

Thomas Thaller, BSc

Experimentelle Untersuchung und Modellierung reversibel betriebener Festoxidbrennstoffzellen

Masterarbeit

Masterstudium Maschinenbau

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Vanja Subotic, BSc
Institut für Wärmetechnik

Beurteiler

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer
Institut für Wärmetechnik

Graz, September 2018

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. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Titel: Experimentelle Untersuchung und Modellierung reversibel betriebener Festoxidbrennstoffzellen

Autor: Thomas Thaller

1. **Stichwort:** Polarisationsmodell, Impedanzmodell rSOC
2. **Stichwort:** Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
3. **Stichwort:** Einzelzelle, Stack

Reversibel betriebene Festoxidbrennstoffzellen stellen eine vielversprechende Technologie für den Einsatz in Speichersystemen mit Wasserstoff als Energieträger dar, da in ihnen sowohl die Erzeugung von Wasserstoff als auch die Rückumwandlung in elektrische Energie in derselben Einheit mit guten Wirkungsgraden in beiden Betriebsbereichen erfolgen kann. Für die Optimierung solcher Systeme und deren Betriebsstrategie sowie für die Entwicklung von Diagnosemethoden ist die Kenntnis über Art und Umfang der bei der elektrochemischen Energieumwandlung auftretenden Prozesse und Verlustmechanismen von besonderem Interesse. In dieser Arbeit wurden das Betriebsverhalten und die Verluste von Festoxidbrennstoffzellen kommerzieller Größe im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb mit Wasserstoff und Wasserdampf untersucht.

Einerseits wurde ein physikalisches Modell einer reversibel betriebenen, planaren Festoxidbrennstoffzelle zur Vorhersage der Polarisationskennlinie und des Impedanzspektrums entwickelt, in Matlab implementiert und mit Messdaten validiert. Andererseits wurden experimentelle Untersuchungen sowohl an einzelnen Brennstoffzellen unterschiedlichen Zellaufbaus als auch an einem Stack durchgeführt, in denen über eine Variation der Betriebsparameter deren Einfluss auf das Betriebsverhalten sowie die im Impedanzspektrum erkennbaren Prozesse untersucht wurde.

Die simulierten und gemessenen Impedanzspektren wiesen eine qualitative Übereinstimmung bezüglich Zusammensetzung und Abhängigkeit von Betriebsparametern wie Stromdichte, Temperatur, Volumenstrom und Gaszusammensetzung auf. Mithilfe der Simulations- und Versuchsergebnisse wurden die Anteile der Impedanzspektren mit Verlustmechanismen in Verbindung gebracht, wobei eine Asymmetrie der Aktivierungsverluste an der Brennstoffelektrode festgestellt wurde, die im Elektrolysebetrieb zu höheren Spannungsverlusten führte.

Abstract

Title: Experimental investigation and modelling of reversible solid oxide cells

Author: Thomas Thaller

1st keyword: polarization model, impedance model rSOC

2nd keyword: electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

3rd keyword: single cell, stack

Reversible solid oxide cells are considered to be a promising technology for hydrogen-based energy storage systems since the same device can be used to efficiently convert the chemical energy of a fuel into electrical energy and vice versa. The knowledge of the processes and loss mechanisms involved at the electrochemical energy conversion is of special interest for the optimization of such systems as well as for the development of diagnostic tools. The aim of this thesis is to investigate the losses of solid oxide cells of commercial size in fuel cell and electrolysis mode operated with hydrogen and steam.

On the one hand, a polarisation and an impedance model were deduced from a physical model of a planar reversible solid oxide cell and they were subsequently implemented in a Matlab script and validated with measured data. On the other hand, experimental tests on single cells with different cell structures and a stack were carried out. During the tests the operating parameters were varied to investigate their influence on the operating behaviour and the processes apparent in the impedance spectra.

The simulation results of the impedance model are in qualitative agreement with the measured impedance spectra with respect to composition and dependence on operating parameters like current density, temperature, gas flow rate and gas composition. The experimental and simulation results were used to identify the parts of the deconvoluted impedance spectra and their connection to loss mechanisms. It was found that the cells showed an asymmetric behaviour of activation processes at the fuel electrode, which led to higher voltage losses in electrolysis mode.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Masterarbeit am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz im Zeitraum von Februar bis September 2018.

Das im Zuge dieser Arbeit entwickelte Simulationsmodell wurde in Matlab implementiert und die Stoffdaten wurden mithilfe von Cantera ermittelt, wobei die Simulationen auf einem Institutsrechner ausgeführt wurden. Die experimentellen Versuche wurden an den Prüfständen für Einzelzellen- und Stackuntersuchungen am Institut für Wärmetechnik durchgeführt. Für die Auswertung der Daten wurden die Matlab-Toolbox DRTTools sowie die Software-Pakete EC-Lab und Gamry Framework der Messgerätehersteller verwendet.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer für die Bereitstellung der Ressourcen und die Beurteilung dieser Arbeit bedanken.

In besonderem Maße möchte ich meinen Dank an Frau Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Vanja Subotic für die engagierte Betreuung richten, nicht zuletzt da sie sich stets die Zeit für aufschlussreiche Besprechungen genommen hat.

Ein weiterer Dank gebührt Herrn Dipl.-Ing. Michael Preininger für die Unterstützung und Beratung bei der Erfassung der Stackmessdaten sowie Herrn Rene Priller für die Mithilfe bei den Vorbereitungen am Einzelzellenprüfstand. Auch den anderen Kollegen am Institut möchte ich für die interessanten und bereichernden Gespräche danken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und allen voran bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium ermöglicht und mich in meinen Entscheidungen unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Festoxidbrennstoffzellen	3
2.1.1	Funktionsweise	3
2.1.2	Bauformen	5
2.1.3	Degradationsarten	6
2.2	Thermodynamische Grundlagen	7
2.2.1	Nernstspannung	7
2.2.2	Reaktionskinetik	10
2.2.3	Verluste	11
2.2.4	Kennzahlen	13
2.3	Charakterisierungsmethoden	15
2.3.1	Polarisationskurve	15
2.3.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	16
2.3.3	Verteilung der Relaxationszeiten	18
3	Modellbildung	20
3.1	Modellierungsansätze	20
3.1.1	Black-Box Modelle	20
3.1.2	Grey-Box Modelle	21
3.1.3	Physikalische Modelle	21
3.2	Physikalisches Zellmodell	22
3.2.1	Ladungstransport	24
3.2.2	Ladungstransfer	25
3.2.3	Stofftransport in der Elektrode	25
3.2.4	Stofftransport im Strömungskanal	29
3.3	Polarisationsmodell	30
3.4	Impedanzmodell	32
3.4.1	Zellsegment	32
3.4.2	1D-Modell	35
3.4.3	2D-Modell	38
4	Simulationsergebnisse	40
4.1	Modellvalidierung	40
4.1.1	Gaszusammensetzung im Strömungskanal	41
4.1.2	Segmentanzahl	43
4.1.3	Strömungsführung	45
4.1.4	Transferkoeffizient	46

Inhaltsverzeichnis

4.2	Verlustaufteilung	54
4.2.1	Polarisationskennlinie und Wirkungsgrad	54
4.2.2	Impedanzspektrum	56
5	Experimentelle Untersuchung	58
5.1	Einzelzellenuntersuchung	58
5.1.1	Einzelzellenprüfstand	58
5.1.2	Versuchsvorbereitung	60
5.1.3	Versuchsdurchführung	60
5.2	Versuchsauswertung anodengestützte Brennstoffzelle	61
5.2.1	Leckage	61
5.2.2	Hochfrequenzwiderstand	64
5.2.3	Einfluss Temperatur	66
5.2.4	Einfluss Volumenstrom	68
5.2.5	Einfluss Gaszusammensetzung	70
5.2.6	Einfluss Strömungsführung	74
5.3	Versuchsauswertung elektrolytgestützte Brennstoffzelle	75
5.3.1	Leckage	75
5.3.2	Vergleich anoden- und elektrolytgestützte Brennstoffzelle	76
5.4	Versuchsaufbau Stackuntersuchung	79
5.5	Versuchsauswertung Stack	79
5.5.1	Brennstoffzellenbetrieb	80
5.5.2	Elektrolysebetrieb	82
5.5.3	Vergleich Einzelzelle und Stack	84
6	Schlussfolgerungen	87
	Symbolverzeichnis	92
	Abbildungsverzeichnis	95
	Tabellenverzeichnis	97
	Literaturverzeichnis	98
A	Lösungsalgorithmus für Gegenstrom	103
B	Umrechnung des 2D-Ersatzschaltbildes	105

1. Einleitung

Der zunehmende Anteil intermittierender, erneuerbarer Energien aus Solar- und Windkraftwerken in der europaweiten Stromproduktion führt zu größeren Unsicherheiten bei der Planung und Vorhersage verfügbarer Kapazitäten, was eine Herausforderung bezüglich Versorgungssicherheit und Netzstabilität darstellt. Um die dafür notwendigen Leistungsreserven gering zu halten und dadurch einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen, ist eine größere Flexibilität der Energieversorgungssysteme notwendig, welche beispielsweise durch den Ausbau von Speichersystemen erreicht werden kann, die in Zeiten eines Stromüberangebotes die Energie zwischenspeichern und bei Bedarf wieder ins Netz einspeisen. [1–3] Die Speicherung kann dabei beispielsweise als mechanische Energie in Pump-, Druckluft- oder Schwungradspeicherkraftwerken, als elektrische Energie in Kondensatoren oder magnetischen Energiespeichern, als thermische Energie in Wärmespeichern sowie als chemische Energie in Batteriesystemen oder in Form eines Brennstoffes erfolgen, wobei sich die potentiellen Einsatzbereiche der einzelnen Technologien aus den jeweiligen Anforderungen und den charakteristischen Eigenschaften dieser Systeme ergeben. [4]

Speziell für die Speicherung großer Energiemengen über Zeiträume von mehreren Wochen könnte der Einsatz von Brennstoffzellen in Verbindung mit Wasserstoff als Energieträger wirtschaftliche Vorteile bieten. Diese Systeme besitzen ein günstiges Teillastverhalten sowie eine gute Skalierbarkeit und durch die Speicherung der Energie in Form eines Brennstoffes sind hohe Speicherkapazitäten bei entkoppelter Leistung, geringe Verluste während der Speicherung sowie ein flexibler Einsatz des Energieträgers möglich. Zusätzlich bieten Brennstoffzellen die Möglichkeit, dass nicht nur die Erzeugung von Strom im Brennstoffzellen-, sondern auch die von Wasserstoff im Elektrolysebetrieb in derselben Einheit erfolgen kann. Durch diesen sogenannten reversiblen Betrieb können Anschaffungskosten verringert werden und schnelle Wechsel zwischen den Betriebsbereichen erfolgen. Besonders attraktiv erscheinen dabei die bei hohen Temperaturen betriebenen Festoxidbrennstoffzellen, da sich diese durch einen guten Wirkungsgrad in beiden Betriebsbereichen, große Brennstoffflexibilität sowie umfangreiche Möglichkeiten der Abwärmenutzung auszeichnen. [1, 3, 5]

Eine Herausforderung im Bereich der Festoxidbrennstoffzellen ist die Verschlechterung der Zeleigenschaften mit der Zeit, was als Degradation bezeichnet wird. Durch Fortschritte im Bereich der Materialentwicklung und der Herstellungsverfahren konnte die Lebensdauer von Brennstoff- und Elektrolysezellen verlängert und die Degradationsrate auf Werte im Bereich von 0,5 % pro 1000 h gesenkt werden. [6, 7] Jedoch weisen für den Brennstoffzellenbetrieb optimierte Zellen im Elektrolysebetrieb meist deutlich größere Degradationsraten von etwa 2 bis 5 % pro 1000 h auf, wobei eine große Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen wie Stromdichte, Temperatur und Gaszusammensetzung besteht. Dadurch können auch in sehr kurzer Zeit wesentliche Wirkungsgrad- und Leistungsabnahmen beispielsweise durch die Ablösung einzelner Schichten im Elektrolysebetrieb auftreten. [8, 9] Für bestimmte Degradationsarten wurden Regenerationstechniken entwickelt, mit deren Hilfe aufgetretene Veränderungen rückgängig gemacht oder behoben werden können - sowohl bei einzelnen Zellen als auch bei gesamten Stacks. Beispiele dafür sind die Infiltration der Elektroden mit Nanopartikeln zur Wiederherstellung geschädigter, elektrochemisch aktiver

1. Einleitung

Zonen oder die Entfernung von Kohlenstoffablagerungen nach einem Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen. [10, 11] Sowohl für den effizienten Einsatz solcher Techniken als auch für die Wahl geeigneter Betriebsparameter zur Verringerung der Degradationsgeschwindigkeit sind ein Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse und eine frühzeitige Erkennung von Veränderungen von besonderem Interesse.

Eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung von Prozessen in Brennstoffzellen ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), welche direkt im Betrieb angewendet und somit zur Diagnose genutzt werden kann. Zur Auswertung der Messdaten werden dabei häufig auf die Messergebnisse abgestimmte, elektrische Ersatzschaltbilder aus idealisierten Elementen verwendet, deren Parameterwerte durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden. [12, 13] Jedoch werden dadurch Wechselwirkungen zwischen einzelnen Effekten meist nicht berücksichtigt und die Ableitung physikalischer Größen aus den verwendeten Elementen wird erschwert. Eine Alternative stellt die Modellierung des Zellverhaltens basierend auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten dar, wodurch die Identifikation von Prozessen und deren Verbindung zu chemischen, physikalischen oder geometrischen Eigenschaften erleichtert wird. [14] Bei entsprechender Wahl der Grundgleichungen können mit dem gleichen Modell quantitative Vorhersagen sowohl für den Brennstoffzellen- als auch den Elektrolysebetrieb getroffen werden, was neben einer umfangreicheren Validierung des Modells auch eine genauere Untersuchung der Verlustmechanismen ermöglicht und für System- und Betriebsoptimierungen sowie für die Entwicklung von Diagnosemethoden herangezogen werden könnte.

Diese Arbeit beschäftigt sich daher mit der experimentellen Untersuchung und Modellierung des Betriebsverhaltens und der Verluste von Festoxidbrennstoffzellen kommerzieller Größe im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb mit Wasserstoff und Wasserdampf, wobei einerseits ein physikalisches Modell einer planaren, anodengestützten Brennstoffzelle zur Vorhersage der Polarisationskennlinie sowie des Impedanzspektrums entwickelt und in Matlab implementiert und andererseits Messungen an Einzelzellen und an einem Stack bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt wurden. In den folgenden Kapiteln wird zuerst kurz auf die Grundlagen der Festoxidbrennstoffzellentechnik sowie auf Methoden zur thermodynamischen und elektrochemischen Beschreibung und Charakterisierung dieser Zellen eingegangen. Anschließend wird nach einem kurzen Überblick über unterschiedliche Modellierungsansätze im Bereich der Brennstoffzellentechnik das entwickelte physikalische Modell sowie die Ableitung des Polarisations- und des Impedanzmodells aus den Modellgleichungen beschrieben. Im darauffolgenden Abschnitt erfolgt die Auswertung und Validierung der Simulationsergebnisse bei unterschiedlichen Modell- und Betriebsparametern sowie die Darstellung der vom Modell vorhergesagten Verlust- und Impedanzaufteilung. Zu guter Letzt werden die Versuchsergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt, miteinander verglichen und diskutiert.

2. Grundlagen

In diesem Abschnitt wird nach einer Einführung in die Festoxidbrennstoffzellentechnik auf die Grundlagen und die damit verbundenen Begriffe zur thermodynamischen Beschreibung und elektrochemischen Charakterisierung der Energieumwandlung in Brennstoffzellen eingegangen. Die Umwandlung erfolgt dabei direkt zwischen der chemischen Energie eines Brennstoffes und elektrischer Energie, wobei die zugrundeliegende elektrochemische Reaktion in Teilschritten an zwei Elektroden abläuft, welche über einen Elektrolyten miteinander verbunden sind. Die Eigenschaften der Brennstoffzelle und die zulässigen Betriebsbedingungen sind dabei maßgeblich vom Elektrolytmaterial abhängig, weshalb diese je nach eingesetztem Material in Alkalische, Polymerelektrolytmembran-, Phosphorsäure-, Schmelzkarbonat- und Festoxidbrennstoffzellen eingeteilt werden [15], wobei der Fokus dieser Arbeit auf Festoxidbrennstoffzellen gerichtet ist.

2.1. Festoxidbrennstoffzellen

Bei Festoxidbrennstoffzellen besteht der Elektrolyt aus Oxidkeramik, welche erst bei hohen Temperaturen eine ausreichende Ionenleitfähigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Typische Betriebstemperaturen liegen im Bereich von 600 bis 1000 °C, was zu hohen Anforderungen an die Dichtwerkstoffe, Zellmaterialien und Systemkomponenten bezüglich mechanischer und chemischer Stabilität sowie Kompatibilität der Wärmeausdehnungseigenschaften führt. Außerdem sind wegen des spröden Materialverhaltens der keramischen Werkstoffe nur geringe Temperaturänderungsraten beim Aufheizen und Abkühlen des Systems zulässig, um Schädigungen durch thermomechanische Spannungen zu vermeiden. Dafür weisen solche Zellen eine vergleichsweise große Brennstoffflexibilität auf und es sind keine teuren Materialien notwendig, da auch einfache Katalysatorwerkstoffe eingesetzt werden können. Die Abwärme steht auf einem hohen Temperaturniveau zur Verfügung, was eine weitere Nutzung begünstigt und hohe Nutzungsgrade der Brennstoffenergie ermöglicht. [16, 17] Im Folgenden wird auf die Funktionsweise, die Bauformen sowie die häufigsten Degradationsmechanismen von Festoxidbrennstoffzellen eingegangen.

2.1.1. Funktionsweise

Die grundsätzlichen Vorgänge bei der Energieumwandlung in Festoxidbrennstoffzellen sind für den Betrieb mit Wasserstoff in Abbildung 2.1 vereinfacht dargestellt. Die Umwandlung erfolgt in zwei räumlich getrennten Teilreaktionen an den elektrisch leitfähigen Elektroden, welche über einen ionenleitenden Elektrolyten miteinander verbunden sind. Im Brennstoffzellenbetrieb wird an der Kathode Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu O^{2-} -Anionen reduziert, welche getrieben durch eine Differenz im chemischen Potential durch den Elektrolyten zur Brennstoffseite transportiert werden. An der Anode wird Wasserstoff adsorbiert und oxidiert und reagiert mit den Sauerstoffionen zu Wasser, wobei Elektronen abgegeben werden. Dadurch entsteht eine

2. Grundlagen

Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, welche in einem elektrischen Verbraucher genutzt werden kann. Der Stromfluss über den Verbraucher verursacht einen Transport der Elektronen zurück zur Kathode, wodurch der Stromkreis geschlossen wird. Im Betrieb mit Wasserstoff und Wasserdampf kann dieser Ablauf umgekehrt und die Brennstoffzelle auch zur Elektrolyse von Wasser genutzt werden. Dabei dient die Elektrode auf der Brennstoffseite in diesem Fall als Kathode, an der Wasser unter Aufnahme von Elektronen zu Wasserstoff und Sauerstoffionen reduziert wird. Die Ionen werden wiederum durch den Elektrolyten zur Sauerstoffelektrode geleitet, wo sie unter Abgabe von Elektronen zu molekularem Sauerstoff oxidiert werden. Die dazu notwendige Arbeit wird von einer elektrischen Quelle aufgebracht, welche einen Elektronenfluss von der Sauerstoff- zur Brennstoffelektrode entgegen der elektrischen Potentialdifferenz ermöglicht. [15, 18]

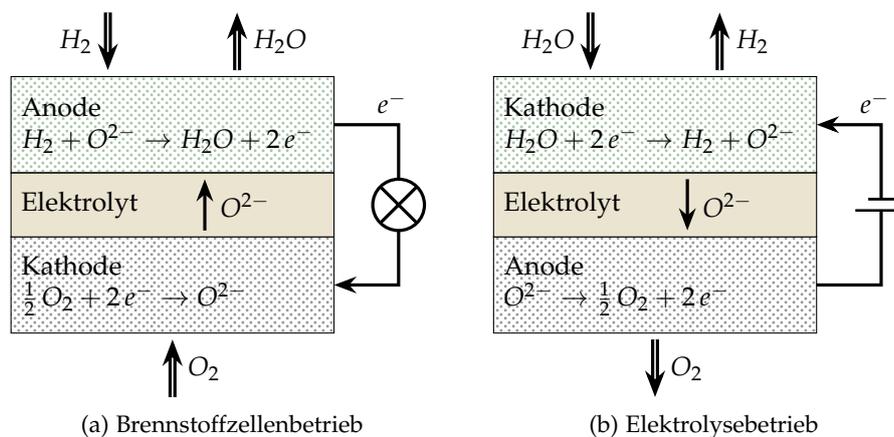


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Festoxidbrennstoffzelle

Die Elektrolytschicht hat dabei die Aufgabe, zwischen Brennstoff- und Sauerstoffseite einen Übertritt von Gasen und Elektronen zu verhindern und einen Ionentransport zu ermöglichen. Bei Festoxidbrennstoffzellen wird sehr häufig mit Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) wegen seiner mechanischen und chemischen Stabilität sowie der geringen Materialkosten verwendet. Durch die Zugabe von Yttriumoxid zum Zirkoniumoxid entstehen Leerstellen im Gitter, welche die Leitfähigkeit für Sauerstoffionen erhöhen. Dennoch sind für vernünftige Leitwerte hohe Temperaturen notwendig, da die bei der Ionenleitung beteiligten Vorgänge thermisch aktiviert sind. Für etwas tiefere Temperaturen im Bereich von 600 bis 800 °C findet auch Scandiumoxid zur Stabilisierung Anwendung, jedoch ist Scandium wesentlich teurer als Yttrium. Elektrolytmaterialien basierend auf Cer weisen ebenfalls eine höhere Ionenleitfähigkeit als YSZ, aber speziell bei höheren Temperaturen auch eine nicht zu vernachlässigende Leitfähigkeit für Elektronen auf, was zu elektrischen Leakageströmen und somit zu Verlusten bei der Energieumwandlung führt. Neben den Sauerstoffionen leitenden Materialien gibt es auch protonenleitende keramische Werkstoffe, welche eine höhere Ionenleitfähigkeit aufweisen und für geringere Temperaturen ab etwa 400 °C geeignet sind. Jedoch sind diese Werkstoffe chemisch weniger stabil und in solchen Zellen kann nur Wasserstoff elektrochemisch genutzt werden. [19]

Damit die elektrochemischen Reaktionen ablaufen können, müssen Bereiche vorhanden sein, in denen freie Elektronen, Ionen und die beteiligten Gaskomponenten zusammentreffen. Daher werden die Elektroden der Brennstoffzellen häufig als poröse Strukturen bestehend aus einer elektronen- und einer ionenleitenden Phase ausgeführt, wobei erstere üblicherweise auch als Katalysator wirkt. Die elektrochemischen Reaktionen finden in diesem Fall an der sogenannten Dreiphasengrenze statt, die als gemeinsame Grenze der Gas-, elektronen- und ionenleitenden Phasen definiert ist.

2. Grundlagen

Alternativ werden auch Materialien verwendet, welche sowohl Elektronen als auch Ionen leiten, wodurch die elektrochemischen Reaktionen an der Zweiphasengrenze zwischen Elektrode und Gas erfolgen und somit die gesamte Elektrodenoberfläche elektrochemisch aktiv ist. Auf der Brennstoffseite wird häufig eine Mischung aus Nickel und YSZ verwendet, welche auch bei hohen Temperaturen stabil ist und einen geringen Ladungstransferwiderstand aufweist. Zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen im Betrieb mit Kohlenwasserstoffen werden für die ionenleitende Phase auch auf Cer basierende Werkstoffe anstelle von YSZ und elektronenleitende keramische Werkstoffe statt Nickel verwendet. Wegen der oxidierenden Umgebung auf der Sauerstoffseite sind metallische Werkstoffe meist ungeeignet, weshalb keramische Werkstoffe wie mit Strontium gedoptes $LaMnO_3$ (LSM) zusammen mit YSZ oder Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisen-Oxid (LSCF) verwendet werden, wobei bei letzterem eine Trennschicht zum Elektrolyten zur Vermeidung von Reaktionen zwischen den Materialien notwendig ist. [15]

2.1.2. Bauformen

Abhängig vom Einsatzbereich und vom Systemkonzept werden Brennstoffzellen unterschiedlicher Form hergestellt, wobei eine Unterteilung nach geometrischer Form und Zellaufbau erfolgen kann. Bezüglich der geometrischen Form wird zwischen tubularen, planaren, segmentierten und monolithischen Zellen unterschieden, die entsprechende Vor- und Nachteile bezüglich Herstellung, Abdichtung und Betriebseigenschaften aufweisen. Tubulare Zellen sind rohrförmig und daher einfach abzudichten und weniger anfällig gegenüber thermomechanischen Spannungen, jedoch besitzen sie eine geringere volumetrische Leistungsdichte. Planare Zellen sind eben und können daher leichter gestapelt und hergestellt werden und die Gasverteilung kann besser kontrolliert werden, jedoch sind die Anforderungen bezüglich Ebenheit und Gleichmäßigkeit der Zelldicke höher und die Abdichtung wird erschwert. Bei segmentierten Zellen besteht eine Zelle aus mehreren seriell geschalteten Zellsegmenten, weshalb diese eine höhere Zellspannung besitzen. Monolithische Zellen weisen eine gewellte Form auf, wodurch Freistellungen für den Gastransport entstehen und eine große elektrochemisch aktive Oberfläche auf geringem Raum erreicht werden kann. Wegen der aufwendigen Herstellung sind die beiden letzteren Bauformen jedoch weniger verbreitet. [20]

Der Zellaufbau ist mitbestimmend für das Betriebsverhalten und die zulässigen Betriebsbedingungen der Festoxidbrennstoffzelle, wobei in Abbildung 2.2 verschiedene Arten schematisch dargestellt sind. Die Bezeichnung erfolgt dabei nach der Schicht, welche der Zelle mechanische Stabilität verleiht. Bei elektrolytgestützten Zellen (ESC) ist die Elektrolytschicht dicker ausgeführt und der ohmsche Widerstand somit tendenziell höher als bei den anderen Arten, weshalb diese Zellen vorwiegend bei höheren Temperaturen eingesetzt werden. Anodengestützte Brennstoffzellen (ASC) weisen meist eine dünne aktive Anodenschicht an der Grenze zum Elektrolyten mit feinen Strukturen für eine hohe Dichte an Dreiphasengrenzen sowie eine dicke, grobporige Schicht zur Begünstigung des Stofftransports durch die Elektrode auf. Diese Zellen neigen jedoch bei Redox-Zyklen zu Schädigungen im Bereich der Elektrolytschicht, da dabei die Nickel-Phase oxidiert und die damit verbundene Volumenzunahme mechanische Spannungen hervorruft. Einen ähnlichen Aufbau nur an der Sauerstoffelektrode weisen kathodengestützte Brennstoffzellen auf, wobei die größere Schichtdicke wegen der geringeren elektrischen Leitfähigkeit der dort üblicherweise verwendeten keramischen Werkstoffe einen nennenswerten Anstieg des ohmschen Widerstandes zur Folge hat. Alternativ können die Schichten der Brennstoffzelle auch von einer Interkonnektorplatte oder einem porösen Substrat gestützt werden, wodurch die Brennstoffzelle selbst zur Minimierung

2. Grundlagen

von Verlusten sehr dünn ausgeführt werden kann. Durch die Verwendung eines metallischen Substrats kann zusätzlich eine gleichmäßigere Temperaturverteilung erreicht werden, wodurch schnellere Temperaturwechsel möglich sind. [15, 21]

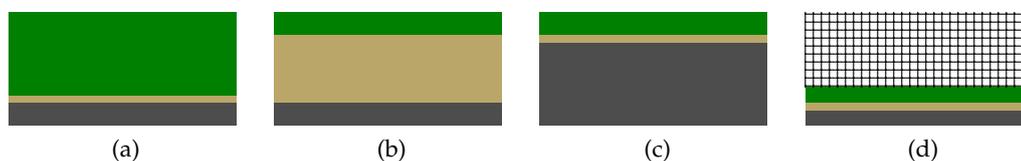


Abbildung 2.2.: Schematischer Zellaufbau einer (a) anodengestützten, (b) elektrolytgestützten, (c) kathodengestützten sowie (d) substrat- oder interkonnektorgestützten Festoxidbrennstoffzelle bestehend aus ■ Brennstoffelektrode, ■ Elektrolyt, ■ Sauerstoffelektrode und Substrat oder Interkonnektor

Wegen der geringen elektrischen Spannung einer einzelnen Zelle werden für den praktischen Einsatz üblicherweise mehrere Einzelzellen zu einem Stack zusammengeschlossen. Dadurch entstehen zusätzliche Anforderungen bezüglich der elektrischen Verschaltung, der Gasversorgung, der mechanischen Integrität sowie des Thermomanagements, die im Stackdesign und somit auch bei der Gestaltung der Einzelzellen berücksichtigt werden müssen. Einen entscheidenden Einfluss auf die Betriebsbedingungen im Stack hat dabei die Wahl der Strömungsführung, da dadurch die Gas- und Temperaturverteilung beeinflusst und optimiert werden kann. Bezüglich der Richtung der Gasströme wird zwischen Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom unterschieden, bei denen Brennstoff und Oxidator entweder in die gleiche oder entgegengesetzte Richtung oder quer zueinander strömen. Die Verteilung des Gases über der elektrochemisch aktiven Zellfläche kann nach verschiedenen Mustern wie beispielsweise mäanderförmig, Z-förmig, radial oder spiralförmig erfolgen, wobei die Strukturen zur Strömungsführung üblicherweise Teil der Interkonnektoren, also der elektrisch leitfähigen Verbindungsteile zur Kontaktierung der einzelnen Zellen, sind. [20]

2.1.3. Degradationsarten

Eine große Herausforderung in der Entwicklung von Festoxidbrennstoffzellen stellt die als Degradation bezeichnete Verschlechterung der Zelleistung über der Zeit dar. Die auftretenden Degradationsmechanismen sind dabei sowohl von den Betriebsbedingungen als auch von den eingesetzten Materialien abhängig, wodurch Art und Umfang der Degradation sehr stark variieren können. Die häufigsten in der Literatur berichteten Degradationsarten im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb für Brennstoffelektroden aus Nickel/YSZ, Elektrolytschichten aus YSZ und ScSZ sowie Sauerstoffelektroden aus LSM/YSZ und LSCF sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Brennstoffzellenbetrieb

Bei einer Brennstoffelektrode aus Nickel und YSZ tritt häufig eine Strukturveränderung durch Nickel-Oxidation, -Agglomeration, -Verdampfung oder durch Redox-Zyklen auf, wodurch es zu einer Verringerung der elektrochemisch aktiven Fläche oder zu höheren Widerständen beim Ladungstransport durch längere Transportwege mit geringerem Querschnitt kommt. [22, 23] Je nach Brennstoff kann es auch zu einer Schwefel- oder Chlorvergiftung oder zu Kohlenstoffablagerungen kommen, wodurch ebenfalls mikrostrukturelle Veränderungen hervorgerufen werden, wobei solche Vorgänge teilweise rückgängig gemacht werden können. [11, 24] An der Sauerstoffelektrode wird bei chromhaltigen Komponenten im System wie Gasleitungen und Interkonnektoren häufig eine

2. Grundlagen

Chromvergiftung festgestellt, wodurch Ablagerungen entstehen, welche elektrochemisch aktive Zonen blockieren und den Gastransport in der Elektrode einschränken. Bei langer Betriebsdauer können auch Gaskomponenten in der Umgebungsluft wie H_2O , CO_2 und SO_x zu einer Degradation der Sauerstoffelektrode führen, jedoch ist deren Beitrag meist eher gering. [25] In der Elektrolytschicht kann es durch die Bildung von Clustern aus Leerstellen im Kristallgitter, durch die Entstehung von Schichten mit geringem Leitwert aus chemischen Reaktionen zwischen Elektrolyt und Sauerstoffelektrode oder durch das Auftreten von Mikrorissen zu einem Anstieg des ohmschen Widerstandes kommen. [26]

Elektrolysebetrieb

Zusätzlich zu den oben genannten Veränderungen an der Brennstoffelektrode wurde im Elektrolysebetrieb die Bildung von Zirkoniumoxid-Nanopartikeln auf der Nickeloberfläche beobachtet, wobei der üblicherweise höhere Wasserdampfanteil zu einer weiteren Erhöhung der Degradationsgeschwindigkeit führt. An der Sauerstoffelektrode kann eine Ablösung einzelner Schichten auftreten, wobei als Ursache für die Delamination hohe Gasdrücke in geschlossenen Poren durch die Bildung von Sauerstoff oder bei LSM-Elektroden die Entstehung von LSM-Nanopartikeln an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt vermutet werden. Bei LSCF-Elektroden wurden zusätzlich lokale Schwankungen in der Zusammensetzung festgestellt, die auf eine Entmischung des Elektrodenwerkstoffs und eine damit verbundene Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit hindeuten. In der Elektrolytschicht kann es zur Entstehung von Poren an den Korngrenzen kommen, was ebenfalls mit einem Anstieg des ohmschen Widerstandes in Zusammenhang gebracht wird. [7, 22]

2.2. Thermodynamische Grundlagen

Durch eine thermodynamische Betrachtung kann die Energieumwandlung in Brennstoffzellen sowohl auf makroskopischer Ebene über die Abgrenzung von Bilanzvolumen und mithilfe der Hauptsätze der Thermodynamik als auch auf molekularer Ebene mithilfe der Grundlagen der Reaktionskinetik mathematisch beschrieben werden. Für bestimmte Brennstoffe kann die Umwandlung zwischen chemischer Energie des Brennstoffes und elektrischer Energie in beide Richtungen und die Berechnung über die gleichen Zusammenhänge erfolgen. Die dabei auftretenden Verluste reduzieren den tatsächlichen Nutzen und limitieren die erreichbare Leistung, wobei verschiedene Kennzahlen die Bedingungen und die Güte der Umwandlung beschreiben. [15] Im Folgenden werden die thermodynamischen Grundlagen, die auftretenden Verluste sowie Kennzahlen zur Bewertung der Effizienz von Brennstoffzellen kurz dargestellt.

2.2.1. Nernstspannung

Für eine chemische Reaktion der Spezies m der Form

$$\sum_E |v_{st,m}| \cdot m \rightleftharpoons \sum_P v_{st,m} \cdot m \quad (2.1)$$

2. Grundlagen

mit den stöchiometrischen Koeffizienten $v_{st,m}$, welche für die Edukte negativ und für die Produkte positiv definiert sind, ergibt sich die Reaktionsenthalpie aus der Gleichung

$$\Delta_r H(T, p) = \sum_m v_{st,m} \cdot \Delta_b H_m(T, p) \quad (2.2)$$

mit den Bildungsenthalpien $\Delta_b H_m$ der Spezies. Sie beschreibt dabei die erforderliche Energiezu- oder -abfuhr bei isothermer isobarer Prozessführung. Die Arbeit, die das System dabei maximal leisten kann, wird durch die thermodynamischen Hauptsätze begrenzt und entspricht der freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r G(T, p) = -W_{max} = \Delta_r H(T, p) - T \cdot \Delta_r S(T, p), \quad (2.3)$$

die aus der zuvor definierten Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie

$$\Delta_r S(T, p) = \sum_m v_{st,m} \cdot S_m(T, p) \quad (2.4)$$

mit den molaren Entropien S_m der beteiligten Spezies bestimmt werden kann. Die Differenz zur Reaktionsenthalpie entspricht dabei der Wärme, die im reversiblen Ersatzprozess zu- oder abgeführt werden muss. Erfolgt die Arbeitsabgabe über elektrische Energie, wie es beispielsweise bei elektrochemischen Reaktionen der Fall sein kann, ergibt sich die Arbeit je Mol der ablaufenden Reaktion zu

$$W = E \cdot z_e \cdot F \quad (2.5)$$

mit der Ladungszahl z_e , die angibt, wie viele Elektronen an der Reaktion beteiligt sind, und der Faraday-Konstanten $F = 96485,3 \text{ C/mol}$, die der elektrischen Ladung von einem Mol Elektronen entspricht. Somit kann die Spannung unter idealen Bedingungen errechnet werden über den Zusammenhang

$$E = -\frac{\Delta_r G(T, p)}{z_e \cdot F}, \quad (2.6)$$

wobei die theoretische Spannung somit vom Zustand der beteiligten Spezies abhängig ist. Für Standardbedingungen ergibt sich die sogenannte Standardzellspannung

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0(T, p^0)}{z_e \cdot F}, \quad (2.7)$$

während die ideale Spannung bei den tatsächlichen Bedingungen als Nernstspannung E_N bezeichnet wird. Analog kann auch die Reaktionsenthalpie in eine Spannung umgerechnet werden, welche als Heizwertspannung

$$E_H = -\frac{\Delta_r H(T, p)}{z_e \cdot F} \quad (2.8)$$

bezeichnet wird. Da bei dieser Spannung die reversible Wärme zu null wird, wird auch die Bezeichnung thermoneutrale Spannung verwendet. [15]

Der Verlauf der Reaktionsenthalpie und der freien Reaktionsenthalpie über der Temperatur für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf entsprechend



bei einem Druck von 1 bar und getrennten Edukten und Produkten ist in Abbildung 2.3 dargestellt, wobei die Werte mit Cantera [27] ermittelt wurden. Mit zunehmender Temperatur nimmt die freie

2. Grundlagen

Reaktionsenthalpie ab, während die Reaktionsenthalpie und die Differenz zwischen den beiden Größen zunimmt. Im Brennstoffzellenbetrieb führt das dazu, dass mit steigender Temperatur jener Anteil der Energie geringer wird, der maximal als Arbeit abgegeben werden kann, während der als Wärme abzuführende Anteil zunimmt, was sich negativ auf den elektrischen Wirkungsgrad der Umwandlung auswirkt. Im Elektrolysebetrieb führt zwar der Anstieg der Reaktionsenthalpie mit der Temperatur zu einem höheren Energieaufwand zur Aufspaltung des Wassers, jedoch nimmt auch der Anteil zu, welcher als Wärme zugeführt werden kann. Stammt diese Wärme aus den Verlusten, welche bei der Umwandlung in der Elektrolysezelle unweigerlich auftreten und im Allgemeinen mit der Zelleistung zunehmen, so kann das dazu führen, dass mit steigender Temperatur auch die Zelleistung erhöht werden kann. Wie zuvor erwähnt können die Reaktionsenthalpien in Spannungen umgerechnet werden, welche auf der rechten Ordinate aufgetragen sind. Für die bei Festoxidbrennstoffzellen üblichen Temperaturen im Bereich von 1000 K ergibt sich eine Heizwertspannung von etwa 1,29 V und eine Standardzellspannung von etwa 1 V.

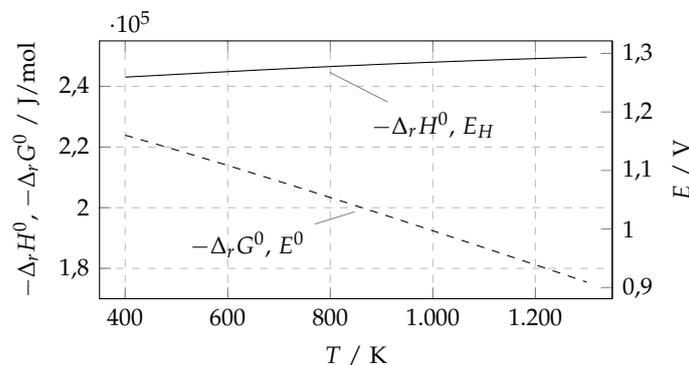


Abbildung 2.3.: Verlauf der Reaktionsenthalpie und der freien Reaktionsenthalpie beziehungsweise der Heizwert- und Standardzellspannung über der Temperatur für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf

Für ein ideales Gas ist die Enthalpie nur von der Temperatur abhängig und die molare Entropie kann aus der Entropie bei Standardbedingungen über den Zusammenhang

$$S_m(T, p) = S_m^0(T^0, p^0) + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,m}}{T} d\bar{T} - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (2.10)$$

mit der molaren spezifischen Wärmekapazität der Gaskomponente bei isobarer Zustandsänderung $c_{p,m}$ und der allgemeinen Gaskonstanten $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ bestimmt werden. Somit ergibt sich für die Druckabhängigkeit der Reaktionsentropie der Zusammenhang

$$\Delta_r S(T, p) = \Delta_r S^0(T, p^0) - R \cdot \ln\left(\prod_m \left(\frac{p_m}{p^0}\right)^{v_{st,m}}\right) \quad (2.11)$$

mit den Partialdrücken p_m der einzelnen Gaskomponenten. Die Nernstspannung ist somit abhängig vom Druck und der Gaszusammensetzung und kann berechnet werden aus

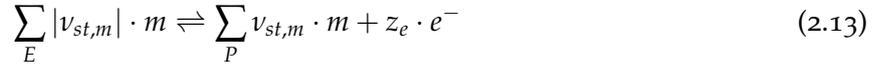
$$E_N = E^0 - \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln\left(\prod_m \left(\frac{p_m}{p^0}\right)^{v_{st,m}}\right), \quad (2.12)$$

wobei höhere Partialdrücke der Edukte wegen des negativen stöchiometrischen Koeffizienten zu einer Zunahme und höhere Partialdrücke der Produkte zu einer Abnahme dieser Spannung führen. [18]

2. Grundlagen

2.2.2. Reaktionskinetik

Im Gegensatz zur makroskopischen, thermodynamischen Betrachtung, bei der nur Anfangs- und Endzustand berücksichtigt werden, liefert die Reaktionskinetik auch Informationen über die Geschwindigkeit und den Ablauf der Reaktionen. Für eine elektrochemische Reaktion mehrerer Spezies m der Form



mit den stöchiometrischen Koeffizienten $v_{st,m}$ und der Ladungszahl z_e kann die Stromdichte durch die Hin- und Rückreaktion angegeben werden als

$$i_i = z_e \cdot F \cdot f_i \cdot \prod_i c_m^{|v_{st,m}|} \cdot e^{-\frac{E_{a,i}}{R \cdot T}} \quad (2.14)$$

mit dem Frequenzfaktor f_i und der Aktivierungsenergie $E_{a,i}$ entsprechend dem Arrhenius-Ansatz für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Im Gleichgewichtsfall erfolgt die Hin- und Rückreaktion gleich schnell und die zugehörige Stromdichte

$$i_0 = i_{0,i} = z_e \cdot F \cdot f_i \cdot \prod_i c_m^{|v_{st,m}|} \cdot e^{-\frac{E_{a,0}}{R \cdot T}} \quad (2.15)$$

wird als Austauschstromdichte bezeichnet. Mithilfe der Austauschstromdichte bei Standardbedingungen i_0^0 kann die Nettostromdichte als Differenz der beiden Stromdichten als

$$i = \Delta i_i = i_0^0 \cdot \left(\prod_E \left(\frac{c_m}{c^0} \right)^{|v_{st,m}|} \cdot e^{\alpha \cdot \frac{z_e \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \prod_P \left(\frac{c_m}{c^0} \right)^{|v_{st,m}|} \cdot e^{-(1-\alpha) \cdot \frac{z_e \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad (2.16)$$

mit dem Transferkoeffizienten α und der Überspannung η als Abweichung zur Standardpotentialdifferenz angegeben werden. Diese Stromdichte entspricht dabei dem faradayschen Anteil der lokalen Stromdichte, welcher eine Quelle beziehungsweise Senke für die Stoffmengen der an der Reaktion beteiligten Gaskomponenten darstellt. [15, 28]

Unterteilt man die gesamte Überspannung in einen Gleichgewichtsanteil η_0 und einen stromdichteabhängigen Polarisationsanteil η_{act}

$$\eta = \eta_0 + \eta_{act}, \quad (2.17)$$

wobei der Gleichgewichtsanteil aus der Bedingung $i = 0$ zu

$$\eta_0 = \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \left(\prod_{E+P} \left(\frac{c_m}{c^0} \right)^{v_{st,m}} \right) \quad (2.18)$$

folgt und der Differenz zwischen Standardzellspannung und lokaler Nernstspannung entspricht, erhält man eine Gleichung für die Stromdichte in Butler-Volmer-Form

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\alpha \cdot \frac{z_e \cdot F \cdot \eta_{act}}{R \cdot T}} - e^{-(1-\alpha) \cdot \frac{z_e \cdot F \cdot \eta_{act}}{R \cdot T}} \right) \quad (2.19)$$

mit der Aktivierungsüberspannung η_{act} und der Austauschstromdichte

$$i_0 = i_0^0 \cdot \prod_E \left(\frac{c_m}{c^0} \right)^{(1-\alpha) \cdot |v_{st,m}|} \cdot \prod_P \left(\frac{c_m}{c^0} \right)^{\alpha \cdot |v_{st,m}|}, \quad (2.20)$$

2. Grundlagen

welche ein Maß für die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion im Gleichgewichtsfall darstellt. Letztere weist somit eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der beteiligten Spezies und dem Transferkoeffizienten auf. [29] Da die gesamte Reaktion in mehreren Teilschritten mit entsprechenden Zwischenprodukten und auch mit parallelen Reaktionen ablaufen kann, ergeben sich je nachdem, welche Reaktionspfade betrachtet werden und welche Annahmen bezüglich der Geschwindigkeiten der Elementarreaktionen getroffen werden, unterschiedliche Werte für den Transferkoeffizienten und Abhängigkeiten der Austauschstromdichte von den Konzentrationen der beteiligten Gaskomponenten. [30, 31]

2.2.3. Verluste

Gegenüber den idealen Betriebsbedingungen tritt eine Reihe von Effekten auf, die dazu führt, dass die tatsächliche Zellspannung von der theoretischen Spannung aus Abschnitt 2.2.1 abweicht, wobei die Differenz als Überspannung bezeichnet wird. Durch diese Abweichung wird im Brennstoffzellenbetrieb die abgegebene Arbeit verringert und im Elektrolysebetrieb die notwendige Arbeit erhöht, was einen Verlust darstellt. Dabei werden die Verluste, die von der elektrischen Stromdichte abhängig sind, als Polarisations- oder Spannungsverluste bezeichnet und üblicherweise den zugrundeliegenden Mechanismen entsprechend in Konzentrations-, Aktivierungs- und ohmsche Verluste unterteilt. [32] Daneben treten aber auch weitere Verluste auf, die nicht unmittelbar von der Stromdichte abhängig sind, wobei aber anzumerken ist, dass teilweise Überschneidungen und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Verlustarten bestehen.

Konzentrationsverluste

Wie im Abschnitt 2.2.1 beschrieben, hängt die theoretische Zellspannung und damit die bei der Reaktion zu- oder abzuführende Wärmemenge von der Konzentration der beteiligten Gaskomponenten am Ort der elektrochemischen Reaktion ab. Durch eine Änderung dieser Konzentrationen gegenüber dem Leerlauf verändert sich das lokale elektrochemische Potential und die damit verbundene Verlustspannung folgt aus Gleichung 2.12 zu

$$\eta_{conc} = \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \left(\prod_m \left(\frac{c_m^*}{c_{m,0}} \right)^{v_{st,m}} \right) \quad (2.21)$$

mit den Konzentrationen $c_{m,0}$ der Komponenten im Leerlauf und den lokalen Konzentrationen c_m^* . Für den Betrieb mit Wasserstoff ergeben sich entsprechend den Reaktionsgleichungen aus Abbildung 2.1a für die Brennstoffseite

$$\eta_{conc,F} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{H_2O}^* \cdot c_{H_2,0}}{c_{H_2O,0} \cdot c_{H_2}^*} \right) \quad (2.22)$$

und für die Sauerstoffseite

$$\eta_{conc,O} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{O_2,0}}{c_{O_2}^*} \right), \quad (2.23)$$

wobei der Exponent in der Logarithmusfunktion als Vorfaktor geschrieben wurde. Die Konzentrationsüberspannungen können weiter aufgeteilt werden in einen Anteil durch die Verdünnung der Edukte und die Anreicherung der Produkte im Strömungskanal infolge der elektrochemischen

2. Grundlagen

Reaktion sowie einen Anteil durch die Änderung der Gaszusammensetzung innerhalb der porösen Elektrode, welche für den hauptsächlich durch Diffusion hervorgerufenen Stofftransport durch die Elektrode notwendig ist. Beide Anteile sind dabei von der lokalen Stromdichte abhängig und führen mit zunehmender Stromdichte zu höheren Verlusten. [32, 33]

Aktivierungsverluste

Bei einer elektrochemischen Reaktion erfolgen ständig Hin- und Rückreaktionen, deren Geschwindigkeiten von der notwendigen Aktivierungsenergie und somit von der mit dem Ladungstransfer verbundenen Potentialdifferenz abhängig sind. Für eine resultierende Stromdichte ist eine Differenz zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten und daher eine Abweichung von der Potentialdifferenz im Gleichgewichtsfall notwendig, welche zu einer irreversiblen Entropiezunahme und zu Verlusten führt. [15] Für den Spezialfall eines Transferkoeffizienten von $\alpha = 0,5$ stellt die Butler-Volmer-Gleichung 2.19 eine hyperbolische Sinusfunktion dar und die Überspannung kann über die Umkehrfunktion explizit angegeben werden als

$$\eta_{act} = \frac{2 \cdot R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \operatorname{arsinh} \left(\frac{i}{2 \cdot i_0} \right). \quad (2.24)$$

Im Allgemeinen kann die Überspannung jedoch nicht explizit dargestellt werden und muss für eine gegebene Stromdichte beispielsweise über ein numerisches Näherungsverfahren ermittelt werden.

Ohmsche Verluste

Damit es in einem leitfähigen Material zu einem Ladungstransport kommt, ist eine treibende Potentialdifferenz notwendig. Aus dem ohmschen Gesetz folgt in einem Material mit einem flächenspezifischen Widerstand r für eine Stromdichte i der Spannungsabfall

$$\eta_{ohm} = r \cdot i, \quad (2.25)$$

wobei die dabei aufgenommene Energie in Wärme umgewandelt wird. In der Brennstoffzelle treten solche Widerstände in den Elektroden, im Elektrolyten, in Teilen zur Kontaktierung der Elektroden sowie an den Kontaktstellen zwischen den einzelnen Komponenten auf, wobei üblicherweise der Widerstand bei der Ionenleitung in der Elektrolytschicht dominiert. [15]

Weitere Verluste

Neben den Spannungsverlusten können weitere Verluste auftreten, welche aber bei einer vereinfachten Betrachtung meist nicht berücksichtigt werden. So kann beispielsweise der Elektrolyt auch eine nicht zu vernachlässigende Leitfähigkeit für Elektronen besitzen, was zu einem Leckagestrom und somit zu elektrochemischen Reaktionen auch im Leerlauf führt. Des Weiteren kann es durch Undichtigkeiten oder Fehlstellen in der Brennstoffzelle zu Leckagen in Form eines Übertritts von Gaskomponenten zur anderen Elektrode oder je nach Druck im System auch zu einem Eindringen von Luft oder einem Austritt von Gasen kommen, wodurch ebenfalls ungewollte Reaktionen

2. Grundlagen

auftreten. [20, 34] Diese Effekte können zu einer Veränderung der Gaszusammensetzung führen und somit auch einen Einfluss auf die zuvor genannten Verluste haben.

Die Zellspannung in einem Betriebspunkt ergibt sich schließlich aus der Nernstspannung im Leerlauf entsprechend Gleichung 2.12 abzüglich aller auftretenden Spannungsverluste, wobei für den Strom im Brennstoffzellenbetrieb ein positiver und im Elektrolysebetrieb ein negativer Wert festgelegt wird, womit auch die Überspannungen das jeweilige Vorzeichen annehmen. Für eine Unterteilung in Aktivierungs-, Konzentrations- und ohmsche Verluste ergibt sich somit der Zusammenhang

$$E = E_N - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} \quad (2.26)$$

für die Zellspannung, wobei sich Aktivierungs- und Konzentrationsverluste je aus den Anteilen an der Brennstoff- und der Sauerstoffelektrode zusammensetzen.

2.2.4. Kennzahlen

Zur Beurteilung der Güte der Energieumwandlung und zur Charakterisierung der Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle werden verschiedene Kennzahlen verwendet. Eine der wichtigsten Kenngrößen ist dabei der Wirkungsgrad, welcher im Allgemeinen das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand beschreibt. Abhängig vom Einsatzbereich und vom Aufbau des Gesamtsystems werden dabei unterschiedliche Definitionen entsprechend der jeweiligen Betrachtungsweise verwendet. Zusätzlich kehren sich im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb Nutzen und Aufwand um, weshalb sich auch hier unterschiedliche Definitionen ergeben.

Brennstoffzellenbetrieb

Für die Erzeugung von elektrischer Energie im Brennstoffzellenbetrieb wird der elektrische Wirkungsgrad üblicherweise als

$$\varepsilon_{el,FC} = \frac{E \cdot I}{H_u \cdot \dot{N}_{H_2}} = \varepsilon_{th,FC} \cdot \varepsilon_{V,FC} \cdot \varepsilon_{F,FC} \quad (2.27)$$

mit dem molaren Heizwert H_u definiert, welcher der negativen Reaktionsenthalpie entspricht, sofern sich die Reaktionsgleichung auf ein Mol Brennstoff bezieht. Dabei wird angenommen, dass die überschüssige Brennstoffmenge nicht weiter genutzt wird und somit einen Verlust darstellt. Dieser Wirkungsgrad kann dabei aufgeteilt werden in einen thermodynamischen Wirkungsgrad

$$\varepsilon_{th,FC} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = \frac{E_N}{E_H}, \quad (2.28)$$

der den Wirkungsgrad unter idealen, reversiblen Bedingungen beschreibt, dem Spannungs-Wirkungsgrad

$$\varepsilon_{V,FC} = \frac{E}{E_N}, \quad (2.29)$$

welcher die irreversiblen Polarisationsverluste in der Zelle berücksichtigt, sowie der Brennstoffausnutzung

$$\varepsilon_{F,FC} = \frac{I}{2 \cdot F \cdot \dot{N}_{H_2}}, \quad (2.30)$$

2. Grundlagen

welche die Verluste durch den ungenutzten Brennstoff im Abgas oder durch ungewollte Reaktionen berücksichtigt. [15] Alternativ kann Gleichung 2.27 entweder durch Erweiterung des Bruchs oder unter Einbeziehung der Energie- und Stoffbilanz der Zelle auch als Summe der Verluste geschrieben werden und man erhält

$$\varepsilon_{el,FC} = 1 - \frac{(E_H - E_N) \cdot I}{H_u \cdot \dot{N}_{H_2}} - \frac{(E_N - E) \cdot I}{H_u \cdot \dot{N}_{H_2}} - \frac{2 \cdot F \cdot \dot{N}_{H_2} - I}{2 \cdot F \cdot \dot{N}_{H_2}} = 1 - \zeta_{th,FC} - \zeta_{V,FC} - \zeta_{F,FC}, \quad (2.31)$$

wobei $\zeta_{th,FC}$ dem Verlustanteil durch die freiwerdende Wärme im reversiblen Fall, $\zeta_{V,FC}$ dem Verlustanteil aus den Spannungsverlusten und $\zeta_{F,FC}$ dem Verlustanteil aus der nicht elektrochemisch genutzten Brennstoffmenge entspricht.

Elektrolysebetrieb

Bei der Aufspaltung von beispielsweise Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff im Elektrolysebetrieb erfolgt die elektrochemische Reaktion bei üblichen Bedingungen endotherm, wobei die aufzubringende Wärme aus den Verlusten oder aus einer äußeren Wärmequelle stammen kann. Für den Fall, dass dem System zusätzlich Wärme zugeführt werden muss, kann der Wirkungsgrad definiert werden als

$$\varepsilon_{el,EC} = \frac{H_u \cdot \Delta \dot{N}_{H_2}}{E \cdot I + \dot{Q}_{zu}}, \quad (2.32)$$

in welcher die zugeführte Wärme als Aufwand betrachtet wird. [22] Wird nur das Zellverhalten untersucht oder übersteigt die wegen der Verluste freiwerdende Wärmemenge jener, die bei der elektrochemischen Reaktion aufgenommenen wird, findet auch die Definition

$$\varepsilon_{el,EC} = \frac{H_u \cdot \Delta \dot{N}_{H_2}}{E \cdot I} = \varepsilon_{th,EC} \cdot \varepsilon_{V,EC} \cdot \varepsilon_{F,EC} \quad (2.33)$$

Anwendung [35], wobei anzumerken ist, dass wegen der endothermen Reaktion und der Annahme, dass eine von außen zugeführte Wärme keinen Aufwand darstellt, Werte größer als eins möglich sind, weshalb in weiterer Folge der Begriff Leistungsziffer verwendet wird. Die Leistungsziffer kann wiederum in ein Produkt aus einem thermodynamischen Faktor

$$\varepsilon_{th,EC} = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r G} = \frac{E_H}{E_N}, \quad (2.34)$$

dem Spannungswirkungsgrad

$$\varepsilon_{V,EC} = \frac{E_N}{E} \quad (2.35)$$

und einem Faktor zur Berücksichtigung von ungewollten Reaktionen

$$\varepsilon_{F,EC} = \frac{2 \cdot F \cdot \Delta \dot{N}_{H_2}}{I} \quad (2.36)$$

oder in eine Summe entsprechend

$$\varepsilon_{el,EC} = 1 - \frac{E_N - E_H}{E} - \frac{E - E_N}{E} - \frac{H_u \cdot (I - 2 \cdot F \cdot \Delta \dot{N}_{H_2})}{2 \cdot F \cdot E \cdot I} = 1 - \zeta_{th,EC} - \zeta_{V,EC} - \zeta_{F,EC} \quad (2.37)$$

aufgeteilt werden. Bei üblichen Bedingungen ist $\varepsilon_{th,EC}$ größer als eins und $\zeta_{th,EC}$ besitzt ein negatives Vorzeichen, was mit einer Wärmezufuhr im reversiblen Fall in Verbindung steht. Durch

2. Grundlagen

Leckageeffekte kann es zu einer Verringerung des Wasserstoffstroms und somit zu negativen Werten für die Leistungsziffer kommen, wobei diese in solchen Fällen zu null gesetzt wird. Außerdem macht es in der Gleichung keinen Unterschied, ob eine Leckage zu einer Verbrennung von Wasserstoff und somit zu einer Wärmefreisetzung im System führt oder ob dadurch Wasserstoff ungenutzt aus dem System austritt, was wiederum der Annahme geschuldet ist, dass eine von außen zugeführte Wärme keinen Aufwand darstellt.

2.3. Charakterisierungsmethoden

Charakterisierungsmethoden dienen dazu, quantitative Eigenschaften der Brennstoffzelle zu bestimmen, wobei sowohl einzelne Komponenten oder Teile als auch gesamte Zellen und Systeme untersucht werden können. Dabei erfolgt eine Unterscheidung zwischen in situ und ex situ Verfahren. Bei in situ Verfahren wird das Zellverhalten unter realen Betriebsbedingungen im funktionsfähigen Zustand untersucht, wodurch zuverlässige Ergebnisse gewonnen werden können. Jedoch ist die Zugänglichkeit zu lokalen Größen sehr eingeschränkt und der experimentelle Aufwand wesentlich größer. Im Gegensatz dazu werden bei ex situ Methoden üblicherweise einzelne Merkmale der Zelle im entsprechend aufbereiteten Zustand untersucht, wodurch auch schwer zugängliche Eigenschaften erfasst werden können. Unmittelbare Aussagen über den Einfluss auf das Gesamtzellverhalten sind dabei aber nicht möglich, da Unsicherheiten bezüglich emergenter Effekte bestehen, die aus den Wechselwirkungen einzelner Komponenten resultieren können. [15]

2.3.1. Polarisationskurve

Die am häufigsten verwendete Methode zur elektrochemischen Charakterisierung von Brennstoff- und Elektrolysezellen ist die Aufzeichnung der Polarisationskurve, wobei der Zusammenhang zwischen Strom und Zellspannung im quasistationären Zustand ermittelt wird. Die Messung kann dabei schrittweise an einzelnen Punkten oder durch eine kontinuierliche Veränderung des vorgegebenen Werts für Strom oder Spannung erfolgen. Die Wahl der Prüfgeschwindigkeit stellt meist einen Kompromiss dar, da das stationäre Verhalten der Zelle untersucht werden soll, was langsame Prüfgeschwindigkeiten voraussetzt, die Messung jedoch schnell genug erfolgen muss, sodass sich die Betriebsbedingungen und der Zustand der Zelle während der Messung nicht verändern. Aus der Form der Kennlinien sind erste Rückschlüsse auf die beteiligten Verlustmechanismen möglich, für die Ermittlung der genauen Verlustaufteilung sind jedoch weitere Informationen notwendig, die beispielsweise aus Impedanzmessungen stammen können. [12, 15]

Abbildung 2.4a zeigt exemplarisch die Polarisationskennlinie und die Leistungsdichte einer anodengestützten Brennstoffzelle betrieben bei 800 °C und einer Gaszusammensetzung von 15% H_2 und 85% N_2 auf der Brennstoffseite bei einer stöchiometrischen Grenzstromdichte von 495 mA/cm². Die Leistungsdichte ergibt sich aus dem Produkt aus Stromdichte und Zellspannung und entspricht im Brennstoffzellenbetrieb der abgegebenen und im Elektrolysebetrieb der zugeführten elektrischen Leistung bezogen auf die Zellfläche. Die Größen sind über der mittlere Stromdichte aufgetragen, welche sich aus dem Quotienten aus Strom und elektrochemisch aktiver Zellfläche ergibt. Die dargestellte Kennlinie beginnt mit einem starken Abfall bei geringen Stromdichten, der bei Gasgemischen mit geringem Wasserdampfanteil auf der Brennstoffseite auftritt und durch Aktivierungsverluste und die logarithmische Abhängigkeit der Nernstspannung von der Wasserdampfkonzentration hervorgerufen wird. Anschließend folgt ein annähernd linearer Bereich,

2. Grundlagen

der bei höheren Stromdichten in einen weiteren, steilen Abfall übergeht, der durch eine geringe Brennstoffkonzentration an der Dreiphasengrenze wegen unzureichendem Stofftransport durch die Elektrode oder durch eine Verarmung im Strömungskanal bei hoher Brennstoffausnutzung entsteht. Die von der Zelle abgegebene Leistung beginnt dabei im Leerlauf bei null und nimmt mit steigender Stromdichte zu, bis sie ihr Maximum erreicht und mit der stark abfallenden Zellspannung ebenfalls wieder abnimmt. Die dargestellte Kennlinie endet jedoch bereits vor diesem Punkt, da bei geringen Spannungen die Gefahr einer Schädigung der Brennstoffelektrode durch Nickel-Oxidation besteht. [12]

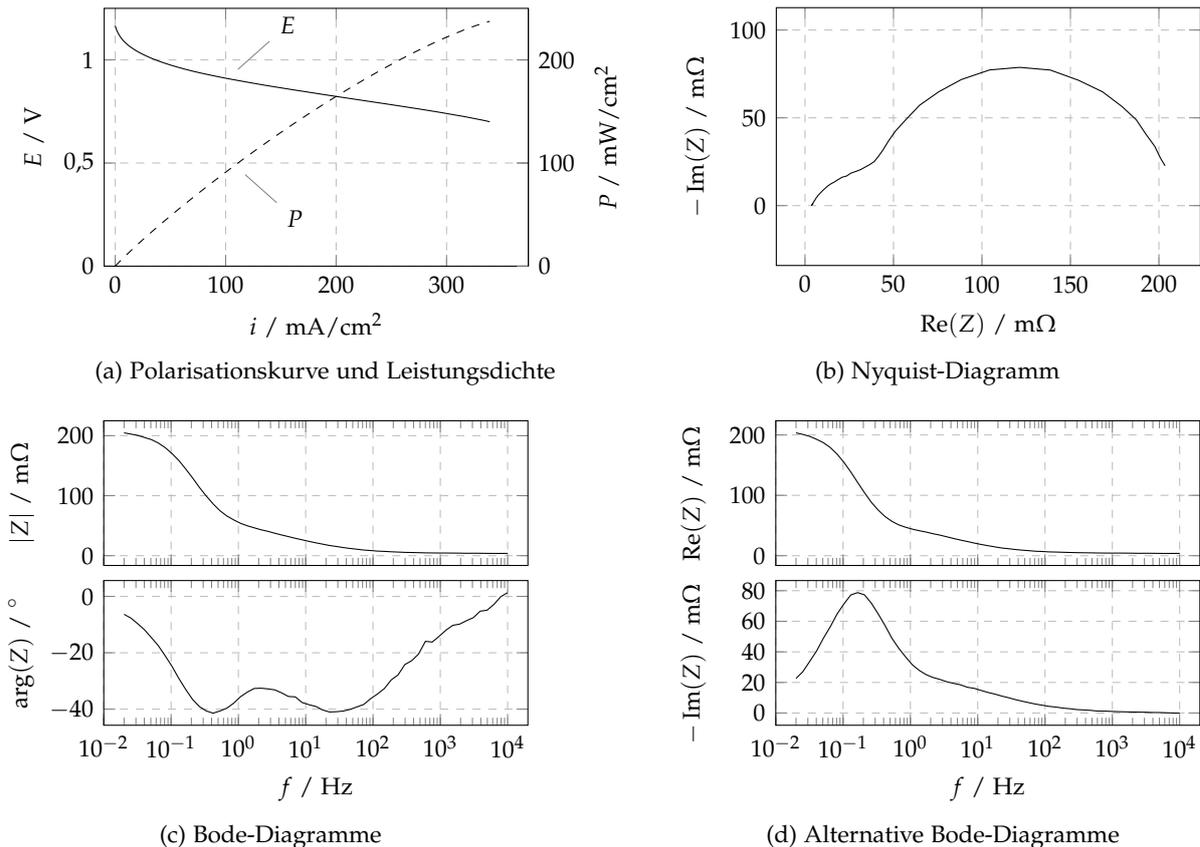


Abbildung 2.4.: Polarisationskurve und Leistungsdichte sowie Nyquist- und Bodediagramme im Leerlauf einer anodengestützten Brennstoffzelle bei einer Temperatur von $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie einer Gaszusammensetzung von $15\% \text{ H}_2$ und $85\% \text{ N}_2$ auf der Brennstoffseite bei einer stöchiometrischen Grenzstromdichte von 495 mA/cm^2

2.3.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit stellt die elektrochemische Impedanzspektroskopie dar, bei der einer stationären Eingangsgröße wie beispielsweise einem konstanten Strom eine harmonische Schwingung überlagert und die Systemantwort erfasst wird. Durch Bestimmung der Spannungs- und Stromauslenkungen bei verschiedenen Frequenzen kann ein Impedanzspektrum ermittelt und über dessen Anteile zwischen einzelnen Prozessen unterschieden werden. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens sind Zeitinvarianz, Kausalität und Linearität des Systems, wobei letztere für eine ausreichend kleine Amplitude angenommen werden kann. [36] Mit zunehmender Amplitude steigt der Einfluss nichtlinearer Effekte, jedoch verbessert sich auch die

2. Grundlagen

Qualität der Messdaten wegen des günstigeren Verhältnisses von Nutzsignal zu Messrauschen, was widersprüchliche Forderungen zur Folge hat. [29] Die grafische Darstellung der Ergebnisse kann in unterschiedlicher Form erfolgen, je nachdem welche Aspekte für die Untersuchung von besonderer Bedeutung sind und somit hervorgehoben werden sollen. Wegen der vielen Einsatzbereiche der Impedanzspektroskopie findet eine Reihe von Darstellungsarten Anwendung, wobei im Folgenden die im Brennstoffzellenbereich üblichen Nyquist- und Bodediagramme beschrieben werden.

Nyquist-Diagramm

Im Nyquist-Diagramm wird die Ortskurve der Zellimpedanz dargestellt, wobei meist der negative Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil für verschiedene Frequenzen aufgetragen wird. Dadurch ergibt sich eine kompakte Darstellung, in welcher die verschiedenen Impedanzanteile als Bögen erkennbar sind. Nachteilig ist jedoch, dass die Frequenzinformation in den Hintergrund rückt und dass zwischen Prozessen mit ähnlichem Zeitverhalten nur schwer unterschieden werden kann. Üblicherweise werden die beiden Achsen gleich skaliert, wodurch die Interpretation der Messdaten über die Form der Kennlinien erleichtert wird. [29] Bei den später folgenden Gegenüberstellungen mehrerer Impedanzspektren bei unterschiedlichen Stromdichten in einer dreidimensionalen Darstellung sollen die Unterschiede zwischen den einzelnen Datenreihen hervorgehoben werden, weshalb in diesen Diagrammen auf eine gleiche Skalierung der Achsen verzichtet wurde.

Als Beispiel ist in Abbildung 2.4b das Nyquist-Diagramm einer anodengestützten Brennstoffzelle dargestellt, welches eine für diese Betriebsbedingungen typische Form aufweist. Der Graf beginnt dabei für niedrige Frequenzen bei großen Werten des Realteils der Impedanz, wobei der Wert für $f \rightarrow 0$ einer quasistationären Veränderung und somit der Steigung der Polarisationskennlinie im jeweiligen Betriebspunkt entsprechen sollte. Dieser Niederfrequenzwiderstand wird dabei häufig als jener Wert definiert, bei dem der Imaginärteil zu null wird. Mit zunehmender Frequenz sorgen Trägheits- und Dämpfungseffekte dafür, dass die Spannungs- gegenüber den Stromamplituden geringer werden und somit die Impedanz abnimmt, wobei auch eine Phasenverschiebung und ein imaginärer Anteil der Impedanz zustande kommen. Bei hohen Frequenzen bleibt schließlich nur noch die Impedanz von Prozessen mit sehr hoher Zeitkonstante übrig, welche in erster Linie den ohmschen Widerständen entspricht. Zusätzlich kann es bei hohen Frequenzen zu einer Verfälschung der Messdaten durch Induktivitäten kommen, wodurch die Kurve nach unten, also hin zu positiven Imaginärteilen verzerrt und womöglich Prozesse mit höherer Zeitkonstante verdeckt werden. Dennoch wird der Hochfrequenzwiderstand meist aus dem Schnittpunkt der Kurve mit der reellen Achse aus dem Diagramm bestimmt und mit den ohmschen Verlusten der Zelle in Verbindung gebracht. Alternativ wird auch der Realteil bei der höchsten Frequenz als Hochfrequenzwiderstand definiert [37], jedoch ist dieser Wert vom gewählten Frequenzbereich abhängig und teilweise kommt es bei höheren Frequenzen wieder zu einem Anstieg des Realteiles [38], weshalb diese Definition als weniger geeignet erscheint.

Bode-Diagramm

Die Bode-Diagramme setzen sich aus den Verläufen von Betrag und Phase der Impedanz über der Frequenz zusammen, wobei die Frequenzachse üblicherweise logarithmisch skaliert wird. Dadurch ist die Frequenzabhängigkeit klarer ersichtlich, jedoch sind die Informationen auf zwei Diagramme

2. Grundlagen

aufgeteilt, die gemeinsam betrachtet werden müssen, um Aussagen über das Impedanzverhalten treffen zu können. Alternativ wird auch der Real- und der negative Imaginärteil der Impedanz über der Frequenz aufgetragen, wodurch bei ausreichend großem Abstand die Zeitkonstanten einzelner Prozesse als Stellen mit lokalem Maximum des Betrages des Imaginärteils abgelesen werden können. [29]

In Abbildung 2.4c sind die Bodediagramme einer anodengestützten Brennstoffzelle im Leerlauf in Form von Betrag und Phase dargestellt, wobei die Daten jenen im Nyquist-Diagramm 2.4b entsprechen. Wiederum beginnt die Kennlinie bei tiefen Frequenzen mit einem großen Betrag der Impedanz und geringer Phase und mit steigender Frequenz sinkt der Betrag, während der Verlauf der Phase zwei Minima aufweist, welche aber nicht den Zeitkonstanten der Prozesse, sondern den Winkeln der Tangenten durch den Ursprung an die Ortskurve entsprechen. Auch aus diesen Diagrammen kann der Hoch- und Niederfrequenzwiderstand aus dem Verlauf des Betrages abgelesen werden, wobei der Hochfrequenzwiderstand teilweise als Minimum des Betrages definiert wird [37], was im Allgemeinen nicht mit der Definition für die Ermittlung aus dem Nyquist-Diagramm übereinstimmt. In der alternativen Darstellung der Bodediagramme 2.4d ist der Prozess bei geringerer Frequenz nicht so klar ersichtlich wie in der üblichen Darstellung, dafür führt die Streuung der Messdaten im Verlauf der Phase zu größeren Schwankungen.

2.3.3. Verteilung der Relaxationszeiten

Eine weitere Auswertung und Darstellung der Impedanzdaten kann über die Verteilung der Relaxationszeiten (distribution of relaxation times, DRT) erfolgen. Dabei werden die frequenzabhängigen Impedanzwerte in ein Spektrum von Widerständen entsprechend ihrer Relaxationszeit umgerechnet, wodurch zwischen den einzelnen Verlustmechanismen besser unterschieden werden kann, auch wenn die zugehörigen Zeitkonstanten nahe beieinanderliegen. Grundlage dieser Umrechnung ist die Aufspaltung der Impedanz in eine Verteilung von seriell geschalteten RC-Gliedern mit dem differentiellen Wirkwiderstand g' und der Zeitkonstanten τ , wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Impedanz kann somit dargestellt werden als

$$Z(\omega) = R_{ohm} + \int_0^{\infty} \frac{g'(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.38)$$

mit dem ohmschen Anteil R_{ohm} und dem Integral über die Verteilung der RC-Glieder. Durch Verwendung einer dimensionslosen Zeit $\tau^* = \tau/\tau_0$ und Transformation in den logarithmischen Bereich folgt die Darstellung

$$Z(\omega) = R_{ohm} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\ln(\tau^*) \quad (2.39)$$

mit dem relaxationszeitabhängigen Widerstand $g(\tau) = g'(\tau) \cdot \tau$. [39]

Zur Berechnung dieser Verteilung stehen verschiedene numerische Methoden zur Verfügung, wobei im Rahmen dieser Arbeit die freie Matlab-Toolbox DRTTools [39] verwendet wurde. Darin wird die gesuchte Verteilung $g(\tau)$ durch Diskretisierung mit radialen Basisfunktionen und Berechnung der zugehörigen Koeffizienten über eine Minimierung gemäß einer Tikhonov-Regularisierung ermittelt. In der Toolbox können verschiedene Basisfunktionen und Stabilisierungsparameter gewählt werden, wobei die für die Darstellungen in dieser Arbeit verwendeten Parameter in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Die Wahl der Stabilisierungsparameter stellt einen Kompromiss

2. Grundlagen

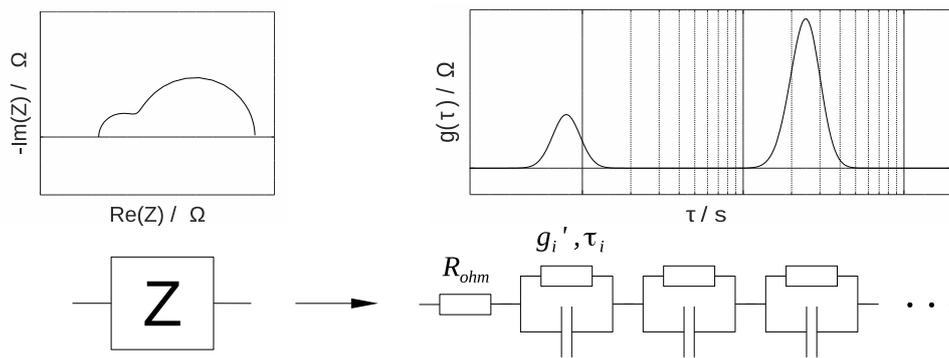


Abbildung 2.5.: Prinzipdarstellung zur Ermittlung des DRT-Spektrums

zwischen Stabilität und Genauigkeit dar, da dadurch eine Glättung der Ergebnisse erfolgt, weshalb diese entsprechend den Ergebnissen in [39] gewählt wurden.

Tabelle 2.1.: Verwendete Einstellungen in DRTTools

Parameter	Wert
Basisfunktion	Gauß
Verwendete Daten	Kombiniert Real- und Imaginärteil
Induktive Daten	Mit Induktivität
Regularisierungsparameter	$2 \cdot 10^{-4}$
Stabilisierungsterm	Erster Ordnung
Formfaktor	Aus FWHM Parameter
Parameter für Formfaktor	0,5

Im Zuge der Regularisierung werden auch der Hochfrequenzwiderstand und die Induktivität aus den Impedanzdaten errechnet, wobei Prozesse, die an den Rändern des Frequenzbereiches der Daten liegen und somit nicht vollständig in den Daten aufgelöst werden, teilweise zum Hochfrequenzwiderstand gerechnet werden und somit zu erhöhten Werten führen können. Enthält das DRT-Spektrum einen Anteil bei der höchsten Frequenz der Impedanzdaten, kann das ein Anzeichen für das Auftreten dieses Effektes sein.

3. Modellbildung

Durch den rasanten Anstieg der Rechenleistung moderner Computer und den damit verbundenen Rückgang von Kosten und Zeitaufwand gewannen simulationsbasierte Methoden in den letzten Jahrzehnten immer stärker an Bedeutung. Im Bereich der Brennstoffzellentechnik liefern Ergebnisse aus Simulationen chemischer und physikalischer Prozesse Aussagen sowohl über die Vorgänge auf mikroskopischer Ebene als auch über das Verhalten ganzer Systeme, die bei der Untersuchung, Planung, Entwicklung und im Betrieb zur Überwachung und Diagnose von Brennstoffzellensystemen hilfreich sein können. [40, 41] Voraussetzung dafür ist die Abbildung der relevanten Systemeigenschaften in einem Simulationsmodell, wobei im Folgenden zuerst grundsätzliche Modellierungsansätze und anschließend das im Rahmen dieser Arbeit verwendete physikalische Modell beschrieben werden.

3.1. Modellierungsansätze

Je nach Anwendung und Zweck des Modells wurden verschiedene Modellierungsansätze entwickelt, abgestimmt auf die damit verbundenen Anforderungen bezüglich Genauigkeit, Umfang und Detailliertheit der berücksichtigten Prozesse und Systemeigenschaften. Geordnet nach dem Umfang an Informationen über das System, die bei der Modellierung berücksichtigt werden, beginnt das Spektrum bei rein datenbasierten Black-Box Modellen, bei denen das Übertragungsverhalten zwischen zuvor definierten Ein- und Ausgangsgrößen basierend auf vorhandenen Daten ermittelt wird. Bei Grey-Box Modellen wird die grundsätzliche Struktur des Systems bei der Modellierung berücksichtigt, während die Parameter der einzelnen Elemente ebenfalls aus Messdaten ermittelt werden. Den Abschluss bilden physikalische Modelle, die auf mathematischen Zusammenhängen zwischen physikalischen Größen basieren und somit das meiste Wissen über das zu modellierende System erfordern. [42]

3.1.1. Black-Box Modelle

Bei Black-Box Modellen werden Ein- und Ausgangsgrößen des Systems festgelegt, deren Zusammenhang aus vorhandenen Daten ermittelt wird, wobei die Struktur des Systems und die physikalischen Hintergründe völlig außer Acht gelassen werden. Somit sind für die Modellbildung keine Informationen über den Aufbau der Brennstoffzelle oder die ablaufenden Prozesse erforderlich, wodurch solche Modelle auf verschiedene Systeme übertragen werden können. Jedoch kann die Interpretation der Ergebnisse schwierig sein, da im Modell nicht zwischen den einzelnen Prozessen unterschieden wird und somit auch keine physikalisch sinnvollen Zwischenergebnisse zur Verfügung stehen. Außerdem müssen die Modelle für jede abzubildende Systemeigenschaft trainiert werden, wozu vergleichsweise viele Daten benötigt werden. Die Basis bilden üblicherweise Mustererkennungsmethoden und Minimierungsalgorithmen wie beispielsweise neuronale Netze

3. Modellbildung

oder Support Vector Machines mit entsprechenden Ansatzfunktionen. Die dabei notwendigen Trainingsdaten können neben Messdaten auch Simulationsergebnisse einfacher physikalischer Modelle sein. [42, 43]

3.1.2. Grey-Box Modelle

Im Brennstoffzellenbereich finden Grey-Box Modelle beispielsweise in Kombination mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie Anwendung, welche in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde. Hierzu wird entsprechend den Messergebnissen ein elektrisches Ersatzschaltbild gewählt, welches sich aus Elementen zusammensetzt, die mit den jeweiligen Verlustmechanismen in Verbindung gebracht werden. Die Parameter der Elemente werden über Minimierungsalgorithmen durch sogenanntes fitten aus Messdaten in verschiedenen Betriebspunkten ermittelt, wodurch Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse und die damit verbundenen Verluste ermöglicht werden. Bei ausreichend vielen Messpunkten kann die Polarisationskurve durch Integration der Verluste über der Stromdichte und somit die Aufteilung der Verluste bestimmt werden. Eine genaue Identifikation der Mechanismen wird jedoch dadurch erschwert, dass einerseits verschiedene Ersatzschaltbilder das gleiche Impedanzspektrum liefern können und somit Mehrdeutigkeiten bestehen und andererseits Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Effekten meist nicht berücksichtigt werden. Des Weiteren sind Vorhersagen nur sehr eingeschränkt möglich, da sich die Modellparameter je nach Betriebsbedingungen sehr stark verändern können, weshalb sich dieses Vorgehen eher zum Vergleich von Zellen oder zur Erkennung von Veränderungen eignet. Da die notwendigen Daten im laufenden Betrieb erfasst werden, kann diese Methode auch zur Überwachung und Diagnose von Zellen und Systemen eingesetzt werden. [12, 14]

3.1.3. Physikalische Modelle

Physikalische Modelle basieren auf der Betrachtung chemischer und physikalischer Vorgänge, welche durch mathematische Zusammenhänge zwischen entsprechenden Größen beschrieben werden. Bei der Modellierung von Brennstoffzellen werden je nach Detaillierungsgrad der Stoff-, Impuls- und Energietransport sowie chemische und elektrochemische Reaktionen in den verschiedenen Teilen einer Zelle als Funktion von Ort und Zeit in Form von algebraischen und Differentialgleichungen berücksichtigt. Um den Rechenaufwand zu begrenzen und die Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern, werden vereinfachende Annahmen getroffen, wodurch die Zahl der abgebildeten Effekte und Einflüsse reduziert wird. Wegen der großen Anzahl und der starken Abhängigkeit der auftretenden Prozesse ist die Beurteilung der Relevanz einzelner Einflüsse jedoch eine herausfordernde Aufgabe. [40, 43]

Die Lösung der Gleichungssysteme kann je nach Absicht der Berechnung und Komplexität der Gleichungen analytisch, numerisch oder kombiniert erfolgen, wobei Lösungsverfahren und Modellgleichungen meist aufeinander abgestimmt werden. Analytische Lösungen stehen häufig nur für Modelle mit vereinfachenden Annahmen zur Verfügung, jedoch können sie die Identifikation einzelner Prozesse und die Interpretation der Ergebnisse erleichtern. Bei numerischen Lösungsverfahren können hingegen auch komplexe Modelle eingesetzt werden, jedoch ist die Auswertung und Analyse der Ergebnisse wegen möglicher Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Mechanismen üblicherweise schwieriger. Durch eine Kombination von analytischen und numerischen Lösungsmethoden können die Vorteile kombiniert und die Rechenzeit reduziert werden, jedoch muss dazu eine darauf abgestimmte Lösungsprozedur entwickelt werden. [41]

3.2. Physikalisches Zellmodell

Für die Untersuchung des Zellverhaltens wurde ein physikalisches Modell einer planaren, anodengestützten Festoxidbrennstoffzelle kommerzieller Größe entwickelt, welches auf (i) einen Zellaufbau entsprechend Abbildung 3.1, (ii) die in Abschnitt 5.1.1 beschriebene Versuchsanordnung zur Einzelzellenuntersuchung sowie ein Gasgemisch aus (iii) Wasserstoff, Wasserdampf und Stickstoff auf der Brennstoffseite und (iv) Sauerstoff und Stickstoff auf der Sauerstoffseite abgestimmt wurde. Die Modellgleichungen für die einzelnen Prozesse wurden so gewählt, dass sie sowohl für den Brennstoffzellen- als auch für den Elektrolysebetrieb gültig sind. Aus den Grundgleichungen wurden in weiterer Folge die Polarisationskennlinie und das Impedanzspektrum der Brennstoffzelle sowie die Aufteilung der Verluste abgeleitet. Im Folgenden werden erst die dabei getroffenen Annahmen und die gewählten Bezeichnungen und Koordinatenrichtungen beschrieben, während in den darauffolgenden Unterkapiteln auf die Modellierung der einzelnen Prozesse eingegangen wird.

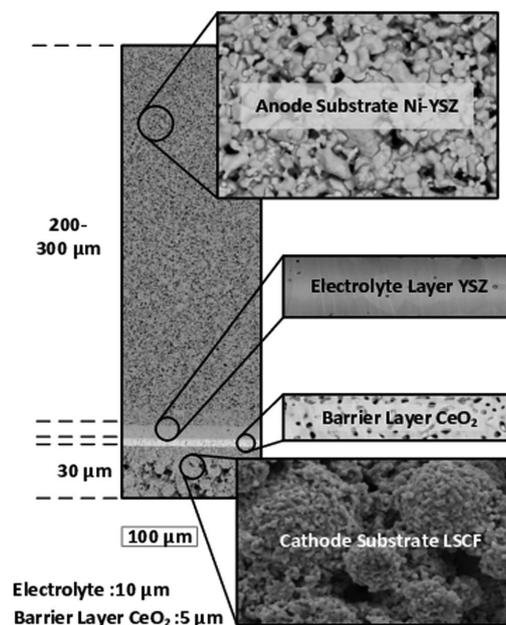


Abbildung 3.1.: Aufbau der modellierten anodengestützten Festoxidbrennstoffzelle [44]

Die Brennstoffzelle wird in Strömungsrichtung in Zellsegmente unterteilt, wobei die verwendeten Zählrichtungen und Bezeichnungen im Zellsegment in Abbildung 3.2a dargestellt sind. Innerhalb eines Segments wird die Gaszusammensetzung im Strömungskanal als konstant angenommen und Veränderungen quer zur Strömungsrichtung entlang der Zellbreite werden vernachlässigt. In den Elektroden wird nur der Stofftransport in Zelldickenrichtung berücksichtigt, wodurch sich für jedes Segment eine eindimensionale Betrachtung ergibt. Durch die Unterteilung in mehrere Segmente können auch Veränderungen in Strömungsrichtung abgebildet werden, was als quasi-zweidimensionales Modell aufgefasst werden kann. Die y -Koordinate verläuft in Richtung der Strömung auf der Brennstoffseite und die Zellsegmente werden ausgehend von der Eintrittsseite der Gase mit dem Index n durchnummeriert. In den Elektroden beschreibt die Koordinate ξ den Abstand von der Grenze zwischen Elektrolyt und Elektrode und auch für die Stoffstromdichten N wird ein Transport von der Elektrolytschicht zum Strömungskanal positiv gezählt. Mit den Indizes F und O werden Größen der Brennstoff- beziehungsweise Sauerstoffseite gekennzeichnet. Die

3. Modellbildung

Strömungsgeschwindigkeiten v beziehen sich auf die Werte am Ein- und Austritt der Zellsegmente, wobei der Geschwindigkeit am Austritt der Index des zugehörigen Segments zugewiesen wird. Über den Index m wird angegeben, auf welche Gaskomponente sich die entsprechende Größe bezieht. Die Konzentrationen c der Gaskomponenten werden in den Elektroden mit dem hochgestellten Index b und im Strömungskanal mit c gekennzeichnet. Die Kontaktierungsnetze werden als Teil des Strömungskanals betrachtet, mit Ausnahme der sehr feinmaschigen Lage des Netzes auf der Brennstoffseite, welche in Form einer etwas größeren Schichtstärke der Brennstoffelektrode berücksichtigt wird.

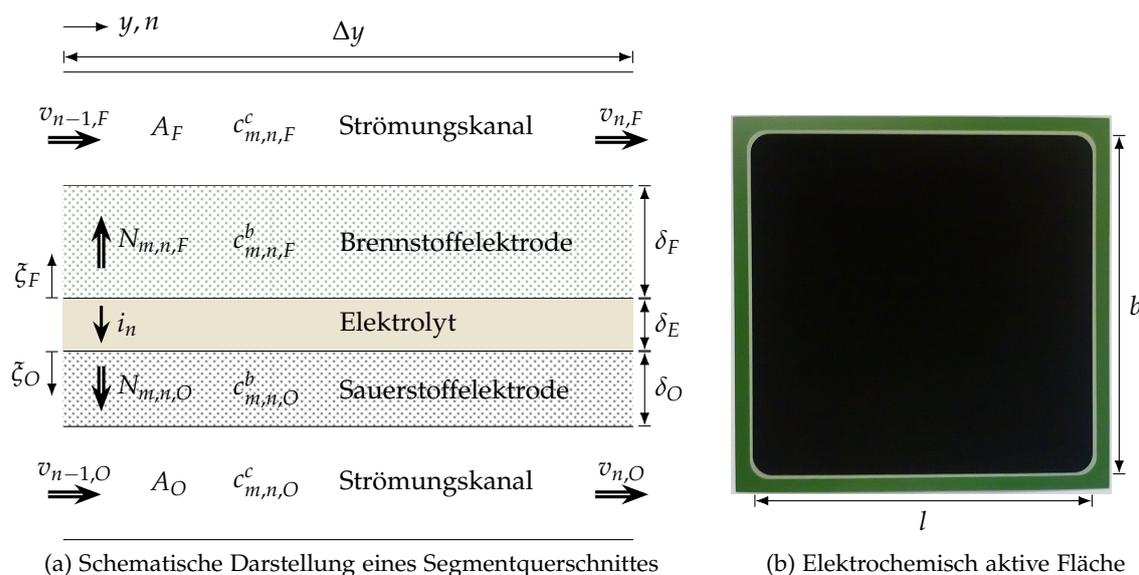


Abbildung 3.2.: Koordinatenrichtungen und Bezeichnungen für die Modellbildung

Im Brennstoffzellenbetrieb erfolgt der Ionentransport im Elektrolyten von der Sauerstoff- zur Brennstoffelektrode, was wegen der negativen Ladung der Sauerstoffionen einem technischen Strom von der Brennstoff- zur Sauerstoffelektrode entspricht. Dabei wird die Vorzeichenkonvention getroffen, dass eine Stromdichte i im Brennstoffzellenbetrieb positiv gezählt wird, wodurch sich für die Äquivalentzahlen die Beziehung

$$n_m = \frac{z_e}{v_{st,m}} \quad (3.1)$$

ergibt. Für die Nettoreaktionsgleichung 2.9 der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf mit der Ladungszahl $z_e = 2$ erhält man somit die Zahlenwerte

$$n_{H_2} = -2 \quad n_{H_2O} = 2 \quad n_{O_2} = -4 \quad (3.2)$$

für die Äquivalentzahlen der beteiligten Spezies, welche zusammen mit der Faraday-Konstanten den Zusammenhang zwischen lokaler Stoffproduktion und elektrischer Stromdichte beschreiben.

Für die Brennstoffzelle und das Gas wird eine konstante Temperatur angenommen und thermische Effekte durch lokale Temperaturschwankungen werden somit nicht berücksichtigt. Des Weiteren wird die Verteilung der elektrochemischen Reaktionen innerhalb der Elektrode in Dickenrichtung vernachlässigt, sodass in der vereinfachten Betrachtung sämtliche Reaktionen an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfinden. [31] Tatsächlich verteilen sich die Reaktionen auf einen aktiven Bereich innerhalb der Elektrode, wobei die Form dieser Verteilung von den Eigenschaften

3. Modellbildung

der Elektrode und den Betriebsbedingungen abhängig ist. Numerische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Reaktionen in der Brennstoffelektrode mit zunehmendem Abstand von der Elektrolytschicht sehr schnell abnehmen und der Großteil des Ladungstransfers somit in einem Bereich von wenigen μm erfolgt. [45] Bezüglich der Leckage des Versuchsaufbaus wird angenommen, dass durch den Unterdruck im Absaugungssystem Luft aus der Umgebung angesaugt wird, wodurch auf der Brennstoffseite Wasserstoff und Luftsauerstoff zu Wasserdampf reagieren und eine Veränderung der Gaszusammensetzung bewirken. Dieser Effekt wird durch eine entsprechende Korrektur der Eintrittsgaszusammensetzung berücksichtigt. Zusätzlich wird ein interner Leckagestrom durch ungewollten Gas- und Elektronentransport durch die Elektrolytschicht miteinbezogen, wobei dieser als konstant angenommen wird und somit einen Versatz der Polarisationskurve bewirkt. [15, 34, 46] In Abbildung 3.2b sind eine Ansicht der Brennstoffzelle von der Sauerstoffseite sowie die Maße der elektrochemisch aktiven Fläche dargestellt. Die verwendeten Werte der geometrischen Größen der Brennstoffzelle und des Strömungskanals sowie weitere auf den Versuchsaufbau bezogene Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1.: Modellparameter und Werte der Zellgeometrie und des Versuchsaufbaus

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Länge der elektrochemisch aktiven Fläche l	$8,94 \cdot 10^{-2}$	m	
Breite der elektrochemisch aktiven Fläche b	$8,94 \cdot 10^{-2}$	m	
Elektrochemisch aktive Fläche $l \cdot b$	$8 \cdot 10^{-3}$	m^2	
Schichtdicke Elektrolyt δ_E	$1,5 \cdot 10^{-5}$	m	[44]
Schichtdicke Brennstoffelektrode δ_F	$3,5 \cdot 10^{-4}$	m	[44]
Schichtdicke Sauerstoffelektrode δ_O	$3 \cdot 10^{-5}$	m	[44]
Strömungsquerschnitt auf Brennstoffseite A_F	$1,2 \cdot 10^{-4}$	m^2	Schätzwert
Strömungsquerschnitt auf Sauerstoffseite A_O	$1,2 \cdot 10^{-4}$	m^2	Schätzwert
Leckage auf Brennstoffseite $\dot{V}_{L,F}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{\text{min}}$	Messdaten
Leckagestrom i_L	1	$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	[34]
Induktivität der Messleitungen L	$5 \cdot 10^{-9}$	H	Messdaten

3.2.1. Ladungstransport

Zur Beschreibung der ohmschen Verluste werden die Widerstände bei der Elektronenleitung in der metallischen Phase der Elektroden und der Kontaktierungsnetze, der Ionenleitung im Elektrolyten sowie die Kontaktwiderstände zwischen (i) einzelnen Drähten der Kontaktierungsnetze, (ii) den Netzen und der Elektroden sowie (iii) einzelnen Zellschichten zu einem flächenspezifischen Widerstand zusammengefasst, welcher somit nicht nur von der Brennstoffzelle, sondern auch vom Versuchsaufbau abhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit dieses Widerstandes wird über einen Arrhenius-Ansatz der Form

$$r = r_0 \cdot e^{\frac{E_{a,0}}{R \cdot T}} \quad (3.3)$$

mit einem Vorfaktor r_0 und der damit verbundenen Aktivierungsenergie $E_{a,0}$ berücksichtigt. Die Parameterwerte wurden über eine Ausgleichsrechnung aus den Messdaten ermittelt und sind in Tabelle 3.2 angeführt, wobei angenommen wurde, dass der Hochfrequenzwiderstand der Impedanzdaten diesem Widerstand entspricht.

3. Modellbildung

Tabelle 3.2.: Modellparameter und Werte des Ladungstransports

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Vorfaktor des Widerstandes r_0	$5,47 \cdot 10^{-8}$	$\frac{\Omega}{\text{m}^2}$	fit
Aktivierungsenergie des Widerstandes $E_{a,0}$	$5,64 \cdot 10^4$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	fit

3.2.2. Ladungstransfer

Bei elektrochemischen Reaktionen erfolgt ein Elektronenaustausch zwischen den im Elektrolyten transportierten Ionen und der elektronenleitfähigen Phase der Elektrode, was als Ladungstransfer bezeichnet wird. Die elektrische Stromdichte an der Grenze zwischen Elektronen- und Ionenleiter weist dabei neben dem faradayschen Anteil aus der elektrochemischen Reaktion auch einem nicht-faradayschen Anteil auf, der aus einer Ladungsänderung an der Grenzfläche resultiert. Dieses Verhalten wird über eine flächenspezifische Kapazität C berücksichtigt, welche von der Elektrodenstruktur und den eingesetzten Materialien abhängig ist. Der Zusammenhang zwischen dem faradayschen Anteil und der Aktivierungsüberspannung wird über die Butler-Volmer-Gleichung 2.19 beschrieben, wobei für die Austauschstromdichte auf der Brennstoffseite der Zusammenhang

$$i_{0,F} = i_{0,F}^0 \cdot \frac{\left(\frac{p^0}{p_{H_2}^*}\right)^{0,25}}{1 + \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^*}\right)^{0,5}} \cdot \frac{p_{H_2}^{1-\alpha_F} \cdot p_{H_2O}^{\alpha_F}}{p^0} \quad (3.4)$$

mit dem Standarddruck $p^0 = 101325 \text{ Pa}$ und den Partialdrücken p_m der Gaskomponenten an der Dreiphasengrenze verwendet wird. Der Parameter $p_{H_2}^*$ beschreibt die Belegung der Elektrodenoberfläche auf der Brennstoffseite mit adsorbiertem Wasserstoff und wird berechnet aus

$$p_{H_2}^* = \gamma_{H_2} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E_{a,des}}{RT}} \quad (3.5)$$

mit dem präexponentiellen Faktor γ_{H_2} und der Aktivierungsenergie $E_{a,des}$ der Desorptionsreaktion des Wasserstoffs von der Brennstoffelektrode. [31]

Auf der Sauerstoffseite ergibt sich für die Austauschstromdichte aus Gleichung 2.20 der Zusammenhang

$$i_{0,O} = i_{0,O}^0 \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right)^{0,25}, \quad (3.6)$$

wobei für die Bezugs-austauschstromdichte bei beiden Elektroden ein Ansatz entsprechend Gleichung 2.15 in der Form

$$i_0^0 = \gamma \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.7)$$

mit dem präexponentiellen Faktor γ und der Aktivierungsenergie E_a verwendet wird. Die verwendeten Parameterwerte sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

3.2.3. Stofftransport in der Elektrode

Zur Beschreibung des Stofftransports innerhalb der porösen Elektroden wird das Dusty Gas Modell (DGM) verwendet, welches die molaren Stromdichten N_m , die Konzentrationen c_m^b der

3. Modellbildung

Tabelle 3.3.: Modellparameter und Werte des Ladungstransfers

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Brennstoffseite			
Transferkoeffizient α_F	0,75	–	[31]
Vorfaktor Wasserstoff-Desorption γ_{H_2}	$1,22 \cdot 10^8$	$\frac{\text{Pa}}{\sqrt{\text{K}}}$	[31]
Aktivierungsenergie Desorption $E_{a,des}$	$8,812 \cdot 10^4$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	[31]
Präexponentieller Faktor γ_F	$2,2 \cdot 10^8$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	fit
Aktivierungsenergie $E_{a,F}$	$8,49 \cdot 10^4$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	[45]
Kapazität zwischen Brennstoffelektrode und Elektrolyt C_F	25	$\frac{\text{F}}{\text{m}^2}$	fit
Sauerstoffseite			
Transferkoeffizient α_O	0,5	–	[47, 48]
Präexponentieller Faktor γ_O	$8 \cdot 10^9$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	fit
Aktivierungsenergie $E_{a,O}$	$1,2 \cdot 10^5$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	[47, 48]
Kapazität zwischen Sauerstoffelektrode und Elektrolyt C_O	10	$\frac{\text{F}}{\text{m}^2}$	[49]

einzelnen Gaskomponenten und den Druck p^b in Abhängigkeit der Koordinate ξ in Zusammenhang setzt. Wird der Stofftransport parallel zur Zellebene in der Elektrode vernachlässigt, gilt für jede Komponente m die Beziehung

$$\sum_{l \neq m} \frac{c_l^b \cdot N_m - c_m^b \cdot N_l}{c^b \cdot D_{ml}^e} + \frac{N_m}{D_{mK}^e} = -\frac{\partial c_m^b}{\partial \xi} - \frac{B_g \cdot c_m^b}{\mu \cdot D_{mK}^e} \cdot \frac{\partial p^b}{\partial \xi} \quad (3.8)$$

mit dem effektiven binären Diffusionskoeffizienten D_{ml}^e der Komponenten l und m , dem effektiven Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{mK}^e , der Permeabilität B_g der Struktur und der dynamischen Viskosität μ des Gasgemisches. Die Terme auf der linken Seite beschreiben die Diffusion in Mehrkomponenten-Systemen gemäß dem Stefan-Maxwell-Modell und die Wechselwirkung der Gaskomponenten mit der porösen Struktur, während der letzte Term auf der rechten Seite den advektiven Stofftransport in Form der Darcy-Gleichung berücksichtigt. Die effektiven Diffusionskoeffizienten werden dabei aus

$$D_{mK}^e = \frac{\Phi_g}{\tau_g} \cdot D_{mK} \quad D_{ml}^e = \frac{\Phi_g}{\tau_g} \cdot D_{ml} \quad (3.9)$$

mit der Porosität Φ_g und der Tortuosität τ_g der porösen Struktur gebildet, wobei der Knudsen-Diffusionskoeffizient aus

$$D_{mK} = \frac{2}{3} \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_m}} \quad (3.10)$$

mit dem mittleren Porenradius r_p und der molaren Masse M_m berechnet wird. Die Permeabilität der Struktur wird mithilfe der Carman-Kozeny-Beziehung

$$B_g = \frac{d_p^2 \cdot \Phi_g^2}{180 \cdot (1 - \Phi_g)^2} \quad (3.11)$$

für dicht gepackte Kugeln mit dem Durchmesser d_p bestimmt. [50, 51] Für die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten D_{ml} und der Viskosität μ wurde die Software Cantera [27] verwendet.

3. Modellbildung

Summiert man Gleichung 3.8 für alle Komponenten und berücksichtigt, dass die Konzentration des Gasgemisches über das ideale Gasgesetz entsprechend

$$c^b = \frac{p^b}{R \cdot T} \quad (3.12)$$

vom Druck abhängig ist, kann der Druckgradient geschrieben werden als

$$\frac{\partial p^b}{\partial \xi} = - \frac{R \cdot T \cdot \sum_l \frac{N_l}{D_{lK}^e}}{1 + R \cdot T \cdot \frac{B_g}{\mu} \cdot \sum_l \frac{c_l^b}{D_{lK}^e}} \quad (3.13)$$

Im stationären Fall ergeben sich die Stoffstromdichten aus der lokalen Stromdichte über

$$N_m = \frac{i}{n_m \cdot F} \quad (3.14)$$

mit den Äquivalentzahlen n_m der einzelnen Komponenten, womit der Druck- und Konzentrationsverlauf für gegebene Konzentrationsrandbedingungen durch Integration über ξ ermittelt werden kann. Die Stoffstromdichten der inerten Komponenten sind dabei null, was einer unendlich großen Äquivalentzahl entspricht. Stellt man Gleichung 3.8 nach der Stoffstromdichte um und setzt den Druckgradienten aus Gleichung 3.13 ein, kann für die an den Reaktionen beteiligten Komponenten eine Form ähnlich dem Fick'schen Gesetz gefunden werden entsprechend

$$N_m = -D_m \cdot \frac{\partial c_m^b}{\partial \xi} \quad (3.15)$$

mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_m = \left(\frac{1}{D_{mK}^e} + \sum_{l \neq m} \left(\frac{c_l^b - c_m^b \cdot \frac{n_m}{n_l}}{c^b \cdot D_{ml}^e} \right) - \frac{c_m^b \cdot R \cdot T \cdot B_g}{D_{mK}^e \cdot \mu} \cdot \sum_l \frac{n_m}{n_l \cdot D_{lK}^e} \right)^{-1}, \quad (3.16)$$

welcher somit von den lokalen Konzentrationen abhängig ist. [51]

Für eine vereinfachte Betrachtung wird der Diffusionskoeffizient als konstant angenommen und an der Grenze zum Strömungskanal ausgewertet, wodurch sich lineare Verläufe für den Druck und die Stoffkonzentrationen ergeben. Abbildung 3.3 zeigt den Vergleich der Verläufe auf der Brennstoffseite für den stationären Fall aus der Vereinfachung mit konstanten Diffusionskoeffizienten und aus der Integration in Matlab mithilfe des ode45 Algorithmus für eine Stromdichte von 500 mA/cm² (Brennstoffzellenbetrieb) und -500 mA/cm² (Elektrolysebetrieb) bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen. Die im Modell verwendeten Parameterwerte sind in Tabelle 3.4 aufgelistet, wobei die mittleren Größen der porösen Strukturen aus Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) abgeschätzt wurden.

Die Diagramme zeigen, dass die Verläufe im betrachteten Stromdichtebereich in guter Näherung als linear angesehen werden können und sehr gut mit den Ergebnissen für den konstanten Diffusionskoeffizienten übereinstimmen. Die Änderung der effektiven Diffusionskoeffizienten innerhalb der Elektrode ist sehr gering und die Annahme konstanter Werte verursacht daher nur kleine Abweichungen. Dabei ist der effektive Diffusionskoeffizient von Wasserdampf geringer als jener

3. Modellbildung

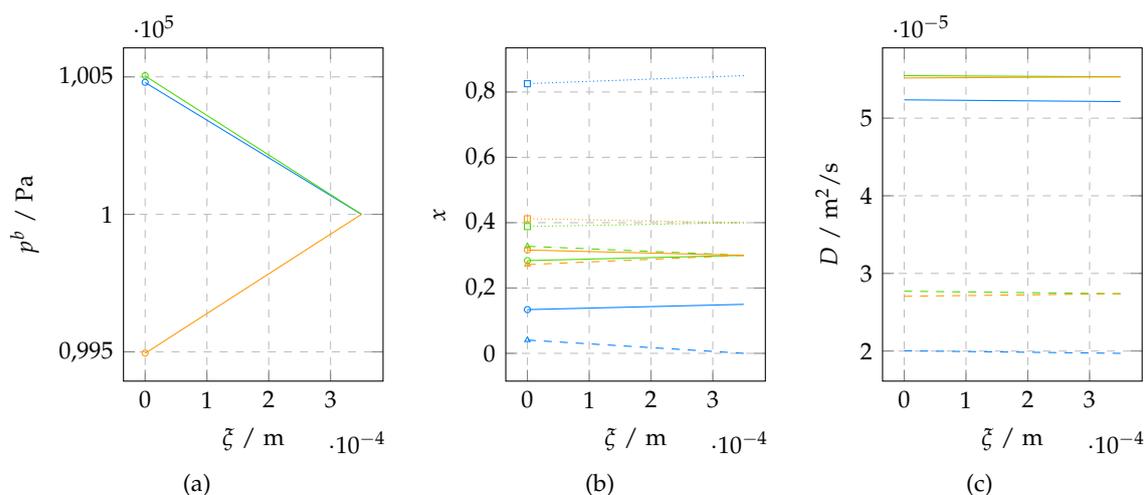


Abbildung 3.3.: Verläufe von (a) Druck, (b) Stoffmengenanteilen und (c) effektiven Diffusionskoeffizienten in der Brennstoffelektrode berechnet mit dem DGM (— H_2 , - - - H_2O , N_2) und Vergleich mit Ergebnissen mit konstanten Diffusionskoeffizienten (\circ H_2 , \triangle H_2O , \square N_2) für Stoffmengenanteile im Strömungskanal von — 15% H_2 und 85% N_2 bei $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ sowie für 30% H_2 , 30% H_2O und 40% N_2 bei — $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und — $-500 \text{ mA}/\text{cm}^2$

von Wasserstoff, wodurch im Brennstoffzellenbetrieb der Druck an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt etwas ansteigt und im Elektrolysebetrieb etwas sinkt, da im ersten Fall Wasserdampf gebildet und im zweiten Fall verbraucht wird. Die Druckänderungen werden auch mit den konstanten Diffusionskoeffizienten gut wiedergegeben, sind jedoch im betrachteten Stromdichtebereich sehr gering. Des Weiteren zeigt sich, dass durch einen höheren Stickstoffanteil die effektiven Diffusionskoeffizienten von H_2 und H_2O abnehmen und somit die Konzentrationsänderungen in der Elektrode bei gleicher Stromdichte steigen, während der Einfluss auf die Druckänderung gering ist.

Das zeitabhängige Verhalten kann aus der Spezies-Bilanzgleichung ermittelt werden, wobei durch die vereinfachte Betrachtung kein Quellterm in der Gleichung auftritt und die Stoffstromdichte bei $\xi = 0$ aus der lokalen Stromdichte bestimmt werden kann, da sämtliche elektrochemischen Reaktionen an der Grenze zwischen Elektrolyt und Elektrode angenommen werden. Somit ergibt sich die Gleichung

$$\frac{\partial c_m^b}{\partial t} = -\frac{\partial N_m}{\partial \xi} = D_m \cdot \frac{\partial^2 c_m^b}{\partial \xi^2} \quad (3.17)$$

mit den Randbedingungen

$$N_m(0) = \frac{i^f}{n_m \cdot F} \quad c_m^b(\delta) = c_m^c, \quad (3.18)$$

wobei c_m^b die Konzentration der Spezies m in der Elektrode und c_m^c die Konzentration im Strömungskanal darstellt. Auch hier wird ein konstanter Diffusionskoeffizient gemäß der stationären Lösung angenommen, um das Übertragungsverhalten zu ermitteln.

3. Modellbildung

Tabelle 3.4.: Modellparameter und Werte des Stofftransports in den Elektroden

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Brennstoffseite			
Mittlerer Porenradius $r_{p,F}$	10^{-6}	m	REM
Mittlerer Partikeldurchmesser $d_{p,F}$	$3 \cdot 10^{-6}$	m	REM
Tortuosität $\tau_{g,F}$	3,5	–	[31]
Porosität $\Phi_{g,F}$	0,35	–	[31]
Sauerstoffseite			
Mittlerer Porenradius $r_{p,O}$	$5 \cdot 10^{-7}$	m	REM
Mittlerer Partikeldurchmesser $d_{p,O}$	10^{-6}	m	REM
Tortuosität $\tau_{g,O}$	3,5	–	[31]
Porosität $\Phi_{g,O}$	0,35	–	[31]

3.2.4. Stofftransport im Strömungskanal

Die Transportvorgänge im Strömungskanal werden im Allgemeinen über die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie sowie Zustandsgleichungen für das Materialverhalten beschrieben. Unter der Annahme, dass Druck und Temperatur im gesamten Kanal sowie Stoffkonzentration und Geschwindigkeit innerhalb eines Querschnitts konstant sind, kann der Stofftransport über eindimensionale Spezies-Bilanzgleichungen beschrieben werden. Numerische Untersuchungen für planare Zellen haben gezeigt, dass die Diffusion in Strömungsrichtung auch bei sehr unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und hohen Stromdichten nur einen geringen Einfluss auf die U/i-Kennlinie und die Zellimpedanz hat. [33] Wird die Diffusion vernachlässigt, ergibt sich für die Spezies-Bilanzgleichung unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens die Gleichung

$$\frac{\partial c_m^c}{\partial t} + \frac{\partial (c_m^c \cdot v)}{\partial y} = \frac{b}{A} \cdot \dot{s}_m \quad (3.19)$$

mit der Stoffkonzentration c_m^c , der Strömungsgeschwindigkeit v , der elektrochemisch aktiven Breite b der Brennstoffzelle sowie der Querschnittsfläche A des Strömungskanals. Der Quellterm \dot{s}_m stammt dabei aus dem Stofftransport durch die Elektrode und entspricht der Stoffstromdichte in der Elektrode an der Grenze zum Strömungskanal, womit der Zusammenhang

$$\dot{s}_m = N_m(\delta) = -D_m \cdot \left. \frac{\partial c_m^b}{\partial \xi} \right|_{\delta} \quad (3.20)$$

besteht. Aus der Summe über alle Spezies ergibt sich für den Fall konstanter Werte für Druck und Temperatur die Gleichung

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{b \cdot R \cdot T}{A \cdot p} \cdot \sum_m \dot{s}_m \quad (3.21)$$

für die Änderung der Geschwindigkeit in Strömungsrichtung.

Für die Betrachtung eines Zellsegments wird eine örtliche Diskretisierung der konservativen Form der Spezies-Bilanzgleichung entsprechend dem Finite-Differenzen-Verfahren mit rückwärtigem

3. Modellbildung

Differenzenquotienten für positive Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt, woraus sich die Gleichung

$$\frac{\partial c_{m,n}^c}{\partial t} + \frac{c_{m,n}^c \cdot v_n - c_{m,n-1}^c \cdot v_{n-1}}{\Delta y} = \frac{b}{A} \cdot \dot{s}_{m,n} \quad (3.22)$$

ergibt. Für die Strömungsgeschwindigkeit erhält man somit aus Gleichung 3.21 in analoger Weise die Rekursionsvorschrift

$$v_n = v_{n-1} + \frac{b \cdot \Delta y \cdot R \cdot T}{A \cdot p} \cdot \sum_m \dot{s}_{m,n}. \quad (3.23)$$

Um die Genauigkeit von eindimensionalen Modellen zu erhöhen, welche große Vorteile bezüglich der Rechenzeit aufweisen, wurden in [41] Ergebnisse bei Ermittlung der Gaszusammensetzung über unterschiedliche Mittelungsmethoden mit jenen aus einem zweidimensionalen Modell verglichen, wobei die besten Ergebnisse bei einer logarithmischen Mittelung erreicht wurden. Daher wird in weiterer Folge auch eine Variante untersucht, bei der nur ein Segment betrachtet wird und die Konzentrationen im Strömungskanal gleich den logarithmischen Mitteln der Konzentrationen am Ein- und Austritt der Zelle entsprechend

$$c_{m,M}^c = \frac{c_{m,0}^c - c_{m,1}^c}{\ln \left(\frac{c_{m,0}^c}{c_{m,1}^c} \right)} \quad (3.24)$$

gesetzt werden. Jedoch entspricht die Summe aller Konzentrationen bei dieser Form im Allgemeinen nicht mehr dem über Druck und Temperatur vorgegebenen Wert, weshalb die mittlere Gaszusammensetzung nicht als Zusammensetzung an einer Stelle im Strömungskanal, sondern als Rechengröße zu verstehen ist.

3.3. Polarisationsmodell

Die Polarisationskennlinie stellt den Verlauf der Zellspannung über der mittleren Stromdichte im stationären Zustand dar und folgt somit aus der stationären Lösung der zuvor genannten Grundgleichungen. Die Zellspannung ergibt sich dabei entsprechend Gleichung 2.26 aus der Nernstspannung im Leerlauf abzüglich aller auftretenden Spannungsverluste, welche von der lokalen Stromdichte und der Gaszusammensetzung abhängig sind, worauf bereits im Abschnitt 2.2.3 eingegangen wurde.

Die Gaszusammensetzung selbst ist wiederum von der Stromdichte abhängig, wobei im stationären Fall kapazitive Effekte keinen Beitrag liefern und die Stromdichte somit nur aus dem faradayschen Anteil besteht. Für den Stofftransport in der Elektrode folgen aus Gleichung 3.17 konstante Stoffstromdichten

$$\bar{N}_{m,n} = \bar{s}_{m,n} = \frac{\bar{i}_n}{n_m \cdot F}, \quad (3.25)$$

welche entsprechend Gleichung 3.20 auch den Quelltermen der Gaskomponenten im Strömungskanal entsprechen. Auf der Brennstoffseite heben sich diese Terme in Gleichung 3.21 für den Geschwindigkeitsgradienten gegenseitig auf und die stationäre Strömungsgeschwindigkeit ist somit konstant und gleich der Eintrittsgeschwindigkeit. Auf der Sauerstoffseite ändert sich die

3. Modellbildung

Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der lokalen Stromdichte und die Geschwindigkeit am Austritt eines Segmentes ergibt sich aus

$$\bar{v}_{n,O} = \bar{v}_{n-1,O} - \frac{b \cdot \Delta y \cdot R \cdot T \cdot \bar{i}_n}{A_O \cdot p \cdot 4 \cdot F} \quad (3.26)$$

Die Stoffkonzentrationen im Strömungskanal am Austritt aus dem Zellsegment ergeben sich aus der räumlich diskretisierten Spezies-Bilanzgleichung 3.22 und der Gleichung für die Änderung der Geschwindigkeit in Strömungsrichtung 3.23 zu

$$\bar{c}_{m,n}^c = \bar{c}_{m,n-1}^c \cdot \frac{\bar{v}_{n-1}}{\bar{v}_n} + \frac{b \cdot \Delta y \cdot \bar{i}_n}{A \cdot \bar{v}_n \cdot n_m \cdot F} \quad (3.27)$$

Für die elektrochemische Reaktion ist die Konzentration der Gaskomponenten an der Dreiphasengrenze und somit an der Grenze zwischen Elektrolyt und Elektrode entscheidend, welche aus Integration der Gleichung 3.15 folgt mit

$$\bar{c}_{m,n}^* = \bar{c}_{m,n}^b(\xi = 0) = \bar{c}_{m,n-1}^c + \frac{\bar{N}_{m,n}}{D_{m,n}} \cdot \delta, \quad (3.28)$$

wobei für die Randbedingung an der oberen Grenze der Elektrode die Konzentration am Eintritt in das Zellsegment verwendet wird. Somit können für eine gegebene Stromdichte die Spannungsverluste im Zellsegment aus Abschnitt 2.2.3 berechnet werden, wobei die Aktivierungsüberspannung im Allgemeinen iterativ aus der Butler-Volmer-Gleichung 2.19 mit den Austauschstromdichten aus Gleichung 3.4 und 3.6 ermittelt werden muss. Der Partialdruck kann dabei für ein ideales Gas aus der Konzentration mit

$$p_m = c_m \cdot R \cdot T \quad (3.29)$$

berechnet werden.

Wie bereits im Abschnitt 3.2 beschrieben, erhält man eine eindimensionale Betrachtung, wenn die gesamte Brennstoffzelle als ein einziges Segment angesehen wird. Bei einer logarithmischen Mittelung der Gaskonzentrationen entsprechend Gleichung 3.24 ändert sich die Randbedingung für den Stofftransport in der Elektrode zu

$$\bar{c}_m^b(\xi = \delta) = \bar{c}_{m,M}^c \quad (3.30)$$

und die Stoffkonzentration an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt folgt aus

$$\bar{c}_m^* = \bar{c}_{m,M}^c + \frac{\bar{N}_m}{D_m} \cdot \delta, \quad (3.31)$$

wobei der Index für das Zellsegment weggelassen wurde.

In der zweidimensionalen Betrachtung wird die Zelle in Strömungsrichtung in mehrere Zellsegmente unterteilt, welche über die Kontaktierungsnetze elektrisch miteinander verbunden sind und unter der Annahme, dass der Widerstand in den Netzen vernachlässigt werden kann, die gleiche Zellspannung aufweisen. Da die Stromdichte für eine gegebene Zellspannung aber im Allgemeinen nicht explizit angegeben werden kann, erfolgt die Bestimmung der Stromdichte iterativ und der gesamte Strom der Zelle ergibt sich aus der Summe der Ströme aller Zellsegmente. [41] Wegen der Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der lokalen Stromdichte muss bei der Lösung

3. Modellbildung

die Strömungsführung mitberücksichtigt werden. Erfolgt die Strömung auf beiden Seiten in die gleiche Richtung, kann die Berechnung sequentiell von der Eintritts- zur Austrittsseite durchgeführt werden. Für den Fall, dass die Strömungsrichtungen unterschiedlich sind, muss auch die Ermittlung der Gaszusammensetzung iterativ erfolgen, wobei der dazu verwendete Algorithmus in Anhang A beschrieben ist.

3.4. Impedanzmodell

Zur Bestimmung der Zellimpedanz werden die Grundgleichungen um die stationäre Lösung linearisiert und die Verlustspannungen können durch eine abgebrochene Taylorreihe angenähert werden. Unter der Annahme, dass die elektrochemischen Reaktionen eine sehr geringe Zeitkonstante besitzen und somit für die untersuchten Frequenzen stets als quasi-stationär betrachtet werden können, besteht keine explizite Zeitabhängigkeit in den Beziehungen für die reaktionsbedingten Überspannungen und diese können näherungsweise mit

$$\eta(i, x) \approx \eta(\bar{i}, \bar{x}) + \left. \frac{\partial \eta}{\partial i} \right|_- \cdot (i - \bar{i}) + \left. \frac{\partial \eta}{\partial x} \right|_- \cdot (x - \bar{x}) \quad (3.32)$$

angegeben werden, wobei x weitere, stromdichteabhängige Parameter darstellt. Durch die Linearisierung antwortet das System auf eine harmonische Eingangsgröße auch mit einer harmonischen Ausgangsgröße gleicher Frequenz, aber mit geänderter Amplitude und Phase. Somit kann für die Lösung ein komplexer harmonischer Ansatz der Form

$$i = \bar{i} + \operatorname{Re}(\hat{i} \cdot e^{j\omega t}) \quad \eta = \bar{\eta} + \operatorname{Re}(\hat{\eta} \cdot e^{j\omega t}) \quad x = \bar{x} + \operatorname{Re}(\hat{x} \cdot e^{j\omega t}) \quad (3.33)$$

verwendet werden. [29] Eingesetzt in Gleichung 3.32 folgt für den Zusammenhang zwischen den komplexen Amplituden

$$\hat{\eta} = \left. \frac{\partial \eta}{\partial i} \right|_- \cdot \hat{i} + \left. \frac{\partial \eta}{\partial x} \right|_- \cdot \hat{x}(\hat{i}), \quad (3.34)$$

wobei der Zusammenhang $\hat{x}(\hat{i})$ durch eine Übertragungsfunktion dargestellt werden kann, welche aus den instationären Transportgleichungen folgt und somit von den Modellannahmen abhängig ist. Die flächenspezifische Impedanz z ergibt sich schließlich aus dem Verhältnis von komplexer Spannungs- und Stromdichteamplitude zu

$$z = \frac{\hat{\eta}}{\hat{i}}. \quad (3.35)$$

Im Folgenden werden die jeweiligen Beziehungen zuerst allgemein für ein Zellsegment und anschließend für die untersuchten Modellvarianten hergeleitet.

3.4.1. Zellsegment

Unter der Annahme konstanter Bedingungen innerhalb eines Zellsegments kann wiederum eine eindimensionale Betrachtung erfolgen und die Spannungsamplitude des Segments ergibt sich aus der Summe der Amplituden der einzelnen Verlustanteile, welche über zugehörige Übertragungsfunktionen mit der Stromamplitude des Segments und Schwankungen in der Gaszusammensetzung in

3. Modellbildung

Verbindung stehen. Für die Aktivierungsverluste ergibt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung 2.19 und aus Gleichung 3.34 der Zusammenhang

$$\hat{\eta}_{act,n} = H_{ai,n} \cdot \hat{i}_n^f + \sum_m H_{ac,m,n} \cdot \hat{c}_{m,n}^* \quad (3.36)$$

mit den Übertragungsfunktionen

$$H_{ai,n} = \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F \cdot \bar{i}_{0,n}} \cdot \left(\alpha \cdot e^{\alpha \cdot \frac{z_e \cdot F \cdot \bar{\eta}_{act,n}}{R \cdot T}} + (1 - \alpha) \cdot e^{-(1-\alpha) \cdot \frac{z_e \cdot F \cdot \bar{\eta}_{act,n}}{R \cdot T}} \right)^{-1} \quad H_{ac,m,n} = -H_{ai,n} \cdot \frac{\bar{i}_n}{\bar{i}_{0,n}} \cdot \left. \frac{\partial i_0}{\partial c_m^*} \right|_{-,n} \quad (3.37)$$

Die partiellen Ableitungen der Austauschstromdichte nach den Stoffkonzentrationen der einzelnen Gaskomponenten ausgewertet im stationären Betriebspunkt folgen für die Brennstoffseite aus Gleichung 3.4 zu

$$\left. \frac{\partial i_{0,F}}{\partial c_{H_2O}^*} \right|_{-,n} = \frac{\bar{i}_{0,n,F} \cdot \alpha_F}{\bar{c}_{H_2O,n}^*} \quad \left. \frac{\partial i_{0,F}}{\partial c_{H_2}^*} \right|_{-,n} = \frac{\bar{i}_{0,n,F} \cdot (1 - \alpha_F)}{\bar{c}_{H_2,n}^*} - \frac{0,5 \cdot \bar{i}_{0,n,F}}{\bar{c}_{H_2,n}^* + (p_{H_2}^* \cdot \bar{c}_{H_2,n}^* \cdot R \cdot T)^{0,5}} \quad (3.38)$$

und für die Sauerstoffseite aus Gleichung 3.6 zu

$$\left. \frac{\partial i_{0,O}}{\partial c_{O_2}^*} \right|_{-,n} = \frac{\bar{i}_{0,n,O} \cdot (1 - \alpha_O)}{2 \cdot \bar{c}_{O_2,n}^*} \quad (3.39)$$

Analog ergeben sich die komplexen Amplituden der Konzentrationsverluste aus den Gleichungen 2.21 und 3.34 zu

$$\hat{\eta}_{conc,n} = \sum_m H_{cc,m,n} \cdot \hat{c}_{m,n}^* \quad (3.40)$$

mit den zugehörigen Übertragungsfunktionen

$$H_{cc,H_2O,n,F} = \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F \cdot \bar{c}_{H_2O,n}^*} \quad H_{cc,H_2,n,F} = -\frac{R \cdot T}{z_e \cdot F \cdot \bar{c}_{H_2,n}^*} \quad H_{cc,O_2,n,O} = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot z_e \cdot F \cdot \bar{c}_{O_2,n}^*} \quad (3.41)$$

Zur Ermittlung des Übertragungsverhaltens des Stofftransports in der Elektrode wird auch für die Konzentration der Komponente m in der Elektrode ein komplexer harmonischer Ansatz

$$c_{m,n}^b = \bar{c}_{m,n}^b + \text{Re} \left(\hat{c}_{m,n}^b \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \right) \quad (3.42)$$

verwendet, welcher in die instationäre Stofftransportgleichung in den Elektroden 3.17 eingesetzt die Gleichung

$$\hat{c}_{m,n}^b \cdot j \cdot \omega = D_{m,n} \cdot \frac{\partial^2 \hat{c}_{m,n}^b}{\partial \xi^2} \quad (3.43)$$

liefert, wobei die stationäre Lösung herausgestrichen wurde. [29] Diese Gleichung stellt eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Konzentrationsamplitude dar, welche für die Randbedingungen

$$\left. \frac{\partial \hat{c}_{m,n}^b}{\partial \xi} \right|_{(0)} = -\frac{\hat{i}_n^f}{D_{m,n} \cdot n_m \cdot F} \quad \hat{c}_{m,n}^b(\delta) = \hat{c}_{m,n-1}^c \quad (3.44)$$

3. Modellbildung

die Lösung

$$\hat{c}_{m,n}^b = \hat{c}_{m,n-1}^c \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \xi\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right)} + \frac{\hat{i}_n^f}{n_m \cdot F \cdot \sqrt{j \cdot \omega \cdot D_{m,n}}} \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot (\delta - \xi)\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right)} \quad (3.45)$$

besitzt. Die Aktivierungs- und Konzentrationsverluste sind entsprechend den Modellannahmen von der komplexen Amplitude an der Grenze zwischen Elektrolyt und Elektrode bei $\xi = 0$ abhängig, für die somit die Beziehung

$$\hat{c}_{m,n}^* = \hat{c}_{m,n}^b(\xi = 0) = F_{bc,m,n} \cdot \hat{c}_{m,n-1}^c + F_{bi,m,n} \cdot \hat{i}_n^f \quad (3.46)$$

mit den Übertragungsfunktionen

$$F_{bc,m,n} = \frac{1}{\cosh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right)} \quad F_{bi,m,n} = \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right)}{n_m \cdot F \cdot \sqrt{j \cdot \omega \cdot D_{m,n}}} \quad (3.47)$$

gilt. Letztere Übertragungsfunktion entspricht dabei jener eines endlichen Warburg-Elements mit konstanter Gaszusammensetzung im Strömungskanal. [52] Die Stoffstromdichte an der Grenze zwischen Elektrode und Strömungskanal und somit der Quellterm in den Spezies-Bilanzgleichungen ist vom Konzentrationsgradienten abhängig, für den aus obiger Lösung der Zusammenhang

$$\left. \frac{\partial \hat{c}_{m,n}^b}{\partial \xi} \right|_{\delta} = \hat{c}_{m,n-1}^c \cdot \sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right) - \frac{\hat{i}_n^f}{n_m \cdot F \cdot D_{m,n} \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right)} \quad (3.48)$$

folgt. Für die Quellterme in der Spezies-Bilanzgleichung 3.22, welche eine Änderung der Gaszusammensetzung im Strömungskanal verursachen, ergibt sich durch Einsetzen des komplexen Ansatzes in die Gleichung für die Quellterme 3.20

$$\hat{s}_{m,n} = -D_{m,n} \cdot \left. \frac{\partial \hat{c}_{m,n}^b}{\partial \xi} \right|_{\delta} - \text{Re} \left(D_{m,n} \cdot \left. \frac{\partial \hat{c}_{m,n}^b}{\partial \xi} \right|_{\delta} \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \right) = \bar{s}_{m,n} + \text{Re} \left(\hat{s}_{m,n} \cdot e^{j \omega t} \right) \quad (3.49)$$

und mit der Lösung der Transportgleichung in der Elektrode 3.48 folgt für den komplexen Anteil

$$\hat{s}_{m,n} = F_{sc,m,n} \cdot \hat{c}_{m,n-1}^c + F_{si,m,n} \cdot \hat{i}_n^f \quad (3.50)$$

mit den Übertragungsfunktionen

$$F_{sc,m,n} = -\sqrt{j \cdot \omega \cdot D_{m,n}} \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right) \quad F_{si,m,n} = \frac{1}{n_m \cdot F \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_{m,n}}} \cdot \delta\right)} \quad (3.51)$$

Die komplexe Amplitude der Geschwindigkeit im Strömungskanal ergibt sich aus der diskretisierten Gleichung für den Geschwindigkeitsgradienten 3.23 zu

$$\hat{v}_n = \hat{v}_{n-1} + \frac{b \cdot \Delta y \cdot R \cdot T}{A \cdot p} \cdot \sum_m \hat{s}_{m,n}, \quad (3.52)$$

3. Modellbildung

wobei die stationäre Lösung wiederum herausfällt. Auch für die Stoffkonzentration im Strömungskanal wird der komplexe Ansatz

$$c_{m,n}^c = \bar{c}_{m,n}^c + \operatorname{Re} \left(\hat{c}_{m,n}^c \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \right) \quad (3.53)$$

verwendet. Eingesetzt in die diskretisierte Spezies-Bilanzgleichung 3.22 folgt somit

$$\hat{c}_{m,n}^c \cdot j \cdot \omega + \frac{\hat{c}_{m,n}^c \cdot \bar{v}_n - \hat{c}_{m,n-1}^c \cdot \bar{v}_{n-1} + \bar{c}_{m,n}^c \cdot \hat{v}_n - \bar{c}_{m,n-1}^c \cdot \hat{v}_{n-1}}{\Delta y} = \frac{b}{A} \cdot \hat{s}_{m,n}, \quad (3.54)$$

wobei die stationäre Lösung wieder gestrichen werden kann und die nichtlinearen Terme mit Produkten von komplexen Amplituden wegen der Annahme kleiner Amplituden vernachlässigt werden. Die Konzentrationsschwankungen am Austritt können durch Umstellen dieser Gleichung bestimmt werden und ergeben sich zu

$$\hat{c}_{m,n}^c = \frac{\hat{c}_{m,n-1}^c \cdot \bar{v}_{n-1} - \bar{c}_{m,n}^c \cdot \hat{v}_n + \bar{c}_{m,n-1}^c \cdot \hat{v}_{n-1} + \frac{b \cdot \Delta y}{A} \cdot \hat{s}_{m,n}}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n}. \quad (3.55)$$

Unter Verwendung von Gleichung 3.52 für die Geschwindigkeitsamplitude am Austritt und Gleichung 3.50 für die Amplitude des Quellterms folgt schließlich

$$\begin{aligned} \hat{c}_{m,n}^c = & \frac{b \cdot \Delta y}{A} \cdot \frac{F_{si,m,n} - \bar{c}_{m,n}^c \cdot \frac{R \cdot T}{p} \cdot \sum_l F_{si,l,n}}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} \cdot \hat{i}_n^f + \frac{\bar{c}_{m,n-1}^c - \bar{c}_{m,n}^c}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} \cdot \hat{v}_{n-1} + \frac{\bar{v}_{n-1} + \frac{b \cdot \Delta y}{A} \cdot F_{sc,m,n}}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} \cdot \hat{c}_{m,n-1}^c \\ & - \frac{b \cdot \Delta y \cdot R \cdot T}{A \cdot p} \cdot \frac{\bar{c}_{m,n}^c}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} \cdot \sum_l F_{sc,l,n} \cdot \hat{c}_{l,n-1}^c. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Die komplexen Amplituden auf der rechten Seite sind alle implizit von der Spannungsamplitude abhängig, weshalb dieser Zusammenhang auch durch die Übertragungsfunktion

$$G_{c,m,n} = \frac{\hat{c}_{m,n}^c}{\hat{\eta}} \quad (3.57)$$

dargestellt werden kann.

Die flächenspezifische Impedanz eines Zellsegments ergibt sich aus dem Verhältnis der Spannungs- zur Stromdichteamplitude, wobei sich die gesamte Stromdichte aus einem faradayschen und einem nicht-faradayschen Anteil zusammensetzt und der nicht-faradaysche Anteil aus der Kapazität der Elektrode entsprechend

$$\hat{i}_n^f = j \cdot \omega \cdot C \cdot \hat{\eta}_n \quad (3.58)$$

folgt. Eine Übersicht über die verwendeten Übertragungsfunktionen ist in Abbildung 3.4 dargestellt, wobei zur Vereinfachung nur eine Elektrode und eine Gaskomponente dargestellt ist.

3.4.2. 1D-Modell

Wird die gesamte Zelle nur als ein einzelnes Segment betrachtet, kann die Konzentrationsamplitude an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt in Abhängigkeit von der Stromamplitude

3. Modellbildung

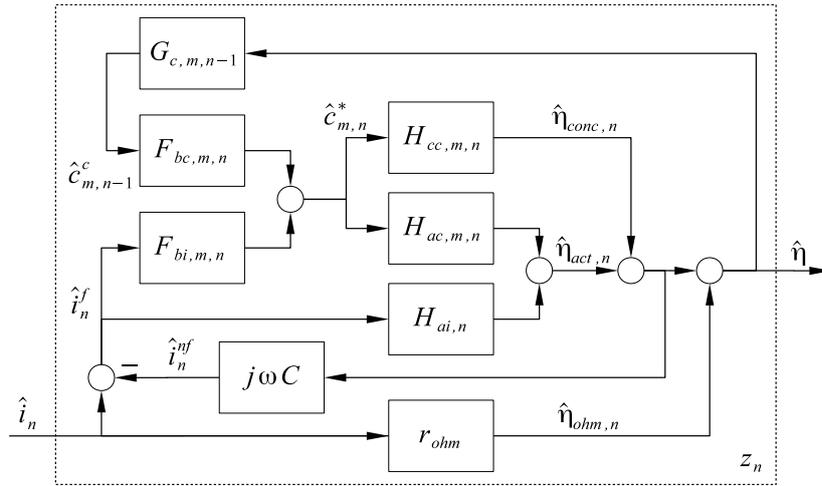


Abbildung 3.4.: Vereinfachtes Strukturbild zur flächenspezifischen Impedanz eines Segmentes

direkt aus Gleichung 3.46 ermittelt werden und der Stofftransport im Strömungskanal wird nicht berücksichtigt. Die Aktivierungsverluste folgen somit aus den Gleichungen 3.36 und 3.46 mit

$$\hat{\eta}_{act} = \left(H_{ai} + \sum_m H_{ac,m} \cdot F_{bi,m} \right) \cdot \hat{i}^f \quad (3.59)$$

und die Konzentrationsverluste ergeben sich analog aus den Gleichungen 3.40 und 3.46 zu

$$\hat{\eta}_{conc} = \sum_m H_{cc,m} \cdot F_{bi,m} \cdot \hat{i}^f. \quad (3.60)$$

Die faradayschen Anteile der flächenspezifischen Impedanzen der Aktivierungs- und Konzentrationsverluste lauten entsprechend Gleichung 3.35 für die Brennstoff- und die Sauerstoffseite

$$z_{act,F}^f = \frac{\hat{\eta}_{act,F}}{\hat{i}_F^f} \quad z_{act,O}^f = \frac{\hat{\eta}_{act,O}}{\hat{i}_O^f} \quad z_{conc,F}^f = \frac{\hat{\eta}_{conc,F}}{\hat{i}_F^f} \quad z_{conc,O}^f = \frac{\hat{\eta}_{conc,O}}{\hat{i}_O^f} \quad (3.61)$$

und die gesamte Impedanz einer Elektrode folgt schließlich aus der Parallelschaltung mit der flächenspezifischen Kapazität C zu

$$z_F = \frac{z_{act,F}^f + z_{conc,F}^f}{1 + (z_{act,F}^f + z_{conc,F}^f) \cdot j \cdot \omega \cdot C_F} \quad z_O = \frac{z_{act,O}^f + z_{conc,O}^f}{1 + (z_{act,O}^f + z_{conc,O}^f) \cdot j \cdot \omega \cdot C_O}, \quad (3.62)$$

was einem Randles-Ersatzschaltbild entspricht [52]. Zusammen mit der Induktivität der Messleitungen und dem ohmschen Anteil, welcher aus dem Widerstand des Elektrolyten und der Elektroden sowie aus Kontaktwiderständen stammt, ergibt sich die Gesamtimpedanz mit dem in Abbildung 3.5 dargestellten elektrischen Ersatzschaltbild.

Für den Fall, dass die Gaszusammensetzung im Strömungskanal aus der logarithmischen Mittelung der Stoffkonzentrationen am Ein- und Austritt ermittelt wird, ändert sich die Randbedingung für Gleichung 3.43 zu

$$\hat{c}_m^b(\delta) = \hat{c}_{m,M}^c, \quad (3.63)$$

3. Modellbildung

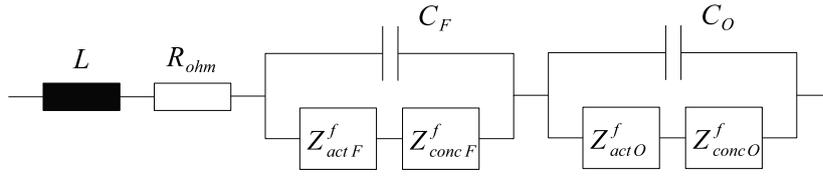


Abbildung 3.5.: Elektrisches Ersatzschaltbild für das eindimensionale Zellmodell

wodurch sich auch die Lösung der Transportgleichung 3.45 in den Elektroden und somit die komplexe Amplitude der Stoffkonzentrationen an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt zu

$$\hat{c}_m^* = F_{bc,m} \cdot \hat{c}_{m,M}^c + F_{bi,m} \cdot \hat{i}^f \quad (3.64)$$

und jene des Quellterms im Strömungskanal zu

$$\hat{s}_m = F_{sc,m} \cdot \hat{c}_{m,M}^c + F_{si,m} \cdot \hat{i}^f \quad (3.65)$$

ändert. Die Amplitude der mittleren Konzentration ergibt sich dabei durch Linearisierung der Definitionsgleichung 3.24 zu

$$\hat{c}_{m,M}^c = \left. \frac{\partial c_{m,M}^c}{\partial c_{m,1}^c} \right|_- \cdot \hat{c}_{m,1}^c = \hat{c}_{m,1}^c \cdot \begin{cases} 1/2 & \text{für } \bar{c}_{m,1}^c = c_{m,0}^c \\ \frac{\bar{c}_{m,M}^c}{\bar{c}_{m,0}^c - \bar{c}_{m,1}^c} \cdot \left(\frac{\bar{c}_{m,M}^c}{\bar{c}_{m,1}^c} - 1 \right) & \text{sonst} \end{cases}, \quad (3.66)$$

wobei die Indizes 0 und 1 die Zustände am Ein- beziehungsweise Austritt kennzeichnen. Dadurch besteht zusätzlich zur Abhängigkeit der Austrittsgaszusammensetzung von der Stromdichte auch eine Abhängigkeit der Stromdichte von der Austrittsgaszusammensetzung und somit eine Rückkopplung. Die Gleichungen für die Amplituden der Austrittskonzentrationen folgen aus der diskretisierten Spezies-Bilanzgleichung 3.54 und lauten

$$\begin{aligned} & \left(j \cdot \omega + \frac{\bar{v}_1}{\Delta y} + \frac{b}{A} \cdot \left. \frac{\partial c_{m,M}^c}{\partial c_{m,1}^c} \right|_- \cdot F_{sc,m} \right) \cdot \hat{c}_{m,1}^c - \bar{c}_{m,1}^c \cdot \frac{R \cdot T \cdot b}{p \cdot A} \cdot \sum_l \left. \frac{\partial c_{l,M}^c}{\partial c_{l,1}^c} \right|_- \cdot F_{sc,l} \cdot \hat{c}_{l,1}^c \\ & = \frac{b}{A} \cdot \left(F_{si,m} - \bar{c}_{m,1}^c \cdot \frac{R \cdot T}{p} \cdot \sum_l F_{si,l} \right) \cdot \hat{i}^f, \end{aligned} \quad (3.67)$$

wobei die Schwankungen am Eintritt zu null gesetzt wurden. Auf der Brennstoffseite stellen sie ein lineares Gleichungssystem der gesuchten Übertragungsfunktionen $\frac{\hat{c}_{m,1}^c}{\hat{i}^f}$ dar, welches bei der Berechnung in Matlab numerisch gelöst wird. Auf der Sauerstoffseite ergibt sich daraus durch Umformung die Beziehung

$$\hat{c}_{O_2,1}^c = \frac{F_{si,O_2} \cdot \left(1 - \frac{R \cdot T}{p} \cdot \bar{c}_{O_2,1}^c \right) \cdot \hat{i}_O^f}{\frac{A_O}{b} \cdot \left(j \cdot \omega + \frac{\bar{v}_{1,O}}{\Delta y} \right) + \left. \frac{\partial c_{O_2,M}^c}{\partial c_{O_2,1}^c} \right|_- \cdot F_{sc,O_2} \cdot \left(1 - \frac{R \cdot T}{p} \cdot \bar{c}_{O_2,1}^c \right)} \quad (3.68)$$

für die komplexe Konzentrationsamplitude im Strömungskanal. Somit können die komplexen Amplituden der Stoffkonzentrationen im Bereich der elektrochemischen Reaktion aus Gleichung 3.64 und daher auch die Impedanzanteile aus Gleichung 3.61 ermittelt werden.

3.4.3. 2D-Modell

Für die zur Berechnung in mehrere Segmente unterteilte Brennstoffzelle wird wiederum angenommen, dass die Zellspannung und somit auch die komplexe Amplitude für alle Segmente gleich ist. Durch die Stromamplituden ergeben sich Schwankungen in der Gaszusammensetzung im Strömungskanal, welche mit der Strömung weitertransportiert werden und die nachfolgenden Zellsegmente beeinflussen. Die Gleichungen zur Beschreibung der damit verbundenen Impedanzen wurden bereits in Abschnitt 3.4.1 hergeleitet, wobei zur Lösung die Übertragungsfunktionen

$$G_{v,n} = \frac{\hat{v}_n}{\hat{\eta}} \quad z_n^* = \frac{\hat{\eta}}{\hat{i}_n^f} \quad (3.69)$$

sowie die bereits definierte Übertragungsfunktion 3.57 für die Konzentrationsamplitude am Segmentaustritt verwendet werden. Die Berechnung der Übertragungsfunktionen erfolgt über Rekursionsvorschriften, die aus den diskretisierten Transportgleichungen folgen. Für die Geschwindigkeits-Übertragungsfunktion ergibt sich aus Gleichung 3.52 der Zusammenhang

$$G_{v,n} = G_{v,n-1} + \frac{b \cdot \Delta y \cdot R \cdot T}{A \cdot p} \cdot \left(\sum_m F_{si,m,n} \cdot \frac{1}{z_n^*} + \sum_m F_{sc,m,n} \cdot G_{c,m,n-1} \right) \quad (3.70)$$

und für die Stoffkonzentration einer Gaskomponente am Austritt aus dem Zellsegment führt Gleichung 3.56 zu

$$G_{c,m,n} = G_{c,m,n-1} \cdot \frac{\bar{v}_{n-1} + \frac{b \cdot \Delta y}{A} \cdot F_{sc,m,n}}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} + G_{v,n-1} \cdot \frac{\bar{c}_{m,n-1}^c - \bar{c}_{m,n}^c}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} + \frac{b \cdot \Delta y}{A \cdot z_n^*} \cdot \frac{F_{si,m,n} - \bar{c}_{m,n}^c \cdot \frac{RT}{p} \cdot \sum_l F_{si,l,n}}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} - \frac{b \cdot \Delta y \cdot R \cdot T}{A \cdot p} \cdot \frac{\bar{c}_{m,n}^c}{j \cdot \omega \cdot \Delta y + \bar{v}_n} \cdot \sum_l F_{sc,l,n} \cdot G_{c,l,n-1} \quad (3.71)$$

Mit diesen Definitionen kann die Spannungsamplitude einer Elektrode geschrieben werden als

$$\hat{\eta}_n = \hat{\eta}_{act,n} + \hat{\eta}_{conc,n} = \left(z_{act,n}^f + z_{conc,n}^f \right) \cdot \hat{i}_n^f - G_{e,n-1} \cdot \hat{\eta} \quad (3.72)$$

wobei sich die Übertragungsfunktion G_e aus den Gleichungen 3.36, 3.40, 3.46 und 3.69 ergibt zu

$$G_{e,n-1} = - \sum_m (H_{ac,m,n} + H_{cc,m,n}) \cdot F_{bc,m,n} \cdot G_{c,m,n-1} \quad (3.73)$$

Die gesamte Spannungsamplitude kann mithilfe der flächenspezifischen Impedanz und der Stromdichteamplitude des Segmentes angegeben werden als

$$\hat{\eta} = z_n \cdot \hat{i}_n = z_n \cdot \left(\hat{i}_n^f + \hat{i}_n^{mf} \right) \quad (3.74)$$

wobei sich die Stromdichte jeder Elektrode aus einem faradayschen und einem nicht-faradayschen Anteil zusammensetzt. Somit kann die Übertragungsfunktion zwischen Zellspannung und faradayschem Strom bestimmt werden aus

$$z_n^* = \frac{\hat{\eta}}{\hat{i}_n^f} = \frac{1 + \left(z_{act,n}^f + z_{conc,n}^f \right) \cdot j \cdot \omega \cdot C}{\frac{1}{z_n} + j \cdot \omega \cdot C \cdot G_{e,n-1}} \quad (3.75)$$

3. Modellbildung

Die Spannungsamplitude ergibt sich auch aus der Summe der Verlustanteile und die flächenspezifische Impedanz eines Segmentes kann geschrieben werden als

$$z_n = \frac{\hat{\eta}}{\hat{i}_n} = z_{n,F} + z_{n,O} + z_{ohm} - z_n \cdot G_{s,n-1} \quad (3.76)$$

mit den flächenspezifischen Impedanzen der Elektroden

$$z_{n,F} = \frac{z_{act,n,F}^f + z_{conc,n,F}^f}{1 + (z_{act,n,F}^f + z_{conc,n,F}^f) \cdot j \cdot \omega \cdot C_F} \quad z_{n,O} = \frac{z_{act,n,O}^f + z_{conc,n,O}^f}{1 + (z_{act,n,O}^f + z_{conc,n,O}^f) \cdot j \cdot \omega \cdot C_O} \quad (3.77)$$

und der Übertragungsfunktion

$$G_{s,n-1} = \frac{G_{e,n-1,F}}{1 + (z_{act,n,F}^f + z_{conc,n,F}^f) \cdot j \cdot \omega \cdot C_F} + \frac{G_{e,n-1,O}}{1 + (z_{act,n,O}^f + z_{conc,n,O}^f) \cdot j \cdot \omega \cdot C_O} \quad (3.78)$$

Die flächenspezifische Impedanz des Zellsegmentes ergibt sich schließlich zu

$$z_n = \frac{z_{n,F} + z_{n,O} + z_{ohm}}{1 + G_{s,n-1}} \quad (3.79)$$

Die Ströme der einzelnen Zellsegmente summieren sich zum gesamten Strom der Zelle und die gesamte Impedanz der Zelle ergibt sich aus der Parallelschaltung der Segmente entsprechend

$$Z = \left(\sum_n \frac{b \cdot \Delta y}{z_n} \right)^{-1} \quad (3.80)$$

Durch eine zusätzliche Induktivität werden wiederum die induktiven Eigenschaften der Messleitungen berücksichtigt. Das zugehörige Ersatzschaltbild ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt, wobei die Übertragungsfunktionen G_s darin den Informationstransport mit der Strömung darstellen sollen.

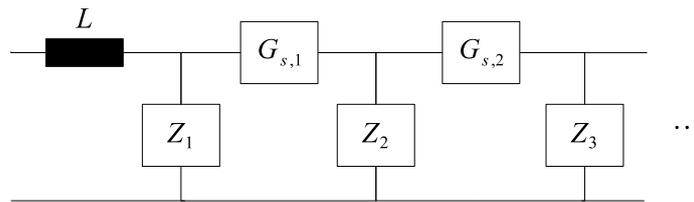


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung des Ersatzschaltbildes für mehrere Zellsegmente

4. Simulationsergebnisse

Mithilfe von Simulationen können Vorhersagen bezüglich einzelner Prozesse im System und experimentell schwer zugänglicher Größen gemacht werden, welche bei der Untersuchung des Betriebsverhaltens und der Verluste von Brennstoffzellen hilfreich sein können. Zur Durchführung von Simulationen wurde das im vorigen Abschnitt beschriebene physikalische Modell einer reversibel betriebenen, planaren, anodengestützten Festoxidbrennstoffzelle in Matlab implementiert, wobei die Stoffeigenschaften der Gaskomponenten mit Cantera [27] ermittelt wurden. Im Folgenden werden zuerst die Simulationsergebnisse des Polarisations- und Impedanzmodells bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen im Zuge einer Validierung analysiert und mit Messergebnissen verglichen und anschließend werden die Verluste und die Impedanzanteile untersucht und den entsprechenden Verlustmechanismen zugeordnet.

4.1. Modellvalidierung

Bei der Entwicklung von Simulationsmodellen können verschiedene Ursachen zu einem Unterschied zwischen der Modellvorhersage und dem tatsächlichen Verhalten des modellierten Systems führen. Einerseits können diese auf Annahmen bei der Modellbildung sowie auf die Wahl der Parameterwerte zurückzuführen sein, andererseits kann es auch bei sorgfältiger Arbeitsweise zu Fehlern im Simulationsprogramm kommen. Bei einer Verifikation wird versucht, die Richtigkeit der Umsetzung in ein Simulationsprogramm zu kontrollieren, während bei einer Validierung die Gültigkeit der Simulationsergebnisse für einen vorgegebenen Anwendungsbereich überprüft wird. [53] Das erstellte Simulationsmodell wurde durch die Gegenüberstellung der Ergebnisse verschiedener Modellvarianten sowie die Untersuchung des Einflusses von Simulationsparametern wie Segmentanzahl und Strömungsführung verifiziert. Für die Validierung des Modells wurden die Vorhersagen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen mit Messergebnissen verglichen und die Abweichungen analysiert. Die Ausgangswerte für die dabei gewählten Betriebsbedingungen sind in Tabelle 4.1 angeführt, wobei auf abweichende Bedingungen durch die Variation einzelner Parameter in den jeweiligen Abschnitten gesondert hingewiesen wird. Die angegebenen Volumenströme beziehen sich dabei auf Standardbedingungen bei 293 K und 1 bar und die Gaszusammensetzungen auf Stoffmengenanteile. Die in der Simulation verwendeten Modellparameter und deren Werte wurden bereits im Abschnitt 3.2 beschrieben und die Zellimpedanz wurde bei den gleichen Frequenzen wie bei der experimentellen Untersuchung bestimmt. In den dargestellten Diagrammen sind elektrische Ströme im Brennstoffzellenbetrieb mit einem positiven und im Elektrolysebetrieb mit einem negativen Vorzeichen versehen, was auch der Vorzeichenkonvention bei der Modellbildung in Abschnitt 3.2 entspricht.

4. Simulationsergebnisse

Tabelle 4.1.: Ausgangswerte für die Betriebsbedingungen bei der Modellvalidierung

Parameter	Ohne Wasserdampf	Mit Wasserdampf
Temperatur	800 °C	750 °C
Gaszusammensetzung Brennstoffseite	15 % H_2 , 85 % N_2	30 % H_2 , 30 % H_2O , 40 % N_2
Volumenstrom Brennstoffseite	21/min	21/min
Gaszusammensetzung Sauerstoffseite	21 % O_2 , 79 % N_2	21 % O_2 , 79 % N_2
Volumenstrom Sauerstoffseite	1,61/min	1,61/min

4.1.1. Gaszusammensetzung im Strömungskanal

Bei der Beschreibung des Zellmodells in Abschnitt 3 wurde bereits erwähnt, dass die Gaszusammensetzung im Strömungskanal innerhalb eines Segments als konstant angenommen wird, wobei diese Zusammensetzung auf verschiedene Arten ermittelt werden kann. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Annahme, dass die Gaszusammensetzung jener am Eintritt des Segmentes entspricht, mit denen aus einer logarithmischen Mittelung der Konzentrationen der Gaskomponenten am Ein- und Austritt sowie mit Ergebnissen bei Unterteilung der Brennstoffzelle in 15 Segmente verglichen. Dabei wurden die Betriebsbedingungen ohne Wasserdampf aus Tabelle 4.1 vorgegeben, da der Einfluss einer Veränderung in der Gaszusammensetzung im trockenen Betrieb am größten ist. Außerdem wurde ein geringer Wasserstoffgehalt gewählt, damit auch die Einflüsse im Bereich hoher Brennstoffausnutzung erkennbar sind.

In Abbildung 4.1 sind die gemessenen und simulierten U/i -Kennlinien sowie die Aufteilung der Spannungsverluste für die untersuchten Varianten dargestellt. Bei den Spannungsverlusten wird dabei zwischen Aktivierungsverlusten (*act*), Konzentrationsverlusten durch die Änderung der Gaszusammensetzung im Strömungskanal (*conc, chan*) und in den Elektroden (*conc, diff*) sowohl auf der Brennstoff- (*F*) als auch auf der Sauerstoffseite (*O*) sowie ohmschen Verlusten (*ohm*) unterschieden, welche im Abschnitt 2.2.3 beschrieben wurden.

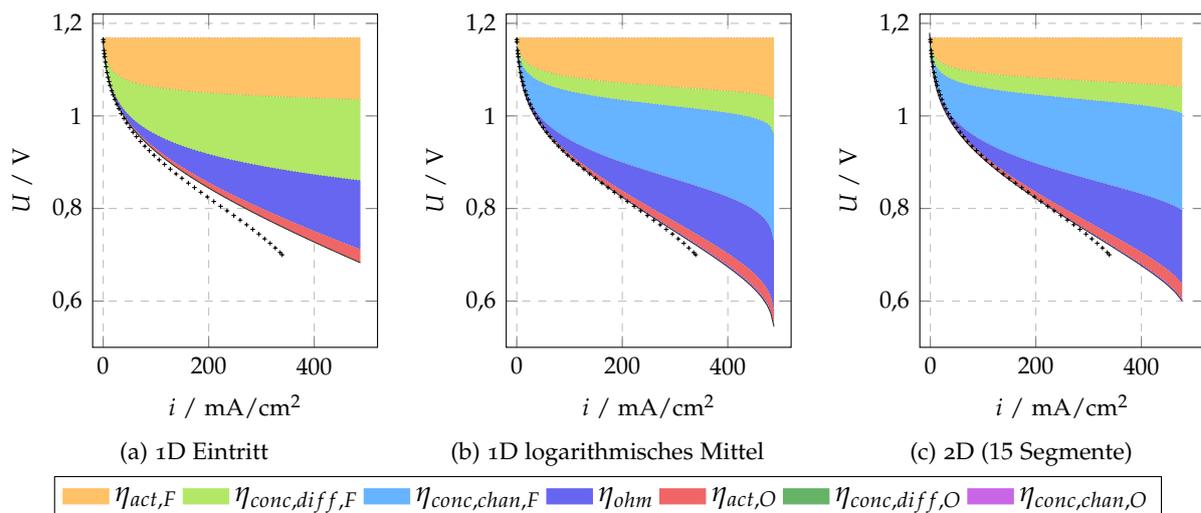


Abbildung 4.1.: Vergleich der + gemessenen und — simulierten U/i -Kennlinien sowie die Anteile der Spannungsverluste bei unterschiedlicher Ermittlung der Gaszusammensetzung im Strömungskanal für die Bedingungen ohne Wasserdampf

4. Simulationsergebnisse

Für den Fall einer konstanten Gaszusammensetzung im Strömungskanal entsprechend der Eintrittsgaszusammensetzung in Abbildung 4.1a treten keine zugehörigen Konzentrationsverluste auf, da die Veränderungen in Strömungsrichtung nicht berücksichtigt werden. Dadurch kann auch der Abfall im Bereich hoher Stromdichten und der damit verbundenen hohen Brennstoffausnutzung nicht abgebildet werden. Dafür ergeben sich im Vergleich zur zweidimensionalen Betrachtung mit mehreren Segmenten in Abbildung 4.1c wesentlich größere Konzentrationsverluste in der Brennstoffelektrode und auch etwas größere Aktivierungsverluste auf der Brennstoffseite, wodurch sich im Bereich geringer Stromdichten dennoch sehr ähnliche Verläufe ergeben. Mit zunehmender Stromdichte weicht die simulierte Kennlinie jedoch immer stärker von der gemessenen ab, da der Einfluss der Brennstoffausnutzung auf die Verluste zunimmt. Die Ergebnisse aus der logarithmischen Mittelung der Konzentrationen in Abbildung 4.1b sind jenen der zweidimensionalen Betrachtung sehr ähnlich und erst bei sehr hoher Brennstoffausnutzung steigen die Konzentrationsverluste bei dieser Variante etwas schneller als bei der zweidimensionalen an. Im Vergleich zu den Messergebnissen weisen jedoch beide Modelle zu geringe Verluste bei höheren Stromdichten und einen zu späten Übergang in einen steilen Abfall auf.

Einerseits könnte dieser Unterschied durch dreidimensionale Effekte wie einer ungleichmäßigen Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über der Querschnittsfläche verursacht werden, wodurch sich in Bereichen geringerer Strömungsgeschwindigkeit die Gaszusammensetzung schneller verändert, was zu größeren Verlusten führt. Numerische Untersuchungen zur Strömung innerhalb des Zellhalters haben gezeigt, dass bei der verwendeten Geometrie in der Mitte des Querschnittes ein Bereich mit etwa 25 % höherer Strömungsgeschwindigkeit auf der Sauerstoffseite und etwa 15 % auf der Brennstoffseite entsteht [54], wodurch bei vorgegebenem Volumenstrom die Geschwindigkeit im restlichen Querschnitt sinkt. Dieser Effekt könnte durch eine Erweiterung des Modells mitberücksichtigt werden, indem die Zelle nicht nur in Strömungsrichtung, sondern auch quer dazu in Segmente unterteilt und die Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben wird. Andererseits könnte auch der eingeschränkte Stofftransport im Strömungskanal zu einem Konzentrationsgradienten im Strömungsquerschnitt führen, was ebenfalls eine stärkere Veränderung der Gaszusammensetzung an der Grenze zwischen Elektrode und Strömungskanal und somit höhere Verluste hervorrufen würde. In der gleichen Arbeit wurde beispielsweise festgestellt, dass der Wasserdampfanteil auf der Brennstoffseite in bestimmten Betriebspunkten um etwa zehn Volumsprozent variieren kann, wobei der Konzentrationsgradient direkt an der Brennstoffzelle am größten ist. [54] Durch eine detailliertere Modellierung des Stofftransports im Strömungskanal oder die Verwendung eines Korrekturfaktors für den Volumenstrom könnte daher die Genauigkeit des Modells erhöht werden.

Zur weiteren Untersuchung der Modellvarianten sind in Abbildung 4.2 die Impedanzspektren in Form von Nyquist-Diagrammen und DRT-Spektren jenen aus Messungen bei unterschiedlichen Stromdichten gegenübergestellt. In den Nyquist-Diagrammen in Abbildung 4.2a zeigt sich, dass der Niederfrequenzwiderstand aller drei Varianten bei geringen Stromdichten näherungsweise gleich groß, die Aufteilung der Impedanzanteile aber unterschiedlich ist, was mit den Ergebnissen aus dem Vergleich der U/i -Kennlinien übereinstimmt. Wird die Gaszusammensetzung im Strömungskanal gleich der Eintrittsgaszusammensetzung gesetzt, ist nur ein einzelner Verlustbogen erkennbar. Aus den DRT-Spektren in Abbildung 4.2b geht hervor, dass dieser Prozess dem Mittelfrequenzbereich zuzuordnen ist. Bei den beiden anderen Varianten sind neben geringeren Mittelfrequenzanteilen zusätzlich Niederfrequenzanteile erkennbar, welche aus den Transportvorgängen im Strömungskanal stammen. Im Vergleich zu den gemessenen Spektren sind die Mittelfrequenzanteile jedoch zu groß und die Niederfrequenzanteile zu klein, was ebenfalls mit einem geringeren Volumenstrom oder einer ungleichmäßigen Konzentrationsverteilung im Querschnitt des Strömungskanals erklärt

4. Simulationsergebnisse

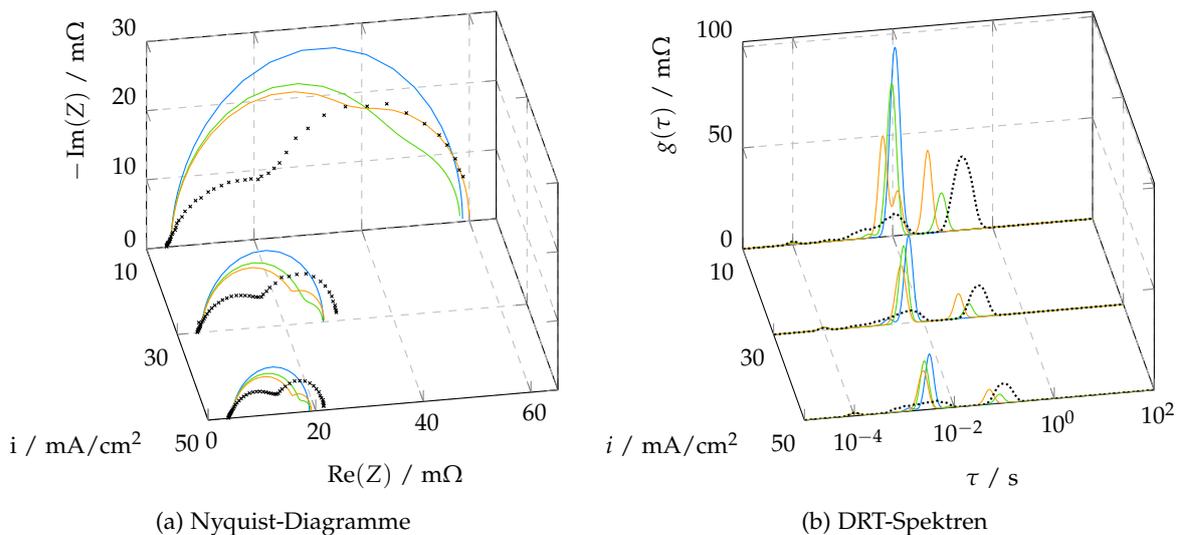


Abbildung 4.2.: Vergleich der \times gemessenen und simulierten Nyquist-Diagramme und der zugehörigen DRT-Spektren bei Bestimmung der Gaszusammensetzung im Strömungskanal aus — der Eintrittsgaszusammensetzung, — einer logarithmischen Mittelung der Konzentration der Gaskomponenten am Ein- und Austritt sowie — der Unterteilung der Zelle in 15 Zellsegmente für die Bedingungen ohne Wasserdampf

werden könnte, da eine schnellere Zunahme der Wasserdampfkonzentration auch zu einer höheren Austauschstromdichte und somit zu geringeren Aktivierungsverlusten führt. Die Ergebnisse aus der zweidimensionalen Betrachtung weisen dabei eine größere Ähnlichkeit zu den Messergebnissen als jene bei logarithmischer Mittelung der Gaskonzentrationen auf.

In den DRT-Spektren zeigt sich, dass die Mittelfrequenzprozesse in den Simulationsergebnissen und den Messdaten im gleichen Frequenzbereich liegen, wobei die Messdaten eine weiter gestreute Verteilung aufweisen. Diese Dispersion der Zeitkonstante könnte auf mehrere Prozesse in diesem Frequenzbereich, instationäre Effekte bei der Messung oder eine ungleichmäßige Verteilung von Struktureigenschaften wie beispielsweise Korn- und Porengrößen der Elektrode hinweisen. [29] Im hochfrequenten Bereich ergibt sich sowohl im Spektrum der gemessenen als auch der simulierten Daten ein Anteil bei der höchsten darin enthaltenen Frequenz, was auf nicht vollständig im Frequenzbereich aufgelöste Prozesse und einen damit verbundenen Effekt bei der Berechnung der DRT-Spektren zurückgeführt werden könnte. Die Anteile der Simulationsergebnisse im niederfrequenten Bereich weisen im Vergleich zu den Messdaten eine zu geringe Zeitkonstante auf, was ebenfalls auf eine geringere Strömungsgeschwindigkeit in jenen Bereichen hinweist, in denen diese Verluste hauptsächlich verursacht werden.

4.1.2. Segmentanzahl

Für eine zweidimensionale Betrachtung wird die Brennstoffzelle in Strömungsrichtung in Zellsegmente unterteilt, wodurch die Veränderung der Gaszusammensetzung in Strömungsrichtung durch die elektrochemische Reaktion mitberücksichtigt werden kann. Innerhalb der einzelnen Segmente wird dabei eine konstante Gaszusammensetzung entsprechend den Verhältnissen am Eintritt des jeweiligen Segmentes angenommen, was auch zu einer konstanten Stromdichte innerhalb des Segments führt. Mit zunehmender Anzahl sinkt die Länge der einzelnen Segmente und die

4. Simulationsergebnisse

Veränderungen entlang eines Segments werden geringer, wodurch auch der Fehler durch die vereinfachte Betrachtung sinken sollte. Der Einfluss der Segmentanzahl auf die mittlere Stromdichte, die Aufteilung der Spannungsverluste sowie das Impedanzspektrum bei einer Zellspannung von 0,75 V und den Betriebsbedingungen ohne Wasserdampf aus Tabelle 4.1 sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

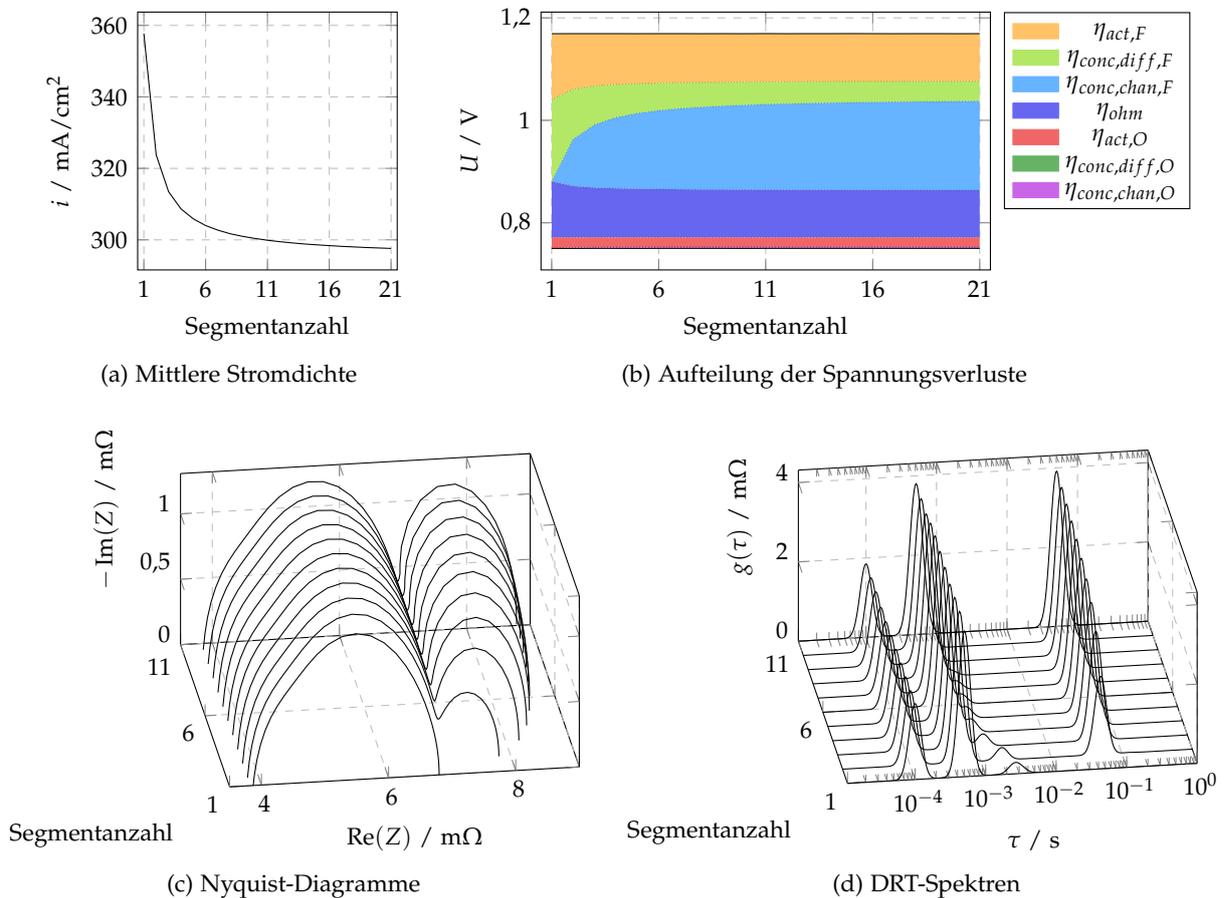


Abbildung 4.3.: Einfluss der Segmentanzahl auf die Simulationsergebnisse für die Bedingungen ohne Wasserdampf bei einer Zellspannung von 0,75 V

Die berechnete mittlere Stromdichte in Abbildung 4.3a weist einen hyperbelförmigen Verlauf auf, wobei die Kurve mit zunehmender Segmentanzahl kontinuierlich sinkt und immer flacher wird. Der zugehörige Verlauf der Spannungsverluste in Abbildung 4.3b zeigt, dass mit der Segmentanzahl vor allem der Anteil der Konzentrationsverluste im Strömungskanal auf der Brennstoffseite zunimmt, aber auch ein geringer Anteil auf der Sauerstoffseite entsteht. Die Veränderungen werden mit zunehmender Segmentanzahl geringer und ab 15 Segmenten bleibt die Verlustaufteilung nahezu konstant. Durch die Annahme, dass die Gaszusammensetzung im gesamten Segment jener am Eintritt entspricht, werden die zusätzlichen Verluste durch die Anreicherung der Produkte und die Verarmung der Edukte im Gas innerhalb der Segmente zwar nicht berücksichtigt, jedoch sinkt mit steigender Segmentanzahl die Segmentlänge, wodurch die Veränderungen in den Segmenten geringer und der tatsächliche Verlauf der Gaszusammensetzung besser angenähert wird. Durch die abnehmende Stromdichte bei konstanter Zellspannung sinken auch die ohmschen, Aktivierungs- und Konzentrationsverluste durch den Stofftransport in der

4. Simulationsergebnisse

Elektrode, wobei vor allem die Verlustanteile auf der Brennstoffseite abnehmen.

Die Simulationsergebnisse für das Impedanzspektrum, dargestellt als Nyquist-Diagramme und DRT-Spektren in den Abbildungen 4.3c und 4.3d zeigen, dass bereits ab zwei Segmenten ein zusätzlicher niederfrequenter Anteil auftritt, welcher mit steigender Segmentanzahl zunimmt. Die Zunahme wird jedoch immer geringer und bereits bei zehn Segmenten ist keine Veränderung mehr erkennbar. Auch der Mittelfrequenzanteil im DRT-Spektrum steigt zu Beginn etwas an, wobei zusätzliche Anteile zwischen dem Mittel- und dem Niederfrequenzanteil auftreten, deren Zeitkonstante mit steigender Segmentanzahl sinkt und schließlich dazu führt, dass sie in den Mittelfrequenzanteil übergehen, wodurch dessen Anstieg erklärt werden könnte. Die Ursache für diese zusätzlichen Anteile könnten Vorgänge bei geringem Wasserdampfanteil sein, wie sie im Eintrittsbereich der Brennstoffzelle auftreten, und deren Einfluss mit zunehmender Segmentanzahl sinkt, da das erste Segment immer kürzer wird.

4.1.3. Strömungsführung

Durch die Unterteilung der Brennstoffzelle in Segmente ist es weiters möglich, den Einfluss der Strömungsrichtung auf das Betriebsverhalten zu untersuchen. Bei einer Strömungsführung im Gleichstrom wird die Brennstoffzelle auf beiden Seiten in dieselbe Richtung überströmt, während bei Gegenstrom die Strömung in entgegengesetzte Richtung erfolgt. Im letzteren Fall erfolgt die Lösung in der Simulation iterativ, da die lokale Stromdichte einerseits von der Gaszusammensetzung auf beiden Seiten abhängig ist und andererseits eine Veränderung der Gaszusammensetzung bewirkt, was bereits im Abschnitt 3.3 beschrieben wurde. In Abbildung 4.4 sind die Simulationsergebnisse für die Bedingungen mit Wasserdampf aus Tabelle 4.1 bei unterschiedlicher Strömungsführung gegenübergestellt.

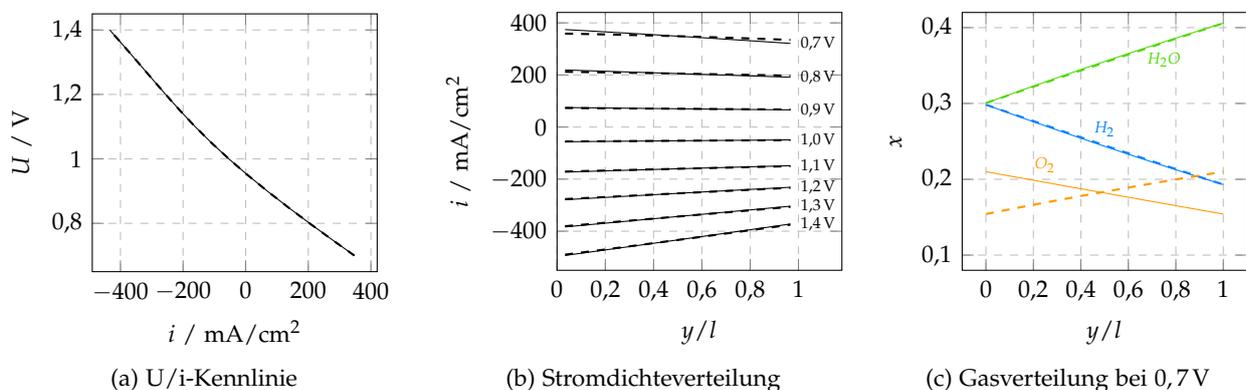


Abbildung 4.4.: Vergleich der U/i-Kennlinie, der Stromdichteverteilung bei unterschiedlicher Zellspannung und der Gasverteilung aus einer Simulation mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite bei — Gleich- und --- Gegenstrom

Die U/i-Kennlinien in Abbildung 4.4a zeigen, dass der Einfluss der Strömungsführung auf das Betriebsverhalten im untersuchten Bereich sehr gering ist, was auch mit den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.6 übereinstimmt. In den Verläufen der Stromdichte entlang der Brennstoffzelle in Strömungsrichtung auf der Brennstoffseite in Abbildung 4.4b ist erkennbar, dass die Verteilung in beiden Fällen sehr ähnlich ist und erst bei höheren Stromdichten im Brennstoffzellenbetrieb nennenswerte Unterschiede auftreten. Dabei ergibt sich bei Gegenstrom eine

4. Simulationsergebnisse

gleichmäßigere Verteilung als bei Gleichstrom, dessen Ursache in den Verläufen der Gaszusammensetzung in Abbildung 4.4c erkennbar ist. Auf der Brennstoffseite führt die elektrochemische Reaktion im Brennstoffzellenbetrieb zu einer Abnahme des Wasserstoffanteils und einem Anstieg des Wasserdampfanteils in Strömungsrichtung, wodurch die lokale Nernstspannung sinkt und die Konzentrationsverluste zunehmen. Auf der Sauerstoffseite führt der abfallende Sauerstoffanteil ebenfalls zu einem Anstieg der Konzentrationsverluste, wodurch bei Gleichstrom die Gesamtverluste in Strömungsrichtung zunehmen und zu einem Rückgang der Stromdichte führen. Bei entgegengesetzter Strömungsrichtung kehrt sich der Verlauf der Konzentrationsverluste auf der Sauerstoffseite jedoch um und die gesamten Verluste sind gleichmäßiger über die Brennstoffzelle verteilt, was bei vorgegebener Zellspannung auch zu einem gleichmäßigeren Verlauf der Stromdichte führt. Im Elektrolysebetrieb ist dieser Effekt nur sehr schwach ausgeprägt, was darauf zurückzuführen ist, dass in diesem Bereich auf der Sauerstoffseite Sauerstoff gebildet wird, wodurch einerseits die verhältnismäßige Änderung der Sauerstoffkonzentration geringer als im Brennstoffzellenbetrieb ist und andererseits der Anstieg der Sauerstoffkonzentration zu einer höheren Austauschstromdichte an der Sauerstoffelektrode und somit zu geringeren Aktivierungsverlusten führt. Außerdem nehmen die Aktivierungsverluste auf der Brennstoffseite im Elektrolysebetrieb stärker zu, worauf in Abschnitt 4.1.4 näher eingegangen wird, weshalb eine Veränderung der Aktivierungsüberspannung größere Stromdichteunterschiede verursacht.

4.1.4. Transferkoeffizient

Der Transferkoeffizient α beschreibt, wie sich das Verhältnis der Aktivierungsenergien und somit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion mit der Differenz des elektrischen Potentials bei der elektrochemischen Reaktion verändert. [15] Wie in den Grundlagen in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, wird dadurch einerseits der Zusammenhang zwischen Aktivierungsüberspannung und Stromdichte bei konstanter Austauschstromdichte und andererseits die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von den Stoffkonzentrationen der beteiligten Spezies beeinflusst. In Abbildung 4.5 ist der Verlauf der Aktivierungsüberspannung der Brennstoffelektrode über der Stromdichte bei konstanter Austauschstromdichte für die Bedingungen mit Wasserdampf aus Tabelle 4.1 bei unterschiedlichen Transferkoeffizienten dargestellt. Für einen Wert von $\alpha = 0,5$ (—) ergibt sich ein punktsymmetrischer Verlauf bezüglich des Ursprungs und die Verluste im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb sind gleich groß. Im Bereich geringer Stromdichten ist ein näherungsweise linearer Verlauf erkennbar, dessen Steigung nicht vom Wert des Transferkoeffizienten abhängig ist. Bei höheren Stromdichten ist für $\alpha > 0,5$ die Aktivierungsüberspannung bei einer positiven Stromdichte geringer als bei einer negativen, wodurch ein asymmetrisches Verhalten entsteht, welches sich mit zunehmendem Transferkoeffizienten verstärkt. Der Einfluss des Transferkoeffizienten ist dabei bei negativen Stromdichten, was entsprechend der Vorzeichenwahl dem Elektrolysebetrieb entspricht, deutlich größer als bei positiven.

Bei der experimentellen Untersuchung einer anodengestützten Brennstoffzelle, welche in Abschnitt 5.2 beschrieben ist, wurden sowohl ein starker Einfluss des Wasserdampfanteils auf der Brennstoffseite auf die Spannungsverluste als auch ein größerer Anstieg der Verluste im Elektrolysebetrieb gegenüber dem Brennstoffzellenbetrieb festgestellt. Daher wird vermutet, dass dieses Verhalten auf asymmetrische Aktivierungsverluste auf der Brennstoffseite zurückzuführen ist. Der Einfluss des Transferkoeffizienten auf die Simulationsergebnisse bei unterschiedlichen Volumenströmen und Gaszusammensetzungen auf der Brennstoffseite sowie Temperaturen wird im

4. Simulationsergebnisse

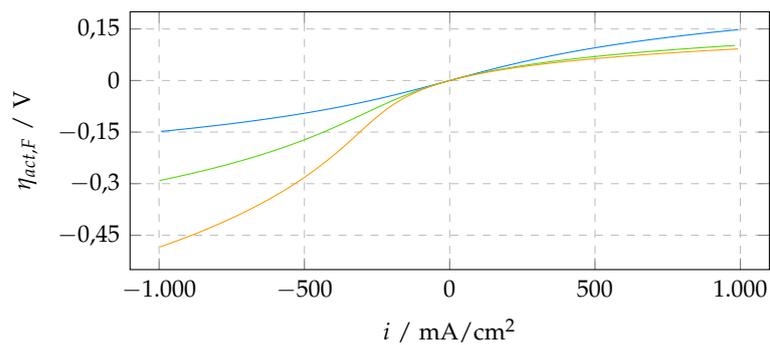


Abbildung 4.5.: Vergleich der Aktivierungsüberspannungen der Brennstoffelektrode bei einer Austauschstromdichte von 192 mA/cm^2 und einem Transferkoeffizienten von — 0,5, — 0,75 und — 0,85

Folgenden näher untersucht, wobei ein Wert von 0,75 aus der Literatur [31] mit einem höheren Wert von 0,85 verglichen wird.

In Abbildung 4.6 sind die Simulationsergebnisse sowie Messdaten für die Betriebsbedingungen mit Wasserdampf aus Tabelle 4.1 dargestellt. Der Vergleich der simulierten U/i -Kennlinien für unterschiedliche Transferkoeffizienten in Abbildung 4.6a zeigt für den höheren Transferkoeffizienten im Brennstoffzellenbetrieb mit zunehmender Stromdichte etwas geringere Verluste, während im Elektrolysebetrieb deutlich größere Verluste vorhergesagt werden. Die Nyquist-Diagramme in 4.6b und DRT-Spektren in 4.6c weisen darauf hin, dass der Unterschied dabei vor allem durch Vorgänge im Mittelfrequenzbereich zustande kommt, welche durch Aktivierungsverluste verursacht werden. Im Leerlauf überdecken sich die Nyquist-Diagramme, da die Aktivierungsverluste im Bereich geringer Stromdichten nahezu unabhängig vom Transferkoeffizienten sind und auch die Austauschstromdichte wegen des gleichen Anteils von Wasserstoff und Wasserdampf auf der Brennstoffseite entsprechend Gleichung 3.4 nahezu identisch ist. In den DRT-Spektren sind jedoch Unterschiede im Mittelfrequenzbereich zu erkennen, die einerseits auf die im Modell berücksichtigten Leckageeffekte, welche einem Strom auch im Leerlauf und eine Veränderung der Gaszusammensetzung verursachen, und andererseits auf methodenbedingte Schwankungen bei der Umrechnung des Impedanzspektrums zurückzuführen sind. Mit zunehmender Stromdichte sinkt der Mittelfrequenzanteil im Brennstoffzellenbetrieb und steigt wegen $\alpha > 0,5$ im Elektrolysebetrieb anfänglich, wobei die Veränderung bei höherem α größer ist. Zusätzlich steigt mit dem Transferkoeffizienten die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Wasserdampfkonzentration, was im Elektrolysebetrieb wegen der Abnahme des Wasserdampfanteils mit der Stromdichte zu einem noch stärkeren Anstieg der Aktivierungsverluste führt. Bei den Niederfrequenzanteilen, welche aus Transportvorgängen im Strömungskanal hervorgehen, ist die gleiche Tendenz wie bei den Mittelfrequenzanteilen, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß erkennbar, was ebenfalls auf die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Gaszusammensetzung zurückzuführen ist.

Im Vergleich zu den Messdaten weisen die Simulationsergebnisse im gesamten Bereich zu geringe Verluste auf, wobei die Abweichungen im Elektrolysebetrieb größer sind als im Brennstoffzellenbetrieb. Wie die Nyquist-Diagramme zeigen, ist zum einen der Hochfrequenzwiderstand bei den Messdaten größer als im Simulationsmodell. Dieser wurde für das Modell durch eine Ausgleichskurve in Abhängigkeit von der Temperatur aus den Messdaten bestimmt, welche aber Schwankungen aufwies, worauf im Abschnitt 5.2.2 näher eingegangen wird. Des Weiteren zeigen die Mittelfrequenzanteile der Messdaten eine noch stärkere Abhängigkeit von der Stromdichte als die Simulationsergebnisse, wobei die Ergebnisse mit dem höheren Transferkoeffizienten etwas näher an den gemessenen liegen. Zu guter Letzt ist der Niederfrequenzanteil in den simulierten

4. Simulationsergebnisse

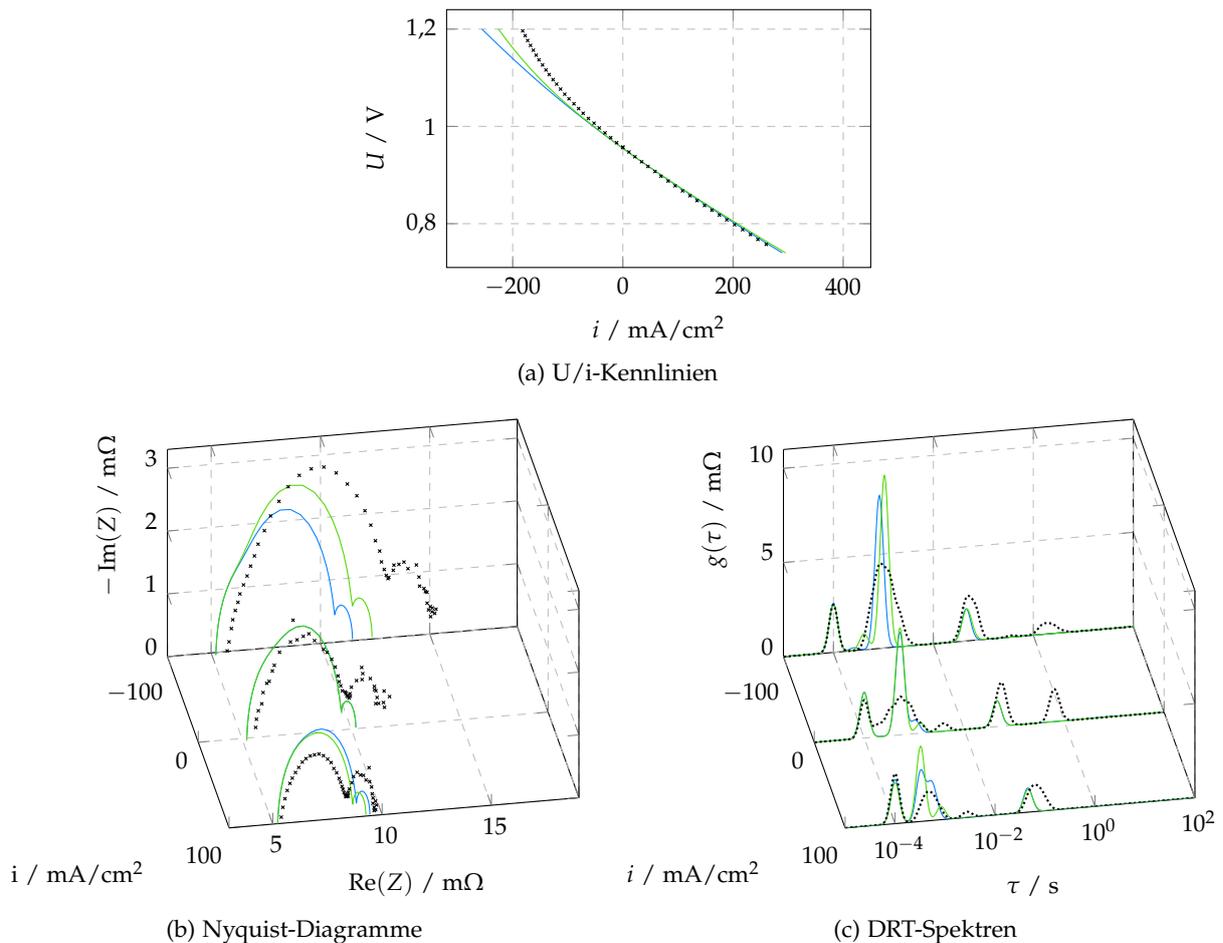


Abbildung 4.6.: Vergleich der Simulationsergebnisse für einen Transferkoeffizienten der brennstoffseitigen Reaktion von — 0,75 und — 0,85 mit ×····· Messdaten

Impedanzspektren geringer als der tatsächlich gemessene, was auf nicht im Modell berücksichtigte Vorgänge im Strömungskanal zurückzuführen sein könnte und im Abschnitt 4.1.1 diskutiert wurde. Wegen der Abhängigkeit der Aktivierungsverluste von der Gaszusammensetzung der stationären Lösung könnte auch der Unterschied in den Mittelfrequenzanteilen durch diese Effekte hervorgerufen werden. Die DRT-Spektren zeigen, dass die Zeitkonstanten der simulierten Ergebnisse mit jenen der gemessenen gut übereinstimmen, wobei in den Messdaten Anteile im Bereich von $\tau = 1$ s zu erkennen sind, welche durch die Streuung der Messdaten im niederfrequenten Bereich hervorgerufen werden. Lediglich die Zeitkonstante des kleinen Anteils im Bereich von $\tau = 2 \cdot 10^{-3}$ s wird in den Simulationsergebnissen zu gering vorhergesagt, was auf etwas zu hohe effektive Diffusionskoeffizienten für den Stofftransport in der Brennstoffelektrode hinweisen könnte.

Gaszusammensetzung

Wie bereits erwähnt, steigt mit dem Transferkoeffizienten die Abhängigkeit der Austauschstromdichte und somit der Aktivierungsverluste von der Gaszusammensetzung im Bereich der elektrochemischen Reaktion. Der Einfluss der Eintrittsgaszusammensetzung auf der Brennstoffseite wurde am Beispiel eines erhöhten Verhältnisses von Wasserstoff zu Wasserdampf bei gleichbleibendem

4. Simulationsergebnisse

Stickstoffanteil gegenüber den Ausgangsbedingungen untersucht. Die zugehörigen Simulationsergebnisse in Abbildung 4.7 zeigen, dass der höhere Transferkoeffizient im Vergleich zum kleineren wiederum zu geringeren Verlusten im Brennstoffzellen- und zu größeren im Elektrolysebetrieb führt. Durch das Verhältnis von Wasserdampf- zu Wasserstoffanteil ungleich eins hat der Transferkoeffizient auch im Leerlauf einen merklichen Einfluss auf die Aktivierungsverluste, wobei die Austauschstromdichte bei Wasserdampfpartialdrücken unterhalb des Bezugsdrucks mit zunehmendem Transferkoeffizienten stärker abnimmt, was an dem größeren Mittelfrequenzbogen in den Ergebnissen mit dem höheren Wert für α erkennbar ist. Im Brennstoffzellenbetrieb nimmt dieser Unterschied mit zunehmender Stromdichte jedoch einerseits wegen des stärkeren Abfalls der Verluste bei höherem Transferkoeffizienten und andererseits wegen des steigenden Wasserdampfanteils ab. Im Gegensatz dazu kehren sich diese Effekte im Elektrolysebetrieb um, weshalb die Mittel- und Niederfrequenzverluste mit größer werdendem Transferkoeffizienten zunehmen.

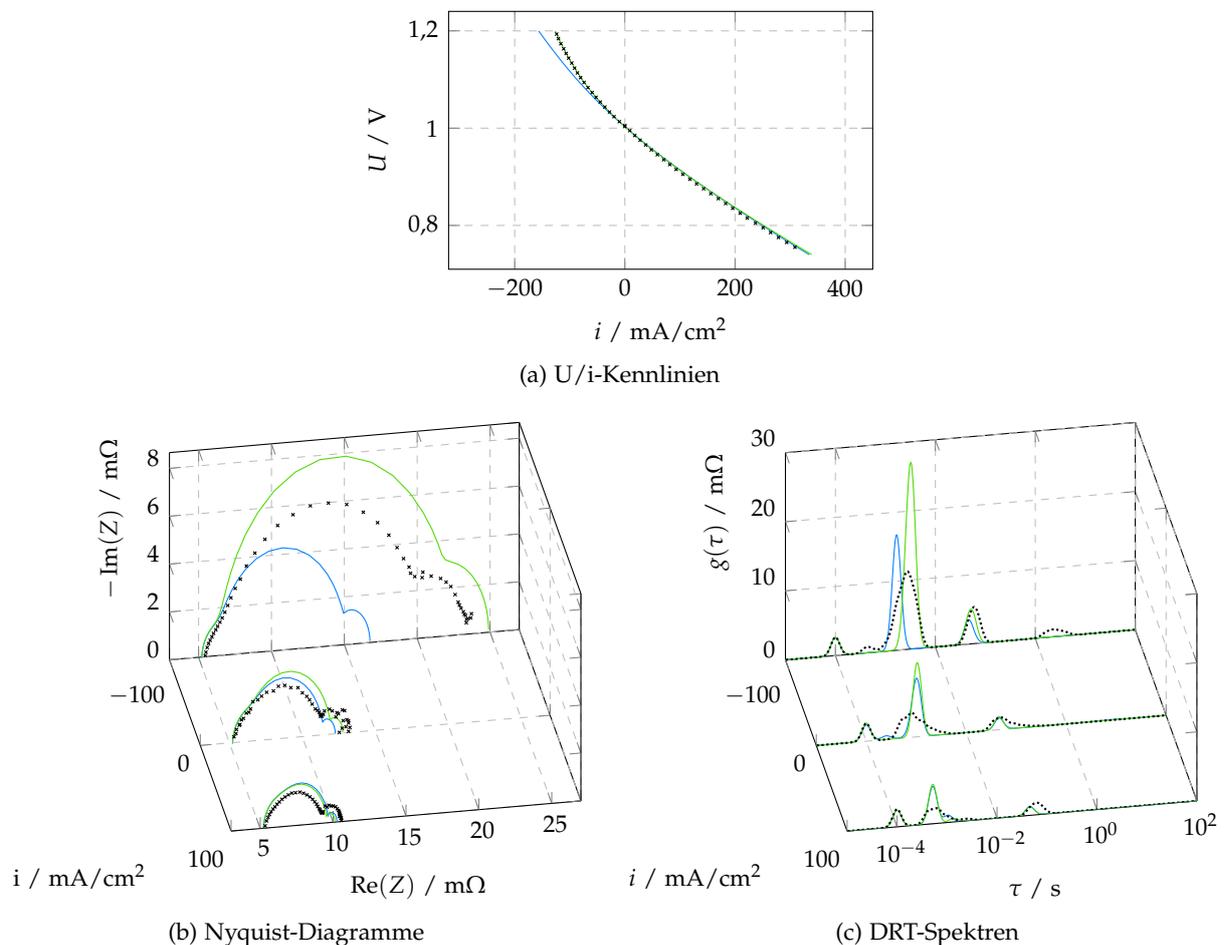


Abbildung 4.7.: Vergleich der Simulationsergebnisse für einen Transferkoeffizienten der brennstoffseitigen Reaktion von $\alpha = 0,75$ und $\alpha = 0,85$ mit $\times \cdots \cdots$ Messdaten bei einer geänderten Gaszusammensetzung von 45% H_2 , 15% H_2O und 40% N_2 auf der Brennstoffseite

Gegenüber den Messergebnissen zeigen die simulierten U/i-Kennlinien in Abbildung 4.7a für $\alpha = 0,85$ eine gute Übereinstimmung, während für $\alpha = 0,75$ vor allem im Elektrolysebetrieb mit steigender Stromdichte größere Abweichungen zu erkennen sind. In den Nyquist-Diagrammen in Abbildung 4.7b zeigt sich, dass im Elektrolysebetrieb die Mittelfrequenzbögen in den Simulationsergebnissen mit dem höheren Transferkoeffizienten im Vergleich zu den Messergebnissen zu

4. Simulationsergebnisse

groß und in denen mit dem geringeren Wert zu klein sind. Da in der Simulation jedoch Effekte vernachlässigt wurden, welche zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Gaszusammensetzung im Strömungsquerschnitt und somit zu größeren Aktivierungs- und Konzentrationsverlusten führen, würden für einen Wert von $\alpha = 0,85$ bei Berücksichtigung dieser Effekte vermutlich deutlich zu große Verluste vorhergesagt werden.

Volumenstrom

Neben der Gaszusammensetzung wurde auch der Volumenstrom auf der Brennstoffseite variiert, um den Einfluss auf die Simulationsergebnisse zu untersuchen. In Abbildung 4.8 sind dazu die Ergebnisse bei einer Verringerung des Volumenstroms auf der Brennstoffseite im Vergleich zu jenen in Abbildung 4.6 dargestellt. Die U/i-Kennlinien in 4.8a weisen dabei für den Fall des geringeren Volumenstroms einen steileren Verlauf auf, was dadurch verursacht wird, dass die gleiche statische Stromdichte bei einem geringeren Volumenstrom zu größeren Veränderungen der Gaszusammensetzung entlang der Brennstoffzelle und somit zu höheren Konzentrationsverlusten führt. Dieser Effekt ist auch in den größeren Niederfrequenzanteilen in den Impedanzspektren erkennbar, da bei geringeren Volumenströmen auch die Schwankungen in der Gaszusammensetzung durch die Stromamplituden bei der Impedanzmessung zunehmen. Zusätzlich verursacht die geringere Strömungsgeschwindigkeit bei geringeren Volumenströmen einen Anstieg der damit verbundenen Zeitkonstante, was in den DRT-Spektren in 4.8c erkennbar ist. Die Größe der Mittelfrequenzanteile verändert sich im dargestellten Stromdichtebereich kaum mit dem Volumenstrom, jedoch ist im Elektrolysebetrieb beim geringeren Volumenstrom eine größere Differenz zwischen den Ergebnissen bei unterschiedlichen Transferkoeffizienten erkennbar, welche durch die stärkere Veränderung der Gaszusammensetzung hervorgerufen wird.

Im Vergleich zu den Messdaten weisen die simulierten U/i-Kennlinien eine geringere Steigung und somit geringere Verluste auf. In den zugehörigen Nyquist-Diagrammen zeigt sich, dass dieser Unterschied hauptsächlich durch zu geringe Niederfrequenzanteile in den Simulationsergebnissen verursacht wird, was, wie bereits erwähnt, auf unberücksichtigte Effekte im Strömungskanal zurückzuführen ist. Zusätzlich sind die Mittelfrequenzanteile in den Simulationsdaten im Elektrolysebetrieb geringer als die gemessenen, wodurch die Abweichungen in diesem Bereich weiter zunehmen, während zu große Mittelfrequenzanteile im Brennstoffzellenbetrieb die Differenz teilweise ausgleichen. Gegenüber den Ergebnissen bei höheren Volumenströmen ist vor allem im Brennstoffzellenbetrieb eine größere Abweichung zwischen gemessenen und simulierten Daten zu erkennen, welche auf den größeren Anteil der Konzentrationsverluste im Strömungskanal am gesamten Spannungsverlust zurückzuführen ist. Die Zunahme des Niederfrequenzanteils sowie die Veränderung der zugehörigen Zeitkonstante in den Simulationsergebnissen zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Impedanzspektren, nur der Betrag dieses Anteils wird zu gering vorhergesagt.

Temperatur

Die Simulationsergebnisse für die beiden untersuchten Werte des Transferkoeffizienten sowie Messdaten bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Der Vergleich der simulierten U/i-Kennlinien zeigt, dass die Kennlinien mit zunehmender Temperatur flacher und die Spannungsverluste somit geringer werden. In den Nyquist-Diagrammen und DRT-Spektren ist

4. Simulationsergebnisse

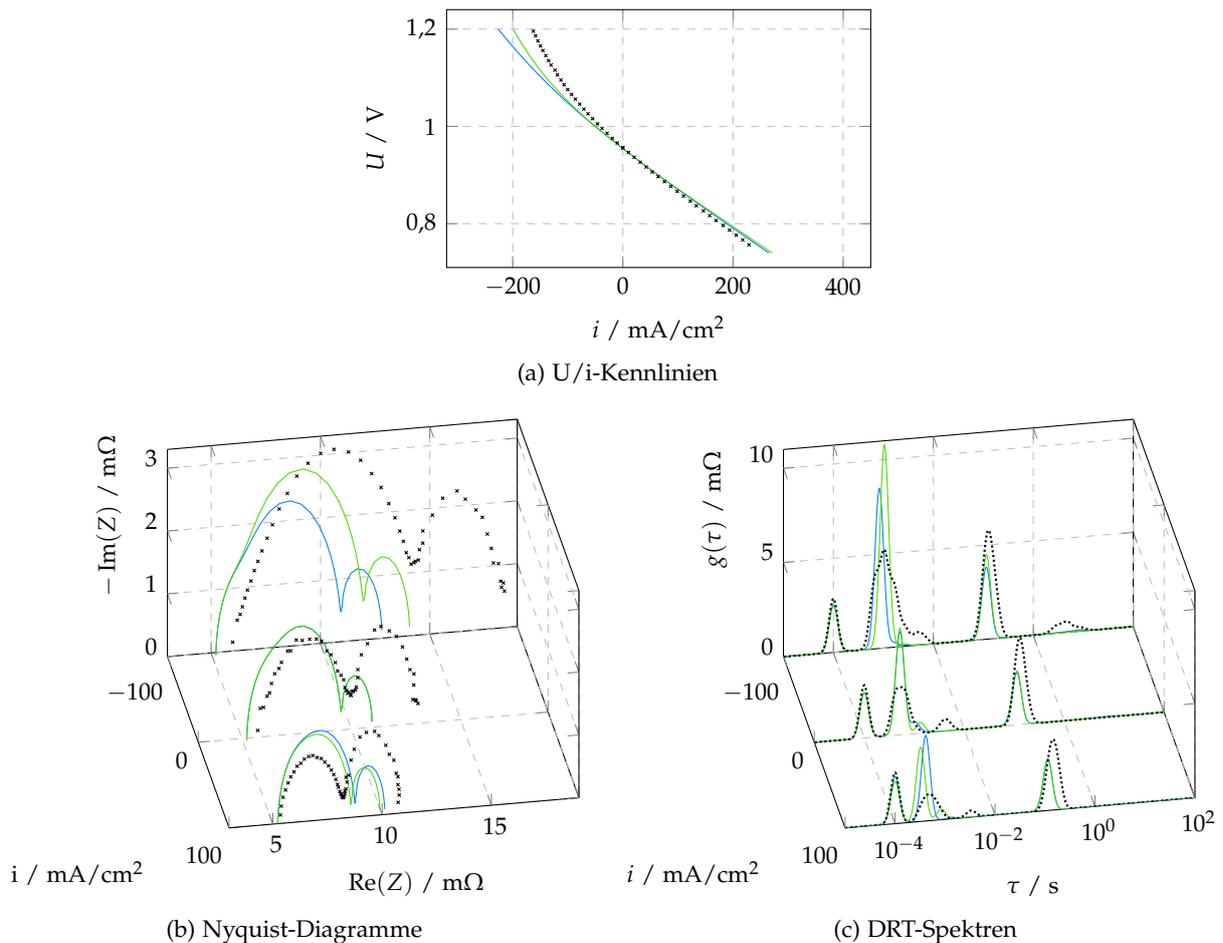
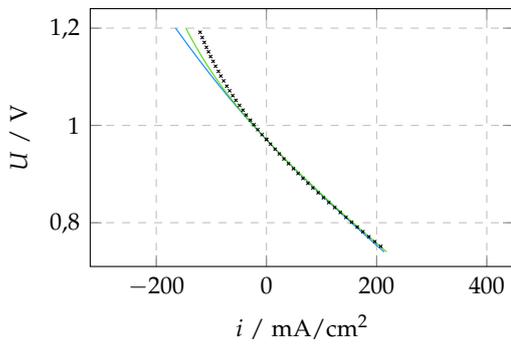


Abbildung 4.8.: Vergleich der Simulationsergebnisse für einen Transferkoeffizienten der brennstoffseitigen Reaktion von — 0,75 und — 0,85 mit ×······ Messdaten bei einem verringerten Volumenstrom von 0,851/min auf der Brennstoffseite

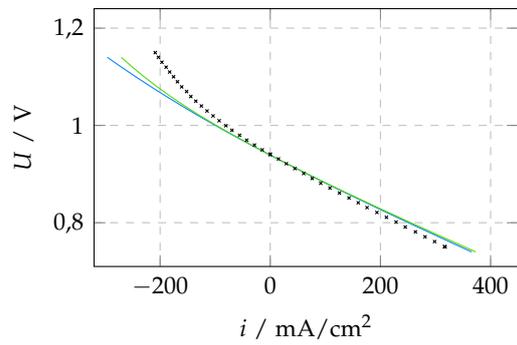
dabei erkennbar, dass diese Veränderung in erster Linie durch eine Abnahme des Mittelfrequenzanteils hervorgerufen wird, wobei die Skalierung der Achsen zu beachten ist. Zusätzlich nehmen auch der hochfrequente und der niederfrequente Anteil der Impedanz mit zunehmender Temperatur etwas ab, wobei die Abnahme des Niederfrequenzanteils am geringsten ist, wodurch dessen Anteil an der gesamten Impedanz steigt. Für den Einfluss des Transferkoeffizienten ist vor allem im Elektrolysebetrieb eine Veränderung mit der Temperatur zu erkennen, wobei mit zunehmender Temperatur die Unterschiede in den Mittelfrequenzanteilen bei gleicher Stromdichte geringer werden, was auf den damit verbundenen Rückgang der Aktivierungsverluste zurückzuführen ist.

Die Abweichungen zwischen den simulierten U/i-Kennlinien und den Messergebnissen steigen wegen des größer werdenden Einflusses der Niederfrequenzverluste mit der Temperatur an, welche vom Modell zu gering vorhergesagt werden. Außerdem weisen die Messdaten im Brennstoffzellenbetrieb bei der höheren Temperatur einen größeren Hochfrequenzwiderstand auf, welcher zu größeren Verlusten in diesem Bereich führt. Dieser Unterschied könnte auf Schwankungen des Kontaktwiderstandes bei den Messungen zurückzuführen sein, worauf in Abschnitt 5.2.2 eingegangen wird. Im Leerlauf liegen die Mittelfrequenzanteile der Simulationsergebnisse im Bereich der gemessenen, wobei bei der tieferen untersuchten Temperatur der simulierte Anteil

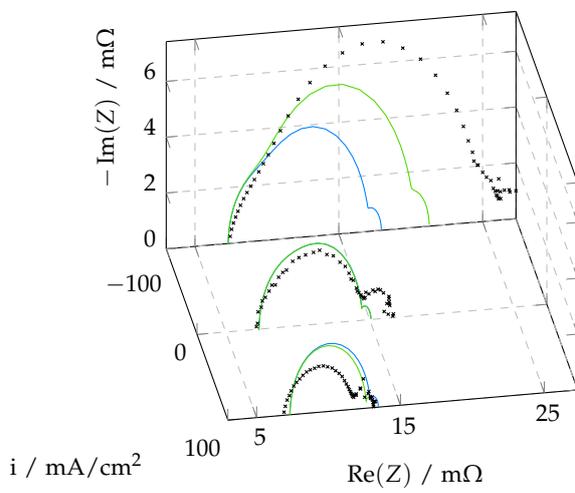
4. Simulationsergebnisse



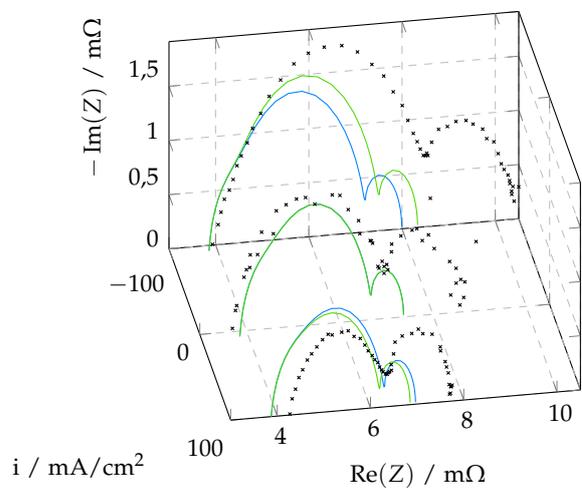
(a) U/i-Kennlinien 700 °C



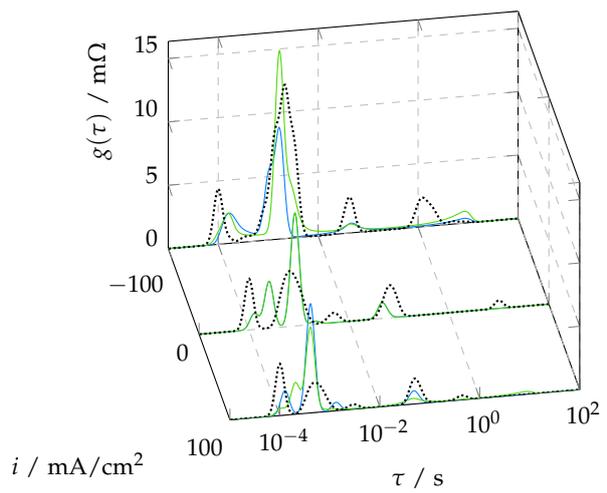
(b) U/i-Kennlinien 800 °C



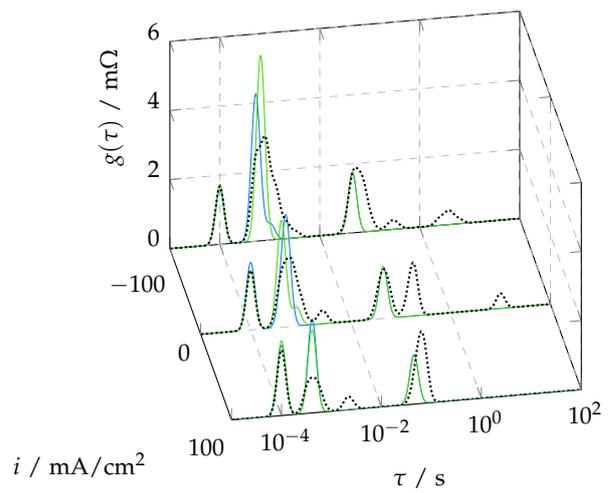
(c) Nyquist-Diagramme 700 °C



(d) Nyquist-Diagramme 800 °C



(e) DRT-Spektren 700 °C



(f) DRT-Spektren 800 °C

Abbildung 4.9.: Vergleich der Simulationsergebnisse für einen Transferkoeffizienten der brennstoffseitigen Reaktion von — 0,75 und — 0,85 mit \times Messdaten bei geänderter Temperatur

4. Simulationsergebnisse

etwas zu groß und bei der höheren etwas zu gering ist. Im Elektrolysebetrieb liefert das Simulationsmodell zu geringe Anteile im Mittelfrequenzbereich und im Brennstoffzellenbetrieb zu große, wobei die verhältnismäßige Abweichung zwischen den simulierten und gemessenen Anteilen bei allen untersuchten Temperaturen etwa gleich bleibt. In den DRT-Spektren in Abbildung 4.9e ist außerdem ein Unterschied in der Zeitkonstante des Hochfrequenzanteils erkennbar, was eventuell auf eine Temperaturabhängigkeit der damit verbundenen Kapazität an der Sauerstoffelektrode hinweisen könnte.

Relativer Fehler

Abschließend sind in Abbildung 4.10 die relativen Fehler als Abweichung der simulierten gegenüber den gemessenen Zellspannungen bezogen auf die gemessenen Werte bei einer mittleren Stromdichte von -100 mA/cm^2 im Elektrolyse- und 200 mA/cm^2 im Brennstoffzellenbetrieb für die beiden untersuchten Werte des Transferkoeffizienten und die unterschiedlichen Betriebsbedingungen dargestellt. Mit abnehmendem Wasserdampfanteil und Volumenstrom auf der Brennstoffseite sowie mit zunehmender Temperatur steigt der Einfluss der Konzentrationsverluste, welche in der Simulation zu gering vorhergesagt werden und somit zu einer geringeren Zellspannung im Elektrolyse- und zu einer höheren im Brennstoffzellenbetrieb führen. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Einfluss der Aktivierungsverluste zu, für welche die Simulation wegen der Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration im Elektrolysebetrieb zu geringe und im Brennstoffzellenbetrieb zu große Werte liefert. Somit summieren sich die Fehler im Elektrolysebetrieb, während sich die Abweichungen im Brennstoffzellenbetrieb wegen der unterschiedlichen Tendenzen teilweise aufheben. Ein höherer Transferkoeffizient führt einerseits zu größeren Aktivierungsverlusten im Elektrolyse- und zu geringeren im Brennstoffzellenbetrieb und andererseits erhöht sich auch die Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung, wodurch sich in Summe geringere Fehler im Elektrolysebetrieb und tendenziell höhere im Brennstoffzellenbetrieb ergeben. Lediglich bei der geringeren Temperatur von 700°C liefert der höhere Transferkoeffizient im Brennstoffzellenbetrieb einen kleineren Fehler, da in diesem Bereich die Abweichung durch den Aktivierungsverlust dominiert.

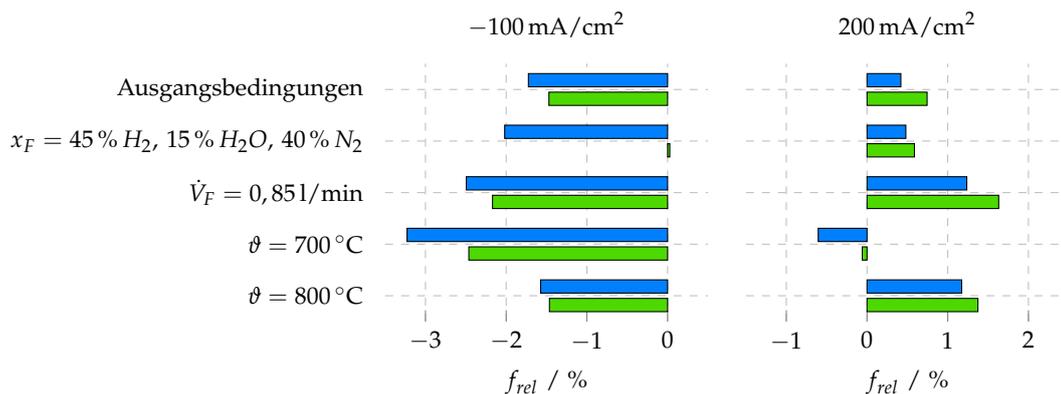


Abbildung 4.10.: Vergleich des relativen Fehlers der simulierten gegenüber den gemessenen Zellspannungen im Elektrolyse- und Brennstoffzellenbetrieb für einen Transferkoeffizienten von \blacksquare 0,75 und \blacksquare 0,85 bei Variation einzelner Betriebsparameter

Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass die Simulationsergebnisse mit einem Transferkoeffizienten von 0,85 im Mittel zwar näher an den Messergebnissen liegen, die Aktivierungsverluste bei geringen Wasserdampfkonzentrationen jedoch überschätzt werden. Die grundsätzlichen Tendenzen

4. Simulationsergebnisse

bei Variation der Betriebsparameter werden daher bei einem Wert von 0,75 besser abgebildet, wobei die Verluste tendenziell zu gering vorhergesagt werden. Da aber im Modell die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Position im Strömungsquerschnitt vernachlässigt wurde, was auch einen Einfluss auf die Aktivierungsverluste hat, sind diese Abweichungen plausibel und eine Berücksichtigung dieser Effekte im Modell könnte zu einer Verbesserung der Genauigkeit führen.

4.2. Verlustaufteilung

Entscheidend für die Wahl geeigneter Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle zur Minimierung der auftretenden Verluste ist die Kenntnis über die Beiträge der einzelnen Verlustmechanismen. Aus den Ergebnissen des Polarisationsmodells kann dabei einerseits die Aufteilung der Spannungsverluste und andererseits die Zusammensetzung des gesamten Verlusts ermittelt werden, wobei letzterer vom betrachteten System abhängig ist. Vor allem die Anteile der Spannungsverluste sind aber experimentell nur mit hohem Aufwand über stationäre Messungen bestimmbar, weshalb häufig Untersuchungen mittels einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Identifikation der ablaufenden Prozesse durchgeführt werden. Für die Simulationsergebnisse des Impedanzmodells kann eine Zuordnung der Impedanzanteile zu den jeweiligen Prozessen erfolgen, wodurch auch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der gemessenen Impedanzspektren möglich sind. Die bei der Simulation zur Ermittlung der Verlustaufteilung verwendeten Betriebsbedingungen sind in Tabelle 4.2 angeführt, wobei eine symmetrische Gaszusammensetzung von Wasserstoff und Wasserdampf sowie ein konstanter Volumenstrom mit einer stöchiometrischen Maximalstromdichte von 420 mA/cm^2 gewählt wurde, sodass auch Effekte im Bereich hoher Brennstoffausnutzung erkennbar sind. Entsprechend den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.2 wurde für die Simulation eine Unterteilung der Brennstoffzelle in 15 Segmente gewählt.

Tabelle 4.2.: Simulierte Betriebsbedingungen für die Ermittlung der Verlustaufteilung

Parameter	Wert
Temperatur	750 °C
Gaszusammensetzung Brennstoffseite	30 % H_2 , 30 % H_2O , 40 % N_2
Volumenstrom Brennstoffseite	0,851/min
Gaszusammensetzung Sauerstoffseite	21 % O_2 , 79 % N_2
Volumenstrom Sauerstoffseite	1,61/min

4.2.1. Polarisationskennlinie und Wirkungsgrad

Wie bereits im Abschnitt 2.2.4 erwähnt wurde, können die Verluste bei der Energieumwandlung in Brennstoffzellen in thermodynamische Verluste, Spannungsverluste sowie Verluste durch unvollständige Brennstoffausnutzung eingeteilt werden. Die Spannungsverluste können dabei weiter in Konzentrations-, Aktivierungs- und ohmsche Verluste unterteilt werden, auf welche in Abschnitt 2.2.3 eingegangen wurde. Die Polarisationskennlinie, der Verlauf des Wirkungsgrads beziehungsweise der Leistungsziffer über der Stromdichte sowie die Zusammensetzung der Kennlinien aus den einzelnen Verlustanteilen ermittelt aus Simulationsergebnissen sind in

4. Simulationsergebnisse

Abbildung 4.11 dargestellt. Positive Werte für die mittlere Stromdichte i weisen dabei auf einen Brennstoffzellenbetrieb, negative Werte auf einen Elektrolysebetrieb hin.

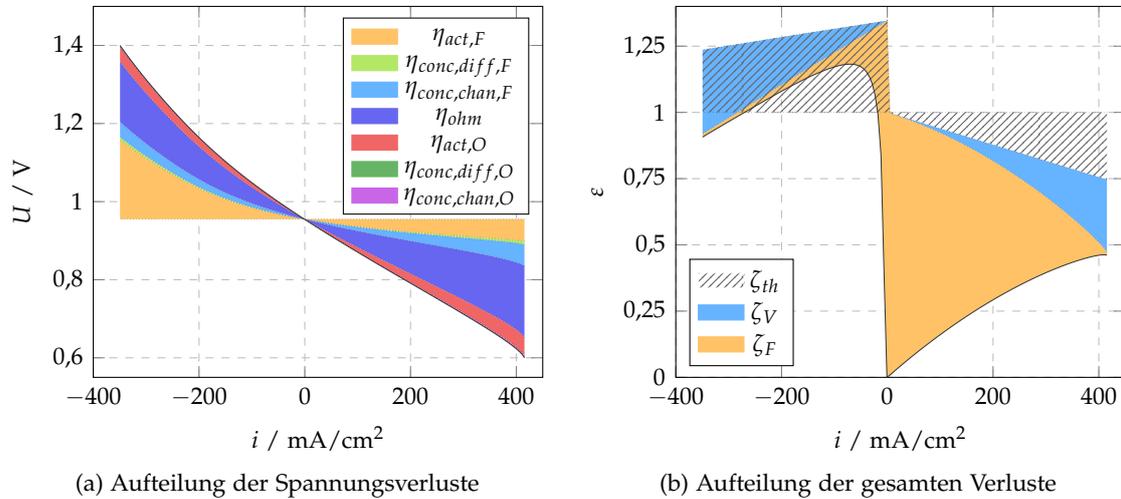


Abbildung 4.11.: Aufteilung der Spannungsverluste und der gesamten Verluste

Die U/i -Kennlinie in Abbildung 4.11a weist für die genannten Betriebsbedingungen im Brennstoffzellenbetrieb einen annähernd linearen Verlauf auf, bis im Bereich hoher Brennstoffausnutzung ein steiler Abfall eintritt. Die Verlustaufteilung zeigt, dass in diesem Bereich die ohmschen Überspannungen (η_{ohm}) überwiegen, gefolgt von Aktivierungsüberspannungen auf der Brennstoff- ($\eta_{act,F}$) und der Sauerstoffseite ($\eta_{act,O}$) sowie der Änderung der lokalen Nernstspannung durch Veränderung der Gaszusammensetzung im Strömungskanal auf der Brennstoffseite ($\eta_{conc,chan,F}$). Die Konzentrationsüberspannungen durch den begrenzten Stofftransport in der Brennstoffelektrode ($\eta_{conc,diff,F}$) und die Abnahme des Sauerstoffanteils auf der Sauerstoffseite ($\eta_{conc,chan,O}$) verursachen nur einen geringen Anteil an den gesamten Überspannungen. Die Verluste durch den begrenzten Stofftransport in der Sauerstoffelektrode ($\eta_{conc,diff,O}$) sind wegen der geringen Schichtstärke dieser Elektrode marginal.

Im Elektrolysebetrieb ergibt sich mit zunehmender Stromdichte erst ein progressiver Verlauf der Zellspannung, welcher bei hohen Spannungen wieder in einen leicht degressiven Verlauf übergeht. Dieses Verhalten wird in erster Linie durch Aktivierungsüberspannungen auf der Brennstoffseite verursacht, welche den größten Anteil der Überspannungen in diesem Bereich verursachen und deren Asymmetrie aus dem Transferkoeffizienten ungleich 0,5 resultiert, worauf bereits in Abschnitt 4.1.4 eingegangen wurde. Durch die im Modell angenommene Leckage verschiebt sich die Gaszusammensetzung am Eintritt hin zu etwas höheren Wasserdampf- und zu geringeren Wasserstoffkonzentrationen, was auch eine Asymmetrie der Konzentrationsüberspannungen im Strömungskanal bewirkt. Wegen der Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Sauerstoffkonzentration und dem Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Elektrolysebetrieb ergeben sich im Vergleich zum Brennstoffbetrieb geringere Aktivierungsüberspannungen auf der Sauerstoffseite.

Die Aufteilung der gesamten Verluste gemäß den Definitionen aus Abschnitt 2.2.4 ist in Abbildung 4.11b dargestellt. Im Leerlauf erfolgt keine nutzbringende Umwandlung der chemischen Energie des Brennstoffes in elektrische Energie und die Verluste entstehen somit vollständig durch die ungenutzte Brennstoffmenge. Im Brennstoffzellenbetrieb sinken diese Verluste bei konstantem Brennstoffvolumenstrom mit zunehmender Stromdichte, während der Anteil der thermodyna-

4. Simulationsergebnisse

mischen und die Spannungsverluste ansteigt, welche zu einer Wärmefreisetzung führen. Die thermodynamischen Verluste entsprechen dabei der Wärme, die im reversiblen Fall freigesetzt wird, und nehmen linear mit der Stromdichte und der damit verbundenen Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion zu. Im Gegensatz dazu steigen die Überspannungen mit der Stromdichte an, wodurch ein progressiver Verlauf der Spannungsverluste zustande kommt. Für den Elektrolysebetrieb stellt die Wärme, die bei der Reaktion zugeführt werden muss, einen Gewinn dar, weil diese in der verwendeten Definition nicht als Aufwand gewertet wird und die notwendige elektrische Energie verringert. Dieser Anteil nimmt jedoch mit zunehmender Stromdichte ab, da als Bezugsgröße die zuzuführende elektrische Leistung gewählt wurde, welche wegen des Anstieges der Zellspannung mit der Stromdichte überproportional zunimmt. Bei geringen Stromdichten dominieren die Leckageeffekte, welche einen Brennstoffverbrauch verursachen und somit dazu führen, dass erst ab einer entsprechenden Stromdichte effektiv Brennstoff produziert wird. Mit zunehmender Stromdichte nimmt dieser Anteil schnell ab, während die Spannungsverluste wie im Brennstoffzellenbetrieb zu einer Wärmefreisetzung beziehungsweise zu einer Verringerung der zuzuführenden Wärme führen und mit der Stromdichte überproportional zunehmen.

4.2.2. Impedanzspektrum

Um einerseits die vorhergesagte Verlustaufteilung des Zellmodells anhand von Impedanzmessdaten überprüfen zu können und andererseits die gemessenen Daten besser interpretieren zu können, wurde aus den Modellgleichungen auch das Impedanzverhalten abgeleitet, was im Abschnitt 3.4 beschrieben wurde. Durch die Unterteilung in Zellsegmente erhält man jedoch für jedes Segment unterschiedliche Anteile der einzelnen Verluste, welche für eine Auswertung der gesamten Impedanz erst zu einem resultierenden Ersatzschaltbild umgerechnet werden müssen. Die dabei verwendete Umrechnung ist im Anhang B beschrieben. Außerdem ist anzumerken, dass verschiedene elektrische Ersatzschaltbilder bei entsprechender Wahl der Parameterwerte identische Impedanzspektren aufweisen können, weshalb die Verlustzuordnung nicht eindeutig erfolgen und die physikalische Richtigkeit des Modells auf diese Weise nicht überprüft werden kann. [52] In Abbildung 4.12 sind die Simulationsergebnisse des Impedanzmodells in Form von Nyquist-Diagrammen und der zugehörigen DRT-Spektren aufgeteilt in Anteile der Brennstoff- und Sauerstoffseite bei verschiedenen Stromdichten für die Bedingungen in Tabelle 4.2 dargestellt.

Die Nyquist-Diagramme in 4.12a weisen dabei drei größere Verlustbögen auf, wobei die beiden bei höheren Frequenzen mit zunehmender Stromdichte im Brennstoffzellenbetrieb ineinander übergehen und schließlich kaum noch zu unterscheiden sind. Der mittel- und der niederfrequente Bogen nehmen im Elektrolysebetrieb deutlich zu, während die Veränderung mit der Stromdichte im Brennstoffzellenbetrieb eher gering ist. Der Realteil der Impedanz bei tiefen Frequenzen entspricht der Steigung der Polarisationskennlinie bei der jeweiligen Stromdichte und der konstante Wert im Brennstoffzellen- und der Anstieg im Elektrolysebereich deckt sich somit mit dem Verlauf der Kennlinie in Abbildung 4.11a. Auch die Aufteilung in die Verlustanteile stimmt qualitativ überein, jedoch kommt es im zeitabhängigen Verhalten zu Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Effekten, wodurch Abweichungen hervorgerufen werden können. Beispielsweise nimmt der Niederfrequenzanteil in den Nyquist-Diagrammen im Elektrolysebereich deutlich zu, während der zugehörige Anteil in der Polarisationskennlinie im gleichen Stromdichtebereich näherungsweise linear zunimmt. Der Unterschied kann durch die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Gaszusammensetzung erklärt werden, wodurch die niederfrequenten Transportvorgänge im

4. Simulationsergebnisse

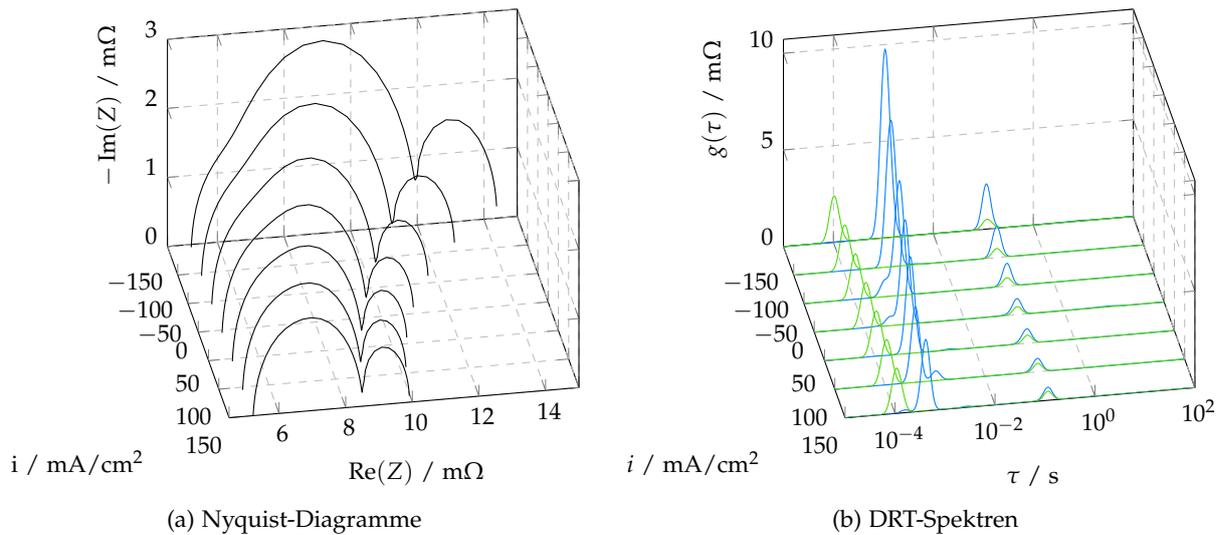


Abbildung 4.12.: Nyquist-Diagramme und zugehörige DRT-Spektren aufgeteilt in Prozesse auf der — Brennstoff- und der — Sauerstoffseite bei unterschiedlichen Stromdichten

Strömungskanal auch zu einer Veränderung der höherfrequenten Anteile des Ladungstransfers verursachen.

In den DRT-Spektren in Abbildung 4.12b zeigt sich, dass im verwendeten Zellmodell der Prozess bei hoher Frequenz sowie ein Anteil des Niederfrequenzprozesses der Sauerstoffseite (—) zugeordnet werden, wobei ersterer aus Aktivierungsverlusten und letzterer aus Transportvorgängen im Strömungskanal hervorgeht. Der mittlere Bogen entsteht auf der Brennstoffseite (—) und hauptsächlich durch Aktivierungsverluste, aber auch der Stofftransport durch die Elektrode weist eine Zeitkonstante in diesem Bereich auf. So kann für ein endliches Warburg-Element die Zeitkonstante des größten Anteils im Spektrum über

$$\tau_{mW} = \frac{2 \cdot \delta^2}{5 \cdot D_m} \quad (4.1)$$

mit der Länge der Diffusionsschicht δ und dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_m der Komponente m berechnet werden. [29] Für die gegebenen Parameterwerte aus Abschnitt 3.2 liegt dieser Wert für Wasserstoff im Bereich von $9 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ und für Wasserdampf bei etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, wobei auch in den DRT-Spektren geringe Anteile in diesen Bereichen zu erkennen sind. Durch die kapazitiven Effekte im Bereich der Dreiphasengrenze kann es aber auch zu einer Verschiebung der Zeitkonstanten hin zu höheren Werten kommen. Der Anstieg des niederfrequenten Anteils im Elektrolysebetrieb wird durch Transportvorgänge im Strömungskanal hauptsächlich auf der Brennstoffseite in Verbindung mit der Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Wasserdampfkonzentration hervorgerufen.

5. Experimentelle Untersuchung

Neben der Entwicklung und Implementierung eines physikalischen Modells zur numerischen Untersuchung von Festoxidbrennstoffzellen wurden auch experimentelle Versuche an zwei Einzelzellen mit unterschiedlichem Zellaufbau sowie an einem Stack bestehend aus zehn Zellen durchgeführt. Dabei wurden die Polarisationskennlinien und Impedanzspektren bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen gemessen, ausgewertet und miteinander verglichen, um das Betriebsverhalten und die auftretenden Verluste zu untersuchen. In diesem Kapitel werden der Aufbau und die Durchführung der einzelnen Versuche beschrieben und die zugehörigen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

5.1. Einzelzellenuntersuchung

Auch wenn in praktischen Anwendungen üblicherweise mehrere Einzelzellen zu einem Stack zusammengeschlossen werden, wodurch abhängig vom Stackdesign Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Stackkomponenten und ungleichmäßige Temperatur- und Gasverteilungen innerhalb des Stacks auftreten können, sind Untersuchungen an Einzelzellen hilfreich, um die Vorgänge in Brennstoffzellen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu verstehen. Einerseits können durch entsprechende Maßnahmen im Versuchsaufbau die Einflussgrößen bei der Untersuchung einzelner Brennstoffzellen besser kontrolliert und Störeinflüsse reduziert werden und andererseits sind Größen wie die Temperaturverteilung messtechnisch besser zugänglich. [20, 46] Im Zuge dieser Arbeit wurden Versuchsreihen an zwei planaren Festoxidbrennstoffzellen mit einer Größe von 10×10 cm und einer elektrochemisch aktiven Fläche von 80 cm^2 durchgeführt. Dabei handelte es sich um eine anoden- und eine elektrolytgestützte Brennstoffzelle, die Unterschiede bezüglich Zellaufbau, Materialien und Hersteller aufwiesen. Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung bei der Untersuchung der Einzelzellen werden im Folgenden näher beschrieben.

5.1.1. Einzelzellenprüfstand

Der Aufbau des Prüfstandes zur Untersuchung von Einzelzellen ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Gasversorgung erfolgt aus einem Gaslager über Durchflussregelventile, welche auf Standardbedingungen bei 293 K und 1 bar kalibriert sind. Auf der Brennstoffseite wurden Gasgemische aus Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf verwendet, wobei der trockene Gastrom für Messungen mit Wasserdampf über einen Bubbler geführt wurde, der über eine Temperaturregelung mit einem Heizstab auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Auf der Sauerstoffseite wurde synthetische Luft aus dem Gaslager verwendet, nur bei einzelnen Versuchen zur Bestimmung des Einflusses der Gaszusammensetzung auf der Sauerstoffseite wurden Stickstoff und Sauerstoff im entsprechenden Verhältnis gemischt. Die Gase wurden vor dem Eintritt in den Ofen über eine Begleitheizung auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgewärmt. Zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung wurden

5. Experimentelle Untersuchung

Gasanalytoren verwendet, welche einen Mindestvolumenstrom voraussetzten und somit die möglichen Volumenströme nach unten begrenzten. Die Temperatur der Gase am Ein- und Austritt, die des Zellhalters sowie die Ofentemperatur wurden mithilfe von Typ-N Thermoelementen erfasst, wobei die Ofentemperatur über elektrische Heizelemente geregelt wurde. Das Kombinationsgerät BioLogic SP-150 zur Messung von Impedanzdaten und zur Belastung oder Versorgung der Zelle mit elektrischer Energie wurde zur Einstellung der gewünschten Werte für Spannung oder Strom und zur Aufzeichnung der Messdaten verwendet. Mit dem zugehörigen Booster VMP3B-80 wurde der zulässige Strombereich auf ± 80 A erweitert, aber auch der Spannungsbereich auf ± 3 V und die maximale Frequenz auf 10 kHz reduziert.

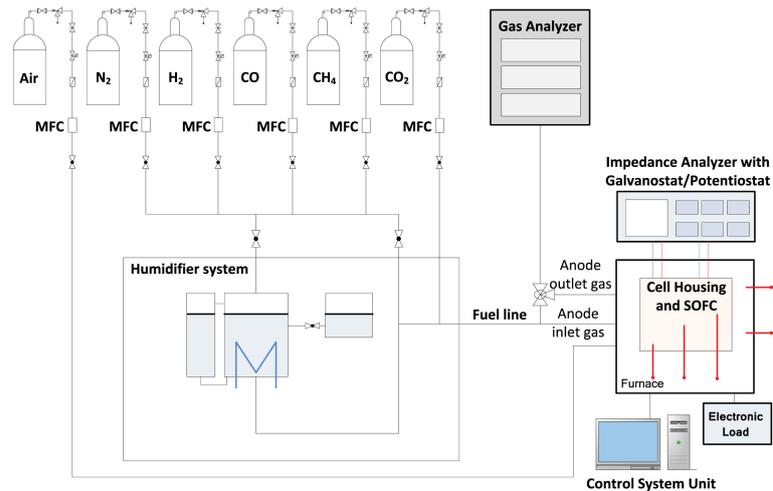
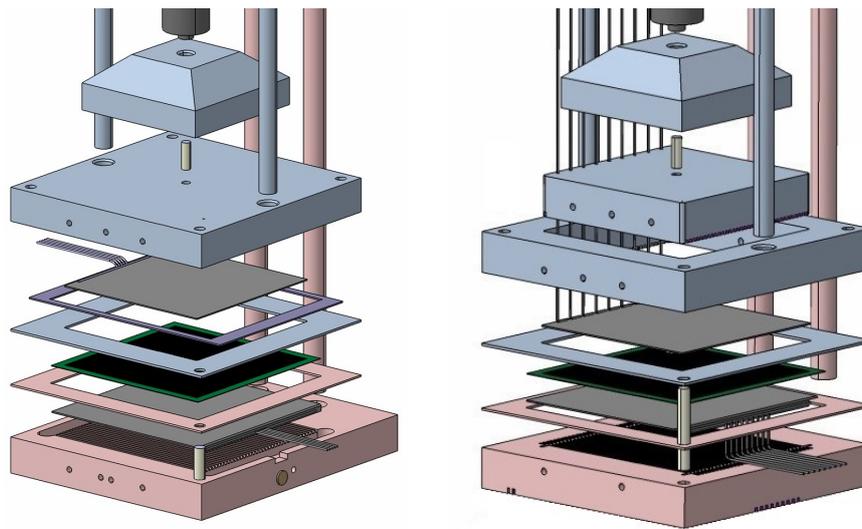


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des Einzelzellenprüfstandes [17]

Der Zellhalter wurde in einer früheren Masterarbeit [55] entwickelt und ist in Abbildung 5.2a dargestellt. Die Zu- und Abführung der Gase erfolgt im Ofen über Keramikleitungen, welche mit den Trägerplatten aus Aluminiumoxid verbunden sind. In den Platten befinden sich Strömungskanäle zur gleichmäßigen Verteilung der Gase über die elektrochemisch aktive Fläche. Die Kontaktierung der Zelle erfolgte auf der Brennstoffseite über ein Nickel- und auf der Sauerstoffseite über ein Platinnetz. Zur Trennung der beiden Gasseiten wurde Glaslot zwischen der Zelle und dem Rahmen auf der Sauerstoffseite verwendet. Der Rahmen selbst wurde über eine Aluminiumoxidschaumdichtung zum Längenausgleich gegenüber der Platte auf der Sauerstoffseite abgedichtet. Die Temperaturmessung in den Zellhaltern erfolgte in entsprechenden Bohrungen an je sechs Stellen, welche in zwei Reihen mit je drei Messpunkten in Strömungsrichtung zwischen Ein- und Austritt der Gase angeordnet sind. Eine Reihe verläuft dabei in der Mitte und die zweite am Rand der elektrochemisch aktiven Zellfläche. Dadurch können Temperaturunterschiede in den Platten sowohl in Strömungsrichtung als auch quer dazu erfasst werden. Der Aufbau wurde über einen pneumatischen Zylinder mechanisch belastet, um die Kontaktierung zwischen der Brennstoffzelle und den Netzen zu verbessern. Da die elektrolytgestützte Brennstoffzelle bei ungleichmäßiger Belastung wegen der geringen Dicke sehr leicht beschädigt wird, wurde für diese Zelle auf der Sauerstoffseite eine zweiteilige Platte verwendet, welche in Abbildung 5.2b dargestellt ist. Die Platte weist dabei eine Freistellung für einen Stempel mit der Größe der elektrochemisch aktiven Fläche auf, über welchen die mechanische Last aufgebracht wird. Dadurch kann ein Längenausgleich erfolgen, weshalb eine gleichmäßigere und definiertere mechanische Belastung der Zelle erreicht werden kann und keine zusätzliche Dichtung zwischen Platte und Rahmen notwendig ist. Die Belastung der Dichtspalte erfolgte jedoch bei diesem Aufbau nur über das Eigengewicht des Zellhalters, was sich negativ auf die Dichtheit auswirkt.

5. Experimentelle Untersuchung



(a) Einteilige Platte auf Sauerstoffseite (b) Zweiteilige Platte auf Sauerstoffseite

Abbildung 5.2.: Explosionsdarstellung der Zellhaltervarianten [55]

5.1.2. Versuchsvorbereitung

Bevor die Brennstoffzelle getestet werden kann, muss sie auf Betriebstemperatur gebracht und das Nickeloxid in der Brennstoffelektrode zu metallischem Nickel reduziert werden. Der Aufheizvorgang darf wegen der eingesetzten Keramikwerkstoffe und der damit verbundenen Gefahr von Beschädigungen durch thermomechanische Belastungen nur mit einer geringen Temperaturänderungsrate von maximal 1 K/min erfolgen, wobei je nach verwendeten Dichtelementen auch Verweilzeiten bei bestimmten Temperaturen einzuhalten sind. [17] Während des Aufheizvorganges wurde die Zelle auf der Brennstoffseite mit Stickstoff und auf der Sauerstoffseite mit Luft angeströmt. Die Abfolge der Temperatur und der Gaszusammensetzung bei der Reduktion des Nickeloxids in der Brennstoffelektrode kann einen Einfluss auf das spätere Zellverhalten haben. [56] Für die untersuchten Brennstoffzellen wurde die von der Firma CeramTec vorgegebene Reduktionsprozedur verwendet, um die Ergebnisse mit anderen Messungen vergleichen zu können, welche nach der gleichen Prozedur vorbereitet wurden. Abschließend wurde eine Referenzmessung bei 50 % H_2 und 50 % N_2 auf der Brennstoffseite und Luft auf der Sauerstoffseite bei einem Volumenstrom von 2 l/min auf beiden Seiten durchgeführt, wobei die Gaszusammensetzung im Leerlauf vor und nach der Zelle gemessen wurde, um die Dichtheit des Systems zu überprüfen.

5.1.3. Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung des Zellverhaltens wurde die Polarisationskurve und in den gewählten Betriebspunkten die Zellimpedanz ermittelt, wobei zuerst die Polarisationskurve erfasst wurde, um daraus die maximale Stromdichte für die Impedanzmessung festzulegen. Dazu wurde nach Erreichen konstanter Werte für Leerlaufspannung, Temperatur und Gaszusammensetzung im Abgas die Leerlaufspannung zur Kontrolle für 2 min gemessen, bevor die Zelle mit einer konstanten Änderungsgeschwindigkeit der Spannung von 0,5 mV/s bis zur Zielspannung belastet wurde. Bei der Wahl des zulässigen Spannungsbereichs wurde versucht, eine Degradation der Zelle zu vermeiden,

5. Experimentelle Untersuchung

wobei entsprechende Richtwerte aus der Literatur herangezogen wurden. Im Brennstoffzellenbetrieb wurde bei 800 °C eine Spannung von 0,7 V und bei geringeren Temperaturen eine Spannung von 0,75 V nicht unterschritten, um Nickeloxidation zu vermeiden. [17] Im Elektrolysebetrieb wurde ein Verhältnis von $(E - E_N)/E < 0,2$ eingehalten, da bei höheren Werten eine Delamination der Sauerstoffelektrode beobachtet wurde. [57] Nach Erreichen der Zielspannung wurde diese für 2 min gehalten, bevor der Strom mit einer Geschwindigkeit von 40 mA/s wieder verringert wurde, was bei einer elektrochemisch aktiven Fläche von 80 cm² einer Änderung der Stromdichte von 0,5 mA/(cm²·s) entspricht.

Nach einer Wartezeit, die auf die Betriebsbedingungen und die damit verbundenen Temperaturveränderungen abgestimmt wurde und etwa 20 min betrug, wurden die Impedanzmessungen durchgeführt. Der Strom wurde zwischen den Betriebspunkten mit 0,12 A Schritten in einem zeitlichen Abstand von 3 s erhöht und vor der Messung wurde der Strom für 2 min konstant gehalten. Die Zellimpedanz wurde stromgesteuert mit einer Wechselstromamplitude von 4 % des Gleichstromanteils des jeweiligen Betriebspunktes gemessen und im Leerlauf wurde eine Amplitude von 0,4 mA/cm² bei trockenen Messungen und 0,8 mA/cm² bei Messungen mit Wasserdampf verwendet. In jedem Betriebspunkt wurde die Impedanz in einem Frequenzbereich von 10 kHz bis 100 mHz mit zehn Punkten pro Dekade aufgezeichnet, wobei die maximale Frequenz durch den verwendeten Booster begrenzt wurde. Die Messung erfolgte bei jeder Frequenz separat beginnend bei der höchsten Frequenz und es wurde eine Einschwingzeit von einer Periode und eine Mittelung über vier Perioden vorgegeben. Abschließend wurde der Strom wieder mit einer Geschwindigkeit von 40 mA/s bis zum Leerlauf verringert.

5.2. Versuchsauswertung anodengestützte Brennstoffzelle

Die untersuchte planare, anodengestützte Brennstoffzelle mit einer Größe von 10x10 cm und einer elektrochemisch aktiven Fläche von 80 cm² setzte sich aus einer Brennstoffelektrode aus Nickel und YSZ, einer Elektrolytschicht aus YSZ, einer Trennschicht aus gedoptem Cer-Oxid und einer Sauerstoffelektrode aus LSCF zusammen, wobei der genaue Zellaufbau bereits in Abbildung 3.1 dargestellt wurde. Es wurden Versuche bei 700, 750 und 800 °C sowie bei unterschiedlichen Volumenströmen, Gaszusammensetzungen und Strömungsführungen durchgeführt, um den Einfluss der einzelnen Parameter auf das Zellverhalten und die Verlustanteile zu untersuchen sowie in weiterer Folge auf den Ursprung der Verlustanteile zu schließen. Eine Übersicht der dabei gewählten Betriebsbedingungen mit den in den späteren Diagrammen verwendeten Kurzzeichen ist in Tabelle 5.1 zu finden, wobei sich die Volumenströme auf Standardbedingungen bei 293 K und 1 bar beziehen und die Gaszusammensetzungen in Stoffmengenanteilen angegeben sind. Außerdem wurden die Verläufe der Leerlaufspannung für Gaszusammensetzungen ohne Wasserdampf auf der Brennstoffseite sowie des Hochfrequenzwiderstandes als Indikatoren für Veränderungen im System während der Versuchsreihe untersucht.

5.2.1. Leckage

Bei der Untersuchung von Brennstoffzellen kann es zu einer Reihe von Leckageeffekten kommen, die Verluste durch ungewollte Reaktionen und eine Veränderung der Gaszusammensetzung zur Folge haben. In der Brennstoffzelle selbst kann durch Fehlstellen in der Elektrolytschicht einerseits ein Gasübertritt von einer Seite zur anderen erfolgen, wodurch ein Teil des Brennstoffs verbrannt

5. Experimentelle Untersuchung

Tabelle 5.1.: Versuchsbedingungen der anodengestützten Brennstoffzelle

Einflussgröße Variante (Kurzzeichen)	ϑ °C	Brennstoffseite				Sauerstoffseite		
		x_{H_2} %	x_{H_2O} %	x_{N_2} %	\dot{V}_F l/min	x_{O_2} %	x_{N_2} %	\dot{V}_O l/min
Temperatur								
Ohne Wasserdampf (TO)	700	60	-	40	1,2	21	79	1,6
	750	60	-	40	1,2	21	79	1,6
	800	60	-	40	1,2	21	79	1,6
Mit Wasserdampf (TM)	700	30	30	40	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
	750	30	30	40	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
	800	30	30	40	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
Volumenstrom								
Brennstoffseite (VF)	750	30	30	40	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
	750	30	30	40	0,85	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
Sauerstoffseite (VO)	750	30	30	40	2	21	79	0,5
	750	30	30	40	2	21	79	1,6
Gaszusammensetzung								
Brennstoffseite (XF)	700	45	15	40	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
	700	30	30	40	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
	700	15	15	70	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC
Sauerstoffseite (XO)	750	30	30	40	2	21	79	1,6
	750	30	30	40	2	40	60	1,6
Elektrolysebetrieb (XE)	800	30	30	40	2	21	79	0,5
	800	15	45	40	2	21	79	0,5
Strömungsführung								
Gleich-/Gegenstrom (F)	750	30	30	40	2	21	79	1,6 FC / 0,5 EC

wird und somit einen Verlust darstellt, da im Brennstoffzellenbetrieb die Wärme nicht genutzt werden kann und im Elektrolysebetrieb entsprechend mehr Brennstoff erzeugt werden muss. Zusätzlich steigt bei einem Übertritt von der Sauerstoff- zur Brennstoffseite die Produktkonzentration im Gas, was zu einem Abfall der Nernstspannung und somit im Brennstoffzellenbetrieb zu weiteren Verlusten führt. Andererseits kann ein Elektronentransport durch die Elektrolytschicht auftreten, wodurch der nutzbringende elektrische Strom verringert wird. Neben der Zelle kann auch der Prüfaufbau Undichtigkeiten aufweisen, die je nach Ort und Richtung des Gasstromes zu (i) einem Eindringen von Umgebungsluft, (ii) einem Austritt des Brennstoffes oder (iii) einem Übertritt des Gases von einer Seite der Zelle zur anderen führen. Zur Beurteilung der Leckage wird üblicherweise die Leerlaufspannung im Betrieb mit geringer Wasserdampfkonzentration herangezogen, da diese eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der Gaszusammensetzung durch Leckageeffekte aufweist. [34]

Der Verlauf der Leerlaufspannung der untersuchten anodengestützten Brennstoffzelle mit fortschreitender Dauer der durchgeführten Versuchsreihe bei verschiedenen Betriebsbedingungen

5. Experimentelle Untersuchung

ohne Wasserdampf auf der Brennstoffseite ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Leerlaufspannung wurde dabei vor der Messung der U/i-Kennlinie aufgezeichnet und über einen Zeitraum von zwei Minuten gemittelt. Zusätzlich sind die über die Durchflussregelventile eingestellte und mit dem Gasanalysator gemessene Austrittsgaszusammensetzung auf der Brennstoffseite sowie die vorgegebene Temperatur dargestellt. Der Verlauf der Leerlaufspannung weist dabei einen klaren Trend hin zu geringeren Werten mit zunehmender Dauer der Versuchsreihe auf, was auf einen Anstieg der Wasserdampfkonzentration auf der Brennstoffseite und somit eine Verschlechterung der Dichtheit des Zellhalters oder auf zunehmende Leckageeffekte in der Brennstoffzelle hindeutet. Auch der Abfall der am Austritt gemessenen Wasserstoffkonzentration lässt auf steigende Leckagewerte im System schließen.

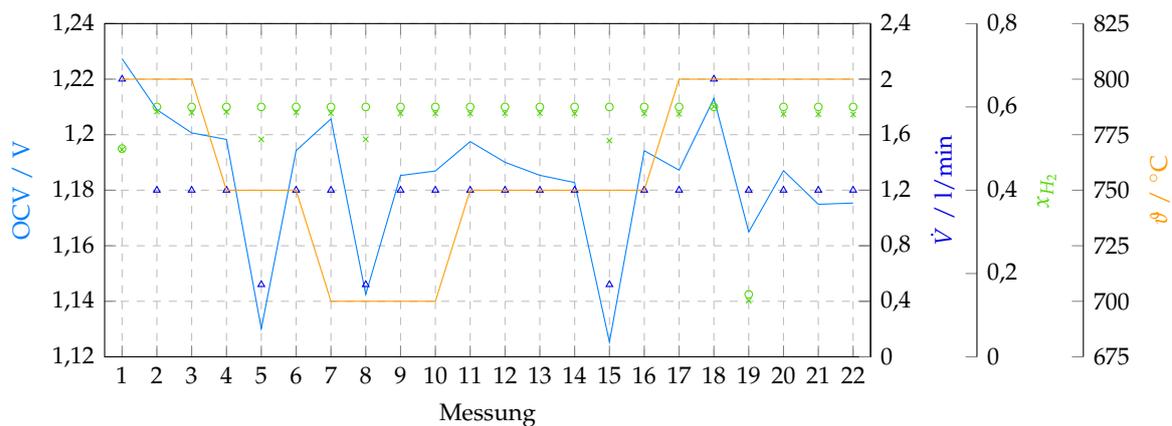


Abbildung 5.3.: Verlauf der — Leerlaufspannung der anodengestützten Brennstoffzelle im trockenen Betrieb bei verschiedenen Δ Volumenströmen auf der Brennstoffseite, \circ am Eintritt vorgegebenen und \times am Austritt gemessenen Wasserstoffkonzentrationen auf der Brennstoffseite sowie — Temperaturen

Der Grund für den scheinbaren Anstieg der Leckage könnte einerseits eine Zunahme der internen Leckage beispielsweise durch die Entstehung von Mikrorissen in der Elektrolytschicht der Brennstoffzelle sein, welche zusätzlich einen Anstieg des ohmschen Widerstandes zur Folge haben sollten. Andererseits könnte es im Zellhalter durch die Thermozyklen zu einer verringerten Dichtwirkung des Glaslots oder zu Veränderungen der Dichtspalte durch thermomechanische Verformungen kommen. Das Dichtkonzept des verwendeten Zellhalters lässt vermuten, dass die größte Leckage zwischen den beiden Rahmen und zwischen dem Rahmen und der Platte auf der Brennstoffseite auftritt, da an diesen Stellen die Abdichtung nur über plane Flächen ohne zusätzliche Dichtwerkstoffe erfolgt. Der Unterdruck im Abluftsystem führt vermutlich auch zu einem Unterdruck im Zellhalter, weshalb in erster Linie ein Eindringen von Ofenatmosphäre auf der Brennstoffseite vermutet wird. Für eine genauere Untersuchung der Druckverhältnisse könnten zusätzliche Drucksensoren oder Strömungssimulationen hilfreich sein. Durch den dabei eintretenden Stickstoff wird der Wasserstoff weiter verdünnt und die Auswirkung auf die gemessene Wasserstoffkonzentration am Austritt verstärkt. Zusätzlich wird die Austrittsgaszusammensetzung auch von Undichtigkeiten im Austrittsbereich des Zellhalters sowie an Verbindungsstellen stromab der Zelle beeinflusst, während bei der Leerlaufspannung nur Effekte stromauf und im Bereich der Brennstoffzelle einen Einfluss haben.

Bei geringen Volumenströmen wie bei den Messungen 5, 8 und 15 weisen sowohl die Leerlaufspannung als auch die Wasserstoffkonzentration am Austritt wesentlich geringere Werte auf, was auf mehrere Effekte zurückzuführen sein könnte. Einerseits steigt bei konstanter Leckagemenge der Wasserdampfanteil wegen des geringeren Gasvolumenstroms stärker an. Andererseits führt

5. Experimentelle Untersuchung

der geringere Volumenstrom aber auch zu einem geringeren Druckabfall hin zum Austritt der Gase aus dem Prüfstand, wo wegen des Abluftsystems ein Unterdruck herrscht. Dadurch kann es auch zu einem höheren Unterdruck im Zellhalter und somit zu einer Zunahme der Leckage durch eindringende Ofenatmosphäre kommen. Im Gegensatz dazu weisen die beiden Messungen bei höheren Volumenströmen auch höhere Werte für die Leerlaufspannung und geringere Abweichungen zwischen vorgegebener und gemessener Wasserstoffkonzentration am Austritt auf. Für geringe Wasserdampfkonzentrationen sollte die Leerlaufspannung mit der Temperatur entsprechend der Nernst-Gleichung 2.12 zunehmen, was aber nicht aus den Messdaten hervorgeht.

5.2.2. Hochfrequenzwiderstand

Wie bereits im Abschnitt 2.3.2 beschrieben, kann der Hochfrequenzwiderstand aus dem Nyquist-Diagramm bestimmt und mit ohmschen Verlusten im System in Zusammenhang gebracht werden. Zur Ermittlung dieses Wertes wurde die Tangente an die Kurve im Bereich der höchsten Frequenzen gebildet und der Schnittpunkt mit der reellen Achse ermittelt, wobei die Tangente mithilfe einer robusten linearen Regression mit biquadratischer Gewichtung der Residuen zur Reduktion des Einflusses von Ausreißern in Matlab berechnet wurde. Die Anzahl der für die Auswertung herangezogenen Messpunkte stellt einen Kompromiss dar, da sich bei zu geringer Anzahl die Qualität der Regression verschlechtert und bei zu großer Anzahl die Steigung verfälscht wird. Daher wurde für die Frequenzaufteilung von zehn Punkten pro Dekade ein Umfang von acht Messpunkten zur Bestimmung des Hochfrequenzwiderstandes gewählt, wobei der dabei ermittelte Wert näherungsweise dem Realteil der Impedanz bei einer Frequenz von 10 kHz entsprach.

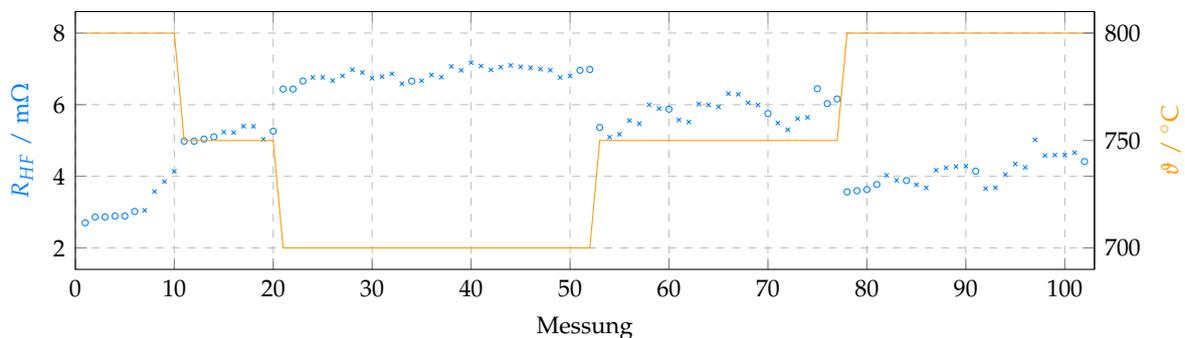


Abbildung 5.4.: Verlauf des Hochfrequenzwiderstandes ermittelt aus Messungen \times mit und \circ ohne Wasserdampf auf der Brennstoffseite im Leerlauf bei unterschiedlichen — Temperaturen

Der Verlauf des Hochfrequenzwiderstandes der anodengestützten Brennstoffzelle ermittelt aus Messungen im Leerlauf sowie die Temperatur, bei der die Messungen durchgeführt wurden, sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Zu Beginn wurden Versuche im Brennstoffzellenbetrieb mit abnehmender Temperatur durchgeführt, während ab Messung 35 vorwiegend Elektrolyseversuche mit einzelnen Messungen im Brennstoffzellenbetrieb zur Erkennung möglicher Veränderungen im System erfolgten. Dabei zeigt sich, dass mit abnehmender Temperatur der Hochfrequenzwiderstand zunimmt, was auf die geringere Leitfähigkeit des Elektrolyten bei geringeren Temperaturen zurückzuführen ist. Zusätzlich ist auch ein Anstieg mit fortschreitender Versuchsdauer zu erkennen, welcher mehrere Gründe haben kann. Einerseits könnte der Widerstand in der Brennstoffzelle durch die Bildung von Clustern aus Leerstellen im Kristallgitter des Elektrolyten, durch Schichten mit geringem Leitwert aus chemischen Reaktionen zwischen Elektrolyt und Sauerstoffelektrode oder durch die Entstehung von Mikrorissen, Poren oder lokaler Ablösung einzelner Schichten

5. Experimentelle Untersuchung

angestiegen sein. [26, 58] Andererseits könnte es zu einem Anstieg der Kontaktwiderstände zwischen den Netzen und den Elektroden beispielsweise durch eine ungleichmäßige mechanische Belastung oder durch oberflächliche Korrosion gekommen sein.

Speziell nach Versuchen mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite, die mit einem Kreuz gekennzeichnet sind, ist ein Anstieg des Widerstandes zu erkennen, welcher verstärkt bei höheren Temperaturen und im Elektrolysebetrieb auftrat. Jedoch scheint der Widerstand nach trockenen Messungen wie beispielsweise 60, 70 und 91 wieder gesunken zu sein, was darauf hinweist, dass dieser Effekt zumindest teilweise rückgängig gemacht werden kann. Die Ursache für dieses Verhalten könnte eine thermomechanische Verformung des Zellhalters infolge einer lokalen Abkühlung im Elektrolysebetrieb sein, die zu einer ungleichmäßigen Kontaktierung der Elektroden und somit zu einem höheren Kontaktwiderstand geführt haben könnte. Alternativ könnte es auch zur Bildung einer Schicht geringer Leitfähigkeit zwischen der Brennstoffelektrode und dem Kontaktierungsnetz durch die Oxidation des Nickels bei hohen Wasserdampfkonzentrationen gekommen sein, welche im trockenen Betrieb wieder zu metallischem Nickel reduziert worden sein könnte. Beim Ausbau der Brennstoffzelle wurde auf der Brennstoffseite am Nickelnetz zur Kontaktierung eine grünliche Verfärbung mit braunen Flecken an der zellzugewandten Seite festgestellt, welche in Abbildung 5.5 erkennbar ist. Die Strömung verlief dabei von rechts nach links und die braunen Verfärbungen traten daher vor allem im Bereich des Gaseintritts auf. Diese Farbänderung könnte auf die genannte, oberflächliche Oxidation des Netzes hindeuten.

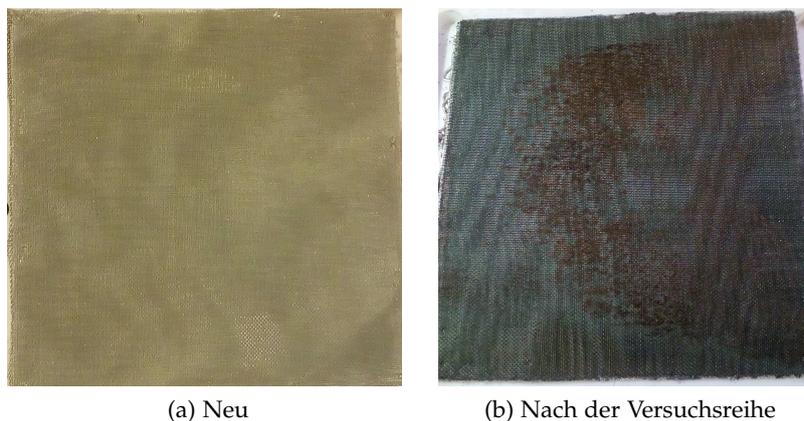


Abbildung 5.5.: Veränderung des Nickelnetzes während der Versuchsreihe

Abschließend sind in Abbildung 5.6 die Impedanzspektren von Messungen zu Beginn und am Ende der Versuchsreihe ohne Wasserdampf auf der Brennstoffseite in Form von Nyquist-Diagrammen bei unterschiedlichen Stromdichten gegenübergestellt. Neben dem zuvor genannten Anstieg des Hochfrequenzwiderstandes ist darin auch eine Veränderung der Mittel- und Niederfrequenzanteile erkennbar. Beide Anteile sind bei der Messung am Ende der Versuchsreihe kleiner, wobei der Unterschied im Brennstoffzellenbetrieb geringer als im Leerlauf ist. Der Rückgang der Impedanzanteile ist vermutlich auf die im Abschnitt 5.2.1 beschriebene Zunahme der Leckage über der Zeit zurückzuführen, die zu einer höheren Wasserdampfkonzentration auf der Brennstoffseite und somit zu geringeren Impedanzen durch Konzentrations- und Aktivierungsverluste führte.

5. Experimentelle Untersuchung

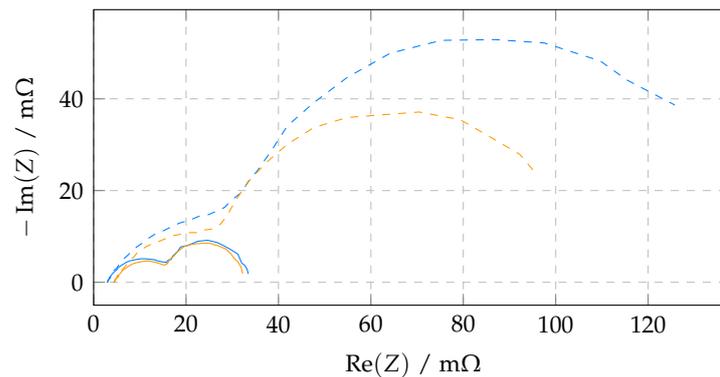


Abbildung 5.6.: Vergleich der Nyquist-Diagramme — zu Beginn und — am Ende der Versuchsreihe bei einer Temperatur von 800 °C im trockenen Betrieb - - - im Leerlauf und bei einer Stromdichte von — 20 mA/cm²

5.2.3. Einfluss Temperatur

Ein entscheidender Parameter für den Betrieb einer Brennstoff- oder Elektrolysezelle ist die Temperatur, da mit zunehmender Temperatur die Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt und die Reaktionskinetik begünstigt wird, während sich die Degradationsgefahr und die Anforderungen an die Systemkomponenten erhöhen. Der Einfluss der Temperatur auf das Zellverhalten ist in Abbildung 5.7 in Form von Polarisationskurven sowie Nyquist-Diagrammen und DRT-Spektren bei unterschiedlichen mittleren Stromdichten für eine Gaszusammensetzung von 60 % N₂ und 40 % H₂ (TO) sowie bei 30 % H₂, 30 % H₂O und 40 % N₂ (TM) auf der Brennstoffseite entsprechend den Versuchsbedingungen in Tabelle 5.1 dargestellt.

Im trockenen Betrieb zeigen die U/i-Kennlinien in Abbildung 5.7a, dass sich die Zellspannungen im Bereich geringer Stromdichten bei den untersuchten Temperaturen kaum unterscheiden, mit zunehmender Stromdichte jedoch die Zellspannung bei geringerer Temperatur stärker abfällt. Aus den zugehörigen Nyquist-Diagrammen 5.7c und DRT-Spektren 5.7e folgt, dass die Ursache dieses Abfalls in erster Linie höhere Verluste im Mittelfrequenzbereich sowie ein größerer Hochfrequenzwiderstand sind. Im Niederfrequenzbereich sind ab 20 mA/cm² jedoch die Impedanzanteile bei höherer Temperatur größer. Der Unterschied im Hochfrequenzwiderstand lässt sich auf die Änderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten mit der Temperatur und den damit verbundenen geringeren ohmschen Verlusten zurückführen. Wegen der Abhängigkeit der Mittelfrequenzanteile von der Temperatur und der Stromdichte könnte es sich dabei um Aktivierungsverluste handeln, worauf bei der Variation der Gaszusammensetzung in Abschnitt 5.2.5 näher eingegangen wird. In den DRT-Spektren sind Anteile bei Relaxationszeiten über 1 s sowie bei 20 mA/cm² zwischen den Nieder- und Mittelfrequenzprozessen zu erkennen, welche auf die Streuung der Impedanzmessdaten in diesen Bereichen zurückzuführen sind, die auch in den Nyquist-Diagrammen erkennbar ist.

Für ein Gasgemisch mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite ist in den U/i-Kennlinien in 5.7b eine Abnahme der Leerlaufspannung mit zunehmender Temperatur zu erkennen, was im Brennstoffzellenbetrieb zu einer höheren Wärmefreisetzung und somit zu größeren Verlusten führt, im Elektrolysebetrieb hingegen den notwendigen Anteil an elektrischer Arbeit reduziert. Zusätzlich treten bei höheren Temperaturen geringere Polarisationsverluste auf, was flachere U/i-Kennlinien zur Folge hat. Dadurch kommt es im Brennstoffzellenbetrieb zu einem Schnittpunkt der Kennlinien, sodass bei Stromdichten oberhalb dieses Schnittpunktes die Verluste bei der höheren Tempera-

5. Experimentelle Untersuchung

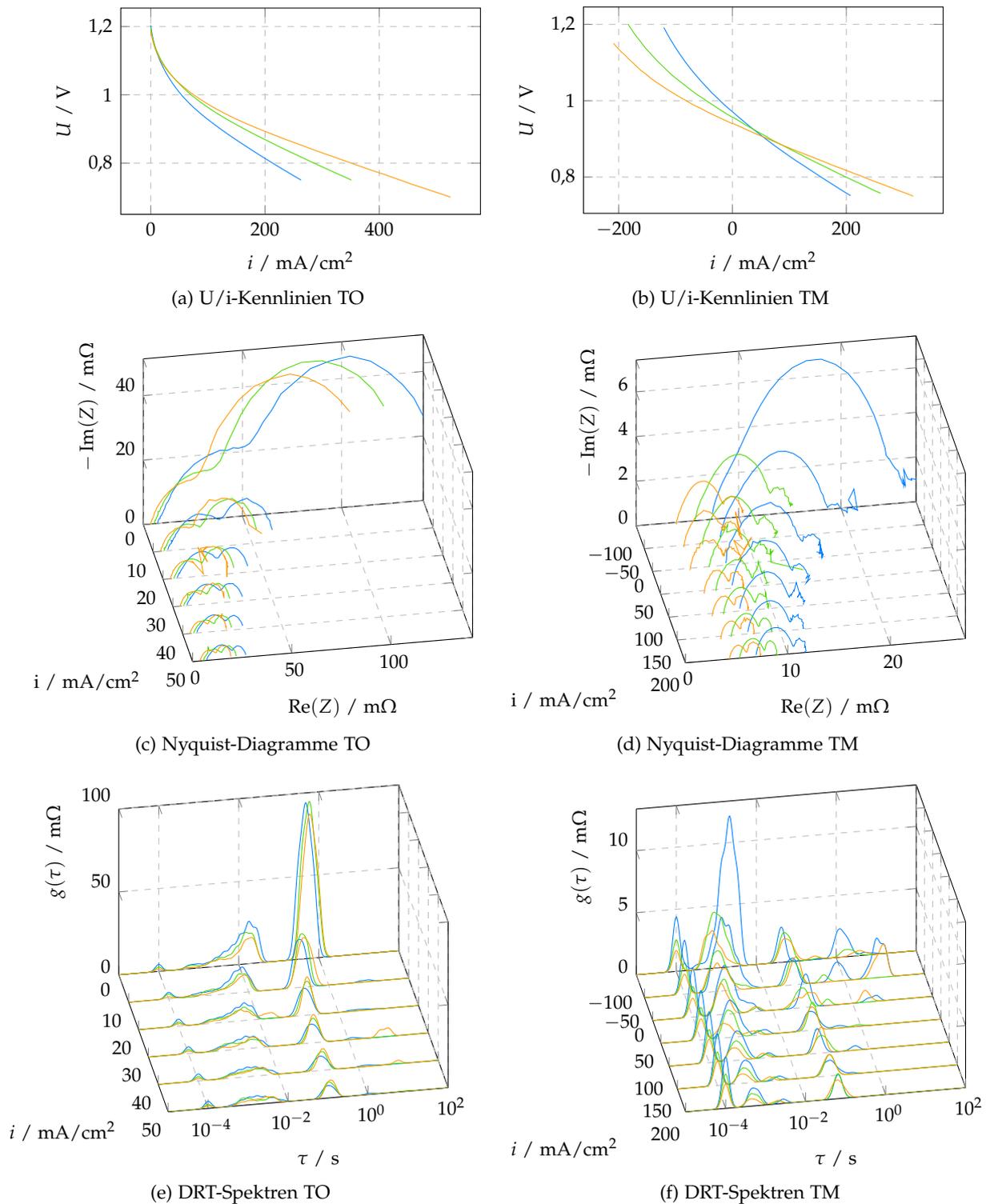


Abbildung 5.7.: Messergebnisse bei — 700, — 750 und — 800 °C bei einem Betrieb ohne (TO) und mit (TM) Wasserdampf auf der Brennstoffseite

5. Experimentelle Untersuchung

tur geringer sind. Die Nyquist-Diagramme in 5.7d und DRT-Spektren in 5.7f zeigen, dass mit zunehmender Temperatur neben dem Hochfrequenzwiderstand auch die Verluste aus Prozessen im Mittel- und Hochfrequenzbereich abnehmen, wobei letztere genau bei der maximalen Messfrequenz auftreten. Das könnte darauf hinweisen, dass diese Prozesse nicht vollständig im Frequenzbereich der Messdaten aufgelöst sind, welcher durch die Verwendung des Boosters eingeschränkt wurde. Die Impedanzanteile im Niederfrequenzbereich sind im untersuchten Parameterbereich nahezu unabhängig von der Temperatur und der Stromdichte. Zwischen den Mittel- und Niederfrequenzanteilen ist ein weiterer, geringer Anteil erkennbar, dessen Betrag ebenfalls unabhängig von der Temperatur zu sein scheint und welcher sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren Zeitkonstanten verschiebt. Dieser Anteil könnte mit dem Transport von Wasserdampf in der Brennstoffelektrode in Zusammenhang stehen, welcher auch in den Simulationsergebnissen in Abschnitt 4.2.2 beobachtet wurde. Die Impedanzdaten weisen eine größere Streuung als im trockenen Betrieb vor allem bei geringen Frequenzen auf, wovon auch in der Literatur berichtet und was auf Schwankungen im System durch die Befeuchtung mit dem Bubbler zurückgeführt wird. [59, 60]

5.2.4. Einfluss Volumenstrom

Über den Volumenstrom kann beeinflusst werden, wie schnell sich die Anteile der Gaskomponenten im Strömungskanal bei einer gegebenen Stromdichte in Strömungsrichtung verändern. Ein geringerer Volumenstrom führt dabei einerseits zu einer schnelleren Veränderung des chemischen Potentials und somit zu höheren Verlusten bei der elektrochemischen Reaktion, andererseits sinkt dadurch im Brennstoffzellenbetrieb bei gleichem elektrischen Strom der Brennstoffanteil im Gas am Austritt und somit der mit der unvollständigen Brennstoffausnutzung verbundene Verlust. Außerdem kann über den Volumenstrom auch die Temperatur in einem Brennstoffzellensystem beeinflusst werden, worauf wegen der isothermen Betrachtung jedoch nicht weiter eingegangen wird. In Abbildung 5.8 sind Messergebnisse bei unterschiedlichen Volumenströmen auf der Brennstoff-(VF) und Sauerstoffseite (VO) entsprechend den Versuchsbedingungen in Tabelle 5.1 dargestellt.

Wie in Abbildung 5.8a erkennbar ist, führt eine Verringerung des brennstoffseitigen Volumenstroms in beiden Betriebsbereichen zu einer steileren U/i -Kennlinie und damit zu höheren Verlusten, wobei der Einfluss im Elektrolysebetrieb etwas größer ist. In den zugehörigen Nyquist-Diagrammen 5.8c und DRT-Spektren 5.8e ist erkennbar, dass dieser Unterschied größtenteils durch Verluste im niederfrequenten Bereich hervorgerufen wird. Bei dem geringeren Volumenstrom nimmt dieser Anteil in beiden Betriebsbereichen mit der Stromdichte zu und dessen Zeitkonstante verschiebt sich mit abnehmendem Volumenstrom zu größeren Werten, was darauf schließen lässt, dass diese Verluste mit den Transportvorgängen im Strömungskanal auf der Brennstoffseite in Zusammenhang stehen. Bei den übrigen Prozessen ist im Brennstoffzellenbetrieb keine nennenswerte Veränderung erkennbar, während im Elektrolysebetrieb die Mittelfrequenzverluste mit der Stromdichte ansteigen, was durch eine Verringerung der Austauschstromdichte wegen der geringeren Wasserdampfkonzentration erklärt werden könnte, welche zu höheren Aktivierungsverlusten führt.

Die U/i -Kennlinien in Abbildung 5.8b weisen darauf hin, dass eine Veränderung des Luftvolumenstroms im Elektrolysebetrieb nur eine geringe Auswirkung hat. Ebenso zeigen die niederfrequenten Verluste weder in den Nyquist-Diagrammen 5.8d noch in den DRT-Spektren 5.8f eine nennenswerte Veränderung, weshalb angenommen wird, dass diese Prozesse der Brennstoffseite zuzuschreiben sind. Die mittelfrequenten Anteile mit einer Zeitkonstante im Bereich von 10^{-3} s scheinen jedoch

5. Experimentelle Untersuchung

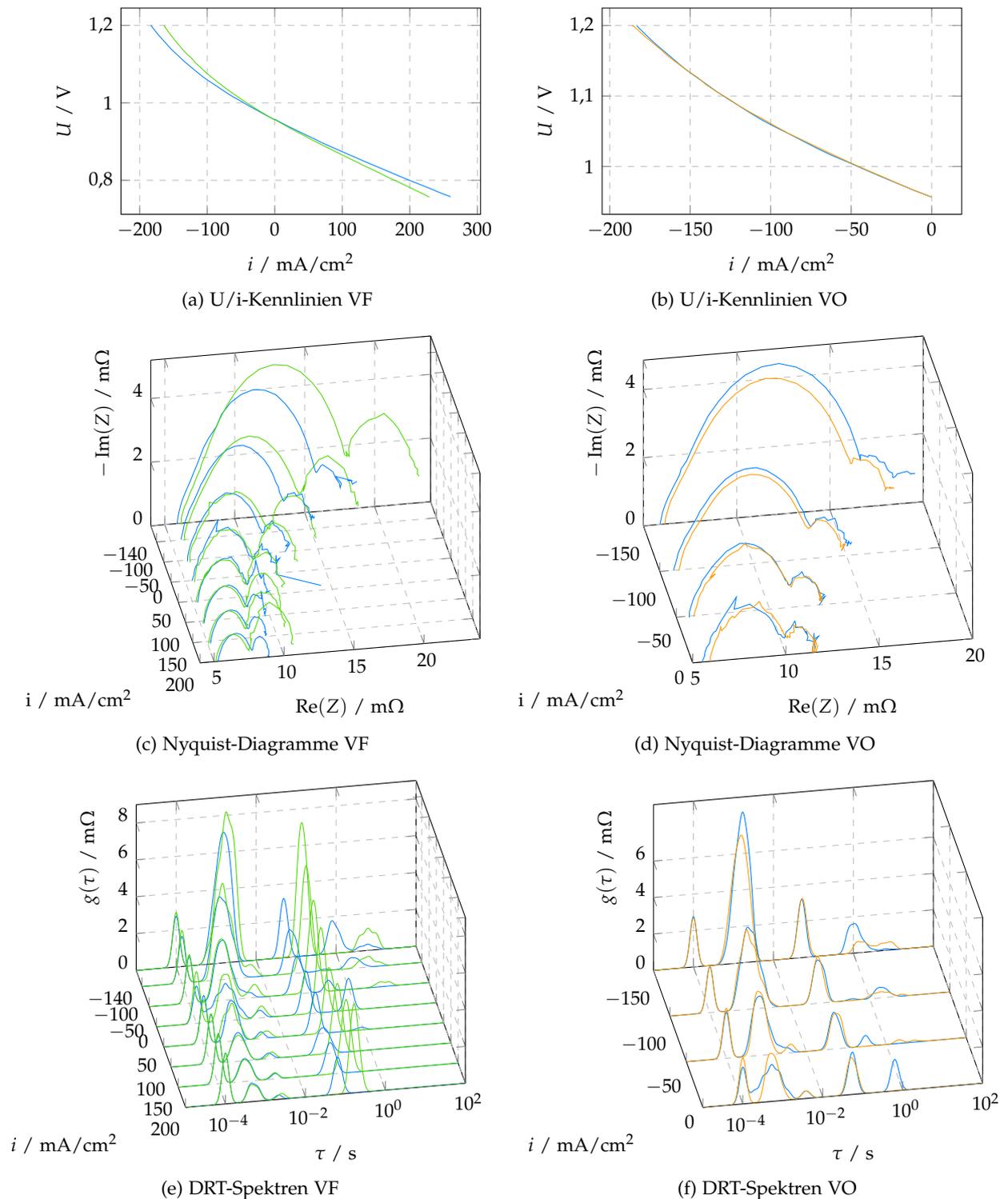


Abbildung 5.8.: Messergebnisse bei einem Volumenstrom von --- 2 und --- 0,85 l/min auf der Brennstoffseite (VF) sowie bei --- 0,5 und --- 1,6 l/min auf der Sauerstoffseite (VO)

5. Experimentelle Untersuchung

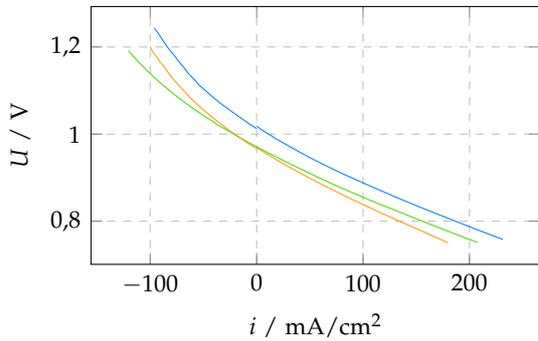
mit zunehmendem Volumenstrom etwas geringer zu werden, wobei diese Verringerung bei höheren Stromdichten größer ist. Dieser Unterschied könnte durch thermische Effekte verursacht worden sein, da bei den untersuchten Bedingungen die Elektrolyse endotherm erfolgt und ein höherer Volumenstrom die damit verbundene Abkühlung verringern könnte. Die Daten zeigen weiters einen etwas größeren Hochfrequenzwiderstand bei dem höheren Volumenstrom, was teilweise zu einem Ausgleich der geringeren Mittelfrequenzverluste und somit zu den geringen Unterschieden in der U/i -Kennlinie führt.

5.2.5. Einfluss Gaszusammensetzung

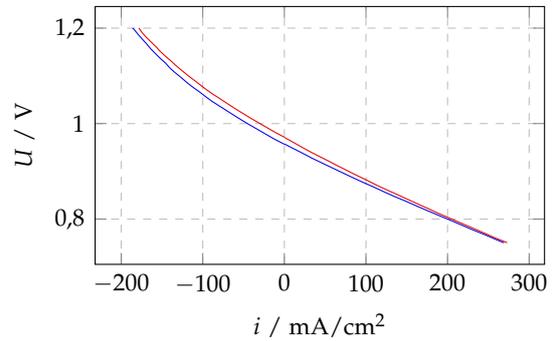
Die Zusammensetzung der zugeführten Gasströme hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verluste bei der Energieumwandlung in einer Brennstoff- oder Elektrolysezelle, da die elektrochemischen Reaktionen von den Konzentrationen der Gaskomponenten am Ort der Reaktion und somit von der Eintrittsgaszusammensetzung und den dazwischen stattfindenden Transportvorgängen abhängig sind. Die Auswirkung unterschiedlicher Gaszusammensetzungen auf der Brennstoff- und Sauerstoffseite auf die Polarisationskurve und das Impedanzspektrum der Zelle ist in Abbildung 5.9 anhand entsprechender Messdaten dargestellt. Dabei wurde auf der Brennstoffseite bei gleichbleibendem Volumenstrom der Wasserdampfanteil halbiert, wobei zum einen der Stickstoffanteil und zum anderen das Verhältnis von H_2 zu H_2O beibehalten wurde. Auf der Sauerstoffseite wurde ebenfalls bei gleichbleibendem Volumenstrom der Sauerstoff- und Stickstoffanteil verändert. Die genauen Versuchsbedingungen sind wiederum der Übersichtstabelle 5.1 zu entnehmen.

Der Verlauf der U/i -Kennlinien in Abbildung 5.9a zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Wasserdampfanteil, wobei ein höherer Anteil zu einer flacheren Kennlinie und somit zu geringeren Polarisationsverlusten führt. Die beiden Kennlinien bei gleichem Wasserdampfanteil verlaufen hingegen näherungsweise parallel. Für die Leerlaufspannung ist entsprechend der Nernstgleichung 2.12 das Verhältnis von H_2 zu H_2O entscheidend, was im Einklang mit der höheren Leerlaufspannung der Kennlinie bei erhöhtem Wasserstoffanteil steht. Der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die einzelnen Anteile der Polarisationsverluste ist in den zugehörigen Nyquist-Diagrammen 5.9c und den DRT-Spektren 5.9e ersichtlich. Der höhere Stickstoffanteil verursacht größere Verluste im niederfrequenten Bereich, was mit den geringeren Wasserstoff- und Wasserdampfvolumenströmen sowie der damit verbundenen größeren relativen Veränderung in der Gaszusammensetzung erklärt werden könnte. Bei einem geringeren Wasserdampfanteil auf der Brennstoffseite sind im Elektrolysebetrieb sowohl im Nieder- als auch im Mittelfrequenzbereich größere und mit der Stromdichte zunehmende Impedanzanteile in den Messdaten erkennbar, während die Unterschiede im Brennstoffzellenbetrieb mit steigender Stromdichte geringer werden. Die Ursache dafür könnte eine Asymmetrie der Aktivierungsverluste an der Brennstoffelektrode sein, die zu höheren Überspannungen bei kathodischer Polarisierung und zu einer stärkeren Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Produktkonzentration führt, worauf in Abschnitt 4.1.4 näher eingegangen wurde. Zusätzlich nimmt die Wasserdampfkonzentration wegen des eingeschränkten Transports durch die Brennstoffelektrode im Brennstoffzellenbetrieb zu und im Elektrolysebetrieb ab, was eine Verstärkung dieses Effektes bewirkt. Bei den untersuchten Bedingungen scheint der Verlustanteil im Mittelfrequenzbereich mit steigender Wasserstoffkonzentration weiter zuzunehmen, was auf eine geringere Austauschstromdichte entsprechend Gleichung 3.4 zurückzuführen sein könnte, in welcher der Wasserstoffpartialdruck im Nenner aufscheint.

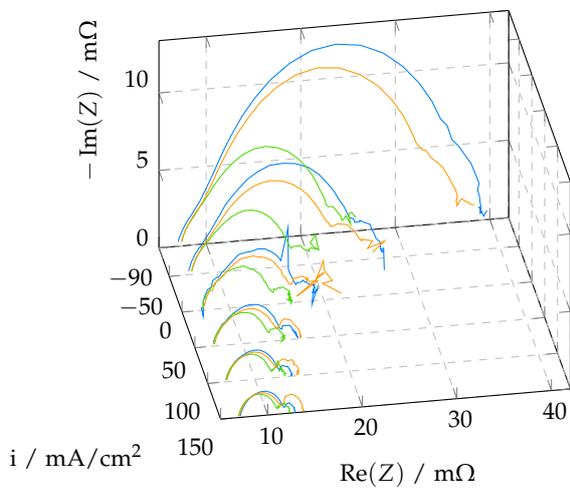
5. Experimentelle Untersuchung



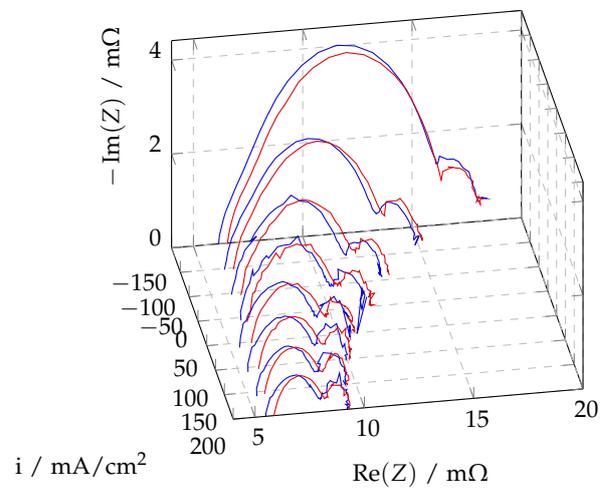
(a) U/i-Kennlinien XF



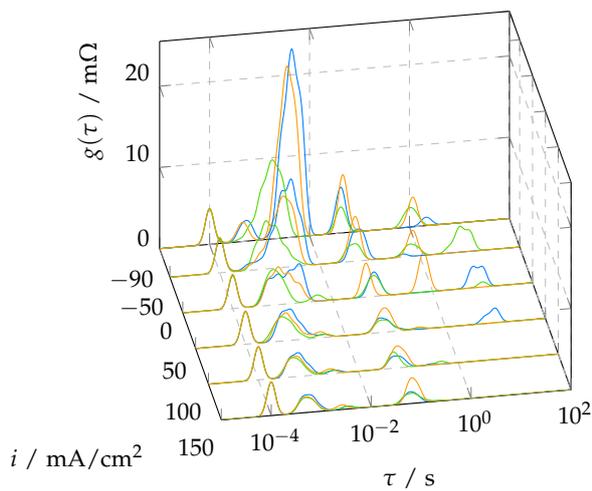
(b) U/i-Kennlinien XO



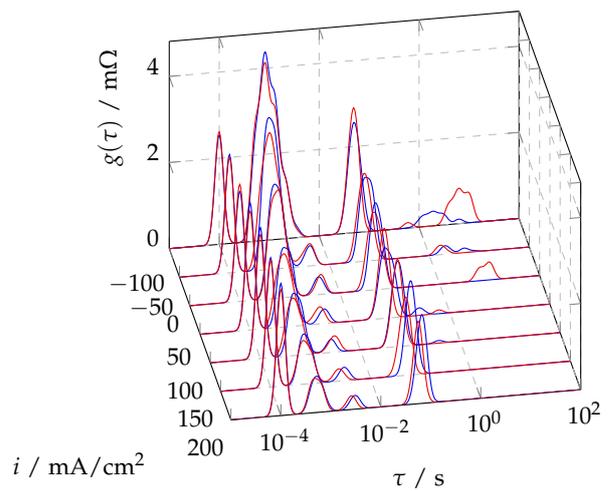
(c) Nyquist-Diagramme XF



(d) Nyquist-Diagramme XO



(e) DRT-Spektren XF



(f) DRT-Spektren XO

Abbildung 5.9.: Messergebnisse bei einer Gaszusammensetzung von — 45% H_2 , 15% H_2O , 40% N_2 , — 30% H_2 , 30% H_2O , 40% N_2 und — 15% H_2 , 15% H_2O , 70% N_2 auf der Brennstoffseite (XF) sowie bei — 21% O_2 , 79% N_2 und — 40% O_2 , 60% N_2 auf der Sauerstoffseite (XO)

5. Experimentelle Untersuchung

Für die Abhängigkeit der Spannungsverluste von der Gaszusammensetzung auf der Sauerstoffseite zeigt Abbildung 5.9b, dass die Form der U/i -Kennlinie im Elektrolysebereich kaum von der Sauerstoffkonzentration abhängig ist, während sich im Brennstoffzellenbereich die Steigungen unterscheiden. Die Leerlaufspannung steigt mit zunehmender Sauerstoffkonzentration, was sich mit der Vorhersage der Nernstgleichung 2.12 deckt. In den Nyquist-Diagrammen 5.9d und den DRT-Spektren 5.9f ist ersichtlich, dass der steilere Abfall der U/i -Kennlinie bei erhöhtem Sauerstoffanteil im Brennstoffzellenbetrieb in erster Linie durch den höheren Hochfrequenzwiderstand verursacht wird. Dieser könnte aus Schwankungen des Kontaktwiderstandes zwischen Nickelnetz und Brennstoffelektrode hervorgegangen sein, worauf bereits im Abschnitt 5.2.2 eingegangen wurde. Die Nieder- und Mittelfrequenzverluste nehmen mit steigendem Sauerstoffanteil tendenziell ab, die Unterschiede sind jedoch eher gering und über den gesamten Stromdichtebereich näherungsweise konstant. Da die Mittelfrequenzverluste sowohl von der Gaszusammensetzung auf der Brennstoff- als auch auf der Sauerstoffseite abhängig sind, könnten sich in diesem Frequenzbereich Verluste von beiden Elektroden überlagern. Der Impedanzanteil bei der höchsten Frequenz weist keine nennenswerte Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung weder auf der Brennstoff- noch auf der Sauerstoffseite auf und auch die Stromdichte scheint keinen Einfluss auf diesen Anteil zu haben. Im Abschnitt 5.2.3 wurde aber eine Abhängigkeit dieses Anteils von der Temperatur festgestellt, weshalb es sich dabei um einen Kontaktwiderstand zwischen der LSCF-Elektrode auf der Sauerstoffseite und der GDC-Trennschicht oder zwischen der Trennschicht und der YSZ-Elektrolytschicht handeln könnte, wovon für diesen Zellaufbau auch in der Literatur berichtet wird. [14]

In einem weiteren Versuch wurde das Zellverhalten bei höheren Spannungen im Elektrolysebetrieb bei einem unterschiedlichen Verhältnis von Wasserstoff zu Wasserdampf untersucht. Der Versuch wurde am Ende der Versuchsreihe durchgeführt, da bei solchen Betriebsbedingungen teilweise von sehr starker Degradation beispielsweise durch Delamination der Sauerstoffelektrode berichtet wurde. [57, 61, 62] Die Polarisationskurven wurden bis zu einer Spannung von 1,4 V und die Impedanzspektren bis zu einer Stromdichte von 450 mA/cm^2 gemessen, wobei die zugehörigen Versuchsbedingungen in Tabelle 5.1 angeführt sind. Zusätzlich wurde vor und nach dem jeweiligen Versuch das Impedanzspektrum der Zelle im Leerlauf gemessen, um mögliche Veränderungen zu erkennen.

Die U/i -Kennlinien in Abbildung 5.10a zeigen einen s-förmigen Verlauf bei beiden Gaszusammensetzungen, wobei die Ausprägung bei dem höheren Wasserstoffanteil stärker zu erkennen ist. Zusätzlich weist diese Kennlinie eine höhere Leerlaufspannung sowie einen etwas steileren Verlauf auf, was im Elektrolysebetrieb die zuzuführende elektrische Energie erhöht und somit nachteilig für den Wirkungsgrad ist. Die größte Steigung weisen beide Kennlinien bei etwa 1,2 V und somit etwas unter der thermoneutralen Spannung auf, welche sich aus der Reaktionsenthalpie ergibt und für die untersuchte Temperatur bei etwa 1,29 V liegt. Somit könnte dieses Verhalten auch durch thermische Effekte hervorgerufen werden, da unter dieser Spannung der Prozess endotherm erfolgt und somit zu einem Abfall der Zelltemperatur führen könnte. Die Nyquist-Diagramme 5.10c und DRT-Spektren 5.10d zeigen, dass mit zunehmender Stromdichte sowohl die Mittelfrequenz- als auch die Niederfrequenzanteile zunehmen, wobei die Mittelfrequenzverluste auch eine Veränderung der Zeitkonstanten aufweisen. Durch diese Veränderung wird ein kleinerer Anteil bei etwa $\tau = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ erkennbar, dessen Zeitkonstante scheinbar nicht von der Stromdichte abhängig ist und welcher mit Aktivierungsverlusten auf der Sauerstoffseite in Verbindung stehen könnte. Für eine genauere Untersuchung dieses Prozesses könnten Messungen mit einer Referenzelektrode durchgeführt werden, wodurch zwischen Anteilen der Brennstoff- und Sauerstoffelektrode unterschieden und somit eine Überlagerung mit dem größeren Mittelfrequenzanteil

5. Experimentelle Untersuchung

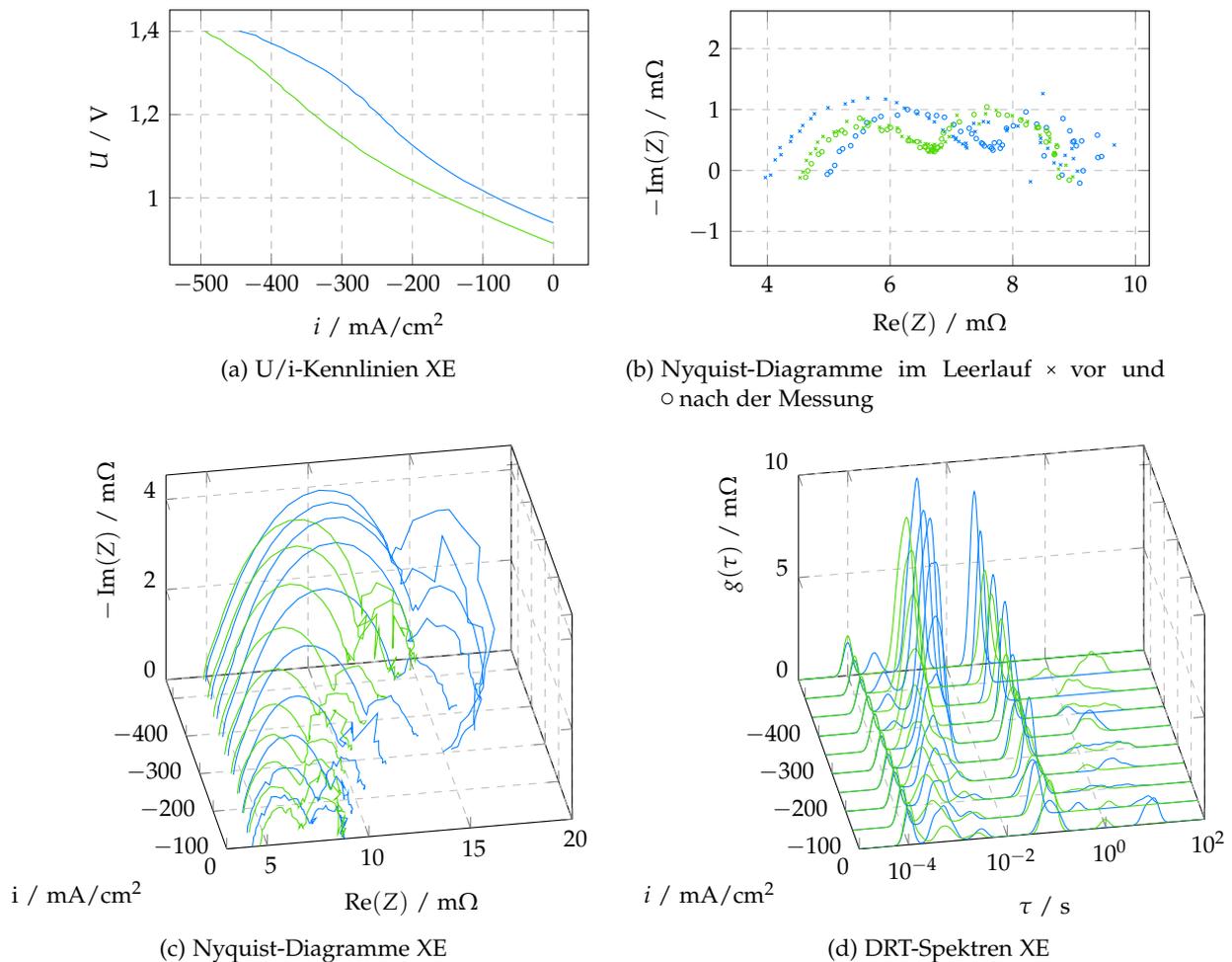


Abbildung 5.10.: Messergebnisse im Elektrolysebetrieb (XE) bei einer Gaszusammensetzung von — 30% H_2 , 30% H_2O , 40% N_2 sowie — 15% H_2 , 45% H_2O , 40% N_2

der Brennstoffelektrode vermieden werden könnte.

Bei dem höheren Verhältnis von H_2 zu H_2O ergibt sich ab einer Stromdichte von etwa 300 mA/cm^2 eine Diskrepanz zwischen den Impedanzwerten, die auch im oberen Stromdichtebereich große Werte aufweisen, und der zugehörige U/i-Kennlinie, in welcher die Steigung in diesem Bereich wieder abnimmt. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die Ortskurven bei tiefen Frequenzen die Realachse schneiden und dass bei weiterer Absenkung der Frequenz der Imaginärteil der Impedanz positiv wird und der Realteil wieder abnimmt. Somit besitzen die DRT-Spektren in diesem Bereich nur eine eingeschränkte Aussagekraft, da dieser Rückgang nicht darin abgebildet wird. Abschließend zeigt der Vergleich der Nyquist-Diagramme in 5.10b im Leerlauf vor und nach der Messung eine Veränderung des Hochfrequenzwiderstandes bei jener mit gleichem Wasserstoff- und Wasserdampfanteil, während bei dem Versuch mit höherem Wasserdampfanteil keine Veränderung erkennbar ist. Diese Veränderung könnte durch einen Anstieg des Kontaktwiderstandes zwischen Brennstoffelektrode und Nickelnetz hervorgerufen worden sein, da beim Ausbau der Zelle eine Verfärbung des Kontaktierungsnetzes auf der Brennstoffseite festgestellt wurde, worauf bereits im Abschnitt 5.2.2 näher eingegangen wurde.

5.2.6. Einfluss Strömungsführung

Aus den Stoff- und Wärmeströmen bei der elektrochemischen Reaktion resultiert eine Verteilung der Gaszusammensetzung und der Temperatur über der Brennstoffzelle, welche mit zunehmender Zellgröße tendenziell ungleichmäßiger wird. Dadurch kann es zu einer Verringerung der Zelleistung oder zu Degradationsvorgängen durch das lokale Auftreten von schädigenden Betriebsbedingungen kommen. Daher werden möglichst gleichmäßige Bedingungen im gesamten Bereich angestrebt, was über eine geeignete Strömungsführung beeinflusst werden kann. [20] In Abbildung 5.11 sind Messergebnisse für eine Strömungsführung in Gleich- und Gegenstrom bei den in Tabelle 5.1 angeführten Versuchsbedingungen dargestellt, wobei am Prüfstand die Strömungsrichtung auf der Sauerstoffseite umgekehrt wurde.

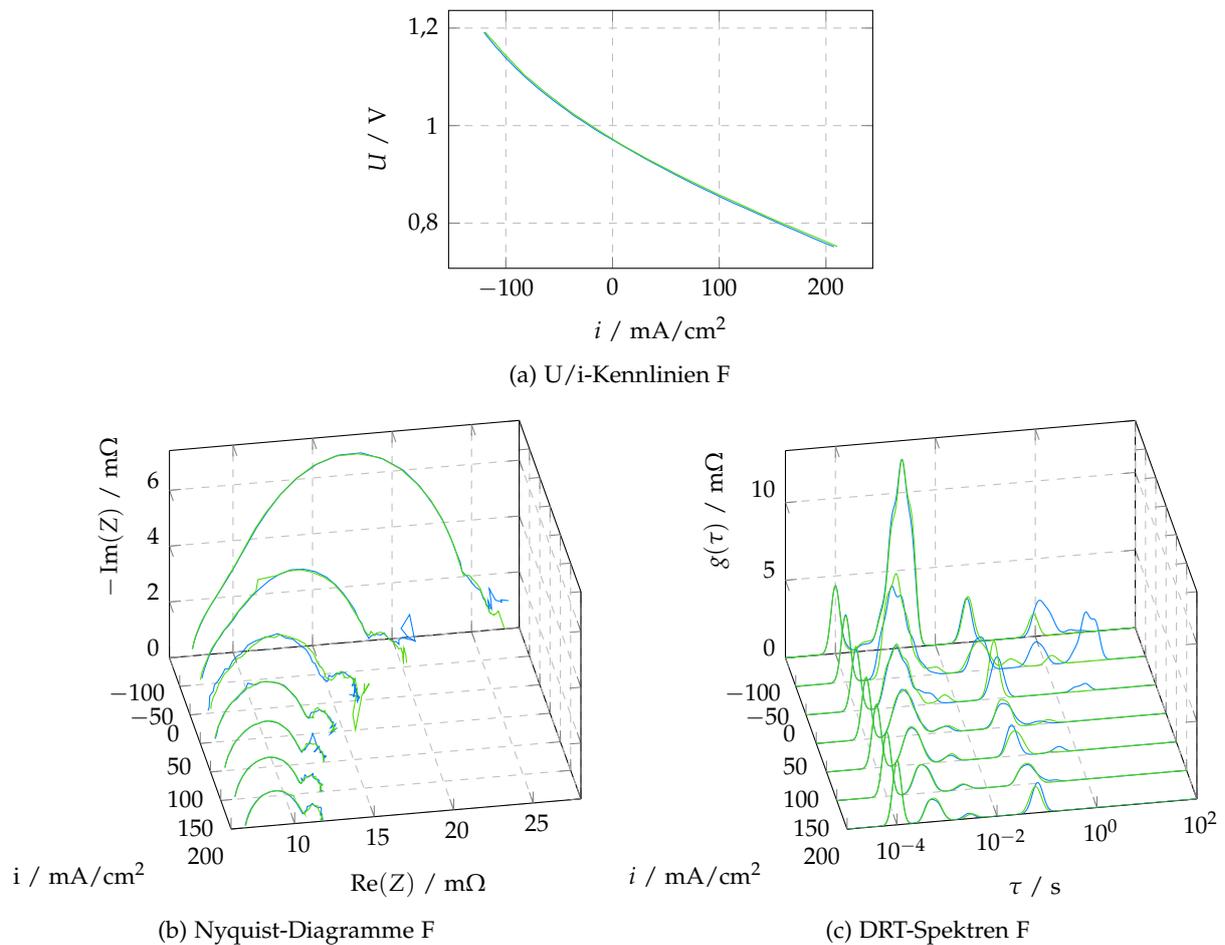


Abbildung 5.11.: Messergebnisse bei einer Strömungsführung (F) in — Gleich- und — Gegenstrom

Die U/i-Kennlinien in Abbildung 5.11a zeigen, dass für die angegebenen Betriebsbedingungen die Strömungsführung nur einen sehr geringen Einfluss auf das Polarisationsverhalten der Brennstoffzelle hat, wobei die Zellspannung bei Gegenstrom etwas höher als bei Gleichstrom ist. Dieser Unterschied könnte sowohl auf eine Veränderung der Temperaturverteilung als auch der Leckage zwischen den Rahmen des Zellhalters durch die geänderte Druckverteilung zurückzuführen sein. Auch die Nyquist-Diagramme in 5.11b und DRT-Spektren in 5.11c sind nahezu deckungsgleich, wobei vorwiegend im niederfrequenten Bereich eine Streuung der Messdaten zu erkennen ist, die vereinzelt zu Abweichungen führt.

5. Experimentelle Untersuchung

Einen größeren Einfluss könnte die Strömungsführung bei sehr hohen Stromdichten oder im Fall von chemischen Reaktionen auf der Brennstoffseite haben, wie beispielsweise bei einer internen Reformierung von Kohlenwasserstoffen. Numerische Untersuchungen für den Betrieb mit Methan haben ergeben, dass im Gegenstrombetrieb eine höhere mittlere Temperatur als bei Gleichstrom auftritt, was zu geringeren Verlusten und einem etwas höheren Wirkungsgrad führt. Durch die entgegengesetzte Strömungsrichtung auf der Sauerstoffseite erfolgt ein Transport der bei der elektrochemischen Reaktion freiwerdenden Wärme in den Bereich der endothermen Reformierung des Methans mit Wasserdampf am Eintritt des Gases auf der Brennstoffseite, wodurch die Reformierung beschleunigt und die Gasaustrittstemperatur auf der Sauerstoffseite gesenkt wird. Jedoch steigt bei auf Betriebstemperatur vorgewärmten Gasströmen dadurch auch der Temperaturgradient in Strömungsrichtung und die Stromdichteverteilung wird ungleichmäßiger, was Schädigungen hervorrufen kann und daher für einen längerfristigen Betrieb nachteilig ist. [63]

5.3. Versuchsauswertung elektrolytgestützte Brennstoffzelle

Neben der anodengestützten wurde auch eine elektrolytgestützte Brennstoffzelle gleicher Geometrie untersucht, wobei die Anzahl der Versuche für den Vergleich der beiden Typen eingeschränkt wurde, da im Anschluss weitere Versuche an dieser Zelle durchgeführt wurden und eine vorzeitige Schädigung verhindert werden sollte. Die ESC bestand aus einer Brennstoffelektrode aus Nickel und Ceroxid, einer 165 μm dicken Elektrolytschicht aus ScSZ, sowie einer Sauerstoffelektrode aus LSM und ScSZ. Wegen der dicken Elektrolytschicht und der starken Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurden für den Vergleich der beiden Brennstoffzellen nur Messungen bei 800 °C durchgeführt, was der höchsten Temperatur bei der Untersuchung der ASC entsprach. Außerdem wurde im Gegensatz zu den Versuchen mit der ASC eine zweiteilige Zellhalterplatte auf der Sauerstoffseite verwendet, was bereits im Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde.

5.3.1. Leckage

Wegen der größeren Schichtdicke sollte bei der elektrolytgestützten Brennstoffzelle die interne Leckage durch einen ungewollten Stoff- und Elektronentransport durch die Elektrolytschicht gegenüber der anodengestützten geringer sein. Jedoch unterscheiden sich die beiden Brennstoffzellen bezüglich Hersteller und verwendeter Materialien, weshalb die Schichtdicke allein kein Indikator für die interne Leckage ist. Da die Dichtspalte des Zellhalters wegen der zweiteiligen Platte auf der Sauerstoffseite nur durch das Eigengewicht belastet wurden, sind größere Werte für die durch den Prüfaufbau bedingte Leckage zu erwarten. Die Leerlaufspannung der ESC bei verschiedenen Volumenströmen und Gaszusammensetzungen auf der Brennstoffseite und die dabei gemessene Austrittsgaszusammensetzung sowie ein Vergleich mit Werten der ASC ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Die Gegenüberstellung von Leerlaufspannung, Gaszusammensetzung und Volumenstrom auf der Brennstoffseite in Abbildung 5.12a zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Leerlaufspannung vom Volumenstrom im trockenen Betrieb. Wie bereits im Abschnitt 5.2.1 beschrieben, könnte diese Abhängigkeit einerseits bei konstanter Leckagemenge aus dem größeren Verhältnis von Leckage zu Gasvolumenstrom oder andererseits aus einer Abhängigkeit der Leckagemenge vom Volumenstrom wegen der Druckverhältnisse im Prüfaufbau stammen. Würde die Leckagemenge

5. Experimentelle Untersuchung

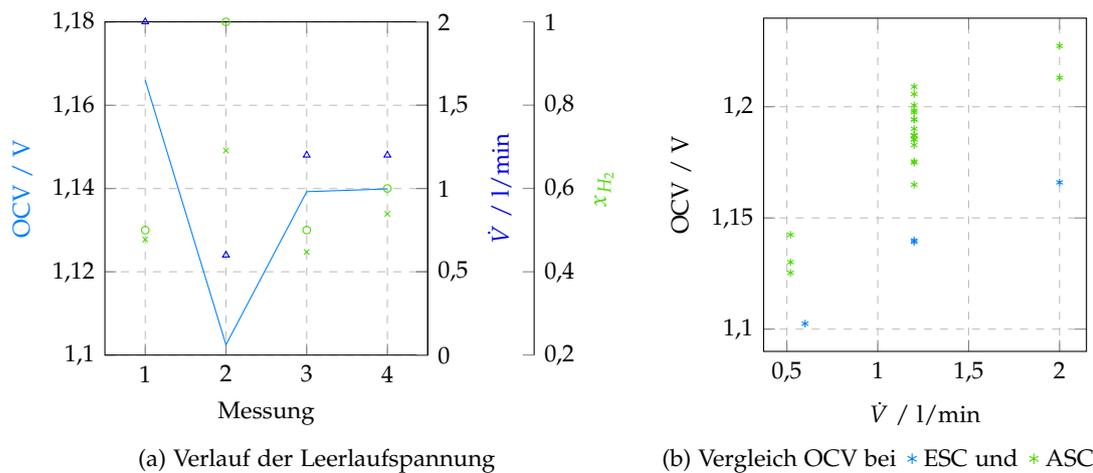


Abbildung 5.12.: Leerlaufspannung der elektrolytgestützten Brennstoffzelle im trockenen Betrieb (a) als — Verlauf bei verschiedenen \triangle Volumenströmen auf der Brennstoffseite und \circ am Eintritt vorgegebenen und \times am Austritt gemessenen Wasserstoffkonzentrationen sowie (b) aufgetragen über dem Volumenstrom auf der Brennstoffseite für $*$ ESC und $*$ ASC

konstant sein, sollte die Auswirkung auf die Leerlaufspannung nur vom Wasserstoffvolumenstrom abhängig sein. Da in Messung 2 jedoch trotz des gleichen Wasserstoffvolumenstroms wie in Messung 3 eine wesentlich geringere Leerlaufspannung und eine größere Differenz zwischen vorgegebener und gemessener Wasserstoffkonzentration ermittelt wurden, scheinen zusätzliche, volumenstromabhängige Einflüsse zu bestehen. Auch der Vergleich der Messungen 3 und 4 bei gleichem Volumenstrom zeigt nur einen geringen Einfluss der Gaszusammensetzung und somit des Wasserstoffvolumenstroms auf die Leerlaufspannung. Untersuchungen zu den auftretenden Leckageströmen haben gezeigt, dass die zellinterne Leckage nicht von der Druckdifferenz an der Zelle abhängig ist, während die externe Leckage über Dichtelemente sehr wohl eine Druckabhängigkeit aufweist. [34] Daher wird angenommen, dass im verwendeten Prüfaufbau ein Großteil der Leckage an den Dichtstellen des Zellhalters verursacht wird.

Die Darstellung der Leerlaufspannung über dem Volumenstrom auf der Brennstoffseite in Abbildung 5.12b bestätigt den großen Einfluss des Volumenstroms, wobei sowohl bei der anodengestützten als auch bei der elektrolytgestützten Brennstoffzelle ein Anstieg der Leerlaufspannung mit dem Volumenstrom zu erkennen ist. Letztere weist dabei jedoch deutlich niedrigere Werte auf, was auf eine höhere Leckage schließen lässt. Wie bereits erwähnt, könnte die größere Leckage durch die geringere Anpresskraft in den Dichtspalten des Zellhalters wegen des zweiteiligen Konzeptes zustande kommen, was auch die Abhängigkeit vom Volumenstrom und den damit verbundenen Druckverhältnissen erklären würde.

5.3.2. Vergleich anoden- und elektrolytgestützte Brennstoffzelle

Die Messergebnisse der elektrolytgestützten Brennstoffzelle für die Versuchsbedingungen in Tabelle 5.2 sind in Abbildung 5.13 jenen der anodengestützten gegenübergestellt. Die beiden Brennstoffzellen wiesen dabei unterschiedliche Schichtdicken, Materialien und Elektrodenstrukturen auf, was zu deutlichen Unterschieden im Betriebsverhalten und der Verlustaufteilung führte.

Im Betrieb ohne Wasserdampf zeigt die U/i-Kennlinie der ESC in Abbildung 5.13a einerseits eine

5. Experimentelle Untersuchung

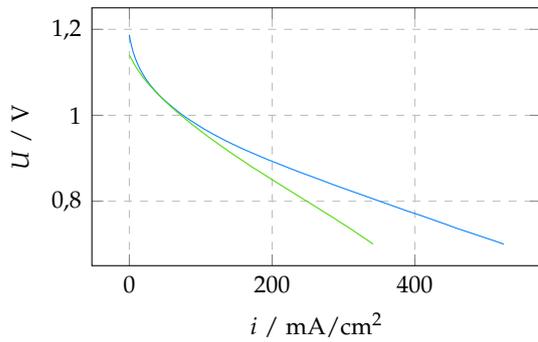
Tabelle 5.2.: Versuchsbedingungen für den Vergleich der elektrolytgestützten mit der anodengestützten Brennstoffzelle

Parameter	ohne Wasserdampf	mit Wasserdampf
Temperatur	800 °C	800 °C
Gaszusammensetzung Brennstoffseite	60 % H_2 , 40 % N_2	30 % H_2 , 30 % H_2O , 40 % N_2
Volumenstrom Brennstoffseite	1,21/min	21/min
Luftvolumenstrom Sauerstoffseite	1,61/min	1,61/min

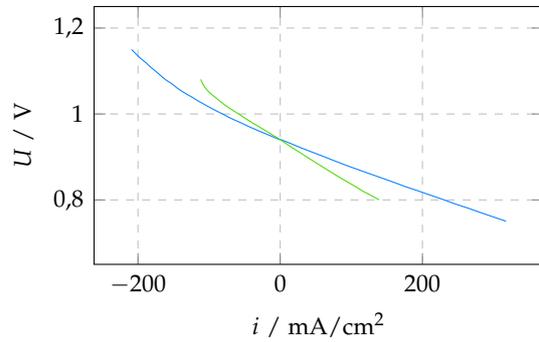
geringere Leerlaufspannung, was auf eine höhere Leckage des Zellhalters wegen der geringeren Anpresskraft zwischen den Rahmen schließen lässt, und andererseits eine weniger ausgeprägte Krümmung der Kennlinie als jene der ASC. Bei geringen Stromdichten weist die ESC geringere Polarisationsverluste auf und bei etwa 50 mA/cm^2 überdecken sich die Kennlinien nahezu. Bei höheren Stromdichten nimmt die Steigung der ASC jedoch deutlich ab, während jene der ESC sich im untersuchten Bereich kaum noch verändert. Die Ursache dieses Verhaltens zeigt sich in den Nyquist-Diagrammen in 5.13c und den DRT-Spektren in 5.13e anhand der unterschiedlichen Verlustanteile. Im Leerlauf weist die ESC geringere Impedanzanteile im Nieder- und Mittelfrequenzbereich bei höheren Zeitkonstanten auf. Bei 50 mA/cm^2 sehen auch die Nyquist-Diagramme der beiden Brennstoffzellen sehr ähnlich aus, jedoch zeigt das DRT-Spektrum auch hier Unterschiede in den Zeitkonstanten, wobei sich der niederfrequente Verlust der ASC im Bereich des mittelfrequenten Anteils der ESC befindet. Mit zunehmender Stromdichte nehmen der nieder- und mittelfrequente Anteil der ESC etwas ab und der niederfrequente Vorgang verschiebt sich hin zu höheren Frequenzen, bis sich die beiden Verluste überlagern. Die Abnahme der Impedanzanteile ist aber bei der ASC größer und zusätzlich tritt bei der ESC bei hohen Stromdichten ein weiterer Prozess bei etwa $\tau = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ auf, was in Summe zu einer steileren U/i -Kennlinie der ESC führt. Der Hochfrequenzwiderstand der beiden Brennstoffzellen weist trotz der wesentlich größeren Schichtdicke des Elektrolyten bei der ESC sehr ähnliche Werte auf, was auf die höhere Leitfähigkeit von ScSZ gegenüber YSZ zurückzuführen ist.

Der Vergleich der U/i -Kennlinien in Abbildung 5.13b zeigt, dass auch im Betrieb mit Wasserdampf bei der ESC größere Polarisationsverluste sowohl im Brennstoffzellen- als auch im Elektrolysebetrieb aufgetreten sind. Im Elektrolysebetrieb wurde der Messbereich für die ESC eingeschränkt, da bei der Messung ein plötzlicher, sehr steiler Kennlinienanstieg aufgetreten ist, welcher ansatzweise am linken Ende der Kennlinie zu erkennen ist. Der Anstieg könnte mit einer Abkühlung der Zelle durch die endotherme Reaktion und der damit verbundenen Zunahme des ohmschen Widerstandes und der Aktivierungsverluste erklärt werden. Die Impedanzdaten in Abbildung 5.13d und 5.13f zeigen, dass neben den ohmschen Verlusten hauptsächlich Vorgänge im Bereich von $\tau = 0,1 \text{ s}$ Polarisationsverluste verursachen. Die Impedanz dieses Verlustanteils ist hinsichtlich Betrag und Frequenz trotz der unterschiedlichen Gaszusammensetzung auf der Brennstoffseite sehr ähnlich den Mittelfrequenzverlusten im trockenen Betrieb, weshalb es sich dabei um Verluste auf der Sauerstoffseite handeln könnte. Wegen der tendenziellen Abnahme mit zunehmender Stromdichte könnte es sich dabei um Aktivierungsverluste handeln, was auch mit den dort verwendeten Materialien im Einklang steht, welche wegen des geringeren Umfangs an elektrochemisch aktiven Zonen größere Verluste als bei der ASC erwarten lassen. Im höherfrequenten Bereich sind drei weitere, vergleichsweise kleine Verlustanteile erkennbar, wobei jener bei der höchsten Frequenz wiederum aus der Berechnung der Spektren stammen könnte. Der Prozess bei $\tau = 10^{-3} \text{ s}$ liegt im Bereich der Mittelfrequenzverluste der ASC und könnte somit ebenfalls durch Aktivierungsverluste auf der Brennstoffseite verursacht werden.

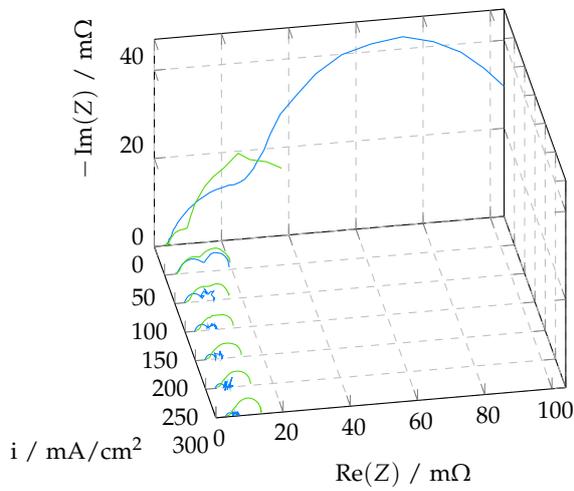
5. Experimentelle Untersuchung



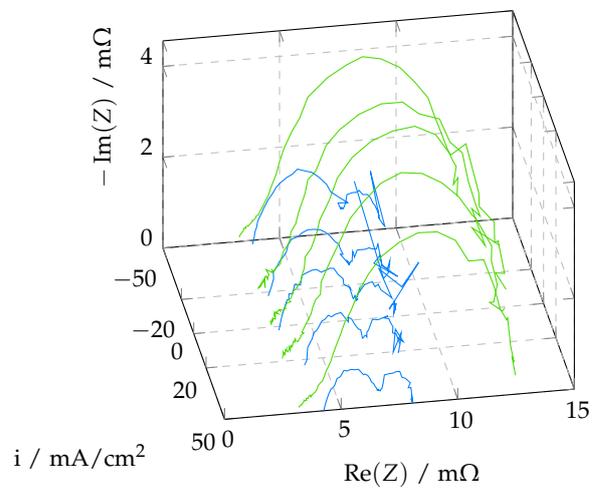
(a) U/i-Kennlinien ohne Wasserdampf



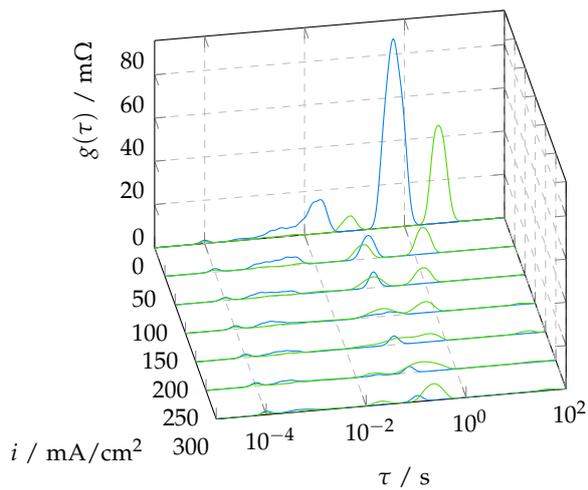
(b) U/i-Kennlinien mit Wasserdampf



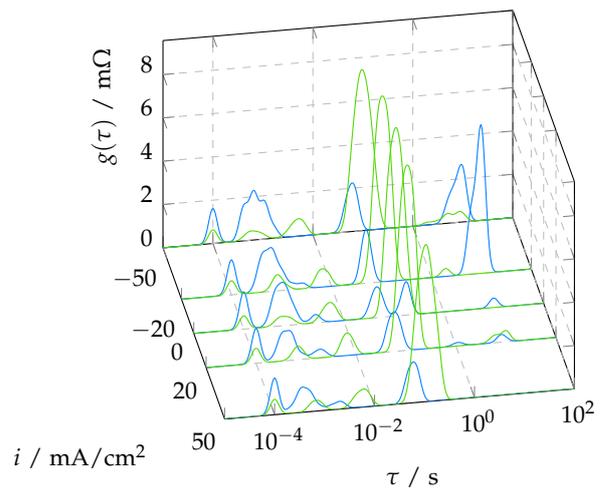
(c) Nyquist-Diagramme ohne Wasserdampf



(d) Nyquist-Diagramme mit Wasserdampf



(e) DRT-Spektren ohne Wasserdampf



(f) DRT-Spektren mit Wasserdampf

Abbildung 5.13.: Vergleich der Messergebnisse der — anodengestützten und der — elektrolytgestützten Brennstoffzelle bei einem Betrieb ohne und mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite

5.4. Versuchsaufbau Stackuntersuchung

Der Versuchsaufbau zur Untersuchung von Stacks ist schematisch in Abbildung 5.14 dargestellt. Im Gegensatz zum Einzelzellenprüfstand erfolgt die Befeuchtung der Gase auf der Brennstoffseite über einen Dampfgenerator, wodurch auch sehr hohe Dampfanteile möglich sind. Zusätzlich verfügt der Prüfstand über einen externen Kondensator für das Abgas auf der Brennstoffseite, welcher auf eine konstante Temperatur gekühlt wird und die Feuchte vor dem Eintritt in den Gasanalysator reduziert. Mithilfe von Typ-N Thermoelementen wurden die Gaseintritts- und Austrittstemperaturen, die Stacktemperatur sowie die Ofentemperatur gemessen, wobei die Ofenregelung über die Austrittstemperatur des Gasstroms auf der Sauerstoffseite erfolgte. Die Polarisations- und Impedanzmessungen wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Gamry Reference 3000 in Verbindung mit einem Reference 30 K Booster durchgeführt, wobei Messdaten des gesamten Stacks sowie von acht einzelnen Zellen des Stacks über entsprechende Eingangskanäle aufgezeichnet wurden. Der Vergleich mit dem Impedanzmessgerät am Einzelzellenprüfstand erfolgte durch aufeinanderfolgende Messungen bei gleichen Bedingungen an der anodengestützten Brennstoffzelle, wobei eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse und eine etwas geringere Streuung der Messdaten bei dem Gerät von Gamry festgestellt wurde. Die Ursache dafür könnte in der Steuerlogik liegen, da bei diesem Gerät nicht die Anzahl der zu messenden Perioden vorzugeben ist, sondern bereits während der Messung die Qualität und Konstanz der Ergebnisse überprüft wird.

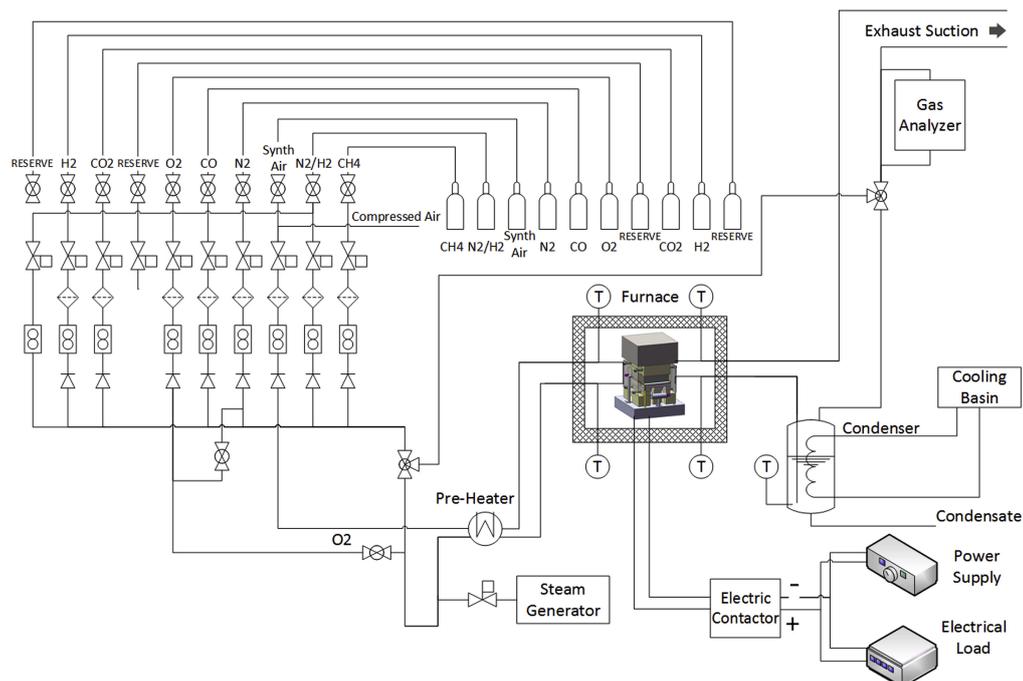


Abbildung 5.14.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Stackuntersuchung [35]

5.5. Versuchsauswertung Stack

Zur Verbindung mehrerer Einzelzellen zu einem Stack sind zusätzliche Komponenten notwendig, deren Wechselwirkungen untereinander und mit den Brennstoffzellen einen Einfluss auf das Betriebsverhalten des Stacks haben können. Für eine optimale Ausnutzung der gesamten

5. Experimentelle Untersuchung

elektrochemisch aktiven Fläche werden möglichst gleichmäßige Betriebsbedingungen im Stack angestrebt, was ebenfalls eine große Herausforderung bei der Entwicklung eines Stackdesigns speziell im Bereich des Thermomanagements und der Strömungsführung darstellt. [20] Um diese weiteren Einflüsse zu untersuchen, wurden Versuche an einem Stack aus zehn anodengestützten Brennstoffzellen mit einer Brennstoffelektrode aus Nickel und YSZ, einer Elektrolytschicht aus YSZ sowie einer Sauerstoffelektrode aus LSM und YSZ durchgeführt. Die elektrochemisch aktive Fläche wies eine rechteckige Form mit 84 cm^2 je Zelle auf. Die Zu- und Abfuhr der Gase auf der Brennstoff- und Sauerstoffseite erfolgte von einer einzigen Seite des Stacks, welche bei den Versuchen nach unten gerichtet war. Die Strömung im Stack verlief im Gleichstrom und entlang der kürzeren Seite der elektrochemisch aktiven Fläche. Da im verwendeten Messgerät nur acht Eingangskanäle für einzelne Zellen des Stacks zur Verfügung standen, der Stack aber aus zehn Zellen aufgebaut war, wurde auf beiden Seiten die dritte Zelle, gezählt von den Enden des Stacks, ausgelassen. Die Nummerierung der Zellen erfolgte dabei entsprechend ihrer Position im Stack, wobei mit der Zählung auf der Seite der Gasversorgung und somit am unteren Ende des Stacks begonnen wurde. Der Stack wurde im Brennstoffzellen- und im Elektrolysebetrieb untersucht, wobei die zugehörigen Versuchsbedingungen in Tabelle 5.3 aufgelistet sind. Die Volumenströme beziehen sich wiederum auf Standardbedingungen bei 293 K und 1 bar und die Gaszusammensetzung ist in Stoffmengenanteilen angegeben.

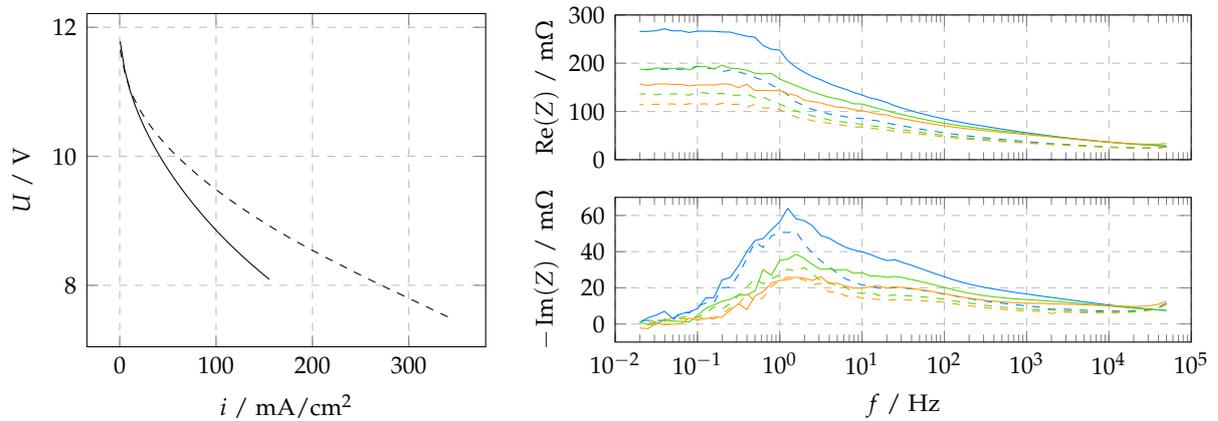
Tabelle 5.3.: Versuchsbedingungen des Stacks

Parameter	Brennstoffzellenbetrieb	Elektrolysebetrieb
Temperatur	700, 750 °C	700, 750 °C
Gaszusammensetzung Brennstoffseite	60 % H_2 , 40 % N_2	50 % H_2 , 50 % H_2O
Volumenstrom Brennstoffseite	5,9 l/min	5 l/min
Luftvolumenstrom Sauerstoffseite	18 l/min	5,75 l/min

5.5.1. Brennstoffzellenbetrieb

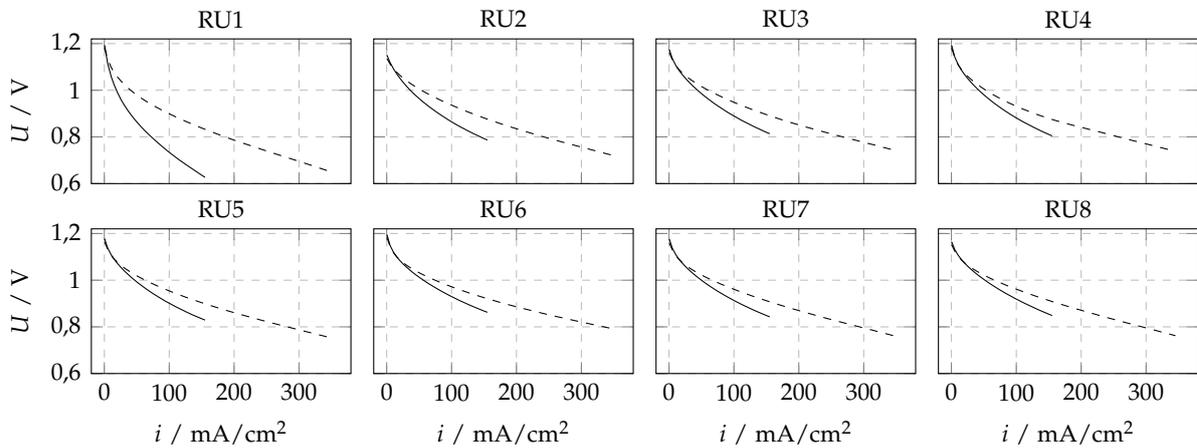
Die Messergebnisse im Brennstoffzellenbetrieb des Stacks bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die U/i -Kennlinien in Abbildung 5.15a zeigen bei der höheren Temperatur eine geringere Leerlaufspannung, was auf eine größere interne Leckage hinweisen könnte. Bei beiden Temperaturen erfolgt bei geringen Stromdichten eine steile Abnahme der Zellspannung und mit zunehmender Stromdichte werden die Kennlinien flacher, wobei bei der tieferen Temperatur ein größerer Abfall der Spannung und somit größere Spannungsverluste zu erkennen sind. In den Bode-Diagrammen in Abbildung 5.15b ist an der Zunahme des Realteils der Impedanz mit fallender Frequenz und am Verlauf des Imaginärteils erkennbar, dass dabei Verluste im hoch-, mittel- und niederfrequenten Bereich bei einer Frequenz von etwa $4 \cdot 10^3$, 40 und 1 Hz auftreten. Der größte Verlustanteil ist dabei im Niederfrequenzbereich erkennbar, welcher auch am stärksten mit zunehmender Stromdichte abnimmt und nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Wie bei der anodengestützten Einzelzelle steht dieser Anteil vermutlich auch hier in Zusammenhang mit der Veränderung der Gaszusammensetzung in Strömungsrichtung durch die elektrochemische Reaktion, wobei die geringeren Verlustanteile bei der höheren Temperatur ebenfalls auf eine höhere Leckage zurückzuführen sein könnten. Bei den Verlusten im Mittel- und Hochfrequenzbereich ist ebenfalls eine Abnahme mit steigender Stromdichte erkennbar, wobei

5. Experimentelle Untersuchung

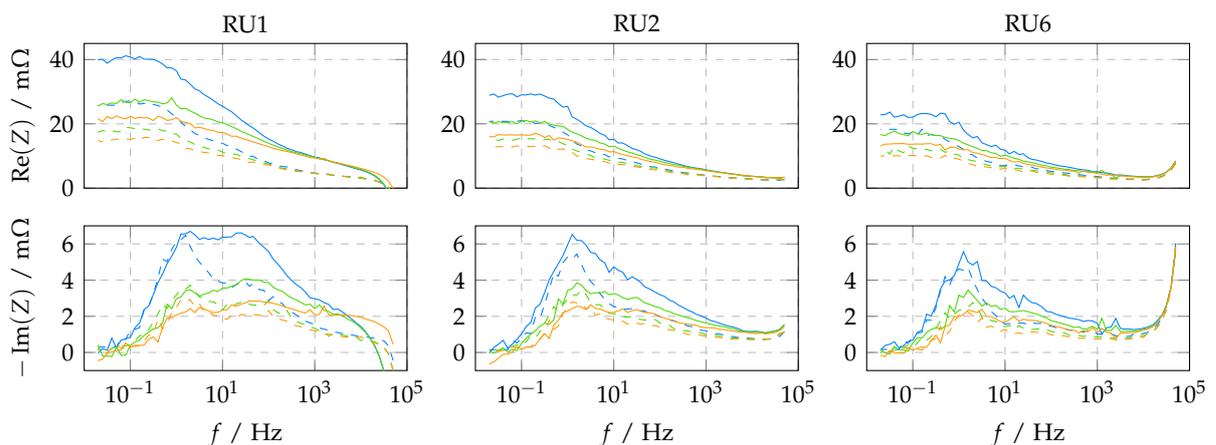


(a) U/i -Kennlinien des gesamten Stacks

(b) Bode-Diagramme des gesamten Stacks bei einer Stromdichte von — 50, — 100 und — 150 mA/cm^2



(c) U/i -Kennlinien einzelner Zellen im Stack



(d) Bode-Diagramme einzelner Zellen im Stack bei einer Stromdichte von — 50, — 100 und — 150 mA/cm^2

Abbildung 5.15.: Vergleich der Messergebnisse des Stacks im Brennstoffzellenbetrieb bei einer Temperatur von — 700°C und --- 750°C

5. Experimentelle Untersuchung

sowohl die Größe der Verluste als auch deren Abhängigkeit von der Stromdichte mit steigender Temperatur geringer werden, weshalb es sich dabei um Aktivierungsverluste handeln könnte.

Die Aufteilung der Verluste auf die einzelnen Repeat Units (RU), also die einzelnen Brennstoffzellen im Stack, bei den beiden untersuchten Temperaturen ist in den U/i-Kennlinien in Abbildung 5.15c erkennbar. Dabei zeigen sich große Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen, wobei vor allem RU₁ wesentlich größere Spannungsverluste aufweist. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Unterschied jedoch geringer, da die Verluste in dieser RU stärker als in den anderen abnehmen. Durch die serielle Verschaltung werden alle Zellen vom selben Strom durchflossen, welcher von der schlechtesten Zelle im Stack begrenzt wird, da die Spannung der einzelnen Brennstoffzellen in bestimmten Grenzen gehalten werden muss, um eine frühzeitige Degradation und eine damit verbundene weitere Verschlechterung zu vermeiden. Das kann dazu führen, dass die übrigen Zellen nicht ihre maximale Leistung erbringen können. Die Verluste der einzelnen Zellen nehmen tendenziell von einem Ende des Stacks zum anderen hin zu, was auf eine ungleichmäßige Temperatur- oder Gasverteilung hinweisen könnte. Des Weiteren weisen die einzelnen Zellen auch unterschiedliche Leerlaufspannungen auf, wobei jedoch keine Abhängigkeit von der Position im Stack oder der Leistung der Zelle zu erkennen ist.

Zur weiteren Untersuchung der Verlustursachen zeigt Abbildung 5.15d die Bode-Diagramme der Zellen 1, 2 und 6, wobei RU₁ die höchsten Verluste, RU₂ die geringste Leerlaufspannung und RU₆ die geringsten Verluste aufweist. Der größte Unterschied zwischen den Diagrammen ist im Mittelfrequenzbereich erkennbar, wobei in RU₁ in diesem Bereich die größten und in RU₆ die geringsten Verluste auftreten. Mit zunehmender Temperatur nimmt dieser Anteil ab und die Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen werden geringer. Wie zuvor beschrieben könnte es sich dabei um Aktivierungsverluste handeln und wegen der Abhängigkeit von der Position im Stack könnte die Ursache für die größeren Verluste am unteren Ende des Stacks eine ungleichmäßige Temperaturverteilung sein. Im Hochfrequenzbereich treten in RU₁ vor allem bei der geringeren Temperatur höhere Verluste im Vergleich zu den anderen beiden Zellen auf, was ebenfalls auf einen thermischen Einfluss hindeutet. Die Niederfrequenzanteile der Impedanz sind bei den drei dargestellten Zellen etwa gleich groß und die Veränderung mit der Temperatur ist gering, wobei eine höhere Temperatur tendenziell zu geringeren Verlusten führt. Der etwas geringere Anteil bei RU₆ könnte auf eine bessere Gasverteilung oder einen höheren Volumenstrom auf der Brennstoffseite dieser Zelle zurückzuführen sein. Abgesehen davon ist bei dieser Zelle auch ein starker Anstieg des Imaginärteils der Impedanz im Bereich hoher Frequenzen zu erkennen, welcher in der Literatur mit induktiven Effekten im Bereich der Messleitungen in Verbindung gebracht wird. [59]

5.5.2. Elektrolysebetrieb

Für den Elektrolysebetrieb wurde auf der Sauerstoffseite ein geringerer Luftvolumenstrom gewählt, da einerseits in diesem Betrieb Sauerstoff gebildet und somit keine Verarmung des Oxidatorgases erfolgen kann und andererseits wegen des endothermen Prozesses unterhalb der thermoneutralen Spannung keine Wärme abgeführt werden muss. In Abbildung 5.16 sind die Stackmessergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen im Elektrolysebetrieb für einen gleichen Anteil von Wasserstoff und Wasserdampf im zugeführten Gas auf der Brennstoffseite entsprechend Tabelle 5.3 dargestellt. Bei der Zufuhr des Wasserdampfs auf der Brennstoffseite traten wegen der Kolbenpumpe im verwendeten Dampfgenerator Schwankungen auf, welche am welligen Verlauf der U/i-Kennlinie

5. Experimentelle Untersuchung

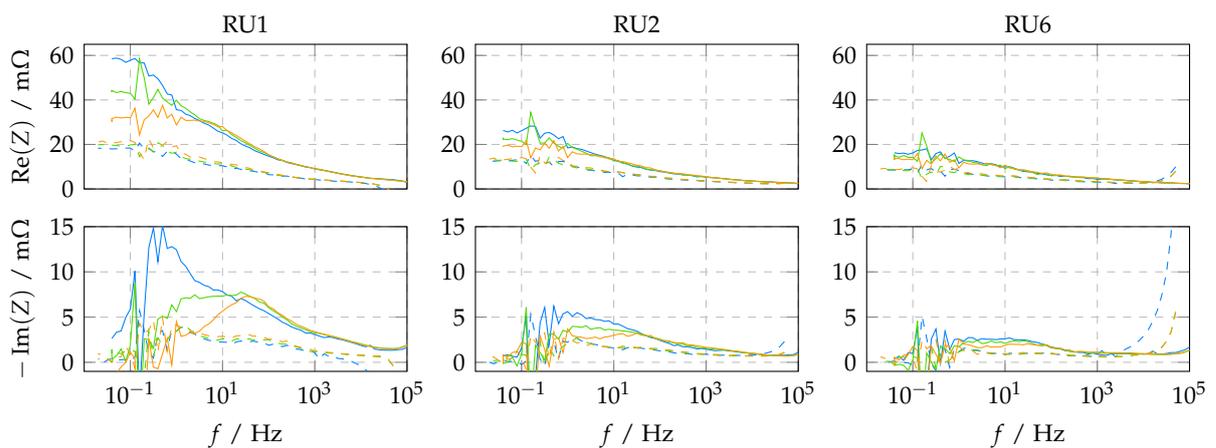
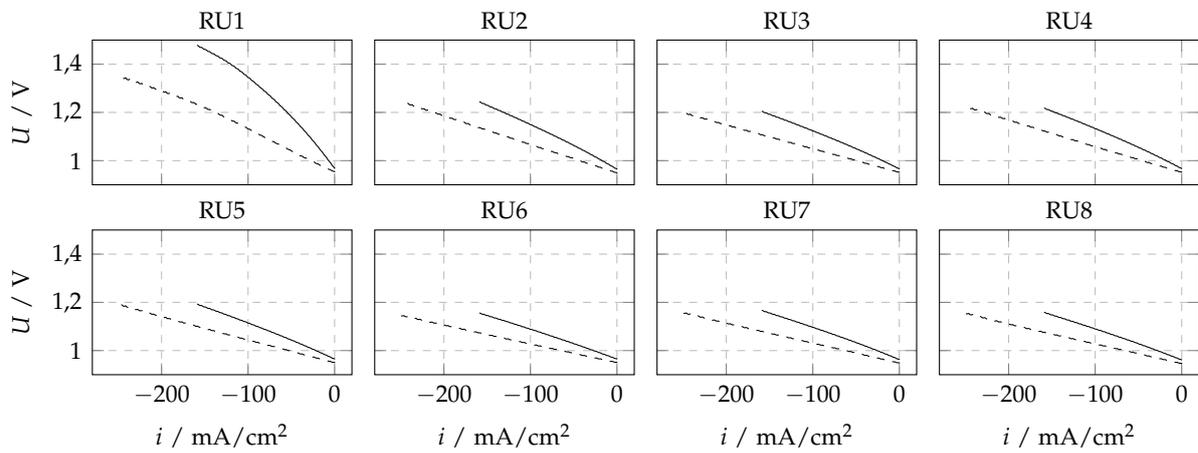
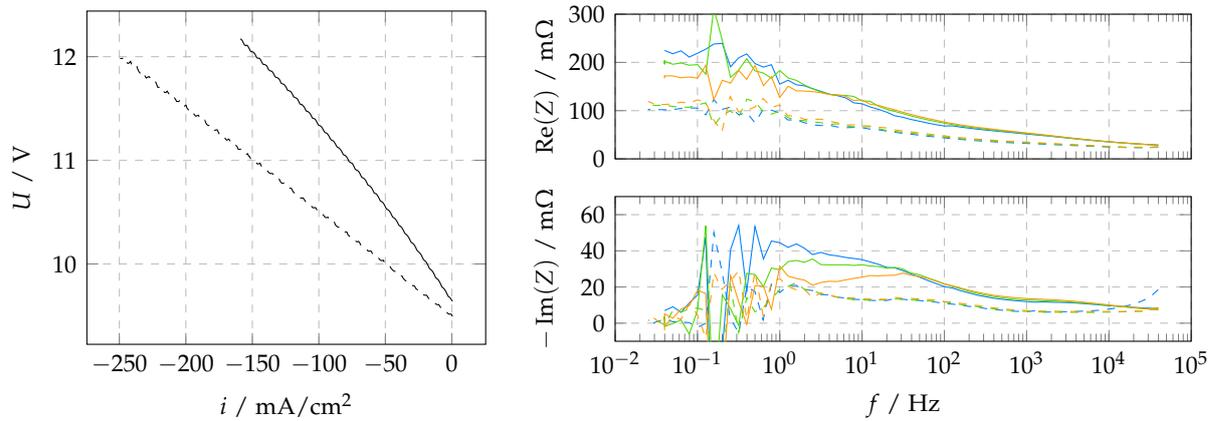


Abbildung 5.16.: Vergleich der Messergebnisse des Stacks im Elektrolysebetrieb bei einer Temperatur von $—$ 700 und $---$ 750°C

5. Experimentelle Untersuchung

sowie an der großen Streuung der Messdaten in den Bode-Diagrammen im Bereich zwischen 0,1 und 1 Hz erkennbar sind.

Die U/i-Kennlinien in Abbildung 5.16a zeigen bei der geringeren Temperatur eine höhere Leerlaufspannung, welche im Elektrolysebetrieb die zuzuführende elektrische Energie erhöht und somit die elektrische Effizienz verringert. Durch den degressiven Verlauf der Spannung mit einem steilen Anstieg bei geringen Stromdichten treten mit steigender Stromdichte zusätzlich größere Verluste als bei der höheren Temperatur auf, wo die Kennlinie einen annähernd linearen Verlauf mit geringerer Steigung aufweist. In den zugehörigen Bode-Diagrammen in Abbildung 5.16b sind bei der geringeren Temperatur im Leerlauf größere Impedanzanteile im gesamten Frequenzbereich erkennbar und mit steigender Stromdichte nehmen die Anteile im mittel- bis niederfrequenten Bereich ab. Die Anteile der oberen Hälfte des untersuchten Frequenzbereichs steigen hingegen bei Erhöhung der Stromdichte tendenziell an und sinken mit zunehmender Temperatur, weshalb diese mit Aktivierungsverlusten auf der Brennstoffseite und einem asymmetrischen Transferkoeffizienten in Verbindung stehen könnten. Bei der höheren Temperatur ist im untersuchten Bereich nahezu keine Abhängigkeit von der Stromdichte erkennbar, was mit dem linearen Verlauf der U/i-Kennlinie übereinstimmt. Für den Niederfrequenzbereich ist wegen der Streuung der Messdaten keine klare Aussage möglich.

In Abbildung 5.16c zeigen die U/i-Kennlinien der einzelnen Zellen des Stacks wie bereits im Brennstoffzellenbetrieb eine Abhängigkeit von der Position im Stack, wobei in Zellen mit geringerer Nummer tendenziell höhere Verluste auftreten. Speziell in der Kennlinie der RU₁ sind bei der geringeren Temperatur wesentlich größere Verluste erkennbar, welche mit steigender Temperatur stark abnehmen. Außerdem ist die Leerlaufspannung bei dieser Zelle höher als bei den anderen, was auf eine geringere Temperatur hindeuten könnte. Die Bode-Diagramme in Abbildung 5.16d weisen zwar im niederfrequenten Bereich eine geringere Streuung als jene des gesamten Stacks auf, dennoch ist der Einfluss des Dampfgenerators klar erkennbar. Die höheren Verluste der RU₁ verteilen sich über den gesamten Frequenzbereich, wobei im niederfrequenten Bereich vor allem im Leerlauf ein großer Anteil zu sehen ist, welcher mit zunehmender Stromdichte geringer wird und dessen Zeitkonstante sich dabei scheinbar zu geringeren Werten verschiebt. Auch in den Diagrammen der anderen beiden Zellen ist dieses Verhalten bei der tieferen Temperatur erkennbar, wobei sich die zugehörigen Extrema in den Verläufen des Imaginärteils mit kleiner werdendem Betrag zu höheren Frequenzen verschieben. Zusätzlich sind Betrag und Frequenz dieser Anteile ähnlich wie in den Ergebnissen im Brennstoffzellenbetrieb, weshalb diese Anteile mit Aktivierungsverlusten auf der Sauerstoffseite in Zusammenhang stehen könnten. Im Gegensatz zum Brennstoffzellenbetrieb ist in den Diagrammen im Elektrolysebetrieb bei der höheren Temperatur jedoch nur noch eine sehr geringe Abhängigkeit von der Stromdichte erkennbar. Wie in den Ergebnissen des gesamten Stacks sind auch bei den einzelnen Zellen Impedanzanteile im mittel- bis hochfrequenten Bereich erkennbar, welche mit steigender Stromdichte zunehmen. Auch bei diesen Anteilen ist eine Veränderung der Zeitkonstante verbunden mit einer Abnahme entlang des Stacks zu erkennen, was die Vermutung verstärkt, dass es sich dabei um Aktivierungsverluste auf der Brennstoffseite handelt und dass innerhalb des Stacks eine ungleichmäßige Temperaturverteilung herrschte.

5.5.3. Vergleich Einzelzelle und Stack

Abschließend werden die Messergebnisse des Stacks mit jenen der anodengestützten Einzelzelle verglichen, wobei eine Reihe von Unterschieden bezüglich der Zellen und der Versuchsbedingun-

5. Experimentelle Untersuchung

gen zu nennen ist. Wie bereits erwähnt, setzte sich die Sauerstoffelektrode im Stack aus LSM und YSZ zusammen, wohingegen jene der Einzelzelle aus LSCF bestand. Außerdem unterschieden sich die Zellen in ihrer Geometrie, wobei die Einzelzelle eine quadratische Form und eine geringere elektrochemisch aktive Fläche als die im Stack verbauten besaß, was bei der Wahl der Volumenströme berücksichtigt wurde. Auch die Temperaturregelung erfolgte bei den beiden Prüfständen auf unterschiedliche Weise, wobei am Einzelzellenprüfstand die Ofentemperatur und am Stackprüfstand die Austrittstemperatur des Gases auf der Sauerstoffseite geregelt wurde. Für die Belastung der Zelle und die Erfassung der Messdaten wurde bei der Einzelzelle dasselbe Kombinationsgerät der Firma Gamry verwendet wie bei den Stackmessungen. Die Versuchsbedingungen der anodengestützten Einzelzelle für den Vergleich mit dem Stack sind in Tabelle 5.4 angeführt.

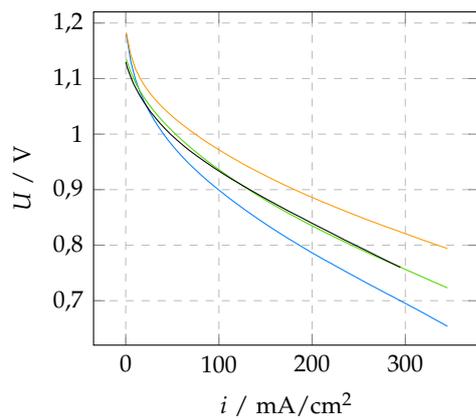
Tabelle 5.4.: Versuchsbedingungen der anodengestützten Einzelzelle für den Vergleich mit den Stackergebnissen

Parameter	Brennstoffzellenbetrieb	Elektrolysebetrieb
Temperatur	750 °C	750 °C
Gaszusammensetzung Brennstoffseite	60 % H_2 , 40 % N_2	30 % H_2 , 30 % H_2O , 40 % N_2
Volumenstrom Brennstoffseite	0,52 l/min	0,85 l/min
Luftvolumenstrom Sauerstoffseite	1,6 l/min	0,5 l/min

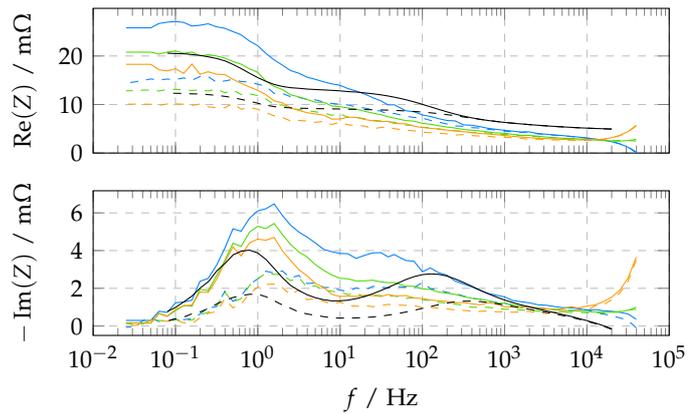
Im Brennstoffzellenbetrieb zeigen die U/i -Kennlinien in Abbildung 5.17a, dass die Leerlaufspannung bei der Einzelzelle geringer ist als jene der Zellen im Stack, was auf eine höhere Leckage am Einzelzellenprüfstand hinweisen könnte. Jedoch weisen auch im Stack einzelne Zellen ähnlich tiefe Werte auf, weshalb die Leckage dennoch im gleichen Größenbereich zu sein scheint. Die größte Ähnlichkeit besteht zwischen der Kennlinie der Einzelzelle und jener der RU_2 , weshalb diese in weiterer Folge miteinander verglichen werden. Bei der Einzelzelle ist dabei ein stärkerer Abfall bei geringen Stromdichten und eine geringere Krümmung bei höheren Stromdichten erkennbar. In den Bode-Diagrammen in Abbildung 5.17b weist der Mittelfrequenzanteil der Einzelzelle gegenüber der RU_2 bei geringen Stromdichten einen größeren Betrag auf, was auch die Ursache für die größere Steigung in den U/i -Kennlinien zu sein scheint. Mit zunehmender Stromdichte sinkt dieser Anteil bei der Einzelzelle jedoch stärker, was im Bereich von 150 mA/cm^2 zu einer steileren U/i -Kennlinie der RU_2 führt. Im Niederfrequenzbereich sind bei der Einzelzelle kleinere Impedanzanteile mit einer tieferen Frequenz zu erkennen, wobei die tiefere Frequenz auf eine geringere Strömungsgeschwindigkeit und der geringere Betrag auf eine gleichmäßigere Gasverteilung zurückzuführen sein könnte. Im Hochfrequenzbereich weist die Impedanz der Einzelzelle gegenüber dem Stack einen wesentlich größeren und von der Stromdichte unabhängigen Realteil auf, welcher zu einem stärkeren Abfall der U/i -Kennlinie bei hohen Stromdichten führt und auf höhere Kontaktwiderstände am Einzelzellenprüfstand hindeuten könnte.

Die Messergebnisse im Elektrolysebetrieb in den Abbildungen 5.17c und 5.17d zeigen größere Unterschiede zwischen der Einzelzelle und dem Stack. Während die U/i -Kennlinien der Zellen des Stacks einen linearen oder degressiven Verlauf aufweisen, ist jener der Einzelzelle im untersuchten Stromdichtebereich progressiv. Zwar ähneln sich die U/i -Kennlinien der Einzelzelle und der RU_2 des Stacks im Bereich geringer Stromdichten, jedoch nimmt die Differenz mit steigender Stromdichte zu. Die zugehörigen Bode-Diagramme der RU_2 zeigen, dass bei der dargestellten Stromdichte gegenüber dem Leerlauf nur eine Zunahme im Mittelfrequenzbereich der Impedanz auftritt, welche aber vergleichsweise gering ist und somit den annähernd linearen Verlauf der U/i -Kennlinie bestätigt. Bei der Einzelzelle hingegen nimmt dieser Anteil, welcher zuvor mit Aktivierungsverlusten auf der Brennstoffseite in Zusammenhang gebracht wurde, wesentlich stärker

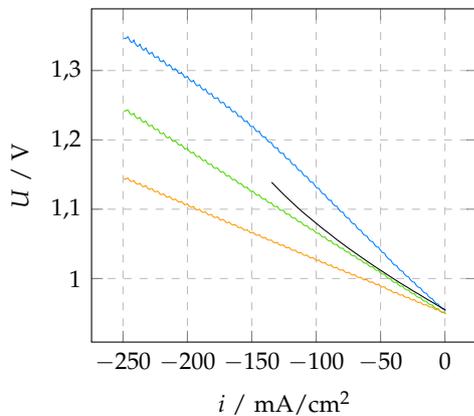
5. Experimentelle Untersuchung



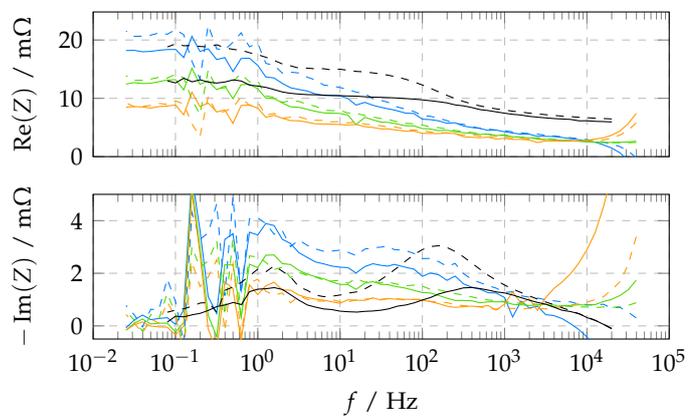
(a) U/i-Kennlinien FC



(b) Bode-Diagramme im Brennstoffzellenbetrieb bei einer Stromdichte von — 50 und - - - 150 mA/cm²



(c) U/i-Kennlinien EC



(d) Bode-Diagramme — im Leerlauf und im Elektrolysebetrieb bei einer Stromdichte von - - - -100 mA/cm²

Abbildung 5.17.: Vergleich der Messergebnisse von — RU1, — RU2 und — RU6 des Stacks mit jenen der — ASC bei einer Temperatur von 750 °C

zu. Der Unterschied könnte auf eine Abnahme der Zelltemperatur am Einzelzellenprüfstand bei Zellspannungen unterhalb der thermoneutralen Spannung im Elektrolysebetrieb zurückzuführen sein, da auch der Hochfrequenzwiderstand einen etwas höheren Wert als im Leerlauf aufweist. Wie bereits im Brennstoffzellenbetrieb weist die Impedanz der Einzelzelle im Bereich niedriger Frequenzen einen betragsmäßig geringeren Imaginärteil auf, welcher jedoch mit zunehmender Stromdichte größer wird, was auf den Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die Austauschstromdichte und somit auf die Aktivierungsverluste zurückzuführen sein könnte. Auch bei der Einzelzelle sind im Betrieb mit Wasserdampf Schwankungen bei tiefen Frequenzen erkennbar, jedoch ist die Streuung deutlich geringer als bei den Stackmessdaten und die Zufuhr des Wasserdampfs scheint durch den am Einzelzellenprüfstand verwendeten Bubbler gleichmäßiger zu erfolgen.

6. Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Betriebsverhalten und die Verlustmechanismen von Festoxidbrennstoffzellen kommerzieller Größe im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb mit Wasserstoff und Wasserdampf untersucht. Dazu wurde einerseits ein physikalisches Modell für den reversiblen Betrieb einer planaren, anodengestützten Festoxidbrennstoffzelle entwickelt und daraus die Polarisationskennlinie, das Impedanzspektrum sowie die Aufteilung in entsprechende Verlust- und Impedanzanteile abgeleitet. Das Modell wurde auf den verwendeten Versuchsaufbau und auf Gasgemische aus H_2 , H_2O und N_2 auf der Brennstoffseite abgestimmt und zur Durchführung von Simulationen in Matlab implementiert. Andererseits wurden experimentelle Untersuchungen an einer anoden- und einer elektrolytgestützten Einzelzelle sowie an einem Stack aus zehn anodengestützten Brennstoffzellen durchgeführt und die Messergebnisse miteinander verglichen. Mithilfe der erfassten Messdaten der anodengestützten Einzelzelle wurde das Simulationsmodell für unterschiedliche Temperaturen, Volumenströme und Gaszusammensetzungen validiert, während die Simulationsergebnisse die Interpretation und Analyse der Versuchsergebnisse erleichterten. Im Folgenden werden die Erkenntnisse aus der Entwicklung und Anwendung des Simulationsmodells, aus der experimentellen Untersuchung der anodengestützten Einzelzelle sowie aus dem Vergleich der Messdaten der Einzelzellen untereinander und mit den Stackmessdaten zusammengefasst.

Bei der Auswertung der Simulationsergebnisse des entwickelten Modells einer planaren, anodengestützten Brennstoffzelle wurden folgende Punkte festgestellt:

- Die Polarisationskennlinien für den Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb konnten mit einem einzelnen Modell für beide Betriebsbereiche qualitativ richtig wiedergegeben werden, wobei eine Zunahme der Abweichungen im Brennstoffzellenbetrieb bei geringen Volumenströmen auf der Brennstoffseite und bei höheren Temperaturen sowie im Elektrolysebetrieb mit steigender Stromdichte festgestellt wurde.
- Aus dem gleichen physikalischen Modell wie für die Polarisationskennlinien wurde ein Impedanzmodell abgeleitet, dessen Ergebnisse eine qualitative Übereinstimmung mit den gemessenen Impedanzspektren bezüglich Zusammensetzung und Abhängigkeit von Stromdichte, Temperatur, Gaszusammensetzung und Volumenstrom aufwiesen.
- Quantitative Abweichungen wurden im mittel- und niederfrequenten Bereich der simulierten und gemessenen Impedanzspektren festgestellt, welche mit im Modell unberücksichtigten Effekten im Strömungskanal in Verbindung gebracht wurden, wodurch auch die Abweichungen in den Polarisationskennlinien erklärt werden konnten. Diese Effekte führen zu einer ungleichmäßigen Gasverteilung im Strömungsquerschnitt, weshalb durch eine Optimierung der Strömungsführung im Zellhalter des Prüfstandes die damit verbundenen Verluste reduziert und eine Leistungssteigerung erreicht werden könnte.
- Durch die Annahme asymmetrischer Aktivierungsverluste an der Brennstoffelektrode wurden eine starke Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration und im Elektrolysebetrieb höhere Verluste sowie eine größere Sensibilität gegenüber Parameteränderungen festgestellt.

6. Schlussfolgerungen

Dadurch hat eine ungleichmäßige Gasverteilung im Strömungskanal in diesem Betriebsbereich einen größeren Einfluss auf die Spannungsverluste als im Brennstoffzellenbetrieb. Wegen der endothermen Reaktion kann die Verlustwärme im Elektrolysebetrieb jedoch genutzt werden, wobei der Anteil der als Wärme zuzuführenden Energie mit steigender Temperatur zunimmt.

- Eine logarithmische Mittelung der Konzentrationen der Gaskomponenten zwischen Ein- und Austritt bei einer eindimensionalen Betrachtung führt zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich Polarisations- und Impedanzverhalten wie eine Unterteilung in Zellsegmente, was wegen des deutlich geringeren Rechenaufwands für Untersuchungen mit umfangreicher Parametervariation oder für die Verwendung in Simulationsmodellen größerer Systeme eine rechenzeitarme Alternative darstellen könnte.
- Der Einfluss der Strömungsrichtungen auf die Polarisationskennlinie ist bei isothermer Betrachtung gering, jedoch lieferte die Simulation bei Gegenstrom eine gleichmäßigere Stromdichteverteilung, was Vorteile bezüglich der Lebensdauer einer Brennstoffzelle bieten könnte.

Aus der zugehörigen experimentellen Untersuchung einer anodengestützten Brennstoffzelle konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Verläufe der Leerlaufspannung im Betrieb ohne Wasserdampf auf der Brennstoffseite sowie der Gaszusammensetzung der austretenden Gase wiesen auf eine zunehmende Leckage mit fortschreitender Versuchsdauer hin, wobei ein großer Einfluss des Volumenstroms festgestellt wurde, welcher auf unterschiedliche Druckverhältnisse zurückzuführen sein und durch eine Optimierung des Dichtkonzeptes verringert werden könnte.
- Während der Versuchsreihe wurde eine Veränderung des Hochfrequenzwiderstandes beobachtet, wobei vor allem bei Messungen mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite ein Anstieg und nach trockenen Messungen teilweise wieder ein Rückgang aufgetreten ist. Die Ursache dafür könnte eine oberflächliche Korrosion des Kontaktierungsnetzes auf der Brennstoffseite sein.
- Der Niederfrequenzanteil des Impedanzspektrums wurde wegen der Veränderung der Zeitkonstante mit dem Volumenstrom, der Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung sowie der Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen mit Transportvorgängen im Strömungskanal vor allem auf der Brennstoffseite in Zusammenhang gebracht.
- Die Abhängigkeit des Mittelfrequenzanteils von der Gaszusammensetzung, der Temperatur und der Stromdichte sowie der Zusammenhang zwischen Betrag und Zeitkonstante lassen darauf schließen, dass dieser Anteil aus Aktivierungsverlusten in erster Linie an der Brennstoffelektrode hervorgeht, jedoch könnte sich in diesem Bereich wegen der Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration auch ein Anteil der Sauerstoffelektrode überlagern.
- Ein weiterer, geringer Anteil im Mittelfrequenzbereich könnte auf den diffusiven Stofftransport durch die Brennstoffelektrode zurückzuführen sein, während die entsprechenden Verluste an der Sauerstoffelektrode wegen der geringen Schichtdicke vernachlässigbar klein sind.
- Der Hochfrequenzanteil im Spektrum wies nahezu keine Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Stromdichte auf, jedoch nahm dieser Anteil mit steigender Temperatur ab, weshalb es sich dabei um einen Kontaktwiderstand zwischen einzelnen Schichten der Sauerstoffelektrode handeln könnte.

6. Schlussfolgerungen

- Bei hohen Spannungen im Elektrolysebetrieb wurde ein s-förmiger Verlauf der Polarisationskennlinie festgestellt, welcher auf asymmetrische Aktivierungsverluste an der Brennstoffelektrode, aber auch auf thermische Einflüsse wegen der endothermen Reaktion zurückzuführen sein könnte.

Der Vergleich der Messdaten der anoden- und elektrolytgestützten Einzelzellen und des Stacks lieferte folgende Ergebnisse:

- Die elektrolytgestützte Brennstoffzelle wies bei der untersuchten Temperatur von 800 °C größere Polarisationsverluste als die anodengestützte auf, wobei große Anteile im Niederfrequenzbereich aufgetreten sind, welche auf Aktivierungsverluste an der Sauerstoffelektrode zurückzuführen sein könnten.
- Bei den Stackmessungen wurden große Unterschiede zwischen den einzelnen Repeat Units bezüglich der Leerlaufspannung im trockenen Betrieb und der Polarisationsverluste festgestellt, wobei letztere auf der Seite der Gasversorgung am größten waren und mit zunehmender Entfernung von dieser Seite geringer wurden, was auf eine ungleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des Stacks hinweisen könnte.
- Auch beim Stack wiesen die Mittelfrequenzverluste eine Abhängigkeit von der Stromdichte und der Temperatur auf, jedoch war der Einfluss der Gaszusammensetzung auf der Brennstoffseite gering, weshalb es sich dabei um Aktivierungsverluste auf der Sauerstoffseite handeln könnte.
- Die Hochfrequenzanteile des Impedanzspektrums des Stacks wurden mit Aktivierungsverlusten auf der Brennstoffseite in Zusammenhang gebracht, wobei auch hier im Brennstoffzellenbetrieb eine Abnahme und im Elektrolysebetrieb eine Zunahme dieser Anteile mit der Stromdichte beobachtet wurde, was auf asymmetrische Aktivierungsverluste an der Brennstoffelektrode hindeutet.
- Beim Stack wurden gegenüber der anodengestützten Einzelzelle höhere Verluste im niederfrequenten Bereich festgestellt, welche auf eine ungleichmäßigere Gasverteilung hinweisen könnten. Zusätzlich wurde auf höhere Aktivierungsverluste an der Sauerstoffelektrode geschlossen, welche auf die unterschiedlichen Elektrodenwerkstoffe zurückzuführen sein könnten. Andererseits wurden bei den Stackmessungen geringere Aktivierungsverluste an der Brennstoffelektrode sowie ein geringerer Hochfrequenzwiderstand als bei der Einzelzelle festgestellt, welche auf die unterschiedliche Art der Temperaturregelung und höhere Kontaktwiderstände am Einzelzellenprüfstand zurückzuführen sein könnten.

Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass das Betriebsverhalten einer reversibel betriebenen Brennstoffzelle mit der gleichen Modellierung für den Brennstoffzellen- und Elektrolysebereich qualitativ richtig abgebildet werden kann, wobei eine Asymmetrie der Aktivierungsverluste festgestellt wurde, weshalb aus dem Verhalten im Brennstoffzellenbetrieb nur eingeschränkt auf den Elektrolysebetrieb geschlossen werden kann. Durch den Vergleich von Simulationsergebnissen und Messdaten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen konnten die wesentlichen Anteile des Impedanzspektrums mit einzelnen Prozessen und den damit verbundenen Verlustmechanismen in Verbindung gebracht werden, wobei deutliche Unterschiede zwischen Brennstoffzellen verschiedenen Zellaufbaus festgestellt wurden.

Zur Steigerung der Genauigkeit des Zellmodells und für eine detailliertere Untersuchung des Einflusses der Transportvorgänge im Strömungskanal auf das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle könnte im Simulationsmodell auch quer zur Strömungsrichtung eine Unterteilung in Segmente

6. Schlussfolgerungen

erfolgen, was zu einer quasi-dreidimensionalen Betrachtung führen würde und wodurch auch ungleichmäßige Geschwindigkeitsverteilungen miteinbezogen werden könnten. Zusätzlich könnte die Verteilung der Gaszusammensetzung innerhalb des Strömungsquerschnittes beispielsweise durch eine umfangreichere Modellierung des Stofftransportes oder durch einen Korrekturfaktor für den Volumenstrom berücksichtigt werden. Da thermische Einflüsse im Elektrolysebetrieb eine noch größere Bedeutung als im Brennstoffzellenbetrieb zu haben scheinen, könnte eine genauere Untersuchung der Temperaturverteilung im Betrieb weitere Erkenntnisse bezüglich Betriebsverhalten und Verlustursachen liefern, wobei ein um entsprechende Energiebilanzen und Wärmetransportvorgänge erweitertes Simulationsmodell hilfreich sein könnte.

Das Zellmodell könnte auch mit einem Modell zur Vorhersage von Parameteränderungen durch Degradationserscheinungen kombiniert werden, wodurch deren Einfluss auf die Zellimpedanz vorhergesagt werden könnte. Dieses erweiterte Modell könnte für die Entwicklung von Diagnosemethoden zur frühzeitigen Erkennung von Schädigungen basierend auf Impedanzmessungen genutzt werden, welche einen effektiven Einsatz von Regenerationsmethoden ermöglichen und für System- und Betriebsoptimierungen herangezogen werden könnten.

Anhang

Symbolverzeichnis

Symbole

α	-	Transferkoeffizient
γ	var	Vorfaktor
δ	m	Schichtdicke
ε	-	Wirkungsgrad
ζ	-	Verlustanteil
η	V	Überspannung
ϑ	°C	Temperatur
μ	Pa·s	dynamische Viskosität
ν_{st}	-	Stöchiometrischer Koeffizient
ξ	m	Koordinate in Elektrode
Φ	-	Unterrelaxationsfaktor
Φ_g	-	Porosität
τ_g	-	Tortuosität
τ	s	Relaxationszeit
ω	$\frac{1}{s}$	Kreisfrequenz
A	m ²	Querschnittsfläche
b	m	Breite der elektrochemisch aktiven Fläche
B_g	m ²	Gaspermeabilität
C	$\frac{F}{m^2}$	flächenspezifische Kapazität
c	$\frac{mol}{m^3}$	Stoffkonzentration
c_p	$\frac{J}{mol \cdot K}$	spezifische molare Wärmekapazität bei isobarer Zustandsänderung
D	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient
d_p	m	Partikeldurchmesser
E	V	Zellspannung
e	-	Eulersche Zahl
E^0	V	Standardzellspannung
E_a	$\frac{J}{mol}$	Aktivierungsenergie
E_H	V	Heizwertspannung
E_N	V	Nernstspannung

F	$\frac{C}{mol}$	Faraday-Konstante
f	Hz	Frequenz
F_{bc}	-	Übertragungsfunktion für Stofftransport in Elektrode
F_{bi}	$\frac{mol}{A \cdot m}$	Übertragungsfunktion für Stofftransport in Elektrode
f_i	var	Frequenzfaktor
f_{rel}	-	relativer Fehler
F_{sc}	$\frac{m}{s}$	Übertragungsfunktion für Stofftransport in Elektrode
F_{si}	$\frac{mol}{C}$	Übertragungsfunktion für Stofftransport in Elektrode
G	$\frac{J}{mol}$	molare freie Enthalpie
g	Ω	relaxationszeitabhängige Widerstandsverteilung
g'	$\frac{\Omega}{s}$	differentieller, relaxationszeitspezifischer Widerstand
G_c	$\frac{mol}{m^3 \cdot V}$	Übertragungsfunktion für Stofftransport im Strömungskanal
G_e	-	Übertragungsfunktion zwischen Elektroden der Zellsegmente
G_s	-	Übertragungsfunktion zwischen Zellsegmenten
G_v	$\frac{m}{V \cdot s}$	Übertragungsfunktion für Stofftransport im Strömungskanal
H	$\frac{J}{mol}$	molare Enthalpie
H_c	$\frac{V \cdot m^3}{mol}$	Übertragungsfunktion für Ladungstransfer
H_i	$\frac{V \cdot m^2}{A}$	Übertragungsfunktion für Ladungstransfer
H_u	$\frac{J}{mol}$	molarer Heizwert
I	A	elektrischer Strom
i	$\frac{A}{m^2}$	elektrische Stromdichte
i_0	$\frac{A}{m^2}$	Austauschstromdichte
j	-	imaginäre Einheit
L	H	Induktivität
l	m	Länge der elektrochemisch aktiven Fläche
M	$\frac{kg}{mol}$	molare Masse
m	-	Gaskomponente
\dot{N}	$\frac{mol}{s}$	Stoffstrom
N	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$	Stoffstromdichte
n	-	Äquivalentzahl bzw. Elektronenverhältnis
P	$\frac{W}{m^2}$	flächenspezifische Leistung
p	Pa	Druck
\dot{Q}	W	Wärmeleistung
R	$\frac{J}{mol \cdot K}$	allgemeine Gaskonstante
r	$\Omega \cdot m^2$	flächenspezifischer Widerstand
r_p	m	Porenradius
R_{ohm}	Ω	ohmscher Widerstand

\dot{s}	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	Stoffstromdichte
S	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	molare Entropie
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
U	V	Spannung
\dot{V}	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$	Volumenstrom
v	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Geschwindigkeit
W	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	molare Arbeit
x	-	Stoffmengenanteil
y	m	Koordinate im Strömungskanal
Z	Ω	Zellimpedanz
z	$\Omega \cdot \text{m}^2$	flächenspezifische Impedanz
z_e	-	Ladungszahl

Abkürzungen

ASC	anode supported cell, anodengestützte Zelle
DGM	Dusty Gas Modell
DRT	distribution of relaxation times, Verteilung der Relaxationszeiten
EC	electrolysis cell operation, Elektrolysebetrieb
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESC	electrolyte supported cell, elektrolytgestützte Zelle
FC	fuel cell operation, Brennstoffzellenbetrieb
LSCF	Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisen-Oxid
LSM	Lanthan-Strontium-Mangan-Oxid
OCV	open circuit voltage, Leerlaufspannung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RU	repeat unit, sich wiederholende konstruktive Ausführung einer Zelle im Stack
ScSZ	Scandiumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid
YSZ	Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Festoxidbrennstoffzelle	4
2.2	Schematischer Zellaufbau unterschiedlicher Festoxidbrennstoffzellen	6
2.3	Verlauf der Reaktionsenthalpie und der freien Reaktionsenthalpie beziehungsweise der Heizwert- und Standardzellspannung über der Temperatur für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf	9
2.4	Polarisationskurve und Leistungsdichte sowie Nyquist- und Bodediagramme im Leerlauf einer anodengestützten Brennstoffzelle	16
2.5	Prinzipdarstellung zur Ermittlung des DRT-Spektrums	19
3.1	Aufbau der modellierten, anodengestützten Festoxidbrennstoffzelle	22
3.2	Koordinatenrichtungen und Bezeichnungen für die Modellbildung	23
3.3	Verläufe von Druck, Stoffmengenanteilen und effektiven Diffusionskoeffizienten in der Brennstoffelektrode aus DGM und Vergleich mit Ergebnissen mit konstanten Diffusionskoeffizienten	28
3.4	Vereinfachtes Strukturbild zur flächenspezifischen Impedanz eines Segmentes	36
3.5	Elektrisches Ersatzschaltbild für das eindimensionale Zellmodell	37
3.6	Schematische Darstellung des Ersatzschaltbildes für mehrere Zellsegmente	39
4.1	Vergleich der gemessenen und simulierten U/i-Kennlinien sowie der Spannungsverluste bei unterschiedlicher Ermittlung der Gaszusammensetzung im Strömungskanal für die Bedingungen ohne Wasserdampf	41
4.2	Vergleich der gemessenen und simulierten Nyquist-Diagramme und DRT-Spektren bei unterschiedlicher Ermittlung der Gaszusammensetzung im Strömungskanal für die Bedingungen ohne Wasserdampf	43
4.3	Einfluss der Segmentanzahl auf die Simulationsergebnisse für die Bedingungen ohne Wasserdampf bei einer Zellspannung von 0,75 V	44
4.4	Vergleich der Simulationsergebnisse aus einer Simulation mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite bei Gleich- und Gegenstrom	45
4.5	Vergleich der Aktivierungsüberspannungen der Brennstoffelektrode bei unterschiedlichen Transferkoeffizienten	47
4.6	Vergleich der Simulationsergebnisse für unterschiedliche Transferkoeffizienten mit Messdaten	48
4.7	Vergleich der Simulationsergebnisse für unterschiedliche Transferkoeffizienten mit Messdaten bei geänderter Gaszusammensetzung auf der Brennstoffseite	49
4.8	Vergleich der Simulationsergebnisse für unterschiedliche Transferkoeffizienten mit Messdaten bei verringertem Volumenstrom auf der Brennstoffseite	51
4.9	Vergleich der Simulationsergebnisse für unterschiedliche Transferkoeffizienten mit Messdaten bei geänderter Temperatur	52

Abbildungsverzeichnis

4.10 Vergleich des relativen Fehlers der simulierten gegenüber den gemessenen Zellspannungen für unterschiedliche Transferkoeffizienten	53
4.11 Aufteilung der Spannungsverluste und der gesamten Verluste	55
4.12 Nyquist-Diagramme und zugehörige DRT-Spektren aufgeteilt in Prozesse auf der Brennstoff- und der Sauerstoffseite bei unterschiedlichen Stromdichten	57
5.1 Schematische Darstellung des Einzelzellenprüfstandes	59
5.2 Explosionsdarstellung der Zellhaltervarianten	60
5.3 Verlauf der Leerlaufspannung der ASC im trockenen Betrieb bei verschiedenen Volumenströmen, Gaszusammensetzungen und Temperaturen	63
5.4 Verlauf des Hochfrequenzwiderstandes ermittelt aus Messungen im Leerlauf	64
5.5 Veränderung des Nickelnetzes während der Versuchsreihe	65
5.6 Vergleich der Nyquist-Diagramme zu Beginn und am Ende der Versuchsreihe im trockenen Betrieb	66
5.7 Messergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen bei einem Betrieb ohne und mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite	67
5.8 Messergebnisse bei unterschiedlichen Volumenströmen auf der Brennstoff- und Sauerstoffseite	69
5.9 Messergebnisse bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen auf der Brennstoff- und Sauerstoffseite	71
5.10 Messergebnisse bei unterschiedlicher Gaszusammensetzung auf der Brennstoffseite im Elektrolysebetrieb	73
5.11 Messergebnisse bei unterschiedlicher Strömungsführung	74
5.12 Leerlaufspannung der ESC im trockenen Betrieb bei verschiedenen Volumenströmen und Gaszusammensetzungen und Vergleich mit ASC	76
5.13 Vergleich der Messergebnisse der anodengestützten und der elektrolytgestützten Brennstoffzelle bei einem Betrieb ohne und mit Wasserdampf auf der Brennstoffseite	78
5.14 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Stackuntersuchung	79
5.15 Vergleich der Messergebnisse des Stacks im Brennstoffzellenbetrieb bei unterschiedlichen Temperaturen	81
5.16 Vergleich der Messergebnisse des Stacks im Elektrolysebetrieb bei unterschiedlichen Temperaturen	83
5.17 Vergleich der Messergebnisse von RU1, RU2 und RU6 des Stacks mit jenen der ASC bei einer Temperatur von 750 °C	86
A.1 Flussdiagramm zur iterativen Ermittlung der Polarisationskurve	104
B.1 Netzwerk und Bezeichnungen für die Umrechnung der Impedanzanteile der einzelnen Segmente zu den Anteilen an der Gesamtimpedanz	105

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Einstellungen in DRTTools	19
3.1	Modellparameter und Werte der Zellgeometrie und des Versuchsaufbaus	24
3.2	Modellparameter und Werte des Ladungstransports	25
3.3	Modellparameter und Werte des Ladungstransfers	26
3.4	Modellparameter und Werte des Stofftransports in den Elektroden	29
4.1	Ausgangswerte für die Betriebsbedingungen bei der Modellvalidierung	41
4.2	Simulierte Betriebsbedingungen für die Ermittlung der Verlustaufteilung	54
5.1	Versuchsbedingungen der anodengestützten Brennstoffzelle	62
5.2	Versuchsbedingungen für den Vergleich der elektrolytgestützten mit der anodengestützten Brennstoffzelle	77
5.3	Versuchsbedingungen des Stacks	80
5.4	Versuchsbedingungen der anodengestützten Einzelzelle für den Vergleich mit den Stackergebnissen	85

Literaturverzeichnis

- [1] F. Cebulla, T. Naegler und M. Pohl. *Electrical energy storage in highly renewable European energy systems: Capacity requirements, spatial distribution, and storage dispatch*. In: *Journal of Energy Storage* 14 (2017), S. 211–223. DOI: 10.1016/j.est.2017.10.004.
- [2] Eurostat. *Energy, transport and environment indicators*. Statistisches Taschenbuch. Version 2017. 6. Dez. 2017. DOI: 10.2785/964100.
- [3] A. Perna, M. Minutillo und E. Jannelli. *Designing and analyzing an electric energy storage system based on reversible solid oxide cells*. In: *Energy Conversion and Management* 159. December 2017 (2018), S. 381–395. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.12.082.
- [4] X. Luo, J. Wang, M. Dooner und J. Clarke. *Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation*. In: *Applied Energy* 137 (2015), S. 511–536. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
- [5] S. Santhanam, M. P. Heddrich, M. Riedel und K. A. Friedrich. *Theoretical and experimental study of Reversible Solid Oxide Cell (r-SOC) systems for energy storage*. In: *Energy* 141 (2017), S. 202–214. DOI: 10.1016/j.energy.2017.09.081.
- [6] J. Schefold, A. Brisse und H. Poepke. *Long-term Steam Electrolysis with Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells*. In: *Electrochimica Acta* 179 (2015), S. 161–168. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.141.
- [7] K. Chen und S. P. Jiang. *Review—Materials Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells*. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.11 (2016), F3070–F3083. DOI: 10.1149/2.0101611jes.
- [8] X. Zhang, J. E. O'Brien, R. C. O'Brien und G. K. Housley. *Durability evaluation of reversible solid oxide cells*. In: *Journal of Power Sources* 242 (2013), S. 566–574. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.134.
- [9] G. A. Hughes, K. Yakal-Kremiski und S. A. Barnett. *Life testing of LSM–YSZ composite electrodes under reversing-current operation*. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013), S. 17257–17262. DOI: 10.1039/C3CP52973H.
- [10] T. L. Skafte, J. Hjelm, P. Blennow und C. Graves. *Reactivating the Ni-YSZ electrode in solid oxide cells and stacks by infiltration*. In: *Journal of Power Sources* 378 (2018), S. 685–690. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.021.
- [11] V. Subotić, C. Schluckner, J. Mathe, J. Rechberger, H. Schrottner und C. Hochenauer. *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 (2015), S. 55–66. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.133.
- [12] V. Subotić, C. Schluckner, J. Strasser, V. Lawlor, J. Mathe, J. Rechberger, H. Schrottner und C. Hochenauer. *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 (2016), S. 224–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.025>.

- [13] A. Nechache, A. Mansuy, M. Petitjean, J. Mougin, F. Mauvy, B. A. Boukamp, M. Cassir und A. Ringuedé. *Diagnosis of a cathode-supported solid oxide electrolysis cell by electrochemical impedance spectroscopy*. In: *Electrochimica Acta* 210 (2016), S. 596–605. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.014.
- [14] A. Bertei, G. Arcolini, J. P. Ouweltjes, Z. Wuillemin, P. Piccardo und C. Nicoletta. *Physically-based deconvolution of impedance spectra: interpretation, fitting and validation of a numerical model for lanthanum strontium cobalt ferrite-based solid oxide fuel cells*. In: *Electrochimica Acta* 208 (2016), S. 129–141. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.181.
- [15] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella und F. B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, Inc, 2016. DOI: 10.1002/9781119191766.
- [16] K. Kendall. *Introduction to SOFCs*. In: *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*. Hrsg. von K. Kendall und M. Kendall. Second Edition. Boston: Academic Press, 2016. Kap. 1, S. 1–24. DOI: 10.1016/B978-0-12-410453-2.00001-4.
- [17] V. Subotić, C. Schluckner und C. 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 (2016), S. 121–137. DOI: 10.1016/j.joei.2015.01.004.
- [18] W. Winkler. *Thermodynamics*. In: *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*. Hrsg. von K. Kendall und M. Kendall. Second Edition. Boston: Academic Press, 2016. Kap. 3, S. 51–83. DOI: 10.1016/B978-0-12-410453-2.00003-8.
- [19] J. Kilner, J. Druce und T. Ishihara. *Electrolytes*. In: *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*. Hrsg. von K. Kendall und M. Kendall. Second Edition. Boston: Academic Press, 2016. Kap. 4, S. 85–132. DOI: 10.1016/B978-0-12-410453-2.00004-X.
- [20] N. Q. Minh. *Cell and stack design, fabrication and performance*. In: *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*. Hrsg. von K. Kendall und M. Kendall. Second Edition. Boston: Academic Press, 2016. Kap. 8, S. 255–282. DOI: 10.1016/B978-0-12-410453-2.00008-7.
- [21] K. Kendall, N. Q. Minh und S. C. Singhal. *Cell and Stack Designs*. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Hrsg. von S. C. Singhal und K. Kendall. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. Kap. 8, S. 197–228. DOI: 10.1016/B978-185617387-2/50025-8.
- [22] S. Y. Gómez und D. Hotza. *Current developments in reversible solid oxide fuel cells*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61 (2016), S. 155–174. DOI: 10.1016/j.rser.2016.03.005.
- [23] M. Sohal. *Degradation in Solid Oxide Cells During High Temperature Electrolysis*. United States, Mai 2009. DOI: 10.2172/957533.
- [24] A. Lanzini, D. Ferrero, D. Papurello und M. Santarelli. *Reporting Degradation from Different Fuel Contaminants in Ni-anode SOFCs*. In: *Fuel Cells* 17.4 (2017), S. 423–433. DOI: 10.1002/fuce.201600184.
- [25] A. Aphale, C. Liang, B. Hu und P. Singh. *Cathode Degradation From Airborne Contaminants in Solid Oxide Fuel Cells: A Review*. In: *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*. Hrsg. von N. P. Brandon, E. Ruiz-Trejo und P. Boldrin. Academic Press, 2017. Kap. 6, S. 101–119. DOI: 10.1016/B978-0-08-101102-7.00006-4.
- [26] A. Atkinson. *Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes—Factors Influencing Lifetime*. In: *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*. Hrsg. von N. P. Brandon, E. Ruiz-Trejo und P. Boldrin. Academic Press, 2017. Kap. 2, S. 19–35. DOI: 10.1016/B978-0-08-101102-7.00002-7.

- [27] D. G. Goodwin, H. K. Moffat und R. L. Speth. *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. <http://www.cantera.org>. Version 2.3.0. 2017. DOI: 10.5281/zenodo.170284.
- [28] W. G. Bessler, S. Gewies und M. Vogler. *A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells*. In: *Electrochimica Acta* 53.4 (2007), S. 1782–1800. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.08.030.
- [29] M. E. Orazem und B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley-Blackwell, 2017. DOI: 10.1002/9781119363682.
- [30] T. Hosoi, T. Yonekura, K. Sunada und K. Sasaki. *Exchange Current Density of SOFC Electrodes: Theoretical Relations and Partial Pressure Dependencies Rate-Determined by Electrochemical Reactions*. In: *Journal of the Electrochemical Society* 162.1 (2014), F136–F152. DOI: 10.1149/2.0561501jes.
- [31] H. Zhu, R. J. Kee, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann und D. G. Goodwin. *Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells*. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.12 (2005), A2427. DOI: 10.1149/1.2116607.
- [32] E. Ivers-Tiffée und A. V. Virkar. *Electrode Polarizations*. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Hrsg. von S. C. Singhal und K. Kendall. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. Kap. 9, S. 229–260. DOI: 10.1016/B978-185617387-2/50026-X.
- [33] W. G. Bessler und S. Gewies. *Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: II. Channel Geometry*. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.6 (2007), B548. DOI: 10.1149/1.2720639.
- [34] J. F. B. Rasmussen, P. V. Hendriksen und A. Hagen. *Study of Internal and External Leaks in Tests of Anode-Supported SOFCs*. In: *Fuel Cells* 8.6 (2008), S. 385–393. DOI: 10.1002/fuce.200800019.
- [35] M. Preininger, J. Wurm, V. Subotić, R. Schauerl und C. Hochenauer. *Performance characterization of a solid oxide cell stack with chromium-based interconnects (CFY)*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.48 (2017), S. 28653–28664. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.007.
- [36] D. Vladikova. *The technique of the differential impedance analysis Part I: Basics of the impedance spectroscopy*. In: *Proceedings of the International Workshop Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing* (2004), S. L8.1–L8.21.
- [37] M. Lang, F. Wenz, G. Braniek, C. Auer, X. Sun, J. Høgh, Q. Fu, Q. Liu und K. Couturier. *Test Module 04: Electrochemical Impedance Spectroscopy*. <http://www.socetsqa.eu>. Version 3.9. Solid Oxide Cell, Stack Testing, Safety und Quality Assurance, 2017.
- [38] V. Yurkiv, R. Costa, Z. Ilhan, A. Ansar und W. G. Bessler. *Impedance of the Surface Double Layer of LSCF/CGO Composite Cathodes: An Elementary Kinetic Model*. In: *Journal of the Electrochemical Society* 161.4 (2014), F480–F492. DOI: 10.1149/2.070404jes.
- [39] T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen und F. Ciucci. *Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools*. In: *Electrochimica Acta* 184 (2015), S. 483–499. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>.
- [40] M. A. Khaleel und J. R. Selman. *Cell, Stack and System Modelling*. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Hrsg. von S. C. Singhal und K. Kendall. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. Kap. 11, S. 291–331. DOI: 10.1016/B978-185617387-2/50028-3.

- [41] C. Bao und W. G. Bessler. *A computationally efficient steady-state electrode-level and 1D + 1D cell-level fuel cell model*. In: *Journal of Power Sources* 210 (2012), S. 67–80. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.023.
- [42] K. Wang, D. Hissel, M. C. Péra, N. Steiner, D. Marra, M. Sorrentino, C. Pianese, M. Monteverde, P. Cardone und J. Saarinen. *A Review on solid oxide fuel cell models*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.12 (2011), S. 7212–7228. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.051.
- [43] S. A. Hajimolana, M. A. Hussain, W. M. W. Daud, M. Soroush und A. Shamiri. *Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.4 (2011), S. 1893–1917. DOI: 10.1016/j.rser.2010.12.011.
- [44] V. Subotić, C. Schluckner, B. Stöckl, V. Lawlor, H. Schroettner und C. Hochenauer. *Strategy for Carbon Gasification from Porous Ni-YSZ Anodes of Industrial-Sized ASC-SOFCs and Effects of Carbon Growth*. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.14 (2016), F1515–F1522. DOI: 10.1149/2.0521614jes.
- [45] K. Miyawaki, M. Kishimoto, H. Iwai, M. Saito und H. Yoshida. *Comprehensive understanding of the active thickness in solid oxide fuel cell anodes using experimental, numerical and semi-analytical approach*. In: *Journal of Power Sources* 267 (2014), S. 503–514. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.112.
- [46] M. Mogensen und P. V. Hendriksen. *Testing of Electrodes, Cells and Short Stacks*. In: *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. Hrsg. von S. C. Singhal und K. Kendall. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. Kap. 10, S. 261–289. DOI: 10.1016/B978-185617387-2/50027-1.
- [47] M. Ni, M. K. H. Leung und D. Y. C. Leung. *Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.13 (2007), S. 2305–2313. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.001.
- [48] M. Ni, M. K. Leung und D. Y. Leung. *Parametric study of solid oxide fuel cell performance*. In: *Energy Conversion and Management* 48.5 (2007), S. 1525–1535. DOI: 10.1016/j.enconman.2006.11.016.
- [49] V. Yurkiv. *Reformate-operated SOFC anode performance and degradation considering solid carbon formation: A modeling and simulation study*. In: *Electrochimica Acta* 143 (2014), S. 114–128. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.136.
- [50] S. W. Webb. *Gas Transport Mechanisms*. In: *Gas Transport in Porous Media*. Hrsg. von C. K. Ho und S. W. Webb. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006, S. 5–26. DOI: 10.1007/1-4020-3962-X_2.
- [51] R. Krishna und J. Wesselingh. *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. In: *Chemical Engineering Science* 52.6 (1997), S. 861–911. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00458-7.
- [52] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti und J. R. Macdonald. *Theory*. In: *Impedance Spectroscopy*. Wiley-Blackwell, 2005. Kap. 2, S. 27–128. DOI: 10.1002/0471716243.ch2.
- [53] R. G. Sargent. „Verification and Validation of Simulation Models“. In: *Proceedings of the Winter Simulation Conference*. WSC '10. Baltimore, Maryland: Winter Simulation Conference, 2010, S. 166–183.
- [54] S. Preißl. *Simulation und Analyse eines SOFC-Einzelzellenprüfstandes zur Unterstützung der Gehäuseweiterentwicklung*. Masterarbeit. Technische Universität Graz, Nov. 2016.
- [55] G. Pongratz. *Entwicklung und Analyse eines modularen „Next Generation“ SOFC Einzelzellgehäuses*. Masterarbeit. Technische Universität Graz, Okt. 2016.

- [56] T. Wood und D. G. Ivey. *The Impact of Redox Cycling on Solid Oxide Fuel Cell Lifetime*. In: *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*. Hrsg. von N. P. Brandon, E. Ruiz-Trejo und P. Boldrin. Academic Press, 2017. Kap. 4, S. 51–77. DOI: 10.1016/B978-0-08-101102-7.00004-0.
- [57] A. V. Virkar. *Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells*. In: *Int J Hydrogen Energ* 35.18 (2010), S. 9527–9543. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.058.
- [58] F. Tietz, D. Sebold, A. Brisse und J. Schefold. *Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation*. In: *Journal of Power Sources* 223 (2013), S. 129–135. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.061.
- [59] M. Lang, C. Auer, K. Couturier, X. Sun, S. McPhail, T. Malkow, Q. Fu und Q. Liu. *Quality assurance of solid oxide fuel cell (SOFC) and electrolyser (SOEC) stacks*. In: *ECS Transactions* 78.1 (2017), S. 2077–2086. DOI: 10.1149/07801.2077ecst.
- [60] V. A. Haanappel und M. J. Smith. *A review of standardising SOFC measurement and quality assurance at FZJ*. In: *Journal of Power Sources* 171.1 (2007), S. 169–178. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.029.
- [61] H. Fan, M. Keane, P. Singh und M. Han. *Electrochemical performance and stability of lanthanum strontium cobalt ferrite oxygen electrode with gadolinia doped ceria barrier layer for reversible solid oxide fuel cell*. In: *Journal of Power Sources* 268 (2014), S. 634–639. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.080.
- [62] S. J. Kim und G. M. Choi. *Stability of LSCF electrode with GDC interlayer in YSZ-based solid oxide electrolysis cell*. In: *Solid State Ionics* 262 (2014). *Solid State Ionics 19 Proceedings of the 19th International Conference on Solid State Ionics*, S. 303–306. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.001.
- [63] P. Aguiar, C. Adjiman und N. Brandon. *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance*. In: *Journal of Power Sources* 138.1 (2004), S. 120–136. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.040.
- [64] V. Berinde. *Iterative Approximation of Fixed Points*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-72234-2.

Anhang A.

Lösungsalgorithmus für Gegenstrom

Für den Fall, dass das Gas auf der Brennstoff- und Sauerstoffseite in entgegengesetzte Richtung strömt, verläuft der Informationstransport durch die Strömung ebenfalls in unterschiedliche Richtungen, wodurch eine direkte Lösung wie bei einer Strömung in gleiche Richtung nicht möglich ist. Aus der Spezies-Bilanzgleichung folgt für den stationären Fall unter Vernachlässigung des diffusiven Stofftransports im Strömungskanal, dass sich die Änderung des molaren Flusses einer Spezies aus der lokalen Stromdichte der Zelle ergibt. Die lokale Stromdichte ist aber für eine gegebene Zellspannung von den Stoffmengenanteilen der Gaskomponenten abhängig, die für den betrachteten Fall auch in der Form

$$x_m(y) = \frac{\dot{N}_m(y)}{\dot{N}_{ges}(y)} \quad (\text{A.1})$$

angegeben werden können, wobei \dot{N}_m und \dot{N}_{ges} die Molenströme der Spezies m und des Gasgemisches und y die Position in Strömungsrichtung entlang des Strömungskanals darstellen. Somit ergeben sich für die Molenströme die gekoppelten Differentialgleichungen

$$\frac{d\dot{N}_m}{dy} = \frac{i(\dot{N}_m) \cdot b}{n_m \cdot F}, \quad (\text{A.2})$$

mit der Stromdichte i , der elektrochemisch aktiven Zellbreite b , dem Elektronenverhältnis n_m und der Faraday-Konstanten F , welche durch Integration zu dem Zusammenhang

$$\dot{N}_m(y) = \dot{N}_m(0) + \int_0^y \frac{i(\dot{N}_m(\bar{y})) \cdot b}{n_m \cdot F} d\bar{y} \quad (\text{A.3})$$

führen. Diese Gleichung kann mithilfe einer Picard-Iteration der Form

$$\dot{N}_m^{t+1}(y) = \dot{N}_m(0) + \int_0^y \frac{i(\dot{N}_m^t(\bar{y})) \cdot b}{n_m \cdot F} d\bar{y} \quad (\text{A.4})$$

iterativ gelöst werden, wobei die hochgestellten Indizes t und $t + 1$ die Lösung nach der entsprechenden Anzahl an Iterationen darstellen [64]. Als Ausgangsverteilung wird für den gesamten Strömungskanal die Eintrittsgaszusammensetzung vorgegeben, was der Lösung im Leerlauf entspricht.

Für die Betrachtung diskreter Segmente wird die Stromdichte innerhalb eines Segmentes als konstant angenommen und das Integral kann als Summe in Form von

$$\dot{N}_{m,n}^* = \dot{N}_{m,0} + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{i_k^t \cdot b \cdot \Delta y_k}{n_m \cdot F} \quad (\text{A.5})$$

Anhang A. Lösungsalgorithmus für Gegenstrom

dargestellt werden, wobei n der Index des entsprechenden Segmentes ist und * einen Zwischenzustand kennzeichnet. Um die Stabilität des Verfahrens zu verbessern, wird ein Unterrelaxationsfaktor Φ verwendet, wonach die Veränderung der lokalen Molenströme bei der t -ten Iteration

$$\Delta \dot{N}_{m,n}^t = \dot{N}_{m,n}^* - \dot{N}_{m,n}^t \quad (\text{A.6})$$

um diesen Faktor verringert wird, wodurch sich die Iterationsvorschrift

$$\dot{N}_{m,n}^{t+1} = \dot{N}_{m,n}^t + \Phi \cdot \Delta \dot{N}_{m,n}^t = \dot{N}_{m,n}^t \cdot (1 - \Phi) + \dot{N}_{m,n}^* \cdot \Phi \quad (\text{A.7})$$

ergibt. Für die Sauerstoffseite müssen die Molenströme anschließend um einen konstanten Wert korrigiert werden, sodass die Randbedingung am Eintritt erfüllt wird. Der Ablauf ist in Abbildung A.1 schematisch dargestellt.

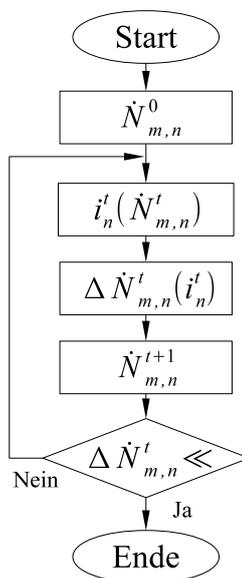


Abbildung A.1.: Flussdiagramm zur iterativen Ermittlung der Polarisationskurve

Anhang B.

Umrechnung des 2D-Ersatzschaltbildes

Durch die Unterteilung der Brennstoffzelle in Segmente ergeben sich wegen der Veränderung der Gaszusammensetzung in Strömungsrichtung unterschiedliche Anteile der auftretenden Verluste in den einzelnen Segmenten. Um den Beitrag an den Verlusten der gesamten Zelle zu ermitteln, werden die Anteile der einzelnen Segmente über eine Leistungsmittelung zusammengefasst, was eine Umrechnung in ein resultierendes Ersatzschaltbild wie in Abbildung B.1 dargestellt ermöglicht. Im Allgemeinen bestehen die Ersatzschaltbilder aus komplexen Impedanzen, die im Falle der stationären Lösung für $\omega \rightarrow 0$ in Wirkwiderstände übergehen. Somit kann die Umrechnung sowohl für das Impedanz- als auch für das Polarisationsmodell verwendet werden.

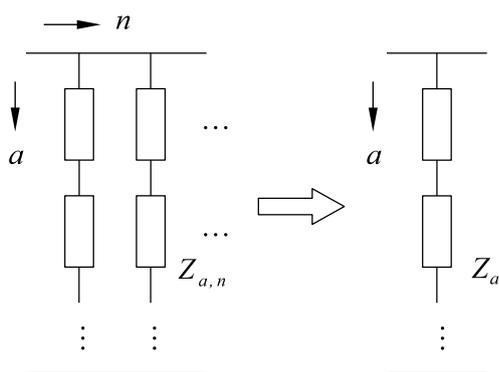


Abbildung B.1.: Netzwerk und Bezeichnungen für die Umrechnung der Impedanzanteile der einzelnen Segmente zu den Anteilen an der Gesamtimpedanz

Für die Überspannung eines Verlustanteils ergibt sich somit

$$\eta_a = \frac{\sum_n \eta_{a,n} \cdot I_n^*}{\sum_n I_n^*}, \quad (\text{B.1})$$

wobei mit n die Zellsegmente indiziert werden und I_n^* den konjugiert komplexen Strom des Segmentes bezeichnet. Die Verlustspannungen in den Segmenten können als Produkt der Impedanz des Verlustanteils und des elektrischen Stroms im Segment entsprechend

$$\eta_{a,n} = Z_{a,n} \cdot I_n \quad (\text{B.2})$$

angegeben werden, woraus sich die Beziehung

$$\eta_a = \frac{\sum_n Z_{a,n} \cdot I_n \cdot I_n^*}{I^*} \quad (\text{B.3})$$

Anhang B. Umrechnung des 2D-Ersatzschaltbildes

ergibt. Die Summe der Ströme aller Segmente entspricht dabei dem gesamten Strom der Zelle I . Die resultierende Impedanz der Verlustanteile kann somit aus den Verlustspannungen und dem Strom mit

$$Z_a = \frac{\eta_a}{I} = \frac{\sum_n Z_{a,n} \cdot I_n \cdot I_n^*}{I \cdot I^*} \quad (\text{B.4})$$

bestimmt werden. Die Ströme können über die Impedanz des Segments und die der gesamten Zelle entsprechend

$$Z_n = \frac{\eta_n}{I_n} = \frac{\eta}{I} \quad Z = \frac{\eta}{I} \quad (\text{B.5})$$

ausgedrückt werden, womit die Impedanz eines Verlustanteils aus

$$Z_a = Z \cdot Z^* \cdot \sum_n \frac{Z_{a,n}}{Z_n \cdot Z_n^*} \quad (\text{B.6})$$

berechnet werden kann.

Bei der Umrechnung soll natürlich die Impedanz der gesamten Zelle gleich bleiben, welche sich entsprechend des Ersatzschaltbildes aus der Summe der Impedanzen der Verlustanteile ergibt. Durch eine kurze Umformung erhält man

$$\sum_a Z_a = Z \cdot Z^* \cdot \sum_n \frac{\sum_a Z_{a,n}}{Z_n \cdot Z_n^*} = Z \cdot Z^* \cdot \sum_n \frac{1}{Z_n^*} = Z \quad (\text{B.7})$$

und die Gesamtimpedanz bleibt somit erhalten. Diese Eigenschaft würden auch andere Umrechnungsvarianten aufweisen, worauf aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird.