

Niklas Russner

**MODELLGESTÜTZTE ANALYSE DES
STACKBETRIEBS VON FESTOXIDZELLEN**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 100

Niklas Russner

**Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs
von Festoxidzellen**

**Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
*Band 100***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände
finden Sie am Ende des Buches.

Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen

von
Niklas Russner

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Niklas Russner, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 2021
Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert
Zweitgutachterin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs –
is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1144-1

DOI 10.5445/KSP/1000139666

Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

der KIT-Fakultät für

Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

vorgelegte

DISSERTATION

von

Niklas Russner, M.Sc.
aus Zweibrücken (Deutschland)

Tag der mündlichen Prüfung:	16.07.2021
Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert
Zweitgutachterin:	Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist das Ergebnis meiner wissenschaftlichen Arbeit am Institut für angewandte Materialien-Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET). Während meiner Zeit am IAM-WET haben zahlreiche Menschen zum Gelingen dieser Arbeit, sowie meiner persönlichen und fachlichen Weiterentwicklung beigetragen, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte.

An erster Stelle möchte ich Frau Professor Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée und Herrn Professor Dr.-Ing. Rainer Reimert für die herausragende Betreuung und das große Interesse am Fortschritt meiner Arbeit aufrichtig danken. Das IAM-WET stellte über meine gesamte Promotionszeit den idealen Rahmen für meine wissenschaftliche Arbeit dar, was ich stets als großes Glück wahrgenommen habe. Für die Schaffung dieser exzellenten Rahmenbedingungen bin ich Frau Professor Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée ausdrücklich dankbar.

Ein besonderer Dank gilt meinen Gruppenleiter Dr.-Ing. André Weber für seine klugen Ratschläge, die zahlreichen Diskussionen und seine unkomplizierte und kollegiale Art der Zusammenarbeit. Meinen Bürokollegen Dr.-Ing. Sebastian Dierickx und Dr.-Ing. Florian Wankmüller danke ich herzlich für die enge und unterhaltsame Zusammenarbeit, für das Korrekturlesen meiner Dissertation und für die zahlreichen Ratschläge, die meine Arbeit vorangebracht haben. Weitere Kollegen, denen ich für ihre Unterstützung danken möchte, sind Dr.-Ing. Jochen Joos, Dr.-Ing. Julian Szász, Dr.-Ing. Helge Geisler, Dr.-Ing. Michael Dippon, Adrian Schmidt und Marcel Heinzmann. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IAM-WET, sowie den von mir betreuten Studierenden für die tolle Arbeitsatmosphäre. Nicht zuletzt wegen euch wird mir die Zeit am Institut in bester Erinnerung bleiben!

Herzlich bedanken möchte ich mich bei unserem Kooperationspartner, dem Forschungszentrum Jülich, insbesondere Professor Dr.-Ing. Ludger Blum und Dr.-Ing. Qingping Fang, für das Bereitstellen von Mess- und Geometriedaten des Jülicher Stacks. Frau Judith Jung vom Institut für angewandte Materialien-Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) bedanke ich mich für die durchgeführten LFA-Messungen.

Zuletzt möchte ich meiner Familie, besonders meiner Mutter, und meinen Freunden von Herzen für ihre Unterstützung während der Promotion danken.

Niklas Russner

Karlsruhe, im Juli 2021

Kurzfassung

In ihrer technischen Anwendung werden Festoxidzellen (engl. *solid oxide cells*, SOCs) zu einem Zellstapel (engl. *stack*) seriell verschaltet, um nutzbare elektrische Spannungen zu erreichen. Ziel dieser Arbeit ist es, den Betrieb eines solchen SOC-Stacks mit Hilfe eines Simulationsmodells zu analysieren. Um einen vertretbaren Rechenaufwand bei einer zugleich detaillierten Modellierung der physikalischen und (elektro-) chemischen Prozesse zu erreichen, wird im dafür entwickelten Modellansatz lediglich eine mittlere Stackebene, bestehend aus der SOC, den Gaskanälen, den Verbindungs- und Kontaktierungselementen, betrachtet. Diese Stackebene wird durch einen zweidimensionalen Schnitt entlang der Gasstromrichtung modelliert. Sowohl die Geometrie senkrecht zur Gasstromrichtung, als auch die komplexe Mikrostruktur der porösen Elektroden werden dabei homogenisiert abgebildet. Das Modell berücksichtigt die viskose Gasströmung innerhalb der Gaskanäle und der Kontaktnetze, den Gastransport in den porösen Elektroden unter Beachtung der Bulkdifffusion und der Knudsen-Diffusion, den elektronischen und den ionischen Ladungstransport und den Wärmetransport. Die entsprechenden Transportgleichungen werden mit Modellgleichungen zur Beschreibung des elektrochemischen Ladungstransfers, der katalytischen Reformierungsreaktionen und den damit einhergehenden Wärmequellen gekoppelt. Das erstellte System aus partiellen Differentialgleichungen wird mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) numerisch gelöst.

Der Modellansatz wird ausschließlich über experimentelle Daten parametrisiert. Um die Wärmetransporteigenschaften der porösen Elektroden homogenisiert beschreiben zu können, werden effektive Wärmeleitfähigkeiten anhand von Simulationen des Wärmetransports in der komplexen Elektrodenmikrostruktur bestimmt. Die berechneten Wärmeleitfähigkeitswerte werden experimentellen Werten des porösen Anodensubstrats gegenübergestellt. Die Validierung des Stackebenenmodells folgt über den Vergleich von berechneten Daten und Messdaten aus Stack- und Einzelzelmessungen.

Aus den Simulationsergebnissen können die Leistung, die elektrische Stromdichte- und die Temperaturverteilung innerhalb der Stackebene in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen (Gaseinlasstemperatur, Gaszusammensetzung, Gasströme, Gasstromkonfiguration) und den Eigenschaften der Stackkomponenten (Schichtdicken, Material- und Mikrostruktureigenschaften) bestimmt werden. Über die modellgestützte Analyse des Brennstoffzellen- und des Elektrolysebetriebs und die Untersuchung anodengestützter und elektrolytgestützter Stackebenen werden Strategien für eine effiziente technische Anwendung von SOC-Stacks gegeben.

Abstract

In their technical application, solid oxide cells (SOCs) are connected in series forming a stack to achieve relevant electrical voltages. The aim of this work is to analyze the SOC-stack operation by simulation studies. In order to provide a reasonable computational effort while simultaneously modelling the (electro-) chemical processes in detail, the developed modelling approach solely considers one middle stack layer, which consists of the SOC, the gas channels and the contacting elements. The stack layer geometry is represented by a two-dimensional cross section along the gas flow direction. Both the geometry perpendicular to the gas flows and the complex porous microstructure of the electrodes are modeled homogenized. The model accounts for viscous fluid flow within the gas channels and contact meshes, porous gas transport within the electrodes by considering ordinary bulk diffusion and Knudsen diffusion, electronic and ionic charge transport and heat transport. The corresponding transport equations are coupled with model equations describing the electrochemical charge transfer and the catalytic reforming reactions with associated heat sources. The system of partial differential equations is numerically solved by using the finite element method (FEM).

The model is exclusively parameterized by experimental data. For representing the heat transport properties of the porous electrodes in the homogenized modelling approach, effective thermal conductivities are determined by simulations of the heat transport within the complex electrode microstructure. The calculated thermal conductivities are compared with experimental data of the porous anode substrate. Validation of the model follows via comparison of calculated data and measured data from stack and single cell measurements.

From the simulation results, the electrical power output, current density and temperature profiles within the stack layer can be determined as a function of the operating conditions (gas inlet temperature, gas composition, gas flows, gas flow configuration) and the properties of the stack components (layer thicknesses, material and microstructure properties). Strategies for efficient technical application of SOC stacks are given via model-based analysis of fuel cell and electrolysis operation and investigation of anode-supported and electrolyte-supported stack layers.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
Symbolverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Thermodynamik der Brennstoffzelle	5
2.2 Funktionsprinzip der Festoxidzelle	8
2.2.1 Ohmsche Verluste	9
2.2.2 Aktivierungsverluste	10
2.2.3 Diffusionsverluste	11
2.2.4 Verlust durch Änderung der Nernst-Spannung	11
2.3 Zell- und Stackkomponenten	11
2.4 Zellkonzepte	14
2.5 SOC im Reformatbetrieb	16
2.6 F-Stackdesign des Forschungszentrum Jülich	17
2.7 Ansätze zur Modellierung des SOC-Betriebs	19
2.7.1 Stack	21
2.7.2 Wiederholeinheit (Stackebene)	22
2.7.3 Einzelzelle/Elektrode	24
2.7.4 Mikrostruktur	25
2.7.5 Submikrometerbereich	26
2.7.6 Fazit	26
3 Modellentwicklung	29
3.1 Mikrostrukturmodell	29

3.1.1	FIB/REM-Tomographie	29
3.1.2	Numerische Generierung	31
3.1.3	Modellgleichungen	33
3.2	Stackebenenmodell	35
3.2.1	Masse- und Impulsbilanz	35
3.2.2	Ladungsbilanz	38
3.2.2.1	Ladungstransport	39
3.2.2.2	Ladungstransfer	40
3.2.3	Stoffbilanz	42
3.2.3.1	Stofftransport	44
3.2.3.2	Kinetik der katalytischen Reformierungsreaktionen	45
3.2.4	Energiebilanz	46
3.2.4.1	Wärmetransport	47
3.2.4.2	Wärmequellterme	49
3.2.5	Modellanpassung an die Teststands Umgebung	51
4	Experimentelle Methoden	55
4.1	Einzelzellmessungen	55
4.1.1	Testzellen	55
4.1.2	Teststand	56
4.2	Charakterisierung der thermischen Transporteigenschaften	57
4.2.1	Laserflash-Analyse	57
4.2.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	58
5	Ergebnisse und Diskussion	61
5.1	Effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektroden	65
5.1.1	LSCF Kathode	65
5.1.2	Ni/8YSZ Anodensubstrat	67
5.2	Validierung des Stackebenenmodells	72
5.2.1	Einzelzellmessungen	73
5.2.2	Stackmessungen	78
5.3	Modellvergleich	80
5.4	Betriebsstrategien für den Brennstoffzellenbetrieb	87
5.4.1	Fragestellung	87
5.4.2	Variation der Luftzahl	88
5.4.3	Variation der Brenngasausnutzung	93
5.4.4	Variation der Gaseinlasstemperatur	99
5.5	Vergleich von anoden- und elektrolytgestützten Stackebenen	103
5.5.1	Fragestellung	103
5.5.2	Vergleich des Strom-Spannungsverhaltens	103
5.5.3	Vergleich der Temperatur- und Stromdichteprofile	105
5.5.4	Einfluss des ESC-Elektrolyten	109

5.6	Erzeugung von Synthesegas mittels Elektrolyse	114
5.6.1	Fragestellung	114
5.6.2	Identifizierung thermoneutraler Betriebspunkte und Betriebsgrenzen .	115
5.6.3	Elektrischer Energieaufwand	120
5.6.4	Erzeugte Gaszusammensetzungen	123
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	133
A	Anhang	153
A.1	Modellparameter	153
A.1.1	Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten	156
A.1.2	Berechnung der Stoffwerte	157
A.2	Berechnung des Wärmeübergangs durch freie Konvektion	159
A.3	Wärmetransport durch Strahlung in den Gaskanälen	160
A.4	Finite-Elemente-Methode	161
A.5	Probenliste	163
A.6	Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreute studentische Arbeiten . . .	163

Symbolverzeichnis

Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m^2
a	Temperaturleitfähigkeit	m^2s^{-1}
$a, b, \hat{a}, \hat{b}, m$	Reaktionsordnungen im Butler-Volmer Ansatz	1
A_{aktiv}	aktive Zellfläche	m^2
A_{Ref}	Frequenzfaktor der Methan-Dampf-Reformierung	$\text{mol Pa}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
A_{WGS}	Frequenzfaktor der Wassergas-Shift Reaktion	$\text{mol Pa}^{-2}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
ASR	flächenspezifischer elektrischer Widerstand (engl. <i>area specific resistance</i>)	Ωm^2
ASR_{th}	flächenspezifischer Wärmetransportwiderstand	$\text{K m}^2\text{W}^{-1}$
b	Breite	m
b_{aktiv}	aktive Zellbreite	m
b_{R}	Breite des Rahmens	m
B_{Ohm}	materialspezifische Konstante	SKm^{-2}
c_i	Stoffmengenkonzentration der Gaskomponente i	mol m^{-3}
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
d	Schichtdicke	m
d_p	Porendurchmesser	m
$D_{\text{Kn},i}$	Knudsendiffusionskoeffizient der Gaskomponente i	m^2s^{-1}
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient der Gaskomponenten i in j	m^2s^{-1}
$E_{\text{Akt}}, \hat{E}_{\text{Akt}}$	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
F	Faraday-Konstante	C mol^{-1}
g	Erdbeschleunigung	ms^{-2}
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
Gr	Grashof-Zahl	1
h	Höhe	m
H	Matrix der DGM-Diffusionskoeffizienten	m^2s^{-1}
h_{ij}	Komponenten der Matrix H	m^2s^{-1}
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
I_{A}	Laststrom	A

I	Einheitsmatrix	1
j	elektrische Stromdichte	Am^{-2}
\bar{j}	mittlere elektrische Stromdichte	Am^{-2}
j_0	flächenspezifische Austauschstromdichte	Am^{-2}
\hat{j}_0	volumenspezifische Austauschstromdichte	Am^{-3}
j_{ct}	flächenspezifische Ladungstransferstromdichte	Am^{-2}
\hat{j}_{ct}	volumenspezifische Ladungstransferstromdichte	Am^{-3}
k	Wärmeleitfähigkeit	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
k_{B}	Boltzmann-Konstante	JK^{-1}
k_{Ref}	Geschwindigkeitskoeffizient der Methan-Dampf-Reformierung	$\text{mol Pa}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
k_{WGS}	Geschwindigkeitskoeffizient der Wassergas-Shift Reaktion	$\text{mol Pa}^{-2}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
$K_{\text{eq,Ref}}$	Gleichgewichtskoeffizient der Methan-Dampf-Reformierung	Pa^2
$K_{\text{eq,WGS}}$	Gleichgewichtskoeffizient der Wassergas-Shift Reaktion	1
l_{c}	charakteristische Länge	m
l_{TPB}	volumenspezifische Dreiphasengrenzlänge	m^{-2}
LHV	unterer Heizwert (engl. <i>lower heating value</i>)	Jm^{-3}
LSR	linienspezifischer Widerstand (engl. <i>line specific resistance</i>)	Ωm
m	Massenstrom	kg s^{-1}
M	molare Masse	kg mol^{-1}
n	Normalenvektor, Anzahl von Kohlenstoffatomen	1
n_e	Ladungszahl	1
N_i	Stoffstromdichtevektor durch Diffusion der Gaskomponente i	$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$
Nu	Nußelt-Zahl	1
P	elektrische Leistung	W
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck der Gaskomponente i	Pa
Pr	Prandtl-Zahl	1
q	Wärmestromdichtevektor	Wm^{-2}
Q	Wärmestromvektor	W
Q^{S}	volumenspezifische Wärmequelle	Wm^{-3}
\bar{Q}^{S}	integrale Wärmequelle	W
q^{S}	flächenspezifische Wärmequelle	Wm^{-2}
R	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
R_k	volumenspezifische Reaktionsrate der Reaktion k	$\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$
r_k	flächenspezifische Reaktionsrate der Reaktion k	$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$

Re	Reynolds-Zahl	1
S	Entropie	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
T	Temperatur	K
T_0	Umgebungstemperatur	K
T_{ein}	Gaseinlasstemperatur	K
T_W	Oberflächentemperatur	K
T^*	reduzierte Temperatur	1
ΔT	maximale Temperaturdifferenz	K
t	Zeit	s
U_A	Arbeitsspannung	V
u_{BG}	Brenngasausnutzung	1
U_N	Nernst-Spannung	V
U_{OC}	Leerlaufspannung	V
U_{in}	thermoneutrale Spannung	V
v	Gasstromgeschwindigkeitsvektor	m s^{-1}
V	Volumenstrom	m^3s^{-1}
v_D	Darcy-Geschwindigkeit	m s^{-1}
V_{Modell}	Modellvolumen	m^3
x, y, z	kartesische Raumkoordinaten	m
X_i	Umsatz der Gaskomponente i	1
x_i	Molanteil der Gaskomponente i	1

griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\alpha, \hat{\alpha}$	Ladungstransferkoeffizient	1
α_{konv}	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$
γ	flächenspezifischer präexponentieller Faktor	A m^{-2}
$\hat{\gamma}_{\text{An}}$	präexponentieller Faktor	Ωm
δ_{ij}	Kronecker-Delta	1
Δ_{rel}	relative Abweichung	1
ε_i	Volumenanteil der Materialphase i	1
$\varepsilon_{\text{K},i}$	charakteristische Lennard-Jones-Energie der Gaskomponente i	J
ε_p	Porosität	1
ε_{rad}	Emissivität	1
η	dynamische Viskosität	Pa s
η_{el}	elektrischer Wirkungsgrad	1

η_i	dynamische Viskosität der Gaskomponente i	Pas
η_k	Überspannung	V
$\bar{\eta}_k$	mittlere Überspannung	V
κ	Permeabilität	m ²
Λ_L	Luftzahl	1
μ	chemisches Potential	J mol ⁻¹
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential	J mol ⁻¹
ν	stöchiometrischer Koeffizient	1
ρ	Dichte	kg m ⁻³
σ	elektrische Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
σ_{rad}	Stefan-Boltzmann Konstante	W m ⁻² K ⁻⁴
σ_i	Stoßdurchmesser der Gaskomponenten i	m
τ_i	Tortuosität der Materialphase i	1
ϕ	elektrisches Potential	V
ϕ_e	elektronisches Potential	V
ϕ_{ion}	ionisches Potential	V
$\Delta\phi$	Halbzellenpotential	V
ξ	Anteil am Wärmestrom	1
Ω_{ij}	Stoßintegral der Gaskomponenten i und j	1
ω_i	Massenanteil der Gaskomponente i	1

Indizes

Bezeichnung

hochgestellt

◦	Standardzustand ($p^\circ = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T^\circ = 298.15 \text{ K}$)
eff	effektiv
T	transponiert
DGM	Dusty-Gas Modell

tiefgestellt

⊥	senkrecht
10Sc1CeSZ	10Sc1CeSZ-Phase
3YSZ	3YSZ-Phase
8YSZ	8YSZ-Phase
A	flächenspezifisch
AFL	Anodenfunktionsschicht (engl. <i>anode functional layer</i>)

Akt	Aktivierung
aktiv	aktiv
An	Anode
An/Elek	Anode/Elektrolyt-Grenzfläche
AS	Anodensubstrat
ASC	anodengestützte Zelle
aus	Auslass
BG	Brenngas
c, d	Stackebenenkomponenten
ct	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
DBS	Diffusionsbarriereschicht
DGM	Dusty-Gas Modell
Diff	Diffusion
e	elektronisch
ein	Einlass
El	Elektrode
Elek	Elektrolyt
ESC	elektrolytgestützte Zelle
fest	Festphase
gas	Gasphase
GK	Gaskanal
hom	homogenisiert
i, j, k	Zählvariable
ion	ionisch
Kat	Kathode
Kat/Elek	Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche
Kn	Knudsen
Kontakt	Kontaktwiderstand
kond	Wärmeleitung (Konduktion)
konv	Konvektion
L	Luft
LK	Luftkanal
max	Maximum
Mess	Messung
min	Minimum
mod	modifiziert
N	Nernst
Ni	Nickelphase
Ohm	ohmsche Verluste
p	Porenphase
Puls	Laserpuls
R	Rahmen

rad	Strahlung (engl. <i>radiation</i>)
Ref	Methan-Dampf-Reformierung
rel	relativ
rev	reversibel
sum	Summe
TPB	Dreiphasengrenze (engl. <i>triple phase boundary</i>)
V	volumenspezifisch
Vak	Vakuum
W	Wand
WGS	Wassergas-Shift Reaktion
YSZ	YSZ-Phase

Abkürzungsverzeichnis

	Bezeichnung
0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
10Sc1CeSZ	ZrO ₂ dotiert mit 10 Mol-% Sc ₂ O ₃ und 1 Mol-% CeO ₂
3YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 3 Mol-% Y ₂ O ₃
8YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 8 Mol-% Y ₂ O ₃
AFL	Anodenfunktionsschicht (engl. <i>anode functional layer</i>)
APU	Bordstromversorgung (engl. <i>auxiliary power unit</i>)
AS	Anodensubstrat
ASC	anodengestützte Zelle (engl. <i>anode supported cell</i>)
ATR	autotherme Reformierung
BG	Brenngas
BHKW	Blockheizkraftwerk
Cermet	Verbundwerkstoffe aus keramischer und metallischer Phase (engl. <i>ceramic and metal</i>)
CHP	Brennstoffzellen-Heizgerät (engl. <i>combined heat and power</i>)
CPU	zentrale Verarbeitungseinheit (engl. <i>central processing unit</i>)
ct	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
DBS	Diffusionsbarriereschicht
DGM	Dusty-Gas Modell
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. <i>distribution function of relaxation times</i>)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
Elek	Elektrolyt
EMT	Theorie eines effektiven Mediums (engl. <i>effective medium theory</i>)
engl.	englisch
ESB	Ersatzschaltbildmodell
ESC	elektrolytgestützte Zelle (engl. <i>electrolyte supported cell</i>)
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focused ion beam</i>)

g	gasförmig
GC	Gaschromatograph
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid (CeO_2 dotiert mit Gd_2O_3), in dieser Arbeit $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$
Gegenstr.	Gegenstrom
GK	Gaskanal
Gleichstr.	Gleichstrom
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
IAM-AWP	Institut für angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik
IAM-WET	Institut für angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik
IR	infrarot
kat	Kathode
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KS	Kontaktsteg
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LCC	$\text{La}_{0,97}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Cu}_{0,303}$
LFA	Laserflash-Analyse
LK	Luftkanal
LSC	$(\text{La,Sr})(\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, in dieser Arbeit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
MFC	Massenflussregler (engl. <i>mass flow controller</i>)
MIC	metallischer Interkonnektor (engl. <i>metallic interconnector</i>)
MIEC	gemischt-ionisch-elektronisch-leitend (engl. <i>mixed ionic electronic conducting</i>)
OC	Leerlauf (engl. <i>open circuit</i>)
Ref	Methan-Dampf-Reformierung
RVE	repräsentatives Volumenelement (engl. <i>representative volume element</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. <i>scanning electron microscopy</i>)
s	fest (engl. <i>solid</i>)
SOC	Festoxidzelle (engl. <i>solid oxide cell</i>)
SOEC	Festoxidelektrolysezelle (engl. <i>solid oxide electrolyzer cell</i>)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i>)
TLM	Kettenleitermodell (engl. <i>transmission line model</i>)
TPB	Dreiphasengrenze (engl. <i>triple phase boundary</i>)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WGS	Wassergas-Shift Reaktion
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2 dotiert mit Y_2O_3)

1 Einleitung

Seit der Industrialisierung in der zweiten Hälfte 18. Jahrhunderts ist der weltweite Energiebedarf kontinuierlich angestiegen. Aufgrund der anwachsenden Weltbevölkerung und der Steigerung des Lebensstandards in Schwellenländern wird bis zum Jahr 2040 eine weitere jährliche Bedarfssteigerung um etwa 1.3 %¹ prognostiziert [IEA19]. Diese Zunahme und die gleichzeitige Verknappung fossiler Rohstoffe machen eine nachhaltige und effiziente Energieerzeugung für moderne Gesellschaften unabdingbar.

Eine Schlüsselrolle kommt hierbei der Brennstoffzellentechnologie zu. Im Vergleich zu konventionellen Verbrennungsverfahren besticht die Brennstoffzelle aufgrund der direkten Umwandlung der chemischen Energie des Brenngases in elektrische Energie durch einen effizienten und emissionsarmen Betrieb. Durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ist die Hochtemperatur-Brennstoffzelle, auch als Festoxidbrennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) bezeichnet, von besonderem Interesse. Bedingt durch die hohen Betriebstemperaturen (600 bis 900 °C) erreicht sie die höchste Effizienz aller Brennstoffzelltypen (elektrischer Wirkungsgrad von bis zu 65 %, Brenngas: Erdgas). Durch Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) kann der Gesamtwirkungsgrad des SOFC-Systems sogar bis zu 95 % betragen (Brenngas: Erdgas) [Mit17]. Darüber hinaus zeichnet sich die SOFC durch ihre immense Flexibilität hinsichtlich verwendbarer Brenngase aus. So ermöglicht das in der Brenngaselektrode enthaltene katalytisch wirkende Nickel neben der Verwendung von Wasserstoff auch den Betrieb mit vorreformierten bzw. kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen.

Um technisch nutzbare Spannungen zu erzielen, werden in Anwendungen mehrere SOFCs zu einem Stapel (engl. *Stack*) elektrisch in Reihe geschaltet. Dadurch können SOFC-Systeme unterschiedliche Leistungsbereiche abdecken. Sie werden bereits in Mikro-KWK-Anlagen zur dezentralen Energieversorgung eingesetzt². Darüber hinaus ist die Verwendung in Blockheizkraftwerken (10 bis 100kW elektrische Leistung) bis hin in den Megawatt-Bereich denkbar [Mit17]. Im mobilen Sektor sind SOFC-Systeme insbesondere zur Bordstromversorgung (engl. *auxiliary power unit*, APU) in Nutzfahrzeugen und Wohnmobilen vorgesehen.

¹ Entgegen dem im deutschsprachigen Raum üblichen Komma wird in der vorliegenden Arbeit ein Punkt als Dezimaltrennzeichen verwendet.

² Buderus Logapower
Hexis Galileo 1000 N
Junkers CeraPower FC
SOLIDpower BlueGEN

Neben der Verwendung als Brennstoffzelle kann die Festoxidzelle im Elektrolysemodus betrieben werden (engl. *solid oxide electrolyzer cell*, SOEC) und somit elektrische Energie in Gas (engl. *Power-to-Gas*) umwandeln. Die Integration von SOECs zur Wasserstoffherstellung und anschließender Produktion synthetischer Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch-Synthese wurde von der Firma sunfire GmbH in einer Pilotanlage bereits erfolgreich demonstriert [Sch16, Mit18]. Während andere Zellkonzepte, wie die Polymerelektrolytmembran-Elektrolysezelle, lediglich die Wasserdampfelektrolyse ermöglichen, erlaubt die SOEC die Co-Elektrolyse von Wasserdampf und Kohlendioxid zur Produktion von Synthesegas. Da dieselben Stackkomponenten sowohl für den Brennstoffzellen- als auch den Elektrolysebetrieb geeignet sind, kann die Festoxidzelle reversibel betrieben werden, wodurch auf Fluktuationen im Energienetz flexibel reagiert werden kann.

Trotz des hohen Anwendungspotentials müssen zur erfolgreichen Marktetablierung die Technologiekosten der Festoxidzelle (engl. *solid oxide cell*, SOC) künftig gesenkt werden. Die Kosten von SOC-Systemen werden maßgeblich vom Stack definiert, weswegen das Erreichen einiger Entwicklungsziele wie (i) die Senkung der Materialkosten, (ii) eine ausreichende Lebensdauer bei gleichzeitiger (iii) hoher Leistung von immenser Bedeutung sind.

Ausgangspunkt und Zielsetzung

Am Institut für angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) ist die SOC seit rund 20 Jahren Gegenstand der Forschungsarbeit. In dieser Zeit wurde eine große Expertise auf dem Gebiet der elektrochemischen Zellcharakterisierung aufgebaut. Als messtechnische Methode wird insbesondere die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eingesetzt [Sch02, Web02]. Bei dieser Messmethode wird durch Aufprägung eines Wechselstromsignals unterschiedlicher Frequenzen (typischerweise $10^{-2} - 10^6$ Hz [Sch02]) der SOC-Prozess in seine verlustbehafteten Teilprozesse anhand deren Kinetik bzw. charakteristischen Zeitkonstanten aufgetrennt. Durch mehrere EIS-Messungen bei variierenden Betriebsbedingungen lassen sich die Teilverluste eindeutig dem zugrundeliegenden physikalischen bzw. elektrochemischen Prozess zuordnen und quantifizieren. Für eindeutig definierte Betriebsbedingungen wurde am Institut ein geeigneter Messaufbau für Laborzellen mit einer aktiven Zellfläche von 1 cm^2 entwickelt. Ergänzend zur Messmethodik der EIS wurde am Institut die SOC hinsichtlich ihrer Mikrostruktureigenschaften über Analysen am Rasterelektronenmikroskop detailliert charakterisiert [Rüg09, Joo17].

Die intensive experimentelle Analyse und das dadurch generierte Verständnis des SOC-Prozesses ist grundlegend für die am Institut etablierten Modellierungsansätze. In der Arbeit von Leonide wurde ein elektrochemisches Ersatzschaltbildmodell (ESB) aufgestellt und anhand von EIS-Messungen parametrisiert [Leo10]. Darauf aufbauend wurde in der Arbeit ein nulldimensionales (0D) Kennlinienmodell entwickelt, welches das Strom-Spannungsverhalten von Laborzellen (1 cm^2 aktive Zellfläche) präzise über einen Temperaturbereich von 620 bis 920 °C

im Wasserstoffbetrieb wiedergeben kann. Dieses Modell wurde in Folgearbeiten sowohl für den Betrieb mit Kohlenmonooxid als Brenngas, als auch für den Elektrolysebetrieb validiert [Leo11, Njo13]. In [Klo12] wurde der 0D-Ansatz in ein sequenzielles, eindimensionales (1D) Zellmodell übertragen, welches Laborzellen mit einer aktiven Zellfläche von 16cm^2 in Segmente aufteilt und so Stromdichte- und Gasverteilungen berücksichtigt. In [Gei19b] wurden die Modellgleichungen des 0D Kennlinienmodells auf eine zweidimensionale (2D) Stackgeometrie übertragen, welche eine senkrecht zur Gasstromrichtung stehende Wiederholeinheit bestehend aus den Gaskanälen, Kontaktstegen und der Zelle repräsentiert [Gei14, Gei19b]. Mit Implementierung von Modellgleichungen für den Stofftransport in den porösen Elektroden wurde dieses Modell insbesondere dafür verwendet luftseitige Sauerstoffverarmung unterhalb der Kontaktstege zu analysieren. Durch die räumlich relativ kleine Geometrie konnten dabei Temperaturgradienten vernachlässigt werden. In den Arbeiten von Timmermann und Kromp wurde der SOFC-Betrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen bzw. vorreformierten Brenngasen untersucht [Tim09, Kro13b].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die umfangreichen Vorarbeiten an Laborzellen auf die SOC-Stackanwendung übertragen werden, um den SOC-Betrieb in Abhängigkeit der Betriebsbedingung und Zelleigenschaften modellgestützt zu analysieren. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Temperaturverteilung innerhalb des Stacks. Einerseits ist die Kenntnis der lokalen Temperatur wichtig, um Prognosen hinsichtlich der Zellalterung und thermomechanischer Spannungen zu treffen. Letztere können zu Rissbildung oder Delamination und somit zum kompletten Zellversagen führen [Sin03, Min93, Ngu06]. Andererseits übt die Temperaturverteilung einen starken Einfluss auf die Stackleistung aus, da Teilprozesse des SOC-Betriebs, wie der Ladungstransport und -transfer, temperaturaktiviert sind und somit korrespondierende Spannungsverluste eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Durch diese Spannungsverluste geht elektrische Energie in Wärme über, wodurch zugleich das Temperaturprofil im Stack beeinflusst wird. Somit entsteht eine komplexe Kopplung aus der lokalen Gaszusammensetzung, dem Temperaturprofil und der elektrischen Stromdichteverteilung. Diese Kopplung und deren Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (Gasströme, Gasstromkonfiguration, Gaseinlasstemperaturen, Laststrom) und den Stack- und Zelleigenschaften (Schichtdicken, Mikrostruktur und Materialeigenschaften) gilt es in dieser Arbeit aufzudecken. Durch diese Analyse sollen dem Anwender geeignete Strategien für einen effizienten SOC-Betrieb aufgezeigt werden.

Zum Erreichen des Vorhabens wird in dieser Arbeit ein Modell einer SOC-Stackebene erstellt. Die Stackgeometrie wird durch einen zweidimensionalen Schnitt der Stackebene entlang der Gasstromrichtung repräsentiert. Die Stackgeometrie senkrecht zur Gasstromrichtung wird homogenisiert abgebildet. Diese Geometrievereinfachung verringert den Rechenaufwand deutlich, was große Parameterstudien und damit das Aufzeigen der Prozessabhängigkeiten ermöglicht. Aus den oben beschriebenen Vorarbeiten an Laborzellen kann auf Modellgleichungen und -parameter zur Beschreibung der elektrochemischen Vorgänge zurückgegriffen werden. Zur zusätzlichen Berücksichtigung der Temperaturverteilung im Stack wird die Energiebilanz in das Modell integriert. Mittels in dieser Arbeit erhobener Parameter wird der Wärmetransport in

jeder Komponente der Stackebene modelliert. Das erstellte Modell wird mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) gelöst, welche es ermöglicht, die gekoppelten, multiphysikalischen Prozesse abzubilden.

Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Kapitel 2 vermittelt die notwendigen Grundlagen zum Verständnis der Arbeit.

In Kapitel 3 werden die erstellten Modellansätze beschrieben. Zunächst wird auf die Modellierung des Wärmetransports innerhalb der porösen Elektrodenmikrostruktur eingegangen. Anschließend wird das multiphysikalische zweidimensionale Modell einer planaren SOC-Stackebene erläutert.

Kapitel 4 beschreibt die technische Umsetzung der Versuche, die zur Charakterisierung von Einzelzellen und der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität des Anodensubstrats dienen.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt und diskutiert. Zu Beginn des Kapitels werden wichtige Größen zur Darstellung der Ergebnisse eingeführt. In Abschnitt 5.1 wird die Simulation des Wärmetransports in der Mikrostruktur zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektroden genutzt. Daran schließt sich die Modellvalidierung des Stackebenenmodells (Abschnitt 5.2) an. Über einen Vergleich des Stackebenenmodells mit einfacheren Modellansätzen soll der jeweilige Gültigkeitsbereich der Ansätze gezeigt werden (Abschnitt 5.3). In den drei folgenden Abschnitten wird das Stackebenenmodell genutzt, um verschiedene Fragestellungen zu beantworten: In Abschnitt 5.4 wird der Einfluss der Betriebsbedingungen auf die elektrische Leistung, den Wirkungsgrad und das Temperaturprofil im Brennstoffzellenbetrieb untersucht. Anschließend werden anodengestützte und elektrolytgestützte Stackebenen einander gegenübergestellt, um die Vor- und Nachteile der beiden Zellkonzepte aufzudecken (Abschnitt 5.5). Abschnitt 5.6 befasst sich mit der Erzeugung von Synthesegas mittels Elektrolyse. Hierbei soll gezeigt werden, welche Synthesegaszusammensetzung im thermoneutralen Elektrolysebetrieb erzeugt werden können.

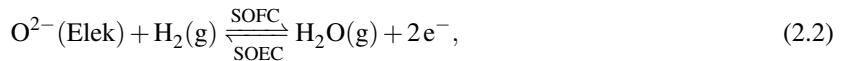
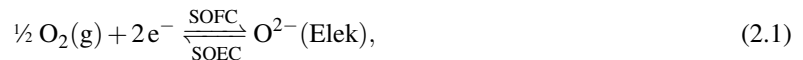
Abschließend werden in Kapitel 6 die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf aufbauende Forschungsarbeiten gegeben.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel soll die Grundlagen vermitteln, welche für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Im ersten Abschnitt werden die thermodynamischen Grundlagen des Brennstoffzellenprozesses beschrieben. Anschließend wird das Funktionsprinzip der Festoxidzelle erläutert und der Stand der Technik hinsichtlich Zell- und Stackaufbau dargestellt. Abschließend wird zur Einordnung der vorliegenden Arbeit ein Literaturüberblick über Modellierungsansätze des Betriebs von Festoxidzellen (engl. *solid oxide cell*, SOC) gegeben.

2.1 Thermodynamik der Brennstoffzelle

Während des Brennstoffzellenbetriebs werden Brennstoff (im Folgenden H_2) und Oxidationsmittel (im Folgenden O_2) räumlich getrennt und kontinuierlich zugeführt, wodurch die Oxidationsreaktion des Brennstoffs (Gleichung 2.3) in zwei separierten Ladungstransferreaktionen (Gleichung 2.1 und 2.2) abläuft:



Während der Ladungstransferreaktionen werden Oxidionen (O^{2-}) in das Elektrolytmaterial (Elek) ein- bzw. ausgebaut. Im lastfreien Betrieb ($I_A = 0 \text{ A}$) befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht. In diesem Zustand gilt für den elektrochemischen Ladungstransfer (Gleichung 2.1 bzw. Gleichung 2.2) [Ste10]:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0. \quad (2.4)$$

In Gleichung 2.4 bezeichnen v_i den stöchiometrischen Koeffizienten und $\tilde{\mu}_i$ das elektrochemische Potential. Das elektrochemische Potential setzt sich aus dem chemischen Potential μ_i und dem elektrischen Potential ϕ zusammen [Ste10]:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + n_e F \phi. \quad (2.5)$$

In Gleichung 2.5 bezeichnet n_e die Ladungszahl und F die Faraday-Konstante. Unter der Annahme idealer Gase gilt für die chemischen Potentiale der Gaskomponenten [Ste10]:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(p^\circ, T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right). \quad (2.6)$$

In Gleichung 2.6 wird das chemische Potential ausgehend vom Standarddruck p° für die Temperatur T und den Partialdruck p_i der Komponente i bestimmt. R bezeichnet die ideale Gaskonstante. Mit Gleichung 2.4 - 2.6 können die Halbzellenpotentiale der Lufterlektrode (Kathode) $\Delta\phi_{\text{Kat}}$ und der Brenngaselektrode (Anode) $\Delta\phi_{\text{An}}$ bestimmt werden:

$$\Delta\phi_{\text{Kat}} = \phi_{\text{Kat}} - \phi_{\text{Elek}} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ + \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) + 2\tilde{\mu}_{\text{e}^-} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \right), \quad (2.7)$$

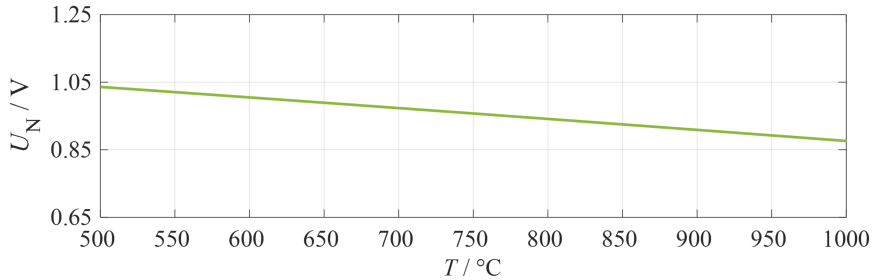
$$\Delta\phi_{\text{An}} = \phi_{\text{An}} - \phi_{\text{Elek}} = \frac{1}{2F} \left(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) + 2\tilde{\mu}_{\text{e}^-} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \right). \quad (2.8)$$

Aus der Differenz der beiden Halbzellenpotentiale kann die sich im Gleichgewicht einstellende elektrische Spannung, die sogenannte Nernst-Spannung U_N , bestimmt werden [Bre17]:

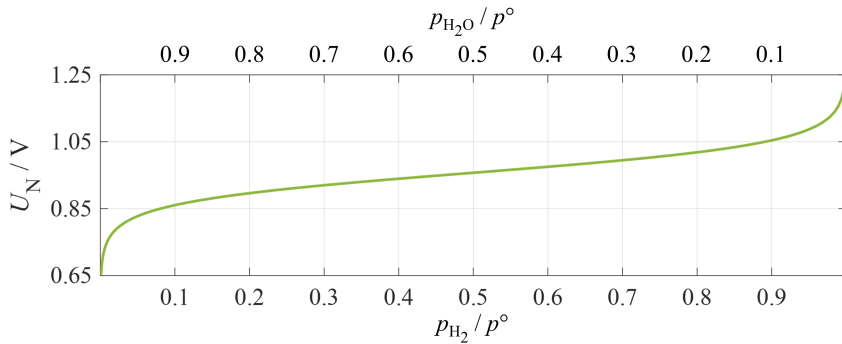
$$\begin{aligned} U_N &= \Delta\phi_{\text{Kat}} - \Delta\phi_{\text{An}} \\ &= \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ + \mu_{\text{H}_2}^\circ - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{p^\circ}} \right) \\ &= -\frac{\Delta_R G^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{p^\circ}} \right) \\ &= -\frac{\Delta_R H^\circ - T \cdot \Delta_R S^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{p^\circ}} \right). \end{aligned} \quad (2.9)$$

In Gleichung 2.9 wird die Änderung der chemischen Standardpotentiale durch die Oxidationsreaktion von H_2 (Gleichung 2.3) mit der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$ zusammengefasst. Diese kann über die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$, die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\circ$ und die Temperatur T berechnet werden [Ste10].

(a) Brenngas: 50% H₂, 50% H₂O, Oxidationsmittel: Luft (21% O₂, 79% N₂)



(b) T = 750 °C, Oxidationsmittel: Luft (21% O₂, 79% N₂)



(c) T = 750 °C, Brenngas: 50% H₂, 50% H₂O

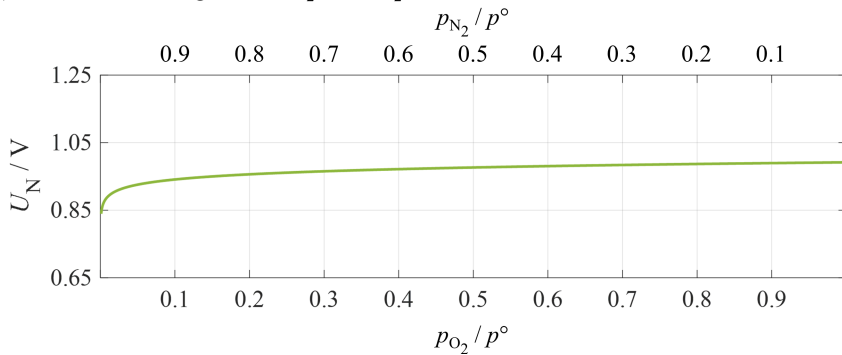


Abbildung 2.1: Nach Gleichung 2.9 berechnete Verläufe der Nernst-Spannung U_N für (a) eine Variation der Temperatur von 500 bis 1000 °C, (b) eine Variation der Brenngaszusammensetzung und (c) eine Variation der Oxidationsmittelzusammensetzung. Brenngas bzw. Oxidationsmittel werden jeweils als binäres Gasgemisch aus H₂ und H₂O bzw. aus O₂ und N₂ behandelt.

Die aus Gleichung 2.9 hervorgehenden Abhängigkeiten der Nernst-Spannung von der Temperatur und den Partialdrücken der an der Reaktion beteiligten Gaskomponenten sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Leerlauf kann unter der Annahme idealer Dichtigkeit davon

ausgegangen werden, dass die messbare Leerlaufspannung U_{OC} (engl. *open circuit*, OC) der Nernst-Spannung entspricht.

2.2 Funktionsprinzip der Festoxidzelle

Der schematische Aufbau und das Funktionsprinzip der Festoxidzelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Festoxidzelle besteht aus zwei porösen Elektroden und einem gasdichten Elektrolyten, der die Trennung von Luft- und Brenngasraum realisiert. Über Gaskanäle werden die Betriebsgase der Zelle kontinuierlich zugeführt. Im SOFC-Betrieb entspricht die Lufterlektrode der Kathode und die Brenngaselektrode der Anode (im SOEC-Betrieb umgekehrt). In dieser Arbeit werden die Elektroden in Bezug auf den SOFC-Betrieb bezeichnet. Im SOFC-Lastbetrieb ($I_A \neq 0$ A) finden die Ladungstransferreaktionen, sowie daran gekoppelte Transportprozesse statt, die im SOFC- und SOEC-Betrieb in entgegengesetzten Richtungen ablaufen (Abbildung 2.2). Zum leichteren Verständnis wird im Folgenden das Funktionsprinzip anhand des SOFC-Betriebs erläutert.

An der Kathode dissoziieren die Sauerstoff-Moleküle (O_2) des Oxidationsmittels (Luft) und werden unter Aufnahme zweier Elektronen (e^-) zu Oxidionen (O^{2-}) elektroreduziert (Gleichung 2.1). Die produzierten Oxidionen werden aufgrund des Potentialgradienten im Elektrolyten von der Kathode zur Anode geleitet. Anodenseitig elektrooxidieren diese mit molekularem Wasserstoff (H_2) unter Abgabe zweier Elektronen und unter Produktion von Wasserdampf (H_2O) (Gleichung 2.2). Die freigesetzten Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode geleitet, wodurch sie für einen elektrischen Verbraucher nutzbar sind.

Wie aus Gleichung 2.1 und 2.2 hervorgeht, führt der Ladungstransfer zum elektrochemischen Umsatz der Gasmoleküle. So wird im SOFC-Betrieb auf der Brenngasseite H_2 zu H_2O umgesetzt und luftseitig O_2 verbraucht. Im Elektrolysebetrieb wird H_2O in H_2 und O_2 aufgespalten. Da der Ladungstransfer im Bereich der jeweiligen Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche stattfindet, werden Partialdruckgradienten innerhalb von Luft- und Brenngasraum erzeugt. Diese Partialdruckgradienten verursachen den Gastransport der beteiligten Gaskomponenten zwischen Gaskanal und Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche.

Die beschriebenen Reaktions- und Transportvorgänge führen zu elektrochemischen Verlusten, wobei elektrische Energie in Wärme übergeht. Die Verluste können mittels Überspannungen η_k quantifiziert werden. Die resultierende Arbeitsspannung U_A ergibt sich aus der Differenz von Leerlaufspannung U_{OC} und der Summe der Überspannungen:

$$U_A = U_{OC} - \sum_k \eta_k. \quad (2.10)$$

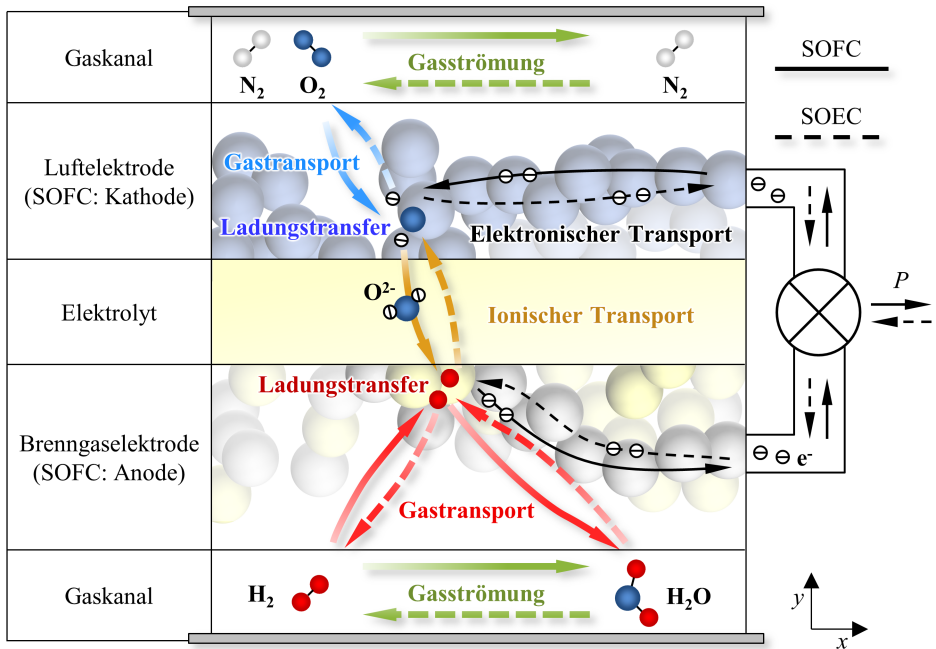


Abbildung 2.2: Aufbau und Funktionsprinzip der Festoxidzelle mit Wasserstoff (H_2) als Brenngas und Luft als Oxidationsmittel (angelehnt an [Die19a]).

Der aus Gleichung 2.10 resultierende Strom-Spannungsverlauf ist in Abbildung 2.3 schematisch skizziert. Im SOFC-Betrieb wird U_A relativ zum Leerlauf mit steigender mittlerer Stromdichte \bar{j} gesenkt, wohingegen sie im SOEC-Betrieb mit \bar{j} angehoben werden muss. Die dargestellten Überspannungen können hinsichtlich ihrer zugrundeliegenden Verlustmechanismen in drei Kategorien aufgeteilt werden.

2.2.1 Ohmsche Verluste

Die mit der elektrischen Leitung einhergehenden Spannungsverluste werden als ohmschen Verluste bezeichnet (η_{Ohm} , Abbildung 2.3). Sie sind von der Leitfähigkeit des Leitermaterials σ abhängig. In SOCs fallen ohmsche Verluste in den Zellkomponenten (Elektroden und Elektrolyt), sowie in den Komponenten zur Kontaktierung (Interkonnektor und Kontaktnetze) an. Da in der Regel die elektronischen Leitfähigkeiten der Elektroden und Kontaktierungskomponenten um einige Größenordnungen höher sind als die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten, dominieren die ohmschen Verluste durch ionische Leitung.

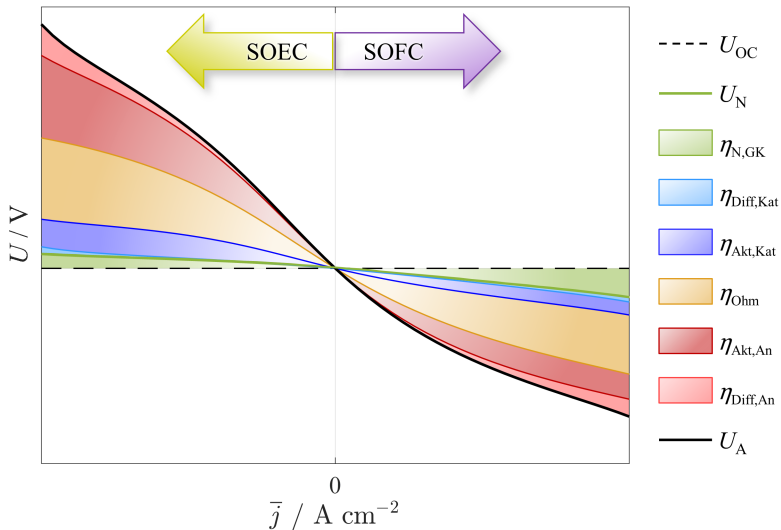


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Arbeitsspannung U_A und den Überspannungen η_k über der mittleren elektrischen Stromdichte \bar{j} .

Neben den Verlusten in den Bulkmaterialien der Elektroden und des Elektrolyten können auch an Grenzflächen von Zell- oder Stackkomponenten ohmsche Verluste durch Kontaktwiderstände [Sic19] oder degradationsbedingte Zwischenschichten hervorgerufen werden [Sz19]. Da die ionische Leitung thermisch aktiviert ist, ist die lokale Temperatur ein entscheidender Einflussparameter auf die ohmschen Verluste. Daneben bestimmen die Schichtdicken und -materialien der Zellkomponenten die ohmschen Verluste entscheidend.

2.2.2 Aktivierungsverluste

Im Gleichgewichtszustand (Leerlauf) bilden sich an den Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächen durch Ladungsträgeransammlung elektrische Doppelschichten (Helmholtz-Doppelschichten) aus [Bre17]. Im Lastbetrieb müssen beim Ein- und Ausbau der Oxidionen diese Doppelschichten überwunden werden, was zu elektrischen Spannungsverlusten, den sogenannten Aktivierungsverlusten, führt. Mit steigendem Laststrom werden die Ladungsträger von den Grenzflächen abgeleitet, was zu einem Abbau der Doppelschichten führt. Die Kinetik des Oxidionenein- und ausbaus ist abhängig von der lokalen Temperatur, der Stromdichte und von den Partialdrücken der beteiligten Gaskomponenten. Darüber hinaus sind die Elektrodenmaterialien und -mikrostruktureigenschaften, welche die verfügbare Grenzfläche bzw. Grenzlänge für den Ladungstransfer definieren, entscheidend für den Betrag der Aktivierungsüberspan-

nungen. In Abbildung 2.3 wird aufgrund dieser Abhängigkeiten zwischen den kathoden- und anodenseitigen Aktivierungsüberspannungen ($\eta_{\text{Akt,Kat}}$ und $\eta_{\text{Akt,An}}$) unterschieden.

2.2.3 Diffusionsverluste

Der elektrochemische Ladungstransfer (Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2) führt zu Partialdruckunterschieden an H_2 und H_2O im Porenraum der Anode bzw. an O_2 im Porenraum der Kathode. Bei hohen Lastströmen kann der Umsatz durch den Ladungstransfer über den Gas-transport nicht mehr ausgeglichen werden, wodurch es zu einer Verarmung an elektrochemisch aktiven Gaskomponenten an den Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächen und somit zu veränderten Halbzellenpotentialen kommt (Gleichung 2.7 und 2.8). Da der Gastransport in den porösen Elektroden im Wesentlichen durch Gasdiffusion erfolgt, werden die dadurch induzierten Verluste als Diffusionsverluste bezeichnet. Die entsprechenden Überspannungen auf Kathoden- bzw. Anodenseite $\eta_{\text{Diff,Kat}}$ bzw. $\eta_{\text{Diff,An}}$ hängen von der lokalen elektrischen Stromdichte und insbesondere von den Mikrostruktureigenschaften und Schichtdicken der Elektroden ab.

2.2.4 Verlust durch Änderung der Nernst-Spannung

Neben den Partialdruckgradienten senkrecht zur Zellfläche verursacht der Gasumsatz durch den elektrochemischen Ladungstransfer Partialdruckgradienten entlang der Gasstromrichtung (Abbildung 2.2, x -Richtung), womit sich die Differenz des elektrochemischen Potentials zwischen Brenngas- und Luftraum entlang der Zellfläche verändert. Diese Veränderung wird über die Nernst-Spannung U_N quantifiziert (Gleichung 2.9). Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von U_N können neben Partialdruckunterschieden auch Temperaturgradienten in x -Richtung zur Änderung der Nernst-Spannung beitragen. Als korrespondierende Überspannung kann die Differenz zwischen der Leerlaufspannung U_{OC} und der Nernst-Spannung U_N angesehen werden (Abbildung 2.3, $\eta_{\text{N,GK}}$).

Im Gegensatz zu den Diffusionsverlusten (Unterabschnitt 2.2.3) wird der Verlust durch die Änderung der Nernst-Spannung im Wesentlichen durch die Betriebsbedingungen und nicht über die Elektrodeneigenschaften definiert. Insbesondere ist für den Betrag von $\eta_{\text{N,GK}}$ das Verhältnis zwischen Laststrom und zugeführten Stoffströmen an elektrochemisch aktiven Gaskomponenten entscheidend.

2.3 Zell- und Stackkomponenten

Die niedrige Arbeitsspannung einer einzelnen SOC macht die serielle Verschaltung vieler Einzelzellen erforderlich, um technisch nutzbare Spannungen zu erreichen. Diese serielle Ver-

schaltung wird über Verbindungs- und Kontaktierungselemente (Interkonnektor) realisiert, die die Einzelzellen zu einem Zellstapel (engl. *stack*) verbinden. Die Werkstoffauswahl für SOC-Stackkomponenten wird generell durch die hohen Betriebstemperaturen von 600 bis 900 °C eingeschränkt. Das in Abschnitt 2.2 beschriebene Funktionsprinzip stellt darüber hinaus spezifische Anforderungen an die Komponenten, welche in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Neben diesen individuellen Anforderungen sollten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Schichtverbund kompatibel sein, um thermische Spannungen zu minimieren. Zur Vermeidung von erhöhter Degradation durch Fremdphasenbildung müssen physisch in Kontakt stehende Materialien chemisch kompatibel sein. Ausgehend von diesem Anforderungsprofil haben sich bestimmte Materialien in der SOC-Technologie als besonders geeignet erwiesen, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Tabelle 2.1: Spezifische Anforderungen an die SOC-Zell- und Stackkomponenten [Web02].

Kathode	Elektrolyt	Anode	Interkonnektor
<ul style="list-style-type: none"> elektronisch und ionisch leitend 	<ul style="list-style-type: none"> ionisch leitend 	<ul style="list-style-type: none"> elektronisch und ionisch leitend 	<ul style="list-style-type: none"> elektronisch leitend
<ul style="list-style-type: none"> porös 	<ul style="list-style-type: none"> gasdicht 	<ul style="list-style-type: none"> porös 	<ul style="list-style-type: none"> gasdicht
<ul style="list-style-type: none"> Stabilität in oxidierender Atmosphäre 	<ul style="list-style-type: none"> Stabilität in oxidierender und reduzierender Atmosphäre 	<ul style="list-style-type: none"> Stabilität in reduzierender Atmosphäre 	<ul style="list-style-type: none"> Stabilität in oxidierender und reduzierender Atmosphäre
<ul style="list-style-type: none"> katalytisch aktiv 		<ul style="list-style-type: none"> katalytisch aktiv 	

Kathode

Nach heutigem Stand überwiegend verwendete Kathodenmaterialien sind Metalloxide mit einer ABO_3 -Perowskit-Struktur. Die prominentesten Vertreter sind LSM^1 , $LSCF^2$ und LSC^3 [Adl04, Sin03]. Das rein elektronisch leitende LSM wird in Komposit-Kathoden mit ionisch leitenden Materialien eingesetzt. In diesen Komposit-Kathoden findet der Ladungstransfer an den Dreiphasengrenzen (engl. *triple phase boundary*, TPB) zwischen Gasphase, elektronisch und ionisch leitender Materialphase statt. Demgegenüber bieten mischleitende Materialien (engl. *mixed ionic electronic conducting*, MIEC) wie LSC und $LSCF$ den immensen Vorteil, dass ihre gesamte Partikeloberfläche elektrokatalytisch aktiv ist. Zur Kompatibilität mit den übrigen

¹ $(La,Sr)MnO_{3-\delta}$

² $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$

³ $(La,Sr)(Co)O_{3-\delta}$

Zellkomponenten wird im LSCF durch die Eisendotierung eine Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erreicht. Daher wird LSCF in den meisten heutigen SOC's verwendet. Zur Verhinderung von Fremdphasenbildung wird zwischen Kathode und Zirkonoxid basierten Elektrolyten eine Diffusionsbarriereschicht (DBS) aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) eingebracht [Sz19].

Elektrolyt

Das bei weitem am häufigsten in der SOC-Technologie verwendete Elektrolytmaterial ist dotiertes Zirkonoxid (ZrO_2). Dieses zeichnet sich aufgrund des überwiegend ionischen Bindungstyps durch eine vernachlässigbare elektronische Restleitfahigkeit aus [Bad92]. Zur Erzeugung einer ionischen Leitfähigkeit werden Sauerstoffleerstellen in das kubische Kristallgitter eingebracht, indem vierwertige Zr^{4+} -Kationen durch dreiwertige Kationen (Y^{3+} , Sc^{3+}) substituiert werden. Die Art und der Grad der Dotierung haben einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Elektrolytmaterials. So weist 8YSZ ⁴ eine höhere ionische Leitfähigkeit gegenüber dem niedriger dotierten 3YSZ ⁵ auf. Gleichzeitig besitzt 3YSZ eine höhere mechanische Festigkeit, weswegen dieses Material in elektrolytgestützten Zellen häufige Anwendung findet [Fle15c, Fle15a, Fra12a, Nak12]. Durch den kleineren Ionenradius von Sc^{3+} gegenüber Y^{3+} , welcher sich vorteilhaft auf den Oxidionen-Transport auswirkt, zeigt 10Sc1CeSZ ⁶ eine höhere Ionenleitfähigkeit als die Yttrium-dotierten Materialien [Bad92]. Dies macht den Einsatz von 10Sc1CeSZ speziell für den Niedertemperaturbereich der SOC ($T < 700^\circ\text{C}$) interessant.

