

Einsatz der Impedanzspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung

Application of Impedance Spectroscopy in Fuel Cell Research

Norbert Wagner, DLR-Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart

Zusammenfassung Zur Charakterisierung von Brennstoffzellen und Zellkomponenten wird eine ganze Reihe von verschiedenen Messverfahren eingesetzt. Neben ex-situ oberflächenanalytischen Charakterisierungsmethoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Porosimetrie, Röntgendiffraktometrie (XRD) Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden noch in-situ-elektrochemische Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Die einfachste und daher wohl die am häufigsten verwendete elektrochemische Charakterisierungsmethode ist die Aufnahme einer Strom-Spannungskennlinie (U-i-Kennlinie), die durch elektrochemische, elektronische und ionische Leitfähigkeiten sowie bei hohen Stromdichten zunehmend auch von Diffusionstermen bestimmt wird. Eine quantitative und qualitative Trennung dieser Terme ist nicht nur von grundsätzlichem Interesse, sondern kann auch dazu beitragen, die Elektroden-Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) und das Zelldesign gezielt zu verbessern. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist dafür besonders gut geeignet, da nach Auswertung der über einen weiten Frequenzbereich

gemessenen Elektrodenimpedanz bzw. Zellimpedanz mit einem Elektrodenmodell (Ersatzschaltbild) diese Größen simultan und in einem großen Potenzialbereich bzw. Stromdichtebereich bestimmt werden können. ▶▶▶ **Summary** Various measuring methods are applied for the characterization of fuel cells and fuel cell components. Beside ex-situ surface analytical methods like scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in-situ electrochemical investigation methods are used also. The electrochemical method most commonly used is recording a polarization curve (U-I characteristic) which is determined by electrochemical, ionic, and electronic conductivities; at higher current densities also a diffusion term can be found. The quantitative and qualitative determination of the different contributions is not of basic interest only but offers also the possibility to improve the membrane-electrode-assembly (MEA) and cell design. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a highly suitable method for the simultaneous determination of different contributions over a wide potential or current density range.

Schlagwörter Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Polymermembranbrennstoffzellen (PEFC), Porenmodell, Überspannungen ▶▶▶ **Keywords** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polymer electrolyte membrane fuel cells (PEFC), porous electrode model, excess voltage

1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine quasistationäre elektrochemische Untersuchungsmethode, bei der an das zu untersuchende elektrochemische System ein sinusförmiges Anregungssignal (Eingangssignal) mit hinreichend kleiner Amplitude angelegt wird. Dabei antwortet das System ebenfalls mit einem sinus-

förmigen Ausgangssignal mit derselben Frequenz, aber unterschiedlicher Amplitude und Phase, wie in Bild 1 schematisch dargestellt. Aus dem Verhältnis zwischen Anregungssignal und Systemantwort wird die komplexe Impedanz des Systems berechnet. Über die Variation der Anregungsfrequenz in einem breiten Frequenzbereich kann ein Impedanzspektrum aufgenommen werden. Üblicherweise wird eine Wechselspannung mit einer

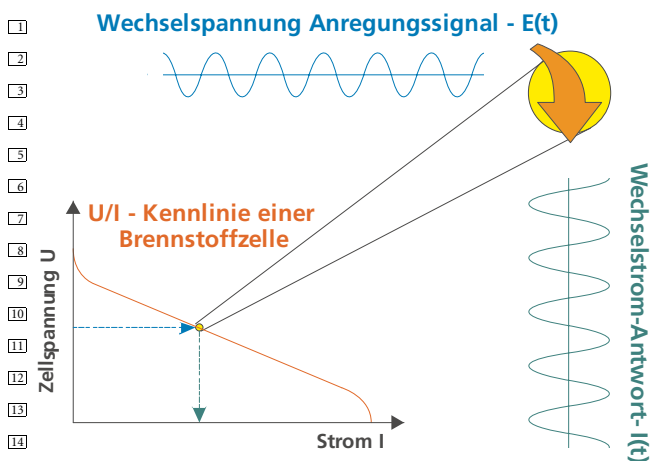


Bild 1 Schematische Darstellung der Anwendung der EIS zur Charakterisierung einer Brennstoffzelle .

