

Abschlussbericht

Ortsaufgelöste Charakterisierung und modellgestützte Optimierung der planaren SOFC

Günther Schiller
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart

Wolfgang Bessler
Universität Heidelberg
Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR)

Förderkennzeichen ZO4B 26037 - ZO4B 26038

Laufzeit: 1.10.2006 bis 31.7.2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Brennstoffzelle“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Oktober 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung des Forschungsvorhabens.....	3
2	Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn	4
2.1	Experimente an segmentierten Zellen.....	4
2.2	Ortsaufgelöste Modellierung.....	4
3	Experimentelle Ergebnisse beim DLR.....	6
3.1	Beschreibung des experimentellen Messaufbaus und des Messsystems	6
3.2	Erweiterung des Messstands	7
3.3	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	9
4	Modellierung und Simulation (IWR / DLR).....	27
4.1	Übersicht des Modells der segmentierten SOFC	27
4.2	Elektrochemisches Multi-Skalen-Modell	30
4.3	Segmentierung der Zelle	32
4.4	Energieerhaltung in den Strömungskanälen und im Interkonnektor	33
4.5	Geometrische Parameter	33
4.6	Wissenschaftlich-Technische Ergebnisse	34
5	Gemeinsame Ergebnisse (DLR/IWR).....	35
5.1	Modellvalidierung durch Kalibrationsmessungen im Wasserstoffbetrieb.....	35
5.2	Messungen und Simulationen im Wasserstoffbetrieb.....	36
5.3	Messungen und Simulationen im CO-Betrieb	37
5.4	Messungen und Simulationen im Reformatgas- und CH ₄ -Betrieb	38
5.5	Interpretation der ortsaufgelösten Verlustprozesse im H ₂ -Betrieb	42
5.6	Anwendung des Modells für Stacksimulationen	45
6	Dokumentation des Projektverlaufs	48
7	Präsentationen und Veröffentlichungen.....	52
8	Zusammenfassung und Ausblick	54
	Unterschriften.....	55
	Literatur.....	56

1 Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Für eine optimale Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen und möglichst geringe Degradation ist eine homogene elektrochemische Aktivität und Temperatur über den gesamten Bereich der Elektroden erwünscht, da eine inhomogene Stromdichte- oder Temperaturverteilung zu einer verringerten Nutzung der Reaktanden oder des Katalysators führt, was sich in einem erniedrigten Wirkungsgrad niederschlägt. Auch die Langzeitstabilität von Zellkomponenten kann durch die ungleichmäßige Verteilung der elektrischen und thermischen Eigenschaften über die Zelle negativ beeinflusst werden. Daher besteht bei den Entwicklern von Brennstoffzellen der starke Wunsch, über entsprechende zu entwickelnde analytische Methoden Informationen über die lokale Verteilung der elektrischen, chemischen und thermischen Eigenschaften zu erhalten, die für eine Verbesserung der Zellen und des Designs genutzt werden können. Im Bereich der Niedertemperatur-Polymermembran-Brennstoffzellen wurden hier vor einigen Jahren umfangreiche Entwicklungen hauptsächlich zur Messung der Stromdichteverteilung begonnen, während es im Bereich der oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle auf Grund der erhöhten Anforderungen bei den hohen Betriebstemperaturen von 700-1000 °C bisher erst relativ wenige Ansätze für eine orts aufgelöste Messtechnik gab.

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens ist das detaillierte Verständnis der grundlegenden Ursachen, insbesondere der Zusammenhänge von örtlichen Inhomogenitäten mit Betriebsbedingungen, Zellgeometrie und Zelleistung. Hierzu wird in einem integrierten Ansatz insbesondere die Kombination von hochentwickelten experimentellen Methoden mit detaillierten physikalisch-chemischen Modellen und Simulationsrechnungen zum Einsatz gebracht. Die Simulationsrechnungen erlauben die Vorhersage der örtlich verteilten Konzentrationen von Gasphasen-Spezies und Temperatur sowohl in den Gaskanälen als auch innerhalb der porösen Elektroden. Durch das Zusammenspiel von Experiment und Modellierung in einem iterativen Prozess soll ein hinreichend detailliertes Modell erhalten werden, das den komplexen Vorgängen innerhalb der SOFC gerecht wird.

2 Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

2.1 Experimente an segmentierten Zellen

Bei der PEM-Brennstoffzelle werden Messsysteme zur lokalen Messung insbesondere der Stromdichte, aber auch anderer Größen, bisher auf Grund der Komplexität in vielfältiger Weise ausschließlich im Labor eingesetzt [1-7]. Dabei gibt es eine Reihe unterschiedlicher Messmethoden, wobei allen gemeinsam die Idee ist, den an der Elektrode erzeugten Strom in elektrisch getrennte Pfade aufzuteilen und separat zu messen.

Im Gegensatz zu der PEM-Technologie gibt es auf dem Gebiet der orts aufgelösten Charakterisierung von SOFC-Brennstoffzellen weltweit bisher nur wenige Entwicklungen. Ein einfacher Aufbau zur Messung der orts aufgelösten Temperaturverteilung von SOFC-Einzelzellen wurde von der Firma AVL in Österreich berichtet [8]. Als eines der ersten komplexeren Messsysteme wurde beim DLR Stuttgart ein segmentierter Messaufbau für SOFC-Zellen realisiert, mit dem die orts aufgelöste und integrale Messung des Stroms und die Ermittlung der zugehörigen Stromdichteverteilung, die orts aufgelöste und integrale Messung der Spannung und die Berechnung der Leistungsdichteverteilung durch Kombination mit dem lokalen Stromwert, die orts aufgelöste Messung der Temperatur und die Darstellung der Temperaturverteilung, die lokale und integrale Ermittlung der Impedanz des Systems sowie die orts aufgelöste Bestimmung der Brenngaskonzentration entlang des Strömungswegs ermöglicht wird [9]. In Zusammenarbeit mit dem DLR hat die Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL) ein ähnliches Messsystem wie das beim DLR aufgebaut, um orts aufgelöste Messungen auszuführen, deren Ergebnisse in die Modellierung und Simulation einfließen [10,11].

2.2 Orts aufgelöste Modellierung

Simulationsrechnungen zur Ermittlung der örtlichen Verteilung von elektrochemischen Eigenschaften in SOFCs wurden von einer Vielzahl von Gruppen seit etwa 15 Jahren durchgeführt. Die Studien umfassen zweidimensionale [12-14] oder dreidimensionale [15-18] Beschreibungen von planaren SOFCs, aber auch tubulare Geometrien [19-22]. Es handelt sich zum größten Teil um Modellansätze aus der Computational Fluid Dynamics (CFD), d.h. der Lösung von Transportgleichungen für Masse und Wärme, teilweise unter Verwendung kommerziell erhältlicher Software wie FLUENT oder STAR-CD. Den CFD-Modellen für den Gasphasentransport werden typischerweise einfache, teilweise nulldimensionale Beschreibungen der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) hinzugefügt. So wird die Elektrochemie in diesen Arbeiten globalkinetisch über Butler-Volmer-Gleichungen mit empirischen Reaktionsordnungen beschrieben, Reformierungs- und Shiftreaktio-

nen werden überwiegend über empirische Ein-Schritt-Reaktionen modelliert. Elektrische Spannungen werden über Gleichgewichtsbetrachtungen aus der Nernst-Gleichung erhalten, die empirisch durch Verwendung von Überspannungen an Elektroden und Elektrolyt korrigiert wird. Parameter werden ausschließlich durch Anpassung an experimentelle Daten erhalten. Dieser phänomenologische Ansatz erlaubt zwar die Simulation der örtlichen Verteilung von Spannung, Stromdichte, Gaskonzentration und Temperatur; die starken Vereinfachungen werden jedoch den komplexen Vorgängen in der MEA nicht gerecht. Eine zuverlässige Vorhersage über experimentell validierte Betriebspunkte hinaus ist damit nicht möglich; dies ist jedoch Voraussetzung für eine modellgestützte Optimierung.

Die physikalisch-chemischen Modelle, die im vorliegenden Projekt verwendet werden, reduzieren die Empirie erheblich. So erlaubt eine elementarkinetische Beschreibung der Ladungstransferreaktionen die Vorhersage von komplexen Reaktionsordnungen der Austauschstromdichte hinsichtlich Reaktanden und Produkten [23,24]. Die thermodynamisch konsistente Beschreibung der chemischen und elektrochemischen Reaktionen erlaubt die Vorhersage der Zellspannung in beliebigen Lastpunkten ohne die Verwendung der Nernst-Gleichung [25] und elementarkinetische Modelle für Reformierungs- und Shiftreaktionen ermöglichen schließlich die Beschreibung von Reformierung, Wassergasshift, Partialoxidation und Kohlendioxid-Reformierung mit einem einzelnen Modell [23,26].

3 Experimentelle Ergebnisse beim DLR

3.1 Beschreibung des experimentellen Messaufbaus und des Messsystems

Am beim DLR vorhandenen Teststand DLR5 können an segmentierten Zellen an 16 Segmenten Strom-/Spannungskennlinien, Impedanzspektren, Temperaturen und Gaszusammensetzungen mit einer Ortsauflösung über den Strömungsweg aufgenommen werden. Abbildung 1 gibt einen Überblick über den Teststand DLR5 und in Abbildung 2 und Abbildung 3 sind das Schema des Messaufbaus im Teststand und die Grundplatte mit den Segmenten für die ortsaufgelöste Messung dargestellt. Abbildung 4 zeigt schließlich einen Querschnitt des Messaufbaus.



Abbildung 1: Teststandsüberblick mit peripheren Instrumenten

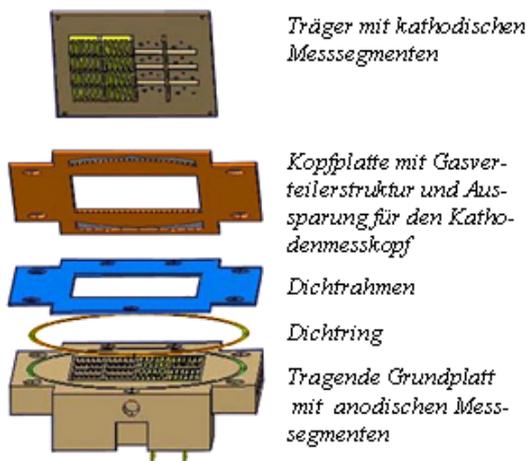


Abbildung 2: Schema des segmentierten Messaufbaus im DLR5

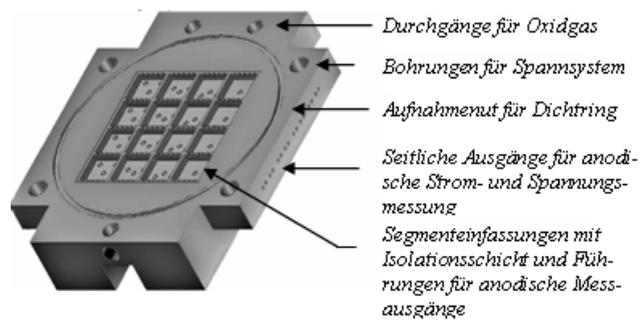


Abbildung 3: Grundplatte des Aufbaus ohne anodische Messsegmente

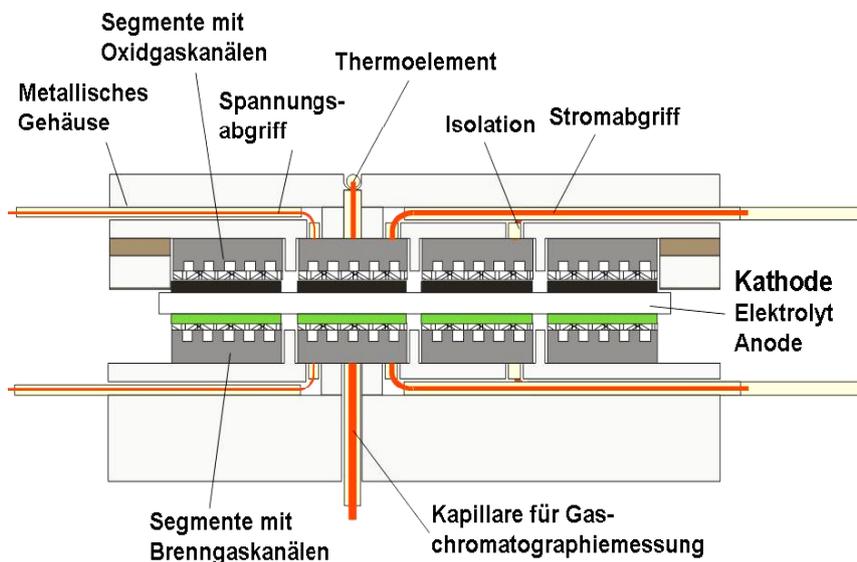


Abbildung 4: Querschnitt des Messaufbaus am DLR5

3.2 Erweiterung des Messstands

Da bisher nur eine Befeuchtung der Brenngase mit 3% Wasser möglich war, wurde ein neues System zur Befeuchtung installiert, das eine effektive Befeuchtung der Brenngase auch mit höheren Wassergehalten ermöglichte. Mit einer peristaltischen Pumpe wird Wasser über Kapillarrohre in die Zuleitungsrohre für das Brenngas eingespritzt. Die peristaltische Pumpe fördert pulsationsfrei und das Wasser lässt sich mit ihr in einem weiten Bereich von 4 ml/h bis zu 2 l/h genau dosieren. Die Gaszufuhrrohre werden beheizt, sodass das Wasser in den Rohren verdampft und sich mit dem

Brenngas mischt. Es lassen sich so Befeuchtungsgrade von bis zu über 50 Vol. % realisieren. Bei den ersten Versuchen mit hohen Wassergehalten trat ein sehr starkes Rauschen der Kennlinien auf. Um dieses zu verringern, wurde das Befeuchtungssystem verändert. Die Befeuchtung durch das Einspritzen von Wasser erfolgt nun in einem horizontalen Rohr anstelle in einem senkrechten Rohr. Außerdem wird nun ein genauere Temperaturregler für die Rohrheizung, durch die das Wasser verdampft wird, eingesetzt. Dadurch konnte eine stabilere Befeuchtung bei hohen Wassergehalten erreicht werden. Durch die Veränderung des Verdampfungsbereichs musste auch ein Teil der Gaszuleitungsrohre verändert werden. In Abbildung 5 ist eine verrauschte Kennlinie mit dem alten Befeuchtersystem zu sehen und eine wesentlich glattere mit dem neuen System. Beide Kennlinien wurden unter den gleichen Bedingungen aufgenommen.

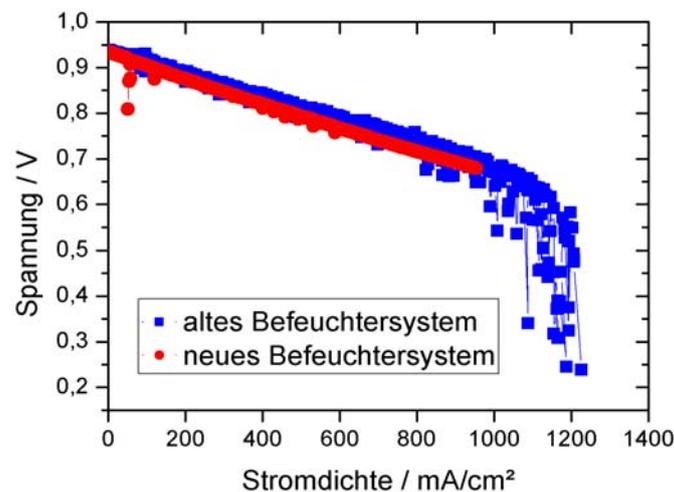


Abbildung 5: Kennlinien mit altem und neuem Befeuchtersystem bei 50% H₂ und 50% H₂O

Die Zusammensetzung der Brenngase an den Segmenten lassen sich durch eine GC-Analyse sehr gut bestimmen. Der Wassergehalt der Brenngase kann mit dieser Methode allerdings nicht quantitativ bestimmt werden. Um den Anteil an Wasser an den einzelnen Segmenten bestimmen zu können, wurde der Teststand um eine Möglichkeit der Feuchtemessung erweitert. Wie bei der GC-Analyse wird dazu über das Multipositionsventil Gas an einem Segment entnommen und dann mit einem kapazitiven Feuchtesensor die relative Feuchte des Gases bestimmt. Ein kapazitiver Feuchtesensor beruht auf dem Prinzip, dass sich die Kapazität eines polymeren Kunststoffes mit der Feuchte ändert. Der kapazitive Feuchtesensor misst die relative Feuchte des ihn umgebenden Gases. Um die absolute Feuchte zu berechnen, wird in unmittelbarer Nähe vom Feuchtesensor auch die Temperatur gemessen, die über eine weitere Heizung konstant gehalten wird.

3.3 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

3.3.1 Experimentelle Messungen zur Kalibrierung der Parameter für das Simulationsprogramm des IWR

Um die Modellparameter der Simulationsmethoden am IWR zu kalibrieren, wurden mit einigen anodengetragenen, segmentierten SOFC-Zellen Kennlinien gefahren, wozu von DLR und IWR ein Messprogramm festgelegt wurde, das in Tabelle 1 zusammengefasst ist. Es werden dabei die Zusammensetzung des Anodengases (H_2 , H_2O , N_2), die Zusammensetzung des Kathodengases (Luft, O_2) sowie die Betriebstemperatur variiert. Diese Variationen wurden zunächst mit geringen Brenngasausnutzungen (<10%) und anschließend mit höheren Brenngasnutzungen (bis 60%) durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit und Stabilität sicherzustellen, wurde in regelmäßigen Abständen zur Standardbedingung (Messbedingung Nr. 1) zurückgekehrt.

Nr.	Temp. [°C]	Anode			Kathode	
		% H_2	% H_2O	% N_2	% O_2	% N_2
1	800	50	50	0	21	79
2	800	97	3	0	100	0
3	800	90	10	0	100	0
4	800	50	50	0	100	0
5	800	20	80	0	100	0
6	800	25	25	50	100	0
7	800	5	5	90	100	0
8	800	50	50	0	50	50
9	800	50	50	0	5	95
10	850	50	50	0	100	0
11	850	50	50	0	21	79
12	750	50	50	0	100	0
13	750	50	50	0	21	79
14	700	50	50	0	100	0
15	700	50	50	0	21	79

Tabelle 1: Messprogramm zur Kalibrierung von Modellparametern

3.3.2 Messungen mit Wasserstoff bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung und Temperatur

Bei den im Folgenden durchgeführten Messungen ist die Kathode der verwendeten Zellen in 16 Segmente unterteilt. Die Nummerierung der Segmente und die Gasflussrichtungen sind in Abbildung 6 zu sehen. Die Zellen wurden im Gegenstrom betrieben.

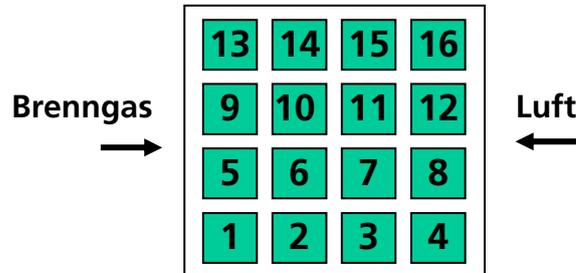


Abbildung 6: Schema der segmentierten Zelle mit Gasflussrichtungen

Als Beispiel für diese Kalibrierungsmessungen zeigt Abbildung 7 die integralen Kennlinien einer Zelle bei einer Variation der Zusammensetzung des Anodengases mit unterschiedlichen Anteilen an Wasser zwischen 3% und 60%. Wie zu erwarten, ist die offene Zellspannung (OCV) der Zelle umso niedriger, je höher der Wassergehalt im Brenngas ist. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Messungen mit steigendem Wassergehalt unruhiger werden.

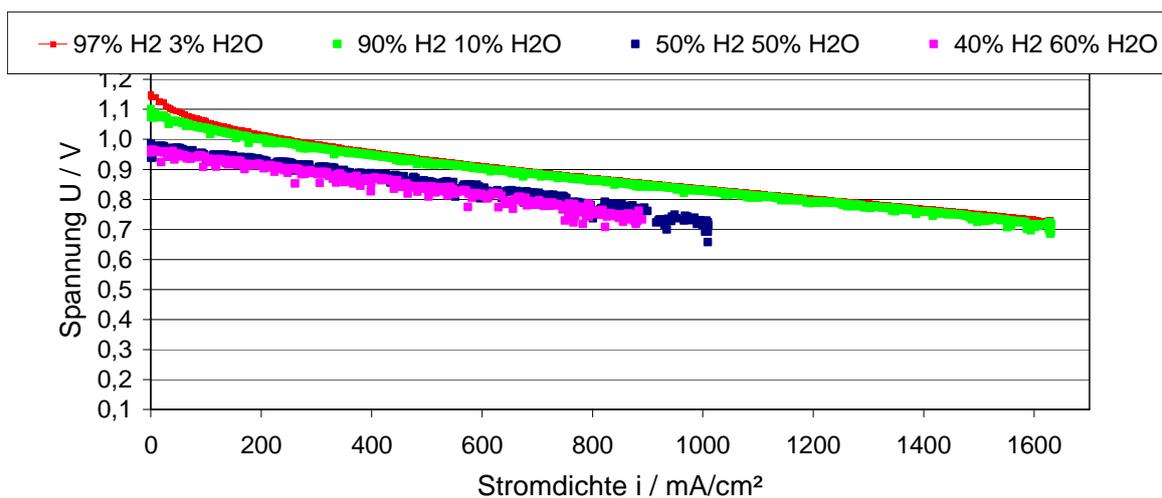


Abbildung 7: Integrale Kennlinien bei Variation der Zusammensetzung des Anodengases

Abbildung 8 und Abbildung 9 zeigen lokale Kennlinien der Segmente 9 bis 12. Diese liegen, wie bei niedriger Brenngasausnutzung zu erwarten, auch bei hohen Strömen noch dicht zusammen.

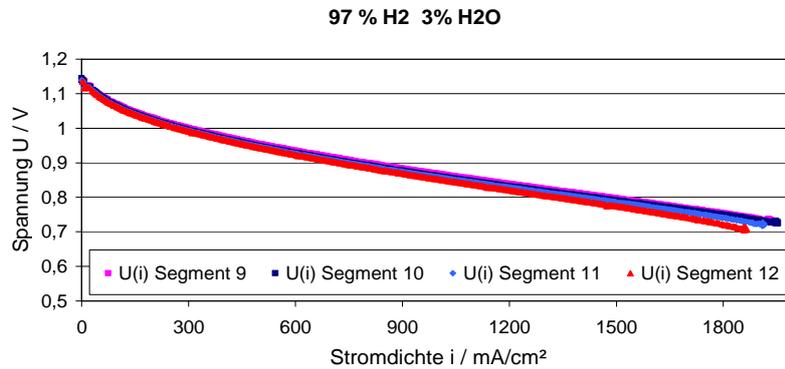


Abbildung 8: Lokale Kennlinien (H_2 , 3% H_2O , O_2)

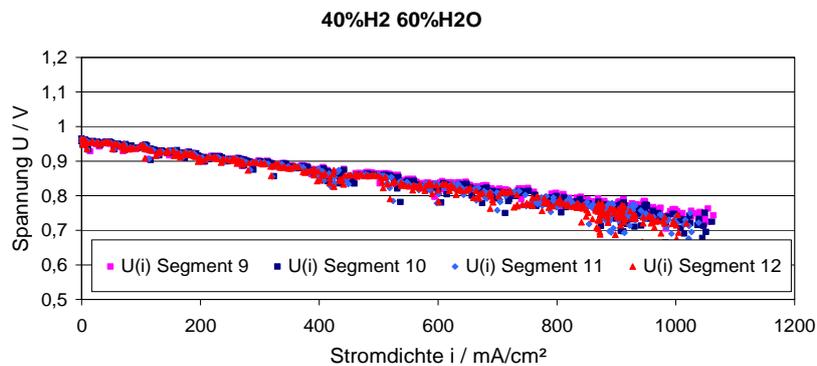


Abbildung 9: Lokale Kennlinien (40% H_2 , 60 % H_2O , O_2)

Bei der Veränderung der Zusammensetzung des Kathodengases, wobei die Zelle an der Anode mit 50% H_2 und 50% H_2O betrieben wurde, zeigen die integralen Kennlinien das bei niedrigen Gasausnutzungen zu erwartende Verhalten (Abbildung 10). Je geringer der Anteil an Sauerstoff, desto geringer die Spannung der Zelle. Die lokalen Kennlinien (Abbildung 11) liegen auch bei diesen Variationen mit geringer Brenngasausnutzung wie zu erwarten dicht beieinander.

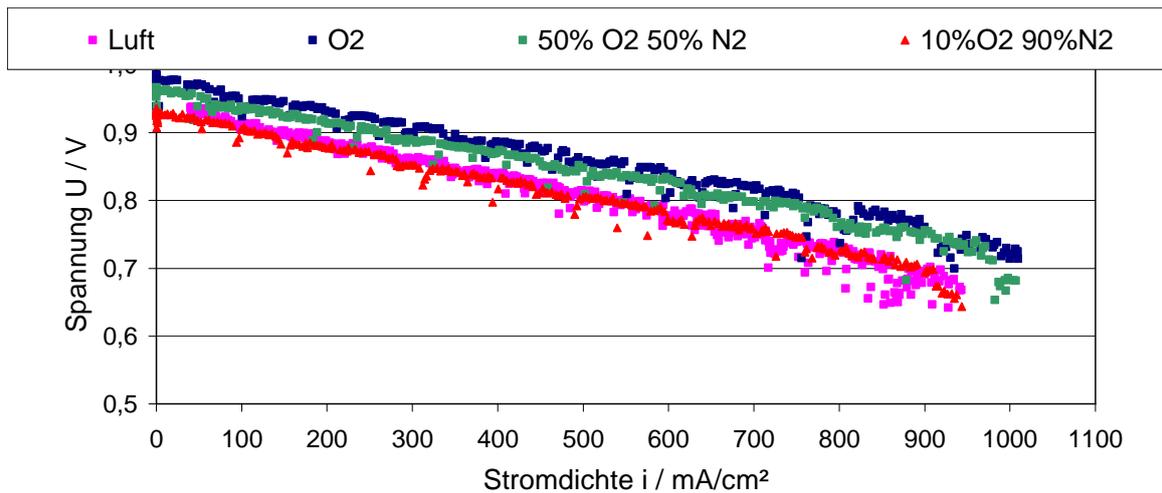


Abbildung 10: Integrale Kennlinien bei Variation der Zusammensetzung des Kathodengases

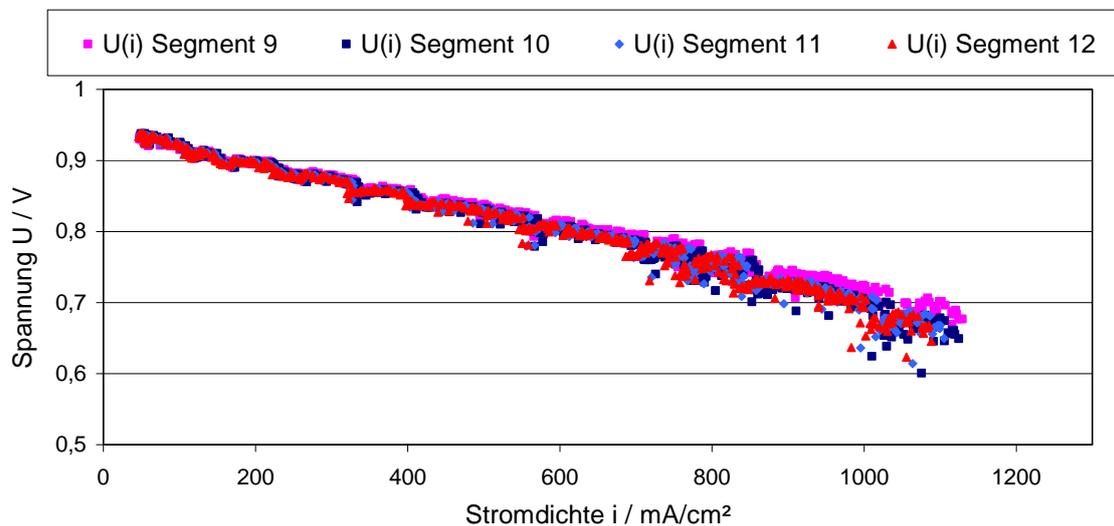


Abbildung 11: Lokale Kennlinien (50% H₂, 50% H₂O, Luft)

Für die anschließenden Messungen mit höheren Brenngasausnutzungen waren die Zusammensetzungen der Gase wiederum die gleichen wie in Tabelle 1, nur wurde die Gasmenge auf der Anodenseite reduziert, um Brenngasausnutzungen bis 60% zu erreichen.

Bei hohen Brenngasausnutzungen fächern sich die lokalen Kennlinien der Segmente entlang des Strömungswegs bei steigendem Strom auf, wie in Abbildung 12 zu sehen ist. Es ist hier die lokale Spannung über der integralen Stromdichte aufgetragen, um den Vergleich mit Abbildung 13, welche die dazugehörige integrale Kennlinie zeigt, zu ermöglichen.

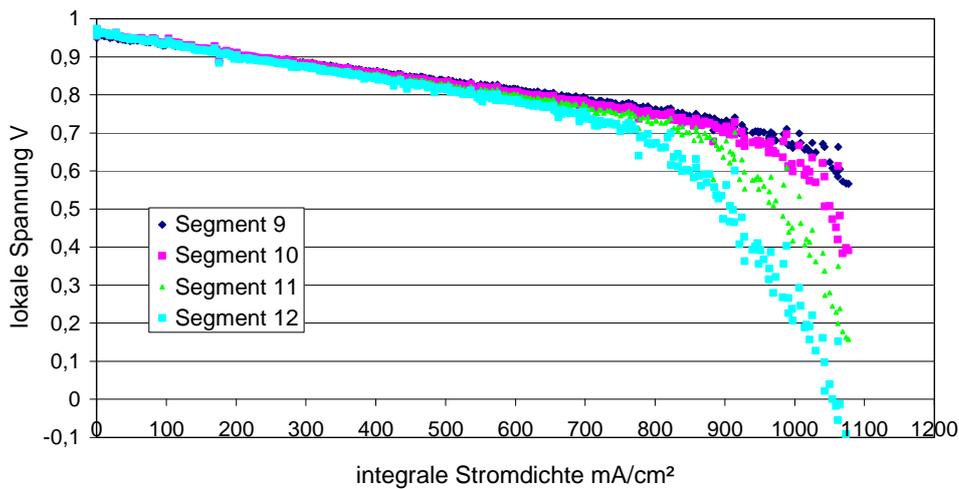


Abbildung 12: Lokale Kennlinien (50% H₂, 50% H₂O, fu=60%, 50% O₂, 50% N₂)

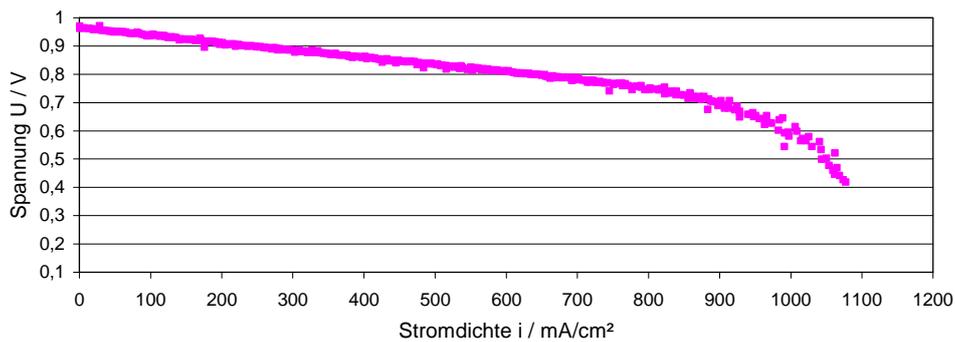


Abbildung 13: Integrale Kennlinie (50% H₂, 50% H₂O, fu=60%, 50% O₂, 50% N₂)

In Abbildung 12 ist zu sehen, dass die Spannung des Segments 12, welches am Brenngasausgang liegt, bei hohen Stromdichten bis unter 0 V abfällt. Bei einer Belastung von 1000 mA/cm² beträgt die integrale Spannung 0,6 V, wie in Abbildung 13 zu sehen, während die Spannung des Segments 12 nur noch etwa 0,2 V beträgt. Dieser Teil der Zelle wird damit in einem kritischen Bereich betrieben, was nur bei Betrachtung der integralen Kennlinie nicht zu erkennen wäre.

Schließlich wurde auch eine Temperaturvariation zwischen 700 °C und 850 °C durchgeführt. In Abbildung 14 sind die integralen Kennlinien bei diesen Temperaturen dargestellt. Die Zelle wurde auf der Anodenseite mit H₂ und 50% H₂O und auf der Kathodenseite mit Luft betrieben; die maximale Brenngasausnutzung war kleiner 10%. Je niedriger die Temperatur, desto schneller fallen die Kennlinien ab.

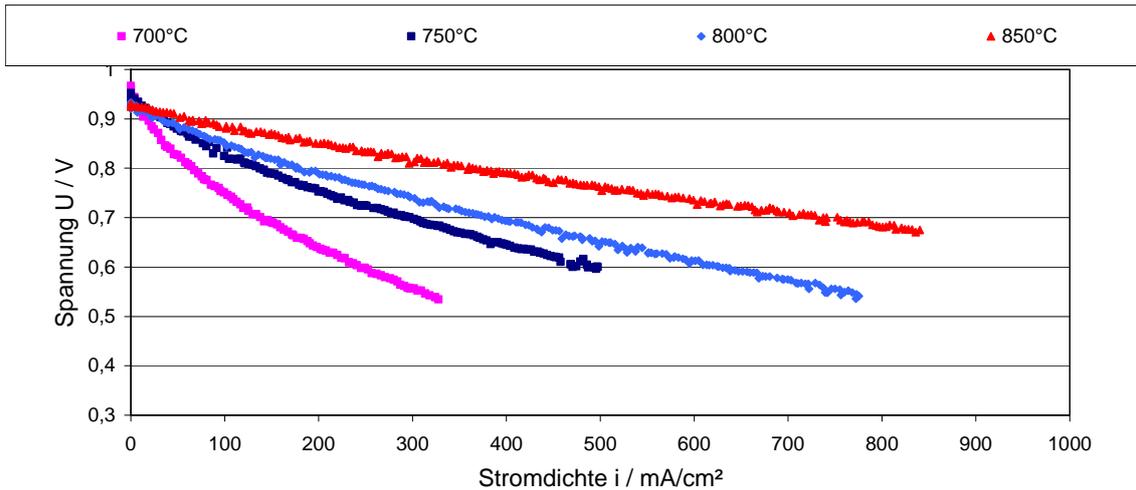


Abbildung 14: Integrale Kennlinien bei Temperaturvariation

3.3.3 Messungen mit CO

Eine weitere Messreihe bestand aus Messungen zur Kalibrierung von Modellparametern zur Kinetik der CO-Oxidation. Um Kohlenstoffablagerungen in der Zelle und auch in den Zuleitungen zu vermeiden, wurde das Messprogramm in Tabelle 2 gewählt.

Nr.	Temp. [°C]	Anode			CO/CO ₂
		N ₂ smlpm/cm ²	CO smlpm/cm ²	CO ₂ smlpm/cm ²	
1	800	129,189	3,845	123,294	0,031
2	800	129,196	6,473	123,241	0,053
3	800	126,300	12,640	120,693	0,105
4	800	90,380	12,900	90,380	0,143
5	850	126,300	12,640	120,693	0,105

Tabelle 2: Messprogramm mit CO und CO₂

Das CO/CO₂-Verhältnis variiert dabei zwischen 0,05 und 0,14. Die Gleichgewichte, die sich bei diesen Zusammensetzungen für verschiedene Temperaturen ergeben, sind in Abbildung 15 zu sehen. Sie wurden mit der Simulationssoftware CANTERA berechnet [27]. Die Rechnungen zeigen, dass bei allen Bedingungen der Anteil an Kohlenstoff für Temperaturen > 500°C gegen 0 geht, somit der Teststand verkokungsfrei betrieben werden kann. Für niedrigere Temperaturen während des

Aufheizvorgangs der Gase kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenstoffbildung als klein angenommen werden, sodass keine Kohlenstoffablagerungen in den Rohren auftreten.

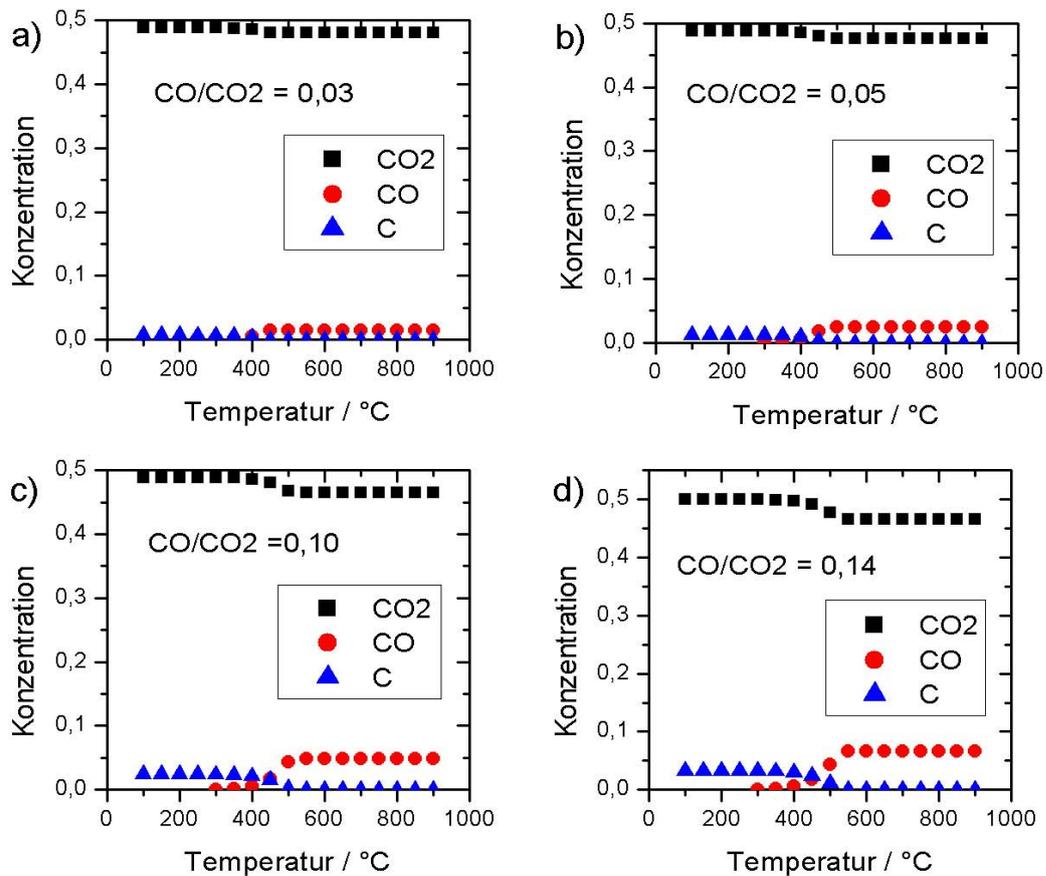


Abbildung 15: Gleichgewichtszusammensetzung für die verwendeten Messbedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 16 zeigt links die mit verschiedenen CO/CO₂-Verhältnissen aufgenommenen integralen U-i-Kennlinien und rechts die segmentierten Kennlinien von Segment 9-12 für ein CO/CO₂-Verhältnis von 0,1 bei niedriger Brenngasnutzung. Da die Messungen mit niedriger Brenngasnutzung gemacht wurden, verlaufen die Kennlinien der verschiedenen Segmente entlang des Strömungswegs nahezu gleich. Bei den Kennlinien mit niedrigem CO-Anteil treten bei einer Spannung von 0,69 V Plateaus auf. Dieser Effekt wurde bei zwei Zellen reproduzierbar beobachtet. Bei einem höheren CO-Anteil ist das Plateau weniger stark ausgeprägt. Eine abschließende Erklärung für diesen Effekt kann bislang noch nicht gegeben werden; es wird vermutet, dass die Oxidation von Nickel in der Anode bei den angewandten Betriebsbedingungen eine wesentliche Rolle spielt. Um die Reproduzierbarkeit und Stabilität sicherzustellen, wurde in regelmäßigen Abständen zur Standardbedingung mit H₂ und Wasser (Messbedingung Nr. 1 in Tabelle 1) zurückgekehrt.

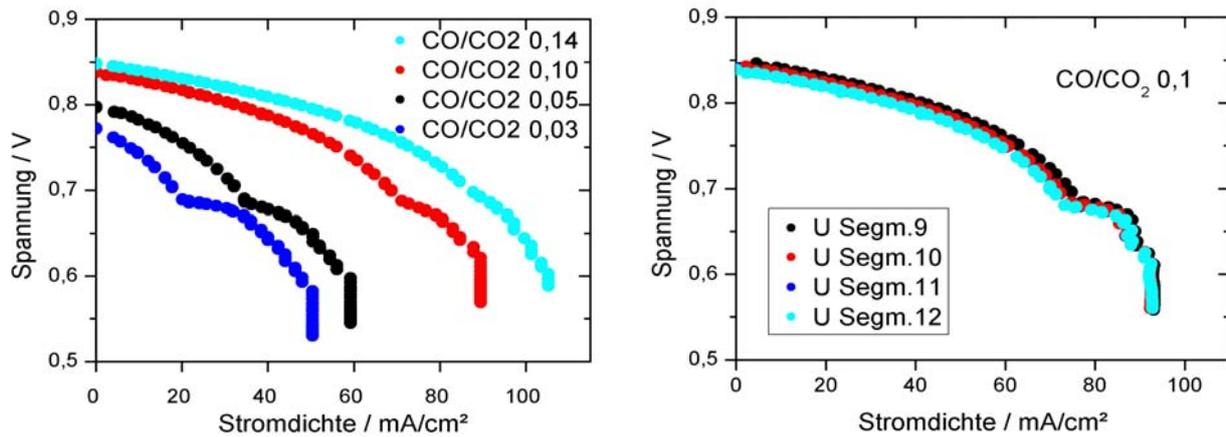


Abbildung 16: Integrale Kennlinien mit unterschiedlichem CO-Anteil und segmentierte Kennlinien für ein CO/CO₂-Verhältnis von 0,1 bei niedriger Brenngasnutzung

3.3.4 Messungen mit Reformatgasen

Nach den Messungen zur Kalibrierung des Modells wurden Messungen bei hoher Brenngasnutzung gemacht, wie sie beim Betrieb unter realistischen Bedingungen auftreten. Es wurden Messungen mit Gasmischungen, die denen von Reformatgasen entsprechen, sowie mit Methan gemacht, um den Unterschied zwischen interner Reformierung und vorreformiertem Gas zu untersuchen.

Die ersten Messungen unter realistischen Bedingungen wurden mit einem simulierten Reformat aus H₂, N₂ und Wasser sowie mit einem Reformatgas, welches H₂, N₂, H₂O, CO und CO₂ enthielt, gemacht. Die dabei verwendeten Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Temp. [°C]	Anode										Kathode
	H2		N2		H2O		CO		CO2		Luft
	smlpm/ cm ²	%	smlpm/ cm ²	%	smlpm/c m ²						
800	9,0	57	6,4	41	0,3	2					90,4
800	6,5	33	12,9	66	0,2	1					90,4
800	2,5	13	16,8	86	0,1	1					51,7
800	3,6	12	16,5	55	3,0	10	4,5	15	2,4	8	90,4
800	4,8	12	22,0	55	4,0	10	6,0	15	3,2	8	129,1

Tabelle 3: Messungen mit hoher Brenngasnutzung

Abbildung 17 zeigt die integrale Kennlinie und die dazugehörigen Kennlinien der Segmente 9-12 mit 33% H₂, 1% H₂O und 66% N₂. Die gemessene OCV beträgt 1,067 V, die theoretische OCV liegt etwas darüber bei 1,102 V. Aufgrund der höheren Brenngasnutzung fächern sich die lokalen Kennlinien auf. Während die integrale Spannung nicht unter 0,59 V fällt, treten lokal deutlich niedrigere Spannungen an den Segmenten auf. So erreicht das Segment 12, welches direkt am Brenngasausgang liegt (vgl. Abbildung 6), eine Spannung von 0,2 V.

