aufgebaut und die Admittanz  $Y$  des Systemes zwischen einer oberen Kontaktplatte bei  $D = 13$  und unteren Kontaktplatte bei  $D = 0$  berechnet. Am Ende eines jeden Schrittes wird das arithmetische Mittel und die Standardabweichung für die Konduktanz  $G$  und die Suszeptanz  $B$  der Admittanz  $Y$  bestimmt und in der Textdatei abgelegt. Die Dateiausgabe erfolgt mittels des Unterprogrammes „WRITE\_DATA“. Hier speichert der Rechner die Daten zeilenweise in ASCII-Form in die Textdatei. Das ASCII-Format ermöglicht, die spätere Datenauswertung unabhängig von speziellen Datenformaten zu halten. Die Berechnung der Admittanz  $Y$  erfolgt in dem Unterprogramm „CALCULATE\_NETWORK“. Das System wird scheibenweise parallel zu den Kontaktplatten in  $B$ -Richtung aufgebaut. Dazu werden die Impedanzen der jeweiligen Scheibe zunächst in  $L$ -, dann in  $D$ - und schließlich in  $B$ -Richtung gemäß der vorgegebenen Anteile der Metall- und Feststoffelektrolytteilchen zufällig mit Hilfe eines Pseudozufallszahlengenerators hinzugefügt; bei jedem neu hinzugefügten Widerstand ist die Admittanzmatrix erneut zu berechnen ([10]). Die Admittanzmatrix gibt den jeweiligen Leitwertzustand des Gesamtsystemes an der äußersten Schicht wieder. Die Berechnung der Admittanz zwischen zwei einzelnen Knoten des Systemes übernimmt das Unterprogramm „CALCULATE\_BOND\_RESISTANCE“. Hier wird in Abhängigkeit der beiden beteiligten Knoten die jeweilige Admittanz zwischen den Knoten zurückgeliefert.

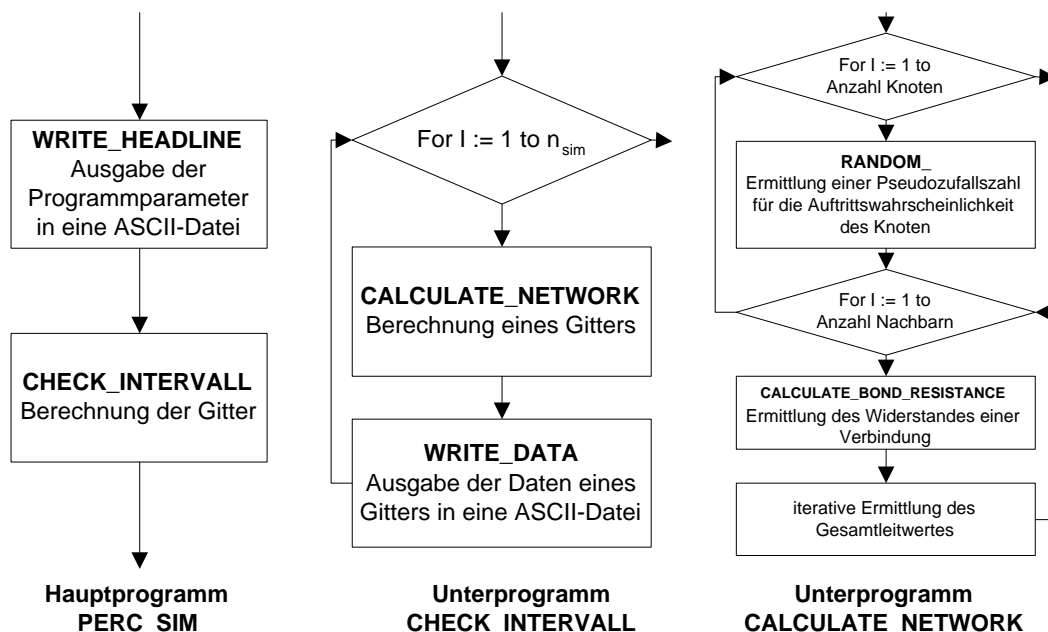


Abbildung 3.2: Aufbau des Simulationsprogrammes PERC\_SIM

Das Unterprogramm „RANDOM\_“ liefert eine Folge von Pseudozufallszahlen, basierend

auf dem Pseudozufallszahlengenerator „RAN2“ von L'Ecuyer mit Bays-Durham Verteilung ([15]). Es wird am Anfang des Programmes einmal initialisiert. Dadurch ist es möglich, mit verschiedenen Zufallsbelegungen die Ergebnisse der Simulationen zu prüfen und deren Qualität in bezug auf die Zufallsbelegung sicherzustellen.

### 3.7. Ergebnisse der Untersuchungen an dem zweidimensionalen System

Das zweidimensionale System besitzt einen eher theoretischen Charakter, weist jedoch signifikante Parallelen zu der Effective-Medium-Theory auf. Die Ergebnisse des zweidimensionalen Systemes sind aufgrund ihrer überraschenden Werte im niederfrequenten Bereich von großem Interesse. Das System basiert auf einem quadratischen Gittermodell, also einem Sonderfall des kubischen Gitters mit der Gitterlängenzahl  $L = 1$ . Die Werte für die Gitterlängenzahl  $L$ , die Gitterbreitenzahl  $B$  und die Gitterdickenzahl  $D$  lauten im einzelnen:

$$L = 1 \quad (3.11)$$

$$B = 80 \quad (3.12)$$

$$D = 80 \quad (3.13)$$

Aufgetragen werden auf der Ordinate die Konduktanz  $G(w)$  beziehungsweise  $G(P_{me})$  jeweils normiert auf  $R_{se}^{-1}$ , sowie für die kapazitiven Ergebnisse die Kapazität  $C_B(w)$  normiert auf  $C_d$ . Durch die Normierung wird erreicht, daß die Ergebnisse sich direkt mit dem Betrag von  $R_{se}^{-1}$  beziehungsweise  $C_d$  vergleichen lassen. Auf der Abzisse wird für die Frequenzabhängigkeit die Frequenz  $w$  dividiert durch  $w_N$  aufgezeichnet sowie für die Abhängigkeit von der Zusammensetzung die Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen.  $P_{me}$  durchläuft auf der Abzisse im Falle des zweidimensionalen Systemes gemäß Gleichung (2.8) zwei Perkolationschwellen:

- eine Perkolationschwelle für Metallteilchen bei  $p_{Perc,quadrat} = 0,59$
- eine andere Perkolationschwelle für Feststoffelektrolytteilchen bei  $1 - p_{Perc,quadrat} = 0,31$

Diese beiden Abzissenwerte prägen den Kurvenverlauf der Abhängigkeit von der Zusammensetzung sehr stark.

### 3.7.1. Frequenzabhängigkeit der Admittanz

Die Abhängigkeit der Admittanz  $Y(\omega)$  von der Frequenz ist der Abbildung 3.3 für  $G(\omega)$  und der Abbildung 3.4 für  $C_B(\omega)$  zu entnehmen.  $P_{me}$  ist hier konstant und beträgt mit einem Wert von 0,5 weniger als die Perkolationschwelle für Metallteilchen; somit existiert keine durchgehende Verbindung von Metallteilchen von der einen zur anderen Kontaktplatte.

Mit zunehmendem  $\omega$  ist ein Anstieg von  $G(\omega)$  verbunden, wobei zwei Plateaus zu verzeichnen sind. Die Frequenz des ersten Plateaus liegt im Bereich von  $10^{-11} \omega_N$  bis  $10^{-8} \omega_N$ , die Frequenz des zweiten im Intervall von  $10^0 \omega_N$  bis  $10^5 \omega_N$ .

$C_B(\omega)$  fällt zwischen  $10^0 \omega_N$  bis  $10^2 \omega_N$  stark ab, stagniert bis zu  $10^6 \omega_N$ , um von dort erneut stark abzusinken.

Beide Kurven zeigen kein außergewöhnliches Verhalten. Die Eigenschaften, welche die Abhängigkeit von der Zusammensetzung kennzeichnen, sind charakteristischer.

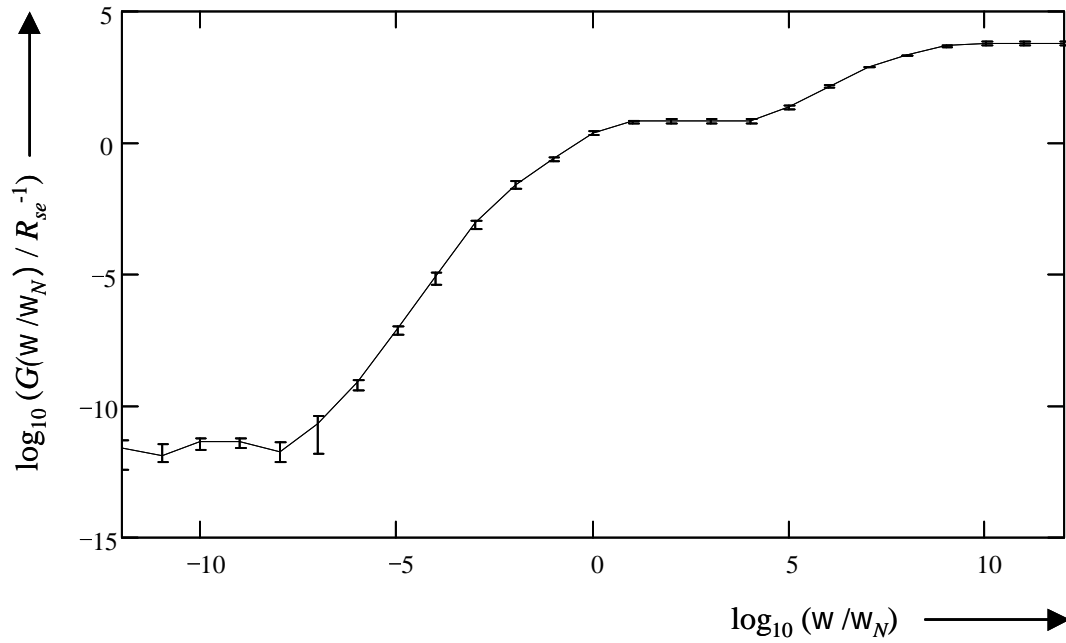


Abbildung 3.3: doppeltlogarithmische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Konduktanz  $G(\omega/\omega_N)$  im zweidimensionalen System ( $L=80, B=80, D=1$ ) für eine konstante Auftretswahrscheinlichkeit  $P_{me} = 0,5$  von Metallteilchen ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\Omega$ )

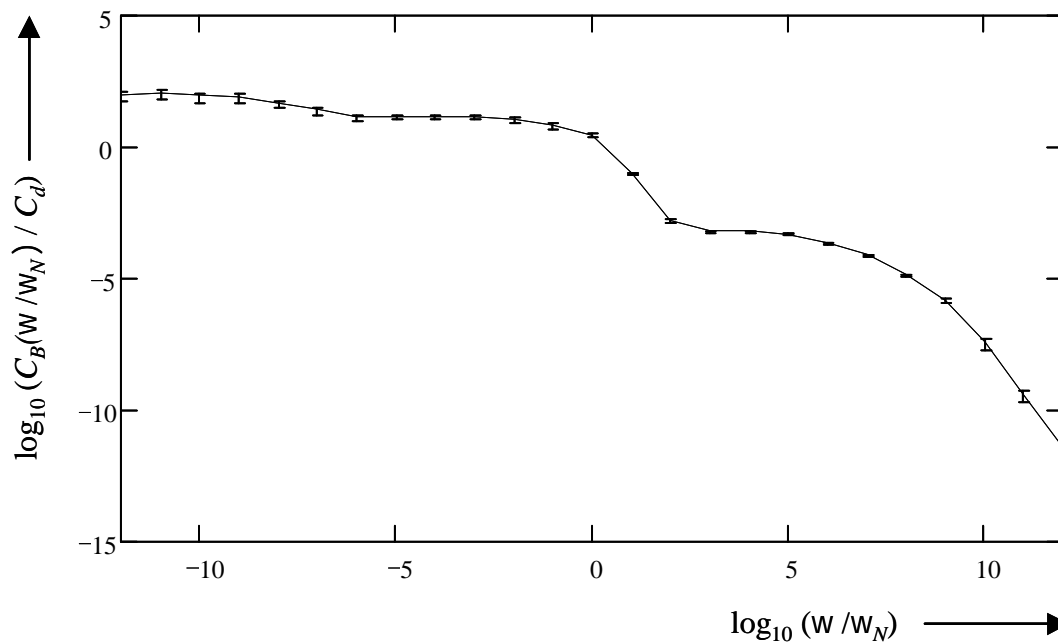


Abbildung 3.4: doppeltlogarithmische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Kapazität  $C_B(\omega/\omega_N)$  im zweidimensionalen System ( $L=80, B=80, D=1$ ) für eine konstante Auftretswahrscheinlichkeit  $P_{me} = 0,5$  von Metallteilchen ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )

### 3.7.2. Abhängigkeit der Admittanz von der Zusammensetzung

In den Abbildungen 3.5 und 3.6 ist die Abhängigkeit der Admittanz  $Y$  von der Auftretswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen wiedergegeben, unterteilt in  $G(P_{me})$  und  $C_B(P_{me})$ . Die Kreisfrequenz  $\omega_0$  ist konstant und liegt mit  $10^{-4} \omega_N$  im niederen Frequenzbereich. Wie auf Grund der Perkolationschwelle zu erwarten ist, erfolgt ab einem Wert für  $P_{me}$  von  $p_{Perc,quadrat} = 0,59$  ein sprunghafter Anstieg von  $G(P_{me})$ , zurückzuführen auf eine durchgehende Verbindung von Metallteilchen zwischen beiden Kontaktplatten. Das Verhalten von  $C_B(P_{me})$  weist noch interessantere Phänomene auf. Es existieren zwei Maxima, die Abzisse des ersten Maximums liegt mit  $P_{me} = 1 - p_{Perc,quadrat} = 0,31$  im Bereich der Perkolationschwelle für Feststoffelektrolytteilchen, die Abzisse des zweiten Maximums mit  $P_{me} = p_{Perc,quadrat} = 0,59$  im Bereich der Perkolationschwelle für Metallteilchen. Die Maxima lassen sich durch die Tatsache begründen, daß die Oberfläche zwischen der durchgehenden Metall- und der durchgehenden Feststoffelektrolytphase ihre größten Werte im Bereich der beiden Perkolationschwellen für die Metall- und die Feststoffelektrolytteilchen annimmt ([04]). Dadurch ist in diesen Bereichen das Ersatzschaltbild zwischen Metall- und Feststoffelektrolytteilchen nach Abbildung 2.7 im Gesamtnetzwerk am stärksten vertreten. Da dieses Ersatzschaltbild die größte Kapazität von allen Ersatzschaltbildern aufzuweisen hat, erhält das Gesamtnetzwerk auf Grund der vielen Parallelschaltungen dieses Types in den Perkolationsbereichen ebenfalls die höchste Kapazität.

Die Abbildungen 3.7 und 3.8 verdeutlichen das Wechselstromverhalten des zweidimensionalen Systemes bei hohen Frequenzen. Die Kreisfrequenz  $\omega_0$  ist konstant und liegt bei  $10^4 \omega_N$ . Abbildung 3.7 zeigt  $G(P_{me})$ , wobei sich der Kurvenverlauf praktisch genauso verhält wie im Niederfrequenzfall. Die Funktion erfährt einen sprunghaften Anstieg, nachdem  $P_{me}$  die Perkolationschwelle überschritten hat, auf Grund der von da an existierenden durchgehenden Metallteilchenverbindung zwischen den Kontaktplatten.  $C_B(P_{me})$  zeigt in Abbildung 3.8 im Gegensatz zu dem Niederfrequenzfall nur ein Maximum. Die Abzisse dieses Maximums liegt im Bereich der Perkolationschwelle für Metallteilchen. Das Maximum im Bereich der Perkolationschwelle für Feststoffelektrolytteilchen ist verschwunden, da die hohe Anzahl von Feststoffelektrolytteilchen eine große Anzahl von Reihenschaltungen gemäß Abbildung 2.5 innerhalb der Feststoffelektrolytphase nach sich zieht und damit die Kapazität verringert.



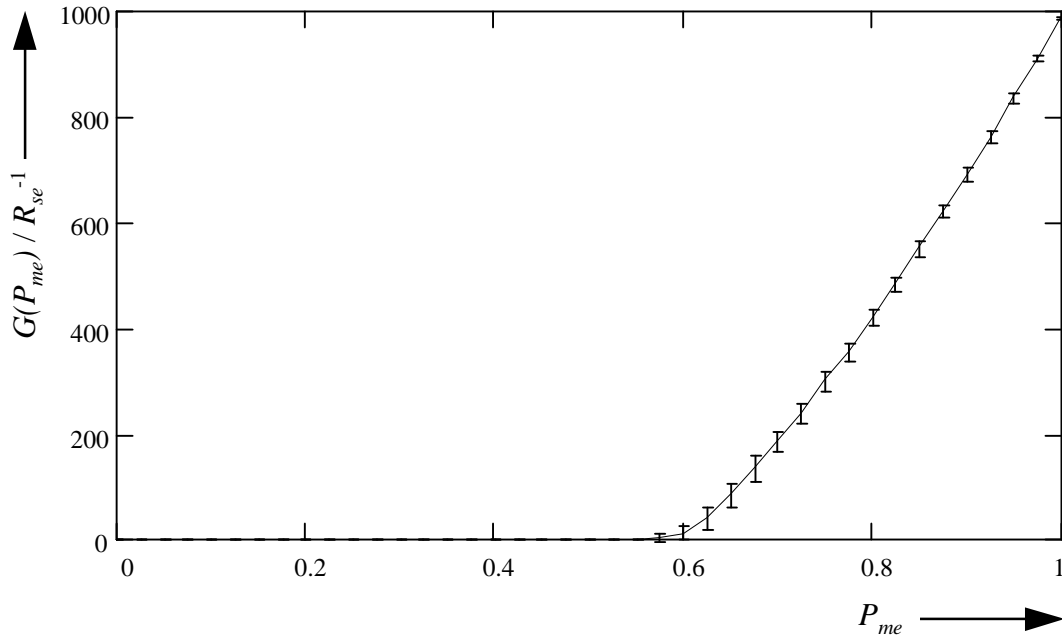


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im zweidimensionalen System ( $L=80, B=80, D=1$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^{-4} \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\Omega$ )

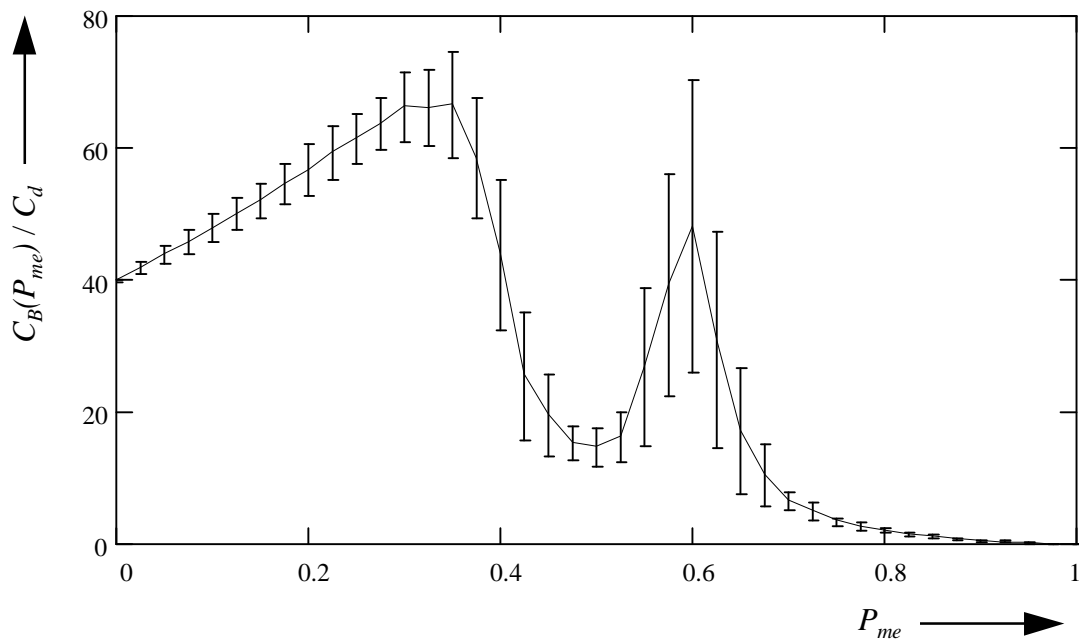


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Kapazität  $C_B(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit der Metallteilchen  $P_{me}$  im zweidimensionalen System ( $L=80, B=80, D=1$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^{-4} \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )

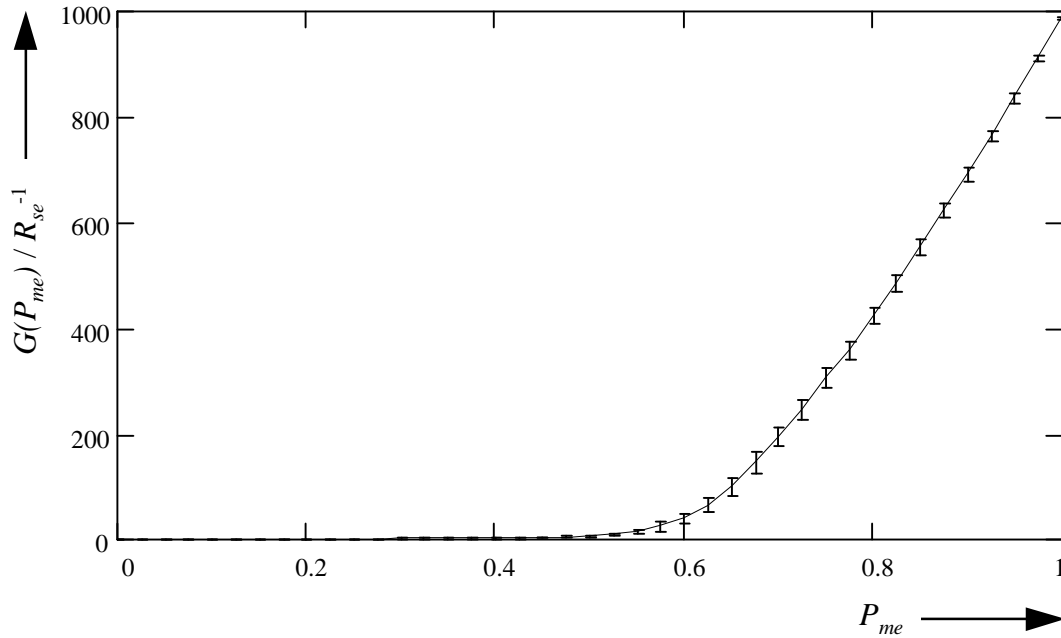


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im zweidimensionalen System ( $L=80$ ,  $B=80$ ,  $D=1$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^4 \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\Omega$ )

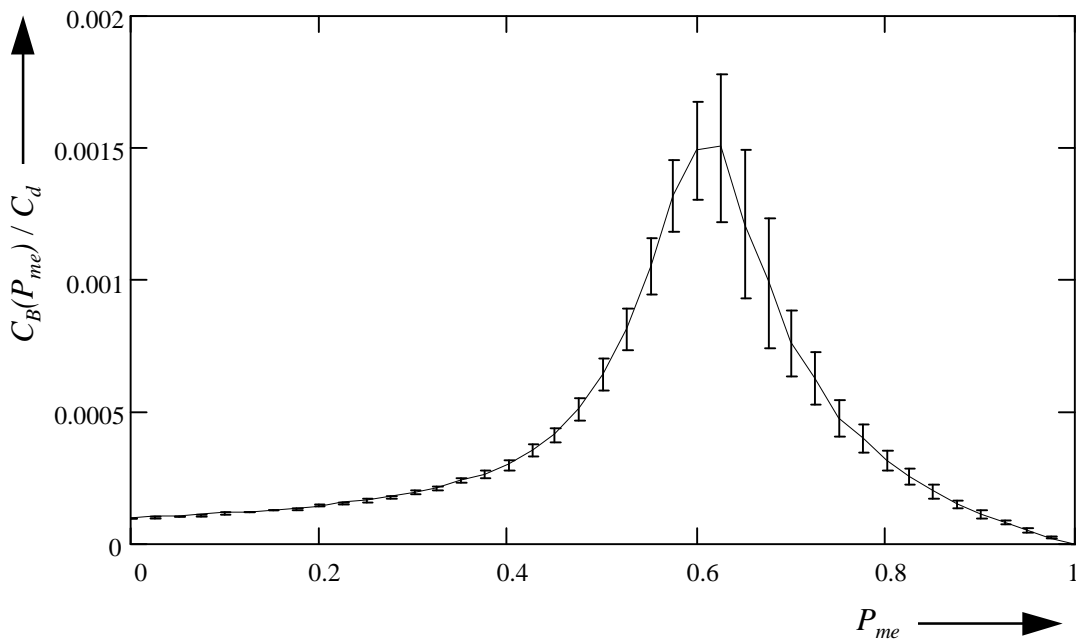


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der Kapazität  $C_B(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im zweidimensionalen System ( $L=80$ ,  $B=80$ ,  $D=1$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^4 \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )

Daneben ist an der Oberfläche zwischen der durchgehenden Metall- und der durchgehenden Feststoffelektrolytphase eine ebenfalls hohe Zahl von Parallelschaltungen des Ersatzschaltbildes gemäß Abbildung 2.7 vertreten. Im Gegensatz zu der Impedanz des Ersatzschaltbildes von Abbildung 2.7 nähert sich die Impedanz des Ersatzschaltbildes von Abbildung 2.5 bei sehr hohen Frequenzen auf Grund des Kondensators  $C_g$  dem Wert 0 an. Hierdurch wird die Kapazität  $C_B$  des Systemes reduziert, obgleich die Oberfläche zwischen der durchgehenden Metall- und der Feststoffelektrolytphase ebenfalls ein Maximum einnimmt.

### 3.7.3. Vergleich mit den Ergebnissen der Effective-Medium-Theory

Die Abbildungen 3.9 und 3.10 geben die Ergebnisse der Effective-Medium-Theory für den zweidimensionalen Niederfrequenzfall wieder, getrennt nach  $G(P_{me})$  und  $C_B(P_{me})$ , beide in Abhängigkeit von  $P_{me}$ . Die Schaubilder zeigen den Kurvenverlauf für den ursprünglichen Wert (+) und für den auf die Perkolationsschwelle angepaßten Wert ( $\rho$ ) des Bernasconi-Wiesmann-Parameters  $q$ . Tatsächlich zeigen die Kurven für den ursprünglichen Wert von  $q$  einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die Ergebnisse des durch die Monte-Carlo Simulation berechneten Systemes.

Ein starker Anstieg von  $G(P_{me})$  ist in Abbildung 3.9 zu verzeichnen, sobald  $P_{me}$  die Perkolationsschwelle überschritten hat, ebenso wie es in Abbildung 3.5 für das simulierte System zu erkennen ist. Dies liegt wiederum an der durchgehenden Metallverbindung zwischen den Kontaktplatten. Für  $C_B(P_{me})$  erhält man zwei Maxima in Schaubild 3.10. Hierbei ist das erste Maximum flacher und höher als das zweite, ebenfalls vergleichbar mit Abbildung 3.6 der Monte-Carlo Simulation. Wird  $q$  auf den Wert 1,8 gesetzt ( $\rho$ ), um den Wert der Perkolationsschwelle des Systemes an den realen Wert anzupassen, so erfolgt der Anstieg von  $G(P_{me})$  in Abbildung 3.9 zwar ab der Perkolationsschwelle, jedoch zeigt  $C_B(P_{me})$  in Abbildung 3.10 keine zwei Maxima, sondern nur noch ein Maximum, dieses dafür aber an der richtigen Position. Berücksichtigt man den Grad der Vereinfachung zwischen dem simulierten System mit immerhin etwa 13.000 einzelnen Ersatzschaltbildern und dem System der Effective-Medium-Theory mit den Gleichungen (2.37) und (2.38), so ist eine derartige qualitative Übereinstimmung für den ursprünglichen Wert von  $q$  sehr aufschlußreich. Die Übereinstimmung ist ein Beleg für die Approximationsgüte der Effective-Medium-Theory.