Amplitude zwischen 2 mV und 10 mV im Frequenzbereich von 1 mHz bis 8 MHz, je nach Anwendung und Messaufbau, angelegt und die frequenzabhängige Wechselstromantwort des Systems gemessen. Bei der Auswertung der gemessenen Impedanzspektren versucht man, die systemspezifischen physikalischen Parameter des elektrochemischen Systems durch ein Ersatzschaltbild zu beschreiben, welches denselben Frequenzverlauf wie das gemessene Spektrum aufweist. Ein Ersatzschaltbild besteht aus einer Parallel- und/oder Serienverknüpfung von verschiedenen Impedanzelementen, wie Widerstände, Kondensatoren und Spulen. Nacheinander ablaufende Reaktionen oder Teilreaktionen werden durch eine Serienschaltung der einzelnen Impedanzelemente beschrieben, wobei parallel ablaufende Elektrodenvorgängen als Parallelschaltung dargestellt werden. Im Falle von porösen Elektroden ist das Ersatzschaltbild komplexer aufgebaut.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde zur Bestimmung von kinetischen Parametern verschiedener elektrochemischer Reaktionen an glatten Mikroelektroden und Strömen im Bereich von Mikro- bis Milliampere entwickelt, wie sie z. B. bei der Korrosionsforschung, Sensorentwicklung, Halbleiterforschung, sowie Metallabscheidung auftreten. Erste elektrochemische Untersuchungen von Elektrodenvorgängen mit Wechselstrom wurden bereits von Wheatstone (1802–1875) durchgeführt. Eine rasante Verbreitung der EIS als allgemein zugängliche Messmethode erfolgte erst in den letzten 20 Jahren, als rechnergesteuerte Messgeräte zur Aufnahme von Impedanzspektren und Auswertesoftware für die numerische Lösung von Transferfunktionen erhältlich wurden. In der Brennstoffzellenforschung werden In-situ-Messungen an in Betrieb befindlichen Brennstoffzellen durchgeführt, oft bei hohen Strömen bis zu 100 A. Durch Variation der Betriebsbedingungen werden den einzelnen Impedanzelementen elektrochemische oder auch physikalische Vorgänge zugeordnet und somit können alle in der Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse

beschrieben werden. EIS wird an Halbzellen, Vollzellen, Brennstoffzellenstapel (Stack) und ortsaufgelöst an segmentierten Zellen durchgeführt. Dabei werden verschiedene Vorgänge wie Alterung der Zellen (Elektroden und Zellkomponenten), Vergiftung (Desaktivierung) des Katalysators, Durchtrittsreaktion an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und Diffusionsvorgänge beobachtet und quantitativ erfasst [1].

2 Impedanzmessungen an niederohmigen Systemen bei hohen Strömen

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, wie auch bei anderen physikalischen Messmethoden, beginnt die Güte und Zuverlässigkeit der Erkenntnisse nicht erst bei der Interpretation der gemessenen Spektren, sondern bereits bei der praktischen Durchführung des Experiments. Dabei können sowohl das Messobjekt als auch die Messumgebung zu unechten Messergebnissen (Artefakten) beitragen [2], die man grob nach der Größe typischer Objekt-Ströme in folgende Bereiche einteilen kann [3; 4]:

- Bereich kleiner Ströme. Bei der Messung an hochohmigen Objekten, wie zum Beispiel lackierten bzw. passiven Oberflächen tritt die elektromagnetische Strahlung der Umgebung (Elektrosmog) als Hauptstörquelle auf.
- Bereich mittlerer Ströme. Bei Messungen in einer elektrochemischen Zelle mit einer Dreielektrodenanordnung (Test-, Gegen- und Referenzelektrode) kann ein hoher Innenwiderstand der Referenzelektrode des zu untersuchenden Objekts zu unerwünschten parasitären Effekten führen. Seine Ursache hat dieser parasitäre Effekt einerseits in der Geometrie der Messanordnung, andererseits in der (hohen) Eingangsimpedanz des Referenzelektrodenkreises
- Bereich hoher Ströme, wie sie bei Impedanzmessungen an niederohmigen Brennstoffzellen auftreten. Laborübliche Brennstoffzellen haben eine geometrische aktive Oberfläche zwischen 10 cm² und 100 cm²; mit einer Stromdichte bis zu 2 A cm⁻² ergeben sich somit Ströme zwischen 20 A und 200 A. Bei der Impedanzmessung an niederohmigen Systemen überwiegt die sogenannte Gegeninduktion als Artefakt.