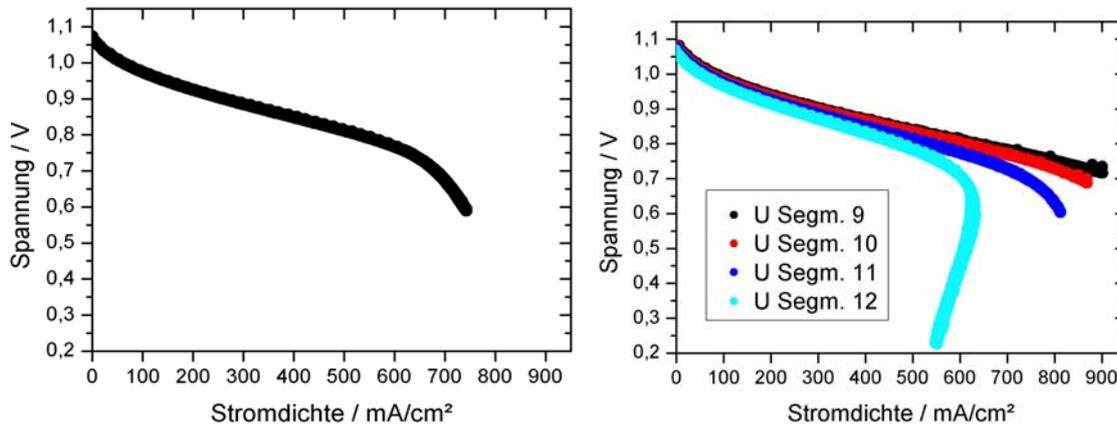


Abbildung 17: Integrale und segmentierte Kennlinien mit 33% H₂, 1% H₂O und 66% N₂

Abbildung 18 zeigt die integrale Kennlinie und die dazugehörigen Kennlinien der Segmente 9-12 mit 12% H₂, 55% N₂, 10% H₂O, 15% CO und 8% CO₂ als Brenngas. Die OCV liegt bei 0,959 V, was sehr gut mit der theoretischen OCV von 0,961 V für diese Zusammensetzung zusammenpasst. Bei den lokalen Kennlinien ist wiederum das Auffächern der Linien zu sehen, mit deutlich niedrigeren Spannungen bei hohen Stromdichten am Brenngasausgang.

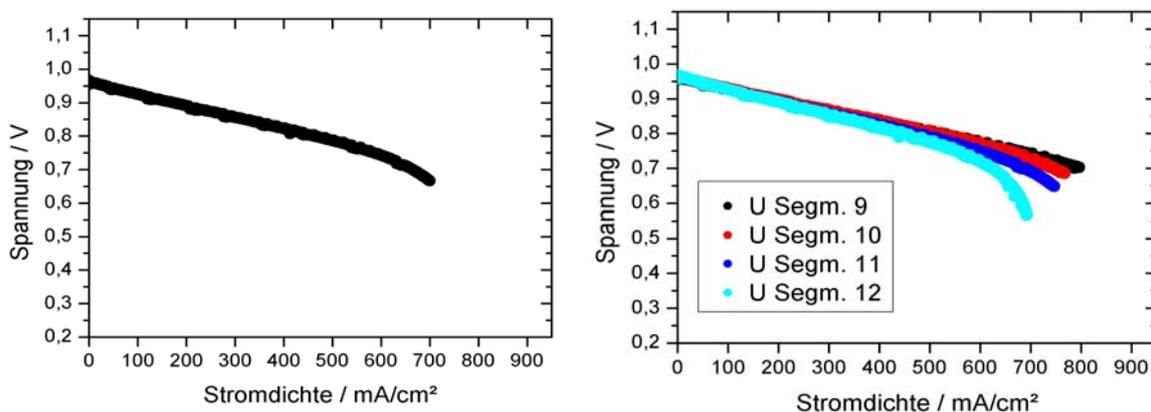
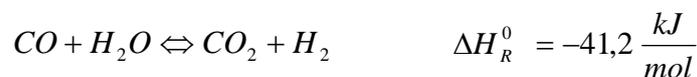
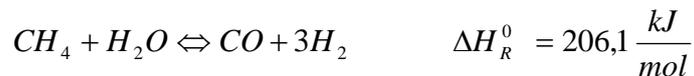


Abbildung 18: Integrale und lokale Kennlinie mit 12% H₂, 55% N₂, 10% H₂O, 15% CO und 8% CO₂

3.3.5 Messungen mit Methan

Ein Vorteil der SOFC gegenüber anderen Brennstoffzellen-Typen ist die Möglichkeit, auch kohlenwasserstoffhaltige Brenngase, wie z. B. Methan, verwenden zu können, die intern in der Zelle reformiert werden können. Von großem Interesse ist die interne Reformierung von Methan, da dies der Hauptbestandteil von Erdgas und Biogas ist; die Verfügbarkeit ist hoch und eine Infrastruktur zur Versorgung existiert.

Die wichtigste Reaktion zur Reformierung von Methan ist die Dampfreformierung. Dabei wird der Brennstoff mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt.



Es wurden Experimente mit verschiedenen Methan/Wasser-Gemischen durchgeführt, denen 5% N₂ zugemischt wurde, um ein simuliertes Erdgas zu erhalten. Um eventuelle Unterschiede zu vorreformiertem Gas zu untersuchen, wurden Messungen mit Gaszusammensetzungen gemacht, die den S/C-Bedingungen entsprechen, wenn das Gas bei 800°C ins Gleichgewicht gesetzt wird. Das entspricht einem bei 800°C extern vollständig vorreformiertem Gas für die gleichen S/C-Verhältnisse. Diese Gleichgewichtsbedingungen wurden mit der Simulationssoftware CANTERA berechnet [27]. Die Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 19 zu sehen. Bei S/C = 1 und 800 °C ist kein Wasser mehr vorhanden, aber noch ein wenig CH₄, während bei höheren S/C-Verhältnissen das Methan vollständig umgesetzt ist und das Wasser nicht vollständig verbraucht wird.

Eine Schwierigkeit bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist die Ablagerung von elementarem Kohlenstoff am Katalysator und die daraus folgende Zerstörung der Zelle. Der Kohlenstoff entsteht dabei durch die Boudouard-Reaktion



oder durch die Cracking-Reaktion von Methan



Wie in Abbildung 19 zu sehen, sind bei einem S/C-Verhältnis von 1 in einem Temperaturbereich von 450°C bis 750°C noch Kohlenstoffablagerungen zu erwarten, bei den höheren S/C-Verhältnissen dagegen nicht.

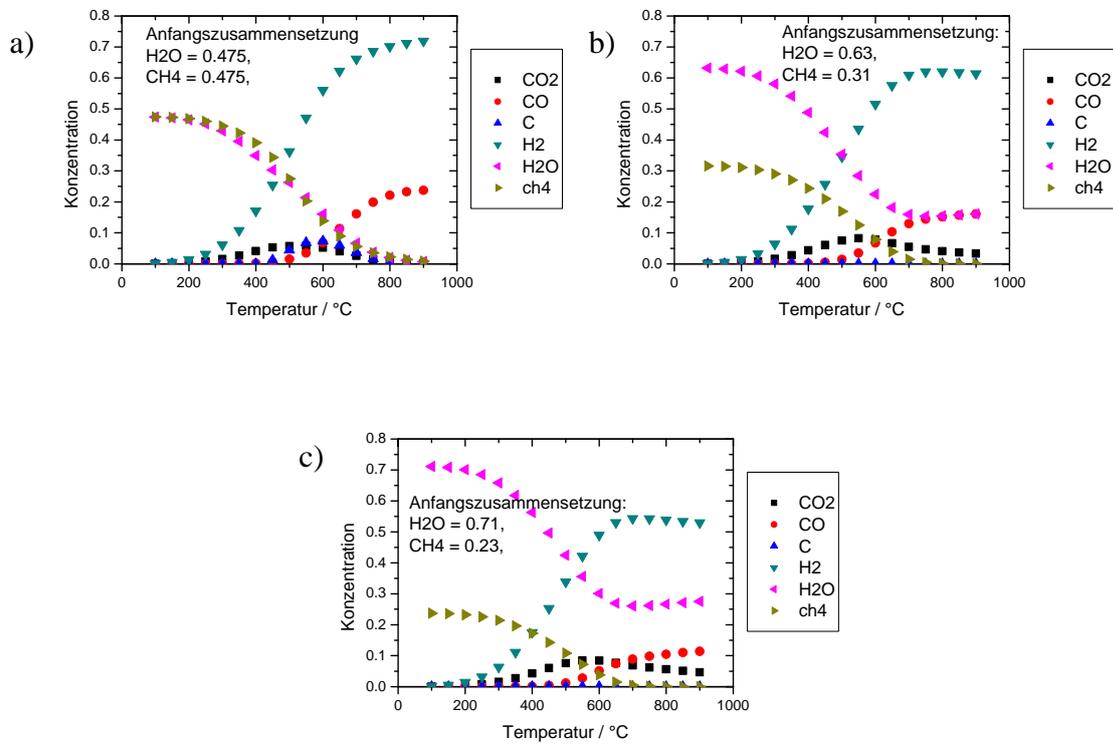


Abbildung 19: Gleichgewichtsgaszusammensetzung für a) S/C =1 b) S/C = 2 c) S/C =3 in Abhängigkeit von der Temperatur

Die für die Experimente ausgewählten Bedingungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Nr.	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	CO [%]	H ₂ [%]	N ₂	S/C
1	47,5	47,5	0	0	0	5	1
1g	2,3	2	0,7	22,2	70,2	2,7	
2	31,35	62,7	0	0	0	5	2
2g	0	15,5	4,1	15,2	62	3,1	
3	23,75	71,25	0	0	0	5	3
3g	0	26,3	5,6	10,5	53,8	3,4	

Tabelle 4: Messprogramm für Methan und Reformatgase

Der Durchfluss an CH_4 wurde für die Bedingungen $S/C=1, 2, 3$ konstant bei 0,085 l/min bzw. 0,14 l/min, oder 0,281 l/min gehalten und die anderen Gase entsprechend variiert. Für die Gleichgewichtszusammensetzungen (g) wurden Durchflüsse gewählt, die dem Durchfluss des unreformierten CH_4 entsprechen, also Durchflüssen, die sich aus 0,085 l/min CH_4 ergäben, würde es vor Eintritt in die Zelle reformiert.

Für diese Bedingungen wurden Kennlinien aufgenommen und orts aufgelöste Messungen mit dem Gaschromatograph bei OCV und unter Last gemacht.

Abbildung 20 zeigt die globalen Kennlinien für die S/C -Verhältnisse von 1, 2 und 3. Wie zu erwarten, ist die OCV umso niedriger, je höher der Wassergehalt ist. Bei Stromfluss nähern die Kennlinien sich dann aneinander an.

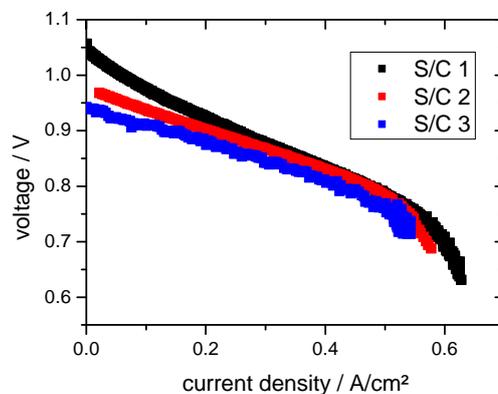


Abbildung 20: Globale Kennlinien bei $S/C=1, 2, 3$ (Durchfluss: 0,085 l/min CH_4)

In Abbildung 21 sind lokale Kennlinien für die verschiedenen S/C -Verhältnisse dargestellt. Wie zu erwarten, unterscheiden sich die Kennlinien bei unterschiedlichen S/C -Verhältnissen in der OCV. Die Stromdichte, bei der die Kennlinien von Segment 12 umknicken, nimmt mit steigendem Wassergehalt ab von 53 mA/cm^2 ($S/C = 1$) über 47 mA/cm^2 ($S/C = 2$) bis 42 mA/cm^2 ($S/C = 3$). Bei S/C von 2 und 3 ist das Zurückknicken der Kennlinie von Segment 12 stärker ausgeprägt als bei $S/C = 1$.

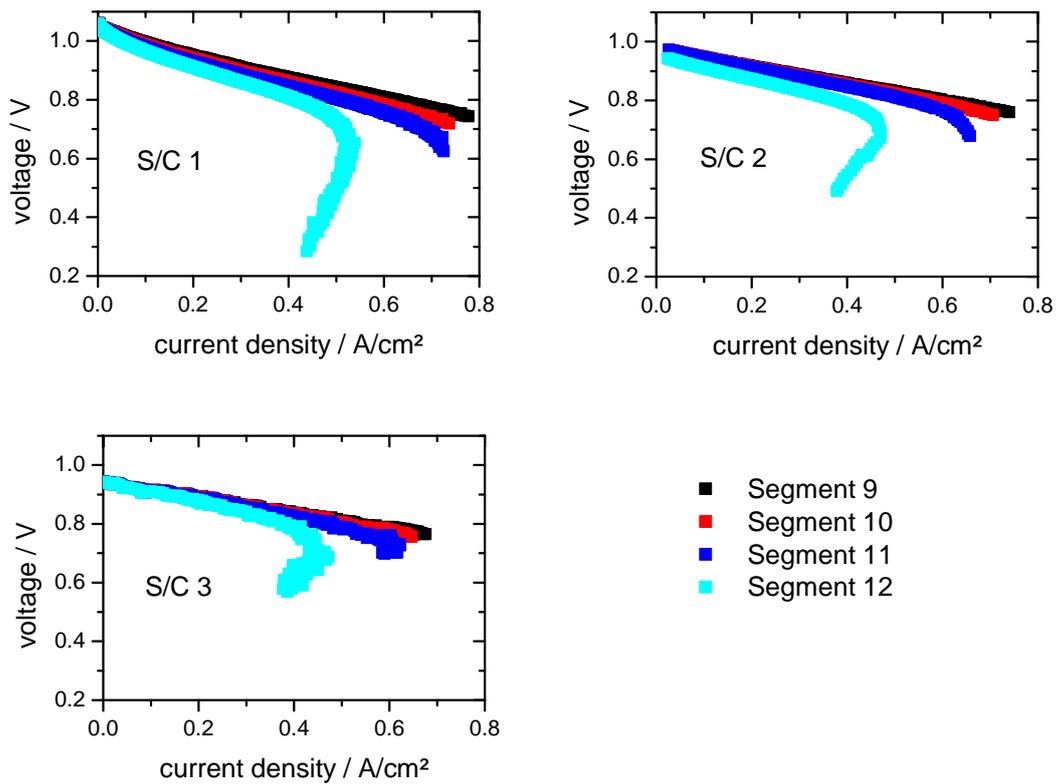


Abbildung 21: Lokale Kennlinien für S/C =1, 2, 3 (Durchfluss: 0,085 l/min CH₄)

Das Auffächern der lokalen Kennlinien, welches in Abbildung 21 zu sehen ist, ist wie zu erwarten bei höheren Durchflüssen weniger ausgeprägt.

Abbildung 22 zeigt links die CH₄-Messung mit einem S/C-Verhältnis von 2 und rechts die Kennlinien der entsprechenden Gleichgewichtsbedingung 2g. Der Verlauf der Kennlinien ist ähnlich.

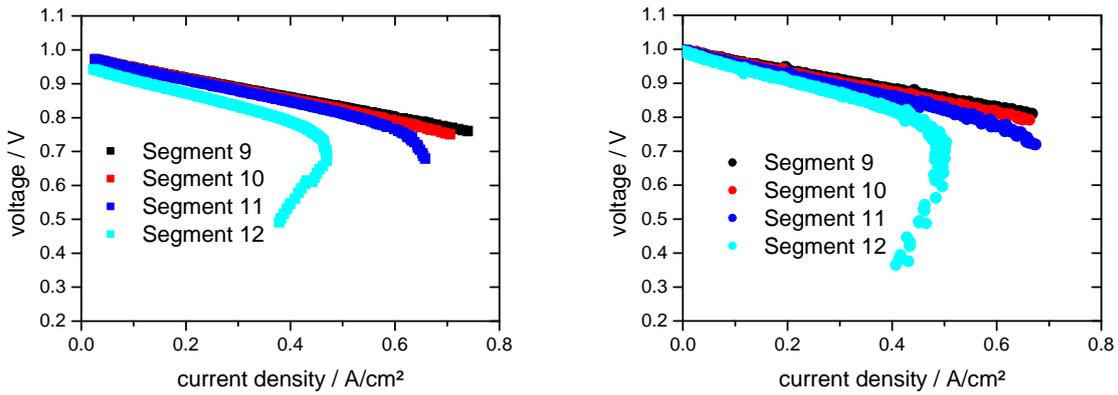


Abbildung 22: Links: Lokale Kennlinien CH₄ (0,085 l/min) S/C = 2, rechts: lokale Kennlinien bei Gleichgewichtsbedingung

3.3.6 Temperaturgradienten

Aufgrund der internen Reformierung von Methan kann es zu Temperaturgradienten entlang der Zelle kommen. Abbildung 23 zeigt die Temperaturverläufe in der Zelle für ein S/C Verhältnis von 2 mit einem Methandurchfluss von 0,281 l/min und den Temperaturverlauf der entsprechenden Gleichgewichtsbedingung, jeweils bei OCV und bei Last.

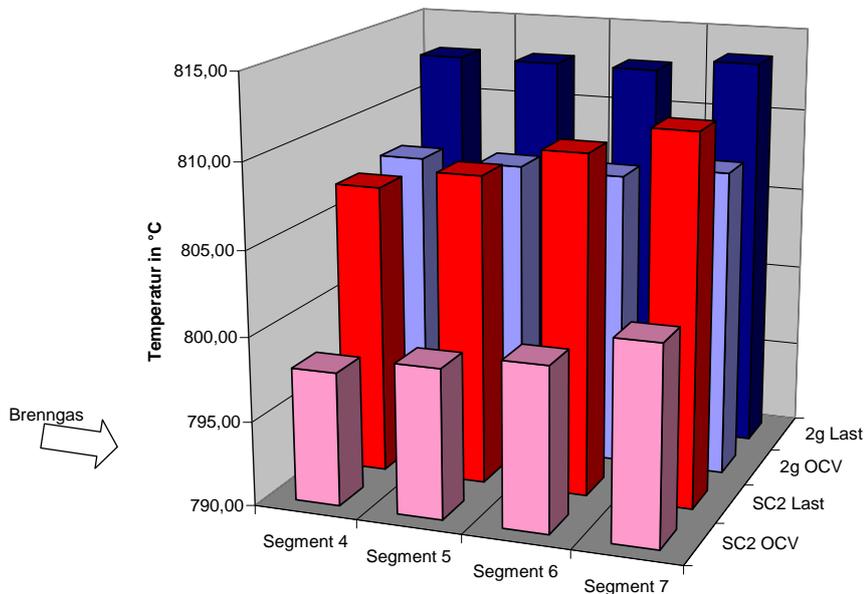


Abbildung 23: Temperaturverläufe entlang der Zelle bei interner Reformierung bei OCV (rosa) und bei 700 mA/cm² (rot) sowie bei vorreformiertem Gas bei OCV (hellblau) und bei 700 mA/cm² (dunkelblau)

Bei der Gleichgewichtsbedingung 2g bleibt die Temperatur über die Zelle weitgehend konstant. Nur am letzten Segment am Brenngasausgang ist eine leichte Erhöhung zu sehen. Bei der Bedingung mit Methan ist ein kontinuierlicher Anstieg der Temperatur innerhalb der Zelle zu sehen. Der Vergleich zwischen der Methanmessung und der dazugehörigen Gleichgewichtsbedingung zeigt, dass der kontinuierliche Anstieg in der Zelle auf den Betrieb mit Methan zurückzuführen ist.

Abbildung 24 zeigt den Temperaturanstieg innerhalb der Zelle für verschiedene S/C-Verhältnisse bei einem Durchfluss von 0,085 l/min CH₄.

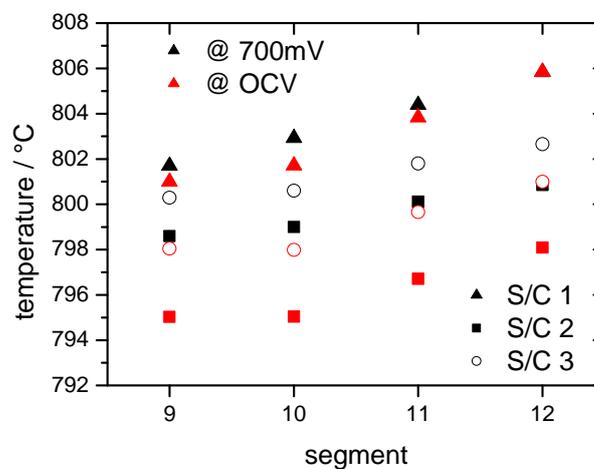


Abbildung 24: Temperaturanstieg innerhalb der Zelle für S/C = 1, 2, 3 bei einem CH₄-Fluss von 0,085 l/min

Ein deutlicher Unterschied zwischen den unterschiedlichen Wassergehalten ist nicht zu sehen. Sowohl bei OCV als auch unter Last beträgt der Temperaturanstieg etwa 3 °C.

3.3.7 Einfluss des Nickelnetzes auf die interne Reformierung

Bei einigen Zellen wurde zur anodenseitigen Kontaktierung statt eines Nickelnetzes ein Netz aus Crofer verwendet. Nickel wirkt als Katalysator für die Reformierungsreaktion. Bei Verwendung eines Crofer-Netzes wird das Methan vorwiegend am Nickel, welches in der Anode vorliegt, umgesetzt. Abbildung 25 zeigt links die lokale Gaszusammensetzung bei OCV entlang der Zelle bei Verwendung eines Crofer-Netzes. Rechts ist der Verlauf mit einem Nickelnetz zu sehen. Beide Messungen wurden bei einem S/C-Verhältnis von 3 und 0,281 l/min Methan aufgenommen. In beiden Diagrammen ist der Anteil an Wasser im Gas nicht berücksichtigt.

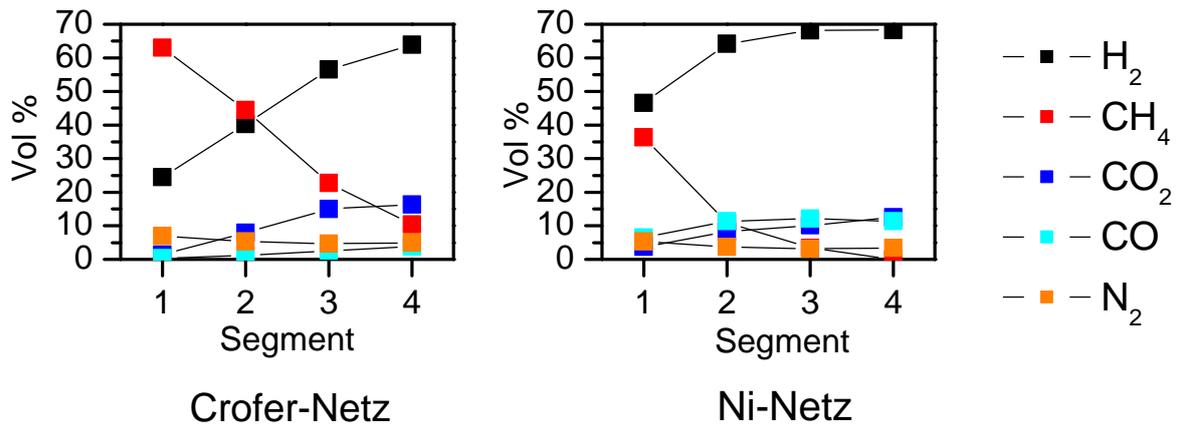


Abbildung 25 : Lokale Gaszusammensetzung an der Zelle bei $S/C = 3$ mit $0,281 \text{ l/min CH}_4$ bei OCV. Links: Kontaktierung mit Crofer-Netz, rechts: Kontaktierung mit Ni-Netz

Wie erwartet, wird bei Verwendung eines Nickelnetzes das Methan deutlich schneller umgesetzt.

3.3.8 Zellverhalten bei Anlegen negativer Spannungen

Bei ortsaufgelösten Kennlinien mit einer hohen Brenngasnutzung (z.B. Abbildung 21) ist zu sehen, dass die Spannungen am Brenngasausgang schneller abfallen als am -eingang. Wird der Strom weiter erhöht, können sogar negative Spannungen an den Segmenten am Brenngasausgang auftreten. Bei weiterer Erhöhung des Stroms setzen sich die negativen Spannungen in Richtung zum Brenngaseingang fort. Es ist zu erwarten, dass negative Spannungen der Zelle schaden. Es kann u. U. zur Oxidation von Nickel kommen. In der Literatur findet man, dass negative Spannung zur Delamination und Brechen der Elektroden oder sogar zu einer Auflösung des Elektrolyten führen kann.

Eine Zelle wurde mit $0,3 \text{ l/min H}_2$, $1,2 \text{ l/min N}_2$, $0,015 \text{ l/min H}_2\text{O}$ und 4 l/min Luft betrieben und so weit belastet, dass je 2 Segmente am Brenngasausgang negativen Spannungen ausgesetzt waren; diese Last wurde 10 Minuten gehalten. Abbildung 26 zeigt die Spannungen und Stromdichten der Segmente 9-12 während des Versuchs.

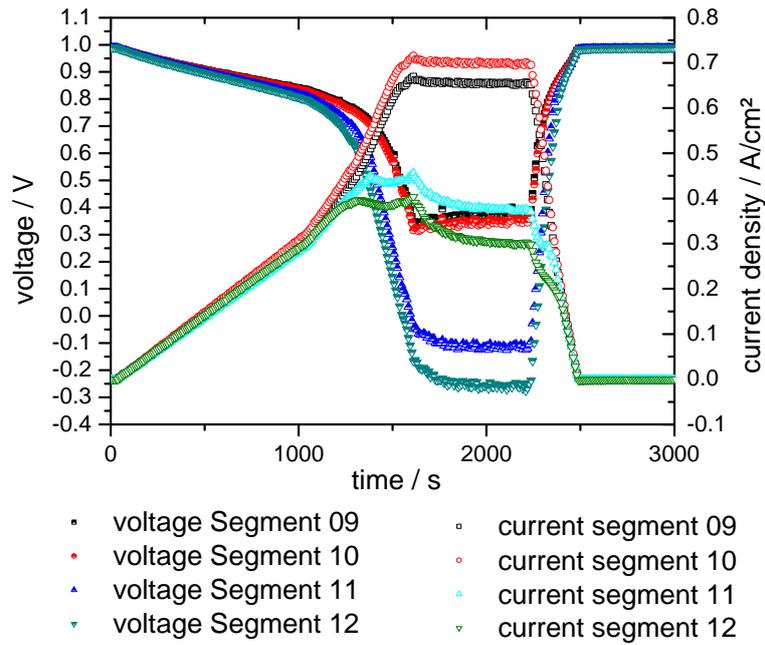


Abbildung 26: Spannung und Stromdichte bei Zellbetrieb mit negativen Spannungen an 2 Segmenten am Brenngasausgang (10 min Haltezeit)

Vor und nach dem Versuch wurden Kennlinien der Zelle aufgenommen. In Abbildung 27 ist links die Kennlinie vorher und rechts die Kennlinie danach zu sehen. Ein wesentlicher Unterschied ist nicht zu erkennen.

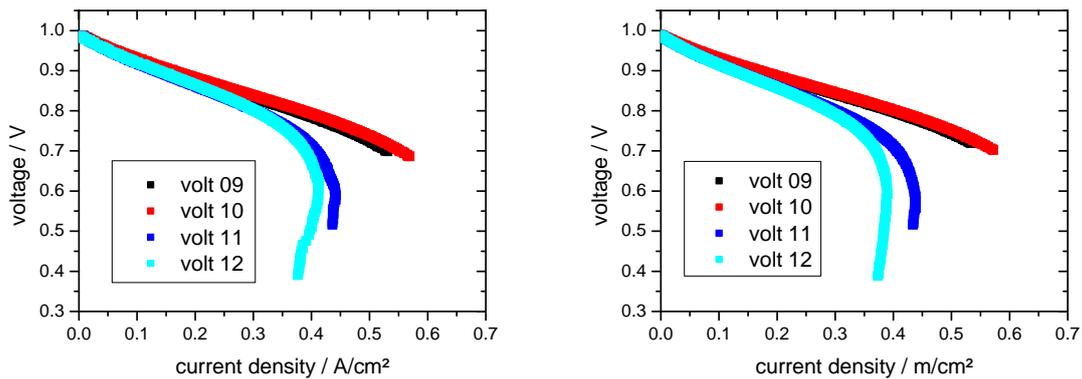


Abbildung 27: Kennlinien vor (links) und nach (rechts) 10-minütiger Belastung mit negativer Spannung an Segmenten 11 und 12

Daraufhin wurde der Versuch mit einer Haltezeit von 30 Minuten wiederholt. Bei der danach aufgenommenen Kennlinie (Abbildung 28) war jetzt ein schnellerer Abfall der Kennlinien der Segmente, die negativen Spannungen ausgesetzt waren, zu sehen.

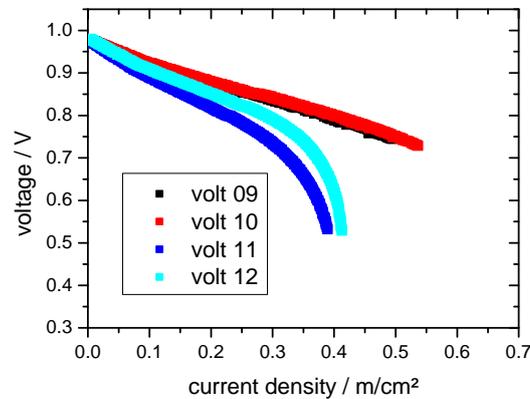


Abbildung 28: Lokale Kennlinien nach 30 Minuten Belastung mit negativer Spannung an den Segmenten 11 und 12

Abbildung 29 zeigt REM-Aufnahmen von Brüchen der Zelle. Auf der linken Seite ist ein Segment zu sehen, welches nur positiven Spannungen ausgesetzt war, während auf der rechten Seite der Bruch eines Segmentes zu sehen ist, welches negativen Spannungen ausgesetzt war. Auf dem rechten Bild ist eine Ablösung des Elektrolyten von der Anode zu sehen, die bei dem Vergleichssegment links nicht auftritt. Risse in der Anode konnten nicht beobachtet werden.

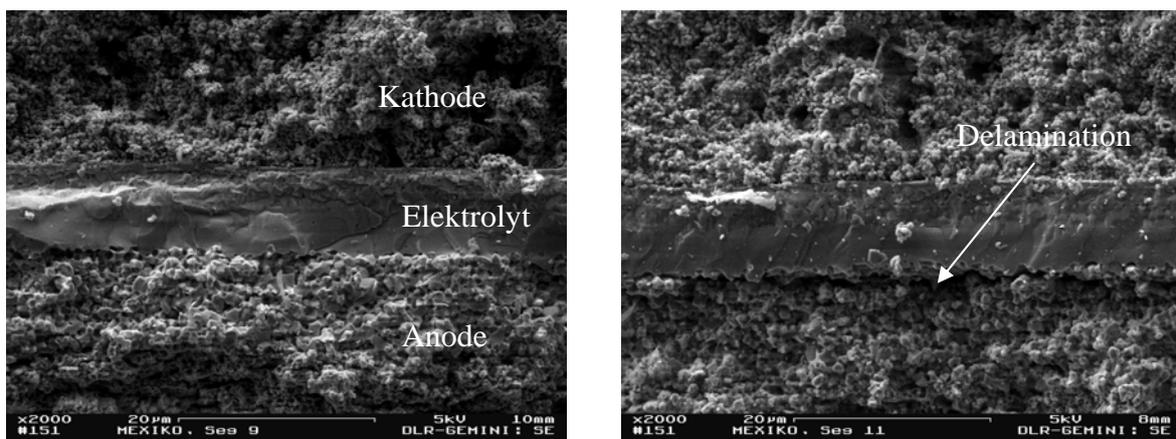


Abbildung 29: REM-Aufnahmen: links: Segment nach Betrieb ohne negative Spannungen, rechts: Segment, welches negativen Spannungen ausgesetzt war

4 Modellierung und Simulation (IWR / DLR)

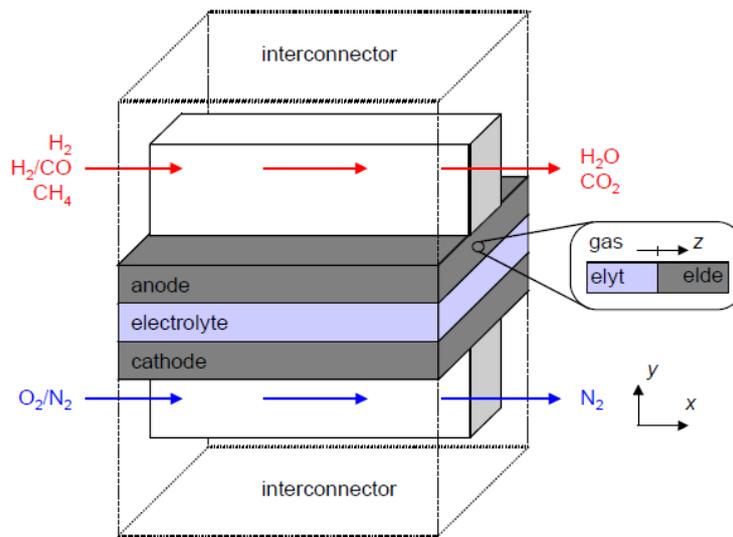
Das Teilprojekt Modellierung und Simulation wurde bis Mai 2008 am Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg durchgeführt. Der Teilprojektleiter, Herr Dr. W. Bessler, wechselte zum Mai 2008 vom IWR ans Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart, wo er seither die Arbeitsgruppe Brennstoffzellen-Modellierung und -Simulation leitet. Die administrative Projektabwicklung erfolgte in Absprache mit dem Projektträger weiterhin über die Universität Heidelberg, an der auch der wissenschaftliche Mitarbeiter, Herr Stefan Gewies, angestellt blieb.

4.1 Übersicht des Modells der segmentierten SOFC

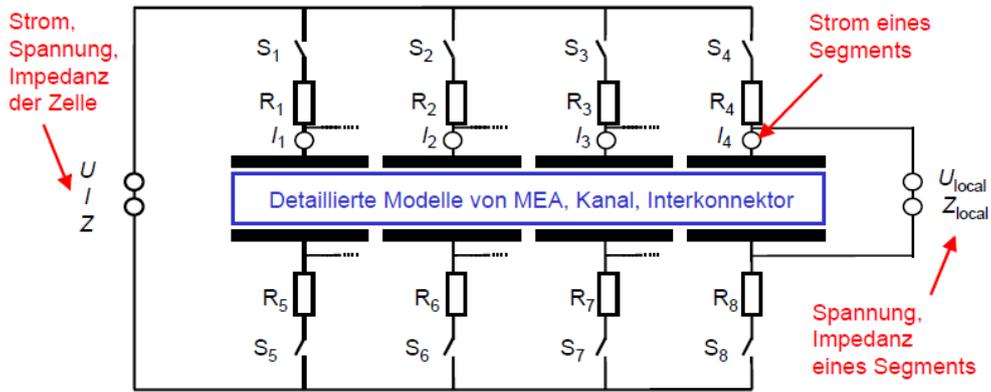
Die elektrochemischen Vorgänge innerhalb einer Festoxidbrennstoffzelle laufen auf mehreren örtlichen und zeitlichen Skalen ab, die auf komplexe Weise voneinander abhängen. Wichtige Parameter dieses Problems sind die Größen Stromdichte, Temperatur und Gaszusammensetzung. Sie haben einen entscheidenden Einfluss auf den momentanen Betriebszustand einer Zelle und sind im Rahmen der SOFC-Simulation örtlich aufgelöst zu betrachten, besonders wenn sich die aufgeführten Größen entlang der MEA signifikant ändern. Dies ist vor allem unter technisch relevanten Betriebsbedingungen (hohe Brenngasausnutzungen) der Fall.

Um den experimentellen Aufbau am DLR im Modell abzubilden, wurde die am IWR entwickelte SOFC-Simulationssoftware DENIS im Rahmen dieses Projektes erweitert, um die o. g. Größen entlang des Strömungspfad es örtlich aufgelöst vorhersagen zu können. Die Erweiterungen betreffen die thermische und elektrische Kopplung der Segmente untereinander und an ihre Umgebung. Das vollständige Modell besteht aus drei Teilen: (1) Elektrochemisches Multi-Skalen-Modell: Massentransport und Chemie innerhalb der MEA, in den Kanälen, und im Interkonnektor; (2) Elektrisches Modell: Segmentierung der Zelle, elektrische Kontaktierung, Leitungswiderstände; (3) Thermisches Modell: Wärmetransport in MEA, Kanälen und Interkonnektor sowie Kopplung an die Umgebung. Diese Teile sind in Abbildung 30 schematisch dargestellt. Im Folgenden wird erläutert, welche Erweiterungen der bestehenden Software DENIS (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation) durchgeführt worden sind.

Alle Modellgleichungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Details und Herleitung der Gleichungen sind in [28] dargestellt.

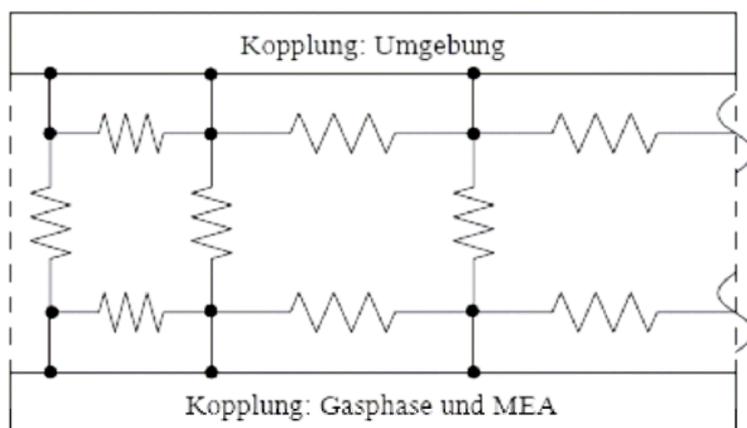


(a) Elektrochemisches Multi-Skalen-Transportmodell



R_i Widerstand (Kontakt + Leitung), S_i Schalter, I_i lokale Stromstärke

(b) Elektrisches Modell der Segmentierung



(c) Thermisches Modell der Interkonnektoren

Abbildung 30: Schematische Darstellung des Modells der segmentierten SOFC

Physicochemical process	Model equation	Boundary conditions
Electrochemistry and surface chemistry (all x, y within electrodes)		
Reactions	$\text{H}_2(\text{gas}) + \text{O}^{2-}(\text{electrolyte}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{gas}) + 2e^- (\text{electrode})$ $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{gas}) + 2e^- (\text{electrode}) \rightleftharpoons \text{O}^{2-}(\text{electrolyte})$	
Total current density (anode and cathode)	$i = \int_{y=0}^{L_{\text{anode}}} i_a^{\text{net}} + i_c^{\text{net}} dy$	
Current density due to electrical double layer (anode and cathode)	$i_a^{\text{net}}(r) = A_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} C_{\text{dl}}(\Delta\phi) \frac{\partial(\Delta\phi)}{\partial t}$	
Relationship anode $i_a^{\text{net}} - \Delta\phi_{\text{an}}$	$i_a^{\text{net}} = i^0 \left(p_1, T \right) \left[\exp\left(\beta_a \frac{F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) - \exp\left(-\beta_c \frac{F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) \right]$ $\eta_{\text{act}} = \Delta\phi_{\text{an}} - \Delta\phi_{\text{equil,ca}}(P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{H}_2})$ $\Delta\phi_{\text{equil,an}} = -\frac{\Delta G_{\text{an}}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha(\text{H}_2) \alpha(\text{O}_2^0)}{\alpha(\text{H}_2\text{O}) \alpha(\text{V}_a^*)}$	
Relationship cathode $i_c^{\text{net}} - \Delta\phi_{\text{ca}}$	$i_c^{\text{net}} = i_{\text{O}_2}^0 \frac{(p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^0)^{1/4}}{1 + (p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^0)^{1/2}} \left[\exp\left(\frac{0.5F\eta_{\text{act}}}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{0.5F\eta_{\text{act}}}{RT} \right) \right]$ $\eta_{\text{act}} = \Delta\phi_{\text{ca}} - \Delta\phi_{\text{equil,ca}}(p_{\text{O}_2})$ $\Delta\phi_{\text{equil,ca}} = -\frac{\Delta G_{\text{ca}}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha(\text{O}_2^0)}{\alpha(\text{O}_2)^{1/2} \alpha(\text{V}_c^*)}$	

Gas-phase transport in supply channels (x dimension, anode and cathode)		
Continuity	$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v)}{\partial x} + \frac{P_{\text{chan}}^{\text{cha}}}{A^{\text{cha}}} \sum_i i_i^{\text{cha}} M_i$	$\rho(x=0) = \rho_{\text{in}}$ $v(x=0) = v_{\text{in}}$
Momentum conservation	$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v v)}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{P_{\text{chan}}^{\text{cha}}}{A^{\text{cha}}} \tau_w$	$Y_i(x=0) = Y_{i,\text{in}}$ $p(x=L^{\text{cha}}) = p_{\text{out}}$
Species conservation (all $i \in S_g$)	$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v Y_i)}{\partial x} - \frac{\partial j_i^{\text{diff}}}{\partial x} + \frac{P_{\text{chan}}^{\text{cha}}}{A^{\text{cha}}} i_i^{\text{cha}} M_i$	
Energy conservation	$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v h)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \sum_i h_i \frac{\partial j_i^{\text{diff}}}{\partial x} - \frac{P_{\text{chan}}^{\text{cha}}}{A^{\text{cha}}} \sum_i i_i^{\text{cha}} h_i + \sum S_i$	
Ideal gas law	$p = \rho R T \sum_i Y_i / M_i$	

Porous electrode mass transport (y dimension, anode and cathode)		
Species conservation (all $i \in S_p$)	$\frac{\partial(\epsilon^s X_i)}{\partial t} = -\frac{\partial j_i^{\text{diff}}}{\partial y} - \frac{\partial j_i^{\text{flow}}}{\partial y} + \sum_{\text{reactions}} A_i^s v_i^s$	$\frac{\partial j_i^{\text{diff}}}{\partial y} \Big _{y=0} = \frac{\partial j_i^{\text{flow}}}{\partial y} \Big _{y=0} = 0$ $j_i^{\text{diff}}(y=L) + j_i^{\text{flow}}(y=L) = i_i^{\text{cha}}$
Diffusive fluxes: Stefan-Maxwell law (all $i \in S_p$)	$\frac{\partial(\epsilon^s X_i)}{\partial y} + \sum_{j \neq i} \frac{X_j j_j^{\text{diff}} - X_i j_i^{\text{diff}}}{D_{ij}^{\text{diff}}}$	
Pressure driven porous flux: Darcy flux (all $i \in S_p$)	$j_i^{\text{flow}} = X_i \epsilon^s \frac{\partial p}{\partial y}$	

Potential distribution (y dimension)		
Cell voltage	$E = \phi_{\text{ble,ca}} - \phi_{\text{ble,an}}$	$\phi_{\text{ble,ca}} = 0$
Potential step (anode and cathode)	$\Delta\phi = \phi_{\text{ble}} - \phi_{\text{blt}}$	
Coupled ionic and electronic charge transport (anode and cathode)	$\frac{\partial}{\partial y} \left(\sigma_{\text{an}} f_{\sigma} \frac{\partial(\Delta\phi)}{\partial y} \right) = -i_a^{\text{net}} + i_c^{\text{net}}$	Continuity of ϕ_{blt} over porous cathode, solid electrolyte and porous anode
Ionic charge transport (solid electrolyte)	$\frac{\partial}{\partial y} \left(\sigma_{\text{an}} \frac{\partial \phi_{\text{blt}}}{\partial y} \right) = 0$	

Heat distribution		
Forced convection	$\bar{q} = \alpha \cdot \Delta T$ $\alpha = \frac{\lambda}{L} \cdot 0.332 \left[\text{Re} \frac{D_H}{x} \right]^{1/2} \text{Pr}^{1/2}$	
Natural convection	$\alpha = \frac{\lambda}{L} \cdot 0.54 \left[\text{Gr}_L \text{Re} \right]^{1/2}$ $\text{Gr}_L = \frac{\rho^2 g \beta \Delta T \cdot L^3}{\eta^3}$	
Heat conduction	$\bar{q} = -\lambda \nabla T$	

A [m²] Channel cross-sectional area. $A_{\text{YSZ,Ni}}$ [m² m⁻²] Specific contact area between Ni and YSZ within anode. A_j^s [m² m⁻²] Specific surface area of component j (Ni, YSZ) within anode. C_{dl} [F m⁻²] Area-specific double layer capacitance. c^t [mol m⁻³] Total gas-phase concentration. D_{ij}^{diff} [m² s⁻¹] Effective binary diffusion coefficient of species i and j . E [V] Cell voltage. $E_{\text{act,ca}}^{\text{net}}$ and $E_{\text{act,an}}^{\text{net}}$ [J mol⁻¹] Activation energies. F [C mol⁻¹] Faraday's constant. f_{σ} Ratio of conductivity of YSZ structure in cermet and bulk YSZ. h [J kg⁻¹] specific enthalpy. j Index for species. j_i^{diff} [mol m⁻² s⁻²] Molecular diffusion flux of species i . k Index for anode components (Ni, YSZ). $k_{\text{f,ca}}$ and $k_{\text{r,ca}}$ [mol m⁻² s⁻¹] Forward and reverse reaction rates of charge-transfer reaction at three-phase boundary. $k_{\text{f,an}}^0$ and $k_{\text{r,an}}^0$ [mol m⁻² s⁻¹] Preexponential factors. $k_{\text{f,m}}$ and $k_{\text{r,m}}$ [mol m⁻² s⁻¹] Forward and reverse reaction rates of surface reaction m . L_{T3B} [m⁻³] Specific three-phase boundary length. L_{cha} [m] Gas channel length. m Index for chemical reactions. p [Pa] Pressure. P_{chan} [m] Electrochemically active channel perimeter. R [J K⁻¹ mol⁻¹] Ideal gas constant. $R_{\text{f,m}}$ and $R_{\text{r,m}}$ Species participating in forward and reverse reaction m including charge-transfer reaction. S_g Gas phase species. S_s Surface species. S_a Anode solid components. i_i^{cha} [mol m⁻² s⁻¹] Exchange rate between porous anode and channel. $i_{i,k}$ [mol m⁻² s⁻¹] Gas-phase exchange rate of species i due to reactions on surface of component k within anode. S_v [W m⁻²] Volumetric heat exchange rates between gasphase and solids. T [K] Temperature. x [m] Spatial position in dimension of channel length. X_i Gas-phase mole fraction of species i ($X_{i,\text{in}}$ inlet condition). y [m] Spatial position through channel thickness ($y_{\text{blt,an}}$, $y_{\text{anode,me}}$, $y_{\text{me,blt,ca}}$) Position of interfaces electrolyte-anode, anode-mesh, mesh-channel. z Number of electrons transferred in charge-transfer step. α Symmetry factor. $\Delta\phi$ [V] Electric potential difference between YSZ and Ni. ϵ porosity. ϕ_{YSZ} / $\phi_{\text{YSZ,an}}$ [V] Electric potential of YSZ within solid electrolyte/porous anode. $\phi_{\text{Ni,an}}$ / $\phi_{\text{Ni,ref}}$ [V] Electric potential of Ni of anode/reference electrode. Γ_i [mol m⁻²] Surface site density of component k . λ [W kg⁻¹ K⁻¹] heat conductivity. ν Stoichiometric factor of species in chemical reaction. σ_{YSZ} [Ω^{-1} m⁻¹] Ionic conductivity of YSZ. θ_m Surface coverage of species i in reaction m .

Tabelle 5: Zusammenfassung der Modellgleichungen für die segmentierte SOFC

4.2 Elektrochemisches Multi-Skalen-Modell

4.2.1 Massen- und Ladungstransport

Das Modell beruht auf einer (1+1)-dimensionalen Beschreibung der Transporteigenschaften entlang des Kanals (1D) und durch die Dicke der MEA (1D). Im Kanal werden die Navier-Stokes-Gleichungen gelöst. In der MEA wird ein gekoppelter Diffusionsmechanismus aus molekularer Diffusion (Stefan-Maxwell) und Knudsen-Diffusion gelöst. Ladungstransport im Elektrolyten (ionischer Transport) und der Elektrode (elektronischer Transport) wird mittels des Ohmschen Gesetzes beschrieben.

4.2.2 Elementarkinetischen Elektrochemie der H_2 -Oxidation

An der Anode wurde ein elementarkinetischer Reaktionsmechanismus implementiert, getestet und verwendet. Der Mechanismus ist in Abbildung 31 illustriert; die Parameter sind in Tabelle 6 gegeben. Es wird ein sog. Wasserstoff-Spillover-Mechanismus angenommen [29], bei dem molekularer Wasserstoff aus der Gasphase dissoziativ an die Nickel-Oberfläche adsorbiert, Wasserstoffatome an die Dreiphasengrenze diffundieren, unter Verlust eines Elektrons über die Dreiphasengrenze springen ("Spillover") und auf der YSZ-Oberfläche mit Sauerstoffionen Wasser bilden, das schließlich als Produkt in die Gasphase desorbiert. Dieser Mechanismus wurde zeitgleich erfolgreich an Hand von Experimenten an Streifenanoden [30] und an symmetrischen Zellen mit Cermetanoden [31] getestet. Die Verwendung des elementarkinetischen Mechanismus ist zugleich Voraussetzung für die Simulation von Reformatgasen.

4.2.3 Elementarkinetische Elektrochemie der CO-Oxidation

Das Verständnis der Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) ist Voraussetzung für Arbeiten mit Reformatgasen (H_2/CO -Mischungen). Es wurde ein elementarkinetischer Mechanismus für die CO-Oxidation implementiert. Der Mechanismus ist in Abbildung 32 dargestellt. Im Gegensatz zur H_2 -Oxidation (Abbildung 31) findet an der Dreiphasengrenze kein Wasserstoff-Spillover, sondern ein Sauerstoff-Spillover statt.

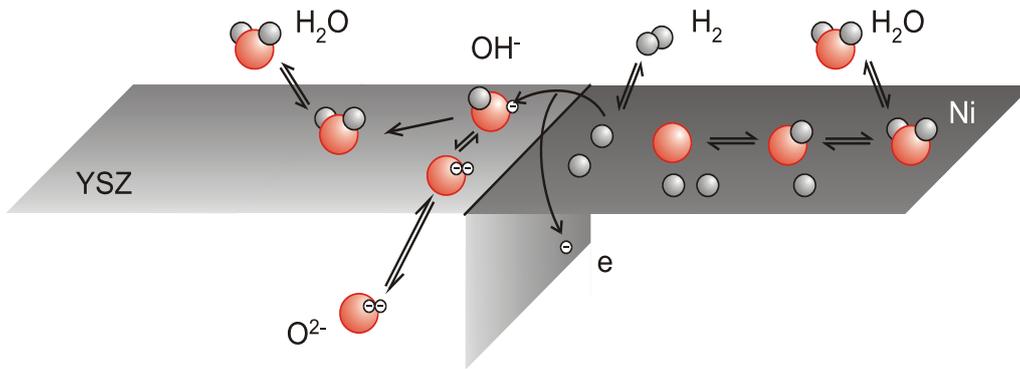


Abbildung 31: Elementarkinetischer Mechanismus für die Wasserstoff-Oxidation an der Dreiphasengrenze der Ni/YSZ-Cermetanode

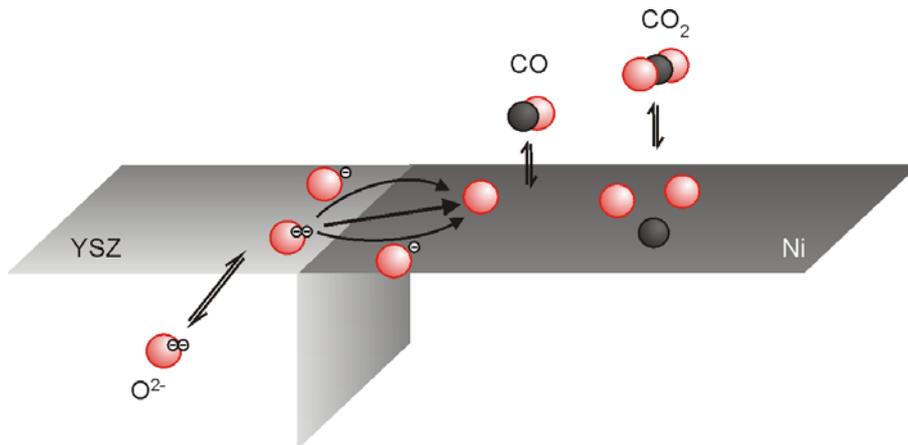


Abbildung 32: Elementarkinetischer Mechanismus für die Kohlenmonoxid-Oxidation an der Dreiphasengrenze der Ni/YSZ-Cermetanode.

4.2.4 Elektrochemie der Sauerstoff-Reduktion

An der Kathode wurde keine elementarkinetische Beschreibung gewählt, stattdessen wird eine erweiterte Butler-Volmer-Gleichung in der Form

$$i = i^0 p_{\text{O}_2}^a \exp(-E^{\text{act}} / RT) \cdot [\exp(0.5F\eta / RT) - \exp(-0.5F\eta / RT)]$$

verwendet. Der Exponent a zum Sauerstoffpartialdruck wurde empirisch durch Anpassung an die experimentellen Daten ermittelt.

Anode Reaction	Preexponential factor	Activation energy	
<i>Charge transfer reaction (Fit):</i>			
$H_{Ni} + OH^-_{YSZ} \rightleftharpoons \square_{Ni} + H_2O_{YSZ}$	$1.63 \cdot 10^5 \text{ mol}/(\text{m s})^a$	235 kJ/mol^b	
<i>YSZ surface reactions:</i>			
$H_2O + \square_{YSZ} \rightleftharpoons H_2O_{YSZ}$	$6.6 \cdot 10^{11} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \text{ s})$	0	
$H_2O_{YSZ} + O^{2-}_{YSZ} \rightleftharpoons 2 OH^-_{YSZ}$	$1.6 \cdot 10^{22} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$	9.6 kJ/mol	
$O^x_{O_{YSZ}} + \square_{YSZ} \rightleftharpoons V^{\bullet\bullet}_{O_{YSZ}} + O^{2-}_{YSZ}$	$1.6 \cdot 10^{22} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$	91 kJ/mol	
<i>Nickel surface reactions:</i>			
$H_2 + 2 \square_{Ni} \rightleftharpoons 2 H_{Ni}$	$9.8 \cdot 10^{17} \text{ mol}/(\text{cm}^5 \text{ s})$	0	
$H_2O + \square_{Ni} \rightleftharpoons H_2O_{Ni}$	$1.4 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \text{ s})$	0	
$H_{Ni} + O_{Ni} \rightleftharpoons OH_{Ni} + \square_{Ni}$	$5.0 \cdot 10^{22} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$	98 kJ/mol	
$H_2O_{Ni} + O_{Ni} \rightleftharpoons 2 OH_{Ni}$	$5.4 \cdot 10^{23} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$	209 kJ/mol	
$H_{Ni} + OH_{Ni} \rightleftharpoons H_2O_{Ni} + \square_{Ni}$	$3.0 \cdot 10^{20} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$	43 kJ/mol	
Cathode Reaction	Exchange current density	Activation energy	Exponent a for p_{O_2}
$1/2 O_2 + V^{\bullet\bullet}_{O_{YSZ}} + 2 e^- \rightleftharpoons O^x_{O_{YSZ}}$	$3.6 \cdot 10^4 \text{ A}/\text{m}^2^a$	125 kJ/mol^c	0.47^a

^a Fit an die Experimente

^b Fit an Experimente mit symmetrischen Zellen [31]

^c Aktivierungsenergie von dichten Dünnelektroden [32]

Tabelle 6: Elementarkinetischer Reaktionsmechanismus für die Anode und die globalkinetische Reaktion für die Kathode. Ein Wasserstoff-Spillover zwischen Ni- und YSZ-Oberflächen wurde angenommen. Die Symmetriefaktoren für die Ladungstransferreaktionen betragen $\alpha = 0.5$. Die Oberflächenplatzdichten für Ni und YSZ sind $2,3 \cdot 10^{-9}$ und $6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$.

4.3 Segmentierung der Zelle

Im Hinblick auf die elektrochemischen Vorgänge musste das in Kapitel 4.2 dargestellte 2D-Modell um die am DLR vorliegende Segmentierung angepasst werden. Dies wurde anhand eines Schaltkreis-Modells erreicht (Abbildung 30 b). Das Modell bildet die Verschaltung des Experiments nach, wobei einzelne Segmente entweder mit einem externen Verbraucher verbunden oder zur Bestimmung der lokalen Leerlaufspannung elektrisch isoliert werden können.

Die Segmente sind individuell mit Schaltern S_i mit dem äußeren Stromkreis an Anode und Kathode verbunden. Diese Stromkreise liegen auf einem konstanten Potenzial ϕ , das durch die externe Last gegeben ist. Die Verbindungsdrähte werden als Ohmsche Widerstände R angenommen, was zu einem Spannungsabfall nach dem Ohmschen Gesetz ($\Delta\phi = R i_{\text{seg}}$) führt.

Das Simulationsprogramm ermöglicht so eine flexible Anpassung der Simulation an das Experiment. Eingabeparameter der Simulation ist in der Regel die Spannung U der externen Last. Das Modell sagt den Gesamtstrom I , die individuellen Segmentströme I_i sowie die Segmentspannungen U_{local} voraus.

4.4 Energieerhaltung in den Strömungskanälen und im Interkonnektor

In die zur Berechnung der Erhaltungsgrößen in der Gasströmung des Interkonnektorkanals herangezogenen Navier-Stokes-Gleichungen wurde auch die Energieerhaltung implementiert. Dies ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber der vorher bestehenden Festlegung der MEA-Randbedingungen auf ein bestimmtes Temperaturniveau. Mit der Erweiterung der Navier-Stokes-Gleichungen wurde es notwendig, die thermischen Randbedingungen und Kopplungen zu überarbeiten und nahezu vollständig neu zu formulieren: das Modell der thermischen Kopplung der MEA wurde um ein zweidimensionales Modell der umgebenden Interkonnektoren erweitert (Abbildung 30 c), das sich an die gegebenen experimentellen Bedingungen anpassen lässt. Damit stehen nun unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung, die nähere Umgebung (Gasströmung und Interkonnektor) an die entferntere Umgebung (Atmosphäre im Versuchsofen) zu koppeln.

4.5 Geometrische Parameter

Die im Modell verwendeten geometrischen Parameter sind in Tabelle 7 angegeben. Sie leiten sich aus dem Versuchsaufbau (Gaskanal, Segmentierung, Elektrolyt) und Forschungsarbeiten mit Elektroden des gleichen Materialsystems [31] ab. Weitere Parameter wurden geschätzt (Porosität der Kathode, Tortuosität der Netze) oder ans Experiment angepasst (Tortuositäten der Elektroden).

Für die Ni/YSZ-Cermetanode fand Metzger durch Quecksilberporosimetrie eine Porosität von 32 % und einen Nickelanteil von 22 % (nach Entfernen von Nickel durch Ätzverfahren) [33]. Aus einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme kann man auf eine Partikelgröße von ca. 0,8 μm schließen. Die Tortuosität der Anode wurde als freier Parameter angepasst. Für die Kathode wurde aus einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme [33] eine Partikelgröße von ca. 0,5 μm abgeschätzt. Im Modell wird die Kathode zusammen mit der Kontaktpaste als homogenes poröses Medium mit einer einheitlichen Poren- und Partikelgröße von 0,5 μm sowie einer geschätzten Porosität von 40 % abgebildet. Die Tortuosität der Kathode ist ein weiterer freier Parameter. Oberhalb der Elektroden gewähren die Netze eine gute Kontaktierung zwischen dem Kanalstrukturelement und der Zelle sowie die horizontale Verteilung der Gase unter die Kanalstege. Die dadurch verursachte Verlängerung des Diffusionsweges wurde im Modell berücksichtigt.

Geometrische Modellparameter	Wert
Gaskanal	
Länge	8,8 cm
Querschnittsfläche	4 mm ²
Elektrochemisch aktive Kanalbreite	4 mm
Segmentierte Zelle	
Segmente entlang des Kanals	4
Länge der Segmente	2,2 cm
Segmentfläche	4,84 cm ²
Kontaktnetz Anode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	450 μm, 0,74, 1,4
Porendurchmesser	100 μm
Cermetanode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	540 μm, 0,32, 4
Porendurchmesser	0,68 μm
Aktive Länge der Dreiphasengrenze	4,55 · 10 ¹² m ⁻²
Katalytisch aktive Breite w_{YSZ} und w_{Ni}	0,43 μm, 0,31 μm
Strukturfaktor der Elektrolytleitfähigkeit	0,298
Elektrolyt	
Dicke	14 μm
Kontaktnetz Kathode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	490 μm, 0,82, 1,4
Poren-, Partikeldurchmesser	125 μm, 40 μm
Poröse Kathode	
Dicke, Porosität, Tortuosität	45 μm, 0,40, 1,6
Poren-, Partikeldurchmesser	0,5 μm, 0,5 μm

Tabelle 7: Geometrische Modellparameter der segmentierten Zelle

4.6 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die Ergebnisse, die mit dem hier beschriebenen Modell erhalten wurden, sind in den nächsten Teil (Kapitel 5) integriert.

5 Gemeinsame Ergebnisse (DLR/IWR)

5.1 Modellvalidierung durch Kalibrationsmessungen im Wasserstoffbetrieb

Die Modellparameter (vgl. Tabelle 6 und Tabelle 7) wurden anhand der Kalibrationsmessungen mit niedriger Brenngasausnutzung (vgl. Kapitel 3.3.1) validiert. Dazu wurde ein 1D-Modell der Membran-Elektroden-Einheit verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt. Über den gesamten untersuchten Bereich von Gaskonzentrationen und Temperaturen herrscht sehr gute quantitative Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Lediglich bei den Temperaturvariationen zeigen die Experimente eine systematische Abweichung zu niedrigeren Spannungen. Diese Abweichung ist beginnender Zelldegradation zuzuschreiben.

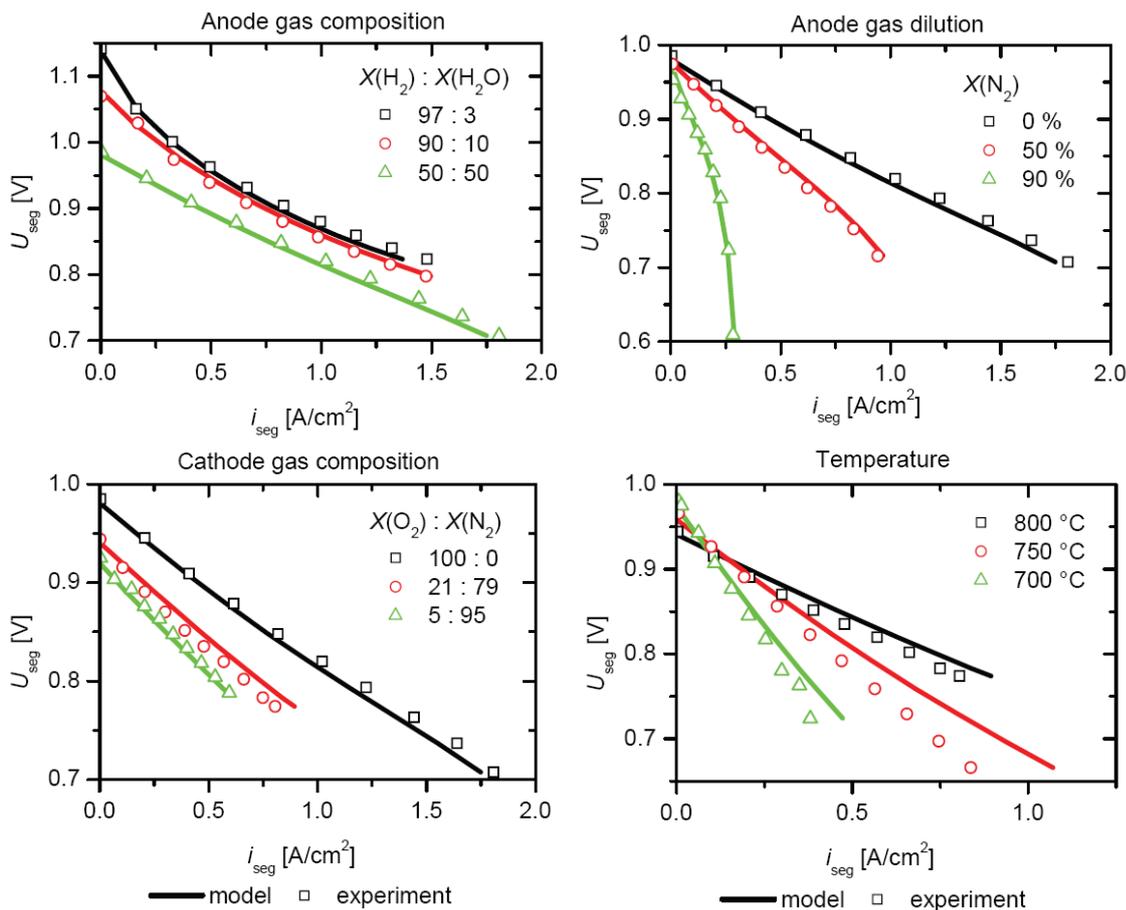


Abbildung 33: Vergleich von experimentellen Daten unter Validierungsbedingungen (niedrige Brenngasausnutzung) und Modellrechnungen. (a) Variation der Anodengaszusammensetzung (800°C, Anode 0% N₂, Kathode 100% O₂). (b) Variation der Anodengasverdünnung (800°C, Anode H₂:H₂O = 1:1, Kathode 100% O₂). (c) Variation der Kathodengaszusammensetzung (800°C, Anode 50% H₂ + 50% H₂O). (d) Variation der Temperatur (Anode 50% H₂ + 50% H₂O, Kathode Luft).

5.2 Messungen und Simulationen im Wasserstoffbetrieb

Die validierten Modellparameter wurden für 2D-Simulationen der segmentierten SOFC verwendet und mit experimentellen Bedingungen unter hoher Brenngasausnutzung verglichen (Vgl. Kapitel 3.3.2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. Der obere Teil der Abbildung zeigt das globale Verhalten, der untere Teil das Verhalten der Segmente 9-12. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist sowohl für das globale als auch für das ortsaufgelöste Verhalten sehr gut. Insbesondere wird bei den Segmenten 11 und 12, die sich am Brenngasauslass befinden, die stark abfallende Segmentspannung und der abfallende Segmentstrom bei hoher Polarisation korrekt wiedergegeben. Abbildung 35 zeigt für den Betriebspunkt maximaler Leistungsdichte (P_{\max} in Abbildung 34) die simulierte lokale Verteilung von Gaskonzentrationen und Stromdichte. Es ist zu erkennen, dass in der porösen Anode die Wasserstoffkonzentration in den Segmenten 11 und 12 gegen Null geht. Dieser lokale Betriebspunkt mit wenig H_2 und viel H_2O trägt wahrscheinlich stark zur Degradation (z. B. lokale Nickeloxidation) der Elektrode bei.

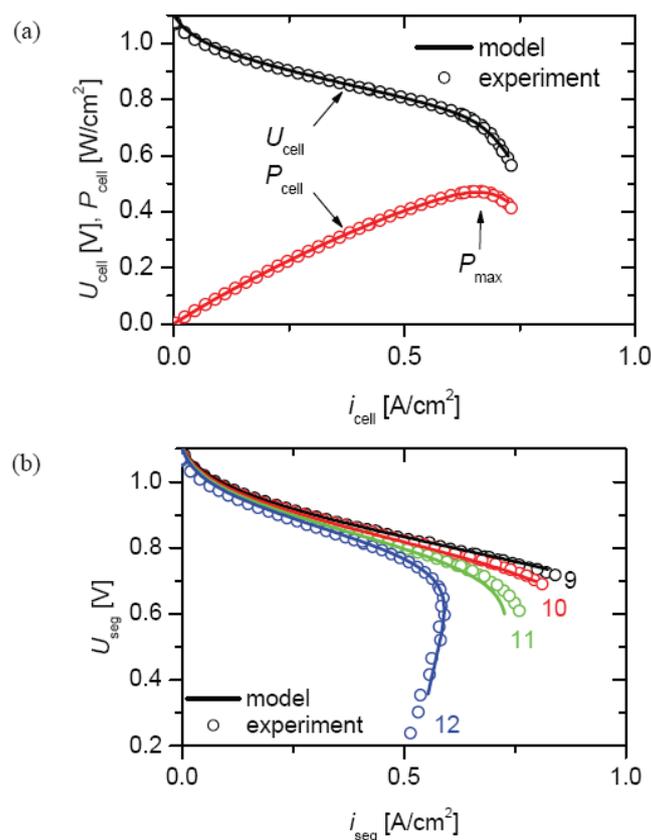


Abbildung 34: Experimentelles und simuliertes Polarisationsverhalten der segmentierten Zelle unter hoher Brenngasausnutzung (Gegenstrom-Betrieb; Anode: 33 % H_2 , 1 % H_2O , 66 % N_2 , 1,1 m/s Einströmgeschwindigkeit; Kathode: Luft, 5,2 m/s Einströmgeschwindigkeit; $T = 805$ °C). (a) Globale Strom-/Spannungskurve. (b) Lokale Segmentspannung gegen lokalen Segmentstrom. Die Zahlen geben die Segmentnummern an, wobei Segment 9 das erste in Flussrichtung des Brenngases ist.

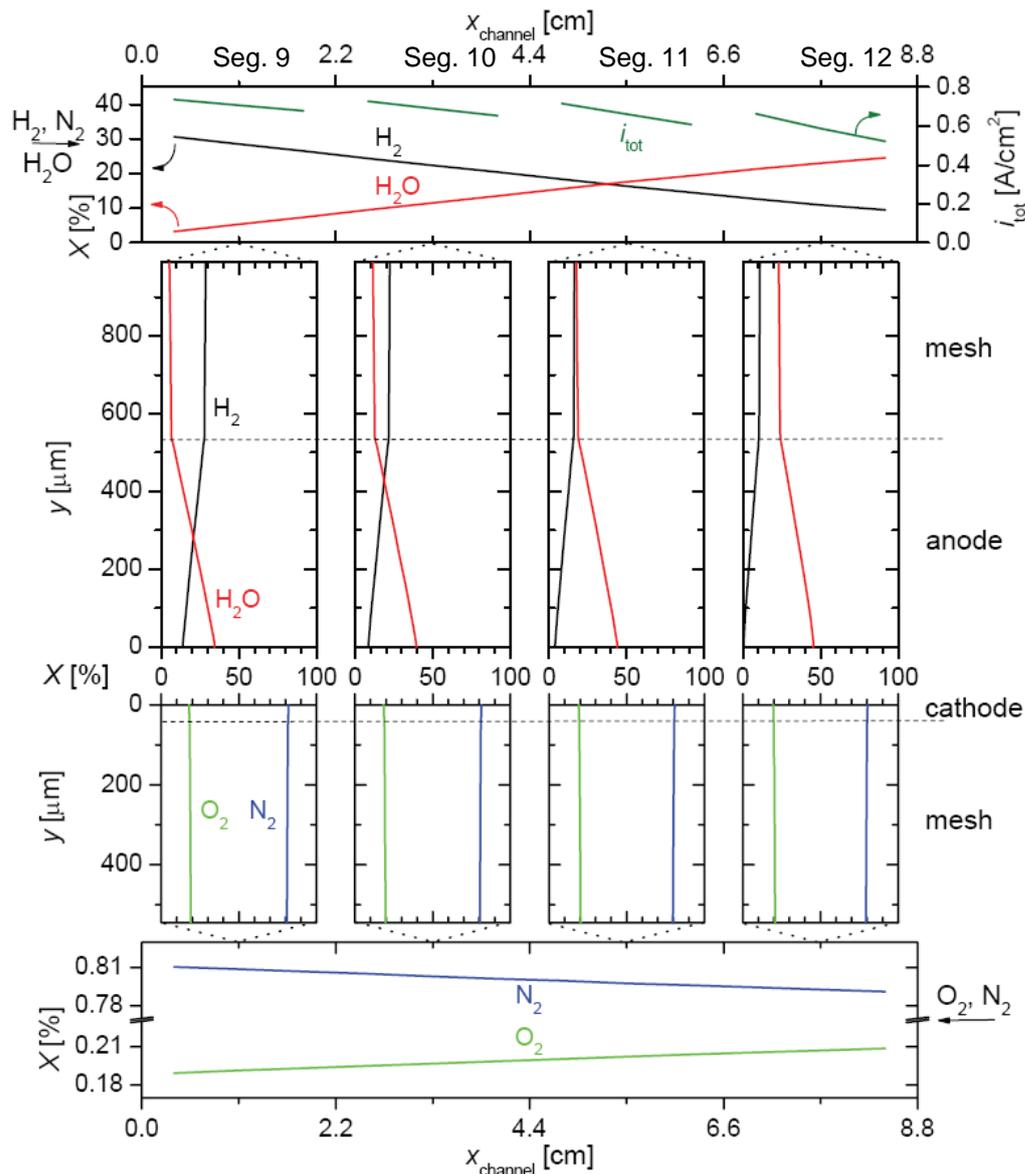


Abbildung 35: Verteilung von lokaler Stromdichte und Gasphasenkonzentrationen innerhalb von Kanal und porösen Elektroden auf Anoden- und Kathodenseite am Punkt maximaler Stromdichte (vgl. Abbildung 34).

5.3 Messungen und Simulationen im CO-Betrieb

Es wurden Simulationsrechnungen der Zelle im CO-Betrieb durchgeführt und mit den experimentellen Daten (vgl. Abbildung 16) verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt. Das „Stufenverhalten“ des Experiments wird vom Modell nicht wiedergegeben; es ist wahrscheinlich auf elektrochemische Nickeloxidation zurückzuführen, die nicht im Modell implementiert ist. Der Verlauf von Leerlaufspannung und Zellspannung mit zunehmendem CO-Gehalt wird vom Modell qualitativ gut wiedergegeben.

Die Ergebnisse zum CO-Betrieb müssen noch verfeinert werden, insbesondere muss das beobachtete „Stufenverhalten“ quantitativ vom Modell wiedergegeben werden. Dies muss Gegenstand künftiger Aktivitäten sein.

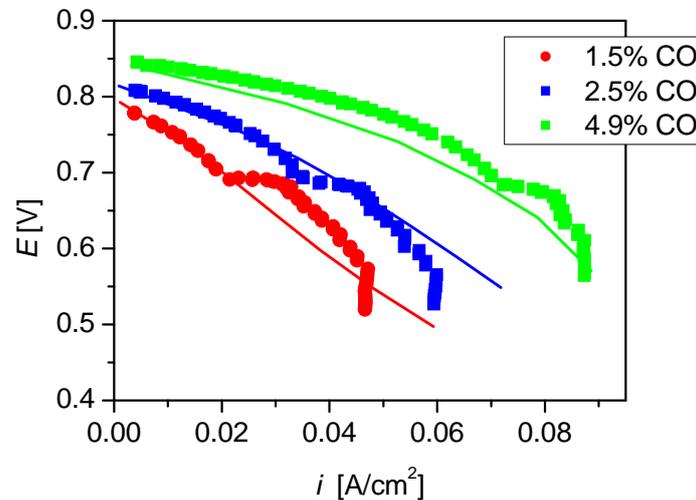


Abbildung 36: Experimentelle und simulierte Strom-/Spannungskurven für den Betrieb der SOFC mit einer CO/CO₂/N₂-Mischung.

5.4 Messungen und Simulationen im Reformatgas- und CH₄-Betrieb

Für die durchgeführten Messungen mit CH₄ wurden Simulationsrechnungen durchgeführt und diese mit den experimentellen Daten verglichen. Die Messungen mit Gasen mit Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen Reformatgasen. Abbildung 37 zeigt die lokalen Kennlinien aus dem Experiment und dem Modell. Die Verläufe der Kennlinien von Experiment und Modell stimmen gut überein, einzig bei dem dritten Segment in Brenngasrichtung (blau) ist eine stärkere Abweichung zu sehen.

Abbildung 38 zeigt die berechneten und gemessenen globalen Kennlinien für die S/C-Verhältnisse 1, 2 und 3. Die Kennlinien stimmen bis zu einer Stromdichte von 0,55 V gut überein. Darüber erreichen die experimentellen Kennlinien etwas höhere Stromdichten als im Modell berechnet.

Abbildung 39 zeigt die simulierten und gemessenen Kennlinien bei einem S/C-Verhältnis von 1. Es ist zu sehen, dass die Kennlinien von Segment 9 und 10 im Experiment leicht unterhalb der modellierten Linien verlaufen, während für die Segmente 11 und 12 bei niedrigen Strömen Modellierung und Experiment gut zusammenpassen. Allerdings erreichen die beiden Segmente im Experiment höhere Stromdichten, bevor diese umknicken, also die Stromdichte bei weiterhin sinkender Spannung abnimmt.

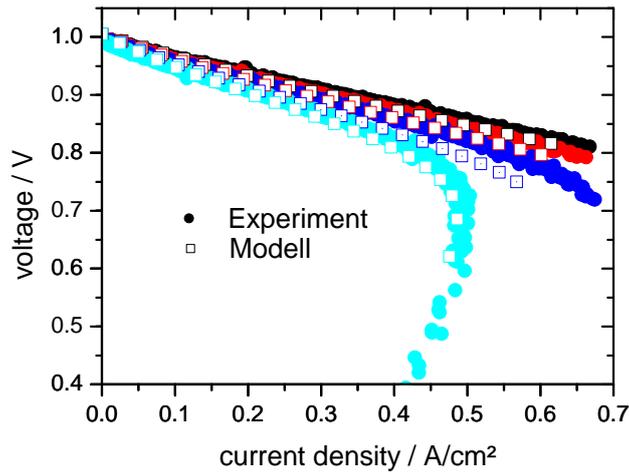


Abbildung 37: Vergleich der experimentellen und berechneten lokalen Kennlinien bei Reformatgasen der Gleichgewichtszusammensetzung (1g)

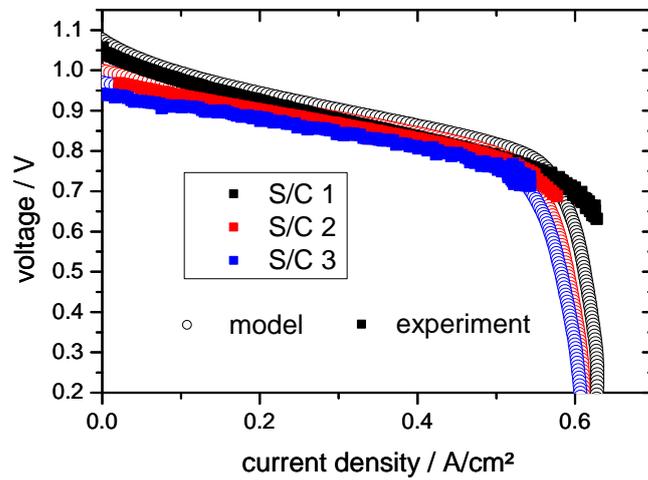


Abbildung 38: Berechnete und gemessene globale Kennlinien für S/C = 1, 2, 3

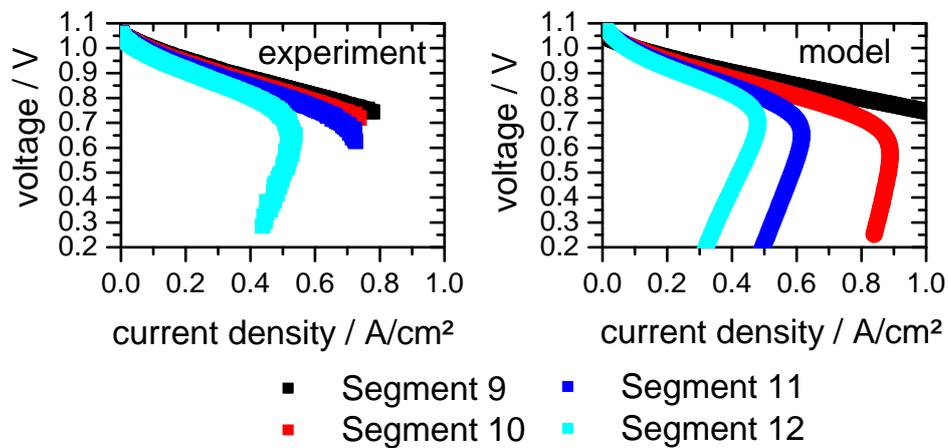


Abbildung 39: Vergleich der experimentellen und berechneten lokalen Kennlinien bei S/C = 1

Abbildung 40 zeigt eine Vergrößerung der Simulationsergebnisse in Abbildung 39 nahe OCV. Es ist zu sehen, dass die OCV innerhalb der Zelle variiert: am Brenngaseingang ist sie niedriger und steigt dann entlang der Zelle. Dies ist darauf zurückzuführen, dass am Brenngaseingang die endotherme Reformierungsreaktion abläuft. Die Brenngaszusammensetzung ändert sich somit über die Zelle. Bei den experimentellen Messungen konnte dieser Verlauf der OCV nicht beobachtet werden.

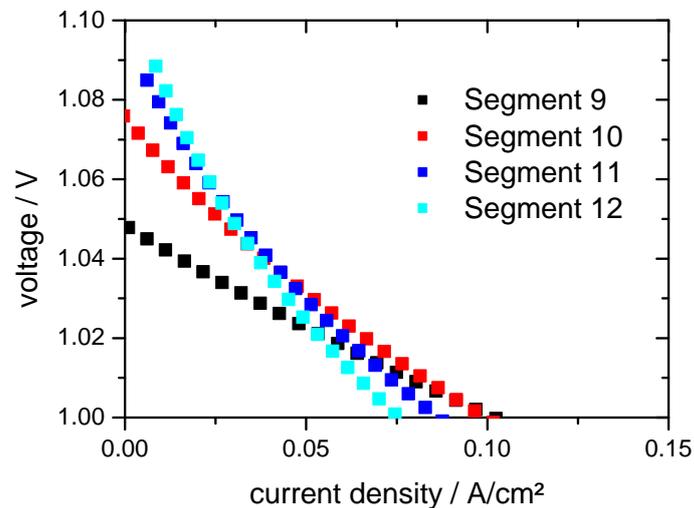


Abbildung 40: Berechnete OCV-Variation entlang der Zelle bei S/C=1

Abbildung 41 zeigt die simulierten Kennlinien für die unterschiedlichen S/C-Verhältnisse. Wie bei den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 21 verschieben sich die Stromdichten, an denen die Kennlinien der Segmente umknicken, mit steigendem Wassergehalt leicht zu niedrigeren Werten. Anders als bei den experimentellen Daten ist die Steigung der Kennlinien nach dem Abknicken bei der Simulation weitgehend gleich.

Abbildung 42 zeigt die lokale Gaszusammensetzung bei OCV entlang der Zelle bei einem S/C-Verhältnis von 3 und einem CH₄ von 0,281 l/min. Links sind die experimentellen Ergebnisse und rechts die mit dem Modell berechnete Verteilung für diese Bedingung gezeigt. Die gemessenen und berechneten Werte stimmen qualitativ überein. Im Modell wird das Methan etwas schneller reformiert als im Experiment zu sehen.

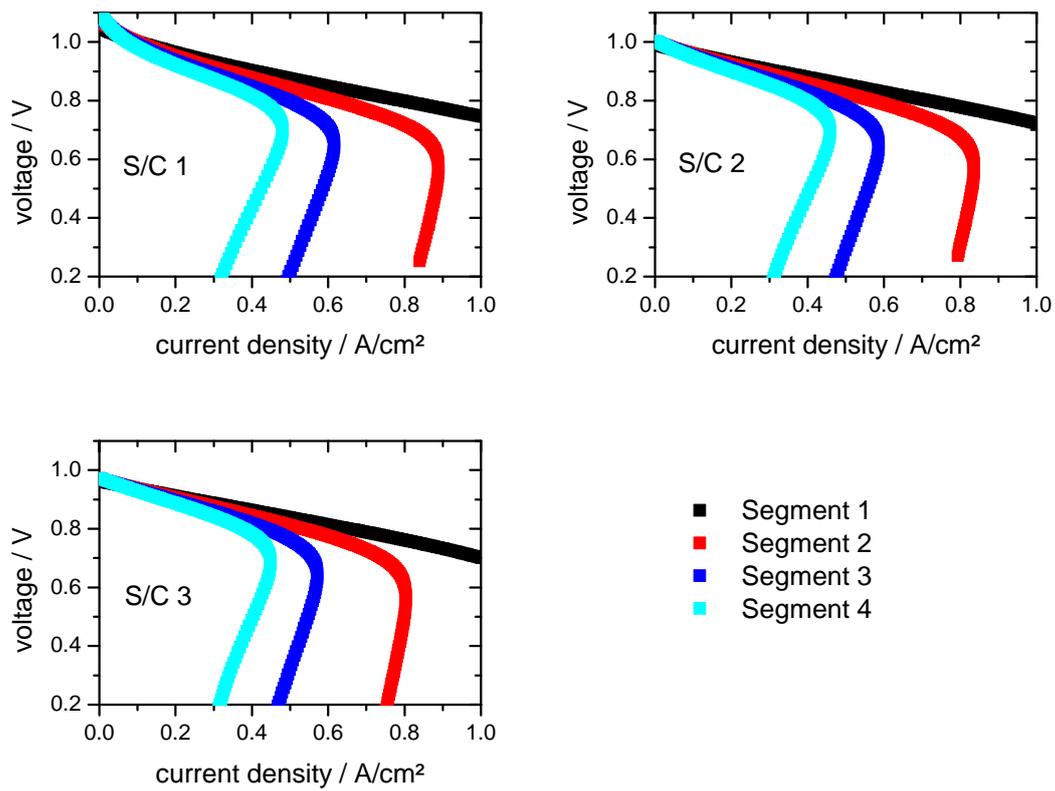


Abbildung 41: Berechnete lokale Kennlinien für S/C = 1, 2, 3

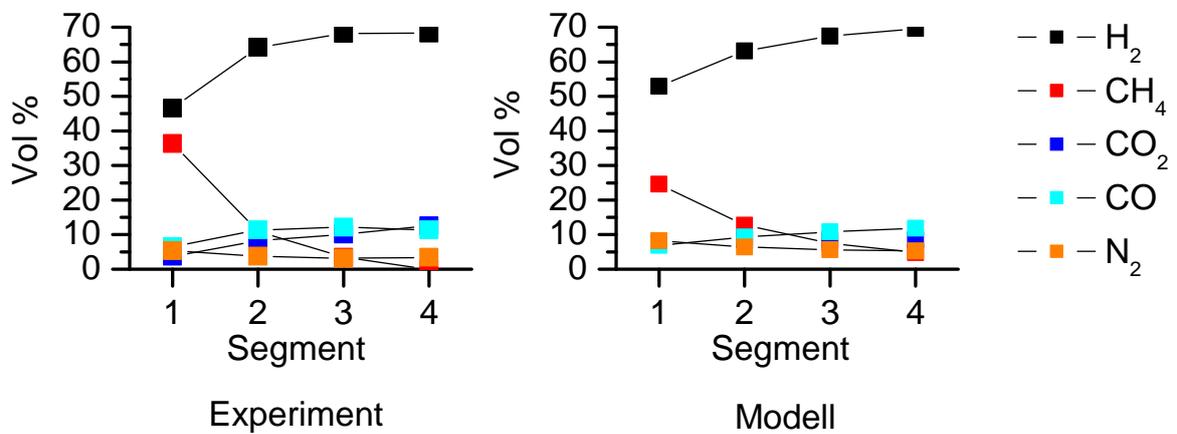


Abbildung 42: Lokale Gaszusammensetzung im Experiment (links) und im Modell (rechts) bei OCV für S/C = 3, 0,281 l/min CH₄

5.5 Interpretation der orts aufgelösten Verlustprozesse im H₂-Betrieb

Zur zielgerichteten Optimierung einer SOFC bzw. eines Stacks, der aus mehreren gestapelten SOFCs besteht, und zur Identifizierung kritischer Betriebsbereiche ist eine genaue Kenntnis der Ursache und Größe der einzelnen Verlustprozesse notwendig. Das Konzept der segmentierten Zelle erlaubt es, hierzu Modelle zu entwickeln, die sich auch im Betrieb der Zelle mit inhomogener Verteilung der Verluste entlang der Kanalrichtung validieren lassen. Aus der kombinierten Studie von Experiment und Modell lassen sich die gemessenen Polarisationsverluste entlang der Zelle mit den räumlich variablen limitierenden Prozessen koppeln. Vergleichbare Aussagen über den Einfluss bestimmter Verlustprozesse könnten rein experimentell höchstens durch eine Impedanzmessung bei genauer Kenntnis der einzelnen Prozesse im Spektrum erbracht werden.

Es wurden daher Simulationsrechnungen von zwei Betriebspunkten mit jeweils hoher Brenngasausnutzung durchgeführt: erstens einer Modellzusammensetzung (Bedingung "HF1": Anode: 50% H₂, 50% H₂O; Kathode: 50% O₂, 50% N₂), zweitens einer realistischen Zusammensetzung (Bedingung "HF2": Anode: 97% H₂, 3% H₂O; Kathode: 21% O₂, 79% N₂). In Abbildung 43 ist für die beiden Bedingungen die Darstellung der Verluste an den Segmenten 9 - 12 in Abhängigkeit von der mittleren Stromdichte der Zelle aufgetragen. Der gesamte Polarisationsverlust für jedes Segment setzt sich aus der Kontaktpolarisation η_{cont} , der Ohmschen Polarisation η_{ohm} an der Elektrolytschicht, der Konzentrationspolarisation η_{conc} an Anode und Kathode sowie der Aktivierungspolarisation η_{act} an Anode und Kathode zusammen. Diese sechs Verluste summieren sich zusammen mit der Segmentspannung U_{seg} zur theoretischen Zellspannung U_{th} , die man mittels der Nernst-Gleichung aus den Konzentrationen der einströmenden Gase berechnen kann. Die gestrichelten Linien in Abbildung 43 kennzeichnen für die jeweilige Bedingung die Stromdichte bei maximaler Zelleistungsdichte P_{max} .

Aus Abbildung 43 folgt, dass für die Bedingungen HF1 und HF2 die Konzentrationspolarisation an der Anode der stärkste Verlustprozess ist. Der Widerstand der Elektrolytschicht, der Kontaktwiderstand und die Aktivierung der Anodenelektrochemie führen zu etwa gleich großen, jedoch deutlich kleineren Polarisationen als der Gastransport auf der Anodenseite. Am geringsten sind die Verluste durch Gastransport und Aktivierung an der Kathode. Bis zur maximalen Zelleistung ist in allen Segmenten eine Vergrößerung aller Verluste bei Zunahme der mittlerer Stromdichte i_{cell} zu finden. Bei größeren Stromdichten findet der Stromumsatz verstärkt im Segment am Brenngaseinlass statt, was an der starken Zunahme von η_{cont} und η_{ohm} im Segment 9 zu erkennen ist. Gleichzeitig steigt der Stromumsatz im Segment 12 nur langsam (HF1) oder sinkt sogar (HF2). Ursache für dieses Verhalten ist die Verarmung von Wasserstoff am Segment 12 bei hohen i_{cell} . Allgemein findet man, dass für beide Bedingungen der Konzentrationspolarisationsverlust in der Anode entlang der

Brenngasflussrichtung stetig zunimmt, was mit einer Verringerung der Aktivierungspolarisation und damit einer Absenkung des Stromumsatzes verbunden ist. Man erkennt dies auch am Absinken von η_{ohm} von Segment 9 zu 12.

Neben den zuvor dargestellten prinzipiellen Gemeinsamkeiten der beiden Rechnungen für HF1 und HF2 gibt es auch Unterschiede, die sich aus den unterschiedlichen Gaskonzentrationen und Flussgeschwindigkeiten am Gaseinlass ergeben. Für HF1 wachsen die Verluste bis P_{max} linear in Abhängigkeit von i_{cell} , wohingegen bei HF2 im Bereich von i_{cell} zwischen 0 auf 100 mA/cm^2 praktisch der gesamte Verlust durch die Konzentrationspolarisation verursacht wird. Der geringe Sauerstoffpartialdruck und die geringere Flussrate am Gaseinlass der Kathode führen bei Bedingung HF2 zu einer wesentlich stärkeren Zunahme der Konzentrationspolarisation an der Kathode im Segment 9 gegenüber Segment 12 als bei Bedingung HF1.

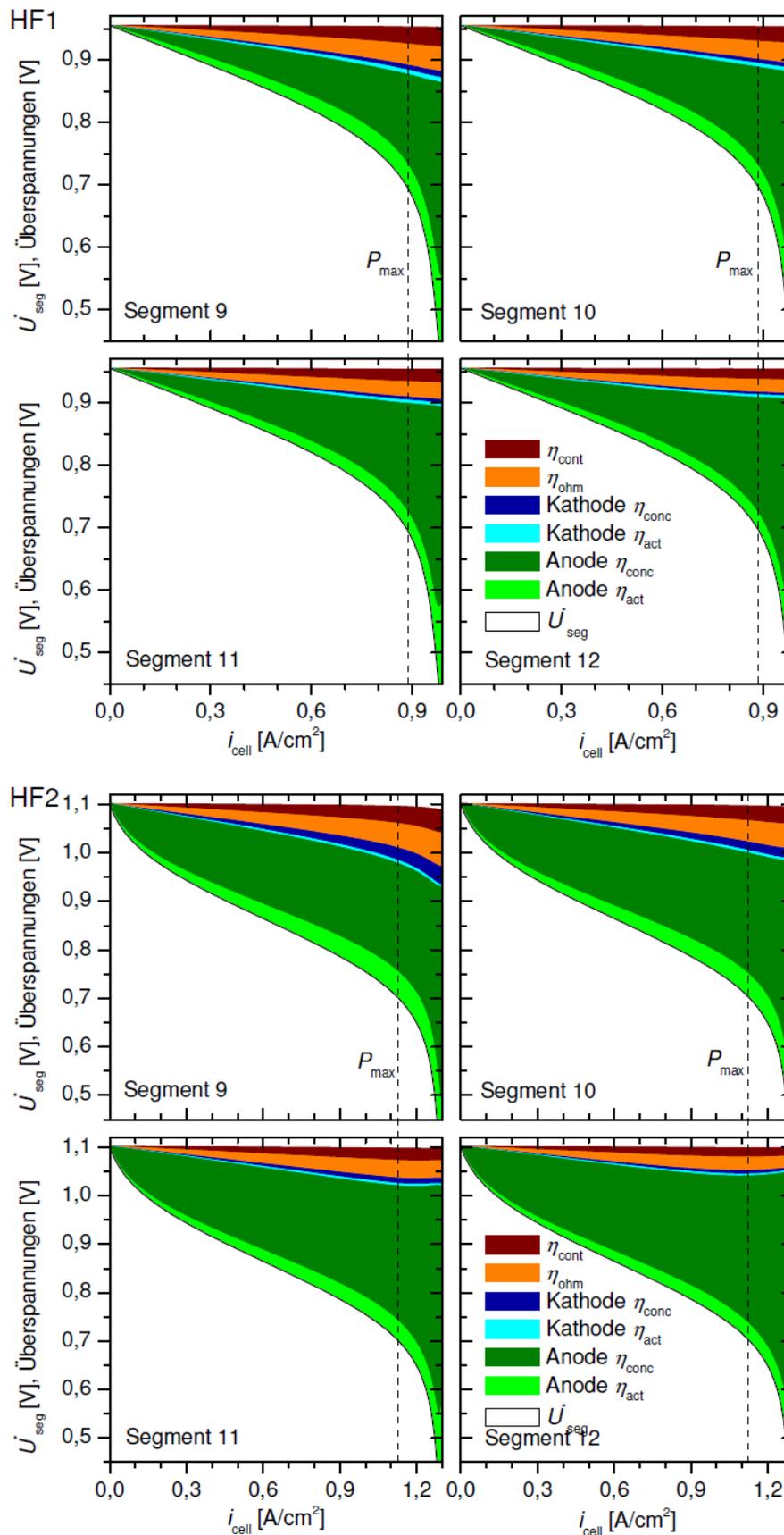


Abbildung 43: Berechnete Polarisationsverluste in den Segmenten 9 - 12 in Abhängigkeit von der Gesamtstromdichte für die Bedingung HF1 und HF2.

5.6 Anwendung des Modells für Stacksimulationen

Nach der Validierung des Modells (Kapitel 5.1 und 5.2) kann dieses nun für Vorhersagen von Zellleistung und örtlicher Performance eines realistischen Brennstoffzellen-Stacks eingesetzt werden. Dazu wurde im Modell die Segmentierung ausgeschaltet und die Geometrie an reale Shortstacks, die im DLR untersucht werden, angepasst. Simulationen erfolgten nicht-isotherm, d.h. mit vollem Wärmehaushalt (vgl. Kapitel 4.4). Ziel der Untersuchungen war es, das unterschiedliche lokale thermische Verhalten von Zellen an verschiedenen Orten im Stack (am Rand oder in der Mitte) zu untersuchen.

Zur Beschreibung des Shortstacks wurden Simulationen von drei repräsentativen Einzelzellen durchgeführt:

- Fall 1: Mittelebene mit adiabatischen symmetrischen Randbedingungen, d.h. es wird nur ein Wärmefluss an die Betriebsgase berücksichtigt. Aufgrund der symmetrischen Bedingungen („zwei gleich heiße Nachbarn“) wird keine Wärme an die Interkonnektorplatte abgegeben.
- Fall 2: Randebene mit nicht-symmetrischen Randbedingungen („ein gleich heißer und ein kälterer Nachbar“), d.h. es wird sowohl ein Wärmefluss an die Betriebsgase als auch an eine Interkonnektorplatte berücksichtigt.
- Fall 3: Referenzebene mit idealer Wärmeabfuhr, d.h. isotherme Bedingungen. Dieser Fall soll als Vergleich für eine Zelle mit konstanter Temperatur dienen.

In Abbildung 44 sind die berechneten globalen Kennlinien der drei Fälle bei 800°C mit 40% H₂ + 50% N₂ + 10% H₂O als Brenngas und Luft als Oxidgas dargestellt. Die Mittelebene erreicht eine deutlich höhere Leistung im Vergleich zu der Randebene. Der prozentuale Unterschied bei einer Zellspannung von 0,8 V beträgt etwa 15 %. Das stimmt gut mit experimentell in anderen am DLR angesiedelten Projekten beobachteten Ergebnissen überein. Die isotherme Referenzzelle erreicht aufgrund ihrer niedrigeren Temperatur wie erwartet die niedrigste Leistungsdichte.

In Abbildung 45 sind die berechneten orts aufgelösten Temperaturverläufe von Randebene, Mittelebene und isothermer Ebene bei 800°C mit 40% H₂ + 50% N₂ + 10% H₂O als Brenngas und Luft als Oxidgas entlang des Gaskanals dargestellt. Entlang des Strömungswegs (von links nach rechts) erhöht sich die Temperatur. Bei der Randebene wird eine maximale Temperaturerhöhung bis zum Ende des Kanals von ca. 25 °C berechnet. Bei der Mittelebene erhöht sich die Temperatur entlang des Gaskanals um maximal 75 °C. Die gemittelten Werte für die Temperaturerhöhungen über die gesamte Zellfläche liegen bei etwa 20°C für die Randebene und 60°C für die Mittelebene. Die Differenz zwischen beiden Fällen beträgt damit 40 °C und stimmt gut mit der experimentell ermittelten Temperaturdifferenz überein. Das Modell bestätigt damit die These, dass das Verhalten unter-

schiedlicher Zellen im Stack temperaturbedingt ist.

Abbildung 46 und Abbildung 47 zeigen schließlich lokale Stromdichten und Gaskonzentrationen im Anoden- und Kathodenkanal. Die Kurven verlaufen wie erwartet.

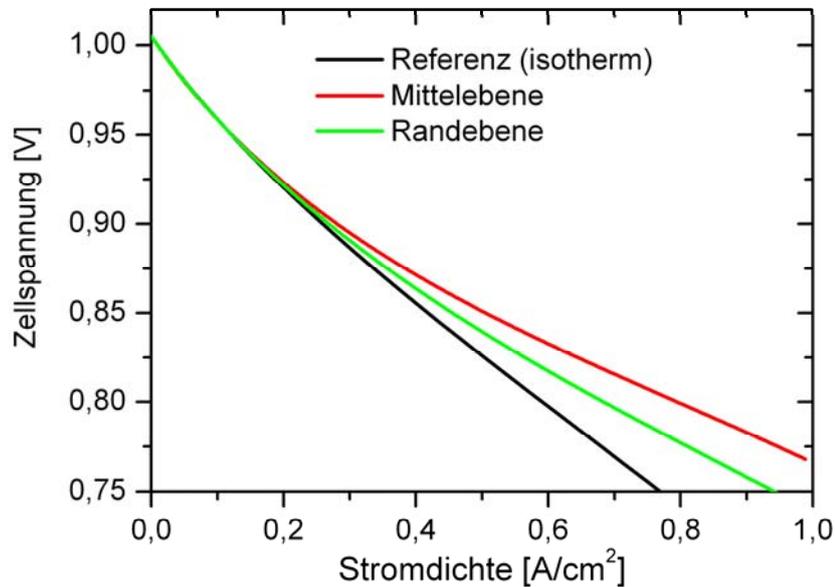


Abbildung 44: Berechnete Strom-Spannungskennlinien von Randebene, Mittelebene und isothermer Ebene bei 800°C mit 40% H₂ + 50% N₂ + 10% H₂O als Brenngas und Luft als Oxidgas

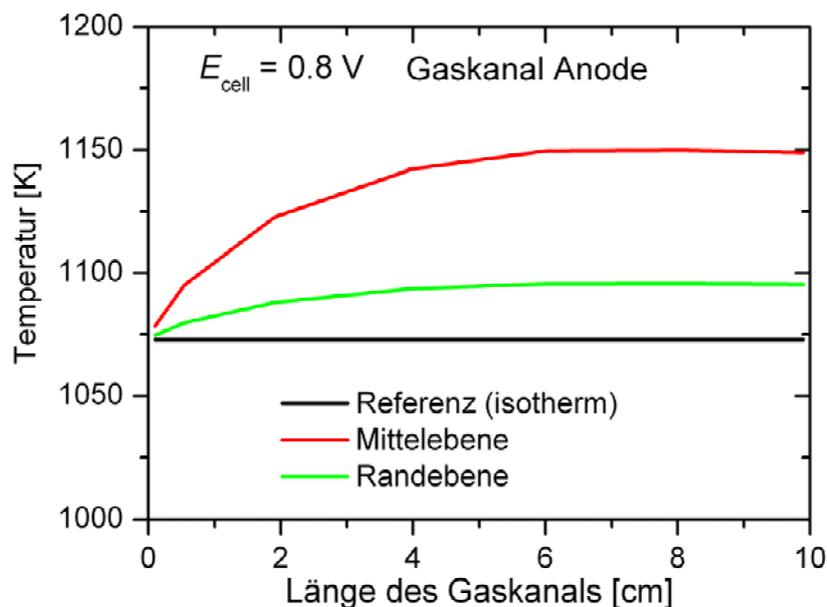


Abbildung 45: Temperaturverläufe von Randebene, Mittelebene und isothermer Ebene bei 800°C mit 40% H₂ + 50% N₂ + 10% H₂O als Brenngas und Luft als Oxidgas entlang des Gaskanals.

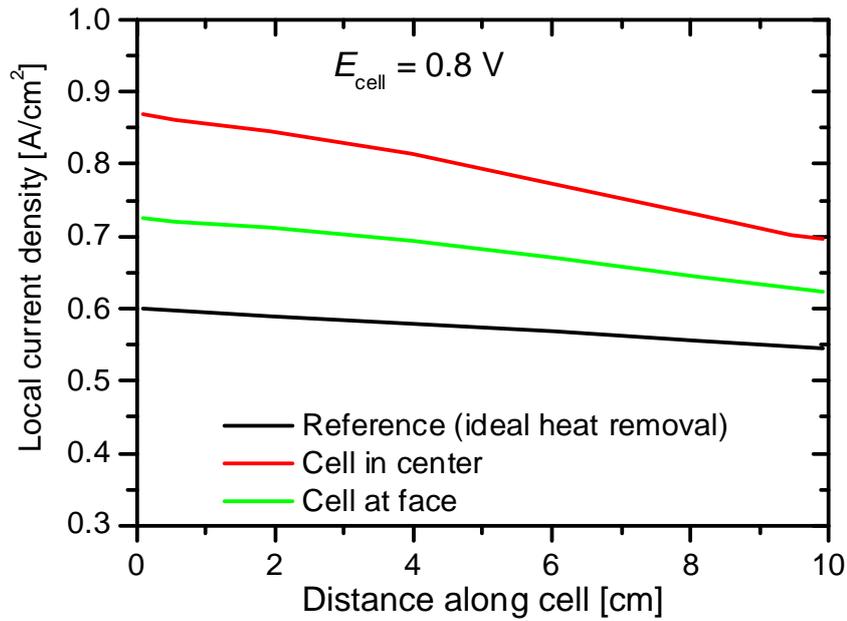


Abbildung 46: Verlauf von lokaler Stromdichte von Randebene, Mittelebene und isothermer Ebene bei 800°C mit 40% H₂ + 50% N₂ + 10% H₂O als Brenngas und Luft als Oxidgas entlang des Gaskanals.

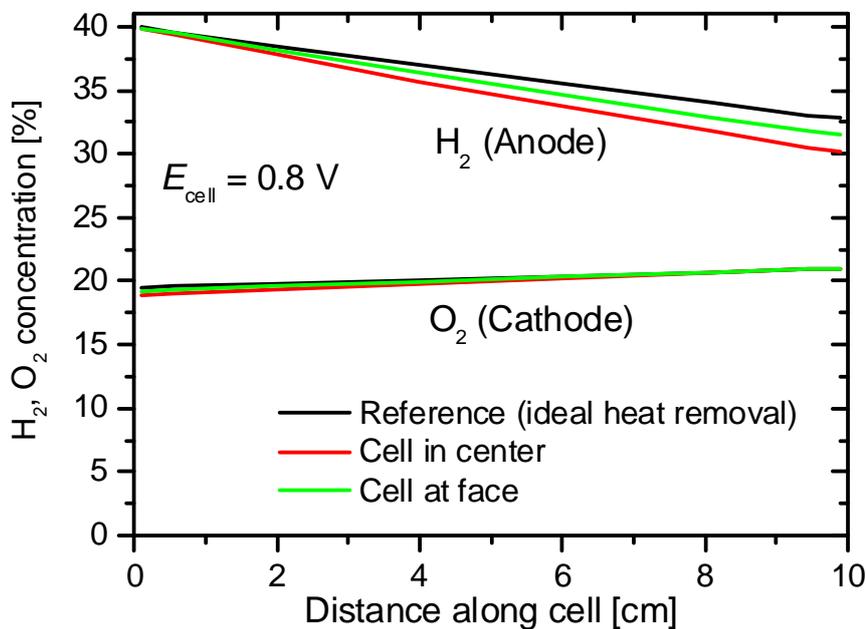


Abbildung 47: Verlauf der Gaskonzentrationen an Anode und Kathode von Randebene, Mittelebene und isothermer Ebene bei 800°C mit 40% H₂ + 50% N₂ + 10% H₂O als Brenngas und Luft als Oxidgas entlang des Gaskanals.

6 Dokumentation des Projektverlaufs

Der Projektverlauf ist im Folgenden an Hand der ursprünglich formulierten und der tatsächlichen Meilensteine dokumentiert.

Meilenstein 1 (bis 04/2007):

- DLR Stuttgart: Erweiterung des Messstands für segmentierte Zellmessungen und Inbetriebnahme mit ersten Messungen im H₂-Betrieb abgeschlossen. **Meilenstein abgeschlossen 06/2007.**
- IWR Heidelberg: Entwicklung der 2D-Modelle der Interkonnektoren abgeschlossen. **Meilenstein abgeschlossen: 07/2007.**

Meilenstein 2 (bis 10/2007):

- DLR Stuttgart: Messungen an segmentierten Zellen im Wasserstoffbetrieb abgeschlossen. **Meilenstein abgeschlossen 12/2007.**
- IWR Heidelberg: Numerische Implementierung der Interkonnektormodelle, Einbettung der bestehenden 1D-MEA-Modelle, Test der Simulationsprogramme abgeschlossen. **Meilenstein abgeschlossen: 12/2007.**

Meilenstein 3 (bis 04/2008):

- DLR Stuttgart: Ermittlung optimierter Betriebsparameter durch Korrelation der experimentellen Messergebnisse mit den Simulationsrechnungen abgeschlossen. **Meilenstein abgeschlossen: 09/2008.**
- IWR Heidelberg: Simulationsrechnungen Wasserstoff-Betrieb (Parameterschätzung, Modellvalidierung, Erweiterung/Adaption der Modelle) abgeschlossen. **Meilenstein abgeschlossen: 10/2008.**

Meilenstein 4 (bis 10/2008):

- DLR Stuttgart: Messungen an segmentierten Zellen im Reformatgasbetrieb abgeschlossen. **Meilenstein abgeschlossen: 12/2008**
- IWR Heidelberg: Erweiterung der Modelle auf Reformatgase und Simulationsrechnungen zum Reformatgasbetrieb abgeschlossen. **Meilenstein konnte nur teilweise abgeschlossen werden.**

Projektabschluss (bis 04/2009):

- DLR Stuttgart: Interpretation der kombinierten experimentellen/theoretischen Ergebnisse; Optimierung der Experimente anhand von Simulationsvorhersagen. **Meilenstein konnte nur teilweise abgeschlossen werden.**

- IWR Heidelberg: Interpretation der kombinierten experimentellen/theoretischen Ergebnisse; Vorhersage optimierter Zellkomponenten und Betriebsparameter. **Meilenstein konnte nur teilweise abgeschlossen werden.**

Anmerkungen zu den nur teilweise abgeschlossenen Meilensteinen

Trotz kostenneutraler Verlängerung um 4 Monate konnten nicht alle für das letzte Projekthalbjahr vorgesehenen Arbeiten in vollem Ausmaß durchgeführt werden. Der Grund hierfür liegt in dem zeitlich wesentlich höheren Aufwand sowohl im experimentellen als auch im theoretischen Teil, als dies zu Projektbeginn absehbar war, so dass gegen Projektende die Zeit nicht ausreichte. Im Nachhinein stellte sich auch heraus, dass die ursprüngliche Projektplanung insgesamt zu ambitioniert war, um alle geplanten Arbeiten im vorgegebenen Zeitrahmen zu bearbeiten.

Auf theoretischer Seite hat sich die Validierung des CO-Oxidationsmechanismus und der CH₄-Direktoxidation als aufwändig dargestellt, da mit dem formulierten Modell das experimentell beobachtete Verhalten bisher nicht vollständig wiedergegeben werden konnte. Insbesondere wurde im Projektverlauf deutlich, dass die Zellen Alterungsprozesse durchlaufen, die im Modell nicht abgebildet werden, und die den quantitativen Vergleich zwischen Modell und Experiment erschweren. So wurde z. B. im CO-Betrieb ein Stufenverhalten beobachtet (Abbildung 36), das vermutlich auf Nickeloxidation zurückzuführen ist. Künftige Modellierungsstudien müssen die Wechselwirkung zwischen idealem und realem Betrieb mitabbilden.

Im letzten Arbeitspaket (AP5) sollten an Hand der Erkenntnisse aus der kombinierten experimentellen und theoretischen Charakterisierung der segmentierten SOFC die unterschiedlichen Beiträge der verschiedenen Prozesse und Zellkomponenten zu einer inhomogenen Zelleistung identifiziert und durch Simulationsrechnungen die Vorhersage des SOFC-Betriebs über den experimentell validierten Parameterraum hinaus gewährleistet sowie eine gezielte Verbesserung von Zellkomponenten und Betriebsbedingungen ermöglicht werden. Die erhaltenen Ergebnisse bilden zwar eine verlässliche Basis für solche Optimierungsstudien, die Umsetzung der Ergebnisse in Bezug auf eine Optimierung des SOFC-Betriebs war im vorgegebenen Zeitrahmen aber nicht vollständig möglich.

Optimiertes Design und Betriebsbedingungen

Einige Schlussfolgerungen für einen optimierten Betrieb sind bereits jetzt aus den dargestellten Ergebnissen ableitbar. Die Simulationsrechnungen zeigten, dass bei Betriebspunkten maximaler Leistungsdichte der kritische Bereich für eine homogene Verteilung der lokalen Stromdichte und der

Brenngaskonzentrationen über die gesamte Zelle hauptsächlich in der relativ dicken, porösen Anode liegt. Durch die Ausgestaltung dünnerer Anoden könnte eine bessere Brenngas- und Stromdichteverteilung erreicht werden, was sich dann wiederum auf ein günstigeres Degradationsverhalten auswirken würde. Dies trifft vor allem auf den Bereich am Brenngasaustritt der Zelle zu, wo ein verminderter Brenngas- und ein hoher Wasserdampfanteil stark zur Degradation der Elektrode, z. B. durch lokale Nickeloxidation, beiträgt. Aus diesem Grund muss auch die maximale Brenngasausnutzung praktisch begrenzt werden. Der Übergang von elektrolytgetragenen zu anodengetragenen Zellen, der sich in der letzten Dekade vollzog, ist aus Sicht von Degradation und Wirkungsgrad der Anode zumindest fraglich.

Eine weitere Empfehlung, die sich aus Experiment und Simulationsrechnungen ergibt, betrifft die sorgfältige Einstellung der Betriebsparameter, um die Einstellung lokaler geringer Zellspannungen (bis hin zu negativen Spannungen) zu vermeiden. Diese können bevorzugt am Brenngasausgang auch dann auftreten, wenn sich die gesamte Zellspannung im durchaus normalen Bereich befindet. Beim Auftreten geringer oder negativer Spannungen können Schädigungen an der Zelle, wie die Delamination der Anode von der Elektrolytschicht, auftreten, die unbedingt vermieden werden müssen. Hierbei spielt auch die Dauer des Auftretens geringer oder negativer Spannungen eine entscheidende Rolle, sodass diese möglichst minimiert werden sollte.

Beim Einsatz von Reformgasen in der SOFC, die kohlenstoffhaltige Komponenten wie CH_4 , CO und CO_2 enthalten, besteht das Problem von Kohlenstoffablagerungen an der Anode. Um dies zu vermeiden, sollte sorgfältig das Gleichgewichtsverhältnis von CO und CO_2 sowie das Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserdampf (S/C-Verhältnis) im Brenngas beachtet werden. Die Experimente und Modellrechnungen zeigten, dass ein S/C-Verhältnis von 1-2 nicht unterschritten werden sollte.

Darüber hinaus haben die Experimente gezeigt, dass die Art des verwendeten Stromableiternetzes (Nickel oder Stahl) einen starken Einfluss auf die Reformierungsaktivität hat. Hier liegt ein bislang ungenutztes Optimierungspotenzial, indem die Reformierungsaktivität durch Wahl von Netzmaterial und -dicke so abgestimmt werden kann, dass eine gleichmäßige Reformierung über die gesamte Länge der Zelle und „nach Bedarf“ für die elektrochemische Reaktion ermöglicht wird. Basierend auf den während des Projekts validierten Simulationsrechnungen kann ein optimales Design vorgeschlagen werden.

Nutzung der Forschungsergebnisse

Die im Forschungsvorhaben erarbeiteten Forschungsergebnisse sind stark grundlagenorientiert und bisher noch nicht einer gewerblichen Nutzung zugeführt worden. Weder sind eigene Rechte in Form von Patenten geltend gemacht worden, noch sind Rechte Dritter zum Thema des Forschungsvorhabens den Projektverantwortlichen bekannt geworden.

7 Präsentationen und Veröffentlichungen

Aus dem Projekt sind im Berichtszeitraum eine Reihe von Präsentationen und Veröffentlichungen hervorgegangen, die im Folgenden aufgeführt sind.

Vorträge:

- C. Willich: "Spatial distribution of electrochemical performance in a planar segmented SOFC", 5th Symposium on Fuel Cell Modeling and Experimental Validation, Winterthur, Switzerland (2008)
- G. Schiller: "Spatial distribution of electrochemical performance in a planar segmented SOFC", 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2008)
- W. G. Bessler: "Ortsaufgelöste Charakterisierung und modellgestützte Optimierung der planaren SOFC", f-cell, Stuttgart (2008)
- S. Gewies: "Spatially Resolved Electrochemical Performance in a Segmented Planar SOFC," 6th Symposium on Fuel Cell Modelling and Experimental Validation, Bad Herrenalb/Karlsruhe (2009).

Poster:

- G. Schiller, W. G. Bessler, S. Gewies, C. Willich, K. A. Friedrich: „Spatial Distribution of Electrochemical Performance in a Planar SOFC“, Gordon Research Conference "High Temperature Materials, Processes&Diagnostics", Waterville, ME, USA (2008). **Das Poster wurde mit dem "Outstanding Poster Award" ausgezeichnet.**
- N. Bayer Botero, S. Gewies, W. G. Bessler, C. Willich, G. Schiller, "Spatial distribution of electrochemical performance in a planar segmented SOFC", 107. Bunsentagung, Saarbrücken (2008)
- W. G. Bessler, C. Willich, G. Schiller, K. A. Friedrich, S. Gewies: "Ortsaufgelöste Charakterisierung und modellgestützte Optimierung der planaren SOFC", f-cell, Stuttgart (2008)
- G. Schiller, N. Bayer Botero, W. G. Bessler, K. A. Friedrich, S. Gewies, and C. Willich, "Spatially Resolved Electrochemical Performance in a Segmented Planar SOFC," Fuel Cell Seminar & Exposition, Phoenix, AZ, USA (2008).
- S. Gewies, M. Vogler, and W. G. Bessler, "Understanding the electrochemical characteristics of solid oxide fuel cells with Ni/YSZ cermet anodes," 17th Conference on Solid State Ionics, Toronto (2009).

Veröffentlichungen:

- G. Schiller, K. A. Friedrich, C. Willich, S. Gewies, N. Bayer Botero, and W. G. Bessler, "Spatial distribution of electrochemical performance in a planar segmented SOFC," Proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, A0306, Lucerne, Switzerland (2008).
- G. Schiller, N. Bayer Botero, W. G. Bessler, K. A. Friedrich, S. Gewies, and C. Willich, "Spatially Resolved Electrochemical Performance in a Segmented Planar SOFC," Proceedings of the Fuel Cell Seminar & Exposition, Phoenix, AZ, USA (2008).
- G. Schiller, W. G. Bessler, K. A. Friedrich, S. Gewies, and C. Willich, "Spatially Resolved Electrochemical Performance in a Segmented Planar SOFC," ECS Transactions 17, 79-87 (2009).
- W. G. Bessler, S. Gewies, C. Willich, G. Schiller, and K. A. Friedrich, "Spatial distribution of electrochemical performance in a segmented SOFC: A combined modeling and experimental study," Fuel Cells, submitted (2009).

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im abgeschlossenen Forschungsvorhaben wurden in einem integrierten Ansatz hochentwickelte experimentelle Methoden der in-situ Charakterisierung mit orts aufgelösten Messtechniken mit detaillierten physikalisch-chemischen Modellen und Simulationsrechnungen kombiniert, um ein tieferes Verständnis der innerhalb einer Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) ablaufenden komplexen Vorgänge zu erhalten. Dazu wurde der vorhandene experimentelle Aufbau am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) um die Möglichkeit höherer Befeuchtung sowie einer quantitativen Feuchtemessung über einen kapazitiven Sensor erweitert. Das am Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg entwickelte Simulationsprogramm für SOFCs wurde an die experimentellen Gegebenheiten der segmentierten Zelle beim DLR angepasst, und das Modell der thermischen Kopplung der MEA wurde um eine Modell der umgebenden Interkonnektoren erweitert. Die entwickelten Mess- und Simulationstechniken wurden in detaillierten Studien des lokalen Verhaltens von H_2 -, CO -, Reformat- und CH_4 -betriebenen SOFCs eingesetzt.

Durch experimentelle Messungen unter Variation zahlreicher Parameter (Anodengaszusammensetzung, Kathodengaszusammensetzung, Gasflüsse, Betriebstemperatur, Brenngasausnutzung) wurden die Modellparameter kalibriert und an Hand der Kalibrationsmessungen validiert. Über den gesamten untersuchten Bereich von Gaskonzentrationen und Temperaturen bestand eine sehr gute quantitative Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Lediglich bei den Temperaturvariationen zeigten sich teilweise systematische Abweichungen, die auf beginnende Zelldegradation zurückzuführen waren. Beim Betrieb der Zelle mit CO wurde ein „Stufenverhalten“ bei den Kennlinien beobachtet, das vom Modell nicht wiedergegeben wird. Dies ist wahrscheinlich auf elektrochemische Nickeloxidation zurückzuführen, die nicht im Modell implementiert ist und die zukünftig intensiver untersucht werden muss. Es wurden schließlich Messungen mit Methan und simuliertem Reformatgas als Brenngas bei unterschiedlichen Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnissen (S/C) durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass es keinen wesentlichen Unterschied der lokalen und globalen Zelleistung bei der Verwendung von Methan/Wassergemischen oder entsprechend vorreformierten Gemischen gab.

Der Einfluss des Auftretens negativer Spannungen auf die Zelle, die an Segmenten am Brenngasausgang auftreten können, wurde durch Messungen mit der orts aufgelösten Messtechnik sowie Nachuntersuchungen der Zelle mit REM-Aufnahmen nach der Messkampagne untersucht. Hierbei zeigte sich, dass, abhängig von der Dauer der auftretenden negativen Spannungen, Schädigungen der Zelle durch Delamination der Elektrolytschicht von der Anode auftreten können.

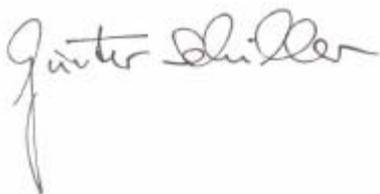
Aus der kombinierten Studie von Experiment und Modell mit Simulationsrechnungen konnten die gemessenen Polarisationsverluste entlang der Zelle, die in einem Stack aus mehreren gestapelten Zellen auftreten, den räumlich variablen limitierenden Prozessen zugeordnet und so Verlustprozesse innerhalb eines SOFC-Stacks identifiziert werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Konzentrationspolarisation in der relativ dicken, porösen Anode die Verluste dominiert. Das Modell wurde darüber hinaus zur Vorhersage von örtlichen Zelleistungen in einem Stack unter Berücksichtigung thermischer Gradienten eingesetzt.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in vier Vorträgen, fünf Postern und vier Artikeln veröffentlicht und der wissenschaftlichen Gemeinschaft vorgestellt. Auf der Gordon Research Conference wurde damit der „Outstanding Poster Award“ gewonnen.

Die gewählte Kombination aus experimentellen Untersuchungen an segmentierten Zellen und detaillierter Modellierung hat unser Verständnis der lokalen Prozesse in der Brennstoffzelle erheblich erhöht. Ein wichtiges Thema für weitere Arbeiten sind Degradationsphänomene. Während der Fokus bisher auf „normalem“ Verhalten der Zelle lag, wurde in den Experimenten bereits eine Abnahme der Leistungsfähigkeit über die Messzeit beobachtet. Degradationsprozesse wie Nickeloxidation oder Mikrostrukturänderung sind lokale Phänomene. Sie müssen daher mit lokal aufgelösten Mess- und Simulationstechniken analysiert werden. Diese Aufgabe erfordert ein eigenes neues Forschungsvorhaben, da hierfür zeitaufwändige Langzeitexperimente mit begleitenden orts aufgelösten Messungen sowie aufwändige Nachuntersuchungen (Post mortem-Analysen) der auftretenden Degradationsphänomene notwendig sind. Auf theoretischer Seite müssen Prozesse wie Nickeloxidation, Kohlenstoffablagerungen und Reaktion auf Brenngasverunreinigungen (z. B. Schwefelverbindungen) in das bestehende Modell eingebaut werden. Ziel ist die Entwicklung von prädiktiven Simulationswerkzeugen, die eine Vorhersage der Lebensdauer ermöglichen.

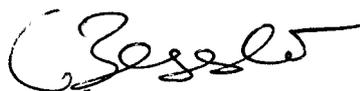
Unterschriften

Stuttgart, 30.10.2009



Dr. Günter Schiller

Stuttgart, 30.10.2009



Dr. Wolfgang Bessler

Literatur

1. M. Noponen, T. Tennola, M. Mikkola, T. Hottinen, and P. Lund, "Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC," *J. Power Sources* **106**, 304-312 (2002).
2. D. J. L. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, and A. R. Kucernak, "Measurement of the current distribution along a single flow channel of a solid polymer fuel cell," *Electrochemistry Communications* **3**, 628-632 (2001).
3. N. Rajalakshmi, M. Raja, and K. S. Dhathathreyan, "Evaluation of current distribution in a proton exchange membrane fuel cell by segmented cell approach," *J. Power Sources* **112**, 331-336 (2002).
4. G. Bender, M. S. Wilson, and T. A. Zawodzinski, "Further refinements in the segmented cell approach to diagnosing performance in PEFC," *J. Power Sources* **123**, 163-171 (2003).
5. S. Schönbauer and H. Sander, "Experimental Investigation of Current Density Distribution in Polymer Electrolyte Fuel Cells," in *Proceedings of the 3rd European PEFC Forum*, B056, Lucerne, Switzerland (2005).
6. I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, and G. G. Scherer, "Oscillations in gas channels. Part I. The forgotten player in impedance spectroscopy in PEFCs," *J. Electrochem. Soc.* **154**, B383-B388 (2007).
7. M. Schulze, E. Gülzow, S. Schönbauer, T. Knöri, and R. Reissner, "Segmented Cells as Tool for Development of Fuel Cells and Error Prevention/Predagnostic in Fuel Cell Stacks," *J. Power Sources* **173**, 19-27 (2007).
8. M. Schuessler, E. Ramschak, and P. Preninger, "Set-up for Direct Manipulation of T-Distribution in an Operating SOFC Single Cell," in *Proceedings of the Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 970-978, Lucerne, Switzerland (2004).
9. P. Metzger, K.-A. Friedrich, H. Müller-Steinhagen, and G. Schiller, "SOFC characteristics along the flow path," *Solid State Ionics* **177**, 2045-2051 (2006).
10. Z. Wuillemin, A. Müller, A. Nakajo, N. Autissier, S. Diethelm, M. Molinelli, J. van Herle, and D. Favrat, "Investigation of Local Electrochemical Performance and Local Degradation in an Operating Solid Oxide Fuel Cell," in *Proceedings of the 8th European SOFC Forum*, B1009, Lucerne, Switzerland (2008).
11. Z. Wuillemin, A. Nakajo, A. Müller, A. J. Schuler, S. Diethelm, J. van Herle, and D. Favrat, "Locally-Resolved Study of Degradation in a SOFC Repeat-Element, ECS Transactions," *ECS Transactions* **25**, 457-466 (2009).
12. P. Aguiar, D. Chadwick, and L. Kershenbaum, "Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell," *Chem. Eng. Sci.* **57**, 1665-1677 (2002).
13. P. Aguiar, C. S. Adjiman, and N. P. Brandon, "Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance," *J. Power Sources* **138**, 120-136 (2004).
14. D. Larrain, J. Van Herle, F. Maréchal, and D. Favrat, "Generalized model of planar SOFC repeat element for design optimization," *J. Power Sources* **131**, 304-312 (2004).
15. J. R. Ferguson, J. M. Fiard, and R. Herbin, "Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells," *J. Power Sources* **58**, 109-122 (1996).
16. M. Roos, E. Batawi, U. Harnisch, and T. Hocker, "Efficient simulation of fuel cell stacks with the volume averaging method," *J. Power Sources* **118**, 86-95 (2003).
17. K. P. Recknagle, R. E. Williford, L. A. Chick, D. R. Rector, and M. A. Khaleel, "Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks," *J. Power Sources* **113**, 109-114 (2003).
18. N. Autissier, D. Larrain, J. Van Herle, and D. Favrat, "CFD simulation tool for solid oxide fuel cells," *J. Power Sources* **131**, 313-319 (2004).
19. A. Hirano, M. Suzuki, and M. Ippommatsu, "Evaluation of a new solid oxide fuel cell system by non-isothermal modeling," *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2744-2751 (1992).

20. N. F. Bessette II, W. J. Wepfer, and J. Winnick, "A mathematical model of a solid oxide fuel cell," *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3792-3800 (1995).
21. P.-W. Li and M. K. Chyu, "Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack," *J. Power Sources* **124**, 487-498 (2003).
22. S. Campanari and P. Iora, "Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry," *J. Power Sources* **132**, 113-126 (2004).
23. H. Zhu, R. J. Kee, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, and D. G. Goodwin, "Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells," *J. Electrochemical Soc.* **152**, A2427-A2440 (2005).
24. D. G. Goodwin, "A pattern anode model with detailed electrochemistry," in *Proceedings of the Ninth international symposium on solid oxide fuel cells (SOFC-IX)*, S.C. Singhal and J. Mizusaki, Editors, 699-707, Quebec City, Canada (2005).
25. W. G. Bessler, D. G. Goodwin, and J. Warnatz, "The influence of equilibrium potential on electrochemical kinetics of SOFC anodes," in *Proceedings of the 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, P0708, Lucerne, Switzerland (2006).
26. E. S. Hecht, G. K. Gupta, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, J. Maier, and O. Deutschmann, "Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support," *Appl. Catal. A* **295**, 40-51 (2005).
27. D. G. Goodwin, *Cantera* (<http://www.cantera.org>, 2001-2005).
28. W. G. Bessler, S. Gewies, and M. Vogler, "A new framework for detailed electrochemical modeling of solid oxide fuel cells," *Electrochim. Acta* **53**, 1782-1800 (2007).
29. S. B. Adler and W. G. Bessler, "Elementary kinetic modeling of SOFC electrode reactions," in *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 5*, W. Vielstich, H. Yokokawa, and H.A. Gasteiger, Editors (John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009), 441-462.
30. M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. J. Gauckler, J. Warnatz, and W. G. Bessler, "Modeling study of surface reactions, diffusion and spillover at a Ni/YSZ patterned anode," *J. Electrochem. Soc.*, submitted (2008).
31. S. Gewies and W. G. Bessler, "Physically based impedance modeling of Ni/YSZ cermet anodes," *J. Electrochem. Soc.* **155**, B937-B952 (2008).
32. F. S. Baumann, J. Fleig, H.-U. Habermeier, and J. Maier, "Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} model electrodes," *Solid State Ionics* **177**, 1071-1081 (2006).
33. P. Metzger: *Charakterisierung von oxidkeramischen Festelektrolyt-Brennstoffzellen durch ortsaufgelöste Messungen*, Ph.D. Thesis, Universität Stuttgart