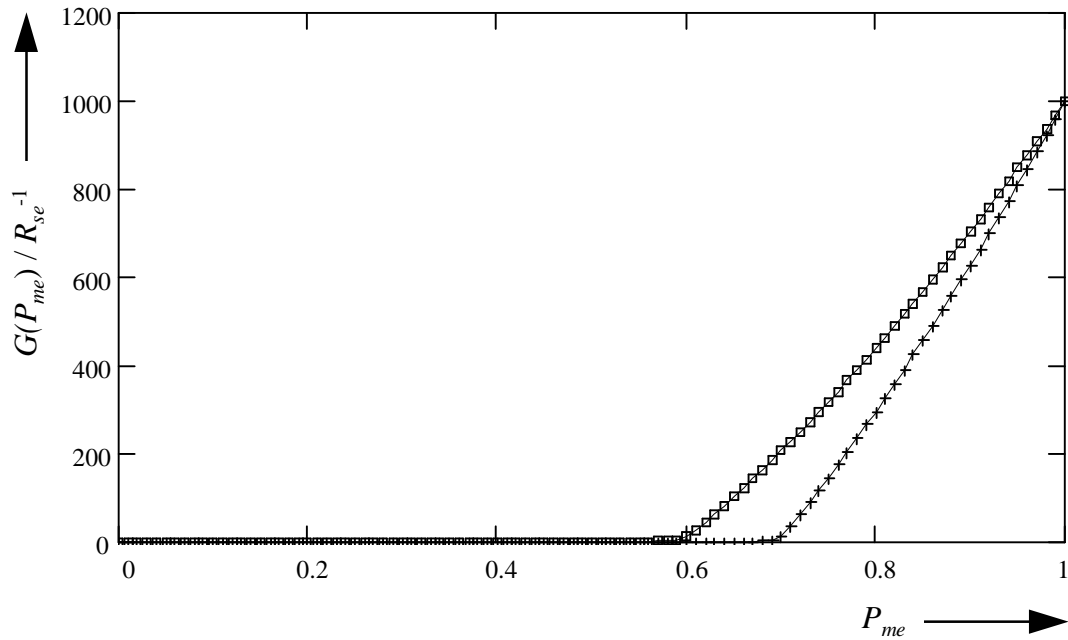


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen für ein zweidimensionales System ( $L=80, B=80, D=1$ ) gemäß der Effective-Medium-Theory mit den Parametern  $q = 1,05$  (+) und  $q = 1,8$  (□) im Niederfrequenzfall ( $R_{se} = 30W$ )

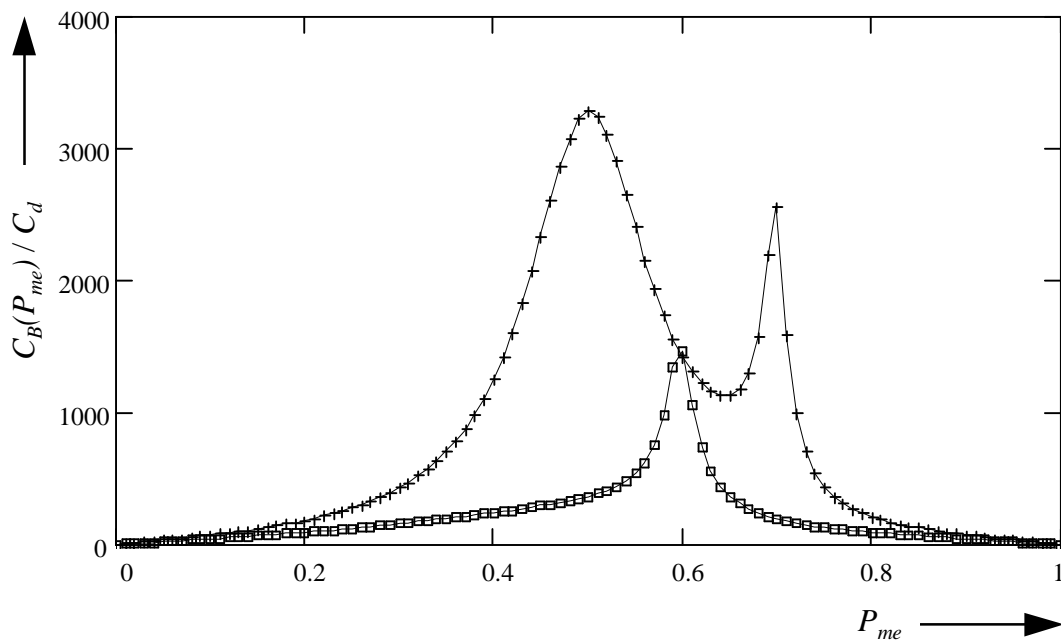


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der Kapazität  $C_B(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen für ein zweidimensionales System ( $L=80, B=80, D=1$ ) gemäß der Effective-Medium-Theory mit den Parametern  $q = 1,05$  (+) und  $q = 1,8$  (□) im Niederfrequenzfall ( $C_d = 100 pF$ )

### 3.8. Ergebnisse der Untersuchungen an dem dreidimensionalen System

Es folgen die Ergebnisse für das dreidimensionale System mit einem kubischen Gittermodell. Folgende Werte werden für die Gitterzahlen angesetzt:

$$L = 12 \quad (3.14)$$

$$B = 12 \quad (3.15)$$

$$D = 12 \quad (3.16)$$

Im Folgenden werden auf der Ordinate wie beim zweidimensionalen System  $G(\omega)$  und  $G(P_{me})$  aufgetragen, jeweils normiert auf  $R_{se}^{-1}$ , sowie die Kapazität  $C_B(P_{me})$ , normiert auf  $C_d$ . Auf der Abszisse wird dementsprechend  $\omega$  normiert auf  $\omega_N$  beziehungsweise  $P_{me}$  aufgetragen.

#### 3.8.1. Frequenzabhängigkeit der Admittanz

In den Abbildungen 3.11 für  $G(\omega)$  und 3.12 für  $C_B(\omega)$  zeigt sich die Abhängigkeit von der Frequenz im dreidimensionalen Falle. Der Anteil der Metallteilchen ist hier auf  $P_{me} = 0,27$  festgelegt und liegt damit unter der Perkolationschwelle  $p_{Perc,kub} = 0,31$  für das kubische Gittermodell. Qualitativ gesehen zeigt sich eine auffällige Ähnlichkeit der Kurven des dreidimensionalen Systemes mit den Kurven, welche aus dem zweidimensionalen System resultieren.

Mit zunehmender Frequenz  $\omega$  steigt  $G(\omega)$  in Abbildung 3.11 stark an, wobei sich wieder zwei Plateaus ergeben, welche in demselben Frequenzbereich liegen wie im Falle des zweidimensionalen Systemes. Das erste Plateau reicht von  $10^{-11} \omega_N$  bis  $10^{-8} \omega_N$ , das zweite von  $10^0 \omega_N$  bis  $10^5 \omega_N$ .  $C_B(\omega)$  ist in Abbildung 3.12 zunächst stabil, fällt bei einer Frequenz von  $10^0 \omega_N$  bis  $10^2 \omega_N$  stark ab, stagniert wieder bis  $10^6 \omega_N$  und nimmt dann erneut stark ab.

Während die Frequenzabhängigkeit des dreidimensionalen Systemes noch sehr ähnlich dem des zweidimensionalen Systemes geartet ist, verhält sich die nun folgende Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $P_{me}$  auf Grund der unterschiedlichen Perkolationschwellen gegenüber dem zweidimensionalen System stark abweichend.

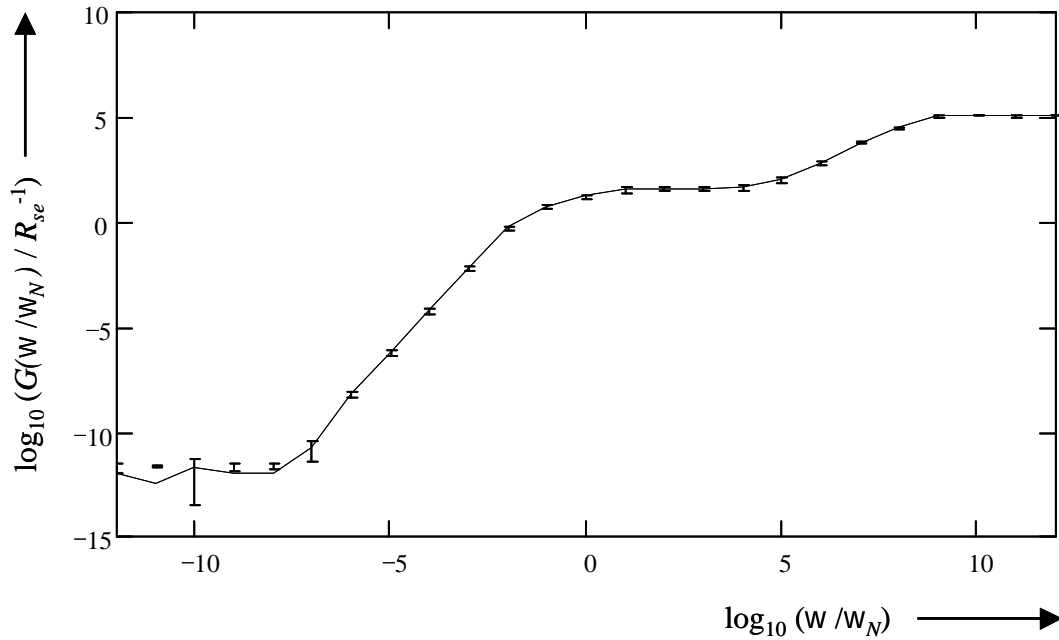


Abbildung 3.11: doppeltlogarithmische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Konduktanz  $G(\omega/\omega_N)$  im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=12$ ) für eine konstante Auftretswahrscheinlichkeit  $P_{me} = 0,27$  von Metallteilchen ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\Omega$ )

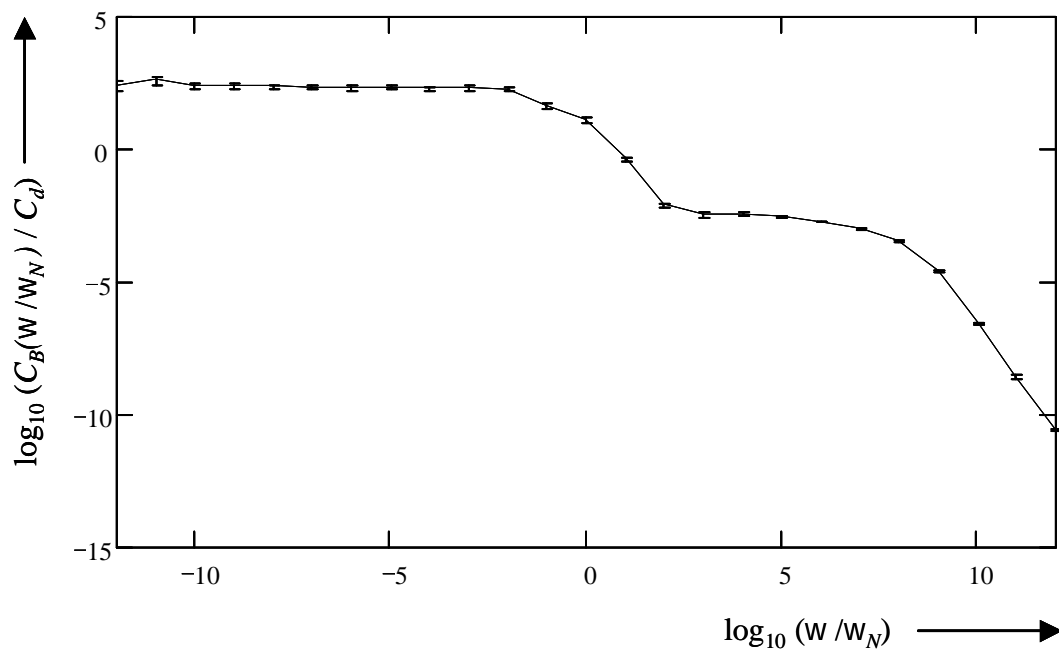


Abbildung 3.12: doppeltlogarithmische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Kapazität  $C_B(\omega/\omega_N)$  im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=12$ ) für eine konstante Auftretswahrscheinlichkeit  $P_{me} = 0,27$  von Metallteilchen ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )

### 3.8.2. Abhängigkeit der Admittanz von der Zusammensetzung

Da die Perkolationschwel­len für quadratische und kubische Gitter stark voneinander abweichen, ist Gleiches für die Abhängigkeit der Admittanz  $Y$  von der Zusammensetzung zu erwarten. Hinzu kommt, daß der Kontaktplattenabstand, also die Gitterdickenzahl  $D$ , im zweidimensionalen einen Wert von 80 besitzt, während sich  $D$  bei dem dreidimensionalen Gitter auf einen Wert von 12 beläuft. Neben dem geringeren Kontaktplattenabstand existieren zwischen den Kontaktplatten im dreidimensionalen System mit  $L = 12$  eine Anzahl von 12 parallelen Schichten der Größe  $D = 12, B = 12$  anstelle von einer Schicht der Größe  $D = 80, B = 80$  im zweidimensionalen System mit  $L = 1$ . Dies läßt vermuten, daß die Admittanz  $Y$  des dreidimensionalen Systemes erheblich größer ausfallen wird. Beide Annahmen werden durch die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation bestätigt. Abbildungen 3.13 und 3.14 zeigen die Abhängigkeit der Admittanz  $Y$  von  $P_{me}$  bei einer konstanten Frequenz im Niederfrequenzbereich von  $10^{-4} \omega_N$ .

Für  $G(P_{me})$  ergibt sich in Abbildung 3.13 wieder ein starker Anstieg, nachdem  $P_{me}$  die Perkolationschwelle übertreten hat. Auch hier läßt sich der Effekt durch die ab der Perkolationschwelle auftretende durchgehende Metallverbindung zwischen beiden Kontaktplatten eindeutig erklären.

Bei den Ergebnissen von  $C_B(P_{me})$  in Abbildung 3.14 fällt zunächst auf, daß es nur noch ein Maximum gibt. Dieses hat die gleiche Ursache wie im zweidimensionalen Falle und liegt etwas oberhalb der Perkolationschwelle. Das Fehlen des zweiten Maximums hängt mit der Tatsache zusammen, daß im dreidimensionalen Falle der Wert von  $1 - p_{Perc,kub}$  mit 0.69 weit oberhalb der Perkolationschwelle der Metallteilchen liegt und somit bereits eine durchgehende Metallverbindung zwischen beiden Kontaktplatten existiert. Durch die Parallelschaltung der Metallteilchen werden die beiden Kontaktflächen praktisch kurz-geschlossen.

Das Wechselstromverhalten für höhere Frequenzen mit  $\omega_0 = 10^4 \omega_N$  wird in den Abbildungen 3.15 für  $G(P_{me})$  sowie 3.16 für  $C_B(P_{me})$  aufgezeichnet. Qualitativ stimmen die Kurven mit denen für niedrige Frequenzen überein. Auf Grund der höheren Frequenz und der damit verbundenen Änderung von reellem und komplexen Anteil der Admittanz  $Y$ , nimmt hier der Betrag von  $C_B(P_{me})$  kleinere Werte an.

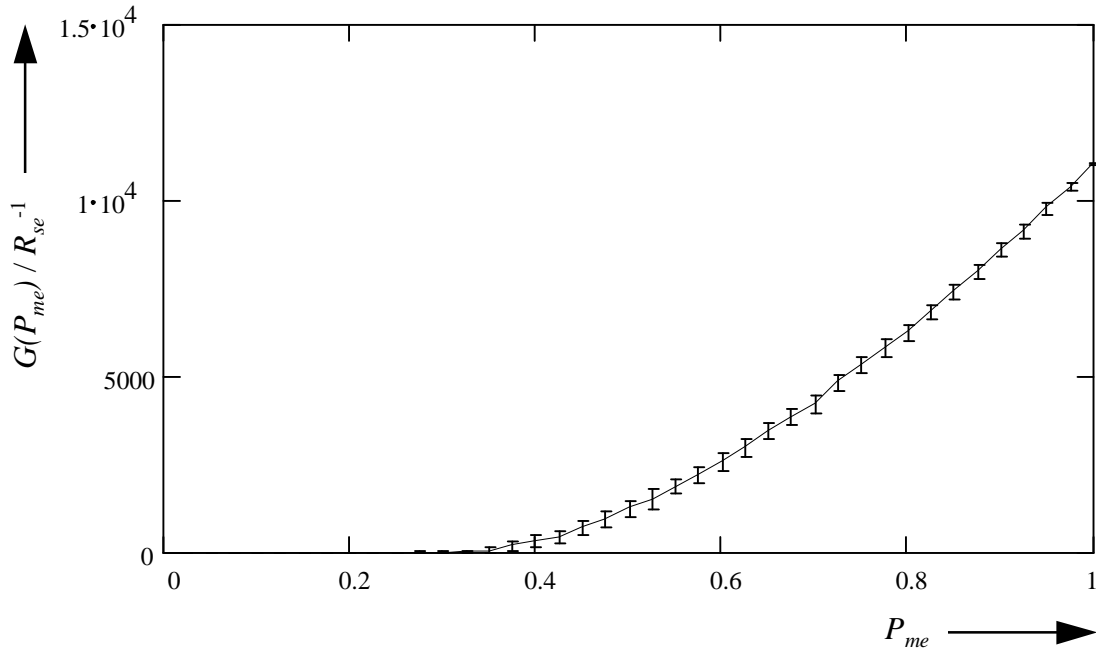


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=12$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^{-4} \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\text{W}$ )

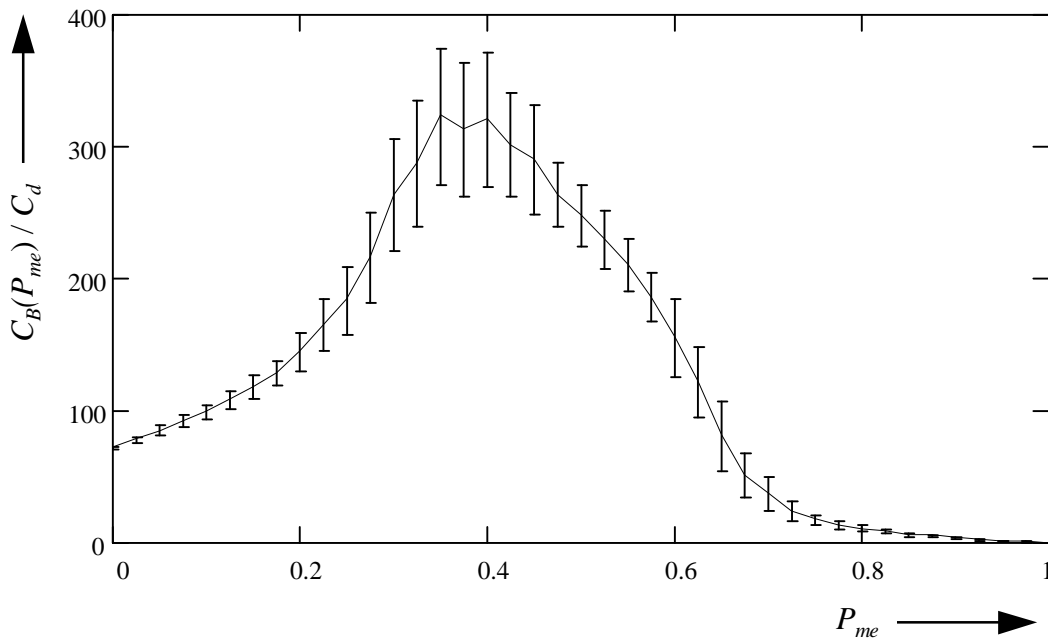


Abbildung 3.14: Abhängigkeit der Kapazität  $C_B(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=12$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^{-4} \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )



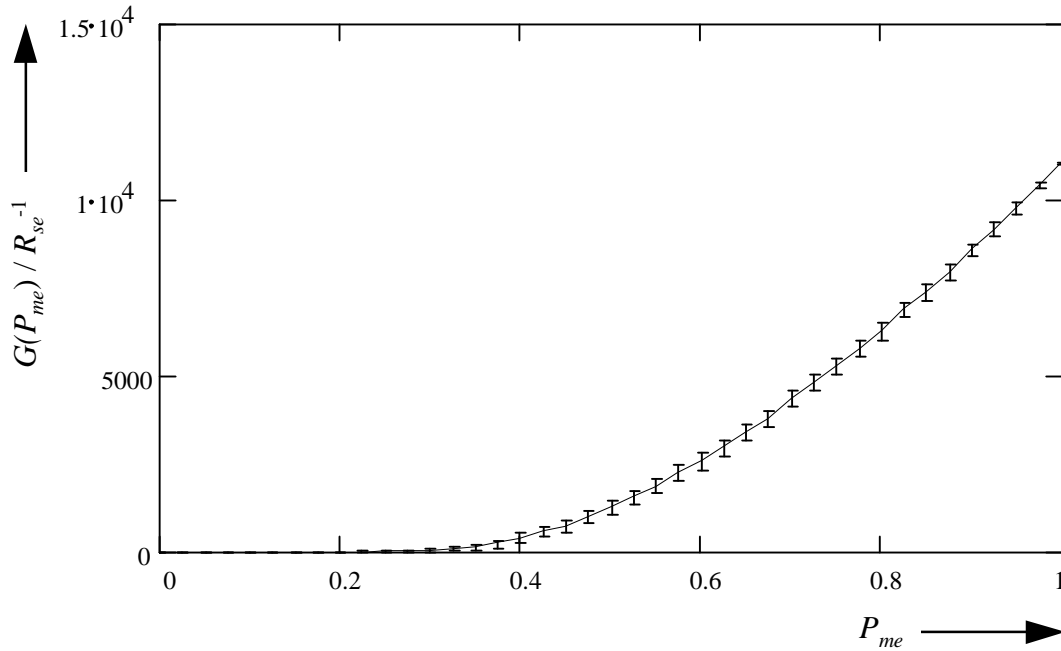


Abbildung 3.15: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=12$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^4 \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\text{W}$ )

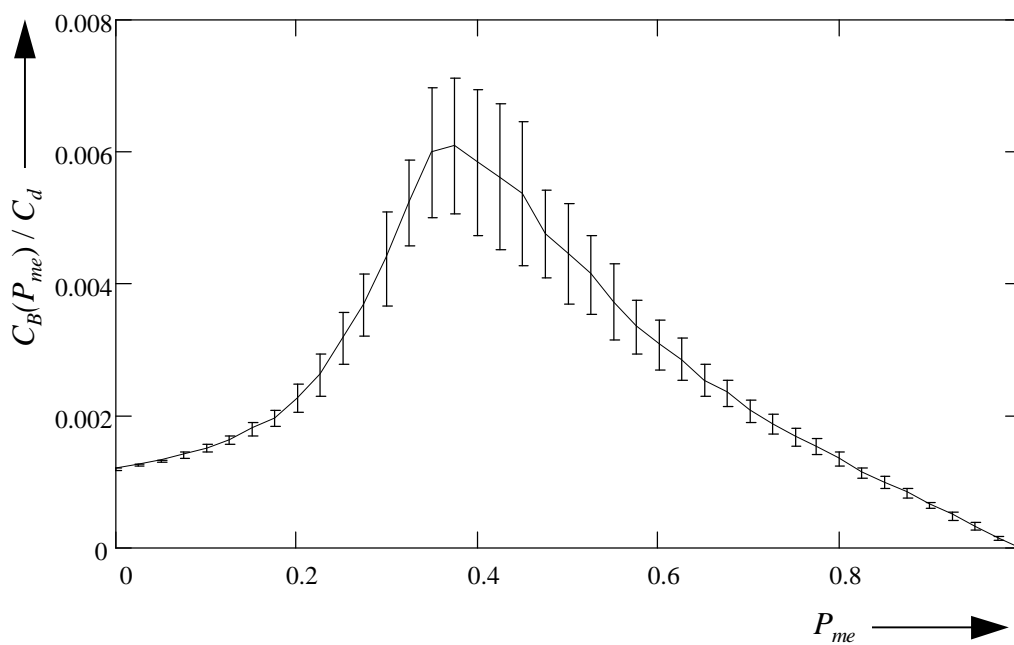


Abbildung 3.16: Abhängigkeit der Kapazität  $C_B(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=12$ ) für konstantes  $\omega_0 = 10^4 \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )

### 3.8.3. Ergebnisse der Untersuchungen an dem dreidimensionalen System mit einer Isolierschicht

Die Abbildungen 3.17 bis 3.19 repräsentieren den Verlauf der Admittanz  $Y$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein dreidimensionales System ( $L=12$ ,  $B=12$ ,  $D=13$ ) mit einer Isolierschicht aus Feststoffelektrolytteilchen in der Mitte des Systemes bei  $d = 7$ . Die Untersuchungen wurden bei einer festen Kreisfrequenz  $\omega_0 = 10^{-4} \omega_N$  durchgeführt. Es zeigen sich große Unterschiede gegenüber einem System ohne Mittelschicht.

#### 3.8.3.1. Abhängigkeit der Admittanz von der Zusammensetzung

In Abbildung 3.17 zeigt  $G(P_{me})$  ein Maximum, welches bei  $P_{me} = 0,6$  im Bereich der Perkolationschwelle der Feststoffelektrolytteilchen liegt. Im Gegensatz zu dem System ohne Mittelschicht steigt  $G(P_{me})$  jedoch nicht bis zum Schluß der Abzisse, sondern fällt nach dem Maximum bis auf 0 ab. Dies liegt daran, daß es auf Grund der Isolierschicht auch oberhalb der Perkolationschwelle keine durchgehende Verbindung von Metallteilchen gibt.

Das bedeutendste Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.18 für den Verlauf von  $C_B(P_{me})$  festgehalten. Zum einen verschiebt sich das Maximum für  $C_B(P_{me})$  von der Perkolationschwelle auf den Wert  $P_{me} = 0,5$ , zum anderen ist der Betrag des Maximums weitaus größer als bei einem System ohne Mittelschicht. Da es Dank der Isolierschicht bei keinem Wert von  $P_{me}$  zu einer durchgehenden Verbindung von Metallteilchen zwischen den Kontaktplatten kommt, stellt sich das Maximum nun bei der Gleichverteilung von beiden Teilchenarten bei  $P_{me} = 0,5$  ein. Darüber hinaus läßt sich erkennen, daß die kapazitive Kurve links und rechts des Maximums symmetrisch verläuft, im Gegensatz zu dem Graphen in Abbildung 3.14, wo ein System mit gleichen Parametern, jedoch ohne Isolierschicht vorliegt. Die Tatsache, daß der Betrag des Maximums deutlich größer ausfällt als bei einem System ohne Isolierschicht, hängt damit zusammen, daß die gesamte Oberfläche zwischen beiden Teilchentypen bei einer Gleichverteilung beider Teilchen größer ist als im Bereich der Perkolationschwelle eines Teilchens. Das Verhältnis der maximalen Kapazität zu dem Wert der Kapazität ohne Metallteilchen, also  $C_B(0,5)$  zu  $C_B(0)$ , beträgt etwa 10 und ist damit im Bereich von  $d$  wie in (3.16) angegeben ([07]).