In Vierpunktanordnung (Kelvin-Schema) induziert das magnetische Wechselfeld der stromführenden Leitungen (Gegenelektroden- GE und Testelektrodenleitung TE) unerwünschte Signal-Anteile in den Spannungsmessleitungen (Testelektrode-Sense-Leitung TES und Referenzleitung RE), wie in Bild 2 schematisch dargestellt.

Dies macht sich als parasitärer Effekt im hochfrequenten Teil des Spektrums bemerkbar. Bei Nichtbeachtung des Gegeninduktionseffekts ergeben sich wegen der unkontrollierten Anordnung der Kabelzuführung oft schlecht reproduzierbare und schlecht interpretierbare Impedanzspektren.

Berücksichtigt man nicht die Kabelanordnung auf dem Labortisch, kann bei einer geringfügigen Änderung der

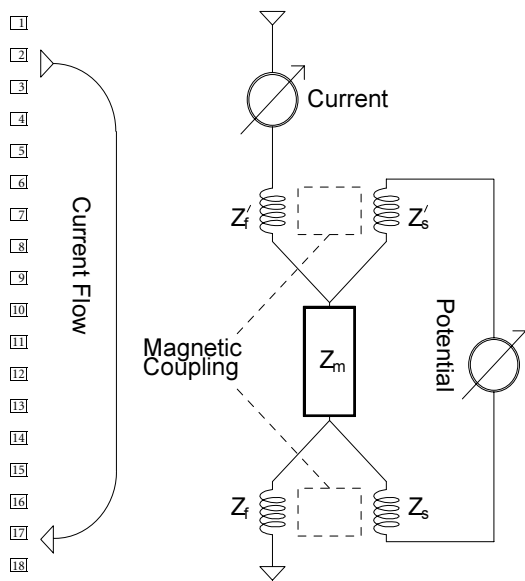


Bild 2 Auftreten des Gegeninduktionseffektes (schematisch) bei niederohmigen Messobjekten (Z_m).

Kabelanordnung oder Kabelgeometrie (Länge) ein gegeninduktives Verhalten auftreten. Es ist daher unabdingbar, eine korrekte Verdrillung der Messzuleitungen vorzunehmen: Dazu werden die stromführenden Kabel (GE und TE) sowie die potenzialführenden (RE und TES) miteinander verdrillt. Ziel der Verdrillung ist es, dass sich die Magnetfelder möglichst vollständig gegenseitig kompensieren. Bei üblichen elektrochemischen Messobjekten, resultiert jedoch immer ein kleiner induktiver Anteil, der bei einer Simulation der Messdaten mittels einer in Serie zum eigentlichen Messobjekt geschalteten Spule berücksichtigt werden kann.

In der Literatur wird der sogenannte Z-HIT-Algorithmus beschrieben [5], der hervorragend zur Überprüfung von experimentellen Impedanzdaten auf Artefakte, wie sie soeben dargestellt worden sind, geeignet ist. Unter besonderen Umständen kann aus der bei verschiedenen Frequenzen gemessenen Phasenverschiebung ein korrigierter Impedanzverlauf rekonstruiert werden, welcher wiederum zur Auswertung der Impedanzspektren eingesetzt werden kann. Der Z-HIT-Algorithmus kann auch zur Korrektur von zeitinterpolierten Impedanzmessungen eingesetzt werden [6; 7].