Anode

Die reduzierende Brenngasatmosphare erlaubt den Einsatz von porösen Metallstrukturen als SOC-Anodenmaterialien. In den letzten Jahrzehnten hat sich Nickel (Ni) als Standardwerkstoff etabliert. Im Betriebstemperaturbereich der SOC zeigt Ni eine hohe katalytische Aktivität hinsichtlich des Ladungstransfers (Gleichung 2.2) und der Reformierungsreaktionen (Abschnitt 2.5) [Sun07, Tim09]. Ein wirtschaftlicher Grund für den Einsatz von Ni liegt im deutlich geringeren Rohstoffpreis im Vergleich zu Edelmetallen wie Platin (Pt), welches in Niedertemperaturbrennstoffzellen als Katalysatormaterial verwendet wird [Wan20a].

SOC-Anoden werden zum heutigen Stand als Ni-basierter keramisch-metallischer Verbund (engl. *ceramic and metal*, Cermet) realisiert. Der elektrochemische Ladungstransfer findet in diesem Verbund an den Dreiphasengrenzen (TPB) statt. Dadurch wird die Reaktionszone in das Anodenvolumen ausgedehnt. Darüber hinaus kann der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient von Ni im Verbund den anderen Stackkomponenten angepasst werden. Als Ionenleiter in

⁴ ZrO_2 dotiert mit 8 Mol-% Y_2O_3

⁵ ZrO_2 dotiert mit 3 Mol-% Y_2O_3

⁶ 10 Mol-% Scandium(Sc_2O_3)- und 1 Mol-% Cer(CeO_2)-stabilisiertes ZrO_2

Cermet-Anoden wird vor allem 8YSZ, aber auch andere SOC-Elektrolytmaterialien eingesetzt [Jia04, Sun07, Zhu03, Sin03]. Ni/GDC Cermet-Anoden geraten zunehmend in den Fokus von Entwicklung und Anwendung [Mai19, Gla19, Gei19a]. GDC ist ein mischleitendes Material, wodurch der Ladungstransfer über die Dreiphasengrenze hinaus an der GDC-Partikeloberfläche ermöglicht wird. In verschiedenen Studien haben Ni/GDC Anoden eine reduzierte Degradation und eine erhöhte Toleranz gegenüber Kontaminationen im Brenngas gezeigt [Web13, Rie17, Kus16, Loh08, Bri11].

Interkonnektor

In SOC-Stacks werden die einzelnen Stackebenen über Interkonnektoren und Kontaktnetze miteinander verbunden. Diese Verbindungselemente dienen zur elektronischen Kontaktierung und übernehmen zusätzlich die Funktion der Gasstromführung. Interkonnektoren müssen temperatur- und korrosionsbeständig in oxidierender und reduzierender Atmosphäre sein. In der SOC-Technologie werden sowohl keramische als auch metallische Interkonnektormaterialien eingesetzt. Keramische Materialien bieten Vorteile hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit im Temperaturbereich oberhalb von 900 °C. Hier finden vor allem Lanthanchromate (LaCrO_3) Verwendung. Mit dem Bestreben die SOC-Betriebstemperaturen zu reduzieren, werden nach heutigem Stand mehrheitlich metallische Interkonnektoren (engl. *metallic interconnector*, MIC) verwendet. Die Auswahl geeigneter Materialien wird insbesondere durch die vorausgesetzte Korrosionsbeständigkeit eingeschränkt. Zur Korrosionshinderung werden metallische Interkonnektoren luftseitig mit einer keramischen Korrosionsschutzschicht versehen [Men10]. Ein typisches MIC-Material ist Crofer 22 APU der Firma Thyssen Krupp [Thy10]. Die Verwendung des mit Chrom (Cr) legierten Edelstahls kann zur Chromvergiftung der Kathode führen, weswegen eine zusätzliche Chromsperrschicht aufgetragen wird [Sic19, Men10].

2.4 Zellkonzepte

Der Großteil der heutigen SOC's sind als planare oder tubulare Zellen technisch ausgeführt. Tubulare Zellen bieten Vorteile im Hinblick auf die Gasraumabdichtung, spielen jedoch aufgrund geringer Leistungsdichten eine untergeordnete Rolle für technische Anwendungen. Planare Zellen können hinsichtlich der mechanisch tragenden Schicht klassifiziert werden. Hierbei sind besonders die anodengestützte (engl. *anode supported cell*, ASC) und die elektrolytgestützte Zelle (engl. *electrolyte supported cell*, ESC) von technischer Relevanz. Abbildung 2.4 zeigt einen Schichtdickenvergleich zwischen ASC und ESC. Die Anode der ASC wird als Zweischichtverbund umgesetzt. Ein hoch poröses Anodensubstrat (AS) mit typischen Schichtdicken von 300 bis 1500 μm verleiht der Zelle mechanische Stabilität. Darauf aufgetragen ist eine Anodenfunktionsschicht (engl. *anode functional layer*, AFL), welche wesentlich dichter als das AS ist und eine möglichst hohe Dichte an Dreiphasengrenzen aufweist, um einen verlustarmen

Ladungstransfer zu ermöglichen. Typische Elektrolytdicken der ASC liegen bei etwa $10\ \mu\text{m}$ [Men10].

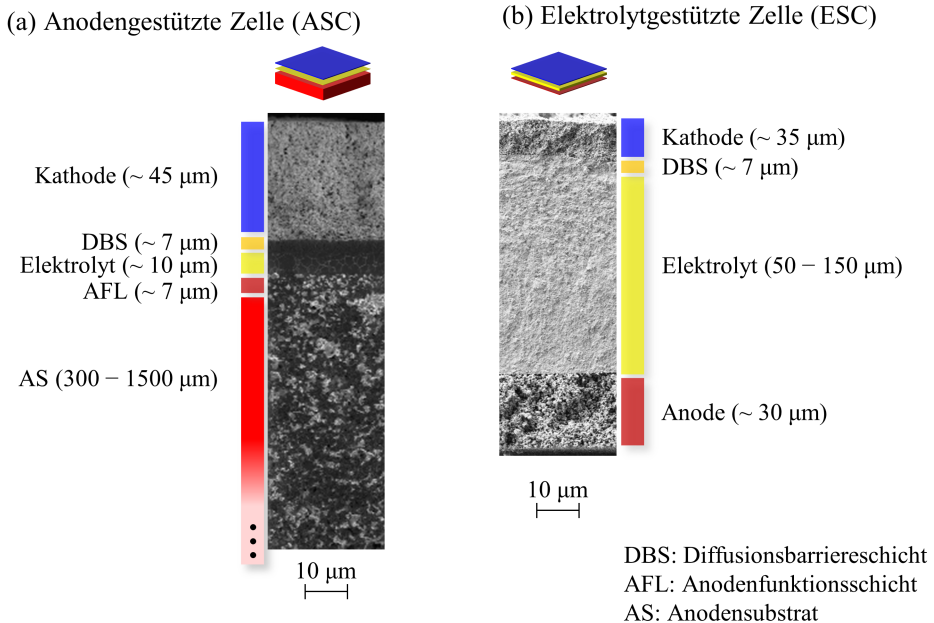


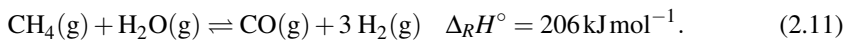
Abbildung 2.4: Schichtdickenvergleich der anodengestützten und der elektrolytgestützten Zelle anhand von Raster-elektronenmikroskopaufnahmen der Bruchflächen.

Die mechanische Festigkeit der ESC wird durch einen $50 - 150\ \mu\text{m}$ dicken Elektrolyten gegeben. Dagegen liegt die ESC-Anode als dünne Schicht vor (etwa $30\ \mu\text{m}$). Durch die verschiedene Verteilung der Schichtdicken verteilen sich die elektrochemischen Verluste (Abschnitt 2.2) in ASC und ESC lokal und in ihrer Größe unterschiedlich. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, sind die ohmschen Verluste innerhalb des Elektrolyten dominant. Somit führt der dünn-schichtige Elektrolyt der ASC zu kleinen ohmschen Verlusten relativ zur ESC. Dies ermöglicht die Anwendung von ASCs bei niedrigeren Temperaturen (500 bis $800\ ^\circ\text{C}$) [Blu11] im Vergleich zu ESCs (850 bis $1000\ ^\circ\text{C}$) [Min04]. Trotzdem werden ESCs in SOC-Systemen aufgrund ihrer geringeren Anfälligkeit zu Nickel-Reoxidation und ihrer hohen mechanischen Stabilität eingesetzt [Mai19, Gei19a].

Neben diesen selbsttragenden Zellkonzepten gibt es Zelldesigns mit einer zusätzlichen, mechanisch stabilisierenden Schicht wie metallgestützte oder inertgestützte Zellen. Diese Zellkonzepte werden in dieser Arbeit nicht behandelt, sie sind Gegenstand aktueller Forschung [Wan20b, Lea19, Lea17].

2.5 SOC im Reformatbetrieb

Ein Vorteil der SOC gegenüber anderen Brennstoffzelltypen ist die enorme Flexibilität hinsichtlich des zu verwendenden Brenngases. Über den Wasserstoffbetrieb hinaus kann die SOC methanhaltige Brenngase wie Erdgas oder Biogas umsetzen. Dem elektrochemischen Umsatz dieser Gase geht eine Reformierung voraus. Diese Reformierung kann über einen vorgeschalteten Reformer (externe Reformierung) durchgeführt werden [Rau19, Pek09]. Die hohen Betriebstemperaturen und das katalytisch aktive Nickel der Brenngaselektrode erlauben auch eine Reformierung innerhalb der SOC (interne Reformierung) [Mog03, Dic98, RN84]. Die interne Reformierung bietet nicht nur den konstruktiven und wirtschaftlichen Vorteil des entfallenden Reformers, sondern auch eine gesteigerte Effizienz des Brennstoffzellenprozesses, da die frei gesetzte Wärme in der SOC für die endotherme Methan-Dampf-Reformierung (Ref) genutzt wird, die im Anodenvolumen stattfindet. Diese wird über die Reaktionsgleichung 2.11 beschrieben:



Als Konsekutivreaktion tritt im Anodenvolumen die schwach exotherme Wassergas-Shift Reaktion (WGS) auf:

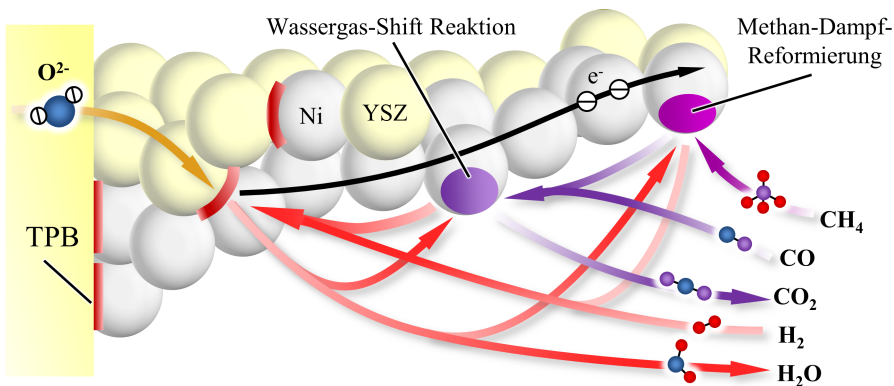
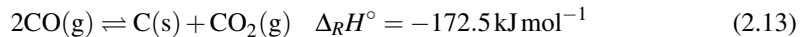


Abbildung 2.5: Kopplung aus Gastransport, Methan-Dampf-Reformierung (Ref), Wassergas-Shift Reaktion (WGS) und elektrochemischen Ladungstransfer in einer Ni/8YSZ Anode (angelehnt an [Kro13b]).

Die Methan-Dampf-Reformierung, die Wassergas-Shift Reaktion und der Ladungstransfer von H_2 (bzw. H_2O im SOEC Betrieb) (Gleichung 2.2) laufen wesentlich schneller ab als der Ladungstransfer der übrigen Brenngaskomponenten [Leo11, Kro13a]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass im Reformatbetrieb lediglich H_2 (bzw. H_2O) elektrochemisch

umgesetzt wird. Daraus ergeben sich mehrere Gastransportpfade, die über die Methan-Dampf-Reformierung und die Wassergas-Shift Reaktion gekoppelt sind (Abbildung 2.5).

Im Reformatbetrieb der SOC kann es zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen kommen, die sich auf dem Ni-Katalysator bilden und diesen deaktivieren. Diese Thematik wird speziell für Ni/8YSZ Anoden in [Tim08] und [Fin98] beschrieben. Für einen sicheren Betrieb gilt es daher unbedingt Aufkohlungsgrenzen zu beachten, für die insbesondere die thermodynamischen Gleichgewichte der Boudouard-Reaktion (Gleichung 2.13) und der Kohlenstoffbildung mit H_2 (Gleichung 2.14) von Bedeutung sind [Tim08]:



2.6 F-Stackdesign des Forschungszentrum Jülich

Das in dieser Arbeit vorgestellte Stackebenenmodell beruht auf einem realen Stackdesign (F20-Design), das am Forschungszentrum Jülich entwickelt wurde. Das F20-Design besteht aus 18 Stackebenen, die sich jeweils aus einem metallischen Interkonnektor (Crofer 22 APU, laterale Abmessungen: 317 mm x 214 mm) und einer anodengestützten Zelle (ASC) mit einer quadratischen aktiven Zellfläche von 190 mm x 190 mm zusammensetzen. Das ebenfalls am Forschungszentrum Jülich entwickelte F10-Design unterscheidet sich lediglich in seinen lateralen Abmessungen (aktive Zellfläche: 90 mm x 90 mm). Beide Stackdesigns wurden in umfangreichen Untersuchungen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und ihres Degradationsverhaltens sowohl im SOFC- als auch SOEC-Betrieb untersucht [GB19, Blu17, Fan15a, Blu15, Fan13].

Der Aufbau eines F-Stacks ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Die verbauten ASCs setzen sich aus dem Ni/8YSZ AS und der Ni/8YSZ AFL, dem 8YSZ Elektrolyten und der LSCF Kathode zusammen (Abbildung 2.6 (a)). Zwischen Kathode und Elektrolyt ist eine GDC Diffusionsbarriereschicht (DBS) eingebracht (nicht in Abbildung 2.6 dargestellt). Die jeweiligen Schichtdicken sind Abbildung 2.4 (a) zu entnehmen.

Die Zellebenen werden mit Hilfe des MICs bipolar verschaltet (Abbildung 2.6 (b) und (c)). Zur Führung des Luftstroms sind in den MIC Gaskanäle eingebracht. Um die Chromvergiftung der Kathode zu verhindern (Abschnitt 2.3), wird der Interkonnektor luftseitig mit einer Chromsperrschicht versehen. Hierfür wird ein Mangan-Cobalt-Eisen-Spinell⁷ oder Mangan-

⁷ $MnCo_{1.9}Fe_{0.104}$

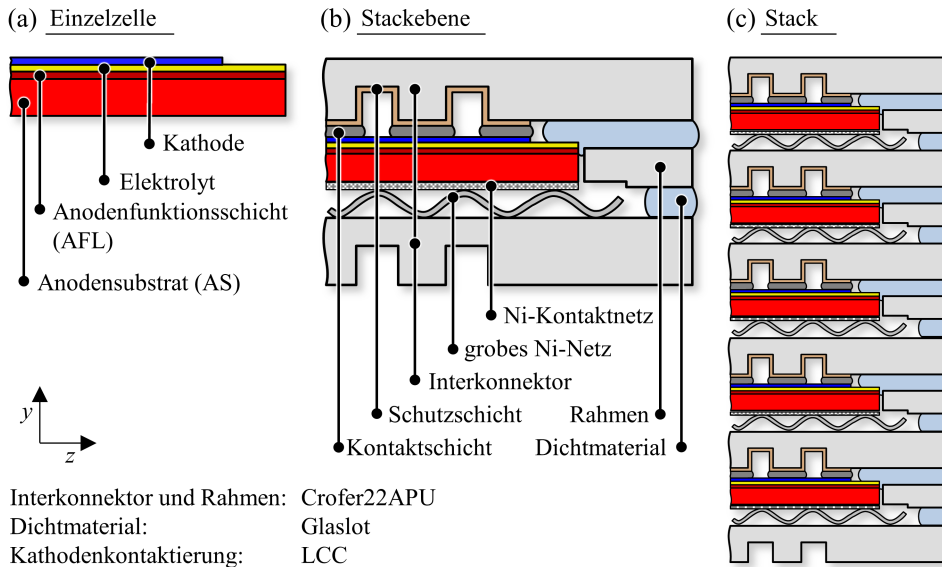


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des F-Stackdesigns des Forschungszentrum Jülich. Die Gasströmung verläuft in dieser Darstellung in die Papierebene hinein [Blu07].

oxid⁸ über Nasspulverspritzen oder atmosphärisches Plasmaspritzen aufgetragen [Men10]. Zur Reduzierung von kathodenseitigen Kontaktwiderständen werden die Kontaktstege mit einem LCC-Perowskit⁹ zusätzlich beschichtet. Zwischen Anode und der planaren Seite des angrenzenden MICs ist ein grobes Ni-Netz eingebracht, welches neben der Kontaktierungsfunktion auch als Brenngasstromführung fungiert. Zur Verbesserung der Kontaktierung und der Reduzierung mechanischer Spannungen wird in den meisten Stacks ein weiteres, feinmaschiges Ni-Kontaktnetz verbaut. Luft- und Brenngasraum werden mit Hilfe von Rahmen aus Crofer 22 APU und einem keramischen Glaslot voneinander getrennt [Blu17, Men10]. Die Stackebenen werden mit Hilfe von massiven Deck- und Bodenplatten mechanisch gespannt (Abbildung 2.7). Die Betriebsgase werden über senkrecht zur Zellfläche (y-Richtung) verlaufende Zulaufrohre zu- und abgeführt. Über einen Gasverteilerbereich, in dem keine Kontaktstege vorhanden sind, verteilen sich die Betriebsgase gleichmäßig über die gesamte Zellbreite (z-Richtung).

⁸ MnO₂

⁹ La_{0,97}Mn_{0,4}Co_{0,3}Cu_{0,303}

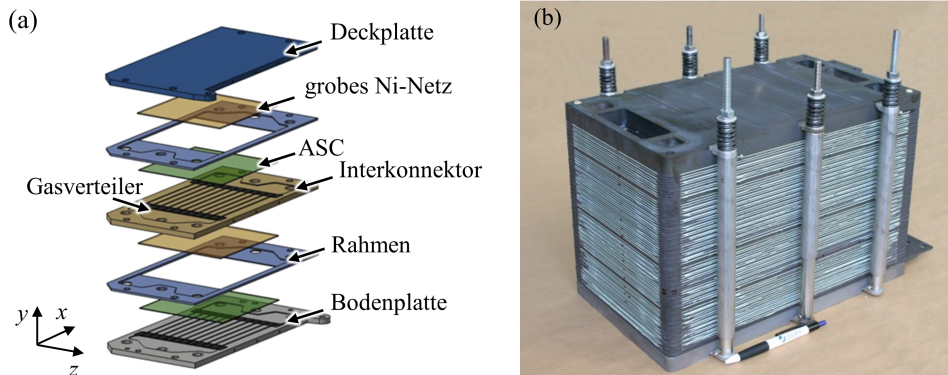


Abbildung 2.7: (a) Schematischer, dreidimensionaler Aufbau des F-Designs mit Deck- und Bodenplatte. (b) Bild eines F-10 Stacks mit 40 Stackebenen [Fan15b].

2.7 Ansätze zur Modellierung des SOC-Betriebs

Während des SOC-Betriebs spielen sich mehrere Transportprozesse gekoppelt mit dem elektrochemischen Ladungstransfer und den katalytischen Reformierungsreaktionen ab (Abbildung 2.2). Diese Prozesse laufen auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen ab und sind größtenteils stark von der Temperatur abhängig. Gleichzeitig beeinflussen die mit diesen Prozessen verbundenen Verluste (Unterabschnitt 2.2.1 - 2.2.4) die Temperaturverteilung innerhalb der SOC. Diese komplexe Prozesskopplung erschwert die Quantifizierung einzelner Teilprozesse mittels experimenteller Methoden. Zusätzlich wird der experimentelle Zugriff durch die hohen Betriebstemperaturen beschränkt.

Aufgrund dieser Aspekte stellt die Entwicklung von numerischen Modellierungsansätzen ein Kernthema der SOC-Forschungsarbeit dar. Diese Modellierungsansätze simulieren den vollständigen SOC-Prozess oder Teilprozesse mit Hilfe von Modellgleichungen, häufig partiellen Differentialgleichungen. Dabei erfordern die vielfältigen Teilprozesse der SOC eine interdisziplinäre Herangehensweise, welche Kenntnisse aus den Wissenschaftsbereichen der Thermodynamik, Elektrotechnik, Materialwissenschaft und Reaktionstechnik voraussetzen. Die in der Literatur existierenden Modelle adressieren höchst unterschiedliche Fragestellungen. Je nach Fragestellung, welche als erster wichtiger Schritt der Modellerstellung verstanden werden kann [Lev62], sind die auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen ablaufenden Teilprozesse in unterschiedlicher Komplexität abgebildet. Dadurch ist ein mannigfaltiges Spektrum an Modellierungsansätzen in der Fachliteratur entstanden, welches sich hinsichtlich der in Tabelle 2.2 und Abbildung 2.8 aufgelisteten Kriterien unterteilen lässt. In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die in der Literatur erschienenen Modellansätze gegeben werden. Diesem Überblick folgt ein Fazit, das fehlende Aspekte in der Fachliteratur benennt (Unterabschnitt 2.7.6).

Tabelle 2.2: Einteilungskriterien für Modellierungsansätze der SOC.

Abstraktionsebene	Dimensionalität	Zeitvarianz
• Stack	• nulldimensional (0D)	• stationär
• Wiederholeinheit (Stack-ebene)	• eindimensional (1D)	• instationär
• Einzelzelle/Elektrode	• zweidimensional (2D)	
• Mikrostruktur	• dreidimensional (3D)	
• Submikrometerbereich		

Die folgende Übersicht orientiert sich an den Abstraktionsebenen, welche in Abbildung 2.8 dargestellt sind. Der Detaillierungsgrad nimmt von Stackmodellen zum Submikrometerbereich zu. Allerdings wird in dieser Abfolge ein stetig kleiner werdender Teilausschnitt der SOC betrachtet. Es sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur auch SOC-Modelle auf Systemebene existieren. Die Modellierung in diesen Studien unterscheidet sich grundsätzlich von dem in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz, weswegen deren Diskussion für das weitere Verständnis der vorliegenden Arbeit irrelevant ist und an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird [Col08, Sin03].

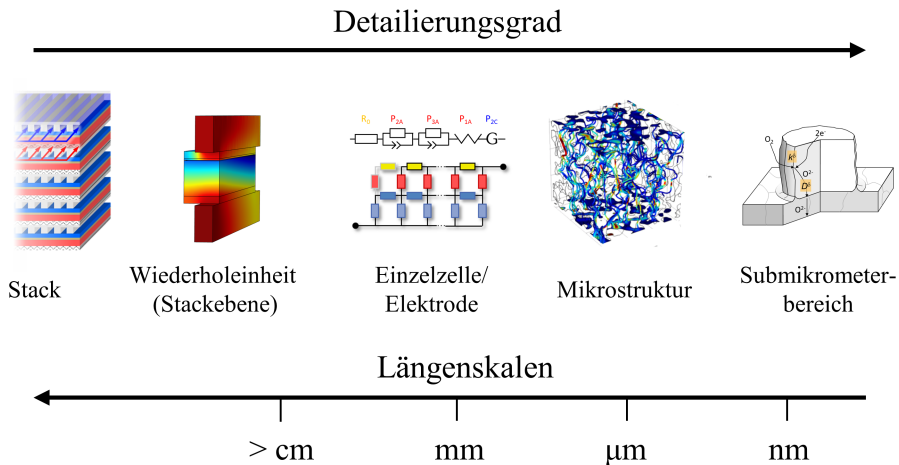


Abbildung 2.8: Abstraktionsebenen zur Modellierung der SOC (angelehnt an [Gre12].)

Die Modelldimensionalität beeinflusst stark den Rechenaufwand zur Lösung der Modellgleichungen. Ausgehend von dreidimensionalen (3D) Modellen kann die Modellgeometrie in eine

oder mehrere Raumrichtungen homogenisiert werden. Gradienten in die homogenisierten Raumrichtungen werden dabei vernachlässigt, wodurch die Dimensionalität des Modells auf eine Dimension (1D) bzw. zwei Dimensionen (2D) reduziert wird. Ein vollständig homogenisierter, nulldimensionaler (0D) Ansatz löst keine Gradienten innerhalb der SOC auf und beschreibt den Betrieb einzig anhand von Eingangsgrößen wie Gasströmen und elektrischen Lastströmen [And10]. Modelle können zeitliche Veränderungen abbilden (instationär) oder vernachlässigen (stationär). Die meisten SOC-Modelle betrachten stationäre Betriebspunkte. SOC-Modelle, die instationäre Prozesse berücksichtigen, werden insbesondere zur Analyse von Aufheiz- und Abkühlvorgängen oder Lastwechseln verwendet [Col08].

2.7.1 Stack

Stackmodelle berücksichtigen die Vorgänge in mehreren Stackebenen, welche die Zelle, Gaskanäle und Kontaktierungselemente beinhalten. Für einen reduzierten Rechenaufwand werden Komponenten häufig über homogenisierte Modellansätze beschrieben. Stackmodelle werden erstellt, um die Wechselwirkung der Stackebenen untereinander zu untersuchen, Unterschiede zwischen mittleren Stackebenen und Randebenen zu analysieren und Temperaturprofile entlang des Stacks zu bestimmen.

Eines der ersten Stackmodelle wurde von Achenbach im Jahr 1994 erstellt [Ach94]. Mit Hilfe eines 3D und instationären Modellansatzes wurde der Einfluss der Gasstromkonfiguration (Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom) auf das Temperaturprofil und die Leistung im Reformatbetrieb untersucht. Ladungstransfer- und Reformierungsreaktionen wurden über semi-empirische Gleichungen modelliert, während Diffusionsverluste vernachlässigt wurden. Vergleichbare Analysen wurden von Aguiar zunächst für den stationären Betrieb veröffentlicht, wobei das vorgestellte Modell sämtliche relevante elektrochemischen Verluste berücksichtigt [Agu04]. In Folgearbeiten wurde der stationäre Modellansatz zur Analyse des dynamischen Stackverhaltens erweitert [Agu05, Ior05]. Sudprasert untersuchte in [Sud10] das stationäre Temperaturprofil eines Stacks mit fünf Ebenen unter isothermen und adiabaten Randbedingungen. Allerdings wurden in dieser Studie Zellen mit einer aktiven Zellfläche von 11.6cm^2 untersucht, welche deutlich unterhalb der typischen Zellfläche von technischen SOC-Anwendungen liegt. In [Nis16] wurde ein validiertes 3D ASC-Stackmodell vorgestellt. Mit Hilfe dieses Modells wurden die Leistung, Temperatur und Versorgung mit Betriebsgasen einzelner Stackebenen in Abhängigkeit ihrer Position in einem Stack mit 100 Ebenen untersucht. Ein innovativer Ansatz wurde in [Fra18] präsentiert. In dem vorgestellten Modell wurde der Rechenaufwand signifikant reduziert, indem nicht nur einzelne Komponenten, sondern der gesamte Stack homogenisiert modelliert wurde. Trotz der stark vereinfachten Modellgeometrie wurden Modellgleichungen für Brenngas- und Luftseite mittels richtungsabhängigen Transportparametern gelöst. Auf Basis des berechneten Temperaturprofils wurden thermische Spannungen im Stack analysiert.

Weitere Stackmodelle zielen auf praktische Fragestellungen ab. In [Cos97] wurde die Nutzung der Abwärme während des SOFC-Betriebs durch einen integrierten Lufterhitzer mit Hilfe eines 3D Modells untersucht. Der Einfluss der Randbedingungen unter Teststand- und Systembedingungen wurde für einen 6-Ebenen Stack in [Pek13] analysiert. Die Studie fokussierte sich auf das vorliegende Temperaturprofil und dadurch induzierte mechanische Spannungen, weswegen die elektrochemischen Prozesse nicht modelliert wurden. Petruzzi untersuchte in [Pet03] das Aufheiz- bzw. Abkühlverhalten eines APU-Stacks mit Hilfe eines instationären 3D Modells. Durch die Analysen konnte der Luftstrom als geeigneter Parameter identifiziert werden, um hohen Temperaturgradienten entgegenzuwirken.

2.7.2 Wiederholeinheit (Stackebene)

Zahlreiche in der Literatur vorhandene Modelle betrachten eine Stackebene, wodurch im Vergleich zu den bereits diskutierten Stackmodellen der Rechenaufwand erheblich verringert wird. Dies ermöglicht eine detailliertere Auflösung der Teilprozesse.

Eine wichtige Grundlage lieferte die Studie von Ferguson et al. [Fer96]. In dieser Arbeit wurde ein 3D FEM Modell vorgestellt, welches flexibel auf verschiedene Modellgeometrien angewendet werden kann. Mit diesem Modell wurden planare, zylindrische und tubulare Zellkonzepte analysiert.

Daran anknüpfende Studien verfolgten spezifischere Fragestellungen. In [Leh00, Liu08, Gei14] wurde die Gasverarmung unterhalb der Kontaktstege und damit verbundene Spannungsverluste untersucht. Die Modelle berücksichtigen den Gastransport, sowohl im Gaskanalvolumen als auch in den porösen Elektroden, den Ladungstransport inklusive Kontaktwiderständen und den elektrochemischen Ladungstransfer. Als einziges der hier genannten Modelle wurde das Modell von Geisler [Gei14] für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke und Temperaturen anhand von Strom-Spannungskennlinien validiert. Eine Analyse der Gasströmung in einem neuartigen Gaskanaldesign wurde von Bi in [Bi10] vorgestellt. Mit Hilfe eines 3D Modells wurden der Druckverlust und das Geschwindigkeitsprofil für Variationen der Kanalgeometrie analysiert.

Zahlreiche Stackebenenmodelle bestimmen das Stromdichte- und Temperaturprofil entlang der Gasstromrichtung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen [Rec03, Wan07, And13]. In [Yak01] wurde ein simpler Modellierungsansatz des SOFC-Betriebs in einer 3D Geometrie genutzt, um mechanische Spannungen aufgrund von Temperaturgradienten zu bestimmen. In diesem Modell wurden die Verlustprozesse anhand einer empirischen Gleichung zusammengefasst, die über gemessene Strom-Spannungskennlinien parametrisiert wird. Darüber hinaus wird angenommen, dass sich Methan-Dampf-Reformierung und Wassergas-Shift Reaktion jeweils im chemischen Gleichgewicht befinden. Iwata et al. präsentierten einen vergleichbaren Modellansatz für die elektrochemischen Prozesse [Iwa00]. In dieser Studie wurde der Fokus auf den Einfluss der Gasstromkonfiguration und Rezirkulationsrate des Luftstroms gelegt. Eines der wenigen experimentell validierten Stackebenenmodelle wurde in [Bed07] vorgestellt.

Dieses Modell wurde auf ein kommerzielles, planares Stackdesign angepasst. In dieser Studie wurden allerdings die elektrochemischen Verluste global über eine auf Messdaten beruhende empirische Gleichung quantifiziert. Ein 1D Modell mit Anspruch auf Echtzeitsimulation wurde in [Che07] dafür genutzt, den Druckverlust mit variierender Kanalbreite zu untersuchen. Ein 0D Ansatz für eine Wiederholeinheit wurde in [Kul10] veröffentlicht. Dieser analytische und stark vereinfachte Ansatz berechnet den Temperaturgradienten entlang der Gasstromrichtung in Abhängigkeit der Gasflüsse und der mittleren Stromdichte.

Umfassende Analysen des SOFC-Betriebs mit interner Reformierung wurden in einer Kooperation der Gruppen von Kee und Deutschmann vorgestellt [Zhu05, Zhu06, Jan06, Zhu08, Gol09]. In diesen Arbeiten wurden die Reformierungsreaktionen in der Ni/8YSZ Anode über einen elementarkinetischen Ansatz ([Hec05], siehe Unterabschnitt 2.7.5) beschrieben. Simulationsergebnisse wurden anhand von Strom-Spannungskennlinien und Umsatzmessungen an Knopfzellen (engl. *button cells*) validiert. In weiterführenden Studien wurden Kinetiken für die Aufkohlungsreaktionen implementiert (Gleichung 2.13 und 2.14). In diesen Arbeiten gelang es, die erhöhte Stabilität gegenüber Aufkohlung durch Integration einer $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{TiO}_3$ -Schicht modellgestützt zu verifizieren [Pil08, Pil10].

Relativ zu der hohen Anzahl an Veröffentlichungen zum SOFC-Betrieb sind weniger SOEC-Modellansätze in der Literatur zu finden. In der Arbeit von Udagawa wurden Modellgleichungen und Parameter aus [Agu04] in ein 1D Stackebenenmodell transferiert, um die Dampfelektrolyse zu simulieren [Uda07]. In einer ersten Studie wurden im stationären Betrieb die Verlustanteile und das Temperaturprofil in Abhängigkeit des Laststroms berechnet. In einer Folgearbeit wurde das Modell erweitert, um den instationären SOEC-Betrieb zu analysieren. Der Fokus wurde auf die Änderung des Temperaturprofils gelegt, wobei der Luftstrom als wichtige Größe identifiziert wurde, um zeitliche und räumliche Temperaturgradienten zu regulieren [Uda08]. Schwächen zeigen diese Arbeiten hinsichtlich einer begründeten Parametrierung und einer fehlenden Validierung.

Im Gegensatz dazu wurde das Modell einer ASC-Stackebene von Aicart mittels Strom-Spannungskennlinien und Gasumsatzmessungen validiert und zum Vergleich von Dampfelektrolyse und Co-Elektrolyse genutzt [Aic15, Aic16]. Unter der Annahme, dass sowohl H_2O als auch CO_2 elektrochemisch umgesetzt werden, muss laut der Studie mehr elektrische Energie für die Co-Elektrolyse als für die Dampfelektrolyse aufgewendet werden. Umfangreiche Studien wurden von Ni auf dem Bereich der SOEC-Modellierung veröffentlicht. Ein 2D Modell einer planaren ASC wurde zur Analyse der Dampfelektrolyse [Ni09], der CO_2 -Elektrolyse [Ni10] und der Co-Elektrolyse [Ni12] verwendet. Das Modell berücksichtigt alle relevanten Reaktions- und Transportprozesse, jedoch keine Aufkohlungsgrenzen.

2.7.3 Einzelzelle/Elektrode

In Einzelzell- und Elektrodenmodellen stehen Ladungstransport und -transfer, sowie der Gastransport in den porösen Elektroden im Fokus der Untersuchungen und weniger das thermische Verhalten der SOC. Im Gegensatz zu den Stack- und Stackebenenmodellen (Unterabschnitt 2.7.1 und 2.7.2) wird daher auf eine Modellierung der Gasströmung verzichtet. Aufgrund der relativ kleinen Abmessungen der verwendeten Modellgeometrien ist eine isotherme Betrachtung meist valide. Zu Modellen auf kleineren Längenskalen (Unterabschnitt 2.7.4 und 2.7.5) grenzen sich die an dieser Stelle aufgeführten Arbeiten durch eine homogenisierte Betrachtung der porösen Elektroden ab, wobei Fest- und Gasphase nicht räumlich aufgelöst werden. Als Ziel dieser Modelle kann die Korrelation zwischen elektrochemischen Verhalten und Material- und Mikrostruktureigenschaften einer Zelle oder einzelner Elektroden angesehen werden.

In der Arbeit von Leonide wurde das Strom-Spannungsverhalten von ASCs mit Hilfe eines 0D Modells beschrieben [Leo08, Leo19, Leo10, Leo11]. In diesem Modellansatz wurden die Zellkomponenten über elektrische Bauteile repräsentiert (*Ersatzschaltbildmodell*, ESB). Parametriert und validiert wurde dieses Modell über EIS-Messungen an Laborzellen mit einer aktiven Zellfläche von 1 cm^2 . Dieses Modell ist in der Lage, das Leistungsverhalten der Laborzellen präzise über alle relevanten Betriebsbereiche wiederzugeben und darüber hinaus, die einzelnen Verlustanteile zu quantifizieren.

Eine modellhafte Beschreibung einer Ni/8YSZ Anode wurde in der Arbeit von Dierickx präsentiert [Die18, Die19b, Die19a]. Der Methodik von Leonide folgend wurde ein ESB verwendet, um den Ladungstransport und -transfer in der zweischichtigen Anodenstruktur (AS und AFL, siehe Abschnitt 2.4) detailliert aufzulösen. Der Ansatz von Leonide wurde durch einen elektrischen Kettenleiter (engl. *transmission line model*, TLM) ersetzt, welcher die Kopplung aus elektrochemischem Ladungstransfer, Gastransport und elektronischem und ionischem Ladungstransport berücksichtigt. In Abhängigkeit der Mikrostruktur von AFL und AS wurde die örtliche Verteilung des Ladungstransfers und die Auswirkung auf die Verlustanteile aufgedeckt.

Ein bedeutender Modellierungsansatz wurde im Jahr 1996 für mischleitende Kathoden von Adler, Lane und Steele entwickelt [Adl96]. Der analytische 0D Ansatz beschreibt den Gastransport, die Verteilung von Sauerstoffleerstellen im mischleitenden Material und den Ladungstransfer an der Partikeloberfläche. Die Kathodenmikrostruktur wurde über die Porosität, die Tortuosität der Festphase und die spezifische Oberfläche charakterisiert. Die korrekte Wiedergabe des elektrochemischen Verhaltens durch das Modell wurde anhand von EIS-Messungen an symmetrischen Halbzellen gezeigt. In Abhängigkeit der Elektrodenmikrostruktur- und der Materialeigenschaften ist das Modell in der Lage, die Eindringtiefe des elektrochemischen Ladungstransfers von der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche in das poröse Volumen der mischleitenden Elektroden zu bestimmen.

2.7.4 Mikrostruktur

In der Literatur existierende Modelle, die Vorgänge in der Mikrometerebene auflösen, untersuchen mehrheitlich Elektrodenprozesse. Im Gegensatz zu den höherskaligen Abstraktionsebenen (Unterabschnitt 2.7.1 - 2.7.3) wird in diesen Modellen die heterogene Struktur aus fester und gasförmiger Phase aufgelöst. Da der Rechenaufwand zur Lösung dieser Mikrostrukturmodelle mit der Modellgeometrie und modellierten Prozessen ansteigt, werden häufig einzelne physikalische und (elektro-) chemische Prozesse isoliert betrachtet und Berechnungen auf repräsentativen Volumenausschnitten (engl. *representative volume element*, RVE) durchgeführt [Gre12]. Ziele der im Folgenden diskutierten Modelle sind, ein Verständnis der elektrochemischen Prozesse innerhalb der Elektroden zu schaffen und darauf basierend Verbesserungsvorschläge hinsichtlich der Elektrodeneigenschaften zu geben. Darüber hinaus sind diese Modelle ein nützliches Werkzeug, um homogenisierte Parameter zu bestimmen, welche die Elektrode adäquat repräsentieren. Diese Parameter können in höherskaligen Modellen verwendet werden.

In frühen Mikrostrukturmodellen wurde versucht, die komplexe reale 3D Struktur über simple geometrische Formen zu approximieren. In Studien von Fleig [Fle04] und Lu [Lu14] wurde dies über zylindrische Röhren realisiert. Das in [Sch07] vorgestellte Modell berechnete auf Basis von kugelförmigen Partikeln mit Hilfe eines Netzwerks aus elektrischen Widerständen das elektrochemische Verhalten einer gradierten Compositelektrode. In der Arbeit von Rüger [Rüg09] wurde die reale Mikrostruktur mit symmetrisch ausgerichteten und gleich großen Würfeln angenähert. Das experimentell validierte Modell wird in einer detaillierten Studie genutzt, um den Einfluss der Elektrodenmikrostruktur und -materialien auf die Leistungsfähigkeit zu korrelieren. Die bisher genannten Mikrostrukturmodelle liefern ein tiefergehendes Verständnis der Elektrodenprozesse, allerdings führt die Approximation der realen Struktur insbesondere zu einer Überschätzung der spezifischen Oberfläche und einer Unterschätzung der Tortuosität [Joo17].

Die Möglichkeit, Modelle basierend auf realen Mikrostrukturen zu erstellen, wurde durch die Entwicklung von Materialanalysen wie Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl (engl. *focused ion beam/scanning electron microscopy*, FIB/REM) und Röntgentomographie geboten. Auf die FIB/REM-Tomographie wird in Abschnitt 3.1 eingegangen. Eine detaillierte Beschreibung der Röntgentomographie ist in [Buz08] zu finden. Die ersten Simulationen der elektrochemischen Vorgänge an realen Elektrodenstrukturen wurden von Shearing [She10] und Shikazono [Shi10] an Ni/8YSZ Anoden durchgeführt. In beiden Arbeiten wurden die Anoden mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert. Das Modell von Shikazono wurde anschließend auf LSCF Kathoden angewandt, um die örtliche Verteilung des Sauerstoffpotentials und elektrischen Strömen zu bestimmen [Mat11]. Der Modellansatz von Rüger [Rüg09] wurde in umfangreichen Arbeiten von Joos und Carraro auf reale SOC-Elektroden angewandt. Als Basis dieser Studien dienten rekonstruierte Mikrostrukturen von LSCF Kathoden [Joo11, Car12b, Car12a] und Ni/8YSZ Anoden [Joo14a]. Mittels FEM-Simulationen und bildgebenden Verfahren wurden charakteristische Parameter für AS, AFL und Kathode ermittelt.

Die Mikrostrukturparameter der mischleitenden LSCF Kathode wurden in einer Folgearbeit zur Korrelation des Adler-Steele-Modells mit experimentellen Impedanzdaten verwendet [ES15a]. Aus dieser Korrelation wurden Parameter bestimmt, die den Einbau und die Festkörperdiffusion von Oxidionen im mischleitenden Kathodenmaterial charakterisieren.

2.7.5 Submikrometerbereich

Im Folgenden soll eine begrenzte Auswahl an Modellansätzen unterhalb des Mikrometerbereichs (Submikrometerbereich) aufgeführt werden. Ein umfassende Übersicht dieser Modelle ist in [Gre12] gegeben. Neben wenigen Modellen zum Ionentransport im Elektrolytmaterial [Lee10, Van08] behandelt der Großteil der Studien auf diesem Skalenbereich die heterogene Katalyse des elektrochemischen Ladungstransfers bzw. der Reformierungsreaktionen. Im Gegensatz zu Modellen auf höheren Längenskalen (Unterabschnitt 2.7.1 - 2.7.4) werden die katalytischen Reaktionen in elementarkinetische Teilschritte unterteilt. Somit können modellgestützte Aussagen über geschwindigkeitsbestimmende Schritte während der Katalyse, geeignete Katalysatormaterialien und der Einfluss ihrer Oberflächeneigenschaften getroffen werden [Gre12].

Ein instationäres, elementarkinetisches Modell für den Ladungstransfer in Ni/8YSZ Anoden wurde in der Arbeit von Bieberle und Gauckler vorgestellt [Bie02]. Dieses Modell berücksichtigt die Adsorption und Desorption von H_2 und H_2O , sowie Oberflächen- und Grenzflächenreaktionen. Dafür wurden kinetische Parameter zunächst aus der Literatur entnommen. Das simulierte Impedanzverhalten wurde mit Hilfe von Messdaten validiert. Auf Basis des vorgeschlagenen elementarkinetischen Modells wurden in umfassenden Folgearbeiten der Gruppe um Bessler die Kinetik des anodenseitigen Ladungstransfers untersucht [Bes10, Bes05, Vog09]. Das Modell konnte anhand von Impedanzmessungen an Modellanoden mit einer definierten Dreiphasengrenzlänge validiert werden. Mit Hilfe des Modells konnte der linienspezifische Ladungstransferwiderstand (engl. *line specific resistance*, LSR) in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung und der Temperatur für Ni/8YSZ bestimmt werden [Bes10]. Darüber hinaus wurde die Oberflächendiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Teilprozess für die elektrochemische Umwandlung identifiziert [Vog09]. Hecht formulierte einen elementarkinetischen Ansatz für die Reformierungsreaktionen in Ni/8YSZ Anoden [Hec05]. Dieser Ansatz wurde in ein makroskopisches Zellmodell implementiert und mit Hilfe von Gasumsatzmessungen validiert.

2.7.6 Fazit

In diesem Abschnitt wurde eine Auswahl an existierenden Modellansätzen zur Beschreibung der SOC vorgestellt. Umfassende Übersichten sind für den SOFC-Betrieb in [Kak07, You07, Col08, And10, Bav10, Haj11, Wan11, Gre12] und für den SOEC-Betrieb in [Ni08] zu finden.

Auf Basis des gegebenen Überblicks werden folgende Kriterien für eine adäquate Modellierung eines SOC-Stacks bzw. einer Stackebene abgeleitet:

- Eine Herausforderung der SOC-Stack- und Stackebenenmodellierung stellt die Abbildung der Teilprozesse (Ladungstransport, elektrochemischer Ladungstransfer, poröser Gastransport, Wärmefreisetzung und Wärmetransport) dar, da diese auf höchst unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen ablaufen. Um einen Kompromiss zwischen der detaillierten Beschreibung dieser Prozesse und einem akzeptablen Rechenaufwand zu finden, sollten Homogenisierungsansätze innerhalb von Stack- und Stackebenenmodellen verwendet werden, die eine recheneffiziente Modellierung der Prozesse auf kleinen Zeit- und Längenskalen ermöglichen.
- An Stelle von empirischen Modellgleichungen, welche mehrere der oben genannten Teilprozesse und die damit einhergehenden Spannungsverluste (siehe Abschnitt 2.2) zusammenfassen, sollte eine adäquate SOC-Modellierung jeden Teilprozess, sowie die komplexe Prozesskopplung, über physikalisch aussagekräftige Modellgleichungen berücksichtigen. Diese Prozessauflösung ermöglicht das eindeutige Aufzeigen von Abhängigkeiten der elektrischen Stackleistung und des Temperaturprofils von den Betriebsbedingungen (Gasströme, Gasstromkonfiguration, Gaseinlasstemperaturen, Laststrom) und von den Stack- und Zelleigenschaften (Schichtdicken, Mikrostruktur- und Materialeigenschaften).
- Die Modellierung sollte auf einer experimentellen Parametrierung basieren, um charakteristische Größen, welche in Kapitel 5 eingeführt werden, quantitativ möglichst genau zu berechnen.
- Die Validität des Modellansatzes sollte über den Vergleich von Simulations- und Messdaten demonstriert werden. Da sich der SOC-Prozess aus mehreren physikalischen und (elektro-) chemischen Teilprozessen zusammensetzt, sind für eine umfassende Modellvalidierung mehrere experimentelle Methoden notwendig. Außerdem sollte die Validität des Modells über einen weiten, sowie technisch relevanten Betriebsbereich gezeigt werden.

3 Modellentwicklung

Dieses Kapitel beschreibt die in der vorliegenden Arbeit erstellten Modelle. Im ersten Teil wird auf das Modell zur Simulation des Wärmetransports innerhalb der Elektrodenmikrostruktur eingegangen (Mikrostrukturmodell). Im zweiten Teil wird das multi-physikalische 2D Modell einer planaren Stackebene (Stackebenenmodell) beschrieben (Abschnitt 3.2), wobei Modellannahmen, Randbedingungen und die Homogenisierung in die dritte Raumrichtung erläutert werden. Die entwickelten Modelle werden mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) in der kommerziellen Software COMSOL Multiphysics v5.4 numerisch gelöst. Eine Erläuterung der FEM ist Abschnitt A.4 zu entnehmen.

3.1 Mikrostrukturmodell

Der Ablauf zur Erstellung des Mikrostrukturmodells ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Im ersten Schritt wird die Modellgeometrie erzeugt. Die Basis hierfür bilden eine Serie von zweidimensionalen Graustufenbilder der porösen Struktur, welche in dieser Arbeit auf zwei Arten erzeugt werden. Zum einen stammen diese von realen Elektrodenstrukturen, welche mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert wurden. Daneben wird ein Mikrostrukturgenerator genutzt, der es ermöglicht, Strukturen von LSCF Kathoden numerisch nachzubilden. Aus der Abfolge der 2D Graustufenbilder wird mit Hilfe des Softwarepakets ScanIP® die dreidimensionale Struktur generiert. Für die Geometrie wird anschließend ein numerisches Netz erzeugt, um das Gleichungssystem mittels FEM zu lösen. Die Definition der Modellgleichungen und der Randbedingungen, sowie die numerische Berechnung wird mit der FEM-Software COMSOL Multiphysics® durchgeführt.

3.1.1 FIB/REM-Tomographie

Die FIB/REM-Tomographie hat sich zur Materialanalyse in den letzten Jahren etabliert, da sie sowohl eine ausreichend hohe Auflösung als auch die Untersuchung großer Probenvolumen ermöglicht (bis zu $2800\mu\text{m}^3$ [Joo12]). Im folgenden Abschnitt soll die Generierung der Graustufenbilder mittels FIB/REM kurz erläutert werden.

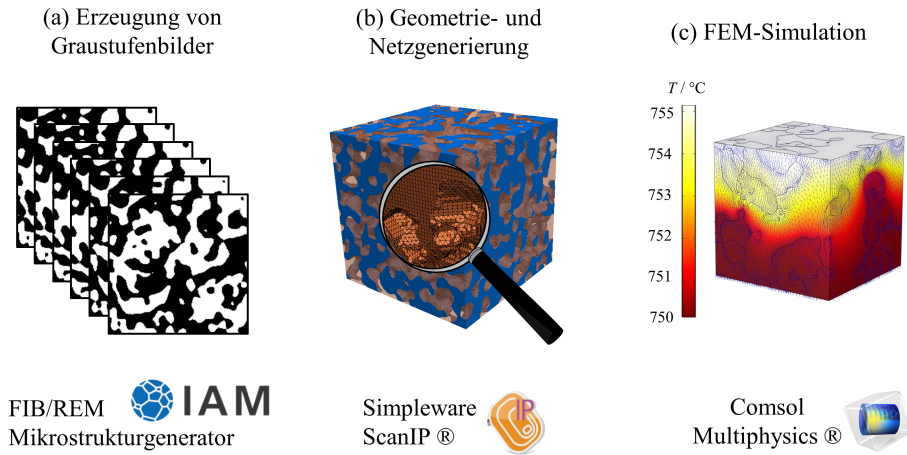


Abbildung 3.1: Arbeitsablauf zur Erstellung der Mikrostrukturmodelle. Dieser setzt sich aus drei Schritten zusammen: (a) Zunächst wird eine Serie von Graustufenbildern erzeugt, (b) auf deren Basis die 3D Geometrie und anschließend das numerische Netz generiert wird. (c) Zuletzt wird das numerische Netz in die FEM-Software importiert, wo die Modellgleichungen gelöst werden (angelehnt an [Gei19b]).

Die FIB/REM-Tomographie ist ein destruktives Tomographieverfahren, bei dem das bildgebende Verfahren und der Schichtabtrag alternierend durchgeführt werden. Ein zweidimensionales Bild der Probenoberfläche wird mit Hilfe eines hochenergetischen Elektronenstrahls aufgenommen (Abbildung 3.2 (a)). Durch einen fokussierten Ga^+ -Ionenstrahl, welcher im Winkel von 54° relativ zum Elektronenstrahl angeordnet ist, wird die Probe abgetragen. Der erzielte Materialabtrag kann sehr präzise durch die Energie der Ga^+ -Ionen festgelegt werden (die Dicke des Materialabtrags liegt typischerweise im Bereich von 20 bis 50 nm [Joo17]). Zur FIB/REM-Tomographie der porösen SOC-Elektroden müssen diese vorab präpariert werden. Eine ausführliche Darstellung der Probenpräparation ist in der Arbeit von Joos gegeben [Joo17].

Als Ergebnis der FIB/REM-Tomographie wird eine Serie von zweidimensionalen Graustufenbildern erhalten. Typischerweise stimmen die Tiefe des Materialabtrags und Größe der Bildpunkte (engl., *pixel*) der REM-Aufnahme überein. Daraus ergibt sich eine dreidimensionale Struktur mit einheitlichen Bildpunktabständen (engl. *voxel*, volumetric pixel). Eine Herausforderung liegt in der Bestimmung von klar getrennten Materialphasen aus der vorliegenden Graustufenverteilung. Dazu muss die digitale Rekonstruktion nachbearbeitet und segmentiert werden (Abbildung 3.2 (b)). In der Nachbearbeitung werden aus der Bildaufnahme stammende Artefakte herausgefiltert. Mögliche Artefakte treten durch die Verschiebung des Sichtfeldes zwischen den Graustufenbildern oder durch eine Änderung der Helligkeitswerte innerhalb der

Bilderserie auf. Die am IAM-WET entwickelten und angewandten Filtertechniken sind in den Arbeiten von Ender und Joos beschrieben [End14, Joo17, Joo11, Joo12].

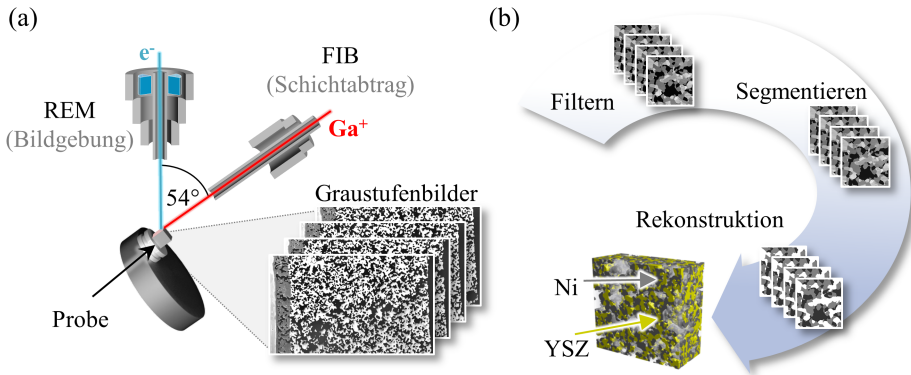


Abbildung 3.2: (a) Schematischer Aufbau der FIB/REM-Tomographie. (b) Nachbearbeitung der Graustufenbilder, die zwischen FIB/REM-Tomographie und 3D Rekonstruktion erfolgt (angelehnt an [Die19a]).

Die gefilterten Aufnahmen werden im Anschluss segmentiert. Ziel der Segmentierung ist eine eindeutige Zuweisung der Materialphasen zu Graustufenwerten der Aufnahme. Dies kann durch das Setzen eines Schwellwerts (engl., *threshold*) im Graustufenhistogramm erreicht werden. Dieses Verfahren stößt insbesondere bei niedriger Aufnahmequalität und für mehrphasige Materialsysteme an seine Grenzen. Ein weiter entwickeltes Segmentierungsverfahren weitet eindeutig zuweisbare Bereiche für jeden Bildpunkt aus, indem der Graustufenwert des Bildpunkts mit Hilfe seiner benachbarten Bildpunkte klassifiziert wird. Dieses Verfahren wird als Region Growing Algorithmus bezeichnet. Weiterführende Details zu diesem Segmentierungsverfahren sind [Joo14a, Sim09] zu entnehmen.

3.1.2 Numerische Generierung

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, eignet sich die FIB/REM-Tomographie hervorragend zur Analyse von Mikrostrukturen der SOC-Elektroden. Doch ist das Tomographieverfahren mit einem hohen Aufwand und entsprechenden Kosten verbunden. Darüber hinaus ist die Rekonstruktion generell an herstellbare Proben gebunden, was eine gezielte Variation der Mikrostrukturparameter wie die Materialanteile ε_i , Tortuositäten τ_i oder den Porendurchmesser d_p erschwert. Die Parametervariation über weite Bereiche ist jedoch zielführend, um Abhängigkeiten der Transporteigenschaften der Elektrode von ihrer Mikrostruktur ableiten zu können. Neben rekonstruierten Strukturen werden daher in dieser Arbeit numerisch generierte Mikrostrukturen von LSCF Kathoden für Simulationen herangezogen. Die Mikrostrukturen werden durch einen numerischen Mikrostrukturgenerator erstellt, welcher in der Arbeit von Joos entwickelt wurde [Joo17] und mit Hilfe von realen, rekonstruierten LSCF Kathoden validiert wurde. Die Grundzüge dieses numerischen Mikrostrukturgenerators sollen hier erläutert werden.

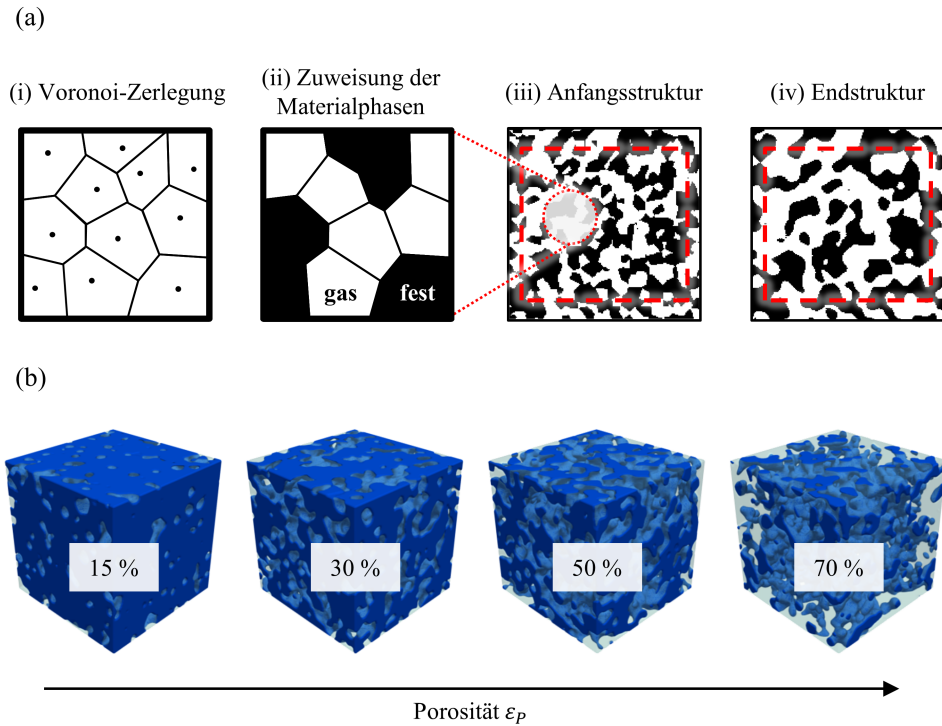


Abbildung 3.3: (a) Arbeitsablauf des Mikrostrukturgenerators zur numerischen Generierung von LSCF Kathodenmikrostrukturen. (b) Numerisch erzeugte Mikrostrukturen mit einer definierten Porosität ϵ_p (angelehnt an [Joo17]).

Der Mikrostrukturgenerator erzeugt numerisch gesinterte Mikrostrukturen von LSCF Kathoden, wobei zwischen Fest- und Gasphase unterschieden wird. Als Eingangsgrößen werden (i) das Modellvolumen V_{Modell} , (ii) die Partikelgröße (für die Gasphase der Porendurchmesser d_p) und (iii) die Porosität ϵ_p festgelegt. Ein erstes Untermodell teilt V_{Modell} durch eine Voronoi-Zerlegung in Teilvolumina [Aur91]. Dabei legt die Partikelgröße die Anzahl an Voronoi-Volumina fest. Anschließend werden die Materialphasen auf die Voronoi-Volumina zufällig verteilt bis der Zielwert der Porosität erreicht wird. Die erzeugte Anfangsstruktur ist durch scharfkantige Korngrenzen gekennzeichnet, welche für gesinterte Strukturen untypisch sind (Abbildung 3.3 (a)). Um Randeffekte auszuschließen, werden die Randbereiche der Anfangsstruktur für die weiteren Schritte verworfen.

In einem zweiten Untermodell wird die Anfangsstruktur durch die numerische Nachahmung des Sinterprozesses modifiziert. Als Eingangsgrößen dienen die Sintertemperatur und -dauer. Der Sinterprozess wird anhand von Modellgleichungen für die Oberflächenenergie der Festphase simuliert, was zu einer Reduzierung der Oberfläche und somit zu einer Strukturveränderung führt. Eine detaillierte Darstellung des numerischen Verfahrens ist in [Tik10] gegeben. In der

generierten Endstruktur sind scharfkantige Korngrenzen und starke Oberflächenkrümmungen im Vergleich zur Anfangsstruktur deutlich reduziert (Abbildung 3.3 (a)). Außerdem bilden sich zwischen den Partikeln die charakteristischen Sinterhalse aus. Die Endstruktur wird wiederum an den Rändern beschnitten, um Randeffekte auszuschließen.

3.1.3 Modellgleichungen

Der Großteil der in der Literatur erschienenen SOC-Modelle auf Mikrostrukturebene untersucht die elektrochemischen Vorgänge innerhalb der porösen Elektrodenstruktur, um eine Korrelation zwischen elektrischem Widerstand und Material- und Mikrostruktureigenschaften der Elektrode abzuleiten (Unterabschnitt 2.7.4). Im Gegensatz dazu wird in dieser Arbeit der Wärmetransport innerhalb der Elektrode isoliert betrachtet. Aus den Simulationsdaten wird die effektive Wärmeleitfähigkeit bestimmt, um im Stackebenenmodell (Abschnitt 3.2) den Wärmetransport der gesamten Elektrode ohne räumliche Auflösung von Fest- und Gasphase zu modellieren.

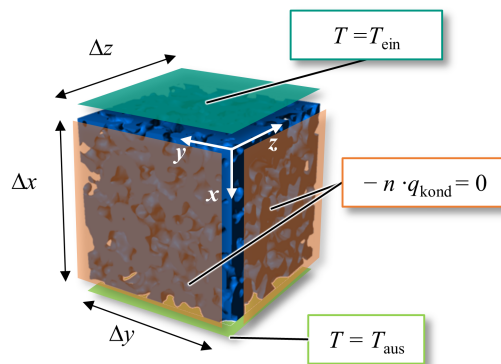


Abbildung 3.4: Randbedingungen zur Lösung der Energiebilanz innerhalb der porösen Elektrodenmikrostruktur.

Die Mikrostruktur wird isotrop angenommen, weswegen die Simulationen nur in einer Raumrichtung durchgeführt werden. Aufgrund der kleinen Porendurchmesser ($d_{p,AS} = 0.82 \mu\text{m}$, $d_{p,Kat} = 0.552 \mu\text{m}$) wird der Wärmetransport innerhalb der Elektroden unter Vernachlässigung des konvektiven Wärmetransports und der Wärmestrahlung modelliert. Da Wärmequellen nicht beachtet werden, wird die Energiebilanz lediglich unter Berücksichtigung der Wärmestromdichte durch Wärmeleitung q_{kond} formuliert [Spa75]:

$$\nabla \cdot q_{\text{kond}} = 0. \quad (3.1)$$

Gleichung 3.1 wird für feste Temperaturen an Ein- und Auslass gelöst (Abbildung 3.4):

$$T|_{x=0} = T_{\text{ein}}, \quad (3.2)$$

$$T|_{x=\Delta x} = T_{\text{aus}}. \quad (3.3)$$

An den Stirnseiten der Geometrie ($y = 0, y = \Delta y, z = 0, z = \Delta z$) wird eine adiabate Randbedingung festgelegt:

$$-n \cdot q_{\text{kond}} = 0. \quad (3.4)$$

Die Wärmeleitung in der Materialphase i wird über das Fouriersche Gesetz mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit der k_i berechnet [Spa75]:

$$q_{\text{kond},i} = -k_i \nabla T. \quad (3.5)$$

Basierend auf dem Fourierschen Gesetz wird die effektive Wärmeleitfähigkeit k^{eff} durch Integration der berechneten Wärmestromdichte in x -Richtung $q_{\text{kond},x}$ am Auslass und dem gemittelten Temperaturgradienten in x -Richtung berechnet:

$$k^{\text{eff}} = - \left(\frac{T_{\text{ein}} - T_{\text{aus}}}{\Delta x} \right)^{-1} \int_0^{\Delta y} \int_0^{\Delta z} q_{\text{kond},x} dy dz \Big|_{x=\Delta x}. \quad (3.6)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das beschriebene Vorgehen im Rahmen einer betreuten Masterarbeit genutzt wurde, um die viskose Gasströmung innerhalb des Porenraums der LSCF Kathode und des Ni/8YSZ Anodensubstrats zu simulieren (Abschnitt A.6, Arbeit (ii) und in [Rus18]). Die Permeabilität der LSCF Kathode und des Ni/8YSZ Anodensubstrats wurden mit Hilfe der Simulationsergebnisse bestimmt und werden im Stackebenenmodell zur Modellierung des Gastransports innerhalb der Elektroden verwendet (Unterunterabschnitt 3.2.3.1). Die entsprechenden Werte sind Abschnitt A.1 (Tabelle A.1) zu entnehmen.

3.2 Stackebenenmodell

Das Stackebenenmodell dient der quantitativen Analyse des stationären Betriebs einer mittleren, planaren SOC-Stackebene. Dafür wird die Kopplung physikalischer und (elektro-) chemischer Prozesse simuliert. Das Modell berücksichtigt die viskose Gasströmung in den Gaskanälen und Kontaktnetzen, den Ladungstransport, den elektrochemischen Ladungstransfer, den Gasstransport innerhalb der porösen Elektroden und die katalytischen Reformierungsreaktionen. Durch diese Prozesse induzierte Wärmequellen und -senken werden über gekoppelte Wärmequellterme berechnet. Basierend auf diesen Wärmequelltermen und der Modellierung des Wärmetransports durch Wärmeleitung und Konvektion wird das Temperaturprofil bestimmt.

Das Stackebenenmodell wurde auf Basis des F20-Stackdesigns des Forschungszentrum Jülich erstellt, dessen Abmessungen in Abschnitt A.1 (Tabelle A.1 und A.2) aufgelistet sind. Details über den Stackaufbau und die Zellchemie der verwendeten anodengestützten Zellen sind in Abschnitt 2.6 gegeben. Die Modellgeometrie repräsentiert einen longitudinalen Schnitt einer mittleren Stackebene entlang der Gasstromrichtung (Abbildung 3.5). Die porösen Elektroden werden homogenisiert betrachtet. Ihre Eigenschaften werden über entsprechende Modellgleichungen und -parameter repräsentiert. Die Bereiche von Luftkanal und Kontaktstegen bzw. Kontaktnetzen werden ebenfalls homogenisiert modelliert, wobei Gradienten senkrecht zur Gasstromrichtung (z -Richtung, Abbildung 3.5 (a)) vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung führt zu einer signifikanten Einsparung an Rechenkapazitäten gegenüber einer dreidimensionalen Modellierung. Der Schichtaufbau der Zelle aus Kathode, Elektrolyt und Anode ist im Modell räumlich aufgelöst (Abbildung 3.5 (c) und (d)). Je nach Modellierungsansatz der anodenseitigen Elektrochemie (Unterunterabschnitt 3.2.2.2) wird die Anodenfunktionsschicht (AFL) als zusätzliche Schicht beachtet. Die folgende Modellbeschreibung ist anhand der implementierten Bilanzen gegliedert.

3.2.1 Masse- und Impulsbilanz

Die Gasströmung, welche durch den Druckgradienten zwischen Gaseinlass und -auslass getrieben wird, trägt hauptanteilig zum Stofftransport in den Gaskanälen und in den Kontaktnetzen bei. Unter der Annahme einer laminaren ($Re < 50$) und inkompressiblen ($\partial\rho/\partial p = 0$) Gasströmung wird diese in den Gaskanälen und Kontaktnetzen über die stationäre Masse- und Impulsbilanz in Gleichung 3.7 und 3.8 beschrieben [Nie17]:

$$\nabla \cdot (\rho v) = 0, \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_p} \nabla \cdot \left(\rho v \frac{v}{\varepsilon_p} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\frac{\eta}{\varepsilon_p} (\nabla v + (\nabla v)^\top) - \frac{2}{3} \frac{\eta}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot v) I \right] - \frac{\eta}{\kappa} v. \quad (3.8)$$

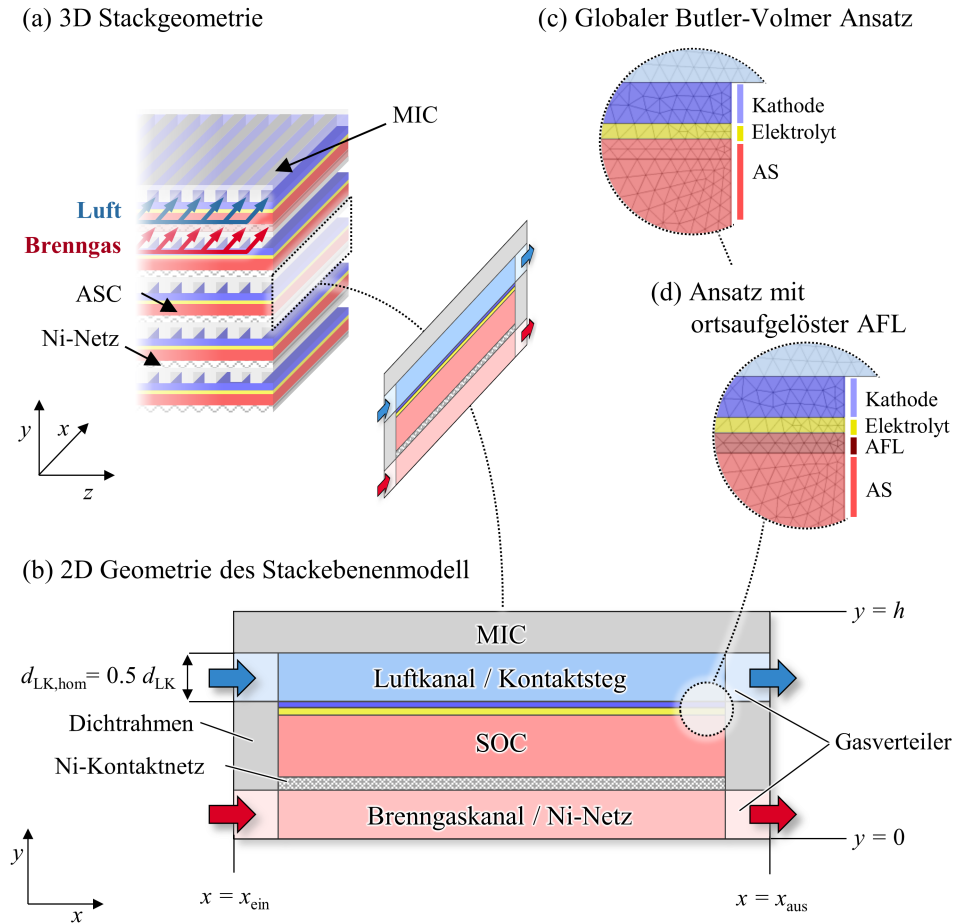


Abbildung 3.5: Darstellung der Modellgeometrie des Stackebenenmodells. Ausgehend vom 3D Stack (a) wird eine mittlere Stackebene modelliert (b). Gradienten in z -Richtung werden vernachlässigt. (c) und (d) zeigen eine Detailansicht der Zellkomponenten für die beiden Modellierungsansätze der brenngasseitigen Elektrochemie (Unterunterabschnitt 3.2.2.2).

In Gleichung 3.7 und 3.8 bezeichnen v den Gasstromgeschwindigkeitsvektor, ρ die Gasdichte, η die dynamische Viskosität, ε_p die Porosität, κ die Permeabilität und I die Einheitsmatrix. Zur Lösung von Gleichung 3.7 und 3.8 werden die Randbedingungen nach Abbildung 3.6 festgelegt. Am Gaseinlass wird ein fester Massenstrom m_{ein} vorgegeben. Die Gasstromgeschwindigkeit berechnet sich aus der Strömungsquerschnittsfläche A und der Dichte ρ :

$$-\int \rho (v \cdot n) \, dA \Big|_{x=x_{\text{ein}}} = m_{\text{ein}}. \quad (3.9)$$

In Gleichung 3.9 bezeichnet n den Normalenvektor der Randfläche. Am Gasauslass wird der konstante Gegendruck $p^\circ = 1.013 \cdot 10^5$ Pa festgelegt:

$$-pI + \eta(\nabla v + (\nabla v)^\top) - \frac{2}{3}\eta(\nabla \cdot v)I \Big|_{x=x_{\text{aus}}} = -p^\circ. \quad (3.10)$$

Die Gasströmung wird unter der Annahme von Haftbedingungen an den Gaskanalwänden und an der Zelloberfläche simuliert:

$$v \Big|_{y=0} = v \Big|_{y=y_{w_1}} = v \Big|_{y=y_{w_2}} = v \Big|_{y=y_{w_3}} = 0. \quad (3.11)$$

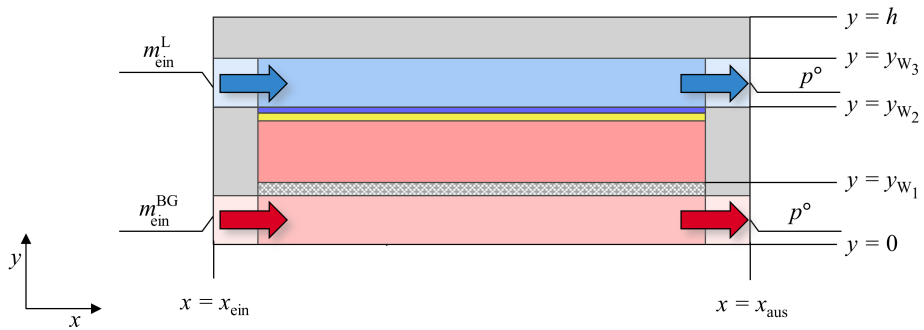


Abbildung 3.6: Randbedingungen zur Lösung von Masse- und Impulsbilanz (Gleichung 3.7 und 3.8)

Luft und Brenngas werden als ideale Gase und Newtonsche Fluide behandelt [Oer68]:

$$\rho = \frac{p}{RT} \sum x_i M_i, \quad (3.12)$$

mit dem Molanteil x_i und der molaren Masse M_i der Gaskomponente i .

Gleichung 3.8 beschreibt die Impulsbilanz für ein poröses Medium mit isotroper Porosität ε_p und Permeabilität κ . Diese Modellparameter werden für die Kontaktnetze anhand ihrer Geometrie abgeschätzt (Tabelle A.1). Für die Gasverteiler gilt $\varepsilon_p = 1$ und $\kappa \rightarrow \infty$, wodurch Gleichung 3.8 in die Navier-Stokes-Gleichung für ein Newtonsches Fluid übergeht [Nie17].

Durch die Kontaktstege ist der Strömungsquerschnitt im Bereich Luftkanal/Kontaktsteg relativ zum Gasverteiler um die Hälfte verringert (Abbildung 3.5). Um das Verhältnis zwischen Luftkanalvolumen und der Zellfläche vor und nach der Homogenisierung in z -Richtung konstant zu halten, wird im 2D Modell mit halber Kanalhöhe gerechnet. In der realen Stackgeometrie wird die Gasströmung durch die Verengung des Strömungsquerschnitts von Gasverteiler zum Bereich der Kontaktstege konvektiv beschleunigt. Diese konvektive Beschleunigung wird

im Modell vernachlässigt. Der Druckverlust durch Wandreibung an den Kontaktstegen wird im Bereich Luftkanal/Kontaktsteg unter der Annahme einer laminaren Strömung mit der Kanalbreite ($b_{LK} = 1.5 \text{ mm}$) über Gleichung 3.13 berücksichtigt [Oer68]:

$$\kappa_{LK} = \frac{b_{LK}^2}{32}. \quad (3.13)$$

3.2.2 Ladungsbilanz

Die Ladungserhaltung wird durch Gleichung 3.14 beschrieben:

$$\nabla \cdot j = 0. \quad (3.14)$$

In Gleichung 3.14 bezeichnet j die elektrische Stromdichte. Die Randbedingungen für Gleichung 3.14 sind in Abbildung 3.7 dargestellt und durch Gleichung 3.15-3.17 am oberen und unteren Rand bzw. an den Stirnseiten der Geometrie definiert:

$$-n \cdot j|_{y=h} = \bar{j}, \quad (3.15)$$

$$\phi_e|_{y=0} = 0, \quad (3.16)$$

$$-n \cdot j|_{x=x_{\text{ein}}} = -n \cdot j|_{x=x_{\text{aus}}} = 0. \quad (3.17)$$

In Gleichung 3.15-3.17 bezeichnen \bar{j} die mittlere Stromdichte und ϕ_e das elektronische Potential.

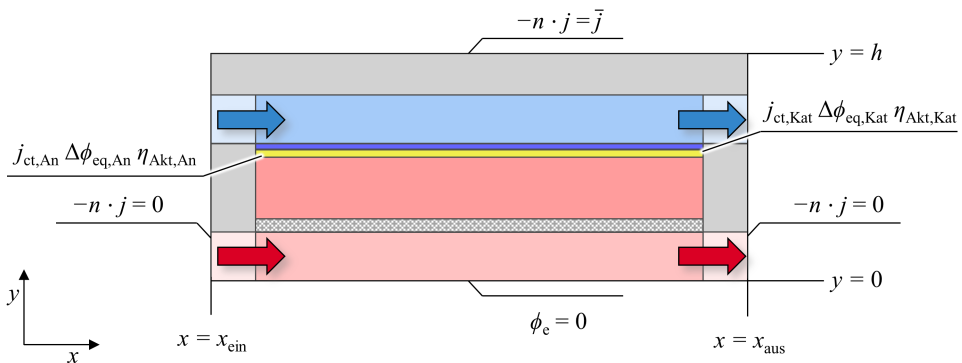


Abbildung 3.7: Randbedingungen zur Lösung der Ladungsbilanz (Gleichung 3.14).

3.2.2.1 Ladungstransport

Im Modell wird der ionische Ladungstransport im Elektrolyten und der elektronische Ladungstransport in den übrigen Komponenten über das ohmsche Gesetz (Gleichung 3.18) beschrieben [Tip15]:

$$j = -\sigma_{e/ion}^{\text{eff}} \nabla \phi_{e/ion}. \quad (3.18)$$

In Gleichung 3.18 wird das ionische Potential mit ϕ_{ion} bezeichnet. Der Ladungstransport in porösen Medien wird über eine effektive elektronische Leitfähigkeit σ_e^{eff} modelliert, welche aus der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma_{e/ion,i}$, dem Volumenanteil ε_i und der Tortuosität τ_i der leitenden Materialphase i berechnet wird:

$$\sigma_{e/ion}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_i}{\tau_i} \sigma_{e/ion,i}. \quad (3.19)$$

Der ionische Transport im ASC-Elektrolyten (Elek) und in der Diffusionsbarriereschicht (DBS) wird über eine effektive ionische Leitfähigkeit zusammengefasst, welche in [Leo10] im Temperaturbereich von 570 bis 800 °C für den betrachteten Zelltyp experimentell bestimmt wurde:

$$\sigma_{ion,ASC}^{\text{eff}} = (d_{\text{Elek,ASC}} + d_{\text{DBS}}) \left(\frac{T}{B_{\text{Ohm}}} \exp\left(\frac{E_{\text{Akt,Ohm}}}{RT}\right) \right)^{-1}. \quad (3.20)$$

In Gleichung 3.20 bezeichnen d_{Elek} bzw. d_{DBS} die Schickdicken des Elektrolyten bzw. der DBS, B_{Ohm} eine Materialkonstante und $E_{\text{Akt,Ohm}}$ die Aktivierungsenergie des ohmschen Transports. Über $\sigma_{\text{Elek,DBS}}^{\text{eff}}$ wird der Widerstandsanteil der Bulkphasen (Elektrolyt und DBS) und der Anteil der Interdiffusionsschicht berücksichtigt, die sich während des Sinterprozesses der DBS zwischen den Bulkphasen ausbildet [Leo10] [Sz19].

Dieser Modellansatz wird von der ASC auf elektrolytgestützte Zellen (ESC) mit höheren Elektrolytdicken übertragen. Dafür werden zunächst die Widerstandsanteile bestimmt, die nicht dem Elektrolyten zuzuordnen sind, und in der effektiven Leitfähigkeit $\sigma_{ion,DBS}^{\text{eff}}$ zusammengefasst. Hierfür wird angenommen, dass die elektrischen Widerstände des Elektrolyten (8YSZ) und sonstige Widerstände (DBS, Interdiffusionsschicht) seriell verschaltet sind:

$$\sigma_{ion,DBS}^{\text{eff}} = d_{\text{DBS}} \left(\frac{T}{B_{\text{Ohm}}} \exp\left(\frac{E_{\text{Akt,Ohm}}}{RT}\right) - \frac{d_{\text{Elek,ASC}}}{\sigma_{ion,8YSZ}} \right)^{-1}. \quad (3.21)$$

Die ionische Leitfähigkeit von 8YSZ wird über Gleichung A.3 bestimmt (siehe Abschnitt A.1). Mit Hilfe von $\sigma_{\text{ion,DBS}}^{\text{eff}}$ kann die effektive Leitfähigkeit für die ESC über Gleichung 3.22 bestimmt werden:

$$\sigma_{\text{ion,ESC}}^{\text{eff}} = (d_{\text{Elek,ESC}} + d_{\text{DBS}}) \left(\frac{d_{\text{Elek,ESC}}}{\sigma_{\text{ion,Elek}}} + \frac{d_{\text{DBS}}}{\sigma_{\text{ion,DBS}}^{\text{eff}}} \right)^{-1}. \quad (3.22)$$

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, können Kontaktwiderstände zwischen den Stackkomponenten zu signifikanten Spannungsverlusten führen. Im F-Design des Forschungszentrum Jülich (Abschnitt 2.6) sind brenngasseitige Kontaktwiderstände zwischen dem Ni-Kontaktnetz und der Ni/8YSZ Anode zu vernachlässigen [Gei19b]. Luftseitige Kontaktverluste zwischen dem MIC und der Kathodenoberfläche werden über einen flächenspezifischen Widerstand (engl. *area specific resistance*, ASR) berücksichtigt. Der Kontaktwiderstand ASR_{Kontakt} wurde für die betrachtete Kontaktierungskonfiguration in [Sic19] experimentell im Temperaturbereich von 600 bis 850 °C bestimmt und kann mit Gleichung 3.23 beschrieben werden:

$$\frac{ASR_{\text{Kontakt}}}{\Omega\text{cm}^2} = 17119 \cdot \exp\left(-0.012 \frac{T}{\text{K}}\right). \quad (3.23)$$

3.2.2.2 Ladungstransfer

In elektrolytnahen Elektrodenbereichen findet (i) der ionische und (ii) der elektronische Ladungstransport und (iii) der Gastransport gekoppelt mit dem (iv) Ladungstransfer statt. Die Eindringtiefe des Ladungstransfers in die poröse Elektrode hängt von der Kinetik der Teilprozesse (i-iv) ab. Im Fall eines schnellen Ladungstransfers, dessen Kinetik stark durch die Elektrodeneigenschaften und durch die Betriebsbedingungen beeinflusst wird, ist diese Eindringtiefe gering [Adl96, Die19b, Die19a]. In Ni/8YSZ Anoden variiert die Eindringtiefe zwischen 10 µm bei 950 °C und 14 µm bei 750 °C, jeweils bei einer Brenngasbefeuchtung von 5 % [Son08, Die19b]. Nach [ES15b] werden Eindringtiefen in LSCF Kathoden im Bereich von 2.3 bis 10 µm zwischen 600 und 900 °C erreicht.

Der elektrochemische Ladungstransfer kann über eine globale Modellierung der Teilprozesse (i-iv) beschrieben werden. In diesem Ansatz, welcher im Folgenden als globaler Butler-Volmer Ansatz bezeichnet wird, wird die Eindringtiefe des Ladungstransfers in das Elektrodenvolumen vernachlässigt. Somit wird angenommen, dass der Ladungstransfer lediglich an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche stattfindet (Abbildung 3.5 (c)).

Neben diesem globalen Butler-Volmer Ansatz wird die Kinetik des anodenseitigen Ladungstransfers in der vorliegenden Arbeit auf eine zweite Art modelliert. In diesem Ansatz wird die Anodenfunktionsschicht (AFL) orts aufgelöst abgebildet (Abbildung 3.5 (d)). Die Teilprozesse (i-iv), die in der AFL und im Anodensubstrat (AS) stattfinden, werden durch Modellgleichungen

individuell berücksichtigt und in direkter Abhängigkeit der Mikrostruktur- und Materialeigenschaften der zweischichtigen Anode berechnet. Daher ist der Ansatz, welcher im Folgenden als Ansatz mit orts aufgelöster AFL bezeichnet wird, auf jegliche Materialkombination und Mikrostruktur von AS und AFL übertragbar.

Globaler Butler-Volmer Ansatz Die Ladungstransferstromdichte j_{ct} (engl. *charge transfer*, ct) wird über die Butler-Volmer Gleichung beschrieben [Bre17]:

$$j_{ct,EI} = j_{0,EI} \left[\exp \left(\alpha_{EI} \frac{n_e F}{RT} \eta_{Akt,EI} \right) - \exp \left(- (1 - \alpha_{EI}) \frac{n_e F}{RT} \eta_{Akt,EI} \right) \right] \quad (3.24)$$

In Gleichung 3.24 bezeichnet $j_{0,EI}$ die Austauschstromdichte, α_{EI} den Ladungstransferkoeffizienten, n_e die Anzahl an transferierten Ladungen pro umgesetzt Gasmolekül (Gleichung 2.1 (Kathode): $n_e = 4$; Gleichung 2.2 (Anode): $n_e = 2$) und F die Faraday-Konstante. Die Austauschstromdichte $j_{0,EI}$ wird unter der Annahme berechnet, dass lediglich H_2 im SOFC- und H_2O im SOEC-Betrieb auf Brenngasseite und O_2 auf Luftseite elektrochemisch umgewandelt werden [Kro11, Jan06]:

$$j_{0,Kat} = \gamma_{Kat} \left(\frac{p_{O_2,Kat/Elek}}{p^\circ} \right)^m \exp \left(- \frac{E_{Akt,Kat}}{RT} \right), \quad (3.25)$$

$$j_{0,An} = \gamma_{An} \left(\frac{p_{H_2,An/Elek}}{p^\circ} \right)^a \left(\frac{p_{H_2O,An/Elek}}{p^\circ} \right)^b \exp \left(- \frac{E_{Akt,An}}{RT} \right). \quad (3.26)$$

In Gleichung 3.25 und 3.26 wird die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte $j_{0,EI}$ durch den präexponentiellen Faktor γ_{EI} und die Aktivierungsenergie $E_{Akt,EI}$ definiert. Die Reaktionsordnungen für Sauerstoff, Wasserstoff bzw. Wasserdampf werden mit m , a bzw. b bezeichnet. Der globale Butler-Volmer Ansatz wurde in [Leo10] über EIS-Messungen an Laborzellen parametrisiert. Eine Auflistung der Parameter ist in Abschnitt A.1 (Tabelle A.3) zu finden.

Ansatz mit orts aufgelöster AFL Im Ansatz mit orts aufgelöster AFL wird die flächenspezifische Ladungstransferstromdichte ($[j_{ct,An}] = \text{Am}^{-2}$) durch die volumenspezifische Ladungstransferstromdichte ($[\hat{j}_{ct,An}] = \text{Am}^{-3}$) ersetzt:

$$\hat{j}_{ct,An} = \frac{l_{TPB}}{LSR_{ct}} \frac{RT}{n_e F} \left[\exp \left(\hat{\alpha}_{An} \frac{n_e F}{RT} \eta_{Akt,An} \right) - \exp \left(- (1 - \hat{\alpha}_{An}) \frac{n_e F}{RT} \eta_{Akt,An} \right) \right]. \quad (3.27)$$

Über Gleichung 3.27 wird die Kinetik des Ladungstransfers in Abhängigkeit der volumenspezifischen Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} und des linienspezifischen Widerstands LSR_{ct} (engl. *line specific resistance*, *LSR*) bestimmt. Gleichung 3.28 gibt LSR_{ct} in Abhängigkeit der Temperatur und der Gaszusammensetzung an:

$$LSR_{\text{ct}} = \hat{\gamma}_{\text{An}} \left(\frac{p_{\text{H}_2, \text{An}/\text{Elek}}}{p^\circ} \right)^{-\hat{a}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{An}/\text{Elek}}}{p^\circ} \right)^{-\hat{b}} \exp \left(\frac{\hat{E}_{\text{Akt}, \text{An}}}{RT} \right). \quad (3.28)$$

Der Ladungstransferkoeffizient $\hat{\alpha}$, der präexponentielle Faktor $\hat{\gamma}$, die Aktivierungsenergie $\hat{E}_{\text{Akt}, \text{An}}$ und die Reaktionsordnungen \hat{a} und \hat{b} in Gleichung 3.27 und 3.28 wurden in der Arbeit von Utz [Utz11b] an lithographisch hergestellten Ni/8YSZ Modellanoden mit einer definierten Dreiphasengrenzlänge mittels EIS-Messungen bestimmt. Für AS und AFL der ASCs des Forschungszentrum Jülich wurde die Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} mittels FIB/REM-Tomographie in [Joo14a, Joo17] ermittelt. Die Parameter sind in Abschnitt A.1 (Tabelle A.3) aufgelistet.

3.2.3 Stoffbilanz

Die Stoffbilanz wird auf der Brenngasseite für sechs Gaskomponenten (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 und N_2) und auf der Luftseite für zwei Komponenten (O_2 und N_2) modelliert. Ausgedrückt für die Gaskomponente i lautet die entsprechende Bilanz:

$$\nabla \cdot (c_i \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = \nu_{k,i} R_k. \quad (3.29)$$

Die linke Seite von Gleichung 3.29 erfasst den Stoffstromdichtevektor durch Diffusion \mathbf{N}_i und den konvektiven Transportterm, welcher sich aus der molaren Konzentration c_i und aus dem Gasstromgeschwindigkeitsvektor \mathbf{v} zusammensetzt. Die rechte Seite von Gleichung 3.29 berücksichtigt Änderungen der Stoffmenge durch die volumetrischen Reaktionsrate R_k und den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{k,i}$ der Komponente i bezüglich der Reaktion k .

Die Randbedingungen zur Lösung von Gleichung 3.29 sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Am Gaseinlass werden feste Stoffmengenkonzentrationen angenommen, welche sich aus definierten Molanteilen $x_{i, \text{ein}}$ und der molaren, idealen Gasdichte zusammensetzt:

$$c_i \Big|_{x=x_{\text{ein}}} = x_{i, \text{ein}} \frac{p}{RT}. \quad (3.30)$$

Am Auslass werden keine Diffusionsströme angenommen:

$$-n \cdot \mathbf{N}_i \Big|_{x=x_{\text{aus}}} = 0. \quad (3.31)$$

Die Änderung der Stoffmenge durch den luftseitigen Ladungstransfer (Gleichung 2.1) wird durch eine flächenspezifische Reaktionsrate r_{ct,O_2} an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche modelliert:

$$-n \cdot N_{\text{O}_2} \Big|_{\text{Kat}/\text{Elek}} = r_{\text{ct},\text{O}_2} = -\frac{j_{\text{ct},\text{Kat}}}{4F}. \quad (3.32)$$

In analoger Weise wird für den globalen Butler-Volmer Ansatz (Unterunterabschnitt 3.2.2.2) an der Anoden/Elektrolyt-Grenzfläche eine flächenspezifische Reaktionsrate für H_2 und H_2O definiert:

$$-n \cdot N_{\text{H}_2} \Big|_{\text{An}/\text{Elek}} = r_{\text{ct},\text{H}_2} = -\frac{j_{\text{ct},\text{An}}}{2F}, \quad (3.33)$$

$$-n \cdot N_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{\text{An}/\text{Elek}} = r_{\text{ct},\text{H}_2\text{O}} = \frac{j_{\text{ct},\text{An}}}{2F}. \quad (3.34)$$

Für die Modellierung der orts aufgelösten AFL (Unterunterabschnitt 3.2.2.2) wird der Umsatz durch den Ladungstransfer als volumenspezifische Reaktionsrate in AFL und AS implementiert:

$$R_{\text{ct},\text{H}_2} = -\frac{\widehat{j}_{\text{ct},\text{An}}}{2F}, \quad (3.35)$$

$$R_{\text{ct},\text{H}_2\text{O}} = \frac{\widehat{j}_{\text{ct},\text{An}}}{2F}. \quad (3.36)$$

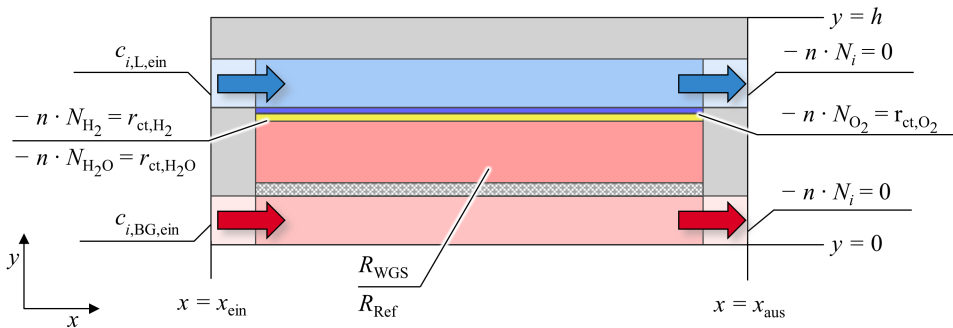


Abbildung 3.8: Randbedingungen und Quellterme zur Lösung der Stoffmengenbilanz der Gaskomponenten (Gleichung 3.29).

3.2.3.1 Stofftransport

Die Kinetik der Gaskdiffusion in den Gaskanälen und Kontaktnetzen wird über die Stefan-Maxwell-Gleichung modelliert [Kri97]:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{\frac{p}{RT} \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{ij}} = -\nabla x_i - (x_i - \omega_i) \frac{\nabla p}{p}. \quad (3.37)$$

In Gleichung 3.37 bezeichnen ε_p die Porosität, τ_p die Tortuosität der Gasphase und ω_i den Massenanteil der Komponente i . Die binären Diffusionskoeffizienten werden über die Chapman-Enskog Relation bestimmt [Fer54]:

$$D_{ij} = 1.868 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \frac{\left(\frac{T}{K}\right)^{1.5} \sqrt{\left(\frac{M_i}{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}\right)^{-1} + \left(\frac{M_j}{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}\right)^{-1}}}{\frac{p}{p^\circ} \left(\frac{\sigma_{ij}}{10^{-10} \text{ m}}\right)^2 \Omega_{ij}} \quad (3.38)$$

In Gleichung 3.38 bezeichnet M_i die molare Masse der Komponente i , σ_{ij} den mittleren Stoßdurchmesser und Ω_{ij} das Stoßintegral zwischen i und j (Abschnitt A.1, Unterabschnitt A.1.1).

In den Elektroden werden aufgrund der vergleichbaren Längenskala des Porendurchmessers und der mittleren freie Weglänge (Knudsen-Zahl zwischen 0.3 und 0.7) sowohl intermolekulare Diffusion als auch Knudsen-Diffusion in der Stofftransportkinetik berücksichtigt. Ein weit verbreiteter Modellansatz zur Beschreibung des Stofftransports in porösen Medien ist das Dusty-Gas Modell (DGM) [Mas67]. Dieses Modell abstrahiert die poröse Struktur als große, gleichverteilte Gaskomponente. Mit dieser Abstraktion wird neben dem diffusiven Transport auch der konvektive Stofftransport in den Elektroden modelliert. Das DGM ist im Modell in der vorgeschlagenen Form von Zhu implementiert [Zhu05]:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{ij}} + \frac{N_i}{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{\text{Kn},i}} = -\nabla c_i - \frac{c_i}{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{\text{Kn},i}} \frac{\kappa}{\eta} \nabla p. \quad (3.39)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient $D_{\text{Kn},i}$ wird in Abhängigkeit des Porendurchmessers d_p nach Gleichung 3.40 bestimmt:

$$D_{\text{Kn},i} = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (3.40)$$

Aus Gleichung 3.39 kann eine explizite Gleichung für N_i formuliert werden:

$$N_i = - \sum_{j=1}^n D_{ij}^{\text{DGM}} \nabla c_j - \left(\sum_{j=1}^n D_{ij}^{\text{DGM}} \frac{c_j}{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{\text{Kn},i}} \right) \frac{\kappa}{\eta} \nabla p. \quad (3.41)$$

In Gleichung 3.41 bezeichnet D_{ij}^{DGM} den DGM-Diffusionskoeffizienten, welcher aus der Inversen der Matrix H mit den Koeffizienten h_{ij} bestimmt werden kann:

$$D_{ij}^{\text{DGM}} = H^{-1}, \quad (3.42)$$

$$h_{ij} = \left(\frac{1}{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{\text{Kn},i}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{ik}} \right) \delta_{ij} + \frac{x_i}{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{ij}} (\delta_{ij} - 1). \quad (3.43)$$

In Gleichung 3.43 bezeichnet δ_{ij} das Kronecker-Delta. Die für den Stofftransport in den Elektroden wichtigen Mikrostrukturparameter wurden für die betrachtete ASC in [Joo11, Joo12] bestimmt. Eine Übersicht der Parameter ist in Abschnitt A.1 (Tabelle A.1) gegeben.

3.2.3.2 Kinetik der katalytischen Reformierungsreaktionen

Die Änderung der Gaszusammensetzung durch katalytischen Reformierungsreaktionen (Abschnitt 2.5) sind in Gleichung 3.29 über volumenspezifische Reaktionsraten berücksichtigt, wobei homogene Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden [Hab08]. Die Kinetik der Wassergas-Shift Reaktion (WGS) in der porösen Anode wird auf Basis des Ansatzes von Lehnert [Leh00] beschrieben. Die Reaktionsrate der Methan-Dampf-Reformierung R_{Ref} wird mit dem Zeitgesetz von Timmermann berechnet, das am behandelten Zelltyp über Gasumsatzmessungen aufgestellt wurde [Tim09, Tim10]:

$$R_{\text{WGS}} = k_{\text{WGS}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{K_{\text{eq,WGS}}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \right), \quad (3.44)$$

$$R_{\text{Ref}} = k_{\text{Ref}} \left(p_{\text{CH}_4} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_{\text{eq,Ref}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (3.45)$$

In Gleichung 3.44 und 3.45 bezeichnet p_i den Partialdruck der Komponente i . Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion k_{WGS} bzw. k_{Ref} werden jeweils über einen Arrhenius-Ansatz modelliert:

$$k_{\text{WGS}} = A_{\text{WGS}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Akt,WGS}}}{RT}\right), \quad (3.46)$$

$$k_{\text{Ref}} = A_{\text{Ref}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Akt,Ref}}}{RT}\right). \quad (3.47)$$

Die Frequenzfaktoren A_{WGS} und A_{Ref} sowie die Aktivierungsenergien $E_{\text{Akt,WGS}}$ und $E_{\text{Akt,Ref}}$ wurden individuell für die verwendeten Testzellen über Gasumsatzmessungen entlang des Brenngaskanals bestimmt [Gei15, Tim09]. Diese Analysen wurden an dem Teststand durchgeführt, der in Unterabschnitt 4.1.2 vorgestellt wird. Die Parameter zur Beschreibung der Reformierungskinetik sind in Abschnitt A.1 (Tabelle A.3) aufgelistet. Über den Gleichgewichtskoeffizienten $K_{eq,k}$ der jeweiligen Reaktion werden Hin- und Rückreaktion berücksichtigt. Zur Berechnung von $K_{eq,k}$ über Gleichung 3.48 wurden jeweils Werte der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_k$ und Reaktionsentropie $\Delta_R S_k$ von WGS und Ref bei $p = p^\circ$ der thermodynamischen Datenbank MALT® entnommen [Yok02, Ste10]:

$$K_{eq,k} = \exp\left(-\frac{\Delta_R H_k}{RT} + \frac{\Delta_R S_k}{R}\right). \quad (3.48)$$

Die Gleichgewichtskoeffizienten werden in Form von Gleichung 3.49 und 3.50 in das Modell implementiert, welche sich aus dem jeweiligen Fit für WGS und Ref an Gleichung 3.48 ergeben:

$$K_{eq,\text{WGS}} = \exp\left(-4.235 + \frac{4521 \text{ K}}{T} + 0.0999\right), \quad (3.49)$$

$$K_{eq,\text{Ref}} = \exp\left(-30.52 + \frac{27350 \text{ K}}{T}\right) (p^\circ)^2. \quad (3.50)$$

3.2.4 Energiebilanz

Zur Bestimmung der räumlichen Temperaturverteilung wird die Energiebilanz für den stationären Zustand im Modell implementiert [Spa75]:

$$\nabla \cdot (\rho c_p T v) + \nabla \cdot q_{\text{kond}} = Q^S. \quad (3.51)$$

Die linke Seite von Gleichung 3.51 setzt sich aus dem konvektiven Wärmetransportterm und dem Wärmestromdichtevektor durch Wärmeleitung q_{kond} zusammen. Auf der rechten Seite der Energiebilanz werden volumetrische Wärmequellterme Q^S zusammengefasst. Randbedingun-

gen und Wärmequellterme sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Am Gaseinlass wird eine feste Gaseinlasstemperatur T_{ein} angenommen:

$$T|_{x=x_{\text{ein}}} = T_{\text{ein}}. \quad (3.52)$$

Am Gasauslass und an den Stirnseiten der Stackgeometrie wird eine adiabate Randbedingung festgelegt:

$$-n \cdot q_{\text{kond}}|_{x=x_{\text{aus}}} = 0. \quad (3.53)$$

Eine periodische Randbedingung am oberen ($y = h$) und unteren Rand ($y = 0$) der Geometrie modelliert die thermische Wechselwirkung mit benachbarten Stackebenen:

$$-n \cdot q_{\text{kond}}|_{y=h} = n \cdot q_{\text{kond}}|_{y=0}. \quad (3.54)$$

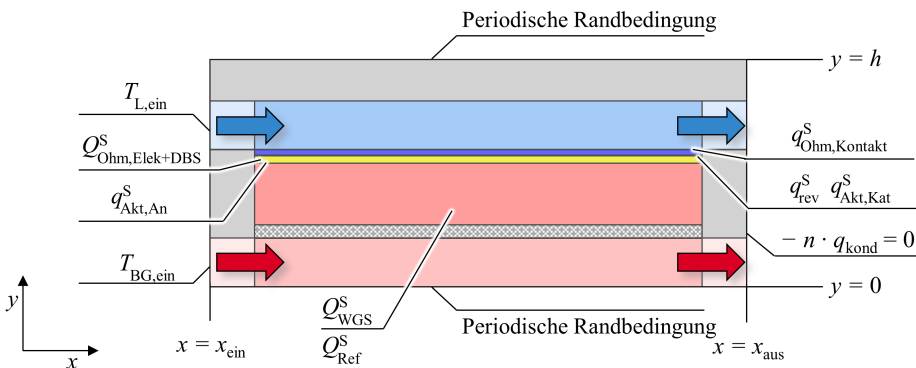


Abbildung 3.9: Randbedingungen und Quellterme zur Lösung der Energiebilanz (Gleichung 3.51).

3.2.4.1 Wärmetransport

In der Wärmeübertragung wird zwischen (i) der Wärmeleitung innerhalb eines Körpers, (ii) dem konvektiven Wärmetransport zwischen einer begrenzenden Oberfläche und einem relativ dazu bewegten Fluid und (iii) der Wärmestrahlung unterschieden [Bae19, Spa75]. Letztere beschreibt die Wärmeübertragung durch elektromagnetische Strahlung. Der Einfluss der Wärmestrahlung auf den Wärmetransport innerhalb der Gaskanäle wurde unter der Annahme von schwarzen Oberflächen ($\epsilon_{\text{rad}} = 1$) abgeschätzt (Abschnitt A.3). Für diesen theoretischen Fall wird das Maximum an Wärmestrahlung zwischen den Oberflächen übertragen [Spa75, Dam05]. Aufgrund der kleinskaligen Kanalhöhe und der hohen Wärmeleitfähigkeit des MICs bzw. des

Nickel-Netzes (siehe Abschnitt A.1, Tabelle A.4) werden nur etwa 2% der Wärme durch Schwarzkörperstrahlung senkrecht zur Zelloberfläche (y -Richtung) transportiert. Bezüglich der Wärmestrahlung entlang der Gasstromrichtung (x -Richtung) führen kleine Sichtfaktoren der Festkörperoberflächen zu einem vernachlässigbaren Strahlungsbeitrag. Die Absorption von Wärmestrahlung durch die Gase wird aufgrund der geringen Kanalhöhe nicht beachtet. Daher wird der Strahlungseinfluss innerhalb der Modellgeometrie vernachlässigt.

Die Wärmeleitung wird über das Fouriersche Gesetz modelliert [Spa75]:

$$q_{\text{kond}} = \frac{Q_{\text{kond}}}{A_{\perp}} = -k\nabla T, \quad (3.55)$$

wobei der Wärmestromdichtevektor durch Leitung q_{kond} über den Wärmestromvektor durch Leitung Q_{kond} und die senkrecht dazu stehende Fläche A_{\perp} definiert ist. q_{kond} ist proportional zum negativen Temperaturgradienten ∇T . Die Proportionalitätskonstante ist die materialspezifische Wärmeleitfähigkeit k .

Der konvektive Wärmetransport, welcher sich aus der Dichte ρ , der spezifischen Wärmekapazität c_p und dem Geschwindigkeitsvektor der Gasströmung v zusammensetzt, wird lediglich in den Gaskanälen und Kontaktnetzen berücksichtigt. Die Modellbereiche, die sowohl Gaskanal, als auch Kontaktstege bzw. Kontaktnetze beinhalten, werden homogenisiert als poröse Medien behandelt, wobei angenommen wird, dass sich Fest- und Gasphase im thermischen Gleichgewicht befinden ($T_{\text{fest}} = T_{\text{gas}}$). Die Wärmeleitung in diesen Modellbereichen wird mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit k^{eff} modelliert:

$$k^{\text{eff}} = k_{\text{fest}} (1 - \varepsilon_p) + k_{\text{gas}} \varepsilon_p, \quad (3.56)$$

wobei k_{fest} bzw. k_{gas} die Wärmeleitfähigkeit der Fest- bzw. Gasphase bezeichnen. Die Wärmeleitung in den porösen Elektroden wird ebenfalls über Effektivwerte modelliert, welche über das Mikrostrukturmodell bestimmt wurden (Abschnitt 3.1).

Wie in Unterabschnitt 3.2.1 beschrieben, wird zur Modellierung der Luftströmung die halbe Kanalhöhe verwendet. Durch diese Geometrieänderung wird die Wärmeleitungskinetik im Bereich des Luftkanals und der Kontaktstege beeinflusst. Mit dem Ziel, den Wärmeleitungswiderstand vor und nach der Halbierung der Kanalhöhe konstant zu lassen, wird mit einer modifizierten, effektiven Wärmeleitfähigkeit $k_{\text{mod},y}^{\text{eff}}$ gerechnet. Diese wird so gewählt, dass unter dem Temperaturgradienten in y -Richtung für die homogenisierte Geometrie (Abbildung 3.10 (b)) mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit k_y^{eff} (Gleichung 3.56) und für die homogenisierte Geometrie mit halber Kanalhöhe dieselbe Wärmestromdichte q_y vorliegt (Abbildung 3.10 (c)). Unter der Annahme eines linearen Temperaturgradienten in y -Richtung folgt aus dem Fourierschen Gesetz (Gleichung 3.55):

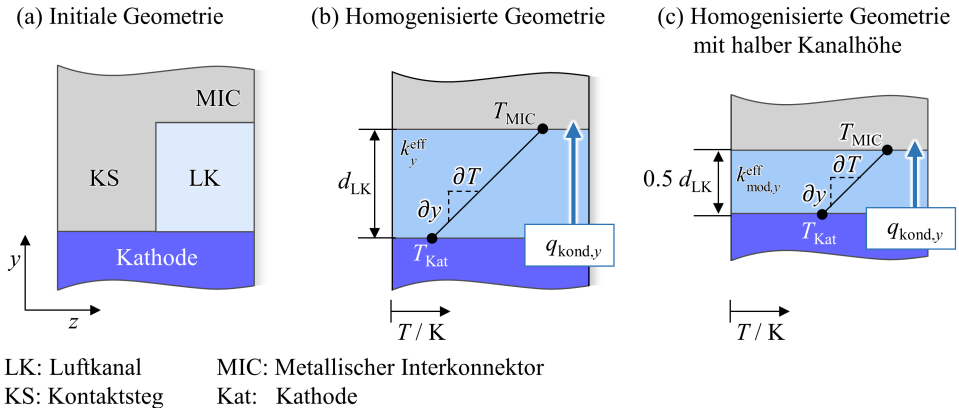


Abbildung 3.10: Veranschaulichung der Homogenisierung der Luftkanäle und Kontaktstege. Im 2D Modell wird dieser Bereich als poröses Medium modelliert (b). Durch die Modellierung mit halber Kanalhöhe (Unterabschnitt 3.2.1) muss die Wärmeleitfähigkeit in y -Richtung angepasst werden (c).

$$\begin{aligned}
 -k_y^{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial y} &= -k_{\text{mod},y}^{\text{eff}} \frac{\partial T}{0.5 \partial y} \\
 k_{\text{mod},y}^{\text{eff}} &= 0.5 \cdot k_y^{\text{eff}}
 \end{aligned}
 \tag{3.57}$$

3.2.4.2 Wärmequellterme

Wärmequellen und -senken durch die elektrochemischen Verluste und katalytischen Reformierungsreaktionen sind im Modell über gekoppelte Wärmequellterme implementiert. Während volumenspezifische Wärmequellen Q^S explizit in Gleichung 3.51 enthalten sind, werden flächenspezifische Wärmequellen q^S an den Grenzflächen zwischen Stackebenenkomponenten (Kathode, Elektrolyt, Anode, Kontaktsteg, Gaskanäle, MIC) implementiert. Für die Grenzfläche zwischen den Stackebenenkomponenten c und d gilt:

$$k_c \frac{dT}{dy} \Big|_c - k_d \frac{dT}{dy} \Big|_d = q^S.
 \tag{3.58}$$

Die reversible Wärme q_{rev}^S durch die elektrochemische Reaktion stellt betragsmäßig einen großen Anteil der Wärmequellen und -senken während des SOC-Prozesses dar, wobei im SOFC-Betrieb die Reaktion exotherm und im SOEC-Betrieb endotherm abläuft (Gleichung 2.3). Im SOFC-Betrieb wird unter den konventionellen Betriebsbedingungen durch die Elektroreduktion von O_2 (Gleichung 2.1) Wärme freigesetzt, während die Elektrooxidation von H_2 schwach endotherm abläuft (Gleichung 2.2) [Dau06]. Die Reaktionswärme der beiden Ladungstransferre-

aktionen ist über experimentelle Werte abschätzbar, wobei entsprechende Daten nur für wenige Temperaturen und Gaszusammensetzungen in der Literatur vorhanden sind [Bes07, Tak89]. Um die reversible Wärme in Abhängigkeit der Partialdrücke der beteiligen Gaskomponenten, der Temperatur und der lokalen elektrischen Stromdichte wiedergeben zu können, wird in dieser Arbeit daher die reversible Wärme $q_{\text{rev}}^{\text{S}}$ aus der Entropiebilanz der Nettoreaktion (Gleichung 2.3) bestimmt und der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche zugeordnet:

$$q_{\text{rev}}^{\text{S}} = -T \left(S_{\text{H}_2\text{O,An/Elek}} - S_{\text{H}_2,\text{An/Elek}} - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2,\text{Kat/Elek}} \right) \frac{j_{\text{ct,Kat}}}{2F}. \quad (3.59)$$

Die molaren Entropien S_i werden ausgehend vom Standardzustand ($p^\circ = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T^\circ = 298.15 \text{ K}$) unter der Annahme idealer Gase berechnet [Ste13]:

$$S_i = S_i^\circ(p^\circ, T^\circ) + c_{p,i} M_i \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right) - R \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right). \quad (3.60)$$

Durch Gleichung 3.59 und 3.60 wird die gesteigerte Wärmefreisetzung während der elektrochemischen Reaktion in Folge der Diffusionsverluste, sowie dem Verlust durch die Änderung der Nernst-Spannung berücksichtigt (Unterabschnitt 2.2.3 und 2.2.4).

Irreversibilitäten beim Überwinden der Helmholtz-Doppelschichten während des Ladungstransfers (Unterabschnitt 2.2.2) werden als weitere Wärmequelle an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche:

$$q_{\text{Akt,Kat}}^{\text{S}} = j_{\text{ct,Kat}} \cdot \eta_{\text{Akt,Kat}}, \quad (3.61)$$

bzw. an der Anode/Elektrolyt-Grenzfläche implementiert:

$$q_{\text{Akt,An}}^{\text{S}} = j_{\text{ct,An}} \cdot \eta_{\text{Akt,An}}. \quad (3.62)$$

Für den Modellierungsansatz mit orts aufgelöster AFL (Unterunterabschnitt 3.2.2.2) wird die volumetrische Wärmequelle $Q_{\text{Akt,An}}^{\text{S}}$ definiert:

$$Q_{\text{Akt,An}}^{\text{S}} = \hat{j}_{\text{ct,An}} \cdot \eta_{\text{Akt,An}}. \quad (3.63)$$

Innerhalb der Anode wird im Reformatbetrieb die Reaktionswärme aus der schwach exothermen Wassergas-Shift Reaktion (WGS) und der stark endothermen Methan-Dampf-Reformierung (Ref) über das Produkt aus der jeweiligen Reaktionsrate (Unterabschnitt 3.2.3) und der Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$ berechnet:

$$Q_{\text{WGS}}^{\text{S}} = -R_{\text{WGS}} \cdot \Delta_{\text{R}}H_{\text{WGS}}, \quad (3.64)$$

$$Q_{\text{Ref}}^{\text{S}} = -R_{\text{Ref}} \cdot \Delta_{\text{R}}H_{\text{Ref}}. \quad (3.65)$$

Die Reaktionsenthalpien werden in Abhängigkeit der Temperatur mit Daten der thermodynamischen Datenbank MALT® bestimmt [Yok02]:

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{WGS}}/\text{kJ mol}^{-1} = 0.0094 (T/\text{K}) - 44.326, \quad (3.66)$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{Ref}}/\text{kJ mol}^{-1} = -2 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 0.0458 (T/\text{K}) + 197.38. \quad (3.67)$$

Joulesche Erwärmung in Folge des Ladungstransports wird lediglich im Elektrolyten berücksichtigt:

$$Q_{\text{Ohm, Elek+DBS}}^{\text{S}} = \frac{j_{\text{ion}}^2}{\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}}}. \quad (3.68)$$

An der Grenzfläche zwischen MIC und Kathode wird die flächenspezifische Wärmequelle $q_{\text{Ohm, Kontakt}}^{\text{S}}$, die durch den Kontaktwiderstand hervorgerufen wird, implementiert:

$$q_{\text{Ohm, Kontakt}}^{\text{S}} = j_{\text{e}}^2 A S R_{\text{Kontakt}}. \quad (3.69)$$

3.2.5 Modellanpassung an die Teststandsumgebung

Das Stackebenenmodell wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit über verschiedene experimentelle Methoden wie die Messung von Strom-Spannungskennlinien, Gasumsatz- und Temperaturmessungen validiert (Abschnitt 5.2). Einige dieser Methoden sind in der Systemumgebung kaum realisierbar, weswegen die entsprechenden Messungen an Stacks des Forschungszentrum Jülich bzw. an Einzelzellen unter Ofenatmosphäre durchgeführt wurden. Während in technischen SOC-Anwendungen die Verwendung einer wärmedämmenden Verkleidung (engl. *hot box*) zu vernachlässigbaren Wärmeverlusten führt, muss hinsichtlich der Modellvalidierung die thermische Wechselwirkung zwischen der Ofenatmosphäre (Temperatur T_0) und den Gehäuse- bzw. Stackoberflächen beachtet werden. Dafür wird an den festen Geometrieoberflächen der Wärmeübergang durch freie Konvektion und Wärmestrahlung berücksichtigt. Diese Wärmeströme werden sowohl an den Stirnseiten des Modells ($x = x_{\text{ein}}$ und $x = x_{\text{aus}}$) als auch senkrecht zur Gasstromrichtung (z -Richtung) modelliert (Abbildung 3.11).

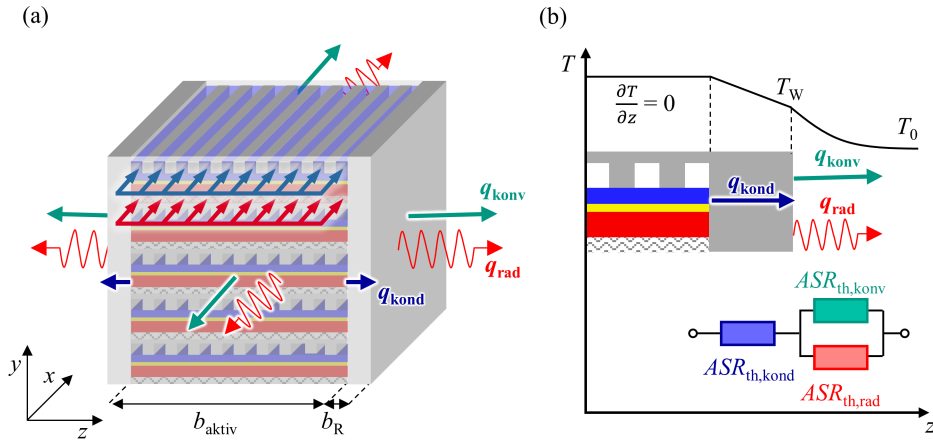


Abbildung 3.11: (a) Berücksichtigte Wärmeströme vom Stack an die Umgebung unter den Versuchsbedingungen der Validierungsmessungen. Die Wärmeströme werden sowohl an den Stirnseiten der Geometrie (yz -Ebene) als auch in der homogenisierten Ebene senkrecht zur Gasstromrichtung (xy -Ebene) berücksichtigt. (b) Angenommenes Temperaturprofil in z -Richtung zur Modellierung des Wärmedurchgangs über flächenspezifische Wärmetransportwiderstände ASR_{th} .

An den Stirnseiten des Modells wird die adiabate Randbedingung (Gleichung 3.53) durch die Summe aus der Wärmestromdichte durch Strahlung q_{rad} und der Wärmestromdichte durch freie Konvektion q_{konv} ersetzt:

$$-n \cdot q_{\text{kond}} \Big|_{x=x_{\text{ein}}} = -n \cdot q_{\text{kond}} \Big|_{x=x_{\text{aus}}} = q_{\text{rad}} + q_{\text{konv}}. \quad (3.70)$$

q_{rad} wird unter der Annahme von grauen Oberflächen mit der Emissivität ϵ_{rad} berechnet [Spa75]:

$$q_{\text{rad}} = \epsilon_{\text{rad}} \sigma_{\text{rad}} (T_0^4 - T^4). \quad (3.71)$$

Die Emissivität ϵ_{rad} der relevanten Materialien ist Abschnitt A.1 (Tabelle A.4) zu entnehmen. Die Wärmestromdichte durch freie Konvektion q_{konv} wird mit Hilfe des Wärmeübergangskoeffizienten α_{konv} berechnet [Spa75]:

$$q_{\text{konv}} = \alpha_{\text{konv}} (T_0 - T). \quad (3.72)$$

Die Bestimmung von α_{konv} folgt einer analytischen Korrelation für den Wärmeübergang durch freie Konvektion an vertikalen Flächen, die dem VDI Wärmeatlas [Ver06a] entnommen wurde und in Abschnitt A.2 erläutert ist. Werte des Wärmeübergangskoeffizienten für unterschiedliche

Temperaturen T unter einer festen Umgebungstemperatur $T_0 = 700^\circ\text{C}$ sind in Abschnitt A.2 (Tabelle A.8) zu finden.