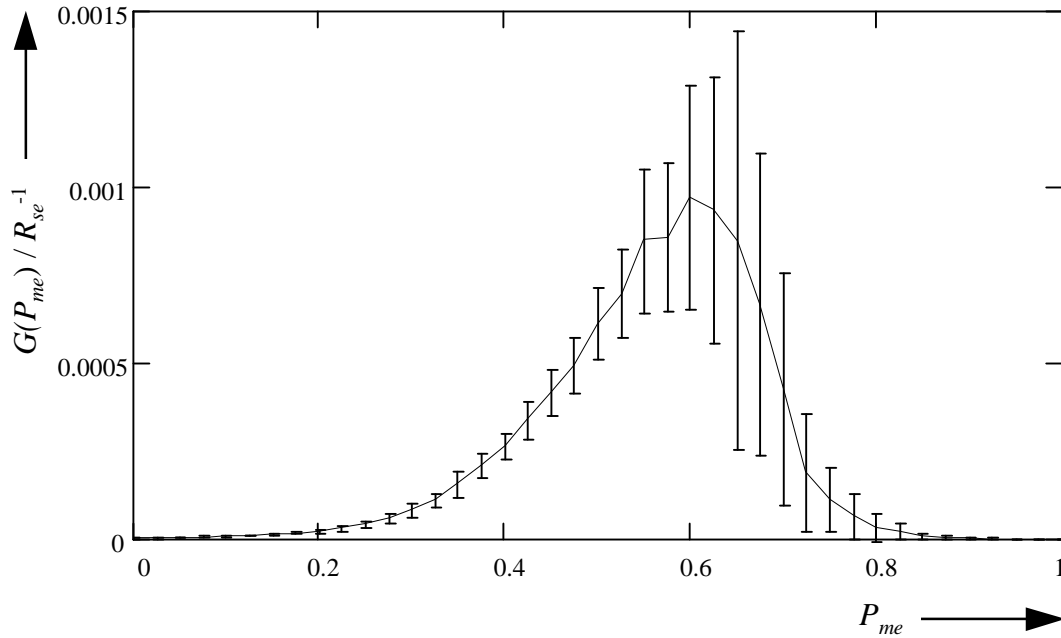


Abbildung 3.17: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=13$ ) mit einer Isolierschicht bei  $d=7$  für konstantes  $\omega_0 = 10^{-4} \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\Omega$ )

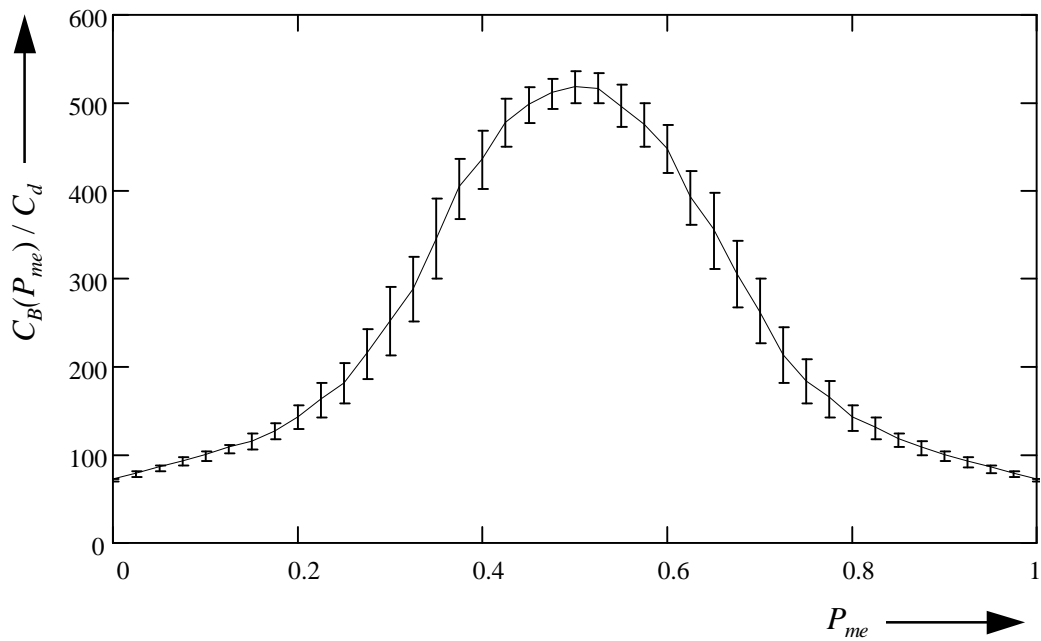


Abbildung 3.18: Abhängigkeit der Kapazität  $C_B(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen im dreidimensionalen System ( $L=12, B=12, D=13$ ) mit einer Isolierschicht für konstantes  $\omega_0 = 10^{-4} \omega_N$  ( $\omega_N = 2\pi \cdot 53\text{MHz}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )

### 3.8.3.2. Ortskurve der Admittanz bei verschiedenen Zusammensetzungen

In Abbildung 3.19 ist die Ortskurve der Admittanz  $Y$  für verschiedene Anteile von Metall- und Feststoffelektrolytteilchen entsprechend dem Verlauf der beiden Graphen aus den Abbildungen 3.17 und 3.18 wiedergegeben. Hier werden sehr anschaulich drei elektrotechnische Merkmale verdeutlicht. Zum ersten befindet sich die Ortskurve der Admittanz  $Y$  komplett im ersten Quadranten der komplexen Ebene, was das kapazitive Verhalten des Systemes belegt. Zum zweiten ist die Ortskurve in sich geschlossen, was bedeutet, daß das System in den Randbereichen, in dem vorliegendem Falle also bei einem Metallanteil von 0% beziehungsweise 100%, gleiche Admittanzen vorzuweisen hat. Als drittes Merkmal läßt sich erkennen, daß das Maximum des imaginären Teiles einen flachen Verlauf vorweist. Bezogen auf den Realteil erstreckt es sich von etwa  $0,0004 R_{se}^{-1}$  bis  $0,0007 R_{se}^{-1}$ . Um die Ohmschen Verluste des Systemes möglichst klein zu halten, kann man daher den Metallanteil leicht unterhalb von  $P_{me} = 0,5$  wählen, ohne viel an Kapazität zu verlieren.

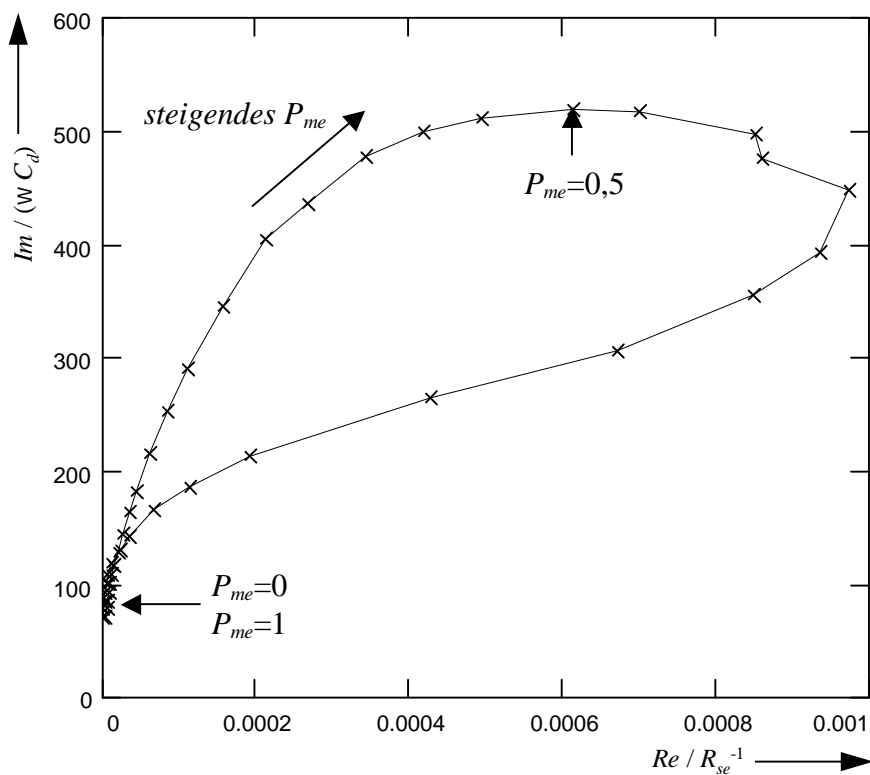


Abbildung 3.19: Ortskurve der Admittanz  $Y(w_0)$  eines dreidimensionalen Systemes ( $L=12, B=12, D=13$ ) mit einer Isolierschicht bei  $d=7$  für konstantes  $w_0 = 10^{-4} w_N$  ( $w_N = 2\text{p} \cdot 53\text{MHz}$ ,  $R_{se} = 30\text{W}$ ,  $C_d = 100\text{pF}$ )

### 3.8.4. Vergleich mit den Ergebnissen der Effective-Medium-Theory

Die Ergebnisse der Effective-Medium-Theory weisen für den dreidimensionalen Fall genau wie für den zweidimensionalen sehr große Gemeinsamkeiten in bezug auf die Resultate der Monte-Carlo-Simulation auf.

Abbildung 3.20 gibt den Verlauf von  $G(P_{me})$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sowohl für den ursprünglichen Wert des Bernascioni-Wiesmann-Parameter  $q$  von 2 (+) als auch für den auf die Perkolationsschwelle angepaßten Wert von 9,4 ( $\rho$ ) an. Wie bei der Effective-Medium-Theory üblich, spiegeln die Kurven den Niederfrequenzfall wieder. Auch hier zeigt sich für den angepaßten Wert ( $\rho$ ) von  $q$  ab der Perkolationsschwelle des Metalles ein starker Anstieg der Konduktanz. Für den ursprünglichen Wert von  $q$  (+) erfolgt der Anstieg erst ab  $P_{me} = 0,6$ , was einen klaren Beleg für die Verschiebung der Perkolationsschwelle in der nicht angepaßten Effective-Medium-Theory darstellt.

$C_B(P_{me})$  zeigt in Abbildung 3.21 ein Maximum. Dieses liegt wie bei den Monte-Carlo-Simulationen im Bereich der Perkolationsschwelle für den angepaßten Wert von  $q$  ( $\rho$ ). Wird der ursprüngliche Wert von  $q$  (+) angenommen, so verschiebt sich auch hier das Maximum nach 0,6, was wieder auf die Verschiebung der Perkolationsschwelle hinweist.

Im dreidimensionalen Falle ist somit ebenfalls eine deutliche Übereinstimmung des qualitativen Kurvenverlaufes der Effective-Medium-Theory mit dem Ergebnissen des Monte-Carlo-Netzwerkes, welches sich im dreidimensionalen Falle aus etwa 5.000 einzelnen Ersatzschaltbildern zusammensetzt, festzuhalten.

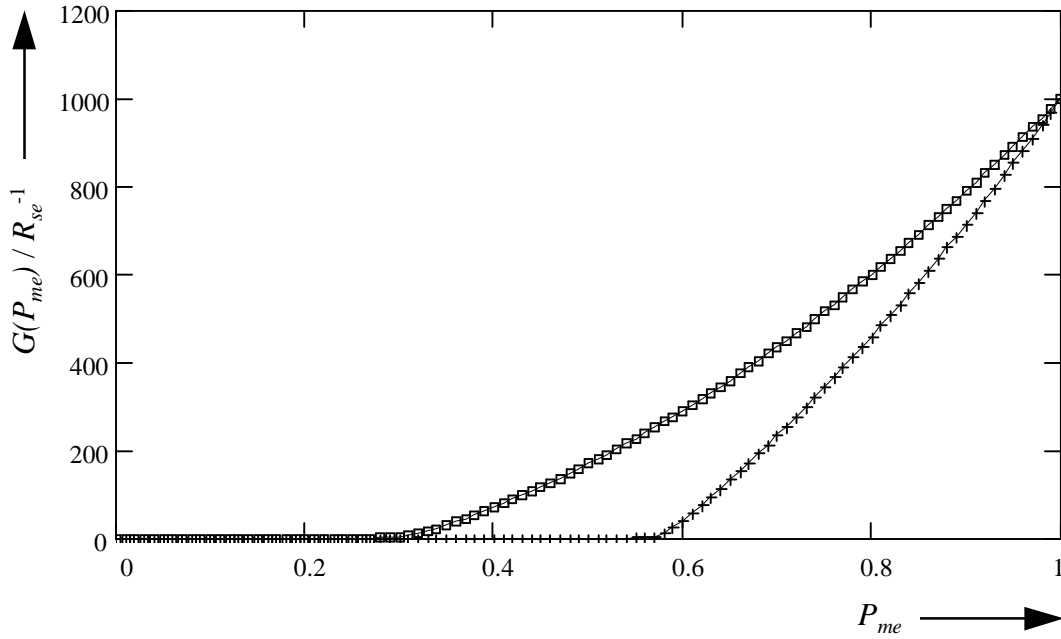


Abbildung 3.20: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen für ein dreidimensionales System ( $L=12, B=12, D=12$ ) gemäß der Effective-Medium-Theory mit den Parametern  $q = 2$  (+) und  $q = 9,4$  (p) im Niederfrequenzfall ( $R_{se} = 30\Omega$ )

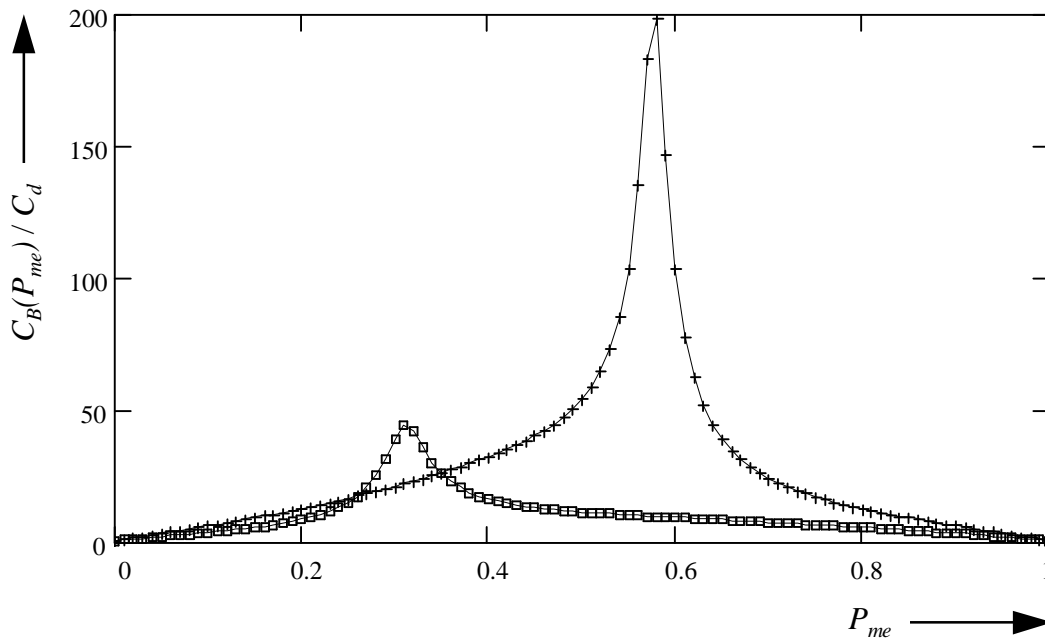


Abbildung 3.21: Abhängigkeit der Kapazität  $C_B(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen für ein dreidimensionales System ( $L=12, B=12, D=12$ ) gemäß der Effective-Medium-Theory mit den Parametern  $q = 2$  (+) und  $q = 9,4$  (p) im Niederfrequenzfall ( $C_d = 100\text{pF}$ )

### **3.9. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an dem Ultrakondensator**

Mit Hilfe von neuen Ersatzschaltbildern für die Impedanzen zweier sich berührender Teilchen wird ein elektrotechnisches Netzwerkmodell des Ultrakondensators entworfen und mit dem Transfer-Matrix-Verfahren berechnet. Auf Grundlage der Monte-Carlo-Methode wird das Modell dann simuliert.

Im Vergleich zu den bisher eingesetzten Netzwerkmodellen werden in dem hier vorliegendem Modell ein genaueres lineares Netzwerk angegeben, welche den physikalischen Eigenschaften der Teilchengemische besser Rechnung trägt als einfache mathematische Modelle.

Die Ergebnisse der Simulationen zeigen insgesamt, daß ein Gemisch aus Metall- und Feststoffelektrolytteilchen auszustatten ist mit einer mittleren Isolierschicht aus Feststoffelektrolytteilchen, um es als Ultrakondensator optimal einsetzen zu können. Dadurch werden nicht nur eventuelle Kurzschlüsse durch Metallverbindungen ausgeschlossen - diese können in endlichen Systemen bereits unterhalb der Perkolationschwelle entstehen -, sondern das Maximum der Kapazität  $C_B$  ist weitaus größer als bei einem System ohne Mittelschicht. Für eine optimale Zusammensetzung muß der Anteil beider Teilchenarten gleich groß sein ( $P_{me}=0,5$ ), unter der Voraussetzung, daß es sich wie in dem hier betrachteten Beispiel um gleich große Teilchen handelt.

Der Vergleich der Ergebnisse der Simulation mit den Ergebnissen der Effective-Medium-Theory macht erstaunliche Übereinstimmungen trotz völlig unterschiedlicher Modellierungs- und Berechnungsverfahren deutlich:

Sowohl für den zwei- als auch für den dreidimensionalen Fall sind die Verläufe des konduktiven und des kapazitiven Anteiles in Abhängigkeit von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$ , insbesondere für den angepaßten Bernascioni-Wiesmann-Parameter  $q$  ([25]), qualitativ sehr ähnlich.

Das Verhältnis der Kapazität von einem System mit Gleichverteilung beider Teilchenarten zu der Kapazität eines Systemes ohne Metallteilchen, beide mit einer mittleren Isolierschicht, verhält sich wie die Ausdehnung des Systemes zu dem Durchmesser eines Teilchens, gleiche Ausdehnung in Länge, Breite und Höhe vorausgesetzt. Ein System ohne Metallteilchen entspricht einem durchgehenden Feststoffelektrolyten zwischen den beiden Kontaktplatten und

damit einem planaren Kondensatoraufbau. Bei einem realen System mit einer Dicke von 1 cm und einem Teilchendurchmesser von 10  $\mu\text{m}$  ist die Kapazität bei Gleichverteilung ( $P_{me}=0,5$ ) dann etwa um den Faktor 1.000 größer als bei einem planaren Kondensator.

Ein wesentlicher Schwachpunkt bei dem Ultrakondensator ist der Innenleitwert, welcher mit steigender Frequenz sehr stark zunimmt. Auf Grund dieses Innenleitwertes neigt der Ultrakondensator zur Selbstentladung; er bildet auch ohne äußere Last bereits ein  $RC$ -Glied, welchem man eine Zeitkonstante  $t$  als Maß für das zeitliche Selbstentladeverhalten zuordnen kann. Bei sehr niedrigen Frequenzen mit  $\omega = 10^{-10} \omega_N$  ergibt sich für die Konduktanz  $G(\omega)$  gemäß Abbildung 3.11 und für die Kapazität  $C_B(\omega)$  gemäß Abbildung 3.12 bei einem dreidimensionalen System mit  $L=12$ ,  $B=12$  und  $D=12$  eine Zeitkonstante

$\tau = R \cdot C = \frac{C_B(10^{-10} \omega_N)}{G(10^{-10} \omega_N)}$ , deren Wert bei etwa 4 Tagen liegt. Nach dieser Zeit ist die

Spannung am Kondensator auf circa 37 % der Ausgangsspannung abgesunken.



## 4. Die Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle

### 4.1. Eigenschaften und Einsatzbereiche

Die Idee der Brennstoffzelle stammt von Sir William Grove, welcher in England in den Jahren 1839 und 1842 Experimente zur Wasserelektrolyse durchführte ([40], [41], [42]). Er verwendete als Kontaktplattenflächen Platinstreifen. Diese befanden sich in angesäuertem Wasser und wurden von Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff umströmt. Hierbei bemerkte Grove, daß nach Abschalten der Spannungsquelle an den Kontaktplattenflächen eine entgegengesetzte Spannung auftrat. Die Potentialdifferenz wurde durch die noch vorhandenen Gase an den Platinstreifen hervorgerufen. Damit wurde deutlich, daß man eine Elektrolysezelle, welche eine Substanz durch elektrische Energie zersetzt, durch die Umkehrung der Reaktion in eine galvanische Zelle, die chemische Energie in elektrische Energie umformt, umwandeln kann. Dieses Prinzip drückte er im Jahre 1854 mit den Worten aus: "Every chemical action may by a proper disposition of the constituents be made to produce a voltaic current." ([40]). Nachdem das Prinzip der galvanischen Zelle durch die Erfindung des elektromotorischen Prinzipes durch Werner von Siemens in den Hintergrund getreten war, bekam es in diesem Jahrhundert durch den Bedarf der Raumfahrt, als Notstromversorgung und vermehrt aus umweltpolitischen Gesichtspunkten neuen Aufschwung. Die Geschichte der oxydkeramischen Brennstoffzelle wurde eingeleitet im Jahre 1899 durch Nernst, welcher die Existenz von Feststoffelektrolyten entdeckte und in seiner Veröffentlichung „Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen“ ([43]) beschrieb. Im Jahre 1937 wurde von Emil Baur und Hans Preis in der Schweiz die erste oxydkeramische Brennstoffzelle bei 1.000° C in Betrieb genommen, was sie in ihrer Studie „Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern“ ([44]) niederlegten.

Während bei herkömmlichen Stromerzeugern die chemische Energie durch Wärmekraftmaschinen mit Hilfe des Carnot'schen Prozesses in elektrische Energie umgeformt wird, wandelt die Brennstoffzelle die chemische Energie auf Grund des elektrochemischen Umwandlungsprinzipes direkt in elektrische Energie um (Abbildung 4.1).

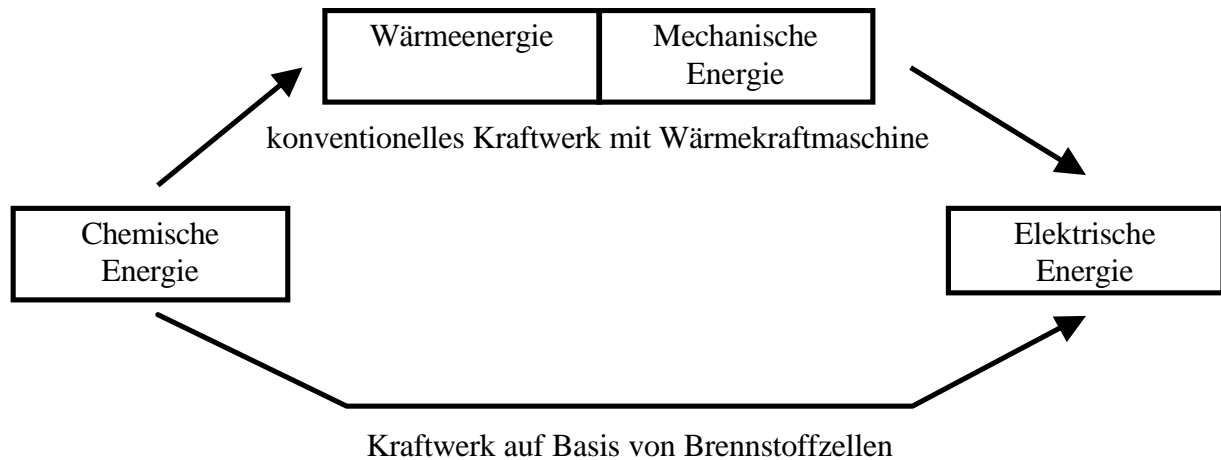


Abbildung 4.1: Vergleich der Energieumwandlung zwischen konventionellem Kraftwerk und Kraftwerk auf Brennstoffzellenbasis nach [45]

Systeme mit Wärmekraftmaschinen haben heutzutage einen Wirkungsgrad  $\eta$  im Bereich von 20-50 %, wohingegen Brennstoffzellen einen deutlich höheren Wirkungsgrad  $\eta$  zwischen 40 % und 70 % vorweisen können. Das elektrochemische Umwandlungsprinzip der Brennstoffzelle basiert auf zwei Reaktionen an den Kontaktflächen. An der Anode (- Pol) wird der Wasserstoff oxidiert, an der Kathode (+ Pol) wird der Sauerstoff reduziert, gemäß den folgenden chemischen Reaktionsgleichungen ([45], [46], [47]):



Die freie Reaktionsenthalpie  $G_0$  beträgt bei der Gesamtgleichung 241 KJ/mol ([45]). Der Elektronenübergang erfolgt hierbei von der Anode zur Kathode über einen externen Stromkreis. Innerhalb der Brennstoffzelle fließen die Ionen bei einem protonenleitenden Elektrolyten von der Anode zur Kathode, bei einem anionenleitenden Elektrolyten von der Kathode zur Anode. Da die oxydkeramische Brennstoffzelle einen anionenleitenden Feststoffelektrolyten besitzt, wandern die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode.

Die chemische Energie des Wasserstoffes und des Sauerstoffes wird durch die Gesamtreaktion in elektrische Energie und Reaktionswärme unter Bildung des Reaktionsproduktes Wasser umgewandelt. Die theoretische Leerlaufspannung  $U_{\text{Leerlauf}}$  einer

Brennstoffzelle ergibt sich aus der folgenden Gleichung, wobei  $n_{Elektron}$  die Anzahl der an der Reaktion  $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$  beteiligten Elektronen, hier 2, und  $F$  die Faradaykonstante mit 96.487 C/mol darstellen ([45]):

$$U_{Leerlauf} = \frac{G_0}{n_{Elektron} \cdot F} = 1,25V \quad (4.4)$$

Die in der Praxis meßbare Leerlaufspannung an den Kontaktflächen liegt auf Grund von inneren Verlusten meistens bei etwa 1 V pro Zelle.

Je nach eingesetztem Elektrolyten unterscheidet man verschiedene Arten von Brennstoffzellen ([45], [46]):

Typ	Gase	Temperaturbereich	Elektrolyt	elektrischer Wirkungsgrad $\eta$
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60-90 °C	30 % Kalilauge	60 % - 65 %
Membran-Brennstoffzelle (PEM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Luft	50-80 °C	protonenleitende Membran	43 % - 58 %
Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)	CH <sub>3</sub> OH O <sub>2</sub> , Luft	80-130 °C	protonenleitende Membran	20 % - 30 %
Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)	Erdgas, Biogas, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Luft	160-220 °C	konzentrierte Phosphorsäure	34 % - 42 %
Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Luft	620-660 °C	Alkalikarbonatschmelzen	55 % - 60 %
Oxydkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Luft	800-1000 °C	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid	55 % - 65 %

Abbildung 4.2: Brennstoffzellentypen

Auf Grund ihrer Betriebstemperatur teilt man die Brennstoffzellen in Niedertemperatur-Brennstoffzellen von 50° bis 250° C und Hochtemperatur-Brennstoffzellen ab 600° C ein. Um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen zu gewährleisten, sind die Kontaktflächen der Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit Edelmetall-Katalysatoren

ausgestattet. Außer auf die damit verbundenen Kosten muß auch auf die Reinheit der Brenngase geachtet werden, da ansonsten die Katalysatoren chemisch vergiftet werden und sie ihre Funktion nicht mehr aufrecht erhalten können. Sollen kohlenstoffhaltige Brennstoffe wie Erdgas, Kohle oder Biomasse eingesetzt werden, müssen diese zuvor zu Wasserstoff reformiert werden.

Bei den Hochtemperatur-Brennstoffzellen braucht man keine weiteren Katalysatoren, da die Reaktionen auf Grund der hohen Temperaturen schnell genug ablaufen ([48], [49], [50]). Durch das Fehlen der Katalysatoren können auch kohlenstoffhaltige Brenngase direkt benutzt werden. Dies sind die beiden größten Vorteile dieses Brennstoffzellentypes. Darüber hinaus ist es möglich, die entstandene Wärme durch nachgeschaltete Turbinenaggregate zur weiteren Stromgewinnung zu nutzen und dadurch den elektrischen Wirkungsgrad weiter zu erhöhen ([45]). Allerdings ergeben sich auf Grund der hohen Temperaturen auch Einschränkungen bezüglich des langsameren An- und Abfahrens und höhere Anforderungen im Werkstoffbereich ([51]).