3 Impedanz poröser Elektroden und Impedanzmessungen an Brennstoffzellen

Poröse Strukturen sind allgegenwärtig in der Natur und werden in verstärktem Maße gezielt angewendet, vor allem in der chemischen Industrie und Forschung. Dabei erstreckt sich das Anwendungsgebiet poröser Strukturen von der Bauindustrie über die Lebensmittelindustrie, Pharmaindustrie, heterogene Katalyse bis hin zur Energieherstellung durch Brennstoffzellen und Energiespeicherung in Batterien und Superkondensatoren. Berücksichtigt man dieses enorm wichtige und breite

Anwendungsgebiet poröser Strukturen, ist die Vielzahl der Veröffentlichungen bezüglich Charakterisierung und Bestimmung der Porenstruktur verständlich [8].

Unter den möglichen In-situ-Messmethoden zur Bestimmung der Porenstruktur bzw. Bestimmung der spezifischen Oberfläche und Poren-Volumen-Verteilung (Porenradiusverteilung) sind die Quecksilber-Intrusion (Quecksilberporosimetrie) und die Gas-Adsorption/Desorption am weitesten verbreitet. Mit diesen physikalischen Methoden wird die gesamte „wahre“ Oberfläche bestimmt. In den elektrochemischen Anwendungen ist in der Regel nur ein Teil dieser Oberfläche den elektrochemischen Reaktionen zugänglich, d. h. elektrochemisch aktiv. Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche müssen daher in-situ-elektrochemische Messverfahren herangezogen werden, mit denen man (ober)flächen-spezifische abhängige Größen messen kann, wie z. B. Bestimmung von Doppelschichtkapazitäten, Adsorptions/Desorptions-Kapazitäten und Austauschstromdichten. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist dafür besonders gut geeignet, da nach Auswertung der über einen weiten Frequenzbereich gemessenen Elektrodenimpedanz bzw. Zellimpedanz mit einem Elektrodenmodell (Ersatzschaltbild) diese Größen simultan und in einem großen Potenzialbereich bzw. Stromdichtebereich bestimmt werden können. Wegen der enormen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung sind schon früh verschiedene Elektrodenmodelle poröser Elektroden, aufbauend auf De Levie's Porenmodell [9] und schematisch in Bild 3 dargestellt, entwickelt worden.

In Batterien und Akkumulatoren werden hydrophile Elektroden eingesetzt. Diese Zweiphasenelektroden sind geflutet, d. h. vollständig oder nahezu vollständig mit Elektrolyt gefüllt. Ist an der Elektrodenreaktion ein Gas beteiligt (z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff), so ist die Elektrode Bestandteil eines Dreiphasensystems (Elektrode, Gas und flüssiger Elektrolyt), so dass in diesem Fall semihydrophobe Gasdiffusionselektroden eingesetzt werden sollten. Die in der Literatur vorgeschlagenen porösen Elektrodenmodelle lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Einfache Porenmodelle, zylindrische Porenmodelle [9–11]
- Dünnfilm-Modell [12]
- Oberflächenmigrations-Modell [13; 14]
- Biporositäts-Modell [15; 16]
- Geflutete Agglomerate [17] bzw. Agglomeratmodell [18]
- Dünnfilm-Agglomeratmodell [19]
- Cantor-block-Modell [20–22]
- Komplexe Porenmodelle [23; 24]

Eine Verallgemeinerung der Impedanz einer porösen Elektrode, in welcher zusätzlich zu der Querimpedanz Z_q (in Bild 2 bestehend aus c parallel mit r_{el}) und Elektrolytwiderstand in der Pore Z_p noch die Schichtimpedanz (Elektrodenmaterial) Z_s sowie die Schichtstirnflächen Z_0 und Porengrundfläche-Impedanzen Z_n berücksichtigt

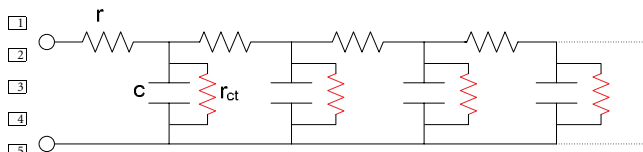


Bild 3 Einfaches Kettenleitermodell (nach De Levie [9]) einer homogenen porösen Elektrode mit Elektrolytwiderstand (r), Doppelschichtkapazität (c) und Durchtrittswiderstand (r_{ct}).

