

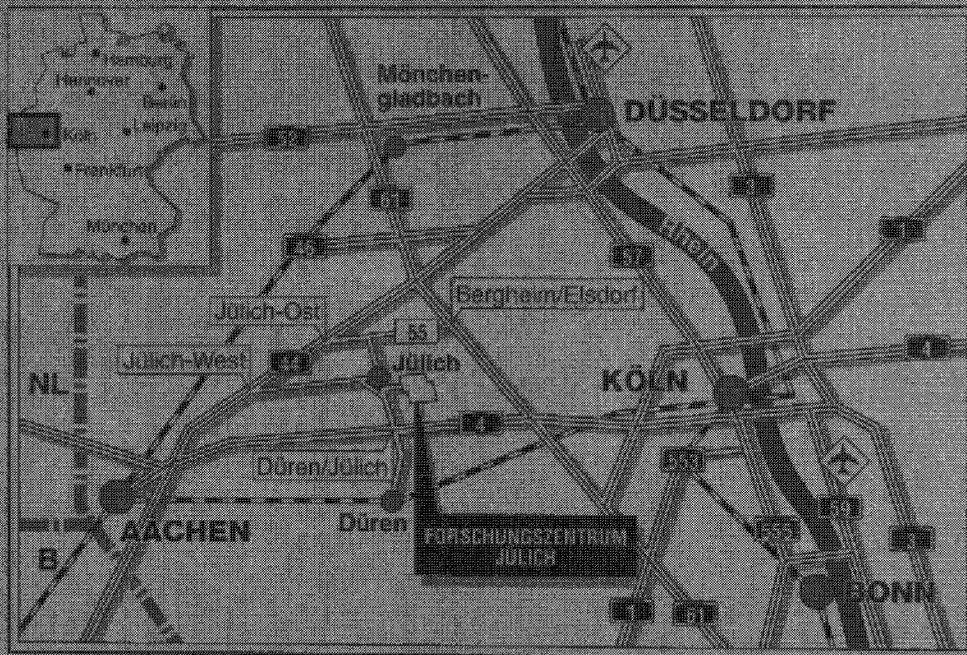
Forschungszentrum Jülich



Zentralinstitut für Angewandte Mathematik

***Modellierung der SOFC-Brennstoffzelle und die numerische Lösung mit einem adaptiven Full-Multigrid-Verfahren***

*Christof Schelthoff*



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3380  
ISSN 0944-2952  
Zentralinstitut für Angewandte Mathematik Jüli-3380  
D 26 (Diss. Universität Gießen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de



# Kurzfassung

Im Oktober 1993 wurden vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) 56 Projekte zur Verbesserung der Zusammenarbeit zwischen industriellen und wissenschaftlichen Einrichtungen ins Leben gerufen. Ziel dieser Projekte war es, moderne mathematische Verfahren in die industrielle Anwendung zu bringen.

Eines dieser Projekte war dabei im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik (ZAM) des Forschungszentrums Jülich ansässig. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Energieverfahrenstechnik (IEV) wurde eine hochauflösende Modellierung der SOFC-Brennstoffzelle durchgeführt.

Mathematisch führt die Modellierung auf ein nichtlinear gekoppeltes System von partiellen Differentialgleichungen. Neben der Lösung dieses Systems mit einer einfachen Linearisierung, welche in ein Full-Multigrid Verfahren eingebettet wird, werden Ansätze zur Behandlung der Gleichungen für transportbeschränkte Reaktionen und analytische Ergebnisse zu den sich einstellenden Konvergenzraten präsentiert.

Völlig neue Ansätze verlangt die Behandlung unstrukturierter Geometrien. Insbesondere die hier verwendete Diskretisierung mit der Finite Integration Technique führt auf das Problem, ein Gitter in polygonale Kontrollvolumina zu zerlegen, die einen eindeutig bestimmten Umkreis mit einem Mittelpunkt im Innern des Volumens haben. Neben einem teiladaptiven Algorithmus zur Gitterzerlegung werden die Gleichungen für diese Diskretisierungstypen vorgestellt.

Schließlich werden einige Untersuchungen und Parameterstudien gezeigt, die den Erfolg dieses Projektes noch einmal unterstreichen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle</b>	<b>5</b>
2.1	Historie . . . . .	5
2.2	Grundlagen der Brennstoffzelle . . . . .	6
2.3	Arbeitsprinzip der Brennstoffzelle . . . . .	9
2.4	Modellierungsebenen . . . . .	11
2.5	Chemie der Brennstoffzelle . . . . .	11
2.6	Geometrie der Zelle . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Scientific Computing</b>	<b>15</b>
3.1	Motivation . . . . .	15
3.2	Eine neue Disziplin . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Gittererzeugung</b>	<b>21</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	21
4.2	Geometrieingabe . . . . .	22
4.3	Diskretisierung der Geometrie . . . . .	22
4.4	Gitterverfeinerung . . . . .	23
4.5	Speicherbedarf . . . . .	24
<b>5</b>	<b>FIT-zulässige Zerlegung</b>	<b>27</b>
5.1	Zerlegung des Eichhörnchens . . . . .	29
<b>6</b>	<b>Physikalische Beschreibung</b>	<b>37</b>
6.1	Erhaltungssätze . . . . .	37
6.2	Die Bindung an skalare Größen . . . . .	38

6.3	Randbedingungen . . . . .	41
6.4	Der Spannungssprung . . . . .	41
6.5	Diskretisierung der Gleichungen . . . . .	43
6.5.1	Stromfluß . . . . .	45
6.5.2	Wärmefluß . . . . .	46
6.5.3	Massenfluß . . . . .	47
6.6	Gültigkeitsbereich der Gleichungen . . . . .	48
<b>7</b>	<b>Der Lösungsalgorithmus</b>	<b>49</b>
7.1	Die Kopplung nullter Ordnung (Direkte Iteration) . . . . .	49
7.2	Analyse der Kopplung . . . . .	50
7.3	Dämpfung der Zwischenlösungen . . . . .	53
7.4	Der Potentialsprung . . . . .	55
7.5	Lösung der linearisierten Gleichungen . . . . .	56
<b>8</b>	<b>Konvergenzanalyse</b>	<b>57</b>
8.1	Das Verfahren mit Butler–Volmer Gleichung . . . . .	58
8.2	Verfahren mit inverser Gleichung . . . . .	62
8.3	Das Hybrid–Verfahren . . . . .	65
<b>9</b>	<b>Mehrgitterverfahren</b>	<b>67</b>
9.1	Einführung . . . . .	67
9.2	Idee der Mehrgitterverfahren . . . . .	68
9.3	Notation und Definitionen . . . . .	69
9.4	Grobgitterkorrektur . . . . .	70
9.5	Glättung . . . . .	71
9.6	Der V-Cycle . . . . .	74
9.7	Full Multigrid . . . . .	75
9.8	Restringierung und Prolongation . . . . .	76
9.9	Adaptives Full-Multigrid . . . . .	77
<b>10</b>	<b>Implementierung und Resultate</b>	<b>79</b>
10.1	Implementierung . . . . .	79
10.2	Lösungsverfahren . . . . .	83
10.3	Numerische Resultate . . . . .	86
10.3.1	Variation physikalischer Größen . . . . .	86
10.3.2	Variation geometrischer Größen . . . . .	88

*INHALTSVERZEICHNIS*

iii

**11 Zusammenfassung**

**93**

**Literaturverzeichnis**

**99**



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Autonome Energieversorgung . . . . .	7
2.2	Umwandlung von chemischer in elektrische Energie . . . . .	9
2.3	Vergleich von direkter, ionen- und elektronenleitender und nur ionenleitender Verbindung . . . . .	10
2.4	Die Grenzschicht Elektroden/Elektrolyt der Brennstoffzelle . .	12
2.5	Die Brennstoffzelle in Plattenbauweise . . . . .	14
3.1	Entwicklung der Hardware . . . . .	17
3.2	Entwicklung der mathematischen Verfahren zur numerischen Lösung partieller Differentialgleichungen am Beispiel der Laplace- Gleichung . . . . .	18
3.3	Modellierung der Brennstoffzelle als Beispiel für das Scientific Computing . . . . .	19
4.1	Verfeinerung einer Viereckszelle . . . . .	24
4.2	Verfeinerung einer Dreieckszelle . . . . .	25
4.3	Gitterverfeinerung beim gemischten Gitter . . . . .	26
5.1	Die Ausgangsgeometrie . . . . .	28
5.2	Innerer Zusatzpunkt und Bearbeitung des <i>Ohr</i> -Ausläufers . . .	30
5.3	Schnitt von Kreis und Rand . . . . .	31
5.4	Zwischenresultat . . . . .	31
5.5	Ein weiterer Randpunkt im Kreis . . . . .	32
5.6	Sternpunktkonstruktion . . . . .	33
5.7	Sternpunktkonstruktion . . . . .	34
5.8	Behandlung länglicher Konturen . . . . .	35
5.9	Konstruktion innerer Punkte . . . . .	35
5.10	Die vollständige Zerlegung . . . . .	36

6.1	Spannung $U$ in Abhängigkeit von der Zellhöhe $y$ an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt . . . . .	42
6.2	Diskretisierung mit Hilfe eines dualen Gitters . . . . .	44
7.1	Der Algorithmus mit Kopplung nullter Ordnung . . . . .	50
7.2	Darstellung des Gebietszerlegungsverfahrens . . . . .	52
7.3	Neu berechnete versus gedämpfte (verwendete) Funktionswerte	54
8.1	Geometrie zum Verfahren mit Butler–Volmer Gleichung . . . . .	58
8.2	Potentialzusammenhänge an der Grenzschicht Kathode – Elektrolyt . . . . .	59
8.3	Konvergenzbereich für das erste Verfahren für verschiedene Konzentrationen und Potentialdifferenzen . . . . .	61
8.4	Konvergenzverhalten des Verfahrens mit inverser Butler–Volmer Gleichung . . . . .	63
8.5	Die Konvergenzrate des Hybrid–Verfahren (Minimum der beiden anderen Verfahren) . . . . .	65
9.1	Die Grobgitterkorrektur . . . . .	71
9.2	Für grobe und feine Gitter sichtbare Fourier–Moden . . . . .	72
9.3	Verlauf des Fehlers . . . . .	72
9.4	Reduktion des Fehlers durch das Gauß–Seidel–Verfahren für die Laplace–Gleichung auf dem Einheitsquadrat . . . . .	73
9.5	V-Zyklus . . . . .	75
9.6	Full Multigrid . . . . .	76
10.1	Stromverteilung in $A/cm^2$ (nur die $y$ -Komponente) . . . . .	87
10.2	Stromdichte entlang der Zelle ( $z$ -Richtung) . . . . .	88
10.3	Leistung bei unterschiedlichem Verhältnis Kanal- zu Stegbreite und unterschiedlicher Kathodendicke; Brenngas Wasserstoff	90
10.4	Leistung bei unterschiedlichem Verhältnis Kanal- zu Stegbreite und unterschiedlicher Kathodendicke; Brenngas Kohlegas . . . . .	91

# Kapitel 1

## Einleitung

Eine der wichtigsten Herausforderungen an das nächste Jahrtausend ist die umweltgerechte Deckung des weiter steigenden Energiebedarfs.

Konventionelle Energieumwandlungstechniken verursachen jedoch hohe  $CO_2$ -Emissionen und auch der nur begrenzte Vorrat an fossilen Energieträgern zwingt zum baldigen Handeln. Der Anstieg der  $CO_2$ -Konzentration in der Erdatmosphäre und der damit verbundene Treibhauseffekt wird nach dem derzeitigen Stand der Wissenschaft zu weitreichenden Veränderungen des Weltklimas führen. Die Notwendigkeit zur Reduzierung treibhausrelevanter Emissionen wurde in Folge dessen auf den Konferenzen der Vereinten Nationen 1988 in Toronto und 1992 in Rio de Janeiro diskutiert. Die Bundesregierung faßte daraufhin den Beschluß zur „Verminderung der  $CO_2$ -Emissionen und anderen Treibhausgasemissionen in der Bundesrepublik Deutschland“. Konkretisiert wurde dieses durch das Ziel, die Emissionen von 1987 bis zum Jahre 2005 um 25 bis 30 Prozent zu senken.

Erreicht werden kann dieses nur durch eine Vielzahl von Maßnahmen. Hierzu gehört auch die Entwicklung neuer Technologien zur Energieumwandlung, um sowohl mit besseren Wirkungsgraden, als auch mit neuen, emissionsarmen Verfahren die Schadstoffbelastung zu reduzieren. In diesem Kontext wurde die Entwicklung der Brennstoffzellen zu einem Leitprojekt des Forschungszentrums in Jülich.

Die in dieser Arbeit behandelte Hochtemperaturbrennstoffzelle mit keramischem Elektrolyten (SOFC, engl.: solid oxide fuel cell) soll dabei in Blockheizkraftwerken verwendet werden, um die Energieversorgung dezentralisieren zu können. Der hohe Wirkungsgrad und die geringen Schadstoff-

emissionen sind dabei die Stärken der Brennstoffzelle. Während die Niedertemperaturzellen bereits auf dem Markt erhältlich sind, steckt die SOFC noch in der Entwicklungsphase.

Neben den klassischen Säulen Theorie und Experiment ist die Simulation eine dritte tragende Kraft bei der Entwicklung neuer Technologien geworden. Teure und zeitaufwendige Experimente können zugunsten von Simulationsläufen eingespart werden.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war das Förderprogramm „Anwendungsorientierte Mathematik“ des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF). Anhand dieses Programms sollen moderne mathematische Verfahren in die industrielle Anwendung gebracht werden. Die Projektpartner waren verschiedene Brennstoffzellenhersteller, die über das Institut für Energieverfahrenstechnik des Forschungszentrums Jülich wichtige Kinetik- und Materialdaten zur Verfügung gestellt haben.

Zentraler Punkt sind die Methoden der numerischen Mathematik, insbesondere der Mehrgitterverfahren, jedoch kommen eine Vielfalt von anderen mathematischen, physikalischen, chemischen und informationstechnologischen Aspekten zum Tragen.

Diese Breite schlägt sich auch in der vorliegenden Dokumentation nieder. Neben der Modellbildung, welche Kenntnisse partieller Differentialgleichungen, physikalischer Gleichungen aus der Wärmelehre, der Elektrochemie und des Massentransportes verlangen, sind Kenntnisse der chemischen Vorgänge notwendig. Die Gittererzeugung verlangt nach geometrischen Methoden, und schließlich ist ein effizientes Lösungsverfahren für die diskretisierten Gleichungen zu entwickeln. Hier sind die Mehrgitterstrategien Stand der Dinge, insbesondere, da der hier verwendete adaptive Algorithmus besonders geeignet für lokal konvergente Verfahren ist.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Verfahren zur Geometrieingabe, -zerlegung und Visualisierung entwickelt und implementiert. Die gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen zur Beschreibung der Temperatur, des Potentials und des Massenflusses wurden für diese Geometrien hergeleitet.

Neben der Implementierung eines Mehrgitterverfahrens wurden Untersuchungen zur Behandlung der nichtlinearen Kopplungen durchgeführt, eine geeignete Dämpfung hinzugefügt und die Modellierung fortwährend an sich ändernde technologische Entwicklungen angepaßt.

Zur Behandlung der transportbeschränkten Reaktion wurde ein völlig

neuartiger Ansatz entwickelt und anhand einer einfachen Modellgeometrie das Konvergenzverhalten analysiert. Die logarithmische Singularität konnte mit diesem neuen Verfahren umgangen werden.



# Kapitel 2

## Die Hochtemperatur–Brennstoffzelle

Ziel dieses Kapitels ist es, einen Einblick in die Anwendung und Funktionsweise der Brennstoffzelle zu geben. Neben einer kurzen Betrachtung der historischen Entwicklung soll insbesondere der stromerzeugende Prozeß erklärt werden. Weitere einführende Literatur findet sich in [14],[16] und [31].

### 2.1 Historie

Die Entdeckung des Brennstoffzellenprinzips gelang dem englischen Physiker Sir William Grove (1811 - 1896) im Jahre 1839. Er beheizte Wasserdampf mit einem Platindraht, worauf der Wasserdampf in Wasser- und Sauerstoff zerfiel. Diesen Vorgang der thermischen Dissoziation von Molekülen wies er als kalte Verbrennung nach. Da dieser Vorgang reversibel ist, konnte die chemische Energie wieder direkt in elektrische Energie umgewandelt werden.

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts schien durch die elektrodynamischen Prinzipien von Werner von Siemens die elektrochemische Stromerzeugung überholt zu sein. Zwar gab es immer wieder Arbeiten zu diesem Themengebiet, wie z.B. von Walter Nernst, der sich mit der galvanischen Stromerzeugung befaßte und 1920 den Chemie-Nobelpreis erhielt, doch von technischer Bedeutung waren lediglich die Batterien.

Die erste Renaissance erlebte die Brennstoffzelle Mitte der 60er Jahre mit ihrem Einsatz in Unterseebooten und vor allem in der Raumfahrt. Bei ihrem

ersten Einsatz 1963 in den Gemini-Missionen wurden mit Brennstoffzellen über 10000 Betriebsstunden im Weltraum abgeleistet. Bei einem Wirkungsgrad von 60% lieferten die Zellen durch die Verbrennung von Sauerstoff und Wasserstoff zusätzlich als Reaktionsprodukt reines Wasser, welches zur Versorgung der Mannschaft aufbereitet wurde.

Die hohen Herstellungskosten, hohe Materialanforderungen und Verlustmechanismen führten jedoch dazu, daß die Brennstoffzelle im alltäglichen Gebrauch kaum Anwendung fand. Aufgrund der stark gewachsenen Anforderungen bezüglich der Umweltverträglichkeit der Stromerzeugung findet derzeit eine zweite Renaissance statt. Es gilt nun, diese emissionsarme Energiequelle, deren Betriebsführung bei niedrigen Temperaturen bereits gut beherrscht wird, bis hin zur Kraftwerksgröße auszubauen.

## 2.2 Grundlagen der Brennstoffzelle

Solar- und Windenergie sind sicherlich die Basis für zukünftige Energiegewinnungsformen. Eines der wesentlichen Probleme ist die Präsenz dieser Energieformen. Das schwankende Angebot der erneuerbaren Energien und die ebenfalls schwankende Nachfrage führen auf das Problem einer effizienten Energiespeicherung, wobei sowohl kurzfristig kleine Energiemengen als auch langfristig (Winter) große Energiemengen gespeichert werden müssen. Die kurzfristige Bedarfsdeckung kann durch Batterien erfolgen, zur langfristigen Deckung ist die Brennstoffzelle ein angemessener Energieumwandler.

Abb. 2.1 zeigt schematisch die Energiespeicherung und Rückverstromung. Bei Energieüberangebot wird aus einem Wassertank Wasser entnommen und mittels Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten, welche dann beliebig lange gespeichert werden können. Ist Energiebedarf vorhanden, können Wasserstoff und Sauerstoff in einer Brennstoffzelle rückverstromt werden, wobei diese elektrochemische Energieumwandlung die Umkehrung der Elektrolyse ist. Da Wasserstoff und Sauerstoff die einzigen beteiligten Stoffe dieser Energieumwandlung sind, läuft der gesamte Vorgang frei von Schadstoffemissionen ab. Bei der Stromerzeugung entsteht als Reaktionsprodukt Wasser, welches sich wieder in den Wassertank einspeisen läßt, womit sich der Kreislauf schließt.

Ein weiterer Vorteil liegt in der Modularität dieser Energiegewinnungsform. Sowohl Solarzellen als auch Brennstoffzellen lassen sich durch serielle

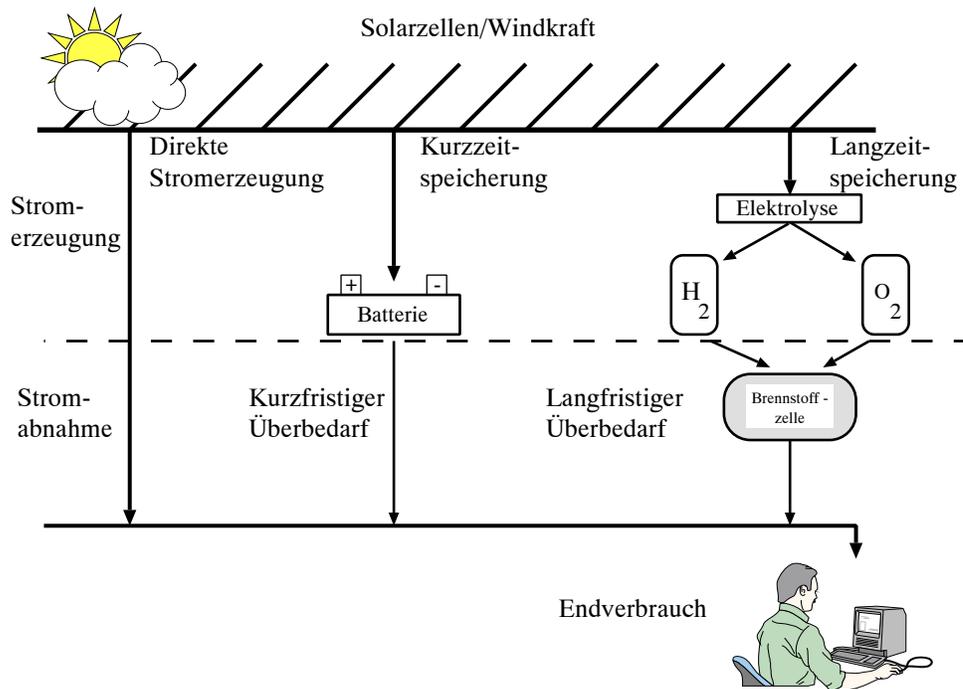


Abbildung 2.1: Autonome Energieversorgung

und parallele Schaltung im Baukastensystem zu variablen Leistungsgrößen verschalten. Somit können sogenannte Inselsysteme, also autonome Energieerzeugungsstätten, beliebiger Größe erzeugt werden.

Unabhängig von einer vorgeschalteten Elektrolyse kann die Brennstoffzelle wegen ihrer einfachen Skalierbarkeit in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt werden. So ist an eine Verwendung im PKW genauso gedacht wie als Stromversorger für den Privathaushalt bis hin zum Großkraftwerk.

So besteht derzeit großes Interesse daran, als Energiewandler für fossile Brennstoffe statt der derzeit verwendeten Wärmekraftwerke die Brennstoffzelle einzusetzen und somit die dort anfallenden Schadstoffemissionen weitgehend zu verhindern. Neben der geringen Schadstoff- und Geräuschbelastung und der einfachen Prozeßführung ist auch der hohe Wirkungsgrad eine Stärke der Brennstoffzelle.

Unterschieden werden die Brennstoffzellen nach ihrer Betriebstemperatur, verwendetem Elektrolyten und Brennstoff. Eine Übersicht über die derzeit verwendeten Typen ist in Tab. 2.1 gegeben. Die Abkürzung BZ steht dort für Brennstoffzelle. Als Brennstoff kann in allen Zellen Wasserstoff eingesetzt werden und außer bei der AFC – evtl. reformiertes – Methan. Die SOFC läßt zusätzlich den Einsatz von Kohlegas zu.

Name und internationale Abkürzung	Temperatur in Grad Celsius	Elektrolyt	Wirkungsgrad in Prozent	Anwendung
Alkalische BZ (AFC)	80 bis 90	Kalilauge	50 bis 65	Raumfahrt, Schifffahrt, Transport
Polymer-Elektrolytmembran BZ (PEMFC)	80 bis 90	Polymermembran	50 bis 60	Raumfahrt, Schifffahrt, Transport, Elektroauto
Phosphorsaure BZ (PAFC)	200	Phosphorsäure	35 bis 45	Kraftwerk
Schmelzkarbonat BZ (MCFC)	650	Calciumcarbonat	45 bis 60	Kraftwerk
BZ mit Feststoffoxid-Elektrolyt (SOFC)	850 bis 1000	Zirkonoxid	50 bis 60	Kraftwerk

Tabelle 2.1: Brennstoffzellentypen

Wegen ihrer Betriebstemperatur werden die MCFC und SOFC als Hochtemperatur-Brennstoffzellen, die anderen als Niedertemperatur-Brennstoffzellen bezeichnet. Die Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind weitgehend aus dem Entwicklungsstadium heraus, während die Hochtemperatur-Brennstoffzellen derzeit nur in einigen Prototyp-Versionen mit kleiner Leistung hergestellt werden.

## 2.3 Arbeitsprinzip der Brennstoffzelle

Die konventionelle Umwandlung beruht auf dem Prinzip, zunächst Wärme zu erzeugen, die dann in mechanische und schließlich in elektrische Energie umgewandelt wird, wie in Abb. 2.2 dargestellt ist.

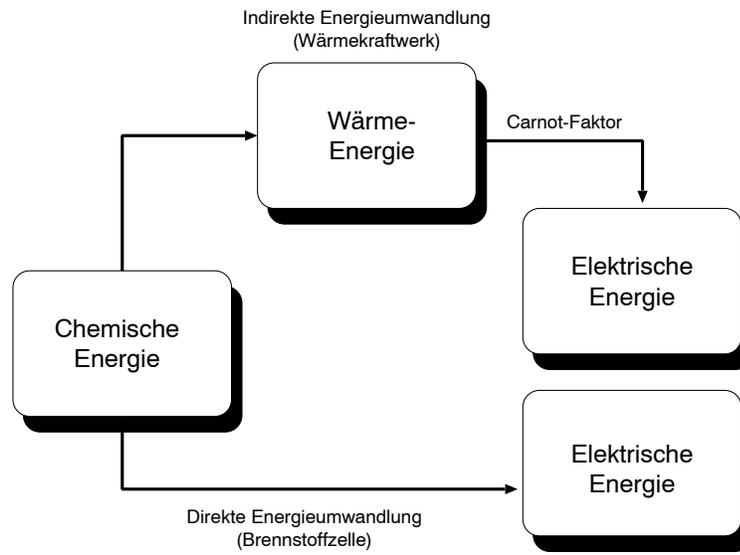


Abbildung 2.2: Umwandlung von chemischer in elektrische Energie

Die indirekte Stromerzeugung durchläuft dabei die stark verlustbehaftete Kette Wärme – Dampf – Turbine – Generator. Dabei wird der maximale Prozentsatz an Energieumwandlung, der Wirkungsgrad  $\eta_{max}$ , begrenzt durch den Carnot-Faktor

$$\eta_{max} = \frac{T_{in} - T_{out}}{T_{in}} \times 100 \text{ ,}$$

wobei  $T_{in}$  und  $T_{out}$  Eingangs- und Ausgangstemperatur des Wärmeprozesses sind. Dieser maximale Wirkungsgrad gilt für alle Konvertoren, wie z.B. Dampfturbine oder Verbrennungsmotor, die mit einer Quellen- und Senktemperatur arbeiten. Die reale Ausbeute solcher Energiegewinnungssysteme liegt meist bei 30 bis 40 Prozent.

Die Brennstoffzelle hingegen wandelt chemische Energie direkt in elektrische um und ist somit nicht an den Carnot-Faktor gebunden. Wirkungsgrade sogar über 100% sind hier prinzipiell möglich [1], da das System auch der Umgebung entnommene Wärme in elektrische Energie umsetzen kann. Realistisch erscheinen derzeit Wirkungsgrade von bis zu 70%.

Dabei erzeugt die Brennstoffzelle ähnlich wie die Batterie Gleichstrom niedriger Spannung. Während bei der Batterie der energieerzeugende chemische Stoff enthalten ist – und somit auch irgendwann verbraucht ist – werden bei der Brennstoffzelle die Brennstoffe kontinuierlich zugeführt.

Grundlage der Stromerzeugung ist die hohe elektrochemische Aktivität von Wasserstoff und Sauerstoff.

Die verschiedenen Methoden Wasser- und Sauerstoff reagieren zu lassen, sind in Abb. 2.3 dargestellt.

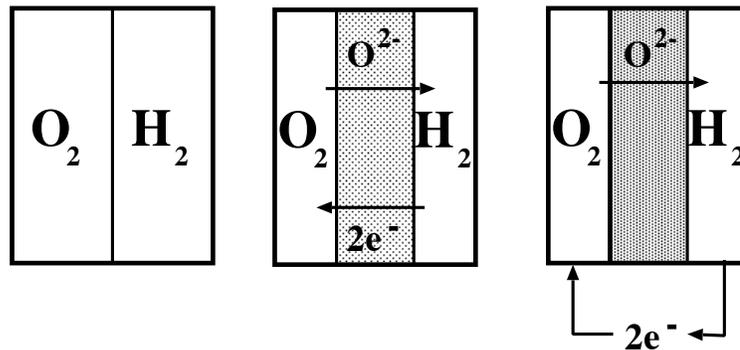


Abbildung 2.3: Vergleich von direkter, ionen- und elektronenleitender und nur ionenleitender Verbindung

Bringt man diese Stoffe zusammen, so ist eine heftige Reaktion, der Knallgaseffekt, zu beobachten. Findet der Austausch über ein ionen- und elektronenleitendes Medium statt, so entsteht durch die Enthalpiedifferenz Wärme. Der Wasserstoff erhöht seine negative Ladung (Oxidation), während der Sauerstoff diese verringert (Reduktion). Da dieses aber völlig ungeordnet an einer Vielzahl von Teilchen passiert, läßt sich von außen kein Stromfluß feststellen.

Die Idee, die zur Stromerzeugung führt, ist recht einfach. Die Gase, und damit die ablaufenden Reaktionen, werden durch einen ionenleitenden Elek-

trolyten und Elektroden räumlich getrennt. Während diese Materialien weiterhin Ionen leiten, gilt dies für Elektronen nicht. Diese werden an den Elektroden aufgefangen und abgegriffen.

## 2.4 Modellierungsebenen

Bei der Modellierung werden unterschiedliche Skalen betrachtet. Die kleinsten Skalen beschäftigen sich mit den Elektrodenmodellen. Diese liefern die Daten der Elektrochemie und sind wiederum Eingabe für die Zellmodellierung, welche in dieser Arbeit betrachtet wird. Die nächst höheren Ebenen sind die Zellstapelmodelle (Stackmodelle), die Kraftwerksmodelle bis hin zu weltweiten Energieszenarien. Das jeweilige Modell fließt üblicherweise hierbei in Form von Kennlinien oder Materialkonstanten in das nächst größere als *Black Box* ein. Langfristig wünschenswert wäre ein Modell, in dem alle Skalen betrachtet werden könnten, da diese Skalen untereinander eine starke Wechselwirkung in Bezug auf die Optimierung des Gesamtsystems haben. Inwieweit sich dies realisieren läßt, ist jedoch fraglich.

Hier wird die mittlere Ebene betrachtet, bei der Aussagen über den quantitativen Zusammenhang zwischen Brennstoffzusammensetzung, Temperaturen, Spannungen und Strömen für eine vorgegebene Zellgeometrie mit einer bekannten elektrochemischen Reaktion gemacht werden sollen.

## 2.5 Chemie der Brennstoffzelle

Da die Chemie Grundlage für die Stromerzeugung in der Brennstoffzelle ist und Konzentrationsänderungen durch diese Reaktionen hervorgerufen werden, ist eine Kenntnis der chemischen Vorgänge notwendig zur Modellierung der Zelle.

Im Prinzip läßt sich die Zelle mit beliebigen reaktionsfähigen Gasen betreiben; unter den zur Zeit realisierbaren Bedingungen ist die Oxidation von Wasserstoff die einzige praktikable. Der Grund hierfür ist die hohe elektrochemische Aktivität des Wasserstoffes im Vergleich zu allen anderen Brennstoffen. Weiterhin liegt hier ein einfacher Reaktionsmechanismus vor, bei dem keine hemmenden Nebenprodukte anfallen. Durch eine vorgeschaltete Reformierung ist alternativ eine Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen

möglich. Bei Verwendung von Erdgas anstelle von reinem Wasserstoff läuft zusätzlich die Methanreformierungsreaktion ab. Im folgenden wird die Brennstoffzelle mit Wasserstoff als Brenngas betrachtet; Änderungen auf andere Gase sind im wesentlichen einfach zu realisieren.

Die Grenzschicht, an der die Elektrochemie stattfindet, ist in Abb. 2.4 dargestellt. Sie besteht aus der Brennstoffelektrode (Anode) und der Sauerstoffelektrode (Kathode), die durch einen ionenleitenden Elektrolyten miteinander verbunden sind. Außerhalb der Zelle wird eine externe Last angelegt, z.B. ein Elektromotor, um die Spannung abzugreifen.

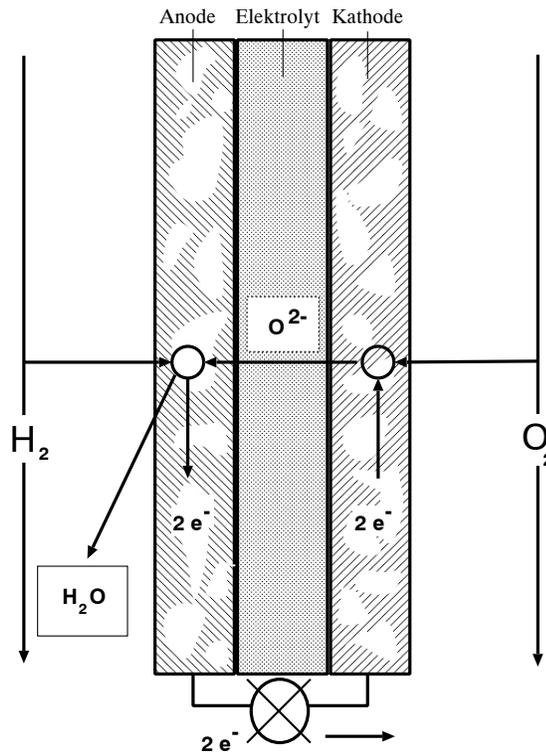


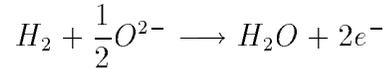
Abbildung 2.4: Die Grenzschicht Elektroden/Elektrolyt der Brennstoffzelle

Der stromerzeugende Prozeß läuft an der Grenzschicht Elektroden/Elektrolyt ab. An der Anode oxidiert der Wasserstoff mit negativ geladenen Sauerstoffionen aus dem Elektrolyten. Dabei werden  $2e^-$  frei. An der Kathode

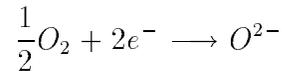
wird Luftsauerstoff mit  $2e^-$  reduziert und durch den Elektrolyten zur Anode transportiert.

Die chemischen Reaktionen laufen wie folgt ab:

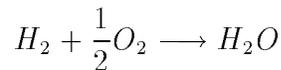
Anode



Kathode



Insgesamt führt dies zu der Brutto-Reaktion



Damit die Gasdurchlässigkeit der Elektroden gewährleistet ist, werden poröse Medien verwendet; der Elektrolyt ist ein Feststoff.

## 2.6 Geometrie der Zelle

Da die Konstruktion der Zelle, und somit auch die Suche nach der geeigneten Geometrie, noch in den Anfängen steckt, existieren eine Reihe von Vorschlägen für die Gestalt der Brennstoffzelle.

Prinzipiell unterscheidet man Röhren- und Plattenbauweisen mit zahlreichen Detailvariationen. Nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens erlauben Zellen in Plattenbauweise einen höheren Wirkungsgrad und deshalb werden nur diese zur Zeit im Forschungszentrum Jülich untersucht. Die derzeit verwendete Geometrie ist in Abb. 2.5 zu sehen. Der Sauerstoff wird über den Luftkanal zugeführt, Wasserstoff durch den Gaskanal.

Die Kanäle können dabei in Kreuzstrom- oder Gleichstromführung angeordnet sein, Brenngas und Luft gleich- oder entgegengesetzt gerichtet sein. Der Zellstapel besteht real aus 10 bis 50 solcher Zellen übereinander, wobei in jeder Zelle ungefähr 20 Kanäle für Luft und Brennstoff vorhanden sind.

Die Ausmaße einer solchen Zelle liegen im Zentimeterbereich, die Kanäle im Millimeter- und die Dicke des Elektrolyten und der Elektroden im Mikrometerbereich.

Die bipolare Platte muß mechanisch stabil, gasdicht und elektronenleitend sowie bei Betriebstemperaturen von ca.  $1000^\circ C$  beständig sein. Gut geeignet sind Keramiken oder Edelmetalle.

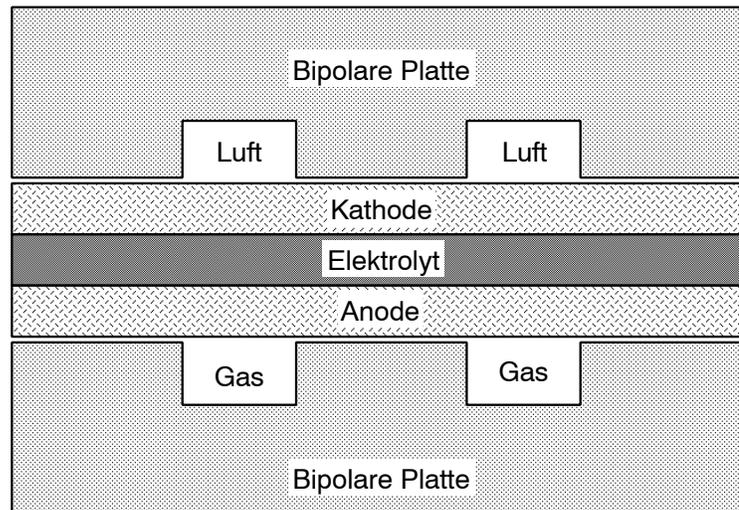


Abbildung 2.5: Die Brennstoffzelle in Plattenbauweise

Für die Kathode sind diese Materialien ebenfalls gut geeignet, nur in poröser Struktur. Die Anode wird derzeit aus einer Metall-Keramik-Mischung hergestellt. Der Elektrolyt muß gasdicht und durchlässig für Sauerstoffionen sein. Derzeit wird Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid ( $ZrO_2$ ) verwendet. Wegen der schlechten Leitfähigkeit des Elektrolyten muß dieser extrem dünn gehalten werden.

# Kapitel 3

## Scientific Computing

### 3.1 Motivation

Eingeleitet wurde diese Disziplin bereits vor 50 Jahren, als John von Neumann mit seinen Kollegen Burks und Goldstine sein Manifest zur Notwendigkeit der Digitalrechnerentwicklung verfasste [27]. Wirkt dies heute, als sei es ein Meilenstein der Informatik, so war seine Motivation und Zielsetzung in der Mathematik zu sehen.

Die eingetretene Stagnation bei der analytischen Behandlung partieller Differentialgleichungen konnte nach seiner Überzeugung nur durch den Einsatz numerischer Verfahren überwunden werden.

Die klassischen Methoden der wissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung – Theorie und Experiment – erhielten mit dem Scientific Computing eine dritte, tragende Säule, die mittlerweile als gleichwertig zu den anderen Disziplinen anerkannt wird.

Ist die Motivation John von Neumanns – die Schaffung eines digitalen Windkanals in der Strömungsdynamik – auch heute noch eine wesentliche Anwendung des Scientific Computings, so wächst die Vielfalt stetig.

Die Verbundprojekte *Anwendungsorientierte Mathematik* des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie haben auf ihrer Statustagung in München 1995 und der zugehörigen Veröffentlichung [24] einen Einblick in diese Vielfalt gegeben. Von der Bus-Einsatzplanung bis zur Zahnmedizin wurde deutlich, daß diese neue Disziplin in der Lage ist, enorme Hilfestellungen in den unterschiedlichsten Bereichen zu geben.

Auch bei der Entwicklung neuer Technologien, wie dies im Forschungszentrum Jülich der Fall ist, ist ein Verzicht auf die Modellierung heute nicht mehr denkbar.

Ist somit die historische Motivation und der Stand der Dinge beschrieben, so soll im folgenden diese Disziplin etwas ausführlicher im Hinblick auf Definition, Zielsetzung und Entwicklung beschrieben werden.

## 3.2 Eine neue Disziplin

Zunächst der Versuch einer Definition: Das Scientific Computing ist eine interdisziplinäre Wissenschaft, die auf der Grundlage der Informatik und der Mathematik die Simulation einer Anwendung, z.B. der Physik, der Biologie oder der Chemie, aber auch Wissenschaften wie der Meteorologie und Geologie, beschreibt.

Insbesondere die Anwendungen dieser Disziplinen in der Industrie führen zu einer großen Palette von Einsatzmöglichkeiten des Scientific Computings. Einerseits ist es eine kostengünstige Alternative zum Bau teurer Prototypen; andererseits können oder müssen Simulationen das Experiment völlig ersetzen, wie z.B. bei der Untersuchung des zukünftigen Weltklimas. Solche rechenzeitintensiven Problemstellungen, wie sie auf Grund ihrer hohen Auflösung bzw. großen Komplexität auch bei anderen sogenannten Grand Challenges, z.B. der Analyse des menschlichen Genoms, vorkommen, sind die Herausforderung, die an das Scientific Computing gestellt werden. Neben diesen Hoffnungen, die das Scientific Computing für die Zukunft erweckt, liegt seine Bedeutung aber vor allem in der Modellierung und Optimierung alltäglicher Probleme. Hier ist ein breites Spektrum von der Berechnung des Auftriebs eines Flugzeugflügels, der Crash Test Simulation bis zur Schadstoffausbreitung im Boden und Grundwasser. Durch Simulationen kann vielfach die Qualität eines Produktes entscheidend verbessert werden, wobei die Qualität sich nicht nur in der Lebensdauer ausdrückt, sondern gerade auch in anderen Aspekten, wie der Erhöhung der Wirtschaftlichkeit oder der Verringerung der Umweltbelastung zu sehen ist.

In der Öffentlichkeit wurde vor allem die rasante Entwicklung der Rechner, insbesondere die Entwicklung der Parallelrechner, als Grundstein für die Lösung immer größerer Probleme gesehen. Abb. 3.1 zeigt diese Entwicklung<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Quelle: US National Science Foundation – High Performance Computing and

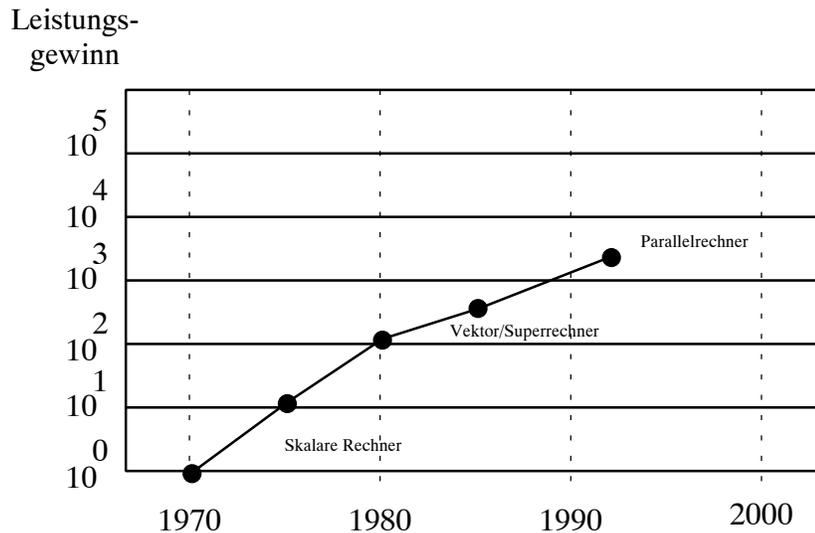


Abbildung 3.1: Entwicklung der Hardware

Deutlich weniger spektakulär, aber von nicht geringerer Bedeutung ist der Fortschritt, der durch verbesserte mathematische Methoden erzielt worden ist, wie in Abb. 3.2 zu sehen ist. Die wachsende Effizienz der Verfahren liegt nicht zuletzt darin begründet, daß das Scientific Computing nicht ein zufälliges Nebeneinander von Mathematik, Informatik und Anwendung ist, sondern durch die Interdisziplinarität die entwickelten Verfahren deutlich besser den Problemen angepaßt werden und dies die Grundlage für eine erhebliche Effizienzsteigerung ist.

Ein typisches Beispiel sind hier die Mehrgitterverfahren, welche wesentlich mehr Wissen des physikalischen Problems in das Lösungsverfahren einfließen lassen als klassische Verfahren.

Die bisherigen Ausführungen ordnen die Modellierung der Brennstoffzelle als ein Beispiel des Scientific Computings ein, wie aus Abb. 3.3 ersichtlich ist.

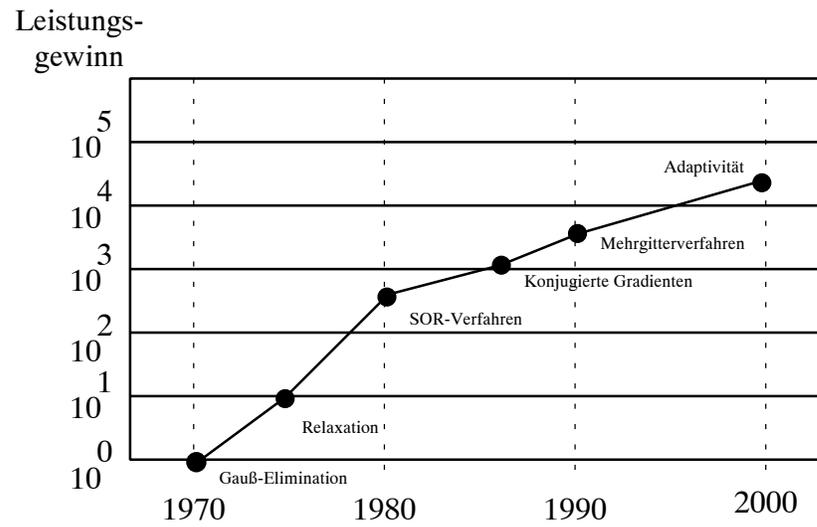


Abbildung 3.2: Entwicklung der mathematischen Verfahren zur numerischen Lösung partieller Differentialgleichungen am Beispiel der Laplace-Gleichung

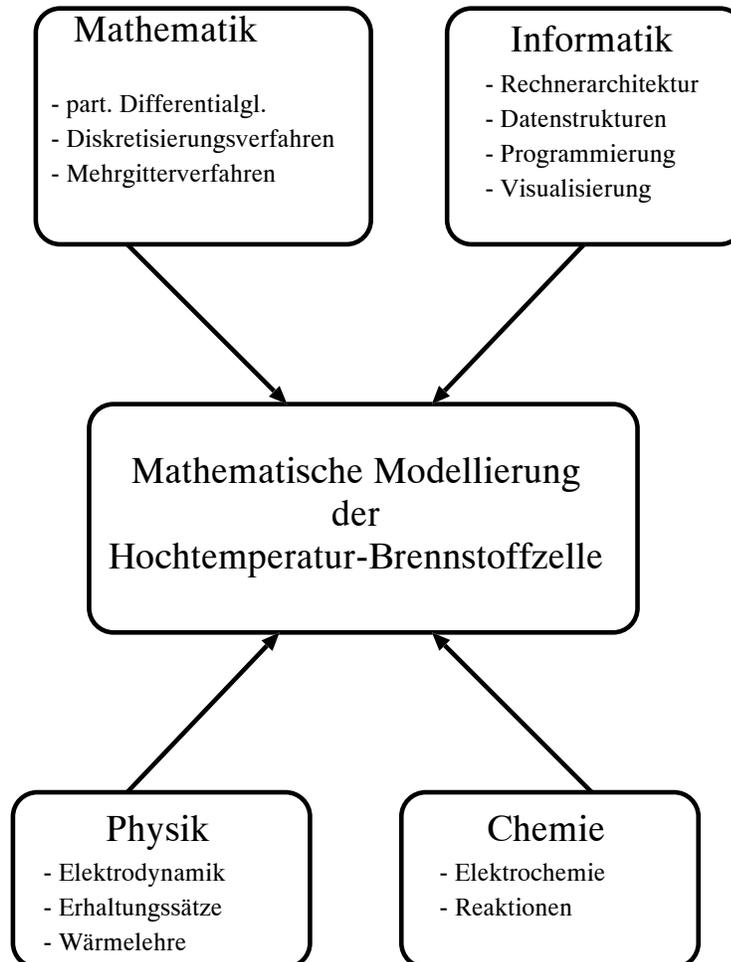


Abbildung 3.3: Modellierung der Brennstoffzelle als Beispiel für das Scientific Computing



# Kapitel 4

## Gittererzeugung

In diesem Kapitel wird beschrieben, welche Hilfsmittel im Rahmen des Projektes erarbeitet wurden, um die Geometrie geeignet zu beschreiben und im nächsten Schritt zu diskretisieren. Weiterhin wird erläutert, wie dieses Gitter verfeinert wird und wieviel Speicher für das Mehrgitterverfahren zu allokiert ist.

### 4.1 Allgemeines

Sowohl die Geometriedefinition als auch die Diskretisierung werden im Rahmen der Modellierung benötigt. Einerseits soll eine eingegebene Geometrie oder Zerlegung visualisiert werden, andererseits dient diese Visualisierung nur der Überprüfung und ist nicht das Endprodukt der Verarbeitungskette. Es muß somit zusätzlich eine numerische Datei zur Weiterverarbeitung erzeugt werden. Es wurde daher das koordinatenbasierte Visualisierungsprogramm GEOM entwickelt und implementiert, welches für die Verarbeitungsschritte Geometrieingabe, Diskretisierung und Visualisierung der verschiedenen im Lösungsverfahren verwendeten Gitter bzw. lokaler Gitterverfeinerungen als Visualisierung dient.

Während GEOM zur Geometriedefinition den vollständigen Funktionalitätsumfang besitzt, dient es bei der Diskretisierung lediglich zur Plausibilitätsüberprüfung einer Zerlegung. Die Diskretisierung selber ist ein aufwendiges, numerisches Problem. Sie kann anhand dieses Programmes direkt eingegeben werden, jedoch empfiehlt es sich bei komplizierten Geometrien

oder bei vorgegebenen Optimalitätskriterien, Hilfsmittel zur automatischen Netzgenerierung zur Verfügung zu stellen.

Hierzu wurden verschiedene Zerlegungsprogramme portiert und die Schnittstellen eingerichtet. Da jedoch keines dieser Programme die gestellten Anforderungen vollständig erfüllt, wurde ein völlig neues Verfahren zur Zerlegung entwickelt, welches in Kapitel 5 vorgestellt wird.

## 4.2 Geometrieingabe

Zunächst muß die Geometrie der Zelle beschrieben werden. Dies geschieht mit dem im Rahmen dieses Projektes erstellten Geometriebeschreibungsprogramm GEOM, das graphische Primitivbefehle in einen Postscript-Previewer umwandelt und einen Eingabedatensatz zur Weiterverarbeitung erstellt.

Mögliche Elemente zur Geometriedefinition sind Kreise, Ellipsen, Splines und Polygonzüge. Weiterhin wird an dieser Stelle auch das Gebiet, die Weltkoordinaten, festgelegt. Die einzelnen Objekte, wie Elektroden, Platten, Kanäle, lassen sich modular abspeichern und dann skaliert und verschoben zusammenbinden. Weiterhin sind dort auch die Verwendung von Variablen als Koordinaten sowie arithmetische Operationen auf diesen Variablen erlaubt.

Das Ziel einer koordinatenbasierten modularen Geometriebeschreibung findet sich in ähnlicher Weise in dem im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik (ZAM) des Forschungszentrums Jülich u.a. von mir implementierten Graphiksystem XGraf [19].

Das Programm GEOM verwendet deshalb im wesentlichen die Notationen von XGraf, jedoch sind einige Funktionen hier nicht installiert bzw. andere Funktionen wie Splines und Ellipsen nur in GEOM implementiert.

## 4.3 Diskretisierung der Geometrie

Sind die globalen Konturen und die Materialkonturen erstellt, so ist eine effiziente Zerlegung der Zelle durchzuführen. Zunächst wird die Zelle in Flußrichtung, der  $z$ -Richtung, in Scheiben zerlegt, so daß anschließend eine Zerlegung in der  $x - y$ -Richtung durchzuführen ist. Diese zweidimensionale Zerlegung wird einmal durchgeführt und ist für alle Scheiben gültig.

Dort wird das Gebiet zerlegt in Dreiecke und Rechtecke, so daß als dreidimensionale Volumina Prismen und Quader entstehen.

Für das Mehrgitterverfahren muß das Gitter auf der größten Ebene vorgegeben werden, die anderen Gitter werden dann automatisch, mit der Option der Benutzersteuerung, erzeugt. Das grobe Gitter kann, wie gesagt, manuell eingegeben werden, es kann aber auch mit einigen hierzu erstellten Programmen erzeugt werden.

Zur Zerlegung werden derzeit folgende Möglichkeiten angeboten:

- GEOMPACK [25] zur Delaunay – Triangulierung
- ACM 624 – ACM-Routinen zur Triangulierung
- kartesische Gitter

Aus später noch erläuterten Gründen müssen alle Dreiecke möglichst die Bedingung erfüllen, keine stumpfen Winkel zu haben. In neueren Veröffentlichungen [7] scheint dieses Problem zumindest theoretisch gelöst zu sein, jedoch liefern die von den Autoren mitgelieferten Programme schon bei recht einfachen Geometrien nur unzureichende Ergebnisse. Andere Systeme, wie z.B. [3], erzielen meist eine gute Triangulierung, das heißt wenige stumpfe Winkel oder nur wenig größer als  $90^\circ$ . Dies ist unbefriedigend, so daß an neuen Lösungen gearbeitet wurde.

## 4.4 Gitterverfeinerung

Wie in Kapitel 6.5 näher erläutert wird, wird hier mit einem dualen Gitter gearbeitet. Zu jedem Volumen, im folgenden auch als Gitterzelle bezeichnet, existiert ein Zellmittelpunkt, auf dem skalare Größen berechnet werden. Auf einem Punkt der Schnittfläche zweier benachbarter Volumina werden die Flußgrößen definiert.

Ein wichtiges Kriterium zur Anwendung der hier verwendeten *Finite Integration Technique (FIT)* ist, daß die Zellmittelpunkte, deren Verbindungslinien senkrecht zu den Randflächen stehen müssen, innerhalb des Kontrollvolumens liegen. Die Zellmittelpunkte ergeben sich aus dem Schnittpunkt der Mittelsenkrechten. Dieser Punkt liegt beim Rechteck immer innerhalb, beim Dreieck nur dann, falls es keine stumpfen Winkel enthält.

Es muß sichergestellt werden, daß dieser Schnittpunkt auf jedem Gitter innerhalb der Zelle liegt. Bei der Verfeinerung, wie sie hier angewendet wird, braucht dieses nur auf dem größten Gitter gewährleistet werden, da die Dreiecke bzw. Rechtecke auf allen Verfeinerungsstufen ähnlich zu denen auf dem größten Gitter sind.

Die Verfeinerung beruht darauf, alle Seitenmittelpunkte der Grobgitterzelle zu verbinden – beim Viereck in der in Abb. 4.1 dargestellten Art und Weise – und so vier neue Zellen zu erhalten. Diese Verfeinerung, wie in Abb. 4.1 und 4.2 dargestellt, führt dazu, daß bei Dreiecken drei, bei Vierecken vier neue Punkte hinzukommen.

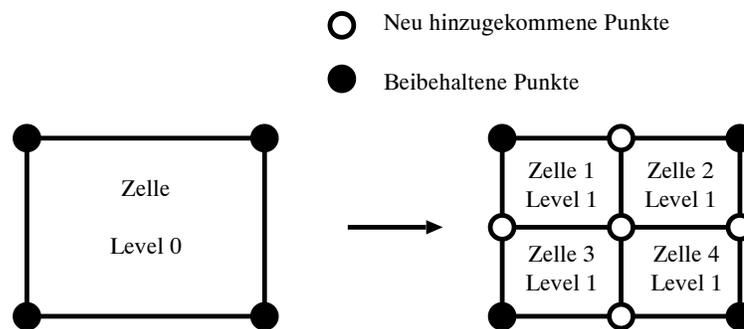


Abbildung 4.1: Verfeinerung einer Viereckszelle

Ein allgemeinerer Fall, bei dem ein Gebiet mit beiden Arten von Zellen überdeckt ist, wird in Abb. 4.3 gezeigt.

## 4.5 Speicherbedarf

Es bleibt die Frage, wieviele Gitter zu einem gegebenen groben Gitter auf einem Rechner angelegt werden können. Die Speicherung der Gitter besteht aus den Punkten  $P$  und Zellen  $C$ . Weiterhin gegeben ist die Anzahl der Außenpunkte bzw. Außenkanten  $A$ , da jeder Punkt die Information trägt, ob er Randpunkt oder innerer Punkt ist.

Bei einer gegebenen Verteilung auf dem groben Gitter von Punkten  $P_0$  und Zellen  $C_0$ , die aus Vierecken und Dreiecken besteht, ergeben sich die

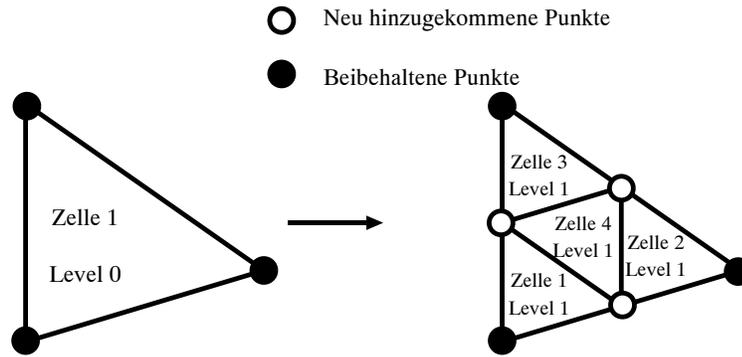


Abbildung 4.2: Verfeinerung einer Dreieckszelle

zu allozierenden Speicherbereiche für ein Mehrgitterverfahren mit  $k$  Gittern aus diesen Größen. Auf der  $n$ -ten Verfeinerungsstufe bezeichne  $P_n$  die Anzahl der Punkte, die dort benötigt werden und  $C_n$  die Zellen. Ein hochgestelltes Viereck bzw. Dreieck sei die Anzahl nur für die Zellen des jeweiligen Typs.

Die Berechnung vereinfacht sich unter Zuhilfenahme der Größe  $I_n$ , die Anzahl der Innenkanten, welche jedoch im Lauf der Rechnung eliminiert wird.

Bei einer Gitterverfeinerung, bei der in der Zelle die Seitenmittelpunkte verbunden werden, gilt:

$$(4.1) \quad C_{n+1} = 4 \cdot C_n .$$

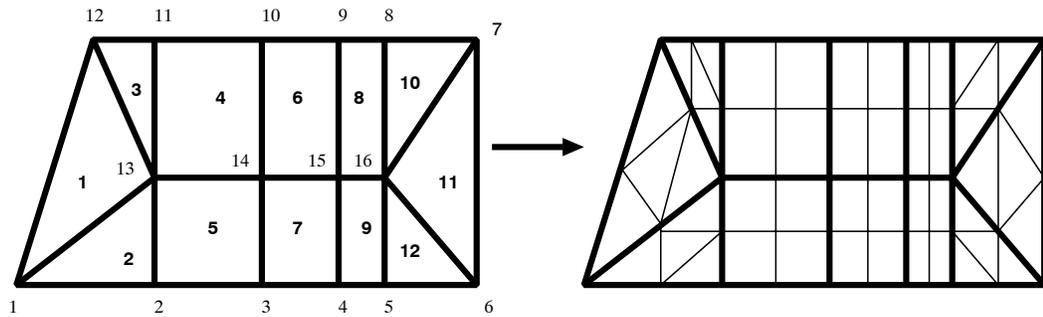
Für die Außenkanten gilt wegen der Halbierung

$$(4.2) \quad A_{n+1} = 2 \cdot A_n .$$

Die Anzahl der Innenkanten in einer Zerlegung erhält man, indem man alle Kanten aller Zellen addiert, die Außenkanten subtrahiert und das Resultat halbiert, da nun jede Kante zweimal gezählt worden ist.

Für die Gesamtzahl Innenkanten  $I_n = I_n^\Delta + I_n^\square$  gilt somit

$$I_n = \frac{1}{2}(3C_n^\Delta + 4C_n^\square - A_n) .$$



Punkte: 16  
 Zellen : 12  
 Dreiecke: 6  
 Vierecke: 6  
 Außenkanten: 12

Punkte: 49  
 Zellen : 48  
 Dreiecke: 24  
 Vierecke: 24  
 Außenkanten: 24

Abbildung 4.3: Gitterverfeinerung beim gemischten Gitter

Die Anzahl der Punkte auf dem nächsten Gitter ergibt sich als Summe der Punkte auf dem vorhergehenden Gitter, jeweils einem zusätzlichen Punkt auf jeder Kante, sowie den Zellmittelpunkten der Viereckszellen, also

$$\begin{aligned}
 (4.3) \quad P_{n+1} &= P_n + A_n + I_n + C_n^\square \\
 &= P_n + \frac{1}{2}A_n + \frac{1}{2}(3C_n^\triangle + 4C_n^\square) + C_n^\square \\
 &= P_n + \frac{1}{2}A_n + \frac{3}{2}C_n^\triangle + 3C_n^\square,
 \end{aligned}$$

wobei  $A_n$  und  $C_n$  sich aus den Anfangswerten  $A_0$  und  $C_0$  mit (4.1) und (4.2) zu  $A_n = 2^n A_0$  und  $C_n = 4^n C_0$  berechnen lassen.

Insbesondere ergeben sich die Gleichungen für reine Dreiecks- oder Rechteckgitter als Spezialfall.

# Kapitel 5

## FIT-zulässige Zerlegung

Für das angewendete FIT-Verfahren mit einem dualen Gitter muß gewährleistet werden, daß die Geometrie der Brennstoffzelle in Kontrollvolumen zerlegt wird, die einen eindeutigen Schnittpunkt der Mittelsenkrechten haben, der darüber hinaus innerhalb des so konstruierten Volumens liegen muß.

Auf diesem Schnittpunkt wird der skalare Wert (Potential, Temperatur, Konzentration) der Zelle definiert. Mit *Zelle* ist im Folgenden nicht die Brennstoffzelle, sondern das Kontrollvolumen gemeint.

Ein Verfahren wurde hierzu entwickelt, welches einige innere Punkte, innere Kanten und Randpunkte geeignet hinzufügt, so daß dieses gewährleistet ist. Am Beispiel der Geometrie in Abb. 5.1 sei die Vorgehensweise erläutert. Dort treten alle zu bewältigenden Probleme auf.

Grundlage aller folgenden Überlegungen ist, daß alle Punkte, die auf einem Kreis liegen und in der Reihenfolge ihres Bogenmasses durch Geraden verbunden werden, ein polygonal begrenztes Kontrollvolumen bilden, das gerade die geforderten Eigenschaften besitzt. Das Polygon bildet Sehnen des Kreises und somit schneiden sich alle Mittelsenkrechten gerade im Mittelpunkt des Umkreises. Zu überprüfen ist lediglich, daß dieser Mittelpunkt innerhalb des Polygonzuges liegen muß.

Das Vorgehen läuft dabei zum Teil handgesteuert, zum Teil automatisch ab. Dabei ist unter Umständen, falls das Verfahren in eine Sackgasse läuft, ein Zurücknehmen der eingefügten Strukturen notwendig. An dieser Stelle sei auch bemerkt, daß es keinen Beweis gibt, daß dieses Verfahren immer funktioniert. Vieles ist Heuristik, doch war es mit diesem Tool möglich, alle interessierenden Geometrien geeignet zu zerlegen. Dies gilt auch für Geo-

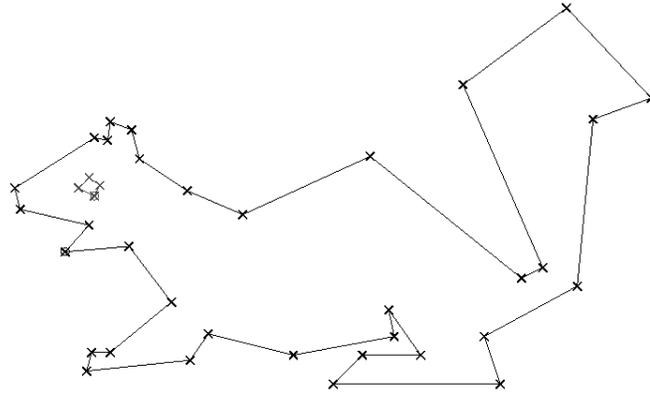


Abbildung 5.1: Die Ausgangsgeometrie

metrien aus der Elektrolyse oder anderen Modellierungen aus ganz anderen Bereichen.

Um das Vorgehen etwas zu strukturieren, soll im Folgenden auf die wesentlichen Konstruktionselemente eingegangen werden.

### Der Zulässigkeitstest

Wurde ein Kontrollvolumen in Betracht gezogen – d.h. dessen Randpunkte konstruiert –, so ist zu verifizieren, daß der Umkreismittelpunkt innerhalb liegt. Bei einem Dreieck reicht es, darauf zu achten, daß keine stumpfen Winkel entstehen.

### Die Strategie zur Zerlegungsreihenfolge

Prinzipiell werden Ausläufer zuerst bearbeitet. Dieses bedeutet, daß man *von außen nach innen* arbeitet. So wird die noch zu zerlegende Geometrie fortwährend verkleinert. Das Abschneiden der Ausläufer wird dabei *von innen* durchgeführt, d.h. es wird nicht von der Ecke aus zerlegt. Dies hat den

Vorteil, daß somit die Anschlüsse an die weitere Zerlegung besser gehandhabt werden können.

## Konstruktionselemente

Zusätzliche Punkte können auf dem Rand und im Innern eingefügt werden. Die Kanten erhält man als Verbindung zwischen den auf einem Kreis liegenden Punkten. Zu drei Punkten ist immer ein eindeutiger Kreis zu finden. Zwischen zwei Kreisen erhält man in der Regel zwei Schnittpunkte, die verwendet werden können, um zwei Volumina aneinander zu koppeln.

Die Schnittpunkte des Kreises mit dem Rand liefern zusätzliche Randpunkte. Es ist jedoch darauf zu achten, daß zusätzliche Randpunkte nur auf dem ursprünglichen Rand eingefügt werden dürfen, da sonst eine unzulässige Zerlegung entsteht.

Hat man kleine konvexe Polyeder erhalten, so können diese entweder mit einem Sternpunkt zerlegt werden – d.h. von einem eingefügten inneren Punkt werden Verbindungen zu allen Eckpunkten gezogen, also trianguliert – oder bei Gebilden, die eine eher längliche Gestalt haben, kann durch Einfügen von Randpunkten entlang der längsten Kanten ebenfalls zulässig trianguliert werden. Ein Entscheidungskriterium, ob ein Gebiet länglich ist oder nicht, liefert das Verhältnis zwischen Um- und Inkreis.

## 5.1 Zerlegung des Eichhörnchens

Nun zur Verifikation am in Bild 5.1 dargestellten Beispiel:

Besondere Probleme sind am Kopf zu erwarten, da sich zum einen dort ein Loch – das Auge – befindet, zum anderen dort die Winkel stark variieren. Um das Ohr abzuschneiden wird von innen gearbeitet, wie in Bild 5.2 zu sehen ist. Mit Hilfe der beiden Kreise wird ein Zusatzpunkt eingesetzt. Für beide Volumina können mit diesem Punkt die sonst entstehenden spitzwinkligen Dreiecke umgangen werden und man erhält Konturen, die sich besser an den Umkreis anpassen.

Das Ohr wird zu einem nicht stumpfwinkligen Dreieck und somit ist dieser Bereich abgeschlossen.

Am Schwanz des Eichhörnchens liegt ein ähnliches Problem vor. Da jedoch weitere Punkte keinen schneidenden Kreis mit zulässigem Mittelpunkt

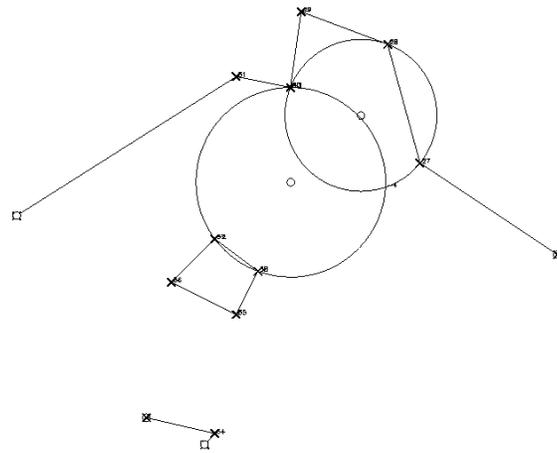


Abbildung 5.2: Innerer Zusatzpunkt und Bearbeitung des *Ohr*-Ausläufers

haben, ist eine Konstruktion notwendig, bei der Punkte auf dem Rand hinzugefügt werden. Der Kreis durch die drei in Bild 5.3 gekennzeichneten Punkte schneidet den Rand und dieser Schnittpunkt wird zum Rand hinzugefügt. Das verbleibende Dreieck ist wiederum problemlos.

Nun wird am Kopf Richtung Mund weiterzerlegt. Wieder können weitere Randpunkte eingefügt werden, um zu spitze Winkel zu umgehen und man landet, nachdem auch unterhalb des Auges ein Randpunkt eingefügt worden ist, bei dem Zwischenresultat in Bild 5.4.

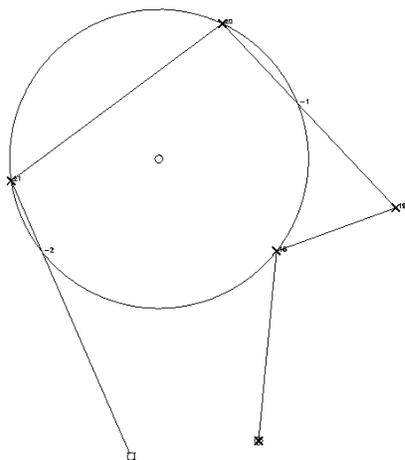


Abbildung 5.3: Schnitt von Kreis und Rand

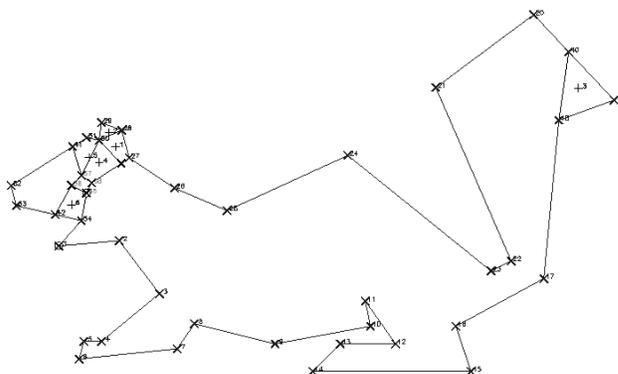


Abbildung 5.4: Zwischenresultat

Um die Nase zu zerlegen, wird ein Kreis gebildet (Bild 5.5).

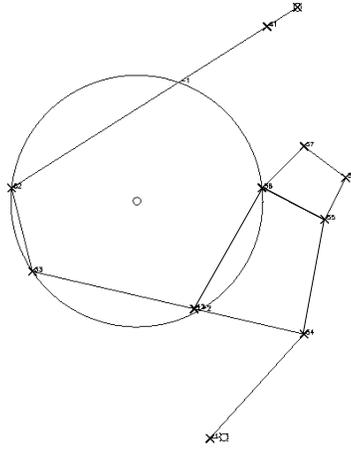


Abbildung 5.5: Ein weiterer Randpunkt im Kreis

Innerhalb des Kreises liegt unten ein weiterer Randpunkt, so daß hier eine andere Betrachtung vorgenommen werden muß. Der Schnitt des Kreises mit dem Rand wird verworfen und stattdessen eine Konstruktion mit dem innenliegenden Randpunkt vorgenommen.

Die Kontur mit dem inneren Punkt wird darauf getestet, ob man einen inneren Punkt – den Sternpunkt – einfügen kann, der, mit allen Eckpunkte verbunden, eine zulässige Triangulierung dieser Kontur liefert.

Kandidaten für Sternpunkte sind diejenigen Punkte, die außerhalb der Kreise mit den Randkanten als Durchmesser liegen und zusätzlich in den Trichter fallen, der durch die Senkrechten der Kanten in den Eckpunkten beschrieben wird. Die Fläche, die durch die Senkrechten begrenzt wird, ist diejenige innerhalb des mit größerer Strichdicke gezeichneten Polygonzugs. Diese bildet keine weitere Einschränkung, da die schraffierte Fläche, die durch die Bedingung *Außerhalb der Kreise* gegeben ist, vollständig in diesem Polygonzug liegt.

Im Beispiel verbleibt also die schraffierte Fläche. Dort wird der Sternpunkt so plaziert, daß ein größtmöglicher Kreis mit diesem Punkt als Mit-

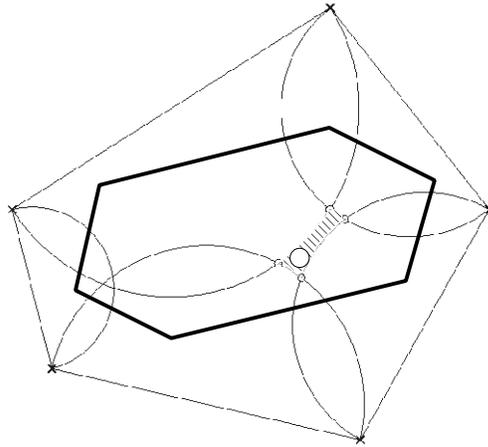


Abbildung 5.6: Sternpunkt-Konstruktion

telpunkt gezogen werden kann. Dieser Kreis ist ebenfalls zur Verdeutlichung dargestellt. Von diesem Punkt wird dann der Stern zu allen Kanten des ursprünglichen Polygonzuges gezogen und das damit erhaltene Zwischenresultat ist in Bild 5.7 zu sehen.

Bei der verbleibenden Kontur ist nun bei vorderem und hinterem Fuß gleichermaßen ein längliches Teilgebiet zu zerlegen. Hierzu werden weitere Kreise verwendet, um zusätzliche Randpunkte einzufügen, so daß man in Bild 5.8 das aktuelle Zwischenresultat erhält.

Am Bauch des Eichhörnchens ist es nun notwendig, nach innen zu arbeiten. Dies wird dadurch erreicht, daß man zu einem durch drei Punkte gegebenen Kreis den Nachbarkreis (s. Bild 5.9) bestimmt, der durch zwei Punkte geht und somit noch einen freien Parameter hat. Dieser dritte Punkt wird so variiert, daß der Schnittpunkt möglichst gut liegt.

Im weiteren Vorgehen werden dieselben Prinzipien, wie oben vorgestellt, angewendet und man gelangt schließlich zu einer FIT-zulässigen Zerlegung, wie sie in Bild 5.10 zu sehen ist.

Mit moderatem Zeitaufwand war es somit möglich, in relativ kurzer Zeit, auch für sehr unstrukturierte Gitter, eine geeignete Zerlegung zu finden. Man

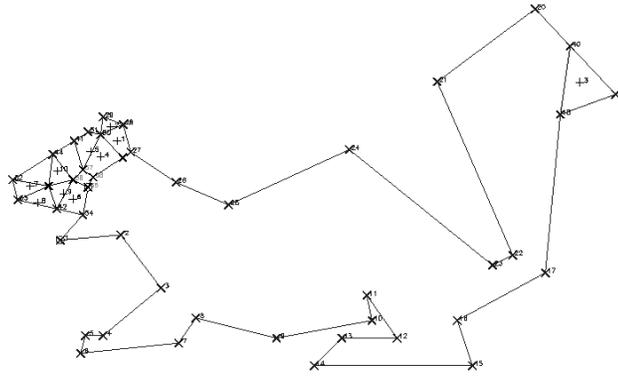


Abbildung 5.7: Sternpunkt-konstruktion

beachte, daß dies das grobe Gitter für das Mehrgitter-Verfahren ist, die weiteren feineren Gitter werden dann automatisch erzeugt.

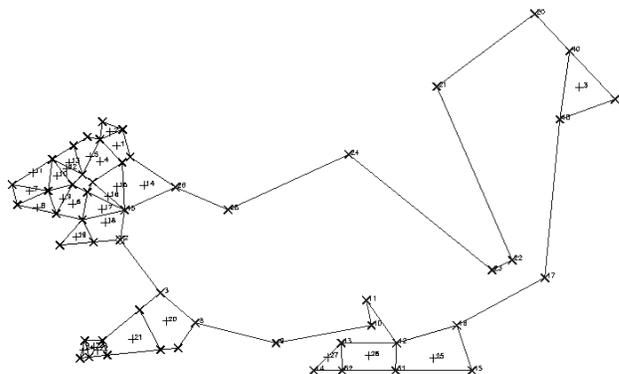


Abbildung 5.8: Behandlung länglicher Konturen

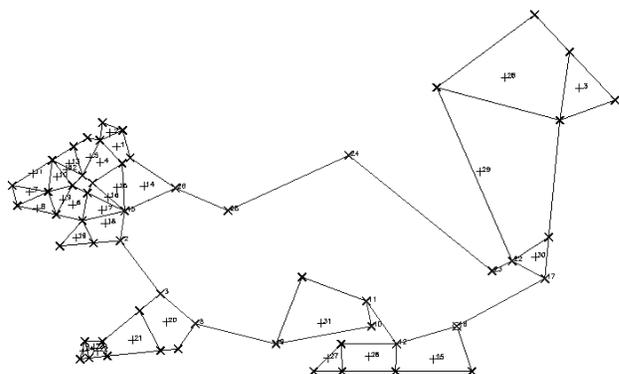


Abbildung 5.9: Konstruktion innerer Punkte

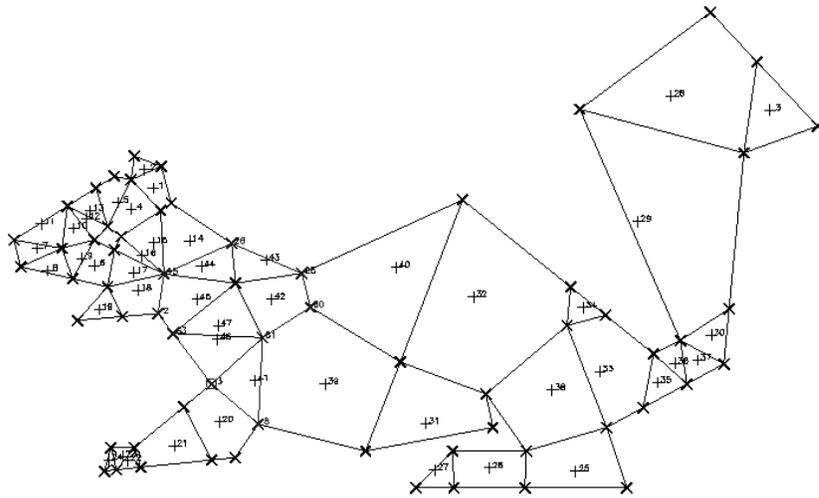


Abbildung 5.10: Die vollständige Zerlegung

# Kapitel 6

## Physikalische Beschreibung

In diesem Kapitel werden die Gleichungen hergeleitet, die das Problem physikalisch beschreiben. Die Grundlagen sind in physikalischen Standardwerken wie [18] oder in mehr auf die Modellierung der Elektrolyse und der SOFC zugeschnittenen Berichten wie [31] und [32] zu finden.

Zum einen sind dies die Erhaltungssätze für die Flußgrößen, zum anderen andere analytisch beschriebene Zusammenhänge sowie Randbedingungen. Auf die kontinuierliche Beschreibung der Erhaltungssätze, partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung, wird hier nicht näher eingegangen, da sie zwar das Problem klassifizieren, z.B. ob das System elliptisch ist oder nicht, aber nicht weiter benötigt werden. Im Wesentlichen ist die Poisson-Gleichung mit Dirichlet- und Neumann-Randbedingungen zu lösen.

Die auftretenden physikalischen Größen sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

### 6.1 Erhaltungssätze

Die mathematische Formulierung des Problems beruht auf den Erhaltungssätzen für Masse, Ladung und thermische Energie. Für jede dieser drei Größen gilt, daß auf jedem beliebigen Kontrollvolumen  $V$  der Fluß  $F_n$  durch den Rand nach außen gleich dem Integral über die in  $V$  enthaltenen Quellen  $Q$  ist. Formal:

$$(6.1) \quad \int_{\partial V} F_n d\sigma = \int_V Q dv$$

Betrachtet man nun den Übergang  $|V| \rightarrow 0$ , so geht obige Gleichung in die Poisson-Gleichung über. Denjenigen, die mit der differentiellen Form besser zu Recht kommen, seien noch die analogen Differentialgleichungen erklärt.

## Die differentielle Form

Für das Potential gilt:

$$(6.2) \quad \nabla\left(\frac{1}{\rho(T, x)}\nabla U(x)\right) = 0$$

Für die Temperatur haben wir Wärmequellen

$$(6.3) \quad \nabla\left(\frac{\sigma(x)}{\varepsilon(x)}\nabla T(x)\right) = Q(I, x),$$

mit  $\varepsilon$  als spezifischer Wärme und  $\sigma$  als Wärmeleitfähigkeit.

Hierbei hat  $Q$  an den Grenzen Elektrode/Elektrolyt eine Singularität vom Dirac-Typ. Randbedingungen sind Dirichletbedingungen am Gaskanal und gemischte an der Zelloberfläche (Kombination von Wärmeleitung und -strahlung).

Für die Konzentrationen der Gase gilt in den Elektroden [12]:

$$(6.4) \quad \nabla(\kappa_i(T, C_1, \dots, C_n)\nabla C_i(x)) = 0 \quad i = 1, \dots, n,$$

wobei die Diffusionskonstante  $\kappa_i$  jedes Gases von den Konzentrationen aller weiteren in der Elektrode vorhandenen Gase abhängt, da die Bewegung eines Gases immer eine gegenläufige Bewegung der anderen erfordert.

## 6.2 Die Bindung an skalare Größen

Die Flüsse sind an skalare Größen gebunden.

- Strom:  
Reaktionsloses Gebiet: Ohmsches Gesetz

$$(6.5) \quad \Delta U := U(x) - U(y) = \int_x^y \rho I ds$$

An den elektrochemisch reagierenden Oberflächen wird der Spannungssprung beschrieben durch das Nernst-Potential (s.u.), verringert um Polarisations- und Ohmsche Verluste.

- Temperatur:  
Feste Materialien (Diffusion):

$$(6.6) \quad T(x) - T(y) = \int_x^y W^D / \sigma ds$$

Im Gas (Konvektion):

$$(6.7) \quad W^K = T \cdot \varepsilon \cdot v$$

- Massen:  
Für jede Gaskomponente gilt:  
Diffusion:

$$(6.8) \quad p_{Gas}(x) \varrho_{Gas}(x) - p_{Gas}(y) \varrho_{Gas}(y) = \int_x^y F_{Gas}^D / \kappa_{Gas} ds$$

Konvektion:

$$(6.9) \quad F_{Gas}^K = p_{Gas} \cdot \varrho_{Gas} \cdot v$$

Quellen der jeweiligen Flüsse sind

- Strom: Keine
- Temperatur:

$$- \text{ Ohmsche Verluste } Q_\Omega = \iiint \rho I^2 dV = \Delta U \cdot I$$

$$- \text{ chem. Reaktionen: } Q_{Chem} = (\Delta U - \Delta U_T) \cdot I$$

- Massen: Quellen und Senken ergeben sich aus den Reaktionen und sind direkt proportional zum Stromfluß

$$Q_{Gas} = c_0 I .$$

Zeichen	Bedeutung	Einheit
$U$	Spannung	$V$
$\Delta U_T$	thermoneutrales Potential	$V$
$\Delta U_\Omega$	Ohmsche Potentialverluste	$V$
$U_{Nernst}$	Nernstspannung	$V$
$I$	Stromstärke	$A$
$\rho$	spez. Längenwiderstand	$\Omega/cm$
$\hat{\rho}$	Widerstand	$\Omega$
$\beta$	Elektronendurchtrittswiderstand	$\Omega$
$\eta$	Polarisation	$V$
$W^D$	diffusiver Wärmefluß	$J/(sec \cdot cm^2)$
$W^K$	konvektiver Wärmefluß	$J/(sec \cdot cm^2)$
$W$	gesamter Wärmefluß	$J/(sec \cdot cm^2)$
$T$	absolute Temperatur	$K$
$\sigma$	Leitfähigkeit	$J/(K \cdot cm \cdot sec)$
$\varepsilon$	spezifische Wärme	$J/(cm^3 \cdot K)$
$F_{Gas}^K$	konvektiver Massenfluß	$g/(cm^2 \cdot sec)$
$F_{Gas}^D$	diffusiver Massenfluß	$g/(cm^2 \cdot sec)$
$p_{Gas}$	Partialdruck einer Gaskomponente	$bar$
$\kappa_{Gas}$	Diffusionskoeffizient	$cm^2/sec$
$\varrho_{Gas}$	spezifische Dichte	$g/(cm^3 \cdot bar)$
$v$	Geschwindigkeit	$cm/sec$
$Q_\Omega$	Ohmsche Verluste (Wärmequellen)	$J/sec$
$Q_{Chem}$	Wärme aus der chem. Reaktion	$J/sec$
$Q_{Gas}$	Massenquellen aus der chem. Reaktion	$g/sec$

Tabelle 6.1: Physikalische Größen

## 6.3 Randbedingungen

Randbedingungen:

- Temperatur: Die Umgebungstemperatur und Einströmtemperatur des Gases und der Luft werden vorgegeben. Am Rand ist die Zelle isoliert (kein Fluß nach außen).
- Spannung: Vorgegeben wird eine konstante, angelegte Spannung  $\Delta u_0$  zwischen der oberen und unteren bipolaren Platte.
- Konzentrationen: Es werden die Einströmkonzentrationen für Sauerstoff und Brenngas vorgegeben.

## 6.4 Der Spannungssprung

An der Grenzfläche zur Elektrode ist der Stromverlauf stetig, doch durch die chemische Reaktion findet hier ein Potentialsprung statt.

Die Nernst-Spannung (die theoretisch erreichbare Ruhespannung im stromfreien Zustand) läßt sich mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S ,$$

wobei  $\Delta H$  die freie Enthalpie und  $\Delta S$  die Entropie bezeichne, berechnen aus der Butler-Volmer Gleichung:

$$(6.10) \quad U_{Nernst}^{Anode} = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \log \left( \frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right) ,$$

$$(6.11) \quad U_{Nernst}^{Kathode} = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \log (C_{O_2}) .$$

Der Spannungssprung setzt sich aus diesen zwei Teilsprüngen zusammen. Wird die Zelle jedoch mit Strom belastet, so ist die abgreifbare Spannung kleiner, da Ohmsche Verluste und Polarisierungen (auch Überspannung genannt) hinzukommen. Diese Überspannung beinhaltet Effekte wie Reaktionshemmungen, Dissoziation, Diffusionsbegrenzungen und Ionisation sowie andere Reaktionen an den Elektroden.

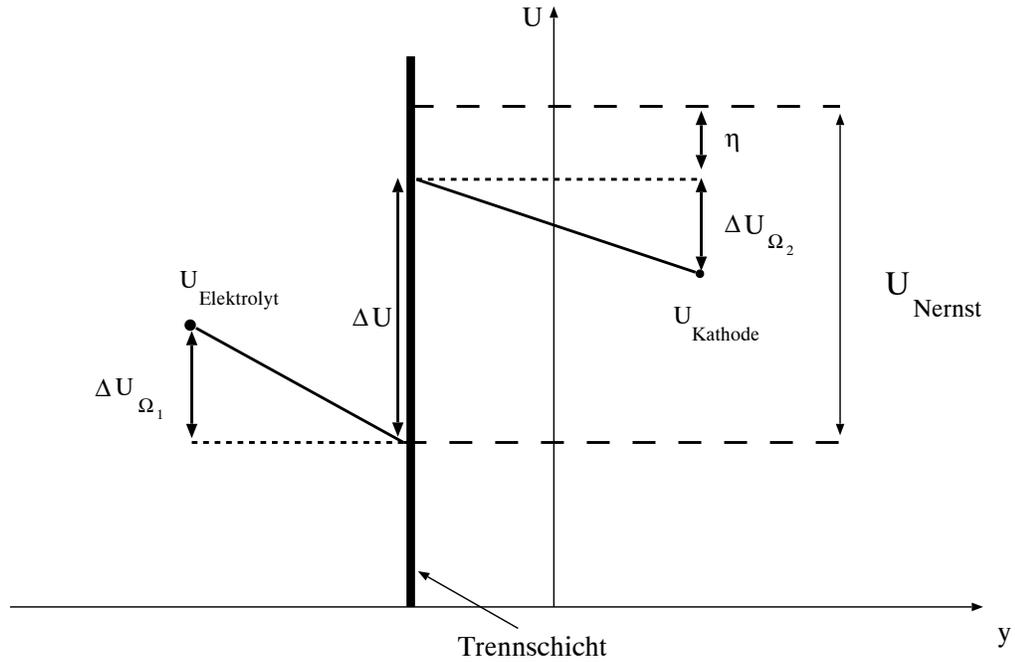


Abbildung 6.1: Spannung  $U$  in Abhängigkeit von der Zellhöhe  $y$  an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt

An der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt ergibt sich der in Abb. 6.1 dargestellte Zusammenhang. Hierbei ist der Spannungsverlauf über der Höhe der Zelle aufgetragen.

Es gilt:

$$(6.12) \quad U_{\text{Nernst}} - \Delta U_{\Omega_1} - \Delta U_{\Omega_2} - \eta = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Elektrolyt}} ,$$

$$(6.13) \quad \Delta U = U_{\text{Nernst}} - \eta .$$

$\Delta U$  gibt somit den Spannungssprung an, der ohne Ohmsche Verluste erzielt werden könnte.

Die Ohmschen Verluste werden gemäß  $\Delta U_{\Omega_1} + \Delta U_{\Omega_2} = I \cdot \hat{\rho}$  berechnet.  $\hat{\rho}$  ergibt sich aus der Serienschaltung von Widerständen. Die Polarisation

ist, wie bereits bemerkt, an den Stromfluß gekoppelt. Diese Beziehung wird derzeit approximiert durch

$$(6.14) \quad I = c_1 \cdot p_{Gas} \cdot \eta / T + c_2 \cdot p_{Gas} \cdot \eta + c_3 \cdot p_{Gas} \cdot \eta \cdot T + c_4 \cdot p_{Gas} \cdot \eta^2 / T ,$$

wobei die Konstanten mit entsprechenden Einheiten zu verstehen sind. Insbesondere fließt bei  $\eta = 0$  kein Strom, welches aus Plausibilitätsgründen notwendig ist.

Da die Gleichung (6.14) nichtlinear in  $\eta$  ist, ist eine Iteration zur Auflösung dieser Nichtlinearität notwendig. Hierzu wird ein Pegasus-Verfahren verwendet.

Für die gesamte Zelle ergaben experimentelle Versuche nur geringe Druckschwankungen, so daß im Folgenden isobar mit  $p_{Gesamt} = 1$  gerechnet wird.

## 6.5 Diskretisierung der Gleichungen

In diesem Abschnitt werden die Gleichungen aus dem vorhergehenden Kapitel diskretisiert und hieraus die zu lösenden Gleichungssysteme aufgestellt.

Als Diskretisierung der Gleichung wird die FIT-Methode (Finite Integration Technique) verwendet. Diese beruht auf einem dualem Gitter und ist an einem Beispiel in Abb. 6.2 dargestellt.

Das Gebiet wird in Zellen zerlegt, die aus Quadern und Prismen bestehen können.

Die Werte der skalaren Größen Temperatur, Potential und Konzentrationen werden auf dem Zellmittelpunkt berechnet, die Flußgrößen – mathematisch die ersten Ableitungen – auf dem Mittelpunkt der gemeinsamen Oberfläche zweier Zellen. Flußgrößen sind Wärme-, Strom- und Massenfluß.

Die zweiten Ableitungen, die Quellstärke, ist wiederum auf dem Zellmittelpunkt definiert. Durch die skalaren Bindungen wird schließlich ein Gleichungssystem für die skalaren Größen aufgestellt und diese berechnet. Implizit stehen jedoch auch alle Flußgrößen zur Verfügung.

Die Integrale werden wie folgt diskretisiert. Das Volumenintegral wird angenähert durch eine Einpunktformel gemäß einem Punkt im Volumenkörper multipliziert mit dem Volumen, d. h.

$$\iiint_V Q dV \approx |V| Q(x_i) \quad \text{mit } x_i \in V.$$

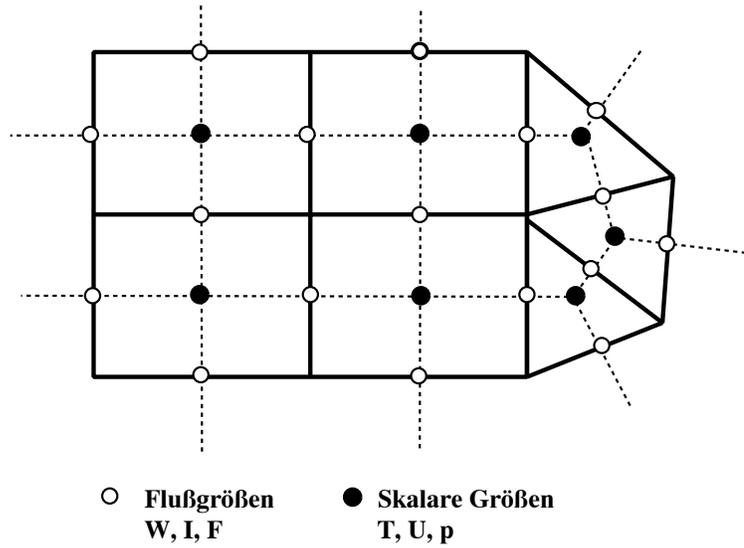


Abbildung 6.2: Diskretisierung mit Hilfe eines dualen Gitters

Oberflächenintegrale werden berechnet als Summe der Integrale über die Teiloberflächen, wobei diese die Seiten des Prismas bzw. des Quaders bezeichnen. Diese Integrale werden wiederum mit Einpunktformeln approximiert als Produkt eines Funktionswertes auf der Oberfläche und des Ausmasses der Oberfläche, also

$$\int_{\partial V_i} F_n dO \approx \sum_{j=1}^k A_{n_j,i} F_{n_j,i}(x_j) \quad \text{mit } x_j \in A_{n_j,i} .$$

Hierbei bezeichne  $A_{n_j,i}$  die gemeinsame Fläche der Zelle  $i$  mit dem  $j$ -ten Nachbarn und  $F_{n_j,i}$  den Fluß vom Mittelpunkt der betrachteten Zelle zum Mittelpunkt der  $j$ -ten Nachbarzelle.  $k$  ist die Anzahl der Nachbarzellen; beim Prisma 5, beim Quader 6.

Analog hierzu bezeichne im Folgenden der Index  $n_j,i$  bei den skalaren Größen den Wert des  $j$ -ten Nachbarn von Zelle  $i$  und bei Flußgrößen den Fluß von Zelle  $i$  zum Nachbarn  $n_j$ .

Die skalaren Bindungen, durch die Linienintegrale (6.5), (6.7) und (6.8)

beschrieben, werden ebenfalls durch Einpunktformeln angenähert:

$$\int_{x_1}^{x_2} c(x) ds \approx c(x^*) \cdot \|x_2 - x_1\|_2 ,$$

wobei  $x^*$  einen geeigneten Zwischenpunkt der Verbindungslinie von  $x_1$  nach  $x_2$  bezeichne.

Zur Übersichtlichkeit wird im Folgenden nur  $n_j$ , also ohne den zusätzlichen Index  $i$ , verwendet.

### 6.5.1 Stromfluß

Für das Linienintegral (6.5) zwischen den Zellmittelpunkten  $P_{n_j}$  und  $P_i$  ergibt sich

$$(6.15) \quad U_{n_j} - U_i \approx l_j \cdot \rho_{n_j} \cdot I_{n_j}$$

$l_j$  ist der Abstand der Zellmittelpunkte  $\|P_{n_j} - P_i\|$ . Somit ist

$$I_{n_j} \approx \frac{U_{n_j} - U_i}{l_j \cdot \rho_{n_j}}$$

und

$$(6.16) \quad \sum_{j=1}^k A_{n_j} \frac{U_{n_j} - U_i}{l_j \cdot \rho_{n_j}} \approx |V_i| Q_i = 0 .$$

An den Grenzbereichen zu denjenigen Nachbarzellen, an denen die Elektrochemie stattfindet, ist ein Spannungssprung zu modellieren. Dort wird (6.15) modifiziert zu

$$(6.17) \quad U_{n_j} - U_i \approx l_j \cdot \rho_{n_j} \cdot I_{n_j} + \Delta U(I_{n_j}) .$$

Für die Berechnung wird  $\Delta U$  durch Taylor-Entwicklung gemäß

$$\Delta U(I_{n_j}) := \Delta U(\bar{I}_{n_j}) + \beta \cdot (I_{n_j} - \bar{I}_{n_j})$$

linearisiert.

$\bar{I}_{n_j}$  bezeichne hier eine Approximation des Stromflusses, der aus den  $U$ -Werten der vorhergehenden Iteration gewonnen wird. Hieraus kann wiederum mit (6.14)  $\Delta U(\bar{I}_{n_j}) := U_{Nernst} - \eta(\bar{I}_{n_j})$  und  $\beta = \frac{\partial \eta}{\partial I}(\bar{I}_{n_j})$  berechnet werden.

Die Gleichung für den Strom geht über in

$$I_{n_j} \approx \frac{U_{n_j} - U_i - \Delta U(\bar{I}_{n_j}) + \beta \bar{I}_{n_j}}{l_j \cdot \rho_{n_j} + \beta},$$

und dieses geht als Stromfluß in die Summation ein.

### 6.5.2 Wärmefluß

Für den diffusiven Anteil des Wärmetransports gilt analog zum Stromfluß

$$(6.18) \quad W_{n_j}^D \approx \frac{T_{n_j} - T_i}{l_j} \cdot \sigma_{n_j}.$$

Mathematisch etwas schwieriger zu handhaben ist der konvektive Fluß

$$(6.19) \quad W_{n_j}^K \approx T_{n_j}^* \varepsilon_{n_j} v_{n_j},$$

wobei die Problematik in der geeigneten Berechnung der Mittelung  $T_{n_j}^*$  liegt.

Hier bezeichnet  $v$  die Flußgeschwindigkeit und  $\varepsilon_{n_j}$  die spezifische Wärme.

Es ergibt sich insgesamt für die Wärmebilanz

$$\sum_{j=1}^k A_{n_j} W_{n_j} = \sum_{j=1}^k A_{n_j} (W_{n_j}^D - W_{n_j}^K) = |V_i| Q_i.$$

Das negative Vorzeichen ist notwendig, da Flüsse in die Zelle hineinsummiert werden,  $v$  aber dem entgegengerichtet ist.

Der Wert von  $T^*$  ist auf dem Zellrand zu bestimmen und somit muß geeignet gemittelt werden. Das einfache arithmetische Mittel erweist sich hier als instabil, insbesondere kann das Problem seine Elliptizität verlieren. Deswegen wird folgender, aus der Elektrolyse bewährter Ansatz [32], verwendet:

$$(6.20) \quad T^* = \mu T_{n_j} + (1 - \mu) T_i$$

mit

$$\mu = \frac{1}{2} \left( \frac{-\xi v_{n_j}}{1 + \xi |v_{n_j}|} + 1 \right),$$

wobei  $\xi$  wiederum über

$$\xi = \frac{\varepsilon_{n_j} l_j}{2 \cdot \sigma_{n_j}}$$

berechnet wird und das Verhältnis zwischen konvektiver und diffusiver Strömung beschreibt. Dies liefert im Falle geringer Konvektion ( $\varepsilon_{n_j} \rightarrow 0$ ) lineare Interpolation, bei großer Konvektion ( $\varepsilon_{n_j} \rightarrow \infty$ ) wird der Einfluß der Nachbarzelle vernachlässigbar. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten wird nur die Temperatur betrachtet, von der der Fluß kommt, also bei Einströmung die Nachbarzelle, bei Ausströmung die aktuelle Zelle.

Es ergibt sich für den Wärmefluß

$$W_{n_j} \approx T_{n_j} \left( \frac{\sigma_{n_j}}{l_j} - v_{n_j} \varepsilon_{n_j} \mu \right) - T_i \left( \frac{\sigma_{n_j}}{l_j} - v_{n_j} \varepsilon_{n_j} \mu + v_{n_j} \varepsilon_{n_j} \right) .$$

### 6.5.3 Massenfluß

Die Behandlung der Massenflüsse kann völlig analog zu den Wärmeflüssen behandelt werden.

Die Massenflüsse sind die konvektiven Flüsse in den Kanälen und die diffusiven in den Elektroden. Die Diffusion im Elektrolyten braucht nicht berechnet zu werden, da diese direkt aus dem Stromfluß ermittelt werden kann.

Die Diffusion wird analog zu (6.18) beschrieben durch

$$(6.21) \quad F_{n_j, Gas}^D \approx \frac{p_{Gas, n_j} \cdot \varrho_{Gas, n_j} - p_{Gas, i} \cdot \varrho_{Gas, i}}{l_j} \cdot \kappa_{n_j} ,$$

und der konvektive Fluß aus

$$(6.22) \quad F_{n_j, Gas}^K \approx p_{Gas, n_j}^* \varrho_{n_j} v ,$$

wobei  $p_{Gas, n_j}^*$  eine geeignete Mittelung analog zur Temperatur in (6.20) und  $v$  die Geschwindigkeit in Strömungsrichtung bezeichne.

Es ergibt sich insgesamt für die Massenflußbilanz für jede Gaskomponente

$$\sum_{j=1}^k A_{n_j} F_{n_j, Gas} = \sum_{j=1}^k A_{n_j} (F_{n_j, Gas}^D - F_{n_j, Gas}^K) = |V_i| Q_i = c_0 I .$$

Die Massenflüsse sind an Strom und Wärme gekoppelt, da die berechneten Konzentrationen die Reaktionen beeinflussen.

## 6.6 Gültigkeitsbereich der Gleichungen

Wie im Vorhergehenden gezeigt, existieren sechs verschiedene Gleichungen, die in unterschiedlichen Bereichen aktiv sind.

1. Stromfluß
  - (a) reaktionsloses Gebiet
  - (b) Spannungssprung
2. Wärmefluß
  - (a) Diffusion
  - (b) Konvektion
3. Massenfluß
  - (a) Diffusion
  - (b) Konvektion

Die Bereiche und die dort gültigen Gleichungen sind:

- |                              |                           |
|------------------------------|---------------------------|
| 1. Bipolare Platte           | 1. (a) und 2. (a)         |
| 2. Gaskanäle                 | 2. (b) und 3. (b)         |
| 3. Elektroden und Elektrolyt | 1. (b), 2. (a) und 3. (a) |

# Kapitel 7

## Der Lösungsalgorithmus

In den bisherigen Abschnitten wurden die das Problem beschreibenden Erhaltungssätze hergeleitet. Auf Grund der Quellen erhalten wir ein nichtlineares System gekoppelter, partieller Differentialgleichungen. Dieses wird mit einem Finite-Volumen-Ansatz diskretisiert. Die Frage nach der Lösung des diskreten, nichtlinearen Systems wird in diesem Abschnitt behandelt. Zunächst werden verschiedene Ansätze zur Behandlung der Nichtlinearitäten vorgestellt, ein Dämpfungverfahren integriert, sowie die Einbettung des Verfahrens in eine adaptive Mehrgitterstrategie vorgestellt.

### 7.1 Die Kopplung nullter Ordnung (Direkte Iteration)

Der naheliegendste Ansatz ist der folgende: Sukzessive werden die Gleichungssysteme für Spannung, Konzentration und Temperatur aufgestellt und die jeweils aktuellen Werte der anderen Größen eingesetzt. Insbesondere ist eine entsprechende Initialisierung notwendig.

Resultat ist der in Abb. 7.1 dargestellte Algorithmus als Nassi-Shneidermann-Diagramm .

Dieses Verfahren ist erprobt und liefert für eine Vielzahl von Betriebsparametern mit den unten beschriebenen Dämpfungsalgorithmen zufriedenstellende Ergebnisse.

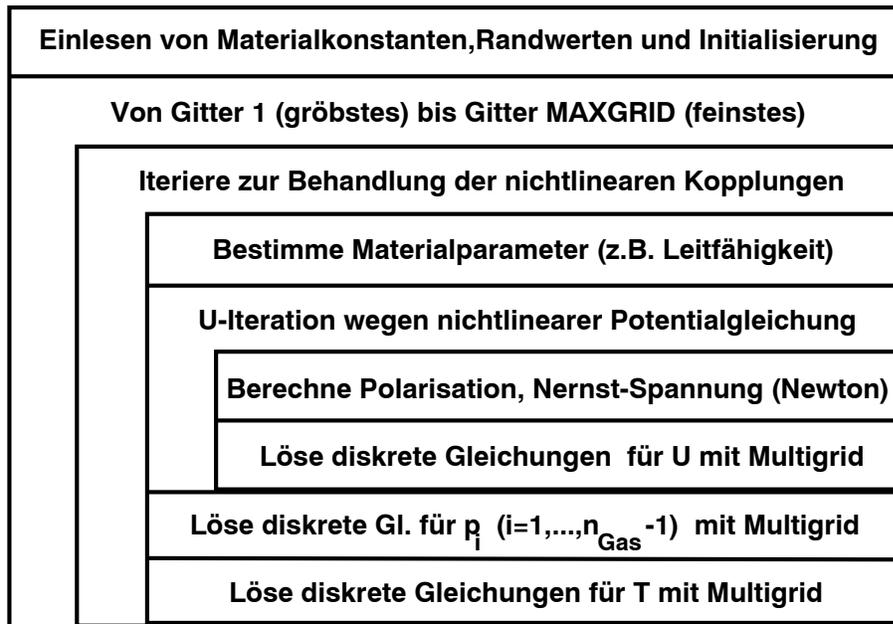


Abbildung 7.1: Der Algorithmus mit Kopplung nullter Ordnung

## 7.2 Die Kopplung zwischen Konzentrationen und Spannung: Simultane Berechnung versus Gebietszerlegungsansatz

Während die Temperatur nur schwach an die anderen Größen gekoppelt ist, ist der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und der Spannung kritisch und muß mit neuen Methoden angegangen werden.

Der maximal erreichbare Spannungssprung ergibt sich, wie im vorigen Kapitel beschrieben, aus

$$(7.1) \quad U_{Nernst}^{An} = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{R T}{2F} \cdot \log \left( \frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right) ,$$

$$(7.2) \quad U_{Nernst}^{Kath} = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{R T}{2F} \cdot \log (C_{O_2}) .$$

Offensichtlich ist

$$\lim_{C_{H_2} \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta U_{Nernst}^{An}}{\partial C_{H_2}} = \infty, \quad \lim_{C_{O_2} \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta U_{Nernst}^{Kath}}{\partial C_{O_2}} = \infty.$$

Für geringe Konzentrationen, den Fall der transportbeschränkten Reaktion, ist somit die Rückkopplung von  $U$  auf sich selber über die Sauerstoffkonzentration  $C_{O_2}$  groß und die Konvergenz der direkten Iteration in der Kathode ist nicht mehr gegeben. Divergenz des Verfahrens tritt ein, wenn in Teilen der Kathode die Sauerstoffkonzentration unter 0.1 fällt.  $C_{H_2}$  ist wegen der höheren Diffusivität von  $H_2$  und der dickeren Anode weniger kritisch.

Zur Abhilfe dieser numerischen Probleme wurden völlig neuartige Ansätze implementiert. Da sich die Kopplungs- und Konvergenzprobleme bereits an einzelnen Schichten der Diskretisierung zeigen, wurden die Untersuchungen hierzu an zweidimensionalen Modellen durchgeführt, eine Erweiterung auf den dreidimensionalen Fall ist unproblematisch. Die Bereiche der bipolaren Platte und der Kanäle sind für die Konvergenz uninteressant.

Die erste getestete Variante ist eine simultane Lösung von Konzentration und Spannung. Dieses Verfahren konvergiert zwar, ist jedoch bei sehr kleinen Konzentrationen sehr langsam. Effizienter kann dieses Problem durch eine Umstellung der Feldgleichungen gelöst werden.

Ausgangspunkt ist, daß bei der transportbeschränkten Reaktion diese nicht mehr von der angelegten Spannung abhängt, d.h. der Sprung an der Kathode ist keine Steuerungsgröße mehr. Der Stromfluß ist dagegen sehr stabil bei Variationen der Spannung und Konzentrationen.

Dies motiviert folgenden neuen Ansatz zur Aufstellung der Gleichungen. Bisher wurde die Zelle als ein Gebiet betrachtet und die Spannungssprünge in die Matrixkoeffizienten und rechten Seiten integriert. Nun werden für das Potential zwei unabhängige Gleichungen aufgestellt und gelöst. Die eine Gleichung gilt auf der Anodenseite für Anode, Elektrolyt und die bipolare Platte, die andere Gleichung für die Kathode und die daran anschließende Platte, falls man die dort anfallenden marginalen Effekte in Form von Ohmschen Verlusten mit berücksichtigen möchte. Im Folgenden wird die Platte der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt, wobei jedoch die Information, ob sich oberhalb der Kathode oder Anode ein Kanal oder die Platte befindet, berücksichtigt werden muß. Die Rechengometrie, die die Aufteilung des Gebietes veranschaulicht, ist in Abb 7.2 dargestellt.

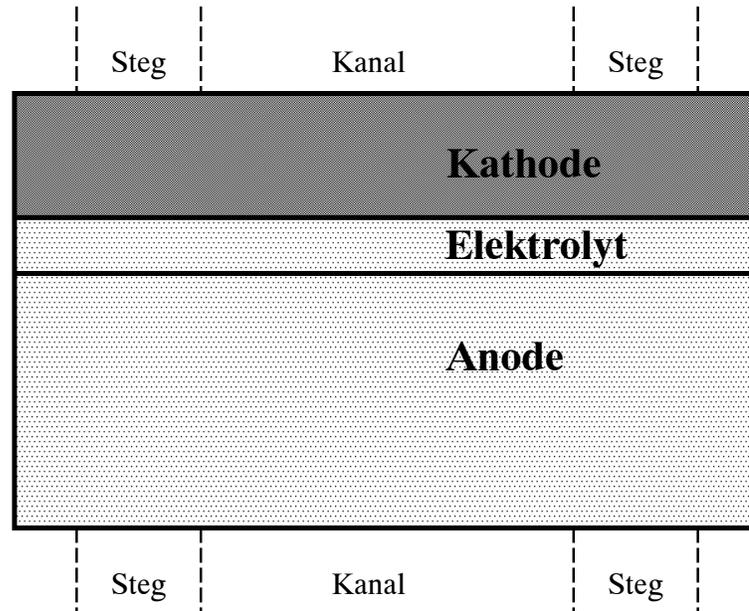


Abbildung 7.2: Darstellung des Gebietszerlegungsverfahrens

Diese beiden Gleichungen werden nun alternierend gelöst, bis sich eine Konvergenz am gemeinsamen Rand an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt einstellt. Da wir jedoch einen zusätzlichen Gebietsrand haben, sind hier Randwerte vorzusehen. Der Algorithmus ist nun ein Schwarz-Gebietszerlegungsverfahren geworden, und es ist über die angenäherten Randwerte an der Grenzschicht zu iterieren. Die Frage ist nun zunächst, welche Art Randbedingung an diesem inneren Rand anzuwenden ist. Vorgegeben wird ein Stromfluß, der stabil gegen Konzentrationsänderungen ist. Dieser Stromfluß gilt für beide Gebiete. Mit diesen Werten können die Potentialgleichungen gelöst werden. Der Potentialsprung ist Ergebnis der Rechnung und muß nicht mehr aus der Gleichung (7.2) berechnet werden. Die logarithmische Singularität kann somit umgangen werden. Die Gleichung (7.2) wird nun lediglich benötigt, um aus dem Potentialsprung die Konzentration an der Grenzschicht zu berechnen. Dies bedeutet, daß die Butler-Volmer-Gleichung invertiert, also nach der Konzentration aufgelöst werden muß. Hierzu wird

wiederum ein kurze, unproblematische Pegasus-Iteration benutzt. Aus diesen Dirichlet-Randwerten für die Konzentration kann dann wiederum durch Bilanzierung der Flüsse der Stromfluß in den Elektrolyten berechnet werden und die nächste Iteration durchgeführt werden.

Die Iterationen werden in Kapitel 8 anhand einer einfachen Modellgeometrie noch einmal gegenüber gestellt und die Konvergenz analysiert.

Je nach verwendeter Geometrie ist auch ein Konvergenzproblem in der Anode denkbar. In diesem Fall ist die Kopplung zwischen Potential und Wasserstoffkonzentration in gleicher Weise zu behandeln, so daß das Potential auf drei Gebieten unabhängig berechnet werden muß.

### 7.3 Dämpfung der Zwischenlösungen

Negative Konzentrationen führen neben der physikalischen Unbrauchbarkeit des Ergebnisses zu undefinierten Resultaten in den Butler-Volmer-Gleichungen (7.1) und (7.2) auf Grund der logarithmischen Singularität.

Hinzu kommt, daß Kennlinien und Kinetikdaten nur lokal, d.h. in der Nähe der Lösung, bekannt sind. Iterationsverfahren, die sich zwischenzeitlich von der Lösung entfernen, sind somit nicht geeignet. Dies ist zum einen ein wesentlicher Aspekt zur Verwendung von Multi-Level-Verfahren, da dort die Resultate auf gröberen Gittern gute Startwerte für die feineren Gitter sind. Weiterhin ergeben sich bei nichtlokalen Verfahren Probleme mit der Existenz und Eindeutigkeit der Verfahren. Viele physikalische Gesetzmäßigkeiten und Kennlinien sind hier nur für einen relativ kleinen Parameterbereich zulässig. Somit werden zusätzlich Dämpfungen eingesetzt, um die Änderungen innerhalb der Iteration zu beschränken.

Für diese Arbeit wurde dabei folgende Dämpfung implementiert:

Mit

$$\gamma = \frac{x_{new}^{ber}}{x_{old}} - 1$$

und

$$\beta = 1 + \frac{\gamma}{1 + |\gamma|}$$

ergibt sich der neue Wert

$$x_{new} = \beta \cdot (x_{max} - x_{old}) + 2 \cdot x_{old} - x_{max} .$$

Fällt der Wert  $x_{old}$  unter  $0.5 \cdot x_{max}$ , so ist stattdessen

$$x_{new} = \beta \cdot x_{old}$$

zu verwenden.

Für die Werte  $x_{old} = 0.1$  und  $x_{max} = 0.3$  ist der Funktionsverlauf in Abb. 7.3 dargestellt.

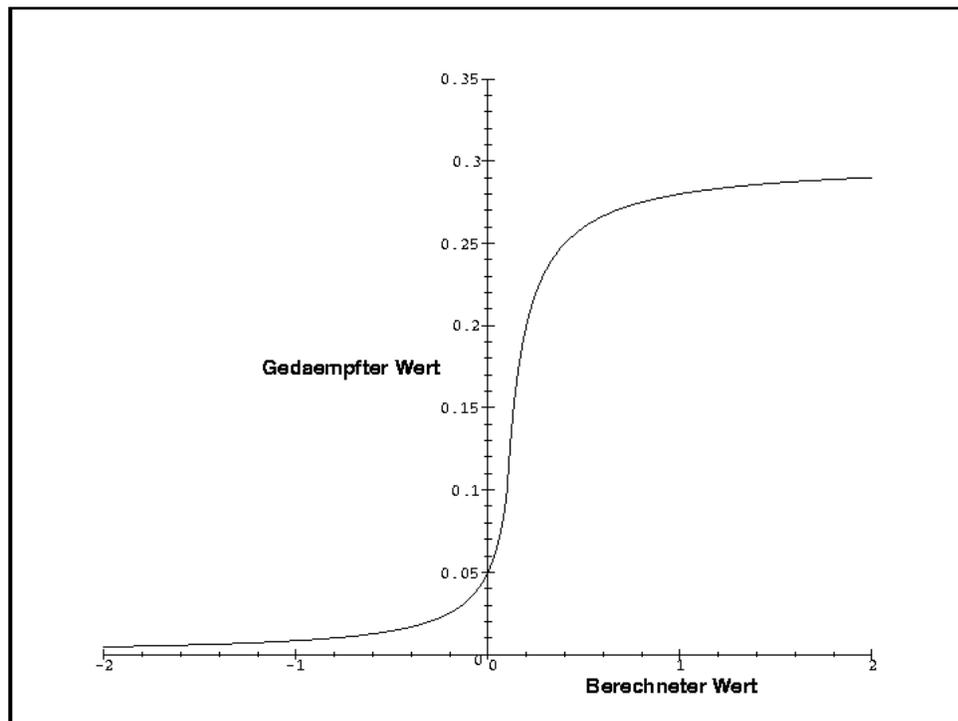


Abbildung 7.3: Neu berechnete versus gedämpfte (verwendete) Funktionswerte

Wie zu erkennen, aber auch leicht auszurechnen ist, erfüllt die Dämpfung folgende Eigenschaften:

1. Große negative Werte werden zu Null hin gedämpft, also

$$\lim_{x_{new}^{ber} \rightarrow -\infty} x_{new} = 0 ,$$

2. Große positive zum maximalen Wert, also

$$\lim_{x_{new}^{ber} \rightarrow \infty} x_{new} = x_{max} ,$$

3. Alle Werte sind positiv:  $x_{new} > 0$ ,
4. Konvergenz bleibt erhalten, d.h.

$$\text{falls } x_{new}^{ber} \approx x_{old} \implies x_{new} \approx x_{old} ,$$

5. Kleine Änderungen werden nicht oder nur leicht gedämpft, d.h. der Gradient wird für Werte in der Nähe des alten Wertes ungefähr eins:

$$\frac{\partial x_{new}}{\partial x_{new}^{ber}} \approx 1 .$$

## 7.4 Der Potentialsprung: Grenzfläche versus räumlicher Auflösung

Stand der Dinge zu Beginn dieser Promotion war, daß auf einem tragenden Elektrolyten dünn-schichtig die Elektroden aufgebracht wurden. Durch das Substrat-Konzept des Forschungszentrums Jülich gelang ein entscheidender, technologischer Durchbruch, insbesondere zur Bewältigung der Materialprobleme.

Das Substrat-Konzept ist nun das folgende: Zentrales Element, und damit auch von größter Dicke, ist die Anode. Auf dieser wird nun zunächst der Elektrolyt und schließlich die Kathode aufgetragen.

Ideen, Wellblechelektroden oder gar, wie in den USA üblich, Röhrenbrennstoffzellen zu verwenden, waren somit weitgehend hinfällig. Gerade diese Geometrien waren jedoch Ausgangsbasis für die Gleichungen auf unstrukturierten Geometrien, welche somit nicht mehr im Vordergrund stehen.

Der erste Eindruck, diese Veränderung der Geometrie habe nur einen geringen Einfluß auf die Modellierung, täuscht. Bisher wurde wegen der dünnen

Anode der Potentialsprung als Grenzflächeneffekt betrachtet, nun ist der Sprung in das Anodenvolumen zu legen. Erscheint auch dies zunächst als minimale Änderung, so folgen zwangsweise weitere Modifikationen: In jedem Anodenvolumen, in dem über die Stromflüsse bilanziert wird, ist nun ionisches und elektronisches Potential simultan zu berechnen und insbesondere sind auch ionische und elektronische Leitfähigkeit zu dieser Berechnung erforderlich. Im Elektrolyten ist dann nur das Ionen-Potential zu betrachten und in der Kathode das Potential der Elektronen.

## 7.5 Lösung der linearisierten Gleichungen

Unabhängig von der Kopplung der Größen bleibt schließlich das Problem, ein dünnbesetztes lineares Gleichungssystem zu lösen. Zunächst ist die Herleitung nicht gebunden an eine bestimmte Maschenweite  $h$ , so daß das System auch genausogut für ein beliebiges Gitter oder eine Vielzahl von Gittern aufgestellt werden kann.

Als Löser für die dünnbesetzten Gleichungssysteme sind hier die oft untereinander konkurrierenden Verfahren der konjugierten Gradienten und Mehrgitterverfahren State of the Art. Während Mehrgitterverfahren theoretisch optimal sind, – die Konvergenzrate ist unabhängig von der Maschenweite – sind sie andererseits etwas schwieriger zu handhaben. Um sich der Vielzahl von Überlegungen für ein effizientes Mehrgitterverfahren zu nähern, soll im Kapitel 9 das Verfahren anhand der – auch hinter den hier verwendeten Erhaltungssätzen stehenden – Laplace-Gleichung analysiert werden.

# Kapitel 8

## Konvergenzanalyse zur Behandlung der nichtlinearen Kopplung

Im Laufe der Promotion wurden zwei unterschiedliche Iterationsverfahren zur Behandlung der Kopplung zwischen Konzentration und Potential entwickelt. Anhand einfacher Modellgeometrien soll in diesem Kapitel nun das Konvergenzverhalten analysiert werden.

Man betrachte die in Abb. 8.1 dargestellte Geometrie.  $U_K$  bezeichne das Potential der Kathodenseite der Grenzschicht,  $U_E$  das der Elektrolytseite. Die dritte Unbekannte ist die Sauerstoffkonzentration  $c$  an der Grenzschicht..

Vorgegeben sei die Zellspannung an der Anodenseite  $U_{cell}$ , die Sauerstoffkonzentration an der Grenzschicht Kathode/Gaskanal  $c_0$  sowie das Potential in der Kathode  $U_0$ . Der Stromfluß  $I$  ist ebenfalls an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt definiert.

Um die unten verwendeten Gleichungen verifizieren zu können, sei der Potentialverlauf an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt in Abbildung 8.2 noch einmal visualisiert.

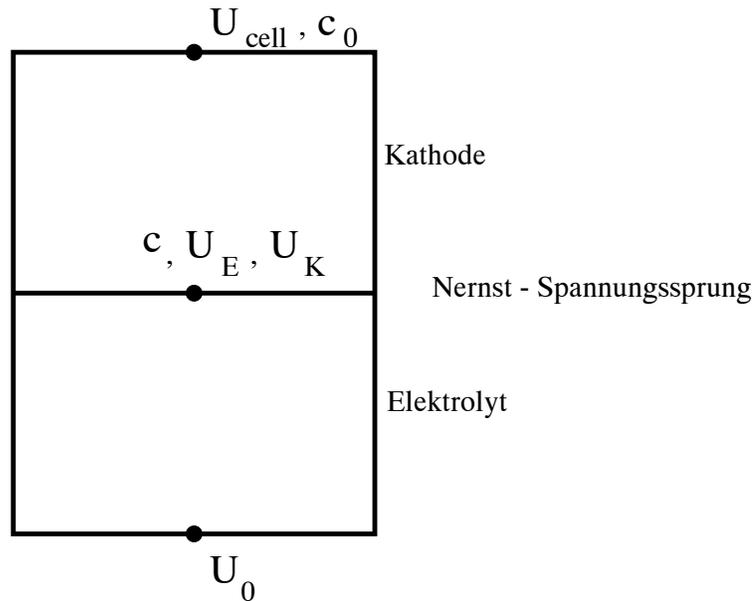


Abbildung 8.1: Geometrie zum Verfahren mit Butler–Volmer Gleichung

## 8.1 Das Verfahren mit Butler–Volmer Gleichung

Die erste Iteration läuft wie folgt: Aus einer Näherungslösung für die Konzentration wird das Nernst-Potential  $U_{Nernst}(c)$  und die Polarisation  $\eta(c)$  berechnet. Hiermit lassen sich die Gleichungen für die Potentiale berechnen und der Wert für den Stromfluß kann aktualisiert werden.

Der Stromfluß wird ebenfalls als diffusiver Massenfluß berechnet, woraus sich ein neuer Wert für die Konzentration ergibt. Die Iteration kann damit wieder von vorne beginnen.

Schematisch ergibt sich folgende Iteration:

$$c \rightarrow U_{Nernst, \eta} \rightarrow U \rightarrow I \rightarrow c .$$

Formal werden hier folgende Gleichungen verwendet:

Für den Stromfluß in der Kathode gilt

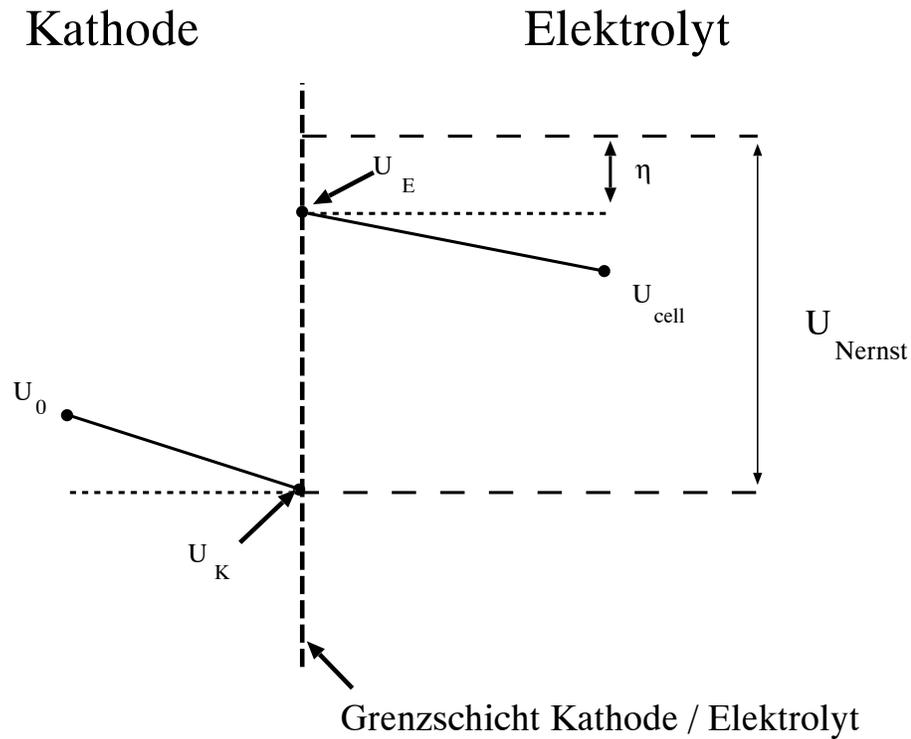


Abbildung 8.2: Potentialzusammenhänge an der Grenzschicht Kathode – Elektrolyt

$$(8.1) \quad I = \sigma_K \cdot (U_0 - U_K) = \sigma_P \cdot (U_{Nernst}(c) - U_E + U_K) .$$

Die Leitfähigkeit der elektrochemisch aktiven Grenzschicht  $\sigma_P(c) = \alpha\sqrt{c}$  kann mit Hilfe des Näherungswertes  $\sigma_P(0.16) = 0.4$  zu  $\sigma_P(c) = \sqrt{c}$  gesetzt werden.

Völlig analog ergibt sich für die Elektrolytseite

$$(8.2) \quad I = \sigma_E \cdot (U_E - U_{cell}) = \sigma_{ges} \cdot (U_{Nernst}(c) - U_E + U_K) .$$

und schließlich wird noch die Massenflußgleichung

$$(8.3) \quad I = (c_0 - c) \cdot \sigma_{diff} \cdot 4 \cdot F$$

benötigt.

Bei gegebener Konzentration kann das Nernst-Potential gemäß

$$(8.4) \quad U_{Nernst}(c) = \alpha + \beta \cdot \log(c)$$

berechnet werden. Die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  hängen dabei von der Temperatur und der freien Enthalpie ab und können – um im folgenden die Anzahl freier Parameter überschaubar zu halten – zu  $\alpha = 0.466$  und  $\beta = 0.025$  gesetzt werden.

Betrachtet man nun die Gleichungen (8.1) und (8.2), so ist dies, da Nernst-Potential  $U_{Nernst}$  und Überspannung  $\sigma_P$  dort bekannt sind, ein lineares  $2 \times 2$ -Gleichungssystem mit der Lösung

$$U_K = \frac{\sigma_K \sigma_E U_0 + \sigma_K \sigma_P U_0 - \sigma_P \sigma_E U_{Nernst} + \sigma_P \sigma_E U_{cell}}{\sigma_K \sigma_E + \sigma_K \sigma_P + \sigma_P \sigma_E}$$

und

$$U_E = \frac{\sigma_K \sigma_E U_{cell} + \sigma_K \sigma_P U_{Nernst} + \sigma_P \sigma_K U_0 + \sigma_P \sigma_E U_{cell}}{\sigma_K \sigma_E + \sigma_K \sigma_P + \sigma_P \sigma_E}.$$

$U_K$  geht dann in die Berechnung des Stromes (Gleichung 8.1) ein, und es ergibt sich nach einigen weiteren Umformungen

$$(8.5) \quad I = \frac{\sigma_K \sigma_E \sigma_P (U_{Nernst} - U_{cell} + U_0)}{\sigma_K \sigma_E + \sigma_K \sigma_P + \sigma_P \sigma_E}.$$

Einsetzen in die Gleichung 8.3 ergibt die Iterationsvorschrift für die Konzentration

$$(8.6) \quad c_{(neu)} = c_0 + \frac{\sqrt{c} \cdot \sigma_E \cdot \sigma_K (U_{Nernst}(c) - U_{cell} + U_0)}{4F \sigma_{diff} (\sigma_K \sigma_E + \sqrt{c} \cdot (\sigma_K + \sigma_E))}.$$

Mit den Parametern  $c_0 = 0.2$ ,  $4 \cdot F \cdot \sigma_{diff} = 0.072$ ,  $\sigma_E = 0.5$ ,  $\sigma_K = 0.5$  und  $U_0 = 0.4$  kann die Konvergenzrate nach oben abgeschätzt werden durch

die Ableitung der rechten Seite nach  $c$  und es ergibt sich als Konvergenzrate der in Abbildung 8.3 dargestellte Verlauf <sup>1</sup>.

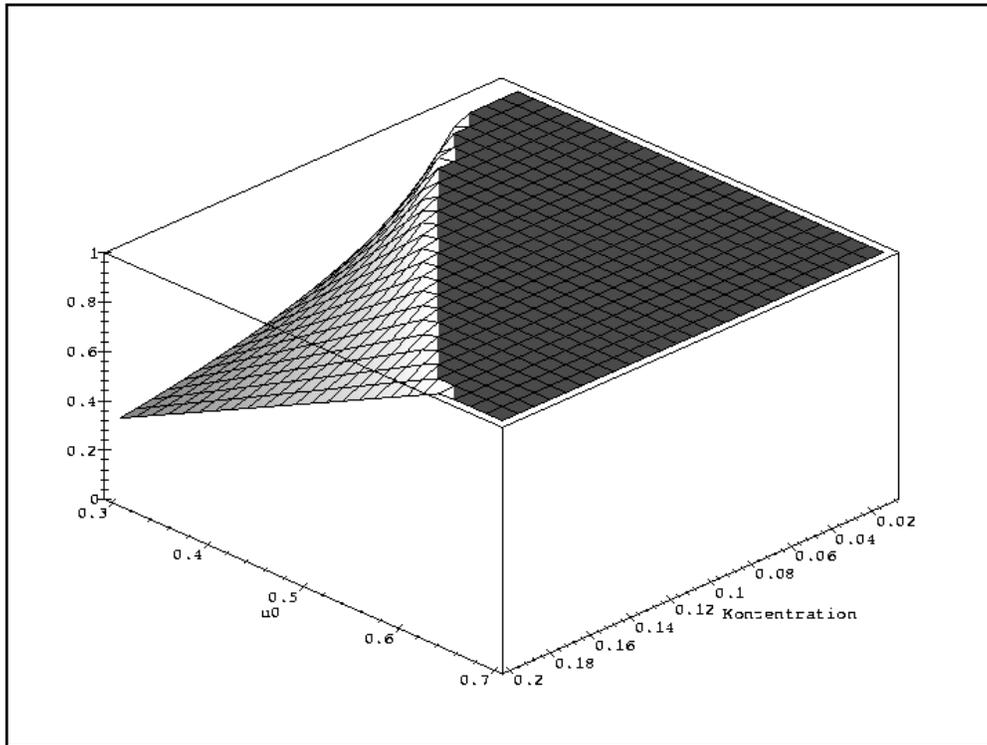


Abbildung 8.3: Konvergenzbereich für das erste Verfahren für verschiedene Konzentrationen und Potentialdifferenzen

Es zeigt sich, daß dieses Verfahren für nicht zu kleine Konzentrationen gut konvergiert. Die logarithmische Singularität in der Butler–Volmer Gleichung wirkt sich jedoch sehr störend bei kleinen Konzentrationen oder zu

<sup>1</sup>Zur Erinnerung: Ein Verfahren  $x = \phi(x)$  konvergiert in einem Intervall  $[a, b]$ , falls  $|\phi'(x)| < 1 \quad \forall x \in [a, b]$

hohem Kathodenpotential, also zu kleiner Potentialdifferenz zur Zellspannung, aus. Bei realen Werten  $-U_0 \approx 0.4$  – konvergiert das Verfahren bei Konzentrationen größer 0.1.

## 8.2 Das Verfahren mit inverser Butler–Volmer Gleichung

Um die Singularität zu umgehen, wurde folgender Ansatz verwendet. Ausgehend vom Stromfluß  $I$  kann nun die Iteration

$$I \rightarrow U \rightarrow c \rightarrow I$$

durchgeführt werden.

Formal: Aus  $I$  lassen sich mit den Gleichungen (8.1) und (8.2)  $U_K$  und  $U_E$  berechnen zu

$$U_K = U_0 + \frac{I}{\sigma_K},$$

bzw.

$$U_E = U_{cell} - \frac{I}{\sigma_E}.$$

Für das Potential gilt  $U_{Nernst} = U_E - U_K + \eta$ . Durch Einsetzen von  $U_K$ ,  $U_E$  und  $\eta$  ergibt sich unter Zuhilfenahme der Gleichung (8.3)

$$U_{Nernst}(c_{(neu)}) = U_{cell} - U_0 - 4 \cdot F \cdot \sigma_{diff} \cdot (c_0 - c) \cdot \left( \frac{1}{\sigma_K} + \frac{1}{\sigma_E} + \frac{1}{\sqrt{c_{(neu)}}} \right).$$

Diese Gleichung kann nicht direkt nach  $c_{(neu)}$  aufgelöst werden. Im Verfahren selber wird hier eine Newton-ähnliche Iteration verwendet. Für die Konvergenzrate interessiert jedoch nicht die Iterationsfunktion  $\phi(c)$ , sondern deren Ableitung  $\frac{\partial \phi}{\partial c}$ . Diese kann, da die Funktion nach Umstellung der neuen Variablen auf die linke Seite dort streng monoton ist, über die Ableitung der Umkehrfunktion ermittelt werden.

Es ergibt sich für die Umkehrfunktion:

$$(8.7) \quad c = c_0 - \frac{\beta \cdot \log(c_{(neu)}) + \alpha - U_{cell} + U_0}{4 \cdot F \cdot \sigma_{diff} \cdot \left( 4 + \frac{1}{\sqrt{c_{(neu)}}} \right)}$$

Das Konvergenzverhalten ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

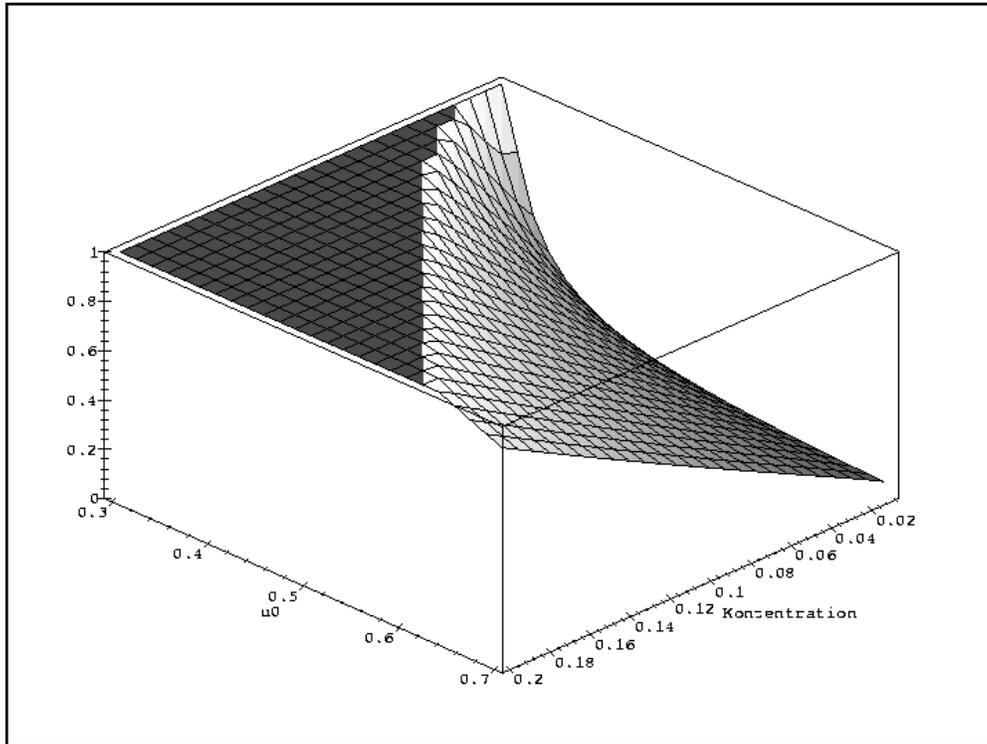


Abbildung 8.4: Konvergenzverhalten des Verfahrens mit inverser Butler-Volmer Gleichung

Beliebig kleine Konzentrationen können jedoch mit diesem Verfahren nicht gerechnet werden, da diese auch physikalisch keinen Sinn machen. So liefert die Gleichung für das Nernst-Potential einen negativen Wert – und dieser ist physikalisch sinnlos – für Konzentrationen kleiner  $10^{-7}$ . Um im realistischen Bereich zu bleiben, macht nur eine Untersuchung der Spannungsdifferenz  $U_{cell} - U_0$  für diejenigen Werte Sinn, die kleiner als  $\alpha$  und

größer als ungefähr 0.1 sind. Dieses ist in Abbildung 8.4 berücksichtigt. Bei einem realistischen Fall von  $U_0 = 0.4$  konvergiert das Verfahren für Konzentrationen unterhalb etwa 0.1.

Im Gegensatz zum ersten Verfahren zeigt dieser Ansatz gute Konvergenzeigenschaften für kleine Konzentrationen. Nachteilig ist hier jedoch die hohe Empfindlichkeit in den Materialkonstanten, deren Änderungen exponentiellen Einfluß haben.

### 8.3 Das Hybrid-Verfahren

Wünschenswert wäre eine Iteration, die für beide Fälle gleichermaßen konvergiert. Dies ist aber recht einfach zu handhaben. Hierzu wäre eine Implementierung notwendig, die automatisch erkennt, um welchen der Fälle es sich handelt und gegebenenfalls die Iterationsreihenfolge ändert.

Wie Abbildung 8.5 zeigt, ist bei richtiger Durchführung dieser Strategie die Konvergenz für alle Parameter gegeben.

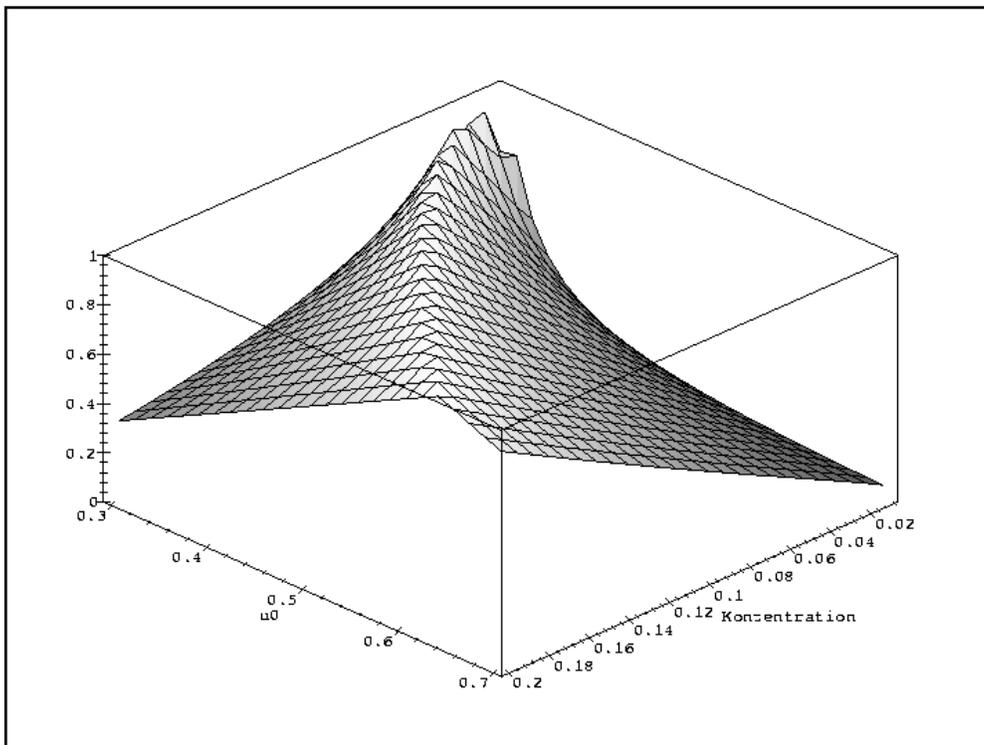


Abbildung 8.5: Die Konvergenzrate des Hybrid-Verfahren (Minimum der beiden anderen Verfahren)



# Kapitel 9

## Mehrgitterverfahren

Der Wunsch nach immer exakteren Modellierungen in vertretbarer Rechenzeit stellt hohe Anforderungen an die Algorithmen.

Bei den Algorithmen zur numerischen Lösung partieller Differentialgleichungen sind die Mehrgitterverfahren zumindest theoretisch optimal. Sie besitzen eine Komplexität  $O(n)$ , wobei  $n$  die Anzahl der Gitterpunkte auf dem feinsten Gitter bezeichne, d.h. die Lösung des diskreten Problems ist vom Aufwand her direkt proportional zur Anzahl der Unbekannten. Zum Studium der Mehrgitterverfahren sind zur Einführung [11], [35] und [36] besonders geeignet, weiterführende Literatur findet sich in [21] und [26].

### 9.1 Einführung

Grundlegend für die Effizienz der Mehrgitterverfahren ist, daß es sich hierbei nicht um einen bestimmten Löser handelt, sondern die Mehrgitteridee eine Strategie zur Konstruktion eines Löser für ein bestimmtes Problem ist. Deshalb müssen die einzelnen Komponenten an das Problem angepaßt werden und somit das Wissen über die Differentialgleichung und das Gebiet in das Lösungsverfahren für das diskrete Problem einfließen.

Während klassische Iterationsverfahren, wie das Gauß-Seidel Verfahren, das SOR-Verfahren oder CG- und CG-ähnliche Verfahren auf einem zuvor erstellten Gitter das diskrete Problem lösen, verwenden die Mehrgitterverfahren verschiedene Diskretisierungsstufen. Die Idee ist, nur diejenigen Komponenten der Lösung auf feinen Diskretisierungsstufen zu berechnen,

welche diese hohe Auflösung erfordern. Die glatten Komponenten, also diejenigen, die sich über das Gebiet nur geringfügig ändern, können auf deutlich größeren Gittern berechnet werden.

## Historie

Die ersten Ansätze zu den Mehrgitterverfahren wurden von Fedorenko [15] und Bachvalov [2] bereits Mitte der 60-er Jahre gemacht. Sie entdeckten die Komplexität  $O(n)$ , jedoch war die zugehörige Proportionalitätskonstante so groß, daß diese Entdeckung ohne praktische Bedeutung blieb. Achi Brandt beschreibt in seinen Artikeln 1973 [9] und 1977 [10] als erster den Algorithmus detaillierter und gilt somit als Begründer der Mehrgitterverfahren. Während seine Arbeiten sich mit der praktischen Seite befassen, werden 1978 von Wolfgang Hackbusch ebenfalls die Mehrgitterverfahren, ohne die Arbeit Brandts zu kennen, in [20] hergeleitet. Diese Arbeiten gehen die Verfahren von einer theoretischen Seite an. Seit Mitte der 80-er Jahre zeigt sich der Durchbruch dieser Verfahren in einer Reihe von Veröffentlichungen, Tutorien, Konferenzbeiträgen und Büchern.

## 9.2 Idee der Mehrgitterverfahren

Das entscheidende Problem des Rechenaufwandes klassischer Verfahren ist, daß eine Halbierung der Schrittweite in den drei Raumdimensionen zur Verachtfachung der Anzahl der Unbekannten führt. Die Komplexität der Lösung des linearen Gleichungssystems hängt ebenfalls von dieser Anzahl ab. Beispielsweise ist die Gauß-Elimination von der Ordnung  $n^3$ , d.h. der Aufwand wächst um einen Faktor 512.

Diesen *Fluch der Dimension* machen die Mehrgitterverfahren zu ihrem Vorteil. Auf dem feinsten Gitter werden nur einige Operationen durchgeführt und dann zum nächst größeren Gitter übergegangen, auf welchem die Lösung mit deutlich weniger Aufwand bestimmt werden kann. Da jedoch in der Regel auch hier der Aufwand noch zu groß ist, wird diese Idee sukzessive angewandt, d.h. auf diesem Gitter werden wiederum nur einige Schritte durchgeführt und auf das nächst gröbere Gitter übergegangen. Dieser Prozeß wird solange fortgeführt, bis man auf einem Gitter angelangt ist, dessen Lösung mit sehr

geringem Aufwand berechnet werden kann. Im Idealfall besteht dieses Gitter aus einem einzigen Punkt, in komplizierteren Geometrien aus der Anzahl von Punkten, die die Geometrie und Physik hinreichend genau beschreiben. Dieses Gleichungssystem auf dem größten Gitter wird gelöst und dann werden wiederum die Lösungen sukzessive auf die feineren Gitter übertragen und an diese Gitter angepaßt.

Somit ist die grundlegende Vorgehensweise beschrieben, die im folgenden formalisiert wird.

### 9.3 Notation und Definitionen

Das elliptische lineare kontinuierliche Randwertproblem auf einem Gebiet  $\overline{\Omega}$  ist gegeben durch

$$(9.1) \quad L U = f \text{ im Innern } (\Omega) \quad \text{und}$$

$$(9.2) \quad B U = g \text{ auf dem Rand } (\Gamma) .$$

Die diskreten Gleichungen erhalten einen formalen Index  $h$ , der sich auf die Gittergröße bezieht. Das diskrete Problem ist gegeben durch

$$(9.3) \quad L^h U^h = f^h \text{ im Innern } (\Omega_h) \quad \text{und}$$

$$(9.4) \quad B^h U^h = g^h \text{ auf dem Rand } (\Gamma_h) .$$

Im Folgenden bezeichnen Großbuchstaben  $U, U^h, V^h, \dots$  die exakten Lösungen des Problems und Kleinbuchstaben  $u, u^h, v^h, \dots$  Näherungslösungen.

Der Rand wird hier nicht weiter betrachtet, sondern es wird vorausgesetzt, daß er eliminiert und in die diskreten Gleichungen eingesetzt werden kann. Somit ist auf einem Gitter  $\Omega_h$  nur  $L^h U^h = f^h$  zu lösen. Wegen der Linearität des Problems wird der Differentialoperator  $L^h$  durch die ihn beschreibende Koeffizientenmatrix  $A^h$  ersetzt.

Der **Fehler zu einem Gitter mit Maschenweite  $h$**  ist gegeben durch

$$e^h := U^h - u^h$$

und das **Residuum** durch

$$r^h := f^h - A^h u^h .$$

## 9.4 Grobgitterkorrektur

Grundlage der Korrektur der Lösung durch gröbere Gitter ist der Zusammenhang zwischen der Lösung des Gleichungssystems  $A^h u^h = f^h$  und dem Fehler  $e^h$ , denn es gilt:

$$(9.5) \quad A^h e^h = A^h(U^h - u^h) = f^h - A^h u^h = r^h .$$

Diese Gleichung wird als **Residuumsleichung** (engl. defect equation) bezeichnet. Wird die Residuumsleichung gelöst bzw. eine Näherungslösung  $\bar{e}^h$  für  $e^h$  bestimmt, so kann die Iterierte  $u^h$  durch  $u^h := u^h + \bar{e}^h$  verbessert werden.

Zwar entspricht der Aufwand zur Lösung der Residuumsleichung dem Aufwand zur Lösung des ursprünglichen Systems, doch hat diese den Vorteil, daß nur Korrekturen ausgerechnet werden, und diese werden zwischen den Gittern transferiert.

Ist eine Näherungslösung  $u^h$  auf einem feinen Gitter mit Maschenweite  $h$  gegeben, so wird das Residuum  $r^h$  berechnet, dieses auf das grobe Gitter  $H$  transportiert (**restringiert**), näherungsweise dort die Residuumsleichung  $A^H e^H = r^H$  gelöst und die so berechnete Korrektur wieder auf das feine Gitter übertragen (**prolongiert**). Der Algorithmus der Grobgitterkorrektur (**Coarse Grid Correction**) ist in Abb. 9.1 dargestellt. Der Operator  $I_h^H$  bezeichne die Restringierung vom Feingitter  $h$  auf das Grobgitter  $H$  und  $I_H^h$  die Prolongation von  $H$  auf  $h$ .

Diese Vorgehensweise definiert bereits ein Iterationsverfahren, jedoch ist die Konvergenz schlecht, oder das Verfahren divergiert. Um zu verstehen, warum dies der Fall ist, ist eine Analyse über die Fourier-Entwicklung des Fehlers notwendig. Der Fehler ist darstellbar gemäß

$$(9.6) \quad e^h = \sum_k \alpha_k \Phi_k^h$$

mit  $\Phi_k^h = \sin(\frac{j \cdot k \pi}{N})$  für  $j = 1, \dots, N$  und  $N = 1/h$ .  $\Phi_k$  wird auch als  $k$ -ter Fourier-Mode bezeichnet. Abb. 9.2 zeigt, daß bei niederfrequenten Moden der Funktionsverlauf bereits auf dem groben Gitter ahnbar ist, d.h. anhand der Punkte auf dem groben Gitter läßt sich eine gute Approximation der Fourier-Moden rekonstruieren, während dies bei hochfrequenten Moden nicht der Fall ist. Im Zusammenhang mit der Grobgitterkorrektur bedeutet dies, daß

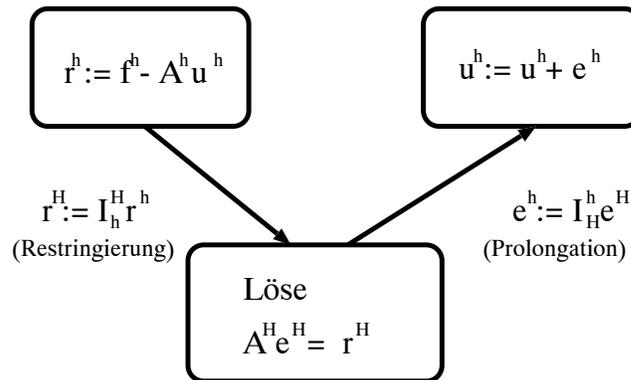


Abbildung 9.1: Die Grobgitterkorrektur

der niederfrequente Anteil des Fehlers sehr gut korrigiert wird, hochfrequente Anteile jedoch für das grobe Gitter nicht sichtbar sind und somit diese Anteile durch die Grobgitterkorrektur nicht oder nur schlecht eliminiert werden.

Die Grobgitterkorrektur ist als Iterationsverfahren somit kein leistungsfähiges Verfahren.

## 9.5 Glättung

Die geeignete Ergänzung zur Behandlung der hochfrequenten Fehleranteile findet sich in den klassischen Iterationsverfahren, wie dem Gauß-Seidel-Verfahren oder dem SOR-Verfahren. Um das Verhalten dieser Verfahren zu analysieren, sei im Folgenden der Einfluß des Gauß-Seidel-Verfahrens auf den Fehler für die Laplace-Gleichung im Einheitsquadrat mit zufälligem Startfehler in Abb. 9.4 gezeigt. Randbedingung ist  $g(x, y) = 0$  und als Diskretisierung wird ein 5-Punkt-Laplace-Stern auf einem quadratischen Gitter mit  $40 \times 40$  Gitterpunkten verwendet. Wie dort zu sehen ist, werden die hochfrequenten Anteile des Fehlers schnell geglättet, aber Abb. 9.3 zeigt, daß er dann nur langsam reduziert wird.

Hierin ist auch die Ineffizienz dieser Verfahren begründet. Da derartige Verfahren den Fehler schnell glätten, heißen sie Relaxationsverfahren.

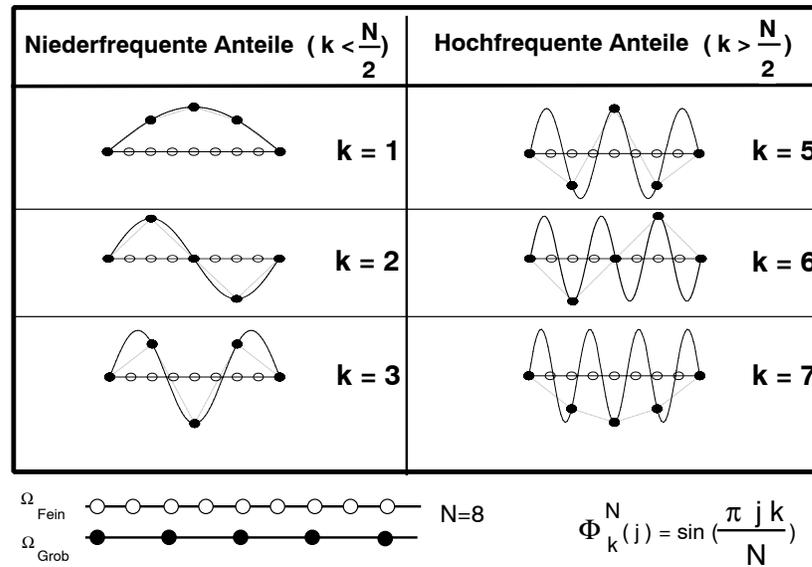


Abbildung 9.2: Für grobe und feine Gitter sichtbare Fourier-Moden

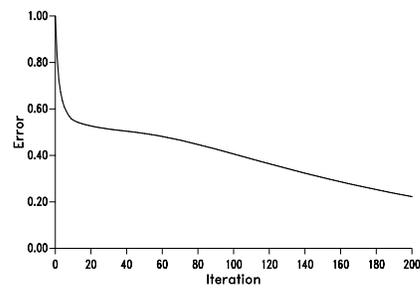


Abbildung 9.3: Verlauf des Fehlers

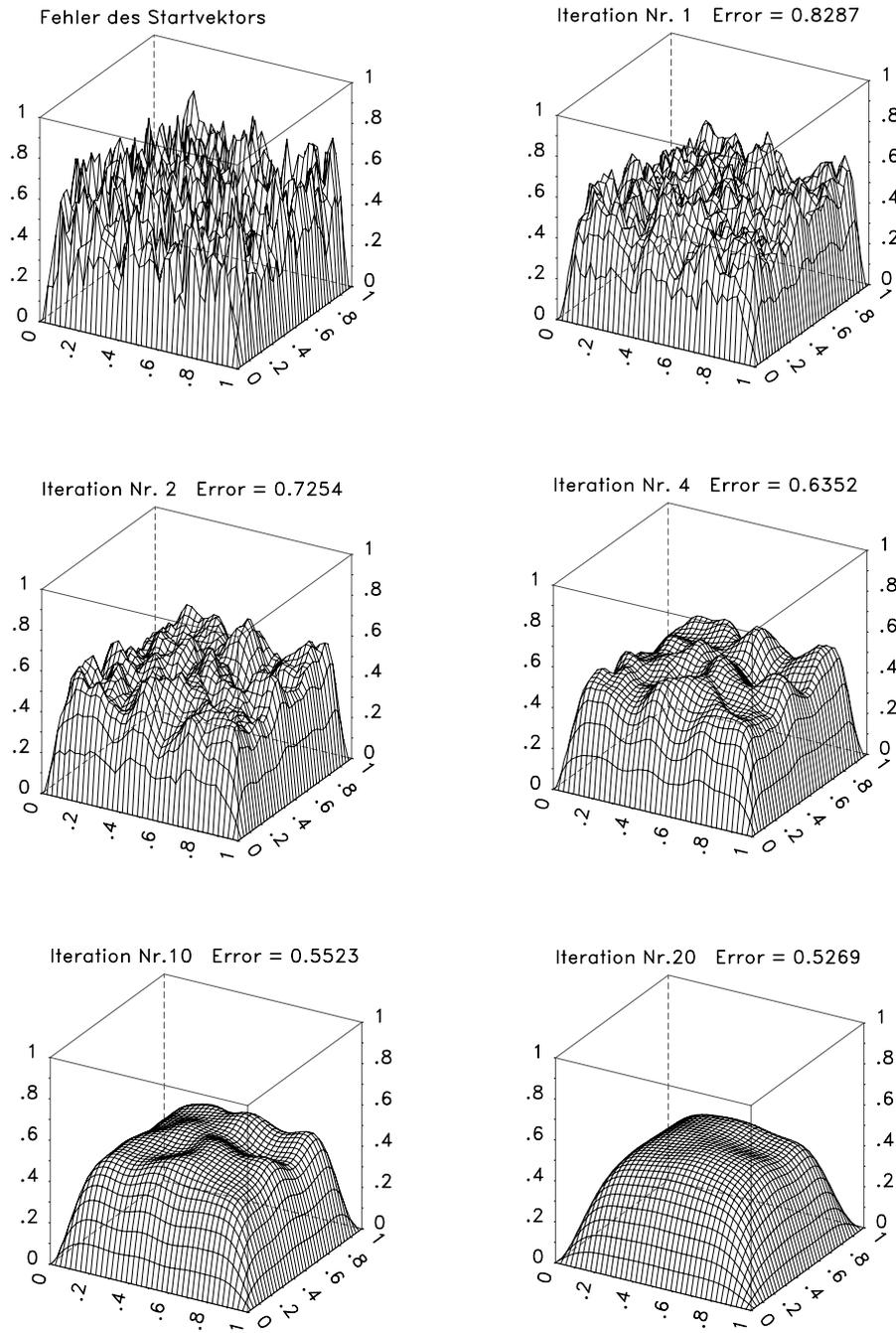


Abbildung 9.4: Reduktion des Fehlers durch das Gauß-Seidel-Verfahren für die Laplace-Gleichung auf dem Einheitsquadrat

## 9.6 Der V-Cycle

Die Lösung liegt nun offensichtlich in der Kombination von Grobgitterkorrektur und Relaxationsverfahren.

Zunächst werden auf dem feinen Gitter durch einige Glättungsschritte die hochfrequenten Fehleranteile eliminiert, dann durch einen Grobgitterkorrekturschritt die niederfrequenten Anteile. Die Glättung (**smoothing**) wird nach der Korrektur noch einmal auf dem feinen Gitter durchgeführt, um bei der Prolongation entstandene, hochfrequente Fehleranteile zu eliminieren. Dabei wird die Anzahl dieser **Post-Smoothing** Schritte kleiner sein als die **Pre-Smoothing** Schritte, die einen höheren Einfluß haben. Für beide Glättungen wird jedoch die Anzahl Schritte moderat gewählt werden, da hier nicht die Konvergenz des Verfahrens wichtig ist, sondern nur die Glättung der hochfrequenten Fehleranteile. Bemerkt sei hier noch, daß die Konvergenz der Relaxationsverfahren hier nicht gebraucht wird und somit als Glätter auch nicht-konvergente Verfahren in Frage kommen.

Das Resultat ist nun ein sehr einfacher Mehrgitter-Algorithmus (2-Gitter Zyklus):

1. Glätte die bisherige Lösung  $u^h$   $\nu_1$  mal (Pre-Smoothing)
2. Führe Grobgitterkorrektur durch
3. Glätte die aktualisierte Lösung  $u^h$   $\nu_2$  mal (Post-Smoothing)

Dieser Algorithmus ist jedoch ohne praktische Bedeutung, da die Lösung der Residuungleichung auf dem groben Gitter immer noch zu teuer ist. Der Ausweg liegt in der rekursiven Struktur. Zur Lösung dieser Gleichung kann wiederum das Mehrgitter-Verfahren verwendet werden.

Somit wird die Lösung des Gleichungssystems sukzessive bis auf das größte Gitter verlagert. Dort wird es gelöst und die Korrekturen mit den jeweiligen Post-Smoothing Schritten wieder bis zum feinsten Gitter übertragen.

Der Algorithmus wird wegen seiner Gestalt **V-Zyklus** genannt und ist in Abb. 9.5 dargestellt.

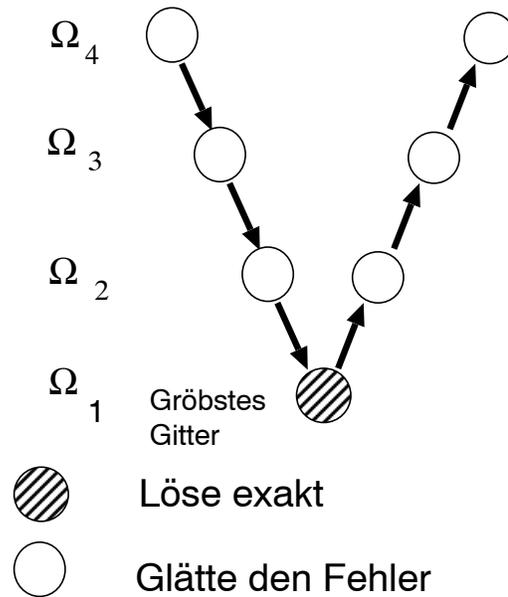


Abbildung 9.5: V-Zyklus

## 9.7 Full Multigrid

Unbeantwortet geblieben ist die Frage nach dem Startvektor, also der Approximation der Lösung auf dem feinsten Gitter zu Beginn des Algorithmus. Die Konvergenz des Verfahrens hängt eng mit der geeigneten Wahl dieses Vektors zusammen.

Auch hier kommt der rekursive Charakter der Mehrgitterverfahren zum tragen. Es wird vor dem V-Zyklus ein V-Zyklus auf dem nächst größeren Gitter durchgeführt und das Ergebnis dann prolongiert, wobei bei dieser Prolongation eine hohe Ordnung erzielt werden muß. Insbesondere ist der hier verwendete Prolongationsoperator in der Regel nicht derselbe wie der Operator im V-Zyklus. Als Startwert für den V-Zyklus auf dem größeren Gitter wird wiederum ein V-Zyklus auf dem nächst größeren Gitter durchgeführt, usw. bis das grösste Gitter erreicht ist, auf welchem das Problem wiederum exakt gelöst wird. Auf diesem grössten Gitter wird das System exakt gelöst. Hier wird in der Regel ein Bandlöser verwendet.

Es ist also nicht erforderlich, einen Startvektor für das Verfahren vorzugeben.

Das Resultat ist der in dieser Arbeit verwendete Full Multigrid Zyklus (FMG), der in Abb. 9.6 dargestellt ist.

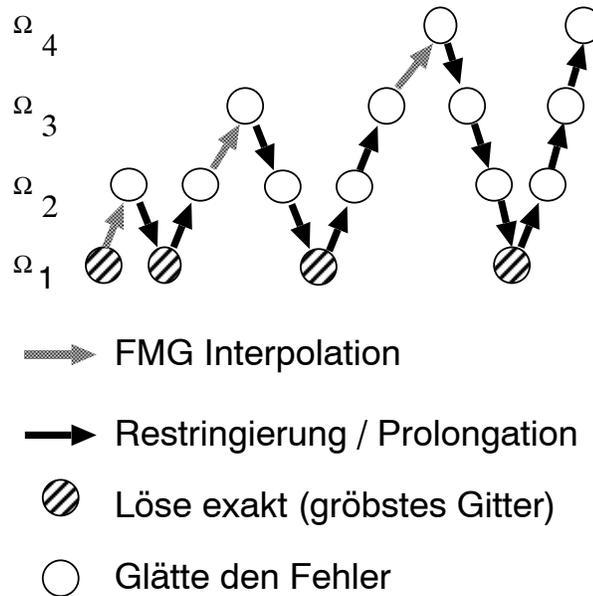


Abbildung 9.6: Full Multigrid

## 9.8 Restringierung und Prolongation

Die geeignete Wahl dieser Operatoren ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung für die Effizienz des Mehrgitterverfahrens. So ist bei additiven Größen, wie beispielsweise Mol einer Masse oder Wärmeenergie, auch beim Übergang zum größeren Gitter zu addieren, während andere Werte, wie Temperaturen oder Konzentrationen, Durchschnittsbildung erfordern.

## 9.9 Anwendung bei der Brennstoffzelle: Ein adaptives Full-Multigrid

Kurz und knapp kann nun beschrieben werden, wie die Parameter in der vorliegenden Simulation gewählt wurden:

**Der Durchlaufzyklus** Auf jedem Gitter wird solange relaxiert, bis

- entweder die Konvergenz stagniert  $\rightarrow$  Übergang zum nächst größeren Gitter
- die erforderliche Genauigkeit erreicht wird  $\rightarrow$  Übergang zum nächst feineren Gitter

Die erforderte Genauigkeit wird dabei gitterabhängig gemacht. So ist beispielsweise eine mögliche (und im Ergebnisteil verwendete) Strategie, auf einem groben Gitter eine Genauigkeitssteigerung um eine Zehnerpotenz gegenüber dem Feingitterresiduum zu verlangen.

**Der Glätter** Der Glätter ist ein Standard Schachbrett-Gauß-Seidel Verfahren. Die Anzahl Glättungsschritte ist dabei, wie im Punkt Durchlaufzyklus beschrieben, adaptiv.

**Restringierung und Prolongation** Einerseits ist hierbei die Art der physikalischen Größe zu beachten, damit entsprechend gemittelt oder adaptiert werden kann, andererseits ist auf Materialgrenzen zu achten. In der implementierten Version werden die Operatoren zum Gittertransfer nur innerhalb eines Materials eingesetzt.

Zu den adaptiven Zyklussteuerungen ist weiterhin zu sagen, daß diese zwar zunächst ein etwas ungeordnetes Hin- und Herspringen zwischen den Gittern verursachen, sich schließlich aber annähernd ein V-Zyklus einstellt.



# Kapitel 10

## Implementierung und Resultate

### 10.1 Implementierung

Ein wesentliches Ziel war, die Modellierung an den jeweiligen technischen Stand der Entwicklung der Brennstoffzelle anzupassen. Somit wurde auch der Ablauf dieses Projektes bestimmt von dem *State of the Art* der Brennstoffzelle. Insgesamt wurden mehrere größere Programme geschrieben. Der Gesamtumfang erreicht sicherlich eine fünfstellige Anzahl Source-Code Zeilen. Um die Problematik zu verdeutlichen, möchte ich im Folgenden einen kurzen zeitlichen Abriss des jeweiligen technologischen Standes und der daraus resultierenden Modellierung geben.

#### Juli 1994

Die Brennstoffzelle wird in Flachzellenbauweise hergestellt. Probleme bereiten vor allem die hohen Materialanforderungen. Ihre zentrale Komponente ist eine dünne Platte aus keramischen Werkstoff, auf der auf beiden Seiten die dünn-schichtigen Elektroden aufgetragen werden. Insbesondere wird die Zelle mit reinem Wasserstoff betrieben.

#### **Die Modellierung:**

Wegen der Flachzellenstruktur wird mit kartesischen Gittern gearbeitet. Insbesondere wird als Programmiersprache Fortran eingesetzt, da keine aufwendigeren Datenstrukturen in Betracht kommen.

Der Spannungssprung wird wegen des Elektrodendesigns als Grenzflächeneffekt zwischen Elektrolyt und Anode bzw. Elektrolyt und Kathode betrachtet.

Bei der Rechnung können die Massenbilanzen recht einfach aufgestellt werden, da nur Modelle mit reinem Wasserstoff in Frage kommen.

## Frühjahr/Sommer 1995

Auf Grund der Anforderungen der Industriepartner wird ein Betrieb der SOFC mit Kohlegas bzw. Erdgas in Betracht gezogen. Insbesondere der hohe Wirkungsgrad und die geringen Schadstoffemissionen sind Antrieb für diese Überlegungen.

### **Modifikation:**

Erweiterung der Simulation auf kompliziertere Gaszusammensetzungen.

## Sommer 1995 bis Winter 95/96

Zitat aus den VDI-Nachrichten vom 29.03.1996:

### **Titel: Europäer testen flache Scheibenzellen, Amerikaner setzen auf Röhren**

*Damit hat Westinghouse (Anmerkung: US-Kraftwerksbauer) die Materialprobleme, an denen in Europa immer noch laboriert wird, überwunden. Während die Europäer mit flachen Scheibenzellen experimentieren, haben die Amerikaner von Anfang an auf Röhren gesetzt.*

Die berechtigte Frage stellt sich, ob man nicht auch das Flachzellenkonzept in Frage stellen muß. Wenn man schon nicht das Design ganz ändern will, so sollte man zumindest Detailvarianten, wie wellblechförmige Elektroden, bauen oder wenigstens simulieren können.

### **Modellierung:**

Die bisherigen starren und für unstrukturierte Geometrien schlecht geeig-

neten kartesischen Gitter sollten ersetzt werden. Die Materialgrenzen werden nun als beliebige polygonal zusammenhängende Gebiete vorgegeben und diese zerlegt in Dreiecks- bzw. Viereckszellen (evtl. auch komplexere Zellen), die der Anforderung genügen müssen, einen eindeutigen, im Gebiet liegenden Schnittpunkt der Mittelsenkrechten zu haben, damit die finite Volumentechnik angewandt werden kann.

Dieses Problem ist bereits für eine reine Triangulierung noch nicht gelöst. Hierzu wurde ein halb-adaptiver (heuristischer) Ansatz implementiert, der für alle verwendeten Geometrien der Brennstoffzelle eine geeignete Zerlegung gebracht hat.

Die Modellierung wurde auf unstrukturierte Gitter umgestellt. Als Programmiersprache lag nun C nahe, da praktisch alle Teile vom Aufsetzen der Gleichungen, bishin zur Matrixassemblierung völlig neu geschrieben werden mußten. C erlaubt hier eine bessere Speicherverwaltung und eine deutlich einfachere Handhabung komplexer Datenstrukturen.

Für Geometriedefinition und Ausgabe wurde eine Geometriebeschreibungssprache mit einer Postscript-Schnittstelle implementiert und mit einer X-Oberfläche versehen.

## Frühjahr 1996

Überholt wurde dieser völlig geänderte Ansatz wiederum von der technologischen Entwicklung: Die KFA entwickelte ein völlig neues Konstruktionsprinzip für die SOFC. Der folgende Ausschnitt aus der KFA internen Zeitschrift

des 1. Quartals 1996 zeigt den neuen Durchbruch:

*Ein wesentlicher Leistungsverlust in den Zellen ist auf den ohmschen Widerstand im Elektrolyten zurückzuführen. Dies bedeutet, daß man den Elektrolyten (üblicherweise zwischen 0,1 und 0,3 mm dick) sehr viel dünner machen müßte.*

*Dann kann der Elektrolyt aber aus Stabilitätsgründen nicht mehr als tragendes Element dienen. Am besten eignet sich dafür die Anode, weil bei dieser die ohmschen Spannungsverluste am kleinsten sind. Das Substratkonzzept der KFA sieht daher folgenden Aufbau vor: Auf das selbsttragende Anoden-Substrat (ca. 2 mm dick) wird eine gasdichte, sehr dünne Elektrolytschicht (ca. 0,02 mm) aufgebracht. Dieser Elektrolyt wird dann mit einer ca. 50 µm dicken porösen Kathodenschicht versehen.*

### **Modellierung:**

Eine Modellierung mit kartesischen Gittern ist somit ausreichend. Zur besseren Handhabung wird statt Fortran nun Fortran 90 eingesetzt, um insbesondere für die Mehrgitterstrategie den Speicher dynamisch allokalieren zu können.

Weiterhin ändert sich nun etwas sehr Substantielles: wegen der dickeren Anode muß der Spannungssprung nicht mehr an der Grenzfläche behandelt werden, sondern ins Volumen aufgelöst werden. Dies wird dadurch realisiert, daß in der Anode sowohl ionisches als auch elektronisches Potential berechnet wird. Hierzu wird der Ansatz nicht nur dahingehend modifiziert, daß die Potentialgleichungen auf völlig neuartige Weise berechnet werden müssen, sondern auch, daß die Konvergenzprobleme der logarithmischen Singularität, also für kleine Konzentrationen, durch einen Schwarz-Gebietszerlegungsansatz beseitigt wurden.

## **Fazit der Implementierung**

Sicherlich ist es einerseits unbefriedigend, Software zu entwickeln, die nur den gerade modernen Bedürfnissen gerecht wird. Andererseits, und dies wird das wissenschaftliche Rechnen auch weiterhin zu einer attraktiven Unterstützung der Konstruktion machen, können die Fragestellungen, die den Entwickler interessieren, wie beispielsweise die Kanaloptimierung, viel schneller und va-

riabler beantwortet werden, als das durch den realen Bau erreicht werden könnte.

Schließlich sollte man sich auch vor Augen halten, daß bei rechenintensiven Anwendungen, wie dies hier der Fall ist, die Notwendigkeit des Einsatzes modernster Algorithmen erforderlich ist.

## 10.2 Lösungsverfahren

Im Laufe dieser Arbeit wurden eine ganze Reihe von Lösungsverfahren für die unterschiedlichsten Gebiete wie die Kopplung der Größen oder die Lösung des diskreten Problems vorgestellt. Insbesondere wurden umfangreiche Untersuchungen zur geeigneten Auswahl des Lösungsverfahrens für die linearen, diskreten Gleichungen gemacht. Diese sollen in diesem Kapitel nun zusammengefaßt werden.

### Verfahren zur Lösung des linearen Gleichungssystems

Neben den zur hochauflösenden dreidimensionalen Simulationen notwendigen Mehrgitterverfahren bieten sich zur Lösung kleinerer und mittlerer Testfälle andere Verfahren an, deren Implementierung deutlich einfacher ist.

Das Problem der Mehrgitter-Verfahren liegt in der Gitterabhängigkeit. Klassische Löser brauchen als Eingabe nur die Koeffizientenmatrix und die rechte Seite, Mehrgitter-Verfahren benötigen das Gleichungssystem auf mehreren, eventuell sogar auch im Laufe der Rechnung zu erstellenden, Gittern. Die klassischen Verfahren können somit eingekapselt werden, beispielsweise als Bibliotheksroutine, und sind somit deutlich einfacher zu handhaben und zu implementieren.

Das CG-Verfahren ist ein solches Eingitterverfahren, d.h. es kommt im Wesentlichen mit dem Speicher der Koeffizientenmatrix aus. Die Konvergenz des Verfahrens ist gekoppelt an die Kondition der Koeffizientenmatrix, so daß das Verfahren um geeignete Vorkonditionierungen erweitert werden muß.

Das die Notwendigkeit zur Verwendung iterativer Verfahren besteht, zeigt folgende Untersuchung:

Bereits beim zweidimensionalen Testbeispiel konnte die Zeit des direkten Löser deutlich von einem sequentiellen, unvorkonditionierten CG-Verfahren unterboten werden. Bei einem Abbruchkriterium, welches überprüft, ob die

relative Änderung in den Konzentrationen kleiner als  $10^{-3}$  wird, konvergierte das 2d-Modell mit CG-Verfahren auf einer SUN SPARCstation 4 in 4 Sekunden, während der direkte Löser bereits 50 Sekunden benötigte. Dieses Testbeispiel hatte 20 Punkte in x-Richtung, in y-Richtung 8 Punkte in der Anode und jeweils 4 in Elektrolyt und Kathode.

Wird das Gitter weiter verfeinert, so kommen speziellere Verfahren in Betracht. Einerseits das Mehrgitter-Verfahren, andererseits läßt sich auch das CG-Verfahren weiter verbessern und ausbauen.

Ein Versuch, die Handhabung des Mehrgitter-Verfahrens zu vereinfachen, sind die algebraischen Mehrgitter-Verfahren. Dies ist ein Verfahren, bei dem nur die Koeffizientenmatrix übergeben wird und anhand dieser die Gitterzusammenhänge erkannt werden, und dann geeignete Mehrgitteroperationen auszuführen. Auch hierzu wurden umfangreiche Tests gemacht. Gerade bei strukturierten Matrizen liefert dieses Verfahren eine gute Performance.

Wegen seiner einfacheren Parallelisierungseigenschaften ist das CG-Verfahren auch für größere Matrizen, also bei höheren Auflösungen, geeignet. Eine der derzeit effizientesten Implementierungen wurde in der KFA vorgenommen [5],[6].

Da die Konvergenz des CG-Verfahrens von der Konditionszahl bestimmt wird, ist die Implementierung geeigneter Vorkonditionierungen wichtig. Hierzu wurde die polynomiale Vorkonditionierung und Varianten des Incomplete-Cholesky-Vorkonditionierers hinzugefügt [28][29]. Performance Messungen für eine größere Anzahl von Matrizen aus verschiedenen Anwendungen und Diskretisierungen (Finite Elemente, Finite Differenzen) wurden hierbei durchgeführt und in [4] vorgestellt. Ohne die Ergebnisse im Detail referieren zu wollen, sei hier das wesentliche Ergebnis noch einmal zusammengefasst.

Für gutkonditionierte Systeme reicht es, mit der Diagonalen zu skalieren. Bei den schwieriger zu lösenden Matrizen erweist sich der Incomplete-Cholesky-Vorkonditionierer als effizient, wenn mit Finite-Elemente-Diskretisierungen gearbeitet wird. Schließlich ist die von mir implementierte polynomiale Vorkonditionierung das effizienteste Verfahren, wenn mit Differenzenverfahren gearbeitet wird, wie dies auch in der Brennstoffzellensimulation der Fall ist.

Exemplarisch seien hier einmal die Zahlen für einen 7-Punkt Stern, also dreidimensional, dargestellt. Die Matrix hat 125.000 Zeilen und 860.000 Nicht-Nullelemente; die Konditionszahl beträgt etwa  $10^6$ . Der Grad des Polynoms wurde zu 2 gewählt.

Gerechnet wurde dieses Beispiel auf der PARAGON X/PS 10 der KFA Jülich mit dem Abbruchkriterium, daß die maximale skalierte absolute Differenz in den Komponenten des Lösungsvektors kleiner als  $10^{-10}$  wird. Aufgrund von Speicherplatzanforderungen konnte dieses Beispiel erst ab einer Prozessorzahl von zwei gerechnet werden.

Es ergaben sich dabei für die verschiedenen Vorkonditionierungen die in Tabelle 10.1 dargestellten Zeiten und Iterationszahlen.

Prozessoren	2	4	8	16	32	64	128
CG mit Diagonal-Skal.	1148 (2324)	606 (2324)	301 (2229)	166 (2320)	92.9 (2324)	56.7 (2320)	31.6 (2229)
Polynomiale Vorkond.	862 (789)	465 (789)	244 (797)	131 (797)	75.4 (797)	46.9 (797)	27.3 (797)
Incomplete Cholesky	2967 (1954)	1229 (2031)	548 (2040)	256 (1971)	134 (2027)	81.8 (1902)	55.8 (1975)

Tabelle 10.1: Ausführungszeiten in Sekunden und Iterationszahlen (in Klammern) für eine 7-Punkt Diskretisierung

Wie dort ersichtlich ist, liefert die polynomiale Vorkonditionierung nicht nur die besten Ausführungszeiten für alle Prozessorzahlen, sondern sie wirkt sich auch deutlich auf die numerische Stabilität des Verfahrens aus, welches an der annähernd konstanten Iterationszahl zu erkennen ist.

Weiterhin ist ein ebenfalls recht bemerkenswertes Resultat, daß alle Verfahren auch noch für große Prozessorzahlen gut skaliert. So ist insgesamt ein Beschleunigungsfaktor von 30, also etwa 50 % der maximal erreichbaren Beschleunigung, erreicht worden.

Zusammenfassend sei gesagt, daß alle der hier vorgestellten Verfahren in einer bestimmten Situation geeignet sind. Je genauer und komplexer die Modellierung ist, desto mehr Aufwand muß auch in das Lösungsverfahren gesteckt werden. So ist für das Modell der gesamten Brennstoffzelle ein effizientes, adaptives Mehrgitter von Nöten, für Beispiele, die mit einer sehr niedrigen Auflösung arbeiten können, reicht u. U. bereits der direkte Löser.

## 10.3 Numerische Resultate

In einem industrienahen Projekt stellen sich zunächst die Fragen: *Wo kann die Modellierung die Konstruktion unterstützen? Wo kann sie den State of the Art optimieren?* und *Welche weiteren Aussagen kann die Modellierung über die Betriebsparameter machen?*

Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß sowohl die Variation der Randbedingungen, als auch der geometrischen Größen zu neuen Erkenntnissen führt.

### 10.3.1 Variation physikalischer Größen

Die Bedingungen für die folgende Simulationsrechnung sind die folgenden: An die Zelle wird eine Spannung von  $0.7\text{ V}$  angelegt und Luft und Brenngas werden bei einer Temperatur von  $1183\text{ K}$  mit einer Einströmgeschwindigkeit von  $0.0006\text{ Mol/sec}$  (Luft) bzw.  $0.00004\text{ Mol/sec}$  (Brenngas) in die Zelle zugeführt.

Als Brenngas wird Kohlegas verwendet und man erhält eine Stromverteilung in der  $y$ -Richtung im ersten horizontalen Schnitt gemäß Abb. 10.1.

Die Kanäle sind natürlich stromfrei. Man sieht weiterhin, daß der Strom über die Kanäle zufließt, sich in der Elektrolyt/Elektrodenschicht sehr gleichmäßig verteilt, an den Stegen wieder konzentriert und schließlich auf die bipolare Platte verteilt.

Dieses Verhalten ist typisch für die Zelle und ändert sich bei weiter hinten liegenden Schnitten nur unwesentlich. Um eine Aussage zur Stromverteilung entlang der Zelle zu machen, wurde in einem Punkt im Elektrolyten – dort ändern sich die Stromdichten nur unwesentlich – die Stromdichte entlang der  $z$ -Richtung berechnet.

Es ergibt sich der in Abb. 10.2 dargestellte Verlauf.

Der Effekt ist dabei wie folgt zu erklären: Auf Grund der chemischen Reaktion wird Wärme erzeugt, die wiederum zu einer verbesserten Leitfähigkeit der Materialien führt. Dieses erhöht zunächst den Stromfluß. Wegen der immer weiter nachlassenden Menge Brenngases wird schließlich immer weniger umgesetzt, so daß der Stromfluß dann recht zügig abnimmt.

Bei Ausströmung ist etwa 65% des Brenngases verbraucht. Ein Problem besteht insbesondere in dem Temperaturgradienten, der hier etwa  $100\text{ K}$  beträgt und damit an die Grenze des derzeit technisch realisierbaren geht. Will

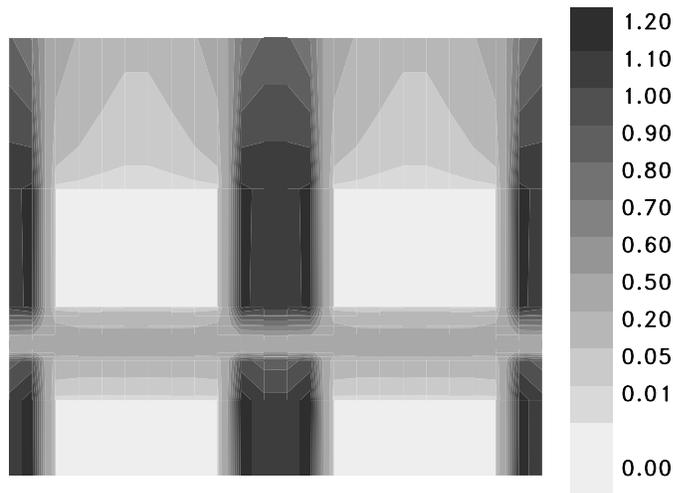


Abbildung 10.1: Stromverteilung in  $A/cm^2$  (nur die  $y$ -Komponente)

man das Brenngas besser ausnutzen, so könnte dieses durch eine niedrigere angelegte Spannung erreicht werden. Aber auch hier erhöht sich damit der Temperaturgradient, so daß derzeit eine Nachverbrennung oder Rückführung des Brenngases durchgeführt werden muß.

Um die Einflüsse verschiedener angelegter Spannungen bei unterschiedlichen Brenngasen auf die Wärmeentwicklung und Brennstoffausnutzung zu evaluieren, ist dieser Zusammenhang in Tabelle 10.2 dargestellt.

Um eine Antwort auf die elektrische Leistung der Zelle geben zu können, benötigen wir noch die mittleren Stromdichten und die daraus resultierenden Leistungen. Diese sind in Tabelle 10.3 aufgelistet.

Es wird deutlich, daß die Leistung mit kleineren Spannungen größer wird, und es somit ratsam scheint, die Spannung so weit, wie es der Temperaturgradient technisch zuläßt, zu drosseln.

Die hier durchgeführten Berechnungen wurden mit der Kopplung Nullter Ordnung durchgeführt. Spannungen unterhalb von  $0.62V$  konvergieren bei diesem Verfahren nicht. Dieses war dann insbesondere Ausgangspunkt für das Modell mit dem Schwarz-Gebietszerlegungs-Ansatz.

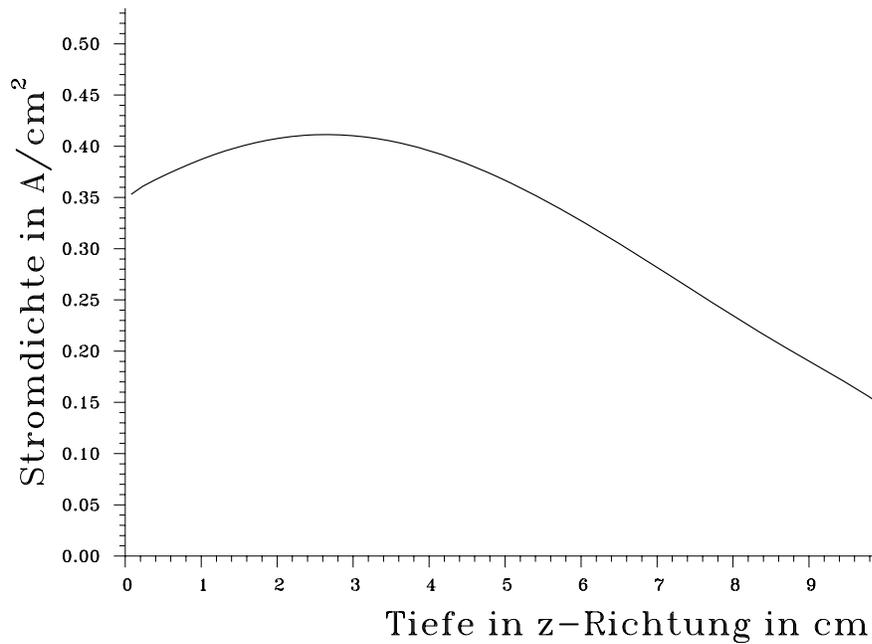


Abbildung 10.2: Stromdichte entlang der Zelle ( $z$ -Richtung)

### 10.3.2 Variation geometrischer Größen

Auch bei einer solch einfach aussehenden Geometrie, wie sie bei der Flachzelle angewandt wird, gibt es zahlreiche Detailvariationen, wie z.B. die Optimierung der Elektrodendicke oder des Steg- zu Kanalbreitenverhältnisses.

Hierzu wurde zunächst bei einer festen Zellbreite von 1.1 cm mit 2 Kanälen und 3 Stegen die Breite der Kanäle variiert. Erkenntnisse auf ein reales Brennstoffzellenmodul mit deutlich mehr Kanälen in einem ganzen Zellstapel lassen sich aus Symmetriegründen einfach übertragen. Zusätzlich wurde mit verschiedenen Kathodendicken gerechnet. Die Ergebnisse – Zielgröße ist die elektrische Leistung der Zelle – sind in Abb. 10.3 für Wasserstoff als Brenngas, und in Abb. 10.4 für Kohlegas dargestellt.

Breitere Kanäle haben den Vorteil, mehr Brenngas zuführen zu können. Dem steht jedoch entgegen, daß bei den resultierenden schmalere Stegen der Strom schlechter abfließt.

	$\Delta T$ zwischen Ein- und Ausströmung in $K$			Brennstoffausnutzung in %		
	0.65 V	0.7 V	0.8 V	0.65 V	0.7 V	0.8 V
Kohlegas	131	91	32	84	65	28
Wasserstoff mit 40% $H_2O$	153	114	43	90	72	33
reiner Wasserstoff	228	179	84	88	73	40

Tabelle 10.2: Temperaturunterschied und Brennstoffausnutzung bei verschiedenen Brenngasen und verschiedenen Spannungen

	mittl. Stromdichte in $A$			Leistung in $W/cm^2$		
	0.65 V	0.7 V	0.8 V	0.65 V	0.7 V	0.8 V
Kohlegas	0.378	0.293	0.126	0.246	0.205	0.101
Wasserstoff mit 40% $H_2O$	0.402	0.323	0.146	0.261	0.226	0.117
reiner Wasserstoff	0.591	0.493	0.272	0.384	0.345	0.217

Tabelle 10.3: Mittlere Stromdichte und elektrische Leistung der Zelle

Weitgehend unabhängig von der Kathodendicke stellt sich die optimale Leistung bei einem Verhältnis von etwa 4:1 von Kanal- zu Stegbreite ein. Etwas verwunderlich scheint hier, daß dickere Kathoden zu besseren Leistungen führen. Dies liegt daran, daß der Ohmsche Widerstand, der für den Leistungsverlust in der Kathode verantwortlich ist, relativ gering ist, und eine dickere Kathode für eine bessere Verteilung des Brenngases bis zur Grenzschicht zum Elektrolyten bewirkt.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß die optimalen Parameter sowohl für das Kanal- zu Stegbreitenverhältnis als auch für die Kathodendicke wiederum die gleichen sind.

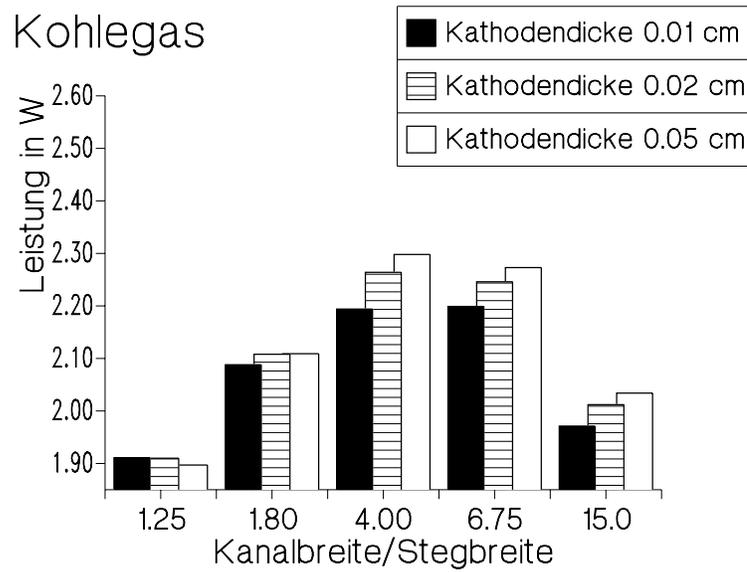


Abbildung 10.3: Leistung bei unterschiedlichem Verhältnis Kanal- zu Stegbreite und unterschiedlicher Kathodendicke; Brenngas Wasserstoff

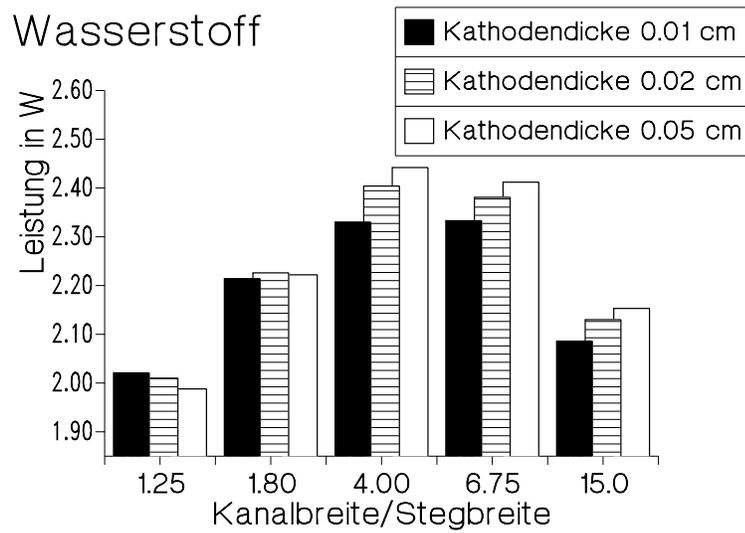


Abbildung 10.4: Leistung bei unterschiedlichem Verhältnis Kanal- zu Stegbreite und unterschiedlicher Kathodendicke; Brenngas Kohlegas



# Kapitel 11

## Zusammenfassung

Aufgabe dieser Dissertation war es, eine Schnittstelle zwischen modernen mathematischen Verfahren und aktueller technologischer Entwicklung zu bilden. Auf der Seite der mathematischen Methoden waren dies die Mehrgitterverfahren, auf der anderen Seite die Hochtemperatur-Brennstoffzelle als zu modellierendes Objekt.

Im Gegensatz zu vielen Arbeiten, die zuvor eine fest beschriebene Aufgabe bearbeiten, war hier eine starke Abhängigkeit von Weiterentwicklungen der Brennstoffzelle gegeben. Somit war auch die Implementierung keineswegs ein stetig wachsendes Programm, sondern eine Vielzahl von kleineren und größeren Programmen, die zur Analyse eines bestimmten Effektes verwendet wurden.

Es ist auch nicht negativ zu sehen, wenn ganze Programmpakete wieder verworfen werden mussten – wie z.B. die Erweiterung auf unstrukturierte Geometrien –, sondern auch dies wurde durch die sich stetig ändernden Anforderungen bestimmt.

Einerseits wird durch eine solche starke Abhängigkeit von Neuentwicklungen Software-Engineering schwierig, andererseits wird durch den hieraus entstehenden Ping-Pong-Effekt zwischen Konstrukteur, Theoretiker und Modellierer die Simulation, und somit auch die Mathematik, ein wichtiges, unverzichtbares Hilfsmittel.

So unterschiedlich die Anforderungen an die einzelnen Teilsimulationen sind, so vielfältig sind auch die mathematischen Verfahren, die dabei zum Einsatz kommen können. Als Lösungsverfahren können bei kleinen Modellen direkte Löser eingesetzt werden, bei größeren kommen effiziente Eingitterver-

fahren, wie vorkonditionierte CG-Verfahren, zum Einsatz und schließlich, bei einer hochauflösenden Modellierung der ganzen Zelle, ist nur ein sehr effizient abgestimmtes Mehrgitterverfahren sinnvoll. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei die einzelnen Bestandteile des verwendeten Mehrgitterverfahrens vorgestellt und analysiert.

Betrachtet man die mathematischen Bestandteile dieser Arbeit, so wurden insbesondere die Gleichungen für beliebige unstrukturierte Gitter hergeleitet, ein Verfahren zur Erzeugung dieser Gitter beschrieben und ein völlig neuartiger Ansatz zur Behandlung der logarithmischen Singularität vorgestellt, der gerade den Konvergenzbereich abdeckt, indem das ursprüngliche Verfahren divergiert. Die Analyse an einem einfachen Testbeispiel zeigt, daß für alle physikalisch sinnvoll erscheinenden Parameter durch eine Kombination dieser beiden Verfahren Konvergenz erzielt werden kann.

Hat man nun die Implementierung vorliegen, so kann eine Vielzahl von Parametern optimiert werden. Exemplarisch wurde dies hier am Verhältnis Kanal- zu Stegbreite durchgeführt, sowie die Temperaturentwicklung bei variierender angelegter Spannung analysiert.

Neben diesen wissenschaftlichen Erkenntnissen sollte aber auch erwähnt werden, daß enorme Bedeutung auf der Software-Seite liegt. So wurden im Rahmen dieser Promotion auch Werkzeuge zur Visualisierung und Geometrie-Eingabe bereitgestellt, graphische Oberflächen erzeugt sowie die Handhabung der Vielzahl der Parameter möglichst übersichtlich gestaltet. Insbesondere im Hinblick auf eine weitere Verwendung der Programme sind solche Arbeiten wichtiger Bestandteil dieser Promotion. Hier ist der Einsatz moderner Programmiersprachen und Rechner unverzichtbar, um die aktuellen Möglichkeiten auszuschöpfen.

Im Hinblick auf künftige Arbeiten ist insbesondere die Implementierung des transportbeschränkten Ansatzes in das 3D-Modell wünschenswert, da dieses sich auf einen grundsätzlichen Effekt bezieht. Die Gittererzeugung für FIT-zulässige, unstrukturierte Geometrien ist weiter zu automatisieren. Sie wird sicherlich in vielen weiteren Fällen aus vielleicht auch ganz anders gelagerten Modellierungen gebraucht werden.

Weiteres zu prognostizieren ist schwierig, da die Beurteilung, welche Wichtigkeit die gemachten Modellierungen haben, sich sicherlich erst später herausstellen kann. Derzeit ist meines Erachtens weder eine endgültige Aussage über die sich letztlich durchsetzende Geometrie, noch über die dann verwendeten Brennstoffe und Materialien möglich.

Dennoch wird auch die weitere Entwicklung von der Modellierung stark beeinflußt werden und die Entwicklungszeiten werden sicherlich hierdurch erheblich verkürzt.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt den Herren Prof. Filippi, Inhaber des Lehrstuhls für Numerische Mathematik der Justus Liebig Universität Gießen, und Prof. Hoßfeld vom Zentralinstitut für Angewandte Mathematik des Forschungszentrums Jülich. Sie haben weit über das übliche Maß hinaus Kooperationsbereitschaft gezeigt, und mir somit die Durchführung dieser Dissertation ermöglicht. Neben der zu überwindenden räumlichen Distanz wurden auch die inhaltlichen Anforderungen mit einem hohen Maß an gegenseitiger Rücksichtnahme abgestimmt.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Weidner, dem Leiter der Abteilung Mathematik, der ich in den letzten Jahren angehört habe, für die hilfreiche Unterstützung bei allen fachlichen und organisatorischen Fragen.

Nicht denkbar gewesen wäre diese Arbeit ohne die Mithilfe von Herrn Dr. Steffen, der mit schier nicht endender Geduld meine Defizite in zahllosen Fragestellungen der Physik, der Chemie und Elektrochemie sowie bei der praktischen Anwendung von Mehrgitterverfahren aufgearbeitet hat.

Für die anregenden fachlichen Diskussionen, aus denen auch ein privates, freundschaftliches Verhältnis entstanden ist, ein Dank an Herrn Björn Reichel und Dr. Achim Basermann. Die Beseitigung zahlreicher Rechtschreibfehler ist Frau Rita Peters zu verdanken, der ich auf diesem Wege alles Gute für ihre neuen Zukunftsperspektiven wünsche.

Weiterhin verdienen an dieser Stelle alle einen Dank, die im Zentralinstitut für Angewandte Mathematik den reibungslosen Forschungsbetrieb gewährleisten. Von den Systemadministratoren, der Programmberatung bis hin zu den Verwaltungsaufgaben ist dies ein hervorragendes Fundament für ein produktives Arbeiten.

Die erfolgreiche Kooperation mit der Universität Gießen ist nicht zuletzt auch ein Verdienst von Frau Schwalm, die mit großer Freundlichkeit alle Terminabsprachen vorgenommen und Schwierigkeiten beseitigt hat.

Abschließend möchte ich all denjenigen Kollegen im Forschungszentrum Jülich danken, die mir in den vergangenen elf Jahren das Arbeiten und Leben in Jülich so angenehm gemacht haben. Stellvertretend für alle, die ich vielleicht unerwähnt gelassen habe, möchte ich die Herren Thomas Plaga und Thomas Heil hervorheben.

Am Ende meiner (etwas lang geratenen) Danksagung möchte ich mich bei denjenigen drei Menschen bedanken, die das erfolgreichste Resultat meiner Jülicher Zeit sind: Meine Frau Elke und meine Kinder Kai und Tom, die mir ein persönliches Umfeld geschaffen haben, welches ich mir besser nicht vorstellen könnte.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. J. APPLEBY, F. R. FOULKES *Fuel Cell Handbook*, van Nostrand Reinhold, New York, 18 (1989)
- [2] N. S. BACHVALOV *On the Convergence of a Relaxation Method with natural Constraints on the Elliptic Operator*, USSR Comput. Math. and Math. Phys. 6,5 (1966)
- [3] R. BANK *PLTMG: A Software Package for Solving Elliptic Partial Differential Equations (Users Guide)*, Frontiers in Applied Mathematics, SIAM, Philadelphia (1990)
- [4] A. BASERMANN, B. REICHEL, CH. SCHELTHOFF *Preconditioned CG Methods for Sparse Matrices on Massively Parallel Machines*, zur Veröffentlichung angenommen in Parallel Computing, verfügbar als KFA-ZAM-IB-9531, Zentralinstitut für Angewandte Mathematik, Forschungszentrum Jülich (1995)
- [5] A. BASERMANN *Iterative Verfahren für dünnbesetzte Matrizen zur Lösung technischer Probleme auf massiv-parallelen Systemen*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3015 (1995)
- [6] A. BASERMANN *Data Distribution and Communication Schemes for Solving Sparse Systems of Linear Equations from FE Applications by Parallel CG Methods*, Forschungszentrum Jülich, Interner Bericht KFA-ZAM-IB-9323 (1993)
- [7] M. BERN, D. EPPSTEIN *Polynomial-size Nonobtuse Triangulation of Polygons*, Int. J. Comp. Geom. and Appl. 2, 241-255 (1992)

- [8] A. BRANDT ET. AL. *Multigrid Course*, Arbeitspapiere der GMD Nr. 690 (1992)
- [9] A. BRANDT *Multi-level Adaptive Technique (MLAT) for Fast Numerical Solution to Boundary Value Problems*, Lecture Notes in Physics, 18, Springer (1973)
- [10] A. BRANDT *Multi-level Adaptive Solutions to Boundary-value Problems* Math. Computing 31, 333-390 (1977)
- [11] W. BRIGGS *A Multigrid Tutorial*, SIAM, Philadelphia (1987)
- [12] C.F. CURTIS, J.O. HIRSCHFELDER J. Chem. Phys. 17, p 550-555 (1949)
- [13] P. DEUFLHARD, A. HOHMANN *Numerische Mathematik*, de Gruyter (1991)
- [14] J. DIVISEK, M. J. SCHWUGER *Brennstoffzellen als Wandler chemischer Energie in Elektrizität*, Jahresbericht des Forschungszentrums Jülich GmbH (1990)
- [15] R. P. FEDORENKO *The Speed of Convergence of an Iterative Process*, USSR Comput. Math. and Math. Phys. 4,3 (1964)
- [16] W. GAJEWSKI ET. AL. *Brennstoffzellen*, Spektrum der Wissenschaft 7/1995 (1995)
- [17] G.H. GOLUB, CH.F. VAN LOAN *Matrix Computations*, 2. Auflage, John Hopkins University Press (1989)
- [18] C. GERTHSEN, H. O. KNESER, H. VOGEL *Physik*, 15. Auflage, Springer Verlag (1986)
- [19] W. GÜRICH, CH. SCHELTHOFF, G. BERK *Das Grafiksystem XGraf*, Forschungszentrum Jülich, Zentralinstitut für Angewandte Mathematik, Benutzerhandbuch KFA-ZAM-BHB-0119 (1994)
- [20] W. HACKBUSCH *On the Multigrid Method applied to Difference Equations*, Computing 20, 291-306 (1978)

- [21] W. HACKBUSCH, U. TROTTENBERG (ED.) *Multigrid Methods*, Lecture Notes in Mathematics 960, Springer (1981)
- [22] W. HACKBUSCH *Multigrid Methods and Applications*, Springer Series in Comp. Math. 4, Springer (1985)
- [23] W. HACKBUSCH *Iterative Solution of Large Sparse Systems of Equations*, Springer (1994)
- [24] F. HOSSFELD, CH. SCHELTHOFF, ET. AL. *Hochauflösende Modellierung von SOFC-Brennstoffzellen*, K.-H. Hoffmann et. al. (Hrsg.), Mathematik - Schlüsseltechnologie für die Zukunft, Springer (1996)
- [25] B. JOE *GEOMPACK - A Software Package for the Generation of Meshes Using Geometric Algorithms*, Adv. Eng. Software, Vol.13 No. 5/6 (1991)
- [26] S. MCCORMICK ET. AL. *Multigrid Methods*, Frontiers in Applied Mathematics, Vol. 5, SIAM, Philadelphia (1987)
- [27] J. VON NEUMANN, H.H. GOLDSTINE in: *Collected Works Vol. V*, 1-32 (1946)
- [28] CH. SCHELTHOFF *Vergleich von parallelen Verfahren zur Vorkonditionierung für die Methode der konjugierten Gradienten*, Berichte des Forschungszentrum Jülich Nr. 2913 (1994)
- [29] CH. SCHELTHOFF, A. BASERMANN *Polynomial Preconditioning for the Conjugate Gradient Method on Massively Parallel Systems*, Informatik Bericht 95/1 TU Clausthal, Institut für Informatik, Proceedings of the International Workshop on Parallel Processing in Lessach, Austria (1994)
- [30] CH. SCHELTHOFF, B. STEFFEN *Modellierung und Simulation am Beispiel von Hochtemperatur-Brennstoffzellen*, PIK 3/96, Praxis der Informationsverarbeitung und Kommunikation, H.-W. Meuer (Hrsg.), K. G. Saur Verlag, München, 138-141 (1996)
- [31] B. STEFFEN *Mathematical Methods for High Resolution Modelling of SOFC*, Proceedings of the 5th IEA Workshop on SOFC, Forschungszentrum Jülich, 233-242 (1993)

- [32] B. STEFFEN *Calculation of Potential Heat Distribution in a Bipolar Electrolyser*, Proceedings of the 2nd IEA Workshop on Hydrogen Production, Forschungszentrum Jülich (1991)
- [33] J. STOER *Numerische Mathematik I*, 2. Auflage, Springer (1976)
- [34] J. STOER, R. BULIRSCH *Numerische Mathematik II*, 2. Auflage, Springer (1976)
- [35] P. WESSELING *An Introduction to Multigrid Methods*, Pure and Applied Mathematics Series, John Wiley and Sons (1992)
- [36] G. WITTUM *Mehrgitterverfahren*, Spektrum der Wissenschaft 4/1990, 88-98 (1990)
- [37] D. YOUNG *A Historical Overview of Iterative Methods*, Computer Physics Communications, 53:1-17 (1989)