Bei den oxydkeramischen Brennstoffzellen werden Röhren-, Waben- und Flachzellenkonzepte verfolgt. Die Röhrenanordnung wird seit mehr als 30 Jahren von der Firma Westinghouse eingesetzt und soll von Siemens demnächst weiterentwickelt werden. Hier bestehen die Zellen aus Röhren von 50 cm Länge und 16 mm Durchmesser ([45], [46]). Das Brenngas fließt außen an den Röhren entlang, im Inneren strömt Luft. Das Wabenkonzept stellt eine Modifikation des Röhrenkonzeptes dar. Das Flachzellenkonzept, bisher von Siemens und Dornier eingesetzt, besitzt den Vorteil der kompakteren Bauweise und der einfacheren Fertigung. Als Verbindungselemente kommen bei Siemens in Reihe geschaltete bipolare Platten zum Einsatz, welche einen geringen Ohmschen Verlust haben. Als typisches primäres Brenngas dient bei der oxydkeramischen Brennstoffzelle Erdgas, wobei die Reaktionswärme durch einen vorgeschalteten Steamreformer und die Abgaswärme durch einen nachgeschalteten Wärmekraftprozeß genutzt werden können ([46]). Auch Kohle kann durch vorherige Kohlevergasung und Reinigung als Brennstoff eingesetzt werden. Durch das Nachschalten einer Gasturbine, angetrieben von den Abgasen der Brennstoffzelle, erhält man ein Kombikraftwerk mit einem sehr guten elektrischen Wirkungsgrad von bis zu 68 % ([46]).

Wenn nichts anderes erwähnt wird, ist mit dem Begriff Brennstoffzelle im folgenden immer die oxydkeramische Brennstoffzelle gemeint. Das Modell einer solchen oxydkeramischen Brennstoffzelle ist in Abbildung 4.3 zu finden:

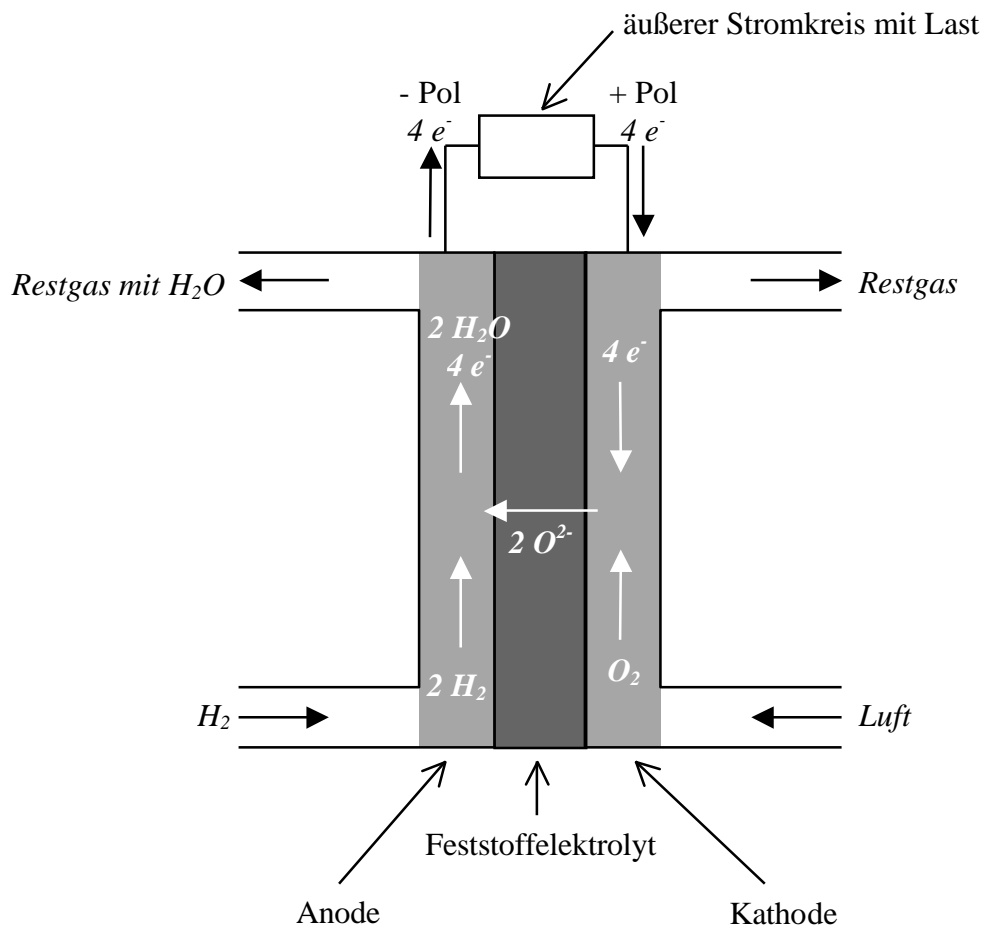


Abbildung 4.3: Prinzip der oxydkeramischen Brennstoffzelle mit kationenleitenden Elektrolyten ([45])

Für die Versorgung mit Wasserstoff besitzt die Anode eine Wasserstoffzuleitung. Der Wasserstoff strömt von dort durch die poröse Anode, welche hierfür spezielle Gaskanäle besitzt. Nachdem ein Teil des Wasserstoffes mit von der Kathode kommenden negativen Sauerstoffionen zu Wasserdampf reagiert hat, strömen der restliche Wasserstoff und der Wasserdampf an der Gasableitung aus. Die bei der Reaktion freigewordenen Elektronen gehen in den äußeren Stromkreis über und gelangen von dort zur Kathode.

Die ebenfalls poröse Kathode wird mit Sauerstoff versorgt. Dieser strömt über die Zuleitung durch Gaskanäle in die Kathode. Ein Teil des Sauerstoffes nimmt Elektronen von dem äußeren Stromkreis auf und geht in den Feststoffelektrolyten in Form von negativen Sauerstoffionen über. Die Sauerstoffionen bewegen sich auf Grund der in der Kathode herrschenden Spannungspotentiale durch den Feststoffelektrolyten zu der Anode. Der restliche Sauerstoff, welcher nicht reagiert hat, fließt über die Gasableitung ab.

Die Anode und Kathode sind durch den Feststoffelektrolyten voneinander getrennt. Dieser

ist gasundurchlässig, so daß der Wasserstoff und der Sauerstoff niemals direkt in Berührung kommen. Lediglich die Sauerstoffionen können den Feststoffelektrolyten passieren.

Da innerhalb der Anode das Brenngas oxydiert wird, was die Hauptreaktion innerhalb der Brennstoffzelle darstellt, ist die Anode die problematischste und damit wichtigste Zone bei diesem Brennstoffzellentypus. Zudem ist innerhalb der Anode das Problem der Sinterprozesse am größten ([52]). Daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle näher betrachtet.

Als Elektrolyt kommt Zirkoniumdioxid-Keramik zum Einsatz. Damit die Keramik für Sauerstoffionen leitfähig wird, werden innerhalb des Zirkoniumdioxidgitters einzelne vierwertige Zirkoniumionen durch dreiwertige Yttriumionen ausgetauscht. Die bei Raumtemperatur nicht leitende Keramik wird dadurch ab etwa 800° C durchlässig für Sauerstoffionen ([53]). Als Metall findet Nickel Anwendung. Das Gemischsystem ist porös, damit das Brenngas an einer möglichst großen Oberfläche vorbeiströmt ([27], [45], [46], [54], [55], [56]).

Ein wesentliches Problem bei diesem Brennstoffzellentyp stellt die Degradation der Anode auf Grund der hohen Temperatur dar ([57]). Diesem Thema wird das Unterkapitel 4.9 gewidmet.

## **4.2. Bisher durchgeführte Leitwertsuntersuchungen**

Neben anderen im Kapitel 3.2 bereits vorgestellten Grundlagenwerken über Untersuchungen an Metall-Feststoffelektrolytgemischen ist insbesondere die Veröffentlichung von Etsell und Flengas aus dem Jahre 1970 für oxydkeramische Brennstoffzellen von besonderem Interesse ([27]). Hier sind ausführliche Messungen, zahlreiche elektrochemische Daten, diverse Zusammensetzungen, Betriebstemperaturen, Dotierungen und Konduktanzen von Feststoffelektrolytgemischen vertreten. Untersucht wurde in dieser Arbeit vor fast dreißig Jahren neben anderen Feststoffelektrolyten insbesondere Zirkoniumdioxid als deren wichtigster Vertreter. Bis heute stellt das Zirkoniumdioxid das wichtigste Grundmaterial der Feststoffelektrolytgemische im Bereich der oxydkeramischen Brennstoffzellen dar. Dies wird durch die Untersuchungen von Hammou aus dem Jahre 1992 erneut bestätigt ([58]). Ein Standardwerk für den Bereich der Brennstoffzellen mit einem umfassenden Vergleich der verschiedenen Zellentypen unter Berücksichtigung der jeweiligen Vor- und Nachteile stellt die Arbeit von Appleby und Lovering aus dem Jahre 1989 dar ([55]). Das Schweizer Büro für Energie gibt im

Jahre 1992 sehr aufschlußreiche Ergebnisse von durchgeführten Messungen an der oxydkeramischen Brennstoffzelle heraus ([54]). Neben dem Vergleich von berechneten und tatsächlich gemessenen Werten für Kathoden- und Anodenmaterialien ist eine Beschreibung der in der Industrie eingesetzten Konzepte der oxydkeramischen Brennstoffzelle mit ihren jeweiligen elektrochemischen Vor- und Nachteilen detailliert aufgeführt. Eine ebenfalls ganz hervorragende Studie über Brennstoffzellen hat Minh im Jahre 1993 publiziert ([51]). Neben einem Überblick über die unterschiedlichen Zellentypen finden sich hier auch vortreffliche Informationen über die Problematik der Sinterung sowie Anforderungen innerhalb des Werkstoffbereiches. Auch bei der VDI-GET-Jahrestagung „Energiehaushalten und CO<sub>2</sub>-Minderung“ im Jahre 1992 werden die verschiedenen Zelltypen diskutiert unter besonderer Berücksichtigung der oxydkeramischen Brennstoffzelle. Als Vertreter der Industrie veröffentlicht der Daimler-Benz-Konzern 1994 einen Bericht über die praktische Anwendung von Brennstoffzellen im Automobilbereich ([59]). Es wird dabei besonders auf die Probleme bei der Umsetzung der Theorie in die Praxis eingegangen. Im Jahre 1995 erscheint eine Veröffentlichung der Kernforschungsanlage Jülich zum Thema „Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendungen“. Hierin gibt Wippermann einen ausgewogenen Überblick über die stattfindenden elektrochemischen Prozesse ([60]). Divisek erläutert diverse elektrochemische Meßmethoden zur Charakterisierung der Elektrodenkinetik ([56]), und Kabs referiert über den aktuellen Entwicklungsstand von Brennstoffzellen ([61]). Im selben Jahr gibt Ledjeff eine Arbeit über Brennstoffzellen heraus ([45]), in der Technik und Anwendungsfelder der unterschiedlichen Brennstoffzellentypen in Zusammenhang mit rationeller Energieversorgung dargestellt werden. Eine Gegenüberstellung allgemeiner Verfahren zur Energieumwandlung unter Einbeziehung der Wirkungsgrade und insbesondere der umweltrelevanten Aspekte wird 1997 von Diekmann und Heinloth in ([47]) vorgenommen. Hier wird das direkte Verfahren der Brennstoffzelle mit herkömmlichen Verstromungsverfahren verglichen.

Untersuchungen über spezielle Aspekte der Brennstoffzelle finden sich in einer Vielzahl von Veröffentlichungen. Kenjo untersucht 1991 in Zusammenarbeit mit Osawa und Fujikawa ([62]) und 1992 zusammen mit Nishiya ([63]) die Kathode der oxydkeramischen Brennstoffzelle. Hierbei stellt sich heraus, daß sich die Leitfähigkeit derselben durch das Hinzufügen ionenleitender Oxyde und durch die Vergrößerung der effektiven Reaktionsfläche auf Grund größerer Kathodendicke deutlich erhöhen läßt. In dem Jahre 1990 analysieren Kawada, Sakai, Yokokawa, Dokiya, Mori und Iwata in [64] und [65] die Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle. Eine ähnliche Untersuchung findet sich 1991 bei Saito [66]. Hier werden

neben den Volumenanteilen von Metall- und Feststoffelektrolytteilchen insbesondere die Kontaktfläche zwischen den Teilchen und das Verhältnis der Durchmesser der beiden Teilchenarten untersucht. Die Bedeutung dieser drei Aspekte im Hinblick auf die Konduktanz wird besonders herausgestellt. Die Zusammensetzung und Struktur von Metall-Feststoffelektrolytgemischen greifen viele Autoren als Thema auf, da diese die Konduktanz unmittelbar beeinflussen. Beispiele für derartige Veröffentlichungen finden sich bei Dees, Claar, Easler, Fee und Mrazek aus dem Jahre 1987 ([67]), über Wang und Barnett im Jahre 1992 [68], Shirikawa, Matsuda und Fukushima [69], Mogensen ([70]) im Jahre 1993, Tintinelli, Rizzo, Giunta und Selvaggi im Jahre 1994 ([71]) bis hin zu Huebner, Anderson, Reed, Sehlin und Deng ([72]) aus dem Jahre 1995 sowie Wang und Barnett ([73]) ebenfalls im Jahre 1995. Eine Reihe von Modellierungen und Monte-Carlo-Simulationen zur Bestimmung der Konduktanz von Metall-Feststoffelektrolytgemischen sind von Sven Sunde durchgeführt worden. Im Jahre 1995 stellt Sunde ein dreidimensionales kubisches Modell vor, in welchem er die Abhängigkeit der Konduktanz von dem Anteil der Metallteilchen herausarbeitet ([74]). Sein Modell geht von gleich großen Metall- und Feststoffelektrolytteilchen aus. Die Gasversorgung findet bei diesem Modell innerhalb der verbleibenden Zwischenräume zwischen den Teilchen statt. Poren als eigene Teilchen werden nicht berücksichtigt. Als Ergebnis stellt Sunde fest, daß sobald der Metallanteil die Perkolationsschwelle überschreitet, die Konduktanz des Systemes schlagartig ansteigt. Im Jahre 1996 erscheinen zwei weitere Arbeiten von Sunde ([75] und [76]) mit demselben Thema, worin er sein Modell weiter verfeinert. In diesen Untersuchungen werden unterschiedliche Durchmesser für die Teilchen eingeführt. Das resultierende Gitter ist dadurch nicht mehr kubisch. Sunde versucht, dieses Verhalten zu modellieren, indem er das kubische Gitter durch zufälliges Herausnehmen von Knotenpunkten anpaßt. Poren bleiben jedoch auch in dem erweiterten Modell unberücksichtigt. Auch bei dem erweiterten Modell von Sunde stellt der kubische Gittertypus mit seinen sechs Nachbarn weiterhin die Grundlage dar.



### 4.3. Modell der Anode

Das Modell von der Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle unterscheidet sich in drei wesentlichen Punkten von dem Modell des Ultrakondensators:

- Es werden als weiterer Teilchentyp die Gasporen eingeführt.
- Eine der beiden Kontaktplattenflächen besteht aus Feststoffelektrolytmaterial.
- Das Gitter ist vom Typus kubisch-flächenzentriert.

Im Gegensatz zu den Ultrakondensatoren, bei denen ein Ladungsdurchtritt zwischen der elektronenleitenden und der ionenleitenden Phase nicht erwünscht ist, ist ein solcher Durchtritt bei der Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle als elektrische Energiequelle von entscheidender Bedeutung, um einen dauernden Stromfluß durch den äußeren Stromkreis zu gewährleisten ([77], [78]). Für den Ladungsdurchtritt wird eine dritte Phase benötigt, die Gasphase in Form von Gasporen. In dieser Gasphase wird Wasserstoff als Brennstoff hin- und Wasser als Reaktionsprodukt abtransportiert. Um diese Eigenschaften simulieren zu können, werden als dritter Teilchentypus die Gasporen hinzugezogen. Die Gasporen sind Löcher, welche die gleiche Größe wie die festen Teilchen besitzen, und die zusammengenommen ein stark verzweigtes Gasleitungssystem innerhalb des Gemisches bilden. Um die Kathode von der Anode zu trennen, wird eine keramische Feststoffelektrolytschicht zwischen beiden eingesetzt. Die Anode ist daher zu einer Seite von einer Metallkontaktplattenfläche, zu der anderen Seite von einer Kontaktplattenfläche aus Feststoffelektrolytmaterial begrenzt (siehe Abbildung 4.6).

An der Stelle, wo die drei Phasen aufeinander treffen, der sogenannten Dreiphasengrenze, reagiert der Wasserstoff der Gasphase mit den Sauerstoffionen der Feststoffelektrolytphase zu Wasser, wobei Elektronen in die Metallphase abgegeben werden. Die Dreiphasengrenze ist in Abbildung 4.4 verdeutlicht. Sie stellt den Ort der eigentlichen Energieumwandlung von chemischer in elektrische Energie dar. Um einen möglichst hohen Stromfluß in dem äußeren Stromkreis zu erreichen, muß die Gesamtfläche der Dreiphasengrenze daher so groß wie möglich gehalten werden ([79]).

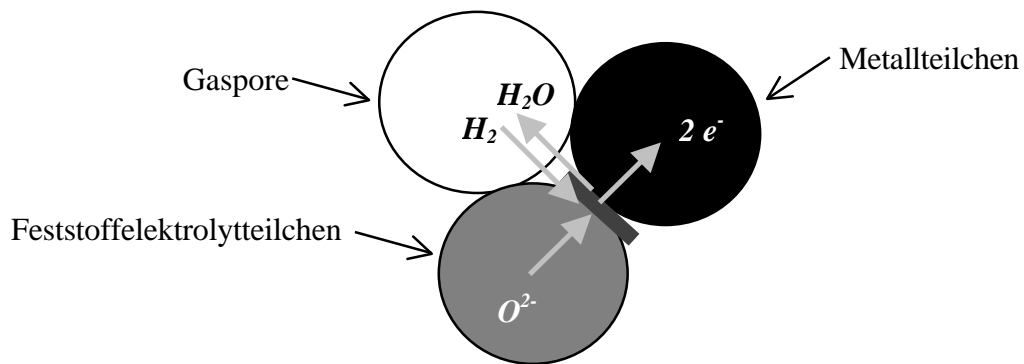


Abbildung 4.4: Dreiphasengrenze der oxydkeramischen Brennstoffzelle

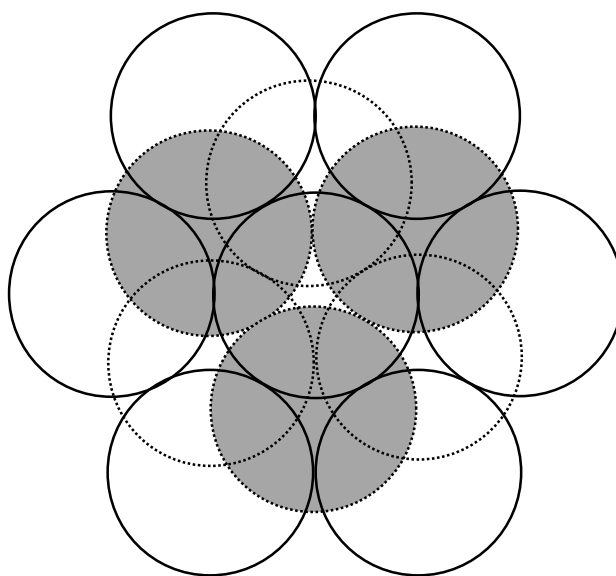
Für die Bildung einer Dreiphasengrenze sind vier Dinge nötig ([80]):

- Es müssen ein Metall- und ein Feststoffelektrolytteilchen zusammen mit einer Gaspore verbunden sein.
- Das Metallteilchen muß entweder direkt oder über andere Metallteilchen mit der Metallkontaktplattenfläche verbunden sein, es gehört also zur Metallphase.
- Das Feststoffelektrolytteilchen muß entweder direkt oder über andere Feststoffelektrolytteilchen mit der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche verbunden sein, es gehört zur Feststoffelektrolytphase.
- Zu der Gaspore muß direkt oder über andere Gasporen ein durchgehender Gaskanal von der Metallkontaktplattenfläche aus bestehen, die Gaspore gehört zur Gasphase.

Hierbei wird die Verbindung zwischen Metall- und Feststoffelektrolytteilchen unter den oben genannte Bedingungen als sogenannte aktive Bindung bezeichnet, da an dieser Stelle eine chemische Reaktion abläuft. Kommen die drei Teilchentypen zusammen, aber gehört mindestens eines von den drei Teilchen nicht zu seiner jeweiligen Phase, so wird diese Verbindung als inaktive Bindung bezeichnet, da hier keine chemische Reaktion abläuft ([80]). Eine möglichst große Gesamtfläche der Dreiphasengrenze ist proportional zu einer möglichst hohen Anzahl von aktiven Bindungen. In den folgenden Untersuchungen wird das enge Verhältnis zwischen dem inneren Leitwert  $G$  der Anode und der Anzahl ihrer aktiven Bindungen  $N_{aktiv}$  genau studiert.

Bei der Herstellung von oxydkeramischen Brennstoffzellen wird üblicherweise ein Gemisch aus Metall-, Feststoffelektrolyt- und Kohlenstoffteilchen stark gepreßt und auf über  $1.000^{\circ}\text{C}$  erhitzt ([51]). Dadurch verbrennt der Kohlenstoff und entweicht schließlich; an seiner Stelle verbleiben die leeren Gasporen. Außerdem wird Nickel in Form von Nickeloxyd eingesetzt, welches bei der ersten Inbetriebnahme der Brennstoffzelle innerhalb von Minuten zu Nickel

reduziert wird. Hierdurch erhöht sich die Porosität der Anode ebenfalls merklich. Durch diese Art der Fertigung erhält man ein sehr kompaktes Gemisch. Um der Dichte des Materials gerecht zu werden, wird bei den folgenden Simulationen der dichteste Gittertyp ([06]), das kubisch-flächenzentrierte Gitter, eingesetzt. Andere Fertigungsverfahren, insbesondere das Jülicher Substrat-Konzept, verzichten auf die Zufügung von Kohlenstoffteilchen. Die notwendigen Poren werden hier alleine durch die Reduktion des Nickeloxides erzeugt, bei welcher das Oxyd bis zu 30% seines Volumens verliert. Für die Simulation solcher Konzepte sind jedoch andere Modelle nötig, die in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden. Das hier verwendete Gittermodell ist Abbildung 4.5 zu entnehmen. Bei diesem Modell hat ein Teilchen in einer Ebene 6 Nachbarn. In der darüber und der darunter liegenden Ebene befinden sich noch mal jeweils 3 Nachbarn, so daß sich die Gesamtanzahl der Nachbarn auf 12 beläuft. Gegenüber dem kubischen Modell sind die einzelnen Ebenen und Reihen hier versetzt angeordnet, was zu einer höheren Dichte führt. Aus der höheren Dichte folgen eine bessere Leitfähigkeit und eine niedrigere Perkolationsschwelle, wodurch es der Realität deutlich näher kommt als das kubische Gitter. Da in diesem Modell drei Teilchentypen existieren, ist die Summe der Auftrittswahrscheinlichkeiten  $P_{me}$  für Metallteilchen,  $P_{se}$  für Feststoffelektrolytteilchen und  $P_{po}$  für Poren gemäß (2.15) stets 1.



*Abbildung 4.5: Modell des kubisch-flächenzentrierten Gitters.  
Die sieben Kreise der mittleren Ebene sind durchgezogen und nicht ausgefüllt.  
In der oberen Ebene sind die drei Kreise unterbrochen und nicht ausgefüllt.  
Die drei Kreise in der unteren Ebene sind unterbrochen und ausgefüllt.*

Um eine durchgehende Verbindung zu der Dreiphasengrenze zu erhalten, muß die Auftrittswahrscheinlichkeit für alle drei Teilchenarten oberhalb der Perkolationsschwelle von

$p_{Perc,kub-flz} = 0,198$  liegen. In den folgenden Untersuchungen wird, wenn nichts anderes angegeben ist, die Auftretswahrscheinlichkeit der Metall- und der Feststoffelektrolytteilchen zwischen 0 und 0,7 variiert sowie die der Poren fixiert auf:

$$P_{po} = 0,3 \quad (4.5)$$

Eine Schicht des Anodenmodelles ist in Abbildung 4.6 wiedergegeben.

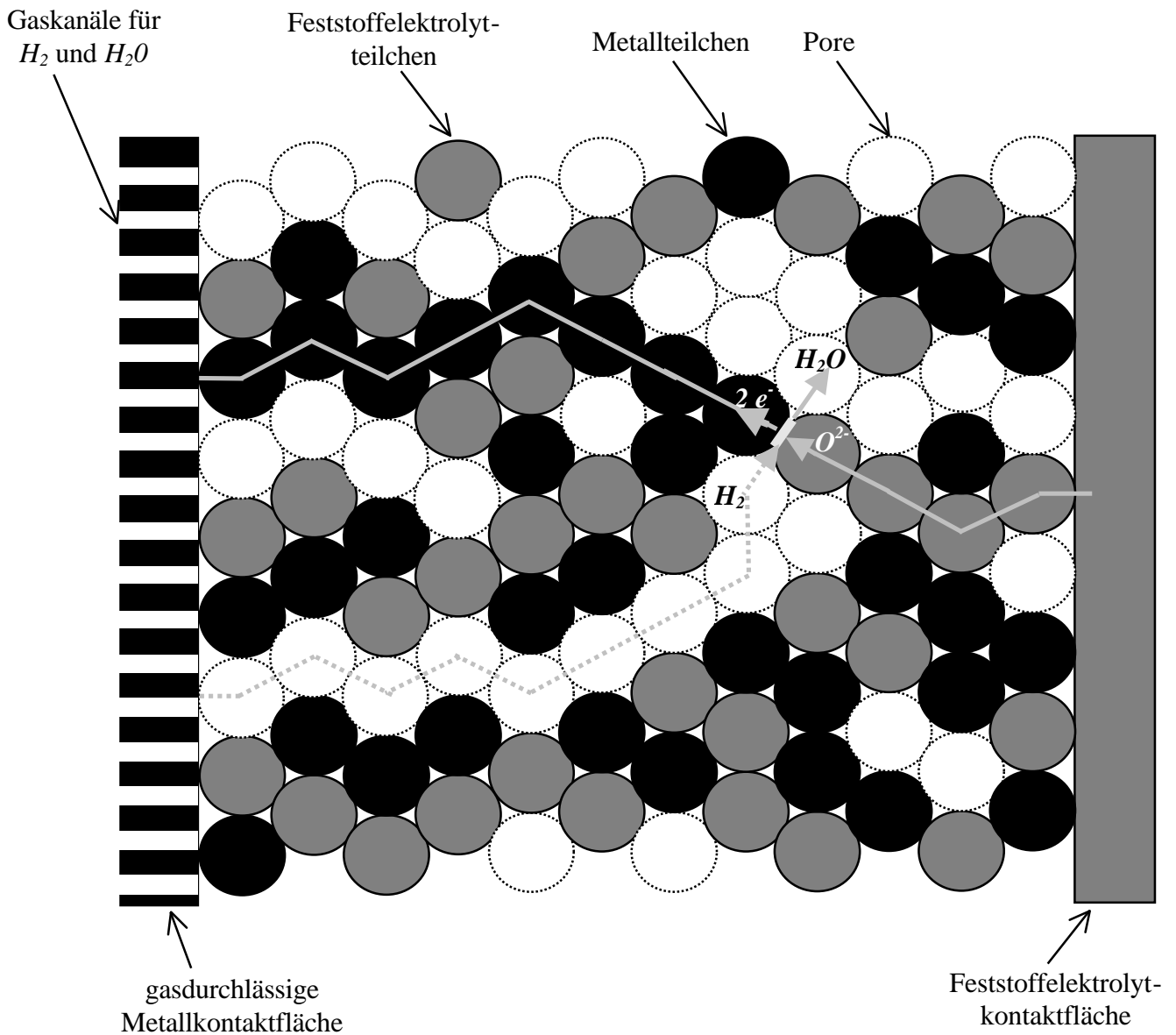


Abbildung 4.6: Querschnitt durch die Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle, die Pfeile zeigen die Flußrichtung der Ladungsträger und Gase an der Dreiphasengrenze

Je nach Fertigungsverfahren befindet sich zwischen der Metallkontaktplattenfläche und dem Gemisch noch eine Substratschicht (Jülicher Substrat-Konzept), welche als mechanische und elektrische Verbindung eingesetzt wird und das einströmende Gas fein verteilt.