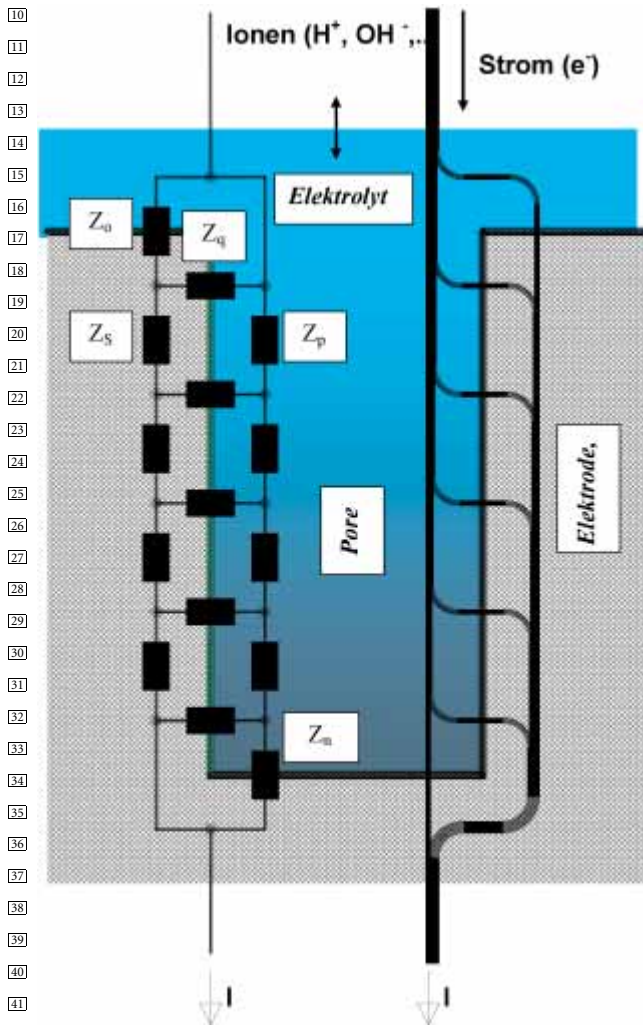


Bild 4 Impedanzmodell einer homogenen, zylindrischen Pore nach H. Göhr [10; 11].

werden, wurde von Göhr in [10; 11] beschrieben und wird in Bild 4 dargestellt.

Ein weiteres interessantes Porenmodell, welches das Dünnfilm- mit dem Agglomeratmodell vereint, wurde von Raistrick [19] vorgestellt. Dieses Modell kann auch zur Beschreibung von Gasdiffusionselektroden für Elektrolysezellen eingesetzt werden.

4 Impedanzspektren bei verschiedenen Stromdichten

Um die Gesamtüberspannung, die während des Betriebes einer Polymermembranbrennstoffzelle (PEFC) auftreten,

in einzelne Überspannungen aufzuteilen, wurden Impedanzmessungen an der Vollzelle aufgenommen. Bei den Impedanzmessungen der gesamten Zelle (Vollzelle) wird eine Elektrode als Arbeitselektrode (Testelektrode TE, Testelektrode-Sense TES) angeschlossen und die andere Elektrode dient gleichzeitig als Gegenelektrode GE und Referenzelektrode RE (Bezugselektrode). Um die durch die Kabel verursachten Störungen (Induktion) in der niederohmigen Brennstoffzelle, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, klein zu halten, werden die stromdurchflossenen Kabel miteinander sowie auch die zur Zellspannung verwendeten Kabel untereinander verdreht. Diese Maßnahme vermindert das Auftreten einer Induktivität im hochfrequenten Teil des Impedanzspektrums. Die in Bild 5 als Bode-Diagramme (Impedanzbetrag und Phasenverschiebung vs. Frequenz) dargestellten Impedanzspektren wurden an einer PEFC (mit Nafion-Suspension imprägnierte E-TEK-Elektroden, Nafion-117-Membran als Elektrolyt, O_2/H_2 , 2 bar absolut, bei $80^\circ C$) mit einer geometrischen Elektrodenoberfläche von 23 cm^2 aufgenommen. Impedanzspektren können auch als Nyquist-Diagramme (Imaginärteil der Impedanz vs. Realteil) dargestellt werden.