Zur Berücksichtigung der Wärmeverluste an die Umgebung in die homogenisierte Raumrichtung des 2D Modells (z -Richtung, Abbildung 3.11) werden zwei Annahmen getroffen: (i) der Temperaturgradient in z -Richtung über der aktiven Zellbreite b_{aktiv} ist null. (ii) Im Bereich des Dichtrahmens mit der Breite b_R liegt ein in z -Richtung verlaufender, linearer, Temperaturgradient vor, wodurch die Wärme durch Wärmeleitung in Richtung der Stackoberfläche transportiert wird. Unter diesen Annahmen kann der Wärmedurchgang vom aktiven Zellbereich mit der Temperatur T an die Ofenatmosphäre mit der Temperatur T_0 aus den flächenspezifischen Wärmetransportwiderständen durch Wärmeleitung im Dichtrahmen $ASR_{\text{th,kond}}$, durch freie Konvektion $ASR_{\text{th,konv}}$ und durch Wärmestrahlung $ASR_{\text{th,rad}}$ an der Stackoberfläche gemäß der in Abbildung 3.11 dargestellten Verschaltung berechnet werden [Spa75]:

$$q_z = \left(ASR_{\text{th,kond}} + \frac{ASR_{\text{th,konv}} \cdot ASR_{\text{th,rad}}}{ASR_{\text{th,konv}} + ASR_{\text{th,rad}}} \right)^{-1} (T_0 - T). \quad (3.73)$$

Für die Wärmetransportwiderstände gilt [Spa75]:

$$ASR_{\text{th,kond}} = \frac{b_R}{k_R}, \quad (3.74)$$

$$ASR_{\text{th,konv}} = \frac{1}{\alpha_{\text{konv}}}, \quad (3.75)$$

$$ASR_{\text{th,rad}} = \frac{T_0 - T}{\epsilon_{\text{rad}} \sigma_{\text{rad}} (T_0^4 - T^4)}. \quad (3.76)$$

In Gleichung 3.74 bezeichnet k_R die Wärmeleitfähigkeit des Dichtrahmens (Stack: Crofer 22 APU, Einzelzellmesstand: Al_2O_3 , Abschnitt A.1, Tabelle A.4). Die Wärmestromdichte in z -Richtung q_z wird in die Energiebilanz (Gleichung 3.51) über die volumetrische Wärmesenke Q_z^S eingebunden:

$$Q_z^S = 2 \cdot \frac{q_z}{b_{\text{aktiv}}}. \quad (3.77)$$

In Gleichung 3.77 wird q_z auf die aktive Zellbreite b_{aktiv} bezogen. q_z wird für die Vorder- und Rückseite des Stacks berücksichtigt (Faktor 2 in Gleichung 3.77).

Eine schematische Skizze der Modellgeometrie, die auf den Teststand von Einzelzellen mit einer aktiven Zellfläche von 16cm^2 angepasst wurde, ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Der Teststand und die verwendeten Testzellen werden in Abschnitt 4.1 erläutert.

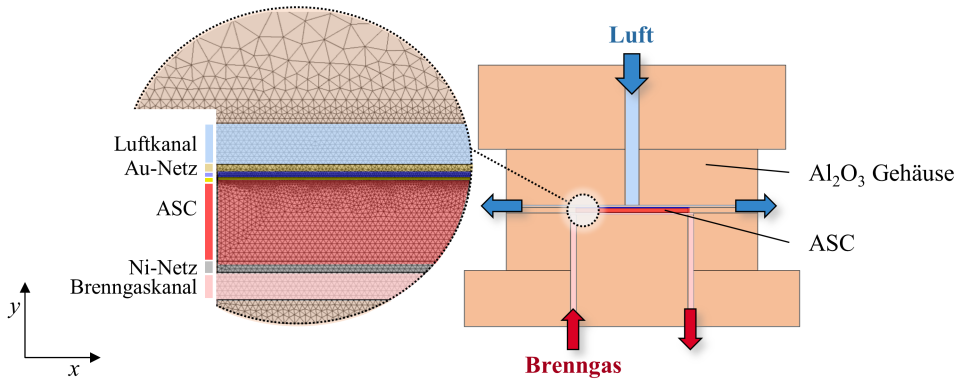


Abbildung 3.12: Die Modellgeometrie, die auf den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Einzelzellsstand angepasst wurde.

Das im Teststand verwendete Gold-Kontaktnetz (Au) wird im Modell eingefügt, wodurch der zu erwartende flächenspezifische Kontaktwiderstand an der Kontaktnetz/Elektrode-Grenzfläche niedriger als $5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und somit zu vernachlässigen ist [Kor11]. Die Wärmeleitung im chemisch inerten Aluminiumoxid-Gehäuse (Al_2O_3), wie auch der Wärmeübergang von der Gehäuseoberfläche an die Ofenatmosphäre wird wie oben beschrieben modelliert.

4 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird auf die in der vorliegenden Arbeit angewendeten experimentellen Methoden eingegangen. Zunächst werden die in-situ-Messungen an SOC-Einzelzellen beschrieben, anschließend die Messung der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität des porösen Ni/8YSZ Anodensubstrats.

4.1 Einzelzellmessungen

4.1.1 Testzellen

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden an *state-of-the-art* ASC Testzellen durchgeführt, die am Forschungszentrum Jülich hergestellt wurden (Schichtdicken in Abbildung 4.1). Die Basis der Testzellen bildet das hoch poröse Ni/8YSZ Anodensubstrat (AS, laterale Abmessungen: 5 cm x 5 cm), das mit Hilfe des am Forschungszentrum Jülich entwickelten Coat-Mix Verfahrens[®] hergestellt wird [Luh97]. Beim diesem Verfahren wird die Pulvermischung aus Nickeloxid (NiO) und 8YSZ (mittlere Korngröße im Bereich von 1 bis 5 μm) mit einem organischen Binder überzogen. Anschließend wird die Pulvermischung verpresst und bei 1285 °C gesintert, wobei der organische Binder verbrennt und durchgängige Poren hinterlässt. Im darauffolgenden Schritt werden die Ni/8YSZ Anodenfunktionsschicht (AFL) und der 8YSZ Elektrolyt mittels Siebdruck aufgebracht und bei 1400 °C co-gesintert. Zur Verhinderung von Fremdphasen zwischen Elektrolyt und Kathode wird die GDC Diffusionsbarriereschicht (DBS) mittels Siebdruck aufgetragen und bei 1300 °C dicht versintert. Zuletzt wird die poröse LSCF Kathode per Siebdruck aufgetragen und bei 1080 °C gesintert. Über die lateralen Abmessungen der Kathodenschicht wird die aktive Zellfläche definiert. In der vorliegenden Arbeit wurden Einzelzellen mit einer aktiven Zellfläche von 16 cm² bzw. 1 cm² verwendet. Die verwendeten Proben sind in Abschnitt A.5 aufgelistet. Weiterführende Informationen zur Zellherstellung am Forschungszentrum Jülich sind in [Men10, GB19] gegeben.

4.1.2 Teststand

Die in-situ-Charakterisierung wurde in dem Teststand durchgeführt, der in Abbildung 4.1 dargestellt ist. In diesem Teststand wird die Testzelle von einem keramischen Gehäuse aus chemisch inertem Aluminiumoxid (Al_2O_3) umgeben. Die Gasströme werden über digitale Massflussregler (engl. *mass flow controllers*, MFCs) eingestellt. Eine Gasmischbatterie ermöglicht die Variation der Brenngaszusammensetzung mit bis zu fünf Gaskomponenten.

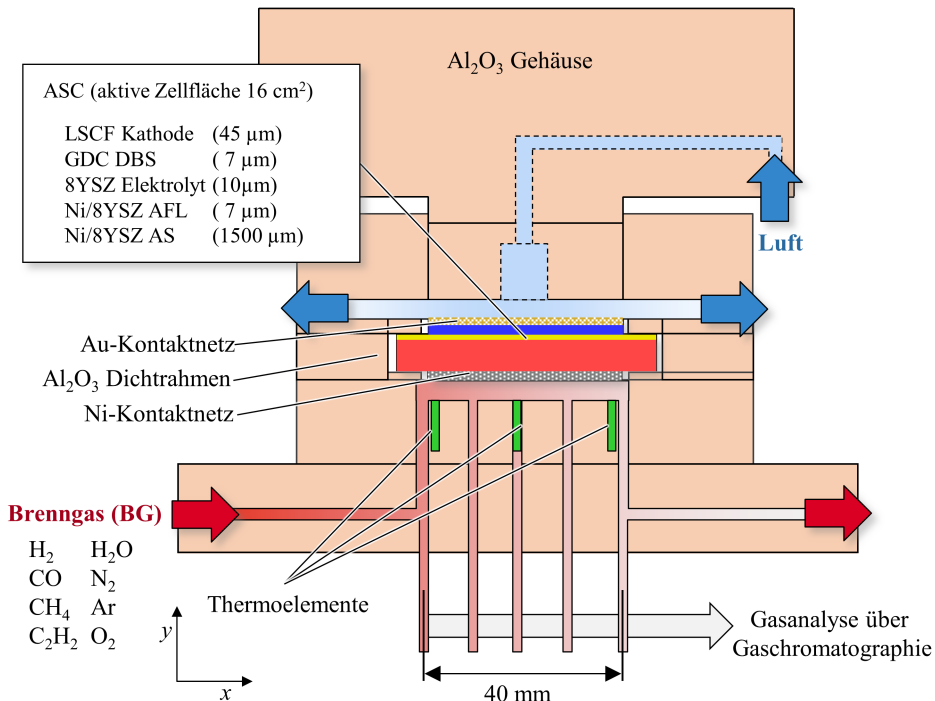


Abbildung 4.1: Aufbau des Messstands zur Charakterisierung von SOC-Einzelzellen mit einer aktiven Zellfläche von 16 cm².

Das gesamte Gehäuse befindet sich in einem Ofen, wodurch die Umgebungstemperatur unabhängig von den restlichen Testbedingungen variiert werden kann. Luft- und Brenngasraum sind mit Hilfe von Al_2O_3 -Dichtrahmen gasdicht voneinander getrennt. Die Testzelle ist luftseitig über ein Au-Netz und auf der Brenngasseite über ein Ni-Netz kontaktiert. In der vorliegenden Arbeit wird das Leistungsverhalten der Einzelzellen über Strom-Spannungskennlinien charakterisiert. Dabei wird über eine regelbare elektronische Last die mittlere Stromdichte stufenweise erhöht. In Abhängigkeit der eingestellten Stromdichte wird die Arbeitsspannung der Testzelle mit Hilfe eines Digitalmultimeters gemessen [Web02]. Zur Temperaturmessung entlang der Zellfläche sind drei Pt/PtRh-Thermoelemente (Typ S) verbaut (x-Richtung: 3, 20

und 37 mm vom Brenngaseinlass, y -Richtung: 1.5 mm unterhalb des Brenngaskanals). Zur experimentellen Analyse des Gasumsatzes sind fünf kleine Al_2O_3 -Röhrchen äquidistant vom Brenngaseinlass zum -auslass eingebaut. Durch diese Röhrchen kann Brenngas abgeführt werden und anschließend über einen Gaschromatographen (GC) (Modell: Varian CP4900) hinsichtlich seiner Zusammensetzung analysiert werden.

Die wesentlichen Bestandteile des Gaschromatographen sind der Injektor, die Trennsäulen und der Detektor. Der Injektor befördert eine definierte Probegasmenge in den Trägergasstrom (hier: 80%He, 20%H₂). Das Gasgemisch durchströmt anschließend die Trennsäulen, deren Innenseiten mit einer aktiven Komponente, der sogenannten stationären Phase, beschichtet sind. Jede Gaskomponente adsorbiert an der stationären Phase für eine charakteristische Zeit, die sogenannte Retentionszeit. Durch die unterschiedlichen Retentionszeiten der Gaskomponenten findet eine Auftrennung des Probengases innerhalb der Trennsäulen statt. Nach Durchströmen der Trennsäulen wird durch den Detektor die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs gemessen. Durch Kenntnis der charakteristischen Retentionszeit und der Abweichungen der gemessenen Wärmeleitfähigkeit zur der des Trägergases kann die Konzentration der jeweiligen Gaskomponente bestimmt werden. Eine ausführlichere Beschreibung des verwendeten Gaschromatographen ist in der Arbeit von Timmermann enthalten [Tim09].

4.2 Charakterisierung der thermischen Transporteigenschaften

Zur Validierung der Wärmetransportmodellierung innerhalb der porösen Mikrostruktur (Abschnitt 3.1) wurden die Temperaturleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität an Ni/8YSZ Anodensubstratproben experimentell bestimmt. Hierfür wurden die Anodensubstratproben verwendet, die am Forschungszentrum Jülich hergestellt wurden (quadratische Grundfläche: 100 mm²; Probendicke: 378 μm). Die Messungen wurden am Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) durchgeführt. Die Grundzüge der Messverfahren werden im Folgenden erläutert.

4.2.1 Laserflash-Analyse

Zur experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit k des Anodensubstrats wurde zunächst die Temperaturleitfähigkeit a bestimmt. Diese indirekte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird in der Mehrzahl experimenteller Analysen durchgeführt, da eine direkte Ermittlung die Kenntnis des Wärmestroms voraussetzt, welcher eine schwer zu messende Größe darstellt. Demgegenüber ist für die Bestimmung von a lediglich eine präzise, zeitabhängige Temperaturerfassung notwendig. Zwischen k und a gilt folgende Beziehung [Spa75]:

$$k = c_p \rho a. \quad (4.1)$$

In Gleichung 4.1 entspricht c_p der spezifischen Wärmekapazität und ρ der Probendichte. Die Temperaturleitfähigkeit der Anodensubstratproben wurde mit Hilfe der Laserflash-Analyse (LFA) gemessen. Die LFA ist ein instationäres Puls-Messverfahren, bei dem die Probe durch einen kurzen Laserpuls ($t_{\text{Puls}} \approx 450 \mu\text{s}$ [Hay05]) erwärmt wird (siehe Abbildung 4.2). Die ausgesendete Wärmestrahlung der Probe, welche sich infolge der Erwärmung zeitlich ändert, wird mit Hilfe einer Linse gebündelt und über einen Infrarotdetektor analysiert. Somit kann auf die zeitliche Temperaturänderung der vom Laser abgewandten Probenoberfläche zurückgeschlossen werden. Durch den zeitlichen Verlauf dieser Temperatur kann die Temperaturleitfähigkeit der Probe berechnet werden.

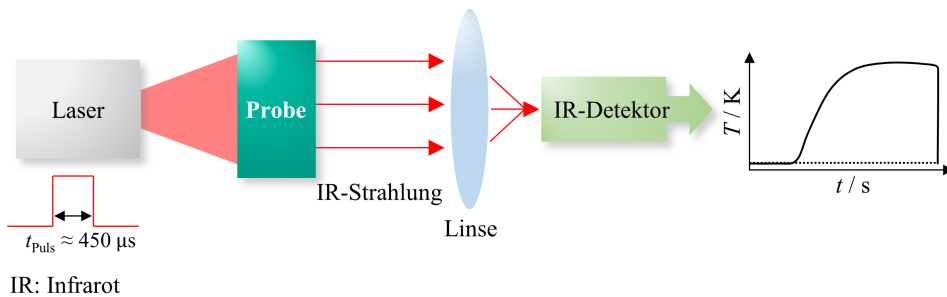


Abbildung 4.2: Schematischer Ablauf der Laserflash-Analyse (LFA).

Da die LFA ein berührungsloses Messverfahren ist, entfallen Messungenauigkeiten durch Kontaktierungsprobleme. Außerdem können mittels LFA Proben in einem immensen Wärmeleitfähigkeitsbereich von 0.5 bis $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ untersucht werden [Smy18]. Limitierungen der Messmethode werden insbesondere durch Überlagerungen von Laserpuls und Temperaturänderungen der Probenrückseite hervorgerufen. Diese Problematik stellt sich bei sehr gut wärmeleitenden oder sehr dünnen Proben [Smy18] und wird daher für das Materialsystem, das in der vorliegenden Arbeit untersucht wird, nicht erwartet. Es sei darauf hingewiesen, dass zur Auswertung des Laserflash-Signals mathematische Modelle notwendig sind, die in [Hay05, Par60] beschrieben sind. Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Messungen wurden an dem Gerät *LFA 427* der Firma Netzsch unter Vakuum durchgeführt.

4.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Um über Gleichung 4.1 die Wärmeleitfähigkeit bestimmen zu können, wurde die spezifische Wärmekapazität c_p des Anodensubstrats über die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) experimentell bestimmt.

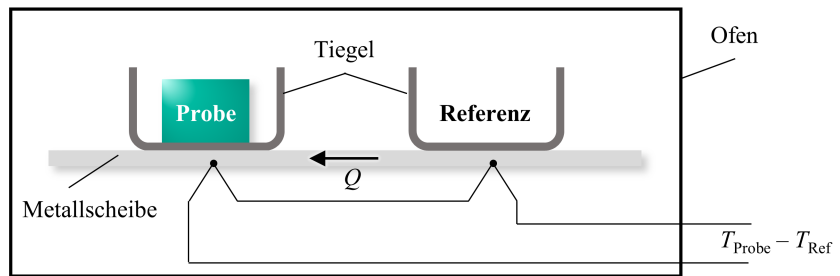


Abbildung 4.3: Prinzip der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) (angelehnt an [Fri13b]).

Die DSC ist ein thermisches Analyseverfahren, dessen Messzelle aus einem Ofen und einer darin integrierten gut wärmeleitenden Metallscheibe besteht (Abbildung 4.3). Auf der Metallscheibe befindet sich die Probe in einem Tiegel (hier: Pt/Rh-Tiegel mit Al_2O_3 -Beschichtung) und ein zweiter, leerer Tiegel, der als Referenz dient. Beide Tiegel durchlaufen dasselbe Heizprogramm mit einer definierten zeitlichen Temperaturänderung. Während dieses Heizprogramms wird die Temperatur in der Metallscheibe direkt unterhalb von Proben- und Referenztiegel gemessen. Über die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz kann der Wärmestrom Q , der in der Metallplatte von Referenz- zum Proben Tiegel strömt, bestimmt werden. Über die zeitliche Integration von Q wird die Energie ermittelt, die notwendig ist, um die Probe auf eine definierte Temperatur aufzuheizen. Mit Hilfe der Probenmasse kann daraus die spezifische Wärmekapazität berechnet werden [Fri13a].

Die DSC eignet sich zur Bestimmung der Wärmetönung durch Phasenumwandlungs- und Reaktionsprozesse. In der vorliegenden Arbeit soll lediglich die spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 500 bis 800 °C ermittelt werden. Um chemische Reaktionen zwischen Probe und Ofenatmosphäre zu verhindern, wurde die DSC-Messung unter inerter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Für die Messung wurde das Gerät *DSC 404 C* der Firma Netzsch verwendet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebniskapitel ist in sechs Abschnitte gegliedert.

Effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektroden (Abschnitt 5.1): Dieser Abschnitt stellt die Ergebnisse der Wärmetransportsimulationen innerhalb der porösen Elektrodenmikrostruktur vor (Abschnitt 3.1). Aus den Simulationsergebnissen wird die effektive Wärmeleitfähigkeit für das Ni/YSZ Anodensubstrat und LSCF Kathode bestimmt. Die berechneten Wärmeleitfähigkeitswerte des Anodensubstrats werden mit experimentellen Daten verglichen, die in der vorliegenden Arbeit erhoben wurden.

Validierung des Stackebenenmodells (Abschnitt 5.2): In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, inwiefern das Stackebenenmodell (Abschnitt 3.2) geeignet ist, den SOC-Betrieb quantitativ wiederzugeben. Zu diesem Zweck werden Simulationsergebnisse experimentellen Daten aus Einzelzell- und Stackmessungen gegenübergestellt.

Modellvergleich (Abschnitt 5.3): Im darauffolgenden Abschnitt soll demonstriert werden, welche Berücksichtigungen für eine adäquate Modellierung einer SOC-Stackebene getroffen werden müssen. Hierfür werden drei Modellansätze anhand ihrer Simulationsergebnisse gegenübergestellt: (i) das Stackebenenmodell mit adiabaten Randbedingungen (Abschnitt 3.2), (ii) das isotherme Modell, das im Gegensatz zu (i) die Energiebilanz nicht berücksichtigt und (iii) das 0D Modell von Leonide [Leo10], welches jegliche Gradienten entlang der Gasstromrichtung vernachlässigt.

Betriebsstrategien für den Brennstoffzellenbetrieb (Abschnitt 5.4): Dieser Abschnitt befasst sich mit der Fragestellung, welchen Einfluss die Betriebsbedingungen auf die elektrische Leistung, die Effizienz und das Temperaturprofil einer anodengestützten SOFC-Stackebene ausüben. Dafür werden Luftzahl (Gleichung 5.1), Brenngasausnutzung (Gleichung 5.2) und Gaseinlasstemperatur in einem breiten, technisch relevanten Betriebsfenster für unterschiedliche Gasstromkonfigurationen (Gleich- und Gegenstrom) simulativ variiert. Anhand der Simulationsergebnisse sollen die betrachteten Betriebsbedingungen hinsichtlich der Kompromisschließung aus hoher Effizienz und Leistung und moderaten Temperaturgradienten bewertet werden.

Vergleich von anoden- und elektrolytgestützten Stackebenen (Abschnitt 5.5): In diesem Abschnitt wird die Stackanwendung von anoden- und elektrolytgestützten Zellkonzepten (ASC und ESC) anhand von Simulationsergebnissen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit, dem Stromdichte- und Temperaturprofil verglichen. Basierend auf der Analyse der elektrochemischen Verluste werden mögliche Designverbesserungen gegeben.

Erzeugung von Synthesegas mittels Elektrolyse (Abschnitt 5.6): Dieser Abschnitt behandelt den Elektrolysebetrieb (SOEC) anhand vier herzustellender Synthesegase. Diese Synthesegase unterscheiden sich hinsichtlich dem gewünschten H_2/CO -Verhältnis, welches auf Basis dem SOEC-Prozess nachgeschalteter Synthesen gewählt wurde. Die Ergebnisse sollen Aufschluss darüber liefern, welche Produktgaszusammensetzungen im thermoneutralen SOEC-Betrieb erzielt werden können. Darüber hinaus werden die Dampfelektrolyse und die Co-Elektrolyse von H_2O und CO_2 miteinander verglichen.

An dieser Stelle werden Größen zur Beschreibung der Betriebsbedingungen, der elektrochemischen Verluste, der Leistung der Stackebene und der vorliegenden Temperaturverteilung eingeführt.

- **Luftzahl Λ_L :** Die Luftzahl Λ_L setzt den zugeführten Luftvolumenstrom zum stöchiometrisch notwendigen Luftvolumenstrom ins Verhältnis:

$$\Lambda_L = \frac{V_{L,\text{ein}} 4F c_{O_2,\text{ein}}}{\bar{j} A_{\text{aktiv}}} \quad (5.1)$$

In der vorliegenden Arbeit wird stets von trockener Luft ausgegangen. Unter Vernachlässigung weiterer Gaskomponenten wird die Luft als ein Gasgemisch angenommen, welches sich aus 79% N_2 und 21% O_2 zusammensetzt.

- **Brenngasausnutzung u_{BG} :** Die Brenngasausnutzung bezeichnet das Verhältnis von stöchiometrisch notwendigem Brenngasstrom zu zugeführtem Brenngasvolumenstrom:

$$u_{BG} = \frac{\bar{j} A_{\text{aktiv}}}{V_{BG,\text{ein}} F (2c_{H_2,\text{ein}} + 2c_{CO,\text{ein}} + 8c_{CH_4,\text{ein}})} \quad (5.2)$$

- **Überspannungen η_k :** Die elektrochemischen Verluste, deren physikalische Ursprünge in Abschnitt 2.2 erläutert wurden, werden durch die jeweilige Überspannung η_k quantifiziert. Unter der Voraussetzung, dass die elektrischen Feldlinien innerhalb der Zelle senkrecht zur Zellfläche verlaufen (gleichbedeutend mit $j_x = 0 \text{ Acm}^{-2}$), kann der Verlauf der Überspannungen über der Gasstromrichtung (x -Richtung) aus den Simulationsergebnissen bestimmt werden. Gemittelte Werte ($\bar{U}_N, \bar{\eta}_k$) entsprechen den arithmetischen Mittelwerten dieser Verläufe über der aktiven Zellfläche.

- **Ohmsche Überspannung η_{Ohm} :** Die ohmsche Überspannung innerhalb des Elektrolyten (Elek) und der Diffusionsbarriereschicht (DBS) $\eta_{\text{Ohm, Elek+DBS}}$ kann über die Differenz des ionischen Potentials ϕ_{ion} zwischen den Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen bestimmt werden:

$$\eta_{\text{Ohm, Elek+DBS}} = \phi_{\text{ion, An/Elek}} - \phi_{\text{ion, Kat/Elek}} \quad (5.3)$$

Die ohmsche Kontaktüberspannung $\eta_{\text{Ohm,Kontakt}}$ an der Grenzfläche zwischen Kontaktstegen und Kathode wird nach Gleichung 5.4 berechnet:

$$\eta_{\text{Ohm,Kontakt}} = ASR_{\text{Kontakt}} \cdot j. \quad (5.4)$$

- **Aktivierungsüberspannungen η_{Akt} :** Die Aktivierungsüberspannungen der Kathode $\eta_{\text{Akt,Kat}}$ und der Anode $\eta_{\text{Akt,An}}$ werden jeweils über die Potentialbilanz aus den Halbzellenpotentialen $\Delta\phi_{\text{El}}$ (Gleichung 2.7 und 2.8), dem elektronischen und dem ionischen Potential ϕ_e und ϕ_{ion} an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche berechnet:

$$\eta_{\text{Akt,Kat}} = \Delta\phi_{\text{Kat}} - \phi_e + \phi_{\text{ion}}, \quad (5.5)$$

$$\eta_{\text{Akt,An}} = -\Delta\phi_{\text{An}} + \phi_e - \phi_{\text{ion}}. \quad (5.6)$$

- **Diffusionsüberspannungen η_{Diff} :** Die Diffusionsüberspannungen auf Kathoden- bzw. Anodenseite $\eta_{\text{Diff,Kat}}$ bzw. $\eta_{\text{Diff,An}}$ werden aus der Differenz der chemischen Potentiale der beteiligten Gaskomponenten zwischen Gaskanal (GK) und der jeweiligen Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche bestimmt. Unter Vernachlässigung von Temperaturunterschieden senkrecht zur Zellfläche und mit der Annahme idealen Verhaltens der Gaskomponenten H_2 , H_2O und O_2 (Gleichung 2.6) gilt:

$$\eta_{\text{Diff,Kat}} = \frac{RT_{\text{Kat/Elek}}}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2,\text{GK}}}{p_{\text{O}_2,\text{Kat/Elek}}} \right), \quad (5.7)$$

$$\eta_{\text{Diff,An}} = \frac{RT_{\text{An/Elek}}}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O,An/Elek}} p_{\text{H}_2,\text{GK}}}{p_{\text{H}_2\text{O,GK}} p_{\text{H}_2,\text{An/Elek}}} \right). \quad (5.8)$$

- **Überspannung durch Änderung der Nernst-Spannung $\eta_{\text{N,GK}}$:** Die Überspannung $\eta_{\text{N,GK}}$ wird über die Differenz zwischen der Leerlaufspannung U_{OC} (Berechnung nach Gleichung 2.9 für $I_A = 0\text{A}$) und der Nernst-Spannung U_{N} definiert:

$$\eta_{\text{N,GK}} = U_{\text{OC}} - U_{\text{N}}(T, p_{i,\text{GK}}) \quad (5.9)$$

- **elektrische Leistung P :** Die elektrische Leistung ist das Produkt aus der Arbeitsspannung U_A , der mittleren Stromdichte \bar{j} und der aktiven Zellfläche A_{aktiv} :

$$P = U_A \cdot \bar{j} A_{\text{aktiv}}. \quad (5.10)$$

- **elektrische Wirkungsgrad η_{el}** : Der elektrische Wirkungsgrad setzt die elektrische Leistung zur zugeführten chemischen Energie des Brenngases ins Verhältnis. Letztere wird über den Brenngasvolumenstrom $V_{BG, \text{ein}}^\circ$ und den unteren Heizwert LHV° des Brenngases, jeweils unter Standardbedingungen, berechnet:

$$\eta_{el} = \frac{P}{V_{BG, \text{ein}}^\circ LHV^\circ}. \quad (5.11)$$

Wie aus Gleichung 5.2 und Gleichung 5.11 hervorgeht, wird der elektrische Wirkungsgrad η_{el} durch eine Brenngasausnutzung $\mu_{BG} < 1$ verringert.

- **maximale Temperaturdifferenz ΔT** : Die maximale Temperaturdifferenz ΔT wird mit positivem Vorzeichen für den exothermen und mit negativem Vorzeichen für den endothermen SOC-Betrieb definiert:

$$\Delta T = \begin{cases} T_{\max} - T_{\min} & , \text{wenn } T_{\max} \geq T_{\text{ein}} \\ -(T_{\max} - T_{\min}) & , \text{wenn } T_{\max} < T_{\text{ein}} \end{cases} \quad (5.12)$$

- **integrale Wärmequellen Q^S** : Um eine Vergleichbarkeit zwischen flächenspezifischen (Gleichung 3.59, 3.61, 3.62 und 3.69) und volumenspezifischen Wärmequellen (Gleichung 3.63, 3.64, 3.65 und 3.68) herzustellen, wird die gesamte Wärmemenge mittels Integration über die entsprechende Fläche (Gleichung 5.13) bzw. das Volumen (Gleichung 5.14) bestimmt:

$$Q_A^S = \iint q^S dx dz \quad (5.13)$$

$$Q_V^S = \iiint Q^S dx dy dz \quad (5.14)$$

Der brenngasseitige Ladungstransfer wird in dieser Arbeit auf zwei Arten beschrieben (Unterunterabschnitt 3.2.2.2). Falls nicht anders angemerkt, wird der globale Butler-Volmer Ansatz verwendet. Das Einsatzgas für den Brennstoffzellenbetrieb und den Elektrolysebetrieb wird aus Gründen einheitlicher Nomenklatur in beiden Fällen als Brenngas bezeichnet.

5.1 Effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Elektroden

Dieser Abschnitt stellt die Ergebnisse der Wärmetransportsimulationen in der porösen Elektrodenmikrostruktur vor (Abschnitt 3.1). Darüber hinaus werden die experimentell ermittelten Werte der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit des Anodensubstrats präsentiert. Die daraus berechnete Wärmeleitfähigkeit wird mit den Simulationsergebnissen verglichen. Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit k^{eff} der LSCF Kathode und des Ni/8YSZ Anodensubstrats, die eine homogenisierte Beschreibung des Wärmetransports im Stackebenenmodell (Abschnitt 3.2) ermöglicht.

5.1.1 LSCF Kathode

Der Wärmetransport in der dünn-schichtigen LSCF Kathode wurde unter Beachtung der Wärmeleitung in Fest- und Porenphase und unter Vernachlässigung des konvektiven Wärmetransports und der Wärmestrahlung (vergleiche Abschnitt A.3) für eine Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Auslass von 5 K simuliert ($T_{\text{ein}} = 705^\circ\text{C}$, $T_{\text{aus}} = 700^\circ\text{C}$). Die Simulation wurde an einer realen Kathodenmikrostruktur durchgeführt, die mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert wurde [Joo12]. Aus dieser rekonstruierten Struktur wurden acht würfelförmige Volumen mit einer Kantenlänge von $10.5\ \mu\text{m}$ ausgeschnitten und zur Simulation verwendet (rekonstruierte Strukturen). Das Volumen jeder dieser acht Strukturen, im Folgenden als Modellvolumen V_{Modell} bezeichnet, beträgt $1158\ \mu\text{m}^3$ und übertrifft damit das in [Joo12] für die Porosität von LSCF Kathoden angegebene, repräsentative Volumenelement (engl. *representive volume element*, RVE) von $940\ \mu\text{m}^3$. Neben diesen rekonstruierten Strukturen wurden numerisch generierte Mikrostrukturen verwendet, deren Modellvolumen ebenfalls $1158\ \mu\text{m}^3$ beträgt und deren Porosität im Bereich von 0.06 bis 0.84 variiert wurde (generierte Strukturen).

Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf der effektiven Wärmeleitfähigkeit $k_{\text{Kat}}^{\text{eff}}$, die über Gleichung 3.6 aus den Simulationsdaten berechnet wurde, über der Porosität ε_p . Die Werte von $k_{\text{Kat}}^{\text{eff}}$ liegen zwischen den Wärmeleitfähigkeiten der Festphase (LSCF) und der Gasphase (Luft), welche ebenfalls in Abbildung 5.1 dargestellt sind ($k_{\text{fest}} = 3.2\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Shi16], $k_{\text{gas}}(T = 700^\circ\text{C}) = 0.06\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Ver06b]). Die Porosität der rekonstruierten Mikrostrukturen zeigt eine Streuung im Bereich von 0.39 bis 0.43. Diese geringe Streuung deutet darauf hin, dass das verwendete Modellvolumen die Mikrostruktureigenschaften ausreichend genau repräsentiert. Die effektiven Wärmeleitfähigkeiten der rekonstruierten Strukturen streuen um den Mittelwert von $1.108\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ mit einer mittleren relativen Abweichung von 6.8%. Diese Abweichung ist auf die naturgemäßen Unterschiede der Mikrostruktur zurückzuführen, wodurch die Simulationsergebnisse als reproduzierbar angesehen werden können.

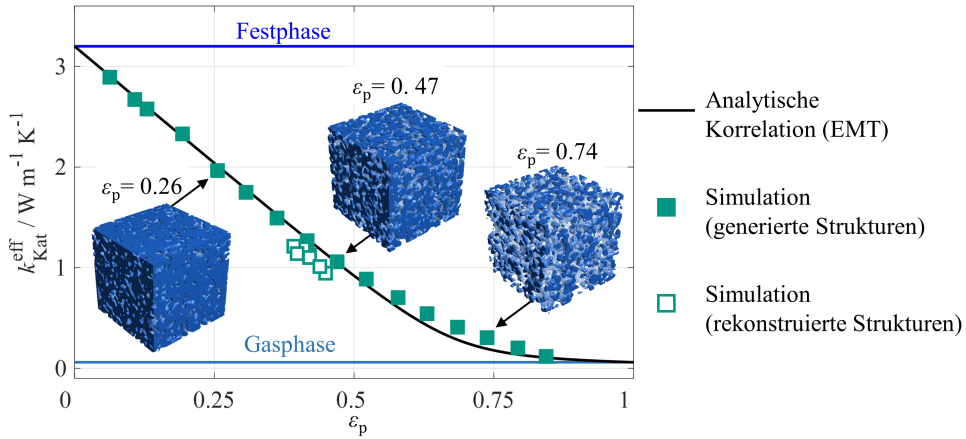


Abbildung 5.1: Effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen LSCF Kathode $k_{\text{Kat}}^{\text{eff}}$ über der Porosität ε_p aus Simulationen an generierten und rekonstruierten Mikrostrukturen (Symbole) ($T_{\text{ein}} = 705^\circ\text{C}$, $T_{\text{aus}} = 700^\circ\text{C}$). Die Simulationsergebnisse werden mit der analytischen Korrelation, welche auf der Theorie eines effektiven Mediums (engl. *effective medium theory*, EMT) basiert [Kir73], verglichen.

Für die numerisch generierte Struktur mit der geringsten Porosität ($\varepsilon_p = 0.06$) wird eine effektive Wärmeleitfähigkeit von $2.893 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ berechnet, was 90 % der Wärmeleitfähigkeit der Festphase entspricht (Abbildung 5.1). Im Porositätsbereich von 0.06 bis 0.7 zeigt die effektive Wärmeleitfähigkeit der generierten Strukturen einen näherungsweise linearen Abfall. Für $\varepsilon_p > 0.7$ nähern sich die berechneten Werte asymptotisch der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase an. Die gute Übereinstimmung zwischen den Wärmeleitfähigkeitswerten aus rekonstruierten und generierten Strukturen indiziert die wirklichkeitstgetreue numerische Nachbildung durch den Mikrostrukturgenerator (Unterabschnitt 3.1.2).

Mit dem Ziel, die gezeigte Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von der Porosität mit einer analytischen Gleichung wiederzugeben, wurden verschiedene Korrelationen aus der Literatur entnommen und mit den Simulationsergebnissen verglichen. Die beste Übereinstimmung liefert eine analytische Korrelation, welche auf der Theorie eines effektiven Mediums (engl. *effective medium theory*, EMT) basiert [Kir73]. Die EMT modelliert die Transporteigenschaften eines zweiphasigen porösen Mediums unter der Annahme, dass keine der beiden Phasen eindeutig als kontinuierlich oder dispers identifizierbar ist [Car05]. Unter dieser Annahme wird die effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität ε_p und der Wärmeleitfähigkeiten der Fest- und Gasphase k_{fest} und k_{gas} über Gleichung 5.15 berechnet [Kir73]:

$$k^{\text{eff}} = 0.25 \left[(3\varepsilon_p - 1) k_{\text{gas}} + (3(1 - \varepsilon_p) - 1) k_{\text{fest}} \right] + 0.25 \sqrt{\left[(3\varepsilon_p - 1) k_{\text{gas}} + (3(1 - \varepsilon_p) - 1) k_{\text{fest}} \right]^2 + 8k_{\text{fest}}k_{\text{gas}}}. \quad (5.15)$$

In Abbildung 5.1 ist der sich aus Gleichung 5.15 ergebende Verlauf gezeigt. Die Simulationsergebnisse aus den generierten Mikrostrukturen können mit Hilfe von Gleichung 5.15 mit einer mittleren Abweichung von 10 % wiedergegeben und über den betrachteten Porositätsbereich hinaus extrapoliert werden. Gleichung 5.15 wird im Stackebenenmodell verwendet, um die effektive Wärmeleitfähigkeit der LSCF Kathode zu berechnen ($\epsilon_{p,Kat} = 0.483$, Abschnitt A.1, Tabelle A.1).

5.1.2 Ni/8YSZ Anodensubstrat

Experimentelle Bestimmung

Die spezifische Wärmekapazität des Ni/8YSZ Anodensubstrats $c_{p,AS}$ wurde über die dynamische Differenzkalorimetrie (Unterabschnitt 4.2.2) im Temperaturbereich von 500 bis 800 °C unter Argon-Atmosphäre bestimmt. Im Messbereich nimmt die spezifische Wärmekapazität $c_{p,AS}$ annähernd linear mit der Temperatur zu (Abbildung 5.2). Durch das Ausbleiben einer sprunghaften Änderung des Messsignals im betrachteten Temperaturbereich kann davon ausgegangen werden, dass die Probe keine Phasenumwandlung durchläuft [Fri13a].

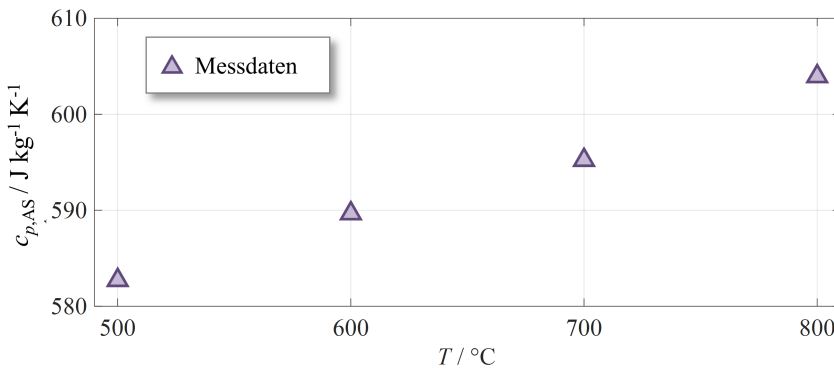


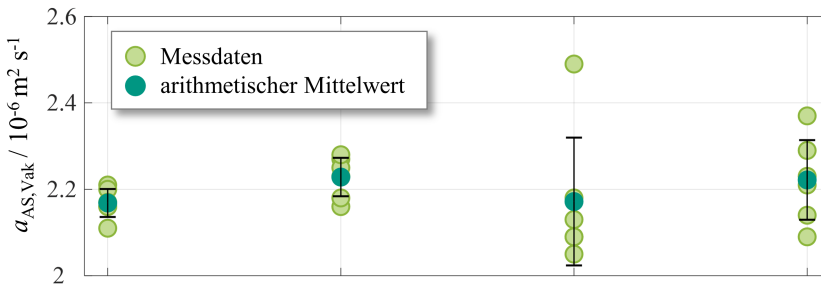
Abbildung 5.2: Experimentell ermittelte Werte der spezifischen Wärmekapazität des Ni/8YSZ Anodensubstrats $c_{p,AS}$ im Temperaturbereich von 500 bis 800 °C. Die Messungen wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Probenabmessungen, sowie eine Erläuterung der Messmethode sind in Abschnitt 4.2 zu finden.

Die Temperaturleitfähigkeit wurde im Temperaturbereich von 500 bis 800 °C mittels Laserflash-Analyse (LFA) (Unterabschnitt 4.2.1) bestimmt. Da die Messung unter Vakuum stattfand und unter der Annahme eines vernachlässigbaren Einflusses von Wärmestrahlung zwischen den Porenwänden, wird davon ausgegangen, dass der Wärmetransport ausschließlich über Wärmeleitung in der Festphase abläuft. Die aus der LFA bestimmte Temperaturleitfähigkeit wird daher mit $a_{AS,Vak}$ und die daraus berechnete Wärmeleitfähigkeit mit $k_{AS,Vak}^{eff}$ bezeichnet.

Zur Reduzierung des Messfehlers wurde die Temperaturleitfähigkeit sechsfach bei einer festen Temperatur gemessen.

Die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten sind in Abbildung 5.3 (a) dargestellt. Die sechs Messwerte unter einer festen Temperatur weisen eine geringe Streuung auf, wie sich an der in Abbildung 5.3 (a) dargestellten Standardabweichung erkennen lässt. Die jeweiligen arithmetischen Mittelwerte bei einer festen Temperatur liegen im Bereich von $2.17 \cdot 10^{-6}$ bis $2.22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 5.3 (a)). Aus den Messwerten lässt sich keine eindeutige Temperaturabhängigkeit ableiten. Die Messergebnisse stehen im Einklang mit der experimentellen Studie von Kawashima et al. [Kaw96], in der vergleichbare Werte der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit von porösen Ni/8YSZ Proben mit unterschiedlichen Phasenanteilen im Temperaturbereich von 800 bis 1000 °C ermittelt wurden.

(a) Temperaturleitfähigkeit im Vakuum $a_{\text{AS,Vak}}$



(b) Effektive Wärmeleitfähigkeit im Vakuum $k_{\text{AS,Vak}}^{\text{eff}}$

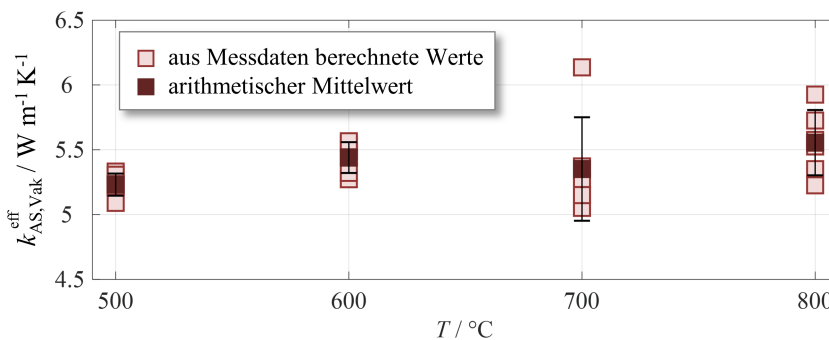


Abbildung 5.3: (a) Über Laserflash-Analyse (LFA) ermittelte Werte der Temperaturleitfähigkeit des Anodensubstrats unter Vakuum $a_{\text{AS,Vak}}$ im Temperaturbereich von 500 bis 800 °C. (b) Aus den Messdaten (Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 (a)) nach Gleichung 4.1 berechnete Werte der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Anodensubstrats unter Vakuum $k_{\text{AS,Vak}}^{\text{eff}}$. Die Probenabmessungen, sowie eine Erläuterung der Messmethodik sind in Abschnitt 4.2 zu finden.

In Abbildung 5.3 (b) sind die Wärmeleitfähigkeitswerte des Anodensubstrats unter Vakuum $k_{\text{AS,Vak}}^{\text{eff}}$, die mit Gleichung 4.1 aus den Messdaten berechnet wurden, über der Temperatur aufgetragen. Zur Auswertung wurde die geometrische Dichte der Probe verwendet. Diese

wird als temperaturunabhängig angenommen und wurde durch Einwiegen bei Raumtemperatur zu 4140 kg m^{-3} bestimmt (thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich von 30 bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: $\alpha_{\text{th}} = 12.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Tie99]). Trotz der Zunahme von $c_{p,AS}$ ist keine Temperaturabhängigkeit von $k_{AS,Vak}^{\text{eff}}$ feststellbar. Der folgende Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsdaten wird daher nur für eine Temperatur ($T_{\text{aus}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $k_{AS,Vak}^{\text{eff}} = 5.55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) durchgeführt.

Simulative Bestimmung

Die Simulationen des Wärmetransport in der AS-Mikrostruktur wurden bei $T_{\text{ein}} = 805 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{aus}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Modellgeometrien stammen aus einer FIB/REM-Rekonstruktion des Anodensubstrats, das am Forschungszentrum Jülich hergestellt wurde (Rekonstruktionsvolumen von $14094 \mu\text{m}^3$ [Joo15]).

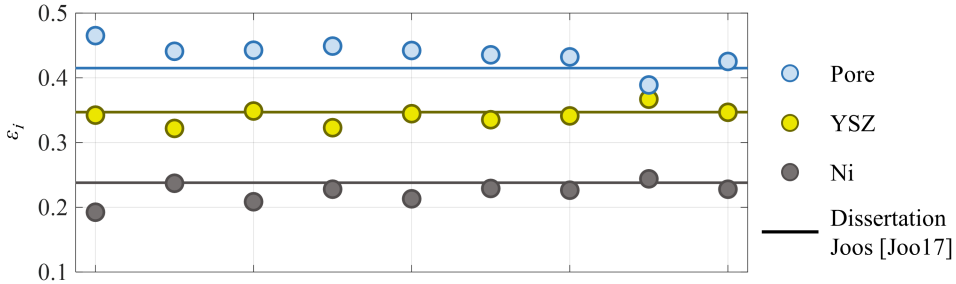
Um den Einfluss des Modellvolumens auf das Simulationsergebnis abzuschätzen, wurden Teilausschnitte dieser Rekonstruktion zur Simulation verwendet ($V_{\text{Modell}} = 4000 - 12000 \mu\text{m}^3$). Zur Vergleichbarkeit mit den unter Vakuum aufgenommenen Messdaten wurde lediglich die Wärmeleitung in der Festphase berücksichtigt ($k_{\text{Ni}}(T = 800 \text{ }^\circ\text{C}) = 74 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Pow65], $k_{\text{YSZ}} = 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Sch01]). Unter Vernachlässigung der Wärmestrahlung wurden die Porenwände als adiabat angenommen.

Abbildung 5.4 (a) zeigt die Volumenanteile ε_i der Materialphasen für die verwendeten Modellvolumina (Symbole). Ebenfalls dargestellt sind die Volumenanteile, die in der Dissertation von Joos [Joo17] bestimmt wurden (Linien). Die prozentualen, relativen Abweichungen der Volumenanteile der Materialphasen $\Delta_{\text{rel}}(\varepsilon_i)$ für das jeweilige Modellvolumen zu den Werten aus der Dissertation von Joos sind in Tabelle 5.1 gegeben. Für $V_{\text{Modell}} \geq 9000 \mu\text{m}^3$ sind die relativen Abweichungen kleiner als 7%.

Tabelle 5.1: Relative Abweichung der Volumenanteile ε_i der Modellvolumina zu den Werten aus [Joo17]. In der rechten Spalte ist die relative Abweichung der simulierten zur experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeit aufgetragen.

$V_{\text{Modell}}/\mu\text{m}^3$	$\Delta_{\text{rel}}(\varepsilon_p)/\%$	$\Delta_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Ni}})/\%$	$\Delta_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{YSZ}})/\%$	$\Delta_{\text{rel}}(k_{AS,Vak}^{\text{eff}})/\%$
4000	12.1	-19.1	-1.3	-21.5
5000	6.3	-0.4	-7.2	2.6
6000	6.7	-12.4	0.5	-11.8
7000	8.2	-4.2	-6.9	-2.5
8000	6.6	-10.4	-0.7	-13.0
9000	4.9	-3.7	-3.4	-0.2
10000	4.2	-4.9	-1.7	-3.9
11000	-6.3	2.5	5.8	2.7
12000	2.5	-4.2	-0.1	-4.0

(a) Volumenanteile ε_i



(b) Effektive Wärmeleitfähigkeit im Vakuum $k_{AS,Vak}^{eff}$

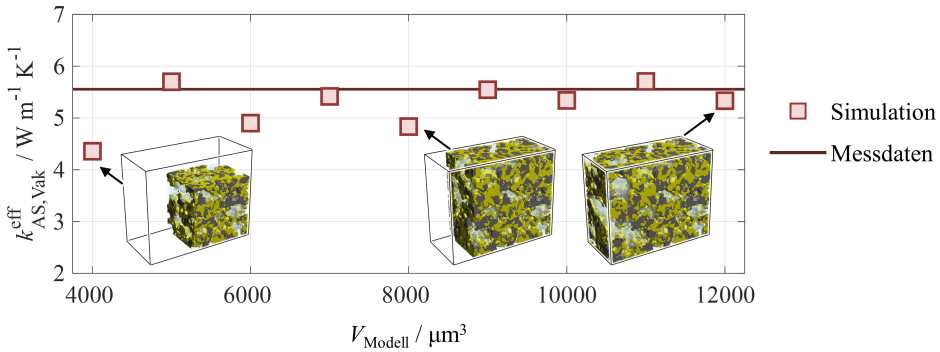
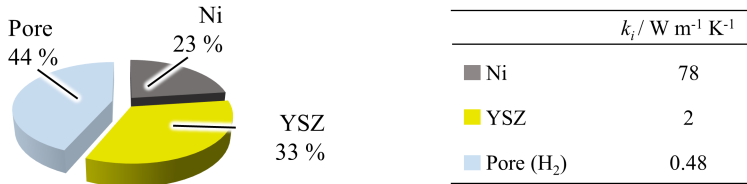


Abbildung 5.4: Ergebnisse der Wärmetransportsimulationen im porösen Anodensubstrat bei $T_{\text{ein}} = 805^\circ\text{C}$ und $T_{\text{aus}} = 800^\circ\text{C}$. Zur Vergleichbarkeit mit den Messungen unter Vakuum wurde die Wärmeleitung in der Gasphase vernachlässigt. Die Simulationen wurden an unterschiedlich große Teilausschnitten der rekonstruierten AS-Mikrostruktur durchgeführt ($V_{\text{Modell}} = 4000 - 12000 \mu\text{m}^3$). (a) Materialphasenanteile ε_i in Abhängigkeit des Modellvolumens V_{Modell} (Symbole) und aus der Dissertation von Joos [Joo17] am Rekonstruktionsvolumen von $14094 \mu\text{m}^3$ bestimmte Werte (Linien). (b) Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Anodensubstrats unter Vakuum $k_{AS,Vak}^{eff}$. Die Werte stammen aus den Wärmetransportsimulationen (Simulation). Als Vergleichswert ist der aus den Messdaten ermittelte Wert (Messdaten) bei $T = 800^\circ\text{C}$ eingetragen (siehe Abbildung 5.3 (b)).

Abbildung 5.4 (b) zeigt die aus den Simulationsdaten nach Gleichung 3.6 berechneten Wärmeleitfähigkeitswerte $k_{AS,Vak}^{eff}$ und den aus Messdaten ermittelte Wert (Abbildung 5.3, $T = 800^\circ\text{C}$). Die relative Abweichung zwischen experimentell und simulativ ermittelter Wärmeleitfähigkeit ist in Tabelle 5.1 für das jeweilige Modellvolumen gegeben. Für kleinere Modellvolumen zeigen die berechneten Wärmeleitfähigkeiten eine recht starke Streuung im Bereich von 4.4 bis $5.7 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (Abbildung 5.4 (b), $V_{\text{Modell}} < 9000 \mu\text{m}^3$). Aus den geringen Abweichungen der Volumenanteile ε_i für $V_{\text{Modell}} \geq 9000 \mu\text{m}^3$ resultieren relative Abweichungen zwischen gemessener und simulierter Wärmeleitfähigkeit, die kleiner als 5% sind.

Um den Einfluss der Porenphase auf die effektive Wärmeleitfähigkeit des Anodensubstrats zu bestimmen, wurde der Wärmetransport unter Berücksichtigung der Wärmeleitung in Ni-, YSZ-

(a) Volumenanteil ε_i 

(b)

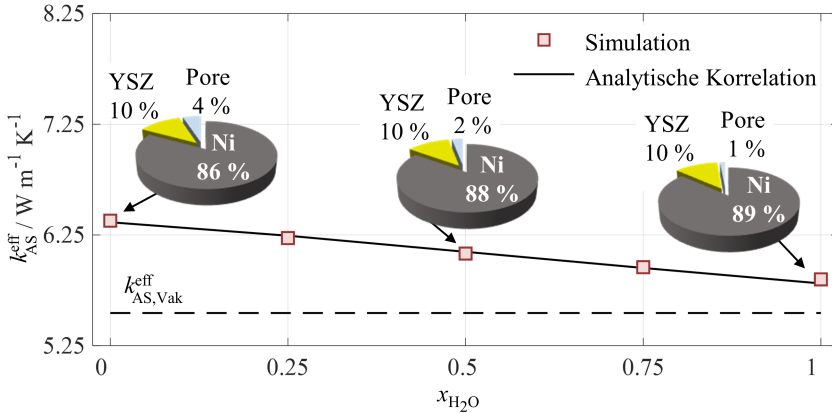


Abbildung 5.5: Ergebnisse der Wärmetransportsimulation im porösen Ni/8YSZ Anodensubstrat unter Berücksichtigung der Wärmeleitung in den drei Materialphasen (Ni, YSZ, Pore). (a) Volumenanteile der Materialphasen der verwendeten Mikrostruktur ($V_{\text{Modell}} = 9000 \mu\text{m}^3$) und entsprechende Wärmeleitfähigkeiten. (b) Effektive Wärmeleitfähigkeit des Anodensubstrats $k_{\text{AS}}^{\text{eff}}$, welche aus den Wärmetransportsimulationen (Symbole) bestimmt wurde ($T_{\text{ein}} = 805^\circ\text{C}$, $T_{\text{aus}} = 800^\circ\text{C}$). Als Brenngas wurde ein $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch mit variierendem H_2O -Anteil ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) angenommen. Über die Simulationsergebnisse wird die analytische Korrelation (Gleichung 5.16, durchgezogene Linie) bestimmt. Der Simulationsergebniswert der entsprechenden Struktur unter Vernachlässigung der Wärmeleitung in der Porenphase ist ebenfalls aufgetragen ($k_{\text{AS,Vak}}^{\text{eff}}$, unterbrochene Linie). Die prozentuale Aufteilung des Wärmestroms in x -Richtung auf die Materialphasen ist für $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0, 0.5$ und 1 dargestellt.

und Porenphase an der Modellgeometrie mit $V_{\text{Modell}} = 9000 \mu\text{m}^3$ simuliert. Es wurden fünf Simulationen für $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Brenngasgemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt, sodass die Wärmeleitfähigkeit des Brenngases zwischen 0.475 WmK^{-1} ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 0$) und 0.108 WmK^{-1} ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) variiert wurde (Berechnung nach Gleichung A.14, Unterabschnitt A.1.2).

Abbildung 5.5 (b) zeigt die aus den Simulationen bestimmte effektive Wärmeleitfähigkeit des Anodensubstrats $k_{\text{AS}}^{\text{eff}}$ mit Berücksichtigung der Wärmeleitung in den drei Materialphasen (Symbole). Darüber hinaus ist die prozentuale Aufteilung des Wärmestroms in x -Richtung auf die Materialphasen für $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0, 0.5$ und 1 dargestellt. Diese Aufteilung wurde über die Integration der Wärmestromdichte $q_{\text{kond},x}$ berechnet. Für $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ beträgt die effektive Wärmeleitfähigkeit des Anodensubstrats $k_{\text{AS}}^{\text{eff}} = 6.379 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$, was einer Erhöhung relativ zur

effektiven Wärmeleitfähigkeit unter Vakuum um 15 % entspricht (Abbildung 5.5 (b), $k_{AS,Vak}^{eff} = 5.545 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, unterbrochene Linie). Mit 86 % findet der Hauptanteil der Wärmeleitung in der Nickelstruktur des Anodensubstrats statt, während lediglich 4 % des Wärmestroms in der Porenphase transportiert wird.

Mit Zunahme des H_2O -Anteils im Brenngas wird die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase geringer, wodurch der Anteil des Wärmestroms in der Gasphase und die effektive Wärmeleitfähigkeit k_{AS}^{eff} abnehmen (Abbildung 5.5 (b)). Für $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ist $k_{AS}^{eff} = 5.849 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, was einer relativen Erhöhung zur effektiven Wärmeleitfähigkeit unter Vakuum von 5.5 % entspricht.

Aus dem Verlauf der in Abbildung 5.5 dargestellten Simulationenwerte wird die analytische Korrelation (Gleichung 5.16) bestimmt, die die effektive Wärmeleitfähigkeit des Anodensubstrats in Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit unter Vakuum $k_{AS,Vak}^{eff}$ (Simulationenwert für $V_{\text{Modell}} = 9000 \mu\text{m}^3$) und der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase k_{gas} berechnet:

$$k_{AS}^{eff} = k_{AS,Vak}^{eff} - 2.036 \cdot \frac{k_{\text{gas}}^2}{\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}} + 2.694 \cdot k_{\text{gas}}, \quad (5.16)$$

$$\text{mit } k_{AS,Vak}^{eff} = 5.545 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}. \quad (5.17)$$

Basierend auf den Simulationen des Wärmetransports unter Berücksichtigung der Wärmeleitung in allen Materialphasen ermöglicht Gleichung 5.16 die homogenisierte Beschreibung des Wärmetransports im porösen Anodensubstrat.

5.2 Validierung des Stackebenenmodells

In diesem Abschnitt wird die Validität des Stackebenenmodells geprüft. Dafür werden die Simulationsergebnisse experimentellen Daten gegenübergestellt. Im ersten Teilabschnitt wird die Validierung anhand von Einzelzellmessungen vorgestellt. Der dafür verwendete Messstand und die experimentellen Methoden wurden in Abschnitt 4.1 beschrieben. Daran anschließend werden die Simulationsergebnisse mit Stackmessungen am F20-Stackdesign verglichen (Abschnitt 2.6). Die Messdaten stammen aus einer Studie des Forschungszentrum Jülich und wurden in [Fan13] veröffentlicht. Die Untersuchung umfasst die Messung der Arbeitsspannung für stationäre Betriebspunkte, sowie die Analyse des Temperaturprofils einer mittleren Stackebene. Hierfür wurden sieben Thermoelemente 10 mm tief in den metallischen Interkonnektor (MIC) entlang der Gasstromrichtung eingebracht.

5.2.1 Einzelzellmessungen

Die Einzelzellmessungen wurden für verschiedene Brenngaszusammensetzungen durchgeführt, welche in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Um die Gültigkeit des Modells im Reformatbetrieb zu zeigen, werden Mess- und Simulationsdaten unter einer Brenngaszusammensetzung gegenübergestellt, die dem Produktgas der autothermen Reformierung von Diesel entspricht und im Folgenden mit Diesel ATR abgekürzt wird [Rie10].

Tabelle 5.2: Brenngaszusammensetzung für die Validierungsmessungen an Einzelzellen.

Molanteil $x_{i,\text{ein}}$	Diesel ATR Abbildung 5.7, 5.8 (a)	H ₂ /H ₂ O/N ₂ -Betrieb Abbildung 5.8 (b)	H ₂ /H ₂ O-Betrieb Abbildung 5.9
H ₂	0.23	0.49	0.3, 0.5, 0.7
H ₂ O	0.24	0.01	$1 - x_{\text{H}_2,\text{ein}}$
N ₂	0.37	0.5	-
CO	0.13	-	-
CO ₂	0.03	-	-

Temperaturverteilung

Das gemessene und das simulierte Temperaturprofil im Al₂O₃-Gehäuse auf Höhe der Thermolemente (1.5 mm unterhalb des Brenngaskanals) zeigt im Leerlauf eine sehr gute Übereinstimmung und ist nahezu identisch zur Ofentemperatur $T_0 = 800\text{ °C}$ (Abbildung 5.6, $\bar{j} = 0\text{ Acm}^{-2}$).

Die Temperaturen steigen mit der mittleren Stromdichte bis zu 813.4 °C bei $\bar{j} = 1\text{ Acm}^{-2}$ an. Während die gemessene Temperatur entlang der Zelle nahezu konstant ist, ergibt sich aus den Simulationsdaten für $\bar{j} = 1\text{ Acm}^{-2}$ ein parabelförmiges Temperaturprofil mit der maximalen Temperatur in der Mitte der Zelle ($x = 20\text{ mm}$). Somit liegt die größte Abweichung zwischen gemessener und simulierter Temperatur im Bereich der Zellränder vor. Die Ursache hierfür liegt in der Geometrievereinfachung in die dritte Raumrichtung, wodurch die dreidimensionale Temperaturverteilung im Keramikgehäuse nicht exakt wiedergegeben werden kann.

Der Temperaturgradient senkrecht zur Zellenebene steigt mit der mittleren Stromdichte, wie die Temperaturdifferenz zwischen der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche (unterbrochene Linie) und der Höhe der Thermolemente deutlich macht. Insgesamt konnte die Fähigkeit des Modells, die Temperaturverteilung im Einzelzellenaufbau widerzuspiegeln, für verschiedene Stromdichten nachgewiesen werden.

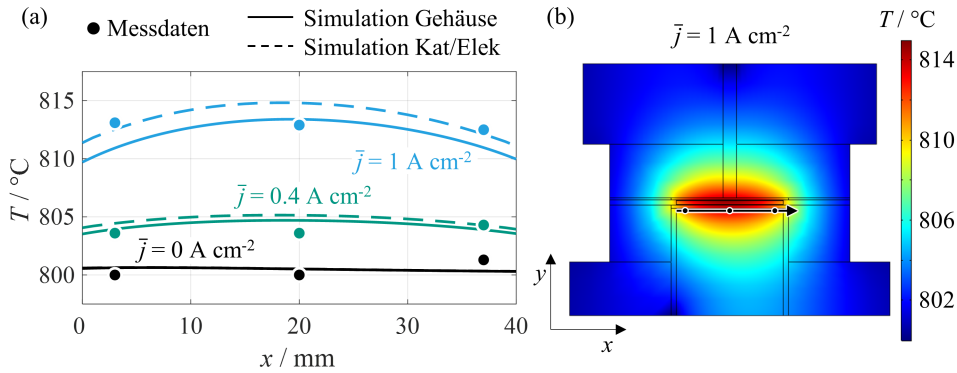


Abbildung 5.6: (a) Vergleich zwischen simulierten (Linien) und gemessenen (Symbole) Temperaturprofilen an Einzelzellen mit einer aktiven Zellflächen von 16 cm^2 . Dargestellt ist das Temperaturprofil im Al_2O_3 -Gehäuse auf Höhe der Thermoelemente (1.5 mm unterhalb des Brenngaskanals) und entlang der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche für mittleren Stromdichten von $0, 0.4$ und 1 A cm^{-2} . (b) Berechnete Temperaturverteilung innerhalb der Modellgeometrie bei $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$ ($T_0 = 800^\circ\text{C}$, Brenngas: Diesel ATR (Tabelle 5.2), $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 1.392 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Oxidationsmittel: Luft, $V_{\text{L,ein}}^\circ = 1.206 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Brenngasumsatz

Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf der Molanteile x_i der Brenngaskomponenten entlang des Brenngaskanals für Diesel ATR (Tabelle 5.2) bei einer mittleren Stromdichte von $\bar{j} = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$ und einer Ofentemperatur von $T_0 = 750^\circ\text{C}$. Aufgrund der geringen Kanalhöhe können Konzentrationsgradienten in y -Richtung innerhalb der Gaskanäle vernachlässigt werden, weswegen die Simulationsergebnisse auf halber Kanalhöhe zur Validierung verwendet werden. Das Modell kann sehr genau den Konzentrationsverlauf entlang des Brenngaskanals wiedergeben, wodurch die Gültigkeit der Modellierung der viskosen Gasströmung (Gleichung 3.7 und 3.8), des Stofftransports (Gleichung 3.37 – 3.39) und der Kinetik der katalytischen Wassergas-Shift Reaktion (WGS) (Gleichung 3.44) gezeigt wird.

Im ersten Abschnitt des Brenngaskanals ($0 - 20 \text{ mm}$ vom Gaseinlass) weisen der leicht ansteigende Molanteil an Wasserstoff (H_2) und die Abnahme an Kohlenmonoxid (CO) darauf hin, dass die WGS-Reaktion (Gleichung 2.12) den elektrochemischen Umsatz von H_2 (Gleichung 2.2) kompensiert. Im Abschnitt von 20 bis 40 mm vom Gaseinlass bewirkt der anhaltende Umsatz durch den elektrochemischen Ladungstransfer (im Modell implementiert durch Gleichung 3.33 und 3.34) eine Abnahme von x_{H_2} und eine Zunahme von $x_{\text{H}_2\text{O}}$. Die monotone Abnahme von x_{CO} resultiert aus dem Umsatz durch die WGS.

Neben den simulierten Molanteilen im Brenngaskanal ist in Abbildung 5.7 die Gaszusammensetzung entlang der Anode/Elektrolyt-Grenzfläche dargestellt (unterbrochene Linie). Aufgrund der geringeren molaren Masse von H_2 im Vergleich zu H_2O diffundiert Wasserstoff wesentlich schneller, wodurch der Konzentrationsgradient von H_2 senkrecht zur Zellfläche um etwa den

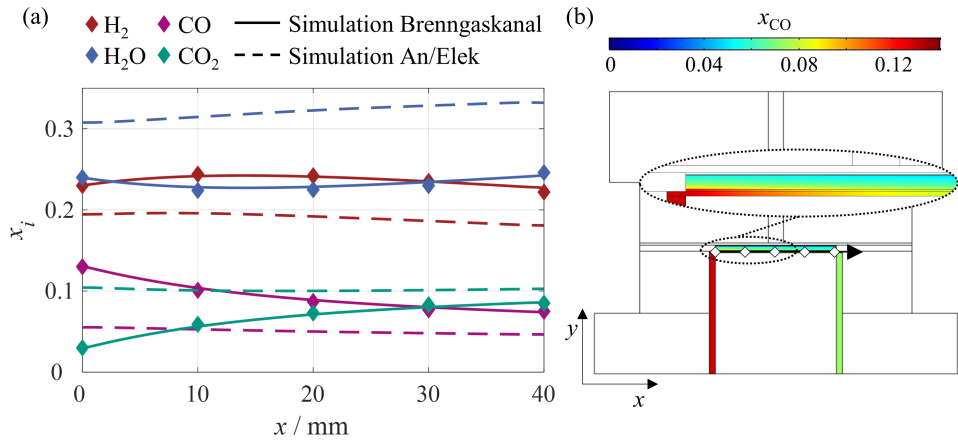


Abbildung 5.7: (a) Vergleich zwischen der simulierten (Linien) und der gemessenen (Symbole) Brenngaszusammensetzung. Dargestellt sind die Molanteile der Gaskomponenten im Brenngaskanal und an der Anode/Elektrolyt-Grenzfläche. (b) Berechneter, molarer CO-Anteil innerhalb des Brenngaskanals und des Anodensubstrats ($A_{\text{aktiv}} = 16 \text{ cm}^2$, $T_0 = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{j} = 0.4 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: Diesel ATR (Tabelle 5.2), $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 1.392 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Oxidationsmittel: Luft, $V_{\text{L,ein}}^\circ = 1.206 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Faktor 2 kleiner ist als der von H_2O ($\overline{\partial x_{\text{H}_2}/\partial y} = 31 \text{ m}^{-1}$; $\overline{\partial x_{\text{H}_2\text{O}}/\partial y} = -59.4 \text{ m}^{-1}$). Da angenommen wird, dass lediglich H_2 und H_2O elektrochemisch umgewandelt bzw. gebildet werden, wird angenommen, dass CO und CO_2 nur durch die WGS umgesetzt werden. Da die WGS im gesamten Anodensubstrat stattfindet, sind die Konzentrationsgradienten in y -Richtung dieser beiden Gaskomponenten relativ gering.

Strom-Spannungskennlinien

Das simulierte Strom-Spannungsverhalten wurde im SOFC-Betrieb anhand von experimentellen Daten für Ofentemperaturen T_0 von 650 bis 800 $^\circ\text{C}$ und zwei Brenngaszusammensetzungen analysiert: (i) Diesel ATR und (ii) ein 1 %-befeuchtetes Brenngasgemisch aus H_2 und N_2 (Tabelle 5.2). Die Simulationen wurden mit den beiden Modellansätzen zur Beschreibung der brenngasseitigen Elektrochemie durchgeführt. Während im globalen Butler-Volmer Ansatz davon ausgegangen wird, dass der brenngasseitige Ladungstransfer lediglich an der Anoden/Elektrolyt-Grenzfläche stattfindet, wird im Ansatz mit orts aufgelöster AFL die Anodenfunktionsschicht (AFL) als zusätzliche Schicht berücksichtigt (Abbildung 3.5, Unterunterabschnitt 3.2.2.2). Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Ansätzen herzustellen, wurde der Ansatz mit orts aufgelöster AFL mit Mikrostrukturdaten der verwendeten Testzelle parametrisiert (Abschnitt A.1, Tabelle A.1).

Der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Strom-Spannungskennlinien ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Das Modell gibt die Leerlaufspannung U_{OC} für die Temperaturvariation

korrekt wieder. Für Diesel ATR (Abbildung 5.8 (a)) deutet dies auf eine valide Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts der WGS über Gleichung 3.49 hin. Für die hohe Brenngasbefeuchtung von Diesel ATR nimmt die Arbeitsspannung U_A im Stromdichtebereich von 0 bis 1 A cm^{-2} bei $T_0 = 750^\circ\text{C}$ bzw. 800°C annähernd linear ab. In diesem Betriebsbereich sind die ohmschen Verluste dominant, während Aktivierungsverluste als vernachlässigbar angesehen werden können [Leo08]. Für $\bar{j} \geq 1 \text{ A cm}^{-2}$ ist eine nicht-lineare Verringerung der Arbeitsspannung erkennbar, welche den Diffusionsverlusten im Anodensubstrat zugeordnet werden kann (Gleichung 5.8). Dieser steile Abfall wird durch das Modell korrekt wiedergegeben. Der globale Butler-Volmer Ansatz (durchgezogene Linien) und der Ansatz mit orts aufgelöster AFL (unterbrochene Linien) ergeben weitgehend übereinstimmende Ergebnisse.

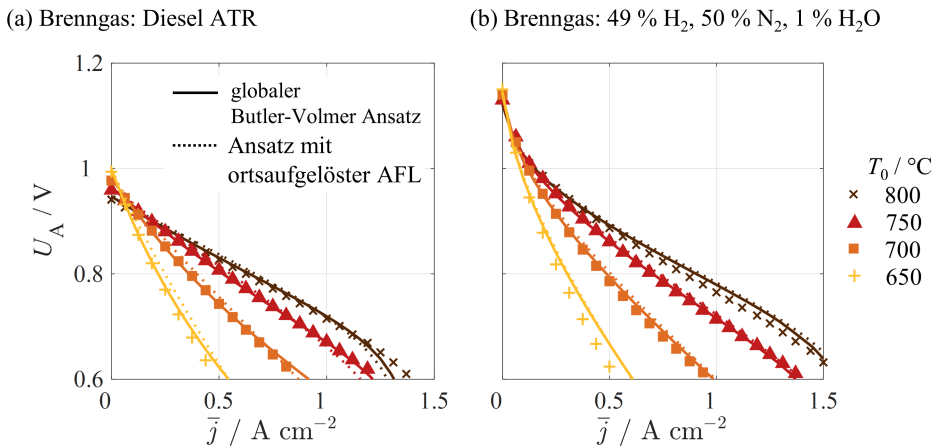


Abbildung 5.8: Vergleich zwischen gemessenen (Symbole) und berechneten (Linien) Strom-Spannungskennlinien an Einzelzellen mit einer aktiven Zellflächen von 16 cm^2 für Ofentemperaturen $T_0 = 650 - 800^\circ\text{C}$. Die Simulationsergebnisse wurden für unterschiedliche Modellierungsansätze der brenngasseitigen Elektrochemie berechnet (Unterunterabschnitt 3.2.2.2). (a) $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 1.392 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{L,ein}}^\circ = 1.206 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, (b) $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 0.909 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{L,ein}}^\circ = 1.820 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Im $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Betrieb (Tabelle 5.2 und Abbildung 5.8 (b)) ist ein steiler Spannungsabfall für kleine Stromdichten erkennbar, insbesondere für $T_0 \leq 700^\circ\text{C}$. Dieser Spannungsverlust ist den Aktivierungsverlusten zuzuordnen. Die gute Übereinstimmung, die unter diesen Versuchsbedingungen zwischen Simulation und Messung vorliegt, deutet auf eine sehr gute quantitative Wiedergabe der Aktivierungsverluste über den globalen Butler-Volmer Ansatz (Gleichung 3.24) bzw. den Ansatz mit orts aufgelöster AFL (Gleichung 3.27 und 3.28) hin.

Um die korrekte Wiedergabe des Strom-Spannungsverhaltens im SOFC- und im SOEC-Modus zu prüfen, werden berechnete Strom-Spannungskennlinien experimentellen Daten bei $T_0 = 800^\circ\text{C}$ für eine Variation der mittleren Stromdichte von -2 bis 2 A cm^{-2} gegenübergestellt (Abbildung 5.9). Die Messungen wurden an ASCs mit einer aktiven Zellfläche von 1 cm^2 und unter einer Variation der Brenngasbefeuchtung (Tabelle 5.2) im $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Betrieb durchgeführt. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung über den

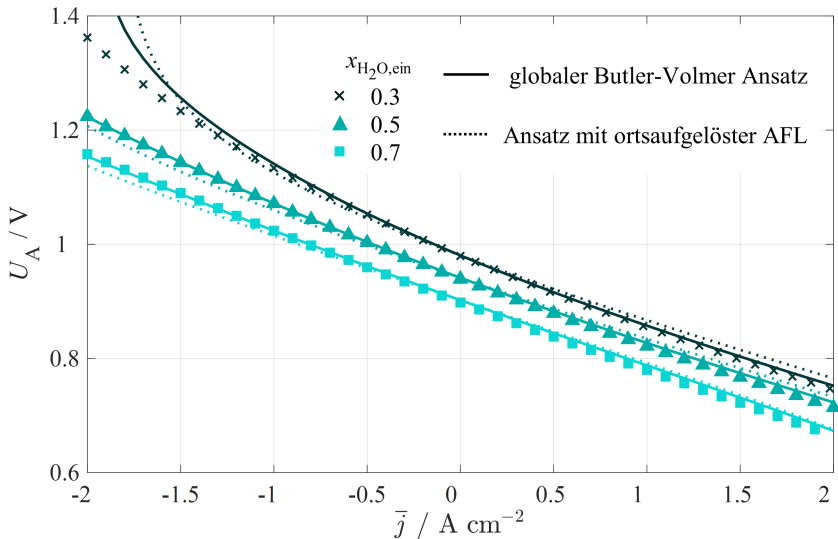


Abbildung 5.9: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Strom-Spannungskennlinien an Einzelzellen mit einer aktiven Zellflächen von 1 cm^2 bei $T_0 = 800 \text{ °C}$ für eine Variation der Brenngasbefuchtung x_{H_2O} . Die Kennlinien wurden im SOFC- und SOEC-Betrieb aufgenommen mit $V_{BG,ein}^{\circ} = V_{L,ein}^{\circ} = 0.455 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Simulationsergebnisse wurden für unterschiedliche Modellierungsansätze der brenngasseitigen Elektrochemie berechnet (Unterunterabschnitt 3.2.2.2).

gesamten Bereich der mittleren Stromdichte demonstriert die Gültigkeit des globalen Butler-Volmer Ansatzes (Gleichung 3.24) bzw. des Ansatzes mit ortsaufgelöster AFL (Gleichung 3.27 und 3.28), sowohl für den SOFC- als auch für den SOEC-Betrieb. Das Modell kann das Strom-Spannungsverhalten der Zelle für die Variation der Brenngasbefuchtung sehr gut wiedergeben, was eine adäquate Modellierung der Austauschstromdichte j_0 durch Gleichung 3.26 bzw. des linienspezifischen Widerstands LSR_{ct} durch Gleichung 3.28 deutlich macht. Einzig im Stromdichtebereich von -1.5 bis -2 A cm^{-2} ist für die niedrigste betrachtete Brenngasbefuchtung von $x_{H_2O,ein} = 0.3$ eine Abweichung zwischen Simulation und Messung erkennbar. Für die relativ geringe Brenngasbefuchtung sind hohe Diffusionsverluste im Anodensubstrat zu erwarten. Diese Diffusionsverluste werden vom Modell überschätzt, was zu einem steilen Anstieg der berechneten Arbeitsspannung führt. Dieser steile Anstieg ist für das Modell mit ortsaufgelöster AFL im Vergleich zum globalen Butler-Volmer Ansatz leicht zu niedrigeren Stromdichten verschoben.

5.2.2 Stackmessungen

Die Anwendbarkeit des Modells auf Stackebenen wird anhand von Stacktests am F20-Stack des Forschungszentrum Jülich nachgewiesen. Details über den Stackaufbau sind in Abschnitt 2.6 gegeben.

Tabelle 5.3: Versuchsbedingungen der Stackmessungen zur Modellvalidierung.

	Abbildung 5.10 (a)	Abbildung 5.10 (b)	Abbildung 5.10 (c)
$x_{\text{H}_2,\text{ein}}$	0.9	0.9	0.29
$x_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$	0.1	0.1	0.51
$x_{\text{CH}_4,\text{ein}}$	-	-	0.2
$\bar{j} / \text{Acm}^{-2}$	0.5	0.41	0.5
$V_{\text{L,ein}}^\circ / \text{m}^3\text{s}^{-1}$	$17.58 \cdot 10^{-5}$	$15.48 \cdot 10^{-5}$	$16.58 \cdot 10^{-5}$
$V_{\text{BG,ein}}^\circ / \text{m}^3\text{s}^{-1}$	$3.17 \cdot 10^{-5}$	$3.17 \cdot 10^{-5}$	$3.01 \cdot 10^{-5}$
$ v _{\text{L,ein}}(T_{\text{L,ein}}) / \text{ms}^{-1}$	5.9	5.23	5.6
$v_{\text{BG,ein}}(T_{\text{BG,ein}}) / \text{ms}^{-1}$	0.64	0.64	0.57
$T_{\text{L,ein}} / ^\circ\text{C}$	702	710	710
$T_{\text{BG,ein}} / ^\circ\text{C}$	758	763	700

In den drei betrachteten Versuchsbedingungen (Tabelle 5.3) sind Oxidationsmittel (Luft) und Brenngas im Gegenstrom angeordnet. In zwei Betriebspunkten (Abbildung 5.10 (a) und (b)) wurde als Brenngas 10% befeuchteter Wasserstoff dem Stack zugeführt. Der SOFC-Betrieb mit interner Reformierung wurde mit einem Brenngasgemisch aus 29% H_2 , 51% H_2O und 20% Erdgas untersucht. Letzteres weist einen Methananteil von 98.5% (Herstellerangabe) auf und wird in der Simulation als Methan (CH_4) behandelt. Die in Abbildung 5.10 dargestellten Temperaturprofile und Arbeitsspannungen wurden für eine mittlere Stackebene des 18-Ebenen Stacks gemessen und für diese berechnet. Die Gasströmung innerhalb der Zulaufrohre wird im Modell nicht berücksichtigt, wodurch die Gaseinlasstemperaturen durch die Simulation nicht berechenbar sind. Daher wurden in der Simulation als Gaseinlasstemperaturen die Werte der äußeren Temperaturmessstellen festgelegt, die sich außerhalb der aktiven Zellfläche befinden.

Die gemessene Temperatur weist im $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Betrieb im Brenngaseinlassbereich ($x = 0 - 50\text{mm}$) ein Maximum auf (Abbildung 5.10 (a) und (b)). Das Modell ist in der Lage, diesen Temperaturverlauf für beide betrachteten Stromdichten wiederzugeben, was durch den mittleren absoluten Fehler von 6.2 K für $\bar{j} = 0.5 \text{Acm}^{-2}$ verdeutlicht wird (4.0 K für $\bar{j} = 0.41 \text{Acm}^{-2}$).

Im Reformatbetrieb ist das Temperaturmaximum aufgrund der endothermen Methan-Dampf-Reformierung, die im Anodensubstrat abläuft, im Vergleich zum $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Betrieb zur Mitte der Stackebene ($x = 95\text{mm}$) verschoben (Abbildung 5.10 (c)). Durch die Implementierung der Reaktionskinetik der Methan-Dampf-Reaktionskinetik (Gleichung 3.45) und des korrespondierenden Wärmequellterms (Gleichung 3.65) wird das Temperaturprofil durch das Modell mit einem mittleren absoluten Fehler von 6.6 K wiedergegeben. Die größte Abweichung ist

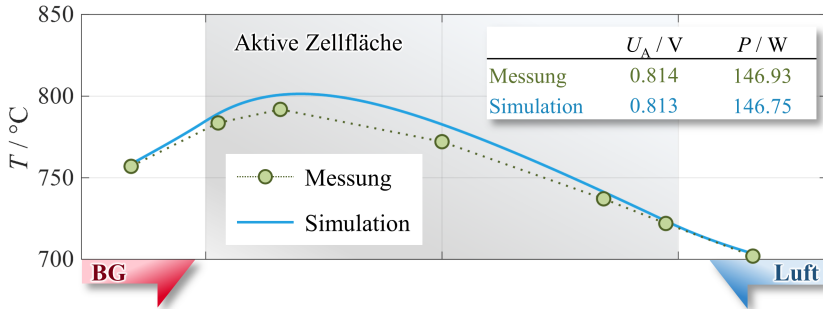
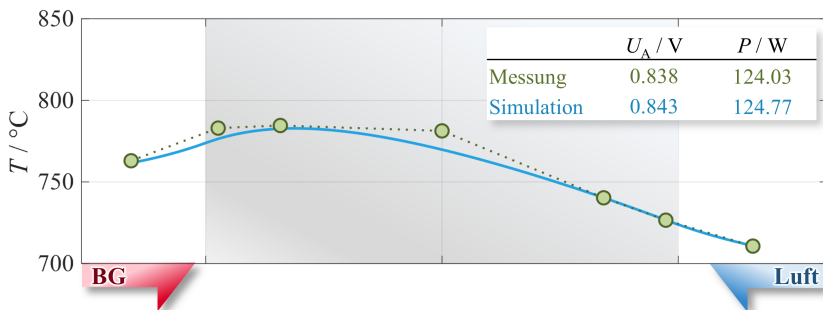
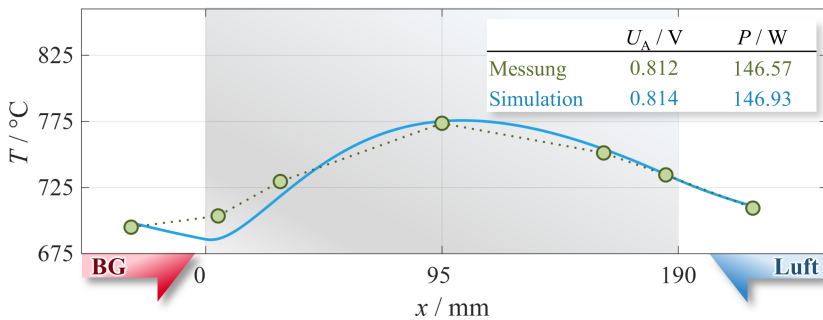
(a) $\bar{j} = 0.5 \text{ A cm}^{-2}$, 90 % H₂, 10 % H₂O(b) $\bar{j} = 0.41 \text{ A cm}^{-2}$, 90 % H₂, 10 % H₂O(c) $\bar{j} = 0.5 \text{ A cm}^{-2}$, 29 % H₂, 20 % Erdgas (CH₄), 51 % H₂O

Abbildung 5.10: Vergleich zwischen berechneten (Linien) und gemessenen (Symbole) Temperaturprofilen innerhalb des metallischen Interkonnectors (MIC) der anodengestützten Stackebene bei einer Ofentemperatur von 700 °C. Die berechnete und gemessene Arbeitsspannung U_A und die elektrische Leistung P der Stackebene sind tabellarisch in die Abbildung eingetragen. Brenngas und Oxidationsmittel (Luft) sind im Gegenstrom angeordnet. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

im Bereich des Brenngaseinlasses erkennbar ($x = 0 \text{ mm}$). In diesem Bereich wird vom Modell ein Absinken der Temperatur relativ zur Brenngaseinlasstemperatur berechnet, während die gemessene Temperatur in diesem Bereich einen leichten Anstieg aufweist. Für alle drei Betriebsbedingungen kann die Arbeitsspannung U_A und die elektrische Leistung P durch das Modell

ausreichend genau abgebildet werden (Tabelle in Abbildung 5.10). Auf Basis der sehr guten Übereinstimmung der meisten betrachteten Größen kann das Modell als valide angesehen werden. Weitere Ergebnisse zur Validierung des Stackebenenmodells werden in Veröffentlichungen gezeigt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden sind [Rus17, Rus19].

5.3 Modellvergleich

Der Einfluss der Verteilung von Temperatur, elektrischer Stromdichte und Gaszusammensetzung auf das simulierte Strom-Spannungsverhalten einer planaren, anodengestützten SOC-Stackebene soll im Folgenden analysiert und dabei zugleich ein Modellvergleich durchgeführt werden. Basierend auf der Diskussion soll festgelegt werden, welche dieser Größen für eine adäquate Stackmodellierung berücksichtigt werden müssen.

Im Stackebenenmodell mit adiabaten Randbedingungen, welches im Folgenden als **adiabates Modell** bezeichnet wird, werden über die in Abschnitt 3.2 vorgestellten gekoppelten Modellgleichungen die Verteilung von Temperatur, Gaszusammensetzung und elektrischer Stromdichte ortsaufgelöst beschrieben. Ohne Berücksichtigung der Energiebilanz (Unterabschnitt 3.2.4) wird im **isothermen Modell** von einer räumlich konstanten Temperatur ($T = T_{\text{ein}}$) ausgegangen, wohingegen die Verteilungen der elektrischen Stromdichte und der Gaszusammensetzung über die in Unterabschnitt 3.2.1 bis 3.2.3 aufgeführten Gleichungen modelliert werden. Im **0D Modell**, welches von Leonide für Laborzellen mit einer aktiven Zellfläche von 1 cm^2 erstellt wurde [Leo10], wird von räumlich konstanter Temperatur, elektrischer Stromdichte und Gaszusammensetzung ausgegangen.

Die Modelle wurden sowohl im SOFC- als auch im SOEC-Betrieb mit einer Brenngaszusammensetzung von $x_{\text{H}_2, \text{ein}} = x_{\text{H}_2\text{O}, \text{ein}} = 0.5$ und mit Luft als Oxidationsmittel verglichen. Die Simulationen wurden für das F20-Stackdesign des Forschungszentrum Jülich (Abschnitt 2.6) durchgeführt. Geometrieparameter der Stackebene, sowie der anodengestützten Zelle (ASC) sind Abschnitt A.1 (Tabelle A.1 und Tabelle A.2) zu entnehmen. Die Gasströme sind im Gleichstrom angeordnet und wurden so gewählt, dass bei einer mittleren Stromdichte von $\bar{j} = 1 \text{ Acm}^{-2}$ die Brenngasausnutzung $u_{\text{BG}} = 0.4$ und die Luftzahl $\Lambda_{\text{L}} = 4$ betragen. Die Gaseinlasstemperatur wurde auf 700°C festgelegt.

Verteilung der Temperatur – Abbildung 5.11 (a) und (b)

In Abbildung 5.11 ist die Temperatur an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche entlang der Gasstromrichtung (x -Richtung) im SOFC- bzw. SOEC-Betrieb ((a) bzw. (b)) jeweils bei einer betragsmäßigen mittleren Stromdichte von 1 Acm^{-2} gezeigt. Unter Berücksichtigung der Wärmequellterme (Gleichung 3.59, 3.61, 3.62, 3.68 und 3.69) berechnet das adiabate Modell sowohl für den SOFC- als auch für den SOEC-Betrieb einen näherungsweise linearen Temperaturanstieg entlang der Gasstromrichtung. Dagegen wird im 0D Modell und im isothermen Modell von einer räumlich konstanten Temperatur ausgegangen.

Im SOFC-Betrieb beträgt die vom adiabaten Modell bestimmte maximale Temperaturdifferenz $\Delta T = 100\text{K}$ (Abbildung 5.11 (a), Gleichung 5.12). Die im SOEC-Betrieb endotherme elektrochemische Reaktion (Gleichung 2.3) führt zu einem vergleichsweise geringen Temperaturanstieg. Die veränderte Reaktionswärme zwischen SOFC- und SOEC-Betrieb wird im adiabaten Modell durch den Vorzeichenwechsel des reversiblen Wärmequellterms $q_{\text{rev}}^{\text{S}}$ beachtet (Gleichung 3.59), wodurch ΔT bei $\bar{j} = -1\text{Acm}^{-2}$ 29.8K beträgt (Abbildung 5.11 (b)).

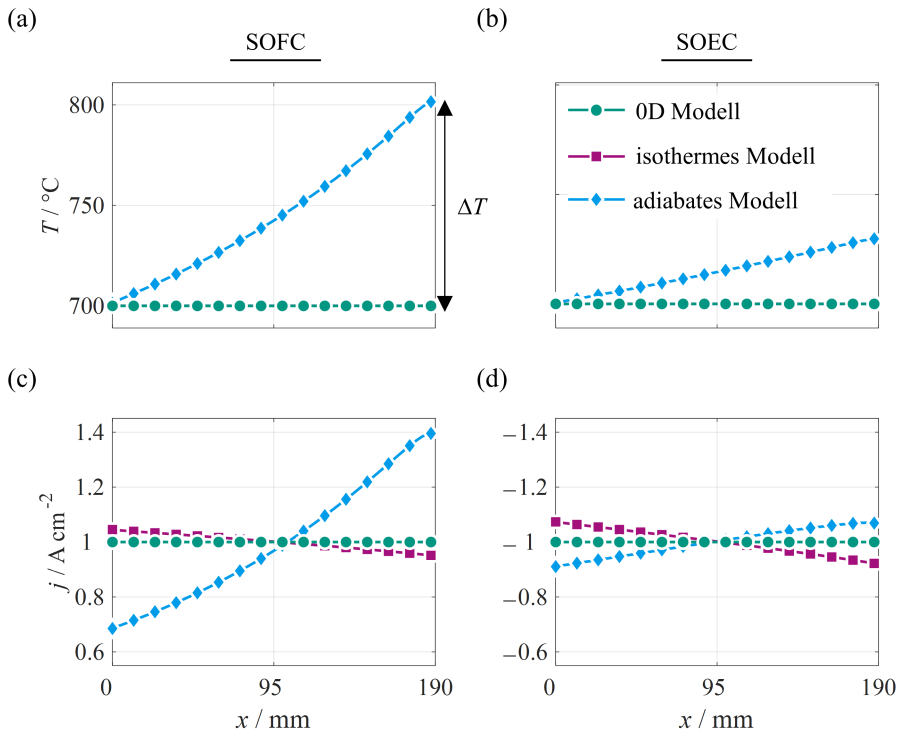


Abbildung 5.11: Berechnete Verläufe der Temperatur T ((a) und (b)) und der elektrischen Stromdichte j ((c) und (d)) entlang der Gasstromrichtung x an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche aus dem 0D Modell, dem isothermen und dem adiabaten Modell. Die Simulationen wurden für eine Brenngaszusammensetzung von 50% H_2 und 50% H_2O bei $T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$, $V_{\text{BG, ein}}^\circ = 2.29 \cdot 10^{-4} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$, $V_{\text{L, ein}}^\circ = 4.37 \cdot 10^{-4} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ und $|\bar{j}| = 1 \text{Acm}^{-2}$ im SOFC- und SOEC-Betrieb durchgeführt. Brenngas und Luft werden im Gleichstrom zugeführt (Gasstrom in positive x -Richtung).

Verteilung der elektrischen Stromdichte – Abbildung 5.11 (c) und (d)

Während im 0D Modell von einer räumlich konstanten Stromdichte ausgegangen wird, ist die Stromdichte im isothermen Modell am Gaseinlass leicht erhöht und nimmt entlang der Gasstromrichtung annähernd linear ab. Dagegen steigt die durch das adiabate Modell simulierte Stromdichte entlang der x -Richtung näherungsweise linear an (von 0.69 auf 1.39Acm^{-2} im SOFC-Betrieb, Abbildung 5.11 (c)). Relativ zum SOFC-Betrieb berechnet das adiabate Modell im SOEC-Betrieb eine gleichmäßigere Stromdichteverteilung, woraus ein geringerer Unter-

schied zwischen den Simulationsergebnissen des adiabaten Modells und der beiden anderen Modellansätze resultiert.

Im Folgenden soll gezeigt werden, inwiefern die Unterschiede der drei Modellansätze das simulierte Strom-Spannungsverhalten der Stackebene beeinflussen. Dafür werden im ersten Schritt die berechneten Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Überspannungen η_k (Gleichung 5.3 bis 5.9) und der Arbeitsspannung U_A (Gleichung 2.10) für eine mittlere Stromdichte von 1 Acm^{-2} (SOFC-Betrieb) entlang der Gasstromrichtung analysiert (Abbildung 5.12).

Die Nernst-Spannung U_N sinkt mit der Temperatur und steigt mit den Partialdrücken von H_2 im Brenngas und O_2 im Oxidationsmittel (Abbildung 2.1). Im 0D Modell wird sowohl die Temperatur als auch die Gaszusammensetzung als räumlich konstant angenommen, wodurch U_N der Leerlaufspannung U_{OC} entspricht. Die Überspannung durch die Änderung der Nernst-Spannung $\eta_{N,GK}$ ist somit nach ihrer Definition null (Gleichung 5.9). Das isotherme Modell beachtet die Variation der Gaszusammensetzung entlang der Gasstromrichtung, vernachlässigt jedoch den Temperatureinfluss auf U_N . Daraus ergibt sich ein linearer Anstieg von $\eta_{N,GK}$ entlang der Gasstromrichtung (Abbildung 5.12 (b)). Im adiabaten Modell wird zusätzlich zum Gasumsatz der Temperatureinfluss auf die Nernst-Spannung beachtet. Aufgrund derselben Gasausnutzung liegen im isothermen und im adiabaten Modell bei $x = 190 \text{ mm}$ die gleiche Gaszusammensetzungen in den Gaskanälen vor (Brenngas: $x_{\text{H}_2} = 0.3$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7$; Oxidationsmittel: $x_{\text{O}_2} = 0.16$, $x_{\text{N}_2} = 0.84$). Somit ist die um den Faktor 1.9 höhere Überspannung $\eta_{N,GK}$ im adiabaten Modell im Vergleich zum isothermen Modell ausschließlich auf den Temperaturanstieg um etwa 100 K zurückzuführen (Tabelle 5.4, $x = 190 \text{ mm}$).

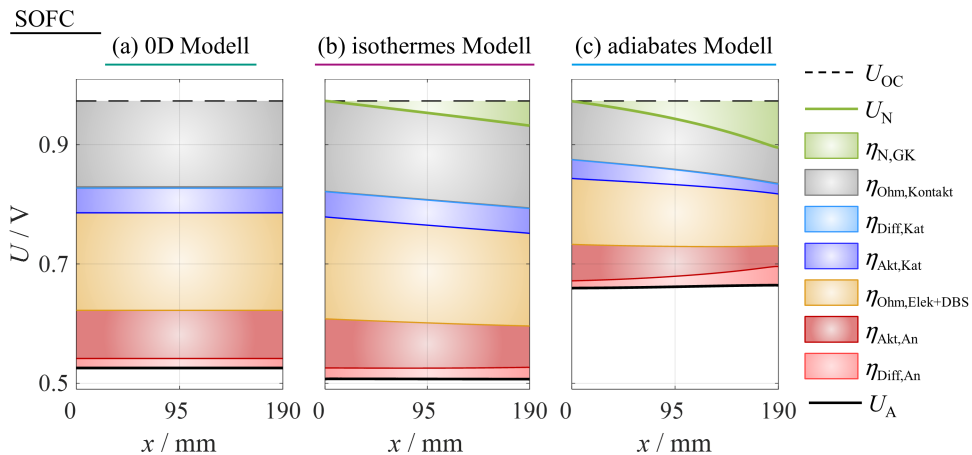


Abbildung 5.12: Berechnete Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Überspannungen η_k und der Arbeitsspannung U_A entlang der Gasstromrichtung aus den drei Modellansätzen für $\bar{j} = 1 \text{ Acm}^{-2}$, $T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$, Gleichstrom von Brenngas (50% H_2 , 50% H_2O , $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 2.29 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) und Oxidationsmittel (Luft, $V_{\text{L,ein}}^\circ = 4.37 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$).

Der ohmsche Ladungstransport ist temperaturaktiviert, weswegen die korrespondierenden ohmschen Überspannungen ($\eta_{Ohm,Kontakt}$ und $\eta_{Ohm,Elek+DBS}$) von der Temperatur und der

Stromdichte abhängen (Gleichung 3.20 und 3.23). Während in den Ergebnissen des 0D Modells $\eta_{\text{Ohm,Kontakt}}$ und $\eta_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$ sich entlang der Gasstromrichtung nicht ändern, nehmen diese im berechneten Profil des isothermen Modells durch den leichten Abfall der elektrischen Stromdichte entlang der Gasstromrichtung ab (Abbildung 5.12 (a) und (b), Tabelle 5.4). Aufgrund des Temperaturanstiegs wird im adiabaten Modell eine deutliche Abnahme der ohmschen Überspannungen entlang der Gasstromrichtung bestimmt (Abbildung 5.12 (c)). Durch diese Abnahme betragen die entlang der Gasströmung gemittelten ohmschen Überspannungen $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Kontakt}}$ bzw. $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$ im adiabaten Modell lediglich 56.8 % bzw. 62.4 % der entsprechenden Werte des isothermen Modells.

Tabelle 5.4: Berechnete Werte der Leerlaufspannung U_{OC} , der Überspannungen η_k und der Arbeitsspannung U_A an den Zellrändern am Gaseinlass ($x = 0$ mm) und Gasauslass ($x = 190$ mm). Die Betriebsbedingungen sind Abbildung 5.11 zu entnehmen.

x / mm	0D Modell		isothermes Modell		adiabates Modell	
	0	190	0	190	0	190
U_{OC} / V	0.973	0.973	0.973	0.973	0.973	0.973
$\eta_{\text{N,GK}} / \text{V}$	0.000	0.000	0.000	0.041	0.000	0.078
$\eta_{\text{Ohm,Kontakt}} / \text{V}$	0.145	0.145	0.152	0.138	0.098	0.060
$\eta_{\text{Diff,Kat}} / \text{V}$	0.001	0.001	0.0004	0.0009	0.0003	0.001
$\eta_{\text{Akt,Kat}} / \text{V}$	0.041	0.041	0.042	0.042	0.032	0.017
$\eta_{\text{Ohm,Elek+DBS}} / \text{V}$	0.164	0.164	0.171	0.155	0.111	0.088
$\eta_{\text{Akt,An}} / \text{V}$	0.081	0.081	0.082	0.069	0.061	0.034
$\eta_{\text{Diff,An}} / \text{V}$	0.016	0.016	0.019	0.020	0.012	0.031
U_A / V	0.526	0.526	0.506	0.506	0.661	0.661

Die Aktivierungsüberspannungen ($\eta_{\text{Akt,Kat}}$ und $\eta_{\text{Akt,An}}$) sind abhängig von der Temperatur und der Gaszusammensetzung an den Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche [Leo10]. Demnach ändern sich diese entlang der Gasstromrichtung im 0D Modell nicht. In den Ergebnissen des isothermen Modells verringert sich die anodenseitige Aktivierungsüberspannungen $\eta_{\text{Akt,An}}$ zwischen Gasein- und auslass durch die geänderte Brenngaszusammensetzung um 15.9 % (Tabelle 5.4). Einen weitaus größeren Einfluss auf die Beträge der Aktivierungsüberspannungen übt die Temperatur aus, wie die Ergebnisse des adiabaten Modells zeigen (Abbildung 5.12 (c)). Durch den Temperaturanstieg in Gasstromrichtung um etwa 100 K wird die Aktivierungsüberspannung der Kathode $\eta_{\text{Akt,Kat}}$ bzw. Anode $\eta_{\text{Akt,An}}$ um 46.9 % bzw. 44.2 % zwischen Gasein- und auslass reduziert.

Die Diffusionsverluste steigen mit der Temperatur und der lokalen elektrischen Stromdichte [Leo10]. Wie die Überspannungsbeträge $\eta_{\text{Diff,Kat}}$ und $\eta_{\text{Diff,An}}$ aller drei Modellansätze zeigen, ist die Diffusionsüberspannung, die durch die dünnsschichtige Kathode induziert wird ($d_{\text{Kat}} = 45 \mu\text{m}$), gegenüber der anodenseitigen Diffusionsüberspannung ($d_{\text{AS}} = 1000 \mu\text{m}$) zu vernachlässigen (Tabelle 5.4). Während im 0D Modell bzw. im isothermen Modell $\eta_{\text{Diff,An}}$ räumlich konstant bzw. nahezu räumlich konstant ist, nimmt sie entlang der Gasstromrichtung

im adiabaten Modell durch die steigende Temperatur und die steigende elektrische Stromdichte deutlich zu (Abbildung 5.12 (c)).

Die Arbeitsspannung U_A (Gleichung 2.10) ist in den Ergebnissen aller Modelle aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit der Kontaktierungselemente entlang der Gasstromrichtung konstant (Abbildung 5.12). Die durch das isotherme Modell berechnete Arbeitsspannung weicht um 4 % von der des OD Modells ab (Tabelle 5.4). Diese Abweichung ist im Wesentlichen auf die im isothermen Modell berücksichtigte Überspannung $\eta_{N,GK}$ zurückzuführen. Die ohmschen Verluste und Aktivierungsverluste tragen bei der Gaseinlasstemperatur von 700°C hauptanteilig zum gesamten Spannungsverlust bei (OD Modell: 96 %). Die kleineren ohmschen Überspannungen und Aktivierungsüberspannungen, die im adiabaten Modell berechnet werden, führen zu einer um 0.155 V höheren Arbeitsspannung im Vergleich zur isothermen Modellierung.

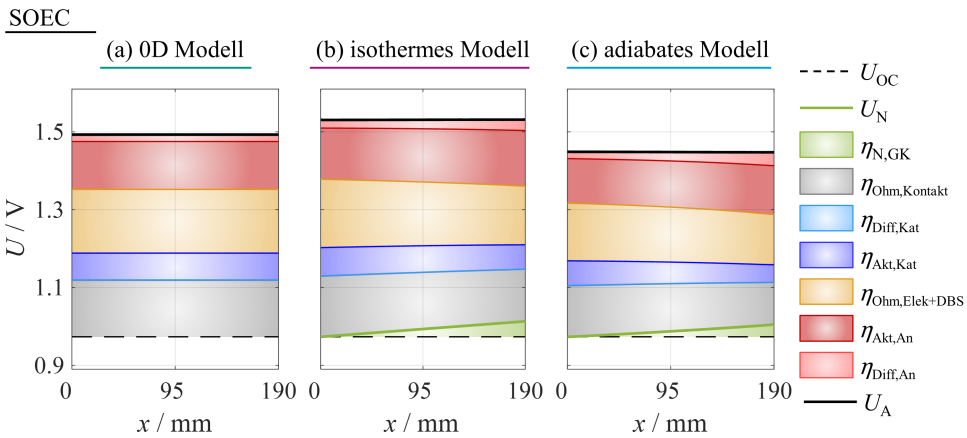


Abbildung 5.13: Berechnete Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Überspannungen η_k und der Arbeitsspannung U_A entlang der Gasstromrichtung aus den drei Modellansätzen für $\bar{j} = -1\text{ Acm}^{-2}$, $T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$, Gleichstrom von Brenngas (50 % H_2 , 50 % H_2O , $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 2.29 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$) und Luft ($V_{\text{L,ein}}^\circ = 4.37 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$). Zur Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen des SOFC-Betriebs (Abbildung 5.12) wird auch der SOEC-Betrieb mit zugeführtem Luftstrom simuliert.

Die Verläufe von U_{OC} , η_k und U_A entlang der Gasstromrichtung sind für den SOEC-Betrieb unter einer mittleren Stromdichte von $\bar{j} = -1\text{ Acm}^{-2}$ in Abbildung 5.13 dargestellt. Zwischen dem OD Modell und dem isothermen Modell (Abbildung 5.13 (a) und (b)) ergeben sich vergleichbare Abweichungen wie im SOFC-Betrieb, welche hauptsächlich auf die Berücksichtigung des Gasumsatzes im isothermen Modell und die damit verbundene Überspannung $\eta_{N,GK}$ zurückzuführen sind. Da im betrachteten Betriebspunkt die Temperatur entlang der Gasstromrichtung um etwa 29.8 K , und somit weniger stark als im SOFC-Betrieb ansteigt, sind die Abweichungen der Überspannungen aus den thermisch aktivierten Prozessen ($\eta_{\text{Ohm,Kontakt}}$, $\eta_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$, $\eta_{\text{Akt,Kat}}$ und $\eta_{\text{Akt,An}}$) zwischen isothermen und adiabaten Modell geringer (Abbildung 5.13 (b) und (c)).

Im SOEC-Betrieb wird U_N durch den Gasumsatz von H_2O zu H_2 und O_2 relativ zum Leerlauf erhöht (Gleichung 2.9 und Abbildung 2.1). Diese Erhöhung wird sowohl im isothermen als auch im adiabaten Modell durch den linearen Anstieg der Überspannung $\eta_{N,GK}$ beachtet (Abbildung 5.13 (b) und(c)). Der überlagerte Temperaturanstieg, der durch das adiabate Modell berechnet wird, verursacht eine geringere Zunahme von U_N (Gleichung 2.9) und somit einen geringeren Anstieg von $\eta_{N,GK}$ (isothermes Modell: $\eta_{N,GK}(x = 190 \text{ mm}) = -0.040 \text{ V}$, adiabates Modell: $\eta_{N,GK}(x = 190 \text{ mm}) = -0.032 \text{ V}$). Wie auch im SOFC-Betrieb resultieren aus der isothermen Betrachtung höhere Gesamtverluste, wodurch sich eine relative Abweichung der Arbeitsspannung des isothermen Modells in Bezug auf die Arbeitsspannung des adiabaten Modells von 5.7% ergibt.

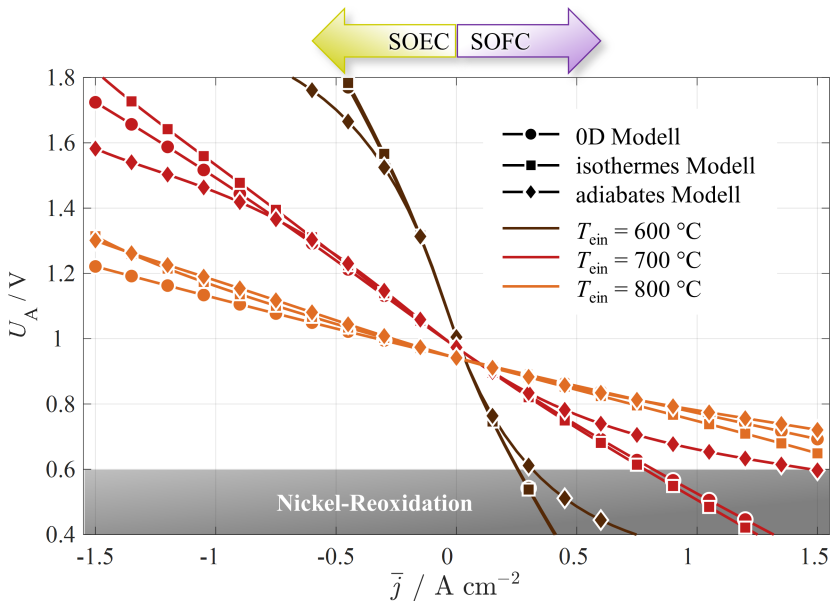


Abbildung 5.14: Strom-Spannungskennlinien aus dem 0D Modell, dem isothermen und dem adiabaten Modell für $T_{\text{ein}} = 600, 700$ und 800°C und Gleichstrom von Brenngas ($50\% \text{ H}_2$, $50\% \text{ H}_2\text{O}$, $V_{\text{BG, ein}}^\circ = 2.29 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) und Oxidationsmittel (Luft, $V_{\text{L, ein}}^\circ = 4.37 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Die Strom-Spannungskennlinien sind über den technisch relevanten Spannungsbereich von 0,6 bis 1,8 V hinaus bis zu einer Arbeitsspannung von 0,4 V gezeigt, um den Einfluss des gewählten Modellansatzes auf die Prädiktion der Nickel-Reoxidation innerhalb der Anode zu veranschaulichen [Klo17].

Zur Untersuchung des Einflusses der Gaseinlasstemperatur auf die Ergebnisse der drei Modellansätze sind in Abbildung 5.14 berechnete Strom-Spannungskennlinien für mittlere Stromdichten von -1.5 bis 1.5 A cm^{-2} für Gaseinlasstemperaturen von $600, 700$ und 800°C dargestellt. Im Leerlauf ($\bar{j} = 0 \text{ A cm}^{-2}$) liefern die drei Modellansätze identische Spannungswerte. Sowohl für den SOFC- ($\bar{j} > 0 \text{ A cm}^{-2}$) als auch den SOEC-Betrieb ($\bar{j} < 0 \text{ A cm}^{-2}$) nehmen die Abweichungen zwischen den Modellen mit steigender mittlerer Stromdichte zu. Wie bereits oben diskutiert, sind die Abweichungen zwischen 0D Modell und isothermem Modell hauptsächlich

auf die Überspannung $\eta_{N,GK}$ zurückzuführen. Der Anteil von $\eta_{N,GK}$ am Gesamtspannungsverlust nimmt mit steigender Gaseinlasstemperatur zu, insbesondere da die Überspannungen aus den thermisch aktivierten Prozessen (ohmsche Überspannungen und Aktivierungsüberspannungen) mit der Temperatur stark abnehmen [Leo10, Sic19]. Dies wird in der zunehmenden Abweichung zwischen 0D Modell und isothermen Modell mit steigender Einlasstemperatur deutlich (Abbildung 5.14).

Die Abweichung der Strom-Spannungskennlinien des adiabaten Modells zu den der beiden anderen Modellansätze korreliert mit der maximalen Temperaturdifferenz ΔT (Abbildung 5.15). Bei $T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ läuft der SOEC-Betrieb für $-1.35 \text{ Acm}^{-2} < \bar{j} < 0 \text{ Acm}^{-2}$ schwach endotherm, für $\bar{j} < -1.35 \text{ Acm}^{-2}$ schwach exotherm ab, wobei ΔT betragsmäßig stets kleiner als 20K ist. In Folge der kleinen Temperaturunterschiede innerhalb der Stackebene stimmt die simulierte Arbeitsspannung aus isothermen und adiabaten Modell weitgehend überein (Abbildung 5.14, $T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$, $\bar{j} < 0 \text{ Acm}^{-2}$). Bei $T_{\text{ein}} = 600^\circ\text{C}$ und 700°C liegen höhere ohmsche Verluste und Aktivierungsverluste vor, wodurch mehr elektrische Energie in Wärme dissipiert. Dies wird im adiabaten Modell über die entsprechenden Wärmequellterme berücksichtigt (Gleichung 3.61, 3.62, 3.68 und 3.69), wodurch bei $T_{\text{ein}} = 600^\circ\text{C}$ und $\bar{j} < -0.45 \text{ Acm}^{-2}$ die maximale Temperaturdifferenz ΔT größer als 30K ist ($T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$: $\bar{j} < -1 \text{ Acm}^{-2}$, Abbildung 5.15). In diesem Betriebsbereich weichen die berechnete Arbeitsspannung des isothermen und des adiabaten Modells um mehr als 5 % ab (Abbildung 5.14). Im SOFC-Betrieb sind wegen der höheren Werte von ΔT (exotherme elektrochemische Umwandlung) die Abweichungen in der Arbeitsspannung zwischen isothermen und adiabaten Modell bereits für kleinere Stromdichten nicht vernachlässigbar (Abbildung 5.14).

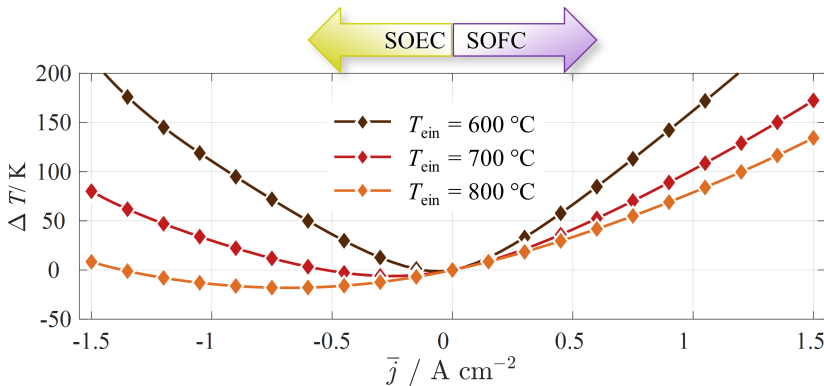


Abbildung 5.15: Maximale Temperaturdifferenz ΔT aus dem adiabaten Modell in Abhängigkeit der mittleren Stromdichte \bar{j} für $T_{\text{ein}} = 600, 700$ und 800°C und Gleichstrom von Brenngas (50% H_2 , 50% H_2O , $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 2.29 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) und Oxidationsmittel (Luft, $V_{\text{L,ein}}^\circ = 4.37 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Für den sicheren SOFC-Betrieb ist die Spannungsgrenze von $U_A = 0.6 \text{ V}$ zu beachten, um die Reoxidation des in der Anode enthaltenen Nickels zu verhindern [Klo17]. Wie in Abbildung 5.14 für $T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$ erkennbar ist, wird diese Spannungsgrenze im adiabaten Modell bei

$\bar{j} = 1.5 \text{ Acm}^{-2}$ und somit bei einer wesentlich höheren Stromdichte als im isothermen Modell erreicht ($\bar{j} = 0.8 \text{ Acm}^{-2}$). Für die technische Anwendung ist deshalb eine möglichst genaue Vorausberechnung des Strom-Spannungsverhaltens nicht nur zur Leistungsvorhersage, sondern auch aus Sicherheitsaspekten relevant.

An dieser Stelle soll ein Zwischenfazit aus dem präsentierten Modellvergleich für die weiteren, modellgestützten Untersuchungen dieser Arbeit gezogen werden. Aus dem Gasumsatz über der Zellfläche resultiert eine signifikante Änderung der Nernst-Spannung U_N (und somit der Arbeitsspannung U_A) unter technisch relevanten Brenngasausnutzungen ($u_{BG} > 0.4$). Das OD Modell [Leo10], das das Strom-Spannungsverhalten von Laborzellen nachbilden kann, jedoch den Gasumsatz nicht beachtet, verliert damit seinen Wert zur Stackebenensimulation. Eine isotherme Modellierung führt zu nicht vernachlässigbaren Fehlern hinsichtlich der berechneten Arbeitsspannung für maximale Temperaturdifferenzen innerhalb der Stackebene, die höher als 30 K sind. Da die maximale Temperaturdifferenz jedoch von den Betriebsbedingungen und den Zelleigenschaften abhängt, ist diese Größe nicht ohne Weiteres vorab abschätzbar. Daher wird festgehalten, dass zur adäquaten Stackebenensimulation die Verteilung der Gaszusammensetzung, der Temperatur, der elektrischen Stromdichte, die daraus resultiert, zwingend berücksichtigt werden muss.

5.4 Betriebsstrategien für den Brennstoffzellenbetrieb

5.4.1 Fragestellung

Zum Erreichen einer hohen elektrischen Leistung im SOFC-Betrieb gilt es, elektrochemische Verluste gering zu halten. Wie in Abschnitt 5.3 veranschaulicht wurde, zeigen diese Verluste eine starke Abhängigkeit von der lokalen Temperatur und der elektrischen Stromdichte. Im folgenden Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit Temperatur- und Stromdichteverteilung über Betriebsparameter wie Gasvolumenströme und -einlasstemperaturen so beeinflusst werden können, dass die elektrochemischen Verluste gemindert und somit die elektrische Leistung der Stackebene gesteigert wird. Die isolierte Betrachtung der Leistungssteigerung wäre allerdings nicht sinnvoll, da bei einem hohen Überschuss an Gasvolumenströmen zwar die elektrische Leistung im Allgemeinen steigt, der SOFC-Betrieb durch die geringe Effizienz jedoch unwirtschaftlich wird. Des Weiteren soll die Temperaturverteilung innerhalb der Stackebene bei der folgenden Analyse einbezogen werden. Insbesondere gilt es hierbei, eine ungleichmäßige Temperaturverteilung mit hohen maximalen Temperaturen zu vermeiden, um eine erhöhte Degradation, Undichtigkeiten oder Zellversagen aufgrund thermischer Spannungen zu verhindern [Blu11, Yok08].

Diese Problemstellung soll im Folgenden mit Hilfe des Stackebenenmodells für Gleich- und Gegenstrom von Brenngas und Luft untersucht werden. Hierfür wird in einer Parameterstudie der Einfluss der Luftzahl Λ_L (Gleichung 5.1), der Brenngasausnutzung u_{BG} (Gleichung 5.2) und der Gaseinlasstemperatur T_{ein} für beide Gasstromkonfigurationen untersucht.

5.4.2 Variation der Luftzahl

Die folgende Studie wurde für eine anodengestützte Stackebene des Forschungszentrum Jülich durchgeführt (Abmessungen in Abschnitt A.1, Tabelle A.1 und A.2). Für Brenngas (90 % H₂, 10 % H₂O) und Oxidationsmittel (Luft) wurde die Gaseinlasstemperatur auf $T_{ein} = 700^\circ\text{C}$ festgelegt. Die Luftzahl Λ_L (Gleichung 5.1) wurde unter einer mittleren elektrischen Stromdichte von $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$ und einer festen Brenngasausnutzung von $u_{BG} = 0.8$ über Anpassung des Luftvolumenstroms im Bereich von 1.5 bis 5 variiert. Luftvolumenströme und Gasstromgeschwindigkeiten am Gaseinlass sind in Tabelle 5.5 gegeben.

Tabelle 5.5: Luftvolumenstrom am Einlass unter Standardbedingungen ($V_{L,ein}^\circ$), Betrag der Strömungsgeschwindigkeit der Luft in x -Richtung ($|v_{x,L,ein}|$), sowie Maximalwerte der Temperatur (T_{max}) und der elektrischen Stromdichte (j_{max}) aus den in Abbildung 5.16 dargestellten Verläufen entlang der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche, jeweils in Abhängigkeit der Luftzahl Λ_L ($T_{ein} = 700^\circ\text{C}$, $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90 % H₂, 10 % H₂O, $u_{BG} = 0.8$).

Λ_L	$V_{L,ein}^\circ / \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$ v_{x,L,ein} / \text{ms}^{-1}$	Gleichstrom		Gegenstrom	
			$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$j_{max} / \text{Acm}^{-2}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$j_{max} / \text{Acm}^{-2}$
5	$26.7 \cdot 10^{-5}$	8.20	783.79	0.50	799.83	0.99
4	$21.4 \cdot 10^{-5}$	6.56	800.25	0.52	821.05	1.06
3	$16.0 \cdot 10^{-5}$	4.92	825.94	0.56	853.75	1.14
2	$10.7 \cdot 10^{-5}$	3.28	873.76	0.74	910.72	1.22
1.5	$8.0 \cdot 10^{-5}$	2.46	916.20	1.07	953.03	1.25

Verteilung der Temperatur – Abbildung 5.16 (a) und (b)

Die Temperatur an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche unter Gleichstrom steigt monoton in Gasstromrichtung (x -Richtung) an, während im Gegenstrom ein Temperaturmaximum in der Nähe des Luftauslasses ($x = 0 - 40 \text{ mm}$) erreicht wird. Bei sinkender Luftzahl verschiebt sich dieses Temperaturmaximum vom Luftauslass in positive x -Richtung. Für beide Gasstromkonfigurationen steigt die maximale Temperatur mit sinkender Luftzahl aufgrund des geringeren konvektiven Wärmetransports (Gleichung 3.51) durch den Luftstrom. Bei gleicher Luftzahl liegt unter Gegenstrom stets eine höhere maximale Temperatur als unter Gleichstrom vor (Tabelle 5.5).

Verteilung der elektrischen Stromdichte – Abbildung 5.16 (c) und (d)

Unter Gleichstrom und $\Lambda_L = 5$ ist die Stromdichte im ersten Zellabschnitt vom Gaseinlass ($x = 0 - 95 \text{ mm}$) nahezu konstant (Abbildung 5.16 (c)). Dagegen erreicht j für kleine Luftzahlen

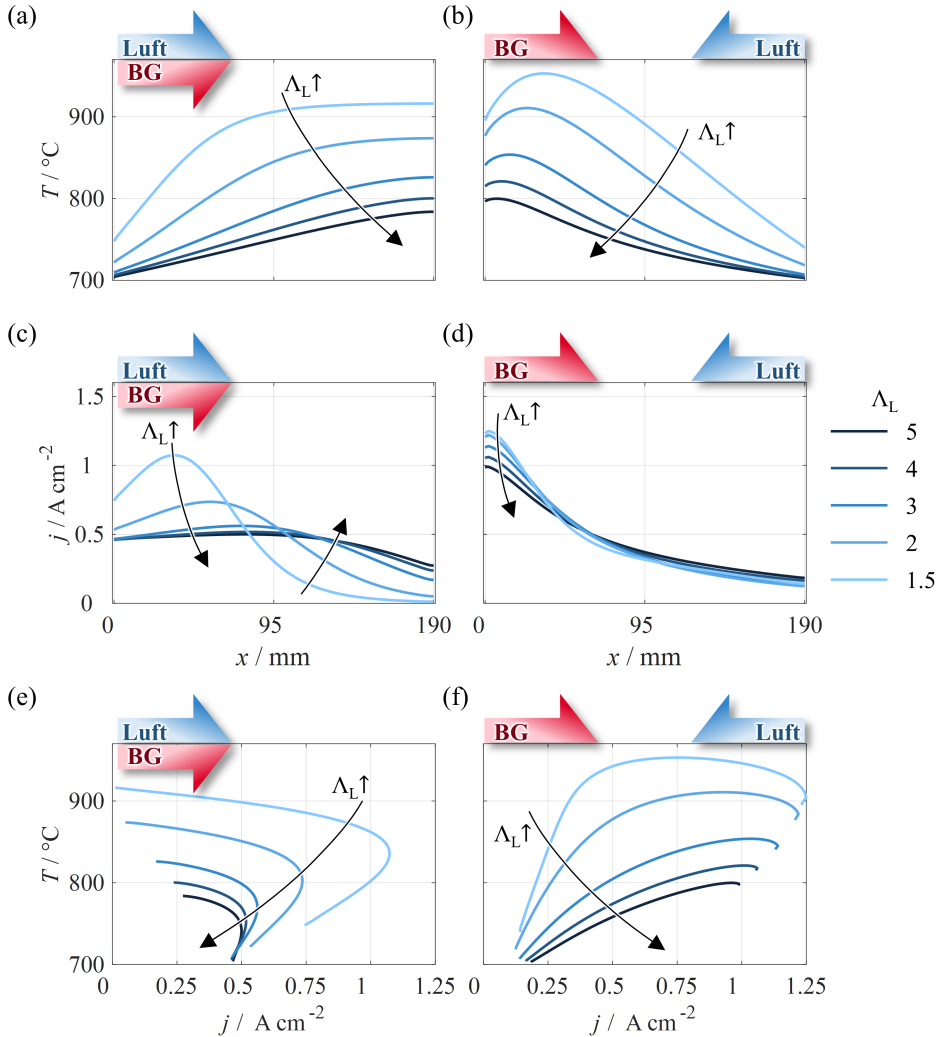


Abbildung 5.16: Verläufe von Temperatur (a) und (b) und elektrischer Stromdichte (c) und (d) an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche entlang der Brenngasstromrichtung für Gleich- und Gegenstrom von Brenngas (90% H_2 , 10% H_2O) und Oxidationsmittel (Luft) bei einer mittleren Stromdichte von $\bar{j} = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ und einer Brenngasausnutzung von $u_{\text{BG}} = 0.8$ ($V_{\text{BG, ein}}^\circ = 3.12 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Die Gaseinlasstemperatur ist 700°C . (e) bzw. (f) zeigen die Temperaturverläufe über der Stromdichte aus (a) und (c) bzw. (b) und (d). Die Luftzahl Λ_L wurde über Anpassung des Luftvolumenstroms von 1.5 bis 5 variiert (Tabelle 5.5).

im ersten Zellabschnitt ein Maximum. Der Betrag dieses Maximums steigt nicht-linear mit der Luftzahl (Tabelle 5.5). Im zweiten Zellabschnitt vom Gaseinlass ($x = 95 - 190 \text{ mm}$) fällt die Stromdichte zum Gaseinlass hin ab. Für kleinere Luftzahlen ist der Stromdichteabfall deutlich ausgeprägter, wodurch sich die Stromdichteverläufe für die verschiedenen Luftzahlen

im mittleren Zellbereich jeweils schneiden. Im Gegenstrom hat die elektrische Stromdichte für alle betrachteten Luftzahlen ihr Maximum am Brenngaseinlass (Abbildung 5.16 (d), $x = 0$ mm). Ausgehend vom Maximum zeigt die Stromdichte entlang der Brenngasstromrichtung (x -Richtung) eine steile Abnahme, die im Bereich von $x = 95 - 190$ mm deutlich schwächer ausgeprägt ist. Die Stromdichteverläufe für unterschiedliche Luftzahlen schneiden sich jeweils im Bereich von $x = 40 - 80$ mm. Die maximale Stromdichte j_{\max} steigt unter Gegenstrom mit sinkender Luftzahl annähernd linear an und liegt bei gleicher Luftzahl oberhalb des Werts unter Gleichstrom (Tabelle 5.5).

Aus den bisher gezeigten Ergebnissen soll festgehalten werden, dass die Gleichstromkonfiguration von Brenngas und Luft zu einer gleichmäßigeren Verteilung der elektrischen Stromdichte entlang der Gasstromrichtung im Vergleich zum Gegenstrom führt. Da die Wärmequellen linear (Gleichung 3.59, 3.61, 3.62) bzw. quadratisch (Gleichung 3.68 und 3.69) von der Stromdichte abhängen, werden in Bereichen hoher Stromdichten hohe Wärmemengen freigesetzt. Die Zellbereiche hoher Stromdichten werden im Gleichstrom durch die frisch zugeführten Gasströme (insbesondere durch den Luftstrom) gekühlt. Im Bereich der höchsten Temperaturen liegen dagegen für die jeweilige Luftzahl die geringsten Stromdichten vor (Abbildung 5.16 (e)). Im Gegensatz dazu fallen im Gegenstrom von Brenngas und Luft die Bereiche hoher Temperaturen und hoher Stromdichten zusammen (Abbildung 5.16 (f)). Daraus ergibt sich eine gleichmäßigere Temperaturverteilung unter Gleichstrom im Vergleich zum Gegenstrom. Dies bestätigt die Ergebnisse einiger Simulationsstudien an SOFC-Stacks [Agu04, Iwa00, Rec03, Wan07].

Um die Ursachen der unterschiedlichen Stromdichteverteilung aufzudecken, soll im Folgenden der Verlauf der Überspannungen η_k entlang der Gasstromrichtung für Gleich- und Gegenstrom bei $\Lambda_L = 3$ diskutiert werden (Abbildung 5.17). Unter Gleichstrom liegt die maximale Nernst-Spannung U_N am Gaseinlass vor ($x = 0$ mm), da die Partialdrücke von H_2 des frischen Brenngases und O_2 der frischen Luft hier am höchsten sind (Gleichung 2.9). Zusätzlich trägt das Temperaturminimum an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche von 710°C zur hohen Nernst-Spannung bei (Abbildung 5.16 (a)). Durch den Umsatz von O_2 und H_2 durch den elektrochemischen Ladungstransfer (Gleichung 2.1 und 2.2) und die zunehmende Temperatur nimmt U_N entlang der Gasstromrichtung ab, wodurch die Überspannung $\eta_{N,GK}$ nach Gleichung 5.9 steigt.

Im betrachteten Betriebspunkt dominieren die Überspannungen aus den thermisch aktivierten Prozessen (ohmsche Verluste: $\eta_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$, $\eta_{\text{Ohm,Kontakt}}$ und Aktivierungsverluste: $\eta_{\text{Akt,Kat}}$, $\eta_{\text{Akt,An}}$) gegenüber den Diffusionsverlusten ($\eta_{\text{Diff,Kat}}$ und $\eta_{\text{Diff,An}}$) (Abbildung 5.17). Die höchsten Verluste aus den thermisch aktivierten Prozessen treten am Gaseinlass ($x = 0$ mm) aufgrund der geringen Temperatur auf. Entlang der Gasstromrichtung nehmen sie aufgrund des Temperaturanstiegs ab. Die Überspannung aus der Änderung der Nernst-Spannung ($\eta_{N,GK}$) und die Überspannungen aus den thermisch aktivierten Prozessen ($\eta_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$, $\eta_{\text{Ohm,Kontakt}}$, $\eta_{\text{Akt,Kat}}$, $\eta_{\text{Akt,An}}$) weisen somit im Gleichstrom eine gegenläufige Änderung entlang der Gasstromrichtung auf. Durch dieses gegenläufige Verhalten stellt sich eine, relativ zum Gegenstrom, gleichmäßigere Stromdichteverteilung ein (Abbildung 5.16 (c) und (d)).

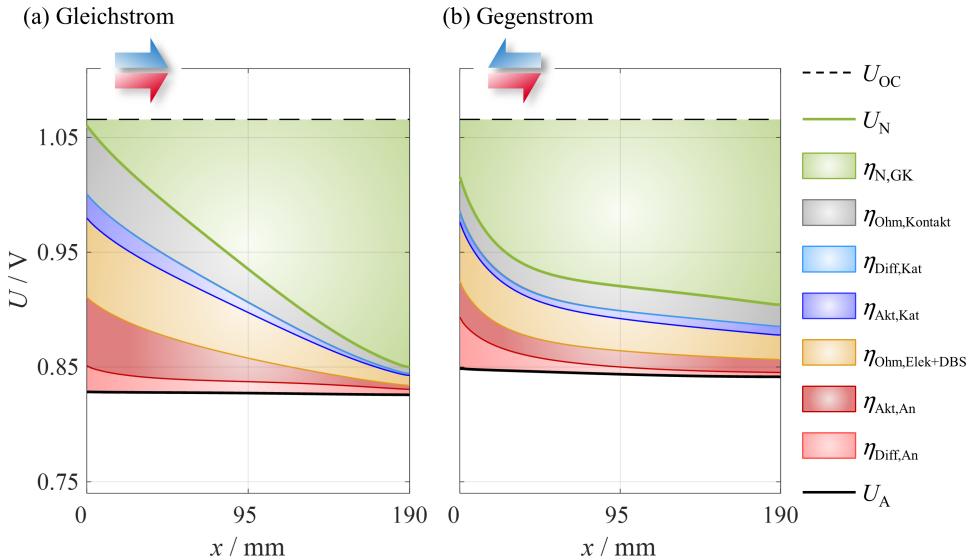


Abbildung 5.17: Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Nernst-Spannung U_N , der Überspannungen η_k , sowie der Arbeitsspannung U_A entlang der Brenngasstromrichtung für Gleich- und Gegenstrom von Brenngas und Luft bei $\Lambda_L = 3$ ($T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$, $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $u_{BG} = 0.8$).

Im Gegenstrom liegt die höchste Nernst-Spannung ebenfalls am Brenngaseinlass vor (Abbildung 5.17 (b), ($x = 0 \text{ mm}$)). Im Zellbereich von $x = 0 - 50 \text{ mm}$ zeigt die Nernst-Spannung durch die hohe Stromdichte und den damit einhergehenden Brenngasumsatz eine steile Abnahme. Aufgrund der geringen Stromdichte im Bereich $x = 95 - 190 \text{ mm}$ sinkt U_N in diesem Zellabschnitt moderat (Abbildung 5.16 (b)). Am Brenngasauslass liegt unter Gegenstrom relativ zum Gleichstrom eine höhere Nernst-Spannung vor (Gleichstrom: $U_N(x = 190 \text{ mm}) = 0.85 \text{ V}$, Gegenstrom: $U_N(x = 190 \text{ mm}) = 0.905 \text{ V}$). Dies ist auf den höheren Sauerstoffpartialdruck der frisch zugeführten Luft und der geringeren Temperatur unter Gegenstrom zurückzuführen (Abbildung 2.1).

Wie aus Abbildung 5.16 (b) und Abbildung 5.17 (b) deutlich wird, überlagern sich die Bereiche maximaler Nernst-Spannung und höchster Temperatur unter Gegenstrom. Aus den relativ geringen ohmschen Verlusten ($\eta_{Ohm,Elek+DBS}$, $\eta_{Ohm,Kontakt}$) und Aktivierungsverlusten ($\eta_{Akt,Kat}$, $\eta_{Akt,An}$) und der hohen Nernst-Spannung resultieren die sehr hohen Stromdichten am Brenngaseinlass (Abbildung 5.17 (b), $x = 0 \text{ mm}$). Zugleich führt die höhere Temperatur im Bereich hoher Stromdichten unter Gegenstrom zu niedrigeren Gesamtverlusten relativ zum Gleichstrom, woraus eine höhere Arbeitsspannung unter Gegenstrom resultiert (Gleichstrom: $U_A = 0.827 \text{ V}$, Gegenstrom: $U_A = 0.844 \text{ V}$).

Abbildung 5.18 zeigt die Leerlaufspannung U_{OC} , die Arbeitsspannung U_A , sowie die entlang der Gasstromrichtung gemittelte Nernst-Spannung \bar{U}_N und die gemittelten Überspannungen

$\bar{\eta}_k$ für Gleich- und Gegenstrom unter der Variation der Luftzahl ($\Lambda_L = 1.5 - 5$). Die Arbeitsspannung U_A weist unter Gleichstrom für $\Lambda_L = 2.75$ und unter Gegenstrom für $\Lambda_L = 2$ ein Maximum auf. Da die Simulationen unter einer festen mittleren Stromdichte ($\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$) durchgeführt wurden, liegt unter diesen Luftzahlen ein Maximum der elektrischen Leistung vor (Gleichung 5.10).

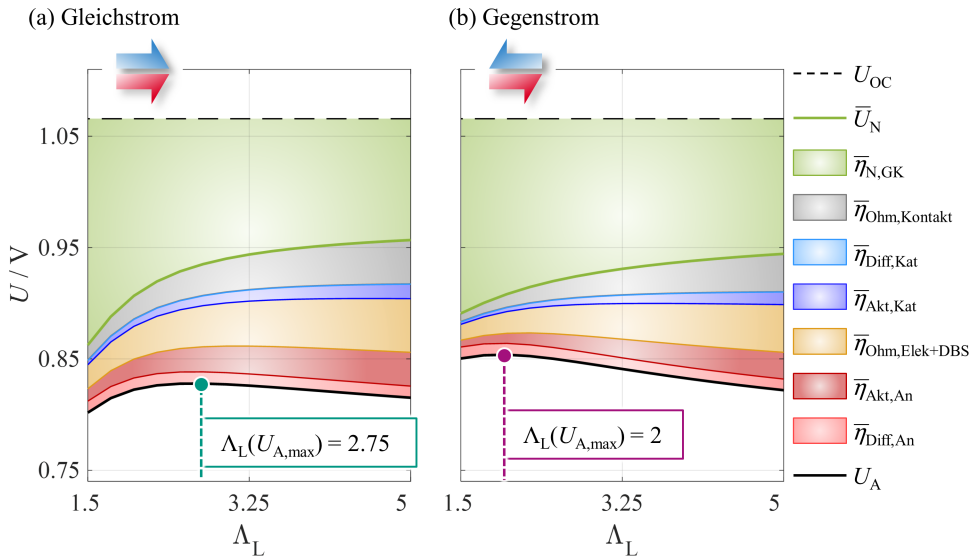


Abbildung 5.18: Berechnete Leerlaufspannung U_{OC} , Arbeitsspannung U_A , sowie die entlang der Gasstromrichtung gemittelte Nernst-Spannung \bar{U}_N und die gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ für Gleich- und Gegenstrom von Brenngas und Luft bei $\Lambda_L = 1.5 - 5$ ($T_{cin} = 700^\circ\text{C}$, $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $u_{BG} = 0.8$).

Der Verlauf von U_A ist auf die gegenläufigen Abhängigkeiten der Überspannung durch die Änderung der Nernst-Spannung $\bar{\eta}_{N,GK}$ und den Überspannungen aus den thermisch aktivierten Verlustprozessen ($\bar{\eta}_{Ohm,Kontakt}$, $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$, $\bar{\eta}_{Akt,Kat}$, $\bar{\eta}_{Akt,An}$) von der Luftzahl zurückzuführen:

- Für geringe Luftzahlen ($\Lambda_L < 2$) liegt eine hohe Überspannung durch die Änderung der Nernst-Spannung $\bar{\eta}_{N,GK}$ vor (Abbildung 5.18). Ursachen hierfür liegen im geringen Luftüberschuss und den hohen Temperaturen, die für geringe Luftzahlen auftreten. Beide Effekte führen zu kleineren Werten der Nernst-Spannung (vergleiche Abbildung 2.1).
- Da der Kühlungseffekt durch den konvektiven Wärmeabtransport mit der Luftzahl zunimmt, liegen niedrige Temperaturen für hohe Luftzahlen vor ($\Lambda_L > 3.25$). Dies führt zu einer deutlichen Zunahme der ohmschen Überspannungen ($\bar{\eta}_{Ohm,Kontakt}$, $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$) und zu einer leichten Zunahme der Aktivierungsüberspannungen ($\bar{\eta}_{Akt,Kat}$, $\bar{\eta}_{Akt,An}$) mit der Luftzahl (Abbildung 5.18).

Im dazwischenliegenden Luftzahlbereich ($2 < \Lambda_L < 3.25$) führen beide Effekte zu moderaten Spannungsverlusten, weswegen hier die maximale Arbeitsspannung $U_{A,\max}$ unter beiden Strömungskonfigurationen erreicht wird (Abbildung 5.18, Gleichstrom: $U_{A,\max} = 0.828\text{ V}$, Gegenstrom: $U_{A,\max} = 0.854\text{ V}$).

5.4.3 Variation der Brenngasausnutzung

In der folgenden Studie wurde die Brenngasausnutzung u_{BG} (Gleichung 5.2) im technisch relevanten Bereich von 0.7 bis 0.95 variiert (Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O). Analog zur Variation der Luftzahl (Unterabschnitt 5.4.2) wurde bei der mittleren Stromdichte von $\bar{j} = 0.45\text{ Acm}^{-2}$ hierfür der Brenngasstrom angepasst (Tabelle 5.6). Die Simulationen wurden für eine feste Luftzahl von 3 ($V_{L,\text{ein}}^\circ = 16 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$) und eine Gaseinlasstemperatur von 700°C durchgeführt.

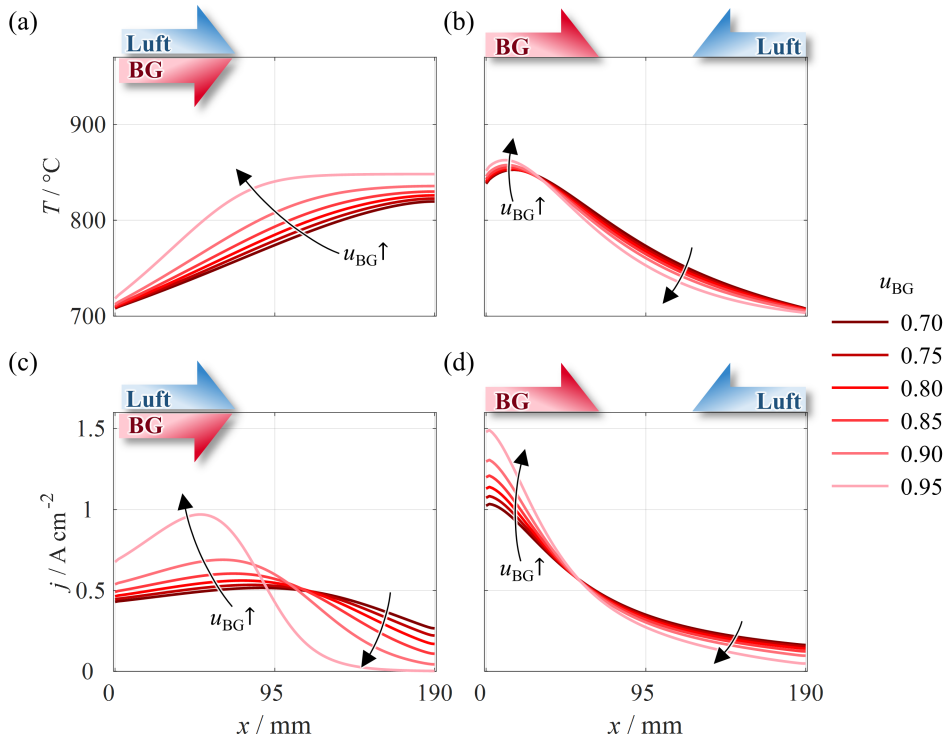


Abbildung 5.19: Verläufe der Temperatur (a) und (b) und der elektrischen Stromdichte (c) und (d) an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche entlang der Brenngasstromrichtung für Gleichstrom (a) und (c) und Gegenstrom (b) und (d) von Brenngas (90% H_2 , 10% H_2O) und Luft bei einer mittleren Stromdichte von $\bar{j} = 0.45\text{ Acm}^{-2}$ und einer Luftzahl von $\Lambda_L = 3$. Die Gaseinlasstemperatur ist 700°C . Die Brenngasausnutzung u_{BG} wurde über Anpassung des Brenngasvolumenstroms variiert (Tabelle 5.6).

Verteilung der Temperatur – Abbildung 5.19 (a) und (b)

Die Temperaturprofile an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche unter Variation der Brenngasausnutzung sind in Abbildung 5.19 (a) bzw. (b) für Gleich- bzw. Gegenstrom gezeigt. Im Vergleich zur Luftstromvariation wird der Brenngasvolumenstrom in einem schmaleren Bereich variiert (vergleiche Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6). Darüber hinaus sind die Strömungsgeschwindigkeiten und damit der konvektive Wärmetransport durch das Brenngas geringer (Gleichung 3.51). Daraus ergibt sich ein relativ geringer Anstieg der maximalen Temperatur für beide Gasstromkonfigurationen mit der Erhöhung von u_{BG} (Abbildung 5.19 und Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Brenngasstrom am Einlass unter Standardbedingungen ($V_{BG,ein}^{\circ}$), Strömungsgeschwindigkeit des Brenngases in x -Richtung ($v_{x,BG,ein}$), sowie maximale Werte der Temperatur (T_{max}) und der elektrischen Stromdichte (j_{max}) aus den in Abbildung 5.19 dargestellten Verläufen entlang der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche, jeweils in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung u_{BG} ($T_{ein} = 700^{\circ}\text{C}$, $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90 % H_2 , 10 % H_2O , $\Lambda_L = 3$).

u_{BG}	$V_{BG,ein}^{\circ}/\text{m}^3\text{s}^{-1}$	$v_{x,BG,ein}/\text{ms}^{-1}$	Gleichstrom		Gegenstrom	
			$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	j_{max}/Acm^{-2}	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	j_{max}/Acm^{-2}
0.7	$3.57 \cdot 10^{-5}$	0.47	819.57	0.52	852.62	1.03
0.75	$3.33 \cdot 10^{-5}$	0.44	822.61	0.53	852.95	1.08
0.8	$3.12 \cdot 10^{-5}$	0.41	825.94	0.56	853.75	1.14
0.85	$2.94 \cdot 10^{-5}$	0.39	829.93	0.60	855.16	1.21
0.9	$2.77 \cdot 10^{-5}$	0.36	835.65	0.69	857.56	1.31
0.95	$2.63 \cdot 10^{-5}$	0.34	848.14	0.97	862.72	1.49

Unter Gleichstrom steigt die Temperatur für Brenngasausnutzungen zwischen 0.7 und 0.85 über annähernd die gesamte Zelllänge ($x = 0 - 190 \text{ mm}$) an, während insbesondere für $u_{BG} = 0.95$ bei $x = 95 \text{ mm}$ die maximale Temperatur erreicht wird und im zweiten Zellabschnitt vom Gaseinlass annähernd konstant ist ($x = 95 - 190 \text{ mm}$). Dieser Temperaturverlauf resultiert einerseits aus dem geringen Wärmeabtransport durch den niedrigen Brenngasvolumenstrom (gleichbedeutend mit hoher Brenngasausnutzung, Tabelle 5.6). Darüber hinaus liegt für $u_{BG} = 0.95$ aufgrund der starken Wasserstoffverarmung entlang der Gasstromrichtung ein ungleichmäßiges Stromdichteprofil mit hohen Stromdichten im ersten Zellabschnitt vor (Abbildung 5.19 (c), $x = 0 - 95 \text{ mm}$). Im Bereich hoher Stromdichten ergibt sich nach Gleichung 3.59, 3.61, 3.62, 3.68 und 3.69 eine hohe Wärmefreisetzung, woraus sich der steile Temperaturanstieg erklärt. Da im zweiten Zellabschnitt vom Brenngaseinlass ($x = 95 - 190 \text{ mm}$) eine geringe Stromdichte für $u_{BG} = 0.95$ vorliegt, wird dementsprechend wenig Wärme freigesetzt und die Temperatur bleibt annähernd konstant.

Unter Gegenstrom liegen die maximalen Temperaturen im Bereich des Brenngaseinlass vor (Abbildung 5.19 (b)). Diese maximalen Temperaturwerte steigen mit der Brenngasausnutzung. Der Temperaturabfall entlang der Brenngasstromrichtung ist für hohe Brenngasausnutzungen stärker, wodurch sich die Temperaturkurven für verschiedene Werte von u_{BG} schneiden (Ab-

bildung 5.19 (b)). Wie schon für variierende Luftzahlen gezeigt, werden geringere maximale Temperaturen an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche unter Gleichstrom erreicht.

Verteilung der elektrischen Stromdichte – Abbildung 5.19 (c) und (d)

Wie bereits für die Variation der Luftzahl gezeigt (Unterabschnitt 5.4.2), liegt die maximale Stromdichte jeweils im ersten Zellabschnitt vom Brenngaseinlass vor ($x = 95 - 190$ mm). Dieses Stromdichtemaximum steigt mit der Brenngasausnutzung und ist unter Gegenstrom höher als unter Gleichstrom (Tabelle 5.6). Da sich die Temperaturprofile mit u_{BG} nur geringfügig ändern, sind die unterschiedlichen Stromdichteverteilungen hauptsächlich auf die Wasserstoffverarmung entlang der Brenngasstromrichtung zurückzuführen. Diese Verarmung ist unter höheren Brenngasausnutzungen stärker ausgeprägt, wodurch sich die Stromdichtekurven unterschiedlicher Brenngasausnutzung im mittleren Zellbereich schneiden.

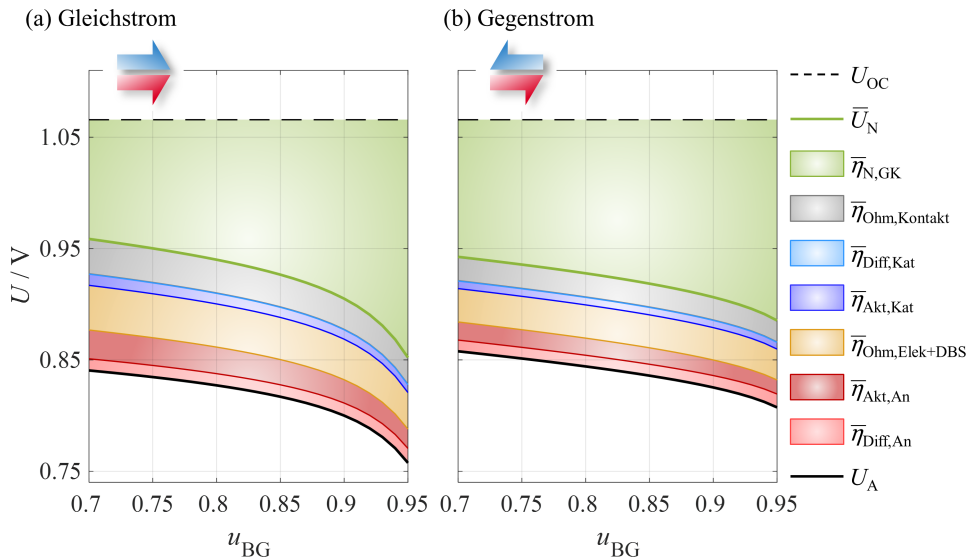


Abbildung 5.20: Berechnete Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Arbeitsspannung U_A , sowie der gemittelten Nernst-Spannung \bar{U}_N und den gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ für Gleich- und Gegenstrom über der Brenngasausnutzung ($T_{ein} = 700^\circ\text{C}$, $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $\Lambda_L = 3$).

In Abbildung 5.20 sind die Leerlaufspannung U_{OC} , die Arbeitsspannung U_A , sowie die entlang der Gasstromrichtung gemittelte Nernst-Spannung \bar{U}_N und die gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung aufgetragen. Unter Gegenstrom wird für alle Werte von u_{BG} eine höhere Arbeitsspannung erreicht (vergleiche Unterabschnitt 5.4.2). Nennenswerte Änderungen treten lediglich in der mittleren Nernst-Spannung \bar{U}_N und der korrespondierenden Überspannung $\bar{\eta}_{N,GK}$ auf (Abbildung 5.20). Für beide Gasstromkonfigurationen nimmt $\bar{\eta}_{N,GK}$ mit steigender Brenngasausnutzung im Bereich $u_{BG} = 0.7 - 0.9$ näherungsweise linear zu. Im Bereich $u_{BG} = 0.9 - 0.95$ ist eine steile Zunahme von $\bar{\eta}_{N,GK}$ erkennbar, die unter Gleichstrom wesentlich ausgeprägter ist als unter Gegenstrom. Daraus resultiert ein steiles Ab-

sinken der Arbeitsspannung auf $U_A = 0.757 \text{ V}$ unter Gleichstrom bei $u_{BG} = 0.95$ (Gegenstrom: $U_A (u_{BG} = 0.95) = 0.807 \text{ V}$, Abbildung 5.20).

Die geringfügigen Änderungen des Temperaturprofils mit u_{BG} (Abbildung 5.19) führen zu vernachlässigbaren Änderung der ohmschen Überspannungen ($\bar{\eta}_{\text{Ohm,Kontakt}}$, $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$) und der Aktivierungsüberspannungen ($\bar{\eta}_{\text{Akt,Kat}}$, $\bar{\eta}_{\text{Akt,An}}$) mit der Brenngasausnutzung. Mit steigender Brenngasausnutzung sinkt der mittlere Wasserstoffpartialdruck \bar{p}_{H_2} des Brenngas entlang der aktiven Zellfläche, was zu einer Abnahme von \bar{U}_N und einer Zunahme von $\bar{\eta}_{\text{N,GK}}$ führt (Abbildung 2.1 (b)). Für höhere Brenngasausnutzungen als 0.9 trägt die Verschiebung der Stromdichte in Richtung des Brenngaseinlasses (Abbildung 5.19 (c) und (d)) und der damit einhergehende höhere lokale Umsatz von H_2 zu H_2O nach Gleichung 2.2 zur Abnahme von \bar{p}_{H_2} zusätzlich bei, wodurch der steile Anstieg von $\bar{\eta}_{\text{N,GK}}$, insbesondere unter Gleichstrom, erklärt werden kann.

Im Folgenden soll auf den zu treffenden Kompromiss zwischen Leistung, Wirkungsgrad und Temperaturgradienten bei der Wahl geeigneter Gasströme im SOFC-Betrieb eingegangen werden, der in der Problemstellung geschildert wurde. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 5.21 die maximale Temperaturdifferenz ΔT (a) und (b) (Gleichung 5.12), die elektrische Leistung P (c) und (d) (Gleichung 5.10) und der elektrische Wirkungsgrad η_{el} (e) und (f) (Gleichung 5.11) für die Variation der Luftzahl Λ_L von 1.5 bis 5 und der Brenngasausnutzung u_{BG} von 0.7 bis 0.95 jeweils unter Gleich- und Gegenstrom aufgetragen.

Maximale Temperaturdifferenz ΔT – Abbildung 5.21 (a) und (b)

Wie bereits diskutiert, resultieren aus dem Gegenstrombetrieb höhere, maximale Temperaturen im Vergleich zum Gleichstrom. Da die minimale Temperatur in jedem Betriebspunkt der Gaseinlasstemperatur entspricht ($T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$), ergeben sich daraus höhere maximale Temperaturdifferenzen in der Stackebene unter Gegenstrom (Abbildung 5.21 (b)). Auf SOC-Systemebene bedeutet dies, dass unter Gleichstrom ein geringerer Luftstrom zur Kühlung des Stacks notwendig ist und somit aufzuwendende Förderarbeit durch ein Gebläse eingespart werden kann. Für beide Gaskonfigurationen nimmt die maximale Temperaturdifferenz mit sinkender Luftzahl zu. Unter Gegenstrom zeigt ΔT eine sehr schwache Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung im Bereich von $u_{BG} = 0.7 - 0.9$, was durch die annähernd vertikal verlaufenden Linien gleicher maximaler Temperaturdifferenz erkennbar ist (Abbildung 5.21 (b), schwarze, unterbrochene Linien). Wie oben diskutiert, ist diese geringe Abhängigkeit durch die geringfügige Änderung des konvektiven Wärmetransports mit der Brenngasausnutzung erklärbar. Dagegen nimmt unter Gleichstrom ΔT mit der Brenngasausnutzung für $u_{BG} > 0.9$ annähernd linear zu, wie anhand der mit einer nahezu konstanten Steigung verlaufenden Linien gleicher maximaler Temperaturdifferenz ersichtlich ist (Abbildung 5.21 (a)). Wie bereits an Abbildung 5.19 diskutiert, führt die Wasserstoffverarmung und das damit verbundene ungleichmäßige Stromdichteprofil zu einer nicht-linearen Zunahme von ΔT für $u_{BG} > 0.9$ (Abbildung 5.21 (a)).

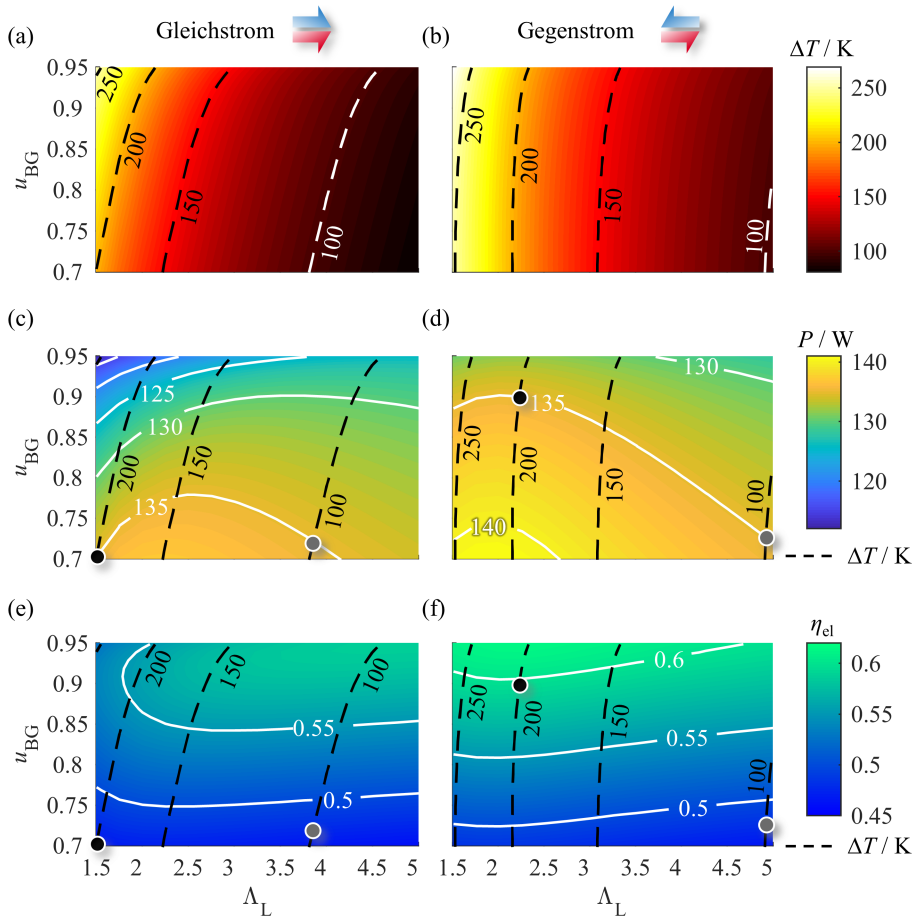


Abbildung 5.21: Maximale Temperaturdifferenz ΔT (a) und (b), elektrische Leistung P (c) und (d) und elektrischer Wirkungsgrad η_{el} (e) und (f) unter Gleichstrom und Gegenstrom von Brenngas (90% H_2 , 10% H_2O) und Luft bei einer mittleren Stromdichte von $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$ und einer Gaseinlasstemperatur von 700°C . Luftzahl und Brenngasausnutzung wurden über die jeweilige Anpassungen der Gasvolumenströme variiert ($\Lambda_L = 1.5 - 5$, $u_{\text{BG}} = 0.7 - 0.95$).

Elektrische Leistung P – Abbildung 5.21 (c) und (d)

Im gesamten Betriebsfenster wird unter Gegenstrom eine höhere elektrische Leistung als unter Gleichstrom erzeugt. Da für beide Betriebsweisen in allen Betriebspunkten jeweils die gleiche mittlere Stromdichte vorliegt, folgt dies direkt aus der höheren Arbeitsspannung unter Gegenstrom (Abbildung 5.18 und Abbildung 5.20). Die Kurven gleicher Leistung (Abbildung 5.21 (c) und (d), weiße, durchgezogene Linien) zeigen einen parabelähnlichen Verlauf über der Luftzahl Λ_L . Der Scheitelpunkt der Kurven identifiziert das lokale Leistungsmaximum bei einer festen Brenngasausnutzung (vergleiche Abbildung 5.18 bei $u_{\text{BG}} = 0.8$). Mit steigender Brenngasausnutzung nimmt die Leistung ab. Insbesondere für den Gleichstrom nimmt zugleich

die Öffnung der parabelähnlichen Kurven gleicher Leistung zu (Abbildung 5.21), woraus die abnehmende Abhängigkeit der Leistung von der Luftzahl und die zunehmenden Leistungslimitierung durch die Brenngasausnutzung ersichtlich wird. Die nicht-lineare Leistungsabnahme unter Gleichstrom für $u_{BG} > 0.85$ und $\Lambda_L < 2.5$ ist auf den Anstieg von $\bar{\eta}_{N,GK}$ zurückzuführen (vergleiche Abbildung 5.20 (a)).

Elektrischer Wirkungsgrad η_{el} – Abbildung 5.21 (e) und (f)

Für beide Gasstromkonfigurationen ist ein steigender Trend von η_{el} mit der Brenngasausnutzung erkennbar. Dies geht direkt aus der Definition von η_{el} durch Gleichung 5.11 und der Anpassung des Brenngasvolumenstroms $V_{BG, \text{ein}}^\circ$ zur Einstellung von u_{BG} hervor (Tabelle 5.6). Dieser Trend wird durch das Profil der elektrischen Leistung überlagert (Abbildung 5.21 (c) und (d)), wobei insbesondere die starke Leistungsminderung im Bereich von $\Lambda_L < 2.5$ und $u_{BG} > 0.85$ unter Gleichstrom der Zunahme entgegenwirkt (Abbildung 5.21 (e)). Der minimale elektrische Wirkungsgrad von $\eta_{el, \text{min}} = 0.461$ wird im betrachteten Betriebsfenster für den Gleichstrom unter $\Lambda_L = 5$ und $u_{BG} = 0.7$ erreicht. Der maximale Wirkungsgrad ($\eta_{el, \text{max}} = 0.615$) liegt unter Gegenstrom bei $\Lambda_L = 2.25$ und $u_{BG} = 0.95$ vor.

Die in Abbildung 5.21 gezeigten Simulationsergebnisse ermöglichen eine Bewertung von Gleichstrom und Gegenstrom mit Bezug auf mögliche Anforderungen an die Temperaturverteilung in der Stackebene, an die elektrische Leistung, sowie an den elektrischen Wirkungsgrad. Dies soll anhand von zwei Anforderungsprofilen konkretisiert werden. In beiden Fällen soll eine elektrische Leistung von 135 W erzielt werden. Zugleich sollen Toleranzwerte für die maximale Temperatur und für Temperaturgradienten eingehalten werden. Diese Toleranzwerte hängen für reale Stacks von den Komponentenwerkstoffen ab und können mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden nicht bestimmt werden. Daher wird vereinfachend $\Delta T = 100 \text{ K}$ als Grenze für das erste Anforderungsprofil und $\Delta T = 200 \text{ K}$ für das zweite Anforderungsprofil festgelegt. Beide gewählten maximalen Temperaturdifferenzen können in realen SOFC-Stacks auftreten [Pet13, Fan13, Kul10]. Da wie oben erwähnt, die minimale Temperatur für alle Betriebspunkte gleich ist, korrespondiert ΔT direkt mit der maximalen Temperatur. In Anbetracht der dargestellten Temperaturprofile in Abbildung 5.16 (a) und (b) und Abbildung 5.19 (a) und (b) korreliert der Temperaturgradient in Gasstromrichtung ebenfalls mit ΔT .

Beide Anforderungsfälle sind in Abbildung 5.21 (c) und (d) dargestellt (Schnittpunkte von $P = 135 \text{ W}$ (weiße Linien) und $\Delta T = 100 \text{ K}$ bzw. 200 K (schwarze, unterbrochene Linien)). Um die maximale Temperaturdifferenz auf 100 K bei einer Leistung von 135 W zu begrenzen, ist unter Gegenstrom eine Luftzahl von $\Lambda_L = 4.92$ notwendig (Abbildung 5.21 (d)). Im Vergleich dazu ist unter Gleichstrom ein um 22 % geringerer Luftvolumenstrom notwendig ($\Lambda_L = 3.85$). Im Betriebspunkt liegen für beide Gasstromkonfigurationen vergleichbare Brenngasausnutzungen vor (Gleichstrom: $u_{BG} = 0.721$, Gegenstrom: $u_{BG} = 0.728$), woraus sich unter gleicher elektrischer Leistung ähnliche elektrische Wirkungsgrade ergeben (Abbildung 5.21 (e) und (f), Gleichstrom $\eta_{el} = 0.477$, Gegenstrom: $\eta_{el} = 0.484$). Aufgrund der eingesparten Kühlungsluft ist die Gleichstromkonfiguration eindeutig für das erste Anforderungsprofil vorzuziehen.

Bei $\Delta T = 200\text{K}$ wird die elektrische Leistung von 135W unter Gleichstrom bei $\Lambda_L = 1.5$ und $u_{BG} = 0.7$ erreicht (Abbildung 5.21 (c)). Durch die geringe Brenngasausnutzung liegt der elektrische Wirkungsgrad lediglich bei 0.465 . In diesem Betriebspunkt wird unter Gegenstrom ein um 33% höherer Luftvolumenstrom ($\Lambda_L = 2.23$) verglichen zum Gleichstrom benötigt, um die maximale Temperaturdifferenz auf 200K zu begrenzen. Jedoch ermöglicht der Gegenstrom bei der zu erzielenden Leistung eine Brenngasausnutzung von 0.9 , was einem elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{el} = 0.597$ und somit einer Steigerung im Vergleich zum Gleichstrom von 22% entspricht (Abbildung 5.21 (f)). Aufgrund des wesentlich höheren Wirkungsgrads ist für das zweite Anforderungsprofil der Gegenstrom dem Gleichstrom vorzuziehen.

5.4.4 Variation der Gaseinlasstemperatur

Um den Einfluss der Gaseinlasstemperatur auf die Stackebenenleistung zu untersuchen, wurde diese im Bereich von 600 bis 850°C variiert. Die Simulationen wurden für eine feste mittlere Stromdichte von $\bar{j} = 0.45\text{Acm}^{-2}$ und eine Brenngasausnutzung von 0.8 durchgeführt ($90\%\text{H}_2$, $10\%\text{H}_2\text{O}$, Brenngasvolumenstrom unter Standardbedingungen in Tabelle 5.6). Die Luftzahl Λ_L wurde über angepasste Luftvolumenströme im Bereich von 1.5 bis 5 variiert (Luftvolumenstrom unter Standardbedingungen in Tabelle 5.5).

Abbildung 5.22 zeigt die elektrische Leistung P der Stackebene für die Variation von T_{ein} und Λ_L unter Gleich- bzw. Gegenstrom ((a) bzw. (b)). Neben der Leistung ist die mittlere Temperatur \bar{T} in Abbildung 5.22 (a) und (b) aufgetragen (schwarze, unterbrochene Linien). Unter Gegenstrom wird für alle Gaseinlasstemperaturen eine höhere elektrische Leistung erreicht als unter Gleichstrom. Der Gleichstrom führt zu einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung (vergleiche Abbildung 5.16 und 5.19), was sich in einer geringeren maximalen Temperaturdifferenz (Abbildung 5.22 (c) und (d)) bei einer zugleich höheren mittleren Temperatur niederschlägt (Abbildung 5.22 (a) und (b)).

Im Betriebsbereich $\Lambda_L > 2.1$ und $T_{\text{ein}} < 650^\circ\text{C}$ liegt für beide Gasstromkonfigurationen die mittlere Temperatur \bar{T} unterhalb von 700°C (Abbildung 5.22 (a) und (b), schwarze, unterbrochene Linien). Zugleich werden geringere Leistungswerte als 125W erzielt. Die geringe Leistung ist auf hohe ohmschen Verluste ($\eta_{\text{Ohm,Kontakt}}$ und $\eta_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$) und Aktivierungsverluste ($\eta_{\text{Akt,Kat}}$ und $\eta_{\text{Akt,An}}$) zurückzuführen, wie anhand der gemittelten Überspannungen unter $\Lambda_L = 3$ aus Abbildung 5.23 hervorgeht. Wie in Unterabschnitt 5.4.2 dargelegt, ist der Kühleffekt durch den konvektiven Wärmetransport bei kleineren Luftzahlen geringer, wodurch die mittlere Temperatur mit sinkendem Λ_L ansteigt und die ohmschen Überspannungen und Aktivierungsüberspannungen verringert werden.

Mit steigender Gaseinlasstemperatur nimmt die mittlere Temperatur zu (Abbildung 5.22 (a) und (b)), wodurch ohmsche Verluste und Aktivierungsverluste deutlich reduziert werden (Abbildung 5.23). In diesem Bereich der Gaseinlasstemperaturen wird die höchste Arbeitsspannung bzw. Leistung für beide Gasstromkonfigurationen erreicht. Aufgrund der geringfügig höhe-

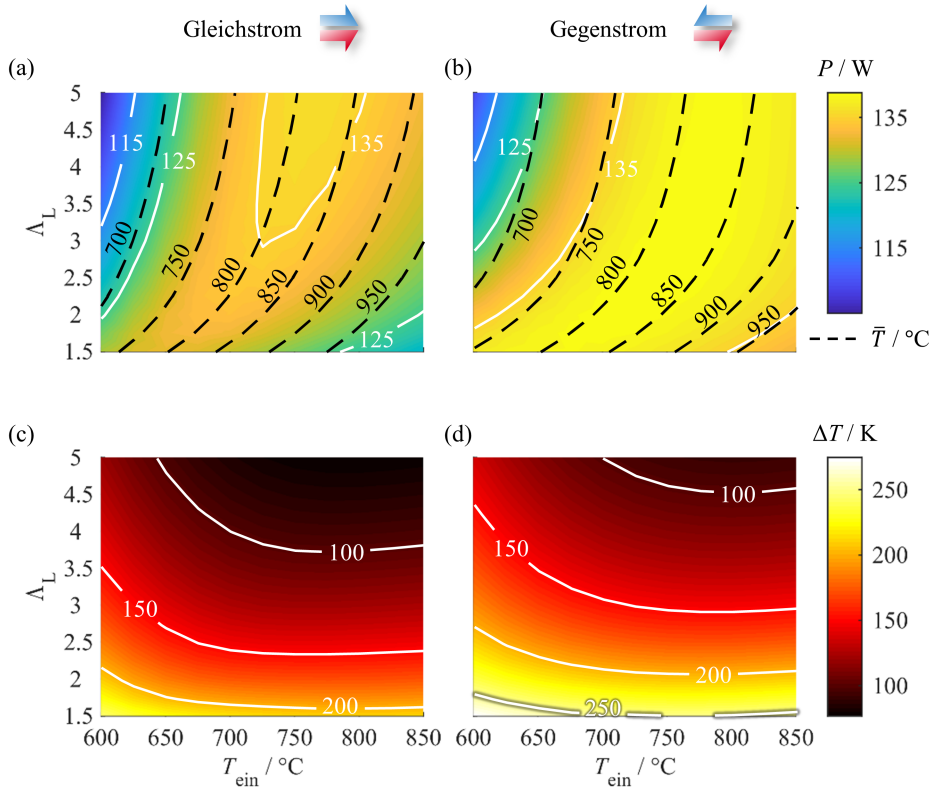


Abbildung 5.22: Simulationsergebnisse unter Variation der Gaseinlasstemperatur T_{ein} im Bereich von 600 bis 850 °C und der Luftzahl Λ_L im Bereich von 1.5 bis 5 ($\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $u_{\text{BG}} = 0.8$, Brenngasvolumenstrom unter Standardbedingungen in Tabelle 5.6). (a) und (b): Elektrische Leistung P unter (a) Gleichstrom und (b) Gegenstrom. Darüber hinaus ist die mittlere Temperatur \bar{T} aufgetragen (schwarze, unterbrochene Linien). (c) und (d): maximale Temperaturdifferenz ΔT unter (c) Gleichstrom und (d) Gegenstrom. Die Erklärung der Kurvenverläufe, insbesondere der elektrischen Leistung in (a) und (b), wird anhand von Abbildung 5.23 gegeben.

ren mittleren Temperatur unter Gleichstrom wird die maximale Arbeitsspannung hier bei $T_{\text{ein}} = 725^\circ\text{C}$ und unter Gegenstrom bei $T_{\text{ein}} = 750^\circ\text{C}$ erzielt (Abbildung 5.23, Gleichstrom: $U_{\text{A,max}} = 0.832 \text{ V}$, Gegenstrom: $U_{\text{A,max}} = 0.854 \text{ V}$, $\Lambda_L = 3$).

Ab mittleren Temperaturen von etwa 850°C liegen deutlich geringere Leistungswerte vor, insbesondere bei kleinen Luftzahlen (Abbildung 5.22 (a) und (b)). Diese Leistungsminderung mit steigender Temperatur ist auf die Limitierung durch die Änderung der Leerlaufspannung U_{OC} , der Nernst-Spannung ($\bar{\eta}_{\text{N,GK}}$) und auf die Diffusionsverluste ($\bar{\eta}_{\text{Diff,An}}$ und $\bar{\eta}_{\text{Diff,Kat}}$) zurückzuführen (Abbildung 5.23).

Analog zu den Ergebnissen, welche in Unterabschnitt 5.4.2 für $T_{\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$ vorgestellt wurden, wird für feste Gaseinlasstemperaturen im Bereich von 600 bis 850 °C jeweils die Luftzahl bestimmt, für die die Arbeitsspannung U_A bzw. die elektrische Leistung P der Stackebene

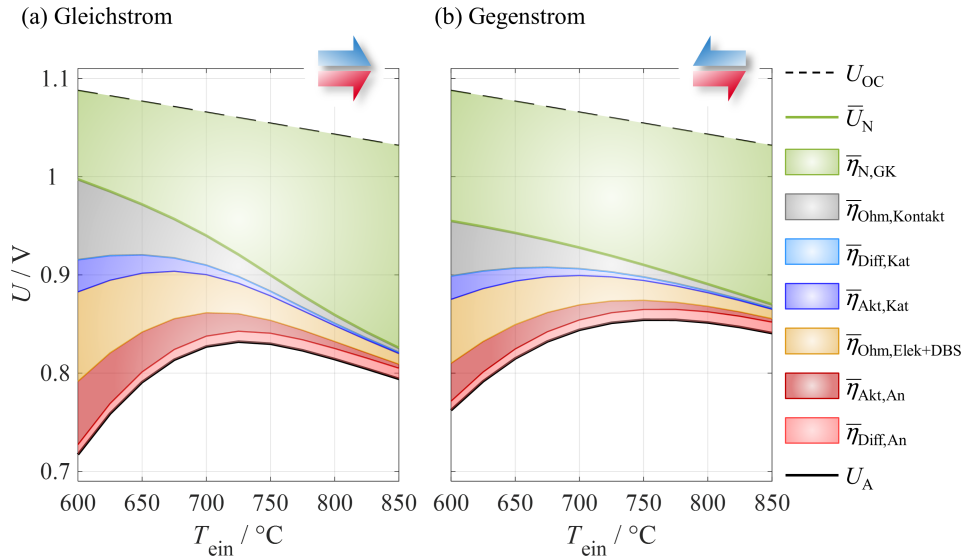


Abbildung 5.23: Berechnete Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Arbeitsspannung U_A , sowie der gemittelten Nernst-Spannung \bar{U}_N und den gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ für Gleich- und Gegenstrom von Brenngas und Luft für Gaseinlasstemperaturen im Bereich von 600 bis 850 °C und $\Lambda_L = 3$ ($\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90 % H_2 , 10 % H_2O , $u_{BG} = 0.8$).

maximal ist (Abbildung 5.24). In Abbildung 5.24 (a) und (b) ist die maximale elektrische Leistung bei einer festen Gaseinlasstemperatur $P_{max}(T_{ein})$ für Gleich- und Gegenstrom dargestellt. Als Vergleichswerte zu $P_{max}(T_{ein})$ ist P für die Luftzahlen 5, 3, 2 und 1.5 ebenfalls aufgetragen (unterbrochene Linien). In Abbildung 5.24 (c) und (d) ist die Luftzahl $\Lambda_L(P_{max})$ über der Gaseinlasstemperatur T_{ein} aufgetragen, für die die maximale Leistung bei fester Gaseinlasstemperatur erreicht wird und welche aus den Ergebnissen in Abbildung 5.24 (a) und (b) identifiziert wurde.

Die Ergebnisse verdeutlichen den starken Einfluss von Λ_L auf die elektrische Leistung. Die Luftzahl, für die P maximal wird, zeigt eine starke Abhängigkeit von der Gaseinlasstemperatur T_{ein} :

- Im Bereich geringer Gaseinlasstemperaturen (Gleichstrom: $T_{ein} = 600 - 625^\circ\text{C}$, Gegenstrom: $T_{ein} = 600 - 650^\circ\text{C}$) wird die maximale Leistung unter einer festen Gaseinlasstemperatur $P_{max}(T_{ein})$ jeweils für die kleinste, berücksichtigte Luftzahl von 1.5 erzielt. Wie oben bereits diskutiert, ist dies auf die höhere mittlere Temperatur bei kleinen Luftzahlen zurückzuführen (Abbildung 5.22), wodurch ohmsche Überspannungen und Aktivierungsüberspannungen relativ zu höheren Luftzahlen geringer sind.
- Unter Gleichstrom wird die maximale Leistung bei festen Gaseinlasstemperaturen im Bereich von $T_{ein} = 650 - 725^\circ\text{C}$ für $\Lambda_L = 1.75 - 3.5$ erreicht (Abbildung 5.24 (c)).

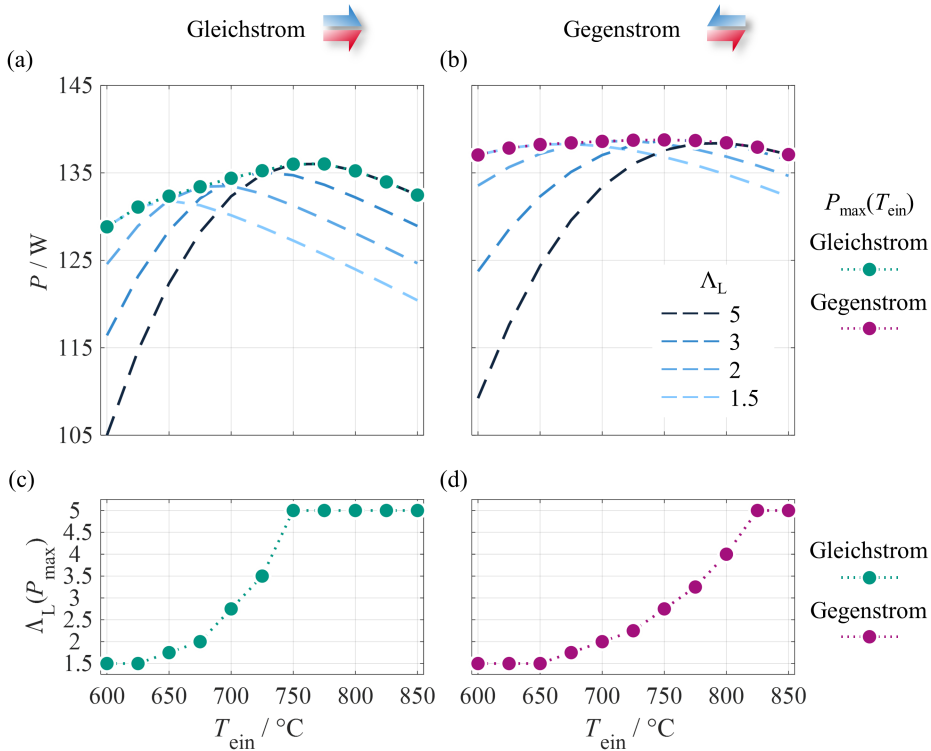


Abbildung 5.24: (a) und (b): Maximale elektrische Leistung $P_{\max}(T_{\text{ein}})$ für Gaseinlasstemperaturen T_{ein} im Bereich von 600 bis 850 °C unter jeweiliger Variation der Luftzahl Λ_L für Gleich- und Gegenstrom. Als Vergleichswerte sind die elektrischen Leistungen für $\Lambda_L = 5, 3, 2, 1.5$ aufgetragen. (c) und (d): Luftzahl Λ_L , für die bei fester Gaseinlasstemperatur T_{ein} die maximale Leistung $P_{\max}(T_{\text{ein}})$ erreicht wird. ($\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $u_{\text{BG}} = 0.8$).

Dieser Bereich ist unter Gegenstrom zu höheren Gaseinlasstemperaturen verschoben (675 – 800 °C, Abbildung 5.24 (d)). Diese Verschiebung kann über die geringere mittlere Temperatur unter Gegenstrom bei gleichen Betriebsbedingungen erklärt werden (Abbildung 5.22 (c) und (d)).

- Für $T_{\text{ein}} \geq 750 \text{ °C}$ unter Gleichstrom und $T_{\text{ein}} \geq 825 \text{ °C}$ unter Gegenstrom liegt die maximale Leistung bei einer festen Gaseinlasstemperatur jeweils bei der höchsten Luftzahl vor ($\Lambda_L = 5$, Abbildung 5.24 (c) und (d)), da in diesem Temperaturbereich die Überspannung $\bar{\eta}_{\text{N,GK}}$, die mit steigendem Luftstrom abnimmt, den Gesamtspannungsverlust dominiert (Abbildung 5.18).

Bei $T_{\text{ein}} = 600 \text{ °C}$ wird unter Gleichstrom durch die Reduzierung der Luftzahl von 5 auf 1.5 eine Leistungssteigerung um 22.7 %, im Gegenstrom eine Steigerung um 25.5 % erreicht. Im Fall der Gaseinlasstemperatur von $T_{\text{ein}} = 850 \text{ °C}$ wird die Leistung im Gleichstrom um 10 %, im

Gegenstrom um 3.63 % durch Erhöhung der Luftzahl von 1.5 auf 5 erzielt (Abbildung 5.24 (a) und (b)).

5.5 Vergleich von anoden- und elektrolytgestützten Stackebenen

5.5.1 Fragestellung

In diesem Abschnitt sollen anodengestützte (ASC) und elektrolytgestützte Stackebenen (ESC) miteinander verglichen werden (Abschnitt 2.4). Neben der Leistungsfähigkeit sollen dabei Unterschiede im stationären Stromdichte- und Temperaturprofil untersucht werden. Durch eine Analyse der elektrochemischen Verluste sollen dominante Beiträge zum Spannungsverlust identifiziert und darauf basierend mögliche Verbesserungen des Zeldesigns aufgezeigt werden.

5.5.2 Vergleich des Strom-Spannungsverhaltens

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde der SOFC-Betrieb mit Hilfe des Stackebenenmodells (Abschnitt 3.2) für das F-Design des Forschungszentrum Jülich simuliert (Abschnitt 2.6, Abmessungen in Abschnitt A.1, Tabelle A.1 und Tabelle A.2). Die Simulationen wurden für den Gleichstrom von Brenngas (90 % H₂, 10 % H₂O) und Oxidationsmittel (Luft) durchgeführt. Die Schichtdicken der Ni/8YSZ Anode (ASC: Anodensubstrat), des 8YSZ Elektrolyten, der GDC Diffusionsbarriereschicht (DBS) und der LSCF Kathode sind für ASC und ESC in Tabelle 5.7 gegeben. Zur Vergleichbarkeit der beiden Zellkonzepte wird der ionische Transport im 8YSZ Elektrolyten und der GDC DBS jeweils mit einer effektiven ionischen Leitfähigkeit modelliert (siehe Unterunterabschnitt 3.2.2.1). Außerdem werden jeweils gleiche Mikrostruktur- und Materialeigenschaften der Ni/8YSZ Anode und der LSCF Kathode angenommen.

Tabelle 5.7: Schichtdicken der Ni/8YSZ Anode (An), des 8YSZ Elektrolyten (Elek), der GDC Diffusionsbarriereschicht (DBS) und der LSCF Kathode (Kat) der anodengestützten (ASC) und der elektrolytgestützten Stackebene (ESC).

	$d_{\text{An}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{Elek}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{DBS}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{Kat}} / \mu\text{m}$
ASC	1000	10	7	45
ESC	30	120	7	45

Um die Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der mittleren Stromdichte und der Betriebstemperatur von ASC- und ESC-Stackebenen zu untersuchen, wurden Strom-Spannungskennlinien bei Gaseinlasstemperaturen von 800 °C und 650 °C berechnet (Abbildung 5.25). Die Volumenströme von Brenngas und Luft wurden so festgelegt, dass bei der höchsten mittleren Stromdichte von 1.5 A cm^{-2} die Luftzahl $\Lambda_L = 4$ und die Brenngasausnutzung $u_{BG} = 0.8$ beträgt ($V_L^\circ = 65.49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $V_{BG}^\circ = 9.54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

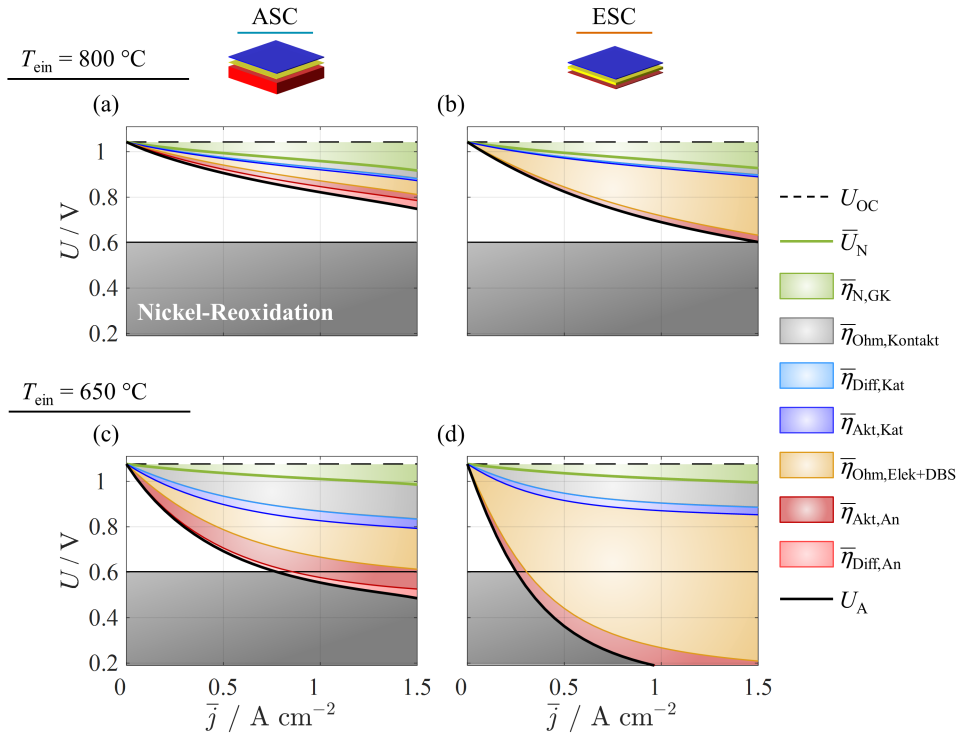


Abbildung 5.25: Simulationsergebnisse für (a) und (c) die anodengestützte und für (b) und (d) die elektrolytgestützte Stackebene. Dargestellt sind die Leerlaufspannung U_{OC} , die gemittelte Nernst-Spannung \bar{U}_N , die gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ und die Arbeitsspannung U_A für $\bar{j} = 0 - 1.5 \text{ A cm}^{-2}$. Die Simulationen wurden für $T_{\text{ein}} = 800 \text{ °C}$ (a) und (b) bzw. $T_{\text{ein}} = 650 \text{ °C}$ (c) und (d) durchgeführt (Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $V_{BG}^\circ = 9.54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Oxidationsmittel: Luft, $V_L^\circ = 65.49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Mit steigender mittlerer Stromdichte \bar{j} nehmen die elektrochemischen Verluste, repräsentiert durch die entlang der Gasstromrichtung gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$, für ASC und ESC zu, wodurch die Arbeitsspannung U_A jeweils absinkt (Abbildung 5.25). Für die ASC liegt unter beiden Gaseinlasstemperaturen über den gesamten Stromdichtebereich eine höhere Arbeitsspannung und somit eine höhere Leistung vor. Bei der Arbeitsspannung $U_A = 0.8 \text{ V}$ erzielt die ASC eine um den Faktor 2 ($T_{\text{ein}} = 800 \text{ °C}$) bzw. 2.3 ($T_{\text{ein}} = 650 \text{ °C}$) höhere elektrische Leistung als die ESC (Tabelle 5.8).

Die Erklärung für die höhere Leistungsfähigkeit der ASC kann über die Beträge der gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ für die ASC- und ESC-Stackebene gegeben werden. Wesentliche Unterschiede zwischen den Überspannungen in ASC und ESC bestehen im ohmschen Verlust im Elektrolyten. Dieser Spannungsverlust wird über die Überspannung $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$ quantifiziert. Während aus dem dünn-schichtigen Elektrolyten der ASC bei $T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ ein recht geringer Verlust resultiert (Abbildung 5.25 (a), $\bar{j} = 0.5 \text{ Acm}^{-2}$: $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Elek+DBS}} = 0.028 \text{ V}$, 20.8% des gesamten Spannungsverlusts), trägt $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$ im mechanisch stabilisierenden ESC-Elektrolyten maßgeblich zum gesamten Spannungsverlust bei (Abbildung 5.25 (b), $\bar{j} = 0.5 \text{ Acm}^{-2}$: $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Elek+DBS}} = 0.127 \text{ V}$, 57.9% des gesamten Spannungsverlusts). Somit wird in diesem Betriebspunkt ein um den Faktor 4.5 höherer ohmscher Widerstand durch den ESC-Elektrolyten verursacht, dessen Dicke die des ASC-Elektrolyten um den Faktor 12 übersteigt.

Tabelle 5.8: Mittlere Stromdichte \bar{j} und Leistung P für die ASC- und ESC-Stackebene bei Gaseinlasstemperaturen von 800 und 650 °C und $U_A = 0.8 \text{ V}$. Die übrigen Betriebsbedingungen sind Abbildung 5.25 zu entnehmen.

$T_{\text{ein}}/^\circ\text{C}$	ASC		ESC	
	\bar{j}/Acm^{-2}	P/W	\bar{j}/Acm^{-2}	P/W
800	1.14	329.52	0.57	165.13
650	0.30	85.62	0.13	37.06

Da die ionische Leitfähigkeit des 8YSZ Elektrolyten mit der Temperatur abnimmt (Gleichung A.3) ist der Einfluss des ohmschen Verlust für $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ noch höher. Neben der geringen Leistung erhöht der immense ohmsche Verlust der ESC das Risiko zur Nickel-Reoxidation innerhalb der Anode, das beim Unterschreiten der Arbeitsspannung von 0.6 V auftritt [Klo17]. Diese Spannungsgrenze wird unter $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ für die ASC bei $\bar{j} = 0.8 \text{ Acm}^{-2}$ (Abbildung 5.25 (c)), für die ESC bereits bei $\bar{j} = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$ (Abbildung 5.25 (d)) erreicht.

Diffusionsverluste führen in der ESC-Stackebene zu vernachlässigbaren Spannungsverlusten. Dagegen werden durch das 1000 μm dicke Anodensubstrat (AS) der ASC insbesondere im Bereich hoher Stromdichten brenngasseitige Diffusionsverluste hervorgerufen (Abbildung 5.25 (a), $T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ und $\bar{j} = 1.5 \text{ Acm}^{-2}$: $\bar{\eta}_{\text{Diff,An}} = 0.0367 \text{ V}$). $\bar{\eta}_{\text{Diff,An}}$ zeigt eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit.

5.5.3 Vergleich der Temperatur- und Stromdichteprofile

Die Stromdichte- und Temperaturprofile entlang der Gasstromrichtung (x -Richtung), die sich für ASC und ESC unter Gaseinlasstemperaturen von 800 und 650 °C einstellen, sollen auf

Basis der Überspannungen η_k diskutiert werden (Abbildung 5.26). Die Volumenströme von Brenngas (90 % H_2 , 10 % H_2O) und Luft, welche im Gleichstrom angeordnet sind, wurden in diesen Simulationen so angepasst, dass unter einer mittleren Stromdichte von 0.45 Acm^{-2} die Luftzahl $\Lambda_L = 3.5$ und die Brenngasausnutzung $u_{\text{BG}} = 0.8$ betragen ($V_L^\circ = 17.14 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $V_{\text{BG}}^\circ = 2.86 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

$T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ – Abbildung 5.26 (a), (c), (e) und (g)

Abbildung 5.26 (a) zeigt die lokale Stromdichte (durchgezogene Linie) und das Temperaturprofil (unterbrochene Linie) für ASC und ESC an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche. Am Gaseinlass ist die Nernst-Spannung für beide Zellkonzepte maximal (Abbildung 5.26 (e) und (g)). Aufgrund der frei werdenden Wärme (Gleichung 3.59, 3.61, 3.62, 3.68 und 3.69) und des endlichen schnellen Wärmetransports (Gleichung 3.51) liegen zugleich in diesem Zellabschnitt an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche leicht höhere Temperaturen als die Gaseinlasstemperatur vor (ASC: $T(x = 0 \text{ mm}) = 816^\circ\text{C}$, ESC: $T(x = 0 \text{ mm}) = 810^\circ\text{C}$, Abbildung 5.26 (a)). Aus den hohen Temperaturen ergeben sich moderate ohmschen Verluste ($\eta_{\text{Ohm, Kontakt}}$, $\eta_{\text{Ohm, Elek+DBS}}$) und Aktivierungsverluste ($\eta_{\text{Akt, Kat}}$, $\eta_{\text{Akt, An}}$) am Gaseinlass, wodurch für ASC und ESC jeweils die maximale Stromdichte in diesem Zellbereich auftritt. Wie bereits oben diskutiert, führt der dünnere ASC-Elektrolyt zu einem geringeren ohmschen Verlust und somit zu kleineren Gesamtverlusten im Vergleich zur ESC, woraus eine höhere maximale Stromdichte für die ASC resultiert (ASC: $j_{\text{max}} = 1.17 \text{ Acm}^{-2}$, ESC: $j_{\text{max}} = 0.64 \text{ Acm}^{-2}$, Abbildung 5.26 (a)).

Die hohe elektrische Stromdichte innerhalb der ASC-Stackebene bewirkt einen steilen Temperaturanstieg um 98.8 K entlang der Gasstromrichtung im Bereich $x = 0 - 95 \text{ mm}$, während die Temperatur innerhalb der ESC-Stackebene in diesem Bereich lediglich um 73.2 K ansteigt (Abbildung 5.26 (a)). Die Nernst-Spannung in der ASC-Stackebene fällt durch die hohe Stromdichte und den damit verbundenen Gasumsatz zwischen $x = 0 - 95 \text{ mm}$ stark ab (Abbildung 5.26 (e)). Im gleichen Bereich sinkt die Nernst-Spannung der ESC weniger stark (Abbildung 5.26 (g)), wodurch die Stromdichte in der ESC-Stackebene eine wesentlich geringere Abnahme als die der ASC verzeichnet und sich die Stromdichtekurven von ASC und ESC bei $x = 69 \text{ mm}$ schneiden (Abbildung 5.26 (a)).

Aufgrund der geringen Nernst-Spannung liegt im zweiten Zellabschnitt vom Gaseinlass ($x = 95 - 190 \text{ mm}$) in der ASC-Stackebene eine kleine elektrische Stromdichte vor, die sich in Richtung des Gasauslasses asymptotisch 0 Acm^{-2} nähert (Abbildung 5.26 (a)). Durch die kleine Stromdichte und die damit einhergehende geringe Wärmefreisetzung (Gleichung 3.59, 3.61, 3.62, 3.68 und 3.69) steigt die Temperatur der ASC-Stackebene im Bereich von 95 bis 190 mm nur noch um 7.8 K auf 906.6°C an. Die Stromdichte innerhalb der ESC-Stackebene zeigt im Bereich von 95 bis 190 mm eine weiterhin kontinuierliche Abnahme, die sich fast proportional zu x verhält. Bei $x = 190 \text{ mm}$ liegt in der ESC-Stackebene eine Stromdichte von 0.14 Acm^{-2} vor (Abbildung 5.26 (a)). Der annähernd lineare Temperaturanstieg innerhalb der ESC-Stackebene setzt sich somit im zweiten Zellabschnitt vom Gaseinlass fort ($x = 95 - 190 \text{ mm}$). Die Temperaturkurven von ASC und ESC schneiden sich bei $x = 139 \text{ mm}$. Am Gasauslass der ESC-

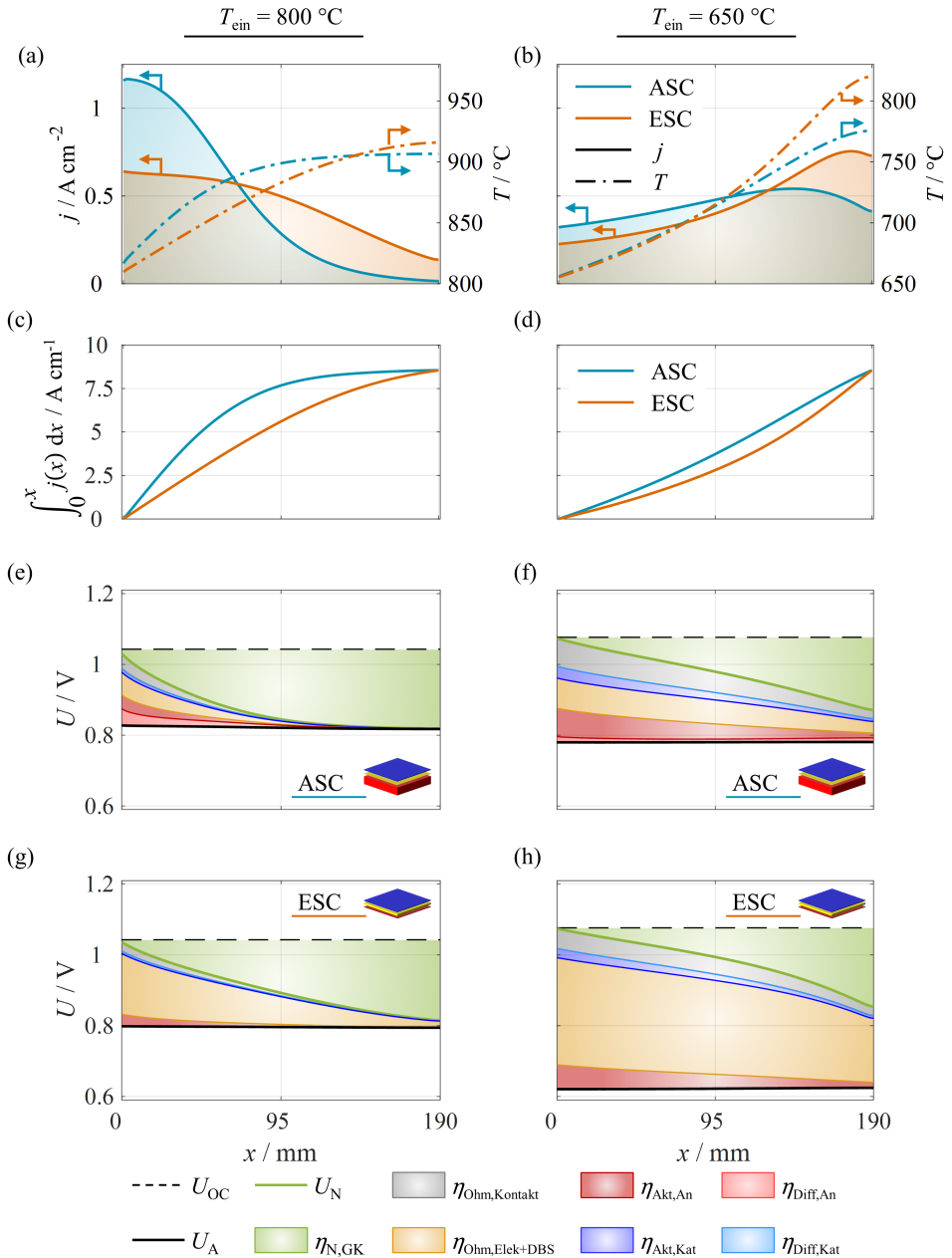


Abbildung 5.26: Berechnete Werte für die anodengestützte (ASC) und elektrolytgestützte Stackebene (ESC) unter Gaseinlasstemperaturen von 800 °C und 650 °C. (a) und (b) zeigen Stromdichte- bzw. Temperaturprofile (durchgezogene bzw. unterbrochene Linie) an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche. (c) und (d) stellen das Integral $\int_0^x j(x) dx$ über der Gasstromrichtung x dar (jeweils eingefärbte Fläche in (a) und (b)). (e) - (h) zeigen die Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Nernst-Spannung U_{N} , der Überspannungen η_k und der Arbeitsspannung U_{A} entlang der Gasstromrichtung ($\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $u_{\text{BG}} = 0.8$, Oxidationsmittel: Luft, $\Lambda_{\text{L}} = 3.5$, Gleichstrom von Brenngas und Luft).

Stackebene ($x = 190 \text{ mm}$) wird eine höhere Temperatur als in der ASC-Stackebene erreicht (Abbildung 5.26 (a)).

Wie Abbildung 5.26 (a) zeigt, führt die Gaseinlasstemperatur von 800°C zu einer ungleichmäßigeren elektrischen Stromdichteverteilung innerhalb der ASC-Stackebene im Vergleich zur ESC. Aus der hohen Stromdichte am Gaseinlass der ASC resultiert ein starker Temperaturgradient im ersten Zellabschnitt ($x = 0$ bis 95 mm). Aufgrund dieser Strom- und Temperaturspitzen ist eine erhöhtes Alterungsverhalten im Gaseinlassbereich der ASC-Stackebene zu erwarten [Kni11, Yok08, Hag06]. Wie in Abbildung 5.26 (c) anhand des Verlaufs von $\int_0^x j(x) dx$ über der Gasstromrichtung x dargestellt ist, ist die Fläche unterhalb des Stromdichteprofiles der ASC-Stackebene stets größer als die der ESC-Stackebene für $0 \text{ mm} < x < 190 \text{ mm}$. Die höhere maximale Temperatur der ESC-Stackebene ist daher auf den höheren Spannungsverlust und die damit einhergehende Wärmefreisetzung zurückzuführen (Abbildung 5.26 (e) und (g)).

$T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ – Abbildung 5.26 (b), (d), (f) und (h)

Bei $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ liegt, wie im oben diskutierten Fall ($T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$), für beide Zellkonzepte die höchste Nernst-Spannung am Gaseinlass ($x = 0 \text{ mm}$) vor. Durch die Wärmefreisetzung innerhalb der Zelle und des endlich schnellen Wärmetransports ist die Temperatur an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche für beide Zellkonfigurationen in diesem Bereich etwas höher als die Gaseinlasstemperatur von 650°C . Die mit der relativ geringen Temperatur verbundenen hohen ohmschen Überspannungen ($\eta_{\text{Ohm, Kontakt}}, \eta_{\text{Ohm, Elek+DBS}}$) und Aktivierungsüberspannungen ($\eta_{\text{Akt, Kat}}, \eta_{\text{Akt, An}}$) limitieren die elektrische Stromdichte in diesem Bereich. Im Gegensatz zu den Stromdichteverläufen in Abbildung 5.26 (a) liegt somit bei $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ für beide Zellkonfigurationen die geringste Stromdichte am Gaseinlass vor (ASC: $j(x = 0 \text{ mm}) = 0.32 \text{ Acm}^{-2}$, ESC: $j(x = 0 \text{ mm}) = 0.23 \text{ Acm}^{-2}$, Abbildung 5.26 (b)). Die geringere Stromdichte in der ESC-Stackebene ist auf die höheren ohmschen Verluste durch den dickeren Elektrolyten bei vergleichbarer Nernst-Spannung zurückzuführen (Abbildung 5.26 (f) und (h)).

Im Bereich $x = 0 - 95 \text{ mm}$ steigt die Temperatur entlang der Gasstromrichtung für beide Zellkonfigurationen gleichermaßen, fast parallel an, wodurch Aktivierungsverluste und ohmsche Verluste abnehmen und die elektrische Stromdichte ansteigt. Die durch den Umsatz von Brenngas und von Sauerstoff abnehmende Nernst-Spannung ($\eta_{\text{N, GK}}$) (Abbildung 5.26 (f)) führt in der ASC-Stackebene zu einem Abflachen der Stromdichtekurve gegen das Maximum von $j_{\text{max}} = 0.54 \text{ Acm}^{-2}$ (Abbildung 5.26 (b)). Da innerhalb der ESC-Stackebene weiterhin der ohmsche Verlust des Elektrolyten und der DBS dominiert und dieser mit steigender Temperatur entlang der x -Richtung abnimmt, nimmt die Stromdichte im zweiten Zellabschnitt ($x = 95 - 190 \text{ mm}$) trotz abnehmender Nernst-Spannung weiter zu und erreicht im Randbereich der Zelle ihr Maximum ($j_{\text{max}} = 0.76 \text{ Acm}^{-2}$, Abbildung 5.26 (b)). Die Stromdichteverläufe von ASC und ESC schneiden sich somit bei $x = 127.5 \text{ mm}$ (Abbildung 5.26 (b)).

Die hohe Stromdichte im zweiten Zellabschnitt ($x = 95 - 190 \text{ mm}$) in Verbindung mit dem signifikanten ohmschen Spannungsverlusten im ESC-Elektrolyten führen durch Joulsche Erwär-

mung (Gleichung 3.68) zu einem steilen Temperaturanstieg. Obwohl die Differenz zwischen den Integralen $\int_0^x j(x) dx$ für ASC- und ESC-Stackebene kleiner ist als für $T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ (vergleiche Abbildung 5.26 (c) und (d)), überschreitet die Temperatur am Gasauslass der ESC-Stackebene die der ASC deutlich (ASC: $T(x = 190\text{ mm}) = 775.5^\circ\text{C}$, ESC: $T(x = 190\text{ mm}) = 820^\circ\text{C}$, Abbildung 5.26 (b)). Wie bereits oben diskutiert, ist dies auf die unterschiedlich großen Spannungsverluste, insbesondere auf die ohmschen Verluste im Elektrolyten, zurückzuführen (Abbildung 5.26 (f) und (h)).

5.5.4 Einfluss des ESC-Elektrolyten

Wie die in den Unterabschnitten 5.5.2 und 5.5.3 gezeigten Ergebnisse deutlich machen, ist die geringere Leistung der ESC-Stackebene und der höhere Temperaturgradient im Vergleich zur ASC-Stackebene auf den ohmsche Verlust im wesentlich dickeren Elektrolyten zurückzuführen. Zur Reduzierung des Spannungsverlusts im ESC-Elektrolyten werden in der SOC-Entwicklung hauptsächlich zwei Strategien verfolgt, deren Einfluss auf die elektrische Leistung und die maximale Temperaturdifferenz anhand der Simulationsergebnisse geprüft werden soll: (i) die Verwendung von Materialien mit einer hohen mechanischen Festigkeit (hier: 3YSZ), welche es erlauben, die Schichtdicke des tragenden Elektrolyten herabzusetzen [Fra12b, Fle15b]. (ii) Die Verwendung von Materialien mit hoher ionischer Leitfähigkeit (hier: 10Sc1CeSZ) [IT01, Bad92].

Abbildung 5.27 (a) – (c) zeigt die Arbeitsspannung U_A und die ihr bei konstant gehaltener mittlerer Stromdichte ($\bar{j} = 0.45\text{ Acm}^{-2}$) proportionale elektrische Leistung P der ESC-Stackebene bei Variation der Gaseinlasstemperatur zwischen 650 und 900°C und bei Variation der Elektrolytdicke von 50 bis $120\mu\text{m}$. Die Gasvolumenströme entsprechen den in Unterabschnitt 5.5.3 verwendeten. Die Simulationen wurden für drei Elektrolytmaterialien (3YSZ, 8YSZ, 10Sc1CeSZ) durchgeführt, deren ionische Leitfähigkeiten im Temperaturbereich von 650 bis 900°C über Gleichung A.2 - A.4 bestimmt werden. Der Verlauf der ionischen Leitfähigkeiten über der Temperatur ist in Abschnitt A.1 gegeben (Abbildung A.1).

Wie Abbildung A.1 zu entnehmen ist, gilt im betrachteten Temperaturbereich für die ionischen Leitfähigkeiten der Elektrolytmaterialien: $\sigma_{\text{ion},3\text{YSZ}} < \sigma_{\text{ion},8\text{YSZ}} < \sigma_{\text{ion},10\text{Sc1CeSZ}}$. Die in dieser Reihenfolge resultierenden, unterschiedlich großen ohmschen Verluste führen zu einem Anstieg der elektrischen Leistung der entsprechenden Stackebene für dieselbe Elektrolytdicke und Gaseinlasstemperatur (Abbildung 5.27 (a) - (c)). Die Leistung der Stackebene mit 3YSZ Elektrolyten nimmt stark mit der Gaseinlasstemperatur und mit geringeren Elektrolytdicken zu, wodurch die maximale Leistung bei $T_{\text{ein}} = 825^\circ\text{C}$ und $d_{\text{Elek,ESC}} = 50\mu\text{m}$ erreicht wird (Abbildung 5.27 (a), $P_{\text{max},3\text{YSZ}} = 127.41\text{ W}$). Für Gaseinlasstemperaturen unterhalb von 700°C ist für alle 3YSZ Elektrolytdicken die Arbeitsspannung geringer als 0.6 V , was den sicheren SOFC-Betrieb aufgrund von möglicher Nickel-Reoxidation innerhalb der Anode verhindert [Klo17]. Zugleich würde die Joulsche Erwärmung während des ionischen Transports (Glei-

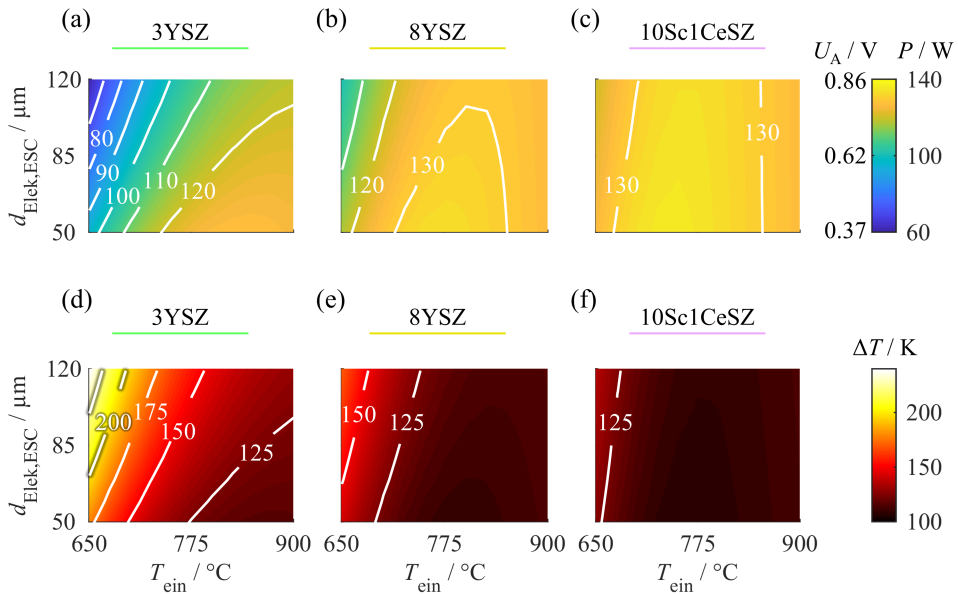


Abbildung 5.27: Elektrische Leistung P , Arbeitsspannung U_A (a) – (c) und maximale Temperaturdifferenz ΔT (d) – (f) der ESC-Stackebene in Abhängigkeit der Elektrolytschichtdicke ($d_{\text{Elek}} = 50 - 120 \mu\text{m}$) und der Gaseinlasstemperatur ($T_{\text{ein}} = 650 - 900^{\circ}\text{C}$) (mittlere Stromdichte: 0.45 Acm^{-2} , Brenngas: $90\% \text{ H}_2$, $10\% \text{ H}_2\text{O}$, $u_{\text{BG}} = 0.8$, Oxidationsmittel: Luft, $\Lambda_L = 3.5$). Die Simulationen wurden für unterschiedliche Elektrolytmaterialien durchgeführt (3YSZ: (a) und (d), 8YSZ: (b) und (e), 10Sc1CeSZ: (c) und (f)). Die weißen Linien geben in der oberen Bildreihe die Leistung P in Watt und in der unteren Bildreihe die maximale Temperaturdifferenz ΔT in Kelvin an.

chung 3.68) hohe maximale Temperaturdifferenzen in diesem Betriebsbereich verursachen (Abbildung 5.27 (d)).

Zusätzlich zur oben beschriebenen Leistungssteigerung im Vergleich zur Stackebene mit 3YSZ Elektrolyten führen die leitfähigeren Elektrolytmaterialien (8YSZ und 10Sc1CeSZ) zu einer geringeren Leistungsabhängigkeit von der Gaseinlasstemperatur und der Elektrolytdicke (Abbildung 5.27 (b) und (c)). Insbesondere fällt die Leistung für geringe Gaseinlasstemperaturen in diesen Stackebenen nicht so stark ab wie in der Stackebene mit 3YSZ Elektrolyten. Für die Stackebenen mit 8YSZ und 10Sc1CeSZ Elektrolyten liegt jeweils ein Leistungsmaximum im Bereich mittlerer Gaseinlasstemperaturen vor, welches sich mit steigender ionischer Leitfähigkeit zu geringeren Gaseinlasstemperaturen verschiebt (Abbildung 5.27 (b): $P_{\text{max},8\text{YSZ}} = 133.45 \text{ W}$ bei $T_{\text{ein}} = 775^{\circ}\text{C}$, Abbildung 5.27 (c): $P_{\text{max},10\text{Sc1CeSZ}} = 135.66 \text{ W}$ bei $T_{\text{ein}} = 750^{\circ}\text{C}$). Für die Stackebene mit 10Sc1CeSZ Elektrolyten wird in allen Betriebspunkten eine höhere elektrische Leistung als 120 W erreicht (Abbildung 5.27 (c)). Die maximale Temperaturdifferenz innerhalb der Stackebene wird mit höherer ionischer Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials infolge der geringeren Jouleschen Erwärmung kleiner (Abbildung 5.27 (d) - (f)).

$$d_{\text{Elek,ESC}} = 120 \mu\text{m}$$

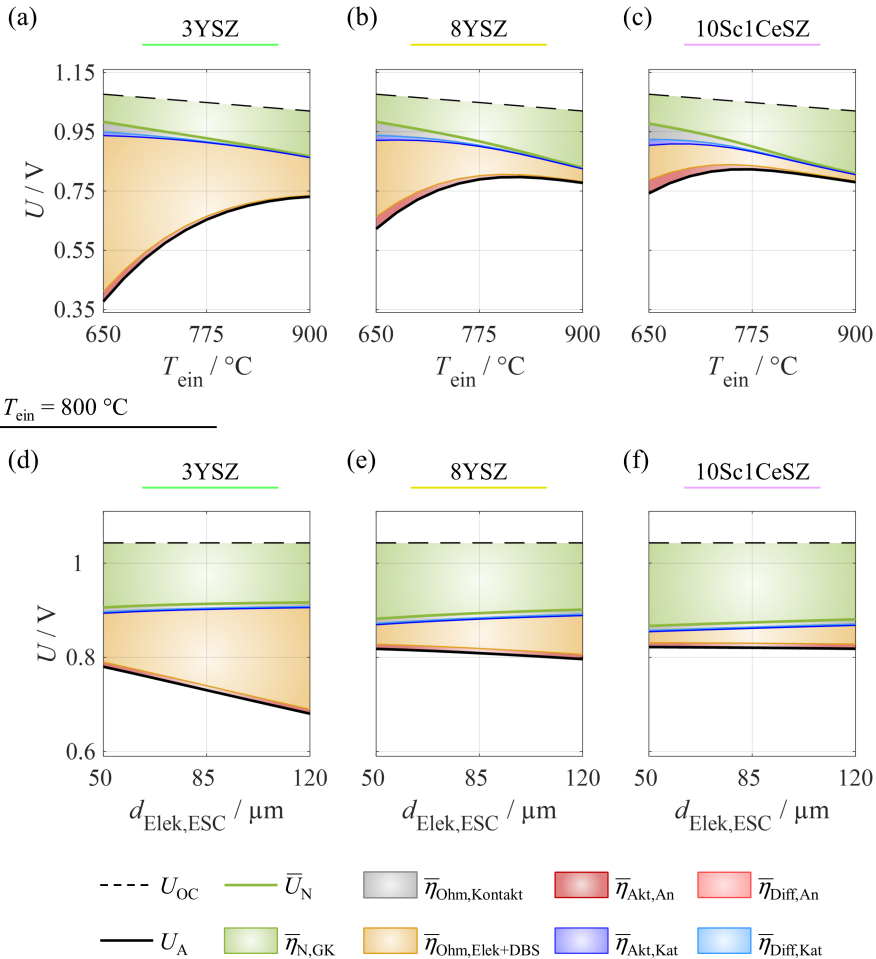


Abbildung 5.28: Berechnete Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der gemittelten Nernst-Spannung \bar{U}_N , der gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ und der Arbeitsspannung U_A . Die obere Bildreihe (a) – (c) zeigt die Spannungsverläufe in Abhängigkeit der Gaseinlasstemperatur T_{ein} für eine konstante Elektrolytstärke von $d_{\text{Elek}} = 120 \mu\text{m}$. Die untere Bildreihe (d) – (f) stellt die Spannungsverläufe bei Variation der Elektrolytstärke dar ($T_{\text{ein}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Simulationen wurden für unterschiedliche Elektrolytmaterialien durchgeführt (3YSZ: (a) und (d), 8YSZ: (b) und (e), 10Sc1CeSZ: (c) und (f), mittlere Stromdichte: 0.45 Acm^{-2} , Brenngas: 90 % H_2 , 10 % H_2O , $u_{BG} = 0.8$, Oxidationsmittel: Luft, $\Lambda_L = 3.5$).

Zur Erläuterung der in Abbildung 5.27 (a) – (c) dargestellten Verläufe der elektrischen Leistung bzw. der ihr proportionalen Arbeitsspannung sind in Abbildung 5.28 (a) – (c) die Leerlaufspannung U_{OC} , die gemittelte Nernst-Spannung \bar{U}_N und die gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ in Abhängigkeit der Gaseinlasstemperatur T_{ein} für die ESC-Stackebenen mit unterschiedlichen Elektrolytmaterialien dargestellt ($d_{\text{Elek}} = 120 \mu\text{m}$).

Der gesamte Spannungsverlust (Differenz zwischen Leerlaufspannung U_{OC} und Arbeitsspannung U_A) der drei betrachteten Stackebenen wird maßgeblich durch den ohmschen Verlust im Elektrolyten $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ und die Überspannung $\bar{\eta}_{N,GK}$ beeinflusst, welche gegenläufige Abhängigkeiten von der Gaseinlasstemperatur T_{ein} aufweisen. Aufgrund der mit der Temperatur größer werdenden ionischen Leitfähigkeit (Abschnitt A.1, Abbildung A.1) nimmt $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ mit steigender Gaseinlasstemperatur ab. Dagegen wird die Nernst-Spannung mit der Temperatur geringer (Abbildung 2.1), wodurch $\bar{\eta}_{N,GK}$ ansteigt. Trotz dieser gegenläufigen Abhängigkeiten und infolge der relativ geringen ionischen Leitfähigkeit des 3YSZ Elektrolyten nimmt die Arbeitsspannung der Stackebene mit 3YSZ Elektrolyten über den gesamten Bereich mit der Gaseinlasstemperatur kontinuierlich zu. Bei der höchsten betrachteten Gaseinlasstemperatur von 900°C wird mit 44 % noch ein signifikanter Anteil am gesamten Spannungsverlust durch $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ verursacht (Abbildung 5.28 (a)).

Relativ zur Stackebene mit 3YSZ Elektrolyten ist $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ insbesondere in der Stackebene mit 10Sc1CeSZ Elektrolyten aufgrund der hohen ionischen Leitfähigkeit gering (Abbildung 5.28 (c)). Im Bereich kleiner Gaseinlasstemperaturen ($T_{ein} = 650^\circ\text{C}$) liegt der Anteil des ohmschen Verlusts im Elektrolyten und in der DBS am gesamten Spannungsverlust bei 35 %. Bei $T_{ein} = 900^\circ\text{C}$ werden lediglich 9 % des gesamten Spannungsverlusts durch $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ hervorgerufen, während $\bar{\eta}_{N,GK}$ der dominierende Spannungsverlust darstellt (88 % des gesamten Spannungsverlusts). Aufgrund der gegenläufigen Verläufe von $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ und $\bar{\eta}_{N,GK}$ über der Temperatur weist U_A ein lokales Maximum bei $T_{ein} = 775^\circ\text{C}$ auf.

Aufgrund der unterschiedlich großen ohmschen Verluste, die durch die Elektrolytmaterialien hervorgerufen werden, zeigt die Variation der Elektrolytdicke $d_{Elek,ESC}$ verschiedene Auswirkungen auf die Arbeitsspannung U_A (Abbildung 5.28 (d) – (f) bei $T_{ein} = 800^\circ\text{C}$). Die ohmsche Überspannung $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ der Stackebene mit 3YSZ Elektrolyten wird durch Reduzierung der Elektrolytdicke von $120\mu\text{m}$ auf $50\mu\text{m}$ um 0.112V verringert (Abbildung 5.28 (d)), wodurch die Arbeitsspannung um 14.66 % erhöht wird. Demgegenüber bewirkt die Verringerung von $d_{Elek,ESC}$ von $120\mu\text{m}$ auf $50\mu\text{m}$ in der Stackebene mit 10Sc1CeSZ Elektrolyten lediglich eine Verringerung der ohmschen Überspannung um 0.017V (Abbildung 5.28 (f)). Diese kleine Veränderung von $\bar{\eta}_{Ohm,Elek+DBS}$ wird annähernd vollständig durch die Steigerung der Überspannung $\bar{\eta}_{N,GK}$ kompensiert. Wie im Zusammenhang mit der ASC-Stackebene anhand von Abbildung 5.26 bereits diskutiert wurde, ruft der geringe Zellinnenwiderstand der Stackebene mit 10Sc1CeSZ Elektrolyten eine hohe elektrische Stromdichte am Gaseinlass hervor. Der damit einhergehende hohe lokale elektrochemische Umsatz von O_2 und H_2 nach Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 verringert die gemittelte Nernst-Spannung \bar{U}_N . Somit wird die Arbeitsspannung der Stackebene mit 10Sc1CeSZ Elektrolyten durch die Verringerung von $d_{Elek,ESC}$ von $120\mu\text{m}$ auf $50\mu\text{m}$ um lediglich 0.44 % erhöht.

Abschließend wird die elektrische Leistung der ESC-Stackebene mit unterschiedlichen Elektrolytmaterialien und -schichtdicken der der ASC-Stackebene (Schichtdicken in Tabelle 5.7) gegenübergestellt (Abbildung 5.29). Diese Gegenüberstellung wird für die in Unterabschnitt 5.5.3 aufgeführten Betriebsbedingungen bei Gaseinlasstemperaturen von 800°C und 650°C durch-

geführt ($\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $u_{\text{BG}} = 0.8$, Oxidationsmittel: Luft, $\Lambda_{\text{L}} = 3.5$, Gleichstrom von Brenngas und Luft).

$T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ – *Abbildung 5.29 (a)*

Die Verringerung der ESC-Elektrolytdicke führt zu einer annähernd linearen Zunahme der elektrischen Leistung aller ESC-Stackebenen aufgrund der geringer werdenden ohmschen Verluste. Die unterschiedlichen Steigungen der Leistungskurven der ESC-Stackebenen zeigen jedoch, dass der Einfluss der Elektrolytdicke auf die Leistung mit steigender ionischer Leitfähigkeit deutlich abnimmt. Dies ist auf die unterschiedlich großen Beiträge der ohmschen Verluste am gesamten Spannungsverlust zurückzuführen (Abbildung 5.28).

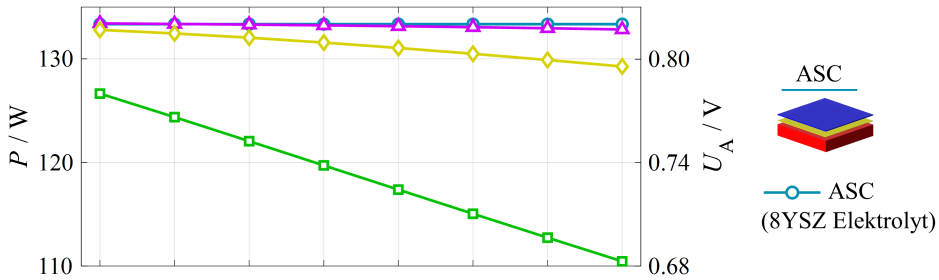
Die ESC-Stackebene mit 10Sc1CeSZ Elektrolyten erreicht für alle ESC-Elektrolytschichtdicken ähnliche elektrische Leistungen wie die ASC-Stackebene, wobei diese für $d_{\text{Elek,ESC}} \leq 60 \mu\text{m}$ sogar geringfügig übertroffen wird. Die ESC-Stackebene mit 8YSZ Elektrolyten erzielt für $d_{\text{Elek,ESC}} = 120 \mu\text{m}$ 97 % der ASC-Stackebenenleistung. Aus der wesentlich kleineren ionischen Leitfähigkeit von 3YSZ (Abbildung A.1) resultiert eine signifikant niedrigere Stackebenenleistung für alle Elektrolytdicken.

$T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ – *Abbildung 5.29 (b)*

Für die Gaseinlasstemperatur von 650°C führt die Verringerung der ESC-Elektrolytdicke zu einer höheren Leistungssteigerung als unter $T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ (vergleiche *Abbildung 5.29 (a)* und *(b)* und *Abbildung 5.28 (a) – (c)*). Aufgrund der hohen ohmschen Verluste im ESC-Elektrolyten unter $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ ist jedoch die Leistung der ASC-Stackebene höher als die der ESC-Stackebenen für alle Elektrolytdicken und -materialien. Allerdings ist der relative Leistungsunterschied zwischen ASC- und ESC-Stackebene mit 10Sc1CeSZ Elektrolyten für $d_{\text{Elek,ESC}} < 70 \mu\text{m}$ kleiner als 1 % der ASC-Leistung. Die ohmschen Verluste im 3YSZ Elektrolyten sind in diesem Temperaturbereich so gravierend, dass für alle Elektrolytdicken die Arbeitsspannung unterhalb von 0.6 V liegt (vergleiche *Abbildung 5.27 (a)*), wodurch das Risiko von Nickel-Reoxidation erhöht ist.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die elektrische Leistung einer ESC-Stackebene wesentlich durch die Anwendung eines 10Sc1CeSZ Elektrolyten mit hoher ionischer Leitfähigkeit verbessert werden kann, wodurch zumindest für hohe Gaseinlasstemperaturen die ASC-Stackebenenleistung erreicht werden kann. Für diese hoch leitfähigen Elektrolytmaterialien zeigt die elektrische Leistung eine geringe Abhängigkeit von der Elektrolytdicke. Die elektrische Leistung von Stackebenen mit mechanisch festeren 3YSZ Elektrolyten bleibt selbst bei Elektrolytsubstratdicken von $50 \mu\text{m}$ vergleichsweise gering. Hier sind Betriebstemperaturen oberhalb von 750°C für einen Mindestwert der elektrischen Leistung von 120 W erforderlich (*Abbildung 5.27 (a)*).

(a) $T_{\text{ein}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$



(b) $T_{\text{ein}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$

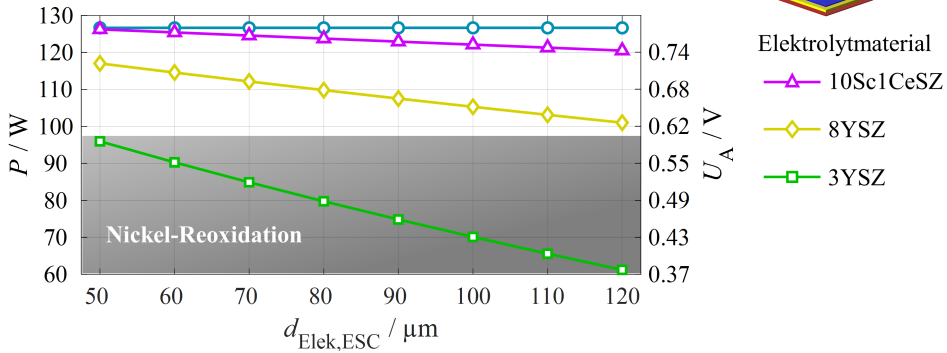


Abbildung 5.29: Leistungsvergleich von anodengestützter (ASC) und elektrolytgestützter (ESC) Stackebene bei (a) $T_{\text{ein}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ und (b) $T_{\text{ein}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, Brenngas: 90% H_2 , 10% H_2O , $u_{\text{BG}} = 0.8$, Oxidationsmittel: Luft, $\Lambda_{\text{L}} = 3.5$, Gleichstrom von Brenngas und Luft). Simulationen der ESC-Stackebene wurden unter einer Variation der Elektrolytdicke d_{Elek} und für verschiedene Elektrolytmaterialien (3YSZ, 8YSZ, 10Sc1CeSZ) durchgeführt.

5.6 Erzeugung von Synthesegas mittels Elektrolyse

5.6.1 Fragestellung

Bei den hohen Betriebstemperaturen und mit dem katalytisch wirkenden Nickel in der Brenngaselektrode kann die SOC nicht nur mit Wasserstoff, sondern auch mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen betrieben werden (Abschnitt 2.5), wodurch im SOEC-Betrieb die Produktion von Synthesegas (Gasgemisch aus H_2 und CO) über die Co-Elektrolyse von H_2O und CO_2 möglich ist. Synthesegas wird in der chemischen Industrie zur Herstellung von Grundchemikalien eingesetzt, wobei das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H_2/CO) im Idealfall der Stöchiometrie der nachfolgenden Synthesereaktion entspricht [Spe11, RN00, Mil74, Oga03].

Im thermoneutralen SOEC-Betrieb wird die benötigte Wärme für den (elektro-) chemischen Umsatz durch die Wärme der elektrochemischen Verluste und eventuell auftretende Reformierungsreaktionen aufgebracht. Der thermoneutrale Betrieb zeichnet sich durch vernachlässigbare Temperaturgradienten in der Stackebene und das höchste Verhältnis zwischen der Zunahme des Brenngasheizwerts und der zugeführten elektrischen Leistung aus [Sun12]. Aus diesen Gründen wird der thermoneutrale Betrieb in technischen SOEC-Anwendungen häufig angestrebt.

Tabelle 5.9: Technische Synthesen mit ihrer Reaktionsgleichung [Spe11]. Das im SOEC-Prozess zu erzielende H_2/CO -Verhältnis folgt aus der jeweiligen Reaktionsgleichung.

	Reaktionsgleichung	H_2/CO
(a) Ammoniak-Synthese	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	∞
(b) Methanisierung	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	3
(c) Fischer-Tropsch-Synthese	$nCO + (2n + 1)H_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nH_2O$	2
(d) Dimethylether-Synthese	$3CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + CO_2$	1

In diesem Abschnitt soll der SOEC-Betrieb zur Erzeugung von Synthesegas unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht werden. Hierfür werden vier dem SOEC-Prozess nachgeschaltete Synthesen betrachtet, die in Tabelle 5.9 aufgelistet sind. Unter der Voraussetzung, dass durch die Fischer-Tropsch-Synthese langkettige Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden ($n \gg 1$), folgen die idealen H_2/CO -Verhältnisse direkt aus den in Tabelle 5.9 gezeigten Reaktionsgleichung. Im Rahmen der Analyse soll geprüft werden, ob diese H_2/CO -Verhältnisse im thermoneutralen SOEC-Betrieb unter Beachtung der Aufkohlungsreaktionen (Gleichung 2.13 und 2.14) erreicht werden können. Dabei soll das Betriebsverhalten (Spannungsverluste, Temperaturverteilung) in Abhängigkeit der Eingangsgaszusammensetzung diskutiert werden.

5.6.2 Identifizierung thermoneutraler Betriebspunkte und Betriebsgrenzen

Die Simulationen des stationären SOEC-Betriebs wurden mit dem Stackebenenmodell (Abschnitt 3.2) bei mittleren Stromdichten von $-\bar{j} = 0 - 1.2 \text{ Acm}^{-2}$ und Brenngaseinlasstemperaturen $T_{BG, \text{ein}}$ im Bereich von 600 bis 900 °C für eine ASC-Stackebene des Forschungszentrum Jülich durchgeführt (Abmessungen in Abschnitt A.1, Tabelle A.1 und A.2). Die Brenngaszusammensetzungen am Einlass für die vier Synthesegaszusammensetzungen (a) – (d) sind in Tabelle 5.10 aufgelistet. Der Brenngasvolumenstrom unter Standardbedingungen ist $6.69 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Variante (a) entspricht der reinen Dampfelektrolyse. Die Brenngaszusammensetzungen (b) – (d) wurden so gewählt, dass das H/C-Verhältnis am Brenngaseinlass jeweils 90% des zu erzielenden H_2/CO -Verhältnisses entspricht. Um die Nickel-Reoxidation innerhalb der Brenngaselektrode zu verhindern, muss generell in SOEC-Anwendungen auf

der Brenngasseite stets eine reduzierende Gasatmosphäre vorliegen, weswegen jedes Brenngas 10 % Wasserstoff enthält. Eine Vergleichbarkeit der vier Gaszusammensetzungen wird durch dasselbe Verhältnis von brennbaren (H_2) zu nicht brennbaren Gaskomponenten (H_2O und CO_2) am Brenngaseinlass hergestellt. Die H/C-Verhältnisse der vier Gaszusammensetzungen sind groß genug, um die Annahme zu rechtfertigen, dass ausschließlich H_2O elektrochemisch umgesetzt wird [Kro11].

In heutigen SOEC-Anwendungen wird dem Stack häufig ein Luftstrom zugeführt, der als Spülstrom und zur Temperaturregulierung dient. Um den reinen Sauerstoff, welcher als Nebenprodukt im SOEC-Betrieb nach Gleichung 2.1 gebildet wird, nur geringfügig zu verdünnen, sollte dieser Luftstrom möglichst klein sein [Uda08]. Mit dem Ziel, die maximal möglichen Temperaturdifferenzen innerhalb der Stackebene im endothermen und exothermen Betrieb aufzuzeigen, werden die Simulationen der vorliegenden Studie ohne luftseitigen Gasstrom durchgeführt.

Tabelle 5.10: Molanteile im Brenngas am Einlass der Stackebene zur Erzeugung von Synthesegasen mit unterschiedlichem H_2/CO -Verhältnis (Tabelle 5.9).

		$x_{\text{H}_2,\text{ein}}$	$x_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$	$x_{\text{CO}_2,\text{ein}}$	H/C	$V_{\text{BG},\text{ein}}^\circ/\text{m}^3\text{s}^{-1}$
(a)	Ammoniak-Synthese	0.1	0.9	0	0	$6.69 \cdot 10^{-5}$
(b)	Methanisierung	0.1	0.630	0.270	2.7	$6.69 \cdot 10^{-5}$
(c)	Fischer-Tropsch-Synthese	0.1	0.543	0.357	1.8	$6.69 \cdot 10^{-5}$
(d)	Dimethylether-Synthese	0.1	0.373	0.527	0.9	$6.69 \cdot 10^{-5}$

Die Wärmetönung des SOEC-Betriebs soll im Folgenden anhand der in Kapitel 5 eingeführten integralen Wärmequellen \bar{Q}_k^S (Gleichung 5.14 und 5.13) diskutiert werden. Betrachtet wird hierfür zunächst die Dampfelektrolyse (Brenngaszusammensetzung (a) in Tabelle 5.10). Da im Fall der reinen Dampfelektrolyse keine Wärmetönung durch die Reformierungsreaktionen auftritt, sind hier lediglich die Wärmequellterme relevant, die durch Gleichung 3.59, 3.61, 3.62, 3.68 und 3.69 beschrieben werden. In Abbildung 5.30 (a) sind die integralen Wärmequellen für die Variation der mittleren Stromdichte \bar{j} bei $T_{\text{BG},\text{ein}} = 700^\circ\text{C}$ aufgetragen. Ausgehend vom Leerlauf ($\bar{j} = 0 \text{ Acm}^{-2}$), in dem sämtliche Wärmequellen null sind, steigen im Bereich geringer Stromdichten ($-\bar{j} \leq 0.2 \text{ Acm}^{-2}$) die Wärmequellen aus den Aktivierungsverlusten ($\bar{Q}_{\text{Akt,Kat}}^S$ und $\bar{Q}_{\text{Akt,An}}^S$, Gleichung 3.61 und 3.62) und ohmschen Verlusten ($\bar{Q}_{\text{Ohm,Kontakt}}^S$ und $\bar{Q}_{\text{Ohm,Elek+DBS}}^S$, Gleichung 3.68 und 3.69) nur geringfügig an. Durch die näherungsweise lineare Zunahme der reversiblen Wärme \bar{Q}_{rev}^S der endothermen Ladungstransferreaktion (Gleichung 3.59) ist die Summe der integralen Wärmequellen negativ ($\bar{Q}_{\text{sum}}^S < 0 \text{ W}$) und weist bei $-\bar{j} = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$ ein Minimum auf ($\bar{Q}_{\text{sum}}^S = -11.34 \text{ W}$). Der SOEC-Prozess findet somit im Stromdichtebereich von 0 bis -0.6 Acm^{-2} endotherm statt, wodurch die Temperatur innerhalb der Stackebene relativ zum Brenngaseinlass geringer ist ($\Delta T < 0 \text{ K}$, siehe Abbildung 5.32 (a)). Mit steigender

Stromdichte verzeichnen die Wärmequellen aus den Aktivierungsverlusten und ohmschen Verlusten einen nicht-linearen Anstieg, wodurch \bar{Q}_{sum}^S betragsmäßig abnimmt.

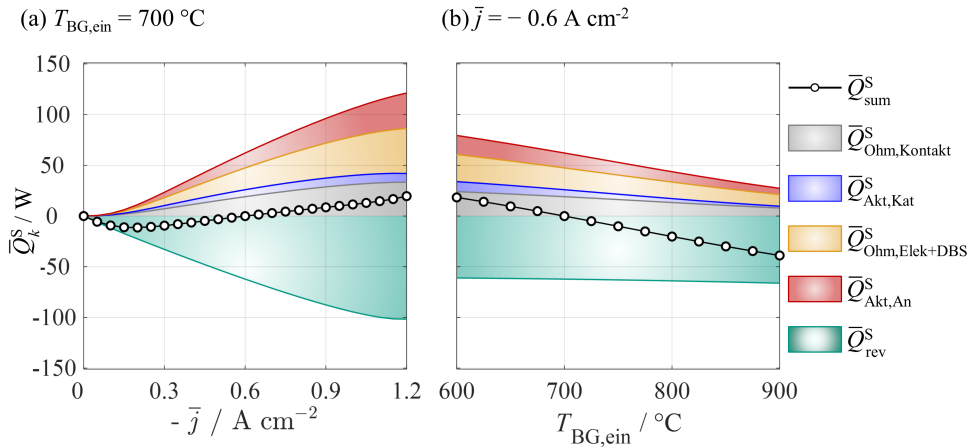


Abbildung 5.30: Integrale Wärmequellen \bar{Q}_k^S für die Brenngaszusammensetzung (a) in Tabelle 5.10. \bar{Q}_{sum}^S bezeichnet die Summe der integralen Wärmequellen. Die Simulationen wurden für (a) eine Variation der mittleren Stromdichte \bar{j} bei der Brenngaseinlasstemperatur von 700 °C und (b) eine Variation der Brenngaseinlasstemperatur bei der mittleren Stromdichte von -0.6 A cm^{-2} durchgeführt.

Bei $\bar{j} = -0.6 \text{ A cm}^{-2}$ wird die reversible Wärme der Ladungstransferreaktion (\bar{Q}_{rev}^S) durch die Wärmequellen der elektrochemischen Verluste kompensiert ($\bar{Q}_{\text{sum}}^S = 0 \text{ W}$, Abbildung 5.30 (a)). Unter diesen Bedingungen wird die SOEC-Stackebene thermoneutral betrieben. Aufgrund der vernachlässigbaren Temperaturunterschiede liegt in etwa in der gesamten Stackebene die Brenngaseinlasstemperatur vor ($\Delta T = 0 \text{ K}$, siehe Abbildung 5.32 (a)).

Mit steigender mittlerer Stromdichte ($-\bar{j} > 0.6 \text{ A cm}^{-2}$) wird mehr Wärme durch die elektrochemischen Verluste freigesetzt als durch die endotherme Ladungstransferreaktion benötigt wird, wodurch der SOEC-Prozess exotherm abläuft ($\bar{Q}_{\text{sum}}^S > 0 \text{ W}$, Abbildung 5.30 (a)) und eine höhere Temperatur innerhalb der Stackebene als die Brenngaseinlasstemperatur vorliegt ($\Delta T > 0 \text{ K}$, siehe Abbildung 5.32 (a)). Während im Bereich $-\bar{j} < 1 \text{ A cm}^{-2}$ der Betrag der reversiblen Wärmequelle \bar{Q}_{rev}^S näherungsweise linear zunimmt, ist dieser Anstieg für höhere Stromdichten abgeschwächt (Abbildung 5.30 (a)). Diese Abschwächung ist auf die Verarmung von H_2O an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche in Folge der endlichen Gastransportkinetik im Anodensubstrat zurückzuführen. Unter kleinem Wasserdampfpartialdruck findet der Ladungstransfer mit einer geringen Entropieänderung statt, wodurch \bar{Q}_{rev}^S betragsmäßig kleiner wird (Gleichung 3.59).

Der Verlauf der integralen Wärmequellen über der Brenngaseinlasstemperatur ist für $-\bar{j} = 0.6 \text{ A cm}^{-2}$ in Abbildung 5.30 (b) dargestellt. Die reversible Wärme \bar{Q}_{rev}^S ist über den Temperaturbereich näherungsweise konstant. Wie in Abschnitt 5.4 bereits diskutiert, ist der ohmsche Ladungstransport, sowie der Ladungstransfer thermisch aktiviert, wodurch die elektrochemi-

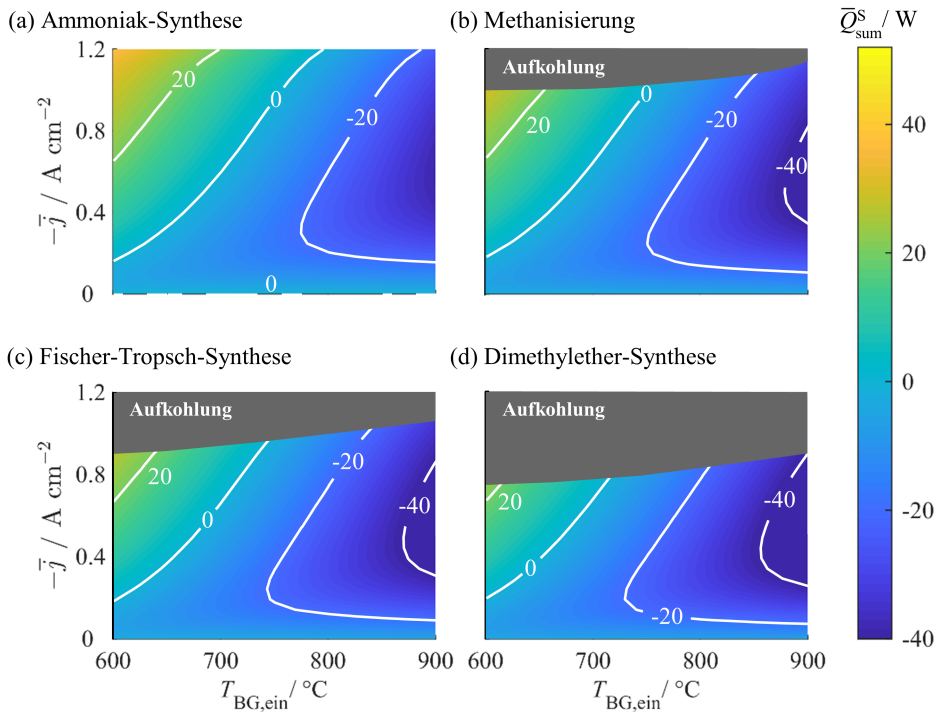


Abbildung 5.31: Summe der integralen Wärmequellen $\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}}$ unter Variation der Brenngaseinlasstemperatur $T_{\text{BG,ein}}$ im Bereich von 600 bis 900 °C und der mittleren Stromdichte \bar{j} im Bereich von 0 bis -1.2 A cm^{-2} . Die Brenngaszusammensetzungen und -volumenströme am Einlass sind Tabelle 5.10 zu entnehmen. In der Abbildung sind die Aufkohlungsgrenzen eingezeichnet, die aus der Gaszusammensetzung und der Temperatur im Substrat der Brenngaselektrode mit der thermodynamischen Datenbank Cantera berechnet wurden.

schen Verluste und die verbundenen Wärmequellterme mit der Temperatur abnehmen. Daraus resultiert eine näherungsweise lineare Abnahme von $\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}}$ von 18.40 W bei $T_{\text{BG,ein}} = 600 \text{ °C}$ zu -38.89 W bei $T_{\text{BG,ein}} = 900 \text{ °C}$ (Abbildung 5.30 (b)).

In Abbildung 5.31 ist die Summe der integralen Wärmequellen $\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}}$ für die vier Gaszusammensetzungen (Tabelle 5.10) über der Brenngaseinlasstemperatur $T_{\text{BG,ein}}$ und der mittleren Stromdichte \bar{j} dargestellt. Die sich daraus ergebene maximale Temperaturdifferenz ist in Abbildung 5.32 gezeigt. Wie bereits für die Dampfelektrolyse diskutiert wurde, nimmt $\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}}$ für alle Gaszusammensetzungen mit dem Betrag der mittleren Stromdichte zu und mit der Brenngaseinlasstemperatur ab. Daraus ergeben sich vergleichbare Verläufe von $\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}}$ für alle Gaszusammensetzungen (Abbildung 5.31).

Zusätzlich zu den unter der Dampfelektrolyse relevanten Wärmequellen (Abbildung 5.30) sind für die Gaszusammensetzungen (b) – (d) die Wärmequellen aus den Reformierungsreaktionen (Gleichung 3.64 und 3.65) zu beachten, wobei unter den betrachteten Bedingungen insbesondere

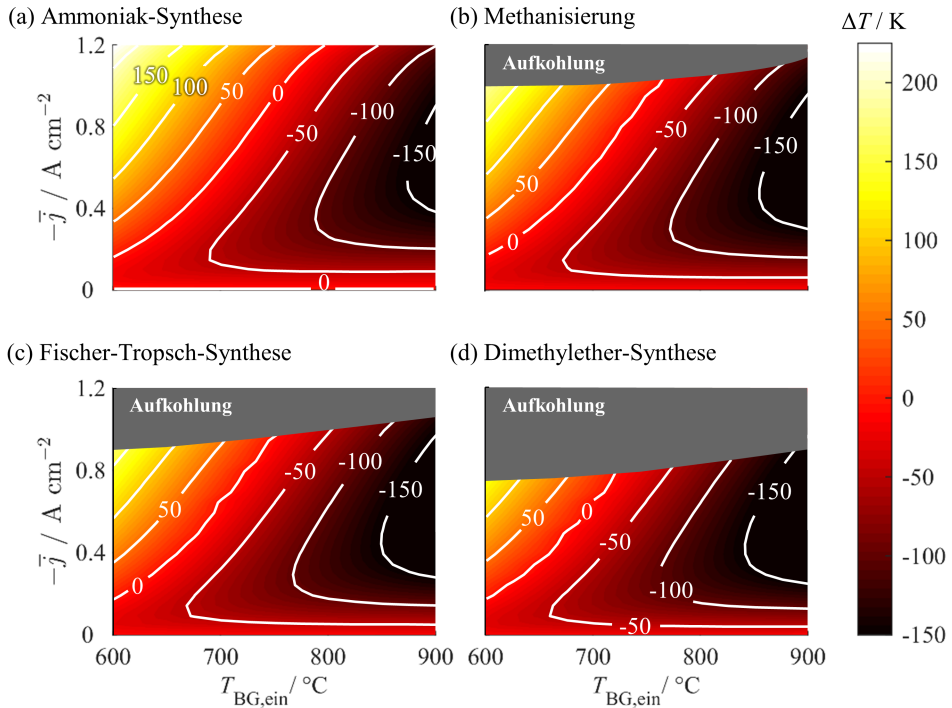


Abbildung 5.32: Maximale Temperaturdifferenz ΔT unter Variation der Brenngaseinlasstemperatur $T_{BG,ein}$ im Bereich von 600 bis 900 °C und der mittleren Stromdichte \bar{j} im Bereich von 0 bis -1.2 A cm^{-2} . Die Brenngaszusammensetzungen und -volumenströme am Einlass sind Tabelle 5.10 zu entnehmen. In der Abbildung sind die Aufkohlungsgrenzen eingezeichnet, die aus der Gaszusammensetzung und der Temperatur im Substrat der Brenngaselektrode mit der thermodynamischen Datenbank Cantera berechnet wurden.

die Rückreaktion der Wassergas-Shift Reaktion (WGS) einen Einfluss auf das Temperaturprofil innerhalb der Stackebene ausübt. Im Bereich kleiner Stromdichten ($-\bar{j} < 0.35 \text{ A cm}^{-2}$) ist der betragsmäßige Anteil von \bar{Q}_{WGS}^S und \bar{Q}_{Ref}^S an \bar{Q}_{sum}^S hoch, wodurch hier die größten Unterschiede zwischen den Gaszusammensetzungen (a) – (d) in Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32 erkennbar sind. Ab einer Stromdichte von -0.35 A cm^{-2} ist dieser Anteil an \bar{Q}_{sum}^S stets kleiner als 25 %, weswegen die Eingangszusammensetzung in diesem Stromdichtebereich sich nur geringfügig auf die Beträge von \bar{Q}_{sum}^S und ΔT auswirken. Der Umsatz der endothermen Rückreaktion der WGS und die entsprechende negative integrale Wärmequelle \bar{Q}_{WGS}^S nimmt mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas zu. Dies führt zu einer Abnahme von ΔT mit $x_{\text{CO}_2,ein}$ (Abbildung 5.32).

Zur Verhinderung der Deaktivierung des katalytischen Nickels in der Brenngaselektrode muss die Bildung von festem Kohlenstoff während des SOC-Betriebs unbedingt vermieden werden. Um dies bei der vorliegenden Untersuchung zu berücksichtigen, wurden Aufkohlungsgrenzen bestimmt (Abbildung 5.31 und 5.32), indem die thermodynamische Gleichgewichtszusammen-

setzung aus den simulierten Molanteilen der Gaskomponenten und der lokalen Temperatur innerhalb der Brenngaselektrode mit Hilfe der Datenbank Cantera für jeden Betriebspunkt bestimmt wurde [Goo02]. Der Stromdichtebereich, in dem Aufkohlung auftritt, wird mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas größer und der Brenngaseinlasstemperatur kleiner. Somit liegt die betragsmäßig geringste mögliche Stromdichte von $-\bar{j} = 0.75 \text{ Acm}^{-2}$ für Gaszusammensetzung (d) bei $T_{\text{BG,ein}} = 600^\circ\text{C}$ vor (Abbildung 5.31 (d)).

5.6.3 Elektrischer Energieaufwand

Im Folgenden wird die anzulegende Arbeitsspannung U_A für den SOEC-Betrieb in Abhängigkeit der Brenngaszusammensetzung, -einlasstemperatur und mittleren Stromdichte diskutiert. Zu diesem Zweck sind die Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der entlang der Gasstromrichtung gemittelten Nernst-Spannung \bar{U}_N und der gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ (Abschnitt 2.2) und der daraus sich ergebene Verlauf der Arbeitsspannung U_A für die Gaszusammensetzungen (a) – (d) (Tabelle 5.10) über der mittleren Stromdichte \bar{j} im Bereich von 0 bis -0.8 Acm^{-2} bei $T_{\text{BG,ein}} = 700^\circ\text{C}$ in Abbildung 5.33 (a) – (d) dargestellt. Der Stromdichtebereich wurde so gewählt, dass für alle Gaszusammensetzungen die Aufkohlungsgrenzen eingehalten werden und somit ein stabiler Betrieb gewährleistet ist.

Für alle Brenngaszusammensetzungen steigen die Aktivierungsverluste ($\bar{\eta}_{\text{Akt,Kat}}$ und $\bar{\eta}_{\text{Akt,An}}$) und die ohmschen Verluste ($\bar{\eta}_{\text{Ohm,Kontakt}}$ und $\bar{\eta}_{\text{Ohm,Elek+DBS}}$) mit der Stromdichte zunächst steil an. Dieser Anstieg flacht bei etwa $\bar{j} = -0.4 \text{ Acm}^{-2}$ deutlich ab (Abbildung 5.33). Ab $-\bar{j} > 0.2 \text{ Acm}^{-2}$ macht sich die brenngasseitige Diffusionsüberspannung ($\bar{\eta}_{\text{Diff,An}}$) bemerkbar, die mit steigender negativen Stromdichte größer wird. Da luftseitig kein Gasstrom der SOEC zugeführt wird, liegt dort eine reine Sauerstoffatmosphäre vor, womit die luftseitigen Diffusionsverluste für alle Gaszusammensetzungen null sind (Gleichung 5.7). Die übrigen Überspannungen zeigen eine ähnliche Abhängigkeit zur elektrischen Stromdichte wie im SOFC-Betrieb (vergleiche Abschnitt 5.4 und 5.5). Aus den Beiträgen der Überspannungen $\bar{\eta}_k$ ergeben sich für alle Gaszusammensetzungen qualitativ ähnliche Verläufe der Arbeitsspannung U_A (Abbildung 5.33 (a) – (d)).

Abbildung 5.33 (e) zeigt die Spannungs- und Überspannungsverläufe als Funktion des CO_2 -Anteils am Brenngaseinlass für $\bar{j} = -0.6 \text{ Acm}^{-2}$ und $T_{\text{BG,ein}} = 700^\circ\text{C}$ ($x_{\text{H}_2\text{O,ein}} = 0.9 - x_{\text{CO}_2,\text{ein}}$, $x_{\text{H}_2,\text{ein}} = 0.1$). Die endotherme Rückreaktion der WGS (Gleichung 2.12), deren Umsatz mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas zunimmt, führt zu einer geringeren Temperatur in der Stackebene unter Co-Elektrolyse ($x_{\text{CO}_2,\text{ein}} > 0$) im Vergleich zur Dampfelektrolyse ($x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 0$, Gaszusammensetzungen (a)). Da die Nernst-Spannung und somit auch die Leerlaufspannung U_{OC} mit sinkender Temperatur annähernd linear zunimmt (Abbildung 2.1), steigt U_{OC} mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas annähernd linear (Abbildung 5.33 (e), Gaszusammensetzung (a): $\Delta T = 0 \text{ K}$, $U_{\text{OC}} = 0.914 \text{ V}$, Gaszusammensetzung (d): $\Delta T = -17.45 \text{ K}$, $U_{\text{OC}} = 0.934 \text{ V}$). Neben der Leerlaufspannung steigen die Aktivierungs- und die ohmschen Verluste aufgrund

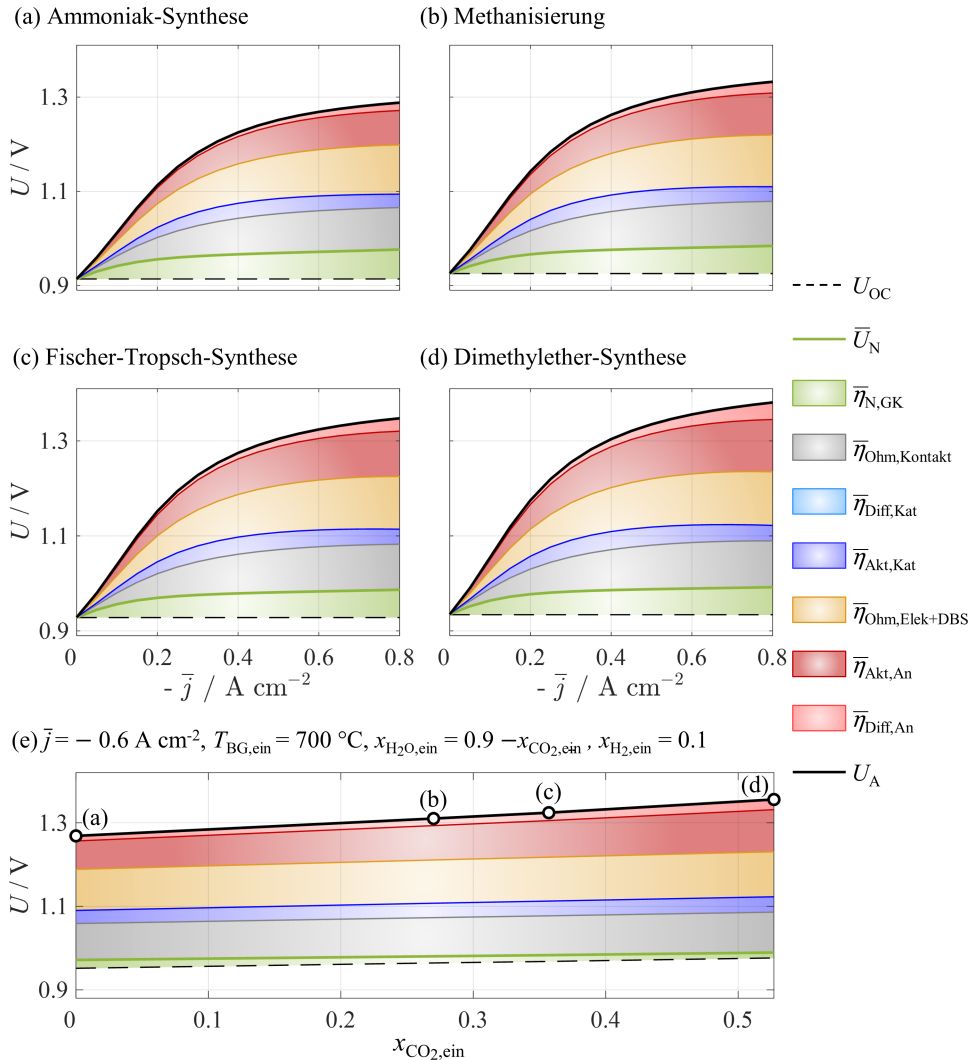


Abbildung 5.33: Berechnete Verläufe der Leerlaufspannung U_{OC} , der Arbeitsspannung U_A , der gemittelten Nernst-Spannung \bar{U}_N und der gemittelten Überspannungen $\bar{\eta}_k$ für (a) – (d): mittlere Stromdichten im Bereich von 0 bis -0.8 A cm^{-2} bei der Brenngaseinlasstemperatur von 700 °C (Brenngaszusammensetzungen und -volumenströme in Tabelle 5.10) und für (e): Änderung des Molanteils von CO_2 am Brenngaseinlass bei $T_{\text{BG,ein}} = 700 \text{ °C}$ und $\bar{j} = -0.6 \text{ A cm}^{-2}$.

der abnehmenden Temperatur mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas an. Die Summe der ohmschen und der Aktivierungsüberspannungen nehmen zwischen Gaszusammensetzung (a) und (d) um 0.06 V zu (Abbildung 5.33 (e)).

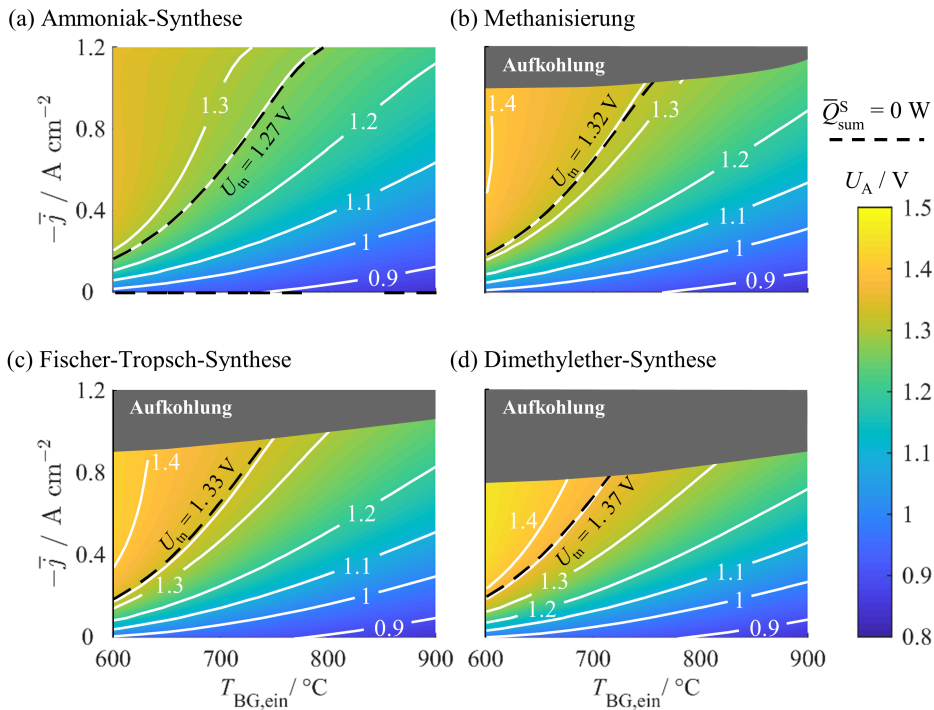


Abbildung 5.34: Arbeitsspannung U_A unter Variation der Brenngaseinlasstemperatur $T_{BG,ein}$ im Bereich von 600 bis 900 °C und der mittleren Stromdichte \bar{j} im Bereich von 0 bis -1.2 A cm^{-2} . Zusätzlich sind die Kurven des thermoneutralen Betriebs ($\bar{Q}_{sum}^S = 0 \text{ W}$) mit dem Wert der thermoneutralen Spannung U_{tn} und die Aufkohlungsgrenzen aufgetragen. Die Brenngaszusammensetzungen und -volumenströme am Einlass sind Tabelle 5.10 zu entnehmen.

Aufgrund der wesentlich höheren Molekülgröße von CO_2 bzw. CO im Vergleich zu H_2O bzw. H_2 (molare Massen der Gaskomponenten in Abschnitt A.1, Tabelle A.5), nimmt die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen mit Zunahme des CO_2 -Anteils im Brenngas zu. Dadurch wird insbesondere der diffusive Gastransport im porösen Substrat der Brenngaselektrode verlangsamt. Diese Verlangsamung wird im Modell über eine Verringerung der DGM-Diffusionskoeffizienten D_{ij}^{DGM} berücksichtigt (Gleichung 3.42 und 3.43). Zwischen den Gaszusammensetzungen (a) und (d) steigt dadurch die brenngasseitige Diffusionsüberspannung $\bar{\eta}_{Diff,An}$ um 0.019 V an, was einem relativen Anstieg um 116% entspricht (Abbildung 5.33 (e)).

Wegen der höheren elektrochemischen Verluste benötigt die Co-Elektrolyse im Vergleich zur Dampf-Elektrolyse eine höhere anzulegende Arbeitsspannung U_A , die mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas annähernd linear ansteigt (Abbildung 5.33 (e)). Der relative Anstieg zwischen den Gaszusammensetzungen (a) und (d) beträgt 7.2%.

In Abbildung 5.34 ist die simulierte Arbeitsspannung U_A für das gesamte betrachtete Betriebsfenster dargestellt. Wie bereits in Abbildung 5.33 für $T_{BG,ein} = 700 \text{ °C}$ gezeigt, steigt U_A

im Bereich kleiner Stromdichten ($-\bar{j} < 0.4 \text{ Acm}^{-2}$) auch für alle anderen Brenngaseinlass-temperaturen steil an, um mit zunehmender Stromdichte abzuflachen. Für eine feste mittlere Stromdichte nimmt die Arbeitsspannung mit steigender Brenngaseinlasstemperatur ab. Mit steigendem CO_2 -Anteil im Brenngas (von Gaszusammensetzung (a) nach (d)) muss unter ansonsten gleichen Betriebsbedingungen eine höhere Arbeitsspannung angelegt werden.

Die Kurve des thermoneutralen Betriebs ($\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}} = 0 \text{ W}$), schwarze, unterbrochene Linie) verläuft für alle Gaszusammensetzungen in Abbildung 5.34 entlang einer festen Arbeitsspannung (weiße, durchgezogene Linie). Diese Arbeitsspannung wird als thermoneutrale Spannung U_{tn} bezeichnet. Die thermoneutrale Spannung U_{tn} steigt mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas am Einlass von 1.27 V (Gaszusammensetzung (a), $x_{\text{CO}_2, \text{ein}} = 0$) auf 1.37 V (Gaszusammensetzung (d), $x_{\text{CO}_2, \text{ein}} = 0.527$).

5.6.4 Erzeugte Gaszusammensetzungen

Abbildung 5.35 zeigt die molaren H_2/CO -Verhältnisse am Gasauslass für die Brenngaszusammensetzungen gemäß Tabelle 5.10.

Tabelle 5.11: Betriebsbedingungen (\bar{j} und $T_{\text{BG, ein}}$), thermoneutrale Spannung U_{tn} , Gaszusammensetzung am Auslass und Umsätze an H_2O und CO_2 für die in Abbildung 5.35 (a) – (c) gekennzeichneten Betriebspunkte (Symbole). Für Gaszusammensetzung (a) wird im aufgeführten Betriebspunkt der höchste Umsatz an H_2O im thermoneutralen Betrieb erzielt. Für Gaszusammensetzung (b) und (c) wird in den aufgeführten Betriebspunkten der in Tabelle 5.9 definierte Zielwert des H_2/CO -Verhältnisses erreicht. Für Gaszusammensetzung (d) wird der definierte Zielwert im thermoneutralen Betrieb nicht erreicht.

	(a)	(b)	(c)
\bar{j}/Acm^{-2}	-1.20	-0.88	-0.88
$T_{\text{BG, ein}}/^\circ\text{C}$	795.64	731.81	730.32
U_{tn}/V	1.27	1.32	1.33
$x_{\text{H}_2, \text{aus}}$	0.924	0.524	0.465
$x_{\text{CO}, \text{aus}}$	0.000	0.175	0.232
$x_{\text{CH}_4, \text{aus}}$	0.000	0.004	0.005
$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{aus}}$	0.076	0.199	0.171
$x_{\text{CO}_2, \text{aus}}$	0.000	0.098	0.126
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0.915	0.681	0.683
X_{CO_2}	-	0.636	0.644

Im Bereich der mittleren Stromdichte von 0 bis -0.4 Acm^{-2} ist der elektrochemische Umsatz von H_2O zu H_2 gering. Deshalb wird das H_2/CO -Verhältnis hauptsächlich durch das thermodynamische Gleichgewicht der WGS definiert wird, welches von der Brenngaszusammensetzung und der Temperatur innerhalb der Stackebene abhängt (Abbildung 5.35 (b) – (d)).

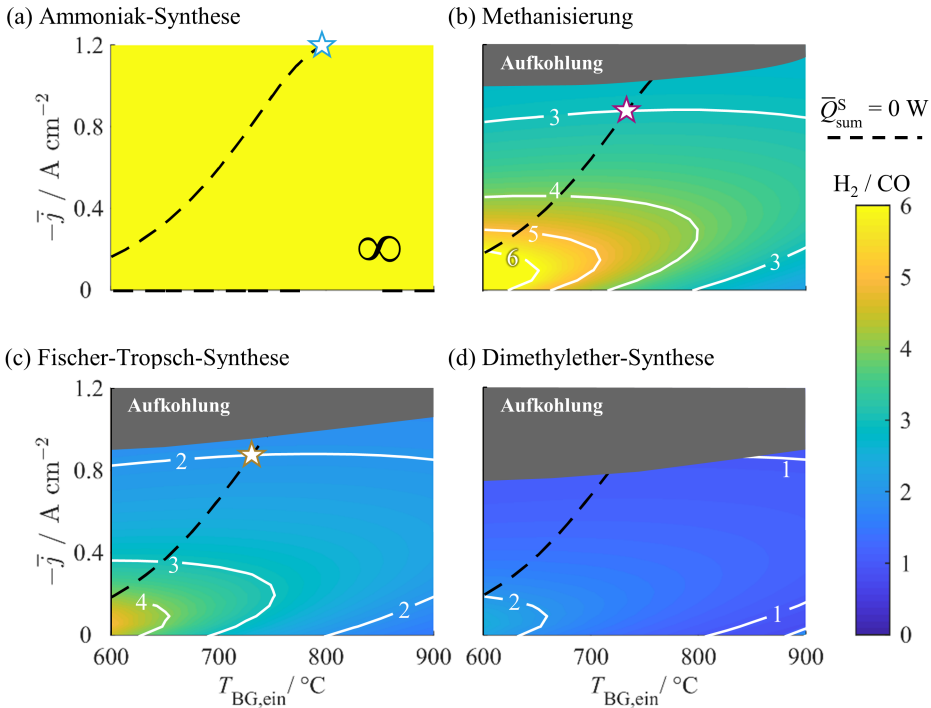


Abbildung 5.35: Molares H_2/CO -Verhältnis am Brenngasauslass unter Variation der Brenngaseinlasstemperatur $T_{\text{BG, ein}}$ im Bereich von 600 bis 900°C und der mittleren Stromdichte \bar{j} im Bereich von 0 bis -1.2 A cm^{-2} . Zusätzlich sind die Kurven des thermoneutralen Betriebs ($\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}} = 0 \text{ W}$) und die Aufkohlungsgrenzen aufgetragen. Die Symbole kennzeichnen den thermoneutralen Betriebspunkt, in dem das jeweilige H_2/CO -Verhältnis für die nachgeschaltete Synthese erreicht wird (Tabelle 5.9). Für die reine Dampfelektrolyse zur Ammoniak-Synthese (a) wird am thermoneutralen Betriebspunkt der höchste Umsatz an H_2O errechnet. Die Brenngaszusammensetzungen und -volumenströme am Einlass sind Tabelle 5.10 zu entnehmen.

Für $T_{\text{BG, ein}} < 700^\circ\text{C}$ liegt das Gleichgewicht der exothermen WGS auf der Produktseite (H_2 und CO_2 , Gleichung 2.12 und 3.49). Aus der Lage des Gleichgewichts und dem Anteil an Wasserstoff im Brenngas am Einlass resultieren in diesem Temperatur- und Stromdichtebereich die jeweils höchsten H_2/CO -Verhältnisse für die Gaszusammensetzungen (b) – (d). Allerdings liegen für $-\bar{j} \leq 0.4 \text{ A cm}^{-2}$ die Umsätze an H_2O und CO_2 unterhalb von 0.3. Mit steigender Brenngaseinlasstemperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der WGS zur Eduktseite (H_2O und CO). Der jeweilige Zielwert des H_2/CO -Verhältnisses wird im Bereich $T_{\text{BG, ein}} = 800 - 900^\circ\text{C}$ zwar erreicht (Tabelle 5.9), jedoch ist dieser Betriebsbereich aufgrund der geringen erzielten Anteilen von H_2 und CO (Gaszusammensetzung (b) bei $T_{\text{BG, ein}} = 900^\circ\text{C}$ und $-\bar{j} = 0.25 \text{ A cm}^{-2}$: $x_{\text{H}_2, \text{ aus}} = 0.21$, $x_{\text{CO}, \text{ aus}} = 0.07$) und des stark endothermen Betriebs technisch nicht sinnvoll (Abbildung 5.32).

Mit der betragsmäßigen Steigerung von \bar{j} nimmt der elektrochemische Umsatz von H_2O zu ($-\bar{j} = 0.4 - 1.2 \text{ A cm}^{-2}$). Der damit einhergehende Anstieg des Wasserstoffgehalts im

Brenngas verursacht eine Verlagerung des Gleichgewichts der WGS zur Eduktseite (H_2O und CO), wodurch der Umsatz von CO_2 ebenfalls zunimmt. Das erzielte H_2/CO -Verhältnis zeigt für $-\bar{j} > 0.6 \text{ A cm}^{-2}$ eine geringe Abhängigkeit von $T_{\text{BG,ein}}$ (Abbildung 5.35 (b) – (d)). Im Bereich von $-\bar{j} > 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ wird für die Gaszusammensetzungen (b) und (c) jeweils das zu erzielende H_2/CO -Verhältnis im thermoneutralen Betrieb erreicht. Dies wird durch den Schnittpunkt zwischen der Kurve des thermoneutralen Betriebs ($\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}} = 0 \text{ W}$, schwarze, unterbrochene Linie) und der Kurve des jeweiligen Zielwerts des H_2/CO -Verhältnisses (weiße, durchgezogene Linie) aufgezeigt (Abbildung 5.35 (b) und (c)). Die zugehörigen Werte der Brenngaseinlasstemperatur, der mittleren Stromdichte, der thermoneutralen Spannung, der Molanteile am Auslass und der Umsätze von H_2O und CO_2 sind in Tabelle 5.11 aufgetragen. Für die Dampfelektrolyse (Abbildung 5.35 (a)) wird der Betriebspunkt des höchsten Umsatzes von H_2O im thermoneutralen Betrieb in Tabelle 5.11 aufgenommen. Für Gaszusammensetzung (d) (Tabelle 5.10) kann der Zielwert des H_2/CO -Verhältnisses von 1 im thermoneutralen Betrieb aufgrund der Aufkohlungsgrenze nicht erreicht werden (Abbildung 5.35 (d)).

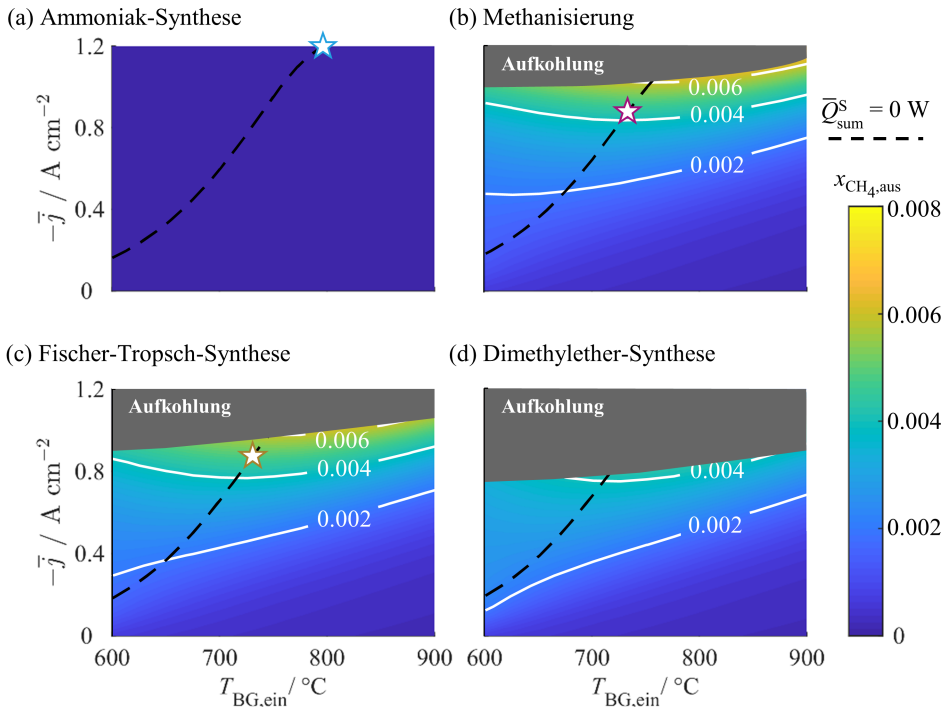


Abbildung 5.36: Molanteil von Methan am Gasauslass $x_{\text{CH}_4,\text{aus}}$ unter Variation der Brenngaseinlasstemperatur $T_{\text{BG,ein}}$ im Bereich von 600 bis 900 °C und der mittleren Stromdichte \bar{j} im Bereich von 0 bis -1.2 A cm^{-2} . Zusätzlich sind die Kurven des thermoneutralen Betriebs ($\bar{Q}_{\text{sum}}^{\text{S}} = 0 \text{ W}$) und die Aufkohlungsgrenzen aufgetragen. Die Brenngaszusammensetzungen und -volumenströme am Einlass sind Tabelle 5.10 zu entnehmen.

Mit den Gaseinlasszusammensetzungen (b) – (d) wird innerhalb der SOEC über die Methanisierungsreaktion (Rückreaktion der Methan-Dampf-Reformierung, Gleichung 2.11) Methan gebildet (Abbildung 5.36). Insbesondere für die Gaszusammensetzung (b), die der Methanisierung vorgeschaltet ist, ist ein hoher Methananteil im Produktgas der SOEC wünschenswert (Tabelle 5.9). Unter den betrachteten Betriebsbedingungen ist der Methananteil jedoch generell gering ($x_{\text{CH}_4, \text{aus}} < 0.008$). Er nimmt aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts der Methan-Dampf-Reformierung mit dem H_2 -Anteil im Brenngas und somit mit der Stromdichte und dem H_2/CO -Verhältnis zu (Abbildung 5.35 und 5.36).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zentrales Ziel dieser Arbeit war es, die elektrische Leistung und die Temperaturverteilung innerhalb eines Festoxidzellenstacks (SOC-Stack) in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen zu ermitteln. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeiten wurde der SOC-Stackbetrieb unter Berücksichtigung der komplexen Kopplung von Transportprozessen, elektrochemischem Ladungstransfer, katalytischen Reformierungsreaktionen und damit verbundenen Wärmequellen modellhaft abgebildet.

Im Vergleich zu den in der Literatur vorgestellten Stack- und Stackebenenmodellen unterscheidet sich der entwickelte Modellansatz in der hochaufgelösten Modellierung der elektrochemischen Verlustprozesse und der gekoppelten Wärmefreisetzung für die gesamte Stackebene, die sich ausschließlich auf eine experimentelle Parametrierung stützt. Mit Hilfe der Differenzierung des Gesamtspannungsverlusts in die Beiträge einzelner Überspannungen und entsprechender Wärmequellterme kann der physikalische Ursprung der Stromdichte- und Temperaturverteilung aufgezeigt werden und eindeutig auf Betriebsbedingungen (Gaseinlasstemperatur, Gaszusammensetzung, Gasströme, Gasstromkonfiguration) und Eigenschaften der Stackkomponenten (Schichtdicken, Material- und Mikrostruktureigenschaften) zurückgeführt werden.

In den folgenden Abschnitten werden die Methoden, die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst. Ergänzend dazu wird ein Ausblick auf weiterführende Forschungsarbeiten gegeben.

Modellentwicklung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein stationäres, zweidimensionales (2D) Modell einer planaren SOC-Stackebene entwickelt (Stackebenenmodell), das sowohl die elektrische Leistung als auch die Temperaturverteilung innerhalb der Stackebene berechnet. Zu diesem Zweck werden die gekoppelten Transportgleichungen für die viskose Gasströmung, den Wärmetransport, die elektrische Leitung und den Gastransport in den porösen Elektroden und Gleichungen zur Beschreibung des elektrochemischen Ladungstrfers und dazugehörige Wärmequellterme in das Modell eingebunden. Durch die Berücksichtigung des Gastransports für bis zu sechs Brenngaskomponenten (H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO_2 und N_2) und die Implementierung von Kinetikansätzen der katalytischen Reformierungsreaktionen ist das Modell in der Lage, den SOC-Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brenngasen wiederzugeben. Zur Beschreibung des

brenngasseitigen Ladungstransfers wurde ein Ansatz erarbeitet, der sämtliche physikalischen und elektrochemischen Teilprozesse in der zweischichtigen Brenngaselektrode auflöst.

Um breite Variationen von Betriebs- und Geometrieparametern zu ermöglichen, wurden im Hinblick auf eine zeit- und ressourceneffiziente numerische Lösung des Modells mittels der Finite-Elemente-Methode (FEM) folgende Modellannahmen getroffen: (i) Der Stackbetrieb wird anhand einer einzelnen, mittleren Stackebene simuliert. Die thermische Wechselwirkung zu benachbarten Stackebenen wird über entsprechende Randbedingungen berücksichtigt. (ii) Die 2D Modellgeometrie repräsentiert einen longitudinalen Schnitt entlang der Gasstromrichtung. Die Stackgeometrie senkrecht zur Gasstromrichtung wird homogenisiert modelliert, wobei Gradienten in diese Raumrichtung vernachlässigt werden. (iii) Die Transporteigenschaften der porösen Elektroden werden über effektive Parameter berücksichtigt, weswegen eine räumliche Differenzierung von Poren- und Materialphase nicht notwendig ist. Aufgrund dieser Modellierungsmethoden kann trotz räumlicher Auflösung aller relevanten Zellkomponenten (Kathode, Elektrolyt, Anode), sowie Interkonnektor, Kontaktnetzen und Gaskanälen ein stationärer Arbeitspunkt einer Stackebene mit einem herkömmlichen Arbeitsplatzrechner (CPU-Leistungsfähigkeit: 2.3 GHz, Arbeitsspeicher: 14 GB) innerhalb von 180s simuliert werden.

Parametrierung und Validierung

Das Modell wurde ausschließlich über experimentelle Untersuchungen an anodengestützten SOCs parametrierung: (i) Die mikrostrukturellen Elektrodeneigenschaften wurden mittels FIB/REM-Tomographie gewonnen. (ii) Die Permeabilität der Elektroden wurde über die Simulation der viskosen Gasströmung innerhalb der porösen Elektrodenstruktur bestimmt. (iii) Die Parameter zur Beschreibung des Ladungstransfers entstammen elektrochemischen Impedanzmessungen an Einzelzellen bzw. lithographisch hergestellten Modellanoden. (iv) Die Kinetik der katalytischen Reformierungsreaktionen wurde über Gasumsatzmessungen mittels Gaschromatographie parametrierung. (v) Die ionischen Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolytmaterialien (3YSZ, 8YSZ und 10Sc1CeSZ) wurden über Vierpunktmessung bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Datensatz, der am Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) in [Tim09, Leo10, Utz11a, Gei14, Joo14b, Joo17] erarbeitet wurde, um die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen LSCF Kathode und des porösen Ni/YSZ Anodensubstrats erweitert. Hierfür wurde ein Modell zur Simulation des Wärmetransports in realen Elektrodenmikrostrukturen entwickelt, die vorab über FIB/REM-Tomographie rekonstruiert wurden. Die Wärmetransportsimulation wurde mit einem numerischen Mikrostrukturgenerator gekoppelt, der die Erzeugung von Kathodenmikrostrukturen mit definierten Eigenschaften ermöglicht. Die daraus erzielten Simulationsergebnisse stellen erstmals einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Mikrostruktur- und den Wärmetransporteigenschaften von LSCF Kathoden her. Die Simulationsergebnisse des rekonstruierten Anodensubstrats wurden anhand von Messdaten validiert. Hierfür wurde die Temperaturleitfä-

higkeit über Laserflash-Analyse (LFA) und die spezifische Wärmekapazität des Anodensubstrats über dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) im Temperaturbereich von 500 bis 800 °C ermittelt und darüber die effektive Wärmeleitfähigkeit unter Vakuum bestimmt. Entsprechende Simulationsergebnisse zeigten eine maximale relative Abweichung von 4 % für ein Modellvolumen $V_{\text{Modell}} \geq 9000 \mu\text{m}^3$. Aus Simulationsdaten, die unter Berücksichtigung der Gasphase gewonnen wurden, konnte eine analytische Gleichung für die effektive Wärmeleitfähigkeit des porösen Ni/YSZ Anodensubstrats aufgestellt werden.

Zur Validierung des Stackebenenmodells wurden den Simulationsergebnissen Daten aus Einzelzell- und Stackmessungen gegenübergestellt. Die korrekte Berechnung der Temperaturverteilung wurde anhand von Temperaturprofilen gezeigt, die an Einzelzellen mit einer aktiven Zellfläche von 16 cm² und innerhalb eines 18-Ebenen Stacks gemessen wurden. Die valide Modellierung der Kinetik des Gastransports, des Ladungstransfers und der katalytischen Reformierungsreaktionen wurde mittels Gasumsatzmessungen über Gaschromatographie an fünf Stellen des Brenngaskanals demonstriert. Die korrekte Abbildung der elektrochemischen Verluste wurde mit Hilfe von gemessenen Strom-Spannungskennlinien im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C gezeigt.

Betriebsstrategien für den Brennstoffzellenbetrieb

Eine Fragestellung, die die vorliegende Arbeit beantworten soll, ist, inwieweit durch die geeignete Wahl der Betriebsbedingungen eine hohe elektrische Leistung der ASC-Stackebene bei möglichst geringen Temperaturgradienten entlang der Gasstromrichtung erreicht werden kann. Diese Fragestellung wurde anhand einer modellgestützten Studie untersucht, in deren Rahmen die Luftzahl Λ_L , die Brenngasausnutzung u_{BG} und die Gaseinlasstemperatur T_{ein} jeweils für Gleich- und Gegenstrom variiert wurde. Die wesentlichen Erkenntnisse dieser Untersuchung werden im Folgenden zusammengefasst. Die angegebenen Werte gelten jeweils für $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$, 90 % H₂, 10 % H₂O als Brenngas und Luft als Oxidationsmittel:

- Der Gleichstrom von Brenngas und Luft führt zu einer gleichmäßigeren Stromdichte- und Temperaturverteilung im Vergleich zum Gegenstrom, wodurch Luft zu Kühlzwecken unter Gleichstrom eingespart werden kann. Unter Gegenstrom wird eine höhere elektrische Leistung erzielt. Simulationen bei $T_{\text{ein}} = 700 \text{ °C}$, $\Lambda_L = 3$ und $u_{\text{BG}} = 0.8$ ergeben eine um 27.81 K höhere maximale Temperatur bei einer um 2.06 % höheren elektrischen Leistung unter Gegenstrom im Vergleich zum Gleichstrom.
- Für hohe Brenngasausnutzungen erweist sich der Gegenstrom von Brenngas und Luft als vorteilhaft im Vergleich zum Gleichstrom. Bei $u_{\text{BG}} = 0.95$ ist die elektrische Leistung unter Gegenstrom um 6.2 % höher als unter Gleichstrom ($T_{\text{ein}} = 700 \text{ °C}$, $\Lambda_L = 3$).
- Über die geschickte Festlegung der Luftzahl Λ_L kann die elektrische Leistung unter einer festen Gaseinlasstemperatur und Brenngasausnutzung maximiert werden. Bei $T_{\text{ein}} = 700 \text{ °C}$ und $u_{\text{BG}} = 0.8$ liegt dieses lokale Leistungsmaximum für Gleichstrom bei

$\Lambda_L = 2.75$. Für Gegenstrom ergibt sich das lokale Leistungsmaximum bei $\Lambda_L = 2$. Mit steigender Gaseinlasstemperatur verschiebt sich das lokale Leistungsmaximum für beide Gasstromkonfigurationen zu höheren Luftzahlen.

- Für feste Werte der Brenngasausnutzung und der Luftzahl existiert eine ideale Gaseinlasstemperatur, unter der die elektrische Leistung ein lokales Maximum aufweist. Für $\Lambda_L = 3$ und $u_{BG} = 0.8$ liegt diese für Gleichstrom bei $T_{\text{ein}} = 725^\circ\text{C}$ (Gegenstrom: 750°C).

Vergleich von anoden- und elektrolytgestützten Stackebenen

Da die porösen Elektroden und der feste Elektrolyt im Stackebenenmodell unter Berücksichtigung ihrer Schichtdicke, ihrer Mikrostruktur- und ihrer Materialeigenschaften modelliert werden, können mit dem Modell unterschiedliche Zellkonzepte hinsichtlich der elektrischen Leistung, des Stromdichte- und des Temperaturprofils verglichen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die am weitesten verbreiteten SOC-Zellkonzepte, anodengestützte (ASC) und elektrolytgestützte Stackebenen (ESC), gegenübergestellt. Die folgenden Werte gelten jeweils für $\bar{j} = 0.45 \text{ Acm}^{-2}$ und den Gleichstrom von Brenngas (90 % H_2 , 10 % H_2O , $u_{BG} = 0.8$) und Luft ($\Lambda_L = 3.5$):

- Die geringere elektrische Leistung der ESC- im Vergleich zur ASC-Stackebene ist auf den ohmschen Verlust im dickeren Elektrolyten zurückzuführen ($d_{\text{Elek,ESC}} = 120 \mu\text{m}$, $d_{\text{Elek,ASC}} = 10 \mu\text{m}$, jeweils 8YSZ Elektrolyt). Der Leistungsunterschied zwischen ASC und ESC beträgt 25.4% bei $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ und nimmt mit der Gaseinlasstemperatur ab.
- Der höhere ohmsche Spannungsverlust und die damit verbundene Wärmefreisetzung in der ESC-Stackebene führt zu einer höheren maximalen Temperaturdifferenz gegenüber der ASC-Stackebene. Die Simulationsergebnisse zeigen eine um 44.41 K höhere maximale Temperaturdifferenz in der ESC-Stackebene im Vergleich zur ASC-Stackebene für $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$. Bei der ASC kann somit Luft zu Kühlzwecken eingespart werden.
- Die Leistung der ESC-Stackebene kann durch Verwendung leitfähigerer Elektrolytmaterialien gesteigert werden, was zugleich zu geringeren Temperaturgradienten führt. Ein 10Sc1CeSZ Elektrolyt liefert im Vergleich zum 8YSZ Elektrolyten eine um 19.3% höhere ESC-Stackebenenleistung ($d_{\text{Elek,ESC}} = 120 \mu\text{m}$, $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$). Bei $T_{\text{ein}} = 800^\circ\text{C}$ erreicht die ESC-Stackebene mit einem 10Sc1CeSZ Elektrolyten und einer Elektrolytdicke von $60 \mu\text{m}$ dieselbe Leistung wie die ASC-Stackebene mit konventionellem 8YSZ Elektrolyten.
- Die Anwendung eines 3YSZ Elektrolyten in der ESC-Stackebene, dessen exzellente mechanische Festigkeit Elektrolytdicken im Bereich von $50 \mu\text{m}$ ermöglicht, führt aufgrund seiner geringen ionischen Leitfähigkeit zu niedrigen elektrischen Leistungen. Bei $T_{\text{ein}} = 650^\circ\text{C}$ erreicht die Stackebene mit 3YSZ Elektrolyt und $d_{\text{Elek,ESC}} = 50 \mu\text{m}$ ledig-

lich 95.01 % der Leistung der Stackebene mit einem 8YSZ Elektrolyten der Schichtdicke $d_{\text{Elek,ESC}} = 120 \mu\text{m}$.

Die Simulationsergebnisse zeigen deutlich, dass die ASC für Stackanwendungen aufgrund der höheren Leistung bei zugleich geringeren Temperaturgradienten eindeutig der ESC vorzuziehen ist. Insbesondere im Niedertemperaturbereich der SOC sind diese Vorzüge der ASC auch bei Verwendung besser leitfähiger Elektrolytmaterialien in der ESC nicht zu kompensieren.

Erzeugung von Synthesegas mittels Elektrolyse

Die Eignung des Modells, auch den Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brenngasen wiederzugeben, wurde zur Analyse des SOEC-Betriebs genutzt. In dieser Analyse wurden die Dampfelektrolyse und die Co-Elektrolyse von Dampf und Kohlendioxid mit einer anodengestützten Stackebene gegenübergestellt. Die Co-Elektrolyse wurde für drei Brenngaszusammensetzungen simuliert. Damit sollte gezeigt werden, ob und wie Synthesegaszusammensetzungen mit H_2/CO -Verhältnissen von 3, 2 bzw. 1 im thermoneutralen SOEC-Betrieb und unter Berücksichtigung von Aufkohlungsgrenzen hergestellt werden können. Die im folgenden angegebenen Werte sind jeweils gültig für die Dampfelektrolyse (Brenngas: 10% H_2 , 90% H_2O) zur Wasserstoffproduktion für die Ammoniak-Synthese und die Co-Elektrolyse (Brenngas: 10% H_2 , 54.3% H_2O , 35.7% CO_2) zur Synthesegasherstellung für die Fischer-Tropsch-Synthese bei $T_{\text{BG,ein}} = 700^\circ\text{C}$, $\bar{j} = -0.8 \text{ Acm}^{-2}$ und $V_{\text{BG,ein}}^\circ = 6.69 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Der zugeführte Gasvolumenstrom auf der Luftseite ist null.

Die für die Co-Elektrolyse aufzuwendende elektrische Leistung ist höher als die der Dampfelektrolyse. Sie steigt mit dem CO_2 -Anteil im Brenngas. Für die Co-Elektrolyse muss eine um 4.6 % höhere elektrische Leistung aufgewendet werden als für die Dampfelektrolyse unter ansonsten gleichen Betriebsbedingungen. Aus der Analyse des Temperaturprofils und der Überspannungen konnten zwei Ursachen hierfür identifiziert werden:

- Während der Co-Elektrolyse läuft die endotherme Rückreaktion der Wassergas-Shift Reaktion ab, wodurch eine geringere mittlere Stackebenenentemperatur relativ zur Dampfelektrolyse vorliegt. Dies führt zu höheren ohmschen Verlusten, Aktivierungsverlusten und einer höheren Nernst-Spannung unter Co-Elektrolyse (82.3 % der gesamten Leistungsdifferenz zwischen Dampfelektrolyse und Co-Elektrolyse).
- Durch den verlangsamten Stofftransport im porösen Substrat der Brenngaselektrode übersteigen die brenngasseitigen Diffusionsverluste der Co-Elektrolyse die der Dampfelektrolyse (17.7 % der gesamten Leistungsdifferenz zwischen Dampfelektrolyse und Co-Elektrolyse).

Aus diesen Gründen steigt die thermoneutrale Spannung der Co-Elektrolyse auf 1.33 V im Vergleich zu 1.27 V bei der Dampfelektrolyse. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Erzeugung von Synthesegas mit H_2/CO -Verhältnissen von 3 bzw. 2 im thermoneutralen Be-

trieb möglich ist. Die thermodynamische Aufkohlungsgrenze verhindert den thermoneutralen Betrieb zur Erzeugung von Synthesegas mit dem H_2/CO -Verhältnis von 1 für die betrachtete Brenngaszusammensetzung am Einlass (Brenngas: 10 % H_2 , 37.3 % H_2O , 52.7 % CO_2).

Fazit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis der komplexen Kopplung der physikalischen und/oder (elektro-) chemischen Teilprozesse in technischen Stackanwendungen der SOC. Basierend auf einer multiphysikalischen Modellierung mit experimentell erhobenen Parametern ist es gelungen, bei gegebenen Betriebsbedingungen und Zelleigenschaften das Betriebsverhalten einer SOC-Stackebene zu berechnen.

Der entwickelte Modellierungsansatz kann auf zahlreiche weitere Zell- und Interkonnektormaterialien, sowie Zell- und Stackkonzepte angewendet werden. Durch umfangreiche Parameterstudien, die der geringe Rechenaufwand erlaubt, können individuell für die jeweilige Stackkonfiguration geeignete Betriebsbedingungen ermittelt werden. Darüber hinaus bietet die Berechnung der Temperaturverteilung im vorliegenden Modell die Grundlage für eine modellgestützte Bestimmung von thermischen Spannungen.

Die Beschreibung des brenngasseitigen Ladungstransfers mit orts aufgelöster Anodenfunktionsschicht liefert den Grundstein für die fundierte Degradationsmodellierung einer zweischichtigen Ni/8YSZ Anode im Stackbetrieb. In diesem Ansatz wird die Ladungstransferkinetik in Abhängigkeit der Mikrostruktur- und der Materialparameter des Anodensubstrats und der Anodenfunktionsschicht, wie die Materialphasenanteile und die Dreiphasengrenzlänge, modelliert. Durch die Integration physikalischer Degradationsmodelle kann die alterungsbedingte Veränderung dieser Parameter berechnet werden. Die Eingangsgrößen solcher Degradationsmodelle (Temperatur, elektrische Stromdichte und Gaszusammensetzung) werden im vorliegenden Modellansatz orts aufgelöst bestimmt. Durch die Implementierung dieser modifizierten Parameter in das Modell können stationäre Betriebspunkte eines gealterten Stacks simuliert werden. Dadurch können neue Einblicke in die Anodenalterung gewonnen werden, wobei insbesondere die Aufteilung des Ladungstransfers auf die Anodenfunktionsschicht und auf das Anodensubstrat in Abhängigkeit des Alterungszustands aufgezeigt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [Ach94] ACHENBACH, E., „Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack“, *Journal of Power Sources*, Bd. 49, Nr. 1-3, S. 333–348, 1994.
- [Adl96] ADLER, S. B., „Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 11, S. 3554, 1996.
- [Adl04] ADLER, Stuart B., „Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes“, *Chemical Reviews*, Bd. 104, Nr. 10, S. 4791–4843, 2004.
- [Agu04] AGUIAR, P., ADJIMAN, C. S. und BRANDON, N. P., „Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: Model-based steady-state performance“, *Journal of Power Sources*, Bd. 138, Nr. 1-2, S. 120–136, 2004.
- [Agu05] AGUIAR, P., ADJIMAN, C. S. und BRANDON, N. P., „Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell: II. Model-based dynamic performance and control“, *Journal of Power Sources*, Bd. 147, Nr. 1-2, S. 136–147, 2005.
- [Aic15] AICART, J., PETITJEAN, M., LAURENCIN, J., TALLOBRE, L. und DESSEMOND, L., „Accurate predictions of H₂O and CO₂ co-electrolysis outlet compositions in operation“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 8, S. 3134–3148, 2015.
- [Aic16] AICART, J., USSEGLIO-VIRETTA, F., LAURENCIN, J., PETITJEAN, M., DELETTE, G. und DESSEMOND, L., „Operating maps of high temperature H₂O electrolysis and H₂O+CO₂ co-electrolysis in solid oxide cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 41, Nr. 39, S. 17233–17246, 2016.
- [And10] ANDERSSON, Martin, YUAN, Jinliang und SUNDÉN, Bengt, „Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cells“, *Applied Energy*, Bd. 87, Nr. 5, S. 1461–1476, 2010.
- [And13] ANDERSSON, Martin, PARADIS, Hedvig, YUAN, Jinliang und SUNDEN, Bengt, „Three dimensional modeling of an solid oxide fuel cell coupling charge transfer phenomena with transport processes and heat generation“, *Electrochimica Acta*, Bd. 109, S. 881–893, 2013.

- [Aur91] AURENHAMMER, Franz, „Voronoi diagrams—a survey of a fundamental geometric data structure“, *ACM Computing Surveys (CSUR)*, Bd. 23, Nr. 3, S. 345–405, 1991.
- [Bad92] BADWAL, S. P.S., „Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity“, *Solid State Ionics*, Bd. 52, Nr. 1-3, S. 23–32, 1992.
- [Bae19] BAEHR, Hans Dieter und STEPHAN, Karl, *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019.
- [Bav10] BAVARIAN, Mona, SOROUSH, Masoud, KEVREKIDIS, Ioannis G. und BENZIGER, Jay B., „Mathematical modeling, steady-state and dynamic behavior, and control of fuel cells: A review“, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Bd. 49, Nr. 17, S. 7922–7950, 2010.
- [Bed07] BEDOGNI, S., CAMPANARI, S., IORA, P., MONTELATICI, L. und SILVA, P., „Experimental analysis and modeling for a circular-planar type IT-SOFC“, *Journal of Power Sources*, Bd. 171, Nr. 2, S. 617–625, 2007.
- [Bes05] BESSLER, Wolfgang G., „A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction-diffusion models“, *Solid State Ionics*, Bd. 176, Nr. 11-12, S. 997–1011, 2005.
- [Bes07] BESSLER, Wolfgang G., WARNATZ, Jürgen und GOODWIN, David G., „The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 39-40, S. 3371–3383, 2007.
- [Bes10] BESSLER, Wolfgang G., VOGLER, Marcel, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, UTZ, Annika, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 12, Nr. 42, S. 13888–13903, 2010.
- [Bi10] BI, Wuxi, LI, Jiayu und LIN, Zijing, „Flow uniformity optimization for large size planar solid oxide fuel cells with U-type parallel channel designs“, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 10, S. 3207–3214, 2010.
- [Bie02] BIEBERLE, A. und GAUCKLER, L. J., „State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O/YSZ“, *Solid State Ionics*, Bd. 146, Nr. 1-2, S. 23–41, 2002.
- [Blu07] BLUM, L., BUCHKREMER, H. P., GROSS, S., GUBNER, A., DE HAART, L. G.J., NABIELEK, H., QUADAKKERS, W. J., REISGEN, U., SMITH, M. J., STEINBERGER-WILCKENS, R., STEINBRECH, R. W., TIETZ, F. und VINKE, I. C., „Solid oxide fuel cell development at Forschungszentrum Juelich“, *Fuel Cells*, Bd. 7, Nr. 3, S. 204–210, 2007.

- [Blu11] BLUM, