

David Reichholf

# Entwicklung und Validierung eines Grundmodells zur Degradation von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC)

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom–Ingenieur

Masterstudium Wirtschaftsingenieurwesen–Maschinenbau

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Beurteiler: Univ.-Prof. Dipl-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer

Betreuer: Dipl-Ing. Dr.techn. BSc. Vanja Subotic

Institut für Wärmetechnik

Graz, April 2017

---

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, am \_\_\_\_\_

Datum

\_\_\_\_\_

Unterschrift

# Kurzfassung

Titel: Entwicklung und Validierung eines Grundmodells zur Degradation von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC)

Autor: David Reichholf

1. Stichwort: Festoxidbrennstoffzelle 2. Stichwort: Modellierung 3. Stichwort: Kohlenstoffablagerungen

Festoxidbrennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) sind eine vielversprechende Technologie zur direkten Umwandlung von chemisch gespeicherter Energie verschiedenster gasförmiger Brennstoffe zu elektrischer Energie bei gleichzeitig geringen Emissionen und hohen Wirkungsgraden. Ein wichtiger Bereich in der Entwicklung von SOFC stellt die Erforschung leistungslimitierender Faktoren dar. Hierzu zählt auch das Verständnis von Degradationsmechanismen wie Kohlenstoffablagerungen, die im Zuge des Betriebs mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen auftreten können. In der Praxis wird der Betrieb von SOFC mit herkömmlichen gasförmigen Brennstoffen wie Erdgas und diversen Reformaten aus flüssigen fossilen Brennstoffen oder Biodiesel angestrebt. Diese Brennstoffe stellen stets Gemische mit einer Vielzahl an Komponenten dar. Um eine Möglichkeit zu schaffen das Verhalten von SOFC im Betrieb mit derartigen Brennstoffen abzubilden, ist es notwendig die Mechanismen der einzelnen Komponenten zu verstehen. Ziel und Fokus dieser Masterarbeit sind es, neue Erkenntnisse und einen Beitrag hierzu zu liefern. Zu diesem Zweck wurden mehrere Varianten analytisch lösbarer Polarisationskurvensimulationsmodelle (0-D, 1-D) für den Betrieb mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid, welche als diejenigen Spezies gelten, die in erster Linie an einer elektrochemischen Umsetzung in SOFC teilnehmen, in Form einer Anwendung in der Programmierumgebung Matlab auf Basis bestehender Modelle aus der Literatur entwickelt. Die Validierung derselben erfolgte durch experimentelle Versuche am Prüfstand mit verschiedenen Brennstoffzusammensetzungen auf Basis Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Es wurde die akkurateste Modellvariante eruiert, welche für weiterführende Arbeiten verwendet werden kann. Die vielfältigen Möglichkeiten hierfür werden darüber hinaus aufgezeigt. Die experimentellen Versuche erfolgten nach Betrieb bei stabilen Systemzuständen mit Wasserstoff, als Degradationsversuche mit Kohlenmonoxid und variierendem Wasserdampfgehalt. Diese wurden mit Fokus auf Kohlenstoffablagerungen ausgewertet und interpretiert, wobei

---

wichtige Verhaltensweisen von SOFC im Betrieb bei den untersuchten Brennstoffzusammensetzungen festgestellt werden konnten. Die gewonnen Erkenntnisse und das erarbeitete Simulationsmodell bilden die Basis für weitere Arbeiten in diesem umfassenden Gebiet.

# Abstract

Titel: Development and validation of a basemodel for degradation of solid oxide fuel cells

Author: David Reichholf

1<sup>st</sup> keyword: solid oxide fuel cell    2<sup>nd</sup> keyword: modeling    3<sup>rd</sup> keyword: carbon deposition

Solid oxide fuel cells – SOFC – are a promising technology that offers direct conversion of the chemical energy of various gaseous fuels into electrical energy at both low emissions and high efficiency. A crucial part in the development of technical and economical reliable fuel cells is the understanding of performance-limiting factors. These include degradation mechanisms induced by carbon depositions, which can occur by operating the cell with carbonaceous fuels. For the application in practice, the operation of SOFC with conventional carbon containing gaseous fuels such as natural gas and various reformates is favored. In order to provide an opportunity to model the behavior of SOFC during operation with such carbon containing fuel mixtures in an accurate way, it is necessary to understand the occurring mechanisms of the individual components. The aim and focus of this masterthesis are to provide new insights and a contribution to this topic. Therefore, several variants of analytically soluble polarization curve simulation models (0-D, 1-D) for operation with hydrogen and carbon monoxide were developed and applied based on existing models from the literature. These two components are considered to be the species which primarily participate in electrochemical conversion in SOFC. The simulation model coupled with a graphical user interface was developed using the software environment Matlab. The simulation results were validated by experimental tests with different fuel mixtures based on hydrogen and carbon monoxide at the single-cell test rig. The most accurate model variant has been determined, which can be used as base for further work and various possibilities for future considerations are shown. The experiments were carried out both under stable conditions (operation with hydrogen) and as degradation experiments (with carbon monoxide and varying water vapor content). The measured data were evaluated and interpreted with a focus on carbon deposits, thus enabling determination of SOFC's performance alternation depending on the fuels used. The gained insights and the developed simulation model represent the basis for further work in this comprehensive field.

# Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meines Wirtschaftsingenieurwesen–Maschinenbau Studiums mit Vertiefungsrichtung Energietechnik am Institut für Wärmetechnik (IWT).

Vor allen Andern gebührt der Dank meinem Herrn Jesus Christus, meinem Retter und Gott, dem ich vertraue und der mir Freude, Sicherheit und Hoffnung gibt.

Sodann meiner lieben Frau, die mich unterstützt wo sie nur kann und sich freut, wenn ich die Abende nicht mehr mit Schreiben verbringe.

Meinen Eltern, die sich fragen was ich eigentlich immer mache, die mir das Studium erst ermöglicht haben, mein ganzes Leben lang für mich da waren und mir stets einen sicheren Heimkehrort bieten.

Meinen Brüdern, ohne die ich nicht der wäre der ich bin.

Ganz besonderer Dank gilt Vanja Subotić, die diese Arbeit mit ihrer fachlichen Expertise und Genauigkeit betreut hat und trotz sehr arbeitssamer Zeiten stets ausgiebig für Beratungstätigkeiten und Diskussionen zur Verfügung stand.

Danken möchte ich auch Professor Hochenauer für die zur Verfügung gestellten Ressourcen und die Beurteilung der Arbeit.

Zu guter Letzt gilt der Dank meinen Kollegen im Diplomandenzimmer für die Motivation und die netten bereichernden Kaffeepausen und Gespräche, ohne die ich möglicherweise schon früher, jedoch nicht mit denselben Ergebnissen fertig geworden wäre.

Graz, am 03.04.2017

David Reichholf

# Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Beschreibung
ASC	Anode Supported Cell
BDR	Boudouard–Reaktion
BSCF	Barium Strontium Cobalt Ferrit
BSZ	Brennstoffzellen
BV	Butler–Volmer–Gleichung
CSC	Cathode Supported Cell
DGM	Dusty-Gas-Modell
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESC	Electrolyte Supported Cell
FM	Fick’sches Modell
GDC	Gadolinium substituiertes Cerium
GUI	Graphical User Interface
IHS	Inverse hyperbolische Sinusapproximation
LBC	Lanthanum Barium Cobalt Oxide
LSCF	Lanthanum Strontium Cobalt Ferrit
LSCM	Lanthanum Strontium Cobalt Manganit
LSM	Lanthanum Strontium Manganit
MFC	Mass Flow Control
MSC	Metal supported cell
Ni-YSZ	Nickel–Yttrium-stabliertes Zirkonium Cermet
OCV	Open Circuit Voltage
S/C	Steam to Carbon Ratio
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells
SMM	Stefan-Maxwell-Modell
eSMM	erweitertes Stefan-Maxwell-Modell
TEK	Thermischer Expansionskoeffizient
TPB	Triple phase boundary
WGSR	Wassergas–Shift Reaktion
YSZ	Yttrium-stabliertes Zirkonium

# Nomenklatur

Symbol	Beschreibung	Einheit
$A_c$	Aktive Fläche der Zelle	$m^2$
$A - H$	Konstanten des Kollisionsintegrals (Abschnitt 2.1.4)	–
$d_a$	Dicke der Anode	$m$
$d_c$	Dicke der Kathode	$m$
$d_{el}$	Dicke des Elektrolyten	$m$
$d_g$	effektiver Durchmesser des Gasmoleküls	$m$
$d_p$	durchschnittlicher Porendurchmesser	$m$
$d_s$	durchschnittliche Partikelgröße	$m$
$D_{ij}$	binärer Diffusionskoeffizient zweier Spezies $i, j$	$m^2/s$
$D_{k,i}$	Knudsen–Diffusionskoeffizient einer Spezies $i$	$m^2/s$
$D_i^{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient einer Spezies $i$	$m^2/s$
$D_{ij}^{eff}$	effektiver binärer Diffusionskoeffizient zweier Spezies $i, j$	$m^2/s$
$D_{k,i}^{eff}$	effektiver Knudsen–Diffusionskoeffizient einer Spezies $i$	$m^2/s$
$E^0$	Standardpotential	$V$
$E$	Potential	$V$
$E_{act}$	Aktivierungsenergie Elektrode	$J/mol$
$E_{OCV}$	Leerlaufspannung	$V$
$E_{Nernst}$	Nernstspannung	$V$
$E_{exp}$	gemessene Spannung	$V$
$E_{sim}$	simulierte Spannung	$V$
$F$	Faradaykonstante	$C/mol$
$F_j$	Fehler eines Einzelwertes	$V$
$f_j$	relativer Fehler eines Einzelwertes	%
$f_m$	mittlerer relativer Fehler	%
$i_0$	Austauschstromdichte	$A/m^2$
$I$	Stromstärke	$A$



Symbol	Beschreibung	Einheit
$k_B$	Boltzmannkonstante	$J/K$
$K$	Gleichgewichtskonstante	–
$K_n$	Knudsen Zahl	–
$l_{TPB}$	Länge der TPB	$m$
$m$	Exponent Austauschstromdichte	–
$\dot{m}_{tot}$	Gesamtmassenstrom	$kg/s$
$M_j$	molare Masse einer Komponente $j$	$kg/mol$
$M_{tot}$	molare Masse des Gemisches	$kg/mol$
$n_i$	Arraygröße: Anzahl der Stromdichtewerte	–
$\dot{N}_{H_2}$	molarer Wasserstoffumsatz	$mol/s$
$\dot{N}_{O_2}$	molarer Sauerstoffumsatz	$mol/s$
$\dot{N}_{H_2}$	molare Wasserbildungszahl	$mol/s$
$\dot{N}_{tot}$	Gesamtmolenstrom	$mol/s$
$p^0$	Standarddruck	$Pa$
$p'$	Druck an Elektrodenoberfläche	$Pa$
$p_j$	Partialdruck einer Spezies $j$	$Pa$
$p_{j,aus}$	Partialdruck einer Spezies $j$ am Auslass	$Pa$
$p_{j,m}$	mittlerer Partialdruck einer Spezies $j$	$Pa$
$p$	Gesamtdruck	$Pa$
$P_{el}$	elektrische Leistung	$J/(mol \cdot s)$
$Q$	elektrische Ladung	$C$
$R_m$	Allgemeine Gaskonstante	$J/(mol \cdot K)$
$s_j$	Standardabweichung des relativen Fehlers	%
$t$	Zeit	$s$
$T$	Temperatur	$K$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3/s$
$W_{el}$	elektrische Arbeit	$J/mol$
$W_{rev}$	reversible Arbeit	$J/mol$
$x$	Vorexponentieller Faktor	–
$X$	Partikelkontaktfaktor	–
$z$	frei werdende Reaktionselektronenzahl	–
$z_j$	frei werdende Reaktionselektronenzahl einer Spezies $j$	–
$\beta$	Symmetriefaktor	–
$\gamma_{an}$	Präexponentieller Faktor Anodenaustauschstromdichte	$A/m^2$ bzw. $A/m$

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\gamma_{cat}$	Präexponentieller Faktor Kathodenaustauschstromdichte	$A/m^2$ bzw. $A/m$
$\Delta_R G_m^0$	molare freie Gibb'sche Standardreaktionsenthalpie	$J/mol$
$\Delta_R H_m^0$	molare Standardreaktionsenthalpie	$J/mol$
$\Delta_R G_m$	molare freie Gibb'sche Reaktionsenthalpie	$J/mol$
$\Delta_R H_m$	molare Reaktionsenthalpie	$J/mol$
$\Delta_R S_m$	molare Reaktionsentropie	$J/mol$
$\epsilon_{ij}$	Interaktionsenergie zweier Spezies $i, j$	$J$
$\epsilon_p$	Porosität	%
$\eta_{ohm}$	ohmsche Verluste	$V$
$\eta_{act}$	Aktivierungsverluste	$V$
$\eta_{con}$	Konzentrationsverluste	$V$
$\eta_{con,an,segm,i}$	Konzentrationsverluste an einem Anodensegment	$V$
$\lambda$	freier Weg des Gases	$m$
$\nu_j$	molarer Anteil einer Spezies $j$	$mol/mol$
$\nu_{j,aus}$	molarer Anteil einer Spezies $j$ am Auslass	$mol/mol$
$\nu_{st,j}$	stöchiometrischer Koeffizient einer Spezies $j$	–
$\rho_{tot}$	Gesamtdichte eines Gemisches	$kg/m^3$
$\rho_j$	Dichte einer Komponente $j$	$kg/m^3$
$\sigma_{ij}$	Kollisionsdurchmesser zweier Spezies $i, j$	$m$
$\tau$	charakteristische Lennard Jones Länge	–
$\tau_p$	Tortuosität	–
$\Omega_{ij}$	Kollisionsintegral zweier Spezies $i, j$	–

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>1 Überblick und Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Geschichte der Brennstoffzelle . . . . .	1
1.2 SOFC Brennstoffzellen . . . . .	3
1.2.1 Funktionsweise und Thermodynamik von SOFC . . . . .	4
1.2.2 Zellaufbau und Materialien . . . . .	7
1.2.3 Stand von Forschung und Technik . . . . .	13
1.3 Zielsetzung der Arbeit . . . . .	17
<b>2 Simulation</b>	<b>18</b>
2.1 Polarisationskurvenmodell . . . . .	18
2.1.1 Leerlaufspannung und Nernstspannung . . . . .	19
2.1.2 Ohmsche Verluste . . . . .	22
2.1.3 Aktivierungsverluste . . . . .	22
2.1.4 Konzentrationsverluste . . . . .	26
2.2 Anwendung des Polarisationskurven-Simulationsmodells . . . . .	34
2.2.1 Fehlerberechnung . . . . .	37
2.2.2 Simulationseingabedaten . . . . .	38
2.3 Umsetzung des Polarisationskurvenmodells . . . . .	40
<b>3 Versuchsaufbau und Durchführung</b>	<b>43</b>
3.1 Prüfstands Aufbau . . . . .	43
3.2 Brennstoffzelle . . . . .	47
3.3 Versuchsdurchführung . . . . .	47
<b>4 Auswertung, Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>50</b>
4.1 Untersuchung nicht degraderter Zellen: Betrieb mit Wasserstoff . . . . .	50
4.1.1 Berechnungsergebnisse für Leerlaufspannung und Nernstspannung . . . . .	50
4.1.2 Ergebnisse Ohmsche Verluste . . . . .	52

## Inhaltsverzeichnis

---

4.1.3	Berechnungsergebnisse Aktivierungsverluste . . . . .	53
4.1.4	Berechnungsergebnisse Konzentrationsverluste . . . . .	55
4.1.5	Polarisationskurven aus experimentellen Versuchen . . . . .	59
4.1.6	Vergleich Ergebnisse aus Simulation und Versuch . . . . .	59
4.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse für die Fälle mit Wasserstoff . . . . .	67
4.2	Untersuchung Betrieb nicht degradiertes Zellen: Betrieb mit Kohlenmonoxid	69
4.2.1	Berechnungsergebnisse für Leerlauf- und Nernstspannung . . . . .	69
4.2.2	Berechnungsergebnisse Aktivierungsverluste Kohlenmonoxid . . . . .	71
4.2.3	Berechnungsergebnisse Konzentrationsverluste Kohlenmonoxid . . . . .	72
4.2.4	Polarisationskurven aus experimentellen Versuchen . . . . .	74
4.2.5	Vergleich Ergebnisse aus Simulation und Versuch . . . . .	74
4.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse für die Fälle mit Kohlenmonoxid . . . . .	81
4.3	Auswertung experimenteller Daten . . . . .	82
4.3.1	Dauerversuch Kohlenmonoxid S/C=1 . . . . .	82
4.3.2	Dauerversuch Kohlenmonoxid S/C=0.5 . . . . .	86
4.3.3	Dauerversuch Kohlenmonoxid S/C=0 . . . . .	89
4.3.4	Zusammenfassung experimentelle Versuche . . . . .	92
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Groves' "Gas-galvanische Zelle"[5]. . . . .	2
1.2	Brennstoffflexibilität von SOFC-Zellen [14]. . . . .	4
1.3	Funktionsprinzip einer SOFC-Zelle mit typischen Brennstoffelementen [10]. . . . .	5
1.4	Elektrolyt-gestützter und Anoden-gestützter Zellaufbau [14]. . . . .	8
1.5	Aufbau ASC vs. MSC [20]. . . . .	9
1.6	Reaktionspfade Methanoxidation [35]. . . . .	14
1.7	Reaktionspfade Dampfreformierung von Methan [35]. . . . .	15
1.8	Ideale und tatsächliche Spannung im Betrieb einer BSZ [1]. . . . .	16
2.1	Beispiel eines Nyquist-Diagramms mit ohmschem Widerstand. . . . .	23
2.2	Faktor X des Kontaktdurchmessers für gleich große Körner $d_s$ [52]. . . . .	25
2.3	Diffusion in freien Räumen und porösen Medien [54]. . . . .	27
2.4	Segmentierung der Zelle und Druckverläufe in Strömungsrichtung. . . . .	33
2.5	Reihenschaltung Diffusionsverluste Anode. . . . .	33
2.6	Kombinationsmöglichkeiten Simulationsmodelle. . . . .	36
2.7	Matlab-GUI Polarisationskurvensimulation. . . . .	41
2.8	Schematisches Flussdiagramm Simulationsmodell. . . . .	42
3.1	Schematische Darstellung Versuchsstand [16]. . . . .	44
3.2	Aufbau Zellgehäuse [62]. . . . .	45
3.3	Anordnung Temperatursensoren Anodengehäuse (nach [62]). . . . .	46
4.1	Vergleich Simulationsbasis für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit $H_2$ und $H_2O$ : $E_{OCV}$ und $E_{Nernst}$ . . . . .	51
4.2	Berechnungsergebnisse ohmsche Verluste. . . . .	52
4.3	Vergleich Aktivierungsverluste verschiedener Modelle für unterschiedliche Brennstoffzusammensetzungen mit $H_2$ und $H_2O$ . . . . .	54
4.4	Simulation Konzentrationsverluste für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit $H_2$ . . . . .	56
4.5	Bsp. für unkorrigierte Ergebnisse der Anoden-Diffusionsverluste Variante v2. . . . .	57
4.6	Verlauf der Diffusionsverluste über Zelle in Strömungsrichtung für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen und Stromdichten. . . . .	58

4.7	experimentelle Polarisationskurven für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen. . . . .	60
4.8	Vergleich Polarisationskurven aus Experiment und Simulation mit Basis $E_{OCV}$ : links verschiedene Varianten für $\eta_{act}$ mit Variante 1 für $\eta_{con}$ ; rechts analog mit Variante 2 für $\eta_{con}$ . . . . .	62
4.9	Vergleich Polarisationskurven aus Experiment und Simulation für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit 25% $H_2$ und $H_2O$ : links Ergebnisse Basis $E_{OCV}$ und rechts für Basis $E_{Nernst}$ . . . . .	64
4.10	Vergleich Polarisationskurven aus Experiment und Simulationsvarianten für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit $H_2$ und $H_2O$ : links Ergebnisse Basis $E_{OCV}$ und rechts Basis $E_{Nernst}$ . . . . .	65
4.11	Relative gemittelte Fehler der akkuratesten Modellvarianten für Betriebsfälle mit Produktspezies. . . . .	68
4.12	Vergleich Simulationsbasis für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit $CO$ und $CO_2$ : $E_{OCV}$ und $E_{Nernst}$ . . . . .	70
4.13	Simulation Aktivierungsverluste verschiedener Modelle für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit $CO$ . . . . .	73
4.14	Simulation Konzentrationsverluste für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit $CO$ . . . . .	75
4.15	Verlauf der Diffusionsverluste in Strömungsrichtung der Zelle für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit $CO$ und verschiedene Stromdichten. . . . .	76
4.16	experimentelle Polarisationskurven mit Brennstoff Kohlenmonoxid. . . . .	77
4.17	Vergleich Experiment und Simulation der Polarisationskurven für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit $CO$ bei $700^\circ C$ : links Ergebnisse Basis $E_{OCV}$ und rechts Basis $E_{Nernst}$ . . . . .	78
4.18	Vergleich Experiment und Simulation der Polarisationskurven für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit $CO$ bei $800^\circ C$ : links Ergebnisse Basis $E_{OCV}$ und rechts Basis $E_{Nernst}$ . . . . .	80
4.19	Zeitliche Verläufe Degradationsversuch mit 20% $CO$ 20% $H_2O$ . . . . .	83
4.20	Zeitliche Verläufe der Spezies aus Degradationsversuch mit 20% $CO$ 20% $H_2O$ . . . . .	84
4.21	Vorher–Nachher Vergleiche Dauerversuch mit $S/C=1$ (20% $CO$ und 20% $H_2O$ ). . . . .	85
4.22	BDR–Gleichgewicht bei Standarddruck [64]. . . . .	86
4.23	Zeitliche Verläufe Degradationsversuch mit 40% $CO$ 20% $H_2O$ . . . . .	87
4.24	Zeitliche Verläufe der Spezies aus Degradationsversuch mit 40% $CO$ 20% $H_2O$ . . . . .	88
4.25	Vorher–Nachher Vergleiche Dauerversuch mit $S/C=0.5$ (40% $CO$ und 20% $H_2O$ ). . . . .	88
4.26	Zeitliche Verläufe Degradationsversuch mit 20% $CO$ . . . . .	89
4.27	Zeitliche Verläufe der Spezies aus Degradationsversuch mit 20% $CO$ . . . . .	90
4.28	Anodengehäuseplatte mit sichtbaren Kohlenstoffablagerungen nach Versuchen. . . . .	91
4.29	Vorher–Nachher Vergleiche Dauerversuch mit $S/C=0$ (20% $CO$ ). . . . .	91

# Tabellenverzeichnis

1.1	Erwünschte Eigenschaften von SOFC-Zellmaterialien [21]. . . . .	10
2.1	Präexponentielle und exponentielle Faktoren für die Berechnung von Aktivierungsverlusten. . . . .	24
2.2	Lennard-Jones Potentiale [57]. . . . .	30
2.3	Konstanten des Kollisionsintegrals [57]. . . . .	30
2.4	Startbetriebszustände Simulation. . . . .	35
2.5	Verwendete Modellvarianten und Bezeichnungen. . . . .	37
2.6	Gesamtmodellvarianten. . . . .	37
2.7	Eingabeparameter Simulation. . . . .	39
2.7	Fortsetzung: Eingabeparameter Simulation. . . . .	40
3.1	Zelleneigenschaften. . . . .	47
3.2	Betriebszustände CO-Versuche. . . . .	48
3.3	Ablauf Degradationsversuche mit CO. . . . .	49
4.1	Relative gemittelte Fehler mit Standardabweichung in % für Modellvarianten. . . . .	63
4.2	Relative gemittelte Fehler mit Standardabweichung in % für Modellvarianten bei unterschiedlichen Betriebspunkten mit H <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O. . . . .	66
4.3	Relative gemittelte Fehler mit Standardabweichung in % für Modellvarianten bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen mit 20% CO ohne Produktspezies (Einstellung). . . . .	81

# 1 Überblick und Einführung

Brennstoffzellen sind galvanische Zellen, die chemische Energie direkt in elektrische umwandeln und somit im Gegensatz zu Verbrennungskraftmaschinen nicht an den Carnot-Wirkungsgrad gebunden sind. Sie stellen eine vielversprechende Technologie zur Energieumwandlung dar, mit Potentialen für eine hohe Effizienz bei gleichzeitig geringer Emissionsmenge. [1] Dieses Kapitel beinhaltet einen Überblick über die Festoxidbrennstoffzellentechnik (engl. Solid Oxide Fuel Cells – SOFC) beginnend mit der allgemeinen Geschichte von BSZ über die Grundlagen von SOFC im Speziellen, bis zur Ableitung der Zielsetzung für diese Arbeit.

## 1.1 Geschichte der Brennstoffzelle

Ein kurzer Abriss soll grob die geschichtliche Entwicklung von Brennstoffzellen, insbesondere die der SOFC Zellen beleuchten.

### Anfänge

Nach vielen wichtigen elektrochemischen Entdeckungen und Entwicklungen im 19. Jahrhundert [2] wurde die Brennstoffzelle im Jahr 1839 von William Grove erfunden. [3] In einer Zeit, in der noch kein elektrisches Netz vorhanden war, spielten Batterien die zentrale Rolle in der elektrischen Energieversorgung. Groves' Ziel war es, eine robuste, praktische Batterie zu bauen. Er entwickelte eine „Gas – galvanische Zelle“, die mit den Gasen Wasserstoff und Sauerstoff nach dem umgekehrten Prinzip der Elektrolyse, welche erstmals im Jahr 1800 von Anthony Carlisle and William Nicholson beschrieben wurde, funktionierte. Dabei wurden zwei mit verdünnter Schwefelsäure befüllte Behälter mit halb in die Säure eintauchenden Platinelektroden verbunden, die wiederum von nach unten offenen Röhren umschlossen waren, in denen sich die Gase befanden (siehe Abbildung 1.1). [4] Dies war der erste Vorläufer heutiger Brennstoffzellen.



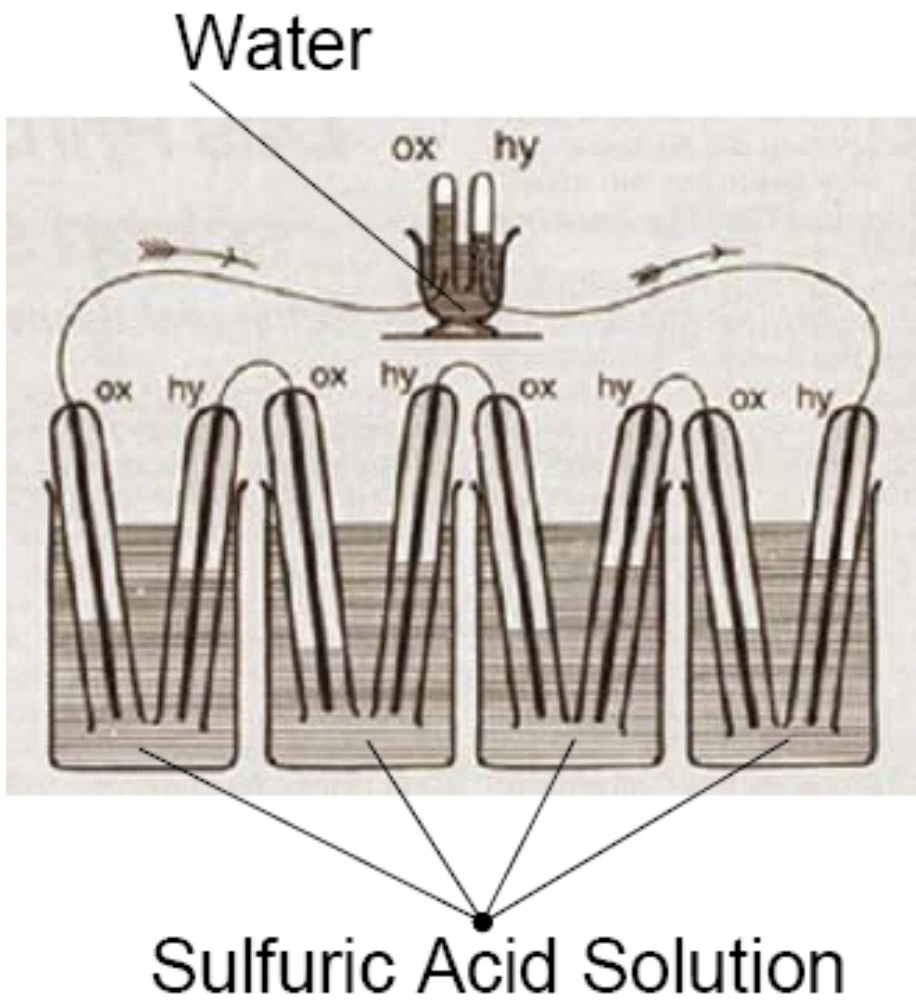


Abbildung 1.1: Groves' "Gas-galvanische Zelle"[5].

### SOFC - Solid Oxide Fuel Cell

Der erste Wissenschaftler, der ein Feststoffoxid als Elektrolyten verwendete, war Walther Hermann Nernst im Jahr 1899. Er beschrieb ein ionenleitendes Feststoffoxid mit einer Zusammensetzung von 85% Zirkonoxid und 15% Yttriumoxid, heute bekannt als die sogenannte Nernstmasse, welche den Prototypen für heutige SOFC-Elektrolyten darstellt. [3, 6] Er verwendete diesen für eine Lichtquelle – den „glower“. Bis in die späten 30er Jahre hinein blieb es jedoch ruhig um SOFC. E. Baur und H. Preis begannen in diesen Jahren mit verschiedenen Materialien für Feststoffoxid-Elektrolyten zu experimentieren und konstruierten erstmals SOFC-Zellen mit der Nernstmasse als Elektrolyten, mit denen jedoch keine vielversprechenden Ergebnisse erzielt wurden. Aus diesem Grund wurden diese Untersuchungen nicht weiter verfolgt. [3, 7, 8] Den Startschuss für eine vertiefte Forschung von Festoxid-Brennstoffzellen initiierte Carl Wagner 1943. Nachdem er die Mechanismen der Ionenleitfähigkeit im Nernststrahler identifizierte, gab er bekannt, dass Anionen-leitfähige Materialien exklusiv betrachtet werden müssen und empfahl systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet. In den Folgejahren wurde die Forschung im Bereich der SOFC vorangetrieben und es wurden die Potentiale dieser Technologie erkannt. Dazu gehören die direkte Gewinnung von Strom aus herkömmlichen Kraftstoffen wie Kohle und Brenngas, die Möglichkeit der Elektrolyse von Wasserdampf und Kohlenmonoxid, sowie die Separation von Sauerstoff und Luft. [8] In den 60er Jahren wurden eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt und mehrere Patente angemeldet. Westinghouse Electric setzte Meilensteine mit röhrenförmigen kathodengestützten Zellen, mit denen bis in die 90er Jahre hinein erfolgreiche Tests im Leistungsbereich bis 250kW gefahren wurden. [8, 9] In den 70er Jahren gab es bereits eine Vielzahl von Untersuchungsergebnissen bezüglich Zelleigenschaften und Anwendungen. Die größten Herausforderungen und Hindernisse für eine funktionierende Anwendung betrafen zu dieser Zeit das Kathodenmaterial, das elektrisch leitende Verbindungsmaterial zwischen Elektroden und Elektrolyten und die zugehörigen Herstellungstechniken für dünne Elektrolyt- und Verbindungsschichten. In den 80er und 90er Jahren erfolgte vielerorts ein Schwenk weg von röhrenförmigen Zellen hin zu planaren Zellen, von denen man sich auf lange Sicht wirtschaftlichere Produktionsmöglichkeiten versprach. [8] Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an verschiedenen SOFC Designs mit unterschiedlichsten Materialien. [9] Die gängigsten werden später beschrieben.

## 1.2 SOFC Brennstoffzellen

SOFC-Brennstoffzellen stellen eine Technologie dar, welche aufgrund ihrer vielen potentiellen Vorteile an zunehmender Aufmerksamkeit gewinnt. In erster Linie gehört hierzu die Fähigkeit gasförmige Brennstoffe bei sehr hohen Wirkungsgraden direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Hohe Prozesstemperaturen im Bereich von 600-1000°C ermöglichen im speziellen Fall der SOFC zusätzlich den Einsatz günstiger unedler Katalysatoren wie beispielsweise

Nickel, erlauben die Verwendung einer Vielzahl an Brennstoffen wie Wasserstoff, Ammoniak und Kohlenwasserstoffen durch die Möglichkeit interner Reformierung, sichern eine hohe Energiedichte und eine hochqualitative Abwärme. [10–12] Einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten verschiedener Brennstoffe zeigt Abbildung 1.2. Sun und Stimming [13] berichten darüber hinaus von einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber Brennstoffunreinheiten im Vergleich zu anderen Brennstoffzellenarten. Trotz all dieser Vorteile gibt es noch einen großen Entwicklungsbedarf hinsichtlich Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit von SOFC worauf später noch genauer eingegangen wird.

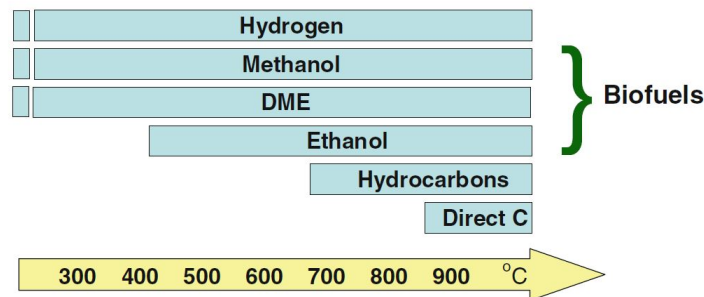
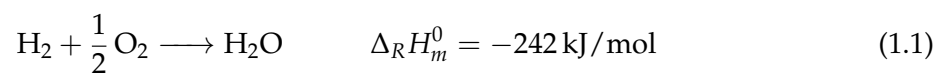


Abbildung 1.2: Brennstoffflexibilität von SOFC-Zellen [14].

## 1.2.1 Funktionsweise und Thermodynamik von SOFC

Den einfachsten Fall des Betriebs einer SOFC-Zelle stellt die Anwendung mit Wasserstoff als Brennstoffgas und Sauerstoff als Oxidator dar, wie in Abbildung 1.3 dargestellt. Die Oxidation von Wasserstoff folgt der Gesamtreaktion



In einer SOFC-Zelle wird der Wasserstoff auf Anodenseite adsorbiert und ionisiert, wobei Elektronen abgegeben werden. Die abgegebenen Elektronen fließen über den geschlossenen Stromkreis zum Verbraucher und weiter zur Kathode, wo der Sauerstoff adsorbiert wird und Elektronen aufnimmt. Die ionisierten Sauerstoffmoleküle werden durch den porösen Feststoff-Elektrolyten zur Anode geleitet, wo sie mit den Wasserstoffionen Wassermoleküle bilden. [1, 15]

Nach den Reaktionen an der Anode



und an der Kathode

# 1 Überblick und Einführung



bildet sich an der Anode Wasser nach der Gleichung

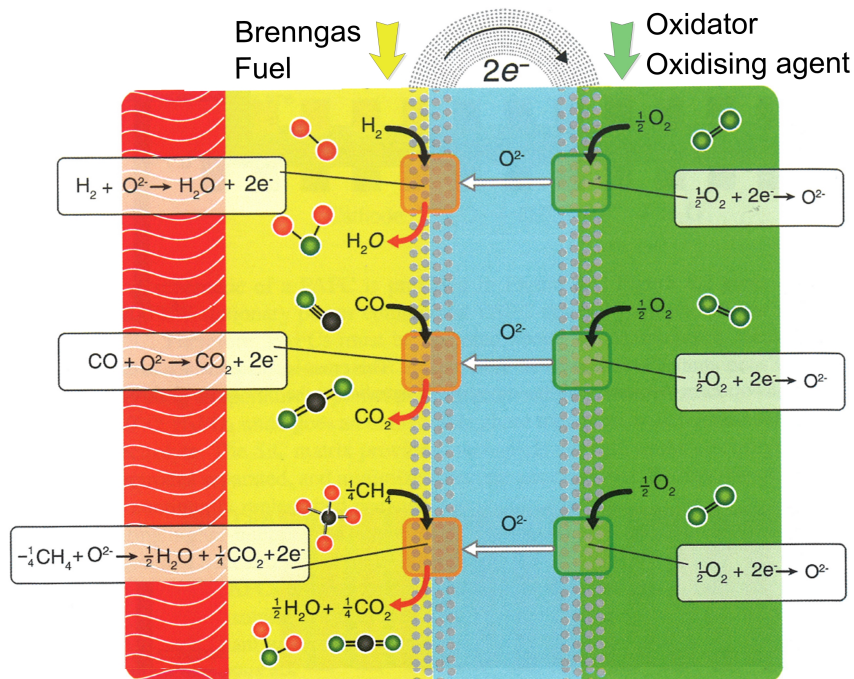
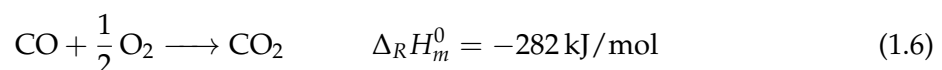


Abbildung 1.3: Funktionsprinzip einer SOFC-Zelle mit typischen Brennstoffelementen [10].

Dies ist das Funktionsprinzip von SOFC Zellen. Unabhängig vom verwendeten Brennstoff werden Sauerstoffanionen von der Kathode durch den Elektrolyten zur Anode geleitet, wo sich die Produkte bilden. [1] Als wichtige Brennstoffmöglichkeiten seien Kohlenmonoxid CO und Methan CH<sub>4</sub> genannt. [16] Die Gesamtreaktionen der Oxidation für je 1 Mol dieser zwei möglichen Brennstoffe zeigen Gleichung (1.6) und Gleichung (1.5) bzw. Abbildung 1.3 (in Abbildung 1.3 jedoch mit 1/4 Mol CH<sub>4</sub> resultierend in 2 fließende e<sup>-</sup>).



Die maximal umsetzbare Energie in einer Brennstoffzelle ist durch die Gibbs'sche freie Enthalpie  $\Delta^r G_m$  definiert, welche der reversiblen Arbeit entspricht und mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_m$ , der Temperatur  $T$  und Reaktionsentropie  $\Delta_R S_m$  berechnet werden kann [17]:

$$W_{rev} = \Delta_R G_m = \Delta_R H_m - T \cdot \Delta_R S_m \quad (1.7)$$

Weiters besteht der Zusammenhang zwischen elektrischer Arbeit  $W_{el}$  und elektrischer Leistung  $P_{el}$  durch die Zeit  $t$  mit:

$$W_{el} = P_{el} \cdot t \quad (1.8)$$

wobei für die elektrische Leistung der Zelle das Produkt der Zellspannung  $E$  und der Stromstärke  $I$  nach

$$P_{el} = E \cdot I \quad (1.9)$$

eingesetzt werden kann, was mit Gleichung (1.8) zu der Gleichung

$$W_{el} = E \cdot I \cdot t \quad (1.10)$$

führt. Das Produkt aus Stromstärke und Zeit ergibt die Ladungszahl  $Q$ :

$$Q = I \cdot t \quad (1.11)$$

Im Falle einer Brennstoffzelle lässt sich die Ladung pro Mol eines Brennstoffes durch das Produkt aus der bei der Reaktion frei werdenden Elektronenzahl  $z$  und der Faradaykonstanten  $F$  angeben und man erhält unter Annahme einer Brennstoffzelle, welche Arbeit abgibt

$$W_{el} = -E \cdot Q = -E \cdot z \cdot F \quad (1.12)$$

Setzt man für die elektrische Arbeit die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^0$  ein, welche der maximalen Nicht-Volumsänderungsarbeit entspricht, so erhält man das Standardpotential der Zelle

$$E^0 = -\frac{\Delta_R G_m^0}{z \cdot F} \quad (1.13)$$

Erfolgt der Betrieb des Systems nicht bei Standardzustand ( $25^\circ\text{C}$ , 1 bar) muss die freie Standardreaktionsenthalpie durch die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m$  ersetzt werden:

$$\Delta_R G_m = \Delta_R G_m^0(T, p^0) + R_m T \cdot \ln(K) \quad (1.14)$$

wobei  $R_m$  die allgemeine Gaskonstante ist und für die Gleichgewichtskonstante  $K$

$$K = \prod_j \left( \frac{p_j}{p_0} \right)^{\nu_{st,j}} \quad (1.15)$$

geschrieben werden kann. Diese stellt das Produkt der mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{st,j}$  exponierten Verhältnisse der Partialdrücke  $p_j$  und dem Standarddruck  $p_0$  der an der Reaktion teilnehmenden Spezies dar. Wird Gleichung (1.14) in Gleichung (1.12) für die elektrische Arbeit eingesetzt erhält man die Nernstgleichung mit

$$E_{Nernst} = \frac{-\Delta_R G_m^0(T)}{z \cdot F} + \frac{R_m T}{z \cdot F} \ln(K) \quad (1.16)$$

bzw.

$$E_{Nernst} = E^0 + \frac{R_m T}{z \cdot F} \ln \left( \prod_j \left( \frac{p_j}{p_0} \right)^{v_{st,j}} \right) \quad (1.17)$$

Diese beschreibt die maximal mögliche Zellspannung abhängig vom gegebenen thermodynamischen Zustand. [17] Die freien Gibb'schen Enthalpien können zur Berechnung der temperaturabhängigen Standardpotentiale für H<sub>2</sub> mit

$$\Delta_R^{H_2} G_m^0(T) = -246202 + 54.758 \cdot T \quad (1.18)$$

für CO mit

$$\Delta_R^{CO} G_m^0(T) = -282150 + 86.735 \cdot T \quad (1.19)$$

und für CH<sub>4</sub> mit

$$\Delta_R^{CH_4} G_m^0(T) = -817106 - 51.205 \cdot T \cdot \log_{10}(T) + 173.97 \cdot T \quad (1.20)$$

angenähert werden. [18] Für detaillierte Ausführungen zur Thermodynamik von SOFC-Brennstoffzellen sei auf einschlägige Fachliteratur verwiesen. [15, 19]

## 1.2.2 Zellaufbau und Materialien

In Abbildung 1.3 wird mit dem Querschnitt einer Zelle der grundsätzliche Aufbau von SOFC-Zellen ersichtlich. Dieser besteht im Wesentlichen aus einer porösen Anode und einer porösen Kathode, die durch eine Elektrolytschicht getrennt sind. Hinsichtlich der Bauform von SOFC Zellen gibt es tubuläre und planare Zellen. Im Zuge dieser Arbeit werden nur planare Zellen untersucht, weshalb im Weiteren nur diese eine nähere Betrachtung findet.

### Einteilung nach mechanisch tragenden Zellschichten

Einen wesentlichen Punkt in der Konstruktion von planaren Zellen stellt die Frage dar, welche Schicht die mechanisch-tragende Funktion übernehmen soll um eine stabile Zelle zu gewährleisten und gleichzeitig die Performance zu maximieren. Hierzu gibt es bereits verschiedenste Ansätze, die im Laufe der Zeit ständig verbessert wurden und nach wie vor weiterentwickelt werden. Grundlegend wird von elektrolyt-, anoden-, kathoden- und metallgestützten Zellen gesprochen.

- **Elektrolytgestützt (engl. electrolyte supported cell – ESC)**

Wie in Abbildung 1.4 dargestellt wird bei elektrolytgestützten Zellen eine dicke Elektrolytschicht verwendet um für eine mechanische Stabilität der dünnen Zelle zu sorgen. Tucker [20] spricht von 100 μm – 1mm für typische Dicken. Ein effizienter Betrieb ist dann möglich, wenn die ohmschen Widerstände im Elektrolyten minimiert werden. Dies

erreicht man durch hohe Prozesstemperaturen im Bereich von 850-1000°C was jedoch zu signifikanten Nachteilen hinsichtlich Kosten durch benötigte Hochtemperaturwerkstoffe und thermische Isolierungen führt. [1, 20]

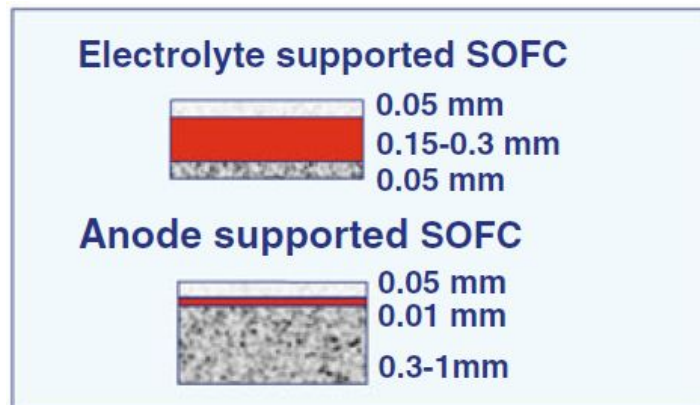


Abbildung 1.4: Elektrolyt-gestützter und Anoden-gestützter Zellaufbau [14].

- **Anodengestützte Zellen (engl. anode supported cell – ASC)**

Die einfachste Möglichkeit ohmsche Widerstände in der Elektrolytschicht zu verringern ist, diese Schicht dünner auszuführen und die Stützfunktion einer der Elektroden zu übertragen. In anodengestützten Zellen (siehe Abbildung 1.4 unten) beträgt die Dicke der Anode 0,5 – 1 mm bei einer Elektrolytdicke kleiner als 50  $\mu\text{m}$  (meist im Bereich um 3-15 $\mu\text{m}$ ). Anodengestützte Zellen bieten ein großes Potential für hohe Leistungsdichten und ermöglichen Betriebstemperaturen unter 800°C und dadurch die Verwendung günstigerer Materialien für Stack- und Anlagendesign hinsichtlich Temperaturbeständigkeit. [1, 20] Hierauf begründet sich der Trend vergangener Jahre hin zu elektrodengestützten Zellen. [13]

- **Kathodengestützte Zellen (engl. cathode supported cell – CSC)**

Analog zu anodengestützten Zellen ermöglichen kathodengestützte eine sehr dünne Ausführung des Elektrolyten. Beschränkungen bezüglich des Massentransports durch die grobe Kathodenstruktur erfordern jedoch höhere Temperaturen. [20] Darüber hinaus entstehen große Verluste durch die Aktivierung der dicken Kathode, welche diese Variante gemeinsam mit Fertigungsproblemen den anodengestützten Zellen unterlegen machen. Aus diesen Gründen finden kathodengestützte Zellen bisher keine Verwendung in der Praxis. [1]

- **Metallgestützte Zellen (engl. metal supported cell – MSC)**

Metallgestützte Zellen verwenden keramische Schichten im Vergleich zu bereits beschriebenen Designs nur in der für die Funktion und Fertigung notwendigen Dicke. Um die mechanische Stabilität der Zelle zu gewährleisten wird als Stützmaterial ein robustes und poröses Metall verwendet, wo die aktiven Schichten aufgetragen sind (siehe Abbildung 1.5). Dieses Design bietet deutliche Materialkosten-, Fertigungs- und Prozessführungsvorteile und ist somit eine vielversprechende Variante für eine Kom-

merzialisierung von SOFC-Brennstoffzellen. Um diese zu erreichen müssen jedoch noch Herausforderungen hinsichtlich Fertigungsverfahren und damit zusammenhängenden geeigneten Materialmischungen gemeistert werden. [20]

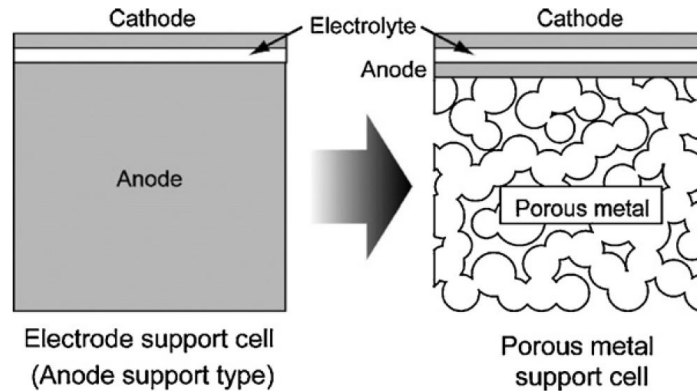


Abbildung 1.5: Aufbau ASC vs. MSC [20].

### Materialien

Materialien für den Bau einer funktionierenden Brennstoffzelle müssen bei den vorherrschenden Temperaturen und unterschiedlichen oxidierenden und reduzierenden Atmosphären in der Zelle beständig sein. Seien es Elektroden, Elektrolyten oder Verbindungsschichten – sie müssen in jedem Fall ihre Funktion in einem hinreichenden Maß erfüllen und im Betrieb eine Lebensdauer an die 10000h erreichen. Bei allen Ausführungen von SOFC – Brennstoffzellen müssen ähnliche Eigenschaften erfüllt werden um eine funktionierende Zelle zu ergeben.

- **Elektrolyt**

Wie die Bezeichnung von SOFC – engl. Solid Oxide Fuel Cells – bereits impliziert, verwenden SOFC-Zellen Festoxid-Keramiken als Elektrolyten. [1] Diese müssen sowohl in einer reduzierenden als auch in einer oxidierenden Umgebung stabil sein und eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitiger geringer Elektronenleitfähigkeit im Betriebstemperaturbereich besitzen. Darüber hinaus muss das Material zu einem dünnen, chemisch-, thermisch- und mechanisch stabilen, gasdichten Film verarbeitbar sein. [22]

#### **Elektrolytmaterialien**

Yttrium-stabilisiertes Zirkonium (YSZ) ist das am häufigsten verwendete Elektrolytmaterial und Stand der Technik. [13, 21] Dies basiert auf exzellenten mechanischen Eigenschaften und guter Ionenleitfähigkeit, trotz beschränkter Leitfähigkeit bei Temperaturen unter 750°C. [21] Darüber hinaus ist das Material günstig und über einen



Tabelle 1.1: Erwünschte Eigenschaften von SOFC-Zellmaterialien [21].

<b>Kathode</b>	<b>Elektrolyt</b>	<b>Anode</b>
Elektronen-leitfähig	Elektronen-isolierend	Elektronen-leitfähig
Ionen-leitfähig	Ionen-leitfähig	Ionen-leitfähig
porös	gasdicht	porös
stabil in Luft bei hohen Temperaturen	stabil in Luft und Brennstoff bei hohen Temperaturen	stabil in Luft bei hohen Temperaturen
keine Reaktionen mit anderen Zellkomponenten	keine Reaktionen mit anderen Zellkomponenten	keine Reaktionen mit anderen Zellkomponenten
angepasster thermischer Expansionskoeffizient (TEK)	angepasster TEK	angepasster TEK
Katalysator für H <sub>2</sub>		Katalysator für O <sub>2</sub> Katalysator für Brennstoffreformierung

weiten Bereich des Sauerstoff-Partialdruckes stabil. Dies spielt eine große Rolle, da sich dieser von der Kathode weg bis hin zur Anode signifikant ändert. [13] Die Entwicklungszeit für neue Materialien, Zellen- und Stackdesigns und die hohen Kosten für unvorhersehbare Probleme bei der Entwicklung, machen das vielfach getestete YSZ auf lange Sicht zum Elektrolytmaterial erster Wahl. Neben YSZ finden sich nur wenige Alternativen, welche erwähnenswert sind. Hierzu zählen Gadolinium-substituiertes Cerium (GDC) und substituiertes Lanthan-Gallat. [21]

- **Anode**

Die Anode muss zwei wesentliche Eigenschaften kombinieren. Einerseits muss sie katalytische Eigenschaften für die beschleunigte Oxidation des Brennstoffes, andererseits auch eine gute Leitfähigkeit für Ionen und Elektronen aufweisen. Die Ionenleitfähigkeit ermöglicht eine gute Verteilung der durch den Elektrolyten geleiteten Sauerstoffionen in dem Bereich zwischen Anode und Elektrolyt. Die Elektronenleitfähigkeit ist notwendig um die aus der Reaktion entstehenden freien Elektronen zum äußeren Stromkreis zu leiten. [6]

Es ist allseits bekannt, dass die elektrochemische Reaktion nur an der Dreiphasengrenze (engl. triple-phase-boundary-TPB) stattfinden kann [6, 13, 23], welche als die Summe aller Orte definiert ist, an denen die Sauerstoffionenleiter (Elektrolyt und Anode), die elektronenleitfähige Metallphase (Anode) und die Gasphase zusammentreffen. Findet bei einer der drei Phasen ein Verbindungsbruch statt, so kann die Reaktion nicht erfolgen. [13]

### **Anodenmaterialien**

In den ersten SOFC-Lösungen wurden für Anoden einphasige Materialien wie Graphit, Eisenoxid, Platin oder Übergangsmetalle verwendet. Mit Korrosion, verschiedenen Degradationsmechanismen und unpassenden Temperaturexpansionskoeffizienten gab es große Probleme, weshalb diese Materialien keine Akzeptanz in der SOFC Technologie fanden. [1, 6] Als Alternative wurden Mischungen aus Metall und Keramik entwickelt, sogenannte „cermets“. 1970 fand man heraus, dass ein Komposit aus Nickel und YSZ-Partikeln eine stabile und hochaktive Anode bildet. [1, 6] Dieser Ni-YSZ Cermet fand über 30 Jahre lang Verwendung als Anodenmaterial. [23] Aber auch andere leitende Metalloxide können als Anodenmaterial verwendet werden, wobei sich vor allem Perowskite dafür eignen. Als Beispiel dafür sei  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  (LSCM) genannt. [21] Ausführlicher beschrieben werden diese zum Beispiel in [13, 21] und in darin referenzierter Literatur.

- **Kathode**

Wie die Anode, so soll auch die Kathode eine gute Elektronen- und Ionenleitfähigkeit besitzen, zudem chemisch beständig sein und ein geringes Interaktionsmaß mit dem

Elektrolyten bzw. dem Verbindungsmaterial aufweisen. Der Temperatureausdehnungskoeffizient soll möglichst dem des Elektrolyten entsprechen. [1] Yokokawa und Horita [24] beschreiben neben der Kompatibilität mit dem Elektrolyten die katalytische Fähigkeit der Kathode die Sauerstoffreduktion zu beschleunigen als wichtigste Funktion der Kathode. Detaillierte Eigenschaften werden z.B. in [25] angeführt.

### **Kathodenmaterialien**

In klassischen SOFC-Zellen mit einem Zirkonium-basierten Elektrolyten, der bei einer Temperatur um 1000°C betrieben wird, spielt Lanthanum Strontium Manganit  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM), ein Oxid mit Perowskitstruktur die Rolle als Kathodenmaterial. LSM hat eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen, bei niedrigeren jedoch sinkt die Effizienz deutlich. Aus diesem Grund liegt der Fokus aktueller Untersuchungen auf einer neuen Klasse an Kathodenmaterialien, die eine Reduktion der Betriebstemperatur bis auf 600°C zulassen [25]. Hierzu wurden bereits verschiedene Materialien wie zum Beispiel Lanthanum Strontium Cobalt Ferrit (LSCF) [26], Barium Strontium Cobalt Ferrit (BSCF) [27], Lanthanum Barium Cobalt Oxid (LBC) [28] und viele weitere untersucht, wobei die Perowskitstruktur von entscheidender Bedeutung für Kathoden und ihre Eigenschaften ist.

### • **Interkonnektor**

Aufgaben des Interkonnektors in Hochtemperatur- SOFC-Brennstoffzellenmodulen sind die elektrische Verbindung zwischen den einzelnen Zellen und die Separation der Gasphasen (Luft – Brennstoff) im Stack. Die Bedingungen, dass das Interkonnektormaterial mit allen Zellkomponenten kompatibel und in den vorhandenen oxidierenden und reduzierenden Atmosphären stabil sein muss, grenzen die Auswahl der verwendbaren Materialien stark ein. Zusätzlich dazu vermindern der Kostenfaktor und die Fertigungsmöglichkeiten die Auswahl weiter. Übrig bleiben nur eine handvoll Materialien die in Frage kommen können. Diese sind entweder Perovskit-Oxidkeramiken die auf Chromiten aus seltenen Erden basieren, oder Metalllegierungen für niedrigere Temperaturen. Die konkreten Eigenschaften des Interkonnektormaterials hängt von der Konfiguration der vorhandenen Zelle ab. Typische Anforderungen sind [29]:

- hohe elektrische Leitfähigkeit mit geringer Ionenleitfähigkeit
- chemische Stabilität in Brennstoff und Luft
- passender Temperatureausdehnungskoeffizient zu übrigen Zellkomponenten
- hohe mechanische Belastbarkeit
- hohe thermische Leitfähigkeit
- chemische Beständigkeit in Bezug auf andere Zellkomponenten

Auch hierzu gibt es bereits eine Vielzahl an Untersuchungen (z.B. [30–32]) auf die an dieser Stelle verwiesen wird.

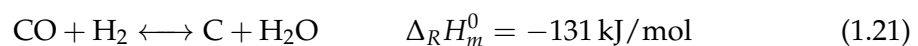
### 1.2.3 Stand von Forschung und Technik

Vorgehende Kapitel haben bereits einige Einblicke in den Stand der Entwicklung von SOFC gegeben. Dass die Kommerzialisierung dieser Technologie noch immer nicht zum Durchbruch gelangt ist, beruht auf einem Zusammenwirken mehrerer Faktoren. Wie bereits erwähnt zählen hierzu hohe Materialkosten, unzuverlässige Zelldichtungen, Fehler- und Schadensanfälligkeit der Zellen aufgrund großer Temperaturgradienten oder Erschütterungen, Degradationen und Schwierigkeiten bei der Herstellung. [20]

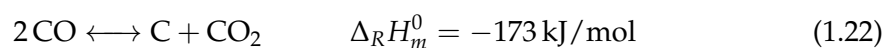
#### Degradationsmechanismen

Es gibt im Wesentlichen zwei Arten von Degradationsmechanismen von SOFC: chemische/elektrochemische und strukturelle Degradation. Zur strukturellen Degradation zählen Veränderung im Aufbau der Zelle, vor allem der Nickelmatrix durch Agglomeration und Sinterung. Dies führt zu Kontaktierungsverlusten, Strukturveränderungen, Separation der Phasen und zu Veränderungen der Porosität. Die chemische/elektrochemische Degradation wird durch Ablagerungen verschiedener Komponenten primär an der Oberfläche vom Anodenkatalysator hervorgerufen. Diese blockieren aktive Bereiche (TPB) und damit die für die Funktionstüchtigkeit einer Zelle maßgeblichen elektrochemischen Reaktionen. Die Komponenten die diese Degradation verursachen sind entweder Unreinheiten direkt aus dem Brennstoff, oder werden in der Reaktionszone gebildet. Zu den sich bildenden Spezies zählt als essentieller Bestandteil fester Kohlenstoff, der sich im Betrieb mit Kohlenwasserstoffen in verschiedensten Formen auftreten kann und sowohl die aktiven Bereiche an der TPB blockieren, als auch die Gaskanäle des porösen Elektrodenmaterials verstopfen (bzw. kontinuierlich zuwachsen) kann. [33] Fester Kohlenstoff kann sich in verschiedenen Formen bilden. Häufig wird von einer Grafitschicht und von feinen schnurförmigen Kohlenstoffgebilden berichtet. Bartholomew [34] gibt sogar sechs verschiedene Ablagerungsarten an. Fokus der vorliegenden Arbeit ist Degradation in Verbindung mit Kohlenstoffablagerungen. Im Grunde können kohlenstoffhaltigen Spezies wie Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe als kohlenstoffbildend betrachtet werden. Kohlenstoffbildend bedeutet in diesem Zusammenhang, dass durch bestimmte chemische Reaktionen fester Kohlenstoff gebildet und abgelagert wird. Zumeist passiert dies auf der Oberfläche des Katalysators – also im Falle von SOFC mit Anoden aus Ni-YSZ auf der Oberfläche von Nickel. [35] Wichtige chemische Reaktionen für die Bildung von Kohlenstoff an der Anode von SOFC sind:

Kohlenmonoxid-Reduktion:



Boudouard Reaktion (BDR):



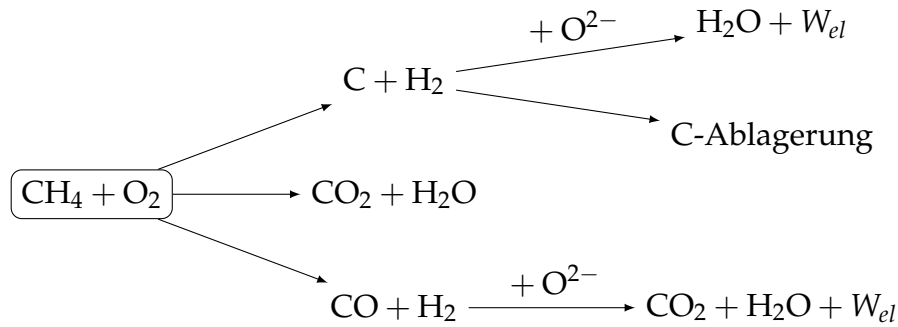
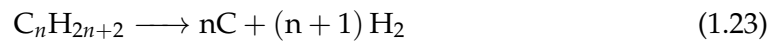
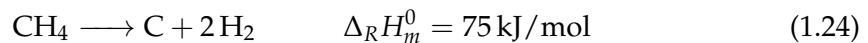


Abbildung 1.6: Reaktionspfade Methanoxidation [35].

Kohlenwasserstoffspaltung:



Methandissoziation:



Für die Anwendung von Brennstoffzellen als elektrische Generatoren ist eine direkte elektrochemische Umsetzung der verwendeten Brennstoffe wünschenswert. In der Praxis ist dies jedoch außer im Fall von reinem Wasserstoff wegen vieler parallel ablaufender Reaktionen mit unerwünschten Nebeneffekten kaum möglich. Die direkte Umsetzung von Methan als Beispiel erfolgt mit Luft als Oxidator theoretisch nach



Durch Reaktionen wie die Methandissoziation (siehe Gleichung (1.24)), die jedoch um ein vielfaches schneller ablaufen als die direkte Oxidation von Methan [35], entstehen Kohlenstoffablagerungen, die zur Degradierung der betriebenen Zelle führen. Mögliche Reaktionspfade sind in Abbildung 1.6 dargestellt. Um auf die möglichen Reaktionswege Einfluss zu nehmen gibt es verschiedene Ansätze zur Reformierung von Brennstoffen. Neben der feuchten Reformierung (engl. steam reforming)



für die Wasserdampf  $H_2O$  verwendet wird, gibt es die trockene Reformierung (engl. dry reforming), welche mit zusätzlichem  $CO_2$  erfolgt:



Trockene Reformierung führt jedoch ebenfalls zu starken Kohlenstoffablagerungen, in besonders starkem Ausmaß an unedleren Katalysatoren. [35] In Abbildung 1.7 sind mögliche

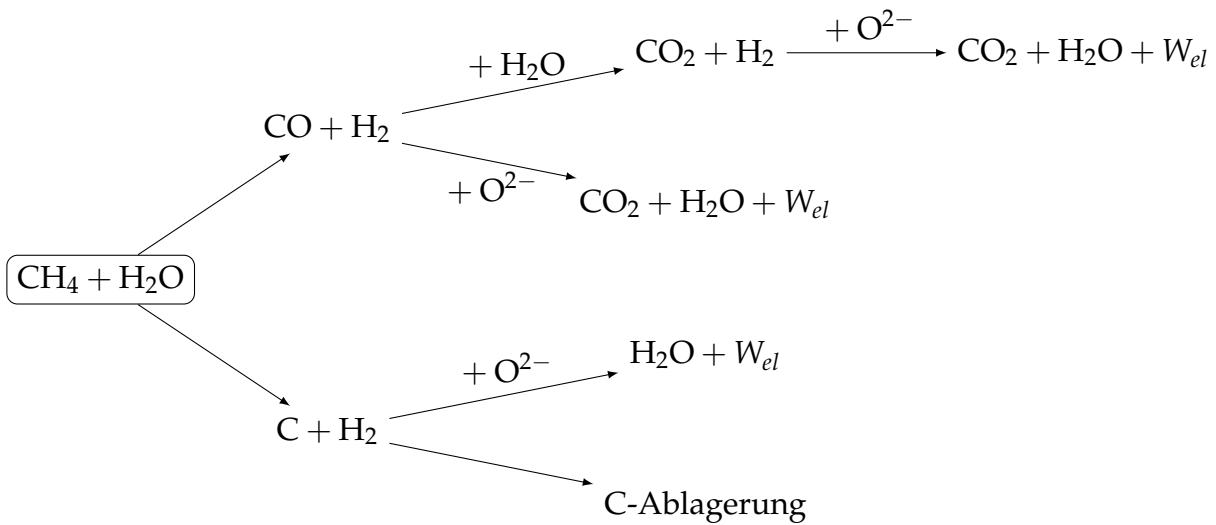
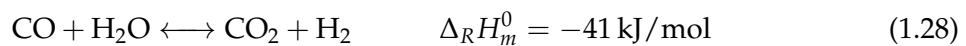


Abbildung 1.7: Reaktionspfade Dampfreformierung von Methan [35].

Reaktionswege für die Dampfreformierung von Methan dargestellt. Hierin findet sich mit der Wassergas-Shift Reaktion (engl. water gas shift reaction – WGSR)



eine weitere wichtige Zwischenreaktion, bei der Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagiert. Wird für die Dampfreformierung ein geeignetes Verhältnis des Dampfes zu den kohlenstoffbildenden Spezies gewählt (engl. steam to carbon ratio – S/C-ratio) – in der Regel zwischen 2.5 und 3 [35] – so können Kohlenstoffablagerungen grundsätzlich verhindert werden. Das Verhältnis muss der Stöchiometrie von Gleichung (1.26) entsprechen und zusätzlich so liegen, dass das Gleichgewicht von Gleichung (1.28) zu einer maximalen Wasserstoffproduktion führt. Die Wasserdampfreformierung bringt auch problematische Effekte mit sich. So ist diese Reaktion ebenso wie die trockene Reformierung stark endotherm, was zu erheblichen lokalen Abkühlungen und thermischen Instabilitäten in der Brennstoffzelle und damit zu starken Thermospannungen führen kann. Darüber hinaus kann Wasserdampf zur Schädigung des Katalysators beitragen. Bezüglich Kohlenstoffablagerungen durch Kohlenwasserstoffspaltung Gleichung (1.23) herrschen diese vor allem am Einlass von direkt-reformierenden katalytischen Anoden vor, wo nur wenig Wasserstoff lokal vorhanden ist und die reduzierenden Reaktionen, welche zu Kohlenstoffablagerungen führen, schneller ablaufen als die oxidierenden, welche zur Entfernung von festem Kohlenstoff führen können. Im Bezug auf die Performance von Brennstoffzellen ist es sehr wichtig zu wissen welche Spezies insbesondere an den elektrochemischen Prozessen teilnehmen. In erster Linie sind dies Wasserstoff und Kohlenmonoxid. [35]

## Verluste

Im Betrieb von SOFC liegen eine Reihe verschiedenartiger Verluste vor, die durch Degradierungen erheblich verstärkt werden können. In der Literatur (z.B. [1, 18]) findet sich eine Unterscheidung von drei Verlustarten: Ohmsche Verluste, Aktivierungsverluste und Konzentrationsverluste.

Bei den **ohmschen** Verlusten durch Elektronen- und Ionenleitung spielt in erster Linie die Ionenleitung durch den Elektrolyten eine Rolle. Die elektrischen Leitungsverluste durch die Elektroden und sonstigen Bauteile sind im Vergleich dazu vernachlässigbar klein. [36] Für die Entwicklung von elektrochemischen Reaktionen muss eine Aktivierungsenergie-Barriere überwunden werden und bewirkt Verluste, die als **Aktivierungsverluste** bezeichnet werden. [37] Bei einer definierten Stromdichte entsteht eine Differenz in der Konzentration der Spezies zwischen Strömungskanälen und der Reaktionszone (TPB) aufgrund von molekularen Interaktionen und Transportlimits in den porösen Elektroden. Daraus resultierende Differenzen im reversiblen Potential werden als **Konzentrationsverluste** bezeichnet. [38] Diese stellen also Transport- bzw. Diffusionsverluste dar. Einzelne Verluste werden später in Kapitel 2 noch genauer erklärt. Den grundsätzlichen Einfluss der einzelnen Verlustarten auf die tatsächliche Zellspannung zeigt beispielhaft Abbildung 1.8.

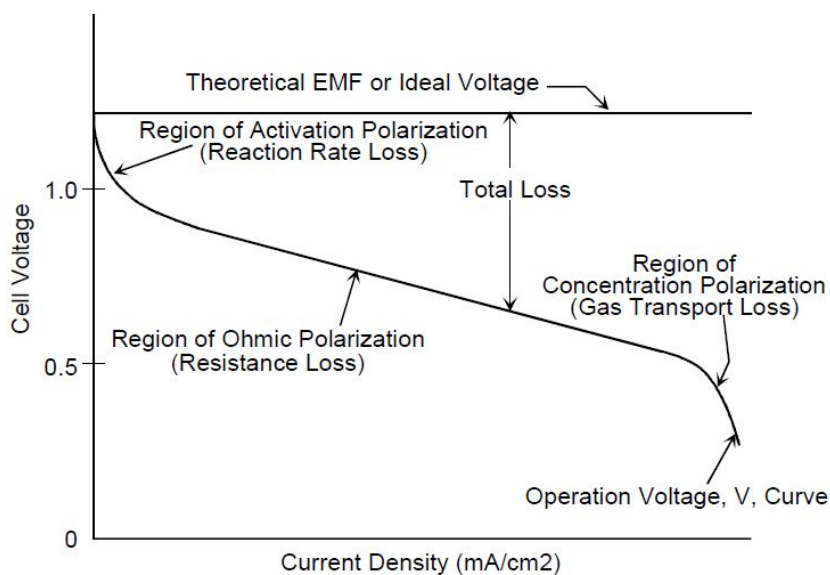


Abbildung 1.8: Ideale und tatsächliche Spannung im Betrieb einer BSZ [1].

### 1.3 Zielsetzung der Arbeit

Ein wichtiger Bereich in der Entwicklung von SOFC stellt die Erforschung leistungslimitierender Faktoren dar. Hierzu zählt auch das Verständnis von Degradierungsmechanismen wie Kohlenstoffablagerungen die im Zuge des Betriebs mit Kohlenwasserstoffen auftreten. In der Praxis wird der Betrieb von SOFC mit herkömmlichen gasförmigen Brennstoffen wie Erdgas und diversen Reformaten aus flüssigen fossilen Brennstoffen oder Biodiesel angestrebt.[39] Diese gasförmigen Brennstoffe stellen stets Gemische mit einer Vielzahl an Komponenten dar. Um nun eine Möglichkeit zu schaffen das Verhalten von SOFC im Betrieb mit derartigen Brennstoffen abzubilden, ist es notwendig die Mechanismen der einzelnen Komponenten zu verstehen. Ziel und Fokus dieser Arbeit sind es, neue Erkenntnisse und einen Beitrag hierzu zu leisten. Dazu soll ein passendes analytisch lösbares Simulationsmodell aus bestehenden Modellen in der Literatur für die Grundfälle mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid erarbeitet werden, welches mit den experimentellen Daten aus den Versuchen validiert wird. Darüber hinaus sollen Ausbaumöglichkeiten für weitere Betriebsfälle, sowie Grenzen des Modells ermittelt werden und die Möglichkeit der Implementierung von Zellegradation untersucht werden. Die Umsetzung erfolgt in der Programmierumgebung Matlab. Darüber hinaus liegt der Fokus bei den Versuchen, welche bei Betrieb mit potentiellen Kohlenstoffbildnern als Degradationsversuche ausgeführt wurden, auf Kohlenstoffablagerungen.



## 2 Simulation

Die Verwendung von mathematischen Modellen zur Abbildung physikalischer Vorgänge spielt in vielen technischen Bereichen eine große Rolle. Dabei wird das Ziel verfolgt gegebene Eingangsparameter so zu verarbeiten, dass eine zutreffende Vorhersage eines Ergebnisses oder Zustandes erreicht wird. [40] Simulationen werden entsprechend für Abschätzungen und Optimierungen verwendet und können viel zum besseren Verständnis von Prozessen beitragen. Die grundlegenden Schritte bei der Erarbeitung eines mathematischen Modells sind für jedes System die gleichen: (1) Modellauswahl, (2) Modellfitting, (3) Modellvalidierung. Diese Schritte werden so lange iteriert bis ein geeignetes Modell vorliegt, das brauchbare Ergebnisse liefert. [41] Im Falle von SOFC liegen zwar ein relativ einfacher struktureller Aufbau, jedoch auch sehr komplexe chemische und thermodynamische Vorgänge vor, was die Modellbildung zu einer großen Herausforderung macht. [40] Da die Simulation eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von SOFC spielt, finden sich hierfür in der Literatur dementsprechend eine Vielzahl verschiedener Ansätze mit verschiedenem Fokus. Ein bereits bewährtes Simulationsmodell für die Zell- bzw. Stackperformance von Brennstoffzellen stellt das so genannte Polarisationskurvenmodell dar, welches im Weiteren Verwendung findet und genauer erklärt wird.

### 2.1 Polarisationskurvenmodell

Das am häufigsten verwendete Polarisationskurvenmodell stellt den Zusammenhang zwischen Spannung und Strom einer Zelle mit der Gleichung

$$E(i) = E_{OCV/Nernst(i)} - \eta_{ohm}(i) - \eta_{act}(i) - \eta_{con}(i) \quad (2.1)$$

her, wobei  $E_{OCV/Nernst(i)}$  die Leerlaufspannung oder Nernstspannung,  $\eta_{ohm}(i)$  die ohmschen Verluste,  $\eta_{act}(i)$  die Aktivierungsverluste und  $\eta_{con}(i)$  die Konzentrationsverluste sind. Für die einzelnen Verluste können wiederum eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Modellierung verwendet werden. Folgend finden sich Ausführungen zu den verwendeten Modellen in der vorliegenden Arbeit, wo das Ziel eines analytischen Gesamtmodells verfolgt wurde. Den folgenden Ausführungen liegen in erster Linie die Arbeiten von Bove und Ubertini [42], Chan, Khor und Xia [43], Ni, Leung und Leung [36], Jiang und Virkar [44] und Campanari und Iora [37] zugrunde.

### 2.1.1 Leerlaufspannung und Nernstspannung

Basis des Polarisationskurvenmodells ist wie in Gleichung (2.1) gezeigt die Leerlaufspannung  $E_{OCV}$  bzw. die Nernstspannung  $E_{Nernst}$  der Brennstoffzelle. Wie bereits in Abschnitt 1.2.1 gezeigt, berechnet sich diese nach der Nernstgleichung

$$E_{OCV/Nernst(i)} = \frac{-\Delta_R G_m^0(T)}{z \cdot F} + \frac{R_m T}{z \cdot F} \ln \left( \prod_j \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{v_{st,j}} \right)$$

Grundsätzlich stellen im Idealfall beide ein und dasselbe dar, nämlich die maximal mögliche Zellspannung bei einem bestimmten thermodynamischen Zustand, welcher in erster Linie von der Temperatur und den Partialdrücken der einzelnen Spezies abhängt. Im Zuge der Modellierung erfolgt jedoch eine Differenzierung der beiden Begriffe. Im Leerlauf erfolgt keine Umsetzung der zugeführten Gasströme, was bedeutet, dass keine Produkte gebildet werden, somit sich die Partialdrücke der Spezies nicht ändern und auch kein Strom fließt ( $i = 0$ ). Im Vergleich dazu stellt die Nernstspannung die maximal mögliche Zellspannung abhängig von der Belastung der Zelle (Stromdichte  $i$ ) dar. Dies basiert darauf, dass bei gegebener Stromdichte und Zellgeometrie auf die elektrochemisch umgesetzten Molanteile der Brennstoffspezies und damit auf die neuen von der Stromdichte abhängigen Partialdrücke geschlossen werden kann, wie nachfolgend gezeigt wird. Dies bedeutet, dass die Nernstspannung als Modellbasis von der Stromdichte abhängig ist und die thermodynamischen Änderungen (Druckänderungen) über die Stromdichte berücksichtigt. In der Literatur finden sich beide Varianten (siehe [36, 37, 42, 43]). Für  $i = 0$  entspricht die Nernstspannung also der Leerlaufspannung. Die Verluste, welche von der Stromdichte abhängig sind, werden somit entweder auf die stromunabhängige Leerlaufspannung – also einen konstanten Wert für alle Stromdichten – bezogen, oder auf die Nernstspannung, welche sich – abhängig von der Gleichgewichtszusammensetzung der Spezies – mit der Stromdichte ändert. Für die Untersuchungen im Zuge dieser Arbeit wurden beide Varianten herangezogen und miteinander verglichen.

Für die Leerlaufspannung werden also die Partialdrücke der unverbrauchten, nicht elektrochemische umgesetzten Spezies verwendet. Für den einfachen Fall mit Wasserstoff als Brennstoff bleiben die Konzentrationen und Partialdrücke der Spezies damit theoretisch konstant. Wird die Zelle jedoch beispielsweise mit Methan und Wasserdampf betrieben, so finden trotz unbelasteter Zelle Reaktionen wie Dampfreformierung von Methan (Gleichung (1.26)) oder die Wassergas-Shift Reaktion WGS von Kohlenmonoxid (Gleichung (1.28)) an der Anode statt und die Konzentrationen an der Anode verändern sich bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Um in diesen Fällen die Leerlaufspannung zu berechnen kann jede reaktive Spezies zu Rate gezogen werden, da im Gleichgewichtsfall jede Teilreaktion dasselbe Potential liefern muss. Angenommen es befindet sich ein Gasgemisch mit den Spezies Wasserstoff  $H_2$ , Kohlenmonoxid  $CO$  und Methan  $CH_4$  an der Anode einer Brennstoffzelle im Gleichgewicht, so gilt [45]

$$E_{OCV} = \frac{-\Delta_R^{H_2} G_m(T)}{2 \cdot F} + \frac{R_m T}{2 \cdot F} \ln \left( \frac{p_{H_2O} p_0^{1/2}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (2.2)$$

$$= \frac{-\Delta_R^{CO} G_m(T)}{2 \cdot F} + \frac{R_m T}{2 \cdot F} \ln \left( \frac{p_{CO_2} p_0^{1/2}}{p_{CO} p_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (2.3)$$

$$= \frac{-\Delta_R^{CH_4} G_m(T)}{8 \cdot F} + \frac{R_m T}{8 \cdot F} \ln \left( \frac{p_{CO_2} p_{H_2O}^2}{p_{CH_4} p_{O_2}^2} \right) \quad (2.4)$$

$$= \frac{R_m T}{4 \cdot F} \ln \left( \frac{p_{O_2,cat}}{p_{O_2,an}} \right) \quad (2.5)$$

Im Falle einer SOFC ist die Berechnung des Gleichgewichtszustandes in der Anodenkammer nicht trivial, da durch die Katalysatorwirkung der Anode (Nickel) keine reine Gasphasenreaktion vorliegt, welche sehr einfach mit vorhandenen Modellen gängiger Thermodynamiksoftware (z.B. Cantera [46]) berechnet werden könnte. Wie bereits beschrieben, werden für die Berechnung der Nernstspannung die stromdichteabhängigen Spezies verwendet die bei bestimmter Belastung der Zelle vorhanden sind. Diese werden wie folgt berechnet. Bei gegebener mittlerer Stromdichte (Last) kann der gesamte Stromfluss der Zelle über die Fläche  $A_c$  mit

$$I = i \cdot A_c \quad (2.6)$$

kalkuliert werden. Vom gesamten Stromfluss und den möglichen Oxidationsreaktionen kann man wiederum auf die Anzahl der stattgefundenen Reaktionen und die dabei entstehenden Spezies schließen. Im Fall von reinen Brennstoffen mit nur einer reaktiven Spezies wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid gestaltet sich dies einfach. Unter der Annahme, dass der Sauerstoffionenstrom an der Anode vollständig umgesetzt wird erhält man beispielsweise für den Fall mit Wasserstoff als Brenngas aus dem Faradayschen Gesetz

$$Q = \dot{N}_{H_2} \cdot z \cdot F \quad (2.7)$$

das den Zusammenhang zwischen umgesetzter Stoffmenge und benötigter Ladung herstellt, durch einsetzen von Gleichung (1.11) den Sauerstoffionenstrom durch die Zelle

$$\dot{N}_{O_2} = -\frac{I}{z_{O_2} \cdot F} \quad (2.8)$$

mit  $z_{O_2} = 4$ , bzw. die Menge des umgesetzten Wasserstoffes auf Anodenseite

$$\dot{N}_{H_2} = -\frac{I}{z_{H_2} \cdot F} \quad (2.9)$$

mit  $z_{H_2} = 2$  und die Menge des gebildeten Wasserdampfes

$$\dot{N}_{H_2O} = -\dot{N}_{H_2} \quad (2.10)$$

die nach Gleichung (1.1) der negativen Molanzahl des verbrauchten Wasserstoffes entspricht. Über die sich in der Anodengaskammer befindliche Gesamtanzahl, der Eintrittsbrennstoffzusammensetzung und der umgesetzten Molströme kann auf die Partialdrücke geschlossen

werden, die für die Berechnung der Nernstspannung notwendig und maßgeblich sind. Unter der globalen Annahme, dass bei gegebener Stromdichte der Zelle am Eintritt in die Anodenkammer nur die Eintrittsbrennstoffzusammensetzung und am Austritt nur die Gaszusammensetzung nach vollem Umsatz der Spezies mit dem Sauerstoffionenstrom vorhanden sind, ist es möglich mit den Mittelwerten dieser Gasanteile näherungsweise für die gesamte Zelle zu rechnen. Die Gesamtmolzahl in der Anoden- bzw. Kathodenkammer berechnet sich unter der Annahme von idealem Gas mit der Dichte des einströmenden Gasgemisches  $\rho_{tot}$ . Die Einstellung der Volumenströme am Prüfstand passieren näherungsweise bei Standardzustand (25°C, 1 bar), weshalb die Stoffwerte bei diesem Zustand für die Simulation herangezogen werden. Über die Dichte des Gemisches

$$\rho_{tot} = \sum_i \rho_i \cdot v_i \quad (2.11)$$

welche sich aus den Volumsanteilen  $v_i$  der einzelnen Spezies und deren jeweiliger Dichte  $\rho_i$  berechnet, lässt sich mit den vorhandenen Volumenströmen  $\dot{V}$  auf Anoden- bzw. Kathodenseite der Massenstrom

$$\dot{m}_{tot} = \dot{V} \cdot \rho_{tot} \quad (2.12)$$

und weiters mit der molaren Masse des Gemisches  $M_{tot}$ , welche durch die molaren Massen der Einzelkomponenten  $M_i$  und die molaren Anteile der Einzelkomponenten  $v_i$  bestimmt werden

$$M_{tot} = \sum_i M_i \cdot v_i \quad (2.13)$$

der gesamte molare Strom (Gesamtmolzahl)  $\dot{N}_{tot}$

$$\dot{N}_{tot} = \frac{\dot{m}_{tot}}{M_{tot}} \quad (2.14)$$

sowohl auf Anoden- als auch auf Kathodenseite berechnen.

Die Molanteile der einzelnen Spezies (Index i) am Auslass der Zelle berechnen sich damit aus den molaren Anteilen der Eintrittszusammensetzung und den Veränderungen der Molanteile durch die Reaktionen mit

$$v_{i,aus} = \frac{v_{i,0} \cdot N_{tot} + \dot{N}_i}{N_{tot}}. \quad (2.15)$$

Aus den neu berechneten molaren Anteilen am Auslass der Zelle und dem Gesamtdruck  $p_{tot}$  können damit die Partialdrücke der einzelnen Spezies im Gasgemisch am Zellenaustritt mit

$$p_{i,aus} = v_{i,aus} \cdot p_{tot} \quad (2.16)$$

ermittelt werden. Die Mittelwerte der Partialdrücke am Eintritt und Austritt der Zelle  $p_{i,m}$

$$p_{i,m} = \frac{p_{i,0} + p_{i,out}}{2} \quad (2.17)$$

werden dann näherungsweise zur Berechnung der Nernstspannung herangezogen.

### 2.1.2 Ohmsche Verluste

Der grundlegende Zusammenhang für die ohmschen Verluste ist das ohmsche Gesetz mit

$$\eta_{ohm} = R_{\Omega} \cdot I \quad (2.18)$$

Der ohmsche Widerstand  $R_{\Omega}$  kann mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie gemessen werden. Dieser stellt in einem Nyquist-Plot der Zellenimpedanz, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, den Realteil des Nulldurchgangs der Kurve dar. Alternativ kann der ohmsche Verlust mit

$$\eta_{ohm} = 2.99 \cdot 10^{-11} \cdot i \cdot d_{el} \cdot \exp\left(\frac{10300}{T}\right) \quad (2.19)$$

modelliert werden, wobei  $i$  die Stromdichte und  $d_{el}$  die Dicke der Elektrolytschicht ist. [36]

### 2.1.3 Aktivierungsverluste

Für die quantitative Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den Aktivierungsverlusten  $\eta_{act}$  und der Stromdichte wird weitestgehend die klassische Butler-Volmer Gleichung (BV)

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\beta \frac{zF\eta_{act}}{R_m T}\right) - \exp\left((1 - \beta) \frac{zF\eta_{act}}{R_m T}\right) \right] \quad (2.20)$$

verwendet. [18] Die Aktivierungsverluste sind eine Funktion der Stromflüsse, die von den Spezies im Brennstoffgemisch auf Anodenseite abgegeben, und im Oxidator auf Kathodenseite aufgenommen werden. Für jeden einzelnen Reaktionsschritt kann eine Butler-Volmer Formulierung aufgestellt werden, wobei für die Aktivierungsverluste nur die limitierenden Schritte maßgeblich sind. Die Butler-Volmer Ausdrücke unterscheiden sich also für jede

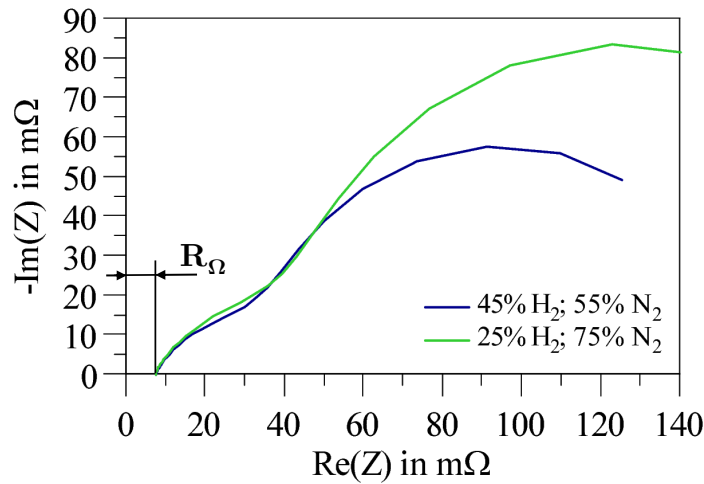


Abbildung 2.1: Beispiel eines Nyquist-Diagramms mit ohmschem Widerstand.

einzelne Brennstoffkomponente und deren Reaktionen. [38] Ein wichtiger Parameter für die Modellierung ist die Austauschstromdichte  $i_0$ , die großen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Diese steht für Stromflüsse, die im Gleichgewichtszustand in beide Richtungen ablaufen und sich somit aufheben. Der externe Stromfluss, welcher auch gemessen werden kann, gibt nur den resultierenden Nettostrom wieder. Würden alle Einzelströme aus ablaufenden Reaktionen mit deren Absolutbeträgen aufgezeichnet werden, erhielte man deutlich höhere Werte als die gemessenen. Dies bedeutet, dass selbst im Leerlauf Reaktionen und Ströme auftreten, sich diese jedoch gegenseitig aufheben und daher der Nettostrom gleich Null ist. Die Austauschstromdichte kann als ein Maß für die Aktivität der Elektrode gesehen werden. Je höher die Austauschstromdichte, desto aktiver ist die Elektrodenoberfläche, was bedeutet, dass Reaktionen leichter ablaufen können. [47] Die zwei Terme in der Klammer von Gleichung (2.20) stellen die Anteile der Ströme aus Oxidation und Reduktion (quasi vor- und rückwärts ablaufende Reaktionen) dar. Der Symmetriefaktor  $\beta$  gibt an wie sich die Ströme auf Oxidation und Reduktion aufteilen. Der Symmetriefaktor  $\beta$  wird für die Brennstoffzellenanwendung häufig mit 0.5 angenommen [43, 48] wodurch sich die BV zur inversen hyperbolischen Sinusapproximation (IHS)

$$\begin{aligned} \eta_{act} &= \frac{2R_m T}{zF} \ln \left[ \frac{i}{2i_0} + \sqrt{\left(\frac{i}{2i_0}\right)^2 + 1} \right] \\ &= \frac{2R_m T}{zF} \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2i_0} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

umschreiben lässt. Damit ist  $\eta_{act}$  explizit lösbar und muss für jede Elektrode extra aufgestellt werden. Die inverse hyperbolische Sinusapproximation gibt eine gute Annäherung für  $\eta_{act}$  über einen weiten Bereich der Stromdichte und wird häufig in der Modellierung von SOFC verwendet. [18]

Tabelle 2.1: Präexponentielle und exponentielle Faktoren für die Berechnung von Aktivierungsverlusten.

$\gamma_{an}$ [ $A/m^2$ ]	$\gamma_{cat}$ [ $A/m^2$ ]	$x$	$m$	Literatur
$5.7 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^9$	1	-0,5	Costamagna und Honegger [49]
$5.5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^9$	1	1	Costamagna et al. [50]
$7 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$	1	1	Campanari und Iora [37]
$1.344 \cdot 10^{10}$	$2.051 \cdot 10^9$	$l_{TPB}$	1	Ni, Leung und Leung [36]

Für die Grenz-Austauschstromdichte der Anode,  $i_{0,an}$ , finden sich in der Literatur verschiedene Modelle. Die Grundform ist für den Betrieb mit Wasserstoff mit

$$i_{0,an} = \gamma_{an} \cdot x \left( \frac{p_{H_2}}{p_0} \right) \left( \frac{p_{H_2O}}{p_0} \right)^m \exp \left( -\frac{E_{act,an}}{R_m T} \right) \quad (2.22)$$

gegeben.  $\gamma_{an}$  und  $x$  sind präexponentielle Faktoren, wobei zweiterer nur eingeführt wurde, um die Modelle aus der Literatur in einer allgemeinen Gleichung abbilden zu können. Dieser ist in den meisten Fällen 1.  $E_{act,an}$  ist die notwendige Aktivierungsenergie an der Anode, die überschritten werden muss damit Reaktionen ablaufen können.  $m$  stellt einen exponentiellen Faktor dar, welcher ebenso in den meisten Fällen mit 1 beziffert wird, was bedeutet, dass sich die resultierenden Aktivierungsverluste an der Anode invers proportional zu den Partialdrücken von Wasserstoff  $H_2$  und Wasserdampf  $H_2O$  verhalten. In der Veröffentlichung von Costamagna und Honegger [49] findet sich eine Variante mit der Hochzahl  $m = -0.5$  nach Yamamura et al. [51], welche postulieren, dass sich die Aktivierungsverluste an der Anode invers proportional zum Partialdruck von Wasserstoff und direkt proportional zum Partialdruck von Wasserdampf verhalten. Diese Variante gibt darüber hinaus die Reaktionsordnung an der Anode wieder.[49] Die in der Literatur gefundenen Koeffizienten für die Berechnung von  $i_{0,a}$  variieren sehr stark. Einige davon sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Ni, Leung und Leung [36] verwenden zusätzlich zum präexponentiellen Faktor  $\gamma_{an}$  den Zusatzfaktor  $x$  mit der Länge der TPB –  $l_{TPB}$ . Diese kann nach Deng und Petric [52] mit

$$l_{TPB} = \frac{72X[d_p - (d_p + d_s)\epsilon_p]\epsilon_p}{d_s^2 d_p^2 (1 - \sqrt{1 - X^2})} \quad (2.23)$$

modelliert werden.  $d_s$  ist die durchschnittliche Korngröße der Elektrode in  $\mu m$ ,  $d_p$  die durchschnittliche Porengröße in  $\mu m$ ,  $\epsilon$  der Volumsanteil der Poren pro Volumseinheit – also die

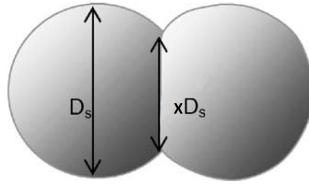


Abbildung 2.2: Faktor X des Kontaktdurchmessers für gleich große Körner  $d_s$  [52].

Porosität des Materials – und X ein Kontaktfaktor, der den Kontaktdurchmesser zweier Körner, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, beschreibt. Die

Gleichung (2.22) wird damit zu

$$i_{0,an} = \gamma_{an} \cdot l_{TPB,an} \left( \frac{p_{H_2}}{p_0} \right) \left( \frac{p_{H_2O}}{p_0} \right)^m \exp \left( -\frac{E_{act,an}}{R_m T} \right). \quad (2.24)$$

Für die Kathode wird durchwegs [37, 49] der Ausdruck

$$i_{0,cat} = \gamma_{cat} \cdot x \left( \frac{p_{O_2}}{p_0} \right)^{0.25} \exp \left( -\frac{E_{act,cat}}{R_m T} \right) \quad (2.25)$$

bzw. für die Variante mit dem Zusatzfaktor  $x = l_{TPB,cat}$

$$i_{0,cat} = \gamma_{cat} \cdot l_{TPB,cat} \left( \frac{p_{O_2}}{p_0} \right)^{0.25} \exp \left( -\frac{E_{act,cat}}{R_m T} \right) \quad (2.26)$$

verwendet. Der präexponentielle Faktor  $\gamma_c$  ist ebenso in Tabelle 2.1 angeführt. Dieses Modell für die Aktivierungsverluste wird sowohl für Wasserstoff als auch für Kohlenmonoxid gleichermaßen verwendet. [53]

Als Ausblick wird darauf hingewiesen, dass sich in der Literatur bereits wesentliche Erweiterungen der Modelle für die Berechnung der Aktivierungsverluste auf Basis umfangreicherer Reaktionsmodelle finden. Als Beispiel sei ein Modell für CO angeführt um einen kleinen Einblick zu geben und Unterschiede in der Vorgehensweise aufzuzeigen. Ong und Ghoniem [38] schlagen die BV für zwei relevante Ladungstransferreaktionen laut einem Reaktionsmechanismus nach Hanna, Lee und Ghoniem [48] in der Form

$$i_{CO,1} = F \cdot l_{TPB} \left[ k_{f,1} \Gamma_{YSZ} \theta_{YSZ} \cdot \exp \left( \frac{FE}{2R_m T} \right) - k_{b,1} \Gamma_{YSZ} \theta_{O^-} \cdot \exp \left( \frac{-FE}{2R_m T} \right) \right] \quad (2.27)$$

$$i_{CO,2} = F \cdot l_{TPB} \left[ k_{f,2} \Gamma_{YSZ} \theta_{O^-} \Gamma_{Ni} \theta_{CO} \cdot \exp \left( \frac{FE}{2R_m T} \right) - k_{b,2} \Gamma_{YSZ} \theta_{YSZ} \Gamma_{Ni} \theta_{Ni} \frac{p_{CO_2}}{R_m T} \cdot \exp \left( \frac{-FE}{2R_m T} \right) \right] \quad (2.28)$$



vor.  $\Gamma_{YSZ}$  und  $\Gamma_{Ni}$  sind die Oberflächendichten (engl. surface site densities) von YSZ und Ni,  $\theta_{CO}$  und  $\theta_{O^-}$  sind die Oberflächenbedeckungen (engl. surface coverages) von  $O^-$  (YSZ) und CO(Ni),  $\theta_{YSZ}$  und  $\theta_{Ni}$  die Leerstellenbedeckung von YSZ und Nickel an der TPB und  $k_{f,i}$  und  $k_{b,i}$  die vor- bzw. rückwärtigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Für alle vorgestellten Parameter müssen passende Annahmen und Werte gefunden werden. Detaillierte Ausführungen finden sich in Ong und Ghoniem [38]. Die Aktivierungsverluste durch die Anode erhält man dann durch die Differenz des stromabhängigen Potentials  $E$  und des Gleichgewichtspotentials  $E_0$

$$\eta_{act,an} = E_0 - E \quad (2.29)$$

$E_0$  wird über Gleichungen (2.27) und (2.28) ermittelt, wobei  $E = E_0$ ,  $\eta_{act,a} = 0$  und  $i_{CO,1} = 0$  bzw.  $i_{CO,2} = 0$  gesetzt werden. Die Lösung der Aktivierungsverluste erfolgt sodann iterativ. [38, 48] In der vorliegenden Arbeit beschränkte man sich auf analytisch lösbare Modelle.

## 2.1.4 Konzentrationsverluste

Die Konzentrationsverluste auf Anoden- und Kathodenseite werden für ein Brenngasgemisch mit Wasserstoff und Wasserdampf mit

$$\eta_{con,an} = E_{0,an} - E_{0,an,TPB} = \frac{R_m T}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2} p_{H_2O}^{TPB}}{p_{H_2O} p_{H_2}^{TPB}} \right) \quad (2.30)$$

für die Anodenseite (Index a) und mit

$$\eta_{con,cat} = E_{0,cat} - E_{0,cat,TPB} = \frac{R_m T}{4F} \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{TPB}} \right) \quad (2.31)$$

für die Kathodenseite (Index c) berechnet. [37] Die Partialdrücke an der TPB ergeben sich aus der molaren Zusammensetzung an der TPB. Dazu müssen die Konzentrationen berechnet werden, die durch die porösen Elektroden zur TPB diffundieren. Zur Abbildung dieser Diffusionsvorgänge werden verschiedene Modelle verwendet, auf die folgend eingegangen wird.

### Allgemeines zur Diffusion

Betrachtet man eine eindimensionale Diffusion von Gasmolekülen in einem porösen Medium (wie es bei den SOFC-Elektroden der Fall ist) so treten sowohl Kollisionen zwischen den Gasmolekülen selbst, als auch zwischen Gasmolekülen und dem porösen Medium (Wände) auf. Dabei sind drei verschiedene Mechanismen maßgeblich, die von Charakteristiken der Gasspezies und der Mikrostruktur des porösen Mediums abhängen. Die Mechanismen sind (1) Molekulare Diffusion, (2) Viskose Diffusion und (3) Knudsen Diffusion. Molekulare und

viskose Diffusion beschreiben dabei molekulare Interaktionen verschiedener Spezies bei unerzwungener und erzwungener Strömung. Knudsen Diffusion beinhaltet Interaktionen zwischen Molekülen und dem begrenzendem Wandmaterial. [54]

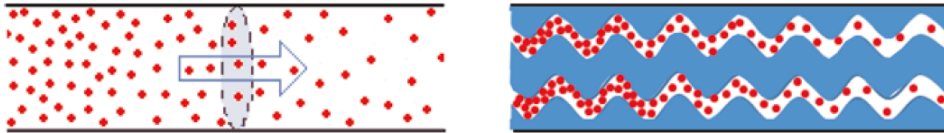


Abbildung 2.3: Diffusion in freien Räumen und porösen Medien [54].

Um die Mechanismen gegenseitig abzuwägen wird meist die so genannte Knudsen-Zahl

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad (2.32)$$

mit dem durchschnittlichen freien Weg des Gases  $\lambda$  und dem Porendurchmesser  $d_p$  herangezogen.  $\lambda$  kann mit

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \pi d_g^2} \quad (2.33)$$

berechnet werden. Dabei ist  $p$  der Gasdruck,  $d_g$  der effektive Durchmesser eines Gasmoleküls,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur des Gases [K]. Ist  $K_n$  größer als 10, so sind Kollisionen zwischen den Gasmolekülen und den Wänden des porösen Mediums dominant und molekulare Diffusion und viskose Diffusion vernachlässigbar (schematisch in Abbildung 2.3 rechts dargestellt). Ist  $K_n$  kleiner als 0.1, dominieren Kollisionen und Interaktionen zwischen den Gasmolekülen und die Knudsen Diffusion wird vernachlässigbar (schematisch in Abbildung 2.3 links dargestellt). Im Bereich dazwischen müssen alle drei Mechanismen berücksichtigt werden. In SOFC Systemen findet man sehr kurze mittlere freie Gaswege ( $\lambda$ ) bei – von Nano- bis in den Mikrometerbereich – variierenden Porendurchmessern, wodurch man für die Knudsen-Zahl  $K_n$  Werte zwischen 0.1 und 5 erhält und so alle Diffusionsmechanismen zu berücksichtigen sind. [54]

### Fick'sches Modell

Die einfachste Möglichkeit Diffusionsmechanismen zu modellieren ist das so genannte Fick'sche Modell (FM)

$$N_i = - \frac{D_i^{eff} p}{R_m T} \frac{dv_i}{dx} \quad (2.34)$$

Es wird für binär- verdünnte Systeme verwendet und vernachlässigt diverse Effekte wie den Einfluss von Wandkollisionen der Moleküle.  $N_i$  ist darin der molare Fluss der Spezies  $i$ ,  $D_i^{eff}$  der effektive Diffusionskoeffizient,  $p$  der Gesamtdruck und  $\frac{dv_i}{dx}$  der Konzentrationsgradient der selben Spezies. [55]

## Stefan-Maxwell-Modell bzw. erweitertes Stefan-Maxwell-Modell

In der vorliegenden Arbeit wird das erweiterte Stefan-Maxwell-Modell (eSMM) mit der Grundform

$$\frac{N_i}{D_{k,i}^{eff}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} \frac{v_j N_i - v_i N_j}{D_{ij}^{eff}} = -\frac{p}{R_m T} \frac{dv_i}{dx} \quad (2.35)$$

verwendet, welches eine Erweiterung des FM darstellt und für Mehrkomponentensysteme verwendet werden kann. [44]  $N_i$  und  $N_j$  stellen darin die Molflüsse,  $D_{k,i}^{eff}$  den effektiven Knudsen-Diffusionskoeffizienten,  $D_{ij}^{eff}$  den effektiven binären Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Spezies und  $p$  den Gesamtdruck dar. Um der Knudsen-Diffusion zu entsprechen, erfolgt eine Erweiterung mit dem Knudsen-Diffusionsterm und mit einer empirischen Korrektur der Diffusionskoeffizienten, was vom herkömmlichen Stefan-Maxwell-Modell (SMM)

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} \frac{v_j N_i - v_i N_j}{D_{ij}^{eff}} = -\frac{p}{R_m T} \frac{dv_i}{dx} \quad (2.36)$$

zum eSMM führt. Die Korrektur erfolgt über die geometrischen Faktoren Porosität  $\epsilon_p$  und Tortuosität  $\tau_p$  wie in Gleichung (2.46) angewandt. [55, 56]

## Dusty-Gas-Modell

Eine weitere Möglichkeit den Massentransport in Brennstoffzellen zu modellieren ist das so genannte Dusty-Gas-Model (DGM). Dieses wird als das am besten passende Modell zur Simulation von Diffusionsabläufen in porösen Materialien angesehen. Nachteile dieses Modells sind die hohe Komplexität und dass keine analytischen Lösungen erzielt werden können. [55] Aus diesem Grund wurde es in der vorliegenden Arbeit nicht zu Rate gezogen. Die Grundform des DGM ist

$$\frac{N_i}{D_{k,i}^{eff}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} \frac{v_j N_i - v_i N_j}{D_{ij}^{eff}} = -\frac{p}{R_m T} \frac{dv_i}{dx} - \frac{v_i}{R_m T} \left( 1 + \frac{1}{D_{k,i}^{eff}} \frac{B_0 p}{\mu} \right) \frac{dp}{dx} \quad (2.37)$$

wo im Vergleich zum SMM mit den zusätzlichen Termen auf der rechten Seite Einflüsse durch Wandkollisionen (Knudsen-Diffusion) und Druckgradienten berücksichtigt werden.[55] An dieser Stelle sei auf einschlägige Fachliteratur verwiesen.(z.B. [54])

## Anwendung des erweiterten Stefan-Maxwell-Modells

Für ein ternäres System mit den Spezies  $H_2$ ,  $H_2O$  und  $N_2$  an der **Anode** lautet das eSMM damit für die Diffusion von Wasserstoff [44, 56]

$$\frac{N_{H_2}}{D_{k,H_2}^{eff}} + \frac{v_{H_2O}N_{H_2} - v_{H_2}N_{H_2O}}{D_{H_2,H_2O}^{eff}} + \frac{v_{N_2}N_{H_2} - v_{H_2}N_{N_2}}{D_{H_2,N_2}^{eff}} = -\frac{p_{an}}{R_m T} \frac{dv_{H_2}}{dx} \quad (2.38)$$

Im Falle eines stationären Zustandes lassen sich die Annahmen treffen, dass  $N_{H_2O} = -N_{H_2}$  und  $N_{N_2} = 0$  ist. Damit wird Gleichung (2.38) zu

$$N_{H_2} \left( \frac{1}{D_{k,H_2}^{eff}} + \frac{v_{N_2}}{D_{H_2,N_2}^{eff}} + \frac{1 - v_{N_2}}{D_{H_2,H_2O}^{eff}} \right) = -\frac{p_{an}}{R_m T} \frac{dv_{H_2}}{dx} \quad (2.39)$$

wobei die molare Änderung von  $H_2$  ähnlich dem FM mit

$$N_{H_2} = -\frac{D_{H_2}^{eff} p_{an}}{R_m T} \frac{dv_{H_2}}{dx} \quad (2.40)$$

geschrieben werden kann. Der Diffusionskoeffizient von  $H_2$  –  $D_{H_2}$  – entspricht dem invertierten Klammerausdruck auf der linken Seite von Gleichung (2.39):

$$D_{H_2}^{eff} = \left( \frac{1}{D_{k,H_2}^{eff}} + \frac{v_{N_2}}{D_{H_2,N_2}^{eff}} + \frac{1 - v_{N_2}}{D_{H_2,H_2O}^{eff}} \right)^{-1} \quad (2.41)$$

welcher vom Molanteil des Inertgases  $N_2$  abhängig ist. In erster Näherung kann  $v_{N_2}$  konstant mit dem durchschnittlichen Wert in der Anodenkammer angenommen werden. Für poröse Materialien sollte jedoch die Abhängigkeit vom Weg durch die poröse Anode berücksichtigt werden. [44] Diese Abhängigkeit erhält man indem die eSSM-Gleichung (2.35) für  $N_2$  aufgestellt wird:

$$\frac{N_{N_2}}{D_{k,N_2}^{eff}} + \frac{v_{H_2}N_{N_2} - v_{N_2}N_{H_2}}{D_{N_2,H_2}^{eff}} + \frac{v_{H_2O}N_{N_2} - v_{N_2}N_{H_2O}}{D_{N_2,H_2O}^{eff}} = -\frac{p_{an}}{R_m T} \frac{dv_{N_2}}{dx} \quad (2.42)$$

Mit den gleichen Annahmen für die molaren Flüsse der Spezies wie oben ( $N_{N_2} = 0$ ;  $N_{H_2} = -N_{H_2O}$ ), wird Gleichung (2.42) zu

$$N_{H_2} v_{N_2} \left( \frac{1}{D_{N_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{D_{N_2,H_2}^{eff}} \right) = -\frac{p_{an}}{R_m T} \frac{dv_{N_2}}{dx} \quad (2.43)$$

Integration und einsetzen der Randbedingungen  $v_{N_2}^0$  an der Stelle  $x = 0$  und  $v_{N_2}^{TPB}$  an der Stelle  $x = d_a$  liefert

## 2 Simulation

Tabelle 2.2: Lennard-Jones Potentiale [57].

	$N_2$	$O_2$	$CH_4$	$H_2O$	$CO$	$H_2$	$CO_2$
$\sigma_i$	3.798	3.467	3.758	2.641	3.690	2.827	3.941
$\epsilon_i/k$	71.400	106.700	148.600	809.100	91.700	59.700	195.200

Tabelle 2.3: Konstanten des Kollisionsintegrals [57].

A	B	C	D	E	F	G	H
1.06036	0.15610	0.19300	0.47635	1.03587	1.52996	1.76474	3.89411

$$v_{N_2}^{TPB} = v_{N_2}^0 \exp \left[ \frac{R_m T N_{H_2} d_a}{p_{an}} \left( \frac{1}{D_{N_2, H_2}^{eff}} - \frac{1}{D_{N_2, H_2 O}^{eff}} \right) \right] \quad (2.44)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient einer Spezies ist mit

$$D_{K,i} = \frac{2}{3} \left( \frac{8R_m T}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{d_p}{2} \quad (2.45)$$

gegeben [44, 56] – mit dem durchschnittlichen Porendurchmesser  $d_p$  und der molaren Masse der jeweiligen Spezies  $M_i$ . Der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient berechnet sich wie oben beschrieben mit der empirischen geometrischen Korrektur zu

$$D_{K,i}^{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau_p} D_{K,i} \quad (2.46)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient basierend auf der Chapman-Enskog-Theorie wird mit

$$D_{ij} = 0.0018583 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}} \quad (2.47)$$

berechnet, wobei  $p$  der Gesamtdruck,  $\sigma_{ij}$  der Kollisionsdurchmesser (in Å...Angström) und  $\Omega_{Dij}$  das Kollisionsintegral basierend auf dem Lennard-Jones Potential ist. [43] Die Korrektur zum effektiven binären Diffusionskoeffizienten erfolgt analog zum Knudsen-Diffusionskoeffizienten. Der Kollisionsdurchmesser ergibt sich aus dem Durchschnitt der charakteristischen Durchmesser der kollidierenden Moleküle:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.48)$$

Werte der einzelnen effektiven Moleküldurchmesser  $\sigma_i$  finden sich in Tabelle 2.2. Zur Berechnung des Kollisionsintegrals  $\Omega_{Dij}$

$$\Omega_{Dij} = \frac{A}{\tau^B} + \frac{C}{\exp(D\tau)} + \frac{E}{\exp(F\tau)} + \frac{G}{H\tau} \quad (2.49)$$

sind die Werte der Konstanten A bis H in Tabelle 2.3 und weitere benötigte Werte in Tabelle 2.2 gegeben, wobei die charakteristische Lennard–Jones Länge  $\tau$  mit Gleichung (2.51) berechnet wird. Das Kollisionsintegral ist eine dimensionslose Größe in der Größenordnung von 1, welche auf der detaillierten Theorie der molekularen Eigenschaften basiert. [58] Es beschreibt die Interaktion zwischen den Spezies abhängig von der Temperatur und der Interaktionsenergie  $\epsilon_{ij}$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (2.50)$$

welche der geometrische Mittelwert aus den Beiträgen  $\epsilon_i$  und  $\epsilon_j$  der beiden interagierenden Spezies ist. Werte dafür sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die charakteristische Lennard-Jones Länge  $\tau$  kann mit der Boltzmannkonstanten  $k$ , der Temperatur  $T$  und der Interaktionsenergie  $\epsilon_{ij}$  mit Gleichung

$$\tau = \frac{kT}{\epsilon_{ij}} \quad (2.51)$$

berechnet werden. [57] Integriert man nun Gleichung (2.40), erhält man eine einfache Form für den H<sub>2</sub>- Fluss in einem Ternärsystem, wie im Fall einer SOFC–Anode:

$$N_{H_2} = -\frac{D_{H_2}^{eff} p_{an}}{R_m T d_a} (X_{H_2} - X'_{H_2}) \quad (2.52)$$

Ersetzt man die Molanteile unter Annahme von idealen Gasen mit Partialdrücken erhält man

$$N_{H_2} = -\frac{D_{H_2}^{eff}}{R_m T d_a} (p_{H_2}^{TPB} - p'_{H_2}) \quad (2.53)$$

wo  $p'_{H_2}$  und  $p_{H_2}$  die Partialdrücke an der Anodenoberfläche und an der TPB sind (unter der Annahme dass die TPB sich an der Elektrolyt-Elektroden Trennfläche befindet). Bei guter Durchmischung an der Anode ist  $p'_{H_2}$  mit

$$p'_{H_2} = p_{H_2}^0 + \frac{N_{H_2} A_c}{N_{tot,an}^{in}} p_{an} \quad (2.54)$$

gegeben.  $p_{H_2}^0$  ist der Partialdruck des Brennstoffgemisches am Einlass der Anodenkammer,  $A$  ist die Fläche der Elektrode,  $p_{an}$  der Gesamtdruck an der Anode und  $n_{tot,an}^{in}$  die Gesamtanzahl des Brennstoffgemisches am Einlass.[44] Die Frage ist, ob dieses Modell für den Partialdruck an der Anodenoberfläche in dieser Form zutreffend ist, da damit keine Abhängigkeit von der aktuellen Belastung der Zelle gegeben ist. Diese Annahme mag für Modelle mit der Leerlaufspannung als Basis zufriedenstellend sein, jedoch nicht für Modelle mit der Stromdichte-abhängigen Nernstspannung als Basis. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass an der gesamten Zelle die Durchschnittspartialdrücke von Einlass und Auslass der Zelle bei gegebener Belastung (=Stromdichte) herangezogen werden. Diese entsprechen den Partialdrücken für die Berechnung der Nernstspannung  $E_{Nernst}$ , wie in Abschnitt 2.1.1 angewendet. Die beiden Annahmen werden als unabhängige Varianten gesondert betrachtet. Substituiert man Gleichung (2.54) in Gleichung (2.53) und kombiniert sie mit Gleichung (2.9) erhält man für die erste Variante den Partialdruck von  $H_2$  an der TPB abhängig von der Stromdichte

$$p_{H_2,TPB} = p_{H_2}^0 + \frac{iAR_m T d_a}{2FD_{H_2}^{eff}} \left( 1 - \frac{D_{H_2}^{eff}}{R_m T d_a} \frac{A_c p_{an}}{N_{tot,an}^{in}} \right) \quad (2.55)$$

Setzt man Gleichung (2.53) direkt in Gleichung (2.9) ein und verwendet für  $p'_{H_2}$  die Partialdrücke aus der Gleichgewichtszusammensetzung bei bestimmten Stromdichten, so erhält man

$$p_{H_2,TPB} = p_{H_2,i,m} + \frac{iA_c R_m T d_a}{2FD_{H_2}^{eff}} \quad (2.56)$$

Es besteht die Möglichkeit, dass durch die Mittelung der stromdichteabhängigen Partialdrücke über die ganze Zelle lokale Verlusteffekte verschwinden und somit unerwünschter Weise vernachlässigt werden. Um dies zu verhindern lässt sich die Zelle 1D in Strömungsrichtung segmentieren (siehe Abbildung 2.4). Unter Annahme einer konstanten Stromdichte über die gesamte Zelle und daraus resultierenden linearen Druckverläufen zwischen Ein- und Auslass der Zelle kann man für jedes Segment Einlass- sowie Auslasspartialdrücke der Produkte und Edukte berechnen. Nach lokaler Mittelung der Partialdrücke innerhalb jedes Segmentes lassen sich für jeden Abschnitt unabhängig die Diffusionsverluste ermitteln. Es ist darauf zu achten, dass durch die Segmentierung die jeweilige Segmentfläche in der Berechnung zu verwenden

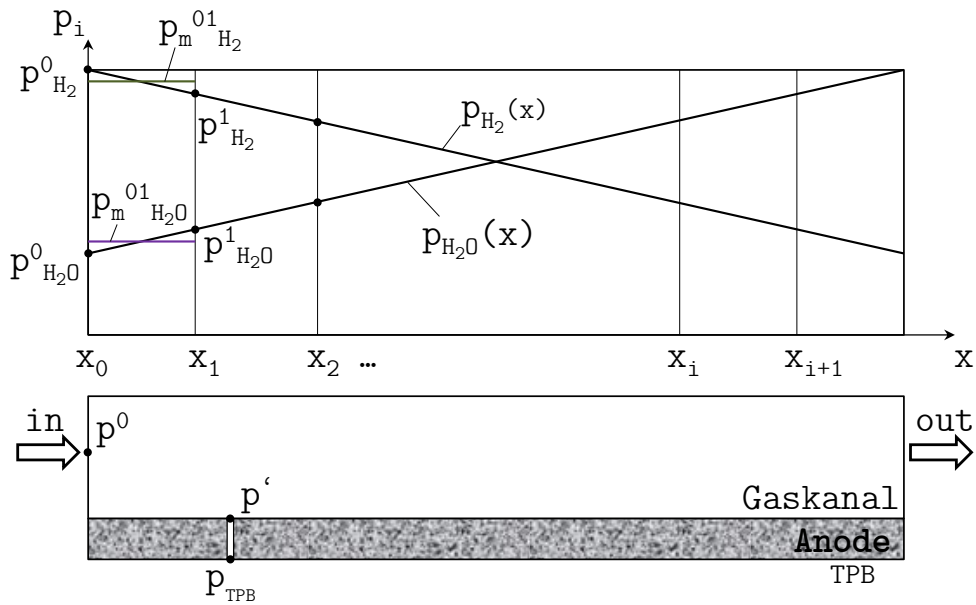


Abbildung 2.4: Segmentierung der Zelle und Druckverläufe in Strömungsrichtung.

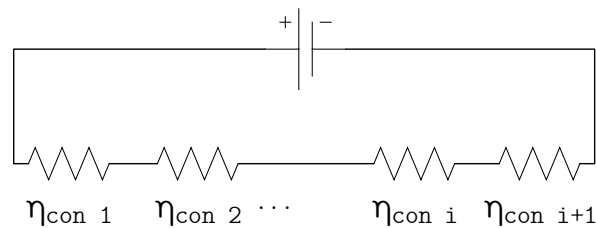


Abbildung 2.5: Reihenschaltung Diffusionsverluste Anode.

ist. Um den Gesamtverlust aller Segmente zu erhalten, nimmt man an, dass sich die Segmente bei konstanter Stromdichte wie in Reihe geschaltete Widerstände verhalten (Abbildung 2.5), wodurch die Einzelverluste der Segmente addiert werden:

$$\eta_{con,an} = \sum_i \eta_{con,an,segm,i} \quad (2.57)$$

Der Partialdruck von Wasserdampf ergibt sich unter der Annahme, dass an der TPB derselbe Gesamtdruck  $p_{tot,TPB}$  wie in der Kammer  $p_{tot,an}$  herrscht (Standard: 1 atm). Aus der Summe der Partialdrücke

$$p_{tot} = \sum_i p_i \quad (2.58)$$

abgeleitet lässt sich

$$p_{H_2O,TPB} = p_{tot,TPB} - p_{H_2,TPB} - p_{N_2,TPB} \quad (2.59)$$



schreiben. Analog gilt für das Binärsystem an der **Kathode** mit den Spezies  $N_2$  und  $O_2$

$$\frac{N_{O_2}}{D_{k,O_2}^{eff}} + \frac{v_{N_2}N_{O_2} - v_{O_2}N_{N_2}}{D_{O_2,N_2}^{eff}} = -\frac{p_{cat}}{R_m T} \frac{dv_{O_2}}{dx} \quad (2.60)$$

Mit  $N_{N_2} = 0$  wird der Diffusionskoeffizient in diesem Fall zu

$$D_{O_2}^{eff} = \left( \frac{1}{D_{k,O_2}^{eff}} + \frac{v_{N_2}}{D_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \quad (2.61)$$

Nach Integration, Einsetzen von Gleichung (2.8) und Umformung lässt sich für den Sauerstoffpartialdruck an der TPB

$$p_{O_2,TPB} = p'_{O_2} + \frac{iA_c R_m T d_a}{4FD_{O_2}^{eff}} \quad (2.62)$$

schreiben.

Die Partialdrücke an den TPB der Anode und Kathode in die Gleichung (2.30) und Gleichung (2.31) eingesetzt ergeben die Konzentrationsverluste der Zelle. Für das Ternärsystem  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  erfolgt die Berechnung analog zu dem System mit  $H_2$ ,  $H_2O$  und  $N_2$ , wobei die spezifischen Stoffwerte entsprechend zu wählen sind.

## 2.2 Anwendung des Polarisationskurven-Simulationsmodells

In einem ersten Schritt wurde die Modellierung für die Anwendung mit  $H_2$  und  $H_2O$  durchgeführt und folgend für  $CO$  und  $CO_2$  ausgebaut. Für diese beiden Fälle liegen gemeinsam mit einem nicht-reaktiven Gas ( $N_2$ ) drei Spezies auf Brennstoffseite vor, wo – wie bereits festgehalten wurde – eine Simulation der Konzentrationsverluste für ein Ternärsystem zutreffend ist. Die Brennstoffzusammensetzungen und Betriebszustände für welche die Simulation in weiterer Folge genauer betrachtet wird sind in Tabelle 2.4 angeführt. Für diese Betriebspunkte wurden im Rahmen der Arbeit experimentelle Daten zur Validierung ermittelt wie später in Kapitel 4 diskutiert wird.

In Abbildung 2.6 sind die Variationsmöglichkeiten des Polarisationskurvenmodells in Form eines Variantenbaumes dargestellt. Für jede Variante werden von der Basis (2 Varianten: Leerlaufspannung oder Nernstspannung) die Verluste nach Gleichung (2.1) abgezogen. Für die ohmschen Verluste wird für alle Modellvarianten die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellte

Tabelle 2.4: Startbetriebszustände Simulation.

<b>Brennstoffspezies</b> [vol%]	<b>Temp.</b> [K]
45% H <sub>2</sub>	- 1073
25% H <sub>2</sub>	3% H <sub>2</sub> O 1073
25% H <sub>2</sub>	5% H <sub>2</sub> O 1073
25% H <sub>2</sub>	10% H <sub>2</sub> O 1073
20% H <sub>2</sub>	20% H <sub>2</sub> O 1073
40% H <sub>2</sub>	20% H <sub>2</sub> O 1073
20% CO	- 1073
20% CO	3% CO <sub>2</sub> 1073
20% CO	5% CO <sub>2</sub> 1073
20% CO	10% CO <sub>2</sub> 1073
20% CO	20% CO <sub>2</sub> 1073
20% CO	- 973

Näherung für den Elektrolytwiderstand verwendet. Für die Aktivierungsverluste wird stets die Butler-Volmer Gleichung in Form der inversen Sinushyperbolicus-Approximation mit den vier Varianten der Anodenaktivierungsverluste, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, verwendet, welchen jeweils eine der beiden Varianten für die Kathodenaktivierungsverluste direkt zugeordnet ist. Diesen werden die Buchstaben A, B, C und D zugeordnet. Darüber hinaus erfolgt eine weitere Variation der Aktivierungsverluste über die Partialdrücke, welche in die Berechnung der Austauschstromdichte  $i_0$  (Gleichungen (2.22) und (2.25)) einfließen. Variante v1 verwendet hierzu die Partialdrücke am Einlass der Brennstoffzelle, wodurch in der Berechnung der Aktivierungsverluste unabhängig von der Stromdichte (Belastung) ein konstanter Wert für  $i_0$  einfließt. Variante v2 verwendet hingegen für die Berechnung der Austauschstromdichte die von der Stromdichte abhängigen, veränderlichen, über die Zelle gemittelten Partialdrücke der Spezies, wie dies in Abschnitt 2.1.1 ausführlich beschrieben ist. Für die Variante der Aktivierungsverluste, welche für den präexponentiellen Beiwert  $\alpha$  die Länge der TPB  $l_{TPB}$  verwendet, wurde der Exponent  $m$  für die Anodenseite abweichend vom vorgestellten Wert (Tabelle 2.1)  $m = 1$  mit  $m = -0.5$  angenommen. Costamagna und Honegger [49] beschreiben diese Variante für die Berechnung der Austauschstromdichte als passendste im Bezug auf die Reaktionsordnung nahe der Stöchiometrie der elektrochemischen Reaktion an der Anode. Darüber hinaus folgt diese Auswahl der Überlegung, dass für

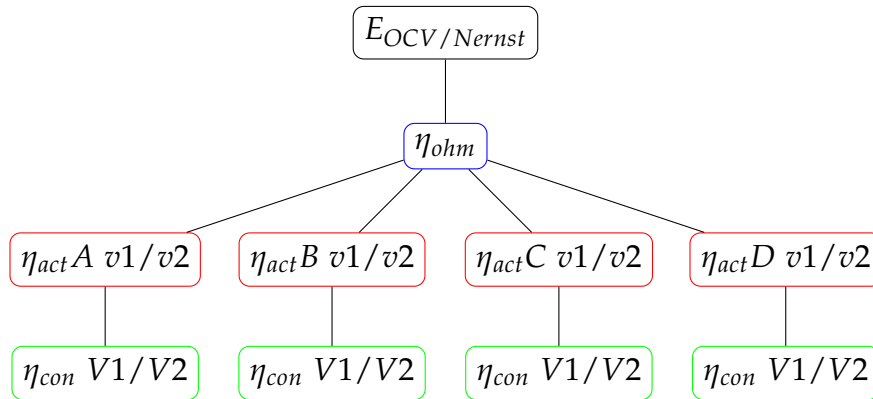


Abbildung 2.6: Kombinationsmöglichkeiten Simulationsmodelle.

das Modell mit Basis Nernstspannung ein höherer Detaillierungsgrad vorhanden ist als bei Basis Leerlaufspannung. Dies bedeutet, dass die Verlustmodelle möglichst den tatsächlichen physikalischen Abläufen entsprechen sollten. Für die Konzentrationsverluste wird das erweiterte Stefan-Maxwell-Modell mit den zwei in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Ansätzen verwendet, welche sich im Wesentlichen wie bei den Aktivierungsverlustvarianten v1 und v2 durch die verwendeten Partialdrücke unterscheiden. Diese werden in weiterer Folge als Varianten V1 und V2 bezeichnet. V1 verwendet wie v1 die Partialdrücke am Einlass der Zelle (konstante Werte). V2 verwendet wie bei v2 der Aktivierungsverluste stromdichteabhängige Partialdrücke, wobei zusätzlich eine Segmentierung der Zelle in Strömungsrichtung, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, erfolgt. Die verwendeten Einzelverlustmodelle, deren Unterscheidungen und Bezeichnungen, wie sie in weiterer Folge verwendet werden, sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Die vier Grundmodelle A-D der Aktivierungsverluste unterscheiden also sich durch die Verwendung unterschiedlicher Faktoren in der Formulierung der Austauschstromdichte und darüber hinaus die Varianten v1 und v2 in den Bezugsdruckannahmen. Es ergeben sich so 8 Aktivierungsverlustmodellvarianten. Die beiden Modelle der Konzentrationsverluste unterscheiden sich durch die Verwendung verschiedener Bezugsdruckannahmen. Aus den vorgestellten Modellvarianten ergeben sich theoretisch eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten für die Gesamtmodellvarianten. Es macht jedoch nur Sinn wenn die Kombination der Varianten entsprechend derer Detaillierungsgrade gewählt werden. Dies bedeutet, dass immer dieselben Annahmen bezüglich der Partialdrücke getroffen werden. So können Modelle mit v1 Aktivierungsverlusten nur mit V1 Konzentrationsverlusten kombiniert werden und dasselbe gilt für v2-V2 Varianten. Die Bezeichnungen der Gesamtmodellvarianten ergeben sich sodann aus der Zusammensetzung der entsprechenden Einzelnamen der Varianten. So bedeutet zum Beispiel die Modellvariante „D1“, dass die Gesamtmodellvariante mit dem Modell D + v1 für die Aktivierungsverluste und dem Modell V1 für die Konzentrationsverluste vorliegt. Die 8 in Frage kommenden Gesamtmodellvarianten sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Verwendete Modellvarianten und Bezeichnungen.

Modell	Beschreibung			
<i>Aktivierungsverluste</i>				
A	$\gamma_{an} = 7 \cdot 10^9$	$\gamma_{cat} = 7 \cdot 10^9$	$x = 1$	$m = 1$
B	$\gamma_{an} = 5.7 \cdot 10^7$	$\gamma_{cat} = 7 \cdot 10^9$	$x = 1$	$m = -0.5$
C	$\gamma_{an} = 5.5 \cdot 10^{10}$	$\gamma_{cat} = 7 \cdot 10^9$	$x = 1$	$m = 1$
D	$\gamma_{an} = 1.344 \cdot 10^{10}$	$\gamma_{cat} = 2.051 \cdot 10^9$	$x = l_{TPB}$	$m = -0.5$
v1	Bezugsdrücke: statische Partialdrücke am Einlass und damit $i_0 = konst$			
v2	Bezugsdrücke: stromdichteabhängige Partialdrücke und damit $i_0(i)$			
<i>Konzentrationsverluste</i>				
V1	Bezugsdrücke: statische Partialdrücke am Einlass			
V2	Bezugsdrücke: stromdichteabhängige Partialdrücke, segmentierte Zelle			

Tabelle 2.6: Gesamtmodellvarianten.

Modell	Basis	$\eta_{act}$	$\eta_{con}$
A1	$E_{OCV}$	A + v1	v1
B1	$E_{OCV}$	B + v1	v1
C1	$E_{OCV}$	C + v1	v1
D1	$E_{OCV}$	D + v1	v1
A2	$E_{Nernst}$	A + v2	v2
B2	$E_{Nernst}$	B + v2	v2
C2	$E_{Nernst}$	C + v2	v2
D2	$E_{Nernst}$	D + v2	v2

### 2.2.1 Fehlerberechnung

Um Aussagen zur Qualität der berechneten Varianten der Polarisationskurven machen zu können, wird für jede Modellvariante und jeden Betriebsfall der relative Fehler, welcher über die gesamte Stromdichte gemittelt wird und dessen Standardabweichung ermittelt. Man erhält so für jedes Modell in jedem Betriebsfall Kennzahlen, welche eine quantitative

Vergleichbarkeit der Modellvarianten ermöglichen. Es geht hierin in erster Linie um die Vergleichbarkeit der verwendeten Modelle weshalb ausführliche statistische Verfahren außer Acht gelassen werden. Der Fehlerwert bei einer beliebigen Stromdichte ergibt sich so aus der Differenz der simulierten Spannung eines Modells und der experimentell ermittelten Spannung aus dem Versuch:

$$F_j(i) = E_{sim,j}(i) - E_{exp}(i) \quad (2.63)$$

sowie der relative Fehler in % mit

$$f_j(i) = \frac{F_j(i)}{E_{exp}(i)} \cdot 100 \quad (2.64)$$

Die Berechnung des mittleren relativen Fehlers über den gesamten Stromdichtebereich erfolgt über die Berechnung des arithmetischen Mittelwertes der Einzelfehlerwerte mit der Anzahl der verwendeten Werte (Arraygröße)  $n_i$ :

$$f_m = \frac{1}{n_i} \sum_j f_j(i) \quad (2.65)$$

Der mittlere relative Fehler einer Polarisations-simulationskurve ist nicht wirklich aussagekräftig, da er keinerlei Information darüber abgibt wie konstant sich die Abweichung verhält. So wäre es zum Beispiel möglich, dass eine Kurve bei kleinen Stromdichten weit über den gemessenen Werten und bei hohen Stromdichten weit unter den gemessenen Werten liegt und der resultierende mittlere Fehler sehr klein ist. Daher macht es Sinn die zugehörige Standardabweichung des Fehlers zu ermitteln, welcher mit

$$s_j = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (f_j(i) - f_m)^2} \quad (2.66)$$

berechnet wird. Die Standardabweichung ist ein Maß dafür wie groß die Streuung der Werte ist. Der Fehlermittelwert und die zugehörige Standardabweichung sind damit ein einfaches, aber gutes Maß für die Qualität der simulierten Kennlinien. Je kleiner der mittlere relative Fehler und je kleiner die zugehörige Standardabweichung, desto näher liegt die berechnete Polarisationskennlinie einer Modellvariante über die gesamte Stromdichte an der experimentell ermittelten für den jeweiligen Betriebsfall.

### 2.2.2 Simulationseingabedaten

In Tabelle 2.7 sind für die Simulation notwendige Parameter mit Werten aufgelistet. Diese wurden teilweise aus der Literatur übernommen.

Tabelle 2.7: Eingabeparameter Simulation.

Parameter		Wert	Einheit
<b>Systemparameter</b>			
Gesamtdruck Anode	$p_{an}$	101325	Pa
Gesamtdruck Kathode	$p_{cat}$	101325	Pa
Standarddruck Umgebung	$p_0$	101325	Pa
Systemtemperatur	$T$	973/1073	K
Volumenstrom Anode	$\dot{V}_a$	2400	ml/min
Volumenstrom Kathode	$\dot{V}_c$	2000	ml/min
<b>Zellgeometrie</b>			
aktive Zellfläche	$A_c$	$81 \cdot 10^{-4}$	$m^2$
Anodendicke	$d_a$	$500 \cdot 10^{-6}$	m
Kathodendicke	$d_c$	$35 \cdot 10^{-6}$	m
Elektrolytdicke	$d_{el}$	$20 \cdot 10^{-6}$	m
<b>Zellstruktur</b>			
durchschn. Partikelgröße Anode	$d_{s,a}$	$2.95 \cdot 10^{-6}$	m
durchschn. Partikelgröße Kathode	$d_{s,c}$	$1.42 \cdot 10^{-6}$	m
durchschn. Porendurchmesser Anode	$d_{p,a}$	$3 \cdot 10^{-6}$	m
durchschn. Porendurchmesser Kathode	$d_{p,c}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	m
Porosität Anode	$\epsilon_a$	0.45	%
Porosität Kathode	$\epsilon_c$	0.4	%
Tortuosität Anode	$\tau_a$	12	–
Tortuosität Kathode	$\tau_c$	4	–
<b>Aktivierungsverluste</b>			
Symmetriefaktor	$\beta$	0.5 [43, 48]	–
Kontaktfaktor TPB	$X$	0.7 [52]	–
Präexponentieller Faktor Anode	$\gamma_a$	siehe Tabelle 2.5	
Präexponentieller Faktor Kathode	$\gamma_c$	siehe Tabelle 2.5	
Exponent	$m$	siehe Tabelle 2.5	
Aktivierungsenergie Anode	$E_{act,a}$	100000 [59]	J/mol
Aktivierungsenergie Kathode	$E_{act,c}$	120000 [59]	J/mol

Tabelle 2.7: Fortsetzung: Eingabeparameter Simulation.

Parameter		Wert	Einheit
<i>Konzentrationsverluste</i>			
Kollisionsdurchmesser einer Spezies	$\sigma_i$	siehe Tabelle 2.2	
Interaktionsenergie einer Spezies	$\epsilon_i$	siehe Tabelle 2.2	
Konstanten des Kollisionsintegrals	$A-H$	siehe Tabelle 2.3	
<i>Konstanten</i>			
Universelle Gaskonstante	$R_m$	8.3145	$J/molK$
Faraday Konstante	F	96485.34	$C/mol$
Boltzmann Konstante	$k_B$	$1.3807 \cdot 10^{-23}$	$J/K$

## 2.3 Umsetzung des Polarisationskurvenmodells

Das Polarisationskurvenmodell wurde in der Simulationssoftware Matlab in Verbindung mit einer graphischen Benutzeroberfläche, welche in Abbildung 2.7 gezeigt wird, programmiert. Es wurde versucht ein anwenderfreundliches Tool zu erstellen, welches ein einfaches Ändern der Systemparameter ermöglicht und somit in einer unkomplizierten Weise neue Ergebnisse bereitgestellt werden können. In Abbildung 2.8 ist der grundlegende Ablauf des Modells in Form eines Flussdiagramms dargestellt. Über diese können die Systemparameter wie Brennstoffzusammensetzung, Oxidatorzusammensetzung, Volumenströme, Systemtemperatur und Gesamtdrücke sowohl für Anoden- als auch Kathodenseite eingestellt werden. Nach dem Start des Simulationslaufs erfolgt eine Benutzerabfrage ob experimentelle Daten eingelesen werden sollten. Je nachdem ob dies geschieht, erfolgt zusätzlich zur Simulation die Fehlerberechnung der einzelnen Modellvarianten. Nach Berechnung der Leerlauf- und Nernstspannung erfolgen die Kalkulation der einzelnen Verlustarten und der Polarisationskurven aller Modellvarianten über einen vorgegebenen Bereich der Stromdichte. Die wichtigsten Ergebnisse werden in einem Diagramm direkt im GUI angezeigt. Je nach Auswahl im GUI werden die Ergebnisse im csv-Format in einen Programmordner gespeichert. Das Matlab Modell umfasst alle Kombinationsmöglichkeiten der Modellvarianten wie im vorigen Abschnitt beschrieben.

## 2 Simulation

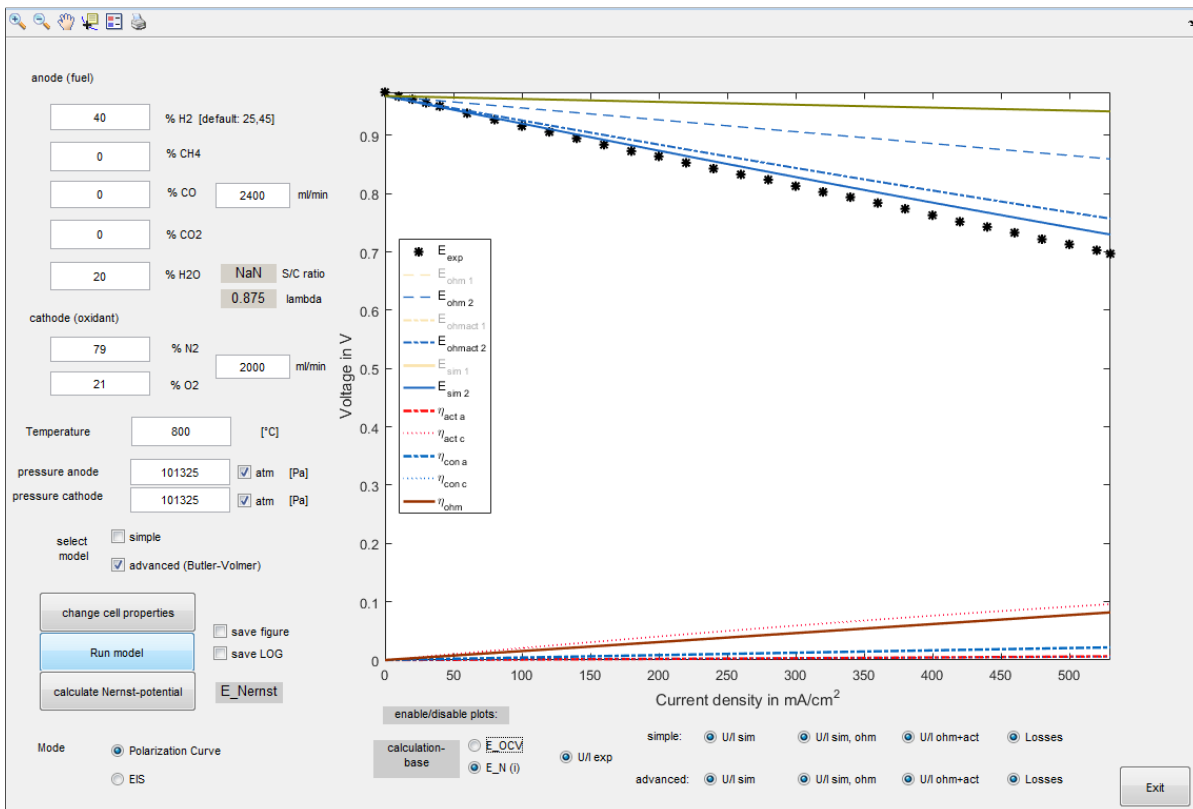


Abbildung 2.7: Matlab-GUI Polarisationskurvensimulation.



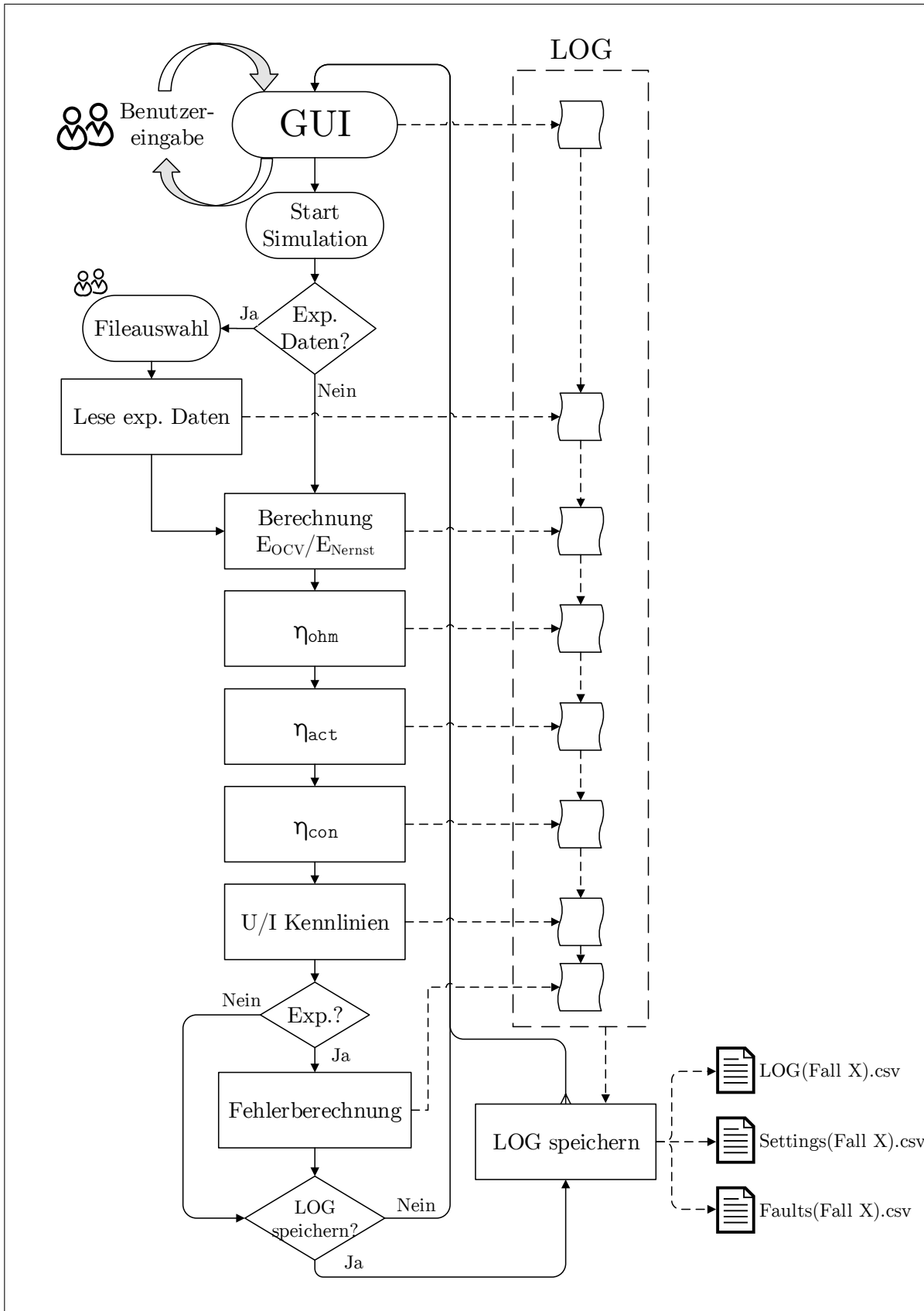


Abbildung 2.8: Schematisches Flussdiagramm Simulationsmodell.

# 3 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Durchführung der experimentellen Versuche erfolgte an einem SOFC – Einzelzellenprüfstand am Institut für Wärmetechnik an der Technischen Universität Graz. Folgend wird auf den Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung näher eingegangen.

## 3.1 Prüfstandsaufbau

Der grundlegende Aufbau des Einzelzellenprüfstandes ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Dieser wurde bereits für mehrere Versuche in den letzten Jahren verwendet und fortlaufend verbessert. [12, 16, 39, 60, 61] Zu den aktuellsten Änderungen zählt ein neuartiges Keramikgehäuse, welches im Zuge einer Masterarbeit [62] entwickelt und umgesetzt wurde. Dieses ist in einer Explosionsdarstellung in Abbildung 3.2 abgebildet und zeigt so die einzelnen Bestandteile des Zellgehäuses und zugehörigen Komponenten. Auf Anoden- und Kathodenseite sind Stromkollektoren notwendig, da ein nicht leitfähiges Keramikgehäuse im Messaufbau verwendet wird. Die Verwendung eines derartigen Zellgehäuses ist für genaue Messungen am Prüfstand sehr wichtig, da diese durch leitende Gehäuseteile verfälscht würden. Die Stromkollektoren sind als Nickelnetz auf Anodenseite bzw. Platinnetz auf Kathodenseite ausgeführt. Da die Keramikteile des Gehäuses sehr präzise gefertigt sind, werden keine zusätzlichen Dichtungen an den planaren Flächen benötigt. Die Dichtung der Zelle selbst erfolgt durch Glaslot gegen die Keramikrahmen im Einbau, welches bei hohen Temperaturen aushärtet und eine Mischung der Gasphasen von Anoden- und Kathodenseite verhindert. Um ein mögliches Abheben der Gehäuseteile im Betrieb zu verhindern und eine bessere Kontaktierung zu gewährleisten drückt ein Stempel mit einer definierten Last auf den Gehäuseaufbau.

Die Speisung der Gaszufuhr des Prüfstandes wird durch Druckflaschen, welche die einzelnen reinen Spezies beinhalten, sichergestellt. Über das Kontrollpanel können vom Benutzer die Durchflussraten für jede einzelne Spezies eingestellt werden, welche dann über kalibrierte MFCs (Mass Flow Control) geregelt werden. Dies ermöglicht die Einstellung beliebiger Gaszusammensetzungen für den Betrieb des Zellenprüfstandes. Ist zusätzlich eine Befeuchtung des Gases mit Wasserdampf notwendig, so wird dies mittels eines Bubbler-Befeuchters bewerkstelligt, durch den das trockene Gas geführt wird. Der Befeuchter wird nach einer

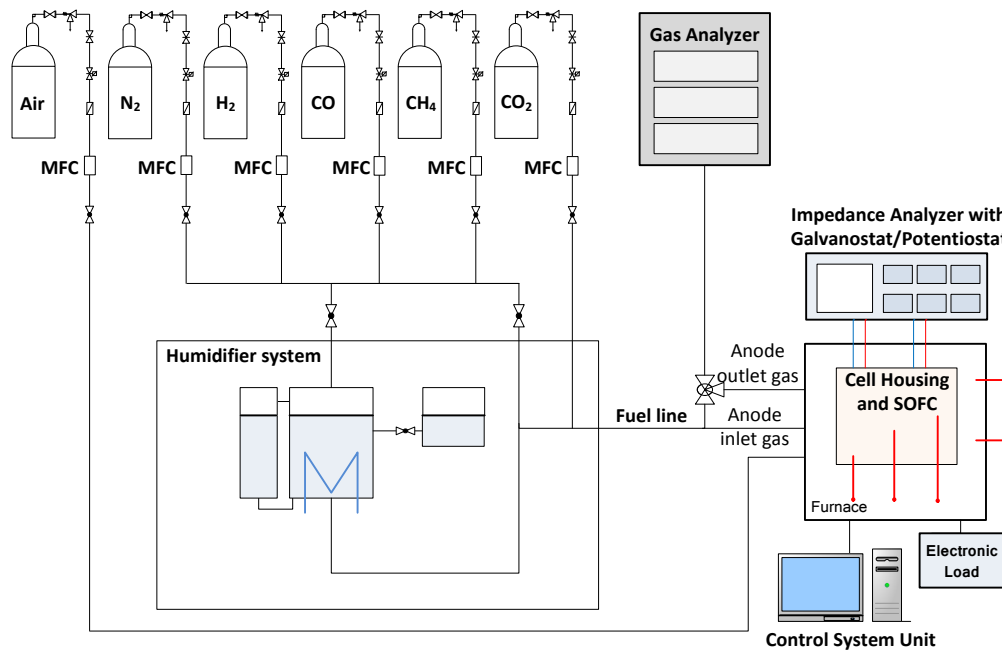


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung Versuchsstand [16].

Einstellung am Kontrollpanel auf eine entsprechende Temperatur erhitzt, bei welcher, laut Kalibration, die notwendige Feuchte aufgenommen wird. Die Umschaltung des Gasweges durch den Befeuchter erfolgt manuell über Kugelhähne. Ein elektrischer Ofen sorgt hält das System auf entsprechender Temperatur bei der die Brennstoffzelle im Versuch betrieben werden soll. Da es sich um einen Einzelzellenprüfstand handelt, reichen die exothermen Reaktionen nicht aus die Systemtemperatur zu halten. Bei gegebener Brennstoff- und Oxidatorzusammensetzung in Verbindung mit gegebenen Volumenströmen wurden im Zuge des Versuches verschiedene Messverfahren angewandt. Hierzu gehören insbesondere die Messung von Polarisationskennlinien, Gasanalyse des Anodenabgases und EIS. Die Zelle kann durch Einstellung am Kontrollpanel manuell über ein elektronisches Relais belastet werden. Alle System- und Messdaten werden ständig in definierten Zeitschritten vom System automatisch erfasst. Diese können ausgelesen und für weitere Auswertungen herangezogen werden.

In Abbildung 3.3 ist die Anordnung der Temperatursensoren im Prüfstands-aufbau dargestellt. Die Thermoelemente sind in der Anodenplatte des Keramikgehäuses in den dafür vorgesehenen Öffnungen lokalisiert. Die Anordnung ist insbesondere für die spätere Auswertung wichtig. Ein weiterer Sensor befindet sich im Elektroofen, welcher die Ofentemperatur überwacht. Die Bezeichnung desselben wird mit  $T_{Ofen}$  festgelegt. In Kapitel 4 wird auf die jeweiligen gemessenen Temperaturen nach der vorliegenden Anordnung und Bezeichnung referenziert.

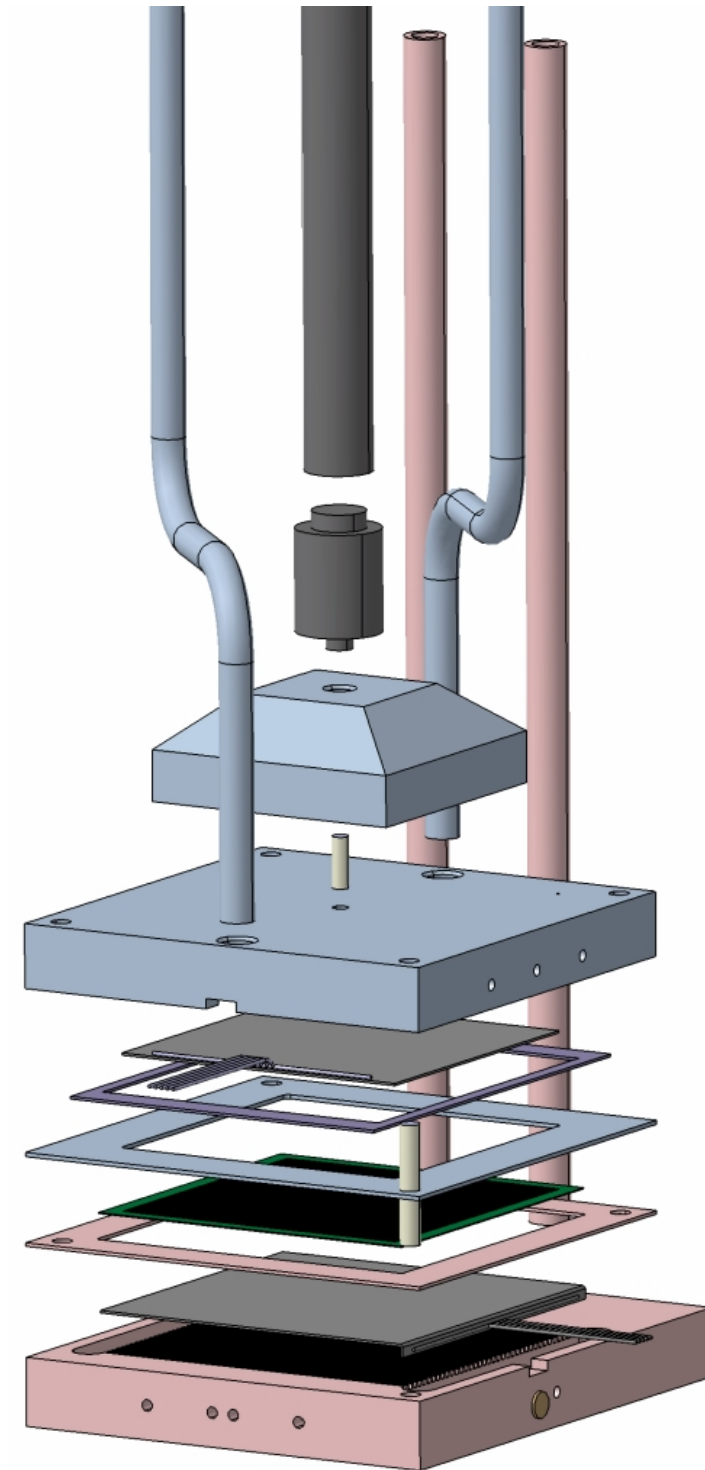


Abbildung 3.2: Aufbau Zellgehäuse [62].

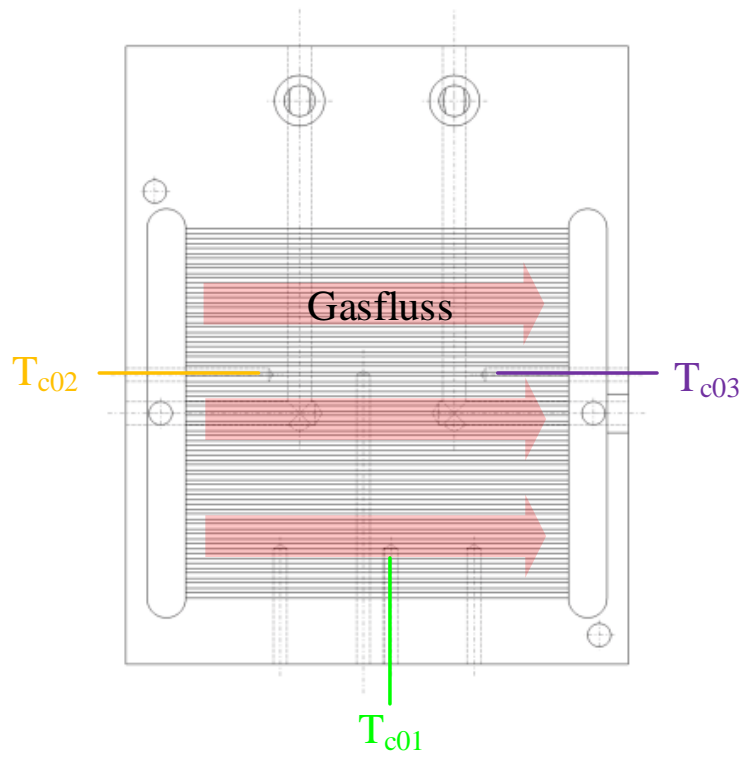


Abbildung 3.3: Anordnung Temperatursensoren Anodengehäuse (nach [62]).

## 3.2 Brennstoffzelle

Die Versuche wurden mit einer anodengestützten SOFC mit einer aktiven Fläche von  $81\text{cm}^2$  ( $9 \cdot 9\text{cm}^2$ ) durchgeführt. Daten der Zelle sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Zelleneigenschaften.

Schicht	Material	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
Anode	Ni-YSZ	200–500
Elektrolyt	YSZ	20
Kathode	LSM	30–35

## 3.3 Versuchsdurchführung

Im Zuge der experimentellen Versuche wurden verschiedene grundlegende Performancetests bei stabilen Betriebszuständen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) und darauf folgend Degradationsversuche (bzw. Kohlenstoffablagerungsversuche) mit CO und unterschiedlichen Wasserdampfanteilen durchgeführt. Das Verhältnis von Wasserdampf zu reaktiven kohlenstoffhaltigen Spezies wird als Steam-to-Carbon-Ratio (S/C-Ratio) bezeichnet. Stabil bedeutet in diesem Zusammenhang, dass keine Zelldegradation auftritt und die Performance für gleiche Betriebszustände reproduzierbar sind. Dies ist für Brennstoffspezies ohne Kohlenstoffgehalt wie  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  der Fall, sofern diese nicht im kritischen Lastbereich gefahren werden in dem Nickeloxidation an der Anode auftritt. Bei Belastung der Zelle vermindert sich die Spannung mit steigender Stromdichte. Um Nickeloxidation zu vermeiden wurden die Versuche allesamt maximal bis zur kritischen Spannung von 0.7 V, welche dem Reaktionspotential der Nickeloxidation entspricht, gefahren. Die wichtigsten Betriebszustände der Versuche sind in Tabelle 3.2 mit Brennstoffzusammensetzung, Volumenströmen auf Anoden- und Kathodenseite und der Systemtemperatur zusammengefasst. Der zeitliche Ablauf der Degradationsversuche ist in Tabelle 3.3 angeführt. Dieser spielt erst eine Rolle, wenn Degradation auftritt. Die angegebenen Zeiten beziehen sich jeweils auf die Gesamtbetriebszeit mit Kohlenmonoxid, in welcher sowohl UI-Kennlinien-, als auch EIS-Messungen erfolgten. Die EIS-Messungen wurden bei einer Stromdichte von  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  in einer definierten Zeitperiode (20 Minuten bei S/C 1, 100 Minuten bei S/C=0.5 bzw. 30 Minuten bei S/C=0) durchgeführt. Die Degradationsversuche wurden mit einem Steam to Carbon-Verhältnis (S/C-Ratio) von 1 begonnen, folgend auf 0.5, bzw. 0 verringert. Es wurde also der Anteil an Wasserdampf bei den Degradationsversuchen stetig verringert und die Auswirkungen davon untersucht. Zuletzt wurde noch die Temperatur auf  $700^\circ\text{C}$  (973 K) gesenkt, um den Temperatureinfluss auf den Prozess festzustellen.

### 3 Versuchsaufbau und Durchführung

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen, erfolgten zwischen den einzelnen Schritten der Degradationsversuche Referenzmessungen (UI-Kennlinien, EIS) mit 45% Wasserstoff bei gleich bleibenden Volumenströmen ( $\dot{V}_{an} = 2400$ ,  $\dot{V}_{cat} = 2000$ ). Nach Abschluss der Versuche, Herunterfahren des Prüfstandes und Ausbau der Zelle wurden sowohl Zelle als auch Gehäuse optisch analysiert und in einem weiteren Schritt zu einem kooperierenden Institut für eine elektronenmikroskopische Untersuchung verbracht.

Tabelle 3.2: Betriebszustände CO-Versuche.

Brennstoffzusammensetzung [vol%]				$\dot{V}_{BS}$ [ml/min]	$\dot{V}_{Ox}$ [ml/min]	T [K]
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	N <sub>2</sub>			
45	-	-	55	2400	2000	1073
45	-	-	55	2400	4000	1073
25	-	-	75	2400	2000	1073
25	-	-	75	2400	4000	1073
25	3	-	72	2400	2000	1073
25	5	-	70	2400	2000	1073
25	10	-	65	2400	2000	1073
20	20	-	60	2400	2000	1073
40	20	-	40	2400	2000	1073
-	20	20	60	2400	2000	1073
-	20	40	40	2400	2000	1073
-	-	20	80	2400	2000	1073
-	-	20	80	2400	2000	973
-	-	40	80	2400	2000	973

Tabelle 3.3: Ablauf Degradationsversuche mit CO.

Dauer [h:mm]	BS [vol%]	$\dot{V}$ [ml/min]	Temp. [K]	Anmerkung
<i>Degradationsversuch feucht</i>				
-	45% $H_2$	2400/2000	1073	Referenzmessung
1:24	20%CO, 20% $H_2O$	2400/2000	1073	$S/C = 1, i = 0 - 60 \text{ mA/cm}^2$
-	45% $H_2$	2400/2000	1073	Referenzmessung
1:21	40%CO, 20% $H_2O$	2400/2000	1073	$S/C = 0.5, i = 0 - 60 \text{ mA/cm}^2$
-	45% $H_2$	2400/2000	1073	Referenzmessung
2:08	40%CO, 20% $H_2O$	2400/2000	1073	$S/C = 0.5, i = 0 - 60 \text{ mA/cm}^2$
-	45% $H_2$	2400/2000	1073	Referenzmessung
<i>Degradationsversuch trocken</i>				
1:26	20%CO trocken	2400/2000	1073	$i = 0 - 60 \text{ mA/cm}^2$
-	45% $H_2$	2400/2000	1073	Referenzmessung
-	45% $H_2$	2400/2000	973	Referenzmessung nach Temperatursenkung
0:47	20%CO trocken	2400/2000	973	$i = 0 - 60 \text{ mA/cm}^2$
0:46	40%CO trocken	2400/2000	973	$i = 0 - 60 \text{ mA/cm}^2$
0:13	20%CO trocken	2400/2000	973	$i = 0 - 60 \text{ mA/cm}^2$
-	45% $H_2$	2400/2000	973	Referenzmessung



# 4 Auswertung, Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit aus Simulation/Berechnung und experimentellen Versuchen dargestellt. Zuerst werden die Fälle analysiert, bei denen eine Vergleichbarkeit der simulierten und der experimentellen Daten gegeben ist. Dies umfasst alle Fälle, bei denen stabile, also zeitunabhängige Verhältnisse herrschen und mutmaßlich keine Degradation auftritt. Danach folgen weitere Auswertungen der experimenteller Daten mit Fokus auf Degradation durch Kohlenstoffablagerungen.

## 4.1 Untersuchung nicht degradierter Zellen: Betrieb mit Wasserstoff

Für die Betriebsfälle mit Wasserstoff und dessen Produktspezies Wasserdampf kann man davon ausgehen, dass keine Zelldegradationen entstehen und so keine Verlustmechanismen durch etwaige zusätzliche Faktoren verstärkt werden. Es werden daher unvermeidbare Verluste im „Idealfall“ betrachtet. Nach einer kurzen Ausführung wie sich die Berechnungsbasen der Simulationen  $E_{OCV}$  und  $E_{Nernst}$  für verschiedene Brennstoffeinlasszusammensetzungen bei veränderlicher Stromdichte verhalten, wird dasselbe für die Modellvarianten der Aktivierungs- bzw. Konzentrationsverluste durchgeführt. Die Ergebnisse der simulierten Polarisationskurven aus den verschiedenen Modellvarianten (siehe Abbildung 2.6 und Tabelle 2.5), werden dann mit experimentellen Daten verglichen und die akkuratesten Modellvarianten bestimmt.

### 4.1.1 Berechnungsergebnisse für Leerlaufspannung und Nernstspannung

In Abbildung 4.1 sind die Berechnungsergebnisse für die Leerlauf- bzw. die Nernstspannung in Abhängigkeit der Stromdichte für verschiedene Brennstoffkonzentrationen dargestellt. Für die Modellierung von Polarisationskurven werden sowohl die Leerlaufspannung im

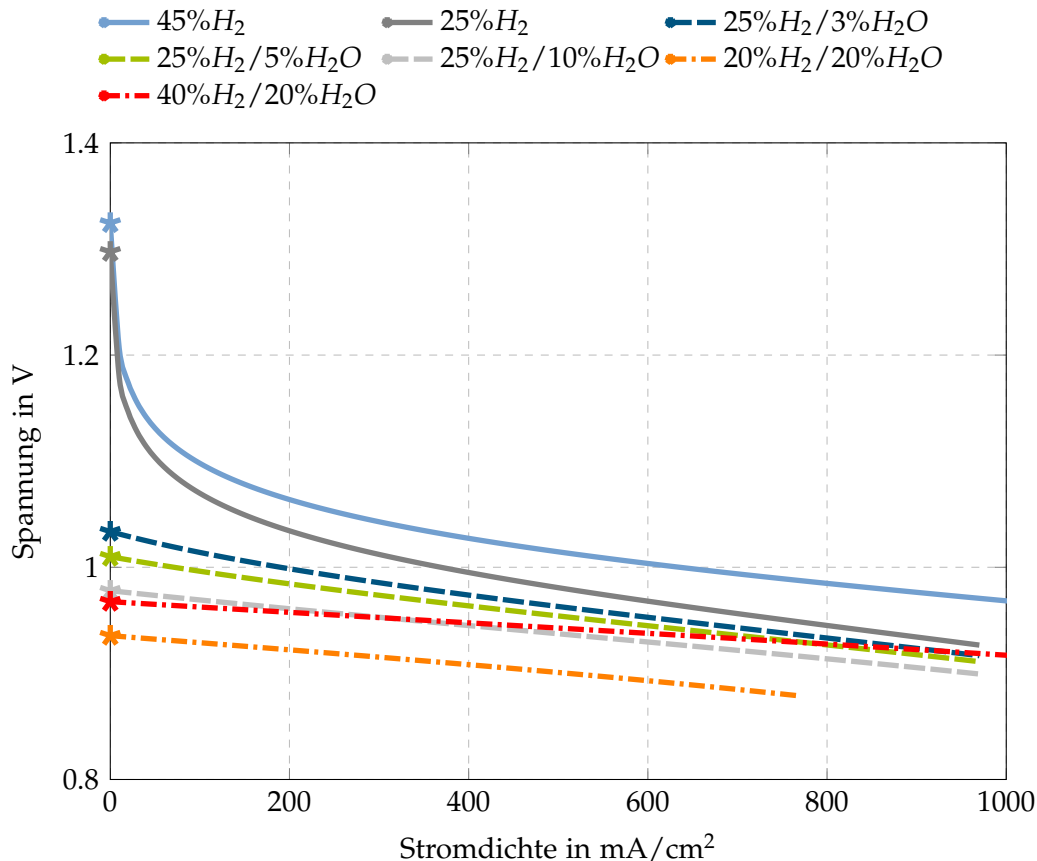


Abbildung 4.1: Vergleich Simulationsbasis für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O:  $E_{OCV}$  und  $E_{Nernst}$ .

stromlosen Fall, als auch die Nernstspannung, welche sich abhängig von der Stromdichte ändert, als Basis herangezogen (lt. Definition in Abschnitt 2.1.1). Die beiden Varianten unterscheiden sich als Basen abhängig von der Stromdichte deutlich voneinander. Für die Fälle mit trockenem Wasserstoff, wo sich also kein Wasserdampf und damit keine Produktspezies im Ausgangsbrennstoff befinden, ist die berechnete Spannung im Leerlauf nach der Nernstgleichung (Gleichung (1.16)) theoretisch unendlich. Es muss daher ein kleiner Partialdruck für die Produktspezies angenommen werden ( $10 \text{ Pa}$ ). Bei einer sehr hohen Spannung von ca.  $1.3 \text{ V}$  im Leerlauf, welche sich so ergibt, fällt die Nernstspannung bei geringen Stromdichten rapide ab und linearisiert sich bei größer werdenden Stromdichten zunehmend. Befinden sich in der Ausgangszusammensetzung des Brennstoffgemisches bereits Produktspezies, so ist die Leerlaufspannung deutlich niedriger und der Verlauf der Nernstspannung ist über einen weiten Bereich der Stromdichte annähernd linear. Die größten Differenzen zwischen Leerlaufspannung und der von der Stromdichte abhängigen Nernstspannung (lt. Definition in dieser Arbeit) finden sich demnach bei den trockenen Betriebsfällen ohne bzw. mit sehr geringem Anteil an Produktspezies in der Brennstoffzusammensetzung am Einlass (=Ausgangszustand). Man betrachte hierzu die beiden Graphen in Abbildung 4.1 für trockene

Einlassbrennstoffzusammensetzungen mit 45% H<sub>2</sub> (hellblau) und 25% H<sub>2</sub> (grau). Die Höhe der Leerlaufspannung ist bei einer Stromdichte von  $i=0$  für die jeweilige Brennstoffzusammensetzung als Stern dargestellt. Diese Werte stellen, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, jeweils eine über die Stromdichte konstante Basis der Leerlaufspannungs-Modellvarianten „A1–D1“ dar. Die Nernstspannung sinkt abhängig von der Stromdichte, weshalb sich die Differenzen zwischen Leerlaufspannung und der Nernstspannung ergeben. Unterschiede verschiedener Einlassbrennstoffzusammensetzungen finden sich zudem in der jeweiligen Leerlaufspannungshöhe und in der Steigung (bzw. im Abfall) der Nernstspannungsverläufe, welche durch die Partialdrücke der Spezies bedingt sind. Gut sichtbar ist dies zum Beispiel bei einem Vergleich der Nernstspannungskurven der Zusammensetzungen mit 25% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O (dunkelblau strichliert) und 40% H<sub>2</sub>/20% H<sub>2</sub>O (rot strichpunktirt). Die Nernstspannung wurde bei konstanten Volumenströmen (2400/2000 ml/min) bis zu einer Stromdichte berechnet, an welcher theoretisch der Brennstoff oder der Oxidator vollständig umgesetzt ist und keine reaktiven Brennstoffspezies mehr vorhanden sein können, bzw. die Partialdrücke der Spezies gleich Null werden. Je weniger reaktive Brennstoffspezies im Ausgangszustand vorhanden sind, desto niedriger ist die maximale Stromdichte, die mit dieser Brennstoffzusammensetzung erreicht werden kann und wo damit die Spannung auf den Wert Null springt.

#### 4.1.2 Ergebnisse Ohmsche Verluste

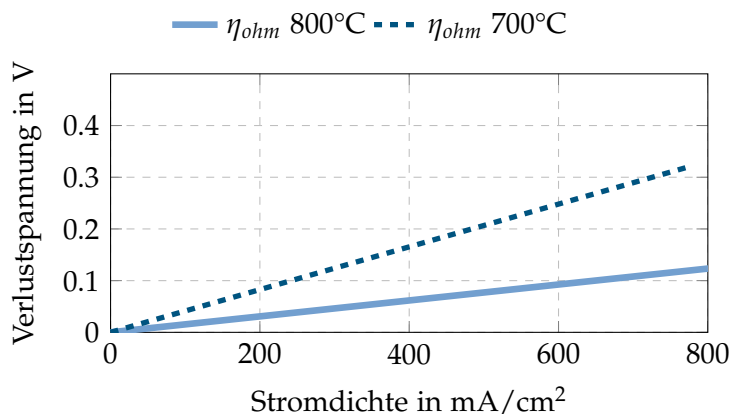


Abbildung 4.2: Berechnungsergebnisse ohmsche Verluste.

In die Berechnung der ohmschen Verluste fließen bei Annahme einer konstanten Temperatur nach Gleichung (2.19) nur weitere konstante Faktoren wie die Elektrolytdicke ein, wodurch ein linearer Zusammenhang zur Stromdichte – wie in Abbildung 4.2 bei beiden Verlustkennlinien ersichtlich ist – besteht. Dieser Zusammenhang ist unabhängig von weiteren Einflüssen bei unterschiedlichen Betriebszuständen und gibt den Elektrolytwiderstand für den Sauerstoffionenfluss wieder, welcher proportional zur vorhandenen Stromdichte der Zelle zunimmt. Aus

diesem Grund sind die berechneten ohmschen Verluste für alle Betriebsvarianten der Brennstoffzusammensetzungen unabhängig davon welche Brennstoffe umgesetzt werden (z.B.  $H_2$  oder  $CO$ ) gleich, sofern diese bei der selben angenommenen konstanten Temperatur betrieben werden. Bei niedrigerer Temperatur steigt der Widerstand des Elektrolyten und bei steigender Temperatur sinkt dieser, wie in Abbildung 4.2 für die Kurven bei  $700^\circ C$  (strichliert) und  $800^\circ C$  (volle Linie) ersichtlich. Es ist somit ein klarer Temperatureinfluss auf die ohmschen Verluste ersichtlich und gegeben.

### 4.1.3 Berechnungsergebnisse Aktivierungsverluste

Für die Simulation der Aktivierungsverluste wurden, wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, verschiedene Modellvarianten in der Literatur gefunden. Es werden folgend die Ergebnisse der vier Varianten A–D mit der Partialdruckvariation  $v_1/v_2$  verglichen, welche, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, 8 Varianten ergeben. Abbildung 4.3 (a) bis (f) zeigt die Ergebnisse der gesamten Aktivierungsverluste für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit  $H_2$  und  $H_2O$ . Jedes Diagramm steht für einen Betriebsfall in dem die 8 Varianten der Aktivierungsverluste dargestellt sind. Die einzelnen Kurven geben den Verlauf der Modellvarianten über die Stromdichte an, wobei strichlierte Linien für Varianten mit  $v_1$  und durchgezogene Linien für  $v_2$  stehen. Es ist klar ersichtlich, wie gravierend unterschiedlich sich die Modelle verhalten. Dies ist nicht verwunderlich unter Anbetracht dessen, dass sich diese wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, nur durch die Faktoren  $\gamma_a$ ,  $\gamma_c$  und  $m$  unterscheiden und in den vorliegenden Varianten teils Größenordnungen auseinanderliegen (siehe Tabelle 2.1). Die starke Variation der Faktoren begründet sich wohl hauptsächlich auf den zwei verwendeten Basen für die Modellierung von Polarisationskurven –  $E_{OCV}$  (wie in [36, 43]) und  $E_{Nernst}$  (wie in [37]). Dementsprechend müssen passende Modellvarianten gefunden werden um akurate Ergebnisse zu experimentellen Daten zu erhalten. Auffällig sind bei trockenem Wasserstoff (a) (in Abbildung 4.3) die sprunghaften Vorhersagen der Varianten A (orange) und C (blau), wo sich die Frage stellt ob sich dies in der Realität so verhalten kann. Die Ursache für diese Sprünge ist in dem Modell der Anodenaustauschstromdichte Gleichung (2.22) zu finden. Diese ist aufgrund der Hochzahl  $m = 1$  direkt proportional zu den Partialdrücken der Edukt- und Produktspezies, weshalb sie bei sehr geringem Produktspeziesanteil in der Ausgangszusammensetzung quasi gleich Null ist und die Verlustberechnung sehr hohe Werte ergibt. Für Ausgangsbrennstoffzusammensetzungen mit keinen oder sehr niedrigen Anteilen an Produktspezies sind diese Varianten daher als schlecht geeignet anzusehen. Modelle B (grau) und D (grün) sind linear und berechnen um Größenordnungen kleinere Verluste. Bei Einlassbrennstoffzusammensetzungen mit Produktspezies (b) bis (f) zeichnet sich kein so markanter Sprung mehr ab, wobei Modell C jeweils einen großen Gradienten bei kleinen Stromdichten aufweist. Die Varianten B (grau) und C (blau) liefern für alle Einlassbrennstoffgemische mit Produktspezies (a) bis (f) sehr hohe Verlustvorhersagen, wobei Varianten A und D deutlich

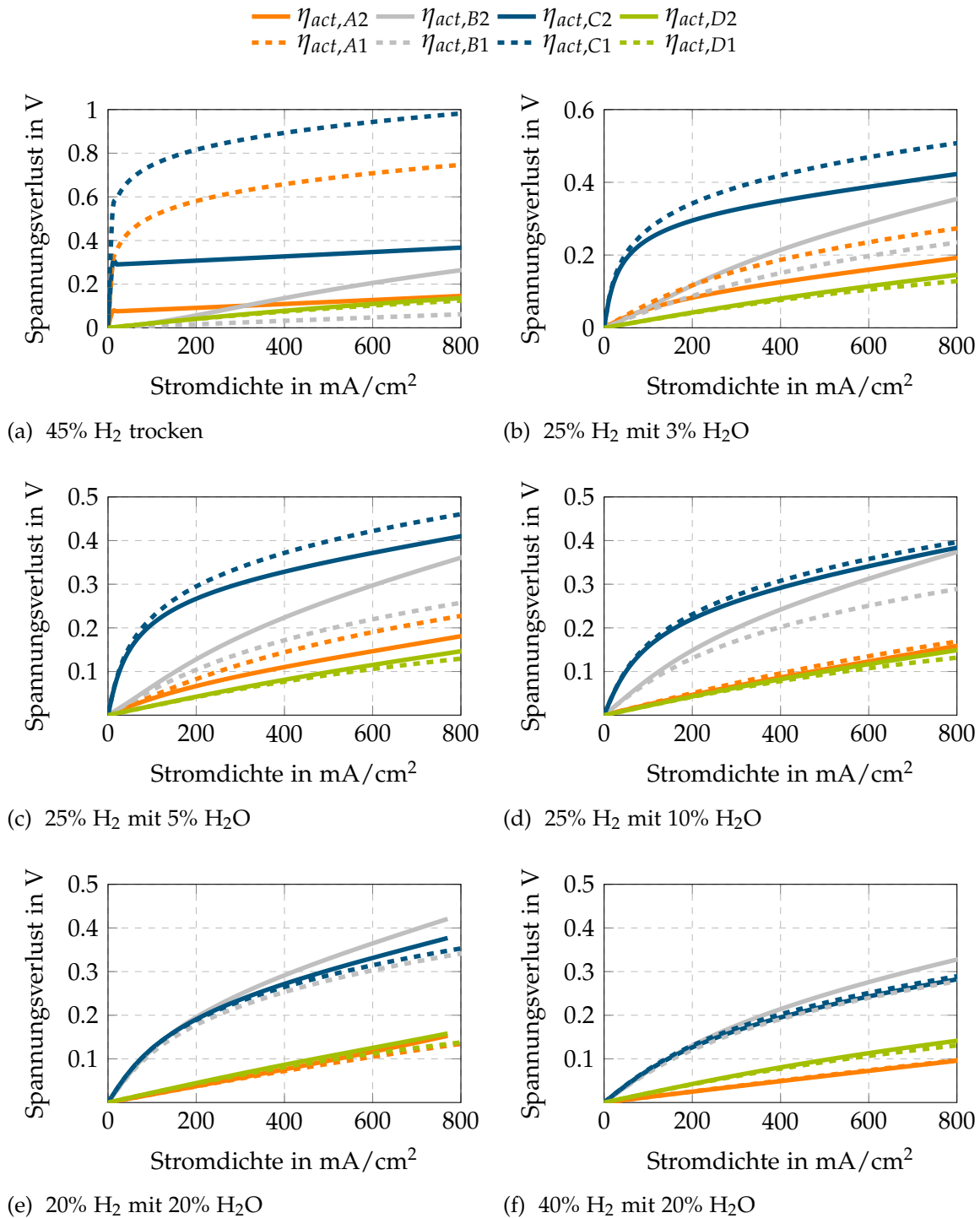


Abbildung 4.3: Vergleich Aktivierungsverluste verschiedener Modelle für unterschiedliche Brennstoffzusammensetzungen mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

niedrigere Werte liefern und die Verläufe durchwegs annähernd linear sind. Alle Varianten haben gemeinsam, dass die Verluste bei höheren Konzentrationen der Brennstoffspezies und bei Zunahme der Produktspezies sinken. Vergleicht man die Varianten v1 und v2 für die

jeweiligen Modelle A–D, sieht man kollektiv die Verhaltensweise, dass mit zunehmendem Produktspeziesanteil in der Einlassbrennstoffzusammensetzung die Differenz der beiden Varianten kleiner wird. Zum Beispiel ist die Differenz im Betriebsfall (a) sehr groß (mit Ausnahme von Modell D (grün)) und im Betriebsfall (f) sehr klein. Modell B zeigt in dieser Hinsicht gesamt die größten und Modell D die kleinsten Differenzen. Da Polarisationskurvenmodelle auf Basis Nernstspannung bereits im Nernstspannungsverlauf (siehe Abbildung 4.1) einen beträchtlichen Teil des Spannungsverlustes über die Stromdichte abbilden, kann man vermuten, dass die Modelle A und D, welche die geringsten Verlustvorhersagen berechnen, am besten zu dieser Modellbasis passen. Umgekehrt kann man vermuten, dass die Modelle B und C mit höheren Verlusten besser zur Basis Leerlaufspannung passen. Um genauere Aussagen zur Qualität der einzelnen Modelle machen zu können ist ein Abgleich mit experimentellen Daten notwendig, welcher später erfolgt.

### 4.1.4 Berechnungsergebnisse Konzentrationsverluste

Die Ergebnisse der Berechnung der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Varianten V1 und V2 für die Konzentrationsverluste sind in Abbildung 4.4 (a) bis (g) dargestellt, wo V1 jeweils in durchgezogenen Linien und V2 in strichlierten Linien dargestellt sind. Die beiden Modelle verhalten sich sehr ähnlich, wenngleich die unterschiedlichen Bezugsannahmen für die Ausgangspartialdrücke großen Einfluss auf die Ergebnisse haben was die Höhe der Verluste anbelangt. Für eine Brennstoffzusammensetzung ohne bzw. mit minimalem Produktspeziesanteil (a) und (b) zeigen beide für die Verluste auf Anodenseite ein sprunghaftes Verhalten ähnlich den Modellen für die Aktivierungsverluste, so dass für kleinste Stromdichten bereits sehr hohe Verluste berechnet werden. Bei niedrigen Produktspeziesanteilen (c) und (d) findet sich kein Sprung mehr und es stellen sich degressive Verläufe der anodenseitigen Verluste über die Stromdichte ein. Bei höheren Produktspeziesanteilen (e) und (f) verhalten sie sich linear bzw. leicht progressiv für beide Varianten. Je höher die Brennstoffspezies- und Produktspeziesanteile in der Ausgangsbrennstoffzusammensetzung, desto geringer sind die Diffusionsverluste bei beiden Modellen. Für die Verluste an der Anode liefert V1 durchwegs nur etwa halb so große Werte wie V2. Im Gegensatz zu dem konstanten Druck am Einlass der Zelle, welcher in V1 einfließt um die Diffusionsverluste zu berechnen, werden im zweiten Modell die durchschnittlichen Partialdrücke in der Anodenkammer für jedes Segment der Zelle abhängig von der Belastung herangezogen. Bei steigender Stromdichte nehmen durch die chemischen Reaktionen die Partialdrücke der Edukte ab und die der Produkte zu. Die Drücke, welche in die Berechnung der beiden Modelle einfließen unterscheiden sich somit erheblich für die beiden Varianten, was die deutlichen Differenzen in der Vorhersage der Diffusionsverluste erklärt. Auf Kathodenseite sind die Konzentrationsverluste für beide Varianten erwartungsgemäß durchwegs gering, da (1) die Kathodenschicht sehr dünn ist und (2) darüber hinaus keine Produkte gebildet werden, die wieder durch die Elektroden-schicht

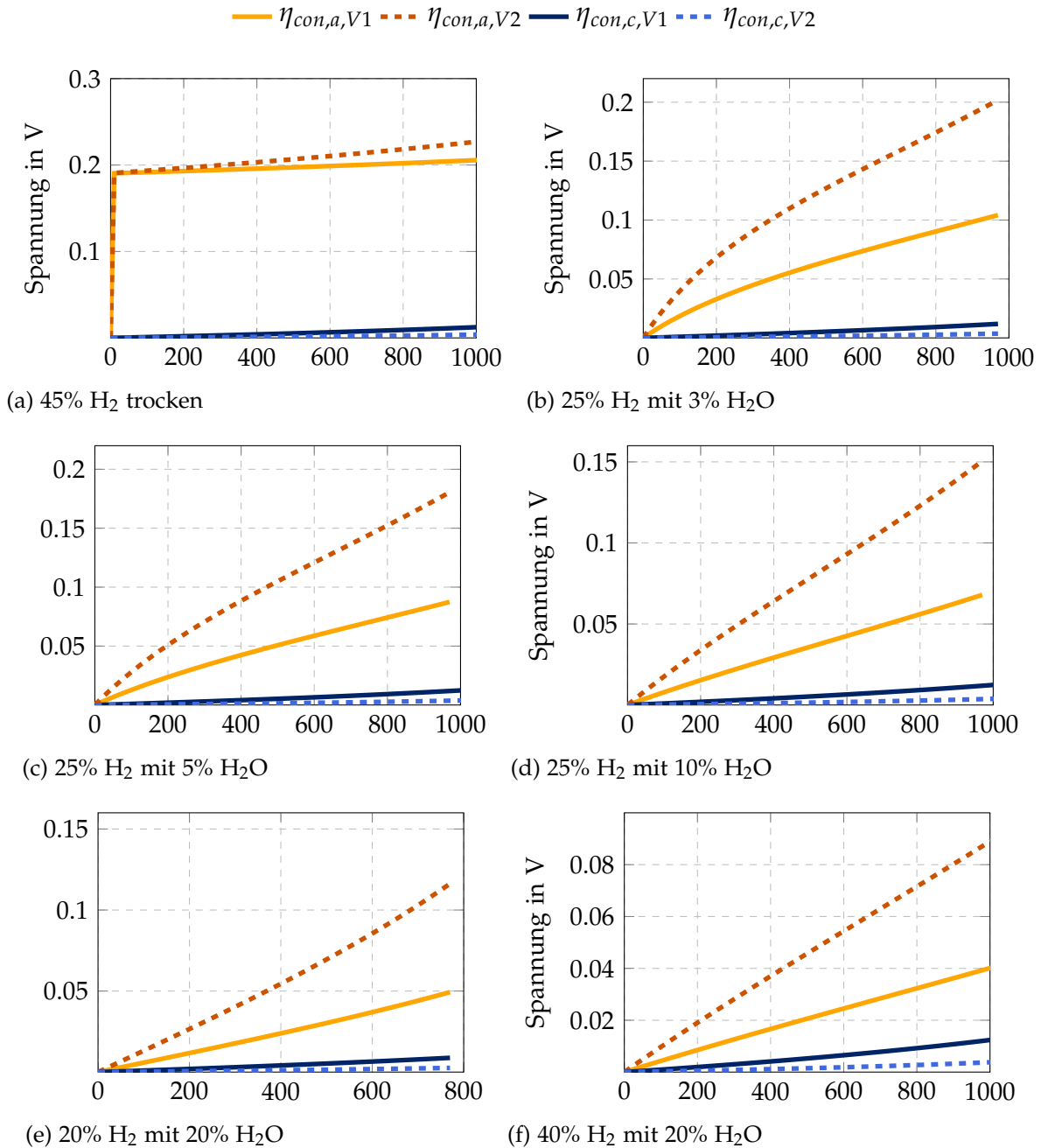


Abbildung 4.4: Simulation Konzentrationsverluste für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit H<sub>2</sub>.

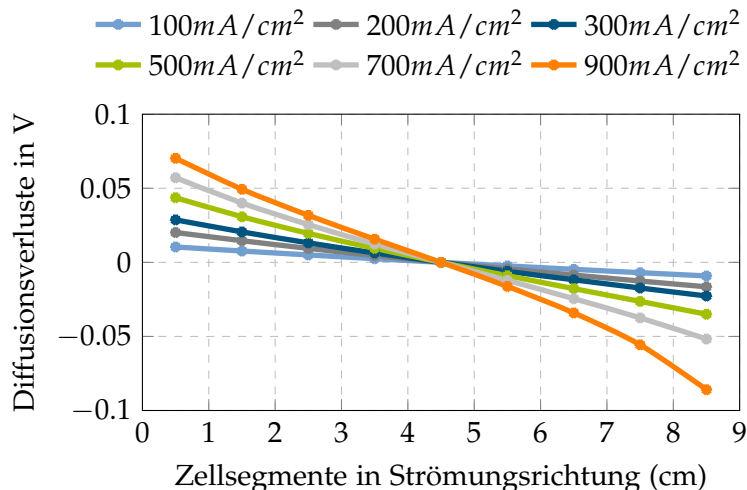
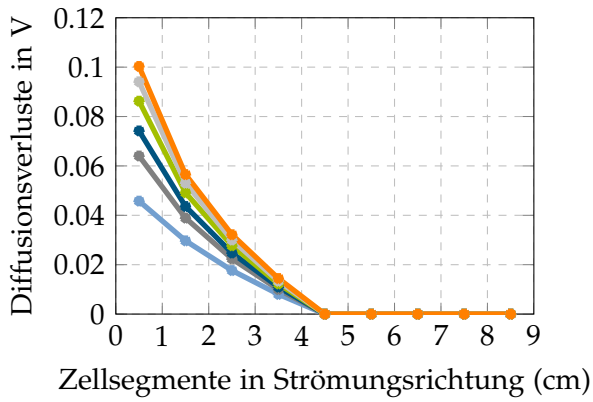


Abbildung 4.5: Bsp. für unkorrigierte Ergebnisse der Anoden-Diffusionsverluste Variante v2.

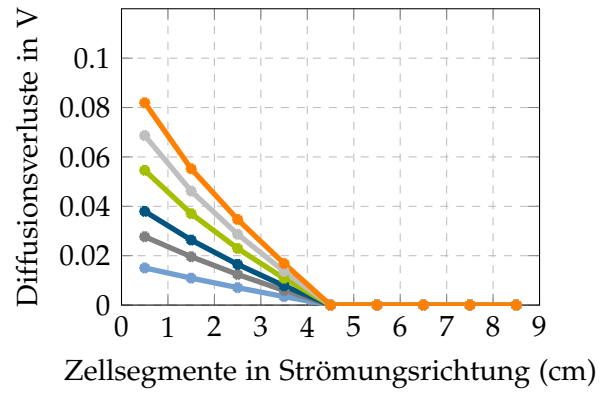
hinausdiffundieren müssten. Vielmehr werden die Sauerstoffionen durch den Elektrolyten zur Anode geleitet. Es entsteht also kein Gegenstrom, wie dies auf Anodenseite durch die Bildung von Reaktionsprodukten wie Wasserdampf der Fall ist. Modell V2 berechnet geringere Diffusionsverluste auf Kathodenseite als Modell V1. Dies liegt daran, dass hier die gemittelten Drücke über die gesamte Zelle verwendet wurden, welche maßgeblich in die Verlustberechnung einfließen wie bereits beschrieben wurde. Durch die Segmentierung der Zelle auf Anodenseite für V2 der Diffusionsverluste lassen sich die Ergebnisse der berechneten Verluste in Abhängigkeit der Segmentposition in Strömungsrichtung des Brennstoffgases, wie in Abbildung 4.5 beispielhaft gezeigt, darstellen. Dabei sind die Verluste für jedes Zellsegment bei ausgewählten Stromdichten aufgetragen. Dies ermöglicht eine örtliche Einschätzung wo die höchsten Verluste an der Zelle auftreten, wobei jede gezeigte Kurve die Verluste bei einer konstanten Stromdichte repräsentiert. Die Diffusionsverluste sind eine Funktion der vorhandenen Partialdrücke der Komponenten an der Oberfläche der Elektroden bzw. an der TPB (siehe Gleichung (2.30)). Durch die Annahme einer konstanten Stromdichte über die gesamte Zelle ändern sich die Partialdrücke für die betrachteten Brennstoffzusammensetzungen linear, wie in Abbildung 2.4 gezeigt. Der Einfluss der in Strömungsrichtung veränderlichen Partialdrücke und den daraus berechneten Partialdrücken an der TPB äußert sich in hohen Diffusionsverlusten zu Beginn der Zelle und unabhängig von der Belastung in einer stetigen Abnahme derselben bis zur Zellmitte. Theoretisch erhält man ab Zellmitte negative Verlustwerte für alle Stromdichten, wie in Abbildung 4.5 beispielhaft gezeigt. Verluste können jedoch in keinem Fall negative Werte annehmen, was sonst bedeuten würde, dass die Performance der Zelle durch die Vorgänge verbessert wird, was im Falle von Diffusion jedoch unmöglich ist. Aus diesem Grund wird angenommen, dass in den Zellbereichen mit positiven Verlustwerten diese wirklich auftreten und in den Bereichen mit negativen Verlustwerten keine Verluste auftreten. Als Korrekturannahme werden daher die negativen Werte Null-gesetzt. Die Verläufe der Diffusionsverluste über die Zelle in Strömungsrichtung mit der angenommenen Korrektur



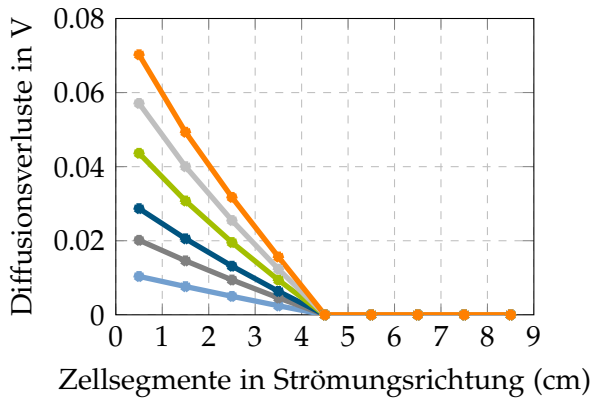
—●—  $100\text{mA}/\text{cm}^2$    
 —●—  $200\text{mA}/\text{cm}^2$    
 —●—  $300\text{mA}/\text{cm}^2$   
—●—  $500\text{mA}/\text{cm}^2$    
 —●—  $700\text{mA}/\text{cm}^2$    
 —●—  $900\text{mA}/\text{cm}^2$



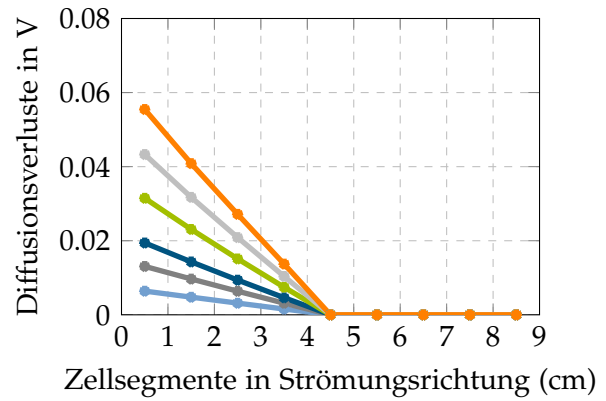
(a) 44.5% H<sub>2</sub> mit 0.5% H<sub>2</sub>O.



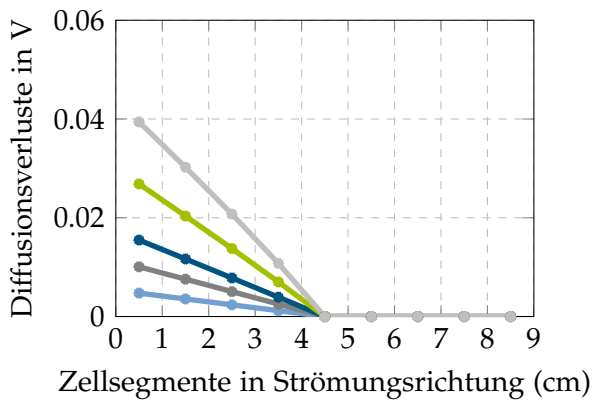
(b) 25% H<sub>2</sub> mit 3% H<sub>2</sub>O.



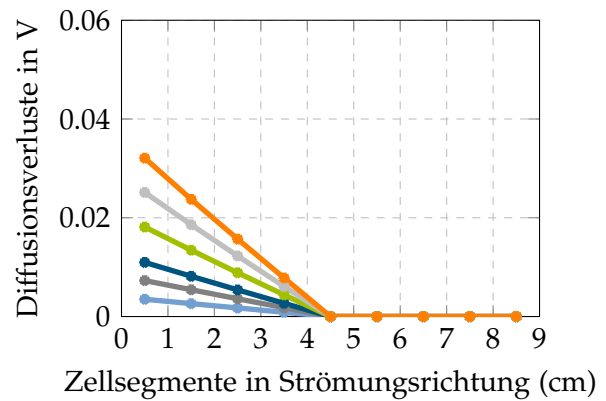
(c) 25% H<sub>2</sub> mit 5% H<sub>2</sub>O.



(d) 25% H<sub>2</sub> mit 10% H<sub>2</sub>O.



(e) 20% H<sub>2</sub> mit 20% H<sub>2</sub>O.



(f) 40% H<sub>2</sub> mit 20% H<sub>2</sub>O.

Abbildung 4.6: Verlauf der Diffusionsverluste über Zelle in Strömungsrichtung für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen und Stromdichten.

sind für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen und Stromdichten in Abbildung 4.6 (a) bis (f) dargestellt. Demnach treten die höchsten Diffusionsverluste zu Beginn der Zelle auf, wo der Partialdruck der Brennstoffspezies hoch und der Produktspezies gering ist. Durch die Druckänderungen bei angenommener konstanter Stromdichte werden die Verluste in Strömungsrichtung niedriger, bis ab Zellmitte quasi keine Verluste mehr auftreten. Dieses Verhalten zeigt sich für alle Brennstoffzusammensetzungen und Stromdichten. Je höher die Stromdichte, desto höher die Verluste in allen Betriebsfällen (a) bis (f). Mit zunehmendem Produktspeziesanteil fallen die Verluste niedriger aus. Im Betriebsfall mit 20% H<sub>2</sub> und 20% H<sub>2</sub>O Abbildung 4.6 (e) fehlt die Kurve der Stromdichte von 900 mA/cm<sup>2</sup>, da die maximal erreichbare Stromdichte bei 20% H<sub>2</sub> und vollständiger Umsetzung des Wasserstoffes ca. bei 780 mA/cm<sup>2</sup> liegt.

### 4.1.5 Polarisationskurven aus experimentellen Versuchen

Die aus den Experimenten am Versuchsstand gewonnenen Polarisationskurven für die Fälle mit Wasserstoff sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Hier lassen sich folgende Beobachtungen festhalten: bei Betrieb mit trockener Ausgangsbrennstoffzusammensetzung (hellblau-Stern) sind die Leerlaufspannungen sehr hoch, fallen bei niedrigen Stromdichten rapide ab und werden mit steigender Stromdichte zunehmend linear. Dies ist ein sehr charakteristischer Verlauf bei Ausgangsbrennstoffzusammensetzungen ohne Produktspezies. Bei niedrigen Konzentrationen des Produktgases (< 5% H<sub>2</sub>O) im Ausgangsgas (grau-Plus, dunkelblau-Kreis), lässt sich dasselbe, jedoch in einer stark abgeschwächten Form erkennen. Mit zunehmendem Anteil der Produktspezies im Ausgangsgas (grün-Vollpunkt, orange-Raute, rot-Dreieck) verschwindet dieser Effekt und die Polarisationskurven fallen annähernd gleichbleibend linear ab. Höhere Anteile der Produktspezies bei konstantem Anteil der reaktiven Brennstoffspezies äußern sich durch niedrigere Leerlaufspannungen, wobei die Steigungen der Kurven nur geringe Unterschiede aufweisen. Bei großen Wasserdampfanteilen ist zwar die Leerlaufspannung etwas kleiner, jedoch zeichnet sich der Abfall der Kennlinien etwas flacher ab, wodurch höhere maximale Stromdichten bis zur Grenze der kritischen Zellspannung  $E_{krit} = 0.7 \text{ V}$  erreicht werden können (vgl. Linien: rot-Dreieck und orange-Raute). Bei Betriebsfällen mit größeren Produktspeziesanteilen treten offenbar geringere stromdichteabhängige Verluste auf als bei Betriebsfällen mit kleineren Produktspeziesanteilen. Dies entspricht den vorhergehenden Beobachtungen des Verhaltens der berechneten Aktivierungs- und Konzentrationsverlusten.

### 4.1.6 Vergleich Ergebnisse aus Simulation und Versuch

Die Ergebnisse der Polarisationskurven sind in Abbildung 4.8 (a) bis (f) für die Fälle mit Ausgangsbrennstoffzusammensetzung ohne Produktspezies (a) und (b) bzw. mit sehr geringen

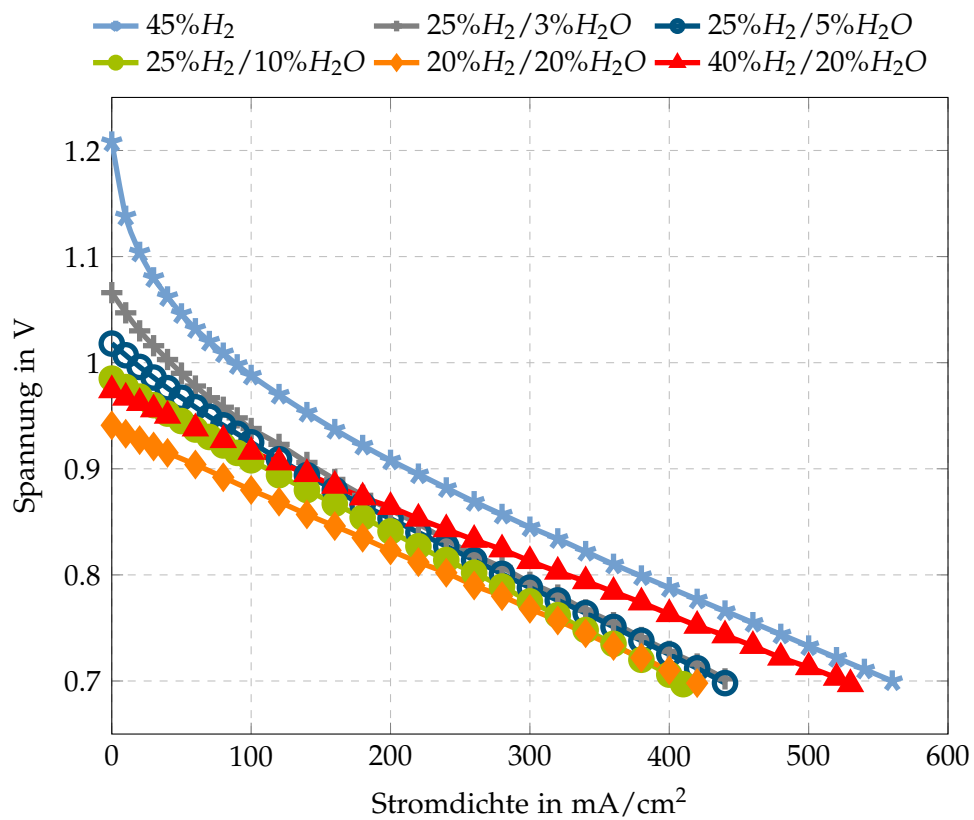


Abbildung 4.7: experimentelle Polarisationskurven für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen.

Produktspeziesanteilen (c) bis (f) abgebildet. In Abbildung 4.9 (a) bis (f) erfolgt dasselbe für die Fälle mit 25%  $H_2$  und steigendem Produktspeziesanteil und in Abbildung 4.10 (a) bis (d) für die Fälle mit 20% Produktspeziesanteil. Darin werden jeweils auf der linken Seite die Ergebnisse der Modellvarianten mit Basis Leerlaufspannung A1–D1 in Orangetönen und auf der rechten Seite Ergebnisse der Modellvarianten mit Basis Nernstspannung A2–D2 in Blautönen zusammen mit den experimentellen Messdaten über die Stromdichte dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist eine wahllose Kombination der einzelnen Verlustmodelle nicht sinnvoll, weshalb nur die 8 gewählten Modellvarianten miteinander verglichen werden. Die experimentellen Messwerte sind als schwarze Punkte dargestellt. Zusätzlich ist jeweils die Bezugsbasis, also die Leerlaufspannung oder die Nernstspannung, als durchgezogene Linie in einem anderen Farbton (braun bzw. grün) abgebildet. Für den Fall mit trockener Ausgangsbrennstoffzusammensetzung in Abbildung 4.8 (a) und (b) liefert keines der verwendeten Modelle wirklich passende Ergebnisse. Die berechnete Leerlaufspannung (braune Linie in (a) bzw. Startwert der grünen Linie bei  $i = 0$  in (b)) liegt deutlich über der gemessenen, was darauf schließen lässt, dass der für die Berechnung angenommene Wasserdampfpartialdruck in der Realität höher ist. Dies könnte durch mögliche Leckagen gegeben sein, durch die Luft direkt zur Anodenseite strömen und zur Oxidation von Wasserstoff führen könnte. Bei den Modellvarianten auf Basis Leerlaufspannung überschätzen Variante A1 (orange) und D1 (dunkelrot) die Gesamtspannung über den ganzen Bereich der Stromdichte deutlich und bilden auch den stark fallenden Spannungsverlauf bei sehr niedrigen Stromdichten nicht ab, sondern springen bereits im Leerlauf ( $i = 0$ ) auf einen bestimmten Wert und verhalten sich nach dem Sprung linear. Varianten B1 (gelb) und C1 (dunkelorange) bilden zusätzlich zu dem Sprung im Leerlauf den Spannungsabfall hingegen viel zu stark ab und unterschätzen den Gesamtspannungsverlauf über die Stromdichte massiv. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Modellen mit der Nernstspannung als Basis. Da die Nernstspannung über die Stromdichte einen ähnlichen Verlauf aufweist wie die der experimentellen Daten, findet sich der starke Spannungsabfall bei niedrigen Stromdichten in allen vier Varianten A2–D2 wieder, wobei diese jedoch allesamt ebenso einen Sprung im Leerlauf aufweisen und die Versuchswerte unterschätzen. Modell C2 (normalblau) unterschätzt auch auf Basis Nernstspannung die Messwerte am deutlichsten. Alle anderen Modellvarianten weisen in etwa halb so große Abweichungen auf, wobei Modell D2 (dunkelblau) die experimentelle Kurve verglichen an der Abweichung und Steigung am besten nachbildet. Wie bereits in den Ausführungen zu den Berechnungsergebnissen von Aktivierungsverlusten und Konzentrationsverlusten gezeigt, liefern alle Modellvarianten für trockene Fälle ohne bzw. mit sehr geringem Produktspeziesanteil sehr große Werte und verursachen auch den Sprung im Leerlauf. Diese geben offensichtlich die tatsächlich auftretenden Verluste nur sehr schlecht wieder. Es stellt sich die Frage ob eine Erhöhung der Produktspezies bei gleichzeitiger Verringerung der Brennstoffspezies um denselben Betrag (Annahme eines Luftleckagestroms und direkter Wasserstoffoxidation) einen besseren Fit für die Versuchsergebnisse bei 45%  $H_2$  ohne Produktspezies liefert. Hierzu erfolgte eine Variation der Eingangsbrennstoffzusammensetzung unter Beibehaltung

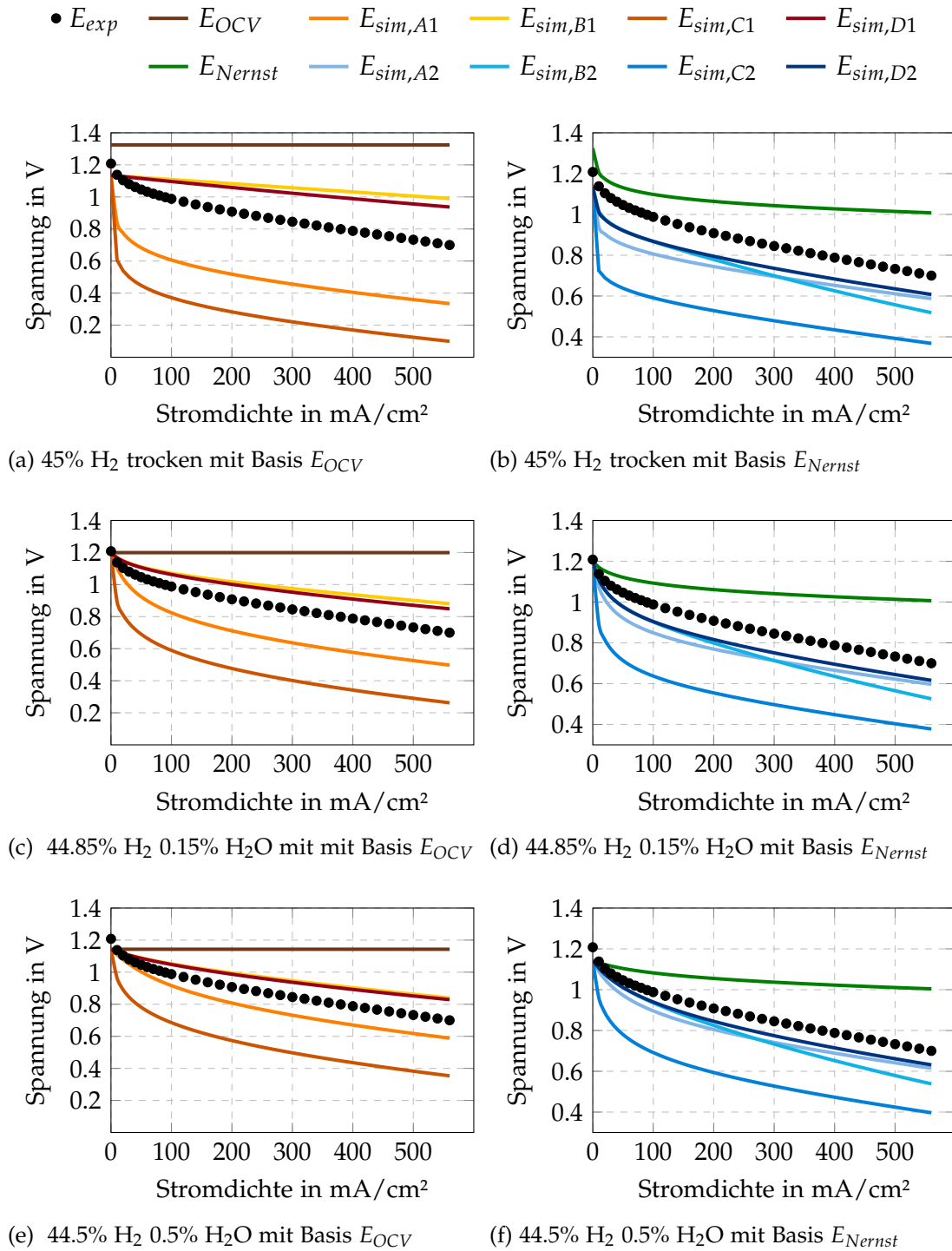


Abbildung 4.8: Vergleich Polarisationskurven aus Experiment und Simulation mit Basis  $E_{OCV}$ : links verschiedene Varianten für  $\eta_{act}$  mit Variante 1 für  $\eta_{con}$ ; rechts analog mit Variante 2 für  $\eta_{con}$ .

aller weiteren Parameter der Simulation. In Abbildung 4.8 (c) bis (f) sind die Ergebnisse der Polarisationskurvenmodelle für 44.85% H<sub>2</sub> mit 0.15% H<sub>2</sub>O und 44.5% H<sub>2</sub> mit 0.5% H<sub>2</sub>O

dargestellt. Die Zusammensetzung mit 44.85% H<sub>2</sub> und 0.15% H<sub>2</sub>O wurde so bestimmt, dass die berechnete Leerlaufspannung in etwa der gemessenen entspricht. Es zeigt sich, dass die Modelle schon bei solch geringen Produktspeziesanteilen keine Sprünge mehr erzeugen und durchwegs bessere Ergebnisse liefern. Auf Basis Leerlaufspannung verringern sich sowohl die Abweichungen der überschätzenden Modellvarianten mit den Aktivierungsverlustmodellen A1 (orange) und D1 (dunkelrot), als auch die Abweichungen der unterschätzenden Varianten mit den Aktivierungsverlustmodellen B1 (gelb) und C1 (dunkelorange). Die Modellvarianten mit Basis Nernstspannung zeigen im Vergleich zur Basis Leerlaufspannung geringere Verbesserungen. Die unterschätzende Abweichung aller vier Varianten wird etwas kleiner. Wird der Brennstoffpartialdruck auf 44.5% verringert und der Produktspeziesanteil auf 0.5% erhöht, vermindern sich die berechnete Leerlaufspannung, sowie die Verlustanteile weiter und die Fehler zu den experimentellen Werten werden kleiner. Die gemessenen und berechneten Leerlaufspannungen weichen jedoch schon deutlich voneinander ab. Wie später noch gezeigt wird, stimmen diese bei größeren Produktspeziesanteilen sehr gut überein, woraus man schließen kann, dass die Gründe für die schlechte Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Kurven bei trockenem Betriebszustand in den Verlustmodellen zu suchen sind. Die relativen Fehlerwerte von den einzelnen Modellvarianten, welche über die gesamte Stromdichte gemittelt wurden und deren Standardabweichungen werden für die drei beschriebenen Fälle in Tabelle 4.1 verglichen. Die Modellvariante mit den kleinsten Fehleranteilen wurde sowohl für die Basis Leerlaufspannung als auch für die Basis Nernstspannung grau hinterlegt. Es zeigt sich, dass die Modelle mit Variante C1 und C2, wie bereits in vorhergehend beschriebenen Diagrammen ersichtlich, bei allen Betriebspunkten mit Abstand die höchsten Abweichungen liefert. Die Modellvarianten A1, A2, B1, B2, D1 und D2 liegen in etwa in der gleichen Größenordnung, wobei für die Basis Leerlaufspannung Variante D1 und für die Basis Nernstspannung Variante D2 jeweils bei einer Einlasszusammensetzung von 44.5% H<sub>2</sub> und 0.5% H<sub>2</sub>O die geringsten Gesamtfehler für die betrachteten Betriebsfälle aufweisen. Diese liegen für D1 bei 9.3% mit einer Standardabweichung von 5.7% und für D2 bei -6.9% mit einer Standardabweichung von 2.5%, was jedoch sehr hoch ist. Es lässt sich festhalten, dass Betriebsfälle ohne Produktspezies in der Einlasszusammensetzung von den verwendeten Modellen nur schlecht nachgebildet werden können. Im Vergleich zu den Fällen

Tabelle 4.1: Relative gemittelte Fehler mit Standardabweichung in % für Modellvarianten.

H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	M-A1	M-B1	M-C1	M-D1	M-A2	M-B2	M-C2	M-D2
45/0	-41.6 <sup>±9.1</sup>	20.7 <sup>±12.8</sup>	-67.7 <sup>±15</sup>	17.5 <sup>±10.5</sup>	-17.3 <sup>±2.1</sup>	-16.4 <sup>±5</sup>	-41.4 <sup>±6.8</sup>	-12.4 <sup>±1.3</sup>
44.85/0.15	-20.0 <sup>±7.8</sup>	13.5 <sup>±7.2</sup>	-45.9 <sup>±13.4</sup>	11.4 <sup>±5.7</sup>	-13.7 <sup>±3.2</sup>	-13.5 <sup>±6.7</sup>	-37.4 <sup>±8.6</sup>	-9.4 <sup>±2.9</sup>
44.5/0.5	-10.3 <sup>±4.5</sup>	10.2 <sup>±6.3</sup>	-35.7 <sup>±10.6</sup>	9.3 <sup>±5.7</sup>	-10.3 <sup>±2.6</sup>	-11.2 <sup>±6.7</sup>	-33.3 <sup>±8.6</sup>	-6.9 <sup>±2.5</sup>

mit trockener Ausgangsbrennstoffzusammensetzung liefern einzelne verwendete Modelle für die Fälle mit Produktspezies im Ausgangszustand akkurate Ergebnisse wie in Abbildung 4.9

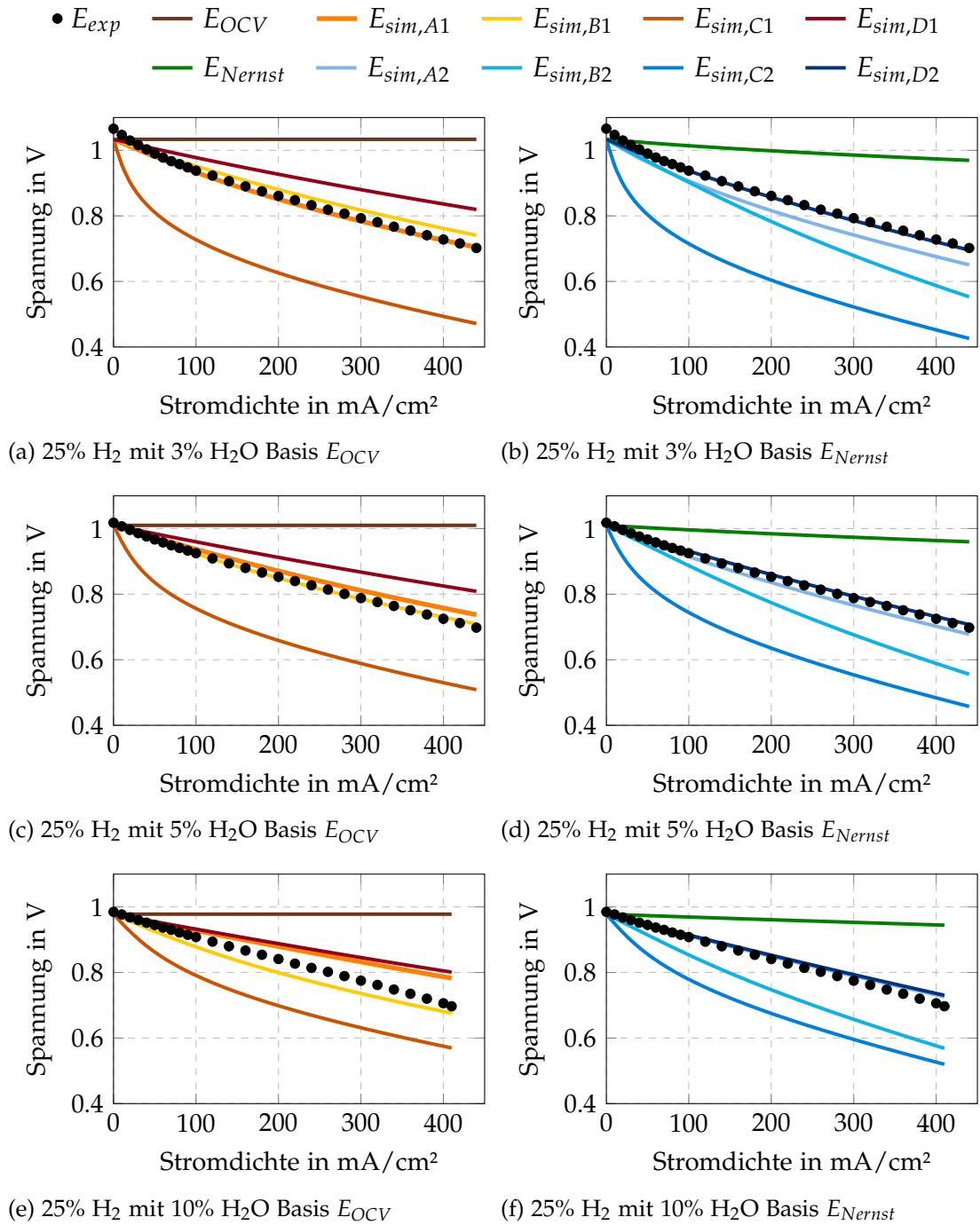


Abbildung 4.9: Vergleich Polarisationskurven aus Experiment und Simulation für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit 25% H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O: links Ergebnisse Basis  $E_{OCV}$  und rechts für Basis  $E_{Nernst}$

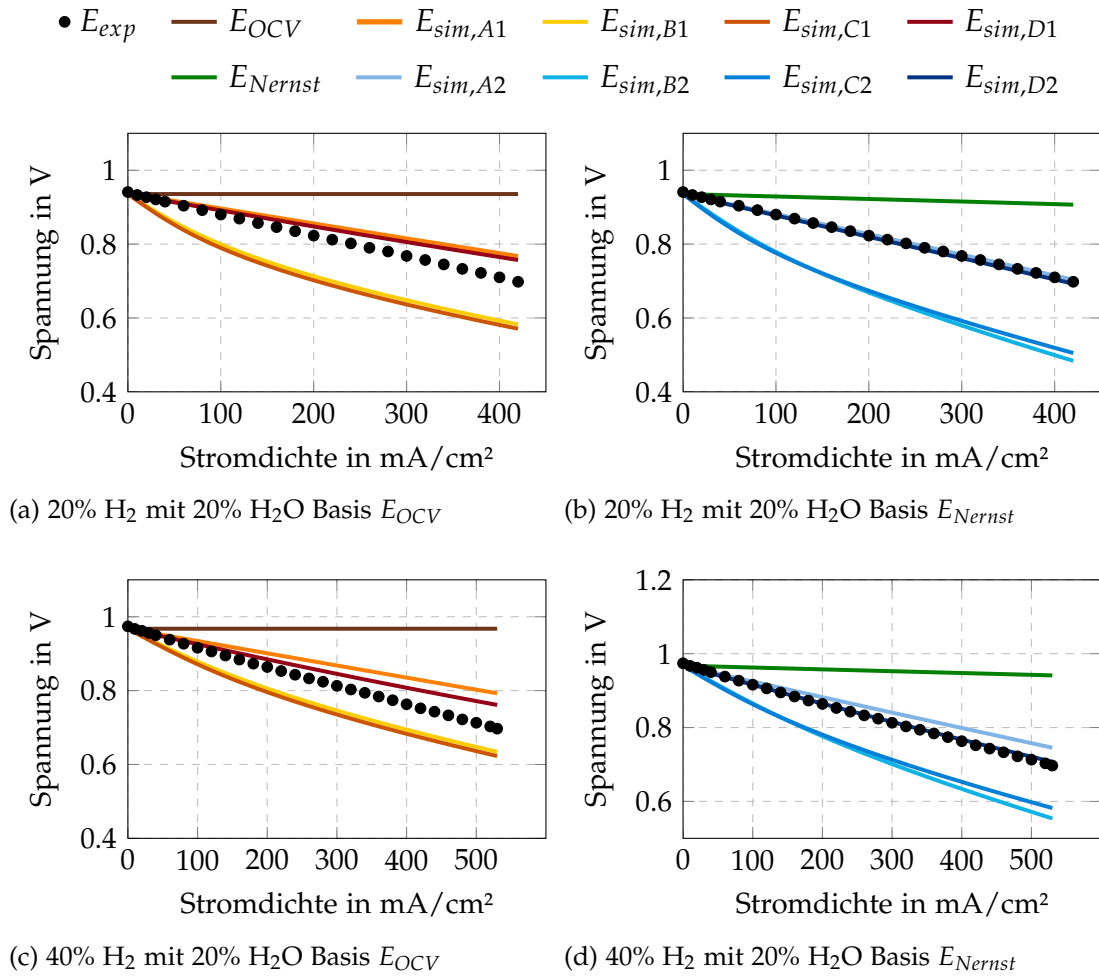


Abbildung 4.10: Vergleich Polarisationskurven aus Experiment und Simulationsvarianten für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O: links Ergebnisse Basis  $E_{OCV}$  und rechts Basis  $E_{Nernst}$ .



und Abbildung 4.10 dargestellt. Diese Abbildungen zeigen wiederum die am Versuchsstand gemessenen Spannungswerte (schwarze Punkte) und die zugehörigen simulierten Varianten der Polarisationskennlinien über die Stromdichte und sollten einen visuellen Überblick über die Verhaltensweisen der Modellvarianten geben. Bei sehr niedrigen Produktkonzentrationen ( $< 3\%$  H<sub>2</sub>O (a)–(b)) ist noch ein erhöhter Spannungsabfall der gemessenen Werte bei niedrigen Stromdichten erkennbar, wie bereits in Abschnitt 4.1.5 beschrieben. Bei ebendiesem Fall liegt die gemessene etwas über der berechneten Leerlaufspannung, welche für alle Modellvarianten gleich ist. Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass in der Realität im Vergleich zur Berechnung keine perfekte Durchmischung der Spezies vorliegt, was insbesondere bei einem sehr kleinen Produktspeziesanteil ins Gewicht fallen könnte. Bei größer werdenden Anteilen des Produktgases in der Ausgangszusammensetzung (5% H<sub>2</sub>O (c) bzw. 10% H<sub>2</sub>O (f)) sind sowohl die experimentellen, als auch die modellierten Polarisationskurven durchwegs linear und die Startwerte der Kurven (Leerlaufspannungen) sind beinahe ident. Die Validität der Bezugsbasen ist in diesen Fällen also gegeben. Eine Ausnahme im Bezug auf den linearen Verlauf stellt das Modell C (dunkelorange bzw. normalblau) dar. Dieses weist für alle Fälle einen regressiven Verlauf auf, welcher wie bei den Fällen ohne oder mit sehr wenig Produktspezies in der Einlasszusammensetzung stark von den Messwerten abweicht. In Tabelle 4.2 sind die relativen gemittelten Fehlerwerte mit Standardabweichung der Modellvarianten für die Betriebsfälle mit jeweils 25% H<sub>2</sub> und 3%, 5% und 10% H<sub>2</sub>O, sowie die Fälle mit 20% und 40% H<sub>2</sub> mit jeweils 20% H<sub>2</sub>O zusammengefasst, worin für jeden Betriebsfall die Modelle mit den kleinsten Fehlern schattiert sind. Betrachtet man die Fehlerwerte gemeinsam

Tabelle 4.2: Relative gemittelte Fehler mit Standardabweichung in % für Modellvarianten bei unterschiedlichen Betriebspunkten mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	M-A1	M-B1	M-C1	M-D1	M-A2	M-B2	M-C2	M-D2
25/3	-0.8 $\pm$ 0.7	2.0 $\pm$ 2.2	-23.9 $\pm$ 7.6	7.0 $\pm$ 5.7	-4.8 $\pm$ 1.8	-9.1 $\pm$ 6.5	-26.7 $\pm$ 9.3	-0.9 $\pm$ 0.6
25/5	2.2 $\pm$ 1.8	0.1 $\pm$ 0.6	-19.3 $\pm$ 7.1	6.7 $\pm$ 5	-1.8 $\pm$ 1	-8.8 $\pm$ 6.5	-22.3 $\pm$ 9.1	0.5 $\pm$ 0.5
25/10	4.6 $\pm$ 4	-3.3 $\pm$ 1.4	-13.4 $\pm$ 5.4	5.6 $\pm$ 4.8	1.1 $\pm$ 1.3	-9.4 $\pm$ 5.9	-16.3 $\pm$ 7.4	1.4 $\pm$ 1.4
20/20	4.0 $\pm$ 3.3	-11.0 $\pm$ 5.2	-12.1 $\pm$ 5.7	3.3 $\pm$ 2.8	0.2 $\pm$ 0.3	-16.8 $\pm$ 9.4	-16.1 $\pm$ 8.4	-0.5 $\pm$ 0.2
40/20	6.1 $\pm$ 4.6	-6.2 $\pm$ 2.8	-7.2 $\pm$ 3.3	3.8 $\pm$ 3.2	2.9 $\pm$ 2.3	-11.3 $\pm$ 6.4	-10.0 $\pm$ 5.1	0.3 $\pm$ 0.5

mit Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10, lassen sich die Modelle gut vergleichen. Bei Basis Leerlaufspannung A1–D1 zeigt sich, dass für unterschiedliche Betriebsfälle jeweils eine andere Modellvariante das beste Ergebnis liefert. Für den Fall 25% H<sub>2</sub> und 3% H<sub>2</sub>O (Abbildung 4.9 (a)) ist dies Variante A1 (orange), für die Fälle mit 5% und 10% H<sub>2</sub>O (Abbildung 4.9 (c) und (e)) B1 (gelb) und für die restlichen Fälle (Abbildung 4.10 (a) und (c)) Variante D1 (dunkelrot). Es zeichnet sich also keine Modellvariante ab, die auf Basis Leerlaufspannung für alle Fälle als die am besten geeignete bezeichnet werden kann. Für die Berechnungsbasis Nernstspannung liefern die Modelle A2 (graublau) und D2 (dunkelblau) sehr gute Annäherungen,

wobei zweiteres mit einer maximalen Fehlerabweichung von 1.4% und einer maximalen zugehörigen Standardabweichung des Fehlers von 1.4% für alle betrachteten Betriebsfälle sehr gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt. Da in das Modell der ohmschen Verluste nur die Stromdichte und die Temperatur einfließen, sind die maßgeblichen Einflüsse auf die Polarisationskurven in den Aktivierungs- und Konzentrationsverlusten zu suchen. Da die Modellvariante D2 abgesehen von den Betriebsfällen mit trockenen Brennstoffzusammensetzungen sehr genaue Ergebnisse liefert, kann davon ausgegangen werden, dass eine sehr gut passende Modellkombination für die einzelnen Verlustmechanismen gefunden wurde und dieses Modell über einen weiten Bereich der Betriebsfälle mit Wasserstoff und Wasserdampf eingesetzt werden kann. Zusätzlich lässt sich festhalten, dass diese Modellvariante von den untersuchten Varianten diejenige mit dem höchsten Detaillierungsgrad ist.

### 4.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Fälle mit Wasserstoff

Zusammenfassend lässt sich für die Fälle mit Wasserstoff festhalten:

- Die Fälle ohne Produktspezies in der Einlassbrennstoffzusammensetzung stellen Fälle dar, die markante Eigenheiten bezüglich des Spannungsverlaufs aufweisen, welche die vorgestellten Modelle schlecht nachbilden können. Die relativen mittleren Fehler liegen für alle Modelle über 5%.
- Auch wenn am Versuchsstand eine Brennstoffzusammensetzung ohne Produktspezies eingestellt wird, bedeutet dies nicht, dass sich keine Produktspezies auf Anodenseite befinden. Durch Leckage kann in geringen Mengen Sauerstoff zur Anode gelangen und dort in einem nicht elektrochemischen Vorgang mit dem Brennstoff reagieren, wodurch Produktspezies bereits im Leerlauf vorhanden sein können und das Verhalten der Zelle beeinflussen. Werden diese Möglichkeiten bei der Modellberechnung berücksichtigt, können bessere Ergebnisse erzielt werden, wenngleich ein deutlicher Fehler bei allen Modellvarianten vorhanden bleibt.
- Für die untersuchten Fälle mit Produktspezies im Eingangsbrennstoffgemisch liefern einzelne Modellvarianten sehr gute Ergebnisse. Als nicht geeignet können die Varianten C1, B2 und C2 genannt werden, die sehr stark von den Versuchswerten abweichen. Offensichtlich verwenden diese Modelle keine zutreffenden Faktoren für die Berechnung der Austauschstromdichte (siehe Abschnitt 2.2), welche maßgeblich für die Höhe der Aktivierungsverluste sind. Auf Basis Leerlaufspannung liefert Modellvariante A1 für alle Betriebsfälle gut zu den experimentellen Polarisationskurven passende Ergebnisse und gibt hinsichtlich Fehler und Standardabweichung auch eine gute Konstanz wieder. Auf Basis Nernstspannung liefert Variante D2 für alle untersuchten Betriebszustände mit Abstand die genauesten Ergebnisse. Trotz Variation der Brennstoffzusammensetzung über einen weiten Bereich berechnet das Modell Polarisationskurven mit sehr

geringen Abweichungen von den experimentellen Kennlinien. Die Qualität der durch dieses Modell erhaltenen Kennlinien kann daher als sehr gut eingestuft werden, weswegen diese Variante für weiterführende Arbeiten als die sinnvollste erscheint. In Abbildung 4.11 sind die vier Modellvarianten mit den geringsten Fehlerwerten für die untersuchten Fälle wo Produktspezies vorhanden sind noch einmal in Form eines Fehlerbalkendiagramms dargestellt.

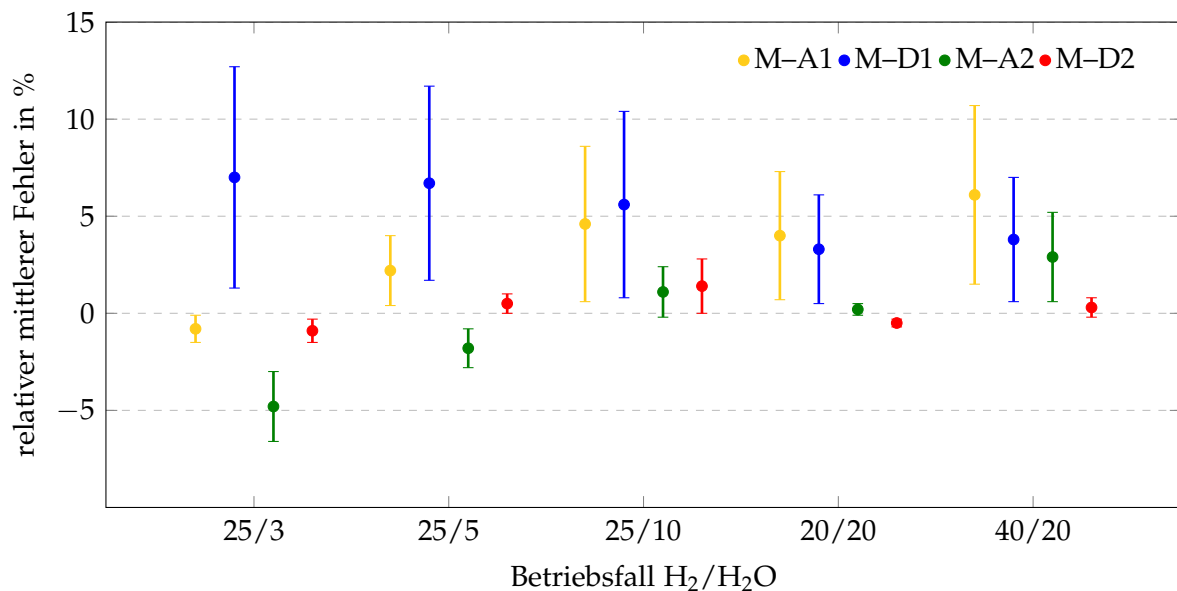


Abbildung 4.11: Relative gemittelte Fehler der akkuratesten Modellvarianten für Betriebsfälle mit Produktspezies.

- Es macht einen sehr großen Unterschied welcher Grundbezug für die Modellierung verwendet wird. Wird als Basis die Leerlaufspannung herangezogen, müssen andere Modellvarianten verwendet werden als bei der Nernstspannung. Darüber hinaus ist es wichtig die verwendeten Modelle entsprechend der Basis anzuwenden auf die sie bezogen werden. So sollten für das Nernstspannungsmodell Verlustmodelle verwendet werden, welche ebenfalls die – über die Stromdichte – veränderlichen Partialdrücke der Produkt- und Eduktspezies heranziehen. Selbiges gilt auch für das Leerlaufspannungsmodell. Da bei der Berechnung der Leerlaufspannung die Partialdrücke der unverbrauchten Spezies am Einlass verwendet werden, sollten dieselben Drücke auch für die Verlustmodelle die Basis bilden.
- Ergebnisse aus Simulationen sollten in gewisser Weise Idealfälle darstellen und daher Messergebnisse nicht unterschätzen, sondern viel mehr die theoretisch bestmögliche Performance wiedergeben und so Vergleiche und Fehlerquellensuche für Praxisfälle ermöglichen und unterstützen.

## 4.2 Untersuchung Betrieb nicht degradiertes Zellen: Betrieb mit Kohlenmonoxid

Analog zu vorhergehenden Ausführungen für die Betriebsfälle mit Wasserstoff und dessen Produktspezies Wasserdampf werden folgend die Ergebnisse für den Betrieb mit Kohlenmonoxid und Kohlendioxid dargestellt, erklärt und interpretiert. Die elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid weist viele Ähnlichkeiten zu der Reaktion von Wasserstoff zu Wasserdampf auf. Wie später noch gezeigt wird, umfasst dies ein fast gleich hohes Standardpotential bei hohen Temperaturen, dieselbe Anzahl frei werdender Elektronen pro Reaktion ( $z = 2$ ) und die Anzahl der vorhandenen Spezies (und damit unter Annahme einer konstanten Stromdichte dieselben Partialdrücke). Die folgenden Betrachtungen basieren auf Gleichgewichtsberechnungen (BDR: siehe Abbildung 4.22), dass beim Betrieb mit Kohlenmonoxid bei einer hohen Temperatur von 700 oder 800°C keine oder nur sehr geringe Kohlenstoffablagerungen an der Zelle auftreten. Wie sich dies tatsächlich verhält wird in Abschnitt 4.3 diskutiert. Zu Beginn werden Berechnungsergebnisse für die einzelnen Verlustarten der Polarisationskurvenberechnung präsentiert und danach die Gesamtergebnisse, also die Polarisationskennlinien an sich, mit experimentellen Daten verglichen. Darüber hinaus wird versucht Zusammenhänge zwischen dem Betrieb mit Wasserstoff und dem Betrieb mit Kohlenmonoxid zu identifizieren.

### 4.2.1 Berechnungsergebnisse für Leerlauf- und Nernstspannung

In Abbildung 4.12 sind die Nernstspannungskurven für verschiedene Einlassbrennstoffzusammensetzungen mit Kohlenmonoxid und dessen Produktspezies Kohlendioxid dargestellt. Die Leerlaufspannung ist für die einzelnen Betriebsfälle jeweils bei  $i = 0$  als Stern dargestellt. Von dieser ausgehend sind die Nernstspannungskurven abhängig von der Stromdichte aufgetragen. Es bietet sich ein sehr ähnliches Bild wie bei den Fällen mit Wasserstoff. Befindet sich in der Einlasszusammensetzung noch kein Produktgas (hellblaue und dunkelgraue Linien), so ergibt sich für die Leerlaufspannung theoretisch ein unendlich hoher Wert. Analog zu Wasserstoff wurde daher ein sehr geringer Partialdruck (10 Pa) für Kohlendioxid angenommen um einen sinnvollen Wert aus der Berechnung zu erhalten. Von der sehr hohen Leerlaufspannung von etwa 1.3 V, welche man so erhält, zeigt sich ein starker Spannungsabfall bei niedrigen Stromdichten und der Verlauf wird zunehmend linearer. Befindet sich bereits ein gewisser Betrag der Produktspezies in der Startzusammensetzung, so erhält man von Beginn an einen annähernd linearen Verlauf (dunkelblaue, grüne, hellgraue und orange Linien). Selbst die Spannungshöhen der Fälle mit Kohlenmonoxid sind denen mit Wasserstoff sehr ähnlich. Dies begründet sich darauf, dass die Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen dieser Brennstoffe bei hohen Temperaturen in der gleichen Größenordnung liegen. Nach Gleichung (1.18) und

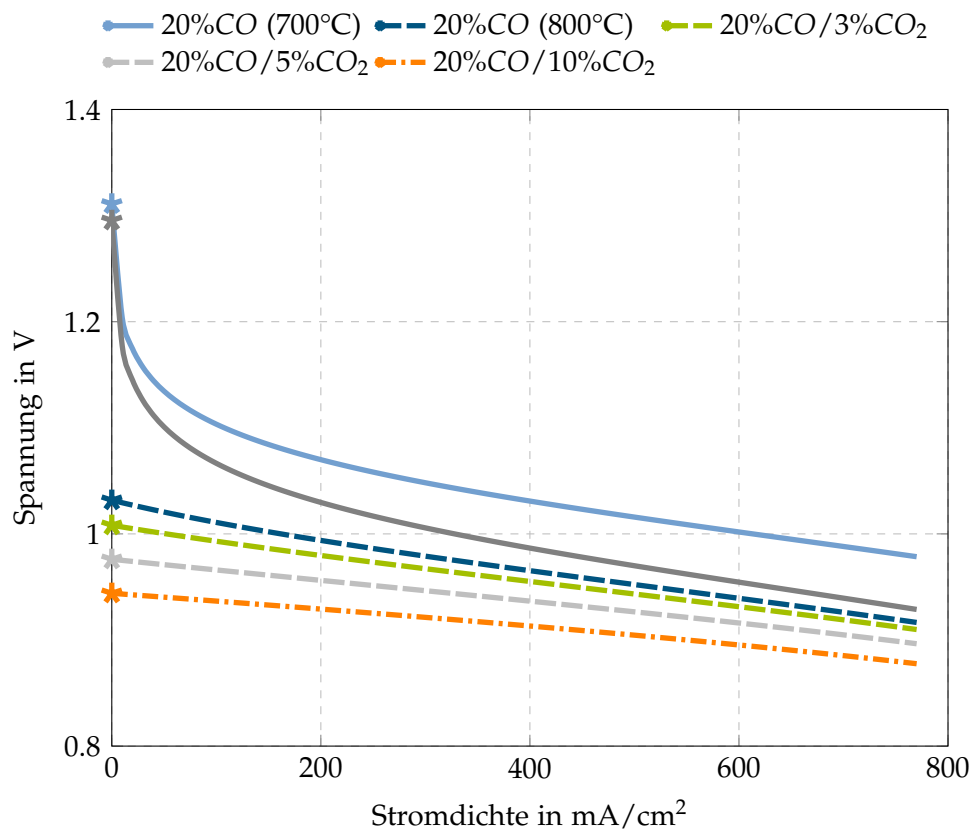


Abbildung 4.12: Vergleich Simulationsbasis für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit CO und CO<sub>2</sub>:  $E_{OCV}$  und  $E_{Nernst}$ .

Gleichung (1.19) ergeben sich bei 800°C (1073 K) für die freien Gibb'schen Reaktionsenthalpien bei Standarddruck:

$$\Delta_R^{H_2} G_m^0(1073 \text{ K}) = -246202 + 54.758 \cdot 1073 = -187447 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_R^{CO} G_m^0(1073 \text{ K}) = -282150 + 86.735 \cdot 1073 = -189083 \text{ J/mol}$$

Zusätzlich gleichen sich die beiden Reaktionen hinsichtlich der für die Oxidation benötigten Menge an Sauerstoff und die bei der Reaktion frei werdende Elektronenzahl ( $z = 2$ ). Daraus folgt, dass die Reaktionen auch ähnlich hohe Standardpotentiale haben. Je weniger Brennstoffspezies auf Anodenseite bzw. Sauerstoff auf Kathodenseite vorhanden sind, desto eher wird bei konstanten Volumenströmen durch die Zelloberflächen der Punkt erreicht an dem der Brennstoff oder der Sauerstoff verbraucht ist, weshalb die Nernstspannungsverläufe bei einer maximalen Stromdichte von etwa  $780 \text{ mA/cm}^2$  enden (bei Betriebsfällen mit 20% CO und Luftüberschuss).

#### 4.2.2 Berechnungsergebnisse Aktivierungsverluste Kohlenmonoxid

Die Ergebnisse der Aktivierungsverluste für die Betriebsfälle mit Kohlenmonoxid sind den Betriebsfällen mit Wasserstoff sehr ähnlich, was sich auf die Verwendung desselben Modells mit denselben Faktoren für die Berechnung der Austauschstromdichte  $i_0$  begründet. Die Darstellung derselben erfolgt in Abbildung 4.13 (a) bis (f). Darin sind die 8 Gesamtmodelle der Aktivierungsverluste visualisiert. Gleiche Farben bedeuten darin gleiche Grundmodelle A–D, und strichlierte oder durchgezogene Linien die Druckbezüge  $v_1$  bzw.  $v_2$ . Der Betriebsfall ohne Produktspezies in der Einlassgaszusammensetzung wurde für zwei Temperaturen, 700°C (a) und 800°C (b) berechnet. Hier zeigt sich, dass bei niedrigeren Temperaturen durch alle Modelle höhere Verluste vorhergesagt werden. Es zeichnet sich bei beiden Temperaturen für die Modellvarianten A (orange) und C (blau) ein Sprung bei sehr kleinen Stromdichten ab, welcher bereits bei den Betriebsfällen mit Wasserstoff als in Frage zu stellen beschrieben wurde. Kommen schon zu Beginn Produktspezies in der Brennstoffzusammensetzung hinzu, so finden sich keine derartigen Sprünge wieder (c) – (f). Nur Modell C (blau) zeigt durchwegs sehr steile Gradienten bei kleinen Stromdichten. Die einzelnen Modellvarianten liegen analog zu den Fällen bei Wasserstoff sehr weit auseinander. Bei allen Betriebsfällen ergeben sich für die Varianten B (grau) und C (blau) die höchsten Verluste, Varianten A (orange) und D (grün) liegen wie schon bei Wasserstoff niedriger. Dies begründet sich auf die unterschiedlichen Faktoren, welche für die Berechnung der Austauschstromdichte verwendet wurden (siehe Abschnitt 2.2). Es lässt sich wiederum feststellen, dass mit steigendem Produktspeziesanteil in der Einlassbrennstoffzusammensetzung die Verluste bei allen Modellen sinken. Man beachte hierzu Abbildung 4.13 (b) bis (f) und die Skalierung der einzelnen Diagramme. Vergleicht man die Grundmodellvarianten A–D hinsichtlich Variation des Bezugsdruckes ( $v_1$  strichlierte,  $v_2$  durchgezogene Linien) zeigen sich bei den Fällen ohne Produktspezies (a)

und (b) mit Ausnahme von Modell D (grün) massive Unterschiede. Je größer der Anteil der Produktspezies, desto kleiner werden die Unterschiede bei allen Modellen, wobei Modell D (grün) mit durchgehend sehr kleinen Differenzen hervorzuheben ist. Modell B (grau) zeigt bei allen Betriebsfällen deutliche Abweichungen. Es ist also bei Betriebsfällen mit kleinen Produktspeziesanteilen am Einlass ein klarer Einfluss der verwendeten Bezugsdruckannahmen auszumachen.

### 4.2.3 Berechnungsergebnisse Konzentrationsverluste Kohlenmonoxid

Die Ergebnisse der Berechnung der Konzentrationsverluste für den Betrieb mit Kohlenmonoxid sind in Abbildung 4.14 (a) bis (f) dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen Variante V1 und die strichlierten Linien Variante V2, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, dar. Für die Betriebsfälle ohne Produktspezies in der Ausgangsbrennstoffzusammensetzung (a) und (b) zeigt sich wie bei den Betriebsfällen mit Wasserstoff jeweils ein Sprung. Vergleicht man den Fall bei 700°C mit dem bei 800°C, so lässt sich feststellen, dass bei niedrigerer Temperatur die Konzentrationsverluste laut Berechnung kleiner sind. Dies begründet sich darauf, dass die Temperatur proportional in die Berechnung einfließt (siehe Abschnitt 2.1.4). Wie bei den Betriebsfällen mit Wasserstoff nehmen die Diffusionsverluste mit zunehmendem Anteil an Produktspezies im Ausgangsgas für beide Modellvarianten ab. Dies ist auf die Partialdruckverhältnisse zurückzuführen. Die kathodenseitigen Diffusionsverluste sind im Vergleich zu den Verlusten auf Anodenseite sehr klein. Die Gründe dafür wurden bereits bei den Betriebsfällen mit Wasserstoff beschrieben (Abschnitt 4.1.4) und liegen in der sehr kleinen Dicke der Kathode und dem speziellen Reaktionsablauf. Abbildung 4.15 (a) bis (f) zeigt für Variante v2 die berechneten Konzentrationsverluste in Strömungsrichtung für die einzelnen Zellsegmente auf Anodenseite für verschiedene Betriebsfälle (analog zu Abbildung 4.14). Die Berechnung erfolgte für 9 Segmente in Strömungsrichtung. Für jedes Segment sind die Spannungsverluste aufgetragen, wobei unterschiedliche Farben der Kurven für konstante Stromdichten stehen. Bei allen Betriebsfällen sind die berechneten Verluste zu Beginn der Zelle am höchsten und nehmen dann in Strömungsrichtung ab, bis ab Mitte der Zelle Druckverhältnisse vorherrschen, bei denen das vorliegende Modell negative Werte ergibt. Analog zu den Berechnungen für die Betriebsfälle mit Wasserstoff werden die negativen Verlustwerte korrigiert und damit nullgesetzt. Für die Fälle ohne Produktspezies in der Einlasszusammensetzung des Brennstoffgases (a) und (b) sind die Verluste selbst bei geringen Stromdichten sehr hoch (siehe auch Abbildung 4.14 (a) und (b)) und weisen eine regressive Abnahme bis zur Zellmitte auf. Für alle übrigen Betriebsfälle sind die Diffusionsverluste bei kleiner Stromdichte klein und steigen mit steigender Stromdichte (siehe Abbildung 4.15 (c) bis (f)). Hier zeigt sich deutlich der Einfluss der Druckdifferenz, welche bei sehr geringen Produktspeziesanteilen am Einlass der Zelle bereits bei kleinen Stromdichten Werte annimmt, die zu hohen Verlusten

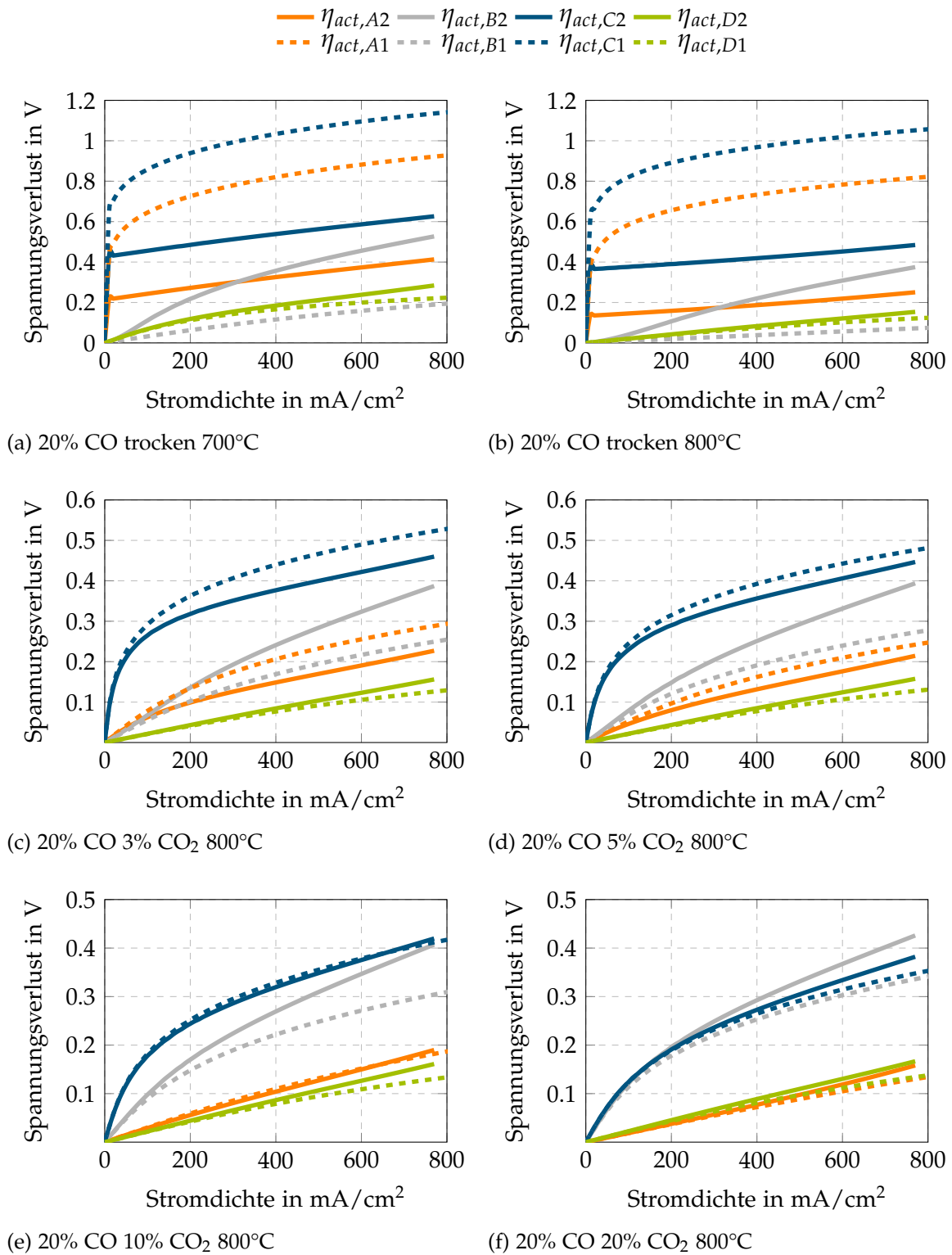


Abbildung 4.13: Simulation Aktivierungsverluste verschiedener Modelle für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit CO.



führen (siehe Gleichung (2.30)). Über die Zelle in Strömungsrichtung gesehen, fallen die Verluste der einzelnen Segmente annähernd linear bis zur Zellmitte ab. Je höher die Stromdichte, desto höher die Diffusionsverluste, die laut Berechnung auftreten. Die vorgestellten Berechnungsergebnisse weisen höhere Verluste auf als bei den Betriebsfällen mit Wasserstoff. Da die verwendeten Konzentrationen für die Betriebsfälle mit Wasserstoff jedoch nicht exakt die gleichen sind (25% H<sub>2</sub> im Vergleich zu 20% CO) wurde das Verhalten im Matlab-Modell für exakt dieselben Fälle ( $v_{CO} = v_{H_2}$  und  $v_{CO_2} = v_{H_2O}$ ) überprüft, wobei festgestellt wurde, dass sich nur minimale Unterschiede in der Höhe der Diffusionsverluste ergeben. Diese liegen in einer Größenordnung von  $10^{-4}$ . Dies bedeutet, dass die stoffspezifischen Größen wie molare Masse, Kollisionsdurchmesser und Kollisionsenergie nur geringen Einfluss auf die Höhe der Diffusionsverluste nehmen.

### 4.2.4 Polarisationskurven aus experimentellen Versuchen

Für den Betrieb mit Kohlenmonoxid liegen zum Zeitpunkt der Abfassung der vorliegenden Arbeit experimentelle Polarisationskennlinien nur für die Betriebseinstellungen mit 20% CO und ohne Produktspezies am Einlass bei unterschiedlichen Temperaturen mit 700°C und 800°C vor. Diese gemessenen Kennlinien sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Versuche wurden jeweils bis zur Spannungsgrenze von 0.7 V bezüglich Nickeloxidation durchgeführt. Im Vergleich zu den Versuchskennlinien im Betrieb mit Wasserstoff wird bei 800°C (hellblaue Linie) nur eine maximale Stromdichte von etwa 240 mA/cm<sup>2</sup> erreicht. Dass sich bei Kohlenmonoxid eine so viel schlechtere Performance bei gleichen Betriebsbedingungen einstellt lässt auf höhere Verlustbeträge schließen. Vermutlich ergeben sich diese in erster Linie durch eine niedrigere Reaktivität von Kohlenmonoxid verglichen mit Wasserstoff, was sich in höheren Aktivierungsverlusten äußert. Bei einer Temperatur von 700°C (graue Linie) stellt sich sogar nur eine maximale Stromdichte von 160 mA/cm<sup>2</sup> ein, was sich primär auf noch höhere Aktivierungsverluste und eine verminderte Leitfähigkeit des Elektrolyten begründen dürfte. Die Leerlaufspannung für den Fall bei 800°C ist nur etwa 0.05 V niedriger als bei dem trockenen Betriebsfall mit 45% Wasserstoff. Es zeigt sich zudem analog zu den trockenen Betriebsfällen mit Wasserstoff ein starker Spannungsabfall bei niedrigen Stromdichten für beide Betriebsfälle, was auf die Druckverhältnisse (sehr geringer Produktspeziesanteil) und erhöhte Aktivierungsverluste begründet sein kann. Die Verluste bei Betrieb mit Kohlenmonoxid sind also zusammenfassend offensichtlich wesentlich höher als im Betrieb mit Wasserstoff. Wird zusätzlich die Temperatur verringert, fallen die Verluste zudem noch stärker.

### 4.2.5 Vergleich Ergebnisse aus Simulation und Versuch

Es wurde gezeigt, dass die Modelle zur Berechnung der Verluste bei Betrieb mit Kohlenmonoxid sehr ähnliche Ergebnisse liefern wie bei Betrieb mit Wasserstoff. Demnach ergeben auch

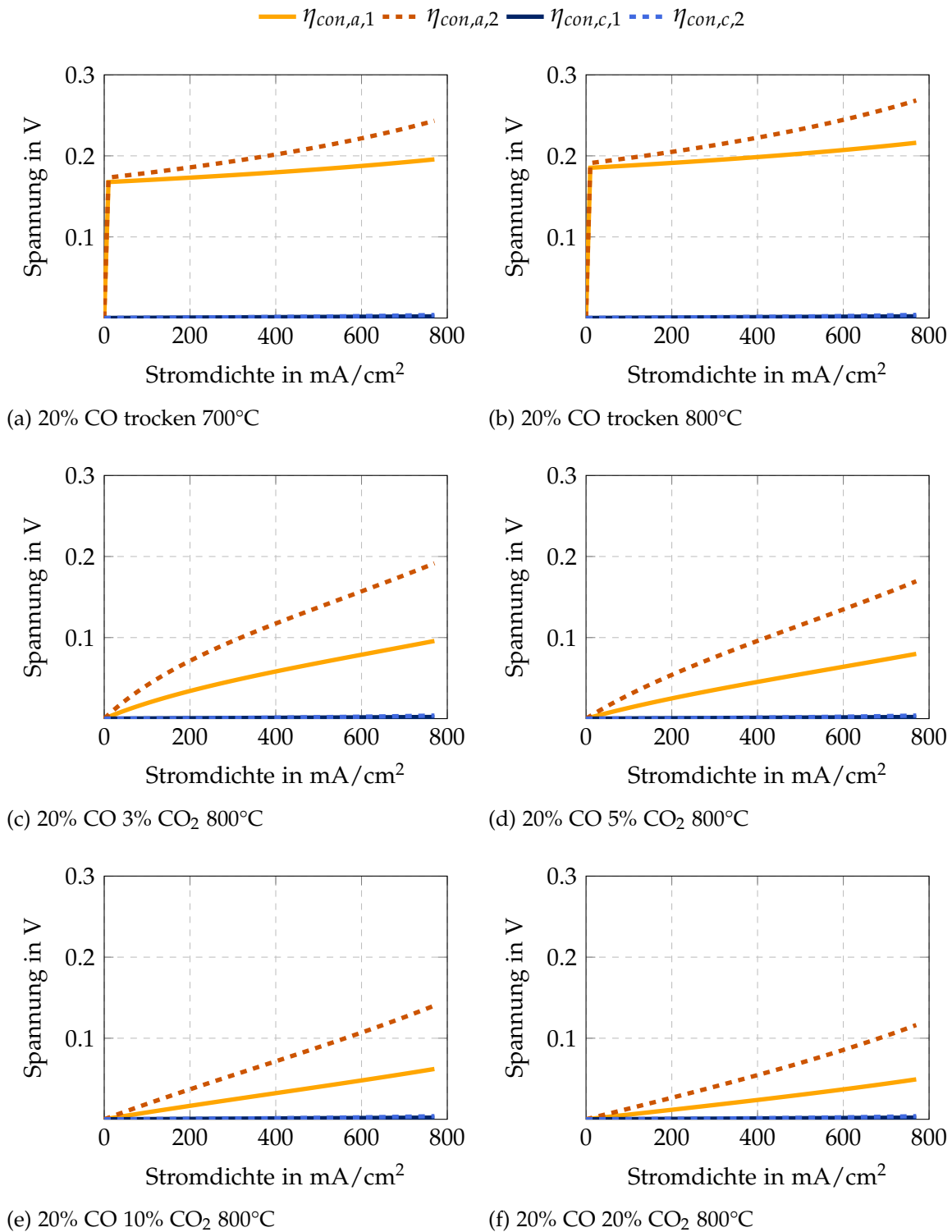
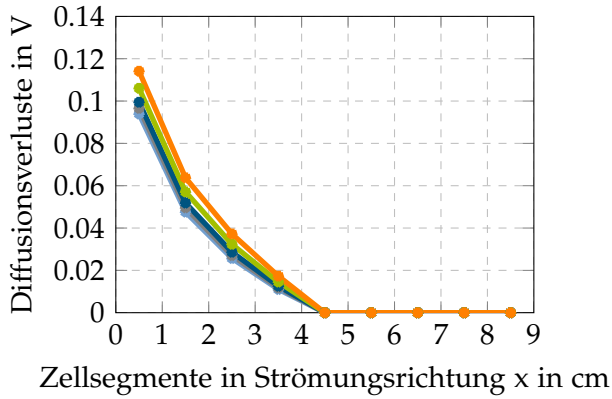
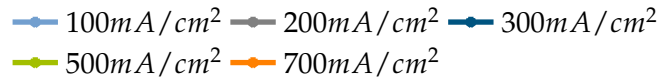
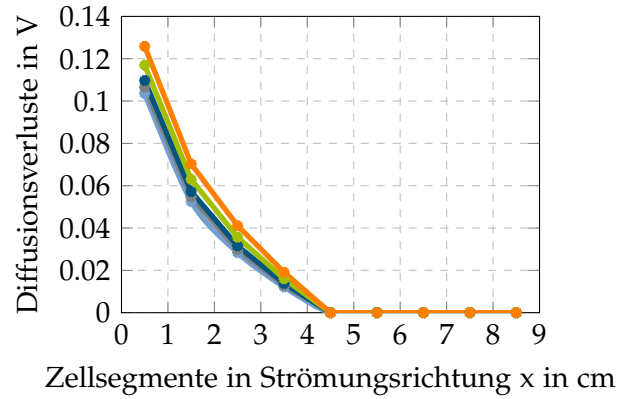


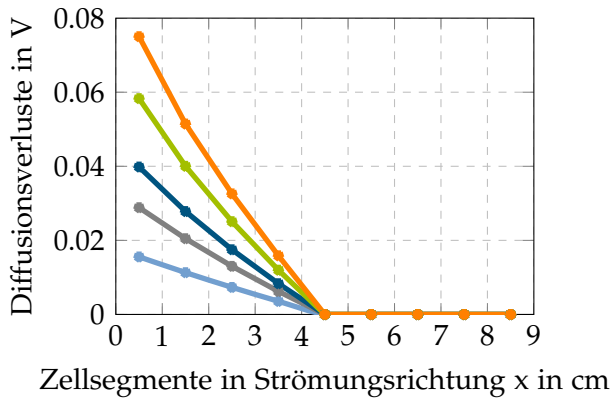
Abbildung 4.14: Simulation Konzentrationsverluste für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit CO.



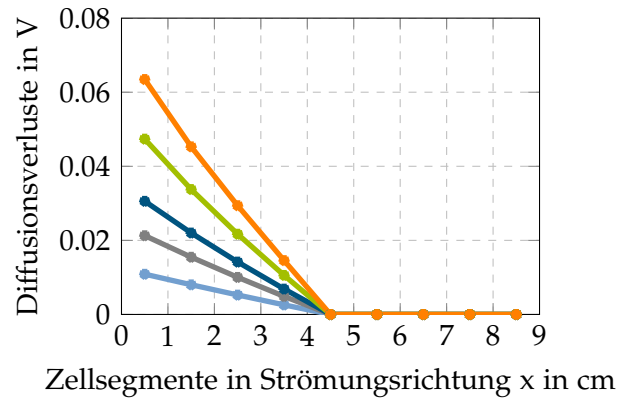
(a) 20% CO mit 0% CO<sub>2</sub> bei 700°C.



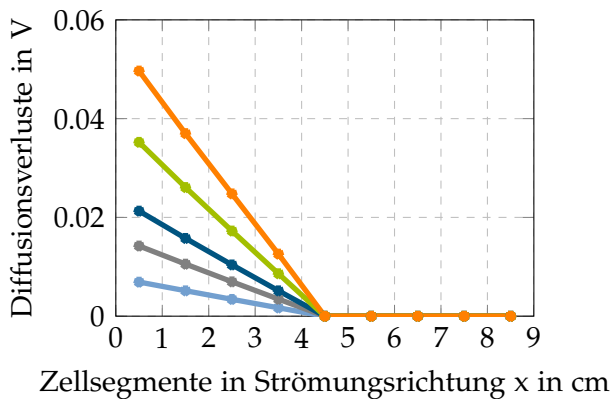
(b) 20% CO mit 0% CO<sub>2</sub> bei 800°C.



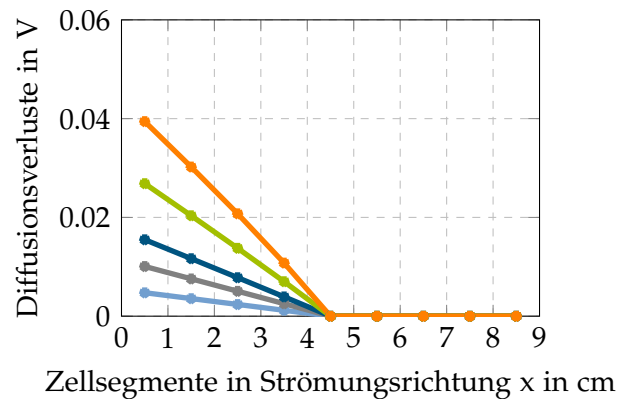
(c) 20% CO mit 3% CO<sub>2</sub> bei 800°C.



(d) 20% CO mit 5% CO<sub>2</sub> bei 800°C.



(e) 20% CO mit 10% CO<sub>2</sub> bei 800°C.



(f) 20% CO mit 20% CO<sub>2</sub> bei 800°C.

Abbildung 4.15: Verlauf der Diffusionsverluste in Strömungsrichtung der Zelle für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen mit CO und verschiedene Stromdichten.

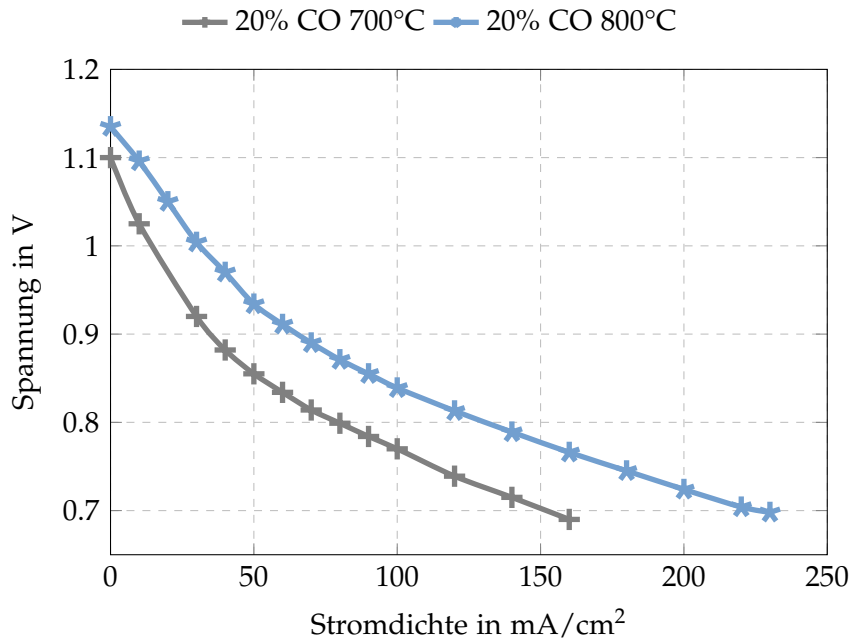


Abbildung 4.16: experimentelle Polarisationskurven mit Brennstoff Kohlenmonoxid.

die Gesamtmodelle aus der Simulation ähnliche Ergebnisse wie bei Betrieb mit Wasserstoff. Betrachtet man die Messdaten der Polarisationskurven im Betrieb mit Kohlenmonoxid, so stellt man fest, dass sich jedoch erhebliche Unterschiede zu Wasserstoff einstellen. Hieraus ergibt sich die Frage ob eine Variante der Gesamtmodelle passende Ergebnisse für die Betriebsfälle mit Kohlenmonoxid und Kohlendioxid liefern kann. In Abbildung 4.17 (a) bis (b) sind die experimentellen Messpunkte der Polarisationskennlinie aus dem Versuch (schwarze Punkte) und als Vergleich dazu die berechneten Kennlinien für den Betriebsfall mit 20% CO ohne Produktspezies bei einer Temperatur von 700°C (973 K) dargestellt. Analog zu vorhergehenden Vergleichen zwischen simulierten und gemessenen Kennlinien sind jeweils auf der linken Seite die Modellvarianten auf Basis Leerlaufspannung und auf der rechten Seite Modellvarianten auf Basis Nernstspannung angeführt. Wie bereits angegeben verhalten sich die Simulationsmodelle ähnlich wie bei den Betriebsfällen mit Wasserstoff. Zur Abschätzung der Qualität der einzelnen berechneten Kennlinien sind in Tabelle 4.3 die relativen gemittelten Fehlerwerte über die Stromdichte und die zugehörige Standardabweichung für verschiedene Betriebsfälle zusammengefasst. Für den Fall ohne Produktspezies (bzw. mit minimalem Anteil von 10 Pa) (a) liegen die Varianten A1 (orange) und C1 (dunkelorange) deutlich unter den Messergebnissen und verzeichnen einen Sprung bei sehr geringen Stromdichten. Die Varianten B1 (gelb) und D1 (dunkelrot) sind über die Stromdichte annähernd linear und überschätzen die Messwerte deutlich. Die mittleren Abweichungen von den experimentellen Daten liegen für die vier Varianten über  $|25\%|$ , also sehr hoch. Wie schon bei Wasserstoff können die Modelle auf Basis Leerlaufspannung die experimentelle Kennlinie bei dem Betriebsfall mit Kohlenmonoxid ohne Produktspezies im Eingangsbrennstoffgemisch nicht gut nachbilden. Bei Basis Nernstspannung (b) zeigen sich klare Unterschiede zu dem trockenen Betriebsfall mit Wasser-

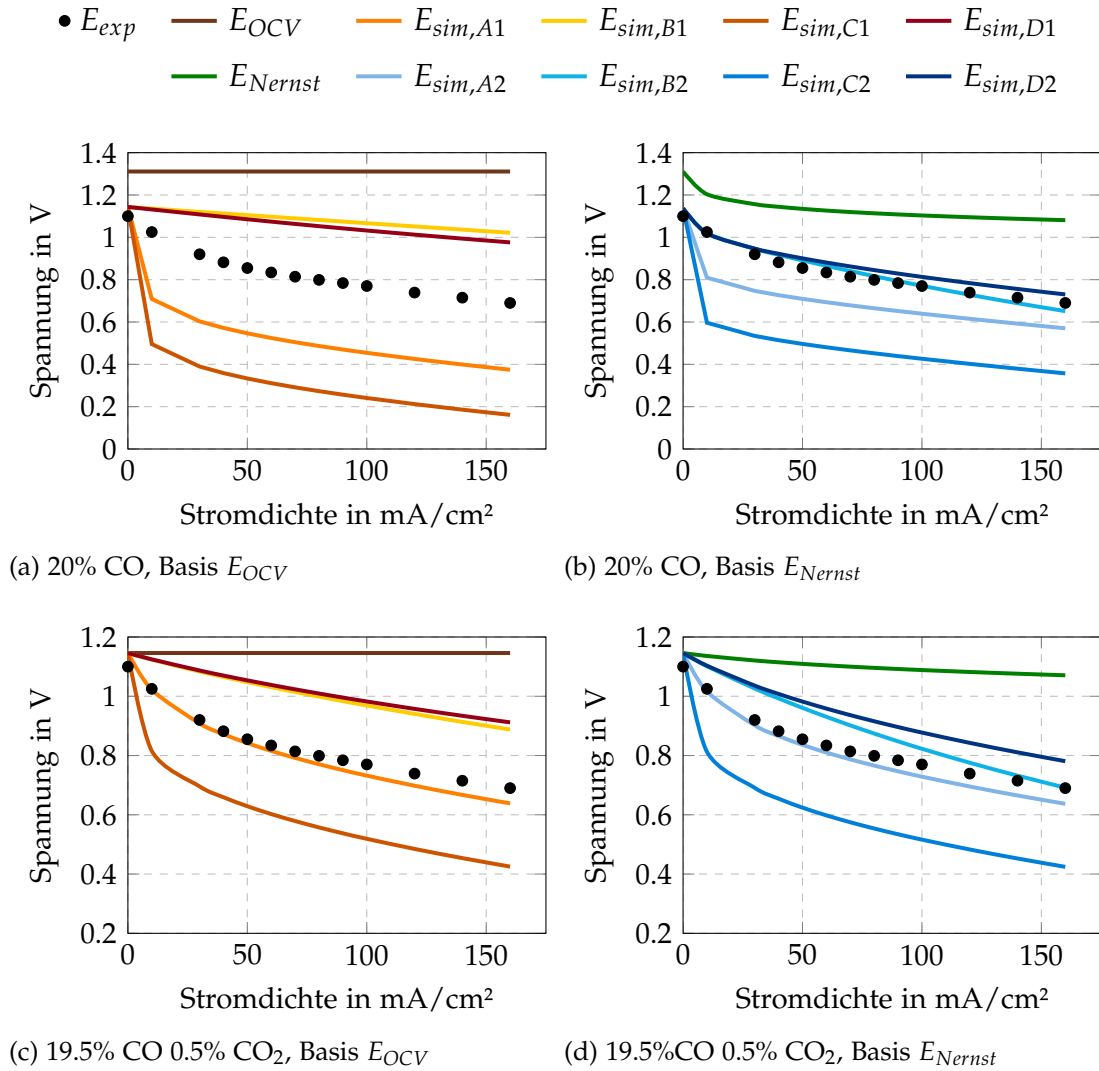


Abbildung 4.17: Vergleich Experiment und Simulation der Polarisationskurven für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit CO bei 700°C: links Ergebnisse Basis  $E_{OCV}$  und rechts Basis  $E_{Nernst}$

stoff (Abbildung 4.8), bei dem die Versuchsdaten von allen Modellen deutlich unterschätzt wurden ( $> |12\%|$ ). Die Kennlinien der Modelle B2 (hellblau) und D2 (dunkelblau) nähern die experimentelle Kurve gut an, wobei der sehr kleine mittlere Fehlerwert von 1.1% von B2 dadurch zustande kommt, dass die berechnete die experimentelle Kennlinie bis zu einer Stromdichte von etwa  $100 \text{ mA/cm}^2$  überschätzt und bei höheren Stromdichten unterschätzt. Das Modell bildet also im Vergleich zu den anderen Modellvarianten die gemessene Steigung der Polarisationskurve nicht gut ab, was auf die Modellierung der Aktivierungsverluste zurückzuführen ist, da die Steigungen bei den anderen Modellen A2, C2 und D2 ähnlich der Steigung der gemessenen Daten sind und aber dieselben Verlustmodelle für ohmsche- und Konzentrationsverluste verwenden. Durch die Mittelung der Fehlerwerte für Modell B2 gleichen sich die positiven und negativen Fehlerwerte aus und ergeben einen sehr kleinen gemittelten Wert. Aus diesem Grund ist es wichtig die zugehörige Standardabweichung zu betrachten, welche in diesem Fall deutlich höher ist als bei Modellvariante D2, welche einen höheren mittleren Fehler, aber eine passendere Steigung ausgibt. Varianten A2 (graublau) und C2 (blau) unterschätzen wie bei Basis Leerlaufspannung (a) die Versuchswerte deutlich. In den Betriebsfällen Abbildung 4.17 (c) und (d) wird die Möglichkeit zu Rate gezogen, dass im experimentellen Versuch Undichtigkeiten oder aus einem anderen Grund nicht exakt die eingestellte Brennstoffzusammensetzung vorhanden war und so die Messergebnisse verfälscht wurden. Gelangt Luft durch Leckage auf die Anodenseite und reagiert dort ( $\text{O}_2$ ) durch direkte Oxidation mit Kohlenmonoxid, so nehmen diese Spezies nicht an den elektrochemischen Abläufen der Brennstoffzelle teil und es befindet sich weniger CO und um denselben Betrag mehr  $\text{CO}_2$  in der Anodenkammer. Zusätzlich besteht wie später noch diskutiert die Möglichkeit einer Konzentrationsverschiebung der Spezies durch die Boudouard-Reaktion (BDR). Dies wird bei der Berechnung annähernd durch eine entsprechende Anpassung der molaren Anteile (Partialdrücke) in der Eingangszusammensetzung berücksichtigt. Als erste Näherung wurde die Brennstoffzusammensetzung mit 19.5% CO und 0.5%  $\text{CO}_2$  gewählt. Es zeigt sich, dass die Berechnungsmodelle auf Basis Leerlaufspannung (c) keine so markanten Sprünge mehr aufweisen und die berechnete Leerlaufspannung in etwa der gemessenen entspricht. Modellvarianten B1 (gelb) und D1 (dunkelrot) überschätzen und Variante C1 (dunkelorange) unterschätzt die Versuchswerte nach wie vor stark. Die gemittelten relativen Fehler (Tabelle 4.3) liegen für diese jeweils über  $|20\%|$ . Variante A1 (orange) zeigt jedoch eine gute Annäherung der experimentellen Werte mit einem mittleren relativen Fehler von  $-2.9\%$  und einer Standardabweichung von 3.1%. Das Gefälle der Kennlinie ist etwas zu groß, was daran liegen könnte, dass die ohmschen Verluste bei niedrigerer Temperatur durch die Modellierung zu hoch berechnet werden. Die Modelle auf Basis Nernstspannung A2–D2 zeigen ein ähnliches Verhalten. Modellvarianten B2 (hellblau) und D2 (dunkelblau) überschätzen und C2 (blau) unterschätzt die gemessene Kennlinie. Variante A2 (graublau) nähert die experimentelle Kennlinie deutlich am besten an. Der relative gemittelte Fehler liegt bei  $-3.4\%$ , was eine leichte Unterschätzung bedeutet, bei einer Standardabweichung von 3%. Wie beim Modell A1 auf Basis Leerlaufspannung ist das Gefälle der Kennlinie verglichen mit den experimentellen

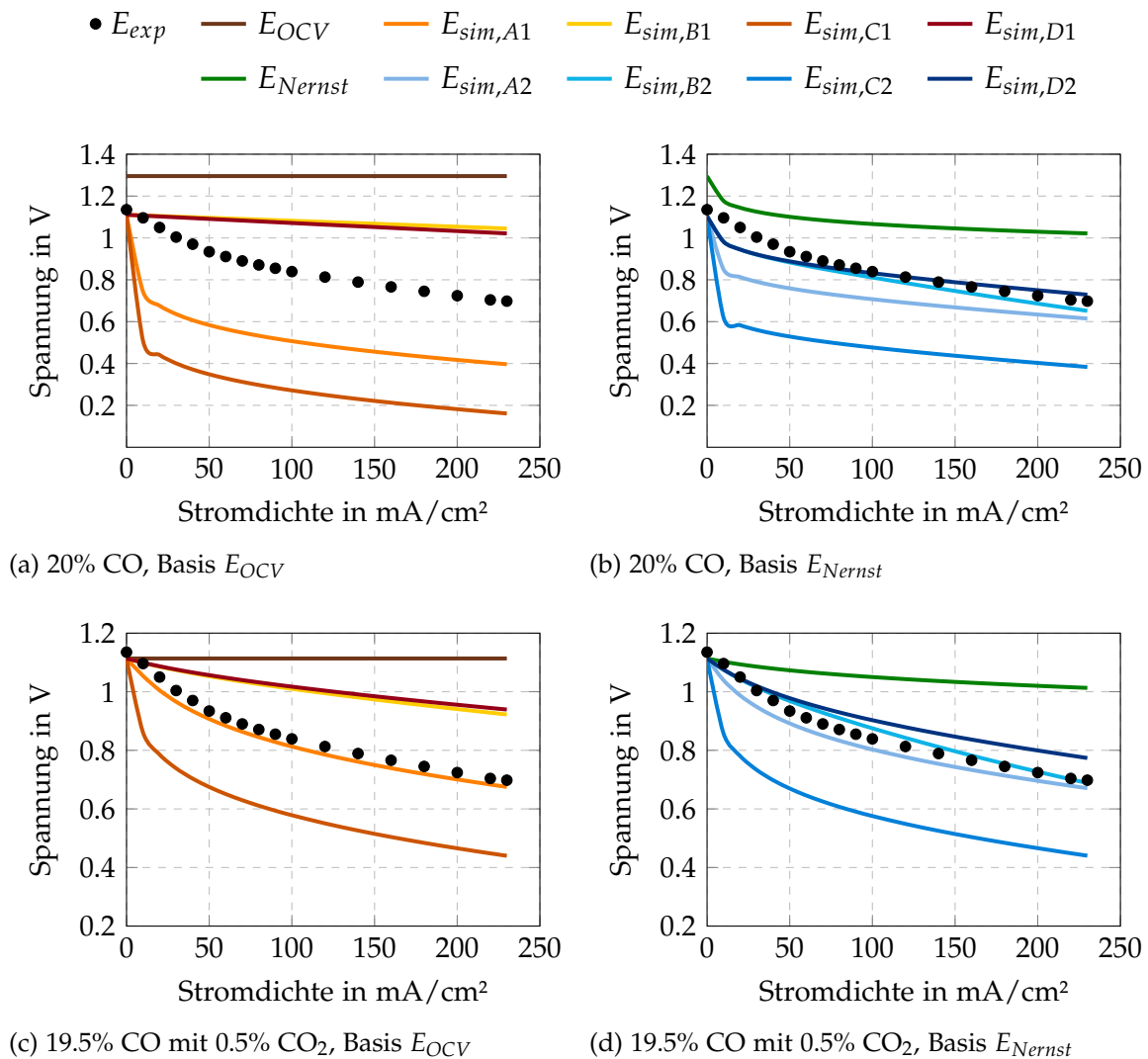


Abbildung 4.18: Vergleich Experiment und Simulation der Polarisationskurven für verschiedene Brennstoffkonzentrationen mit CO bei 800°C: links Ergebnisse Basis  $E_{OCV}$  und rechts Basis  $E_{Nernst}$

Werten etwas zu groß.

In Abbildung 4.18 sind die Ergebnisse für exakt die gleichen Betriebsfälle, jedoch bei einer Temperatur von 800°C (1073 K) dargestellt. Die zugehörigen Fehlerwerte sind ebenso in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Im wesentlichen können die gleichen Beobachtungen wie bei 700°C festgehalten werden. Bei Basis Leerlaufspannung liegen alle vier Modellvarianten weit von der Messung entfernt. Wird die Eingangszusammensetzung auf 19.5% CO und 0.5%  $CO_2$  angepasst, so nähert Modellvariante A1 (orange) die gemessene Kennlinie bei einem relativen mittleren Fehler von  $-3.3\%$  und einer sehr geringen Standardabweichung von 0.5% gut an. Bei Basis Nernstspannung liefern die Modelle B2 (hellblau) und D2 (dunkelblau) beim Betriebsfall ohne Produktspezies in der Eingangskonzentration die besten Werte, wobei

bei einer Anpassung der Einlasskonzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> Modell B2 den kleinsten mittleren Fehlerwert mit 1.8% und einer Standardabweichung von 2.3% liefert. Betrachtet man jedoch das zugehörige Bild (d) in Abbildung 4.18, so zeigt Variante A2 (graublau) den „schönsten“ Verlauf, was sich auch in der geringen Standardabweichung von 0.8% äußert.

Tabelle 4.3: Relative gemittelte Fehler mit Standardabweichung in % für Modellvarianten bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen mit 20% CO ohne Produktspezies (Einstellung).

CO/CO <sub>2</sub>	M-A1	M-B1	M-C1	M-D1	M-A2	M-B2	M-C2	M-D2
– 700°C –								
20/0	–35.0±12.5	31.5±12.9	–59.3±20.3	28.3±11.0	–15.9±5.7	1.1±3.0	–40.2±12.7	4.8±1.8
19.5/0.5	–2.9±3.1	21.8±7.3	–27.1±10.7	23.1±8.2	–3.4±3	7.9±3.8	–27.5±10.3	12.8±3.1
– 800°C –								
20/0	–36.7±9.1	26.1±16.2	–63.0±16.5	24.7±15.2	–15.8±4.6	–5.4±2.2	–41.5±9.4	–2.0±4.6
19.5/0.5	–3.3±0.5	17.4±10.7	–29.1±7.9	18.4±11.4	–4.4±0.8	1.8±2.3	–29.3±7.7	5.9±4.1

Für die gezeigten Betriebsfälle mit Kohlenmonoxid und keinen, oder sehr geringen Produktspeziesanteilen in der Einlasszusammensetzung ergeben die verwendeten Berechnungsmodelle im Vergleich zu den Betriebsfällen mit Wasserstoff relativ gute Abschätzungen. Da jedoch bei Wasserstoff die Betriebsfälle mit unterschiedlichsten Anteilen der Produktspezies (3, 5, 10, 20 %) mit einzelnen Modellvarianten sehr gut abgebildet werden konnten, stellt sich die Frage ob dies bei den Betriebsfällen mit Kohlenmonoxid und größeren Produktspeziesanteilen auch zutrifft. Um eine Validierung der Simulationsergebnisse in Zukunft zu ermöglichen sind weitere experimentelle Versuchsdurchführungen geplant.

#### 4.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Fälle mit Kohlenmonoxid

- In einer ersten Näherung wurden die Polarisationskurvenmodelle aus der Anwendung mit Wasserstoff aufgrund vieler Gemeinsamkeiten auch für Kohlenmonoxid verwendet. Durch die Verwendung derselben Verlustmodelle ergeben sich sehr ähnliche Simulationsergebnisse wie bei den Betriebsfällen mit Wasserstoff. Dies betrifft sowohl ohmsche und Aktivierungs-, als auch Diffusionsverluste.
- Es wurde festgestellt, dass die modellierten Diffusionsverluste trotz Anpassung von stoffabhängigen Parametern nur sehr geringe Differenzen aufweisen. Offensichtlich haben die Annahmen bezüglich der Partialdrücke der Spezies, welche analog zu den Betriebsfällen mit Wasserstoff gewählt wurden, den größten Einfluss auf die Berechnung.



- Im Vergleich zu Betrieb mit Wasserstoff liefern einzelne Modellvarianten gute Annäherungen für die Betriebsfälle ohne bzw. mit sehr wenig Produktspezies in der Eingangszusammensetzung. Da bei den Wasserstofffällen die trockenen Betriebsfälle nur schlecht nachgebildet werden konnten, bei den Betriebsfällen mit Produktspezies jedoch mit einzelnen Modellen sehr gute Ergebnisse erzielt wurden, stellt sich die Frage, wie sich dies bei den Modellvarianten mit Kohlenmonoxid verhält. Da für diese Fälle noch keine experimentellen Daten vorliegen, muss dies in Zukunft noch eruiert werden.
- Offensichtlich treten in der Praxis im Betrieb mit Kohlenmonoxid viel höhere Verluste auf als bei Wasserstoff. Da die ohmschen Verluste nicht von der Reaktionsspezies abhängen und bei der Berechnung die stoffrelevanten Parameter berücksichtigt wurden, liegt der hauptsächlichliche Unterschied vermutlich in den Aktivierungsverlusten. Eine Anpassung kann durch geeignetes Fitting der Koeffizienten bei der Berechnung der Austauschstromdichte erfolgen.
- Es zeigt sich, dass für die untersuchten Betriebsfälle mit Kohlenmonoxid bei 700°C die Modellvariante A1 und A2 und bei 800°C Modellvarianten A1 und A2 bzw. B2 die genauesten Abschätzungen geben.

### 4.3 Auswertung experimenteller Daten

In den Abbildungen 4.19, 4.23 und 4.26 sind die zeitlichen Spannungs- und Temperaturverläufe und in Abbildungen 4.20, 4.24 und 4.27 die zeitlichen Spannungs- und Speziesverläufe der Degradationsversuche mit CO dargestellt. Die Wahl der Brennstoffzusammensetzungen mit Kohlenmonoxid wurden, wie in Abschnitt 3.3 ausgeführt, mit absteigendem S/C-Verhältnis getroffen. Frühere Arbeiten zeigten, dass grundsätzlich bei höheren S/C-Verhältnissen weniger Kohlenstoffablagerungen auftreten als bei geringeren S/C-Verhältnissen. [63] Wie sich dies bei den, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, Versuchen verhält wird in diesem Abschnitt diskutiert.

#### 4.3.1 Dauerversuch Kohlenmonoxid S/C=1

Ein sichtbarer Spannungsverlust im zeitlichen Verlauf zeigt sich bei einem S/C-Verhältnis von 1 (siehe Abbildung 4.19). Die verzeichneten Sprünge im Spannungsverlauf zeigen die jeweiligen Umschaltungen von einer Stromdichte auf die nächste. Bei höherer Stromdichte fällt die Spannung geringer aus. In dem gezeigten Fall stellt die niedrigste Stufe im gemessenen Spannungsverlauf demnach die Spannung im Betrieb bei 60 mA/cm<sup>2</sup> dar. Bei allen Stromdichten (Schritte 0–20–40–60 mA) findet sich bei Konstanthaltung derselben ein Spannungsgefälle was auf Degradation hinweist. Darüber hinaus zeigt der Verlauf viele Ausreißer,

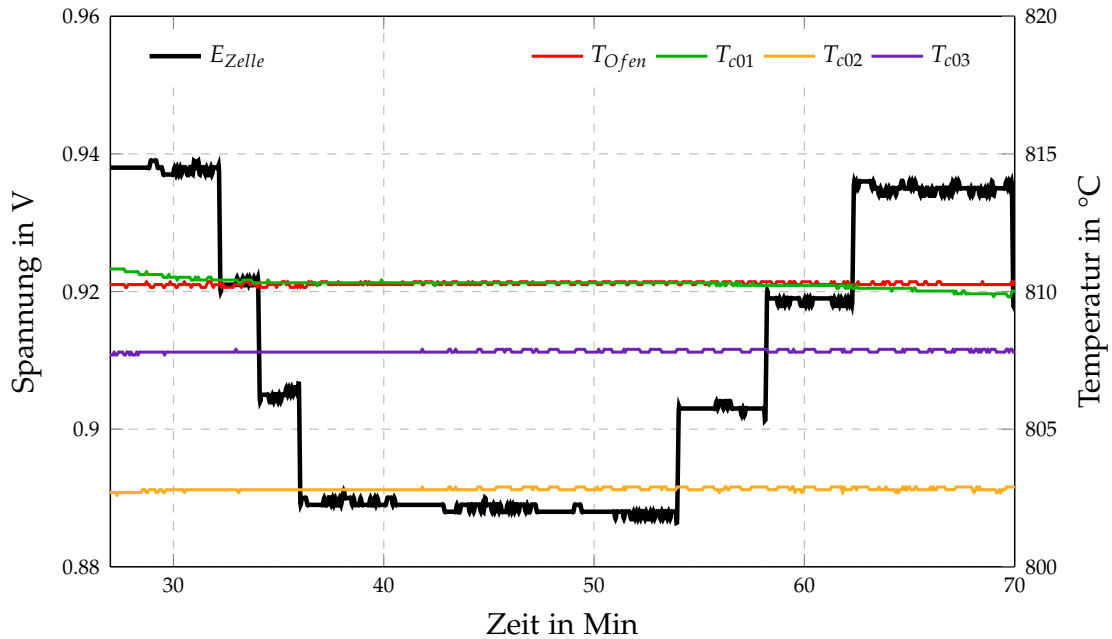
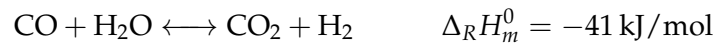


Abbildung 4.19: Zeitliche Verläufe Degradationsversuch mit 20% CO 20% H<sub>2</sub>O.

was auf inhomogene Reaktionsabläufe hinweisen, oder auch durch die Impedanzmessungen hervorgerufen werden könnte.

Mögliche ablaufende Reaktionen sind:

Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) (Gleichung (1.28))



Kohlenmonoxid-Reduktion (Gleichung (1.21))



Boudouard Reaktion (BDR) (Gleichung (1.22))



und die (gesamt-) elektrochemischen Reaktionen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff:

Kohlenmonoxidoxidation (Gleichung (1.6))



Wasserstoffoxidation (Gleichung (1.1))



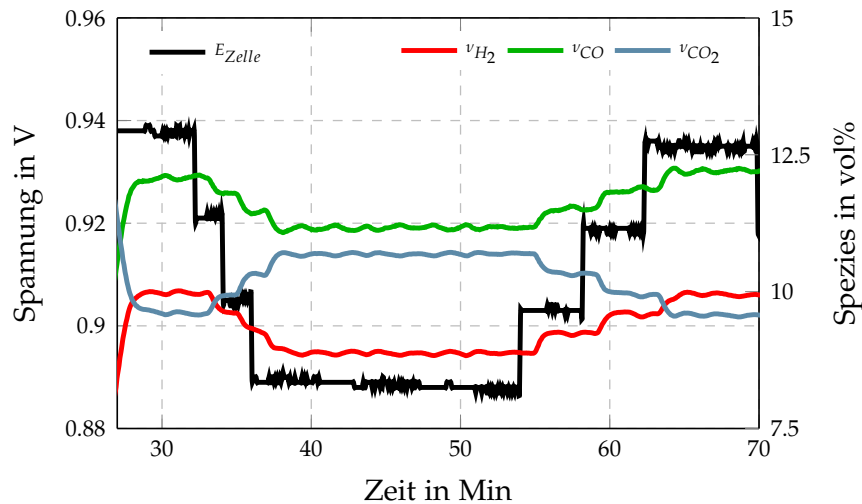
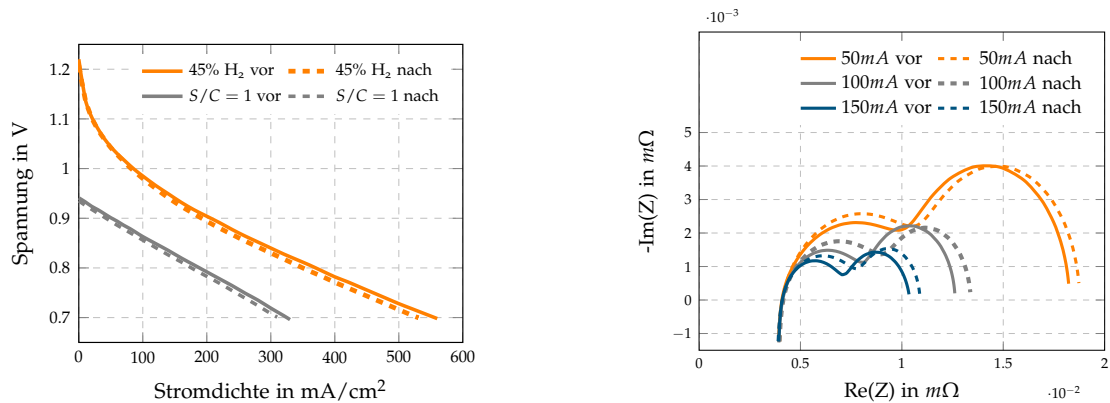


Abbildung 4.20: Zeitliche Verläufe der Spezies aus Degradationsversuch mit 20% CO 20% H<sub>2</sub>O.

Betrachtet man zusätzlich die zugehörigen Polarisationskennlinien der Degradationsversuche, welche jeweils vor bzw. nach den Versuchen durchgeführt wurden, lassen sich weitere Beobachtungen feststellen. In Abbildung 4.21 (a) sind die Polarisationskennlinien im Betrieb mit Kohlenmonoxid bei einem S/C-Verhältnis von 1 jeweils vor und nach den Degradationsversuchen (volle bzw. strichlierte Linien in Grau) und die zugehörigen Referenzmessungen mit 45% H<sub>2</sub> (volle bzw. strichlierte Linien in Orange), welche jeweils vor der Umschaltung in den Betrieb mit CO bzw. nach der Umschaltung zurück in den Wasserstoffbetrieb durchgeführt wurden, dargestellt. In Abbildung 4.21 (b) sind zugehörige Nyquist-Plots der Referenzfälle aus den Impedanzmessungen mit 45% H<sub>2</sub> für drei Stromdichten (50, 100, 150 mA/cm<sup>2</sup>) dargestellt. Bei einem S/C-Verhältnis von 1 (20% CO mit 20% H<sub>2</sub>O) zeigen sich bei der Polarisationskurve im Betrieb (Abbildung 4.21 (a)) annähernd lineare Kennlinien, gleich wie bei allen Fällen wo sich bereits Produktspezies in der Einlassbrennstoffzusammensetzung befinden. Da die Kennlinien im Betrieb bei einem S/C-Verhältnis von 0 (trockenes CO, siehe Abbildung 4.29 (a)) sehr viel stärker abfallen, ist klar, dass für den Fall mit  $S/C = 1$  nicht nur Kohlenmonoxid an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt, sondern vor allem auch Wasserstoff, welcher durch die Wassergas-Shift-Reaktion entsteht. Würde die Wassergas-Shift-Reaktion zu 100% ablaufen und das gesamte Kohlenmonoxid zusammen mit Wasserdampf umgewandelt werden, so wären auf Anodenseite nur mehr Kohlendioxid und Wasserstoff, bzw. unter Last durch die elektrochemischen Reaktionen Wasserdampf, vorhanden. Dies ist offensichtlich nicht der Fall, da die Kennlinie die markante Charakteristik eines starken Spannungsabfalles bei kleinen Stromdichten, wie sich dies bisher immer bei Zusammensetzungen zeigte wo Produktspezies fehlten, nicht aufweist. Darüber hinaus liegt die maximal erreichbare Stromdichte zwischen den maximalen Stromdichten des Falles mit 20% Kohlenmonoxid ohne Produktspezies und 20% Wasserstoff mit 20% Wasserdampf (siehe Abbildung 4.7). Es muss ein Mischzustand vorliegen, bei dem sowohl Wasserstoff und Wasserdampf, als auch Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in relevanten Mengen vorhanden sind. Die zeitlichen Verläufe

## 4 Auswertung, Ergebnisse und Diskussion



(a) UI-Kennlinien vorher nachher mit  $S/C=1$  bzw. Referenzmessungen 45%  $H_2$  (b) Nyquist-Plots vor und nach Dauerversuch

Abbildung 4.21: Vorher-Nachher Vergleiche Dauerversuch mit  $S/C=1$  (20% CO und 20%  $H_2O$ ).

der gemessenen Spezies in Abbildung 4.20 bestätigen dies eindeutig. Die Temperaturverläufe in Abbildung 4.19 zeigen nur kleine Veränderungen hinsichtlich Belastung der Zelle. Zu Beginn findet sich vor allem bei  $T_{c01}$  (grüne Temperaturlinie) noch ein kleines Gefälle, was auf die verzögerte Reaktion der Temperaturfühler und die kurz vor dem Degradationsversuch durchgeführte Polarisationskennlinienmessung zurückzuführen ist. Bei Verringerung der Belastung der Zelle am Ende des Dauerversuchs ist ein kleines Gefälle in den Temperaturverläufen zu erkennen. Unter Last laufen also mehr exotherme Reaktionen ab als im Leerlauf, was sich in einer Temperaturänderung äußert. Vergleicht man die Polarisationskennlinien vom Betrieb mit  $S/C$ -Verhältnis 1, ist eine Abweichung der beiden Linien ersichtlich. Die Kennlinie nach dem Degradationsversuch weicht etwas ab und erreicht eine etwas geringere maximale Stromdichte bis zur 0.7 V Grenze. Dasselbe lässt sich bei den Polarisationskennlinien aus den Referenzmessungen mit Wasserstoff erkennen. Noch deutlicher sieht man die Degradation der Zelle anhand der Nyquist-Plots in Abbildung 4.21 (b). Demnach verändert sich der ohmsche Widerstand nicht (Realteil des Startpunktes der Impedanzkurve), jedoch sehr wohl die Impedanz. Die Impedanzbögen fallen nach dem Degradationsversuch größer aus, was bedeutet, dass die an der Zelle ablaufenden Prozesse mehr Widerstand erfahren und somit verlangsamt werden. Offensichtlich hat sich die Performance der Zelle in dem Zeitraum von etwa 50 (unter Last) bzw. 85 Minuten (Gesamtzeit im Kohlenmonoxidbetrieb) zwischen den Messungen verschlechtert. Durch die verwendeten Spezies kommen nicht viele Mechanismen in Frage welche diese Degradation verursachen konnten. Als wesentlichste sei die Kohlenmonoxid-Reduktion zu nennen. Durch die Wassergas-Shift-Reaktion entstandener Wasserstoff kann mit Kohlenmonoxid in der Form reagieren, dass sich Wasserdampf und Kohlenstoff bilden, von denen sich Zweiterer in einer festen Form auf der Zelle ablagern kann und dadurch die Verluste erhöht. Die am Auslass der Zelle mittels Gasanalyse gemessenen molaren Anteile der Spezies, welche in Abbildung 4.20 gemeinsam mit dem Spannungsverlauf dargestellt sind, zeigen, dass sich im Leerlauf ein näherungsweise konstanter Verlauf

der drei Spezies  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  einstellt. Es gilt zu beachten, dass das Gasanalysegerät die Menge an Wasserdampf nicht erfassen kann, weshalb nur diese drei Spezies betrachtet werden können und die gemessenen Werte der verbleibenden drei Spezies dadurch höher sind. Unter Last fallen die Verläufe von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in etwa um den gleichen Betrag, was darauf hindeutet, dass die beiden Spezies in etwa im selben Maß an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen. Dies ist eine sehr wichtige Information, sollte in Zukunft ein Koppeln der Simulation zwischen den beiden Brennstoffspezies  $H_2$  und  $CO$  im Betrieb erfolgen. Kohlendioxid nimmt wie aus der elektrochemischen Reaktion zu erwarten in etwa um denselben Betrag zu um den Kohlenmonoxid sinkt. Die BDR kommt in dem vorliegenden Fall als Kohlenstoffablagerungsmechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit nicht in Frage, da durch die Wassergas-Shift-Reaktion ein großer Anteil an Kohlendioxid vorhanden ist und das Reaktionsgleichgewicht bei hohen Temperaturen stark auf der Seite von Kohlenmonoxid liegt wie in Abbildung 4.22 ersichtlich. Diese Abbildung zeigt die Tempe-

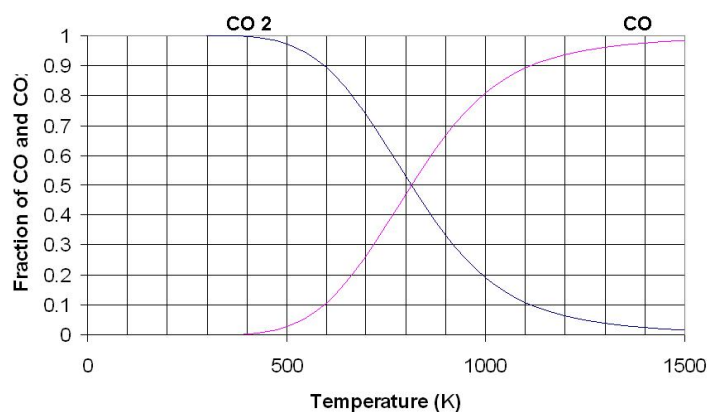


Abbildung 4.22: BDR-Gleichgewicht bei Standarddruck [64].

raturabhängigkeit des Gleichgewichtes der BDR bei Standarddruck. Je höher die Temperatur, desto größer der Molenbruch von  $CO$  bzw. kleiner der Molenbruch von  $CO_2$ . Dies bedeutet, dass im vorliegenden Fall bei einer Temperatur von  $800^\circ C$  ( $1073 K$ ) mit einem großen Anteil an Kohlendioxid in der Gaszusammensetzung, Kohlenmonoxid, sofern die BDR abläuft, mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid reagiert.

### 4.3.2 Dauerversuch Kohlenmonoxid $S/C=0.5$

Die zeitlichen Spannungs- und Temperaturverläufe des Degradationsversuchs mit einem  $S/C$ -Verhältnis von 0.5 (40%  $CO$  mit 20%  $H_2O$ ) finden sich in Abbildung 4.23, sowie die zeitlichen Spannungs- und Speziesverläufe in Abbildung 4.24. Die Temperaturverläufe sind mit Ausnahme von  $T_{c01}$  (grün) annähernd konstant – analog zum Dauerversuch mit einem  $S/C$ -Verhältnis von 1. Der starke Anstieg von  $T_{c01}$  zu Beginn des Versuchs, welche die gemessene Temperatur in der Mitte der Anodenplatte in Strömungsrichtung ist (siehe Anordnung

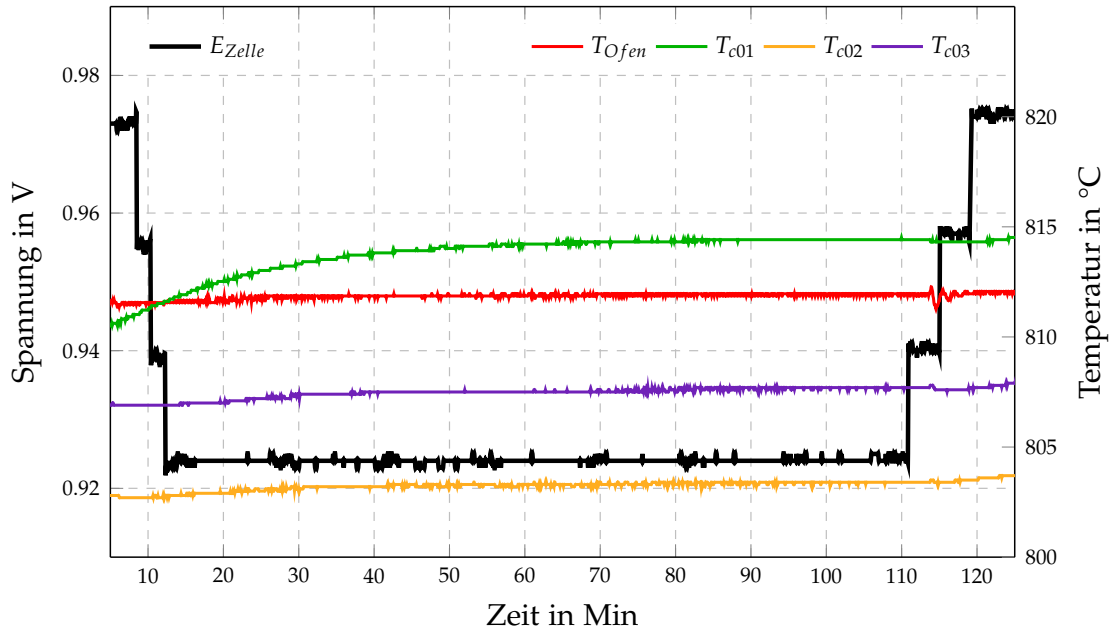


Abbildung 4.23: Zeitliche Verläufe Degradationsversuch mit 40% CO 20% H<sub>2</sub>O.

der Temperatursensoren in Abbildung 3.3), ist vermutlich noch durch die Umstellung auf den neuen Betriebszustand von H<sub>2</sub> auf CO bedingt. Überraschenderweise zeigt der Spannungsverlauf bei konstanter Stromstärke keinen Abfall auf, wie dies im vorhergehenden Fall trotz viel kürzerer Zeitdauer des Versuches der Fall gewesen war. Der Spannungsverlauf weist darüber hinaus auch nicht so starke Unregelmäßigkeiten auf. Betrachtet man die Verläufe der molaren Anteile der Spezies im Abgas der Zelle zu Beginn und am Ende des Dauerversuchs, wo die Zelle nicht belastet wird, erkennt man bei den Kurven von Wasserstoff und Kohlendioxid, dass diese annähernd konstante Werte von 12% bzw. 13% annehmen. Unter Last verändern sich die gemessenen Spezies nur in geringem Maß, was auch daran liegt, dass die gewählte Belastung mit 60 mA/cm<sup>2</sup> gering ist. Wie schon bei dem Dauerversuch mit S/C-Verhältnis von 1 stellt man anhand der Abnahme von Wasserstoff und der Zunahme von Kohlendioxid fest, dass die elektrochemischen Reaktionen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in etwa im gleichen Maß ablaufen. Die Spezieskurve von Kohlenmonoxid (grün) konnte nicht exakt aufgezeichnet werden, da die Steuerung vom Gasanalysegerät nur Werte übernimmt, die im kalibrierten Bereich liegen (bis 25 vol%). Durch manuelle Aufzeichnung wurden in regelmäßigen Abständen bis zum Zeitpunkt von etwa 105 Minuten Messpunkte abgelesen und aufgezeichnet, wodurch jedoch keine genaue Auflösung möglich ist. Im Leerlauf wurden so etwa 28% Kohlenmonoxid am Auslass der Zelle gemessen. Auch bei diesem S/C-Verhältnis ist die Wassergas-Shift Reaktion Gleichung (1.28) ein dominierender Mechanismus. Von den eingestellten 40% am Einlass reagieren ca. 12–13% mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Theoretisch müssten dieselben Anteile von Wasserstoff und Kohlendioxid gemessen werden, was jedoch nicht exakt zutrifft. Der Grund hierfür könnte sowohl in Messungenauigkeiten als auch in anderen ablaufenden Reaktionen liegen. Es ist naheliegend, dass

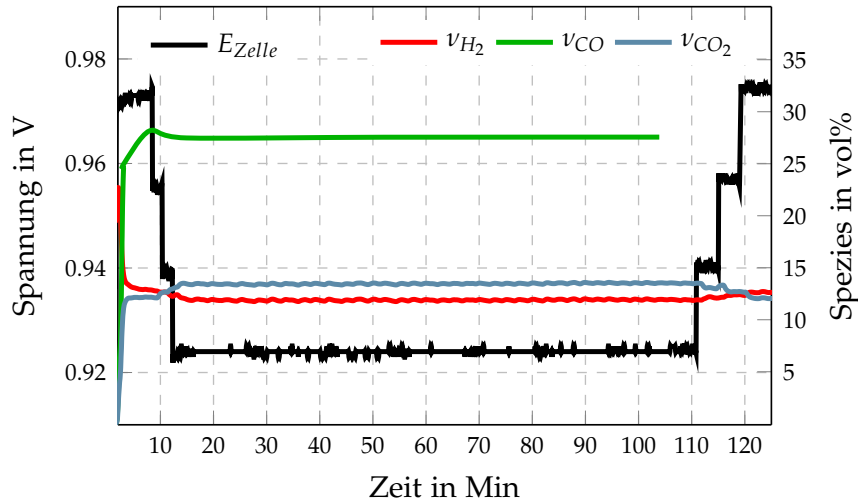
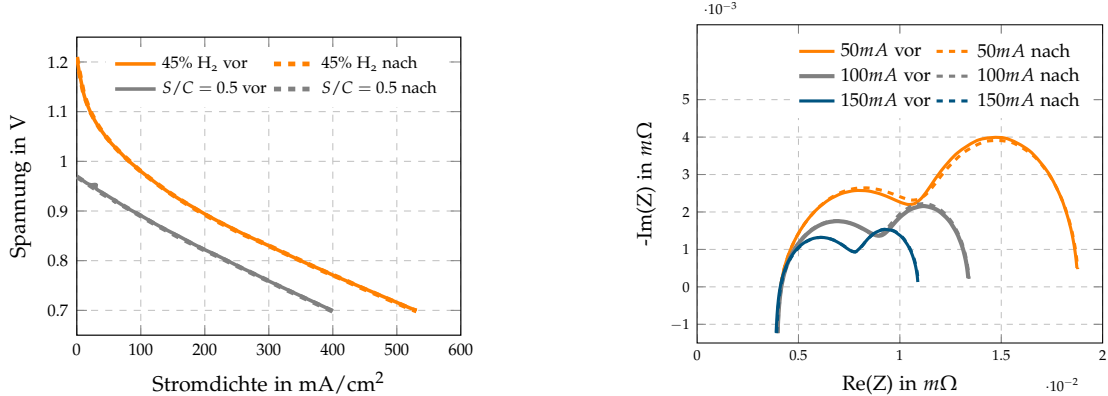


Abbildung 4.24: Zeitliche Verläufe der Spezies aus Degradationsversuch mit 40% CO 20% H<sub>2</sub>O.

gleich wie bei einem S/C-Verhältnis von 1 auch in diesem Fall die Kohlenmonoxidreduktion Gleichung (1.21) einen Einfluss nimmt. So könnte Wasserstoff zusammen mit Kohlenmonoxid zu Kohlenstoff und Wasserdampf reagieren. Da im Spannungsverlauf keine sichtbare Degradation erkennbar ist, stellt sich die Frage ob und in welchem Ausmaß diese Reaktion und damit Kohlenstoffablagerungen auftreten. Hierzu werden die Polarisationskurven im



(a) UI-Kennlinien vorher nachher mit S/C=0.5 bzw. Referenzmessungen 45% H<sub>2</sub> (b) Nyquist-Plots vor und nach Dauerversuch

Abbildung 4.25: Vorher-Nachher Vergleiche Dauerversuch mit S/C=0.5 (40% CO und 20% H<sub>2</sub>O).

Betrieb bei  $S/C = 0.5$ , die Polarisationskennlinien der Referenzmessungen mit Wasserstoff und ausgewählte Nyquist-Plots aus den Impedanzmessungen in Abbildung 4.25 (a) und (b) verglichen. Bei den Polarisationskennlinien im Betrieb (graue Linien in (a)) sind analog zum Betriebsfall mit  $S/C = 1$  ein annähernd lineare Verläufe vorhanden. Die Messung vor dem Dauerversuch unterscheidet sich nicht sichtbar von der gemessenen Kennlinie nach dem Dauerversuch. Bei den Referenzmessungen mit 45% Wasserstoff sind ebenso keine sichtbaren

Veränderungen feststellbar – die Linien decken sich sehr gut. Auch die Nyquist-Plots (b) zeigen für alle drei betrachteten Stromdichten keine nennenswerten Unterschiede. Anhand der durchgeführten Messungen sind in diesem Fall also keine Erhöhungen der Widerstände bzw. Verluste und damit zusätzliche Degradation feststellbar. Das kann ein Hinweis sein, dass die Kohlenmonoxidreduktion nur in einem unwesentlichen Maß abläuft oder dass die Kohlenstoffablagerungen durch dieselbe oder durch weitere Reaktionen wieder abgebaut werden. Dies wäre durch das reversible BDR-Gleichgewicht Gleichung (1.22) möglich, bei dem Kohlenstoff mit Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid reagieren könnte. Da das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen stark auf der Kohlenmonoxidseite liegt, wäre dies durchaus denkbar, wobei jedoch kein Hinweis darauf in den Temperaturverläufen sichtbar ist. Da die BDR in Richtung Kohlenmonoxid stark endotherm ist (siehe Gleichung (1.22)), würde sich dies bei einer großen Anzahl an Reaktionen in der Temperaturhöhe der Zelle niederschlagen.

### 4.3.3 Dauerversuch Kohlenmonoxid $S/C=0$

Die zeitlichen Spannungs- und Temperaturverläufe sind in Abbildung 4.26 und die Spannungs- und Speziesverläufe in Abbildung 4.27 dargestellt. Es konnte in diesem Versuch nicht nachgewiesen werden, dass bei niedrigem  $S/C$ -Verhältnis mehr Degradation der Zelle eintritt als bei höheren  $S/C$ -Verhältnissen. Wie schon im vorhergehenden Betriebsfall mit  $S/C = 0.5$  wurden

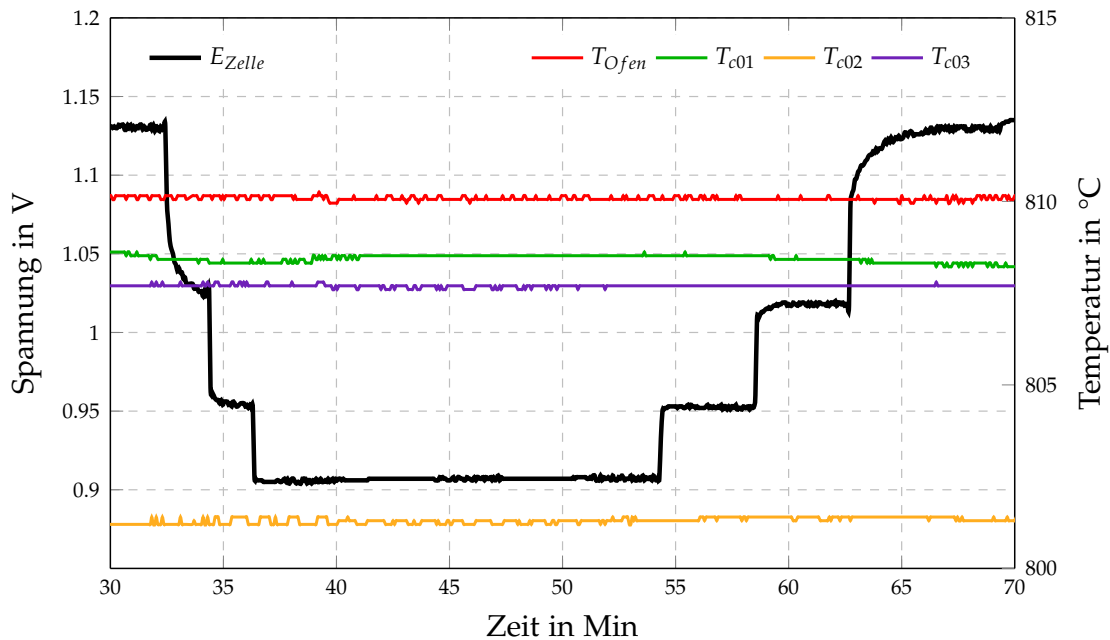


Abbildung 4.26: Zeitliche Verläufe Degradationsversuch mit 20% CO.

bei konstanten Stromdichten konstante Spannungsverläufe aufgezeichnet. Bei Belastung der Zelle ändern sich die Temperaturverläufe in Abbildung 4.26 unwesentlich. Nur  $T_{c01}$  (grüne



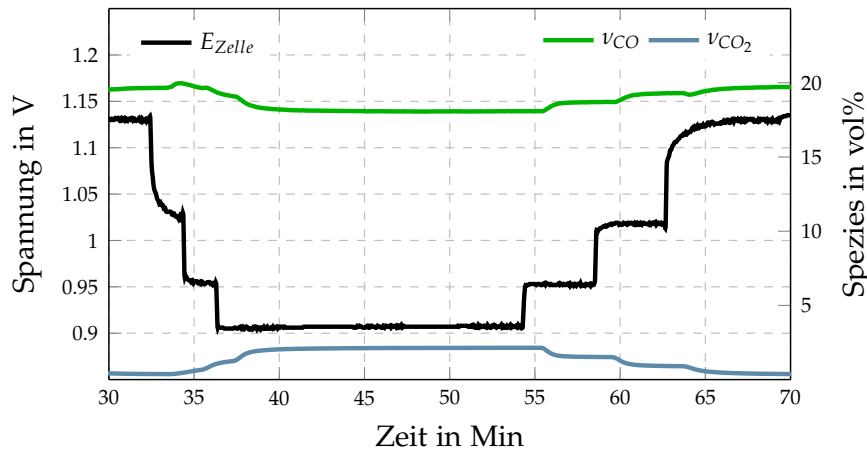


Abbildung 4.27: Zeitliche Verläufe der Spezies aus Degradationsversuch mit 20% CO.

Linie) zeigt einen sehr geringen Anstieg bei Belastung und einen sehr geringen Abfall bei Entlastung der Zelle, was auf die exothermen elektrochemischen Reaktionen von Kohlenmonoxid zurückzuführen ist. Generell sind die gemessenen Temperaturen im Vergleich zu den Fällen mit  $S/C = 1$  und  $S/C = 0.5$  über den gesamten zeitlichen Verlauf etwas niedriger, weil keine zusätzlichen exothermen Reaktionen wie die Wassergas-Shift-Reaktion stattfinden können. In Abbildung 4.27 ist gut zu sehen, dass sich im Abgas der Zelle (abgesehen von Stickstoff) nur Kohlenmonoxid und Kohlendioxid befinden. Bei Belastung der Zelle sinkt der Anteil an Kohlenmonoxid und steigt der Anteil von Kohlendioxid im Abgas im gleichen Maß. Im Leerlauf sollte eigentlich der gemessene Wert von Kohlendioxid bei Null liegen, was jedoch nicht exakt zutrifft. Es wird ein sehr kleiner Anteil von etwa 0,5% gemessen. Die Ursache hierfür kann das BDR-Gleichgewicht sein. Wie bereits beschrieben liegt die Gleichgewichtszusammensetzung (siehe Abbildung 4.22) bei hohen Temperaturen stark auf der Seite von Kohlenmonoxid. Sind jedoch noch kein Kohlenstoff und Kohlendioxid der Gegenseite vorhanden, so besteht die Möglichkeit dass sich diese aus Kohlenmonoxid bilden. Trifft dies zu, stellt sich die Frage ob sich das BDR-Gleichgewicht bereits vor der Zelle oder an der Zelle einstellt. Je nach Lokalität sollten dort Kohlenstoffablagerungen auftreten. Da im Spannungsverlauf über die Zeit kein sichtbarer Spannungsabfall bei konstanter Stromdichte zu verzeichnen ist, könnte ersteres zutreffen, oder aber auch Ablagerungen an der Zelle in einem Maß das die Performance nicht beeinflusst. Nach Ausbau der Zelle und Untersuchung der Gehäuseteile konnten in den brennstoffdurchflossenen Bereichen vor der Zelle dunkle Einfärbungen festgestellt werden. Abbildung 4.28 zeigt Kohlenstoffablagerungen an den Einlassströmungskanälen der Anodengehäuseplatte nach den Degradationsversuchen. Offensichtlich trat bereits in diesen Bereichen die BDR auf. Ob dies auch direkt an der Anode der Fall war, werden in Zukunft noch elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen. Eine weitere Möglichkeit für das gemessene  $CO_2$  im Abgas wäre eine direkte Oxidation von CO, was jedoch unter Anbetracht vorhergehender Ausführungen eher unwahrscheinlich ist bzw. in einem sehr geringen Ausmaß auftritt. In Abbildung 4.29 (a) und (b) sind die Polarisationskurven im Betrieb bei

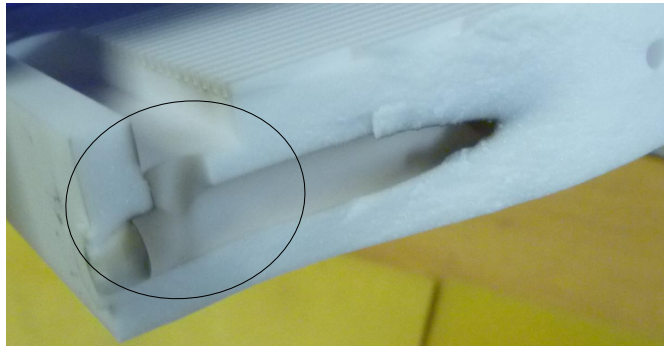
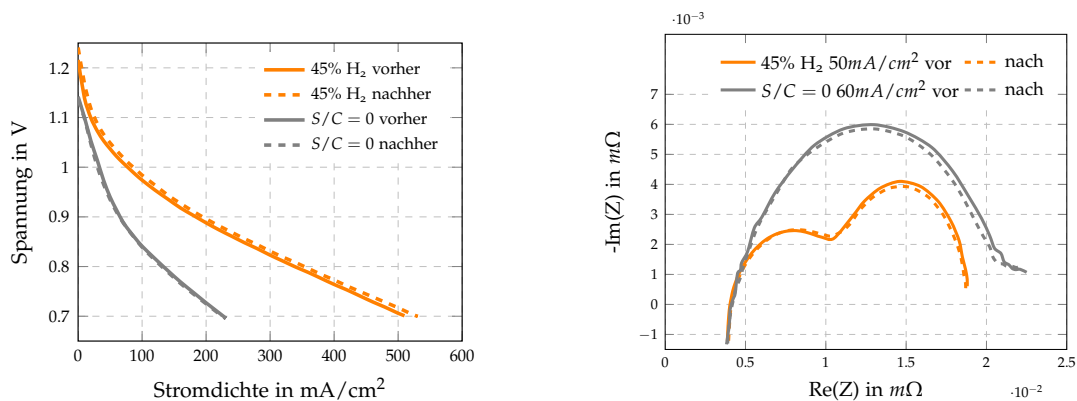


Abbildung 4.28: Anodengehäuseplatte mit sichtbaren Kohlenstoffablagerungen nach Versuchen.



(a) UI-Kennlinien vorher nachher mit  $S/C=0$  bzw. Referenzmessungen 45%  $H_2$  (b) Nyquist-Plots vor und nach Dauerversuch

Abbildung 4.29: Vorher-Nachher Vergleiche Dauerversuch mit  $S/C=0$  (20% CO).

$S/C = 0$  vor und nach dem Dauerversuch, die Polarisationskurven der Referenzmessungen mit 45%  $H_2$  vor und nach dem Betrieb mit Kohlenmonoxid bei  $S/C = 0$  und die Nyquist-Plots der Referenzmessungen vor und nach dem Kohlenmonoxidbetrieb bei einer Stromdichte von 50  $mA/cm^2$  visualisiert. Die Polarisationskurven im Betrieb (graue Linien in Abbildung 4.29 (a)) zeigen keine erkennbare Veränderung – die Kurven decken sich sehr gut. Interessanterweise ist die Performance bei der Referenzmessung nach dem Dauerversuch besser als davor (orange Linien in (a)). Die Nyquist-Plots (b) bestätigen diese Verbesserung der Performance. Die Impedanzbögen nach dem Dauerversuch sind sowohl bei den Referenzmessungen mit Wasserstoff (orange) als auch bei den Messungen im Betrieb (grau) etwas kleiner als die davor gemessenen, was eine Verringerung der Widerstände der ablaufenden Prozesse bedeutet. Möglicherweise wurde die Zelle durch den Betrieb mit trockenem Kohlenmonoxid etwas regeneriert und Kohlenstoffablagerungen abgebaut. Dies könnte wiederum durch die BDR vonstatten gegangen sein. Angenommen das Gleichgewicht der BDR pendelt sich bereits vor der Zelle genügend ein und unter Belastung der Zelle entsteht mehr Kohlendioxid, so könnte sich wiederum durch die BDR Kohlendioxid zusammen mit abgelagertem Kohlenstoff

der Zelle zu Kohlenmonoxid umwandeln. Eine zweite Möglichkeit dass eine Regeneration der Zelle eintritt ist schlichtweg eine direkte elektrochemische Oxidation des abgelagerten Kohlenstoffes mit Sauerstoffionen im Betrieb mit Kohlenmonoxid oder reinem Wasserstoff. Da die Referenzmessungen mit 45% Wasserstoff durchgeführt wurden ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass sich Kohlenstoffablagerungen in ihrer Reinform direkt als Zweitbrennstoff einbringen und mit Sauerstoff elektrochemisch zu CO oder CO<sub>2</sub> reagieren und damit abgebaut werden. Solche Vorgänge wurden in vorhergehenden Arbeiten beobachtet. [39] Ein Indiz dafür, dass jedoch die Regeneration bereits im Betrieb erfolgte, ist die Feststellung der verbesserten Impedanz, welche im Betrieb bei einer Belastung von 60 mA/cm<sup>2</sup> gemessen wurde.

### 4.3.4 Zusammenfassung experimentelle Versuche

Bei den Degradationsversuchen mit Kohlenmonoxid im Betrieb mit S/C-Verhältnissen von 1, 0.5 und 0 wurden folgendes festgestellt:

- Eine sichtbare Degradation wurde bei einem S/C-Verhältnis von 1 gefunden. Der Einfluss der WGS führt zu einer Gaszusammensetzung, welche die Kohlenmonoxidreduktion und damit Kohlenstoffablagerungen an der Anode möglich macht. In einem sehr kurzen Zeitraum konnte so eine Zunahme von Verlusten nachgewiesen werden.
- Wird das S/C-Verhältnis niedriger mit 0.5 gewählt wurde in dem betrachteten Zeitraum keine erkennbare Degradation mehr festgestellt. Es stellte sich ein stabiler Zustand ein.
- Bei einem S/C-Verhältnis von 0 wurde keine zunehmende Degradation festgestellt. Vielmehr verbesserte sich die Performance der Zelle über den Dauerversuch. Als möglicher Grund wurde das BDR-Gleichgewicht ausgemacht. Die Annahme in der Polarisationskennliniensimulation eines stabilen Zustandes ohne Degradation wurde damit bestätigt, wenngleich dies nicht den Erwartungen bezüglich der experimentellen Versuche entsprach.
- Befinden sich Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Brennstoffzusammensetzung, so nehmen beide in etwa im gleichen Maß an den elektrochemischen Reaktionen teil. Dieses Verhalten zeigte sich sowohl im Betrieb bei S/C=1, als auch bei S/C=0.5.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Varianten zur Modellierung von Polarisationskurven für planare SOFC bei Betriebsfällen mit verschiedenen Brennstoffzusammensetzungen untersucht. Der Fokus lag hier auf einem analytisch lösbaeren Modell für die beiden grundlegenden Betriebsfälle mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid und deren Produktspezies. Nach einer Literaturrecherche und Erarbeitung der Grundlagen sowie bestehender Modelle, wurden acht Modellvarianten in der Simulationsumgebung Matlab in Form eines Programmes mit Benutzeroberfläche umgesetzt, welches eine einfache Änderung von Betriebsparametern, wiederholte Simulationsausführung und Speicherung der Ergebnisse ermöglicht. Dazu erfolgten experimentelle Versuche am Einzelzellenprüfstand. Die Simulationsergebnisse wurden mit den experimentellen Messwerten validiert. Es konnte gezeigt werden, dass ausgewählte Modelle zu verschiedenen Betriebsfällen mit Wasserstoff Ergebnisse mit sehr geringen Abweichungen liefern können. Im Besonderen sei die Modellvariante D2 genannt, welche den höchsten Detaillierungsgrad aufweist und für alle Betriebsfälle mit Wasserstoff und Produktspeziesanteilen über 3% sehr geringe Abweichungen im Bereich von 1% des mittleren relativen Fehlers und sehr kleinen Standardabweichungen ergab. Der höhere Detaillierungsgrad im Vergleich zu anderen betrachteten Modellen begründet sich erstens auf die Verwendung der stromdichteabhängigen Nernstspannung als Basis der Berechnung, zweitens durch Verwendung stromdichteabhängiger Partialdrücke in der Berechnung der Austauschstromdichten für die Aktivierungsverluste und drittens durch die Verwendung stromdichteabhängiger Partialdrücke und einer 1D-Segmentierung der Zelle für die Berechnung der Konzentrationsverluste. Diese Modellvariante kann als Grundmodell für weitere Detaillierungen dienen und für zusätzliche Brennstoffspezies ausgebaut werden. Problematisch zeigte sich nur die Nachbildung gemessener Polarisationskennlinien für Betriebsfälle mit Einlasszusammensetzungen ohne Produktspezies. Für diese Fälle wichen alle Simulationsmodelle klar von den experimentell ermittelten Daten ab. Für die Validierung der Simulationsergebnisse der Betriebsfälle mit Kohlenmonoxid waren zum Zeitpunkt der Abfassung der Arbeit noch keine experimentellen Ergebnisse für die Betriebsfälle mit Kohlenmonoxid und Produktspezies (> 0.5%) vorhanden um konkrete Aussagen darüber analog zu den Wasserstofffällen machen zu können. Bei den Betriebsfällen mit Kohlenmonoxid ohne Produktspezies in der Einlasszusammensetzung können die gemessenen Kennlinien von den Modellen nicht gut, jedoch besser als bei Wasserstoff, wiedergegeben werden. Bei den durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, dass sich trotz vieler Ähnlichkeiten der Kohlenmonoxidoxidation und

Wasserstoffoxidation klare Unterschiede im Betrieb einstellen. Es stellt sich die Frage wie gut die Betriebsfälle mit Kohlenmonoxid und Produktspezies von den vorhandenen Modellen nachgebildet werden können. Dies wird sich in Zukunft durch entsprechende experimentelle Versuche und Validierung der Simulationsergebnisse zeigen. Die experimentellen Versuche mit Kohlenmonoxid und variierendem Wasserdampfgehalt ( $S/C$ -Verhältnis 1, 0.5, und 0) ergaben, dass eine klare Degradation der Zelle nur im Betriebsfall mit  $S/C$ -Verhältnis von 1 auftrat. Bei  $S/C = 0.5$  blieb die Performance gleich und bei  $S/C = 0$  wurde sie sogar wieder verbessert. Es konnte so bestätigt werden, dass im trockenen Betriebsfall mit Kohlenmonoxid ohne Produktspezies stabile Verhältnisse herrschen, wie dies in der Simulation vorausgesetzt worden ist. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei gleichzeitiger Anwesenheit im Brennstoffgemisch an der Anode in annähernd gleichem Maß an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen. Erfolgt in Zukunft die Koppelung der beiden Modellvarianten für Wasserstoff und Kohlenmonoxid kann diese Information berücksichtigt werden.

Möglichkeiten für weiterführende Arbeiten und einen weiteren Modellausbau ergeben sich wie folgt:

- Durchführung experimenteller Versuche mit CO und Produktspezies  $CO_2$
- Validierung der Simulationsergebnisse für Betriebsfälle mit CO und  $CO_2$
- Koppelung Berechnungsmodelle für  $H_2$  und CO
- Segmentierung der Zelle für Nernstspannungsmodell und Aktivierungsverluste
- Ausbau Modelle für Multikomponentensysteme
- experimentelle Versuche und Validierung von Betriebsfällen mit  $CO+H_2+CO_2+H_2O$
- Implementierung von Gleichgewichtsberechnungsmodellen bzw. Reaktionskinetikmodellen (z.B. Koppelung mit Cantera) z.B. für Methan-Dampfreformierung und WSGR
- Validierung Betriebsfälle mit WSRG
- Validierung Betriebsfälle mit Methan-Dampfreformierung
- Implementierung des Betriebsfalls mit Ammoniak  $NH_3$  in Modellierung
- Ermöglichung von iterativem Lösen komplexerer Modelle
- Modellierung genauerer Reaktionsmechanismen für Aktivierungsverluste
- Verwendung genauerer Modellierung für Konzentrationsverluste: DGM
- Implementierung der Modellierung von Degradationsmechanismen via geometrischer zeitabhängiger Faktoren: z.B. Länge der TPB, Porendurchmesser, Porosität...

Die vorliegende Arbeit stellt demnach nur einen Grundstein dar, welcher die Basis für weitere Arbeiten in einem sehr umfassenden Themengebiet sein kann.

# Literaturverzeichnis

- [1] Inc. EGG Technical Services. *Fuel Cell Handbook*. 7th edition. 2004. URL: <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf> (besucht am 20.07.2016).
- [2] Subhash C. Singhal und Kevin Kendall. »Chapter 1 - Introduction to SOFCs«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 1–22. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500180> (besucht am 19.07.2016).
- [3] J. M. Andújar und F. Segura. »Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries«. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13.9 (Dez. 2009), S. 2309–2322. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2009.03.015. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109001336> (besucht am 27.07.2016).
- [4] Noriko Hikosaka Behling. »Chapter 1 - Introduction«. In: *Fuel Cells*. Elsevier, 2013, S. 1–6. ISBN: 978-0-444-56325-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563255000016> (besucht am 26.07.2016).
- [5] *William Robert Grove*. In: *Wikipedia, the free encyclopedia*. Page Version ID: 726035387. 19. Juni 2016. URL: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=William\\_Robert\\_Grove&oldid=726035387](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=William_Robert_Grove&oldid=726035387) (besucht am 27.07.2016).
- [6] Augustin McEvoy. »Chapter 6 - Anodes«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 149–171. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500234> (besucht am 19.07.2016).
- [7] Noriko Hikosaka Behling. »Chapter 9 - Policy Recommendations«. In: *Fuel Cells*. Elsevier, 2013, S. 621–650. ISBN: 978-0-444-56325-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563255000090> (besucht am 26.07.2016).

- [8] Hans-Heinrich Möbius. »Chapter 2 - History«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 23–51. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500192> (besucht am 19.07.2016).
- [9] Subhash C. Singhal. »Solid Oxide Fuel Cells: Past, Present and Future«. In: *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*. Hrsg. von John T. S. Irvine und Paul Connor. Green Energy and Technology. DOI: 10.1007/978-1-4471-4456-4.1. Springer London, 2013, S. 1–23. ISBN: 978-1-4471-4455-7 978-1-4471-4456-4. URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4\\_1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4_1) (besucht am 01.08.2016).
- [10] Ryan P. O’Hayre. *Fuel cell fundamentals*. 2. ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2009. XXV, 546. ISBN: 978-0-470-25843-9.
- [11] Detlef Stolten. *Fuel cell science and engineering: materials, processes, systems and technology*. Bd. 1-2. Weinheim: Wiley-VCH-Verl, Apr. 2012. ISBN: 978-3-527-33012-6.
- [12] Vanja Subotic et al. »In-situ electrochemical characterization methods for industrial-sized planar solid oxide fuel cells Part I: Methodology, qualification and detection of carbon deposition«. In: *Electrochimica Acta* 207 (20. Juli 2016), S. 224–236. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.025. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616310714> (besucht am 21.07.2016).
- [13] Chunwen Sun und Ulrich Stimming. »Recent anode advances in solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Power Sources* 171.2 (Sep. 2007), S. 247–260. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.086. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307013663> (besucht am 10.08.2016).
- [14] Niels Christiansen. »Future Fuel Cells«. In: *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*. Hrsg. von John T. S. Irvine und Paul Connor. Green Energy and Technology. DOI: 10.1007/978-1-4471-4456-4.9. Springer London, 2013, S. 203–228. ISBN: 978-1-4471-4455-7 978-1-4471-4456-4. URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4\\_9](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4_9) (besucht am 01.08.2016).
- [15] Wolfgang Winkler. »Chapter 3 - Thermodynamics«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 53–82. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500209> (besucht am 19.07.2016).

- [16] Vanja Subotic, Christoph Schluckner und Christoph Hochenauer. »An experimental and numerical study of performance of large planar ESC-SOFCs and experimental investigation of carbon depositions«. In: *Journal of the Energy Institute* 89.1 (Feb. 2016), S. 121–137. ISSN: 1743-9671. DOI: 10.1016/j.joei.2015.01.004. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S174396711420242X> (besucht am 20.07.2016).
- [17] Manfred Klell und Raimund Almbauer. *Skriptum Höhere Thermodynamik*. Graz: TU Graz, 2013.
- [18] Kevin Huang und John B. Goodenough. *Solid oxide fuel cell technology*. Woodhead publishing in materials. OCLC: 254917032. Cambridge: Woodhead Publ, 2008. 498 S. ISBN: 978-1-84569-330-5 978-1-4200-7970-8 978-1-84569-483-8.
- [19] James Larminie und Andrew Dicks. *Fuel cell systems explained: Second edition*. Dez. 2013. ISBN: 978-0-470-84857-9.
- [20] Michael C. Tucker. »Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review«. In: *Journal of Power Sources* 195.15 (1. Aug. 2010), S. 4570–4582. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.035. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310002806> (besucht am 10.08.2016).
- [21] John T. S. Irvine und Paul Connor. »Alternative Materials for SOFCs, Opportunities and Limitations«. In: *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*. Hrsg. von John T. S. Irvine und Paul Connor. Green Energy and Technology. DOI: 10.1007/978-1-4471-4456-4\_7. Springer London, 2013, S. 163–180. ISBN: 978-1-4471-4455-7 978-1-4471-4456-4. URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4\\_7](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4_7) (besucht am 01.08.2016).
- [22] Tatsumi Ishihara, Nigel M. Sammes und Osamu Yamamoto. »Chapter 4 - Electrolytes«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 83–117. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500210> (besucht am 19.07.2016).
- [23] J. Molenda, K. Świerczek und W. Zajac. »Functional materials for the IT-SOFC«. In: *Journal of Power Sources*. X Polish Conference on Systems with Fast Ionic Transport 173.2 (15. Nov. 2007), S. 657–670. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.085. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307010646> (besucht am 24.08.2016).



- [24] Harumi Yokokawa und Teruhisa Horita. »Chapter 5 - Cathodes«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 119–147. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500222> (besucht am 19.07.2016).
- [25] Janina Molenda und Konrad Świerczek. »Strategies for Perspective Cathode Materials for IT-SOFC«. In: *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*. Hrsg. von John T. S. Irvine und Paul Connor. Green Energy and Technology. DOI: 10.1007/978-1-4471-4456-4\_3. Springer London, 2013, S. 47–69. ISBN: 978-1-4471-4455-7 978-1-4471-4456-4. URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4\\_3](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-4456-4_3) (besucht am 01.08.2016).
- [26] S. P Jiang. »A comparison of O<sub>2</sub> reduction reactions on porous (La,Sr)MnO<sub>3</sub> and (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub> electrodes«. In: *Solid State Ionics* 146.1 (Jan. 2002), S. 1–22. ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00997-3. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273801009973> (besucht am 26.08.2016).
- [27] Zongping Shao und Sossina M. Haile. »A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells«. In: *Nature* 429.6988 (2004), S. 158–161. URL: <http://www.nature.com/nature/journal/v429/n6988/abs/nature02552.html> (besucht am 26.08.2016).
- [28] Ruhul Amin und Kunal Karan. »Characterization of La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> as a SOFC Cathode Material«. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.2 (1. Feb. 2010), B285–B291. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/1.3267879. URL: <http://jes.ecsdl.org/content/157/2/B285> (besucht am 26.08.2016).
- [29] Harlan U. Anderson und Frank Tietz. »Chapter 7 - Interconnects«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 173–195. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500246> (besucht am 19.07.2016).
- [30] Nima Shaigan et al. »A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects«. In: *Journal of Power Sources* 195.6 (2010), S. 1529–1542. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.069. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309017285> (besucht am 26.08.2016).
- [31] Zhenguo Yang, Guan-Guang Xia und Jeffry W. Stevenson. »Evaluation of Ni–Cr-base alloys for SOFC interconnect applications«. In: *Journal of Power Sources*. Special issue including selected papers presented at the International Workshop

- on Molten Carbonate Fuel Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers 160.2 (2006), S. 1104–1110. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.099. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306004265> (besucht am 26.08.2016).
- [32] Rakshith Sachitanand et al. »Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects«. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.35 (22. Nov. 2013), S. 15328–15334. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.044. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913022672> (besucht am 26.08.2016).
- [33] V. Yurkiv. »Reformate-operated SOFC anode performance and degradation considering solid carbon formation: A modeling and simulation study«. In: *Electrochimica Acta* 143 (10. Okt. 2014), S. 114–128. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.136. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614015588> (besucht am 20.07.2016).
- [34] Calvin H. Bartholomew. »Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation«. In: *Catalysis Reviews* 24.1 (1. Jan. 1982), S. 67–112. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/03602458208079650. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03602458208079650> (besucht am 17.03.2017).
- [35] R. Mark Ormerod. »Chapter 12 - Fuels and Fuel Processing«. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 333–361. ISBN: 978-1-85617-387-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856173872500295> (besucht am 19.07.2016).
- [36] Meng Ni, Michael K.H. Leung und Dennis Y.C. Leung. »Parametric study of solid oxide fuel cell performance«. In: *Energy Conversion and Management* 48.5 (Mai 2007), S. 1525–1535. ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2006.11.016. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890406003657> (besucht am 09.08.2016).
- [37] S. Campanari und P. Iora. »Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry«. In: *Journal of Power Sources* 132.1 (2004), S. 113–126. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.043. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304001454> (besucht am 16.11.2016).
- [38] Katherine M. Ong und Ahmed F. Ghoniem. »Modeling of indirect carbon fuel cell systems with steam and dry gasification«. In: *Journal of Power Sources* 313 (2016), S. 51–64. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.050. URL:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775316301574> (besucht am 17. 11. 2016).
- [39] Vanja Subotic et al. »Anode regeneration following carbon depositions in an industrial-sized anode supported solid oxide fuel cell operating on synthetic diesel reformat«*. In: Journal of Power Sources* 295 (1. Nov. 2015), S. 55–66. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.133. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315300239> (besucht am 20.07.2016).
- [40] Jarosław Milewski et al. *Advanced Methods of Solid Oxide Fuel Cell Modeling. Green Energy and Technology*. London: Springer London, 2011. ISBN: 978-0-85729-261-2 978-0-85729-262-9. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-85729-262-9> (besucht am 17.10.2016).
- [41] Colleen Spiegel. *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab*. Academic Press, 29. Aug. 2011. 456 S. ISBN: 978-0-08-055901-8. URL: <http://proquest.techbus.safaribooksonline.de/9780123742599> (besucht am 10.08.2016).
- [42] R. Bove und S. Ubertini, Hrsg. *Modeling solid oxide fuel cells: methods, procedures and techniques*. Fuel cells and hydrogen energy. OCLC: ocn191658890. Berlin?: Springer, 2008. 395 S. ISBN: 978-1-4020-6994-9 978-1-4020-6995-6.
- [43] S. H Chan, K. A Khor und Z. T Xia. »A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness«*. In: Journal of Power Sources* 93.1 (1. Feb. 2001), S. 130–140. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00556-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775300005565> (besucht am 09.08.2016).
- [44] Yi Jiang und Anil V. Virkar. »Fuel Composition and Diluent Effect on Gas Transport and Performance of Anode-Supported SOFCs«*. In: Journal of The Electrochemical Society* 150.7 (1. Juli 2003), A942–A951. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/1.1579480. URL: <http://jes.ecsdl.org/content/150/7/A942> (besucht am 20.12.2016).
- [45] Nadine Frank. »Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in SOFCs«*. Diss. 2009. URL: <http://mediatum.ub.tum.de/doc/808645/file.pdf> (besucht am 14.02.2017).*
- [46] David G. Goodwin, Harry K. Moffat und Raymond L. Speth. *Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes*. 2017. URL: <http://www.cantera.org> (besucht am 14.02.2017).

- [47] Frano Barbir. »Chapter One - Introduction«. In: *PEM Fuel Cells (Second Edition)*. DOI: 10.1016/B978-0-12-387710-9.00001-1. Boston: Academic Press, 2013, S. 1–16. ISBN: 978-0-12-387710-9. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123877109000011> (besucht am 17.03.2017).
- [48] J. Hanna, W. Y. Lee und A. F. Ghoniem. »Kinetics of Carbon Monoxide Electro-Oxidation in Solid-Oxide Fuel Cells from Ni-YSZ Patterned-Anode Measurements«. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.6 (1. Jan. 2013), F698–F708. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/2.136606jes. URL: <http://jes.ecsdl.org/content/160/6/F698> (besucht am 05.12.2016).
- [49] Paola Costamagna und Kaspar Honegger. »Modeling of solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization«. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145.11 (1998), S. 3995–4007. URL: <http://jes.ecsdl.org/content/145/11/3995.short> (besucht am 16.11.2016).
- [50] Paola Costamagna et al. »Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)«. In: *Chemical Engineering Journal* 102.1 (15. Aug. 2004), S. 61–69. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2004.02.005. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894704000907> (besucht am 14.12.2016).
- [51] T. Yamamura et al. »Solid Oxide Fuel Cells IV«. In: (1995), S. 741.
- [52] Xiaohua Deng und Anthony Petric. »Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Power Sources* 140.2 (2. Feb. 2005), S. 297–303. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.046. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304009450> (besucht am 14.12.2016).
- [53] Houcheng Zhang, Jincan Chen und Jinjie Zhang. »Performance analysis and parametric study of a solid oxide fuel cell fueled by carbon monoxide«. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.36 (2013), S. 16354–16364. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.144. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991302418X> (besucht am 09.02.2017).
- [54] Weidong He, Weiqiang Lv und James H. Dickerson. »Gas Diffusion Mechanisms and Models«. In: *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*. SpringerBriefs in Energy. DOI: 10.1007/978-3-319-09737-4\_2. Springer International Publishing, 2014, S. 9–17. ISBN: 978-3-319-09736-7 978-3-319-09737-4. URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-09737-4\\_2](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-09737-4_2) (besucht am 20.07.2016).

- [55] Yeqing Fu et al. »Multicomponent Gas Diffusion in Porous Electrodes«. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (1. Jan. 2015), F613–F621. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/2.0911506jes. URL: <http://jes.ecsdl.org/content/162/6/F613> (besucht am 20.12.2016).
- [56] Cheng Bao, Zeyi Jiang und Xinxin Zhang. »Modeling mass transfer in solid oxide fuel cell anode: II. H<sub>2</sub>/CO co-oxidation and surface diffusion in synthesis-gas operation«. In: *Journal of Power Sources* 324 (30. Aug. 2016), S. 261–271. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.088. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775316306425> (besucht am 29.08.2016).
- [57] Eduardo Hernández-Pacheco et al. »A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Power Sources* 138.1 (15. Nov. 2004), S. 174–186. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.051. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304007098> (besucht am 16.12.2016).
- [58] E. L Cussler. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. OCLC: 774689027. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN: 978-1-139-12939-8 978-0-511-47740-9 978-0-511-47892-5 978-0-511-80513-4. URL: <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511805134> (besucht am 19.03.2017).
- [59] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung und Michael K.H. Leung. »Electrochemical modeling and parametric study of methane fed solid oxide fuel cells«. In: *Energy Conversion and Management* 50.2 (Feb. 2009), S. 268–278. ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.09.028. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890408003786> (besucht am 09.08.2016).
- [60] Martin Hauth et al. »Impact of naphthalene on the performance of SOFCs during operation with synthetic wood gas«. In: *Journal of Power Sources. Proceedings of 2010 European Solid Oxide Fuel Cell Forum* 196.17 (1. Sep. 2011), S. 7144–7151. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.007. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310016101> (besucht am 16.02.2017).
- [61] Vanja Subotic et al. »Analysis of possibilities for carbon removal from porous anode of solid oxide fuel cells after different failure modes«. In: *Journal of Power Sources* 302 (20. Jan. 2016), S. 378–386. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.071. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315304584> (besucht am 21.07.2016).

- [62] Gernot Pongratz. *Entwicklung und Analyse eines modularen „Next Generation“ SOFC Einzelzellgehäuses*. Technische Universität Graz, Nov. 2016.
- [63] C. Schluckner et al. »Carbon Deposition Simulation in Porous SOFC Anodes: A Detailed Numerical Analysis of Major Carbon Precursors«. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 12.5 (12. Nov. 2015), S. 051007–051007–12. ISSN: 2381-6872. DOI: 10.1115/1.4031862. URL: <http://dx.doi.org/10.1115/1.4031862> (besucht am 03.04.2017).
- [64] Miles Tom. *Boudouard Equilibrium — Gasifiers*. 2006. URL: <http://gasifiers.bioenergylists.org/node/188> (besucht am 28.03.2017).