Bei der Auswertung der Impedanzspektren versucht man, die systemspezifischen physikalischen Parameter des elektrochemischen Systems durch ein Ersatzschaltbild zu beschreiben, welches denselben Frequenzverlauf wie das gemessene Spektrum aufweist. Prinzipiell besteht ein Ersatzschaltbild, welches einen Stoffumsatz an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt beschreibt, aus einer „Faraday-Impedanz“ parallel zu der Doppelschichtkapazität und dem mitgemessenen Elektrolytwiderstand bis zur Bezugselektrode oder Gegenelektrode. Die „Faraday-Impedanz“ kann im einfachsten Fall durch einen Widerstand beschrieben werden. Dieser Widerstand ist der sogenannte Durchtrittswiderstand (R_{ct})

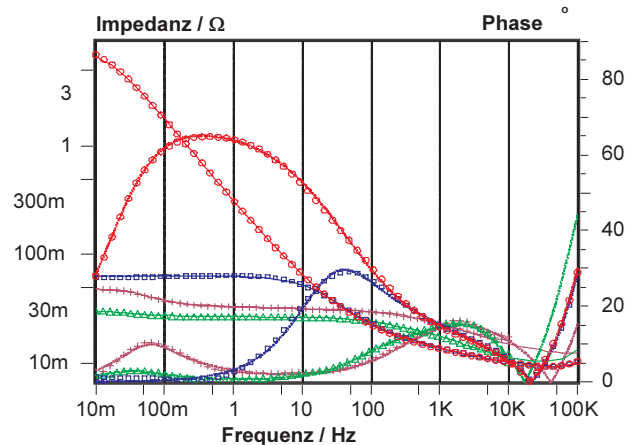


Bild 5 Bode-Darstellung der Impedanzspektren, aufgenommen bei verschiedenen Zellspannungen an einer PEFC bei $80^\circ C$, $p_{O_2} = p_{H_2} = 2\text{ bar}$, Nafion-117-Membran, mit Nafion-Lösung imprägnierte Elektroden, Katalysatorbeladung 4 mg Pt/cm^2 .

und beschreibt die Kinetik des Ladungsdurchtrittes durch die elektrochemische Doppelschicht (C_{dl}). Ist der Durchtrittsreaktion noch eine Adsorption vor- bzw. nachgelagert oder findet noch ein Stofftransport der Edukte oder Produkte statt, so müssen diese Reaktionsschritte im Ersatzschaltbild mit berücksichtigt werden, indem man das Ersatzschaltbild durch entsprechende Impedanzelemente, in Serie für konsekutive Vorgänge bzw. parallel für gleichzeitig ablaufende Vorgänge, erweitert.

In Bild 5 stellen Symbole die Messpunkte dar und die durchgezogenen Linien sind simulierte Spektren, nach Auswertung (Fit) der gemessenen Spektren mit dem in Bild 6 dargestellten Ersatzschaltbild.

Das Ersatzschaltbild (Bild 6) zur Beschreibung der gemessenen Impedanzspektren besteht aus einem Elektrolytwiderstand, Membranwiderstand R_M , dessen Wert ungefähr dem hochfrequenten Teil der Impedanz im Spektrum entspricht. Neben diesem Widerstand macht sich im hochfrequenten Teil des Spektrums auch noch die Leitungsinduktivität der Messkabel bemerkbar; in dem Ersatzschaltbild wird diese mit einer Spule (L) simuliert. Im mittleren Frequenzbereich, zwischen 2 kHz und 10 Hz machen sich beide Durchtrittsreaktionen, Wasserstoffoxidation an der Anode ($R_{ct,A}$) und Sauerstoffreduktion an der Kathode ($R_{ct,K}$) bemerkbar. Im tieffrequenten Teil des Spektrums, bei Frequenzen kleiner als 5 Hz erkennt man noch einen zusätzlichen Impedanzbeitrag. Nach verschiedenen zusätzlichen Impedanzmessungen konnte dieser Impedanzbeitrag einer Nernst-Impedanz (Z_N), die eine finite Diffusion (Stofftransport) beschreibt, zugeordnet werden. Diese Nernst-Impedanz zeigt das gleiche Frequenzverhalten wie ein parallel angeordnetes R_N/C_N -Glied.

Integration der einzelnen Widerstände bzw. der Summe über die Stromdichte ergibt unmittelbar die stromabhängigen Überspannungen (Bild 7) bzw. Gesamtüberspannung der Brennstoffzelle nach:

$$U_n = a_n I_n^2 + b_n I_n + c_n$$

$$a_n = \frac{R_{n+1} - R_n}{2(I_{n+1} - I_n)}; \quad b_n = R_{n+1} - 2a_n I_{n+1}$$

$$c_n = U_{n-1} - a_n I_{n-1}^2 - b_n I_{n-1}$$

In Bild 8 werden Elektrolytwiderstand $R_{por,a}$ (Z_p in Bild 3), Durchtrittswiderstand $R_{ct,a}$, sowie Elektrodenimpedanz $R_{p,a}$, der Anode, berechnet nach Gleichung (1) [15], bei verschiedenen Stromdichten dargestellt.

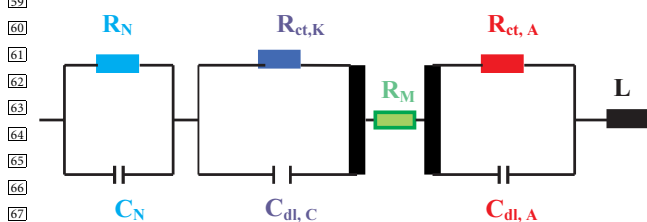


Bild 6 Ersatzschaltbild einer PEFC mit porösen Elektroden.

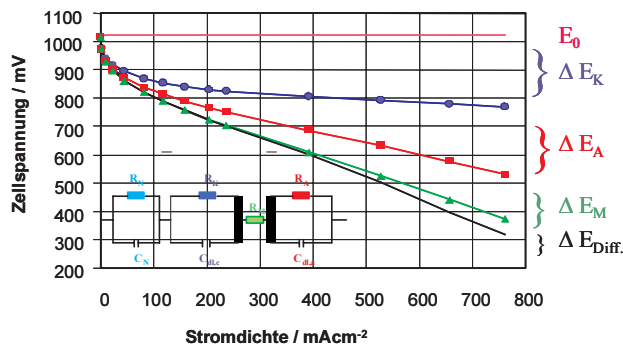


Bild 7 Aufsummierte Beiträge der einzelnen Überspannungen zur Gesamtüberspannung nach Integration der Widerstände aus Bild 6 über die Stromdichte und gemessene Überspannung (-).

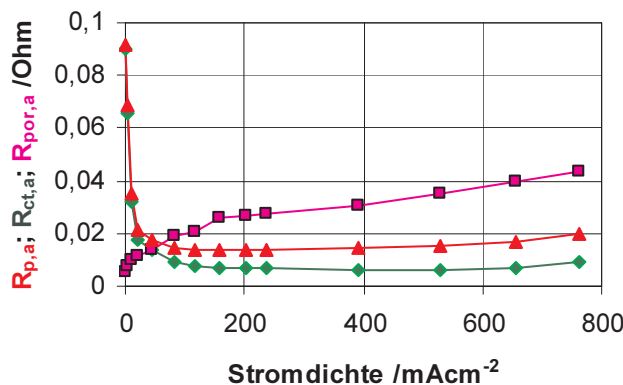


Bild 8 Stromdichteabhängigkeit der verschiedenen Widerstände der Anode nach Auswertung der Spektren mit dem Ersatzschaltbild aus Bild 6 und $R_{p,a}$ berechnet mit der Gleichung

$$R_{p,a} = \frac{(R_{por,a} \cdot R_{ct,a})^{\frac{1}{2}}}{\tanh \left\{ \left(\frac{R_{por,a}}{R_{ct,a}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}} \quad (1)$$

5 Zusammenfassung

Aus Impedanzmessungen, nach Integration der einzelnen Widerstände aus dem Ersatzschaltbild über die Stromdichte, wurden die einzelnen Überspannungen, die während des Betriebes bei verschiedenen Stromdichten auftreten, bestimmt. Mit steigender Stromdichte treten, nach einem Minimum, eine Zunahme der Anodenimpedanz und gleichzeitig ein Diffusionsterm auf. Die Auswertung der Spektren mit dem porösen Elektrodenmodell (Bild 6) liefert noch den Elektrolytwiderstand in der Pore ($R_{por,a}$). ;it steigender Stromdichte wird dieser durch die Austrocknung der Phasengrenze Elektrolyt/Anode größer und bewirkt eine Zunahme der Anodenimpedanz ($R_{p,a}$).

Literatur

[1] N. Wagner, „Electrochemical power sources – Fuel cells“ in Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition, edited by E. Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley&Sons, Inc., ISBN: 0-471-64749-7, pp. 497–537, 2005.
 [2] H. Göhr, M. Mirnik and C. A. Schiller, J. Electroanal. Chem., 180 (1984) 273.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69

[3] W. Strunz, http://www.zahner.de/kit2009/pdf/KIT09_PC5_Artefacts.pdf.

[4] C. A. Schiller, W. Strunz, Impedanzmessungen – Sein oder Schein, Technische Mitteilungen, (Eds. U. Brill, D. U. Sauer), Heft 1/2 06, ISSN 0040-1439, pp. 12–18, Essen, 2006.

[5] W. Ehm, H. Göhr, R. Kaus, B. Röseler, C. A. Schiller, Acta Chim. Hung. 137 (2000) 145.

[6] C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 374.

[7] C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2113.

[8] N. Wagner, M. Eikerling, T. Kaz, A. Friedrich, Impedanzspektroskopie an porösen elektrochemischen Systemen: Theorie und Anwendungen, Technische Mitteilungen, (Eds. U. Brill, D. U. Sauer), Heft 1/2 06, ISSN 0040-1439, pp. 31–35, Essen, 2006.

[9] R. de Levie, Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes, in: „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering“, Vol. 6, edited by P. Delahay and C. W. Tobias, Interscience, New York, pp. 329–397, 1967.

[10] H. Göhr, J. Söllner, H. Weinzierl, Poster 0715, 34th I.S.E. Meeting, Erlangen, 1983.

[11] H. Göhr, in: Electrochemical Applications/97, www.zahner.de.

[12] F. G. Will, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 152.

[13] A. Winsel, Z. Elektrochemie, 66 (1962) 287.

[14] K. Mund, Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber., Bd. 4 (1975) 68.

[15] R. K. Burshtein, A. V. Dribinskii, M. R. Tarasevich, Y. A. Chizmadzhev, Y. G. Chirkov, Sov. Electrochim., 7 (1971) 1762.

[16] E. A. Grens II, Electrochim. Acta, 15 (1970) 1047.

[17] J. Giner, C. Hunter, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1124.

[18] F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A437.

[19] I. D. Raistrick, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1579.

[20] S. H. Liu, Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 529.

[21] T. Kaplan, J. L. Gray, Phys. Rev., B 32 (1985) 7360.

[22] T. Kaplan, L. J. Gray, S. H. Liu, Phys. Rev., B 35 (1987) 5379.

[23] H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr, Electrochim. Acta, 21 (1976) 539.

[24] H.-K. Song, J.-H. Sung, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, L. H. Dao, M.-H. Kim, H.-N. Kim, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) E102.


Manuskripteingang: ■ ■ 2010, zur Veröffentlichung angenommen: ■ ■ 2010

Bitte Foto nachreichen

Dr. Norbert Wagner ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR). Hauptarbeitsgebiete: Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Elektrodenherstellung, Brennstoffzellen und Elektrolyse.

Adresse: DLR-Institut für Technische Thermodynamik, Pfaffenwaldring 38–40, 70569 Stuttgart, E-Mail: norbert.wagner@dlr.de, URL: http://www.dlr.de/tt/desktopdefault.aspx/tabid-4074/6449_read-12356/start-w/sortby-lastname/

tm073 Annotations for the author

 Bitte Gleichungsnummerierung prüfen