



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 3: Energieverfahrenstechnik

Mikromodellierung einer keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle

Thorsten Ackmann

Mikromodellierung einer keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle

Thorsten Ackmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4119

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 3: Energieverfahrenstechnik Jül-4119

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2 DIE HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE SOFC	5
2.1 Aufbau einer SOFC	5
2.2 Bauweise	6
3 GRUNDLAGEN	9
3.1 Reformierungs- und Shiftreaktion	9
3.2 Rußbildung	10
3.3 Elektrochemie	10
3.4 Wärmetransport	12
3.5 Kühlung und Temperaturgradient	14
3.6 Wirkungsgrad und Brenngasnutzung	15
3.7 Stofftransport	16
3.7.1 Transport in Gaskanälen	16
3.7.2 Transport in porösen Medien	17
3.7.3 Geometrische Struktur poröser Medien	23
4 MODELLIERUNG	27
4.1 Literaturübersicht SOFC-Modellierung	27
4.2 Modellauswahl	29
4.2.1 Stofftransport	29
4.2.2 Reaktionen	36
4.2.3 Wärmestrahlung	41
5 EXPERIMENTE	43

5.1	Diffusionsversuch	43
5.1.1	Versuchsaufbau	43
5.1.2	Versuchsdurchführung	45
5.1.3	Versuchsauswertung	45
5.2	Permeationsversuch	46
5.2.1	Versuchsaufbau	46
5.2.2	Versuchsdurchführung	48
5.2.3	Versuchsauswertung	49
5.3	Einspanntechniken	51
5.4	Reformierung Reaktionskinetik	53
6	ERGEBNISSE DER EXPERIMENTE	54
6.1	Strukturparameter	54
6.1.1	Probeneigenschaften	54
6.1.2	Ergebnisse Strukturparameter	55
6.1.3	Reproduzierbarkeit	58
6.1.4	Vergleich Strukturparameter Anode-Kathode	59
6.1.5	Dickeneinfluß	60
6.1.6	Vergleich mit der Meßmethode Quecksilberporosimetrie	63
6.2	Reaktionen	64
6.2.1	Umsätze Referenzpunkte	64
7	SIMULATION	66
7.1	Allgemeines, Gitter, Genauigkeit	66
7.2	MATLAB	66
7.2.1	1D-Geometrie, Randbedingungen	66
7.2.2	Vergleich MTPM versus Fick'sches Gesetz mit abgebildetem Diffusionskoeffizienten	67
7.2.3	Einfluß Knudsen-Diffusion, molekulare Diffusion und Permeation	72
7.3	FLUENT	75
7.3.1	Programmbeschreibung, Lösungsschema	75
7.3.2	2D-Geometrie und 2D-Randbedingungen	78
7.3.3	3D-Geometrie und 3D-Randbedingungen	80
8	ERGEBNISSE DER SIMULATION	82
8.1	Konzentrationsverläufe	82
8.1.1	Anodensubstratzellen	82

Inhaltsverzeichnis	III
8.1.2 Kathodensubstratzelle	91
8.2 Temperatur-Verlauf	92
8.2.1 Anodensubstratzelle	93
8.2.2 Kathodensubstratzelle	95
8.3 Stromdichteverteilung	96
8.3.1 Anodensubstratzelle	96
8.3.2 Kathodensubstratzelle	97
8.4 Sensitivitätsanalyse	98
8.4.1 Porengröße, Porosität	98
8.4.2 Temperatur	101
8.4.3 Strömungsprofil am Eintritt und in den Kanälen	105
8.4.4 Geometrie	107
8.5 Diskussion der Ergebnisse	109
9 ZUSAMMENFASSUNG	111
10 NOMENKLATUR	113
11 LITERATURVERZEICHNIS	118
12 ANHANG	125
12.1 Stand der Technik	125
12.1.1 weltweit	125
12.1.2 Jülicher Anodensubstratkonzept	127
12.2 Experimentell ermittelte Strukturparameter	129
13 DANKSAGUNG	131

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Deckung des weltweiten Energiebedarfs basiert zur Zeit hauptsächlich auf fossilen Brennstoffen. Größtenteils wird über den Zwischenschritt der Verbrennung die chemisch gebundene Energie in elektrische umgewandelt. Das wesentliche Problem stellt die hohe CO₂-Emission in die Atmosphäre und die damit wahrscheinlich verbundene Erderwärmung dar, die durch Verwendung der fossilen Brennstoffe entsteht. Außerdem müssen auf Grund der begrenzten Vorräte in der Zukunft mehr ressourcenschonende Quellen bereitgestellt werden, um die Energieversorgung langfristig zu gewährleisten. Derzeit bieten Kernenergie und regenerative Energiequellen wie Wasser-, Wind- und Solarenergie eine Alternative. Bei ansteigendem weltweiten Energieverbrauch läßt sich heute noch keine technische und zugleich wirtschaftliche Lösung finden, einen Großteil des Energiebedarfs durch erneuerbare Energiequellen bereitzustellen [1]. Neben der Erforschung neuer Energiequellen stellt die effiziente Nutzung der vorhandenen Ressourcen mit geringerer Umweltbelastung eine wichtige Aufgabe dar.

Brennstoffzellensysteme können bei hohen Wirkungsgraden direkt chemisch gebundene Energie in elektrische Energie umwandeln. Sie verursachen auf Grund der niedrigen Betriebstemperaturen keine Stickstoffoxid-Emissionen und der hohe Wirkungsgrad bewirkt niedrige Kohlendioxid-Emissionen. Das zumeist verwendete Brenngas Wasserstoff kann sowohl aus fossilen Brennstoffen wie Erdgas über Reformierung oder partielle Oxidation als auch durch erneuerbare Energiequellen (Wasser, Wind, Solar) per Elektrolyse hergestellt werden (Bild 1.1). In dem letzteren Fall dient Wasserstoff als Energiespeicher.

Bei einem Übergang zu einer Wasserstoffwirtschaft können Brennstoffzellen eine wichtige Rolle spielen. Es existieren verschiedene Typen von Brennstoffzellen, die üblicherweise nach dem eingesetzten Elektrolyten und der Betriebstemperatur unterteilt werden. Die Niedertemperaturbrennstoffzelle PEFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) wird aktuell im mobilen Bereich favorisiert, da sie ein gutes dynamisches Verhalten zeigt. Die PEFC hat inzwischen ein fortgeschrittenes Entwicklungsstadium erreicht. Daneben gehören AFC (Alkaline Fuel Cell), DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) und PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen. Bei stationären Anwendungen besitzen Hochtemperaturbrennstoffzellen wie MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) und SOFC (Solide Oxide Fuel Cell) auf Grund ihrer hohen Wirkungsgrade die größten Einsatzpotentiale. Gerade im Bereich der dezentralen Hausenergieversorgung oder kleinerer Kraftwerke laufen im Moment Feldversuche in der Industrie. Die tubulare SOFC Ausführung von Siemens-Westinghaus zeigt exzellente Langzeitstabilität hinsichtlich der gelieferten Leistung. Nachteil ist die hohe Betriebstemperatur von circa

1000°C, bei der auf teure Spezialwerkstoffe zurückgegriffen werden muß. Alternativ existieren zum Beispiel bei Sulzer-Hexis planare SOFCs, die das Potential besitzen, bei niedrigeren Betriebstemperaturen von etwa 700°C die gleiche Leistung zu erzielen. Im Gegensatz zu Niedertemperaturbrennstoffzellen können die SOFCs mit Methan beaufschlagt werden [2].

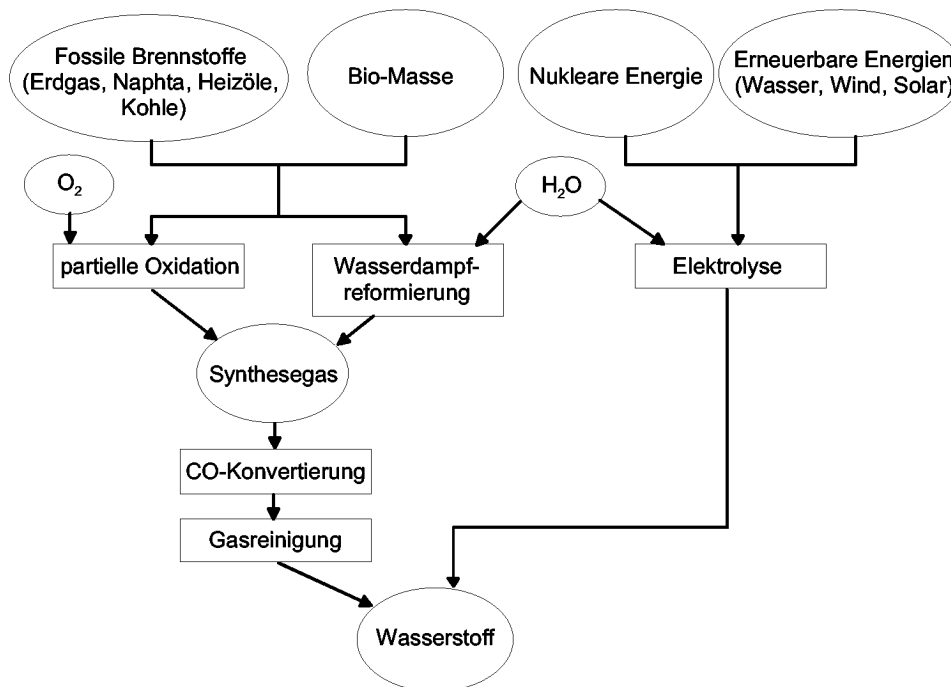


Bild 1.1: Prozesse zur Bereitstellung von Wasserstoff

Am Forschungszentrum Jülich wird eine SOFC nach dem planaren Substratkonzept entwickelt. Dieses Konzept basiert auf einer dicken Anode als tragende Komponente, auf die eine dünne Elektrolyt- und Kathodenschicht aufgetragen wird. Über eine bipolare Platte werden die Elektronen weitergeleitet und die Gaskanäle voneinander getrennt. Um eine höhere Spannung zu erzielen, werden in einem Stack mehrere Zellen in Reihe geschaltet.

Bei der verfahrenstechnischen Auslegung und Optimierung bietet die Modellierung eine wesentliche Unterstützung. Hierbei läßt sich die Modellierung in verschiedene Stufen einteilen, die eine immer detailliertere Auflösung der einzelnen Komponenten und Phänomene beinhalten (Bild 1.2). Mehrere Stufen können zum Beispiel in einem Modell für einen verfahrenstechnischen Fließbildprozeß, Modellen für einzelne Komponenten bis zu Modellen für Einzelphänomene von Teilkomponenten bestehen. Ein wichtiger Punkt effizienter Modellierung liegt in der Übergabe ermittelter Ergebnisse und Informationen über Schnittstellen an die anderen Modellierungsstufen. Die SOFC-Modellierung des Forschungszentrums Jülich besteht aus Prozeß-, Stack- und Einzelzellenbetrachtungen. Sowohl im Bereich der Prozeß- und Stackentwicklung als auch bei der Betrachtung der Einzelzellen dienen mathematische Modelle, die in

diverse Simulationsprogramme integriert werden, als Hilfsmittel. Am Forschungszentrum Jülich wird als neues Simulationstool für die SOFC-Modellierung Computational Fluid Dynamics (CFD) -Software eingesetzt. Diese Software ermöglicht auch bei komplexen Geometrien und Modellen das Lösen verschiedener Differentialgleichungen zum Beispiel für Strömungen oder Reaktionen mit geeigneten Rechengittern.

Der theoretische Anteil dieser Arbeit ordnet sich in die Modellierung und Simulation einer SOFC-Einzelzelle ein.

Modellierungstiefe

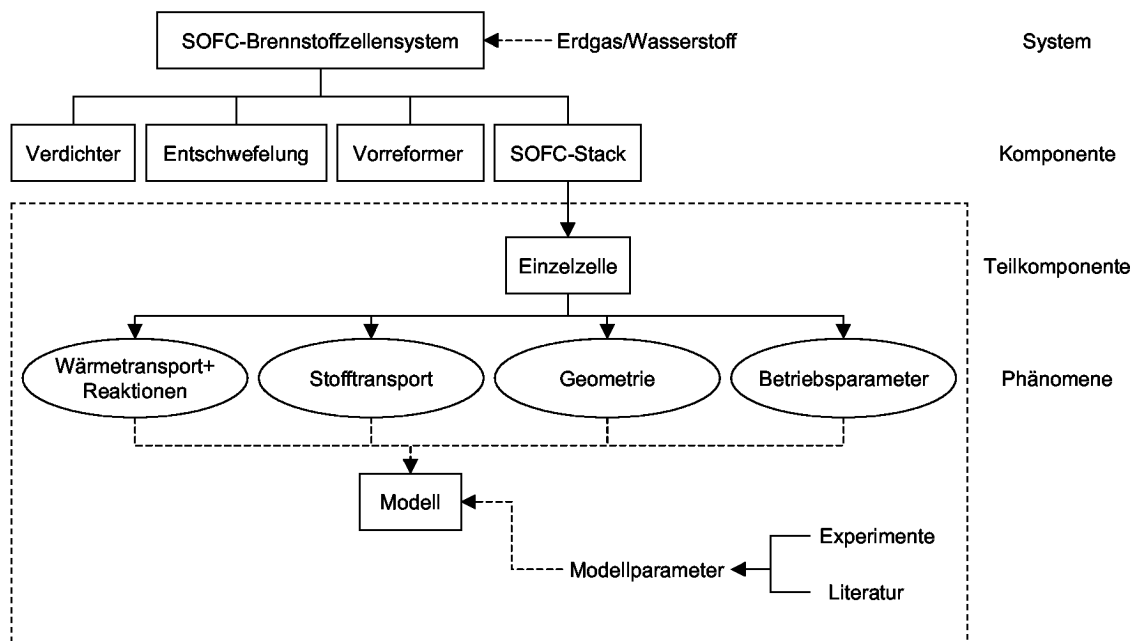


Bild 1.2: Modellierungsstufen

Neben Stofftransport eines Multikomponentensystems werden Reaktionen inklusive Elektrochemie, Wärmetransport und Geometrie berücksichtigt. Im Unterschied zu bisherigen Arbeiten werden sowohl die Gaskanäle als auch der Festkörper, bestehend aus bipolarer Platte, Elektrolyt und Elektroden, detailliert beschrieben. Dadurch können Stofftransportphänomene und Reaktionen innerhalb des porösen Mediums berechnet werden und müssen nicht als oberflächenspezifische Abbildung erfolgen. Die Multikomponentendiffusion in einem porösen Medium umfaßt verschiedene Effekte, die sich gegenseitig überlagern oder parallel stattfinden. Dazu gehören Molekül-Molekül und Molekül-Wand Wechselwirkungen. Diese Interaktionen hängen von der Struktur des porösen Mediums ab, so daß geeignete modellabhängige Strukturparameter gewählt werden müssen, um das Medium zu charakterisieren. Das gewählte Mean Transport Pore Model (MTPM) nimmt eine kapillarenförmige Porenstruktur an und

nutzt den mittleren Porenradius, das mittlere Quadrat des Porenradius und das Verhältnis aus Porosität und Tortuosität (Labyrinthfaktor) als Parameter.

Diese Parameter wurden durch Diffusions- und Permeationsmessungen ermittelt. Des weiteren wurden kinetische Daten in Reformierungsversuchen bestimmt.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines dreidimensionalen Modells über eine ein- und zweidimensionale Betrachtung für eine SOFC-Einzelzelle. Strukturparameter und kinetische Daten wurden durch Experimente bestimmt. Mit dem Modell können in einer SOFC-Einzelzelle Stoff- und Wärmetransport genau analysiert und die ablaufenden Prozesse besser verstanden werden. Dazu zählen das Berechnen der Konzentrations- und Temperaturprofile und es lassen sich Aussagen über den Einfluß der Materialien, des Temperaturniveaus, sowie der Strömungsgeschwindigkeiten in den Kanälen treffen. Eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der optimalen Strukturparameter und Zelleistung wurde durchgeführt.

2 Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC

Zur Einordnung der Arbeit stellt dieses Kapitel zunächst die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC vor. Dazu zählt eine Beschreibung des Aufbaus und der verschiedenen Konzepte bezüglich der Bauweise. Die Art der Bauweise richtet sich meist nach dem von einer Firma bevorzugten Konzept.

2.1 Aufbau einer SOFC

Eine SOFC besteht aus den Elektroden, dem Elektrolyten und der bipolaren Platte (Bild 2.1). Die SOFC kann mit methanhaltigem Brenngas beaufschlagt werden. Das Brenngas gelangt durch Kanäle in die Zelle und diffundiert in die poröse Brenngaselektrode (Anode). Die Anode setzt sich aus einem Verbund von Nickel und YSZ zusammen, der als Cermet bezeichnet wird. Je nach Zusammensetzung des Brenngases und Nickelanteil der Anode findet dort die Reformierungsreaktion statt, in der Methan zu den elektrochemisch aktiven Gasen H_2 und CO umgesetzt wird. Diese Gase diffundieren weiter durch die Anode bis zur Dreiphasengrenze und setzen durch ihre Oxidation Elektronen frei. Auf der anderen Seite des Elektrolyten diffundiert Luft aus dem Kanal in die poröse Luftelektrode (Kathode). Als Material für die Kathode dient stromtiumdotiertes Lanthanmanganit (LSM). An der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt wird der Sauerstoff mit den Elektronen der anodischen Oxidation reduziert. Der keramische Feststoffelektrolyt trennt die beiden Elektroden gasdicht voneinander. Er besteht aus yttriumoxidstabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) und dient als Sauerstoffionenleiter. Die Ionenleitfähigkeit muß in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Elektrolyten einen Mindestwert aufweisen, damit die Leistungsverluste gering bleiben. Die Ionenleitfähigkeit läßt sich über das Temperaturniveau und die Anteile des Stabilisators einstellen, sie beträgt zum Beispiel für YSZ 0,1 S/cm bei einer Schichtdicke von 150 μm , einem Yttriumoxidanteil von 10% und einer Temperatur von 950°C. Abhängig von der Betriebstemperatur bieten sich für die bipolare Platte, die auch als Interkonnektor bezeichnet wird, eine Keramik oder ein hochtemperaturfester Stahl an.

Alle eingesetzten Werkstoffe müssen den hohen Temperaturen standhalten und zum anderen für eine gute Kontaktierung ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

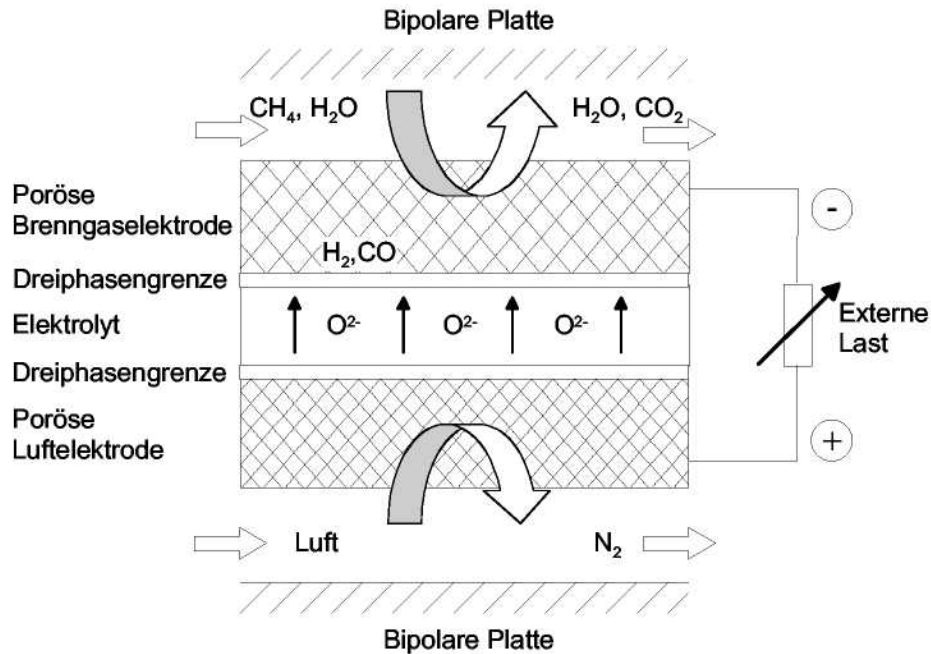


Bild 2.1: Aufbau einer SOFC

2.2 Bauweise

Für die Bauweise einer SOFC existieren verschiedene Konzepte bezüglich der Materialien und der konstruktiven Ausführung.

Das Röhrenkonzept von Siemens-Westinghouse (Bild 2.2) bietet eine gute mechanische Stabilität und es treten keine Dichtungsprobleme auf. Kern des Konzepts ist der röhrenförmige Verbund aus Elektroden und Elektrolyt. Dabei bildet die Kathode die innere tragende Schicht, auf die Elektrolyt und Brenngaselektrode als Dünnschichten über verschiedene Verfahren aufgegeben werden. Als nachteilig erweisen sich der hohe elektrische Widerstand und die hohen Material- und Herstellungskosten.

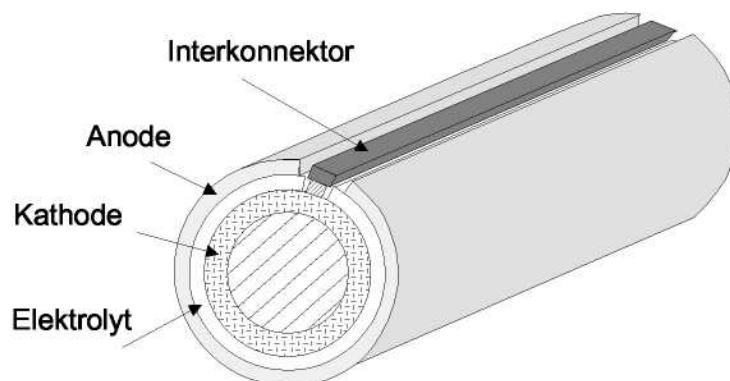


Bild 2.2: Röhrenkonzept Siemens-Westinghouse [3]

Daneben gibt es das planare Konzept, das in der Herstellung günstiger ist und auf Grund des geringeren elektrischen Widerstands effizienter arbeitet. Die hohen Betriebstemperaturen stellen sehr hohe Materialanforderungen an die Flachzelle, so daß bei den Dichtungen und der bipolaren Platte noch verschiedene Lösungen getestet werden. Die planare Bauweise läßt sich nach Standard- und Substratkonzept unterteilen (Bild 2.3). Der wesentliche Unterschied der beiden Konzepte liegt darin, daß die Zelle entweder mit einem tragenden Elektrolyten oder mit einem tragenden Substrat hergestellt werden kann. Die Standard-Struktur besteht aus einem dicken Elektrolyten und zwei Dünnschichtelektroden, während im zweiten Fall eine dicke Elektrode als Trägerkomponente dient, auf die der Elektrolyt und die weitere Elektrode als Dünnschichten aufgetragen werden. Die Dicke des Elektrolyten wirkt sich auf das notwendige Temperaturniveau aus, da er einen wesentlichen Anteil des Zelleninnenwiderstandes ausmacht. Anstatt einer Substratelektrode kann ein zusätzliches poröses Material benutzt werden, auf das beide Elektroden und der Elektrolyt als dünne Schichten aufgetragen werden. Das Substratkonzept wurde aus dem Standardkonzept entwickelt, um durch den Einsatz eines sehr dünnen Elektrolyten die Betriebstemperatur ohne Leistungseinbuße zu senken und dadurch kostengünstigere Materialien einsetzen zu können.

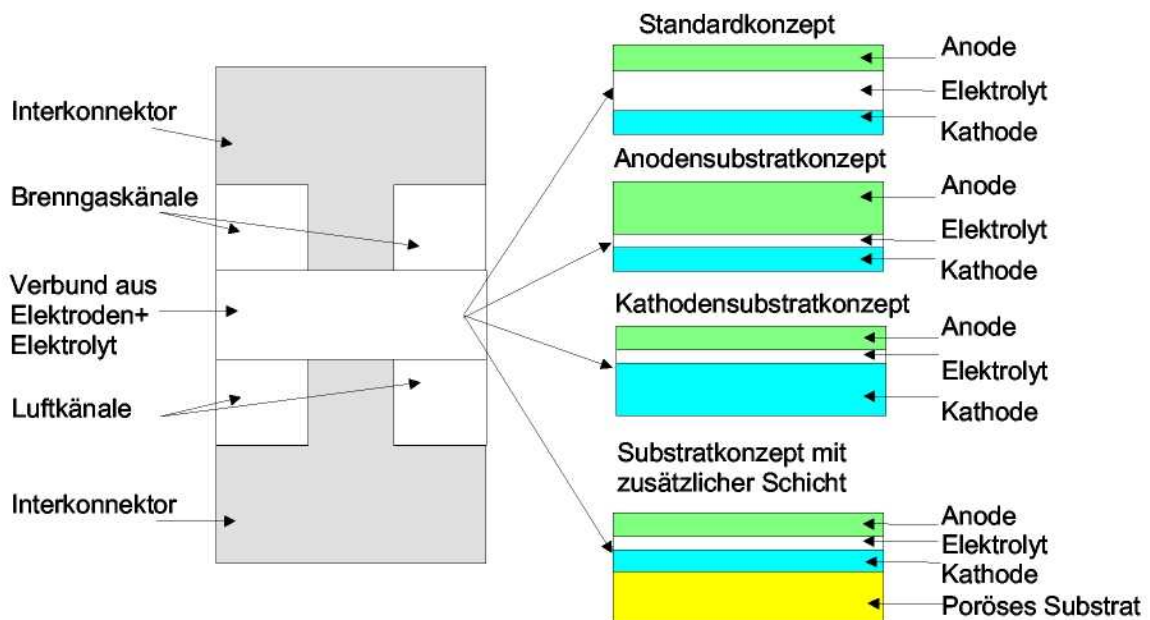


Bild 2.3: Planare SOFC-Konzepte

Am Forschungszentrum Jülich wird das Anodensubstrat favorisiert, da die Anode eine bessere elektrische Leitfähigkeit besitzt und die zulässigen Sintertemperaturen höher sind als für das Kathodensubstrat. Die hohen Sintertemperaturen gewährleisten für die Zelle mit Anodensubstrat auch bei sehr dünnen Elektrolyten eine gute Gasdichtigkeit zwischen den Elektroden. Das Anodensubstrat ermöglicht mittlerweile große Flächen,

die sich positiv auf die verfügbare Gesamtstromstärke auswirken. Bezüglich der Gasdichtigkeit existieren beim Kathodensubstrat durch die geringeren zulässigen Sintertemperaturen während des Herstellungsprozesses Schwierigkeiten.

Die Kombination mehrerer Zellen zu einem Stack erfolgt bei den planaren Konzepten als Zellstapel und in der röhrenförmigen Ausführung als Zellbündel. Die Zellen werden in Reihe geschaltet, um aus der höheren Spannung eine höhere Gesamtleistung zu erzielen. Während die Gasstromführung bei Einzelzellen noch relativ einfach möglich ist, muß bei größeren Stacks eine Gasversorgung über sogenannte Manifolds stattfinden. Diese Manifolds verteilen das jeweilige Gas über die Elektroden.

Alle Flachzellenkonzepte lassen sich bezüglich der Gasstromversorgung im Kreuz-, Gleich- oder Gegenstrom betreiben. Die Art der Stromführung wirkt sich auf die Wärmeverteilung des Stacks aus, die entscheidend für auftretende thermische Spannungen ist.

Eine weitere Variante der planaren SOFC hat die Firma Sulzer-Hexis entwickelt. Der scheibenförmige Interkonnektor wird dabei gleichzeitig als Stromsammler und Wärmetauscher eingesetzt.

Bild 2.4 faßt die verschiedenen Konzepte der SOFC zusammen.

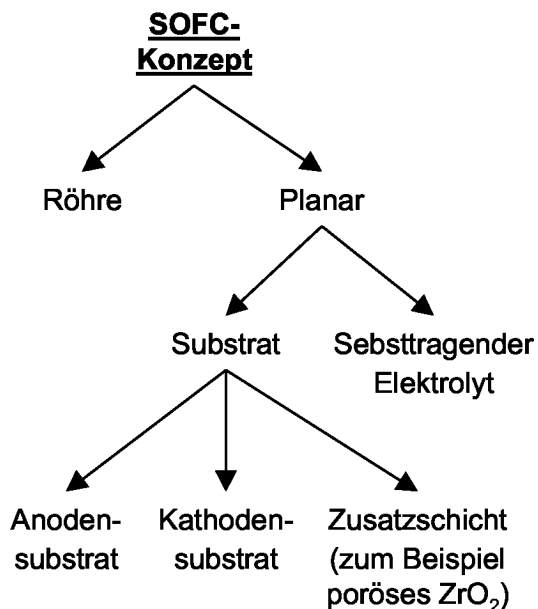


Bild 2.4: Übersicht der SOFC-Konzepte

Der Stand der Technik der Firmen, die SOFC-Brennstoffzellen einsetzen, ist im Anhang beschrieben.

3 Grundlagen

Das Kapitel Grundlagen befaßt sich mit den physikalischen und chemischen Phänomenen, die in einer SOFC-Einzelle auftreten. Zum einen werden die einzelnen Mechanismen erläutert und zum anderen grundlegende mathematische Ansätze beschrieben.

In einer SOFC-Zelle laufen verschiedene Reaktions- und Stofftransportmechanismen parallel ab. Stofftransport kommt in den Kanälen und in den porösen Elektroden vor. Die Gase strömen über den Elektroden und die einzelnen Komponenten diffundieren in das poröse Medium. Gleichzeitig beeinflussen Reformierung und elektrochemische Reaktionen die Vorgänge in der Zelle. Reaktionswärmen, Wärmeleitung, -strahlung und -konvektion fließen in die allgemeine Wärmebilanz ein. Außerdem wirkt sich eine potentielle Rußbildung auf Eingangsströme und -zusammensetzung und somit auf die Randbedingung der Simulation aus. Der Stofftransport bildet eine wesentliche Komponente dieser Arbeit, weswegen mathematische und experimentelle Methoden in diesem Teil besonders ausführlich dargestellt werden.

3.1 Reformierungs- und Shiftreaktion

Beide Reaktionen laufen heterogen katalytisch und die Shiftreaktion zusätzlich in der Gasphase ab. Je nach Betriebsweise kann die Reformierungsreaktion intern in der Zelle oder in einem externen Reformier erfolgen. Bei interner Reformierung katalysiert das Ni der Brenngaselektrode die Reaktion von Methan mit Wasserdampf.



Diese Reaktion besitzt stark endothermen Charakter. Als Folgereaktion läuft die exotherme Konvertierungsreaktion, auch Shiftreaktion genannt, ab, in der Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagiert.



Die Shiftreaktion läuft in Anwesenheit des Nickelkatalysators schneller als in der reinen Gasphase ab.

3.2 Rußbildung

In bestimmten Temperaturbereichen können die im Erdgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe zerfallen und Ruß bilden. Rußpartikel behindern einerseits den Stofftransport durch die Poren und andererseits die Aktivität des Nickels. Dabei lagert sich Kohlenstoff durch Dissoziation der Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche des Cermets ab und verbindet sich mit Ni zu Ni_3C . Rußbildung kann zu einer Sprengung des Cermets führen. Um die Rußbildung zu verhindern, muß ein geeignetes Temperaturniveau und die richtige Gaszusammensetzung gewählt werden. Die Bildung von Kohlenstoff kann über die Reaktionsmechanismen (3.3) bis (3.6) erfolgen [4].



Die ersten drei Reaktionen, (3.3) bis (3.5), sind reversibel und können durch ein an die Temperatur angepaßtes Kohlenstoff- zu Wasserdampfverhältnis vermieden werden. Damit die höheren Kohlenwasserstoffe nicht in der Rohrleitung oder innerhalb der Zelle zerfallen, muß eine Vorreformierung durchgeführt werden. Bei der Vorreformierung reagieren die höheren Kohlenwasserstoffe auf Grund ihrer höheren Reaktionsgeschwindigkeit vollständig zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Parallel dazu reagiert das Methan. Erfahrungsgemäß sind alle höheren Kohlenwasserstoffe umgesetzt, wenn etwa 30% des Methans reformiert wurden. Versuche belegen, daß ein vorreformiertes Gas in dem angestrebten Temperaturbereich von 700-800°C bei einem Wasserdampf/Methanverhältnis von 3:1 nicht zu Rußbildung neigt [5].

3.3 Elektrochemie

An der Dreiphasengrenze des Elektrolyten laufen elektrokatalytische Reaktionen ab. Der Begriff Dreiphasengrenze bezeichnet die Kontaktpunkte von Elektrode, Elektrolyt und Gasphase. Zu den elektrokatalytischen Reaktionen zählen die Reaktionen des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids mit den Sauerstoffionen, die aus der Kathode durch den Elektrolyten wandern. Als Teilreaktionen finden auf der Anodenseite die Wasserstoff- (3.7) und Kohlenmonoxidoxidation (3.8) und auf der Kathodenseite die Sauerstoffreduktion (3.9) statt.





In den Bruttoreaktionen entstehen Wasser (3.10) und Kohlendioxid (3.11) als Produkte.



Durch die Verwendung einer Funktionsschicht kann die elektrochemisch aktive Fläche erhöht werden. Die Funktionsschicht muß sowohl Ionen als auch Elektronen gut leiten können und porös sein. Die höhere aktive Fläche verringert die auf die geometrische Fläche bezogenen Durchtrittsüberspannungsverluste.

Die elektrochemischen Reaktionen erzeugen eine erhebliche Menge Wärme, die teilweise durch die interne Reformierung verbraucht wird. Dieser Kühlungseffekt wirkt sich positiv auf den Systemwirkungsgrad aus. Der untere Heizwert von Wasserstoff beträgt $\Delta H_{\text{VII}}(700^\circ\text{C}) = -247,8 \text{ kJ/mol}$ [6]. Mit der freien Enthalpie $\Delta G_{\text{VII}}(700^\circ\text{C}) = -194,2 \text{ kJ/mol}$ der Wasserstoffoxidation ergibt sich ein thermodynamischer Wirkungsgrad von 78,4% bezogen auf den unteren Heizwert des Wasserstoffs. Der untere Heizwert von Methan $\Delta H_{\text{IX}}(700^\circ\text{C})$ ergibt sich aus der Gleichung (3.12)



und liegt bei -800,8 kJ/mol. Die durch Reformierung entstehenden Produktgase H_2 und CO besitzen für ihre Oxidation eine freie Enthalpie von $\Delta G(700^\circ\text{C}) = -780,7 \text{ kJ/mol}$, so daß der thermodynamische Wirkungsgrad auf 97,5% steigt.

Die Leistungsfähigkeit der Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird durch Spannungs-Stromdichte-Kennlinien wiedergegeben. Die Zellspannung im Lastzustand berücksichtigt die Spannungsverluste auf Grund von Polarisierung und ohmschem Widerstand. Sie wird aus der Nernstschen Spannung berechnet durch Subtraktion der Überspannungen. Die Gleichung (3.13) beschreibt die Nernstsche Spannung U_N , die der Leerlaufspannung entspricht, exemplarisch für Wasserstoff. U_N ist in diesem Fall anodenseitig abhängig von den Partialdrücken für H_2 und H_2O und kathodenseitig von dem Partialdruck für O_2 [7].

$$U_{N,H_2} = -\frac{\Delta G_{H_2O}^0}{z_e \cdot F} - \frac{R_g \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (3.13)$$

Polarisationsverluste treten in beiden Elektroden auf, und die Ursache lässt sich in verschiedene Effekte unterteilen. Dazu zählen Durchtritts-, Reaktions- und Konzentrationsüberspannung. Elektrochemische Reaktionen sind mit einer Überspannung durch Ladungsdurchtritt verbunden, die durch den Elektrolyten, Elektroden, Temperatur und die Reaktionspartner beeinflusst wird. Die Reaktionsüberspannung, verursacht durch die endliche Reaktionsgeschwindigkeit vorgelagerter Reaktionen, hängt davon ab, ob diese heterogen oder homogen ablaufen. Im ersten Fall zeigen sich Elektroden und Temperatur als wesentliche Einflußgrößen, im zweiten Fall die Konzentrationen der Reaktanden. Konzentrationsüberspannung wird durch zu langsamen Stofftransport an den Elektrolyten hervorgerufen und hängt ebenfalls von den Konzentrationen der Reaktanden sowie von der porösen Struktur der Elektroden und der Stromdichte ab [8].

Die neben den Polarisationswiderständen existierende Widerstandsüberspannung beruht auf der begrenzten Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und auf den ohmschen Widerständen der Materialien, durch die Elektronen fließen. Dazu zählen die Elektroden und die bipolare Platte. Der Widerstand hängt von der Fläche, durch die Elektronen fließen, vom zurückzulegenden Weg und vom Material ab.

3.4 Wärmetransport

Wärmetransport tritt in der SOFC durch Leitung, Strahlung und Konvektion der Gase auf. In den reinen Feststoffen findet nur Wärmeleitung statt, in den Kanälen und den porösen Elektroden existieren ebenfalls Wärmestrahlung und Wärmetransport durch Konvektion. Die Wärmeleitung Q_{Leit} beschreibt die Fourier-Gleichung (3.14) [9].

$$Q_{Leit} = \lambda \cdot A \cdot \frac{\delta T}{\delta x} \quad (3.14)$$

Triebkraft ist der Temperaturgradient und die transportierte Wärmemenge hängt im wesentlichen von der Wärmeleitfähigkeit λ des Materials oder Gases ab, sowie von der zur Verfügung stehenden Fläche A , durch die Wärme übertragen wird. Die Wärmeleitfähigkeit von festen Materialien wie Stahl oder Keramik unterscheiden sich stark und beeinflussen den entstehenden Temperaturgradienten. Die Wärmestrahlung

der Kanalwände kann über das Stefan-Boltzmann-Gesetz (3.15), das zwischen zwei unendlich ausgedehnten schwarzen Platten gilt, berechnet werden. Einflußgrößen sind neben den Temperaturen der Wände, zwischen denen Wärmestrahlung stattfindet, die Fläche A und die Stefan-Boltzmann-Konstante σ_B .

$$Q_{\text{Strahl}} = \sigma_B \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (3.15)$$

Konvektion transportiert Wärme nach Gleichung (3.16).

$$Q_{\text{Konv}} = \dot{m} \cdot c_p \cdot T \quad (3.16)$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p der einzelnen Gase variiert mit der Temperatur T . Bei Medien mit einer Porosität ε_{ges} erfolgt der Wärmetransport durch Konvektion der diffundierenden Gase, durch Wärmeleitung des Feststoffanteils und der Gase und durch Strahlung der inneren Oberfläche. Eine mögliche Vereinfachung liegt in der Bildung einer effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} , die alle Phänomene enthält. Die folgende Gleichung bietet dazu eine Annäherung über die volumenabhängige Mittelung der Leitfähigkeit des Feststoffs λ_S , der aus mehreren Komponenten bestehen kann, und der Leitfähigkeit des Fluids λ_F . Häufig wird die effektive Wärmeleitfähigkeit für die zu untersuchenden Medien jedoch direkt gemessen.

$$\lambda_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{ges}} \cdot \lambda_F + (1 - \varepsilon_{\text{ges}}) \cdot \lambda_S \quad (3.17)$$

In Legierungen können Spurenelemente schon maßgebliche Auswirkung auf den Wert der Wärmeleitfähigkeit haben. Die Wärmeleitfähigkeit ist bei Verbundstoffen abhängig von der Zusammensetzung, der Struktur und der Temperatur.

Als dimensionslose Kennzahl zur Beschreibung des Wärmeübergangs bei Konvektion wird die Nusselt-Zahl Nu benutzt. Die Nusselt-Zahl berechnet sich aus dem Wärmeübergangskoeffizienten α , dem hydraulischen Durchmesser d_h und der Wärmeleitfähigkeit λ .

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_h}{\lambda} \quad (3.18)$$

Die allgemeine Wärmeleichung ergibt sich aus den beschriebenen Anteilen mit u, v, w als Geschwindigkeitskomponenten der Richtungen x, y und z [10]. Die Form der Gleichung (3.19) gilt für ein homogenes Fluid mit einer konstanten Dichte und einer konstanten Wärmeleitfähigkeit.

$$\begin{aligned} c_p \cdot \left(\frac{\delta T}{\delta t} + u \cdot \frac{\delta T}{\delta x} + v \cdot \frac{\delta T}{\delta y} + w \cdot \frac{\delta T}{\delta z} \right) \\ = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\rho} \cdot \left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta z^2} \right) + Q_D + \phi \end{aligned} \quad (3.19)$$

Auf der linken Seite der Gleichung steht die Konvektion ergänzt um einen instationären Term, während auf der rechten Seite die Wärmeleitung, Wärmedissipation Q_D und mögliche weitere Quellen oder Senken ϕ stehen. Wärmedissipation entspricht der durch irreversible Prozesse zugeführten Energie, zum Beispiel durch Reibung.

3.5 Kühlung und Temperaturgradient

Keramische Werkstoffe weisen eine Thermoschockempfindlichkeit bedingt durch ihre Sprödigkeit auf. Im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen, die durch lokale Temperaturspannungen nur eine geringe plastische Verformung erfahren, können die Spannungen bei keramischen Werkstoffen die Ausbreitung von Mikrorissen auslösen.

In der Gesamtenergiebilanz der Brennstoffzelle entsteht neben endothermer Reformierung ein erheblicher Überschuss an Reaktionswärme, die über die Gasströme abgeführt wird. Um zu große Gradienten zwischen Ein- und Austritt der Gase zu vermeiden, wird ein Luftüberschuss eingesetzt, der durch den Faktor λ_L definiert ist. Bezogen auf die elektrochemisch benötigte Menge Luft, wird die Zelle im λ_L -fachen Luftüberschuss betrieben. Zusätzlich erfolgt eine Kühlung bei interner Reformierung, da die Reformierungsreaktion endotherm ist. Auf Grund der hohen Methanumsetzungsgeschwindigkeit wird im Falle der internen Reformierung das Methan bereits im Eintrittsbereich der Zelle umgesetzt, so daß die Kühlung durch die endotherme Reaktion nicht homogen über die Zelle verteilt ist. Dieses führt zu weiteren lokalen Temperaturgradienten im Eintrittsbereich. Aus den Temperaturgradienten lassen sich über die thermische Dehnung thermischen Spannungen berechnen, die eine Aussage über die Belastung des Materials geben. Für die thermische Dehnung

ε_{th} gilt im Fall einer Platte die Beziehung (3.20) mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten α und einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden großen Oberflächen von $T_1 - T_0$ [11].

$$\varepsilon_{th} = \alpha \cdot (T - T_0) \quad (3.20)$$

T steht für die Temperaturverteilung innerhalb der Platte und ist eine Funktion von T_1 . Die daraus resultierenden Temperaturspannungen hängen von den Einspannbedingungen ab. Je nach Einspannung lassen sich unterschiedliche geometrische Randbedingungen hinsichtlich der Beweglichkeit der Platte treffen. Innerhalb einer Platte mit zwei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen stellt sich ein linearer Temperaturverlauf ein, während im Falle der SOFC komplexere Temperaturverläufe vorliegen, so daß Finite-Elemente-Verfahren zur Berechnung der lokalen Temperaturspannungen notwendig sind.

3.6 Wirkungsgrad und Brenngasnutzung

SOFC Brennstoffzellen zeichnen sich durch hohe elektrische Zellwirkungsgrade von bis zu 65% aus [12]. Der Zellwirkungsgrad einer Brennstoffzelle steht in direktem Zusammenhang mit der Zellspannung, die bei einer bestimmten Last erzielt wird. Spannungsverluste, die neben den thermodynamisch bedingten irreversiblen Verlusten auf Überspannungen und ohmschen Widerstand zurückzuführen sind, bewirken niedrigere Zellwirkungsgrade. Durch eine hohe Betriebstemperatur sinkt zwar die theoretisch erzielbare Leerlaufspannung, jedoch verringern sich die Überspannungs- und ohmschen Verluste.

Bei der Brenngasnutzung muß zwischen möglichst hohem Verbrauch des Brenngases und nicht zu geringen Stromdichten am Ende der Zelle, auf Grund der abnehmenden Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Komponenten, optimiert werden. Die Brenngasnutzung definiert sich durch den Quotienten aus umgesetztem Brenngasmassenstrom $\dot{m}_{umgesetzt}$ und eingesetztem Brenngasmassenstrom $\dot{m}_{ein}$. $\dot{m}_{umgesetzt}$ kann über eine Massenbilanz von Brenngaseingang und -ausgang oder über den mittleren produzierten Strom der Zelle I_{ges} berechnet werden.

$$U_B = \frac{\dot{m}_{umgesetzt}}{\dot{m}_{ein}} = \frac{\frac{M}{z_e \cdot F} \cdot I_{ges}}{\dot{m}_{ein}} \quad (3.21)$$

Wirkungsgraddefinitionen unterteilen sich in den thermodynamischen Wirkungsgrad, Spannungs- und Zellwirkungsgrad. Der thermodynamische Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Quotienten von Standardpotential (3.13) und Heizwertspannung. Das Standardpotential wird aus Heizwertspannung durch Subtraktion des Entropieterms errechnet. Die Heizwertspannung ergibt sich nach dem Faradayschen Gesetz aus der Enthalpie (3.22), der Anzahl der Elektronen und der Faraday-Konstante.

$$U_H^0 = \frac{\Delta H}{z_e \cdot F} \quad (3.22)$$

Aus der Zellspannung lässt sich durch dividieren mit der Heizwertspannung der Spannungswirkungsgrad berechnen. Das Produkt aus dem thermodynamischen und dem Spannungswirkungsgrad liefert den Zellwirkungsgrad.

3.7 Stofftransport

3.7.1 Transport in Gaskanälen

Da im Rahmen dieser Arbeit in den Kanälen nur laminare Strömung von Gasen vorherrscht, soll an dieser Stelle die für diesen Fall geltende Bewegungsgleichung aufgezeigt werden. Die folgenden Gleichungen lassen sich aus einer Kräftebilanz und der resultierenden differentiellen Form der Impulsgleichung bestimmen. Die differentielle Impulsgleichung für zähigkeitsbehaftete laminare Strömungszustände (3.23) setzt sich aus Massen- und Druckkräften f_B und f_P sowie aus der Kraft der Zähigkeitswirkung f_Z zusammen. Zu den Massenkräften zählt die Schwerkraft und die Zentrifugalkraft. Die Zähigkeitskraft wird durch Reibung hervorgerufen. Diese Bilanz gilt für die laminare Strömung normalviskoser (newtonscher) Fluide [13].

$$\frac{\delta v}{\delta t} = f_B + f_P + f_Z \quad (3.23)$$

Mit den Geschwindigkeitskomponenten $v_x=u(t,x,y)$ und $v_y=v(t,x,y)$ ergibt sich im zweidimensionalen Fall das zu lösende Gleichungssystem der Navier-Stokes-Gleichung ((3.24) und (3.25)) und der Kontinuitätsgleichung (3.26). In das Gleichungssystem gehen als Funktionswerte die Koordinaten x,y,z und die Zeit t ein. ν steht für die kinematische Viskosität, die sich aus dem Quotienten der dynamischen

Viskosität η und der Dichte ρ berechnet. In der Navier-Stokes-Gleichung (3.24) entspricht der linke Term der Beschleunigung. Auf der rechten Seite stehen als Beziehungen der massenbezogene Kräfte von Massenkraft, Druckkraft und Zähigkeitskraft.

$$\frac{\delta u}{\delta t} + u \cdot \frac{\delta u}{\delta x} + v \cdot \frac{\delta u}{\delta y} = -\frac{\delta u_B}{\delta x} - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\delta p}{\delta x} + \nu \cdot \left(\frac{\delta^2 u}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 u}{\delta y^2} \right) \quad (3.24)$$

$$\frac{\delta v}{\delta t} + u \cdot \frac{\delta v}{\delta x} + v \cdot \frac{\delta v}{\delta y} = -\frac{\delta v_B}{\delta y} - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\delta p}{\delta y} + \nu \cdot \left(\frac{\delta^2 v}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 v}{\delta y^2} \right) \quad (3.25)$$

$$\frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} = 0 \quad (3.26)$$

mit $\rho = \text{const}$, $\nu = \frac{\eta}{\rho}$

3.7.2 Transport in porösen Medien

3.7.2.1 Mittlere freie Weglänge

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung des diffusiven Stofftransports ist die mittlere freie Weglänge λ_w . Sie gibt den mittleren Abstand zwischen zwei Molekül – Molekül Kollisionen an und ist abhängig von dem für Stöße zur Verfügung stehenden Querschnitt des Moleküls σ , der Temperatur T und dem Druck p_{ges} . [14]

$$\lambda_w = \frac{R_g \cdot T}{\sqrt{2} \cdot p_{\text{ges}} \cdot \sigma \cdot N_A} \quad (3.27)$$

In den Stoß-Querschnitt σ fließen als wichtige Größen die mittlere Molekülgeschwindigkeit $\bar{u}$, das Molekülgewicht m_i und die dynamische Viskosität η_i ein.

$$\sigma = \frac{\bar{u} \cdot m_i}{\sqrt{8} \cdot \eta_i} \quad (3.28)$$

Molekülgeschwindigkeit und Molekülgewicht lassen sich gemäß der folgenden Gleichung (3.29) mit der Boltzmann-Konstante k und der Avogadro-Konstante N_A temperaturabhängig berechnen [15].

$$\bar{u} = \sqrt{(8 \cdot R_g \cdot T) / (M_i \cdot \pi)} \quad (3.29)$$

Die Größe der mittleren freien Weglänge bestimmt ob Knudsen-Diffusion oder molekulare Diffusion überwiegt. Diese beiden Transportmechanismen werden im folgenden detailliert beschrieben.

3.7.2.2 Molekulare Diffusion

Molekulare Diffusion herrscht in weiten Poren vor, wenn die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Molekülstößen wesentlich kleiner als der Porendurchmesser ist. In diesem Fall stoßen Moleküle hauptsächlich untereinander zusammen. Die Stöße zwischen Molekülen mit Wänden werden vernachlässigt.

Im binären Fall wird bei niedrigen Drücken die Berechnung des Gas-Gas-Diffusionskoeffizienten d_{ij}^m nach (3.30) empfohlen [16].

$$d_{ij}^m = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \left(\frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j} \right) \cdot 1,013}{p_{\text{ges}} \cdot \left[\left(\sum V_{\text{Diff},i} \right)^{1/3} + \left(\sum V_{\text{Diff},j} \right)^{1/3} \right]^2} \quad (3.30)$$

Der Diffusionskoeffizient zeigt keine Abhängigkeit vom Porenradius, da keine Molekül-Wand Effekte auftreten. Dagegen hängt er von der Molmasse und den Diffusionsvolumen $V_{\text{Diff},i}$ und $V_{\text{Diff},j}$ ab. Die Diffusionsvolumen der Moleküle ergeben sich aus der Summe der Diffusionsvolumen jedes Atoms.

Eine einfache Beschreibung des diffusiven Stofftransports erlaubt das Fick'sche Gesetz (3.31) [17].

$$N_i^{\text{Diff},m} = -D_i^m \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.31)$$

Dieses Gesetz gilt nur, wenn die diffundierende Spezies unendlich verdünnt ist und sich in einem Trägergas bewegt. Im Fall der Multikomponentendiffusion wird meist die Stefan-Maxwell Gleichung (3.32) verwendet.

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \cdot N_i^{\text{Diff},m} - y_i \cdot N_j^{\text{Diff},m}}{D_{ij}^m} = -c_{\text{ges}} \cdot \frac{dy_i}{dx} \quad (3.32)$$

Sie berücksichtigt die Abhängigkeit des Stoffstroms einer Komponente von den Molströmen aller anderen Komponenten sowie von deren Transportwiderständen.

In einem porösen Medium beeinflusst die Porenstruktur den binären Diffusionskoeffizienten. Aus dem Produkt des binären Diffusionskoeffizienten mit Ψ ergibt sich der effektive molekulare Diffusionskoeffizient D_{ij}^m .

$$D_{ij}^m = \Psi \cdot d_{ij}^m \quad (3.33)$$

$$\Psi = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (3.34)$$

Ψ steht für das Verhältnis aus Porosität ε und Tortuosität τ .

3.7.2.3 Knudsen-Diffusion

In porösen Medien mit sehr kleinen Poren überwiegen Stöße zwischen den Molekülen und den Wänden gegenüber Molekülstößen untereinander [18]. Dies ist der Fall, wenn die mittlere freie Weglänge größer wird als der Porendurchmesser. Der Stoffstrom durch Knudsen-Diffusion berechnet sich wie beim Fick'schen Gesetz aus dem Produkt des Diffusionskoeffizienten und Konzentrationsgradienten.

$$N_i^{\text{Diff},k} = -D_i^k \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (3.35)$$

Der effektive Knudsen Diffusionskoeffizient D_i^k (3.36) ist abhängig vom mittleren Porenradius $\langle r \rangle$ und der Molmasse des betrachteten Stoffes. Im Falle der Knudsen-Diffusion wird nicht zwischen effektivem und normalem Diffusionskoeffizienten unterschieden, da der Mechanismus nur in porösen Medien auftritt.

$$D_i^k = \Psi \cdot \langle r \rangle \cdot \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R_g \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (3.36)$$

3.7.2.4 Konvektiver Fluß

Konvektiver Gastransport wird als Kontinuumsbewegung infolge eines Druckgradienten beschrieben. Da jede Wand eine gewisse Rauigkeit aufweist, ist dies mit einem Impulsverlust aller Moleküle verbunden. In zylindrischen Rohren wird der Stoffstrom N^{Poi} nach Hagen und Poiseuille in Abhängigkeit vom Druckgradienten (3.37) beschrieben.

$$N^{\text{Poi}} = - \frac{r_p^2 \cdot \rho_{\text{mol}}}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{dp_{\text{ges}}}{dx} \quad (3.37)$$

Dabei entspricht η der dynamischen Viskosität und r_p dem Rohrradius. Für den konvektiven Stoffstrom N^{konv} in porösen Medien bei kleinen Reynoldszahlen (<1) gilt das Gesetz nach Darcy (3.38) mit dem Permeabilitätskoeffizienten B .

$$N^{\text{konv}} = - \frac{B}{R_g \cdot T} \cdot \frac{dp_{\text{ges}}}{dx} \quad (3.38)$$

Der konvektive Stoffstromanteil einer Komponente N_i^{konv} in dem konvektiven Gesamtstrom des Kontinuums berechnet sich aus der Multiplikation mit dem Molanteil.

$$N_i^{\text{konv}} = y_i \cdot N^{\text{konv}} \quad (3.39)$$

In kapillarförmigen Makroporen gilt für die Permeabilität Gleichung (3.40), so daß die beiden Gesetzmäßigkeiten von Darcy und Hagen und Poiseuille in diesem Fall übereinstimmen.

$$B = \frac{r_p^2 \cdot \rho_{\text{mol}}}{8 \cdot \eta} \cdot R_g \cdot T \quad (3.40)$$

3.7.2.5 Oberflächendiffusion und konfigurable Diffusion

Bei der Oberflächendiffusion bewegen sich adsorbierte Moleküle lateral auf der Oberfläche [19]. Die Oberflächendiffusionskoeffizienten werden meist nur durch Subtraktion der anderen Anteile vom diffusiven Gesamtstrom erfaßt. Oberflächendiffusion findet hauptsächlich in Mikroporen statt, da sich die Moleküle hier stets im Kraftfeld der Feststoffoberfläche befinden. Bei den für industrielle Prozesse üblichen Temperaturen und Drücken ist der Beitrag der Oberflächendiffusion meist vernachlässigbar [19]. Für das Reaktionssystem der SOFC sind keine Oberflächendiffusionskoeffizienten bekannt.

Konfigurable Diffusion liegt vor, wenn der Durchmesser der Poren molekulare Dimensionen von etwa 0,3-1 nm erreicht [19]. In dieser Arbeit spielt die konfigurable Diffusion keine Rolle, da die betrachteten Poren bei etwa 1000 nm liegen.

3.7.2.6 Verknüpfung der Transportmechanismen

Die Gesamtstoffströme der Diffusion N_i^{Diff} , der Konvektion N_i^{konv} und des Oberflächentransports N_i^{Ober} verhalten sich additiv und können somit für den Fall einer zylindrischen Kapillare als Parallelschaltung (Bild 3.1) dargestellt werden[20].

$$N_i^{\text{ges}} = N_i^{\text{Diff}} + N_i^{\text{Konv}} + N_i^{\text{Ober}} \quad (3.41)$$

Das Schaltbild dient der Visualisierung der komplexen Stofftransportphänomene. Die Effekte der molekularen und der Knudsen-Diffusion lassen sich für jede Komponente wie in Reihe geschaltete Widerstände betrachten. Dabei entsprechen die Diffusionskoeffizienten D_M und D_K im Schaltbild den dazugehörigen Leitfähigkeiten. In dieser Betrachtung liegen Knudsen-Diffusion und molekulare Diffusion immer gemeinsam vor, so daß die einzelnen Diffusionskoeffizienten nicht gleich „Null“ sein können. Bei einem Porenradius, der wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge ist, treten geringe Randeffekte auf. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient ist in dem Fall zwar sehr klein jedoch größer als „Null“. Im umgekehrten Grenzfall sehr kleiner Porenradien können immer noch Molekül-Molekül-Stöße vorkommen, so daß neben der dominierenden Knudsen-Diffusion die molekulare Diffusion existiert und der molekulare Diffusionskoeffizient positiv ist. Der Gesamtdiffusionsstrom kann „Null“ betragen, wenn kein Partialdruckgradient vorliegt. Oberflächentransport und konvektiver Transport können ebenfalls den Wert „Null“ annehmen.

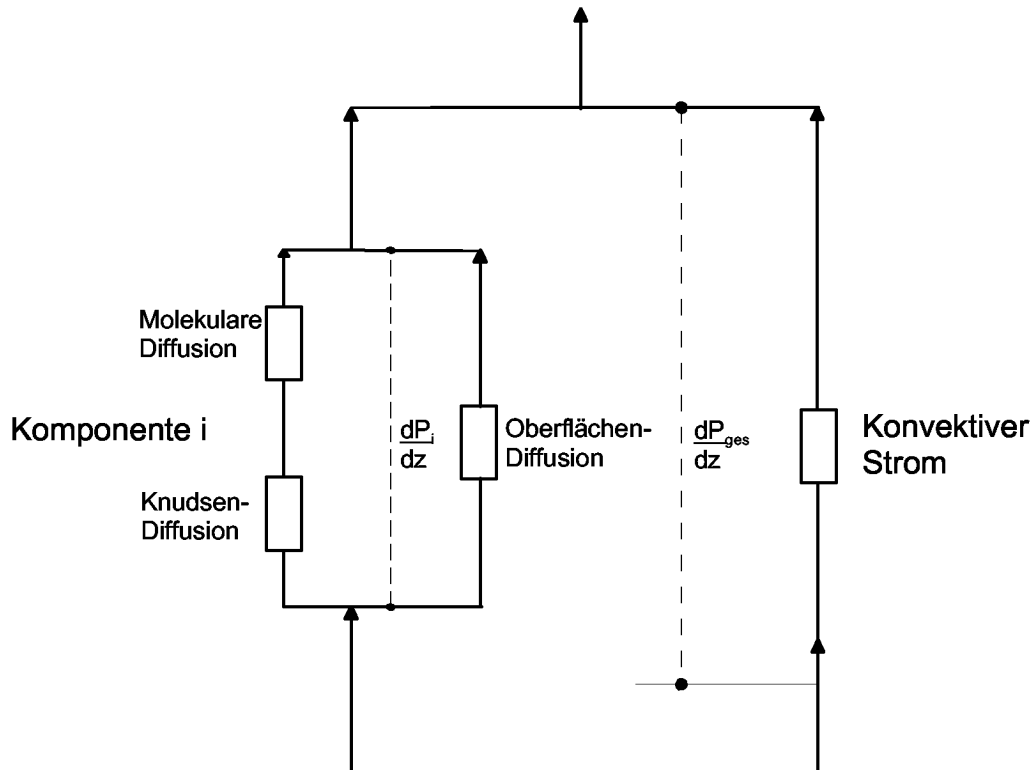


Bild 3.1: Schaltbild Transportwiderstände

Für den diffusiven Anteil zeigt Tabelle 3.1 einen Vergleich zwischen dem elektrischen Schaltbild und dem Stofftransport. Der für die Diffusion angegebene Partialdruckgradient ergibt sich mit dem idealen Gasgesetz aus dem Konzentrationsgradienten.

Tabelle 3.1: Vergleich elektrische Größen - Stoffgrößen

	elektrisch	Stoff
Stromdichte	$i = -\kappa_L^{ges} \cdot \frac{d\Phi}{dx}$	$N^{Diff} = -D^{ges} \cdot \frac{dc}{dx}$
Widerstand	$R^{ges} = R^m + R^k$	
Addition der Einzeleffekte	$\frac{1}{\kappa_L^{ges}} = \frac{1}{\kappa_L^m} + \frac{1}{\kappa_L^k}$	$\frac{1}{D^{ges}} = \frac{1}{D^m} + \frac{1}{D^k}$

In dem Vergleich wurde für den diffusiven Stofftransport die einfache Fick'sche Gleichung mit konstantem Diffusionskoeffizienten gewählt. Strom- und Stoffdichte besitzen in der Berechnungsmethode eine ähnliche Struktur. In beiden Fällen berechnet

sich der Strom aus dem Produkt eines Gradienten und eines Faktors, der spezifischen elektrische Leitfähigkeit oder des Diffusionskoeffizienten. Der Widerstand und der dazugehörige Kehrwert werden jeweils durch Addition der Einzelwerte berechnet, so daß sich das elektrische Schaltbild zur Veranschaulichung des Stofftransports anbietet.

3.7.3 Geometrische Struktur poröser Medien

Im Anschluß an die Auswahl der Stofftransportgleichung fließt die geometrische Struktur des porösen Mediums in das Modell ein. Strukturparameter lassen sich in Texturdaten, die das Hohlraumvolumen beschreiben, und in Transportparameter unterteilen. Texturdaten können unabhängig von den Transportmechanismen nach verschiedenen Porenmodellen bestimmt werden [21].

Die reale Struktur besteht aus unregelmäßigen Poren, und sie variiert je nach Herstellungsmethode und Bedingungen (zum Beispiel Sinter Temperatur). Ein weiteres Unterscheidungskriterium liegt in der Zugänglichkeit der Poren. Durchgehende Poren und Kanäle (Bild 3.2, A) sind für die durchströmenden Gase erreichbar, während geschlossene Poren (Bild 3.2, B) zwar die Dichte des Materials senken, aber nicht die Gasdurchlässigkeit erhöhen. Als dritter Typ können Sackporen existieren, die wie Toträume wirken und nicht durchströmt werden können, da sie nur einen einzelnen Zugang besitzen (Bild 3.2, C). Zu der "durchströmten Porosität" zählt der Porentyp A, während als "offene Porosität" die Porentypen A und C bezeichnet werden und als "Gesamtporosität" die Porentypen A, B und C. Durch eine geometrische Dichtemessung erhält man auf einfache Weise die Gesamtporosität

Bild 3.3 verdeutlicht am Beispiel einer Kathodensubstratprobe (LSM) die komplizierte Struktur, die poröse Medien besitzen können.

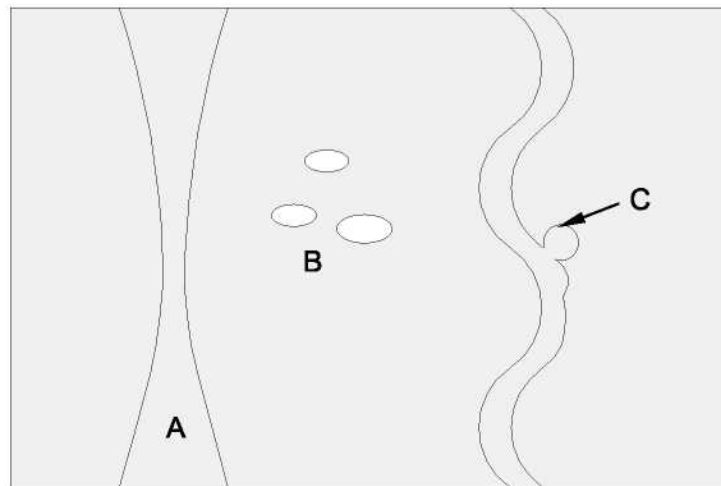
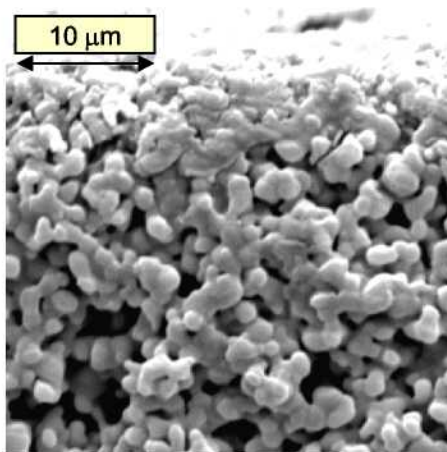
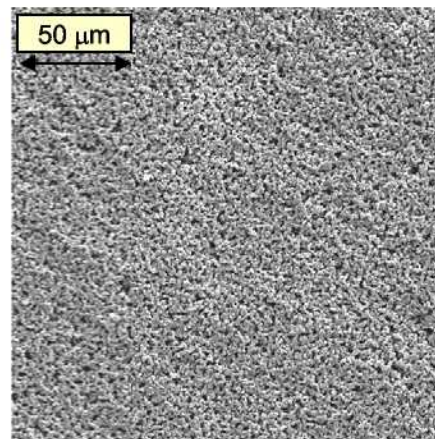


Bild 3.2: Porentypen (A=Kanal, B=geschlossene Pore, C= Sack-Pore)



Bruchfläche LSM-Substrat
Vorsintern: 1200 °C
Bügeln: 1200 °C



Oberfläche LSM-Substrat
Vorsintern: 1200 °C
Bügeln: 1200 °C

Bild 3.3: Porenstruktur von Lanthanstrontionmanganit (LSM) -Kathodensubstratproben [22]

Häufig werden die Quecksilberporosimetrie [23] und die Stickstoffsorption zur Beschreibung dieser Struktur benutzt, die als Parameter eine Porenradienverteilung und die Porenoberfläche liefern. Diese Methoden messen bei einem definierten Druck das in die Poren eindringende Quecksilbervolumen beziehungsweise das auskondensierende Stickstoffvolumen. Aus den gemessenen Volumen läßt sich über unterschiedliche Hohlraumstrukturmodelle (meist einfache Porenmodelle) eine modellabhängige Porenradienverteilung bestimmen. Die einfachste Annahme der geometrischen Struktur eines porösen Mediums sind grade parallele Poren, die einen mittleren Radius oder eine Porenradienverteilung besitzen. Verfeinerte, daraus abgeleitete Modelle berücksichtigen zusätzlich die Krümmung der Poren oder vorhandene Mikroporen. Weitere Modelle beinhalten zusätzlich zum Beispiel hintereinandergeschaltete Poren mit verschiedenen Porenradien, die der experimentellen Porenradienverteilung entsprechen, oder zufällige Winkel, in denen die geraden Poren verlaufen können. Die nach diesen Verfahren bestimmten Strukturparameter können das Transportverhalten durch das poröse Material nicht beschreiben, da die Struktur keinen eindeutigen Schluß auf das Transportverhalten zuläßt.

Diffusions- und Permeationsexperimente [24] bieten für die Bestimmung von Strukturparametern, die den Transport beschreiben, eine experimentelle Alternative zur Quecksilberporosimetrie und Stickstoffsorption. Diese Experimente messen direkt das Transportverhalten von Gasen in einem porösen Medium. Die ermittelten Strukturparameter gelten nur für das im Rahmen der Auswertung zu Grunde gelegte Modell. Die Auswertung der Diffusions- und Permeationsexperimente kann zum Beispiel nach dem MTPM erfolgen. Das MTPM nimmt an, daß der Gastransport in Transportporen, auch Makroporen genannt, stattfindet und daß die poröse Struktur die geometrische Form von Kapillaren besitzt.

Nach dem MTPM werden drei Strukturparameter verwendet, die die Kapillaren beschreiben.

- mittlerer Porenradius $\langle r \rangle$
- mittleres Quadrat des Porenradius $\langle r^2 \rangle$
- Porosität/Tortuosität $\Psi = \frac{\varepsilon}{\tau}$

Der mittlere Porenradius dient zur Beurteilung der mittleren Kapillarengröße und das mittlere Quadrat des Porenradius berücksichtigt die Standardabweichung. In diesem

Modell entspricht die in dem Faktor ψ enthaltene Porosität der "durchströmten Porosität". Die drei Strukturparameter ergeben sich aus Permeations- und Diffusionsversuchen, die in den Kapiteln 5.1 und 5.2 näher beschrieben werden. Bei den Diffusions- und Permeationsexperimenten des MTPM wird kein exakter Wert für die Tortuosität ermittelt, sondern nur das Verhältnis aus Porosität und Tortuosität.

Die Tortuosität τ in Gleichung (3.42) ist gleich dem Quadrat der Verhältnisse von effektiver mittlerer Weglänge in einem porösen Medium L^{eff} zum kürzesten Abstand L .

$$\tau = \left(\frac{L^{\text{eff}}}{L} \right)^2 \quad (3.42)$$

τ weist bei vielen industriellen Katalysatorschichten den Wert 2-3 [25].

4 Modellierung

Die Modellierung der im letzten Kapitel beschriebenen Mechanismen basiert auf der Auswahl geeigneter Teilmodelle. Vorab gibt eine Literaturrecherche Übersicht über den Stand der SOFC-Modellierung diverser Firmen und Institute. Anschließend erfolgt die Diskussion und Auswahl möglicher Teilmodelle für den Stoff- und Wärmetransport insbesondere des Dusty Gas Models (DGM) und des Mean Transport Pore Models (MTPM). Die elektrochemischen Modelle basieren auf dem Faraday'schen Gesetz (4.23). Der ohmsche Widerstand ist durch einen Ansatz von Nisancioglu [26] implementiert, die Polarisationswiderstände werden über exponentielle Gleichungen analog zu Rechenauer [7] berücksichtigt. Die elektrochemischen Parameter der Polarisationswiderstände stammen aus der Approximation temperaturabhängig gemessener U-i-Kennlinien.

4.1 Literaturübersicht SOFC-Modellierung

Die vielen parallel ablaufenden Prozesse in einer SOFC, sowie die komplexe geometrische Struktur erfordern eine Modellierung mit verschiedenen Detailstufen. Ein vollständig diskretisierter Stack aus mehreren Zellen benötigt sehr lange Rechenzeiten, die keine in einem überschaubaren Zeitraum durchführbare Parameterstudie zulassen.

Die Stackmodelle beziehen sich auf eine bestimmte Bauweise. Stackmodellierung einer planaren SOFC wird mit starken Vereinfachungen für den Transport innerhalb der Zellen am Forschungszentrum Jülich betrieben. Das derzeitige Programm basiert auf einem FORTRAN Code [27], mit dem erste dreidimensionale Simulationen des Stoff- und Wärmetransportes in einer SOFC möglich waren. Die Kanäle wurden diskretisiert und alle Festkörper Elektroden, Elektrolyt und bipolare Platte zu einer Feststoffkomponente zusammengefaßt [28]. Die Eigenschaften des zusammengefaßten Festkörpers berechnen sich aus einer Mittelung der beteiligten Komponenten. Diverse zwei- und dreidimensionale Stackmodelle wurden von verschiedenen Instituten und Firmen entwickelt und in Benchmark-Verfahren verglichen; [29] bis [38]. Ein weiteres planares Stackmodell existiert für das Sulzer-Hexis Design [39]. Außerdem findet Stackmodellierung momentan am Institute of Technology in Schweden statt [40]. Ähnlich wie bei [27] setzt sich der Stack aus mehreren Einzelzellen zusammen, in denen Massen- und Wärmebilanzen gelöst werden. Tubulare Stackmodelle wurden ebenfalls entwickelt; [41] bis [44]. Um Berechnungen der Strömungsverteilungen zu ermöglichen, wurde am Forschungszentrum Jülich im nächsten Schritt der Stackmodellierung eine CFD-Software verwendet. Das Programm bildet die Strömung durch die Kanäle und das poröse Medium durch Druckverlustterme ab, damit keine rechenintensive Diskretisierung notwendig ist. Temperaturgradienten können in

Abhängigkeit von der Strömungsführung in Stromrichtung berechnet werden und erlauben eine Optimierung des Stackdesigns für eine homogenere Temperaturverteilung. CFD-Modellierung betreibt ebenfalls das Pacific Northwest National Laboratory [45]. Das Stackmodell berücksichtigt Wärme- und Spannungsverteilungen, sowie die Elektrochemie.

Die nächste Detailstufe der Modellierung stellt die Einzelzelle dar. Prinzipiell läßt sich auch mit den Stackmodellen eine vereinfachte Einzelzelle rechnen. Die geringere Rechenzeit erlaubt jedoch genauere Modelle als die vereinfachten Stackmodelle und kann die Phänomene detaillierter wiedergeben. Eine komplette Beschreibung umfaßt Strömung im Kanal, Diffusion des Multikomponentensystems in den Elektroden und die Unterteilung der Festkörper mit ihren spezifischen Materialeigenschaften. Teile der Einzelzelle wurden durch eine isotherme eindimensionale Modellierung [46] des Stofftransports in der Anode betrachtet. In diesem eindimensionalen Modell wird der Stofftransport durch das Mean Transport Pore Model beschrieben. Die Reaktionskinetik wird über einen quasihomogenen Ansatz berücksichtigt. Eine dreidimensionale Modellierung einer Einzelzelle wurde bereits in Japan am Fundamental Technology Laboratory realisiert [47], [48], die ebenfalls ein CFD-Tool verwendeten. Der Stofftransport wurde über das Parallel Pore Model (PPM) berücksichtigt. Als Ansatz für die Kinetik der Methanreaktion wurde ein empirischer Ausdruck gewählt. Dieses Modell besitzt eine ähnliche Struktur wie das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte. Im Detail bestehen jedoch Unterschiede, gerade bei der Beschreibung der Einzelphänomene Stofftransport, Kinetik und Elektrochemie. Die Unterschiede sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Insbesondere der Stofftransport wird in dem Modell dieser Dissertation durch Experimente mit aktuellen Cermets abgeglichen.

Weiterhin gibt es Modelle, die über der Stackstufe auf der Prozeßebe einzuordnen sind und die die Brennstoffzelle über die Änderung der Prozeßströme integrieren [49].

Tabelle 4.1: Vergleich von SOFC-Modellen für Einzelzellen

	Rechenauer 3D [27]	Thom 1D [50]	Yakabe 3D [47]	diese Arbeit (1D-3D)
Diffusion	-	MTPM	PPM	abgebildeter Diffusionskoeffizient/MTPM
Reaktionskinetischer Ansatz	oberflächen-spezifisch	quasi-homogen	empirisch	Hougan-Watson
Feststoff	eine Komponente (gemittelt)	nur Anode	Anode/Kathode/ Elektrolyt/bipolare Platte	Anode/Kathode/ Elektrolyt/bipolare Platte

4.2 Modellauswahl

4.2.1 Stofftransport

4.2.1.1 Massentransport in den Kanälen

Brenngase und Luft besitzen in den Kanälen der Brennstoffzelle ein laminares Strömungsprofil; (Kapitel 8.4.3). Das laminare Strömungsprofil für quadratische oder rechteckige Kanäle lässt sich im dreidimensionalen Fall durch folgende Gleichungen (4.1) bis (4.4) berechnen [51]. Die Geschwindigkeit u hängt von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\langle u \rangle$ und den Querschnittskordinaten x und y ab. Die Parameter m und n beinhalten das Verhältnis der Breite b zu der Höhe h des Querschnitts. Dieses Strömungsprofil wurde als Eintrittsbedingung für den Brenngaskanal gewählt, um ein ausgebildetes laminares Strömungsprofil zu erhalten.

$$\frac{u}{\langle u \rangle} = \left(\frac{m_1 + 1}{m_1} \right) \cdot \left(\frac{n_1 + 1}{n_1} \right) \cdot (1 - x^{m_1}) \cdot (1 - y^{n_1}) \quad (4.1)$$

$$m_1 = 1.7 + 0.5 \cdot \left(\frac{b}{h} \right)^{-1.4} \quad (4.2)$$

$$\text{für } \frac{b}{h} \leq \frac{1}{3} \quad n_1 = 2 \quad (4.3)$$

$$\text{für } \frac{b}{h} > \frac{1}{3} \quad n_1 = 2.0 + 0.3 \cdot \left[\left(\frac{b}{h} \right) - \frac{1}{3} \right] \quad (4.4)$$

Bei einer Mach-Zahl Ma kleiner 0,1 kann das strömende Gas vereinfacht als inkompressibles Fluid angenommen werden. Die Machzahl ist definiert durch das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit u zur Schallgeschwindigkeit c des Fluids.

$$Ma = \frac{u}{c} \quad (4.5)$$

Die Schallgeschwindigkeit berechnet sich für ideale Gase aus der Temperatur T , dem Wert κ und der Gaskonstanten R .

$$c = \sqrt{\kappa \cdot R \cdot T} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (4.6)$$

κ ist gleich dem Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck c_p und konstantem Volumen c_v . Die Geschwindigkeiten in den Kanälen dürfen aufgrund der hohen Temperatur bei 700°C im Luftkanal bis zu 52 m/s und im Brenngaskanal bis zu 56 m/s bei $\kappa = 1$ betragen. Die Geschwindigkeiten liegen jedoch eher im Bereich von etwa 2-6 m/s, so daß die Annahme des inkompressiblen Fluids gültig ist.

Die laminaren Strömungsverhältnisse und die Eigenschaft des inkompressiblen Fluids erlauben die Benutzung des Navier-Stokes Gleichungssystems zur Berechnung des Stofftransports in den Kanälen; Gleichungen (3.24) bis (3.26).

4.2.1.2 Diffusionsmodelle

Wichtige Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Modells bestehen in der einfachen Bestimmbarkeit der Modellparameter, sowie in einer angemessenen Komplexität des mathematischen Modells für den zu betrachtenden Bilanzraum. Zur Beschreibung des Stofftransports im porösen Medium stehen auf Basis der Grundgleichungen (Kapitel 3.7.2) verschiedene Modelle zur Verfügung.

4.2.1.2.1 Dusty Gas Model (DGM)

Im DGM wird das poröse Medium als eine Ansammlung von Molekülen großer Masse beschrieben und wie eine zusätzliche Gaskomponente behandelt.

Das DGM beschreibt die molekulare Diffusion durch den Stefan-Maxwell-Ansatz (3.35) und die Knudsen-Diffusion mit der Gleichung (3.36). Beide Gleichungen zusammengefaßt ergeben Gleichung (4.7).

$$\frac{N_i^m}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \cdot N_i^m - y_i \cdot N_j^m}{D_{ij}^m} = -c_{\text{ges}} \cdot \frac{dy_i}{dx} \quad (4.7)$$

Die Permeation wird in diesem Modell durch Darcys Gesetz (Gleichung (3.38)) berücksichtigt. Der Permeabilitätskoeffizient B ist konstant und besitzt für alle Komponenten den gleichen Wert (Gleichung (4.8)).

$$B_i = B = B_0 \cdot \frac{p_{\text{ges}}}{\eta_{\text{ges}}} \quad (4.8)$$

Das DGM nimmt an, daß der diffusive und der konvektive Fluß unabhängig sind, so daß sich die Terme für diese Flüsse addieren lassen.

4.2.1.2.2 Mean Transport Pore Model (MTPM)

Das MTPM basiert auf der Annahme, daß der Gastransport hauptsächlich in weiten Transportporen des porösen Materials stattfindet. Diese weiten Transportporen werden als zylindrische Kapillaren, die sich um einen mittleren Porenradius $\langle r \rangle$ verteilen, in das Modell integriert. Die Strukturparameter dieses Modells wurden bereits in den Grundlagen vorgestellt (Kapitel 3.7.3).

Das MTPM erfaßt die Diffusion ebenfalls über Gleichung (4.7) und die Permeation über Darcys Gesetz (3.38). Der Unterschied zwischen dem MTPM und dem DGM liegt in der Beschreibung des Permeabilitätskoeffizienten. Das MTPM benutzt eine strukturparameterabhängige Gleichung (4.9), die Weber-Gleichung, und für jede Komponente existiert ein individueller Permeabilitätskoeffizienten B_i .

$$B_i = d_i^k \cdot \frac{\omega + Kn}{1 + Kn} + \frac{r^2 \cdot \Psi}{8 \cdot \eta} \cdot p \quad (4.9)$$

$$Kn = \frac{\lambda_L}{r} \quad (4.10)$$

Gleichung (4.9) unterteilt sich in einen molekularen, einen Knudsen und einen Slip Anteil. Kn in Gleichung (4.10) ist die Knudsenzahl, die sich aus der mittleren freien Weglänge und dem Porenradius berechnet. Wie beim DGM werden der konvektive und der diffusive Fluß zu einem Gesamtfluß addiert.

4.2.1.2.3 MTPM mit Wilke-Vereinfachung

Diese Variante des MTPM basiert auf einem vereinfachten Ausdruck der Stefan-Maxwell-Gleichung, dem Wilke-Ansatz (4.11), der unter der Annahme gilt, daß sich Komponente i in einer stark verdünnten Lösung, die sich aus der Summe der anderen

Komponenten $(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n j)$ zusammensetzt, bewegt. Mit dieser Voraussetzung läßt sich ein

molekularer Diffusionskoeffizient D_i^m jeder einzelnen Komponente berechnen, der in das Fick'sche Gesetz (Gleichung (3.31)) eingesetzt werden kann [52].

$$D_i^m = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (4.11)$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient nach dem Wilke-Ansatz lässt sich bei äquimolaren Stoffströmen mit dem Knudsendiffusionskoeffizienten zu einem Gesamtdiffusionskoeffizienten zusammenfassen, der in Gleichung (4.12) für eine Komponente i angegeben ist.

$$\frac{1}{D_i^{\text{ges}}} = \frac{1}{D_i^m} + \frac{1}{D_i^k} \quad (4.12)$$

Dieser Zusammenhang eines Gesamtdiffusionskoeffizienten mit Knudsen-Diffusion und molekularer Diffusion ist auch aus der Schaltung in Bild 3.1 zu erkennen. Der kleinere der beiden einzelnen Diffusionskoeffizienten dominiert den Gesamtdiffusionskoeffizienten.

4.2.1.2.4 Modellvergleich

Die Modelle DGM und MTPM unterscheiden sich durch die Permeabilitätskoeffizienten in dem Darcy Ausdruck, der den konvektiven Transport beschreibt. Der Vorteil des MTPM liegt in der strukturparameterabhängigen Beschreibung der Permeation [53]. Dadurch lassen sich die Strukturparameter direkt aus Diffusions- und Permeationsexperimenten bestimmen, die beide die Transporteigenschaften von Gasen durch das poröse Material messen. Die Modellgleichungen berücksichtigen bei einer Optimierung der Strukturparameter Diffusion und Permeation.

Bei Verwendung des DGM werden für die Bestimmung der Strukturparameter zusätzlich zum Wicke-Kallenbach-Experiment Porenradienverteilungen aus der Quecksilberporosimetrie oder einer adsorptiven Messung benutzt [54]. Verfahren wie die Quecksilberporosimetrie besitzen den Nachteil, daß sie nicht das Gastransportverhalten messen, sondern das Hohlraumvolumen. Diese Texturdaten lassen jedoch nicht direkt auf Transporteigenschaften schließen [21]. Wie in den Grundlagen erwähnt (Kapitel 3.7.3) werden mittels einfacher Strukturmodelle aus der Porenradienverteilung Strukturparameter abgeleitet.

Das MTPM mit dem Wilke-Ansatz besitzt den gleichen Permeabilitätskoeffizienten wie das MTPM und nutzt eine vereinfachte Gleichung zur Beschreibung der molekularen Diffusion. Die Modellgleichung ist jedoch immer noch temperatur- und konzentrationsabhängig, so daß die Rechengeschwindigkeit mit diesem Modell nicht schneller wird. Bei einem Vergleich von Diffusion und Permeation kann die Variante herangezogen werden (Kapitel 7.2.3), da sich ein Gesamtdiffusionskoeffizient berechnen läßt. Die Strukturparameter werden bei dem Vergleich vom MTPM übernommen.

Bei der Auswahl eines für die Simulation geeigneten Modells müssen folgende Kriterien mit einbezogen werden:

- Komplexität und Genauigkeit des Modells
- Struktur der zu lösenden mathematischen Gleichungen
- Experimente zur Bestimmung der Strukturparameter (Dauer, Ort)
- Auswertung der experimentellen Daten
- verwendete Software zur Lösung der Gleichungen

Aus dem bisherigen Vergleich der Modelle wird ersichtlich, daß das MTPM hinsichtlich der Genauigkeit für eine Beschreibung des Gastransports in einem porösen Medium sowie der Experimente und der dazugehörigen Auswertung eindeutig Vorteile besitzt. Zudem ist das Modell bereits in der Literatur erprobt. Bei der Komplexität ähneln sich MTPM und DGM, da alle Gleichungen konzentrations- und temperaturabhängig sind. In den Software Tools MATLAB und Fluent (Kapitel 7.2 und 7.3) ist keines der Modelle implementiert. Folgende Tabelle soll die Auswahl des MTPM zusammenfassen und verdeutlichen.

Tabelle 4.2: Vergleich der Stofftransportmodelle MTPM und DGM

	MTPM	DGM
Komplexität	Funktion von c, T	Funktion von c, T
Experimente	aus Diffusions- und Permeationsexperimente resultieren <i>Transporteigenschaften</i>	aus der Quecksilberporosimetrie resultieren <i>Struktureigenschaften</i>
Auswertung	<i>Diffusion und Permeation</i> beinhalten Strukturparameter	<i>Diffusion</i> beinhaltet Strukturparameter
Software	eigene Programmierung des Modells notwendig	eigene Programmierung des Modells notwendig

4.2.1.2.5 Komplexität des Modells

Für eine Simulation ist die Komplexität und der daraus resultierende Rechenaufwand bedeutend. Die zulässige Komplexität ergibt sich aus der betrachteten Dimension und der damit zusammenhängenden Anzahl der Rechenzellen.

In der SOFC-Modellierung dieser Arbeit werden ein- bis dreidimensionale Geometrien betrachtet. Dreidimensional existiert je nach Auflösung eine etwa zwei Größenordnungen höhere Anzahl von Rechenzellen als im zweidimensionalen Fall. Während im eindimensionalen Fall in jeder Zelle komplexe Rechnungen möglich sind, müssen im mehrdimensionalen Vereinfachungen getroffen werden, damit die Rechenzeit nicht zu hoch wird.

Deshalb wurde im mehrdimensionalen Modell ein abgebildeter Diffusionskoeffizient für jede Komponente eingesetzt, der sich aus den eindimensionalen Rechnungen unter Verwendung des MTPM ermitteln lässt. Der folgende Abschnitt erläutert ein neues Verfahren zur Berechnung eines abgebildeten Diffusionskoeffizienten.

4.2.1.3 Berechnung des abgebildeten Diffusionskoeffizienten

Die Vereinfachung des MTPM bietet die Möglichkeit, im mehrdimensionalen Modell den Stofftransport in den porösen Elektroden zu berechnen. Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Vereinfachung wird in Kapitel Kapitel 7.2.2 verifiziert.

Zunächst wird eindimensional unter Vorgabe bestimmter Randbedingungen (Gaszusammensetzung im Kanal, Temperatur) der Stofftransport in dem porösen Medium simuliert und der Stoffstrom der einzelnen Komponenten berechnet. Das

MTPM faßt die Phänomene der Diffusion und der Permeation in folgender Gleichung zusammen.

$$\vec{N} = -[G(c)] \cdot \frac{d\vec{c}}{dx} \quad (4.13)$$

Diese Gleichung bildet die Grundgleichung des MTPM. Die einzelnen Stoffströme des Vektors $\vec{N}$ ergeben sich aus Gleichung (4.14).

$$N_i = \sum_{j=1}^n g_{ij} \cdot \frac{dc_j}{dx} \quad (4.14)$$

Der Stoffstrom jeder Komponente ist nach dem MTPM abhängig von den Konzentrationsgradienten aller beteiligten Stoffe des Multikomponentensystems. In der vereinfachten Form des Fick'schen Gesetzes hängt der Stoffstrom nur von der betrachteten Komponente i ab. Der vereinfachte abgebildete Diffusionskoeffizient berechnet sich nach

$$\frac{N_i}{\left(\frac{dc_i}{dx}\right)} = D_i^{abg} \quad (4.15)$$

Der eindimensional berechnete Stoffstrom wird durch den Konzentrationsgradienten der einzelnen Komponente i in jeder Zelle dividiert und anschließend ein Mittelwert aller Zellen gebildet. Simulationen zeigen, daß die mit abgebildeten Diffusionskoeffizienten D_i^{abg} ermittelten Konzentrationsverläufe im Vergleich zum exakten MTPM mit großer Genauigkeit (Fehler < 1%, Kapitel 7.2.2) wiedergegeben werden.

4.2.1.4 Eingesetzte Modellgleichungen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modellgleichungen sind mit abnehmender mathematischer Komplexität in den Gleichungen (4.16) bis (4.18) aufgelistet sind. (4.16) gibt das exakte MTPM wieder, Gleichung (4.17) unterscheidet sich von (4.16) durch einen vereinfachten Stefan-Maxwell Ansatz und (4.18) leitet sich wie beschrieben aus (4.16) durch eine Mittelung ab.

$$\frac{N_i^{\text{ges}}}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \cdot N_i^{\text{ges}} - y_i \cdot N_j^{\text{ges}}}{D_{ij}^m} = -c_{\text{ges}} \cdot \frac{dy_i}{dx} - \left[\frac{B_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{B_i}{D_{ij}^m} \cdot y_i \cdot \left(1 - \frac{B_j}{B_i}\right) \right] \cdot y_i \cdot \frac{dc_{\text{ges}}}{dx} \quad (4.16)$$

$$N_i^{\text{ges}} = -D_i^{\text{ges}} \cdot \frac{dc_i}{dx} - y_i \cdot B_i \cdot \frac{dc_{\text{ges}}}{dx} \quad (4.17)$$

$$N_i^{\text{ges}} = -D_i^{\text{abg.}} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (4.18)$$

D_i^{ges} weist eine Abhängigkeit von den Molanteilen x_i auf und muß somit in jeder Rechenzelle einzeln berechnet werden, während $D_i^{\text{abg.}}$ einen konstanten Wert darstellt.

In den Simulationen dieser Dissertation kommt Gleichung (4.16) für eindimensionale Betrachtungen zum Einsatz und für mehrdimensionale das Fick'sche Gesetz mit dem abgebildeten Diffusionskoeffizienten (4.18). Das MTPM mit dem Wilke-Ansatz (4.17) wird zur Bestimmung eines Gesamtdiffusionskoeffizienten und einen Vergleich der Diffusions- und Permeations-Einflüsse herangezogen.

4.2.2 Reaktionen

4.2.2.1 Shift

Die Shiftreaktion ((3.2), Kapitel 3.1) läuft bei hohen Temperaturen sehr schnell ab [4], so daß für die Modellgleichung dieser Reaktion ein thermodynamisches Gleichgewicht aller beteiligten Gase angenommen wird. Das Gleichgewicht ergibt sich aus der freien Enthalpie und der Temperatur oder über die Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Komponenten.

$$K_p^S = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = e^{\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right)} \quad (4.19)$$

Um das Gleichgewicht in das Modell zu implementieren wurde ein Geschwindigkeitsansatz integriert.

$$\dot{r}_s = k_{\text{hin}} \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{rück}} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} \quad (4.20)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{hin} und $k_{\text{rück}}$ stellen das Gleichgewicht in jeder bilanzierten Zelle her. Reformierung, Elektrochemie und verschiedene Stofftransportgeschwindigkeiten können innerhalb der Berechnung zu Abweichungen vom Gleichgewichtszustand führen. Der Wert der Abweichung Δ in Gleichung (4.21) bestimmt die Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_{hin} und $k_{\text{rück}}$, die den Gleichgewichtszustand wieder einstellen.

$$K_p^s = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} - \Delta}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta} \quad (4.21)$$

4.2.2.2 Reformierung

Eine Übersicht über die formalkinetischen Ansätze zur Beschreibung der Methan-Dampf-Reformierung gibt [55]. Diese Ansätze lassen sich in oberflächenspezifische und intrinsische unterteilen. Die oberflächenspezifischen Ansätze enthalten Stofftransporteinflüsse, während die intrinsischen Ansätze die reine Kinetik unabhängig von Stofftransporteinflüssen abbilden. Häufige Verwendung für die oberflächenspezifischen Ansätze finden Potenzansätze. Um Kinetik und Stofftransport getrennt voneinander betrachten zu können, wurde in [56] eine Formalkinetik für den Temperaturbereich 600 bis 700°C als Hougan-Watson Ansatz ermittelt. Die Gleichung geht von einem kinetischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood aus, der eine Adsorption der Edukte nach der Reaktionsgleichung $A + B \leftrightarrow \sum C_i$ annimmt. Die gemessene Kinetik ist intrinsisch. Die Reaktionsgeschwindigkeit $\dot{r}_{\text{Ref}}$ (4.22) beinhaltet nach diesem Ansatz Adsorptionskonstanten $K_{\text{H}_2\text{O}}$, K_{CH_4} und die Partialdrücke von Methan und Wasserdampf. Die Temperaturabhängigkeit der Reformierungsreaktion wird durch einen Arrheniusansatz der Geschwindigkeitskonstanten k berücksichtigt.

$$\dot{r}_{\text{Ref}} = k_{\text{Ref}} \cdot \theta_{\text{CH}_4} \cdot \theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{\text{Ref}} \cdot K_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (4.22)$$

Die Gleichung besitzt keine Abhängigkeit von der CO_2 Konzentration. Experimente am Cermet zeigen, daß CO_2 in höheren Konzentrationen (ab circa $x_{\text{CO}_2}=0,2$) Einfluß auf die Reformierungsgeschwindigkeit nimmt [57]. Die Implementierung dieses Einflusses ist jedoch anhand der durchgeführten Experimente nicht möglich, da nicht intrinsische Kinetiken (wie bei Drescher [56]) sondern oberflächenspezifische Kinetiken gemessen wurden, die zudem eine starke Abhängigkeit von dem verwendeten Cermet aufwiesen.

Da in den hier betrachteten Simulationen nur geringe CO_2 Konzentrationen ($x_{\text{CO}_2}<0,05$) vorkommen wird der ursprüngliche Hougan-Watson Ansatz in die Modellierung integriert. Ein experimentell ermittelter Vorfaktor ξ (Kapitel 6.2.1) paßt die Reaktionsgeschwindigkeit an das eingesetzte Temperaturniveau an und ermöglicht den Einsatz in dem Temperaturbereich von 700-800°C.

4.2.2.3 Elektrochemie

Zur Modellierung der Elektrochemie gehören sowohl die elektrochemischen Reaktionen als auch die Berechnung einer Spannungs-Stromdichte-Kennlinie. Der lokale elektrochemische Gasumsatz wird in Abhängigkeit von der lokalen Stromdichte nach dem Faraday'schen Gesetz beschrieben.

$$\dot{r}_{\text{el}} = \frac{i}{z_e \cdot F} \quad (4.23)$$

z_e steht für die Anzahl der Elektronen, die an der jeweiligen Teilreaktion beteiligt sind. Für den Sauerstoffverbrauch werden vier Elektronen benötigt und bei der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidoxidation jeweils zwei Elektronen freigesetzt.

Die Leerlaufspannung für Wasserstoff $U_{\text{N,H}_2}$ und Kohlenmonoxid $U_{\text{N,CO}}$ wird nach der Nernstschen Gleichung berechnet. Die Subtraktion der Überspannungen, die Verluste auf Grund von Diffusion, Ladungsdurchtritt und vorgelagerten Reaktionen wie zum Beispiel der Dissoziation der Sauerstoffmoleküle enthalten, von der Leerlaufspannung ergibt die Zellspannung (Kapitel 3.3). Aus der Linearisierung der Überspannungen in Abhängigkeit vom Strom resultieren drei verschiedene Widerstände, ein anodischer Widerstand R_A , ein kathodischer Widerstand R_K und ein ohmscher Widerstand. Der anodische Widerstand teilt sich in einen Anteil für die Wasserstoffoxidation und einen Anteil für die Kohlenmonoxidoxidation auf. Die gesamte Stromdichte ergibt sich aus der Addition der Teilstromdichten für die beiden elektrochemischen Reaktionen. Beide anodischen Teilreaktionen können als voneinander betrachtet werden. In Bild 4.1 ist das entsprechende Ersatzschaltbild dargestellt [58].

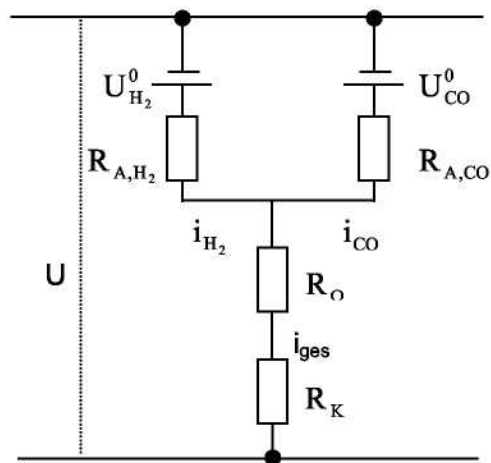


Bild 4.1: Ersatzschaltbild der Polarisationswiderstände

Aus diesem Ersatzschaltbild ergeben sich über die beiden Verzweigungen Gleichungen (4.24) und (4.25) für die Zellspannung.

$$U = U_{H_2}^0 - R_{A,H_2} \cdot A_A \cdot i_{H_2} - R_K \cdot A_K \cdot i_{ges} - R_\Omega \cdot A_\Omega \cdot i_{ges} \quad (4.24)$$

$$U = U_{CO}^0 - R_{A,CO} \cdot A_A \cdot i_{CO} - R_K \cdot A_K \cdot i_{ges} - R_\Omega \cdot A_\Omega \cdot i_{ges} \quad (4.25)$$

Die Zellspannung berechnet sich aus den Leerlaufspannungen, den Polarisationswiderständen der Anode R_{A,H_2} , $R_{A,CO}$ und der Kathode R_K , sowie den jeweiligen Stromdichten.

Die beiden Einzelstromdichten i_{H_2} und i_{CO} addieren sich zu einer Gesamtstromdichte i_{ges} .

$$i_{ges} = i_{H_2} + i_{CO} \quad (4.26)$$

Die Polarisationswiderstände werden durch temperatur- und druckabhängige Gleichungen beschrieben; (4.27)bis (4.29). In die Gleichungen fließen außerdem der Partialdruck der betrachteten Komponente, Faradykonstante F , die Gaskonstante R_g und die Elektronenzahl ein.

$$\frac{1}{R_{A,H_2}} = \frac{2 \cdot F}{R_g \cdot T} \cdot k_{A,H_2} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{p_{ges}} \right)^{m_{A,H_2}} \cdot \exp \left(- \frac{E_{H_2}}{R_g \cdot T} \right) \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{R_{A,CO}} = \frac{2 \cdot F}{R_g \cdot T} \cdot k_{A,CO} \cdot \left(\frac{p_{CO}}{p_{ges}} \right)^{m_{A,CO}} \cdot \exp \left(- \frac{E_{CO}}{R_g \cdot T} \right) \quad (4.28)$$

$$\frac{1}{R_K} = \frac{4 \cdot F}{R_g \cdot T} \cdot k_K \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_{ges}} \right)^{m_K} \cdot \exp \left(- \frac{E_K}{R_g \cdot T} \right) \quad (4.29)$$

Die Aktivierungsenergien E , die Exponenten m und die Vorfaktoren k wurden an gemessene U-i-Kennlinien angepaßt. Dazu dienten mehrere Experimente mit U-i-Kennlinien unterschiedlicher Temperaturen. Eine nichtlineare Approximation ermittelte Parameter, die für alle Experimente die geringste Abweichung der Kennlinien ergaben.

Der ohmsche Gesamtwiderstand R_Ω setzt sich aus den Einzelwiderständen der beteiligten Materialien zusammen [26]. In Bild 4.2 sind die Teilwiderstände dargestellt, die den Gesamtwiderstand bilden.

$$R_\Omega = R_1 + R_2 + \frac{0,5 \cdot R_3 \cdot R_4}{0,5 \cdot R_3 + R_4} + R_5 + R_6 + \frac{0,5 \cdot R_7 \cdot R_8}{0,5 \cdot R_7 + R_8} \quad (4.30)$$

Bis auf die Teilwiderstände R_3 , R_4 , R_7 und R_8 bilden die Widerstände eine Reihenschaltung. R_3 , R_4 , R_7 und R_8 verhalten sich wie parallele Widerstände.

Die einzelnen Materialwiderstände berechnen sich aus der Leitfähigkeit der Materialien σ_i , der Dicke L_Ω und der Fläche A_Ω (4.31).

$$R_i = \frac{1}{L_\Omega} \cdot \frac{1}{\sigma_j} \quad i=2,4,5,8 \quad j=A,E,K,Bip \quad (4.31)$$

Für die Widerstände R_3 und R_7 und die Kontaktwiderstände R_1 und R_6 gelten analytisch hergeleitete Ausdrücke nach [27].

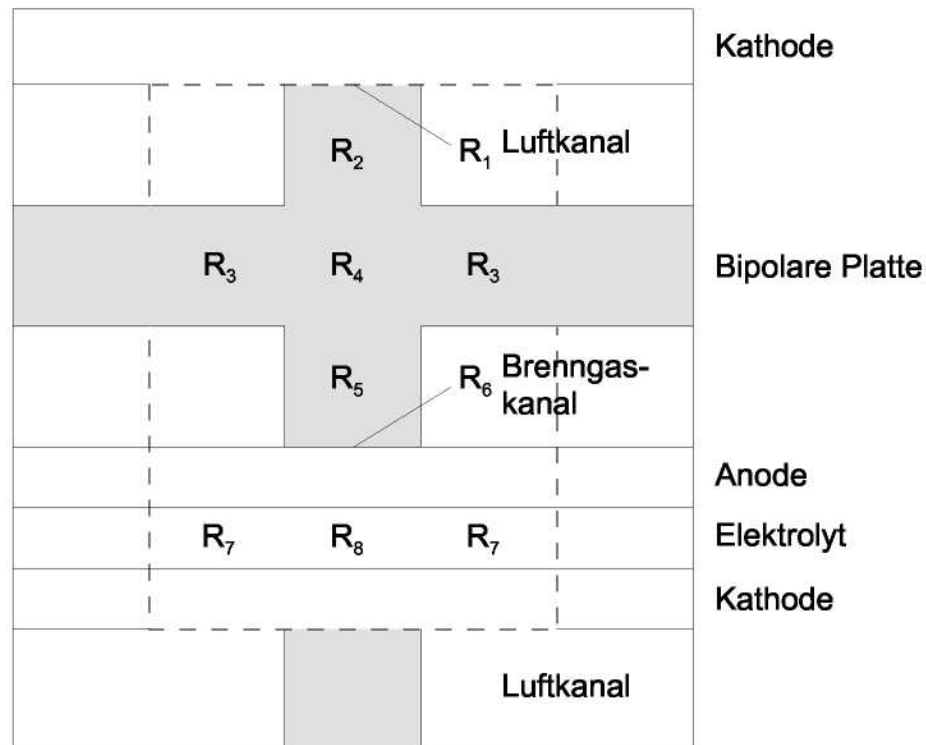


Bild 4.2: Schaltbild ohmsche Teilwiderstände

4.2.3 Wärmestrahlung

Der Einfluß des Wärmetransports der Strahlung zwischen den Kanalwänden kann über eine Taylor-Reihenentwicklung der Gleichung (3.15) zu der Gleichung (4.32) analog der Fourier-Gleichung (3.14) angenähert werden.

$$Q_{\text{Strahl}} = 4 \cdot \sigma_B \cdot T_m^3 \cdot \Delta x \cdot A \cdot \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} + \text{Restterm} \quad (4.32)$$

T_m steht für die mittlere Temperatur der Kanalwandtemperaturen T_1 und T_2 . Für typische Bedingungen gilt eine mittlere Wandtemperatur T_m von 1073 K und eine Distanz von $\Delta x = 1,5 \text{ mm}$ zwischen den Kanalwänden. Als strahlungsbedingte Wärmeleitfähigkeit ergibt sich für $\lambda_{\text{str}} = 4 \cdot \sigma_B \cdot T_m^3 \cdot \Delta x$ ein Wert von 0,42 W/mK. Verglichen mit der Wärmeleitfähigkeit der bipolaren Platte (17 W/mK) ist der Wert sehr gering. Der Wärmeleitung und der Wärmestrahlung stehen bei der Annahme Stegbreite=Kanalbreite äquivalente Flächen zur Verfügung, so daß die transportierte Wärme per Leitung deutlich überwiegt. Wärmestrahlung wird in der Simulation aus diesem Grund vernachlässigt. Im Kapitel 8.2.1 zeigt sich ebenfalls eine fast identische

Temperatur der gegenüberliegenden Kanalwände, über die Wärmestrahlung möglich ist, so daß diese Vereinfachung sinnvoll ist.

5 Experimente

Die Modellauswahl bestimmt die notwendigen Modellparameter, die entweder der Literatur entnommen werden oder aus eigenen Experimenten stammen. Das hier vorgestellte Modell nutzt eigene Meßergebnisse für den Stofftransport. Zusätzlich wurden kinetische Experimente durchgeführt, die den kinetischen Ansatz (Gleichung (4.22)) an die gemessenen Daten anpassen.

Diffusions- und Permeationsexperimente liefern die Strukturparameter im Rahmen des Mean Transport Pore Models. Die Diffusionsexperimente finden in einer modifizierten Wicke-Kallenbach-Zelle statt. Eine Kombination der Diffusionsversuche mit den Permeationsversuchen bestimmt eindeutige Werte für Ψ , $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$.

5.1 Diffusionsversuch

5.1.1 Versuchsaufbau

Bild 5.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der modifizierten Wicke-Kallenbach-Zelle [59].

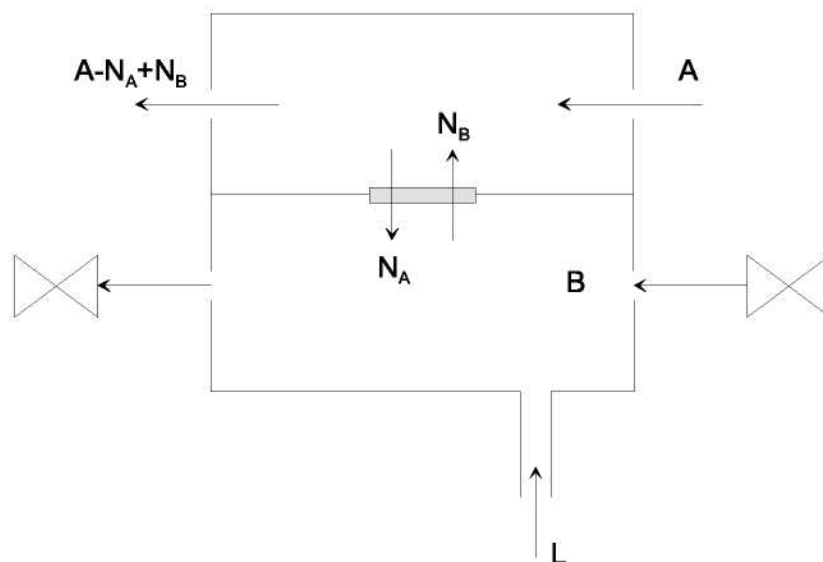


Bild 5.1: modifizierte Wicke-Kallenbach-Zelle

In der Versuchsanordnung bildet eine Diffusionszelle mit zwei Kammern die Hauptkomponente (Bild 5.2). Zwischen den beiden Kammern befindet sich das poröse Medium als einziger Verbindungsweg der beiden Kammern. Die obere Kammer wird kontinuierlich mit Gas A durchströmt, während Zu- und Ableitung von der Kammer mit Gas B nach einiger Zeit durch Ventile gesperrt werden. Gleichzeitig öffnet sich ein weiteres Ventil durch das Luft nachströmen kann, bedingt durch den die untere

Kammer verlassenden Stoffstrom von Gas B. Als treibende Kraft wirkt der Gradient der Molanteile zwischen den beiden Kammern, der Druckgradient ist vernachlässigbar, da die Luft unter atmosphärischen Bedingungen nachströmt. Der gemessene Stoffstrom N entspricht der Summe aus N_A und N_B . Entscheidend für den Strom zeigt sich das Verhältnis der Molgewichte der beiden Gase, da nach Graham's Gesetz gilt:

$$\frac{N_A}{N_B} = -\sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (5.1)$$

Je größer der Unterschied der Molgewichte desto besser lässt sich der Gesamtstrom messen. Dazu werden vier verschiedene Gaspaare (Ar/H_2 , Ar/He , N_2/He , N_2/H_2) verwendet.

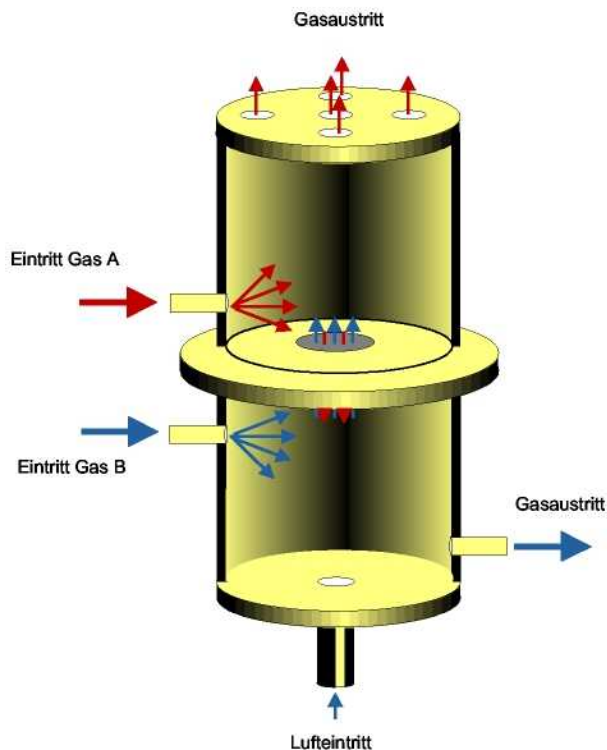


Bild 5.2: Diffusionszelle

Über die Absperrarmaturen V1 bis V4 (Bild 5.3) lassen sich die verschiedenen Gaspaare auswählen, wobei Gas B immer leichter ist als Gas A. Nach dem Durchströmen der Gasfilter, des Druckminderungsventils und der Durchflussregler erreichen die Gase die Kammern. Die elektronisch gesteuerten Magnetschlussventile MV1 bis MV3 ermöglichen ein Schließen und Öffnen der Leitungen mit hoher

Präzision. Über das Durchflussmessgerät DM kann der nachströmende Luftstrom gemessen werden, der dem Gesamtdiffusionsstrom zwischen den beiden Kammern entspricht.

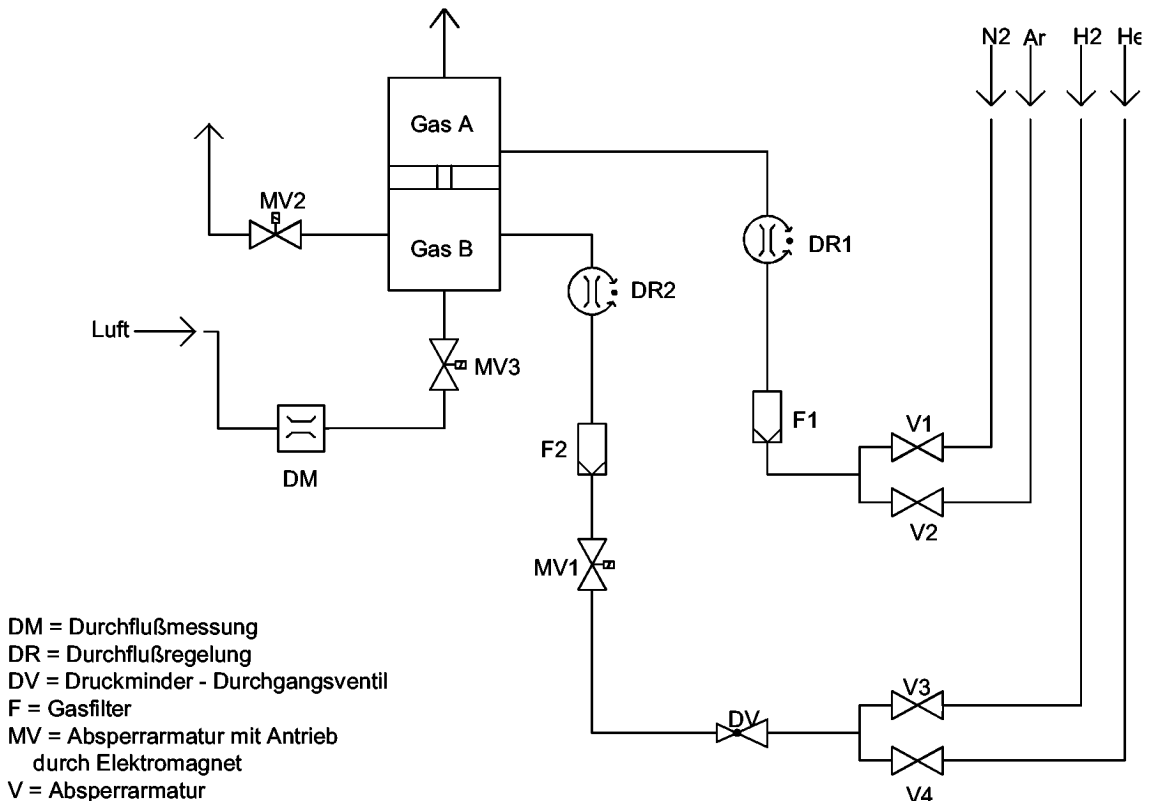


Bild 5.3: Fließbild Diffusionsversuch

5.1.2 Versuchsdurchführung

Zwei der Absperrarmaturen V1-V4 legen das jeweilige Gaspaar fest. Nach einer circa dreiminütigen Durchströmung sind die Randbedingungen, in der oberen Kammer liegt nur Gas A und in der unteren nur Gas B vor, eingestellt. Anschließend werden mit Hilfe eines Schalters die Ventile MV1 bis MV3 geschlossen beziehungsweise geöffnet. Ein Durchflußmeßgerät und ein Oszillograph zeigen den Wert des nachströmenden Luftstroms, dessen maximaler Wert abgelesen wird. Pro Gaspaar werden drei Messungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu gewährleisten. Zusätzlich erfolgt die Aufnahme der Gastemperatur und des Umgebungsdrucks.

5.1.3 Versuchsauswertung

Für die Auswertung wird das Programm D2-Cell eingesetzt, das Probendicke und Durchmesser, Stoffströme der einzelnen Gaspaare, Temperatur und Druck als Eingabegrößen benötigt. Das Programm nutzt die Lösung der Differentialgleichung

(5.2), einer binären Stofftransportgleichung, die Knudsen-Diffusion und molekulare Diffusion nach Stefan-Maxwell beinhaltet.

$$N_i = \left[\frac{\sqrt{\frac{M_i}{M_j}} \cdot y_i}{\Psi \cdot D_{ij}^m} + \frac{1}{D_i^k} \right]^{-1} \cdot \left(-c \cdot \frac{dy_i}{dx} \right) \quad [\text{mol/m}^2\text{s}] \quad (5.2)$$

Als Randbedingung gilt für die Molanteile y der Gase A und B in den beiden Kammern zum Zeitpunkt des Umschaltens t_0 der Ventile folgende Einstellung:

Probenoberseite: $y_A=1$; $y_B=0$

Probenunterseite: $y_A=0$; $y_B=1$

Auf der Probenoberseite existiert somit zum Zeitpunkt t_0 nur Gas A und auf der Probenunterseite nur Gas B. D2-Cell gleicht die Lösung der binären Stofftransportgleichung unter Berücksichtigung von Grahams Gesetz (5.1) mit den experimentell gemessenen Stoffströmen ab. Als Ergebnis ermittelt das Programm einen Verlauf Ψ über $r \cdot \Psi$. Des weiteren liefert das Programm Daten für eine Abschätzung, ob Knudsen-Diffusion oder molekulare Diffusion dominiert oder ob beide Phänomene vorliegen.

5.2 Permeationsversuch

5.2.1 Versuchsaufbau

Die Permeationszelle [60] besteht wie die Diffusionszelle aus einem Metallzylinder mit zwei Kammern zwischen die ein zu vermessendes Medium eingebaut wird (Bild 5.4). Im Gegensatz zur Diffusionsmessung strömt das Gas infolge eines Druckgradienten. Um den permeativen Stofffluß zu ermitteln, wird ein Druckgradient zwischen den Kammern aufgegeben und der Druckausgleich über die Zeit gemessen. In beiden Kammern befindet sich das gleiche Gas, so daß kein Konzentrationsgradient vorliegt.

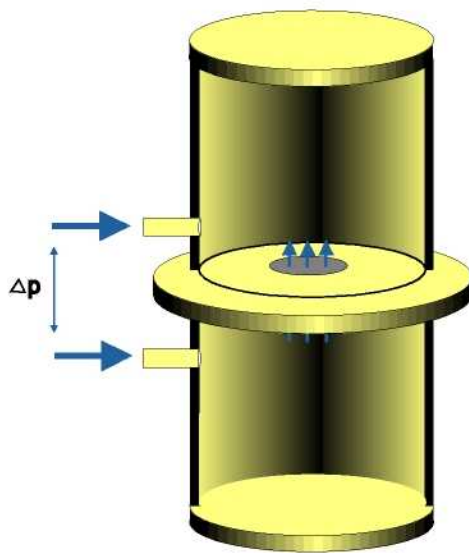


Bild 5.4: Permeationszelle

Den prinzipiellen Aufbau des Permeations-Versuchsstandes zeigt das verfahrenstechnische Fließbild in Bild 5.5.

Mit Hilfe der Ventile V1, V2 und V3 kann das Gas gewählt werden, mit dem die Probe durchströmt werden soll. Der Durchflußregler DR1 gewährleistet einen konstanten Volumenstrom. Über die Absperrarmatur V4 läßt sich während des Meßbetriebes der Absolutdruck und bei geschlossenem Ventil V6 ebenfalls der Differenzdruck zwischen den Kammern einstellen. Absolutdruck und Druckdifferenz werden an den Druckmeßgeräten P1 beziehungsweise P2 angezeigt. Die Ventile V5 und V6 dienen als Absperreinrichtung der jeweiligen Kammer, um eine Druckdifferenz zu erreichen. Die restlichen Auslaßventile V7 bis V10 verschließen die Rohrleitungen, so daß kein Gas entweichen kann, und ermöglichen zusätzlich ein kontrolliertes Ablassen der Gase nach dem Meßvorgang.

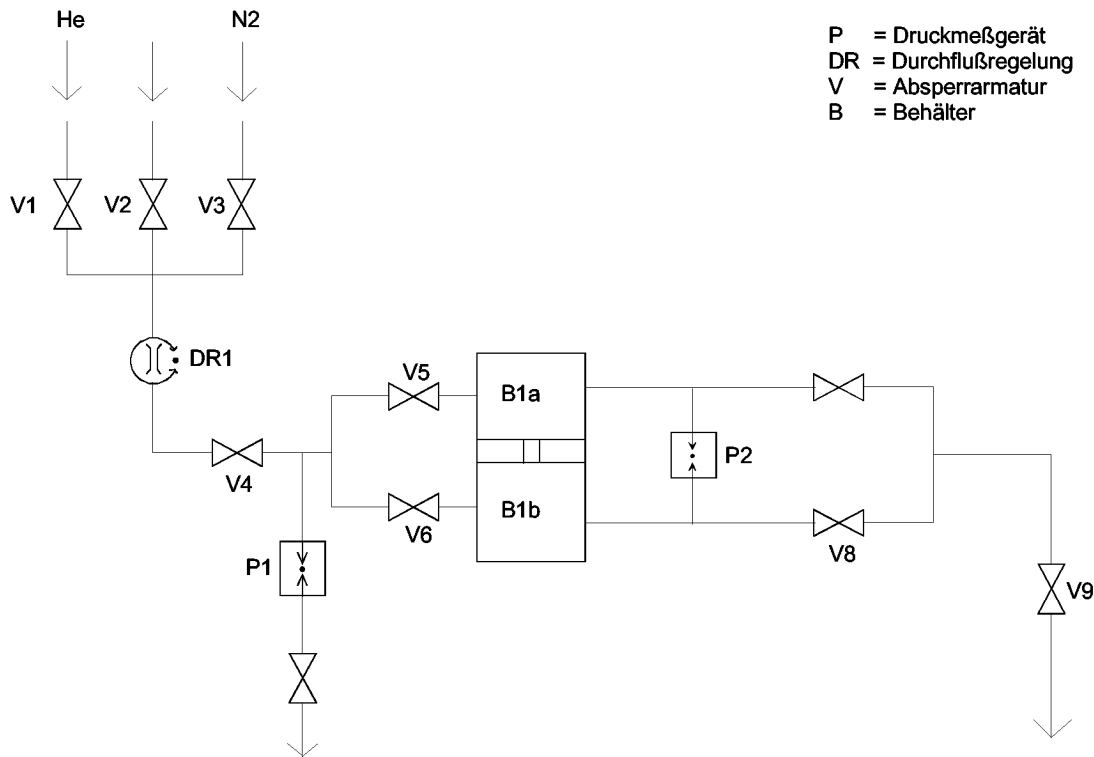


Bild 5.5: Fließbild Permeationsversuch

5.2.2 Versuchsdurchführung

Nach Einbau des Probenbehälters zwischen die beiden Kammern muß die Zelle zuerst auf Gasdichtigkeit überprüft werden. Dazu werden fünf bar Überdruck aufgeprägt und am Druckmeßgerät P1 kontrolliert; V1,V4,V5 und V6 bis Druck erreicht geöffnet, Rest geschlossen. Anschließend wird die Zelle circa fünf Minuten mit dem jeweiligen Gas (Stickstoff, Wasserstoff, Helium) gespült, um Verunreinigungen und Restgase aus den Kammern zu entfernen; V1, V4 bis V9 geöffnet, V10 geschlossen. Danach werden die Ventile V7 bis V9 geschlossen. Der Datalogger, der sämtliche Informationen der digitalen Meßgeräte aufnimmt und an einen PC übergibt, führt nun eine Nullmessung durch. Dabei zeichnet er Umgebungstemperatur, Umgebungsdruck, Gastemperatur und Absolutdruck auf. Um eine Druckdifferenz aufzuprägen wird Ventil V6 geschlossen und über das Zulaufventil V4 weiter Gas zugegeben, bis die Differenzdruckanzeige circa 50 bis 60 mbar anzeigt. Nach Schließen von V4 und V5 wird über den PC ein Meßprogramm gestartet, das den zu messenden Differenzdruckabfall über der Zeit graphisch darstellt und speichert. Nach Erreichen einer gewünschten Anzahl von Meßpunkten wird der Meßvorgang beendet. Dieser Versuch wird pro Gas für Absolutdrücke von 1 bis 6 bar durchgeführt. Die Gesamtzahl der Messungen beträgt pro Elektrodenmaterial 18.

Ein typischer Verlauf für den Differenzdruckabfall stellt Bild 5.6 dar. Δp_0 steht für den maximalen Differenzdruck zum Zeitpunkt t_0 . In diesem Diagramm sind sowohl

allgemeine Daten wie Raumtemperatur, Raumdruck, Gastemperatur und Durchmesser und Dicke der Probe als auch die Achsenabschnitte A und Steigungen B der erhaltenen Geraden vermerkt. Die fünf Geraden gehören zu den einzelnen Druckstufen, wobei die größte Druckstufe von 5 bar Überdruck den schnellsten Druckausgleich mit der Zeit erfährt.

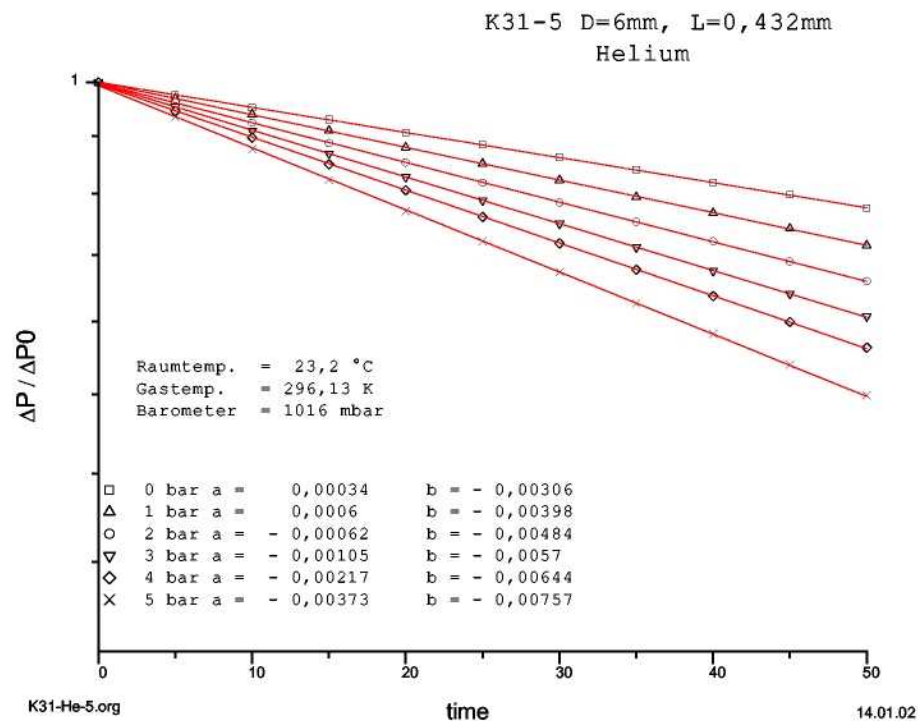


Bild 5.6: Diagramm zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten

5.2.3 Versuchsauswertung

Im folgenden sind die einzelnen Berechnungsschritte aufgeführt, die notwendig sind, um die Produkte $\langle r \rangle \cdot \Psi$ und $\langle r^2 \rangle \cdot \Psi$ zu bestimmen.

Aus einer Massenbilanz und dem idealen Gasgesetz ergibt sich für den permeativen Strom Zusammenhang (5.3). Der Verlauf des Quotients aus Differenzdruck zum Differenzausgangsdruck über die Zeit kann dem Versuch entnommen werden (Bild 5.6).

$$\ln\left(\frac{\Delta p}{\Delta p_0}\right) = \frac{2 \cdot B \cdot S}{L \cdot V} \cdot t \quad (5.3)$$

Die Größe L bezeichnet die Probendicke, V das mittlere Volumen der Zelle zuzüglich der Rohrvolumina bis zu den Absperrventilen und S die durchströmte Probenoberfläche. Der Permeabilitätskoeffizient B berechnet sich nach Umstellen der Gleichung aus den Steigungen des Differenzdruckabfalls.

Unter der Annahme, daß der Porendurchmesser bei Raumtemperatur wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge ist, vereinfacht sich die Webergleichung (4.9) zu Gleichung (5.4).

$$\frac{B_i}{d_i^k} = \omega \cdot \Psi \cdot r + \frac{p_{\text{ges}}}{8 \cdot \eta_{\text{ges}} \cdot d_i^k} \cdot r^2 \cdot \Psi \quad (5.4)$$

d_i^k beinhaltet die Abhängigkeit des Flusses von den einzelnen Molmassen M_i und der Gastemperatur T (Gleichung (5.5)).

$$d_i^k = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (5.5)$$

Über die Beziehungen (5.4) bis (5.7) können nun durch Auftragung der Terme $\frac{B_i}{d_i^k}$

gegen $\frac{p_{\text{ges}}}{\eta_{\text{ges}} \cdot d_i^k}$ die Werte der beiden Produkte $\langle r \rangle \cdot \Psi$ und $\langle r^2 \rangle \cdot \Psi$ bestimmt

werden. Dazu müssen die Steigung und der Achsenabschnitt jeweils mit einem Faktor multipliziert werden (5.6) und (5.7)[60].

$$r \cdot \Psi = \text{Achsenabschnitt} \cdot \frac{4}{\pi} \quad (5.6)$$

$$r^2 \cdot \Psi = \text{Steigung} \cdot 8 \quad (5.7)$$

Eine solche Auftragung ist zur Veranschaulichung in Bild 5.7 dargestellt.

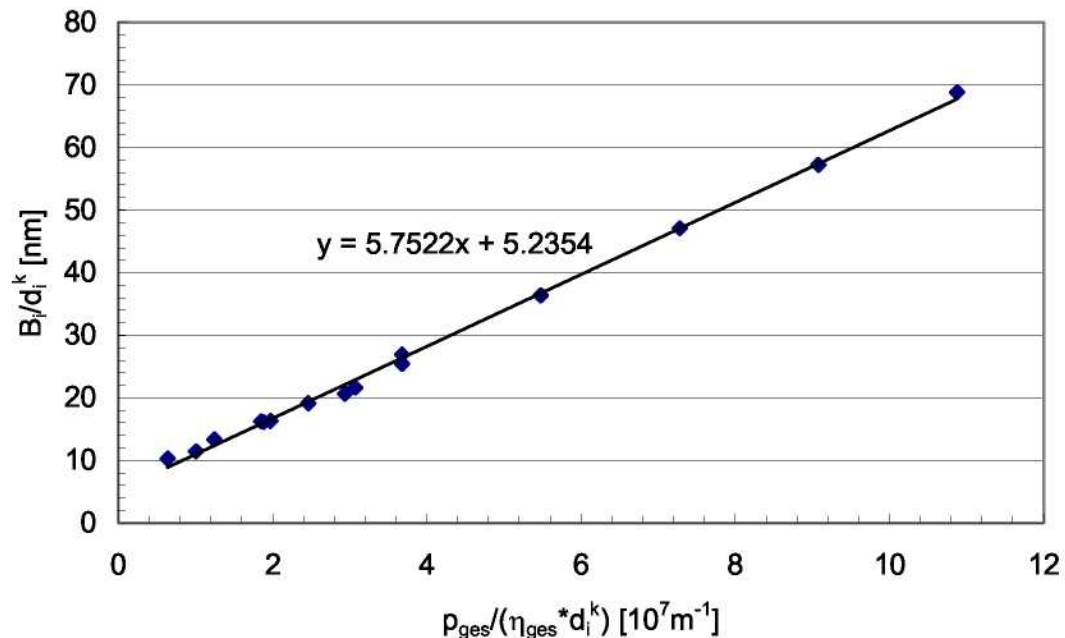


Bild 5.7: Bestimmung von $r \cdot \Psi$ und $r^2 \cdot \Psi$

Die Punkte aller Messungen liegen auf einer Geraden, so daß sich aus einer einfachen Geradengleichung Steigung und Achsenabschnitt ergeben.

Aus einer Kombination der Ergebnisse der Diffusions- und Permeationsmessungen werden die Strukturparameter bestimmt[61]. Für die bei Raumtemperatur gemessenen Strukturparameter wird angenommen, daß sie bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur des porösen Materials konstant bleiben. Höhere Betriebstemperaturen als die Sintertemperatur können zu weiteren Sinterprozessen führen.

5.3 Einspanntechniken

Beide Meßverfahren nutzen einen Probenhalter, durch den die Gase strömen. Die Probenintegration in den Halter variiert auf zwei Arten, die Bild 5.8 zeigt.

- Für den oberen Probenhalter wird die Probe auf den gewählten Durchmesser zugeschnitten, im Normalfall 5 beziehungsweise 6 mm. Ein kleinerer Durchmesser führt zu einem höheren Einfluß der Randeffekte und somit zu einem größeren Fehler. Anschließend wird die Probe in einen Schrumpfschlauch gepreßt, der dann in eine Lochscheibe geklebt wird. Diese wird dann unter Verwendung von Dichtringen zwischen zwei mit kreisförmigen Aussparungen versehenen

Metallscheiben gelegt. Diese Methode ist nur wenig fehlerbehaftet, dafür aber ungeeignet für sehr dünne Proben (Kathoden), da diese im Schrumpfschlauch nur selten gasdicht zu fixieren sind

- Proben, die eine Dicke von $<0,5$ mm besitzen, werden als größere Scheibe mit einem Durchmesser von circa 2 cm in zwei speziellen Metallträgern integriert; zusätzlich kommen Silikon-Flachdichtungen zum Einsatz. Träger und Dichtungen weisen Aussparungen des gewünschten Durchmessers auf, durch die das Gas strömen kann. Diese Methode weist den Nachteil auf, daß sich das Gas innerhalb der Probe auch senkrecht zur Stromrichtung ausbreiten kann. Dadurch ist der gemessene Stoffstrom größer als bei der obigen Variante. Dieses Phänomen ist bei dickeren Proben stärker zu beobachten als bei dünneren.

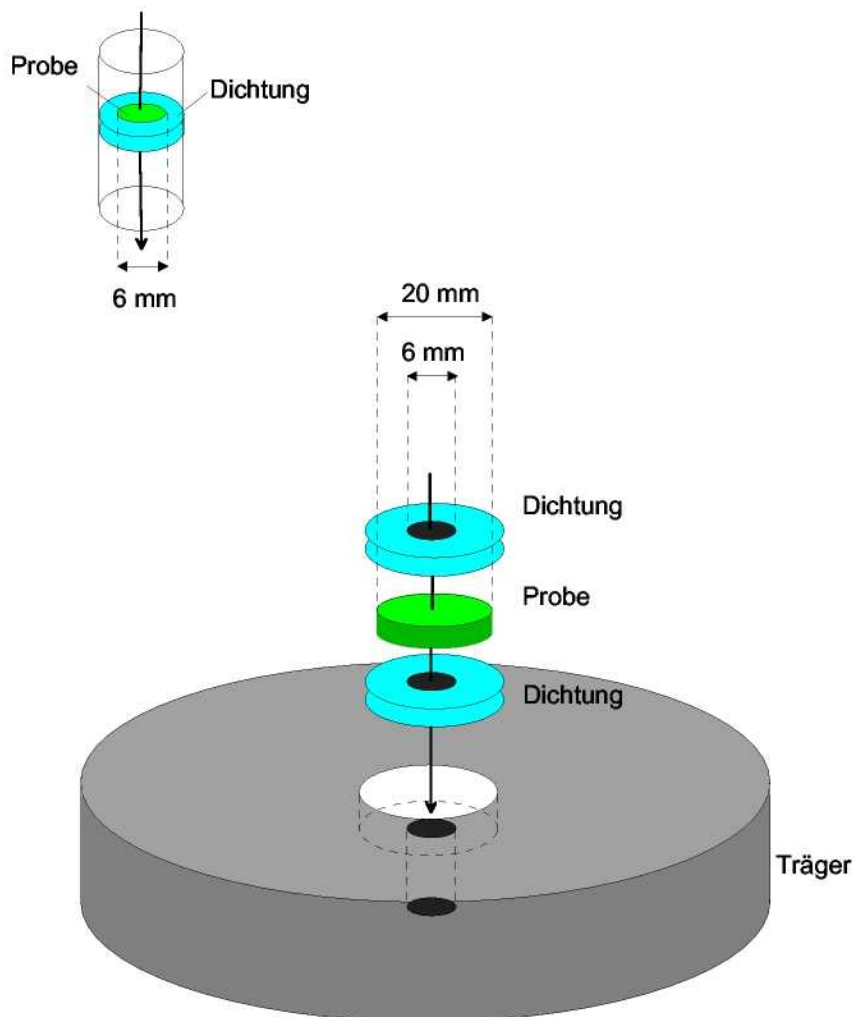


Bild 5.8: Varianten des Probeneinbaus

5.4 Reformierung Reaktionskinetik

Die Hougan-Watson Reaktionskinetik (Gleichung (4.22)) gilt für Temperaturen zwischen 600°C und 690°C. Um den Temperaturbereich auszudehnen und die Reformierungs-Kinetik an einen Cermet anzupassen, wurden Reformierungs-Experimente durchgeführt. In einem nächsten Schritt wurde der Einfluß der CO_2 -Konzentration auf den Methanumsatz untersucht.

In dem Reformierungs-Versuch wird der Cermet in einen Glaskeramik-Träger ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$) (Bild 5.9) eingesetzt. Der Träger befindet sich in einem Keramikrohr (Al_2O_3), welches in einem Ofen beheizt wird [62]. An dem Träger sind drei Thermoelemente befestigt, die die Temperatur unterhalb des Cermets messen. Das über den Träger strömende Gasgemisch setzt sich aus Methan und Wasserdampf zusammen. Im Cermet findet die Reformierungsreaktion statt. Am Austritt wird die Zusammensetzung des Gasgemisches mit einem Gas-Chromatographen bestimmt.

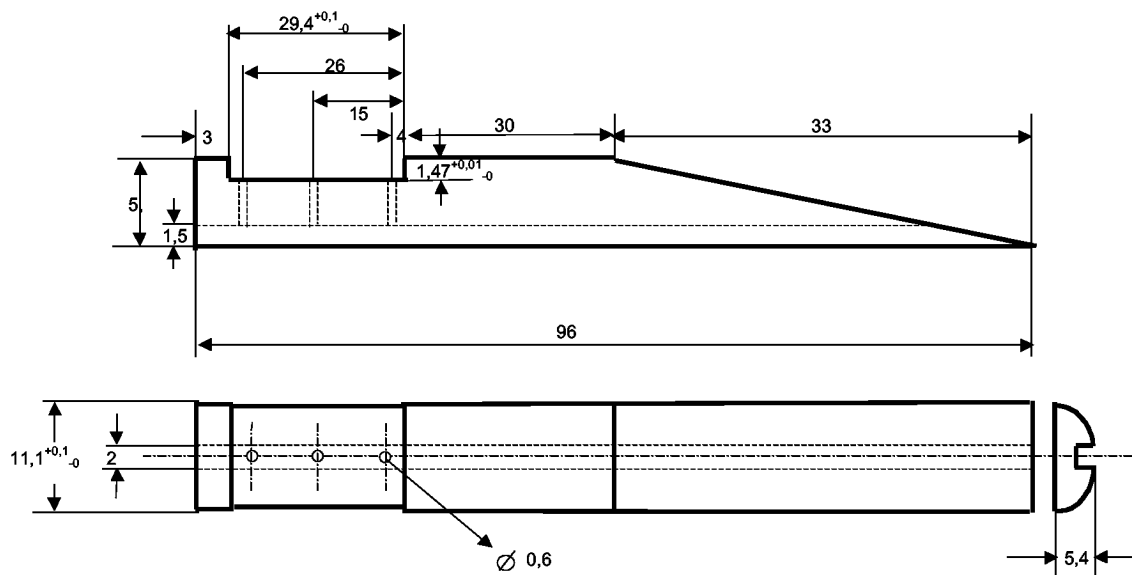


Bild 5.9: Träger Cermet, Reformierungs-Versuch

6 Ergebnisse der Experimente

Ergebnisse der Diffusions- und Permeationsexperimenten sind die Strukturparameter, die ein poröses Material nach dem MTPM beschreiben. Aus den Werten lassen sich Aussagen über das Transportverhalten der Gase in den betreffenden Proben treffen.

Als Proben dienten Kathodensubstrate, die im Rahmen eines Projektes der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) an der Universität Karlsruhe hergestellt wurden. Um die Ergebnisse der Strukturparameter direkt mit den Herstellbedingungen und Ausgangsmaterialien in Relation bringen zu können, werden zunächst Materialdaten und die Sintertemperatur dargelegt. Danach folgen die Strukturparameter und eine Betrachtung der Reproduzierbarkeit der Messungen. Reproduzierbarkeit und ein Vergleich mit Messungen einer alternativen Meßmethode, der Quecksilberporosimetrie, bilden wichtige Faktoren für die Verifikation der Experimente.

6.1 Strukturparameter

6.1.1 Probeneigenschaften

Mit den in den Kapiteln 5.1 und 5.2 beschriebenen Experimenten können die Strukturparameter poröser Medien ermittelt werden. Für die im Rahmen dieser Dissertation vermessenen Proben ist eine Charge (siehe auch Kapitel 12.2) exemplarisch in Tabelle 1 hinsichtlich Sintertemperatur, Dicke und Dichte dargestellt. Von jedem Kathodensubstrat wurden zwei Proben ausgeschnitten. Aus dem gemessenen Volumen und dem Gewicht erfolgt die Berechnung der Dichte.

Tabelle 6.1: Sintertemperatur und Materialdaten der Kathodensubstratproben (Charge 1)

Kathodenbezeichnung	Sintertemperatur	Dicke	Dichte
	[°C]	[mm]	[g/cm ³]
K 29	1200	0,467 / 0,469	4,10 / 4,15
K 33	1225	0,460 / 0,456	4,36 / 4,38
K 30	1250	0,454 / 0,459	4,53 / 4,56
K 34	1275	0,446 / 0,442	4,86 / 4,80
K 31	1300	0,439 / 0,432	5,11 / 5,27

Die Dichte der zu vermessenden Proben steigt mit zunehmender Sinter Temperatur. In Bild 6.1 sind zwei Sinterkurven aufgetragen für unterschiedliche Chargen. Charge 1 weist einen linearen Verlauf auf und Charge 2 verhält sich nicht linear, wobei die Steigung der Kurve zunächst hoch ist, zwischen 1230 und 1270°C abflacht und anschließend wieder zunimmt. Das Kathodenmaterial besteht aus strontiumdotierten Lanthanmanganat ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, LSM) mit einer theoretischen Dichte von $6,35 \text{ g/cm}^3$. Qualitativ ist aus den Verläufen zu entnehmen, daß mit steigender Sinter Temperatur die Dichte zunimmt und somit die Porosität sinkt, was sich auch auf das Stofftransportverhalten auswirkt. Beim Sintern überlagern sich mehrere Einzelvorgänge wie Diffusion, Versetzungswanderung und Reaktion zwischen Pulverkomponenten [63]. Der mittlere Partikeldurchmesser des Pulvers lag bei $3 \mu\text{m}$. In der zweiten Charge wurde noch etwas feineres Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $1 \mu\text{m}$ dazugemischt.

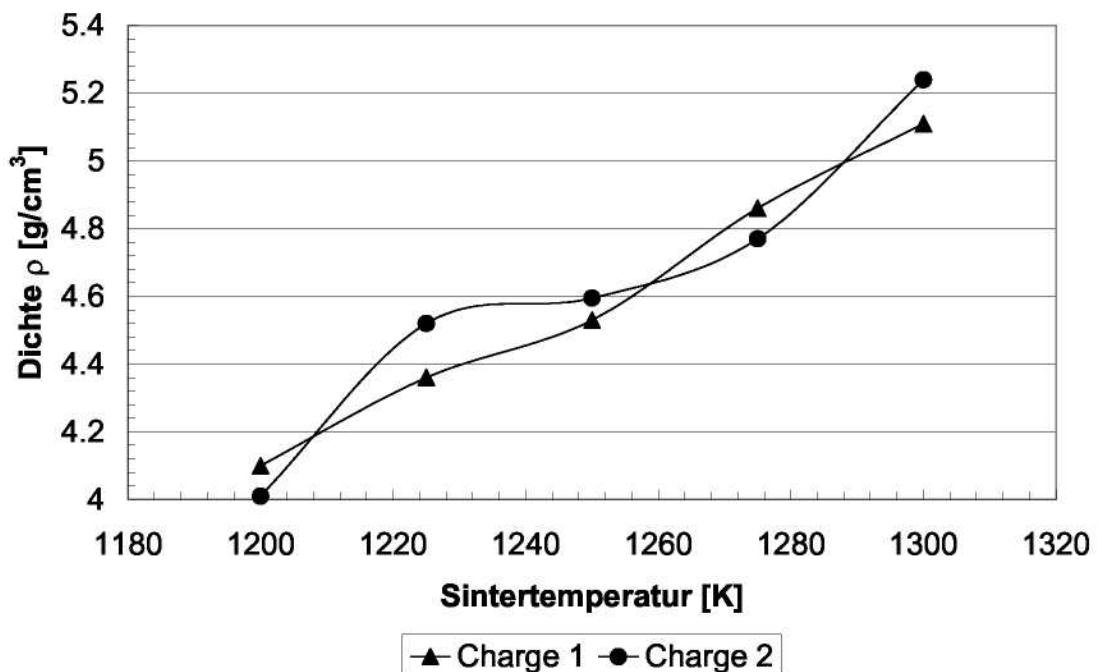


Bild 6.1: Sinterkurven von Kathodensubstraten (LSM)

Die Dicke der fertigen Proben liegt für die beiden Chargen zwischen 370 und $470 \mu\text{m}$. Auf Grund dieses geringen Wertes wurde zur Vermessung die Einspanntechnik B ausgewählt (Kapitel 5.3).

6.1.2 Ergebnisse Strukturparameter

Die Ergebnisse aus Bild 6.2 bis Bild 6.4 basieren auf Messungen von Charge 1. Ähnliche Verläufe wie bei früheren Messungen von Anoden am Forschungszentrum Jülich ergeben sich beim Auftragen der Strukturparameter gegen die Dichte der

Kathodenmaterialien. Eine fallende Tendenz der Parameter bei steigender Dichte ist zu beobachten.

Größenordnung der Strukturparameter der vermessenen Kathodenproben:

- Mittlerer Porenradius: 570 – 2400 nm
- Mittleres Quadrat des Porenradius: $35 \cdot 10^5 - 90 \cdot 10^5 \text{ nm}^2$
- Verhältnis aus Porosität und Tortuosität: 0,01 – 0,035

Die Sinter Temperatur wirkt sich direkt auf die Größe der Poren und das Hohlraumvolumen aus. Die Poren werden mit zunehmender Sinter Temperatur kleiner. Ebenso verhält sich die durchströmte Porosität. Beides verursacht eine Verringerung des Stofftransports bei hohen Dichten.

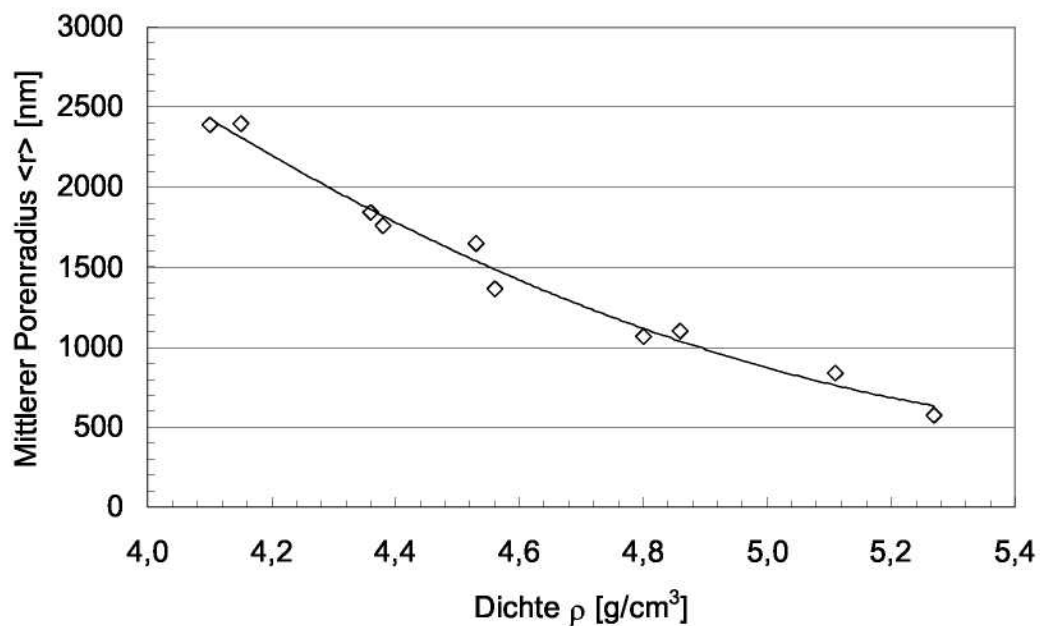


Bild 6.2: Mittlerer Porenradius als Funktion der Dichte

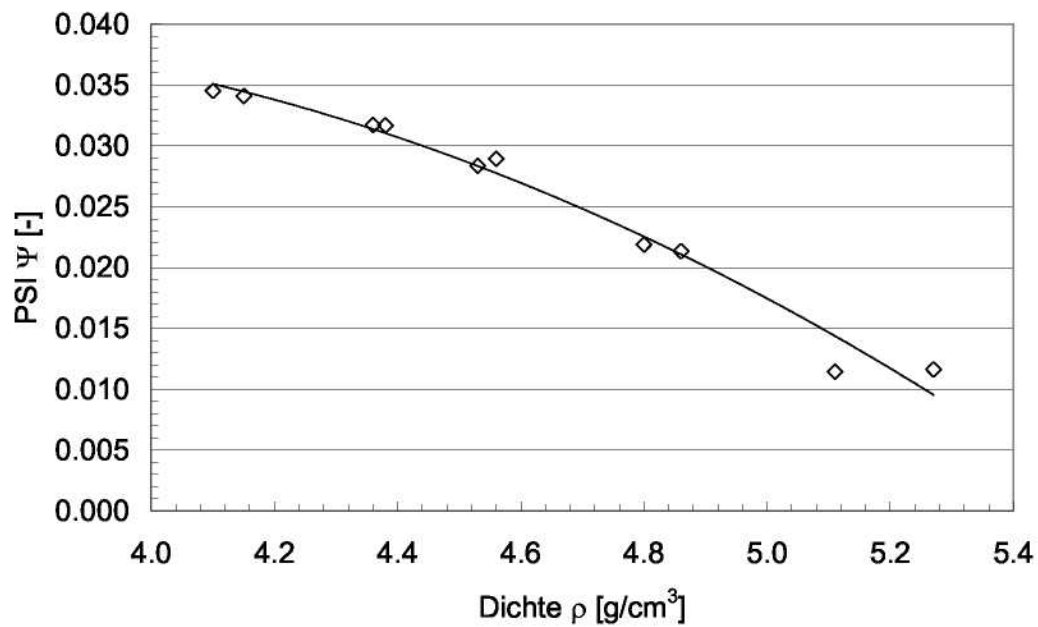


Bild 6.3: Psi als Funktion der Dichte

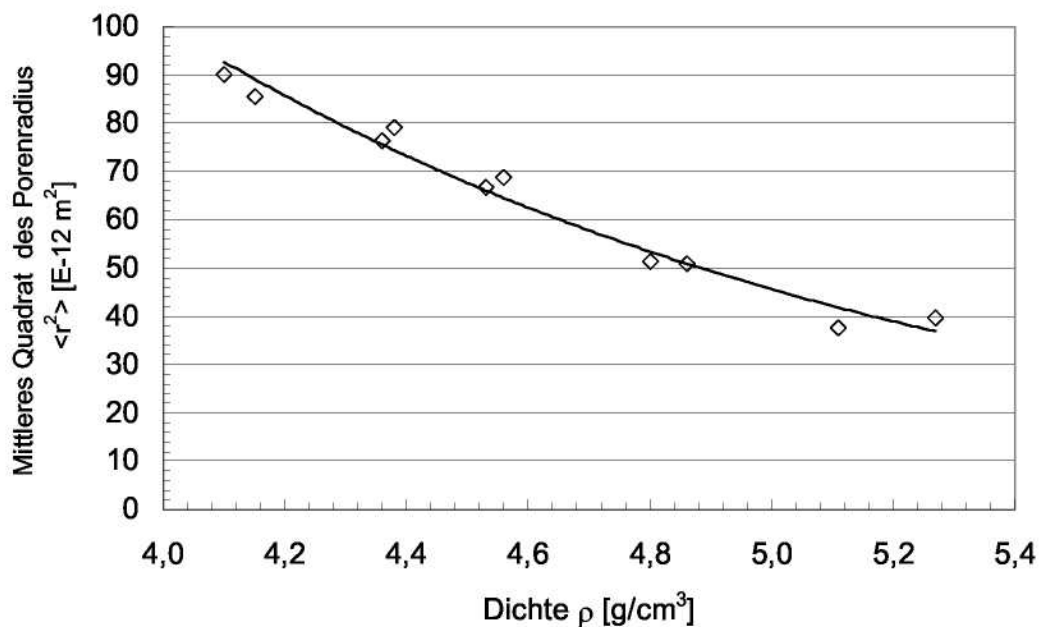


Bild 6.4: Mittleres Quadrat des Porenradius als Funktion der Dichte

Die Berechnung der Strukturparameter erfolgt nach den in den Kapiteln 5.1.3 und 5.2.3 beschriebenen Vorschriften. Da sich das mittlere Quadrat des Porenradius ähnlich verhält wie der mittlere Porenradius, wird in der weiteren Betrachtung nur noch der Porenradius selbst beziehungsweise sein Verlauf berücksichtigt.

Die Probe mit der geringsten Sinter Temperatur besitzt die besten diffusiven Eigenschaften und den höchsten Permeabilitätskoeffizienten.

6.1.3 Reproduzierbarkeit

Ein Vergleich zweier Chargen soll die Reproduzierbarkeit der hergestellten Proben hinsichtlich ihrer Strukturparameter überprüfen. Eine dreifache Messung derselben Probe ergab für Ψ und r die in Tabelle 6.2 enthaltenen Werte.

Tabelle 6.2: Vergleich einer Dreifachmessung

Messung/Probe	Porenradius $\langle r \rangle$ [nm]	Porosität/Tortuosität Ψ [-]
1/A65a	2405	0,035
2/A65a	2350	0,037
3/A65a	2355	0,037
Mittelwert	$2370 \pm 1,28\%$	$0,036 \pm 3,18\%$

Die Werte unterscheiden sich von dem gebildeten Mittelwert des mittleren Porenradius um maximal 2,3% und bei Ψ um maximal 2,9%.

Innerhalb einer Charge variieren die Dichten von Proben der gleichen Sintertemperatur mit einer mittleren Abweichung von 1,4% und einer maximalen von 3,1%. Die Dichten der zweiten Charge unterscheiden sich von denen der ersten im Mittel um 2,5% und maximal um 3,4%. Diese Werten belegen eine gute Übereinstimmung der Dichten unterschiedlicher Chargen.

Tabelle 6.3: Vergleich Charge 1 und 2

Sintertemperatur [K]	1200	1225	1250	1275	1300
Porenradius Charge 1 [nm]	2391	1842	1651	1103	839
Porenradius Charge 2 [nm]	3050	1724	1580	1090	660
Abweichung [%]	27,56	-6,41	4,30	1,18	21,33
Ψ Charge 1	0,035	0,032	0,028	0,021	0,011
Ψ Charge 2	0,028	0,027	0,024	0,021	0,01
Abweichung [%]	-18,89	-14,88	15,40	1,64	12,59
Dichte Charge 1 [g/m ³]	4,1	4,36	4,53	4,86	5,11
Dichte Charge 2 [g/m ³]	4,02	4,51	4,65	4,77	5,24
Abweichung [%]	-1,95	3,44	2,65	1,85	2,54

Eine Auftragung des Porenradius gegen die Dichte zeigt, daß die beiden Chargen sich sehr gut durch eine gemeinsame Trendlinie erfassen lassen (Bild 6.5).

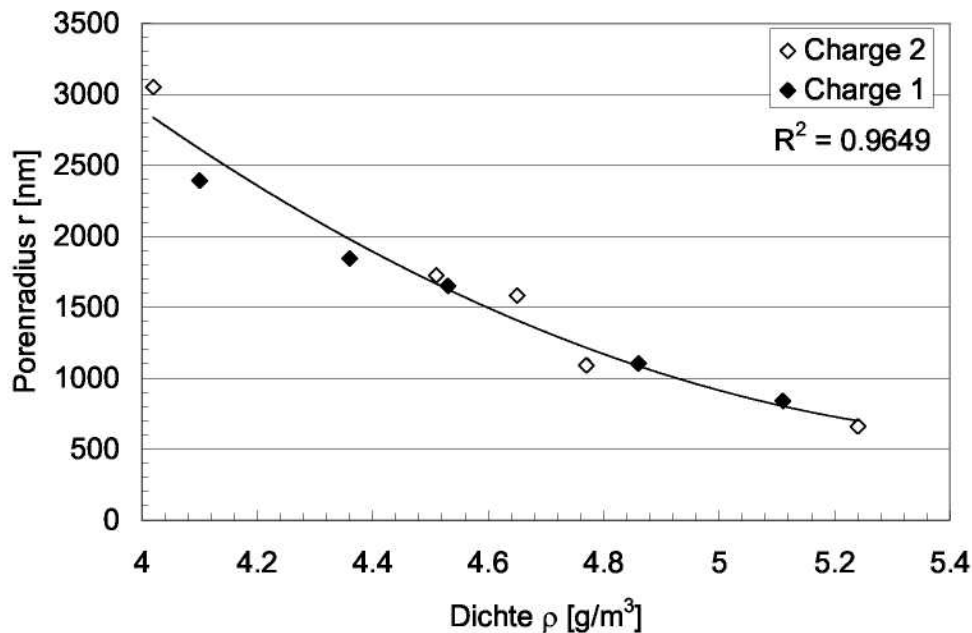


Bild 6.5: Porenradius Charge 1 und 2

Der Korrelationskoeffizient vergleicht die Funktionswerte der Trendlinie mit den gemessenen Punkten. Der Wert von 0,9649 des Korrelationskoeffizienten verdeutlicht die hohe Genauigkeit der Trendlinie. Ein Wert von "eins" entspräche einer hundertprozentigen Korrelation zwischen gemessenen Werten und Trendlinie. Schon geringe Änderungen der Dichte beeinflussen Porenradius und Porosität beziehungsweise Tortuosität. Um eine vordefinierte Struktur herzustellen, müßte die Dichte mit sehr hoher Genauigkeit auf einen Wert eingestellt werden, was angesichts der komplexen Vorgänge beim Sintern schwierig ist.

Insgesamt ist die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messung mit einem Fehler <3% sehr gut, bei unterschiedlichen Chargen wirkt sich jedoch selbst ein geringfügiger Dichteunterschied deutlich auf die Strukturparameter aus. Da die Strukturparameter entscheidend für den Stofftransport in dem porösen Medium sind, muß entweder ein Grenzwert der Dichte, der sich aus Simulationsergebnissen ableitet, unterschritten werden oder ein Bereich für die Dichte angegeben werden, der sich durch das Sintern einhalten läßt.

6.1.4 Vergleich Strukturparameter Anode-Kathode

Um eine Vorstellung für die Größenordnung der Werte Ψ und r für Anode und Kathode zu bekommen, sind hier die wesentlichen Daten für einen Standardcermet NZ 40 und die Kathode K29 aufgelistet. NZ 40 wird zur Zeit mit diesen Eigenschaften am

Forschungszentrum Jülich verwendet und K29 besitzt von den untersuchten Proben die am besten geeigneten Strukturparameter für den Stofftransport.

Tabelle 6.4: Strukturparameter Anode-Kathode

Probe	Porenradius $\langle r \rangle$ [nm]	Porosität/Tortuosität Ψ [-]	Dichte ρ [g/cm ³]
K29	2405	0,035	4,1
NZ 40	1032	0,152	3,90 (reduziert)

Auffällig ist der große Unterschied der Ψ -Werte zwischen den beiden Proben. Während der mittlere Porenradius bei der Anode halb so groß wie von der Kathode ist, weist Ψ mehr als den vierfachen Wert auf. Dieses wird sich auch in der Simulation auf den Stofftransport auswirken, da beide Parameter wesentlichen Einfluß besitzen.

6.1.5 Dickeneinfluß

Die bisher diskutierten Kathodenproben besaßen alle eine Dicke von 430-470 μm . In einer Charge fällt auf, daß die Strukturparameter für Proben gleicher Sintertemperatur aber unterschiedlicher Dicke nicht identisch sind. Die Messung der Probe (A20) mit einer Dicke 218 μm ergab zum Beispiel für den Wert Ψ einen Unterschied von 100% zu einer Probe mit der Dicke 564 μm bei gleicher Sintertemperatur und im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Dichten (A20 : 3,84 g/cm³; A65 : 3,86 g/cm³). Der mittlere Porenradius der beiden Proben wies dagegen eine gute Übereinstimmung mit einer Abweichung kleiner 5% auf. Um Meßfehler auszuschließen, wurde eine Versuchsreihe Diffusionsmessungen mit unterschiedlichen Dicken von einer Probe bekannter Struktur durchgeführt. Als Probe diente eine Aluminiumoxid Keramik (Al₂O₃) der Firma Kerafol, die mit einer Dicke von 2 mm und Herstellerangaben zum Porenradius bestellt werden konnte. Die Probe wurde von 2 mm Dicke in 0,5 mm Schritten auf 0,5 mm abgeschliffen und jeweils der Durchfluß gemessen. Bei einer Halbierung der Dicke sollte ungefähr eine Verdopplung des Diffusionsstromes zu beobachten sein, da der Durchfluß nach Gleichung (3.31) direkt von der Dicke der Probe abhängt.

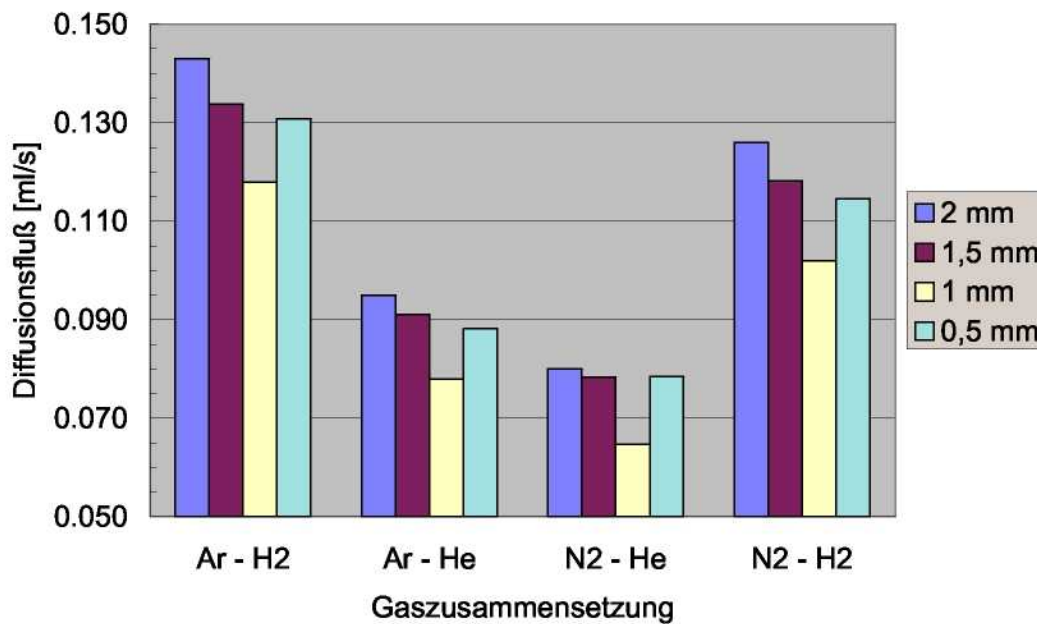


Bild 6.6: Diffusionsmessung bei Variation der Dicke

Die in Bild 6.6 enthaltenen Diffusionsflüsse verhalten sich jedoch nicht wie erwartet. Im Gegenteil sinkt sogar der Durchfluß bei kleinerer Dicke. Um diese Tendenz zu erklären, helfen REM Aufnahmen der Probenoberflächen.

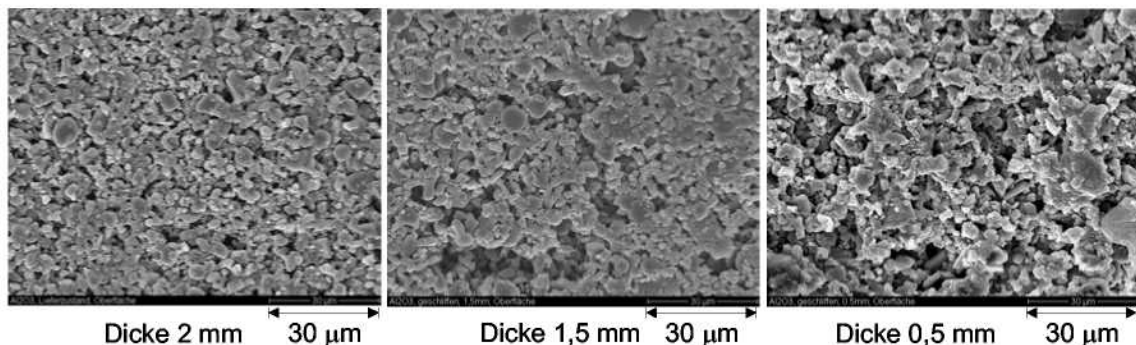


Bild 6.7: REM-Aufnahmen von Aluminiumoxid Keramiken unterschiedlicher Dicke

Die REM-Aufnahmen zeigen, daß das Abschleifen der Probe die Oberfläche verändert. Dieses wirkt sich auf die Strukturparameter aus, die nur Mittelwerte über die ganze Dicke widerspiegeln. Der mittlere Porenradius stieg bei einem Beispiel von 2040 auf 3790 nm und Ψ sank von 0,11 auf 0,024. In einer zweiten Versuchsreihe wurden anschließend mehrere Proben übereinandergelegt. Hier kann eine Veränderung der Struktur ausgeschlossen werden.

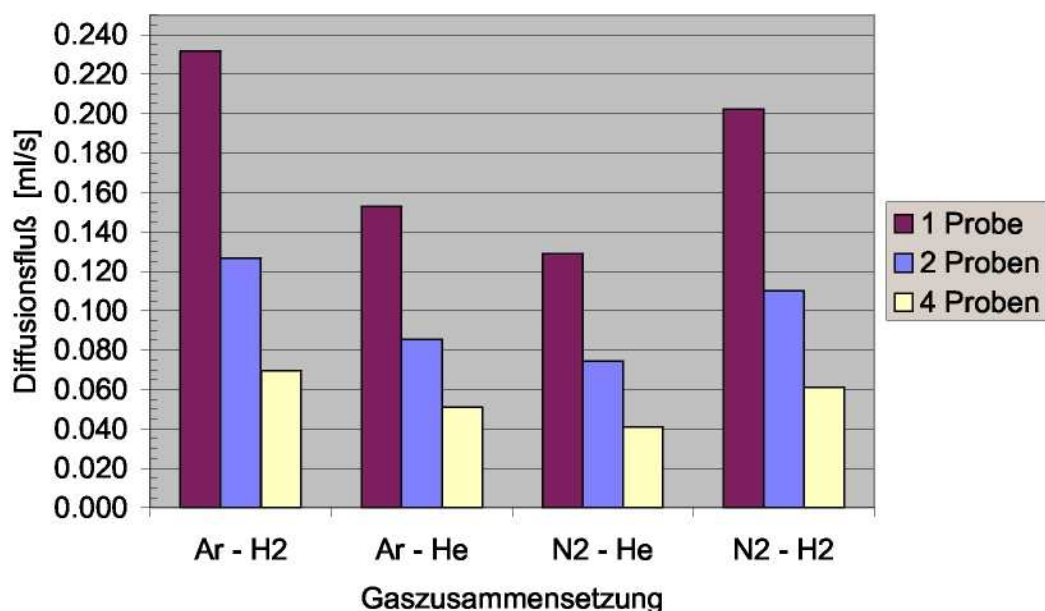


Bild 6.8: Diffusionsmessung übereinanderliegender Proben

In Bild 6.8 halbieren sich die Diffusionsflüsse ungefähr bei zwei übereinanderliegenden Proben. Die Strukturparameter variieren bei dieser Methode nur noch in einem engen Bereich (Tabelle 6.5).

Tabelle 6.5: Strukturparameter übereinanderliegender Proben

	1 Probe	2 Proben	4 Proben
Porenradius	1015	1100	850
Ψ	0,15	0,17	0,19

Eine Erklärung für die Abweichung kann durch die sich bildenden Zwischenräume zwischen den übereinanderliegenden Proben gegeben werden. Mit zunehmender Anzahl der Proben steigt auch der Fehler. Die Größenordnung stimmt jedoch überein, so daß die Meßmethode nicht sensitiv auf die Dicke der Probe reagiert. Des weiteren ist der Porenradius mit 1015 nm mit den Herstellerangaben konform. Der Hersteller bestimmt seinen Porenradius laut Angabe mittels einer Messung, in der ein Fluid durch die Probe gedrückt wird. Diese gute Übereinstimmung sollte jedoch nicht überbewertet werden, da Strukturparameter modellabhängig sind.

Grund für die dickenabhängigen verschiedenen Strukturparameter der Kathodenproben muß in der Herstellung liegen. Ein Grund könnte in unterschiedlichen Partikelgrößen liegen und ein weiterer in unterschiedlichen Temperaturverteilung beim Aufheizen in den Proben. Der erste Grund erscheint wahrscheinlicher, da die Dicke

von maximal 500 μm eine homogene Temperatur gewährleisten sollte. Außerdem wurde wie bereits erwähnt in der zweiten Charge Pulver mit einem geringeren mittleren Partikeldurchmesser beigemischt.

6.1.6 Vergleich mit der Meßmethode Quecksilberporosimetrie

Für einzelne Kathodenproben wurde eine Quecksilberporosimetrie am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1 (IWV-1) durchgeführt. Diese Vergleichsmessung läßt eine direkte Gegenüberstellung des Porenradius mit den Diffusions- und Permeationsmessungen zu. Die Diffusions- und Permeationsmessungen liefern einen mittleren Porenradius von 3270 nm, den Wert Ψ mit 0,035 und die geometrisch ermittelte Dichte beträgt 3,66 g/cm^3 . Aus der geometrisch ermittelten Dichte folgt mit der theoretischen Dichte von 6,35 g/cm^3 eine Porosität von 42%. Die Quecksilberporosimetrie ergibt dagegen für den mittleren Porenradius einen Wert von 600 nm. Bild 6.9 zeigt die dazugehörige Porengrößenverteilung der Kathodensubstratprobe A50a. Die Verteilung weist einen erkennbaren Anteil von groben Poren auf, die größer sind als der mittlere Porenradius.

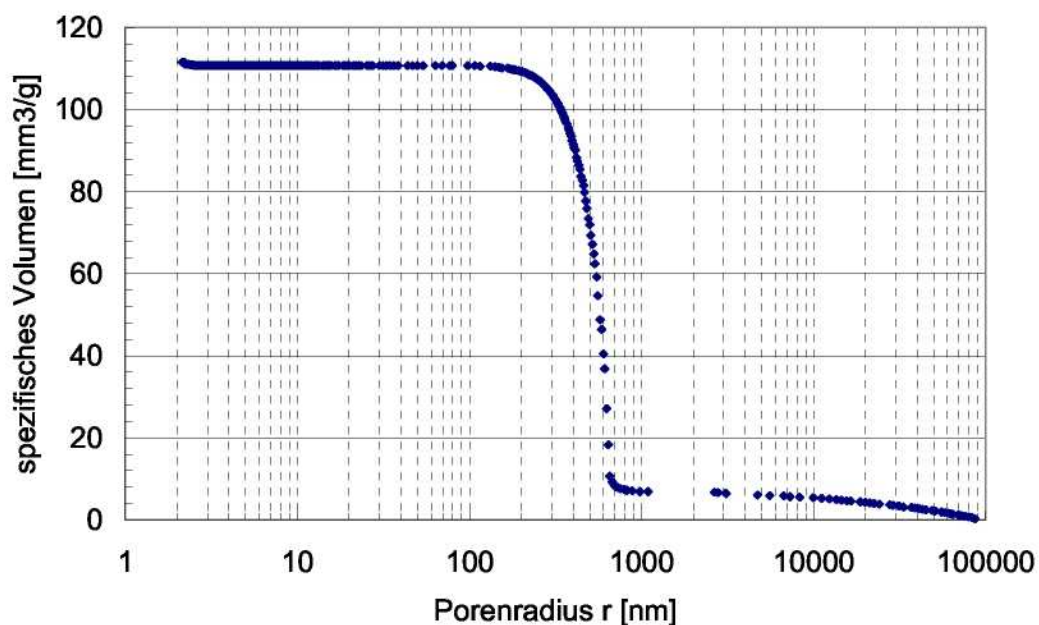


Bild 6.9: Quecksilberporosimetrische Porenradienverteilung des Kathodensubstrates A50a

Außerdem wurde die Gesamtporosität der zugänglichen Poren gemessen, sie beträgt 40%. Sie weicht etwa 5% von der geometrisch ermittelten Porosität ab.

Die Quecksilberporosimetrie liefert einen deutlich kleineren mittleren Porenradius, als Diffusions- und Permeationsexperimente. Allgemein neigt Quecksilberporosimetrie

eher zu kleinen Porenradien und die Messungen an Wicke-Kallenbach-Zellen tendieren zu hohen Porenradien der Makroporen; [18],[64].

Die Porosität der Quecksilberporosimetrie ist dagegen im Vergleich mit dem Wert Ψ der Diffusions-/Permeationsmessung sehr hoch, insbesondere wenn man die Tortuosität berücksichtigt. Mit einem Wert von 3, der in der Literatur als Richtwert genannt wird ergibt sich für die Wicke-Kallenbach Zelle aus Ψ eine Porosität von circa 10,5%.

Das Produkt von Ψ und r ist für die Wicke-Kallenbachzelle mit 130 nm höher als für die Quecksilberporosimetrie (80 nm bei $\tau=3$). Abhängig vom Modell bewirken diese Parameter einen größeren Einfluß auf Knudsen- oder molekulare Diffusion.

6.2 Reaktionen

6.2.1 Umsätze Referenzpunkte

In Bild 6.10 zeigt die Kurve U_{exp} die experimentell ermittelten Methanumsätze bei der Reformierungsreaktion ((3.1), Kapitel 3.1). Wie in Kapitel 4.2.2.2 erwähnt wird ein Vorfaktor ξ anhand dieser experimentellen Daten ermittelt. Dazu dient ein Simulationslauf mit dem eindimensionalen Simulationsprogramm (Kapitel 7.2.1), der den simulierten Methanumsatz an einem Temperaturpunkt an den experimentellen Methanumsatz anpaßt. Aus diesem Grund sind die experimentellen und simulierten Methanumsätze bei 688°C gleich. Die Methanumsätze sind mit dem gleichen $\xi=3,76e-5$ simuliert und zeigen im Bereich von 670°C bis 800°C mit einer mittleren Abweichung von 3,7% eine gute Übereinstimmung verglichen mit den experimentell ermittelten Werten. Da die in den mehrdimensionalen Modellen simulierte Reformierungsreaktion in dem Temperaturbereich von 700°C bis 800 °C stattfindet, wird dieser Vorfaktor dort eingesetzt.

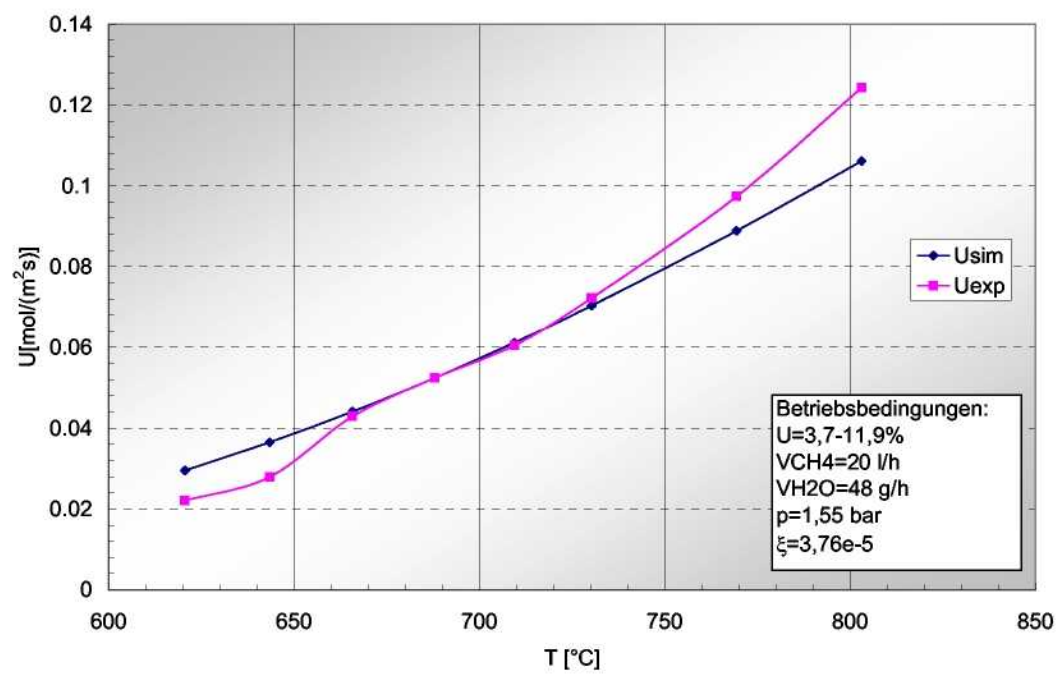


Bild 6.10: Experimentelle und simulierte Methanumsätze

7 Simulation

7.1 Allgemeines, Gitter, Genauigkeit

Die durchgeführten Simulationen lösen Bilanzgleichungen eines Systems zur Bestimmung von Stoffgrößen und deren Verläufen innerhalb vorgegebener Bilanzräume. Dazu können Stoff- und Wärmebilanzen zählen, die parallel oder nacheinander iterativ gelöst werden.

Gittergröße und -form wirken sich auf die Genauigkeit der gefundenen Lösung und auf die Rechendauer aus. Jede Zelle eines Gitters mittelt die Zustandsgrößen wie Konzentration oder Temperaturen, so daß große Änderungen innerhalb einer Gitterzelle Ungenauigkeiten hervorrufen. In diesem Kapitel werden zwei unterschiedliche Simulationsprogramme für den eindimensionalen und den mehrdimensionalen Fall erläutert. Das mehrdimensionale Programm nutzt Vereinfachungen, um die Rechengeschwindigkeit zu erhöhen. Ein Vergleich der Vereinfachungen mit der exakten Rechnung im eindimensionalen Fall zeigt eine gute Übereinstimmung. Das eindimensionale Simulationsprogramm ist in MATLAB programmiert und das mehrdimensionale in dem CFD-Programm FLUENT. Eine Beschreibung der CFD Software erfolgt in dem Kapitel 7.3.

7.2 MATLAB

7.2.1 1D-Geometrie, Randbedingungen

Das MATLAB Programm löst für den eindimensionalen Fall Differentialgleichungen der Stoffbilanzen (Gleichung (4.16)) und bei nicht-isothermer Rechnung zusätzlich der Wärmebilanzen (Gleichung (3.19)). Die in Bild 7.1 diskretisierten Zellen befinden sich unterhalb des Brenngas- oder Luftkanals, je nachdem welche Elektrode berechnet wird. In die Bilanzen gehen anodenseitig Reformierung und Shiftreaktion sowie als Randbedingung in beiden Elektroden die Elektrochemie ein. Als Stofftransportmodell dient das MTPM. Die Vorgabe der Gaskonzentration legt die Randbedingung an der Position unterhalb des Kanals fest. Die mathematische Lösung der Differentialgleichung erfolgt nach dem Differenzenverfahren. Detaillierte Beschreibungen des Programms finden sich für die Anode unter [50] und [65]. Die Struktur des Programms gilt auch für die Kathode mit der Anmerkung, daß andere Komponenten, Stickstoff und Sauerstoff, auftreten und keine Reformierungs- und Shiftreaktion stattfindet.

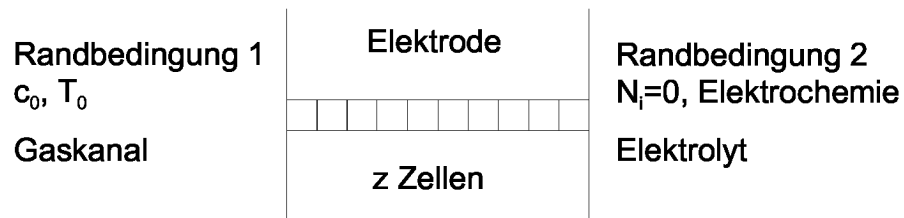


Bild 7.1: 1D Lösungsschema, Geometrie

7.2.2 Vergleich MTPM versus Fick'sches Gesetz mit abgebildetem Diffusionskoeffizienten

Für die mehrdimensionale Modellierung wird wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben ein abgebildeter Diffusionskoeffizient verwendet. Erste Simulationsvergleiche sollen zeigen, daß Mittelung und MTPM hinreichend übereinstimmen. Außerdem kann über den Wilke-Ansatz ein effektiver Diffusionskoeffizient berechnet und mit dem abgebildeten verglichen werden. Für den Vergleich der beiden Modelle gelten folgende Randbedingungen:

Strukturparameter eines Anodenmaterials:

- Porenradius = 1032 nm
- Mittleres Quadrat des Porenradius = $4,571 \cdot 10^5 \text{ nm}^2$
- $\Psi = 0,152$

Betriebsparameter:

- Betriebstemperatur = 700°C
- Betriebsdruck = 1,013 bar
- Stromdichte = $0,5 \text{ A/cm}^2$
- Anodendicke = 1,5 mm

Eine weitere Randbedingung bilden die Molanteile, die einem 30% vorreformierten Erdgas entsprechen, direkt am Eintritt in die Brennstoffzelle.

- $y_{\text{CH}_4} = 0,171$
- $y_{\text{CO}} = 0,0228$
- $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4726$
- $y_{\text{H}_2} = 0,2834$
- $y_{\text{CO}_2} = 0,0502$

Die Anode ist in 40 Zellen diskretisiert. Bild 7.2 zeigt die nach dem MTPM berechneten Konzentrationsverläufe der Brenngaskomponenten innerhalb der Anode. Die linke Seite des Diagramms entspricht der Grenze Anode/Brenngaskanal und die rechte der Grenze Anode/Elektrolyt. Methan und Wasser nehmen durch die Reformierungsreaktion ab, Wasserstoff und Kohlenmonoxid entstehen als Produkte. In der letzten Zelle verbrauchen die elektrochemischen Reaktionen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, so daß eine leichte Abnahme im Verlauf erkennbar ist. Diese Verläufe wurden nach dem MTPM berechnet und dienen als Grundlage für einen Vergleich und eine Fehlerabschätzung anderer Rechnungen. Der mittlere Fehler zwischen der Standardsimulation und einer Vergleichsrechnung berechnet sich nach Gleichung (7.1). In jeder der n Zellen wird die Konzentration c der beiden Rechnungen verglichen und zur Bestimmung des mittleren Fehlers die Summe der Einzelfehler durch n geteilt. Der maximale Fehler entspricht der höchsten Differenz der n Zellen.

$$F_{\text{mittel,Vergleich}} = \frac{\sum_{z=1}^n \frac{c_{\text{Vergleich}}^z - c_{\text{MTPM}}^z}{c_{\text{MTPM}}^z}}{n} \cdot 100 \quad (7.1)$$

Alle in diesem Kapitel angegebenen Abweichungen beruhen auf der Gleichung (7.1).

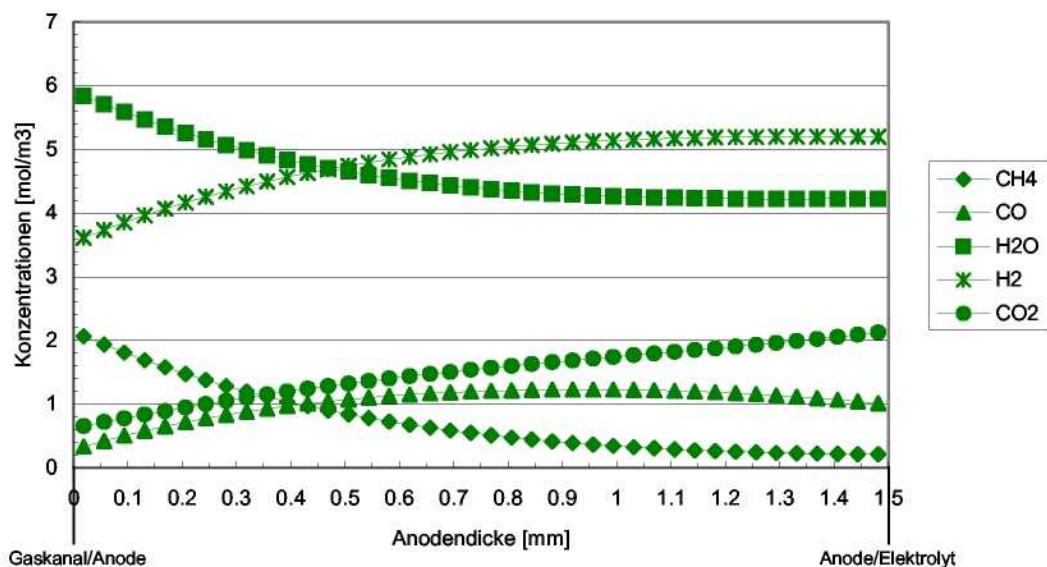


Bild 7.2: Konzentrationsverläufe MTPM

Die abgebildeten Diffusionskoeffizienten lassen sich aus Verläufen wie in Bild 7.2 dargestellt berechnen. In jeder Zelle und für jede Komponente ergibt sich nach Gleichung (4.15) ein Diffusionskoeffizient. Der abgebildete Diffusionskoeffizient ist eine Mittelung der in jeder Zelle berechneten Diffusionskoeffizienten, wobei eine Mittelung des linearen Bereichs in den ersten 10 Zellen die beste Übereinstimmung lieferte. Eine Mittelung über 40 Zellen zeigte größere Abweichungen bedingt durch auftretende Minima und Maxima infolge der elektrochemischen Umsätze. An diesen Stellen nähert sich der Stoffstrom der jeweiligen Komponente dem Wert Null, so daß sehr hohe Werte für Diffusionskoeffizienten in der jeweiligen Zelle entstehen. Durch Mittelung der ersten 10 Werte wird dieses vermieden. Tabelle 7.1 zeigt die abgebildeten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der gewählten Mittelung. Mit diesen Werten wurde eine Vergleichssimulation durchgeführt, bei der sich der Stofftransport nach dem Fick'schen Gesetz berechnet. Der angegebene größte Fehler entspricht der größten mittleren Abweichung einer Komponente zwischen dem MTPM Konzentrationsprofil und dem Konzentrationsprofil des abgebildeten Diffusionskoeffizienten. Die 46 % beziehen sich zum Beispiel auf Kohlenmonoxid (Bild 7.3) und zeigen, daß eine Mittelung über die gesamte Zellzahl eine wesentliche Abweichung hervorruft. Der mittlere Fehler aller Komponenten beträgt 15,9% bei dieser Rechnung. Dagegen ähneln sich die Diffusionskoeffizienten in den ersten beiden Fällen und die Fehler sind in beiden Fällen zu vernachlässigen. Gewählt wurden die Diffusionskoeffizienten aus der zweiten Mittelung, da hier der mittlere Fehler mit 0,7% am kleinsten ist.

Tabelle 7.1: Vergleich der Mittelung abgebildeter Diffusionskoeffizienten

Mittelung Zellen	$D_{CH_4}^{abg}$	D_{CO}^{abg}	$D_{H_2O}^{abg}$	$D_{H_2}^{abg}$	$D_{CO_2}^{abg}$	größter Fehler [%]	mittlerer Fehler [%]
1	2,7e-5	2,6e-5	3e-5	9e-5	2,1e-5	1,5	1,00
1-10	2,74e-5	2,6e-5	3e-5	9,1e-5	2,15e-5	1,1	0,7
1-40	2,76e-5	11,5e-5	2,55e-5	9e-5	2,23e-5	46	15,9

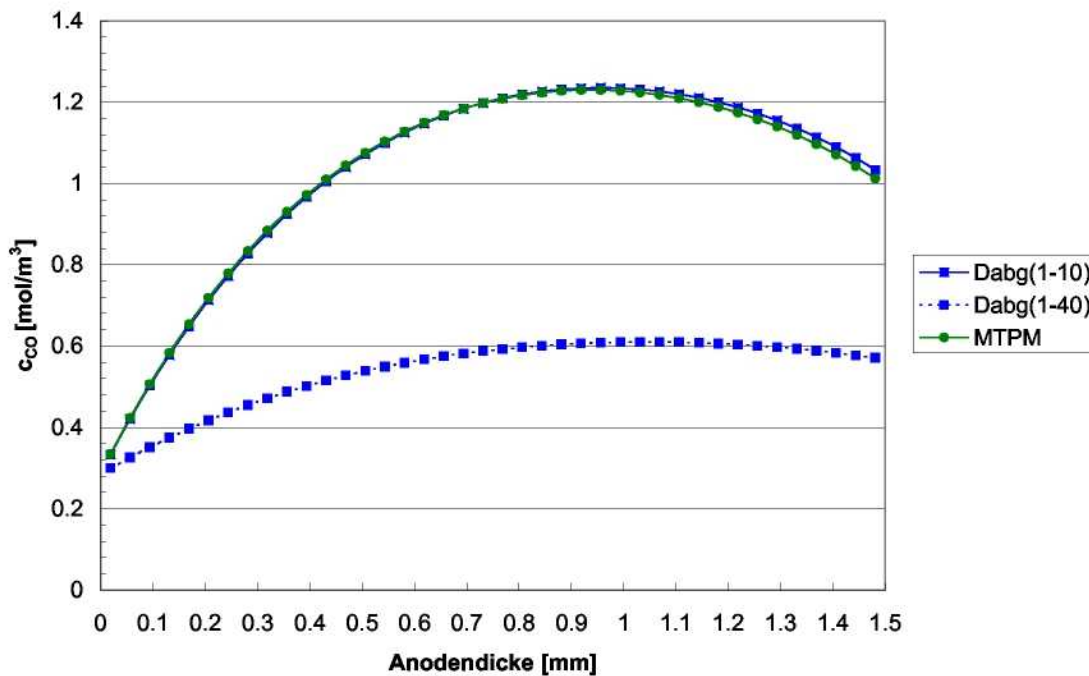


Bild 7.3: Konzentrationsprofile von Kohlenmonoxidverläufe bei unterschiedlicher Mittelung

Im mehrdimensionalen Fall ändern sich zusätzlich Temperatur und Randkonzentrationen, so daß ein weiterer Simulationsvergleich mit den gewählten Diffusionskoeffizienten aus der Mittelung der Zellen 1 bis 10 bei veränderter Temperatur und bei anderen Randkonzentrationen durchgeführt wurde. Die Temperatur fließt mit $T^{1,75}$ in den binären Diffusionskoeffizienten ein und mit $T^{0,5}$ in den Knudsen-Diffusionskoeffizienten. Dieser Temperatureinfluß wird in der folgenden Simulation, die weiterhin die konstanten abgebildeten Diffusionskoeffizienten verwendet, vernachlässigt. Die Simulation mit veränderter Temperatur soll feststellen, ob die Vernachlässigung des Temperatureinflusses auf die Diffusionskoeffizienten einen großen Fehler verursacht. Als Temperatur wurde 800°C eingestellt und für die Randkonzentrationen ein Gemisch mit den Molanteilen $y_{\text{CH}_4}=0,001$, $y_{\text{CO}}=0,088$, $y_{\text{H}_2\text{O}}=0,338$, $y_{\text{H}_2}=0,473$ und $y_{\text{CO}_2}=0,1$ (Bild 7.4).

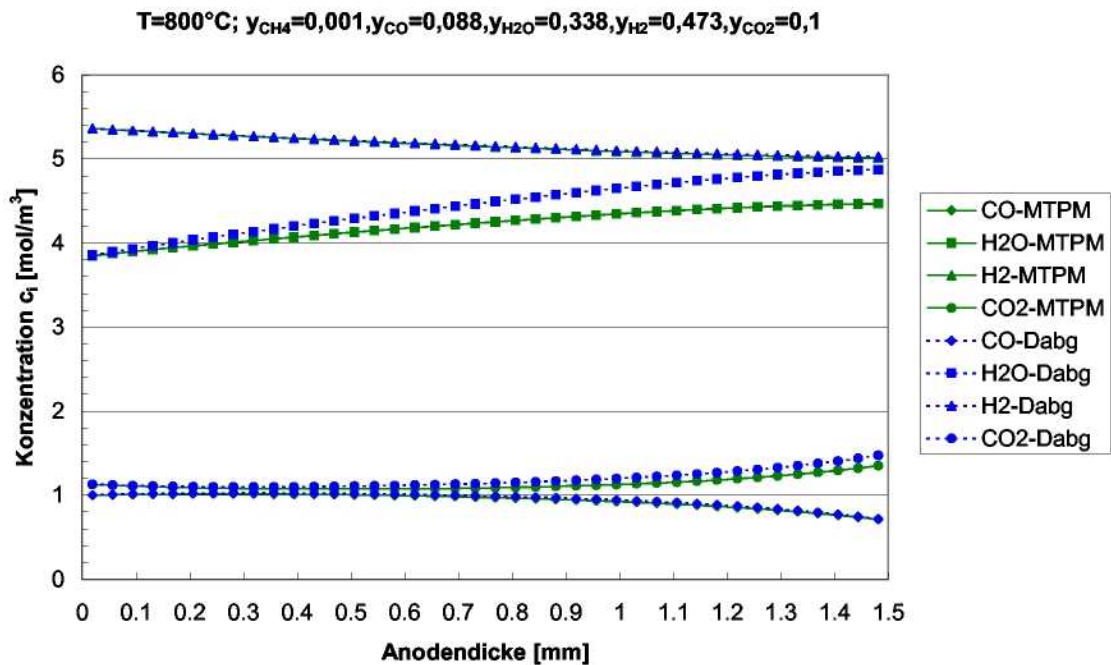


Bild 7.4: MTPM und D^{abg} bei Temperatur- und Konzentrationsvariation

Die angenommenen Gaskonzentrationen repräsentieren die Gaszusammensetzung, die nach circa 4 cm im Brenngaskanal vorliegt. Methan ist an dieser Stelle bereits komplett umgesetzt. Aus Konvergenzgründen mußte der Methananteil auf $y_{\text{CH}_4}=0,001$ gesetzt werden. Bei einer Temperatur von 800°C und den veränderten Randkonzentrationen stimmen die Verläufe immer noch gut überein. Das Konzentrationsprofil des Wasserdampfes weist im hinteren Bereich die größte Abweichung auf, der Fehler ist jedoch mit 5,3% noch vertretbar.

Eine weitere Variante des Simulationsprogramms beinhaltet die Berechnung des Stofftransports nach dem vereinfachten MTPM mit Wilke-Ansatz (Gleichung (4.17)), um mathematisch einen Gesamtdiffusionskoeffizienten zu ermitteln und diesen mit dem abgebildeten zu vergleichen (Kapitel 7.2.3). Die Simulationen zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe. Eine Übersicht der Fehler enthält Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2: Fehler Wilke-MTPM

	CH_4	CO	H_2O	H_2	CO_2
relative Abweichung [%]	1,22	2,07	0,89	3,13	5,88

Als Fazit kann aus diesem Vergleich die Aussage getroffen werden, daß eine Mittelung über die ersten 10 Zellen für den abgebildeten Diffusionskoeffizienten den Stofftransport nach dem MTPM gut wiedergibt. Auch veränderte Temperatur und

Randkonzentrationen lassen den Einsatz des abgebildeten Diffusionskoeffizienten zu. Im mehrdimensionalen Modell dieser Arbeit wird ein nach dieser Methode bestimmter abgebildeter Diffusionskoeffizient benutzt.

7.2.3 Einfluß Knudsen-Diffusion, molekulare Diffusion und Permeation

Im folgenden soll der Einfluß der einzelnen Stofftransportmechanismen anhand von Simulationen mit dem MTPM aufgezeigt werden. Dazu wird in dem MTPM Modell jeweils ein Mechanismus vernachlässigt und die sich ergebenden Konzentrationsverläufe mit dem Standardverlauf verglichen. Eine Vorabschätzung geben die mittleren freien Weglängen an, die Tabelle 7.3 für verschiedenen Temperaturen auflistet.

Tabelle 7.3: mittlere freie Weglänge bei verschiedenen Temperaturen aus Gleichung (3.27)

	23°C	700°C	800°C
Komponente i	freie Weglänge	freie Weglänge	freie Weglänge
	[nm]	[nm]	[nm]
CH ₄	53	234	262
CO	63	261	292
H ₂ O	53	310	355
H ₂	122	739	938
CO ₂	44	215	242

Knudsen-Diffusion dominiert, wenn die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser ist. Bei 700-800°C liegt die Weglänge des Wasserstoffs im Bereich von 700-1000 nm. Der Porendurchmesser für einen vermessenen Standardcermet liegt bei etwa 2000 nm. Das bedeutet, daß in einer ersten Abschätzung die molekulare Diffusion vorherrscht und daß die Knudsen-Diffusion sich jedoch auch auswirken wird, da die freie Weglänge beispielsweise von Wasserstoff bei 800°C mit 938 nm nicht deutlich kleiner als der Porenradius des Anodensubstrates NZ40 mit 1032 nm oder des Kathodensubstrates A65a mit 2370 nm (Tabelle 6.2) ist.

Bild 7.5 stellt die Konzentrationsverläufe von Methan und Kohlenmonoxid ohne Knudsen-Diffusion beziehungsweise ohne molekulare Diffusion im direkten Vergleich zu den Standardverläufen dar. Die angegebenen Abweichungen verdeutlichen, daß beide Transportmechanismen eine Rolle spielen, wobei der Einfluß der molekularen Diffusion überwiegt. Die maximale Abweichung ohne Knudsen-Diffusion liegt bei 26,84% und ohne molekulare Diffusion bei 181,2 % beides für Methan (Tabelle 7.4).

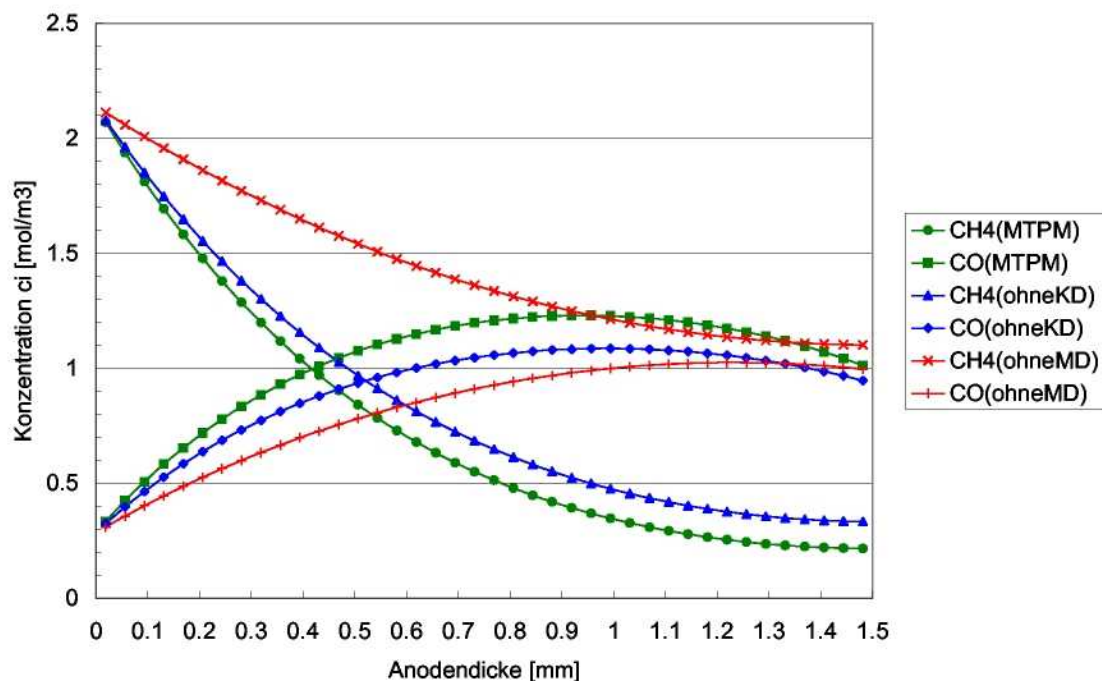


Bild 7.5: Einfluß der Vernachlässigung der Transportmechanismen Knudsen-Diffusion und molekulare Diffusion auf die Konzentrationsverläufe

Tabelle 7.4: Fehler bei Vernachlässigung Knudsen-Diffusion oder molekularer Diffusion

relative Abweichung [%]	CH ₄	CO	H ₂ O	H ₂	CO ₂
ohne Knudsen-Diffusion	26,8	10,8	1,7	0,8	15,0
ohne molekulare Diffusion	181,2	19,6	9,4	9,1	25,4

Der Einfluß der Permeation wurde mittels eines Programms ermittelt, welches das vereinfachte MTPM mit Wilke-Ansatz benutzt, da das Programm mit MTPM keine Lösung findet, wenn die Permeabilität B gleich "null" ist. Das Säulendiagramm in Bild 7.6 verdeutlicht den Einfluß der drei Transportmechanismen. Eine Aussage über die jeweilige Abweichung der Komponenten erscheint schwierig, da der Fehler nicht abhängig von der mittleren freien Weglänge ist. Der Fehler wird durch viele andere Einflüsse wie Reformierungs-, Shiftreaktion und Elektrochemie beeinflusst. Qualitativ kann nur gesagt werden, daß der Fehler bei Vernachlässigung der molekularen Diffusion für alle Komponenten am größten ist und daß diese Transportart folglich den größten Einfluß ausübt. Die Abweichungen bei Vernachlässigung der Knudsen-Diffusion und der Permeation sind zwar im Vergleich mit der molekularen Diffusion deutlich kleiner, dennoch sind diese Transportarten nicht vernachlässigbar, da die Abweichungen bis zu 30% betragen.

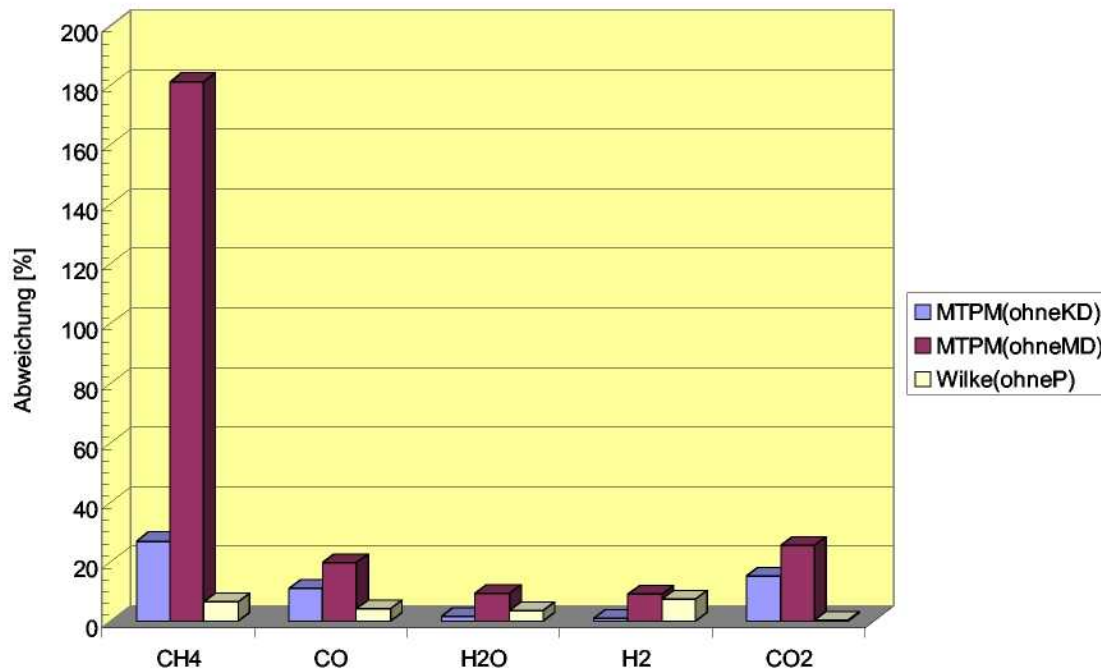


Bild 7.6: Abweichungen vom Standardfall bei Vernachlässigung einzelner Transportmechanismen

Um die Größenordnungen der verschiedenen Diffusions- und Permeationskoeffizienten kennenzulernen, sind diese in dem Bild 7.7 für Methan exemplarisch dargestellt. Dabei ist anzumerken, daß sich die effektiven Gesamtdiffusionskoeffizienten des MTPM mit Wilke-Ansatz aus den Kehrwerten der Knudsen- und der molekularen Diffusionskoeffizienten berechnen lassen, während der dargestellte abgebildete Diffusionskoeffizient des MTPM-Programms zusätzlich die Permeation berücksichtigt.

In dem Diagramm ist klar ersichtlich, daß zwischen Simulationsergebnissen mit dem kombinierten MTPM-Koeffizienten und dem effektiven Wilke-Gesamtdiffusionskoeffizienten kaum Unterschiede bestehen. Da Knudsen-Diffusionskoeffizient und Permeationskoeffizient nicht von der Konzentration einzelner Komponenten beziehungsweise nur von der Gesamtkonzentration des Brenngases abhängen, bleiben sie über die gesamte Anodendicke konstant. Der molekulare Diffusionskoeffizient und damit auch der Gesamtdiffusionskoeffizient ist Konzentrationsschwankungen der Einzelkomponenten unterworfen. Der Knudsendiffusionskoeffizient ist deutlich größer als die anderen Parameter; der Einfluß wird aber durch die Summation der Kehrwerte kleiner.

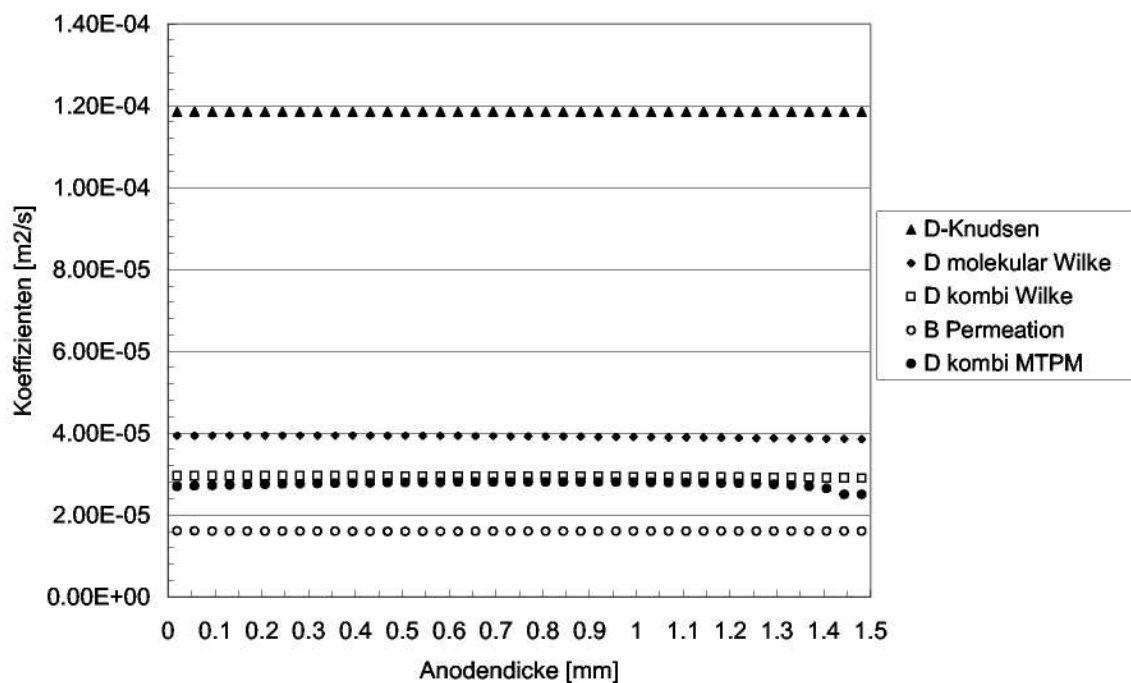


Bild 7.7: Diffusions- und Permeationskoeffizienten für CH_4

Die Mittelwerte der einzelnen Transportkoeffizienten stehen in Tabelle 7.5. Der effektive Diffusionskoeffizient nach Wilke ist mit einem Wert von $2,94\text{e-}05 \text{ m}^2/\text{s}$ mit dem abgebildeten Diffusionskoeffizienten aus dem MTPM ($2,76\text{e-}05 \text{ m}^2/\text{s}$) vergleichbar.

Tabelle 7.5: Mittelwerte der Transportkoeffizienten von CH_4 abgeleitet aus Bild 7.7

	D-Knudsen	D molekular Wilke	D effektiv Wilke	B Permeation	D kombi MTPM
Mittelwert [m^2/s]	1,19E-04	3,92E-05	2,94E-05	1,61E-05	2,76E-05

7.3 FLUENT

7.3.1 Programmbeschreibung, Lösungsschema

FLUENT ist ein CFD (Computational Fluid Dynamics)-Programm, das zur Simulation von verschiedenen Strömungskonfigurationen, von Wärme- und Stofftransport sowie von chemischen Reaktionen eingesetzt werden kann. Das betrachtete Strömungsfeld wird mit dem Finite-Volumen-Verfahren in kleine Flächen (2D) oder Volumina (3D) zerlegt. Auf der Basis der Navier-Stokes-Gleichungen löst FLUENT Massen-, Impuls- und Energiebilanzen. FLUENT benötigt für die Lösung eine Geometrie mit einem geeigneten Rechengitter und Randbedingungen. Die Diskretisierung der Transportgleichungen und die implementierten chemischen und physikalischen

Teilmodelle hängen direkt vom Rechengitter ab. Geometrie, Energie- und Transportgleichungen bilden zusammen das von FLUENT zu lösende numerische Modell. Der Anwender kann über Steuerparameter Einfluß auf die Lösungsalgorithmen nehmen.

Zur Erstellung der Geometrie dient das Programm GAMBIT. In GAMBIT wird die Geometrie gezeichnet und mit einem Rechengitter versehen. Erste Randbedingungen kann man ebenfalls treffen wie zum Beispiel Eintritte und Austritte des Systems und die Phaseneigenschaften der Materialien (solid-fluid).

FLUENT selbst bietet die Möglichkeit die Gitter weiter zu verfeinern. Für sehr spezielle Beschreibungen von Reaktionen oder nichtimplementierte physikalische Sachverhalte lassen sich User Defined Functions (UDFs) benutzen, die in der Programmiersprache C geschrieben werden. Zum Beispiel elektrochemische Vorgänge wie die Beschreibung von Stromstärke, Spannung und Polarisationsverluste erfordern eigene UDFs. Dennoch sollte die Anzahl der UDFs und der damit zusätzlich zu lösenden Gleichungen angemessen im Verhältnis zur Anzahl der Zellen sein, um die Rechenzeit zu begrenzen. In dem Bild 7.8 sind die in dieser Arbeit eingesetzten UDFs zu erkennen.

Modelloberfläche

Eingabe/Definition der Randbedingungen

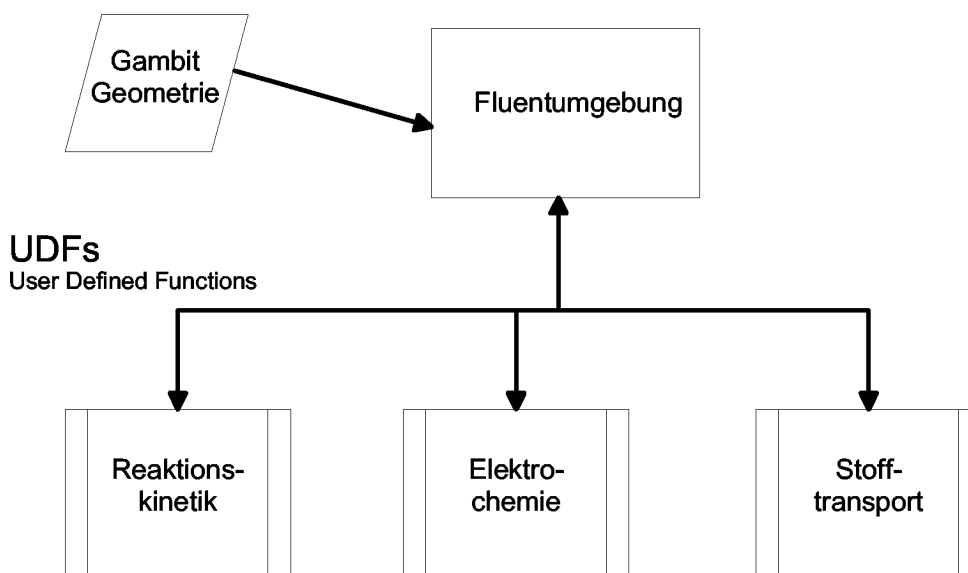


Bild 7.8: Programmschema FLUENT

Phänomene wie Reaktionen, Turbulenz oder Multikomponenten-Stofftransport beeinflussen die Struktur der Gleichung. Bei dem zur Lösung eingesetzten Finite-Volumen-Verfahren wird das System in Kontrollvolumen unterteilt, in denen die Flächen auf strukturierten einfachen Rechtecken beruhen können oder auf unstrukturierten komplexen zum Beispiel hexagonalen Strukturen. Die Differentialgleichungen werden für jedes Kontrollvolumen gelöst und mit dem Konvergenzkriterium des Benutzers verglichen. Bild 7.9 stellt die Struktur der Kontrollvolumen sowohl für eine Rechteckbasis als auch für eine Dreiecksbasis dar. Die diskretisierten Gleichungen benötigen Zell- und Flächengrößen. Die Flächengrößen werden für die konvektiven Terme wie Massenflüsse verwendet und die Zellgrößen innerhalb der Zelle als Skalare gespeichert.

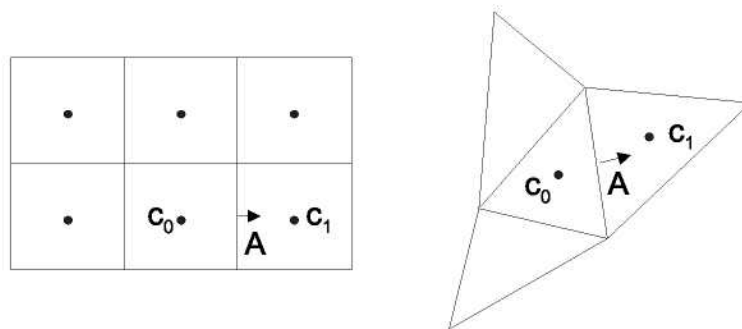


Bild 7.9: Kontrollvolumen

7.3.1.1 Vorgehensweise

Der gesamte Simulationsprozeß läßt sich in die Punkte Geometrieerstellung, Gittererzeugung, Definition der Randbedingungen, Simulationslauf und Auswertung unterteilen. Bei der Geometrieerstellung wird in GAMBIT der Bilanzraum gezeichnet. Die Einheit für die Länge der Seiten kann im Hauptprogramm variiert werden. Das Gitter für den Bilanzraum wird ebenfalls in GAMBIT generiert. In FLUENT wird anschließend die Geometrie mit dem Gitter eingelesen. Materialdaten und Betriebsparameter dienen als Randbedingungen. Der Schritt der Definition der Randbedingungen umfaßt ebenfalls die Implementierung von Subroutinen der Phänomene, die in FLUENT nicht oder anders beschrieben werden. Dazu gehören in den vorliegenden 2D und 3D-Programmen dieser Arbeit, kurz 2D- und 3D-Programm, zum Beispiel die Kinetiken. Der Simulationslauf muß mit verschiedenen Relaxationsparametern getestet werden, bis die Lösung konvergiert. Je nach Komplexität des Modells kann zunächst eine isotherme Rechnung sinnvoll sein, um im Anschluß mit den Ergebnissen dieser Rechnung temperaturabhängig weiterzurechnen. Im 3D-Programm muß dieses Verfahren eingesetzt werden, da sich Stofftransport und Reaktionen stark beeinflussen. Die Auswertung erfolgt durch den Anwender und wird durch die graphische Darstellung in FLUENT unterstützt.

7.3.2 2D-Geometrie und 2D-Randbedingungen

Die zweidimensionale Geometrie zeigt Bild 7.10. Der Bilanzraum umfaßt die beiden Elektroden, wobei die Schnittlinien genau unterhalb der Mitte der Kanäle und der Stege liegen. Die Schnittlinien bilden gleichzeitig Spiegellinien, so daß an diesen Stellen adiabate Randbedingungen gelten. Die Elektroden sind beide diskretisiert, dagegen existiert der Elektrolyt nur als Grenzfläche zwischen den Elektroden. Das Koordinatensystem der Geometrie besitzt seinen Ursprung in der Mitte des Brenngaskanals an der Grenzfläche zur Anode. Die Koordinate y steht vom Ursprung Richtung bipolare Platte quer zur Strömungsrichtung des Fluids und die Koordinate z weist vom Ursprung in Richtung Elektrolyt.

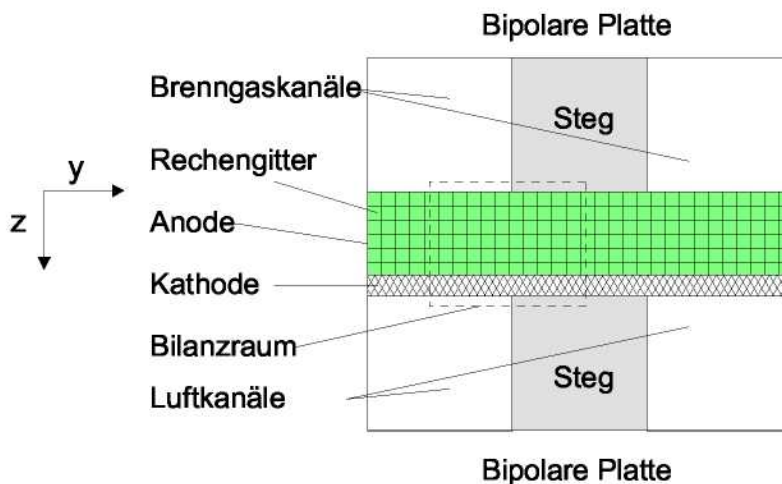


Bild 7.10: 2D Bilanzraum

Als weitere Randbedingungen werden im zweidimensionalen Fall die Konzentrationen der Grenzen von Kanälen und Elektroden festgelegt. Hinzu kommen als feste Größen die Temperaturen an diesen Stellen und an den Grenzen der Stege mit den Elektroden. Des weiteren basiert die Berechnung der Stromdichte am Elektrolyten auf einer vorgegebenen Spannung. Als Vorteil besteht gegenüber der eindimensionalen MATLAB-Rechnung die Möglichkeit, Querdiffusion unterhalb der Stege berechnen zu können. Daraus lassen sich Aussagen darüber treffen, ob der Stofftransport unter den Stegen ausreicht, um die für die Elektrochemie notwendigen Gaskonzentrationen zu gewährleisten. Wärmetransport und die resultierenden Gradienten können ebenfalls zweidimensional bestimmt werden. Die in Bild 7.10 eingezeichneten Stege und Kanäle dienen nur der Orientierung, wo der Bilanzraum positioniert ist, sie sind im zweidimensionalen Fall nicht diskretisiert. Die Temperaturverteilung in den bipolaren Platten wird sehr stark durch die dritte Dimension beeinflusst, so daß eine Diskretisierung im Zweidimensionalen keine wesentlichen Erkenntnisse liefert. In Tabelle 7.6 sind die wesentlichen Randbedingungen der zweidimensionalen Simulation zusammengefaßt. Dazu gehören die Brenngas- und Luftzusammensetzung, die

Materialdaten der Elektroden, die abgebildeten Diffusionskoeffizienten, die Randtemperaturen und die Zellspannung. Die elektrochemischen Parameter der Polarisationswiderstände, die aus der Approximation temperaturabhängig gemessener U-i-Kennlinien stammen, sind ebenfalls mit aufgeführt. Die Ränder der Elektroden verhalten sich in dieser Geometrie adiabat, da die Schnittlinien unterhalb der Mitte des Gaskanals beziehungsweise des Steges liegen.

Tabelle 7.6: 2D Randbedingungen

Molanteile (Brenngasseite)		Molanteile (Luftseite)	
y _{CH4}	0,171	y _{O2}	0,21
y _{CO}	0,029	y _{N2}	0,79
y _{H2O}	0,493		
y _{H2}	0,263		
y _{CO2}	0,044		
Materialdaten (Anode)		Materialdaten (Kathode)	
λ [W/(mK)]	3	λ [W/(mK)]	3
c _p [J/k(gK)]	1000	c _p [J/(kgK)]	750
ρ [kg/m³]	6950	ρ [kg/m³]	6580
Diffusionskoeffizienten (Anode)		Diffusionskoeffizienten (Kathode)	
D _{abg,CH4} [m²/s]	2,74e-5	D _{abg,O2} [m²/s]	6.6e-6
D _{abg,CO} [m²/s]	2,6e-5		
D _{abg,H2O} [m²/s]	3e-5		
D _{abg,H2} [m²/s]	9,1e-5		
D _{abg,CO2} [m²/s]	2,15e-5		
Randtemperatur (Anode)		Randtemperatur (Kathode)	
T [K]	973	T [K]	973
Spannung			
U [V]	0,7		
Elektrochemische Parameter (Anodensubstratzelle)		Elektrochemische Parameter (Kathodensubstratzelle)	
E _{CO} [J/(molK)]	100000	E _{CO} [J/(molK)]	102000
E _{H₂} [J/(molK)]	100000	E _{H₂} [J/(molK)]	102000
E _K [J/(molK)]	116000	E _K [J/(molK)]	116000

$k_{A,CO}$ [-]	3,5e07	$k_{A,CO}$ [-]	2,98e08
k_{A,H_2} [-]	3,5e08	k_{A,H_2} [-]	2,8e08
k_K [-]	1,49e10	k_K [-]	1,49e10
$m_{A,CO}$ [-]	0,25	$m_{A,CO}$ [-]	0,25
m_{A,H_2} [-]	0,25	m_{A,H_2} [-]	0,25
m_K [-]	0,25	m_K [-]	0,25
Standardgeometrie (Anodensubstrat)		Standardgeometrie (Kathodensubstrat)	
d_A [mm]	1,5	d_A [mm]	0,06
d_K [mm]	0,04	d_K [mm]	0,6

7.3.3 3D-Geometrie und 3D-Randbedingungen

Bild 7.11 zeigt die dreidimensionale Geometrie. Bipolare Platte und Kanäle werden wie die Elektroden diskretisiert. Der Bilanzraum schneidet in diesem Fall die Kanäle und die Stege in der Mitte, so daß ebenfalls adiabate Bedingungen vorliegen. Als Randbedingungen werden die Gaseintritte und -austritte vorgegeben, wobei auf der Eintrittsseite Gaszusammensetzung und Eintrittsgeschwindigkeit hinzukommen. Alternativ zur Geschwindigkeit läßt FLUENT auch einen Massenstrom als Vorgabe zu. Als schwierig für die numerische Lösung erweisen sich die komplexen Reaktionen, Quellen und Senken, die sich sowohl auf die Massenbilanzen als auch auf die Wärmebilanz auswirken. Um die Konvergenz zu beschleunigen, bietet sich für die Lösung des Systems zunächst eine isotherme Berechnung an. Die ermittelten Konzentrationen dienen als Grundlage für die anschließende Lösung der Wärmebilanz. So können Stoff- und Wärmetransport durch mehrmaliges Wechseln zwischen isothermer Rechnung der Stoffbilanz und Wärmebilanz unabhängig voneinander iterativ gelöst werden. Im letzten Schritt werden Stoff- und Wärmebilanz zusammen gelöst.

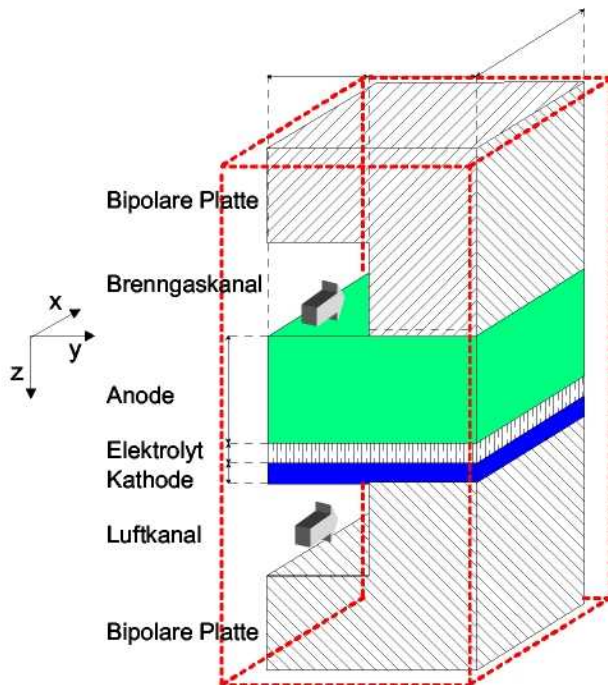


Bild 7.11: 3D Bilanzraum

Als zusätzliche Größen existieren im dreidimensionalen Fall die in Tabelle 7.7 enthaltenen Daten. Die dreidimensionale Simulation benötigt die Materialdaten der bipolaren Platte und Angaben zum Luft- und Brenngaseintritt. Neben dem Massenstrom der Luft und der Geschwindigkeit des Brenngases wird das nach Gleichung (4.1) berechnete laminare Strömungsprofil am Brenngaseintritt vorgegeben.

Tabelle 7.7: zusätzliche Randbedingungen 3D

Materialdaten (Bipolare Platte)	
λ [W/mK]	16,27
c_p [J/kgK]	502,48
ρ [kg/m ³]	8030
Eintrittsgrößen	
v_{Brenngas} [m/s]	0,23
$\dot{m}_{\text{Luft}}$ [kg/s]	8e-07

Die Temperatur- und Konzentrationsrandbedingungen liegen im Gegensatz zum zweidimensionalen Fall an den Eintrittsflächen vor und nicht an den Oberflächen der Elektroden.

8 Ergebnisse der Simulation

Dieses Kapitel zeigt die Ergebnisse aus den Simulationen mit dem beschriebenen Modell in FLUENT. Der Stofftransport kann anhand von Konzentrations- und Geschwindigkeitsverläufen in den zwei- und dreidimensionalen Geometrien analysiert werden, während für die Analyse des Wärmetransports die Temperaturverläufe ausgewertet werden. Der erste Teil dieses Kapitels stellt für ein anoden-, beziehungsweise kathodengestütztes Design mit Standardrandbedingungen (Kapitel 7.3.2 und 7.3.3) die Konzentrationsverläufe, Temperaturverläufe und Stromdichten dar. Anschließend folgt eine Sensitivitätsanalyse, um den Einfluß der Struktur des porösen Materials, des Temperaturniveaus in der Zelle, der Strömungsgeschwindigkeit und der Geometrie auf Leistung, Temperaturgradienten und Stofftransport unter den Stegen zu bestimmen. Im letzten Teil werden die Ergebnisse in bezug auf ihre Aussagekraft und weitere Möglichkeiten diskutiert.

8.1 Konzentrationsverläufe

Die Konzentrationsverläufe spiegeln den Stofftransport in den Elektroden und in den Kanälen wider. Niedrige Konzentrationen lassen auf einen geringen Stofftransport schließen. Die Diffusions- und Permeationsexperimente an Anoden- und Kathodensubstraten [Kapitel 5.1 und 5.2] zeigen, daß der Stofftransport in Kathodensubstraten deutlich schlechter ist als in Anodensubstraten. Einfluß auf die Konzentrationsverläufe in dem porösen Medium nehmen neben den Strukturparametern die Geometrie und die Betriebsbedingungen wie Temperatur und Gasgeschwindigkeit im Kanal und die lokale Stromdichte.

8.1.1 Anodensubstratzellen

8.1.1.1 Ein- und zweidimensionale Simulation

Eindimensionale Konzentrationsverläufe der Anodengase wurden schon in Kapitel 7.2 bei der Untersuchung der Stofftransportphänomene beschrieben. Im folgenden werden zunächst für die Anodensubstratzelle die zweidimensionalen Konzentrationsverläufe der Gase gezeigt. Daraus läßt sich erkennen, wie der Stofftransport unter den Stegen abläuft und ob die elektrochemisch aktiven Gase H_2 , CO und O_2 in ausreichender Konzentration am Elektrolyten vorliegen.

In Bild 8.1 ist der Methanverlauf in der 1,5 mm dicken Anode dargestellt. Als Randbedingungen gelten die in Kapitel 7.3.2 erwähnten Randbedingungen und Betriebsparameter. Die linke Seite der Anode befindet sich aus Symmetriegründen direkt unter der Mitte des Brenngaskanaleintritts ($x=0$) und die rechte Seite unter der

Mitte des Steges ($y=0,75\text{ mm}$). An diesen Seiten liegen adiabate Randbedingungen vor.

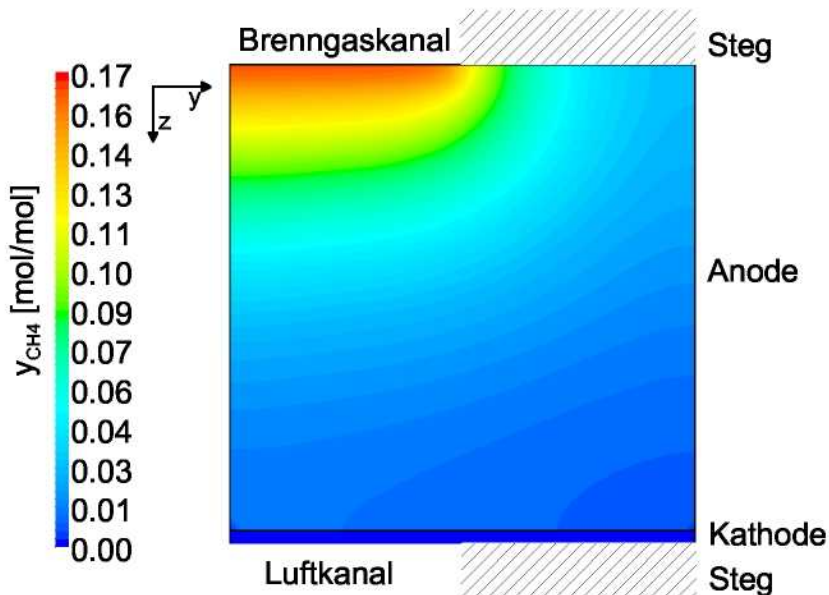


Bild 8.1: Methanverlauf im Anodensubstrat, zweidimensional

Der Molanteil von CH_4 des 30% vorreformierten Erdgases beträgt am Eintritt in die Anode unterhalb des Brenngaskanals 0,17. Das Methan dringt aufgrund der schnellen Reformierungsreaktion nicht sehr weit in die Anode ein. Sowohl unter dem Kanal als auch unter dem Steg liegt am Elektrolyten nahezu kein Methan mehr vor. Zum Vergleich mit der eindimensionalen Rechnung ist die Randkonzentration des Methans unter dem Brenngaskanal und unter dem Steg gegen die z -Koordinate in Bild 8.2 auftragen. Die beiden durchgehenden Linien (FLUENTKanal, FLUENTBIP) stellen die Randkonzentrationen der zweidimensionalen Rechnung dar. Die obere Kurve entspricht dem Verlauf direkt unter dem Brenngaskanal ($x,y,z=0;0;0-1,5\text{ mm}$) und die untere durchgehende Kurve entspricht dem Verlauf direkt unter der bipolaren Platte ($x,y,z=0;1,5\text{ mm};0-1,5\text{ mm}$). Dem gegenübergestellt ist das Ergebnis der eindimensionalen Rechnung, das den Verlauf unter dem Brenngaskanal annähert. Die zweidimensionale Simulation liefert andere Verläufe, da Querdiffusion unter die Stege berücksichtigt wird. Darüber hinaus wird in der eindimensionalen Rechnung der Stofftransport unter den Kanälen und unter den Stegen gemittelt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich wie wichtig es ist, eine detaillierte mehrdimensionale Betrachtung anzustreben. Die eindimensionalen Rechnungen geben den Konzentrationsverlauf unter Berücksichtigung der erwähnten Mittelung qualitativ richtig wieder. Für detaillierte Aussagen, die eine Optimierung der Geometrie der Zellstruktur beziehungsweise der Anodenstruktur erlauben, sind mehrdimensionale Modellierungsarbeiten unumgänglich.

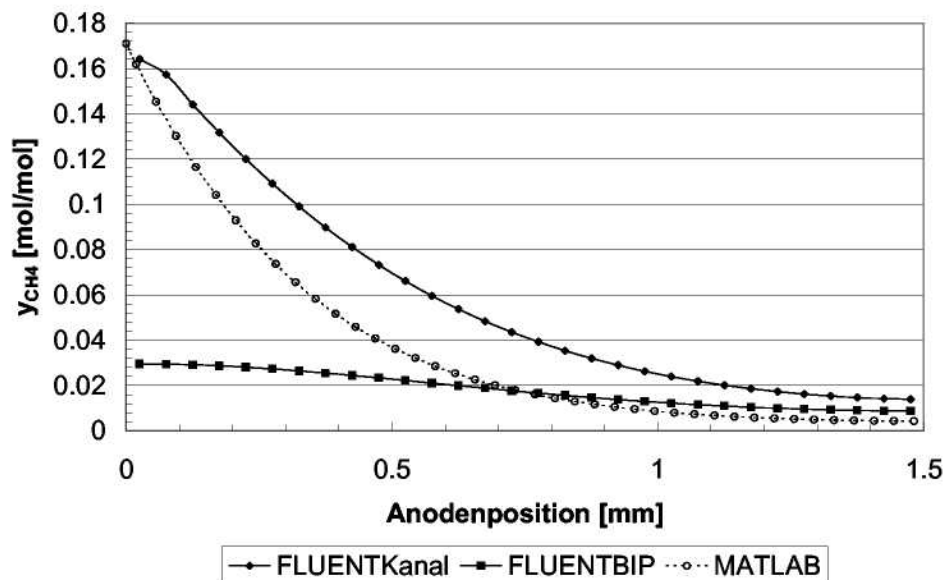


Bild 8.2: Vergleich 1D-2D Simulation, Methananteil in der Anode

Außerdem ist für die zweidimensionale Rechnung eine Spannung mit 0,7 V (ergibt eine mittlere Stromdichte entlang des Elektrolyten von 2750 A/cm^2) vorgegeben, während die eindimensionale Rechnung eine Stromdichte mit 4750 A/cm^2 (ergibt eine Spannung von 0,77 V) als Randbedingung nutzt.

Direkt abhängig vom Methan ist die Konzentration des Wasserstoffs, der hauptsächlich durch die Reformierungsreaktion ((3.1), Kapitel 3.1) erzeugt wird. Bild 8.3 veranschaulicht, daß der Molanteil des Wasserstoffs von der Position ($x,y=0;0$) in Richtung Elektrolyt (z -Richtung) zunimmt. Unter dem Steg ($x,y=0;1,5;0-1,5$) liegen Molanteile des Wasserstoffs von 0,3-0,4 vor. Daraus folgt, daß es am Brenngaskanaleintritt ($x=0$) zu keiner Verarmung des Wasserstoffs unter den Stegen kommt und die Elektrochemie nicht behindert wird. Im hinteren Bereich des Brenngaskanals hängt die Wasserstoffkonzentration von der Brenngasnutzung ab. Wenn die Brenngasnutzung gegen 100% läuft, sind die Konzentrationen am Elektrolyten in der Nähe des Austritts gering. An dieser Stelle können trotz des guten Stofftransports Verarmungen auftreten.

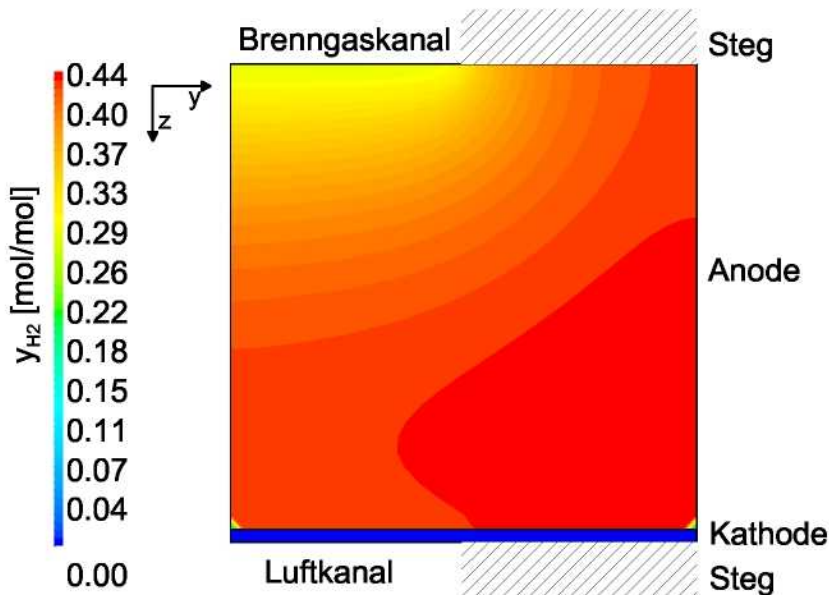


Bild 8.3: Wasserstoffverlauf im Anodensubstrat, zweidimensional

Die Shiftreaktion ((3.2), Kapitel 3.1) beeinflusst die Wasserstoffkonzentration ebenfalls. In der zweidimensionalen Simulation wird davon ausgegangen, daß sich die Shiftreaktion im Gleichgewicht befindet. Da mehr Mol Wasserstoff als Kohlenmonoxid durch die Reformierung ((3.1), Kapitel 3.1) entstehen, kann es zu einer Rückreaktion von ((3.2)) kommen, bei der Wasserstoff verbraucht wird.

Der Molanteil von Kohlenmonoxid ist im Vergleich zum Molanteil des Wasserstoffs deutlich niedriger (Bild 8.4). Die Verteilung ähnelt der des Wasserstoffs. In der Reformierungsreaktion wird Kohlenmonoxid erzeugt und am Elektrolyten wird Kohlenmonoxid oxidiert.

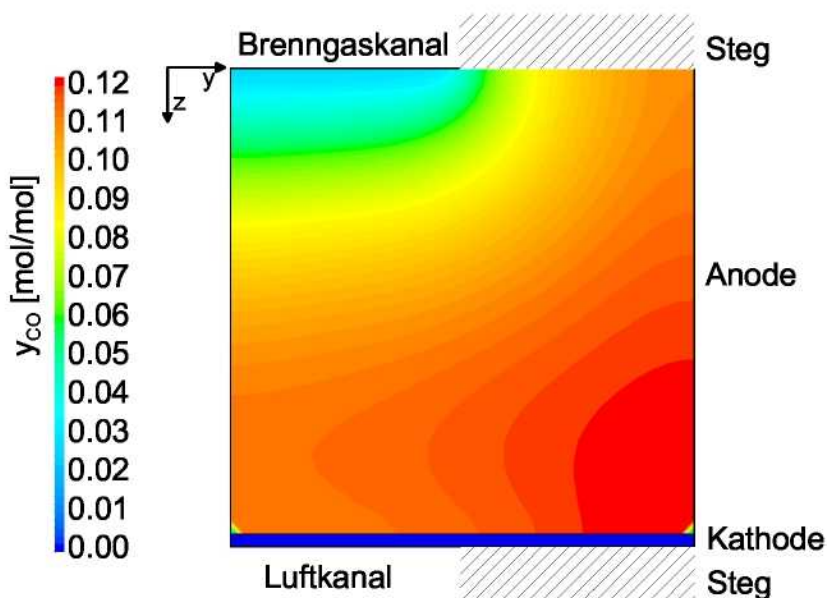


Bild 8.4: Kohlenmonoxidverlauf im Anodensubstrat, zweidimensional

Wasserdampf (Bild 8.5) wird wie Methan in der Reformierungsreaktion verbraucht und zusätzlich befindet er sich im Shiftgleichgewicht. Am Elektrolyten entsteht Wasserdampf durch die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoffionen. Das als Randbedingung vorgegebene Wasserdampf zu Methan Verhältnis von drei bewirkt den hohen Wasserdampfanteil im Cermet trotz Wasserdampfverbrauchs bei der Reformierung. Ein Vergleich von Bild 8.1 und Bild 8.5 zeigt, daß der Wasserdampf im Cermet deutlich im Überschuß zum Methan vorhanden ist. Durch Wasserdampfüberschuß soll die Rußbildung im Cermet verhindert werden. Die Simulation zeigt, daß die gewählten Randbedingungen das experimentell ermittelte notwendige Wasserdampf/Methanverhältnis von 3:1 einhalten (Kapitel 3.2).

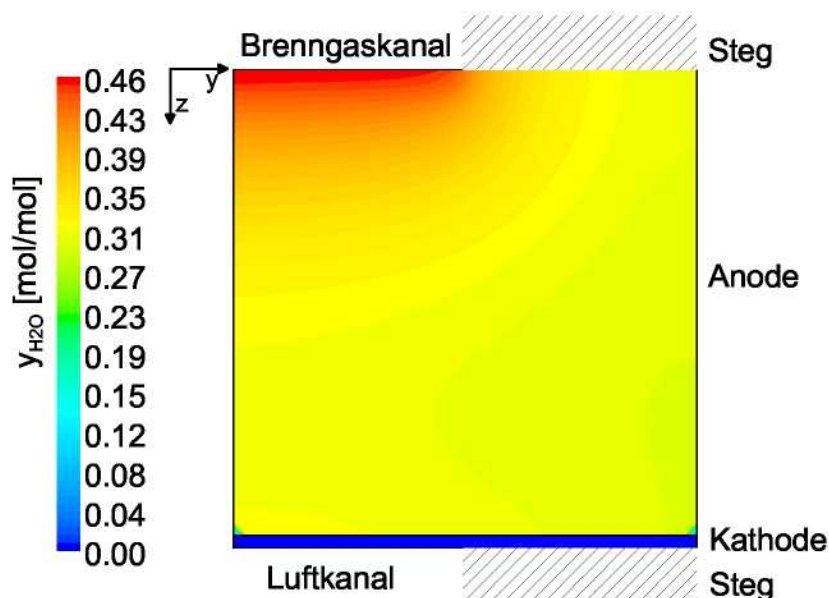


Bild 8.5: Wasserdampfverlauf im Anodensubstrat, zweidimensional

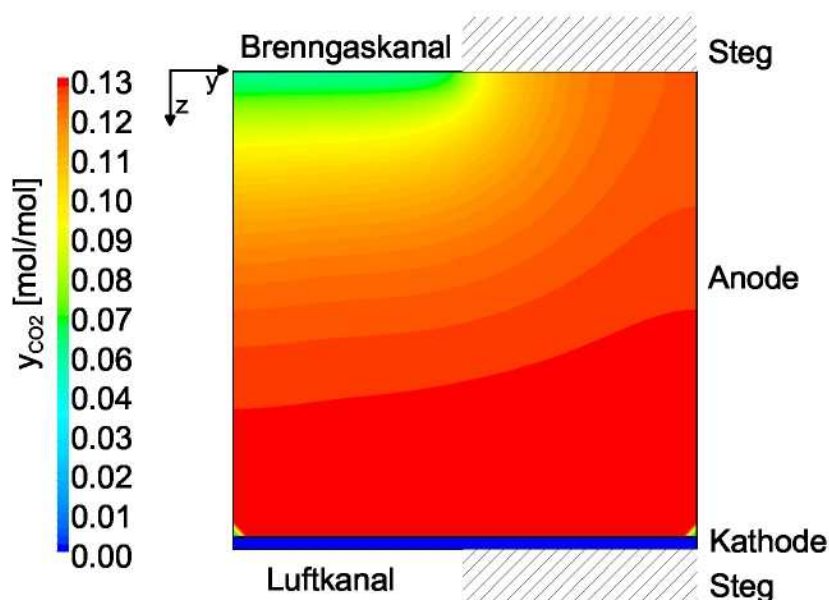


Bild 8.6: Kohlendioxidverlauf im Anodensubstrat, zweidimensional

Der Kohlendioxidanteil innerhalb der Anode ist in (Bild 8.6) dargestellt. Er nimmt in der Anode in z-Richtung zu, was sich durch die Shiftreaktion und die elektrochemische Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoffionen erklären läßt.

Als Ergänzung der Betrachtung des Stofftransports in der Anode verdeutlicht Bild 8.7 die Gasgeschwindigkeiten. Die Verteilung stammt aus einer dreidimensionalen Simulation, der Ausschnitt zeigt den gleichen Bereich wie die zweidimensionale Simulation. Die Geschwindigkeit entspricht am Grenzbereich zwischen Anode und Brenngaskanal ungefähr der mittleren Kanalgeschwindigkeit von 0,23 m/s, sie fällt in z-Richtung und unter dem Steg in y-Richtung schnell ab. Daraus folgt, daß die Gasverteilung in der Nähe des Elektrolyten hauptsächlich durch Diffusion erfolgt.

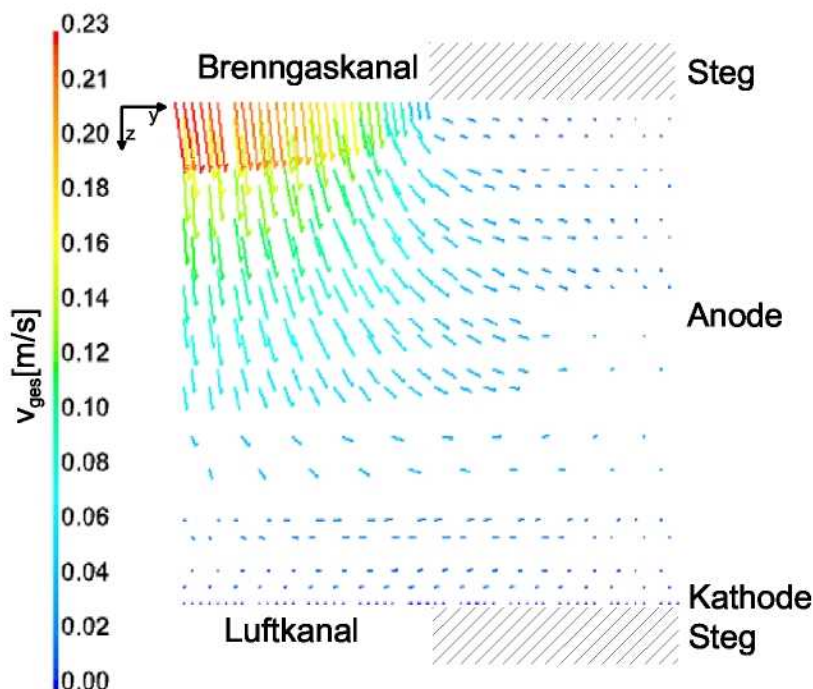


Bild 8.7: Gasgeschwindigkeit in der Anodensubstratzelle

Insgesamt kann anhand der berechneten zweidimensionalen Gasverteilungen festgestellt werden, daß die Gasanteile der elektrochemisch aktiven Gas am Elektrolyten mit $y_{\text{CO}}=0,12$ und $y_{\text{H}_2}=0,44$ am Brenngaseintritt hoch genug sind, um hohe Polarisationsverluste zu vermeiden. Begünstigt wird der Stofftransport unter den Stegen durch die Dicke der Anode von 1,5 mm, wodurch eine hohe Querschnittsfläche für den Stofftransport zur Verfügung steht.

Neben den Gaskonzentrationen in der Anode ist auch die Sauerstoffkonzentration in der Kathode ein wesentlicher Faktor, der die Stromdichte beeinflusst. Bild 8.8 verdeutlicht den geringen Sauerstofftransport in der Kathode einer Anodensubstratzelle unter dem Steg. Zum einen liegt der Grund hierfür in den Strukturparametern der Kathode, aus denen ein geringerer Stofftransportkoeffizient folgt verglichen mit denen

der Brenngaskomponenten. Zum anderen stellt die dünne Kathode mit einer Höhe von $40\text{ }\mu\text{m}$ dem Stofftransport nur eine kleine Querschnittsfläche zur Verfügung. Der geringe Sauerstofftransport führt zu einer Verarmung von Sauerstoff unter den Stegen.

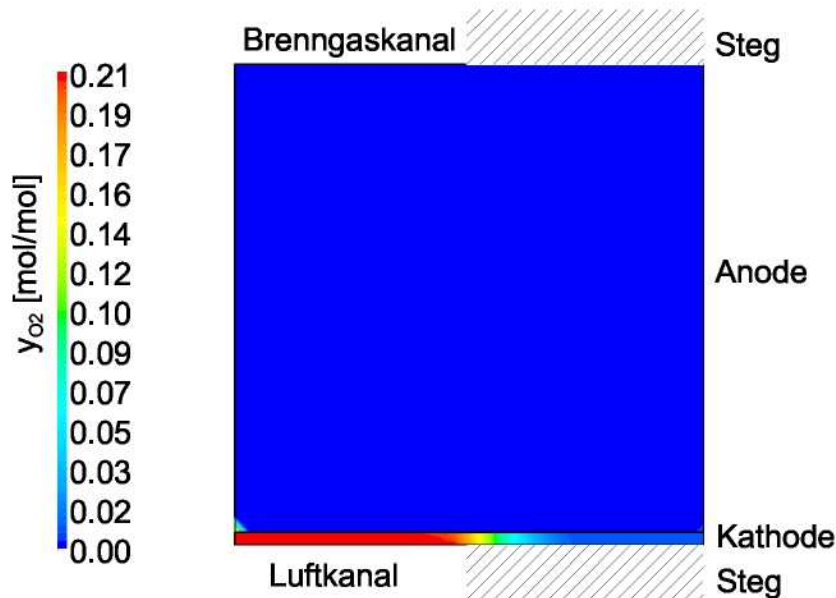


Bild 8.8: Sauerstoffverlauf in der Kathode der Anodensubstratzelle, zweidimensional

Der niedrige Sauerstoffanteil unter den Stegen verursacht Leistungseinbußen, da lokal an diesen Stellen wenig bis gar kein Strom erzeugt wird. Wie in Kapitel 7.3.2 erwähnt wird die Spannung als Randbedingung vorgegeben und die Stromdichte lokal am Elektrolyten berechnet. Die geringe Sauerstoffkonzentration führt zu einem Abfall der Stromdichte. Dieses wirkt sich auch auf den anodenseitigen Verbrauch der elektrochemisch aktiven Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus. In Bild 8.3 und Bild 8.4 ist der unterschiedliche elektrochemische Umsatz unter den Stegen und unter dem Brenngaskanal nicht zu erkennen, da die Auswirkung des elektrochemischen Umsatzes auf die Konzentrationen des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids bei den im Cermet vorhandenen hohen Konzentrationen dieser Stoffe klein ist.

8.1.1.2 Dreidimensionale Simulation

In der dreidimensionalen Simulation wird der Ausschnitt einer SOFC-Einzelzelle beschrieben, der aus einem halben Brenngaskanal, einem halben Luftkanal, dem Elektrolyten, der bipolaren Platte inklusive einem halben Steg und den Elektroden besteht. Die Schnittflächen verlaufen aus Symmetriegründen durch die Mitte des Brenngaskanals ($y=0$) und durch die Mitte des Steges der bipolaren Platte ($y=1,5$). Die Symmetrie lässt wie in dem zweidimensionalen Modell adiabate Randbedingungen zu. Im folgenden werden die Ergebnisse der Konzentrationsverläufe einer dreidimensionalen Simulation für das Anodensubstrat vorgestellt. Effekte wie die

Gasgeschwindigkeit in den Kanälen, Wärmeleitung in der bipolaren Platte und Änderung der Konzentrationsprofile in Längsrichtung des Kanals fließen in die Gleichungen ein. Exemplarisch werden die dreidimensionalen Konzentrationsverläufe für Methan, Wasserstoff und Sauerstoff beschrieben.

In Bild 8.9 ist die Methanverteilung in dem betrachteten Ausschnitt zu erkennen. Das abgebildete Gitter zeigt den Diskretisierungsgrad im Brenngaskanal und in der Anode. Es besteht insgesamt aus etwa 20000 Rechenzellen, die in Abhängigkeit von auftretenden Konzentrationsgradienten verteilt sind. Zum Beispiel ist der Brenngaskanal am Eintritt sehr fein diskretisiert mit 10x10 Rechenzellen (y-z Fläche), da hier die Reformierungsreaktion die Zusammensetzung des Gemisches stark verändert. Nachdem das Methan auf den ersten 2 cm in x-Richtung umgesetzt ist, reicht eine grobere Diskretisierung, da Änderungen nur noch durch die Elektrochemie verursacht werden. In dem Bereich beträgt die Diskretisierung des Brenngaskanals nur noch 5x5 Rechenzellen (y-z Fläche). Der Vergleich mit einem feineren Gitter und einer Gesamtrechnenzellenanzahl von 100000 lieferte zum Beispiel für die Temperaturverläufe mit einer Abweichung von etwa 0,1 % eine gute Übereinstimmung. Die Rechenzeit verlängerte sich proportional zu der höheren Rechenzellenanzahl um den Faktor 5.

Das Methan reagiert mit den Standardrandbedingungen (Kapitel 7.3.3) bereits auf den ersten 2 cm vollständig ab.

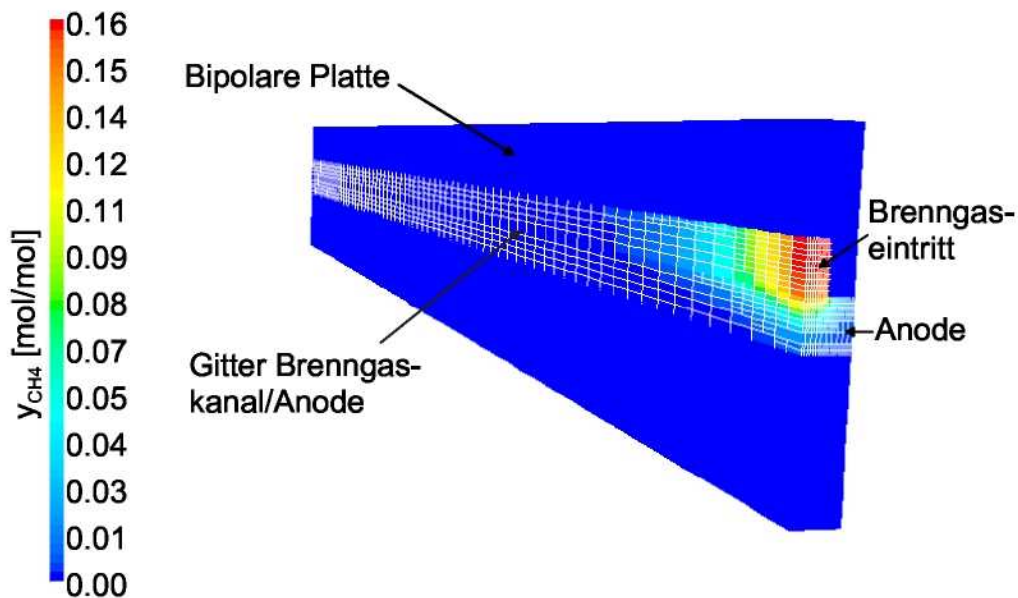


Bild 8.9: Methanverlauf in einem Brenngaskanal, dreidimensional

Wie in der zweidimensionalen Simulation befinden sich die an der Reaktion ((3.2), Kapitel 3.1) beteiligten Gase im Shiftgleichgewicht.

Wasserstoff entsteht im Eintrittsbereich als Produkt der Reformierungsreaktion, so daß der Molanteil zunächst stark zunimmt (Bild 8.10). Am Elektrolyten reagiert Wasserstoff mit den Sauerstoffionen zu Wasser. Durch diese Reaktion wird Wasserstoff kontinuierlich in Richtung Brenngasaustritt verbraucht. Deutlich zu erkennen ist der Abfall, sobald das Methan vollständig umgesetzt ist. Die Brenngasnutzung liegt in der Standardsimulation bei 94%.

Den Verlauf des Sauerstoffanteils in dem Luftkanal und der Kathode stellt Bild 8.11 dar. Der Sauerstoffüberschuß aus eingesetzter zu umgesetzter Molmenge Sauerstoff λ_L beträgt bei der hier erreichten mittleren Stromdichte von 3100 A/m^2 ungefähr 4,7. Da genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, nimmt der Anteil bis zum Austritt nur leicht ab (von 0,21 auf etwa 0,165). Deutlich wird der mangelnde Stofftransport des Sauerstoffs zwischen Steg und Elektrolyt. Etwa die Hälfte der Elektrolytfläche bleibt durch die niedrigen Sauerstoffkonzentrationen elektrochemisch inaktiv.

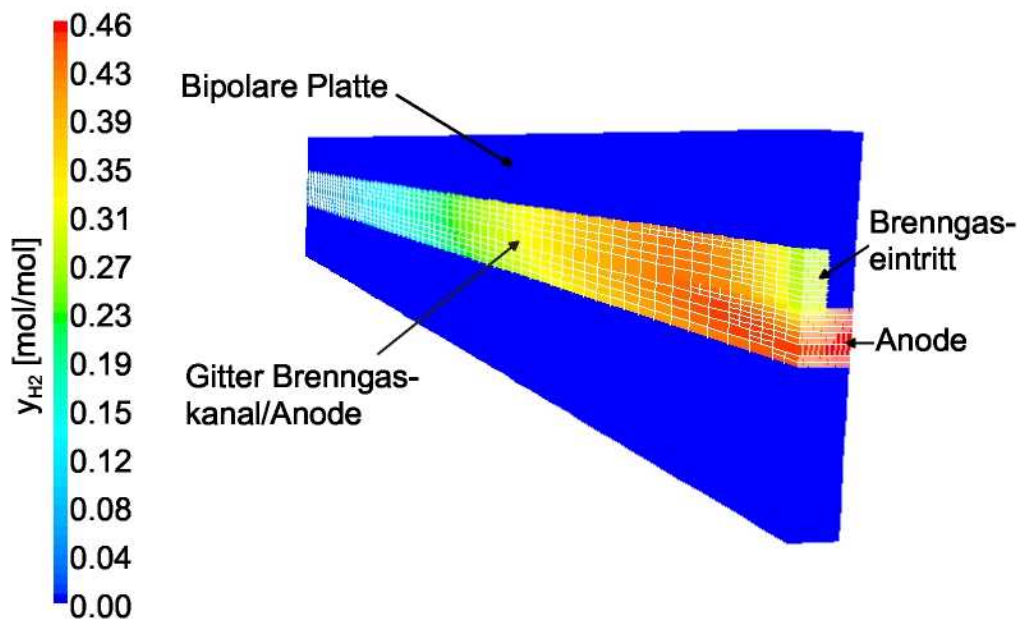


Bild 8.10: Wasserstoffverlauf in einem Brenngaskanal, dreidimensional

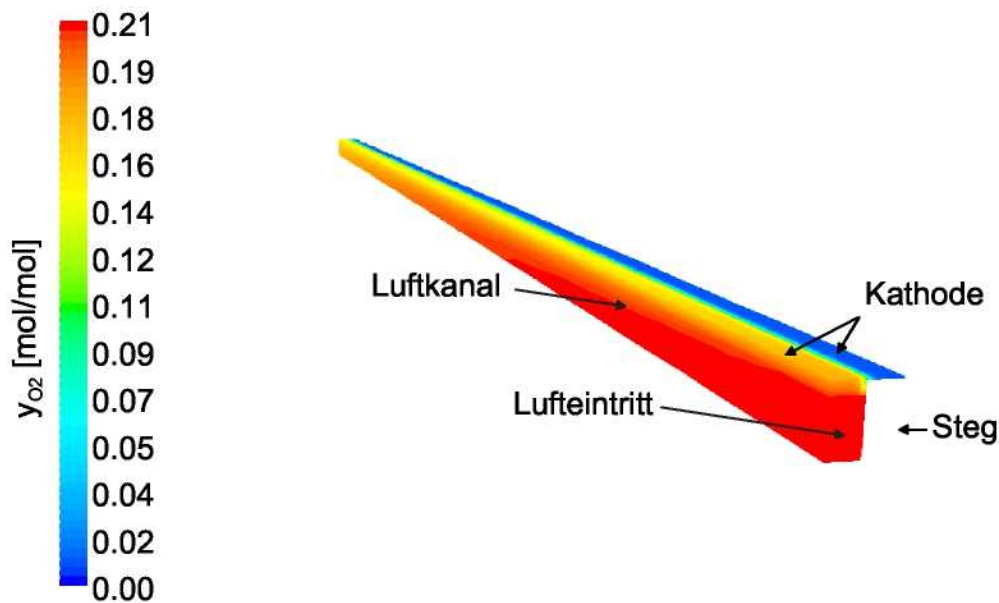


Bild 8.11: Sauerstoffverlauf in einem Luftkanal und in der Kathode, dreidimensional

8.1.2 Kathodensubstratzelle

Die Standardsimulation der Kathodensubstratzelle benutzt einen abgebildeten Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff, der wie bei der Simulation des Stofftransports in der Kathode der Anodensubstratzelle auf der Probe A65a beruht. Die dickere Kathode bewirkt einen guten Sauerstofftransport zum Elektrolyten (Bild 8.12). Selbst an der für die Anodensubstratzelle kritischen Stelle oberhalb des Steges erreicht der Molanteil in der dicken Kathode noch den Wert 0,1.

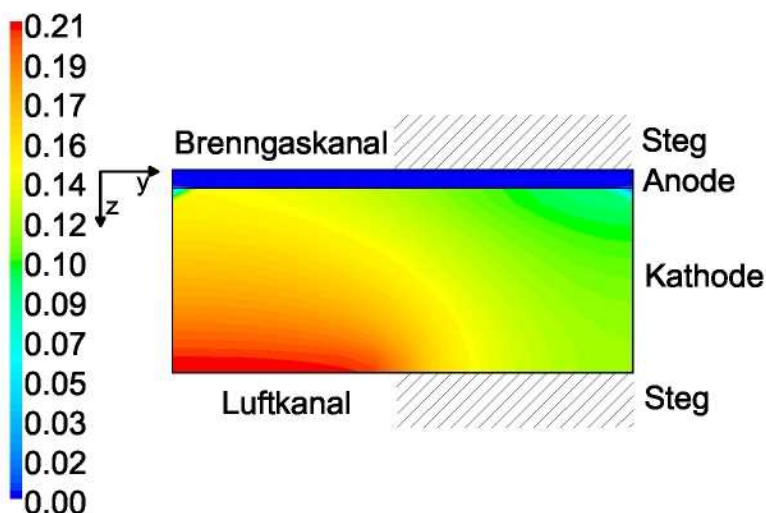


Bild 8.12: Sauerstoffverlauf im Kathodensubstrat, zweidimensional

In der dünnen Anode ist vor allem die für die Elektrochemie bedeutende Wasserstoffkonzentration interessant. Die guten Diffusionseigenschaften des Wasserstoffs führen zu hohen Molanteilen unter den Stegen. Die Verteilung des Wasserstoffs am Elektrolyten ist eindimensional dargestellt, da nur geringe Konzentrationsunterschiede auftreten. Der Molanteil des Wasserstoffs fällt am Elektrolyten von der Position ($y=0$) bis unter den Steg ($y=1,5$) um 0,01 (Bild 8.13).

Für das Kathodensubstratkonzept existieren bessere Gastransporteigenschaften in Anode und Kathode als beim Anodensubstratkonzept. Der Sauerstoff-Molanteil von 0,1, der bei dem Kathodensubstrat am Elektrolyten unterhalb des Steges auftritt, gilt als Grenzwert für die Polarisationsverluste [66]. Zu den Diffusionskoeffizienten von Gasen in der dünnen Anode der Kathodensubstratzelle muß jedoch angemerkt werden, daß sie auf Messungen des Anodensubstrates beruhen. Ähnlich wie bei der Kathode können die Strukturparameter zwischen dünnen und dickeren Proben aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsprozesse abweichen. Ein Nachteil des Kathodensubstrates liegt in der geringen zulässigen Sintertemperatur. Die Probe A65a wurde bei 1200°C gesintert und dieses beschränkt die Sintertemperatur beim aufbringen einer Elektrolytschicht. Die Sintertemperatur ist entscheidend für die Gasdichtigkeit des Elektrolyten.

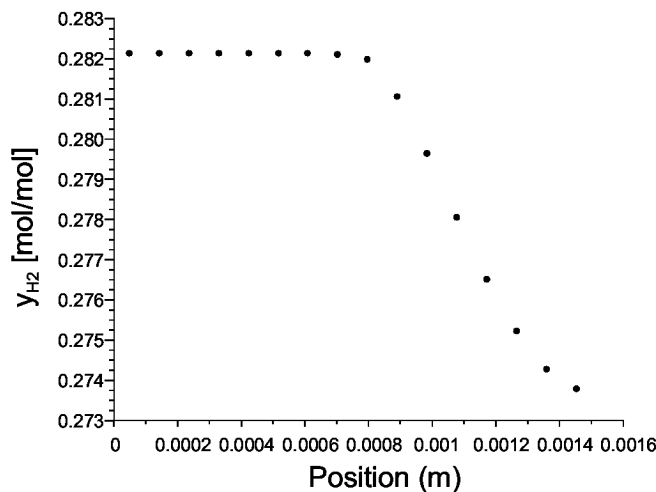


Bild 8.13: Wasserstoffverlauf in der Anode der Kathodensubstratzelle an der Grenzfläche zum Elektrolyten, zweidimensionale Simulation ($x,y,z=0;0-1,5;0,06$)

8.2 Temperatur-Verlauf

Der Temperaturverlauf gibt Auskunft über Gradienten, die bei Festigkeitsberechnungen eine Rolle spielen. Temperaturgradienten können in alle Richtungen auftreten. Zum einen heizt sich die Zelle durch die exotherme elektrochemische Reaktion in Stromrichtung auf und des weiteren ruft eine interne Reformierung durch die endotherme Reaktion Temperaturgradienten im Eintrittsbereich der SOFC-Zelle hervor.

8.2.1 Anodensubstratzelle

In Bild 8.14 ist klar die Abkühlung aufgrund der endothermen Reformierungsreaktion zu sehen. Der maximale Temperaturgradient tritt am linken Rand dieser Auftragung auf. Zur Veranschaulichung zeigt Bild 8.15 die Verläufe an den beiden Rändern in eindimensionaler Form. Der steilere Verlauf entspricht dem linken Rand der zweidimensionalen Darstellung und die obere Kurve dem rechten Rand unterhalb des Steges. Der höhere Temperaturgradient tritt unterhalb des Kanals (Bild 8.15) auf mit circa 1,5 K/mm. Die kritischen Spannungen der verwendeten Materialien sind bei dem hohen Temperaturniveau weitgehend unbekannt.

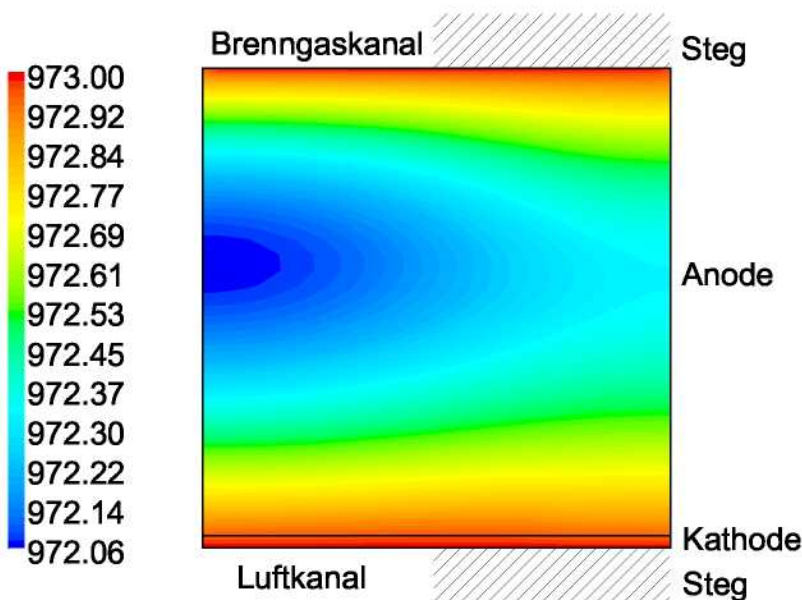


Bild 8.14: Temperaturverlauf in dem Ausschnitt einer SOFC-Zelle mit Anodensubstrat, zweidimensional bei 973K

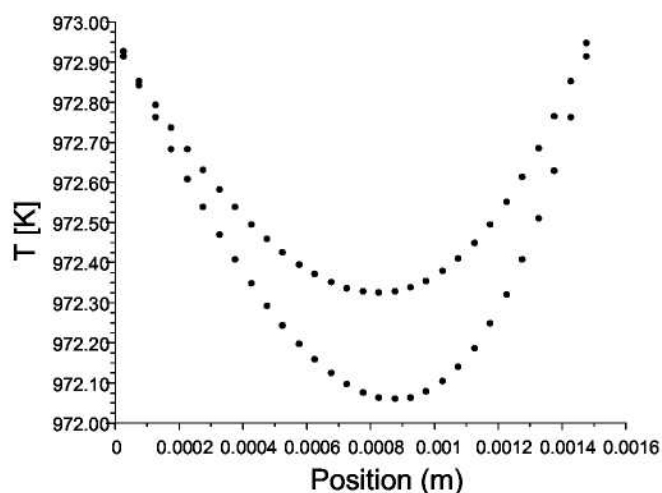


Bild 8.15: Temperaturverlauf an den Rändern des Anodensubstrates, zweidimensionale Simulation $(x,y,z=0;0;0-1,5)$ und $(x,y,z=0;1,5;0-1,5)$

Das dreidimensionale Modell basiert in der Standardsimulation auf einem Konzept mit Gleichstromführung. Als verfahrenstechnische Varianten für die Stromführung bestehen Kreuz- oder Gegenstromkonzepte.

(Bild 8.16) zeigt den berechneten Temperaturverlauf innerhalb des Ausschnitts der Zelle. Die Aufwärmung vom Gaseintritt zum Gasaustritt verdeutlicht, daß die Wärme durch die Gasströme abtransportiert wird. Entscheidend für den Temperaturgradienten in Richtung des Brenngaskanals (x-Richtung) ist die Brenngasnutzung und der Luftstrom. Eine Erhöhung der Brenngasnutzung bei gleichem Luftstrom hat eine weitere Erhöhung der Austrittstemperaturen zur Folge. Über den Luftstrom läßt sich die abgeführte Wärme regeln. Eine Erhöhung des Luftstroms wirkt sich auf den Wirkungsgrad des Gesamtsystems aus [67]. So hängt die Dimensionierung und der Verbrauch des Verdichters stark von dem Luftstrom ab.

Aus der von 973K auf 1140K steigenden Zelltemperatur folgt ein Gradient in x-Richtung von 1,67 K pro Millimeter. Der Gradient in x-Richtung weist die gleiche Größenordnung wie der Gradient in z-Richtung aus der zweidimensionalen Simulation auf. Größere Gradienten existieren an den Stellen des Gaseintritts. Das 973 K kalte Gas kommt in direkten Kontakt mit der 1080 K heißen Oberfläche der bipolaren Platte und der Anode. Hier existieren sehr hohe Gradienten, die von der Eintrittstemperatur der Gase und der Festkörpertemperatur abhängen. Integriert in einen Stack ist die Eintrittstemperatur in die Zelle höher, da das Gas durch ein Manifold strömt und bereits vorgewärmt wird. Die im Realfall zu erwartenden Gradienten sind niedriger als in dieser Rechnung aber die Problemzone wird gezeigt.

Nach Gleichung (3.18) ergibt sich in dem Brenngaskanal eine Nusselt-Zahl in dem Bereich von 3,8 bis 4,9 [68]. Der Bereich gilt für eine konstante Wandtemperatur und Nu basiert auf einem hydraulischen Durchmesser, über den die Kanalgeometrie berücksichtigt wird. Die sehr geringe Strömungsgeschwindigkeit führt zu einem guten Wärmeaustausch, so daß die Nusseltzahl im oberen Bereich liegt. Aus der Nusselt-Zahl von 4,9 ergibt sich mit einer mittleren Wärmeleitfähigkeit des Brenngases von $\lambda=0,29 \text{ W/(mK)}$ ein theoretischer Wärmeübergangskoeffizient $\alpha=947 \text{ W/(mK}^2\text{)}$. Die Nusseltzahl von rechteckigen und quadratischen Kanälen wie im vorliegenden Fall wird bei konstantem Wärmefluß durch die beheizende Wand in der Literatur[69] auch mit 3,5 angegeben, daraus würde ein Wärmeübergangskoeffizient von $\alpha=677 \text{ W/(mK}^2\text{)}$ folgen. Da in dem Brenngaskanal weder die Randbedingung einer konstanten Randtemperatur noch ein konstanter Wärmefluß existiert, ist für den realen Wärmeübergangskoeffizienten ein abweichender Wert zu erwarten. In FLUENT läßt sich der Wärmeübergang aus dem Wärmestrom durch den Kanalrand, aus der Fläche und aus der Temperaturdifferenz von Wandtemperatur und Gastemperatur in der benachbarten Rechenzelle berechnen. Der im Bereich ($x= 0$ bis $x= 20 \text{ mm}$) berechnete Wärmeübergangskoeffizient ergibt einen Wert von $950 \text{ W/(mK}^2\text{)}$ und eine Nusseltzahl

von 4,9. Diese Ergebnisse sind Richtwerte, da sie auf gemittelten flächenbezogenen Werten basieren. Der Wärmeübergangskoeffizient von FLUENT paßt zu dem theoretischen Wert mit der Randbedingung einer konstanten Wandtemperatur.

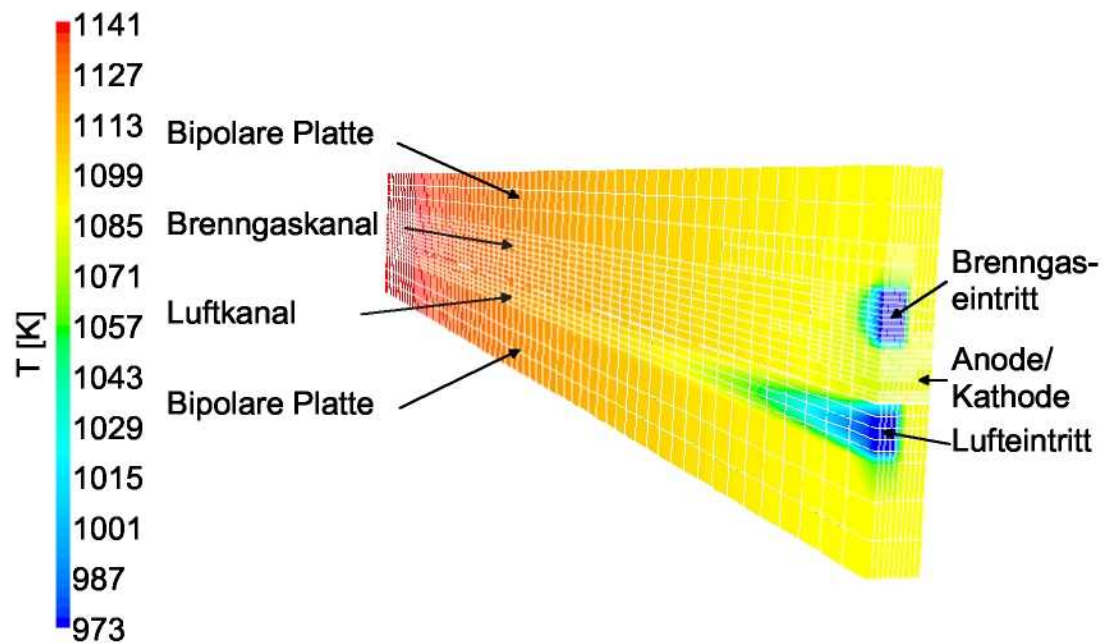


Bild 8.16: Temperaturverlauf in dem Ausschnitt einer SOFC-Zelle, dreidimensional

8.2.2 Kathodensubstratzelle

In der Kathodensubstratzelle findet die Reformierung nur in einer sehr dünnen Anodenschicht statt. Die Temperatur bleibt in y- und z-Richtung konstant (Bild 8.17). Grund für den geringeren Temperaturgradienten in z-Richtung verglichen mit einer Anodensubstratzelle ist der bessere Wärmeaustausch zwischen endothermer Reformierungsreaktion und exothermer elektrochemischer Reaktion. Die Reaktionswärme wird auf Grund der dünnen Anodenschicht in der Nähe der Reformierungsreaktion erzeugt.

Der dreidimensionale Temperaturverlauf einer Kathodensubstratzelle gleicht dem einer Anodensubstratzelle. Da Anode und Kathode die gleichen Wärmeleitungskoeffizienten besitzen, spielt es keine Rolle für den Temperaturverlauf, welche Elektrode als Substrat dient. Die Gesamtdicke von den beiden Elektroden und dem Elektrolyten ist zwar im Falle einer Kathodensubstratzelle etwas geringer als in einer Anodensubstratzelle, der Wärmetransport findet jedoch in x-Richtung hauptsächlich durch die bipolare Platte statt. Deshalb wird in der dreidimensionalen Simulation der Temperaturverlauf der Kathodensubstratzelle nicht gesondert betrachtet.

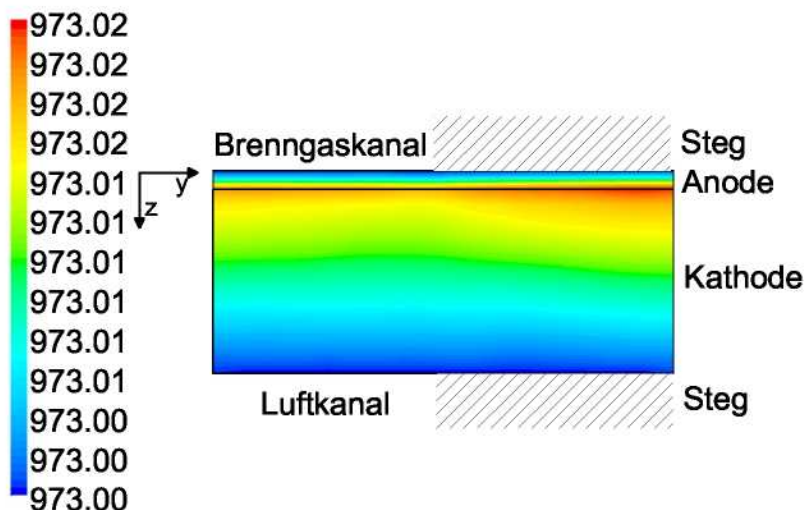


Bild 8.17: Temperaturverlauf in dem Ausschnitt einer Kathodensubstratzelle, zweidimensional

8.3 Stromdichteverteilung

8.3.1 Anodensubstratzelle

Die zweidimensionale Standardsimulation der Anodensubstratzelle liefert eine Verteilung der Stromdichte, die über dem Steg stark abfällt und teilweise "null" beträgt. Die abfallende Stromdichte führt zu einem Leistungsverlust der Zelle. Die Ursache liegt in der geringen Sauerstoffkonzentration unter den Stegen. Da die Sauerstoffkonzentration logarithmisch in die Nernstsche Spannung einfließt, kommt es zu diesem steilen Abfall (Bild 8.18).

Die dreidimensionale Simulation erlaubt eine Betrachtung der Stromdichte in x-Richtung. Die Stromdichteverteilung in x-Richtung unterhalb des Brenngaskanals (Bild 8.19) hängt mit der Wasserstoffkonzentration zusammen. Die Reformierungsreaktion erhöht am Brenngaseintritt zunächst die Wasserstoffkonzentration, was zu einem Ansteigen der Stromdichte führt. Das Maximum der Stromdichte liegt ungefähr nach 7,5 mm vor. An diesem Punkt muß folglich die Wasserstoffkonzentration ebenfalls ihr Maximum besitzen. Gegen Ende der Zelle nimmt die Wasserstoffkonzentration immer weiter ab, so daß die Stromdichte ebenfalls sinkt. Die Temperaturzunahme bewirkt eine Abnahme der Polarisationswiderstände (Gleichung (4.27) bis (4.29)) und eine Zunahme der Nernstschen Spannung (Gleichung (3.13)). Bei konstanter Wasserstoffkonzentration würde die Stromdichte in x-Richtung zunehmen.

Die mittlere Stromdichte liegt unter dem Brenngaskanal lokal bei circa 6000 A/m^2 , etwa die Hälfte der Elektrolytfläche wird jedoch durch den fehlenden Sauerstoff unter den Stegen nicht genutzt. Die mittlere Stromdichte des Ausschnitts der Zelle beträgt dadurch nur 3100 A/m^2 . Der Unterschied zwischen der zwei- und dreidimensionalen Simulation am Gaseintritt begründet sich durch das Temperaturniveau. In der

dreidimensionalen Simulation wird die Anode aufgeheizt und die Temperatur beträgt bereits am Eintritt 1080 K. Der Wert der Stromdichte ist mit 8800 A/m^2 wesentlich höher als die 3800 A/m^2 bei 973 K in der zweidimensionalen Rechnung.

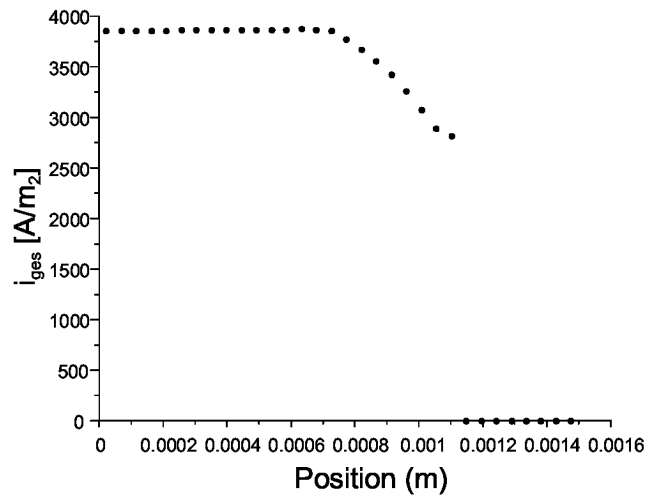


Bild 8.18: Stromdichteverteilung am Elektrolyten für die Anodensubstratzelle, zweidimensional ($x,y,z=0;0-1,5;1,5$)

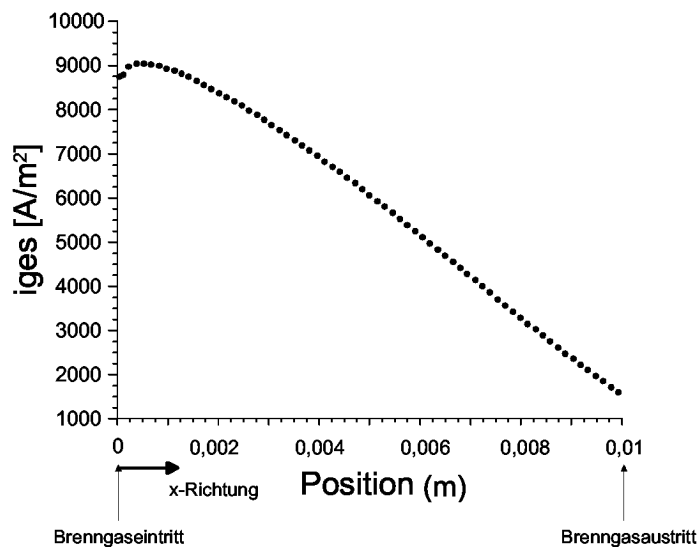


Bild 8.19: Stromdichteverteilung unterhalb des Brenngaskanals für die Anodensubstratzelle, dreidimensional ($x,y,z=0-100;0;0$)

8.3.2 Kathodensubstratzelle

Der Verlauf der Stromdichte in der Kathodensubstratzelle zeigt ein homogeneres Verhalten. Unterhalb des Steges kommt es wie bei der Anodensubstratzelle zu einem Abfall der Stromdichte bedingt durch die an dieser Stelle geringere

Sauerstoffkonzentration. Der Abfall der Stromdichte ist flacher als bei der Anodensubstratzelle. Für die Kathodensubstratzelle bestand nicht die Möglichkeit die elektrochemischen Parameter (Tabelle 7.6) mit experimentellen Zellmessungen abzugleichen, da bisher keine Zelle mit diesem Konzept betrieben wird. Die Parameter basieren auf denen des Anodensubstrates und wurden auf einen Punkt von 3000 A/m^2 bei $0,7 \text{ V}$ und 973 K fixiert. Das Niveau ist also nicht aussagekräftig, sondern nur der qualitative Verlauf.

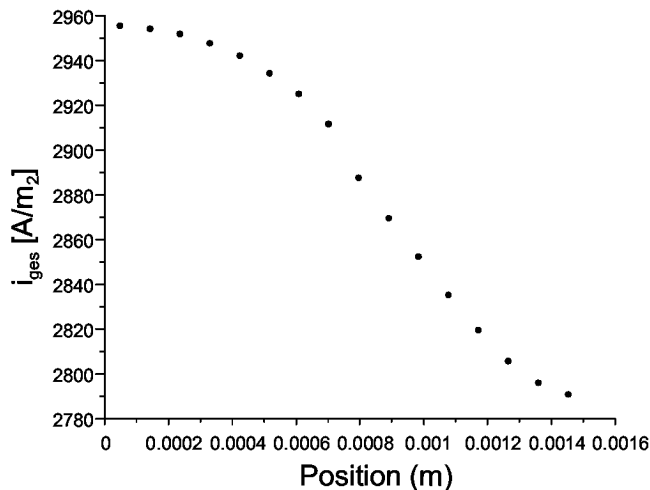


Bild 8.20: Stromdichteverteilung am Elektrolyten für die Kathodensubstratzelle, zweidimensional ($x, y, z=0; 0-1,5; 0,6$)

8.4 Sensitivitätsanalyse

Nach den Standardrechnungen soll über eine Sensitivitätsanalyse der Einfluß verschiedener Größen auf Stofftransport und Temperaturgradienten aufgezeigt werden. Zunächst gibt eine Variation der Strukturparameter Aufschluß über die Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs und den Einfluß auf den Stofftransport in der Kathode. Weiterhin werden Temperaturen und geometrische Faktoren wie die Dicke der Kathode genauer betrachtet.

8.4.1 Porengröße, Porosität

Der abgebildete Diffusionskoeffizient bestimmt den Stofftransport in dem porösen Medium. Wesentliche Einflußfaktoren bilden das Verhältnis aus Porosität zu Tortuosität Ψ und der mittlere Porenradius $\langle r \rangle$. Der Gasdiffusionskoeffizient von Sauerstoff in der Kathode ist linear abhängig von dem Wert Ψ (Bild 8.21). Der Einfluß dieses Wertes ist sehr groß, eine Erhöhung von 0,037 (Probe Kathodensubstrat A65a) auf den Wert 0,15 wie ihn das Anodensubstrat aufweist, führt zu einer Steigung des abgebildeten Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff $D_{\text{O}_2}^{\text{abg}}$ von $0,66\text{e-}5 \text{ [m}^2/\text{s]}$ auf $2,3\text{e-}5 \text{ [m}^2/\text{s]}$. Der zweite Wert entspricht circa dem abgebildeten

Diffusionskoeffizienten für Kohlendioxid in der Anode. Dagegen zeigt sich der Einfluß des Porenradius geringer. Eine Verdreifachung von zum Beispiel 2000 nm auf 6000 nm erhöht $D_{O_2}^{abg}$ nur von $0,63e-5$ [m²/s] auf $0,7e-5$ [m²/s] (Bild 8.22). Der dritte Parameter $\langle r^2 \rangle$ wirkt sich kaum auf den abgebildeten Diffusionskoeffizienten aus. Durch eine Erhöhung von $\langle r^2 \rangle$ um den Faktor 100 steigt der abgebildete Diffusionskoeffizient nur um 1%.

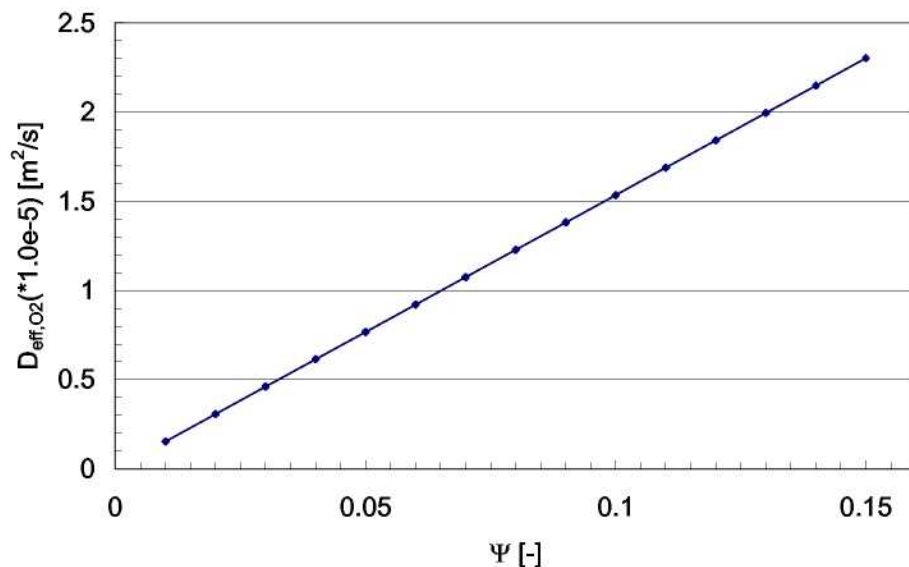


Bild 8.21: abgebildeter Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Abhängigkeit von Ψ

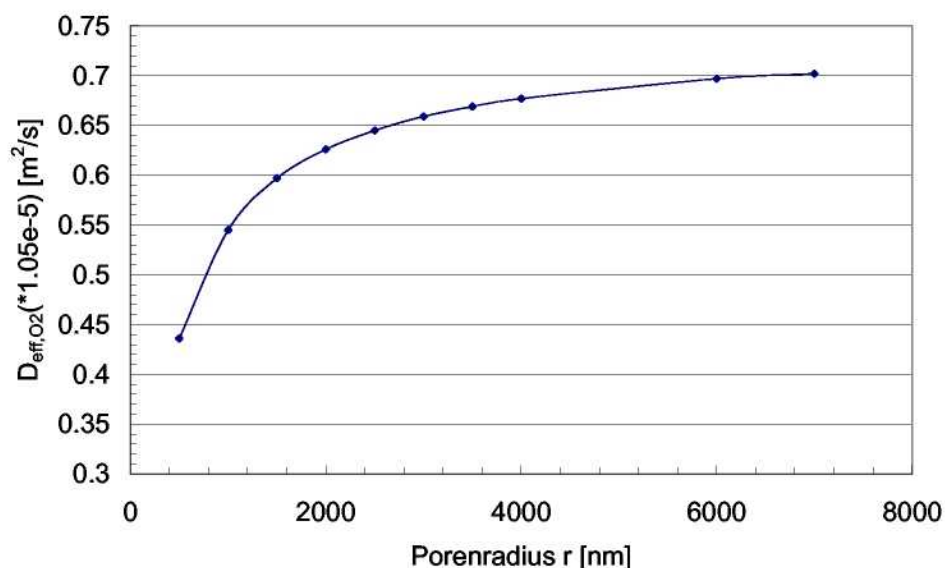


Bild 8.22: abgebildeter Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Abhängigkeit von dem Porenradius r

Folgende Abschätzung soll erläutern, welchen Wert der abgebildete Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs für einen mittleren Molanteil unterhalb des Steges von 0,1 am Elektrolyten aufweisen muß. Eine Sauerstoffbilanz unterhalb des Steges ist abhängig von der Dicke der Kathodenschicht, der mittleren Stromdichte, der Breite des Steges und der Sauerstoffkonzentrationen am Elektrolyten und in der Kathode an der Grenzfläche, durch die der Sauerstoff den Bereich unter dem Steg erreicht. Eine Stromdichte von 5000 A/m^2 , und eine Sauerstoffanteil von 0,1 am Elektrolyten erfordern nach der Bilanz; (8.1) bis (8.2) für eine Standardgeometrie des Anodensubstrates einen abgebildeten Diffusionskoeffizienten von mindestens $6,6\text{e-}5 \text{ m}^2/\text{s}$. Der abgebildete Diffusionskoeffizient der besten Kathodensubstratproben beträgt $6,6\text{e-}6 \text{ m}^2/\text{s}$. Aus der Bilanzierung wird ersichtlich, daß Kathodendicke und Stegbreite die Anforderung an den abgebildeten Diffusionskoeffizienten senken können. Die Abschätzung ergibt, daß eine Kathodendicke von etwa $450 \text{ }\mu\text{m}$ oder eine Stegbreite von $0,5 \text{ mm}$ einen mittleren Molanteil von 0,1 unter dem Steg erreichen. Die Alternative wäre eine Verbesserung der Strukturparameter und des daraus resultierenden abgebildeten Diffusionskoeffizienten. Ein abgebildeter Diffusionskoeffizienten von $6,6\text{e-}5 \text{ m}^2/\text{s}$ erfordert zum Beispiel ein ψ von 0,35 und einen Porenradius von 7000 nm . Da in diesem Bereich die molekulare Diffusion überwiegt ist der Wert ψ entscheidender.

$$N_{\text{O}_2}^{\text{el,Steg}} = N_{\text{O}_2}^{\text{Diff,Steg}} \quad (8.1)$$

$$\frac{i_{\text{ges}}}{z_e \cdot F} \cdot A_{\text{Steg}} = D_{\text{O}_2}^{\text{abg}} \cdot A_{\text{el,Steg}} \cdot \frac{p_{\text{ges}}}{R \cdot T} \cdot \frac{(\bar{x}_{\text{ein,Steg}} - \bar{x}_{\text{el}})}{dx^*} \quad (8.2)$$

Der Sauerstoffverlauf in Bild 8.23 ist aus einer Simulation mit dem abgebildeten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von $6,6\text{e-}5 \text{ m}^2/\text{s}$ und zeigt, daß die oben aufgeführte Abschätzung einen guten Richtwert liefert. Der Sauerstoffanteil unter dem Steg erreicht ungefähr einen minimalen Molanteil von 0,08. In der Bilanzierung wurde ein Sauerstoffmolanteil von 0,1 als Zielwert gesetzt. Der abgebildete Diffusionskoeffizient für Sauerstoff müßte also noch etwas höher liegen, um einen minimalen Sauerstoffmolanteil von 0,1 zu erzielen.

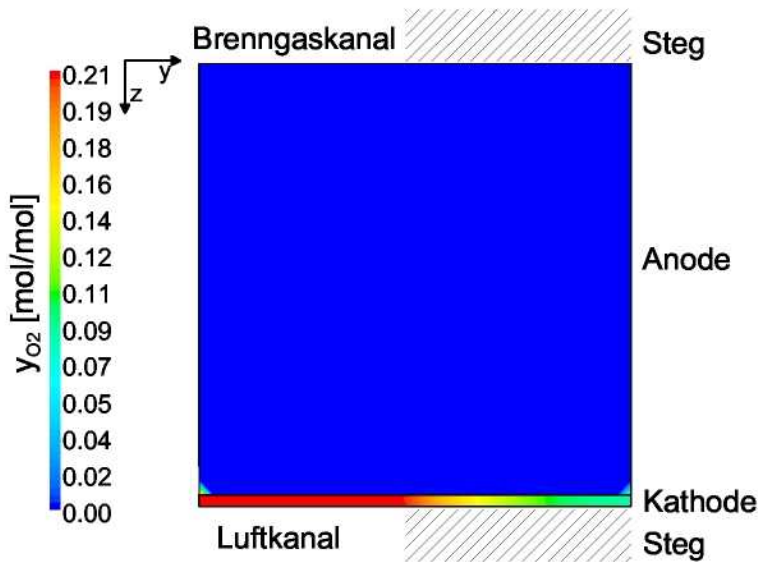


Bild 8.23: Sauerstoffverlauf in der Kathode der Anodensubstratzelle mit $D_{O_2}^{abg} = 6.5e-5 \text{ m}^2/\text{s}$

8.4.2 Temperatur

Das Temperaturniveau und entstehende Temperaturgradienten sollen in diesem Kapitel verdeutlicht werden. Eine Berechnung der daraus resultierenden Spannungen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da extern ein Finite-Elemente Programm zu diesem Zweck eingesetzt wird. Die in dieser Arbeit diskutierten Temperaturgradienten können für eine Berechnung der Temperaturspannungen in diesem Finite-Elemente Verfahren herangezogen werden. Solche Rechnungen sind jedoch erst sinnvoll, wenn die kritische Spannung unter Betriebsbedingungen bekannt ist.

Zwei weitere Simulationen mit veränderten Randtemperaturen zeigen den Einfluß des Temperaturniveaus auf den Temperaturgradienten in z-Richtung. Die Randtemperatur von 1073 K ergibt einen Temperaturgradienten von circa 2,3 K/mm (Bild 8.24) und 1123 K führen zu einem Temperaturgradienten von 2,5 K/mm (Bild 8.25). Die bei den Temperaturen schneller ablaufende Reformierung und die Temperaturabhängigkeit des Wärmebedarfs der Reformierungsreaktion ((3.1), Kapitel 3.1) begründen die Erhöhung des Temperaturgradienten. Dennoch erscheinen die Gradienten nicht entscheidend für die mechanische Stabilität der Zelle. Die Unterschiede zwischen Gaseintrittstemperatur und Festkörper bilden voraussichtlich größere Gradienten.

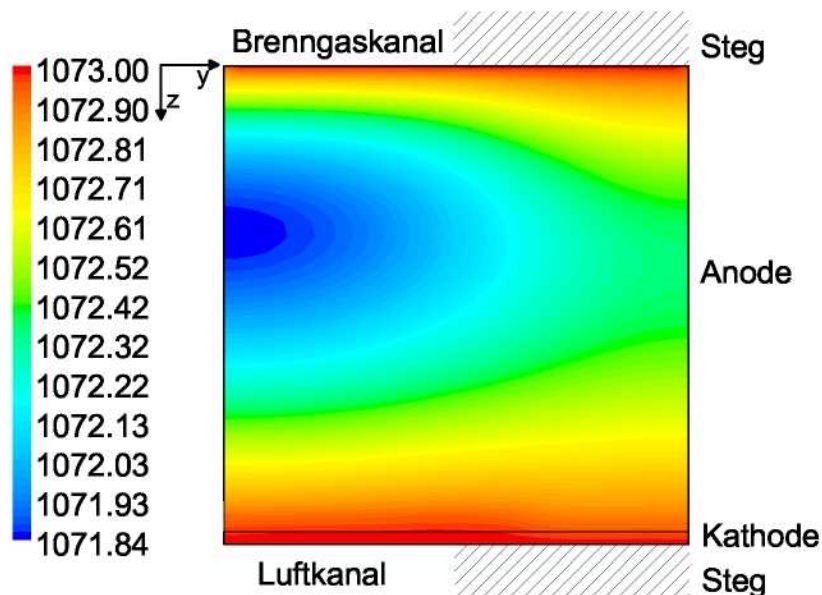


Bild 8.24: Temperaturverlauf in einer SOFC-Zelle mit einem Anodensubstrat bei 1073 K, zweidimensional

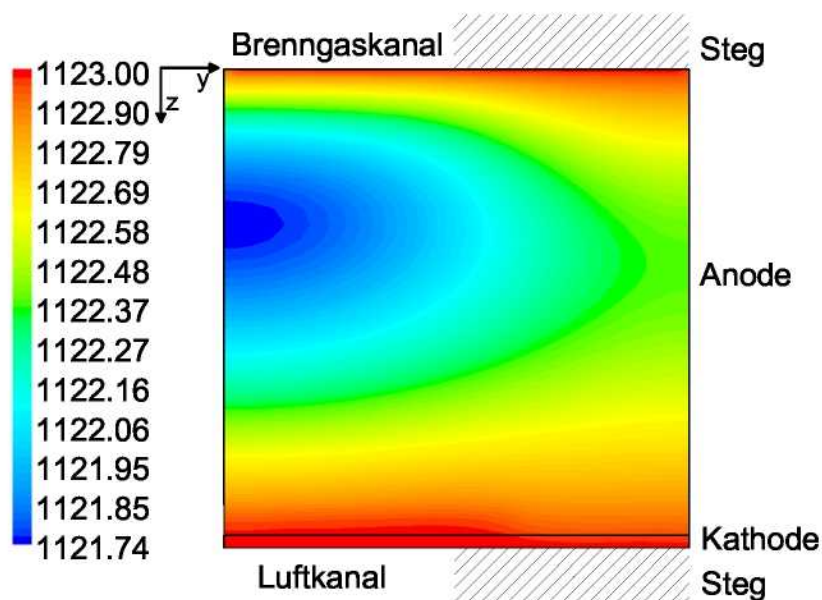


Bild 8.25: Temperaturverlauf in einer SOFC-Zelle mit einem Anodensubstrat bei 1113 K, zweidimensional

Der Einfluß des Temperaturunterschieds zwischen Brenngas und Feststoff zeigt sich in Bild 8.26. Das Bild stellt den Eintrittsbereich von Brenngaskanal und Anode bei $x=0$ dar und ist ein zweidimensionaler Ausschnitt einer dreidimensionalen Rechnung. Die Eintrittsbrenngastemperatur beträgt in der Randbedingung der Simulation 973 K. Das Brenngas heizt sich jedoch durch die hohen Temperaturen des Festkörpers sehr schnell auf, so daß die minimale Brenngastemperatur in der ersten Rechenzelle der x -Richtung bei 1003 K liegt. Der größte Temperaturgradient liegt an der Grenze zwischen Anode und Brenngaskanal vor und beträgt etwa 8 K/mm. Um eine Belastung

durch Temperaturspannungen zu vermeiden, sollten Gastemperatur und Feststofftemperatur keine zu großen Temperaturunterschiede besitzen.

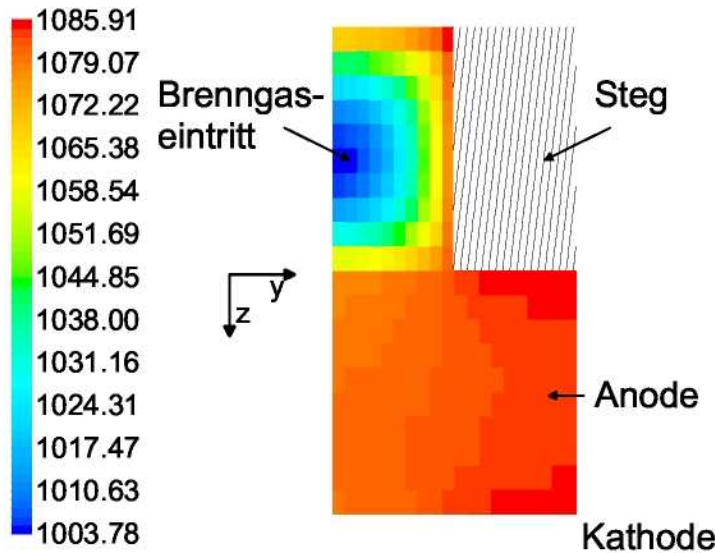


Bild 8.26: Temperaturverlauf in dem Ausschnitt einer SOFC-Zelle am Brenngaseintritt und in der Anode

In der dreidimensionalen Simulation ergibt die Rechnung mit einem doppelten Sauerstoffstrom eine Reduzierung des Temperaturmaximums der Zelle (Bild 8.27). Da die Zelle wie in der Standardrechnung für den Gleichstrombetrieb simuliert wurde, liegt die höchste Temperatur am Austritt vor. Das Temperaturmaximum beträgt 1032 K und der resultierende Gradient in x-Richtung circa 0,6 K/mm. Über den Luftstrom läßt sich die abtransportierte Wärme und dadurch die maximale Temperatur in der Zelle variieren. Der Luftüberschuß λ_L ist gleich 11,9 und berechnet sich aus der mittleren Stromdichte $i_{ges}=2533 \text{ A/m}^2$ und dem Eingangsluftstrom $\dot{m}_{Luft}=1,6e-6 \text{ kg/s}$. Die mittlere Stromdichte der Zelle übt Einfluß auf die erzeugte Wärme und die maximale Temperatur in der Zelle aus. In der zu Bild 8.28 gehörenden Simulation weist die mittlere Stromdichte mit 3352 A/m^2 einen höheren Wert als die Standardsimulation auf. Die Simulation unterscheidet sich von der Standardsimulation durch den Diffusionskoeffizienten der Luft in der Kathode. Der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in der Kathode beträgt $1,5e-5 \text{ m}^2/\text{s}$. Das bedeutet, daß für die Kathode ein größeres Ψ und r angenommen wurde, das den Strukturparametern der Anode entspricht. Ziel dieser Variation ist, einen besseren Stofftransport in der Kathode zu simulieren und über die höhere Stromdichte den resultierenden Temperaturverlauf zu analysieren. Der Stofftransport des Sauerstoffs ist immer noch nicht gut genug, um die ganze Fläche des Elektrolyten elektrochemisch zu nutzen. Bei einer vollen Nutzung der Fläche müßte sich die Stromdichte des Standardlaufs von 3100 A/m^2 ungefähr

verdoppeln, 3352 A/m^2 lassen nur auf eine leichte Erhöhung der genutzten Fläche schließen. Die Austrittstemperatur der Kanäle steigt gegenüber dem Standardfall um 40 K.

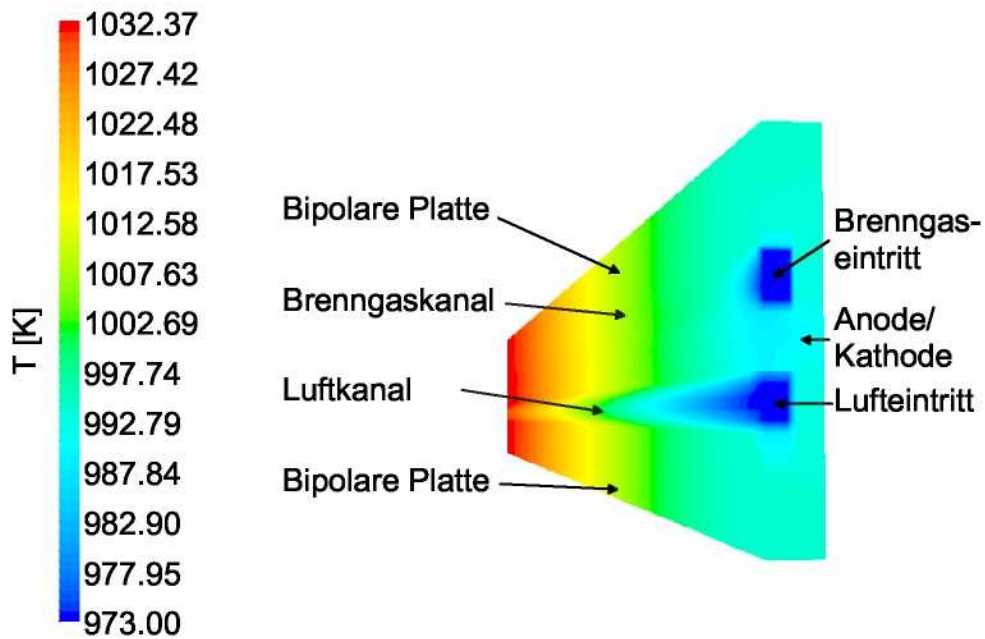


Bild 8.27: Temperaturverlauf in einer SOFC-Zelle mit doppeltem Sauerstoffstrom, dreidimensional

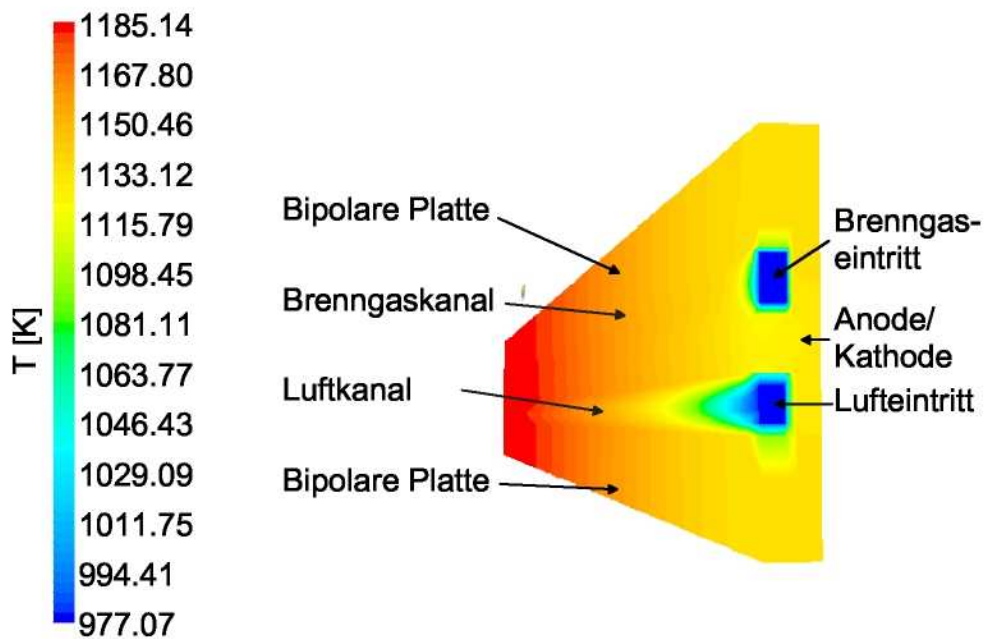


Bild 8.28: Temperaturverlauf in einer SOFC-Zelle mit einem abgebildeten Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von $1,5e-5$, dreidimensional

Den Temperaturverlauf bei Gegenstrombetrieb stellt Bild 8.29 dar. Der Temperaturgradient in x-Richtung weist einen höheren Wert auf, da das Temperaturmaximum 30 K höher als das Temperaturmaximum bei Gleichstrombetrieb ist und sich zusätzlich die Bezugsgröße halbiert. Das Temperaturmaximum tritt in der Mitte des Ausschnittes auf, so daß der Temperaturgradient ungefähr 3,9K/mm beträgt.

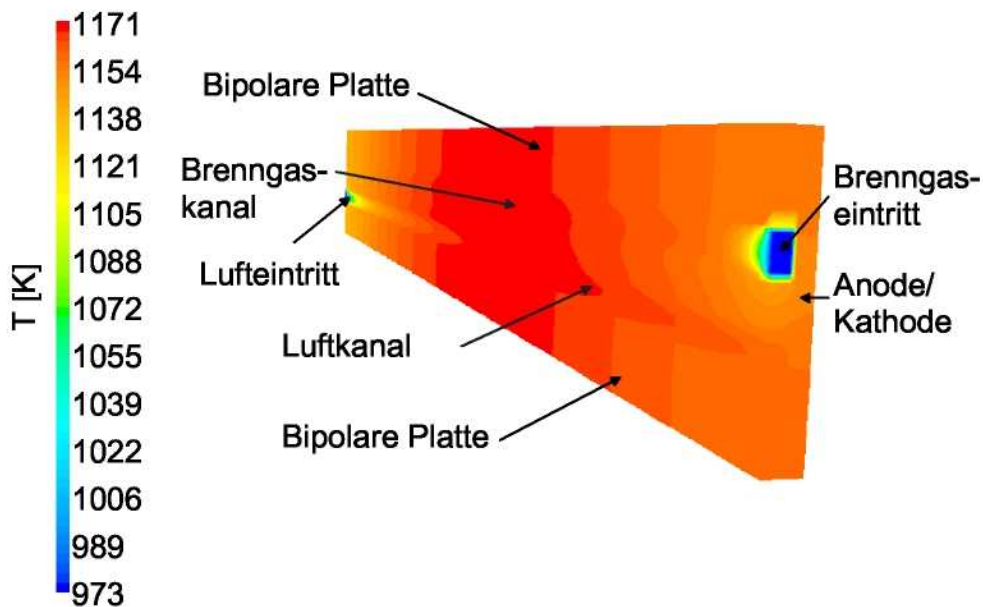


Bild 8.29: Temperaturverlauf in einer SOFC-Zelle bei Gegenstrombetrieb, dreidimensional

Zusammenfassend ist zu den Ergebnissen der Temperaturverteilungen zu sagen, daß Gradienten in z-Richtung auf Grund der Reaktionen und des Stofftransports relativ gering ausfallen mit bis zu 2,5 K/mm. In x-Richtung weist das Gegenstromkonzept mit 3,9 K/mm höhere Temperaturgradienten als das Gleichstromkonzept mit 1,67 K/mm. Temperaturgradienten von 8 K/mm entstehen, wenn Gas- und Feststofftemperatur große Temperaturunterschiede besitzen. An der Oberfläche des Feststoffs sind die Temperaturunterschiede zwischen Gas und Feststoff am Größten und können durch die Temperaturspannungen Risse in den porösen Elektroden verursachen.

8.4.3 Strömungsprofil am Eintritt und in den Kanälen

Die Strömungsgeschwindigkeiten im Kanal wirken sich auf den Stofftransport im porösen Medium aus. Zum einen ergeben die kürzeren Verweilzeiten bei höheren Stromgeschwindigkeiten einen geringeren Umsatz der Brenngase H_2 und CO und zum anderen ändern sich die Randkonzentrationen und der Stofftransport im porösen Medium. Wie in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben existieren in den Kanälen aufgrund der niedrigen Geschwindigkeiten im Brenngaskanal und im Luftkanal laminare

Strömungsverhältnisse. Am Brenngaskanaleintritt ist die Reynoldszahl Re kleiner als 10 und im Luftkanal maximal 40. Bild 8.30 zeigt das Geschwindigkeitsprofil am Brenngaskanaleintritt. Da die linke Schnittlinie durch die Mitte des Kanals verläuft, befindet sich das Maximum der Geschwindigkeit in der Mitte dieser Linie und damit im Zentrum des Kanals. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt 0,23 m/s und die Maximalgeschwindigkeit 0,48 m/s. Aufschluß über die Strömungsverhältnisse im Luftkanal gibt Bild 8.31. Die Geschwindigkeiten bewegen sich im hier Bereich von circa 1-4 m/s, wobei die Maximalgeschwindigkeit ebenfalls im Zentrum des Kanals liegt. Selbst bei deutlich höheren Geschwindigkeiten liegen laminare Strömungsverhältnisse vor, da die Reynoldszahl im Brenngaskanal um zwei Größenordnungen und im Luftkanal um eine Größenordnung kleiner ist als die kritische Reynoldszahl, bei deren Überschreiten der Übergang zur Turbulenz stattfindet. Die kritische Reynoldszahl beträgt bei Rohrströmungen etwa 2300 und bei quadratischen oder rechteckigen Querschnitten kann sie je nach Seitenverhältnis darüber liegen [6]. Der Druckverlust im Luftkanal ist bei den geringen Geschwindigkeiten vernachlässigbar. Bei einer mittleren Luftgeschwindigkeit von 1,6 m/s beträgt er 1 mbar.

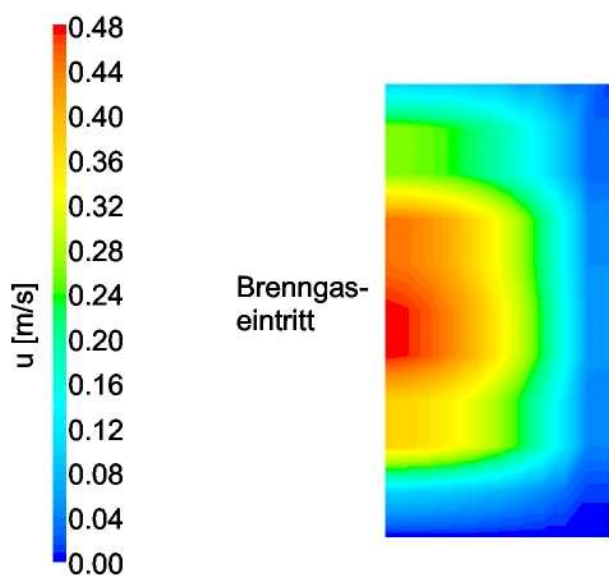


Bild 8.30: Geschwindigkeitsverteilung am Brenngaskanaleintritt

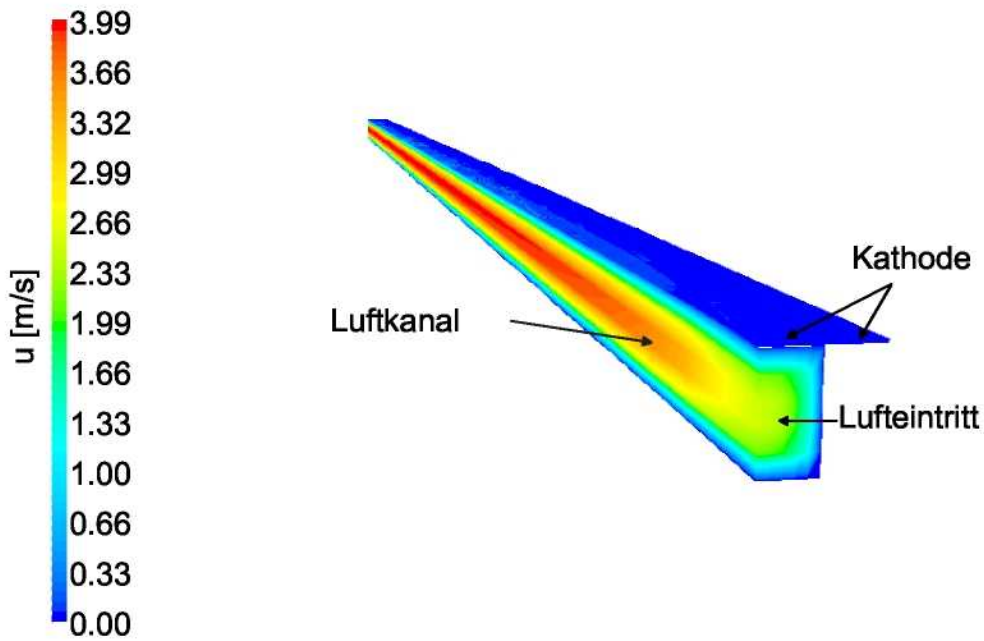


Bild 8.31: Geschwindigkeitsverteilung im Luftkanal und der Kathode

Eine Erhöhung der mittleren Brenngasgeschwindigkeit ergibt in der dreidimensionalen Simulation eine stark reduzierte Brenngasnutzung, eine niedrigere Zelltemperatur und daraus resultierend eine geringere Stromdichte. Eine Brenngasgeschwindigkeit von zum Beispiel 0,5 m/s ergibt in der Simulation einen Brenngasnutzung von nur 20%. Die Temperatur bleibt auf dem Niveau der Eintrittstemperatur von 973 K.

8.4.4 Geometrie

Wie bereits der Vergleich zwischen Anoden- und Kathodensubstrat erläuterte, übt die für den Stofftransport in der Kathode zur Verfügung stehende Fläche unter dem Steg Einfluß auf die Sauerstoffkonzentration am Elektrolyten aus. Um die Fläche für den Sauerstofftransport zu erhöhen, wurde in einer ersten Simulation die Dicke der Kathode auf 100 μm gesetzt (Bild 8.32). Durch die dickere Kathode reicht der Sauerstofftransport noch nicht aus, um den gesamten Elektrolyten unterhalb des Steges zu versorgen. Gegenüber der Standardkathode erhöht sich die Eindringtiefe des Sauerstoffs unter den Steg und dadurch ebenfalls die genutzte Elektrolytfläche. Für eine Aktivierung des gesamten Elektrolyten muß die Dicke noch weiter erhöht werden oder der Stofftransport durch die Strukturparameter verbessert werden.

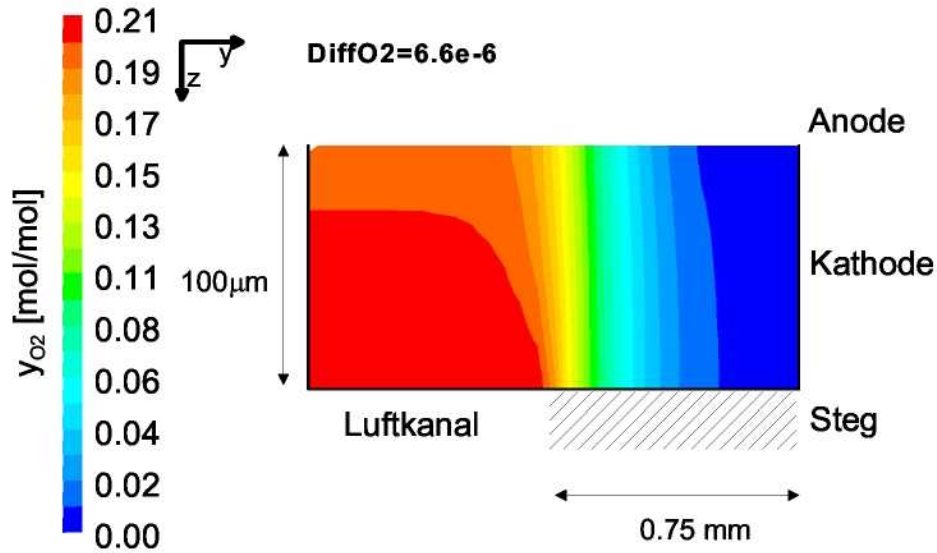


Bild 8.32: Sauerstoffverteilung in der Kathode mit 100 μm Dicke

Bild 8.33 basiert auf einer abgeänderten Geometrie mit einer porösen Kontaktschicht zwischen Kathode und Steg. Die Dicke der Kontaktschicht beträgt 100 μm und der abgebildete Sauerstoffdiffusionskoeffizient gilt in der Kathode und in der Kontaktschicht. Durch die Kontaktschicht steht dem Sauerstofftransport ein größerer Querschnitt als in der Standardgeometrie. Die Sauerstoffkonzentration ist dadurch am Elektrolyten ebenfalls höher als im Standardfall. In y-Richtung läuft der Sauerstoffanteil im hinteren Bereich des Steges immer noch gegen "null". Diese Geometrie nähert den Realfall weiter an, jedoch sind die Strukturparameter der Kontaktschicht unbekannt. Anhand der bisherigen Abschätzungen und Rechnungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Kathode auf 300-450 μm Dicke erhöht werden muß, oder die Strukturparameter einen abgebildeten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten ergeben, der um den Faktor 10 höher liegt als bisher.

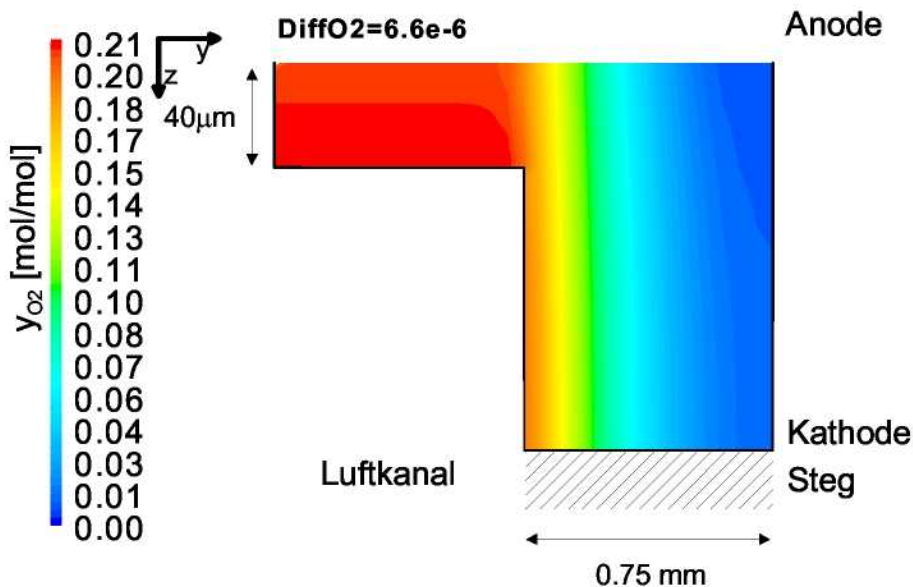


Bild 8.33: Sauerstoffverteilung in der Kathode mit $40\text{ }\mu\text{m}$ Dicke und $100\text{ }\mu\text{m}$ Kontaktschicht zwischen Elektrode und bipolarer Platte

8.5 Diskussion der Ergebnisse

Neu gegenüber bisherigen Modellen zur Beschreibung einer SOFC Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist die Betrachtung des Stofftransports in den Elektroden auf der Basis des MTPM. Experimentell ermittelte Strukturparameter charakterisieren das poröse Medium hinsichtlich seiner Transporteigenschaften und dienen als Eingangsgrößen des ein- bis dreidimensionalen Simulationstools.

Die Analyse des Stofftransports in der Anode ergab für Anoden- und Kathodensubstratzelle gute Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid am Elektrolyten. Dagegen wies der Sauerstofftransport in der Kathode unter dem Steg beim Anodensubstratkonzept zu geringe Konzentrationen auf. Die ein- und zweidimensionale Simulation zeigte verschiedene Anforderungen bezüglich der Geometrie und der Strukturparameter, die für ausreichenden Sauerstofftransport unter dem Steg notwendig sind. Die Strukturparameter der Kathode basieren auf den Messungen an Kathodensubstraten. Der im Vergleich zur Anode niedrige Ψ -Wert führt in Kombination mit der geringen Durchflußfläche in der Kathode der Anodensubstratzelle zu den geringen Sauerstoffkonzentrationen. Allerdings sind Ψ -Wert und Porenradius für eine dünne Kathodenschicht aus dem Kathodensubstrat approximiert. Die verschiedenen Herstellverfahren beeinflussen die Strukturparameter, so daß die realen Werte einer dünnen Kathodenschicht abweichen können. Als Anforderung kann durch die Simulationen für die Kathode ein Mindestwert von $6,6\text{e-}5\text{ m}^2/\text{s}$ für den abgebildeten Diffusionskoeffizienten, der für Sauerstoff durch einen Ψ -Wert von 0,35 erreicht wird,

oder eine Mindestkathodendicke von etwa 500 μm angegeben werden. Eine Kombination aus höherem Ψ und dickerer Kathode erscheint sinnvoll, um gute Sauerstoffkonzentrationen zu erhalten. Das ein- und zweidimensionale Programm kann somit als Hilfsmittel genutzt werden, mit dem sich für bestimmte Kathodendicken die erforderlichen Strukturparameter berechnen lassen. Diese müssen durch geeignete Herstellbedingungen zum Beispiel durch die Sintertemperatur oder -dauer eingestellt werden. Alternativ läßt sich auch für vorgegebene Strukturparameter die Mindestdicke der Kathode ermitteln. Das Simulationstool eignet sich zur Anpassung der konstruktiven Ausführung an die Eigenschaften des porösen Mediums. Die Optimierung des Stofftransports über Strukturparameter und Kathodendicke benötigt in einer dreidimensionalen Simulation zu viel Rechenzeit, so daß bei einfacher Geometrie ein- und zweidimensionale Simulationen vorzuziehen sind. Erst die abschließende Rechnung bezüglich des Stofftransports mit den optimierten Parametern sollte dreidimensional erfolgen.

Dreidimensionale Rechnungen sind zur Ermittlung von Temperaturverteilungen sinnvoll. Diese können als Grundlage für die Berechnung von Temperaturspannungen dienen, sobald kritische Materialgrößen bei den Betriebsbedingungen bekannt sind. Auch die Strömungsverteilungen müssen dreidimensional berechnet werden, da das zweidimensionale Modell keine Kanalströmung enthält. Zusätzlich besteht die Möglichkeit ein vereinfachtes Stackmodell an die Ergebnisse des Ausschnitts der Einzelzelle anzugleichen.

Die einzelnen Bausteine Kinetik, Elektrochemie und Stofftransport des Modells lassen sich ebenso wie die Geometrie aktualisieren. Wenn sich die Kinetik zum Beispiel durch den Einsatz eines anderen Cermets ändert, kann in der dazugehörigen Subroutine die Gleichung angepaßt werden.

9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung des Stoff- und Wärmetransports in einer planaren SOFC-Brennstoffeinzelle bei einer Betriebstemperatur von 700°C. Dazu zählt eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Komponenten Anode, Kathode, bipolare Platte und Gaskanal. Insbesondere eine Untersuchung der Strukturparameter der porösen Anode und Kathode, sowie die Auswirkung der Strukturparameter auf den Gastransport und auf die Zelleistung soll erfolgen. Um die Vorgänge innerhalb der SOFC zu erfassen, muß ein geeignetes Modell gebildet werden, das eine Simulation des Stoff- und Wärmetransports ermöglicht.

In der SOFC-Zelle laufen verschiedene Reaktions- und Stofftransportmechanismen parallel ab, die alle in das Modell implementiert werden müssen. Stofftransport kommt in den Kanälen und in den porösen Elektroden vor. Die Gase strömen über den Elektroden und die einzelnen Komponenten diffundieren in das poröse Medium. Gleichzeitig beeinflussen die Reformierungsreaktion und elektrochemische Reaktionen die Vorgänge in der Zelle. Reaktionswärmen, Wärmeleitung, -strahlung und -konvektion fließen in die allgemeine Wärmebilanz ein.

Neu bei dem in dieser Arbeit aufgestellten Modell ist die Betrachtung des Stofftransports in den Elektroden auf der Basis des MTPM. Der Vorteil des MTPM liegt in der strukturparameterabhängigen Beschreibung der Permeation. Diffusionsexperimente, die in einer modifizierten Wicke-Kallenbach-Zelle stattfinden, liefern zusammen mit den Permeationsexperimenten die Strukturparameter für das MTPM. Eine Kombination der Diffusionsversuche mit den Permeationsversuchen bestimmt eindeutige Werte für Ψ , $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$. Als Proben dienen unter anderem Kathodensubstrate, die an der Universität Karlsruhe hergestellt wurden. Die Strukturparameter der Kathodensubstrate weisen einen sehr geringen Ψ -Wert auf, der auf eine niedrige durchströmte Porosität schließen läßt. Verglichen mit dem Ψ -Wert der Anodensubstrate liegt der Wert der Kathodensubstrate um den Faktor 4 niedriger. Dieses wirkt sich auf den Gastransport innerhalb der Kathode negativ aus.

Die Reformierungsreaktionkinetik basiert auf einem Hougan-Watson-Ansatz, der sich aus Methanumsatzmessungen ableitet, die in vorherigen Arbeiten an Cermets des Forschungszentrum Jülich durchgeführt wurden. Außerdem befinden sich die beteiligten Gase im Shiftgleichgewicht. Der elektrochemische Umsatz und Polarisationsverluste werden ebenfalls erfaßt. Das Modell ist in dem Simulationsprogramm MATLAB und in dem CFD-Programm FLUENT integriert.

Die Analyse des Stofftransports in der Anode ergibt für Anoden- und Kathodensubstratzelle ausreichend hohe Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid am Elektrolyten. Dagegen weist der

Sauerstofftransport in der Kathode unter dem Steg beim Anodensubstratkonzzept zu geringe Konzentrationen auf, die sich negativ auf die Zelleistung auswirken. Die Strukturparameter der Kathode basieren auf den Messungen an Kathodensubstraten. Der im Vergleich zur Anode niedrige Ψ -Wert führt in Kombination mit der geringen Durchflußfläche in der Kathode der Anodensubstratzelle zu den geringen Sauerstoffkonzentrationen. Allerdings sind Ψ -Wert und Porenradius für eine dünne Kathodenschicht aus dem Kathodensubstrat approximiert. Als Anforderung kann durch die Simulationen für die Kathode ein Mindestwert für Ψ von 0,35 oder eine Mindestkathodendicke von etwa 500 μm angegeben werden. Eine Kombination aus höherem Ψ und dickerer Kathode erscheint sinnvoll, um gute Sauerstoffkonzentrationen zu erhalten. Das ein- und zweidimensionale Programm in MATLAB kann als Tool genutzt werden, mit dem sich für bestimmte Kathodendicken die erforderlichen Strukturparameter berechnen lassen. Diese müssen durch geeignete Herstellbedingungen zum Beispiel durch die Sintertemperatur oder -dauer eingestellt werden. Alternativ läßt sich auch für vorgegebene Strukturparameter die Mindestdicke der Kathode ermitteln. Dreidimensionale Berechnungen der Konzentrationsverteilungen mit dem FLUENT Modell dienen zur Verifikation. Für eine Optimierung des Stofftransports erweisen sie sich jedoch als zu rechenaufwendig.

Die dreidimensionale Simulation läßt sich ebenfalls zur Ermittlung von Temperaturverteilungen einsetzen. Diese können als Grundlage für die Berechnung von Temperaturspannungen dienen, sobald kritische Materialgrößen bei den Betriebsbedingungen bekannt sind. Auch die Strömungsverteilungen müssen dreidimensional berechnet werden, da das zweidimensionale Modell keine Kanalströmung enthält. Zusätzlich besteht die Möglichkeit ein vereinfachtes Stackmodell an die Ergebnisse des Ausschnitts der Einzelzelle anzugleichen. Zusammenfassend ist zu den Ergebnissen der Temperaturverteilungen zu sagen, daß Gradienten in z-Richtung auf Grund der Reaktionen und des Stofftransports relativ gering ausfallen mit bis zu 2,5 K/mm. In x-Richtung weist das Gegenstromkonzept mit 3,9 K/mm höhere Temperaturgradienten als das Gleichstromkonzept mit 1,67 K/mm. Temperaturgradienten von 8 K/mm entstehen, wenn Gas- und Feststofftemperatur große Temperaturunterschiede besitzen. An der Oberfläche des Feststoffs sind die Temperaturunterschiede zwischen Gas und Feststoff am größten und können durch die Temperaturspannungen Risse in den porösen Elektroden verursachen.

Die einzelnen Bausteine Kinetik, Elektrochemie und Stofftransport des Modells lassen sich ebenso wie die Geometrie aktualisieren. Wenn sich die Kinetik zum Beispiel durch den Einsatz eines neuen Cermets ändert, kann in der dazugehörigen Subroutine die Gleichung angepaßt werden.

10 Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	[m ²]
b	Kanalbreite	[m]
B	Permeabilitätskoeffizient	[m ² /s]
c	Konzentration	[mol/m ³]
c _p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J/(kg*K)]
c _v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	[J/(kg*K)]
d	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d _h	hydraulischer Durchmesser	[m]
D	effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d _A	Anodendicke	[m]
d _K	Kathodendicke	[m]
D _o	Oberflächendiffusionskoeffizient	[m ² /s]
E	Aktivierungsenergie	[J/(mol*K)]
f _k	Verteilungsfunktion	[-]
f _B	massenbezogene Schwerkraft	[N/kg]
f _P	massenbezogene Druckkraft	[N/kg]
f _Z	Kraft der Zähigkeitswirkung	[N/kg]
F	Faraday-Konstante = 96485	[As/mol]
g _{ij}	Element der Matrix G(c)	[m ² /s]
G	freie Reaktionsenthalpie	[J/mol]
G(c)	konzentrationsabhängige Matrix	[m ² /s]
h	Kanalhöhe	[m]
Δh	Enthalpie	[J/mol]
i	Stromdichte	[A/m ²]

I	Stromstärke	[A]
k	Boltzmann-Konstante = $1,381\text{e-}23$	[J/K]
$k_{A,i}$	Vorfaktor des anodischen Polarisationswiderstands der Spezies i	[-]
k_k	Vorfaktor des kathodischen Polarisationswiderstands der Spezies i	[-]
k_{hin}	Geschwindigkeitskonstante der Shift-Hinreaktion	[mol/(m ³ *s*Pa ²)]
$k_{\text{rück}}$	Geschwindigkeitskonstante der Shift-Rückreaktion	[mol/(m ³ *s*Pa ²)]
k_{Ref}	Geschwindigkeitskonstante der Reformierungsreaktion	[mol/(m ³ *s)]
K	äußere Kräfte	[N]
K_i	Adsorptionskonstante der Spezies i	[1/Pa]
K_p^S	Gleichgewichtskonstante der Shiftreaktion	[-]
Kn	Knudsenzahl	[-]
L	Länge	[m]
m	Masse	[kg]
m_1	Konstante (Funktion von b,h)	[-]
$m_{A,i}$	Exponent des anodischen Polarisationswiderstands der Spezies i	[-]
m_k	Exponent des kathodischen Polarisationswiderstands der Spezies i	[-]
$\dot{m}$	Massenstrom	[kg/s]
M	Molmasse	[g/mol]
Ma	Machzahl	[-]
n_1	Konstante (Funktion von b,h)	[-]
N	Stoffstrom	[ml/(m ² *s)]
N_A	Avogadrosche Konstante = $6,022\text{e}23$	[1/mol]
p	Absolutdruck	[Pa]
$\dot{Q}$	Wärmestrom	[W]
Q_D	Wärmedissipation	[J/(m ³ *s)]

$\frac{\delta}{\delta r}$	Ableitung nach dem Radius	[1/m]
r	Porenradius	[m]
$\langle r \rangle$	mittlerer Porenradius	[m]
$\langle r^2 \rangle$	mittleres Quadrat des Porenradius	[m ²]
$\dot{r}_{el}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Elektrochemie	[mol/(m ² *s)]
$\dot{r}_S$	Reaktionsgeschwindigkeit der Shiftreaktion	[mol/(m ³ *s)]
$\dot{r}_{Ref}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierungsreaktion	[mol/(m ³ *s)]
r_p	Rohrradius	[m]
R	Widerstand	[Ω]
R_g	Gaskonstante = 8,3143	[J/(mol*K)]
$R_{A,i}$	anodischer Polarisationswiderstand der Spezies i	[Ω]
$R_{K,i}$	kathodischer Polarisationswiderstand der Spezies i	[Ω]
R_Ω	ohmscher Widerstand	[Ω]
S_v	spezifische innere Oberfläche des porösen Feststoffs	[m ² /m ³]
S	Probenoberfläche	[m ²]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
u, v	Geschwindigkeitskomponenten (x,y-Richtung)	[m/s]
u_B	Kraftfeld	[m ² /s ²]
$\langle u \rangle$	mittlere Geschwindigkeit	[m/s]
U^0	Nernstsches Potential	[V]
U_H^0	Heizwertspannung	[V]
U	Zellspannung	[V]
U_B	Brenngasnutzung	[-]
$\dot{v}$	Beschleunigung	[m/s ²]
$V_{Diff,i}$	Diffusionsvolumen der Spezies i	[-]
x, y, z	Koordinaten	[-]

y_i	Molanteil der Komponente i	[mol/mol]
z_e	Anzahl der Elektronen pro Reaktionsformel	[-]

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m ² *K)]
Δ	Abweichung	[Pa ²]
ε	Porosität	[-]
ϕ	Quelle, Senke	[J/(m ³ *s)]
Φ	Potential	[V]
η	dynamische Viskosität	[kg/(m*s)]
κ	cp/cv	[-]
κ_L	spezifische elektrische Leitfähigkeit	[1/(Ω *m)]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m*K)]
λ_W	mittlere freie Weglänge	[m]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
Θ_i	Oberflächenbedeckungsgrad der Spezies i	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ρ_{mol}	molare Dichte	[mol/m ³]
σ	Stoß-Querschnitt	[m ²]
σ_B	Stefan-Boltzmann-Konstante = 5,6703e-08	[W/(m ² *K ⁴)]
τ	Tortuosität	[-]
τ_S	Oberflächentortuositätsfaktor	[-]
ω	numerischer Koeffizient $\pi/4$	[-]
ξ	kinetischer Vorfaktor	[-]
Ψ	Strukturparameter Porosität/Tortuosität	[-]

tiefgestellte Indizes

A	Anode
K	Kathode
eff	effektiv
F	Fluid
ges	gesamt
i,j	Komponenten

S	Solid
Leit	Leitung
Konv	Konvektion

hochgestellte Indizes

abg	abgebildet
Diff	Diffusion
k	Knudsen
m	molekular
Ober	Oberfläche
Poi	Poiseuille

11 Literaturverzeichnis

- [1] K. Strauß, "Kraftwerkstechnik", Heidelberg, Deutschland, 1997, pp 469-480
- [2] L. Carette, K.A. Friedrich, U. Stimming, "Fuel Cells-Fundamentals and Applications", Fuel Cells 01, 2001, pp 5-39
- [3] H. Kabs, "Operational Experience with Siemens-Westinghouse SOFC Cogeneration Systems" in: Fuel Cell Home, edited by: M. Nurdin, 2001, Luzern, Schweiz, pp 197-210
- [4] J.R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic Steam Reforming" in: J.R. Anderson, M. Boudart, Catalysis Science and Technology Vol. 5, Berlin, Deutschland, 1984, pp 73-93
- [5] E. Achenbach, E. Riensche, "Methane/steam reforming kinetics for solide oxide fuel cells", Journal of Power Sources **52**, 1994, pp 283-288
- [6] U.G. Bossel, "FACTS & FIGURES", International Energy Agency SOFC Task Report, Bern, Schweiz, 1992, pp A1-A6
- [7] Ch. Rechenauer, E. Achenbach, "Dreidimensionale Modellierung des stationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen", Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich 2752, 1993, pp 14-16
- [8] D. Stolten, "Nieder- und Hochtemperaturbrennstoffzellen", Skriptum zur Vorlesung, RWTH Aachen Fakultät Maschinenbau, 2002, Kap. 2.3.1
- [9] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, "Chemische Reaktionstechnik", Lehrbuch der Technischen Chemie 1, Stuttgart, Deutschland, 1992, pp 70-72
- [10] E. Truckenbrodt, "Fluidmechanik", Bd. 1, Berlin, Deutschland, 1996, pp 165-172
- [11] D. Munz, T. Fett, "Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe" in Werkstoff-Forschung und -Technik Bd. 8, Herausgeber B. Ilschner, Berlin, Deutschland, 1989, pp 147-165
- [12] D. Stolten, "Der technische Durchbruch eines lang bekannten Wirkungsprinzips", VIK-Mitteilungen. 5, 1999, 98-105
- [13] ibid. [10], pp 119-132

- [14] D.K. Bailey, T.A. Ameel, R.O. Warrington Jr., T.I. Savoie, "Single Phase Forced Convection Heat Transfer in Microgeometries-A Review", The American Society of Mechanical Engineers in: Proceedings of the 30th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, edited by: D.Y. Goswami, L.D. Kannberg, T.R. Mancini, S. Somasundaram, Orlando Florida, USA, 1995, pp 301-310
- [15] H.D. Försterling, H. Kuhn, „Moleküle und Molekülanhäufungen: Einführung in die physikalische Chemie“, Berlin, Deutschland, 1983 pp 134-135
- [16] VDI-Wärmeatlas, Herausgeber: Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, Deutschland, 1994, pp Da34-36
- [17] F. Keil, "Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse", Berlin, Deutschland, 1999, pp 11-14
- [18] C. Riekmann, "Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken", Dissertation TU Hamburg, 1997, pp 13-20
- [19] ibid. [9], pp78-80
- [20] ibid. [17], pp 6-11
- [21] ibid. [17], pp 151-152
- [22] Andre Weber, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH)
- [23] D. Simwonis, "Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften", Dissertation U Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3678, 1999, pp 33-34
- [24] D. Arnost, P. Scheider, "Dynamic transport of multicomponent mixtures of gases in porous solids", The Chemical Engineering Journal **57**, 1995, pp 91-99
- [25] ibid. [17], pp 156-159
- [26] K. Nisancioglu, "Ohmic Losses", in: Workshop on mathematical modelling, proceedings on natural gas fuelled Solid Oxide Fuel Cells & systems, International Energy Agency, Charmey, Schweiz, 1989, pp 87-97
- [27] ibid. [7], pp 37-42
- [28] D. Stolten, D. Froning, L.G.J. de Haart, "Modelling of Planar Anode-Supported Thin-Layer SOFC Stacks" in: Solid Oxide Fuel Cell Forum, edited by: J. McEvoy, Luzern, Schweiz, 2000, pp 347-354

- [29] E. Arato, P. Costa, "Mathematical Modelling of Monolithic SOFC" in SOFC Stack Design Tool, An International Energy Agency SOFC Task Report, Bern, Schweiz, 1992, pp 6-17
- [30] M. Ostenstad, "3-D Numerical Model for SOFC Stacks" in SOFC Stack Design Tool, An International Energy Agency SOFC Task Report, Bern, Schweiz, 1992, pp 18-30
- [31] J.R. Ferguson, "SOFC Two Dimensional Unit Cell Modelling" in SOFC Stack Design Tool, An International Energy Agency SOFC Task Report, Bern, Schweiz, 1992, pp 31-49
- [32] R. Herbin, J.M. Fiard, "Numerical Simulation of Solide Oxide Fuel Cells at the Cell and Stack Level" in SOFC Stack Design Tool, An International Energy Agency SOFC Task Report, Bern, Schweiz, 1992, pp 50-70
- [33] E. Achenbach, "Status of the IEA-Bench Mark Test 1 on Stack-Modelling" in International Energy Agency Workshop, Rom, Italien, 1994, pp 31-70
- [34] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R.Herbin, "Three-Dimensional Numerical Simulation for Various Geometries of Solide Oxide Fuel Cells", Journal of Power Sources **58**, 1996, pp 109-122
- [35] P. Costamagna, "The Benefit of Solid Oxide Fuel Cells with Integrated Air Pre-Heater", Journal of Power Sources **69**, 1997, pp 1-9
- [36] C.G. Vayenas, P.G. Debenedetti, I. Yentekakis, L.L. Hegedus, "Cross-Flow, Solid-State Electrochemical Reactors: A Steady-State Analysis", Industrial Engeneering Chemical Fundamentals **24**, 1985, pp 316-324
- [37] R. Selman, R. Herbin, M. Fluck, R. Gruber "2-D and 3-D Modelling at the Stack Level" in International Agency Workshop, Hertenstein, Schweiz, 1990, pp 17-46
- [38] Ch. Bleise, J. Divisek, R. Jung, B.Steffen, J.W. Schultze, "Model Calculation of the Planar SOFC by the Finite Volume Method" in Proceedings of the 5th International Energy Agency Workshop, Jülich, 1993, pp 243-244
- [39] P. Costamagna, K. Honegger, "Modeling of Solid Oxide Heat Exchanger Integrated Stacks and Simulation at High Fuel Utilization", Journal of the Electrochemical Society **145**, 1998, pp 3995-4007
- [40] A. Selimovic, "On-Design and Off-Design Performance Prediction for a Planar Solid Oxide Fuel Cell Stack" in: Solid Oxide Fuel Cell Forum, edited by: J. McEvoy, Luzern, Schweiz, 2000, pp 375-382

- [41] A. Hirano, M. Suzuki, M. Ippommatsu, "Evaluation of a New Solid Oxide Fuel Cell System by Non-Isothermal Modeling", *Journal of the Electrochemical Society* **139**, 1992, pp 2744-2751
- [42] P. Costamagna, E. Arato, P.L. Antonucci, V. Antonucci, "Partial Oxidation of CH₄ in Solide Oxide Fuel Cells: Simulation Model of the Electrochemical Reactor and Experimental Validation", *Chemical Engineering Science* **51**, 1996, pp 3013-3018
- [43] N.F. Bessette, W.J. Wepfer, J. Winnick, "A Mathematical-Model of a Solid Oxide Fuel Cell", *Journal of the Electrochemical Society* **142**, 1995, pp 3792-3800
- [44] S. Campanari, "Thermodynamic Model and Parametic Analysis of a Tubular SOFC Module", *Journal of Power Sources* **92**, 2001, pp 26-34
- [45] M.A. Khaleel, K.P. Recknagle, Z. Lin, J.E. Deibler, L.A. Chick, J.W. Stevenson, "Thermo-Mechanical and Electrochemstry Modeling of Planar SOFC Stacks" in: *Electrochemical Society Proceedings* **16**, 2001, pp 1032-1041
- [46] W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom, "Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes", *Journal of Power Sources* **87**, 2000, pp 57-63
- [47] H. Yakabe, M. Hishinuma, M. Uratani, Y. Matsuzaki, I. Yasuda, "Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell", *Journal of Power Sources* **86**, 2000, pp 423-431
- [48] H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, I. Yasuda, "3-D model calculation for planar SOFC", *Journal of Power Sources* **102**, 2001, pp 144-154
- [49] E. Riensche, E. Achenbach, D. Froning, M.R. Haines, W.K. Heidug, A. Lokurlu, S. von Andrian, "Clean combined-cycle SOFC power plant - cell modelling and process analysis", *Journal of Power Sources* **86**, 2000, pp 404-410
- [50] F. Thom, "Modellierung von Stofftransportphänomenen in porösen Anodensubstraten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle(SOFC) mit interner Reformierung", *Diplomarbeit Jülich-IWV-3*, 1998, pp 33-35
- [51] N.M. Natarajan, (Sm) Lakshmanan, "Laminar Flow in Rectangular Ducts: Prediction of Velocity Profiles & Friction Factor", *Indian Journal of Technology* **10**, 1972, pp 435-438 154
- [52] C.R. Wilke, "Diffusional Properties of Multicomponent Gases", *Chemical Engineering Progress* **46**, 1950, pp 95-104 154

- [53] P. Schneider, D. Gelbin, "Direct Transport Parameters Measurement versus their Estimation from Mercury Penetration in Porous Solids", *Chemical Engineering Science* **40**, 1985, pp 1093-1099
- [54] *ibid.* [17], pp 237-238
- [55] I. Drescher, "Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung", Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3699, 1999, pp 26-28
- [56] *ibid.* [55], pp 70-81
- [57] R. Peters, R. Dahl, C. Palm, D. Stolten, "Internal Reforming of Methane in Solid Oxide Fuel Cell Systems", *Journal of Power Sources* **106** (1-2), 2002, pp 238-244
- [58] *ibid.* [7], pp 14-19
- [59] J. Valus, P. Schneider, "A novel cell for gas-counterdiffusion measurements in porous pellets", *Applied Catalysis* **1**, 1981, pp 355-366
- [60] P. Fott, G. Petrini "Determination of transport parameters of porous catalysts from permeation measurements", *Applied Catalysis* **2**, 1982, pp 367-378
- [61] I. Drescher, J. Meusinger, W. Lehnert, "Structural properties of SOFC anodes and reactivity", *Electrochimica acta* **43**, 1998
- [62] R. Peters, E. Riensche, P. Cremer, "Pre-reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems", 6th Intern. Grove Fuel Cell Symposium, Poster, London, 09/1999
- [63] Hrsg. Tietz, HD. "Technische Keramik", Düsseldorf, Deutschland, 1994, pp 21-23
- [64] A. V. Patwardhan, R. Mann, "Effective diffusivity and tortuosity in Wicke-Kallenbach experiments direct interpretation using stochastic pore networks", *Chemical Engineering Research & Design* **69**(3), 1991. pp 205-207
- [65] T. Ackmann, "Modellierung der Temperaturverteilung in porösen Anodensubstraten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ", Diplomarbeit Jülich-IWV3, 1999,
- [66] persönliche Mitteilung, L.G.J. de Haart, Forschungszentrum Jülich
- [67] G. Unverzagt, "Energetische und wirtschaftliche Optimierung von Festoxid-Brennstoffzellen-Kraftwerken", Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3159, 1995, pp 59-61

- [68] ibid. [16], pp A4-A5
- [69] R. K. Shah, A. L. London, "Laminar Flow Forced Convection in Ducts", New York, 1978, pp 196-209
- [70] J. Sukkel, "Two years experience with the 100 kW SOFC Cogeneration Unit at Arnhem" in: Fourth European Solide Oxide Fuel Cell Forum, edited by: J. McEvoy, Luzern, Schweiz, 2000, Volume 1, pp 159-166
- [71] K. Sander, C. Weber, "Stationäre Brennstoffzellen-Wo geht die Reise hin?" in: Fortschrittliche Energiewandlung und -anwendung, VDI Berichte Nr. 1594, Bochum, 2001, pp 139-150
- [72] R. Diethelm, H. Haak, P. Hardegger, "The Residential Sulzer Hexis SOFC Micro-Cogenerator" in: Fuel Cell Home, edited by: M. Nurdin, 2001, pp 103-110
- [73] B. Godfrey, K. Föger, R. Gillespie, R. Bolden, S.P.S. Badwal, "Planar solid oxide fuel cells: the Australian experience and outlook", Journal of Power Sources **86**, 2000, pp 68-73
- [74] J. Iritani, K. Kougami, N. Komiyama, K. Nagata, K. Ikeda, K. Tomida, "Pressurized 10kW Class Module of SOFC" in: Electrochemical Society Proceedings **16**, 2001, pp 61-71
- [75] Y. Sakaki, A. Nakanishi, M. Hattori, H. Miyamoto, H. Aiki, K. Takenobu, "Development of Molb Type SOFCs" in: Electrochemical Society Proceedings **16**, 2001, pp 72-77
- [76] D. Ghosh, E. Tang, M. Perry, D. Prediger, M. Pastula, R. Boersma, "Status of SOFC Developments at Global Thermoelectric", in: Electrochemical Society Proceedings **16**, 2001, pp 100-110
- [77] L. Blum, L.G.J. de Haart, I.C. Vinke, D. Stolten, H.P. Buchkremer, F. Tietz, G. Blaß, D. Stöver, J. Rimmel, A. Cramer, R. Sievering, "Planar anode substrate type SOFC kW-class stack development", submitted for Fifth European Solide Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz, 2002
- [78] C. Gindorf, "Untersuchungen zur Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektorwerkstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)", Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3853, 2001, pp 14-17
- [79] L.G.J. de Haart, I.C. Vinke, "New Development in Stack Technology for Anode Substrate based SOFC", in: Electrochemical Society Proceedings **16**, 2001, pp 111-119

- [80] D. Simwonis, H. Thülen, F.J. Dias, A. Naoumidis, D. Stöver, "Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix[®] process", Journal of Material Processing Technology 92-93, 1999, pp 107-111

12 Anhang

12.1 Stand der Technik

12.1.1 weltweit

Das Röhrenkonzept von Siemens-Westinghouse befindet sich in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstadium. Labortests zeigen für den neuesten Röhrentyp eine Abnahme der Zellspannung resultierend aus der Alterung des Katalysators, kurz Degradationsrate, von 0,1% pro 1000 Stunden bei einer Betriebszeit von über 40000 Stunden. Eine 100 kW Demonstrationsanlage, die für das niederländisch-dänische Konsortium EDB/ELSAM hergestellt wurde, lief über 12000 Stunden mit sehr guter Zuverlässigkeit und ohne erkennbare Degradationsverluste [3]. Die Anlage wurde 2001 von der Firma RWE übernommen und in Essen wieder aufgebaut. Für die nähere Zukunft sind 2002 230kW_{el} Hybridanlagen, bestehend aus SOFC und Mikroturbine, bei RWE und Edison Spa 300 geplant. 2003 sollen 800 kW_{el} Hybridanlagen bei den Firmen EnBW und Ft. Meade folgen [70]. Für eine Markteinführung müssen die Kosten pro kW noch um mehr als eine Größenordnung von derzeit 100 bis 200 TDM/kW_{el} auf 2 bis 3 TDM/kW_{el} gesenkt werden [71]. Planungen sehen die Einführung kommerzieller Systeme mit dem Röhrenkonzept im Zeitraum 2007/8 .

Das Sulzer-Hexis System ist kleiner dimensioniert, da die Anwendung in der Hausenergieversorgung liegt. Als Ersatz für bisherige Heizkessel dient das System zur Bereitstellung von Wärme und zusätzlich elektrischer Energie. In den Feldtests wurden von 1998-2001 Stacks mit einer elektrischen Leistung von 1000 W_{el} und einer thermischen Leistung über einen Brenner von 12 kW_{th} eingesetzt. In der Weiterentwicklung zu einer Vorserie, kann durch den Stack selbst Wärme von bis zu 3 kW_{th} zur Verfügung gestellt werden. Die Option eines zusätzlichen Brenners besteht auch hier, falls der Wärmebedarf die bereitgestellte Stackwärme übertrifft. Die elektrische Leistung soll bei der Zielgruppe nur einen Teil des Grundbedarfs abdecken und bei höheren Anforderungen durch normalen Netzstrom ergänzt werden. Mit einem ersten Vorseriensystem wurde Ende 2001 von Sulzer Hexis die Markteinführungsphase eingeleitet [72].

Die australische Firma Ceramic Fuel Cells (CFCL) entwickelt planare Stacks nach dem Standard- und dem Anodensubstratkonzept. Ein Stack nach dem Standardkonzept lief im Jahr 2000 circa 400 Stunden mit einer elektrischen Leistung von 5,5 kW_{el}. Einzelzellen dieses Typs zeigen eine Degradation <0,1% während der ersten 1000 Betriebsstunden. Ein Stack nach dem Anodensubstrat mit 1 kW Leistung wurde ca. 600 Stunden betrieben und Einzelzellen dieses Typs erreichten hohe Leistungsdichten

von über 1200 mW/cm^2 bei 770°C . Prototypen für Feldversuche sollen 2003 in einer Leistungsklasse von 40 kW erhältlich sein. Mit Erdgas als Brenngas wird ein Systemwirkungsgrad von 50% angestrebt [73].

Mitsubishi Heavy Industry (MHI) verfolgt sowohl das Röhrenkonzept im niedrigen Leistungsbereich (10 kW) [74] als auch eine eigene Version des planaren Konzeptes, der Mono-block Layer Built (MOLB) [75]. Für das Röhrenkonzept entwickelte MHI zusammen mit Electric Power Development Co (EPDC) ein 10 kW Modul im Überdruckbetrieb, das bereits 7000 Stunden erfolgreich betrieben wurde. Die maximale Leistung betrug $21 \text{ kW}_{\text{el}}$ bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 . Beim planaren Konzept erreichte MHI Leistungen von 5-15 kW, Stromdichten von 290 mA/cm^2 und Betriebszeiten von 3000 Stunden.

Global Thermoelectric übernahm 1997 die SOFC Technologie des Forschungszentrums Jülich und entwickelte auf dieser Basis eigene Zellen und Stacks. Einzelzellen des verwendeten Substratkonzeptes liefern bei Betriebstemperaturen von ca. 750°C eine Stromdichte von bis zu 1560 mA/cm^2 . Die maximale Stackleistung lag bisher für vier verschaltete 15-Zellen Stacks bei $2,7 \text{ kW}_{\text{el}}$. Für 2001 waren 5 kW_{el} -Einheiten mit Erdgasbetrieb geplant. Die Stacks sollen für die Energieversorgung von Fahrzeugen, auxiliary power unit (APU), eingeführt werden. Global besitzt die Möglichkeit die Stacks in großen Stückzahlen (1 MW_{el} pro Jahr) herzustellen [76].

Das planare Konzept mit Anodensubstrat wird am Forschungszentrum in Jülich benutzt. Stacks erreichten beim Betrieb mit Wasserstoff 2002 $9,2 \text{ kW}_{\text{el}}$, bei Einsatz von Methan als Brenngas lag die größte Leistung bei $5,4 \text{ kW}_{\text{el}}$ [77]. Daneben wird an sogenannten Shortstacks, die aus zwei Zellen bestehen, die Langzeitstabilität untersucht und mögliche Quellen für Degradation aufgezeigt.

12.1.1.1 Materialien

Wesentliche Anforderungen an die eingesetzten Materialien sind elektrische Leitfähigkeit, thermische Stabilität und eine ähnliche Größenordnung der Ausdehnungskoeffizienten gerade bei dem Verbund aus Anode, Elektrolyt und Kathode.

Um eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit der Anode zu erreichen, wird ein Cermet aus Nickel (Ni) und YSZ verwendet, der eine höhere Langzeitstabilität als reiner Nickel besitzt und durch das ZrO_2 die notwendige Porosität erreicht. Der Nickelanteil beträgt ca 35% und eine Variation des Anteils beeinflusst die elektrische Leitfähigkeit und die Porosität. Als Kathodenmaterial hat sich bei hohen Temperaturen das bereits erwähnte LSM wegen seiner guten Aktivität für die Sauerstoffreduktion bewährt und wird im Moment standardmäßig eingesetzt. Andere Perowskite wurden ebenfalls als Kathodenmaterial untersucht, da sie eine hohe Leitfähigkeit und eine gute katalytische Aktivität für Sauerstoff besitzen. Der Elektrolyt besteht aus

yttriumdotiertem ZrO_2 , das bei den angestrebten Temperaturen eine gute Stabilität und ionische Leitfähigkeit aufweist.

Für das Interkonnektormaterial können unterhalb 800°C Cr-haltige ferritische Stähle eingesetzt werden. Kathodenseitig muß das Material eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit besitzen. Kommerzielle ferritische Stähle erfüllen diese Anforderung nicht, da sie unter kathodischen Bedingungen zur Bildung von festem Chromoxid (Cr_2O_3) neigen, das mit O_2 zu gasförmigem CrO_3 und $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ reagiert [78]. Diese Moleküle diffundieren in die Kathode und lagern sich als chemisch gebundenes Cr_2O_3 im Kathodenmaterial ab. Gerade an der Dreiphasengrenze reduzieren die dort vorhandenen Elektronen das $\text{Cr}[\text{VI}]$ zu festem $\text{Cr}[\text{III}]$. Cr_2O_3 blockiert freie elektrochemisch aktive Plätze und behindert die Sauerstoffreduktion. Erst durch Zusätze von Mn, La und Ti zeigt ein chromhaltiger Stahl eine gute Oxidationsbeständigkeit, gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Kompatibilität mit den anodischen und kathodischen Kontaktmaterialien. Außerdem darf der Stahl kein Aluminium enthalten, da sich sonst eine Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Schicht auf der Oberfläche des Stahls absetzt, die eine niedrige elektrische Leitfähigkeit besitzt.

Kontaktmaterialien werden zwischen den Stegen des Interkonnektors und den Elektroden benötigt, um elektrische Verluste an den Übergangsstellen, die durch schlechte Kontaktierung entstehen können, zu verhindern. Übliche Materialien für die kathodische Kontaktschicht sind LaMnO_3 - oder LaCoO_3 -basierte Perowskite.

12.1.2 Jülicher Anodensubstratkonzzept

12.1.2.1 Stack, Zelle

Da das Jülicher Konzept planare Anodensubstratzellen verwendet, setzt sich der Stack aus gestapelten Zellen und Interkonnektorplatten zusammen. Dabei umgeben Stahlplatten, in denen sich gefräste Kanäle für die Gasversorgung befinden, den Verbund der drei Schichten Anode, Elektrolyt und Kathode. Wesentlicher Bestandteil des Stackdesigns sind zwei Kammern (Manifolds) durch die Brenngas- und Luftkanäle versorgt werden. Je nach Ausführung des Manifolds kann der Stack im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom betrieben werden. Das D-Design wurde im Jahr 2000 eingeführt und benutzt ein intern integriertes Manifold, so daß nur noch Dichtungen an Flächen zwischen den Interkonnektorplatten untereinander und von Interkonnektor mit der Zelle nötig sind. Tests zeigten Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Leistungsdichte. Stackmodellierungen ergaben jedoch, daß die im D-Design gewählte Kreuzstromführung ein asymmetrisches Temperaturprofil mit höheren Temperaturgradienten erzeugt. Bessere Temperaturverteilungen in Form flacherer Temperaturgradienten erzielten im Vergleich Gegen- und Gleichstrom. Ebenfalls wurden Geometrie, Dimension der Zuführungsrohre, Kanäle und Manifolds anhand der

Modellierung optimiert. In der nächsten Stackgeneration, dem E-Design, erfolgte die Integration dieser Ergebnisse. Über das interne Manifold wird die Stromführung zum Gegenstrom geändert. Brenngas und Luft gelangen über jeweils zwei Röhren, die an gegenüberliegenden Ecken angebracht sind, in den Stack. In jeder einzelnen Schicht verteilt das Manifold die jeweiligen Gase auf die gesamte Breite der Zelle. Durch die Kanäle strömen die Gase über die gesamte Fläche von Anode und Kathode. Bild 12.34 zeigt den Aufbau des E-Designs bestehend aus Zelle und Interkonnektorplatten mit Kanälen und internem Manifold [79].

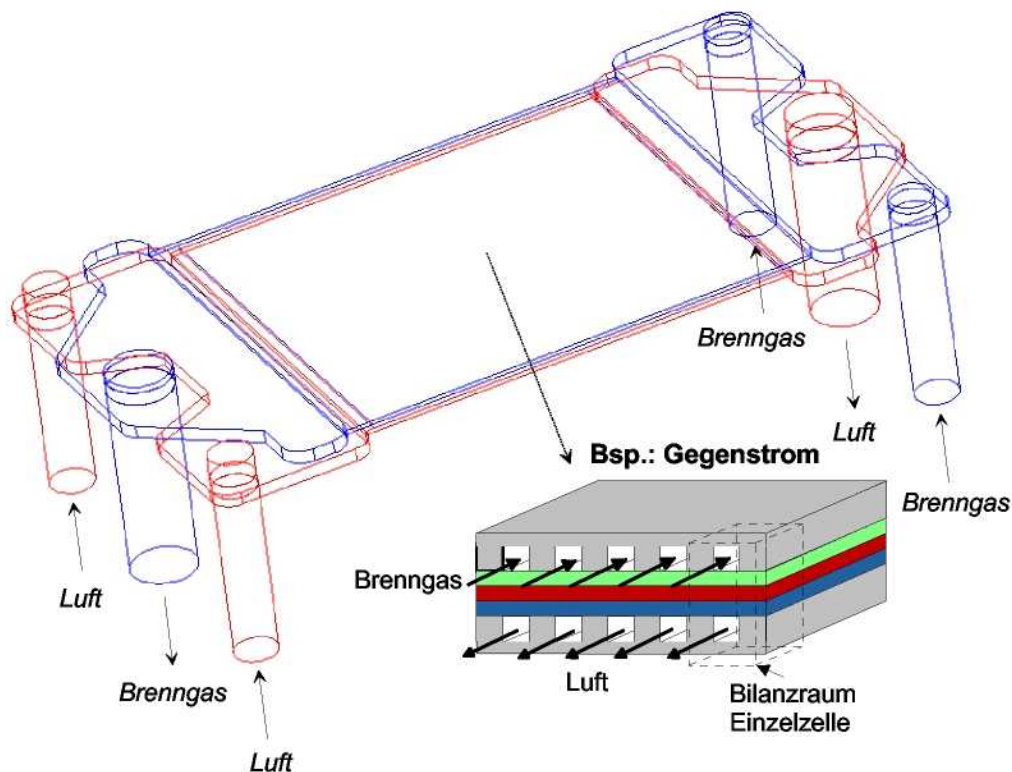


Bild 12.34: Stackaufbau einer planaren SOFC (E-Design)

12.1.2.2 Herstellung Anode/Elektrolyt/Kathode

Der Aufbau der keramischen Materialstruktur wird stark durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anodensubstratproben wurden durch das Coat-Mix® (CM) Verfahren hergestellt. Bei diesem Prozess wird ein Füllstoff benutzt, der aus einer Mischung von NiO und YSZ besteht. Als Binder dient ein Harz auf Phenolformaldehydbasis, der zunächst in Ethanol unter Wärmezufuhr gelöst wird.

Dazu wird im nächsten Schritt das NiO/YSZ Pulver gegeben und die sich bildende Suspension anschließend saurem Wasser zugeführt. An dieser Stelle setzt sich der Binder auf den Körnern des Füllstoffes ab und überzieht diesen in Form einer homogenen Hülle, die noch Solvatanteile enthält. Durch erneutes Erhitzen werden diese Anteile entfernt und anschließend von der flüssigen Phase separiert. Danach findet eine Trocknung statt, in der sich beide Füllstoffkomponenten homogen verteilen. Um die Substratschicht zu erhalten, muß die Substanz im letzten Schritt warm gepreßt werden. Eine weitere anodische Funktionsschicht und die Elektrolytschicht können über Vakuum-Schlicker-Guß-Verfahren erzeugt werden. Die Kathodenbeschichtung erfolgt als Dünnschicht über ein Sprühverfahren. Das untersuchte Kathodensubstrat wurde über Foliengießen hergestellt und bei verschiedenen Temperaturen gesintert.

Das Anodensubstrat besitzt bei diesem Herstellungsprozeß eine Mikrostruktur, die durch das offene Porenvolumen charakterisiert wird. Das Porenvolumen liegt in der Form offener Porenkanäle vor, die entlang der Grenzen gepackter Agglomerate Verlaufen. Durch die Mikrostruktur werden sowohl die Gasdurchlässigkeit des Materials als auch seine elektrische Leitfähigkeit beeinflusst. Agglomerate begünstigen die elektrische Leitfähigkeit. Einflußfaktoren für die Mikrostruktur sind Pulverzusammensetzung, Körnergröße, Herstellungsprozeß und Sintertemperatur. Durch die Pulverzusammensetzung läßt sich der Anteil Nickel und Keramik beeinflussen. Korngröße und Herstellungsprozeß wirken sich auf die Porenverteilung aus, zum Beispiel wird durch ein anderes Verfahren wie Foliengießen eine sehr homogene Porenverteilung des Anodensubstrates erzeugt, ohne daß sich Agglomerate bilden [80]. Die Sintertemperatur ist entscheidend für die Gesamtporosität. Je höher die Sintertemperatur desto dichter wird das Material und desto geringer ist seine Porosität.

12.2 Experimentell ermittelte Strukturparameter

Die Tabellen listen die experimentell ermittelten Strukturparameter aller Chargen auf.

Tabelle 12.1: Strukturparameter der Charge 1

Kathode Charge1	$\psi * r$ nm	$\psi * r^2$ 10^{-14} m^2	r^2 10^{-14} m^2	r nm	$\psi = \varepsilon / \tau$	Dichte g/cm^3
1200	82,54	3,11	90,15	2391	0,035	4,10
1225	58,43	2,42	76,31	1842	0,032	4,36
1250	46,84	1,89	66,64	1651	0,028	4,53
1275	23,55	1,09	50,96	1103	0,021	4,86
1300	9,60	0,43	37,61	839	0,011	5,11
1200	81,83	2,91	85,44	2399	0,034	4,15
1225	55,85	2,51	79,17	1763	0,032	4,38
1250	39,58	1,99	68,71	1368	0,029	4,56
1275	23,38	1,13	51,43	1068	0,022	4,80
1300	6,66	0,46	39,57	573	0,012	5,27

Tabelle 12.2: Strukturparameter der Charge 2

Kathode Charge2	$\psi * r$ nm	$\psi * r^2$ 10^{-14} m^2	r^2 10^{-14} m^2	r nm	$\psi = \varepsilon / \tau$	Dichte g/cm^3
1200	86,29	3,399	121,39	3.050	0,028	4,02
1200	88,34	3,438	120,63	3.095	0,029	4,00
1225	45,91	2,088	77,33	1.724	0,027	4,51
1225	47,60	2,099	80,73	1.795	0,026	4,53
1250	38,26	1,749	72,88	1.580	0,024	4,65
1275	22,83	1,196	56,95	1.090	0,021	4,77
1275	27,17	1,179	56,14	1.303	0,021	4,77
1300	6,65	0,380	38,00	660	0,010	5,24
1300	6,91	0,410	39,05	654	0,011	5,24

Tabelle 12.3: Strukturparameter der Charge 3

Kathode Charge3	$\psi * r$ nm	$\psi * r^2$ 10^{-14} m^2	r^2 10^{-14} m^2	r nm	$\psi = \varepsilon / \tau$	Dichte g/cm^3
A65a	121,38	4,180	122,94	3535	0,034	3,86
A65b	56,52	2,177	83,73	2127	0,026	3,86
A20a	56,88	3,031	202,04	3720	0,015	3,84
B20a	37,75	2,664	190,32	2765	0,014	4,26
C20a	8,76	0,795	66,26	713	0,012	4,86
C65a	5,27	0,327	29,72	486	0,011	5,04
D20a	0,00	0,000	0,00	0	0,000	5,52

13 Danksagung

Meinen herzlich Dank möchte ich meinem Doktorvater Herrn Professor Stolten für die fachlichen Anregungen und die gesamte Unterstützung während der Dissertation aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Dr. de Haart und Dr. Lehnert, die sich für Fragen stets Zeit genommen haben und der Arbeit durch Diskussionen hilfreiche Impulse gegeben haben.

Des weiteren möchte ich Herrn Rommerskirchen und Herrn Koch für die Zusammenarbeit bei den Experimenten und Herrn Froning für die Kooperation bei der Lösung vieler programmspezifischer Problemstellungen danken.

Meinen Doktorandenkollegen danke ich für die nette Gemeinschaft aus der viele fachliche Diskussionen und private Freundschaften entstanden sind.

Die gesamte Zeit am IWW-3 behalte ich in positiver Erinnerung und die angenehme Atmosphäre unter den Kollegen hat mir sehr viel Freude bereitet.

Letztendlich möchte ich meiner Familie, insbesondere meiner Freundin und meinen Eltern danken, die diese Arbeit erst möglich gemacht haben.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4119
März 2004
ISSN 0944-2952