Auf Grund der Tatsache, daß die eine Kontaktplattenfläche aus einer Metallplatte, die andere aus Feststoffelektrolytmaterial besteht, müssen die Ladungsträger innerhalb der Anode einen Phasenübergang vollziehen. Der Phasenübergang findet an der Dreiphasengrenze statt. Die Sauerstoffionen bewegen sich zunächst von der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche durch die Feststoffelektrolytphase bis zur Dreiphasengrenze. Nach Durchtritt durch eine aktive Bindung an der Dreiphasengrenze werden die beiden Elektronen vom Sauerstoffion getrennt und bewegen sich innerhalb der Metallphase bis zur Metallkontaktplattenfläche. Prinzipiell ergibt sich für den Durchlauf eines Ladungsträgers somit das dreistufige Netzwerk aus Abbildung 4.7, wobei sich die negativen Ladungsträger von rechts nach links durch die Reihenschaltung bewegen ([80]):

- Die erste Stufe - der Gesamtwiderstand der Feststoffelektrolytphase  $R_1$  - besteht aus Reihen- und Parallelschaltungen innerhalb der Feststoffelektrolytphase, wie in Kapitel 2.4.3 aufgeführt. Diese Schaltungen sind im Vergleich zu denen der Metallphase sehr hochohmig.
- Die zweite Stufe  $R_2$  wird durch die aktiven Bindungen gebildet, an denen der Phasenübergang in die Metallphase stattfindet. Die aktiven Bindungen sind ebenfalls sehr hochohmig. In Abhängigkeit vom Wert von  $R_{re}$  können sie einen sogar noch wesentlich höheren Widerstand als reine Feststoffelektrolytverbindungen aufweisen.
- Die dritte und letzte Stufe - der Gesamtwiderstand der Metallphase  $R_3$  - ergibt sich aus Reihen- und Parallelschaltungen der Metallphase mit Schaltungen aus Kapitel 2.4.1 Im Vergleich zu den beiden anderen Stufen haben diese Schaltungen einen um mehr als 5 Zehnerpotenzen kleineren Widerstand.

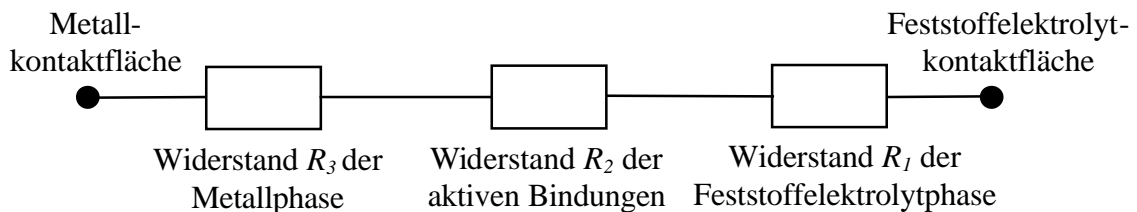


Abbildung 4.7: Die drei Widerstandsstufen des Netzwerkes, welche jeder Ladungsträger durchläuft. Die aktiven Bindungen und die Feststoffelektrolytphase beeinflussen den Gesamtwiderstand am stärksten

Da die erste und zweite Stufe die mit Abstand größten Widerstände darstellen, bestimmen sie den Gesamtwiderstand des Netzwerkes am stärksten.

In dieser Arbeit wird ein Gitter der Größe  $L=24$ ,  $B=24$  und  $D=24$  simuliert. Für die

Untersuchungen der Strom- und Potentialverteilung ([81]) wird das Gitter in 24 Ebenen entlang der  $D$ -Achse unterteilt, welche parallel zu den Kontaktplattenflächen verlaufen und in Abbildung 4.8 dargestellt sind. Jede Schicht enthält  $24 \cdot 24$ -Teilchen. Zwischen der äußeren Feststoffelektrolyt- und der Metallkontaktplattenfläche wird eine Spannung von 1V angelegt und der Gesamtstrom  $I_{ges}$  mit Hilfe der Konduktanz  $G$  des Gesamtsystemes bestimmt.

Bei der Analyse der bei diesem Betrieb beobachtbaren Stromverteilung ermittelt man die Summe der Einzelströme durch diejenigen aktiven Bindungen, welche innerhalb einer Schicht liegen. Die Summe der Einzelströme durch aktive Bindungen in der Schicht  $d$  wird mit  $I_{act}(d)$  bezeichnet. Gemäß dem ersten Kirchhoffschen Satz, dem Knotenpunktsatz, ist die Summe aller Ströme durch aktive Bindungen über alle Schichten gleich dem Gesamtstrom  $I_{ges}$  des Systemes:

$$I_{ges} = \sum I_{act}(d) \quad (4.6)$$

Innerhalb der Graphen wird  $I_{act}(d)$  normiert auf  $I_{ges}$  aufgetragen.

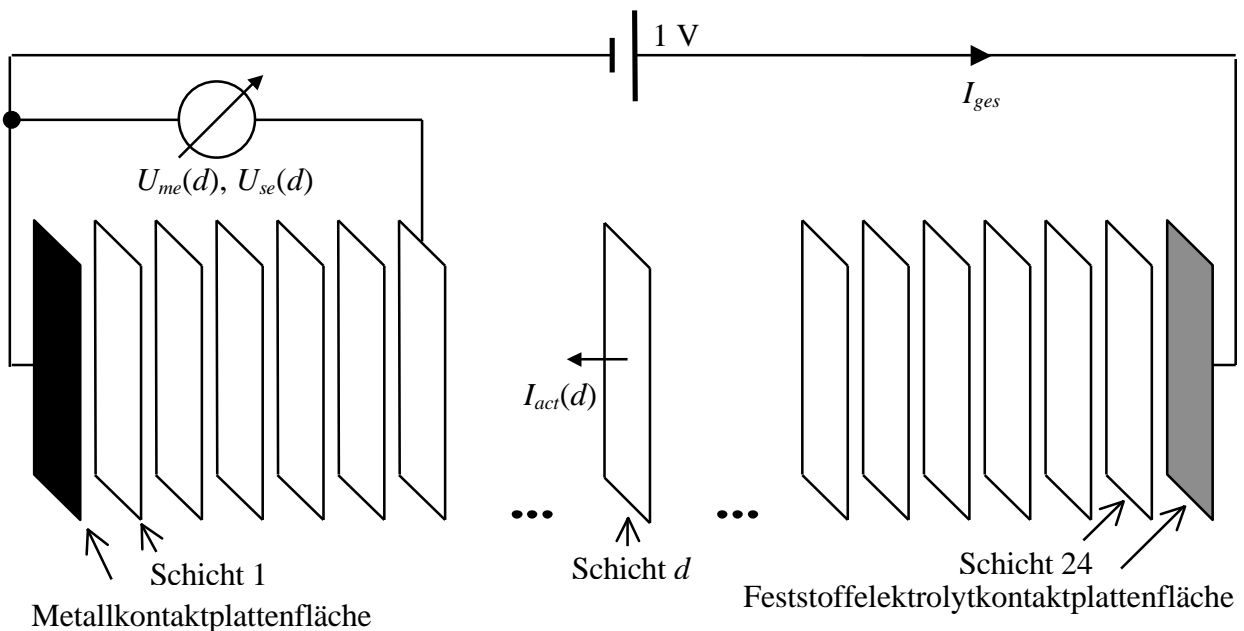


Abbildung 4.8: Unterteilung der Anode in parallele Schichten zur Messung der Ströme  $I_{act}(d)$  durch aktive Bindungen und des Potentials  $U_{me}(d)$  sowie  $U_{se}(d)$  in bezug auf die Metallkontaktplattenfläche

Bei der Potentialverteilung dieses Betriebsfalles wird das Potential gegenüber der Metallkontaktplattenfläche innerhalb der Metall- und innerhalb der Feststoffelektrolytphase studiert. Hierzu wird das System wieder in dieselben 24 Schichten entlang der  $D$ -Achse unterteilt, wobei die äußere Metallkontaktplattenfläche definitionsgemäß Nullpotential besitzt.

Für jede Schicht  $d$  wird sowohl das arithmetische Mittel der Potentiale der Teilchen der Metallphase als auch das arithmetische Mittel der Potentiale der Teilchen der Feststoffelektrolytphase bestimmt und mit  $U_{me}(d)$  beziehungsweise  $U_{se}(d)$  bezeichnet. Darüber hinaus wird jede Schicht noch in jeweils 24 parallele Streifen unterteilt, um zu prüfen, ob das Potential gleichmäßig innerhalb der Schicht verteilt ist. Die zweidimensionale Funktion  $U_{me}(b,d)$  für Metall- beziehungsweise  $U_{se}(b,d)$  für Feststoffelektrolytteilchen gibt das jeweilige arithmetische Mittel des Potentials des Streifens  $b$  in der Schicht  $d$  an (Achsenanordnung siehe Abbildung 3.1).

#### 4.4. Degradations- und Sinterprozesse

Die oxydkeramische Brennstoffzelle unterliegt im Langzeitbetrieb einem Degradationsprozeß, welcher ein Absinken der Konduktanz  $G$  zur Folge hat. Zum einen sind Anreicherung von Unreinheiten an den Grenzen der Feststoffelektrolytteilchen dafür verantwortlich, vor allem aber bestimmen langsam fortschreitende Sinterprozesse des Nickels das Absinken der der Konduktanz mit der Zeit ([51], [57]). Hierbei versteht man unter Sintern das Verschmelzen von zwei Metallteilchen zu einem Teilchen auf Grund von Adhäsionskräften, um ihre gemeinsame Oberfläche aus thermodynamischen Gründen zu minimieren. Die Betriebstemperatur der oxydkeramischen Brennstoffzelle liegt typischerweise im Bereich von  $900^{\circ}\text{C}$  bis  $1.000^{\circ}\text{C}$ , ausreichend für einen schnellen Ionentransport, aber unterhalb der Schmelztemperatur des Metalles. Nickel zeigt bei dieser Temperatur jedoch bereits eine deutliche Plastizität, welche dazu führt, daß benachbarte Metallteilchen eine Tendenz zum Sintern bekommen. Ioselevich, Kornyshev und Lehnert haben 1997 in [57] das sogenannte IKL-Modell entworfen. Dieses Modell ermöglicht die geometrische Untersuchung von aktiven Bindungen innerhalb von Sinterprozessen ohne Berücksichtigung der Konduktanz. Im folgenden wird das Modell so erweitert, daß sich auch Aussagen über die Leitfähigkeitsänderung im Laufe des Sinterprozesses gewinnen lassen. Entsprechend dem IKL-Modell verschmelzen zwei Metallteilchen zu einem größeren Teilchen, wobei zwei Fälle zu differenzieren sind.

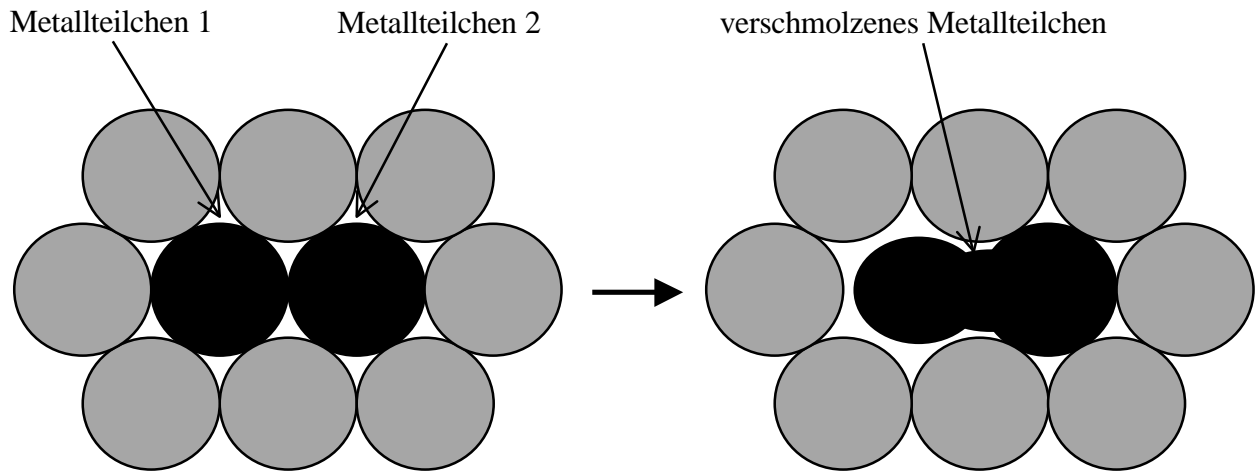


Abbildung 4.9: Schwaches Sintern von zwei Metallteilchen

Der erste Fall ist in Abbildung 4.9 dargestellt ([57]). Hier wird das Metallteilchen 1 in Richtung des Metallteilchens 2 angezogen. Bestehende Verbindungen zwischen dem Metallteilchen 1 und anderen Metall- sowie Feststoffelektrolytteilchen werden aufgetrennt, ohne daß eine neue Pore entsteht; dadurch sinkt die Konduktanz  $G$  des Gesamtsystemes. Dieser Vorgang wird schwaches Sintern genannt.

Im zweiten Falle wird das Metallteilchen 1 völlig zu dem Metallteilchen 2 hingezogen, wie in Abbildung 4.10 gezeigt. Hierbei entsteht eine neue Pore, welche die Porosität des Gemisches erhöht. Dieser Fall wird als starkes Sintern bezeichnet und kann unter Umständen sogar zu einer Erhöhung der Konduktanz  $G$  führen, allerdings nur für den Fall, daß die Anzahl der Poren vor dem Sintern knapp unterhalb der Perkolationschwelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters lag ([57]).

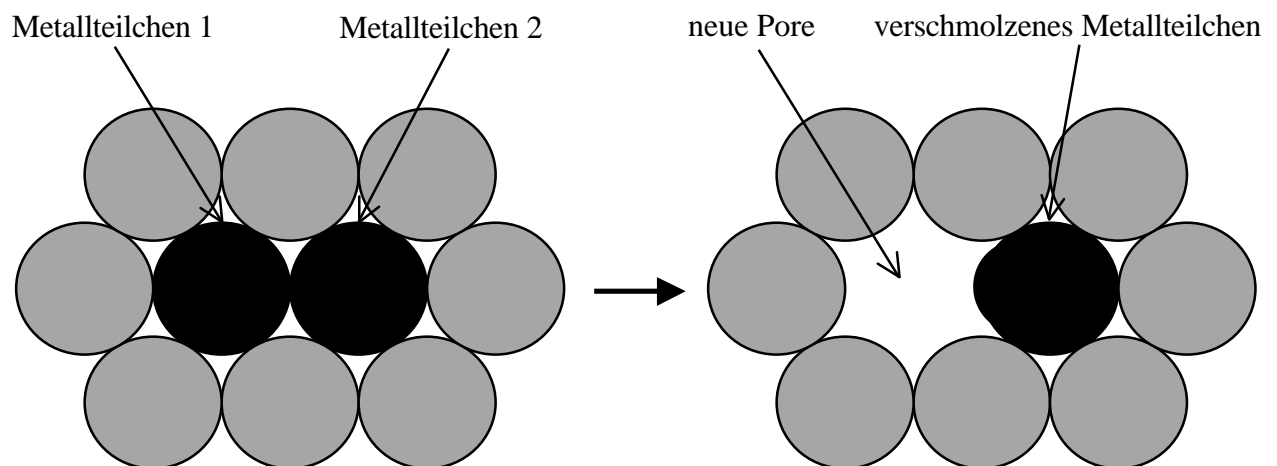
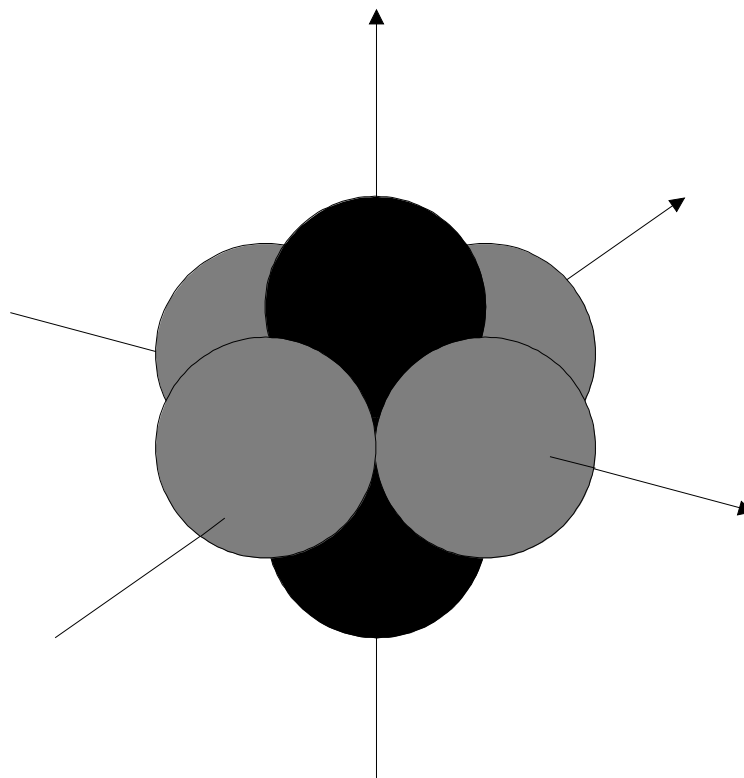


Abbildung 4.10: Starkes Sintern von zwei Metallteilchen



Da der letzte Fall relativ selten eintritt, wird im folgenden lediglich das schwache Sintern weiter behandelt.

Die Adhäsion der Metallteilchen untereinander wird durch die Anwesenheit von Feststoffelektrolytteilchen behindert. Wenn ein Metallteilchen mit einem zweiten Metallteilchen verschmelzen möchte, muß es sich dabei an den benachbarten Feststoffelektrolytteilchen vorbei bewegen. Je mehr Feststoffelektrolytteilchen sich zwischen den beiden Metallteilchen befinden, desto schwieriger und unwahrscheinlicher wird das Sintern. Auf Grund der Gitterstruktur des kubisch-flächenzentrierten Gitters gibt es insgesamt vier Teilchen, welche zwischen zwei benachbarten Teilchen liegen, wie aus Abbildung 4.11 zu erkennen ist ([57]).



*Abbildung 4.11: Die vier Nachbarn - grau dargestellt - einer Verbindung von zwei schwarzen Teilchen innerhalb des kubisch-flächenzentrierten Gitters*

Für die Simulation der Sinterprozesse wird die Wahrscheinlichkeit  $p_{Sinter}$  definiert, mit der ein Metallteilchen innerhalb der Zeitspanne  $t_0$  schwach sintert, wenn es ein anderes Metallteilchen als Nachbarn hat. Um das Verschmelzen eines Metallteilchens mit einem benachbarten Metallteilchen zu verhindern, lassen sich in Abhängigkeit der vier Nachbarn (siehe Abbildung 4.11) vier Hypothesen unterscheiden:

1. Ein, zwei, drei oder vier Feststoffelektrolytteilchen als Nachbarn der beiden Metallteilchen verhindern ein Sintern der beiden Metallteilchen. Dies wird Blockierhypothese 1 genannt.
2. Es müssen zwei, drei oder vier Feststoffelektrolytteilchen als Nachbarn zwischen den beiden Metallteilchen vorhanden sein, um das Sintern zu verhindern. Dies bezeichnet man als Blockierhypothese 2.
3. Drei oder vier Feststoffelektrolytteilchen müssen als Nachbarn vorhanden sein, um den Sinterprozess zu blockieren. Dies wird Blockierhypothese 3 genannt.
4. Es müssen alle vier Nachbarn Feststoffelektrolytteilchen sein, um den Sinterprozeß an dieser Stelle zu verhindern. Dies bezeichnet man als Blockierhypothese 4.

Um das geometrische IKL-Modell zu einem Modell zu erweitern, welches die Untersuchung der Konduktanz  $G$  im Laufe des Sinterprozesses für schwache Sinterung gestattet, werden in dieser Arbeit Ersatzschaltbilder für die einzelnen Verbindungen des IKL-Modelles eingeführt. Bei den Ersatzschaltbildern handelt es sich um die in Kapitel 2.4 vorgestellten Schaltbilder für Brennstoffzellen gemäß den Abbildungen 2.4, 2.6 sowie 2.8. Die Konduktanz  $G$  wird anschließend mit der iterativen bikonjugierte Gradientenmethode berechnet.

#### 4.5. Ersatzschaltbilder der Anode

Die Brennstoffzelle stellt eine reale Gleichspannungsquelle dar, bestehend aus Innenwiderstand und idealer Spannungsquelle. In den weiteren Untersuchungen wird der reale Anteil des Innenleitwertes im Gleichstromfall ( $\omega = 0$ ), der Konduktanz  $G$ , untersucht. Die Konduktanz  $G$  wird mit Hilfe des in Kapitel 2.3 vorgestellten dreidimensionalen linearen Netzwerkes modelliert (siehe Abbildung 2.2). Analog zur den Ersatzschaltbildern des Ultrakondensators finden bei der Brennstoffzelle gemäß Kapitel 2.4 folgende Werte Anwendung ([80]):

$$R_{se} = 40 \text{ K}\Omega \quad (4.7)$$

$$R_{me} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot R_{se} = 0,2 \Omega \quad (4.8)$$

$$R_{se} \leq R_{re} \leq 10^4 R_{se} \quad (\text{siehe nachfolgender Text}) \quad (4.9)$$

Es werden Simulationen für fünf verschiedene Werte von  $R_{re}$  durchgeführt. Die Werte liegen im Bereich von  $R_{re} = 10^0 R_{se}$  bis  $R_{re} = 10^4 R_{se}$ . Sind die Bindungen inaktiv, so ist der Wert von  $R_{re}$  unendlich groß und damit auch der Widerstand  $Z_{me-se}$ , gemäß (2.25).

Als Werte für die komplexen Widerstände der Ersatzschaltbilder zwischen Metall-Metall, Feststoffelektrolyt-Feststoffelektrolyt und Metall-Feststoffelektrolyt ergeben sich insgesamt:

$$Z_{me-me} = R_{me} \quad (4.10)$$

$$Z_{se-se} = R_{se} \quad (4.11)$$

$$Z_{me-se} = \frac{1}{2} R_{me} + R_{re} + \frac{1}{2} R_{se} \quad (4.12)$$

## 4.6. Berechnungsverfahren

Bei der Berechnung der Anode wird die iterative bikonjugierte Gradientenmethode eingesetzt ([15]). Obgleich die Anzahl der Iterationen für eine bestimmte Genauigkeit nicht genau vorhergesagt werden kann, zeigt es sich, daß diese Methode bei der durchgeführten Rechnersimulation sehr gut konvergiert und das bei weitem schnellste Verfahren darstellt.

Alle Simulationen werden auf einen Pentium-Rechner mit 166 MHz Prozessortakt durchgeführt. Als Programmiersprache wird objektorientiertes C++ unter LINUX eingesetzt, wobei die Rechenzeit für das  $24 \times 24 \times 24 = 13.824$  Knoten umfassende Gitter bei etwa ein bis zwei Tagen liegt.

## 4.7. Rechnersimulation

Bei der Simulation der Andode der Brennstoffzelle kommt das Programm FCCL\_SIM zur Anwendung, welches es ermöglicht, neben statischen Systemen auch in der Zeit veränderliche Systeme zu simulieren und zu berechnen. Der Aufbau des Programmes ist der Abbildung 4.12 zu entnehmen.

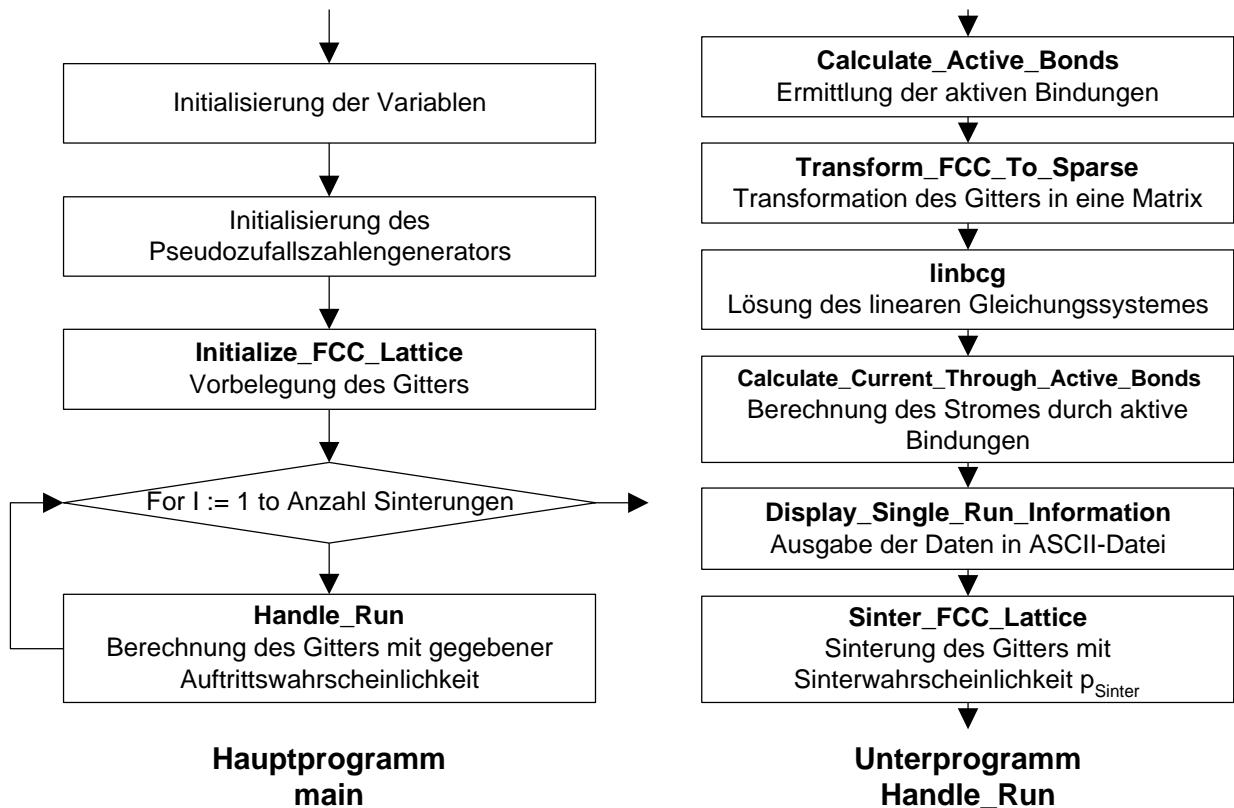


Abbildung 4.12: Aufbau des Simulationsprogrammes FCCL\_SIM

#### 4.7.1. Simulation des statischen Systemes

Die Grundlage der Brennstoffzellensimulation bildet wie beim Ultrakondensator die Monte-Carlo-Methode. Das kubisch-flächenzentrierte Gitter wird gemäß den jeweiligen Auftrittswahrscheinlichkeiten der Teilchentypen besetzt, dann folgt die Ermittlung der aktiven Bindungen, und zuletzt wird der Konduktanz  $G$  mit Hilfe der bikonjugierten Gradientenmethode bestimmt. Aufgezeichnet wird die Abhängigkeit der Konduktanz von der Zusammensetzung aus Metall- und Feststoffelektrolytteilchen  $G(P_{me})$  sowie von der Anodendicke  $G(d)$ . Außerdem ist die Verteilung der Stromes durch aktive Bindungen und des Potentialverlaufes innerhalb der Anode zu protokollieren.

Alle wesentlichen Datenstrukturen und Programmparameter, wie die Größe der Widerstände  $R_{me}$ ,  $R_{se}$  sowie  $R_{re}$ , die Auftrittswahrscheinlichkeiten der Metallteilchen  $P_{me}$  et cetera, sind am Anfang des Programmes unter dem Kommentar „Constants“ angegeben.

Eine wesentliche Datenstruktur bilden die Zahlenfelder „Neighbor\_A\_X“, „Neighbor\_A\_Y“ und „Neighbor\_A\_Z“, welche konstante Werte enthalten. Mit Hilfe dieser Felder wird das kubisch-flächenzentrierte Gitter datentechnisch in die Matrix „FCCL\_A“ abgebildet. Die

Prozedur „Initialize\_FCC\_Lattice“ initialisiert das Gitter mit den vorgegebenen Auftrittswahrscheinlichkeiten für Metall-, Feststoffelektrolyt- und Porenteilchen. Dabei wird nach der ersten Initialisierung zunächst die Anzahl der Metallteilchen gegenüber ihrer Auftrittswahrscheinlichkeit überprüft. Sind zuviele Metallteilchen vorhanden, werden einzelne Metallteilchen in Feststoffelektrolytteilchen umgewandelt. Sind zuwenig Metallteilchen im Gitter, werden einige Feststoffelektrolyt- oder Porenteilchen in Metallteilchen umgewandelt. Danach wird die Anzahl der Feststoffelektrolytteilchen überprüft und gegebenenfalls mit den Porenteilchen abgeglichen. Nach diesem Prozeß ist das Gitter mit der genauen Auftrittswahrscheinlichkeit der einzelnen Teilchentypen besetzt. Die Prozedur „Transform\_FCC\_To\_Sparse“ transformiert das Teilchengitter in eine spezielle Matrix, welche für die bikonjugierte Gradientenmethode benötigt wird. Mit Hilfe dieser Matrix wird das Gleichungssystem durch das Unterprogramm „linbcg“ gelöst.

Die Funktion „Get\_Solid\_Electrolyte\_Number\_Of\_Unstable\_Bond“ bestimmt die Anzahl der Feststoffelektrolytnachbarn bei einer Verbindung von zwei Metallteilchen. Dies ist in bezug auf die in Kapitel 4.4 definierte Blockierhypothesen wichtig. Die Funktion „Check\_Site“ ermittelt die Phase eines Teilchens. Sie testet ein Teilchen, legt für den Fall, daß dies Teilchen zur jeweiligen Phase gehört, seine Position im Gitter auf einem Stapel ab und kennzeichnet dieses Teilchen als zur Phase gehörig. Mit Hilfe der Funktion „Calculate\_Phase\_Leading\_Sites“ wird die Menge aller Teilchen einer Phase bestimmt. Hierzu werden für die Metallphase die Positionen aller Metallteilchen der ersten Schicht an der Metallkontaktplattenfläche auf dem Stapel gespeichert. Danach wird für jeden Eintrag des Stapels die Funktion „Check\_Site“ aufgerufen, bis sich kein Eintrag mehr in dem Stapel befindet. „Get\_Pore\_Number\_Of\_Active\_Bond“ berechnet die Anzahl der zur Gasphase gehörenden Gasporen, welche an eine Verbindung von Metall- und Feststoffelektrolytteilchen angrenzen. Die Funktion „Calculate\_Active\_Bonds“ liefert die Gesamtanzahl der aktiven Bindungen innerhalb des Gitters zurück. Hierzu wird das Gitter mit Hilfe von drei Schleifen in allen Dimensionen durchlaufen und für jedes Metallteilchen unter Zuhilfenahme der Funktion „Get\_Pore\_Number\_Of\_Active\_Bond“ überprüft, wieviel aktive Bindungen es besitzt. Die Konduktanz  $G$  einer einzelnen Bindung wird durch die Funktion „Get\_Admittance“ zur Verfügung gestellt. In dieser Funktion wird nach Abfrage des Typus der beiden beteiligten Teilchen die Konduktanz  $G$  des entsprechenden Ersatzschaltbildes zurückgeliefert. Die Spannung zwischen zwei benachbarten Teilchen berechnet die Funktion „Get\_Voltage“. Der Wert der Spannung wird dabei als Differenz der Lösungsmatrixwerte der bikonjugierten Gradientenmethode ermittelt. Die Funktion „Calculate\_Current\_Through\_Active\_Bonds“ hat

zwei Aufgaben. Zum einen speichert sie den Strom durch eine aktive Bindung in der Strommatrix AB\_I\_A, zum anderen kennzeichnet sie in der Matrix AB\_N\_A die Anzahl der aktiven Bindungen. Die Prozedur „Calculate\_Current“ ermittelt den Strom durch eine beliebige Verbindung zweier Teilchen und speichert das Ergebnis in der Matrix P\_Row. Der Strom  $I_{act}(d)$  durch aktive Bindungen zwischen zwei zu den Kontaktplattenflächen parallelen Teilenschichten wird mit Hilfe der Funktion „Calculate\_Current\_Through\_Lower\_Layer“ ermittelt. Hierzu werden die Spannungen und Konduktanzen für alle Verbindungen zwischen den beiden Schichten bestimmt und daraus die Ströme innerhalb der Verbindungen berechnet. Als Ergebnis wird der Strom  $I_{act}(d)$  zurückgeliefert.

#### 4.7.2. Simulation des Systemes unter Einbeziehung von Sinterprozessen

Bei der Simulation des Systemes mit Sinterprozessen wird das System 30 mal hintereinander durchgerechnet, wobei nach jedem Durchlauf eine Anzahl von Metallteilchen gemäß  $p_{Sinter}$  gesintert wird. Ein Durchlauf entspricht hierbei der Zeiteinheit  $t_0$ . Nach 30 Durchläufen ändert sich die Konduktanz  $G(t/t_0)$  auf Grund fehlender Sintermöglichkeiten nicht mehr wesentlich. Diese Berechnungen werden jeweils für die zuvor beschriebenen vier Blockierhypothesen 1 bis 4 durchgeführt.

Innerhalb der Funktion „Sinter\_FCC\_Lattice“ werden die Metallteilchen gesintert mit gegebenem Wert von  $p_{Sinter}$  unter der jeweiligen Blockierhypothese. Um Teilchen nahezu zufällig sintern zu lassen, wird folgender Algorithmus benutzt: Jedes Gitterteilchen wird durchnumeriert und die Nummern in dem eindimensionalen Feld „Permutation\_A“ gespeichert. Dann wird eine Pseudozufallszahl J zwischen 0 und der Gesamtzahl der Teilchen-1 bestimmt und das Feld J-mal permutiert. Bei der Permutation wird das J-te Teilchen aus dem Feld herausgenommen, das restliche Feld zusammengeschoben, um eins nach rechts geschoben und das J-te Teilchen an der Position 0 wieder eingefügt. Dieser Permutationsvorgang wird  $24 \cdot 24 \cdot 30 = 17.280$  mal wiederholt. Danach befinden sich im Feld „Permutation\_A“ die Nummern aller Teilchen in einer pseudozufälligen Reihenfolge, was ein nahezu zufälliges Sintern der Teilchen ermöglicht. Dieses Feld wird dann der Reihe nach abgearbeitet und für jede Teilchennummer geprüft, ob das Teilchen, welcher der jeweiligen Teilchennummer zugeordnet ist, für einen Sintervorgang in Frage kommt. Hierzu muß das betroffene Teilchen ein Metallteilchen sein, mit einem zweiten Metallteilchen in Verbindung stehen und weniger als die in der jeweiligen Blockierhypothese angegebene Anzahl an Feststoffelektrolytteilchen als

Bindungsnachbarn der Metall-Metallverbindung besitzen. Wird eine Verbindung gesintert, wird das betroffene Metallteilchen in ein inaktives Metallteilchen verwandelt, welches keine Verbindung zu seinen Nachbarn mehr hat.

#### 4.8. Ergebnisse der Untersuchungen an dem statischen System

In allen Simulationsfällen wird ein dreidimensionales kubisch-flächenzentriertes Gitter berechnet. Die Maße für Länge, Breite und Dicke der Anode lauten:

$$L = 24 \quad (4.13)$$

$$B = 24 \quad (4.14)$$

$$D = 24 \quad (4.15)$$

$$P_{po} = 0,3 \quad (4.16)$$

Die Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{po}$  der Poren liegt mit 0,3 gemäß (4.5) bei allen Simulationen oberhalb der Perkolationsschwelle dieses Gittertypus und stellt gemäß [51] einen praxisnahen Wert dar.

##### 4.8.1. Abhängigkeit der Konduktanz von der Zusammensetzung

In Abbildung 4.13 befinden sich fünf Kurven, welche jeweils mit einem entsprechenden Wert für den Reaktionswiderstand  $R_{re}$  parametrisiert sind. Aufgetragen wird auf der Ordinate die Konduktanz  $G(P_{me})$  dividiert durch  $R_{se}^{-1} = 25 \cdot S$ .

Auf der Abzisse befindet sich die Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen.

Abbildung 4.13 (a) zeigt den Kurvenverlauf für einen Wert von  $R_{re} = 1 R_{se}$ . Beachtenswert ist der Anstieg der Konduktanz  $G(P_{me})$ , sobald  $P_{me}$  die Perkolationsschwelle  $p_{Perc,kub-flz} = 0,198$  überschreitet. Nachdem  $P_{me}$  den Wert 0,4 erreicht hat, bildet sich ein Plateau, welches bis zum Ende des Kurvenverlaufes gehalten wird. Offensichtlich dominiert die Anzahl der aktiven Bindungen hier nicht allein das Leitwertverhalten, da die maximale Anzahl der aktiven Bindungen bei einer Gleichverteilung von Metall- und Feststoffelektrolytteilchen bei  $P_{me} = P_{se} = 0,35$  vorliegt. Vielmehr bestimmt die Anzahl der aktiven Bindungen zusammen mit der Anzahl der Feststoffelektrolytverbindungen gemäß Kapitel 4.3 und Abbildung 4.7 die

Konduktanz  $G(P_{me})$ , da der Widerstand einer aktiven Bindung im Bereich des Widerstandes einer Feststoffelektrolytverbindung liegt. Dieses Verhalten wird sich auch später noch in der Potential- und in der Stromverteilung wiederfinden.

Sobald man den Wert für  $R_{re}$  erhöht, wie es in den Abbildungen (b) mit  $R_{re} = 10 R_{se}$ , (c) mit  $R_{re} = 10^2 R_{se}$ , (d) mit  $R_{re} = 10^3 R_{se}$  und (e) mit  $R_{re} = 10^4 R_{se}$  der Fall ist, stellt sich ein immer steileres Maximum im Bereich  $P_{me} = P_{se} = 0,35$  der Gleichverteilung von Metall- und Feststoffelektrolytteilchen ein.

Für steigende Werte von  $R_{re}$  ist das Maximum immer ausgeprägter. Hier zeigt sich ganz deutlich, daß die aktiven Bindungen, welche den einzigen Übergang zwischen der Metall- und der Feststoffelektrolytphase darstellen, mit wachsendem Widerstand das Leitverhaltensverhalten des Systemes nach und nach am stärksten beeinflussen. Interessanterweise befindet sich das Maximum des Graphen in jedem der betrachteten Fälle leicht unterhalb der Gleichverteilung von  $P_{me} = 0,35$ . Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Verbindungen zwischen den Feststoffelektrolytteilchen, welche im linken Abzissenbereich gemäß Gleichung (2.15) und Gleichung (4.5) häufiger vorkommen, ebenfalls die Konduktanz  $G(P_{me})$  beeinflussen, dieser Einfluß aber mit steigendem Reaktionswiderstand immer kleiner wird. Das Maximum verschiebt sich dadurch in Richtung der Gleichverteilung von Metall- und Feststoffelektrolytteilchen.

Gemäß Sunde liegt der Reaktionswiderstand  $R_{re}$  im Bereich von etwa  $10^3 R_{se}$  ([74]). Die Abhängigkeit für diesen Wert wird in Abbildung 4.13 (d) wiedergegeben. Das Maximum von  $0,016 R_{se}^{-1}$  liegt bei  $P_{me} = 0,3$ , und damit leicht unterhalb des Wertes für die Gleichverteilung der beiden festen Teilchen  $P_{me} = 0,35$ . Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit den Werten echter Brennstoffzellen ([51], [64]). Um eine optimale Anode herstellen zu können, gilt es, neben der Erzielung einer möglichst hohen Konduktanz  $G(P_{me})$  noch weitere Anforderungen aus dem Werkstoffbereich zu beachten. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel ist wesentlich höher als der von Zirkoniumdioxid-Keramik. Dies bedeutet, daß man den Nickelanteil möglichst gering halten sollte, damit die mechanischen Spannungen innerhalb der Anode auf Grund unterschiedlicher Ausdehnung der Materialien so klein wie möglich ausfallen. Werden die Spannungen zu groß, kommt es zum Bruch der Anode, was immer mit einer großen Einbuße des elektrischen Wirkungsgrades verbunden ist ([51]).



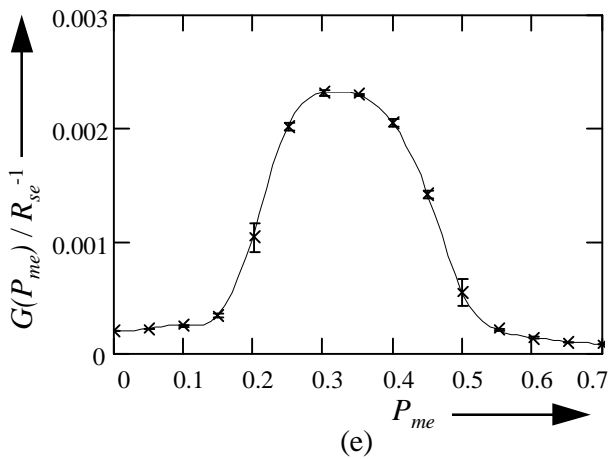
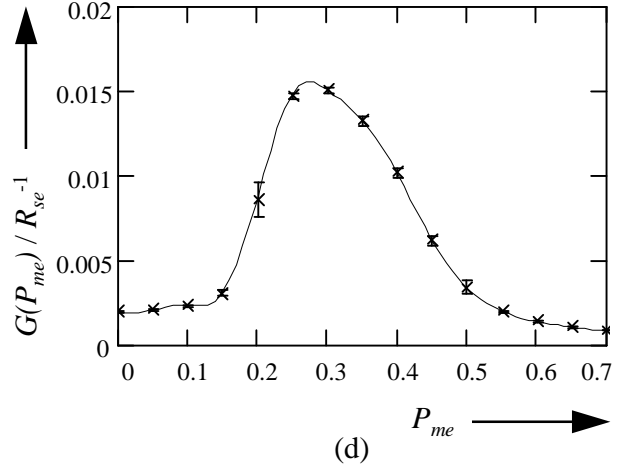
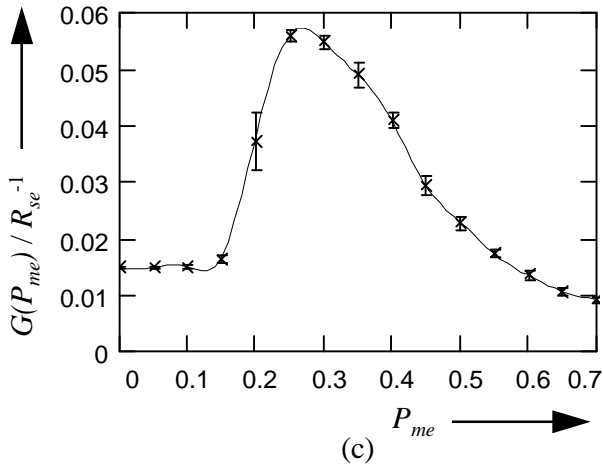
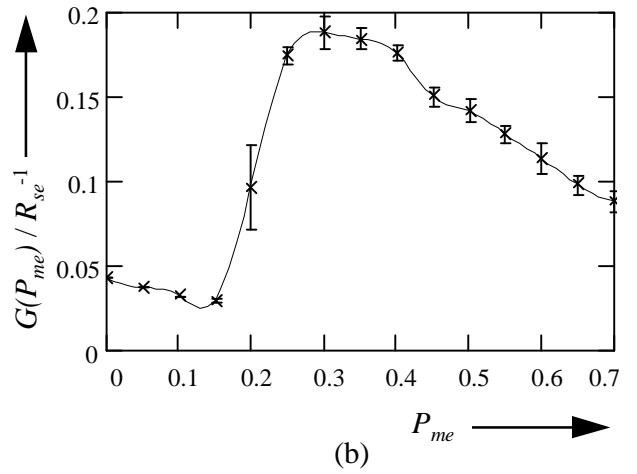
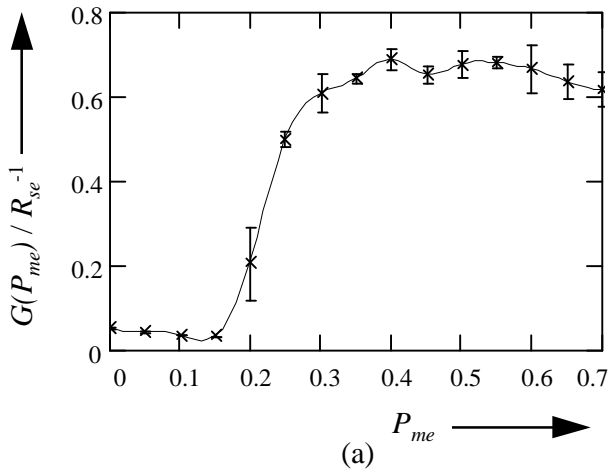


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(P_{me})$  von der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_{me}$  der Metallteilchen für verschiedene Werte des Reaktionswiderstandes  $R_{re}$  mit  $R_{se}=40$  KW beziehungsweise  $R_{se}^{-1}=25 \cdot W$  ( $L=24$ ,  $B=24$ ,  $D=24$ ):  
 (a)  $R_{re} = 1 R_{se}$ , (b)  $R_{re} = 10 R_{se}$ , (c)  $R_{re} = 10^2 R_{se}$ , (d)  $R_{re} = 10^3 R_{se}$ , (e)  $R_{re} = 10^4 R_{se}$

## 4.8.2. Verteilung des Stromes durch aktive Bindungen

Der im vorigen Kapitel 4.8.1. erläuterte Einfluß der Feststoffelektrolytverbindungen und der aktiven Bindungen auf die Konduktanz  $G(P_{me})$  findet sich auch bei der Untersuchung des Stromes  $I_{act}(d)$  wieder. Wie in Kapitel 4.3 geschildert, wird das System in 24 Schichten parallel zu den Kontaktplattenflächen unterteilt und die Summe der Ströme durch aktive Bindungen  $I_{act}(d)$  in Abhängigkeit von der Position  $d$  ermittelt. Die Metallkontaktplattenfläche befindet sich bei  $d = -1$ . Abbildung 4.14 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Reaktionswiderstände analog zu denen der Abbildung 4.13 auf. Die Auftrittswahrscheinlichkeiten sind für alle Teilchenarten gleich groß:

$$P_{me} = P_{se} = P_{po} = \frac{1}{3} \quad (4.17)$$

Abbildung 4.14 (a) zeigt die Konduktanz  $G(P_{me})$  für den Fall  $R_{re} = R_{se} = 40 \text{ K}\Omega$ . Der Verlauf von  $I_{act}(d)$  ist zunächst niedrig, um dann im Bereich der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche exponentiell anzusteigen. Dies zeigt, daß der Phasenübergang durch die aktiven Bindungen bereits direkt hinter der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche bei  $d = 24$  stattfindet. Die aktiven Bindungen in der Mitte des Systemes oder am Rand der Metallkontaktplattenfläche spielen für den Phasenübergang praktisch keine Rolle mehr, da hier kaum noch Strom durch die aktiven Bindungen fließt. Innerhalb der Abbildungen 4.14 (b) bis 4.14 (e) steigt der Wert von  $R_{re}$  von  $10 R_{se}$  in 4.14 (b), über  $10^2 R_{se}$  in 4.14 (c) und  $10^3 R_{se}$  in 4.14 (d) bis zu  $10^4 R_{se}$  in 4.14 (e) immer stärker an. Der Anstieg des Graphen im Bereich der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche bei  $d = 24$  wird dagegen immer flacher. Schließlich ist in Bild 4.14 (e) der Graph eine fast horizontale Gerade.  $I_{act}(d)$  ist hier unabhängig von der Position  $d$  nahezu konstant, was bedeutet, daß durch alle aktiven Bindungen ein Strom fließt. Der Phasenübergang findet im gesamten System mit der gleichen Intensität statt.

Die Verläufe von  $I_{act}(z)$  in den Bildern 4.14 (a) bis 4.14 (e) zeigen, daß mit steigendem  $R_{re}$  die Gesamtmenge der aktiven Bindungen immer besser genutzt wird. Ist  $R_{re}$  kleiner als  $10^3 R_{se}$ , wird nur derjenige Teil der aktiven Bindungen genutzt, welcher sich dicht an der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche befindet. Der gleiche Effekt ist auch bei der Potentialverteilung zu beobachten.

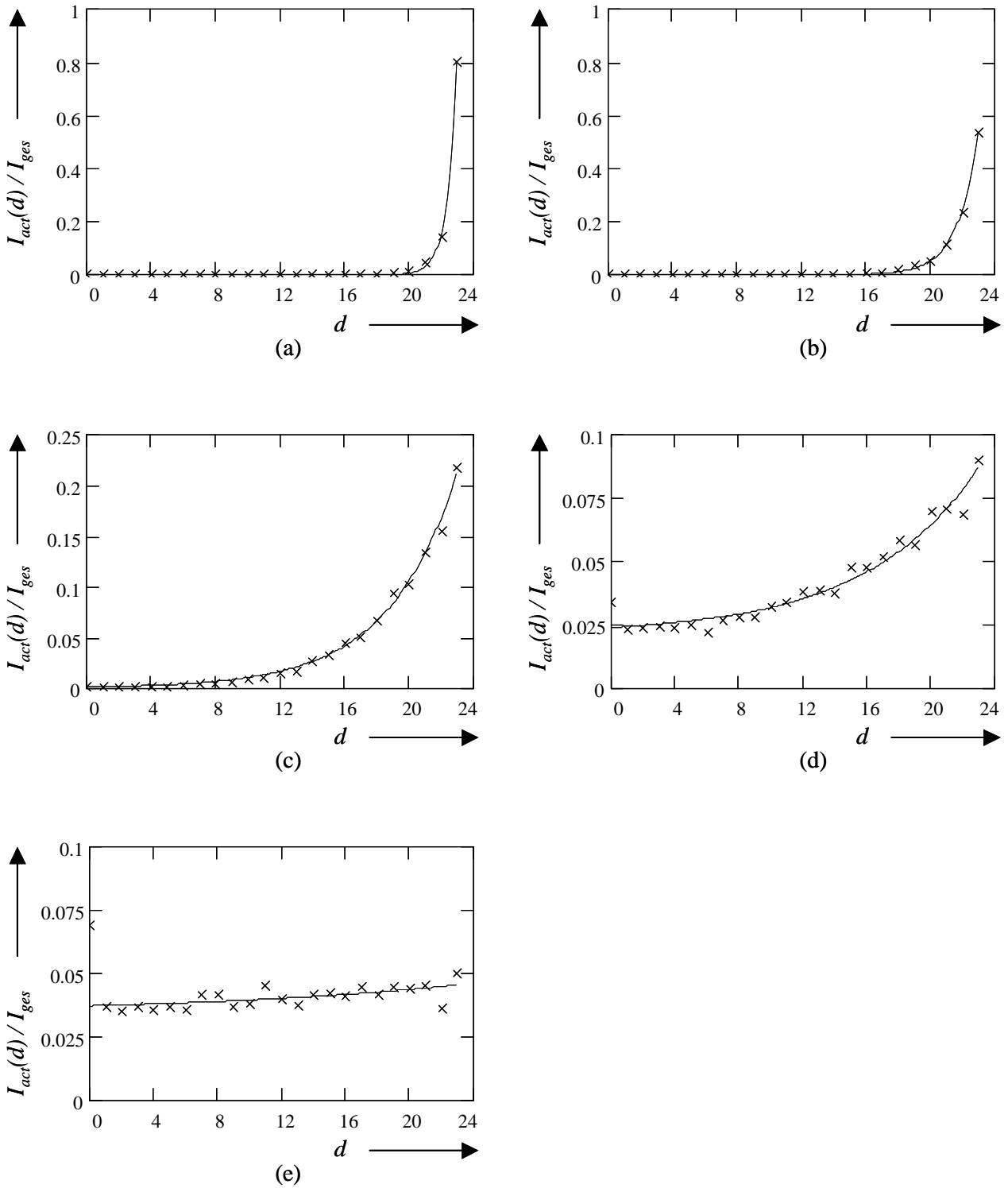


Abbildung 4.14: Abhängigkeit des Stromes  $I_{act}(d)$  durch aktive Bindungen im Verhältnis zum Gesamtstrom  $I_{ges}$  von der Position  $z$  zwischen den beiden Kontaktplatten für verschiedene Reaktionswiderstände  $R_{re}$  mit  $R_{se}=40 \text{ KW}$  ( $L=24, B=24, D=24, P_{me}=P_{se}=P_{po}=1/3$ ):  
 (a)  $R_{re} = 1 R_{se}$ , (b)  $R_{re} = 10 R_{se}$ , (c)  $R_{re} = 10^2 R_{se}$ , (d)  $R_{re} = 10^3 R_{se}$ , (e)  $R_{re} = 10^4 R_{se}$

### 4.8.3. Abhängigkeit des Potentials von der Position

Die Abbildung 4.15 gibt die Potentialverteilung gegenüber der Metallkontaktplattenfläche innerhalb der Anode wieder, wie in Kapitel 4.3 erläutert. Der Reaktionswiderstand  $R_{re}$  beträgt hier  $10^3 R_{se}$  ([74]), und die Auftrittswahrscheinlichkeiten liegen für alle Teilchenarten bei  $1/3$ . Zwischen der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche bei  $d = 24$  und der Metallkontaktplattenfläche bei  $d = -1$  wird eine konstante Spannung  $U_{ges} = 1V$  angelegt, wobei das Nullpotential sich definitionsgemäß an der Metallkontaktplattenfläche befindet.

Die Abbildungen 4.15 (a) und (b) zeigen das Potential der Metallphase gegenüber dem Nullpotential bezogen auf  $U_{ges}$ . In Abbildung 4.15 (a) kann man das arithmetische Mittel  $U_{me}(d)$  über alle Einzelpotentiale von Metallteilchen der Metallphase einer Schicht  $d$  entnehmen, wohingegen in Abbildung 4.15 (b) die Schicht  $d$  noch einmal in  $b$  Reihen unterteilt wurde, und  $U_{me}(b,d)$  das jeweilige arithmetische Mittel des Potentials der Reihe  $b$  in der Schicht  $d$  angibt. Aus beiden Kurven läßt sich deutlich entnehmen, wie niedrig das Potential aller Metallteilchen innerhalb der Anode ist. Auch innerhalb einer Schicht ist es gleichmäßig niedrig verteilt, wie Abbildung 4.15 (b) zeigt. Betrachtet man demgegenüber in Abbildungen 4.15 (c) und (d) das Potential innerhalb der Feststoffelektrolytphase, so ist dieses Potential generell um mehr als 4 Zehnerpotenzen höher. Das Potential der Metallphase kann daher in erster Näherung überall als gleich 0 betrachtet werden, und damit die Metallphase insgesamt als Nullpotential. Die Ursache liegt in der höheren Konduktanz von Nickel gegenüber dem von Zirkoniumdioxid begründet, welcher sich in den Ersatzschaltbildern 2.4 und 2.6 niederschlägt.

Im Gegensatz zum Potential in der Metallphase weisen die Potentiale  $U_{se}(d)$  in Abbildung 4.15 © beziehungsweise  $U_{se}(b,d)$  in 4.15 (d) innerhalb der Feststoffelektrolytphase einen relativ gleichmäßigen Anstieg von  $d = 0$  (hinter der Metallkontaktplattenfläche) bis nach  $d = 23$  vor der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche auf. Auf Grund des hohen Widerstandes des Feststoffelektrolyten gegenüber dem des Metalles steigt es stetig mit größerer Entfernung von der Metallkontaktplattenfläche aus an. In Abbildung 4.15 © ist wieder das arithmetische Mittel  $U_{se}(d)$  über der Schicht  $z$  aufgetragen, und in Abbildung 4.15 (d) sieht man  $U_{se}(b,d)$  als Mittel über die Reihe  $b$  innerhalb der Schicht  $d$ . Innerhalb einer Schicht  $d$  ist das Potential  $U_{se}(b,d)$  ebenfalls relativ gleichmäßig verteilt, wie Abbildung 4.15 (d) zu entnehmen ist.

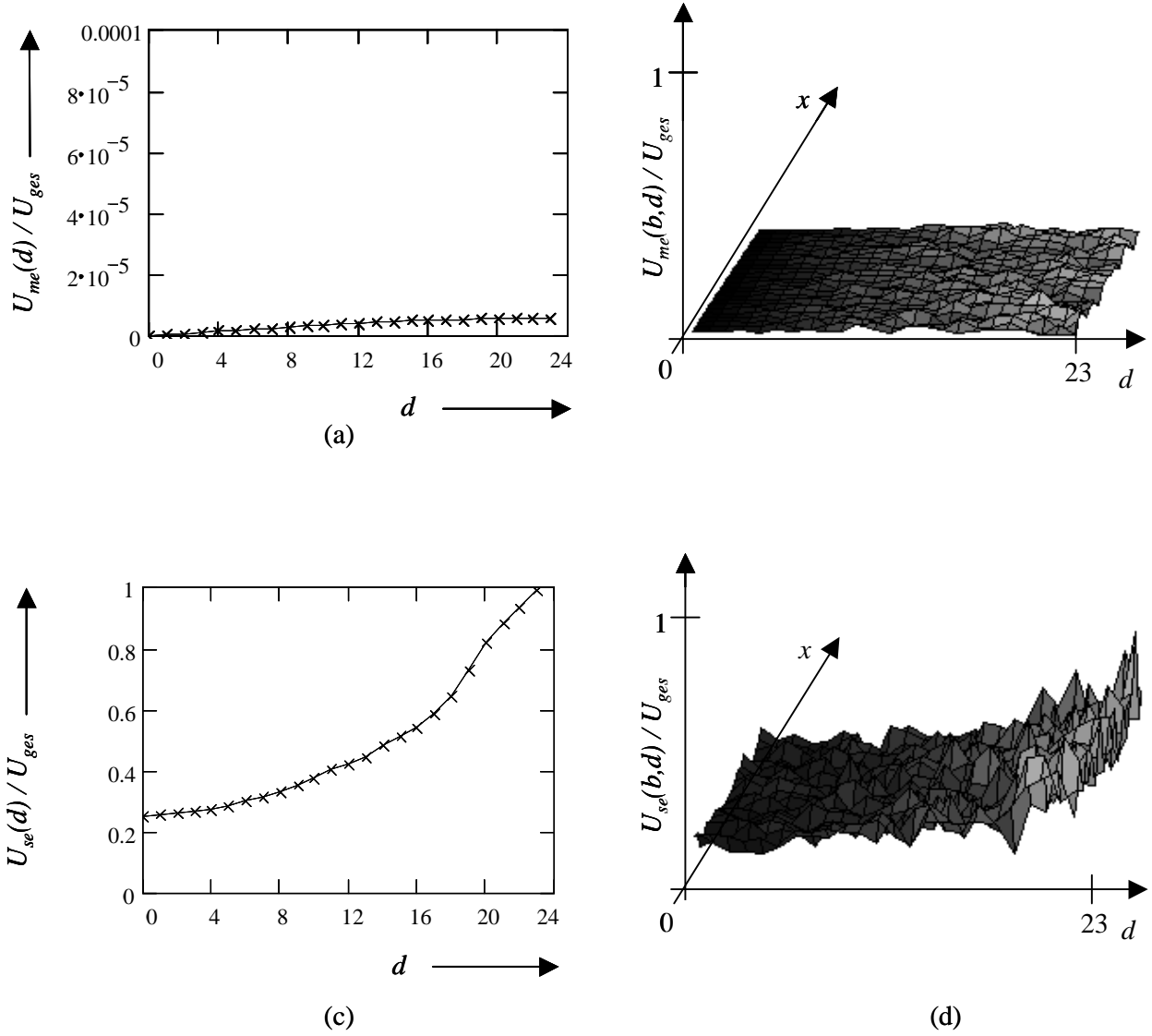


Abbildung 4.15: Abhängigkeit des durchschnittlichen Potentials

$$U_{me}(d) = \frac{1}{24 \cdot 24} \cdot \sum_{b,l=0}^{23} U_{me}(b,l,d), \quad U_{me}(b,d) = \frac{1}{24} \cdot \sum_{l=0}^{23} U_{me}(b,l,d),$$

$$U_{se}(d) = \frac{1}{24 \cdot 24} \cdot \sum_{b,l=0}^{23} U_{se}(b,l,d) \quad \text{und} \quad U_{se}(b,d) = \frac{1}{24} \cdot \sum_{l=0}^{23} U_{se}(b,l,d)$$

von der Position  $d$  zwischen den beiden Kontaktplattenflächen

mit  $L=24, B=24, D=24, P_{me}=P_{se}=P_{po}=1/3$ :

- (a) Darstellung des durchschnittlichen Potentials  $U_{me}(d)$  einer Schicht  $d$  innerhalb der Metallphase
- (b) Darstellung des durchschnittlichen Potentials  $U_{me}(b,d)$  für die Reihe  $b$  einer Schicht  $d$  innerhalb der Metallphase
- (c) Darstellung des durchschnittlichen Potentials  $U_{se}(d)$  einer Schicht  $d$  innerhalb der Feststoffelektrolytphase
- (d) Darstellung des durchschnittlichen Potentials  $U_{se}(b,d)$  für die Reihe  $b$  einer Schicht  $d$  innerhalb der Feststoffelektrolytphase

#### 4.8.4. Abhängigkeit der Konduktanz von der Anodendicke

In Abbildung 4.16 ist der Einfluß der Dicke  $D$  der Anode auf die Konduktanz  $G(D)$  der Anode zu erkennen. Hierzu werden Anodenanordnungen mit einer Länge  $L$  von 24, einer Breite  $B$  von 24 und Dicken  $D$  zwischen 1 und 100 untersucht.  $P_{me}$ ,  $P_{se}$  und  $P_{re}$  liegen konstant bei  $1/3$ . Als Näherung für den Reaktionswiderstand  $R_{re}$  wird gemäß [74] ein Wert von  $10^3 R_{se} = 40 \text{ M}\Omega$  festgesetzt.

Wie die Resultate des letzten Kapitels über die Verteilung des Stromes  $I_{act}(d)$  durch aktive Bindungen verdeutlichen, gibt es einen klaren Zusammenhang zwischen  $D$  und der Konduktanz  $G(D) = I_{ges}(D)/U$ . Zunächst steigt mit zunehmendem  $D$  die Konduktanz  $G(D)$  steil an. Dies ist der Bereich, in welchem durch den Anstieg der Anzahl der aktiven Bindungen eine nahezu proportionale Steigerung der Konduktanz  $G(D)$  erfolgt. Durch die geringe Anodendicke findet der Phasenübergang an nahezu allen aktiven Bindungen mit gleicher Intensität statt.

Im Bereich der Länge und Breite des Systemes, bei  $D = L = B = 24$ , erreicht  $G(D)$  ein Plateau, was auch bei weiterer Steigerung von  $D$  nicht mehr verlassen wird. Je weiter sich die aktiven Bindungen von der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche entfernt befinden, desto weniger tragen sie zum Phasenübergang auf Grund immer kleinerer Potentialdifferenzen zwischen der Feststoffelektrolytphase und der Metallphase bei. Ab einer Entfernung im Bereich der Länge des Systemes können die dortigen aktiven Bindungen nicht mehr genutzt werden: der Konduktanz  $G(D)$  stagniert ab dieser Dicke.

In Kapitel 4.3 wurde dargelegt, daß die aktiven Bindungen den Ort der Energieumwandlung darstellen. Der maximale Strom, welchen man aus der Anode der Brennstoffzelle gewinnt kann, wird daher unter anderem durch die Anzahl der aktiven Bindungen und damit der Dicke der Anode bestimmt. Andererseits liefern aktive Bindungen, welche zu weit von der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche entfernt sind, keinen weiteren Beitrag zur Stromerzeugung mehr. Es existiert somit eine optimale Anodendicke, hier im Bereich der Länge und Breite des Systemes, bei welcher der maximale Strom der Anode erreicht und die Dicke der Anode möglichst gering gehalten wird. Dieses Simulationsergebnis wird bestätigt von den bisher durchgeführten Messungen an echten Brennstoffzellen ([62]).

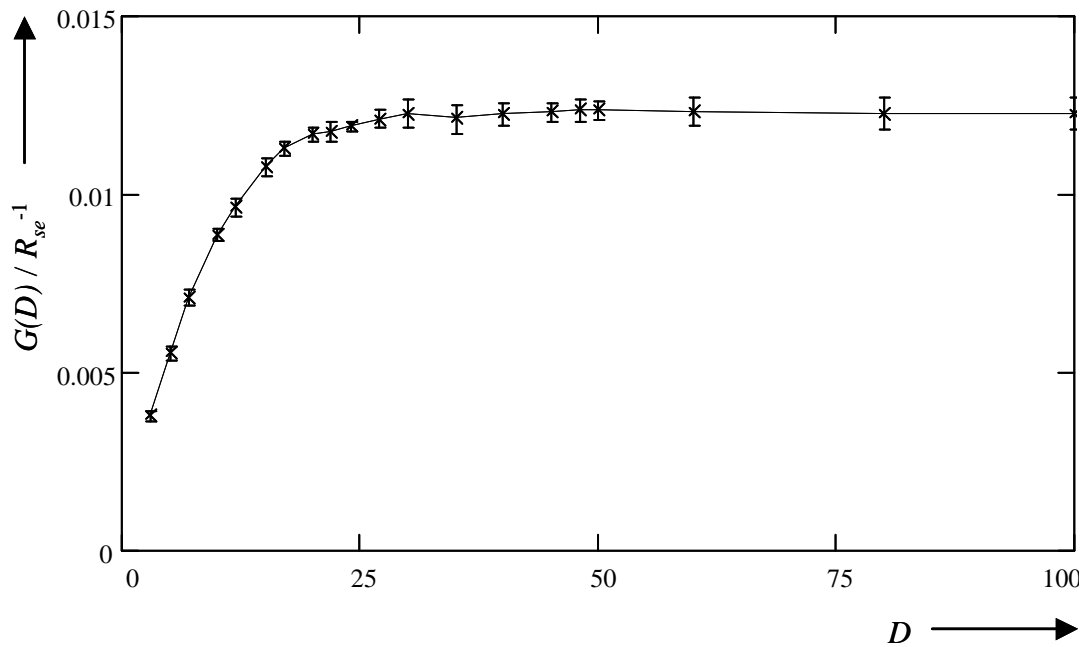


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Konduktanz  $G(D)$  von der Dicke  $D$  der Anode mit:  
 $L = 24$ ;  $B = 24$ ;  $P_{me} = P_{se} = P_{re} = 1/3$ ;  $R_{se} = 40 \text{ KW}$ ;  $R_{re} = 10^3 R_{se} = 40 \text{ MW}$

#### 4.9. Ergebnisse der Untersuchungen an dem System unter Einbeziehung von Sinterprozessen

Für die Simulation des Systemes mit Sinterprozessen wird ein System 30 mal hintereinander für jeweils eine Zeiteinheit  $t_0$  gesintert. Die Maße für Länge, Breite und Dicke der Anode liegen wie zuvor bei 24 und die Auftretswahrscheinlichkeit bei allen Teilchentypen bei  $1/3$ . Es wird die schwache Sinterung untersucht bei einer Sinterwahrscheinlichkeit  $p_{Sinter}$  von 0,02 pro Zeiteinheit  $t_0$ :

$$L = 24 \tag{4.18}$$

$$B = 24 \tag{4.19}$$

$$D = 24 \tag{4.20}$$

$$P_{me} = P_{se} = P_{po} = \frac{1}{3} \tag{4.21}$$

$$p_{Sinter} = 0,02 \tag{4.22}$$

Innerhalb der Graphen werden die Ergebnisse für alle vier Blockierhypothesen unabhängig voneinander aufgetragen über die auf die Zeiteinheit  $t_0$  bezogene Zeit  $t$ .

#### 4.9.1. Zeitabhängigkeit der aktiven Bindungen

Die Abbildung 4.17 verdeutlicht die zeitliche Abhängigkeit der Anzahl der aktiven Bindungen  $N_{activ}(t)$  beim Sintern unter den vier verschiedenen Blockierhypothesen.

Unter der Blockierhypothese 1 nimmt die Anzahl der aktiven Bindungen relativ gleichmäßig mit der Zeit ab. Ein Plateau, bei welchem sich die Anzahl einpendelt, ist nicht zu erkennen.

Unter der Blockierhypothese 2 ist der Abfall schon viel rapider. Im Bereich von  $20 t_0$  beträgt die Anzahl der aktiven Bindungen schon nahezu 0.

Unter den Blockierhypothesen 3 und 4 ist der Abfall noch steiler. Hier erreicht die Kurve schon bereits bei etwa  $10 t_0$  das untere Plateau nahe 0.

Man kann hier sehr deutlich erkennen, daß der Sinterprozeß unter den Blockierhypothesen 2 bis 4 schon nach wenigen Zeiteinheiten zu einer katastrophal geringen Anzahl von aktiven Bindungen führt. Dies hat zur Folge, daß der Bereich der Energieumwandlung der Anode ebenso stark absinkt und die Zelle damit nur noch einen Bruchteil des Brennstoffes in elektrische Energie umwandeln kann. Unter der Blockierhypothese 1 ist der Abfall viel schwächer. Hier reicht bereits ein Feststoffelektrolytteilchen im Bereich der Berührung zwischen zwei Metallteilchen aus, deren Sinterung erfolgreich zu unterbinden.

Langezeitvergleiche mit echten oxydkeramischen Brennstoffzellen zeigen, daß der Spannungsabfall im Laufe der Zeit auf Grund des steigenden Innenwiderstandes der Zelle nicht so dramatisch ist, wie die Blockierhypothesen 2 bis 4 vermuten lassen würden (vergleiche Abbildung 7.10 aus [45] mit Abbildung 4.17 dieser Arbeit). Der Spannungsabfall an echten Exemplaren ist relativ flach, so daß die Blockierhypothese 1 der Realität am nächsten kommt. Dies bedeutet, daß bereits eine geringe Menge von Feststoffelektrolyten in der Nähe zweier Metallteilchen genügt, um deren Sinterprozeß stark einzuschränken. In der Praxis wird daher bei einigen Fertigungsverfahren das Metall auf der Oberfläche von Zirkoniumdioxidzusätzen verteilt. Das Metall verhält sich dann stabiler. Durch diese Maßnahme sinkt auch der Metallgehalt der Anode, was sich günstig auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten auswirkt ([51]).



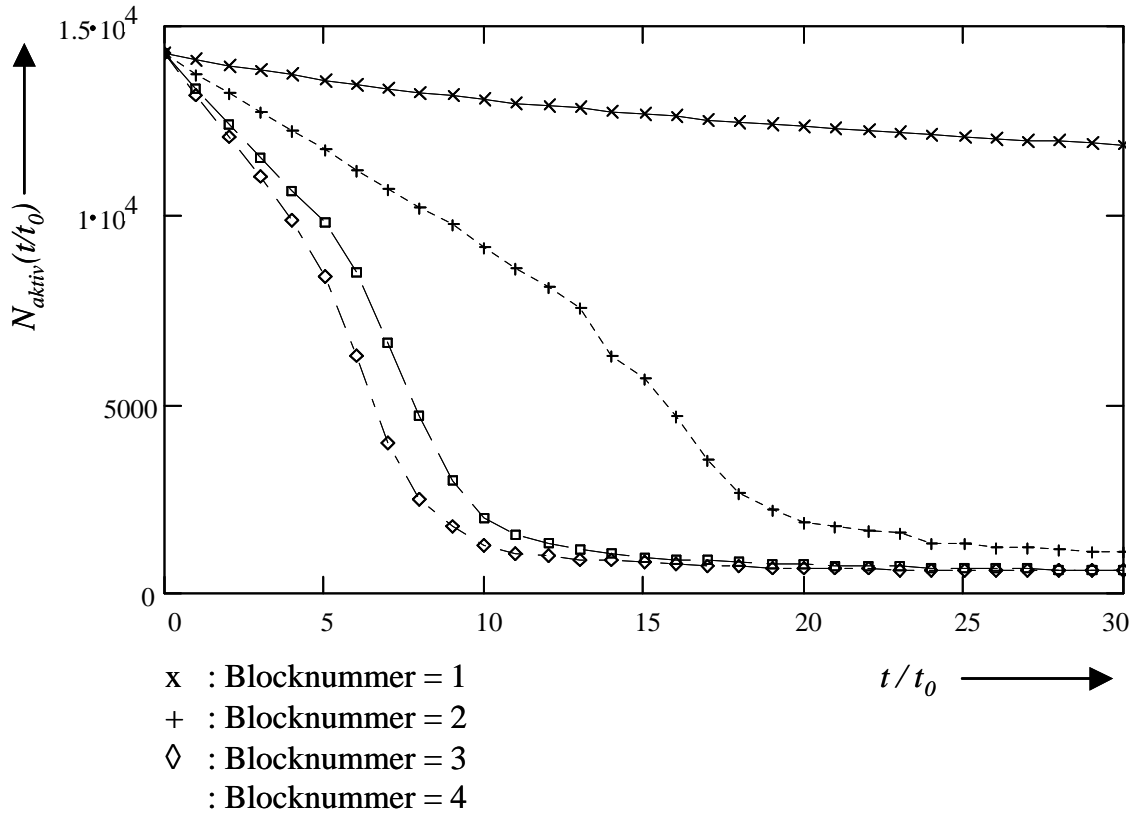


Abbildung 4.17: Zeitabhängigkeit der Anzahl der aktiven Bindungen  $N_{aktiv}(t/t_0)$  beim Sintern mit:  $L = 24$ ;  $B = 24$ ;  $P_{me} = P_{se} = P_{re} = 1/3$ ;  $R_{re} = 10^3 R_{se} = 40 MW$ ;  $p_{Sinter} = 0,02$

#### 4.9.2. Zeitabhängigkeit der Konduktanz

In Abbildung 4.18 ist die Zeitabhängigkeit der Konduktanz  $G$  während des Sinterungsprozesses aufgetragen. Man sieht deutlich die starke qualitative Ähnlichkeit gegenüber der Anzahl der aktiven Bindungen  $N_{aktiv}$  aus Abbildung 4.17. Der Zusammenhang zwischen der Konduktanz  $G$  und der Anzahl der aktiven Bindungen  $N_{aktiv}$  wird erneut bestätigt.

Auch hier kommt auf Grund des Vergleiches mit echten Brennstoffzellen der Verlauf der Kurve für Blockierhypothese 1 der Realität am nächsten (vergleiche Abbildung 7.10 aus [45]).

Bemerkenswert ist sowohl bei der Abhängigkeit der aktiven Bindungen  $N_{aktiv}$  als auch bei der Abhängigkeit der Konduktanz  $G$ , daß weder die Anzahl der aktiven Bindungen noch die Konduktanz  $G$  im Laufe der Zeit ganz auf 0 abfallen, sondern beide Größen auf ein Plateau etwas oberhalb von 0 absinken. Die Ursache hierfür liegt in dem Modell begründet. Die Metallkontaktplattenfläche ist dem Sinterungsprozeß nicht unterworfen, ihre Metalleigenschaften bleiben auch während der Sinterung konstant. Dadurch existieren zwischen ihrer Oberfläche und den Feststoffelektrolytteilchen innerhalb des Gemisches aktive Bindungen, welche während des gesamten Sinterprozesses erhalten bleiben. Da die Anzahl dieser aktiven Bindungen im Verhältnis zur Gesamtzahl der aktiven Bindungen  $N_{aktiv}$  jedoch gering ist, stellt sich dieses Plateau sehr niedrig dar.

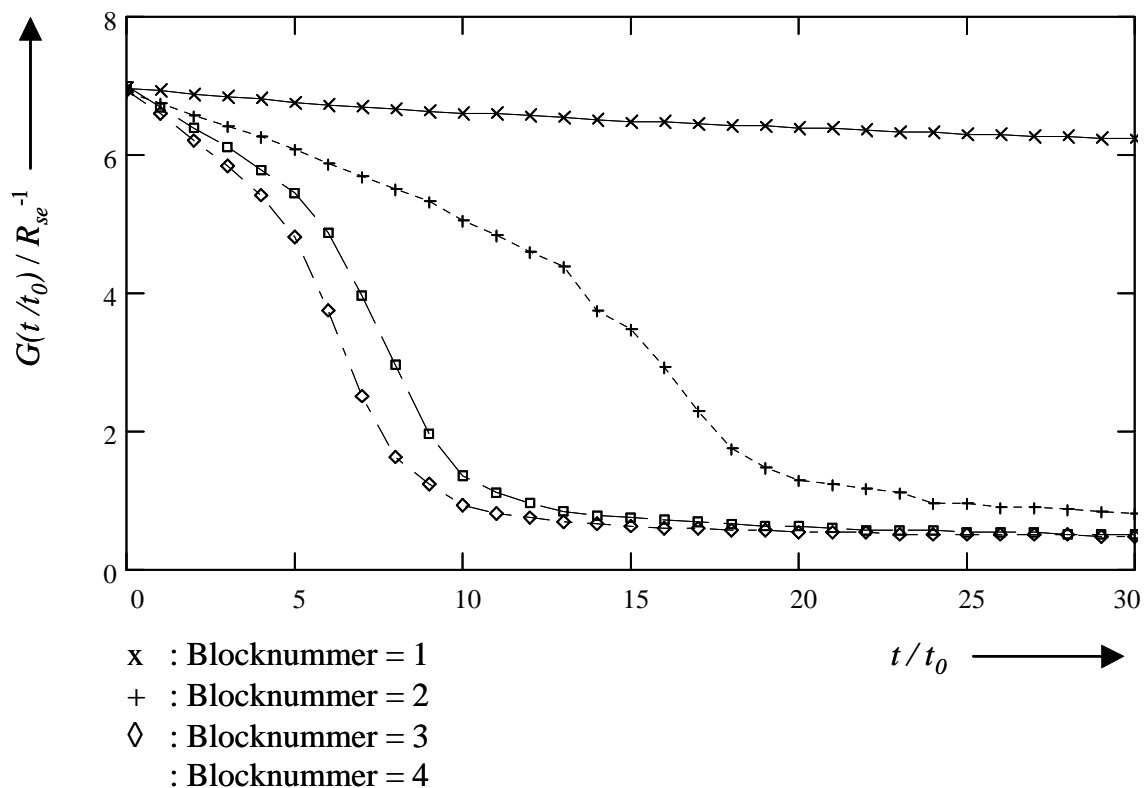


Abbildung 4.18: Zeitabhängigkeit der Konduktanz  $G(t/t_0)$  beim Sintern  
 mit:  $L = 24$ ;  $B = 24$ ;  $P_{me} = P_{se} = P_{re} = 1/3$ ;  $R_{se} = 40 \text{ KW}$ ;  $R_{re} = 10^3 R_{se} = 40 \text{ MW}$ ;  $p_{Sinter} = 0,02$

### 4.9.3. Zeitabhängigkeit des Verhältnisses von Konduktanz zu aktiven Bindungen

Um den Zusammenhang zwischen der Konduktanz  $G$  und der Anzahl der aktiven Bindungen  $N_{aktiv}$  während des Sinterungsprozesses auch quantitativ zu erfassen, wurde das Verhältnis dieser beiden Größen, normiert auf die Werte bei  $t = 0$ , in Abbildung 4.19 über die Zeit dokumentiert. Man erkennt, daß das Verhältnis beider Größen unter der Blockierhypothese 1 nahezu konstant bleibt. Bei den Blockgrößen 2 bis 4 hingegen steigt das Verhältnis von 1 bei  $t = 0$  bis etwa 1,7 am Ende an. Hier fällt die Konduktanz  $G$  um den Faktor 1,7 geringer ab als die Anzahl der aktiven Bindungen. Nichtsdestoweniger endet auch die Konduktanz  $G$  aus Abbildung 4.18 schließlich bei einem Plateau im Bereich von 0.

Wie schon im Kapitel 4.9.1 dargelegt wurde, verhält sich das System unter der Blockierhypothese 1 am realistischsten. Das Verhältnis zwischen den aktiven Bindungen  $N_{aktiv}$  und der Konduktanz  $G$  ist unter dieser Blockierhypothese konstant.

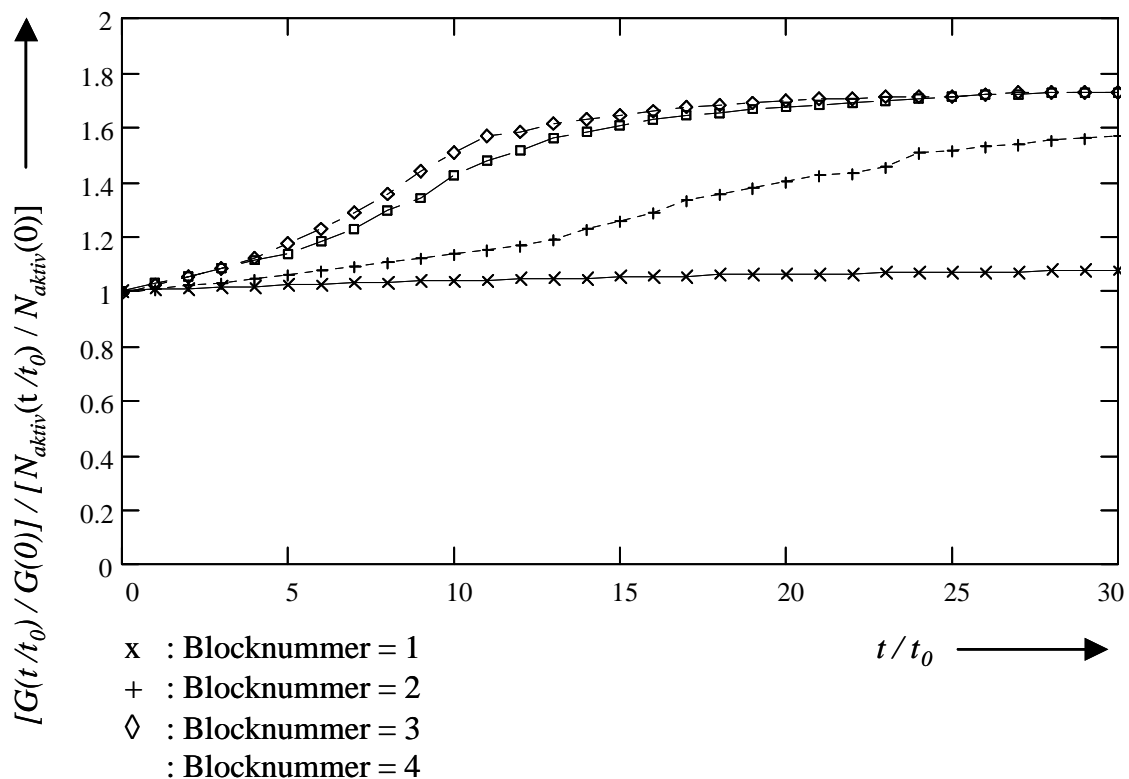


Abbildung 4.19: Zeitabhängigkeit des Verhältnisses von Konduktanz  $G(t/t_0)$  zur Anzahl der aktiven Bindungen  $N_{aktiv}(t)$  beim Sintern

mit:  $L = 24$ ;  $B = 24$ ;  $P_{me} = P_{se} = P_{re} = 1/3$ ;  $R_{se} = 40 \text{ KW}$ ;  $R_{re} = 10^3 R_{se} = 40 \text{ MW}$ ;  $p_{Sinter} = 0,02$

#### **4.10. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an der oxydkeramischen Brennstoffzelle**

Die Ersatzschaltbilder des Ultrakondensators werden stark erweitert, so daß ein Netzwerkmodell der Brennstoffzelle entsteht, welches es gestattet, neben der Berechnung von statischen Systemen auch das Verhalten während des Langzeitbetriebes zu untersuchen. Als Berechnungsverfahren wird die bikonjugierte Gradientenmethode eingesetzt und das Modell mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode simuliert.

Im Gegensatz zu den bisher gebräuchlichen Modellen, die sich in der Literatur finden lassen, insbesondere zu denen von Sunde, werden in dieser Arbeit Poren als eigenständige Teilchen eingeführt. Dies ist von großer Bedeutung, da ansonsten der Raum, welcher der Gasversorgung dient, durch bloße Zwischenräume zwischen dicht gepackten Teilchen unterrepräsentiert dargestellt würde. Insbesondere im Zusammenhang mit den aktiven Bindungen und der Simulation von Sinterprozessen stellen die Poren einen gleichwertigen Teilchentypus dar. Anstelle des einfachen kubischen Gitters tritt hier das kubisch-flächenzentrierte Gittermodell. Letzteres weist eine größere Anzahl von Nachbarn pro Teilchen und dadurch eine realistischere Dichte auf. Auf Grund der größeren Anzahl von Nachbarn ergibt sich auch eine kleinere Perkolationsschwelle, woraus ein praxisnäheres Leitwertverhalten resultiert.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Untersuchungen zeigen ein Maximum der Konduktanz bei einem jeweils dreißigprozentigen Metall- und Porenanteil, einen Reaktionswiderstand in dem Bereich von  $10^3 R_{se}$  vorausgesetzt. Das Modell und die darauf basierenden Ergebnisse werden bestätigt durch Messungen an echten Brennstoffzellen, bei welchen sich die maximale Konduktanz ebenfalls bei einem dreißigprozentigen Metall- und Porenanteil einstellt ([51], [64]).

Die Verteilung des Stromes durch aktive Bindungen sowie die Potentialverteilung innerhalb der Anode weisen darauf hin, daß die aktiven Bindungen im Bereich der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche am intensivsten zum Phasenübergang der Ladungsträger beitragen. Je weiter die aktiven Bindungen von dieser Kontaktplatte entfernt sind, desto geringer ist die Potentialdifferenz zwischen der Feststoffelektrolyt- und der Metallphase und damit verbunden auch die elektrostatische Kraft auf die einzelnen Ladungsträger.

Die Untersuchung von verschiedenen Anodendicken deutet auf die Existenz einer optimalen Dicke, bei welcher der Konduktanz ihr Maximum erreicht. Größere Anodendicken haben keine höhere Konduktanz zur Folge, da die hierdurch neu gewonnen aktiven Bindungen nicht mehr zum Phasenübergang beitragen; die Potentialdifferenz zwischen den Phasen ist schon zu gering. Seine Bestätigung erhält das neue Modell durch den Vergleich mit bereits publizierten Ergebnissen von Messungen an echten Brennstoffzellen ([62]).

In bezug auf Sinterprozesse innerhalb der Anode wurde das bisher bekannte IKL-Modell um elektrotechnische Eigenschaften erweitert. Es lassen sich nun die Auswirkungen der einzelnen Sinterungen auf die Konduktanz untersuchen. Die Ergebnisse belegen, daß die Abnahme der Konduktanz mit der Zeit direkt proportional zur Abnahme der aktiven Bindungen ist. Durch den Vergleich mit Messungen an echten Brennstoffzellen ([45]) zeigt sich, daß die Blockierhypothese 1 die Realität am besten wiedergibt. Dies bedeutet, daß bereits ein kleiner Anteil von Feststoffelektrolytmaterial in der Nähe einer Metall-Metallverbindung ausreicht, deren Neigung zur Sinterung deutlich zu mindern. Eine gute Verteilung von Feststoffelektrolytteilchen innerhalb des gesamten Systemes ist daher von besonderer Bedeutung bei der Reduzierung von Degradationsprozessen innerhalb der Anode.

## 5. Zusammenfassung

Zunächst werden neue elektrotechnische Modelle von zwei- und dreidimensionalen linearen Netzwerken entworfen, welche es erlauben, neben der Berechnung der Admittanz bei Ultrakondensatoren und oxydkeramischen Brennstoffzellen auch das Sinterverhalten der Brennstoffzellen näher zu untersuchen. Hierzu erfolgt bei der Brennstoffzelle, im Gegensatz zu den bisher in der Literatur vorgestellten Modellen, die Einführung von Poren als eigener Teilchentypus. Die bislang gebräuchlichen Ersatzschaltbilder werden weiter differenziert, da die Wahl der jeweiligen Schaltbilder die Qualität der Ergebnisse maßgeblich beeinflusst. Insbesondere wird dem Ersatzschaltbild des Ultrakondensators ein Doppelschichtkondensator hinzugefügt, und den Vorgängen an der Dreiphasengrenze innerhalb der Brennstoffzelle wird mit Hilfe eines Reaktionswiderstandes Rechnung getragen.

Bei der Gegenüberstellung verschiedener Berechnungsverfahren der Netzwerke erweist sich die bikonjugierte Gradientenmethode gegenüber dem Gaus-Jordan- und dem Transfer-Matrix-Verfahren als das schnellste Verfahren. Die Ordnung dieser Methode beläuft sich auf  $O = k^6$ , wobei  $k$  die Kantenlänge des in allen drei Dimensionen gleich großen Netzwerkgritters darstellt.

Für den Ultrakondensator aus Metall-Feststoffelektrolytgemischen werden die Ergebnisse der Simulation mit den Voraussagen der Effective-Medium-Theory verglichen, wobei sich erstaunliche Übereinstimmungen feststellen lassen. Für das zweidimensionale System ergeben sich zwei Kapazitätsmaxima in Abhängigkeit von der Konzentration der Metallteilchen. Das dreidimensionale System weist demgegenüber unter den gleichen Bedingungen nur ein Maximum auf. Um eine optimale Kapazität zu erzielen, ist eine Isolierschicht aus Feststoffelektrolyten in der Mitte des Systemes anzubringen. Das Kapazitätsmaximum wird dann bei einer Gleichverteilung von Metall- und Feststoffelektrolytanteilen erzielt und weist einen erheblich größeren Wert als bei einem System ohne Isolierschicht auf. Dieses Ergebnis hat eine weitreichende Bedeutung für zukünftige Verfahrenstechniken.

Für die Untersuchung der Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle wird das Prinzip von aktiven Bindungen und Reaktionswiderstand erstmals in ein elektrisches Netzwerkmodell eingeführt und die Konduktanz der Anode berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß mit zunehmender Entfernung zur Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche die Potentialdifferenz zwischen der Feststoffelektrolyt- und der Metallphase - und damit auch die elektrostatische Kraft auf die einzelnen Ladungsträger - immer geringer wird. Dadurch tragen nur die aktiven Bindungen in der Nähe der Feststoffelektrolytkontaktplattenfläche zum Phasenübergang der Ladungsträger bei. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Konduktanz von der Anodendicke

bestätigt, daß eine optimale Anodendicke existiert, bei welcher die Konduktanz ihr Maximum erreicht. Größere Anodendicken bewirken keine weitere Steigerung der Konduktanz, was wichtige Rückschlüsse auf den Entwurf neuer Brennstoffzellenkonzepte zuläßt.

Weiterhin wird das IKL-Modell von Ioselevich, Kornyshev und Lehnert für die Degradation innerhalb der Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle erweitert. Das neue Modell erlaubt es, die Veränderung der Konduktanz im Laufe der Zeit auf Grund des Sinterns von Metallteilchen zu erklären und zu untersuchen. Mit seiner Hilfe kommt man den Problemen im Langzeitbetrieb der oxydkeramische Brennstoffzellen ein Stück näher. Die Ergebnisse des Sinterungsprozesses deuten auf einen direkten Zusammenhang zwischen der Abnahme der aktiven Bindungen und dem Sinken der Konduktanz. Die Anwesenheit bereits einer geringen Menge von Feststoffelektrolytteilchen an einer Metall-Metallverbindung reicht aus, die Sintertendenz solcher Verbindungen deutlich zu verringern. Durch eine möglichst gleichmäßige und feine Verteilung des Feststoffelektrolyten kann somit dem Degradationsprozeß wirkungsvoll entgegengetreten werden.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Netzwerkmodell und seine Simulation sind - in angepaßter Form - neben den hier vorgestellten Beispielen auch in anderen Bereichen, beispielsweise bei der Kathode der oxydkeramischen Brennstoffzelle oder bei dem Jülicher Substrat-Konzept, sinnvoll anwendbar. Darüber kann es auf Grund seiner Ersatzschaltbilder noch ausgebaut werden, um weitere Aspekte der Brennstoffzelle, wie etwa Strömungs- und Temperaturverläufe, in Form von gekoppelten Systemen zu berücksichtigen.

## 6. Anhang

### 6.1. Stichwortverzeichnis

#### - A -

Admittanz $Y$ .....	4
aktive Bindung .....	73
Anhang .....	103
Anode .....	64
Anodendicke $d$ .....	93
Anteil $c$ .....	7
Aufbau .....	3
Auftrittswahrscheinlichkeit Feststoffelektrolytteilchen $P_{se}$ .....	11
Auftrittswahrscheinlichkeit Metallteilchen $P_{me}$ .....	11
Auftrittswahrscheinlichkeit $P(T)$ .....	5
Auftrittswahrscheinlichkeit Poren $P_{po}$ .....	11

#### - B -

Berechnungsverfahren .....	27
Berechnungsverfahren Brennstoffzelle .....	82
Berechnungsverfahren Ultrakondensator .....	42
bikonjugierte Gradientenmethode .....	28
Bisher durchgeführte Untersuchungen an Brennstoffzellen.....	69
Bisher durchgeführte Untersuchungen an Ultrakondensatoren .....	34
Blockierhypothese .....	81
Brenngas .....	69
Brennstoffzelle .....	64

#### - D -

Degradation .....	78
Doppelschicht .....	23
Doppelschichtkondensator $C_d$ .....	23
Dreiphasengrenze .....	72



**- E -**

Effective-Medium-Theory .....	30, 50, 60
effektive Grenzfläche.....	13
Eigenschaften Brennstoffzelle.....	64
Eigenschaften Ultrakondensator .....	33
Einleitung.....	1
elektronenleitend .....	11
Ergebnisse Brennstoffzelle.....	86
Ergebnisse Ultrakondensator .....	44, 45, 47
Ersatzschaltbilder .....	13, 16, 19, 21, 23, 25, 27
Ersatzschaltbilder Brennstoffzelle .....	81
Ersatzschaltbilder Ultrakondensator .....	41

**- F -**

Faraday-Reaktion.....	34
Feststoffelektrolytkontaktplatte .....	12
Feststoffelektrolytphase.....	12
Feststoffelektrolytteilchen.....	9

**- G -**

Gasphase.....	12
Gaspore .....	9
Gauß-Jordan Verfahren .....	27
Gittermodell, kubisch .....	13
Gittermodell, kubisch-fächenzentriert .....	13
Grenzschicht .....	13
Grundlage .....	4

**- I -**

IKL-Modell.....	78
inaktive Bindung .....	73
Isolierschicht .....	57

**- K -**

Kante .....	9
kapazitiver Anteil $C_B(W_0)$ .....	29
Knoten.....	9

Konduktanz $G(W_0)$ .....	29
Kontaktplatte .....	12
<b>- L -</b>	
lineares Netzwerk.....	9
Literaturverzeichnis.....	107
<b>- M -</b>	
Metallkontaktplatte .....	12
Metallphase.....	12
Metallteilchen.....	9
Modell Brennstoffzelle .....	72
Modell des linearen Netzwerkes .....	9
Modell Ultrakondensator.....	39
Monte-Carlo-Simulation.....	28
<b>- N -</b>	
nächster Nachbar.....	8
<b>- O -</b>	
Ortskurve.....	59
oxydkeramische Brennstoffzelle.....	64
<b>- P -</b>	
Perkolationsschwelle $p_c$ .....	6
Potential $U(z)$ .....	91
Pseudozufallszahlengenerator .....	29
<b>- R -</b>	
Reaktionswiderstand $R_{re}$ .....	25
Rechnersimulation.....	28
Rechnersimulation Brennstoffzelle.....	82
Rechnersimulation Ultrakondensator .....	42
<b>- S -</b>	
Sauerstoffionen .....	69
sauerstoffionenleitend.....	11
Schicht.....	77
Sintern .....	78

Sintern, schwaches .....	79
Sintern, starkes.....	79
Stichwortverzeichnis .....	103
Streifen .....	78
Strom $I_{act}(z)$ durch aktive Bindungen .....	89
Suszeptanz $B(w_0)$ .....	29
<b>- T -</b>	
Transfer-Matrix-Verfahren .....	27
<b>- U -</b>	
Ultrakondensator.....	33
<b>- V -</b>	
Volumenanteil .....	7
<b>- W -</b>	
Wärme­kraft­ma­schine .....	65
Wirkungsgrad $\eta$ .....	65
<b>- Z -</b>	
Ziel .....	2
Zirkoniumdioxid-Keramik .....	69
Zusammenfassung .....	101
Zusammenfassung Brennstoffzelle .....	99
Zusammenfassung Ultrakondensator .....	62

## 6.2. Literaturverzeichnis

- [01] Valerius Maximus; „FACTA ET DICTA MEMORABILIA“; M. Artilius Regulus in Liber I, 14; (0031)
- [02] J. Garcke; „Elektrochemische Kondensatoren“; Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg; Ulm
- [03] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew; „Taschenbuch der Mathematik“; Verlag Harri Deutsch; Thun und Frankfurt/Main (1981)
- [04] D. Stauffer; “Introduction to Percolation Theory”; Taylor and Francis; London (1985)
- [05] S. Kirkpatrick; “Percolation and Conduction”; “Reviews of Modern Physics”; 45, 574; (1973)
- [06] W. Gellert, H. Küstner, M. Hellwich, H. Kästner; „Kleine Enzyklopädie Mathematik“; Verlag Harri Deutsch; Thun und Frankfurt/Main (1977)
- [07] J. Abel, A. A. Kornyshev; “Random-network simulation of an ultracapacitor based on metal-solid-electrolyte composite”; “Physical Review B”; Number 9, 54, 6276; (1996)
- [09] Walter Ameling; „Grundlagen der Elektrotechnik I“; Friedrich Vieweg & Sohn (1974)
- [08] A. A. Kornyshev, M. A. Vorotyntsev; “Conductivity and space charge phenomena in solid electrolytes with one mobile charge carrier species, a review with original material”; “Electrochemical Acta”; 26, 303; (1981)
- [10] B. Derrida, J. G. Zabolitzky, J. Vannimenus, D. Stauffer; “A Transfer Matrix Program to Calculate the Conductivity of Random Resistor Networks”; “Journal of Statistical Physics”; Volume 36, Nos. ½, 31; (1984)
- [11] B. Derrida, J. Vannimenus; “A transfer-matrix approach to random resistor networks”; “Journal of Physics A: Math”; 15, 557; (1982)
- [12] B. Derrida, D. Stauffer, H. J. Herrmann, J. Vannimenus; “Transfer matrix calculation of conductivity in three-dimensional random resistor networks at percolation threshold”; “Le Journal de Physique - Letters”; 44, L 701; (1983)

- [13] J. M. Normand, H. J. Herrmann; "Precise numerical determination of the superconducting exponent of percolation in three dimensions"; "International Journal of Modern Physics C"; Volume 1, Nos. 2 & 3, 207; (1990)
- [14] Filip V. Babalievski; "Percolation conductivity of Penrose tiling by the transfer-matrix Monte Carlo method"; "Physica A"; 182, 325; (1992)
- [15] B. P. Flannery, W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling; "Numerical Recipes in C"; Cambridge University Press; Cambridge (1994)
- [16] D. J. Frank, C. J. Lobb; "Highly efficient algorithm for percolative transport studies in two dimensions"; "Physical Review B"; Volume 37, 1, 302; (1988)
- [17] A. D. Sokal; "New Numerical Algorithms for Critical Phenomena (Multi-Grid Methods and All That)"; "Springer Proceedings in Physics"; Volume 33; (1988)
- [18] Rabbe Fogelholm; "The conductivity of large percolation network samples"; "Journal of Physics C"; 13, 571; (1980)
- [19] C. D. Mitescu, M. Allain, E. Guyon, J. P. Clerc; "Electrical conductivity of finite-size percolation networks"; "Journal of Physics A: Math"; 15, 2523; (1982)
- [20] P. Li, W. Strieder; "Monte Carlo simulation of the conductivity of the two-dimensional triangular site network"; "Journal of Physics C"; 15, 6591; (1982)
- [21] S. K. Park, K. W. Miller; "Random Number Generators: Good Ones Are Hard to Find"; "Communications of the ACM"; 31, 1192; (1988)
- [22] P. L'Ecuyer; "Efficient and Portable Combined Random Number Generators"; "Communications of the ACM"; 31, 742; (1988)
- [23] D. A. G. Bruggeman; „Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen“; „Annalen der Physik“; 24, 636; (1935)
- [24] S. Gluzman, A. A. Kornyshev, A. V. Neimark; "Electrophysical properties of metal-solid-electrolyte composites"; "Physical Review B"; 52-2, 927; (1995)
- [25] J. Bernasconi, H. J. Wiesmann; "Effective-medium theories for site-disordered resistance networks"; "Physical Review B"; 13, 1131; (1976)
- [26] B. B. Owens, J. E. Oxley; "Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices"; Proceedings of the International Seminar of Florida Educational Seminars; Boca Raton (1991)
- [27] T. H. Etsell, S. N. Flengas; "The electrical properties of solid oxide electrolytes"; "Chemical Reviews"; 70-3, 339; (1970)

- [28] A. E. Ukshe, E. A. Ukshe; "The admittance of heterogeneous metal-electrolyte systems"; "Soviet Electrochemistry"; 17, 531; (1981)
- [29] N. G. Bukun, A. E. Ukshe, A. M. Vankulenko, L. O. Atovmyan; "Admittance of the distributed structure of carbon-Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub> solid electrolyte"; "Soviet Electrochemistry"; 17, 496; (1981)
- [30] James N. Roberts, Lawrence M. Schwartz; "Grain consolidation and electrical conductivity in porous media"; "Physical Review B"; 31-9, 5990; (1985)
- [31] David J. Bergman, David Stroud; "Physical Properties of Macroscopically Inhomogeneous Media"; "Solid State Physics"; 46, 147; (1986)
- [32] A. Bunde, W. Dieterich, E. Roman; "Dispersed Ionic Conductors and Percolation Theory"; "Physical Review Letters"; 55-1, 927; (1985)
- [33] H. E. A. Roman, A. Bunde, W. Dieterich; "Conductivity of dispersed ionic conductors: A percolation model with two critical points"; "Physical Review B"; 34-5, 3439; (1986)
- [34] R. Blender, W. Dieterich; "A random ac network model for dispersed ionic conductors"; "Journal of Physics C"; 20, 6113; (1987)
- [35] Yves Baziard, Sylvie Breton, Serge Toutain, Albert Gourdenne; "Dielectric properties of aluminium powder-epoxy resin composites"; "Eur. Polym Journal"; 24-6, 521; (1988)
- [36] Shlomo Havlin; "Anomalous diffusion and fractons in disordered structures"; "Random Fluctuations And Pattern Growth"; 15
- [37] A. V. Neimark; "Electrophysical properties of a percolation layer of finite thickness"; "Sov. Phys. JETP"; 71-2, 341; (1990)
- [38] David B. Gingold, C. J. Lobb; "Percolative conduction in three dimensions"; "Physical Review B"; 42-13, 8220; (1990)
- [39] J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Laugier, J. M. Luck; "The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models"; "Advances in Physics"; 3, 191; (1990)
- [40] W. R. Grove; "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum"; "Philos. Mag."; 14, 127; (1839)
- [41] C. H. Hamann, W. Vielstich; „Elektrochemie I + II“; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim (1985)

- [42] H.-G. Baunach; „Computergestützte Simulation elektrischer Felder in Hochtemperatur-Brennstoffzellen“; Rogowski Institut für Elektrotechnik der RWTH Aachen; Aachen (1992)
- [43] W. Nernst; „Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen“; „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie“; 6, 41; (1899)
- [44] Emil Baur, Hans Preis; „Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern“; „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie“; 43, 727; (1937)
- [45] K. Ledjeff; „Brennstoffzellen“; C. F. Müller Verlag GmbH; Heidelberg (1995)
- [46] U. Stimming, P. Biedermann, H. Fedders; „Perspektiven und Technik der Brennstoffzellen“; 6. VDI-GET-Jahrestagung Energiehaushalten und CO<sub>2</sub>-Minderung; Würzburg (1992)
- [47] B. Diekmann, K. Heinloth; „Energie“; B. G. Teubner; Stuttgart (1997)
- [48] W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle, R. Streicher; “Electrochemical High Temperature Technology for Hydrogen Production or Direct Electricity Generation”; “International Journal of Hydrogen Energy”; Volume 13-5, 283; (1988)
- [49] L. D. Yushina, S. V. Karpachev, V. I. Terekhov; “Fast Ion Transport in Solids”; Elsevier-North Holland; Amsterdam (1979)
- [50] F. H. van Heuveln, F. P. F. van Berkel, I. P. P. Huijsmans; “High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors”; Proceedings of the 14<sup>th</sup> RisØ International Symposium on Material Science; Østergard (1993)
- [51] Nguyen Q. Minh; “Ceramic Fuel Cells”; “Journal of the American Ceramic Society”; 76, 563; (1993)
- [52] Heinz Nabelek; “SOFC Research in International Cooperation: The IEA SOFC Annex”; “Electrochemical Proceedings”; Volume 97-18, 26; (1997)
- [53] B. B. Owens, J. E. Oxley, A. F. Sammels; “Solid Electrolytes”; Springer; Berlin (1977)
- [54] Ulf Bossel; “FACTS & FIGURES - An International Energy Agency SOFC Task Report”; Berne (1992)
- [55] A.J. Appleby, D.G. Lovering; “Fuel Cell Handbook”; van Nostrand; New York (1989)

- [56] J. Divisek; „Elektrochemische Meßmethoden zur Charakterisierung der Elektrodennkinetik“; „Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendungen“; Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung; (1995)
- [57] A. Ioselevich, A. A. Kornyshev, W. Lehnert; “Degradation of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Due to Sintering of Metal Particles”; “Journal of the Electrochemical Society”; 144, 3010; (1997)
- [58] A. Hammou; “Solid Oxide Fuel Cells”; “Advances in Electrochemical Science and Engineering”; Volume 2, 87; (1992)
- [59] „Brennstoffzellen - Mobil mit Power aus dem All“; Daimler-Benz HighTechReport 3; (1994)
- [60] Klaus Wippermann; „Elektrochemische Prozesse in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle“; „Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendungen“; Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung; Jülich (1995)
- [61] H. Kabs; „Entwicklungsstand und -aussichten von Brennstoffzellen“; „Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendungen“; Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung; (1995)
- [62] T. Kenjo, S. Osawa, K. Fujikawa; “High Temperature Air Cathodes Containing Ion Conductive Oxides”; “Journal of the Electrochemical Society”; 138, 349; (1991)
- [63] T. Kenjo, M. Nishiya; “LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells”; “Solid State Ionics”; 57, 295; (1992)
- [64] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, D. Dokiya, M. Mori, T. Iwata; “Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells”; “Journal of the Electrochemical Society”; 137, 3042; (1990)
- [65] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, D. Dokiya, M. Mori, T. Iwata; “Thermodynamic Analysis on Interface between Perovskite Electrode and YSZ Electrode”; “Solid State Ionics”; 40/41, 398; (1990)
- [66] T. Saito; “Proceedings of 1991 IEA SOFC Workshop”; Senter of Industriforskning; Oslo; (1991)
- [67] D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee, F. C. Mrazek; “Conductivity of Porous Ni/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermets”; “Journal of the Electrochemical Society”; 134, 2141; (1987)



- [68] L. S. Wang, S. A. Barnett; "Deposition, Structure, and Properties of Cermet Thin Films Composed of Ag and Y-Stabilized Zirconia"; "Journal of the Electrochemical Society"; 139, 1134; (1992)
- [69] T. Shirikawa, S. Matsuda, A. Fukushima; "Characterization of NiO/YSZ Electrode by Temperature-Programmed Reduction"; "Proceedings of the Electrochemical Society"; PV 93-4, 464; (1993)
- [70] M. Mogensen; "High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors"; Proceedings of the 14<sup>th</sup> Ris Ø International Symposium on Material Science; Østergard (1993)
- [71] A. Tintinelli, C. Rizzo, G. Giunta, A. Selvaggi; "Proceedings of the 1<sup>st</sup> European SOFC Forum"; Volume 1, 455; (1994)
- [72] W. Huebner, H. U. Anderson, D. M. Reed, S. R. Sehlin, X. Deng; "Microstructure - Property Relationships of Ni:ZrO<sub>2</sub> Anodes"; "Proceedings of the Electrochemical Society"; PV 95-1, 696; (1995)
- [73] L. S. Wang, S. A. Barnett; "Ag-perovskite cermets for thin film oxide fuel cell air-electrode applications"; "Solid State Ionics"; 76, 103; (1995)
- [74] Svein Sunde; "Calculation of Conductivity and Polarisation Resistance of Composite SOFC Electrodes from Random Resistor Networks"; "Journal of the Electrochemical Society"; 142, L50; (1995)
- [75] Svein Sunde; "Monte Carlo Simulation of Conductivity of Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells"; "Journal of the Electrochemical Society"; 143, 1123; (1996)
- [76] Svein Sunde; "Monte Carlo Simulation of Conductivity of Polarisation Resistance of Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells"; "Journal of the Electrochemical Society"; 143, 1930; (1996)
- [77] Paola Costamagna, Paola Costa, Vincenzo Antonucci; "Mico-modelling of solid oxide fuell cell electrodes"; "Electrochimica Acta"; Volume 43, 375; (1998)
- [78] C. S. Chen, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, G. Z. Cao, H. Krudoff, A. J. Winnubst, A. J. Burgraaf; "Microstructural development, electrical properties and oxygen permeation of zirconia-palladium composites"; "Solid State Ionics"; 76, 23; (1995)

- [79] Nobuyoshi Nakagawa, Hiroyuki Sakurai, Kenichiro Kondo, Takehide Morimoto, Kiyonari Hatanaka, Kunio Kato; "Evaluation of the Effective Reaction Zone at Ni(NiO)/Zirconia Anode by Using an Electrode with a Novel Structure"; "Journal of the Electrochemical Society"; 142, 3474; (1995)
- [80] J. Abel, A. A. Kornyshev, W. Lehnert; "Correlated Resistor Network Study of Porous Solid Oxide Fuel Cell Anodes"; "Journal of the Electrochemical Society"; 144, 4253; (1997)
- [81] John S. Newman, Charles W. Tobias; "Theoretical Analysis of Current Distribution on Porous Electrodes"; "Journal of the Electrochemical Society"; 109, 1183; (1962)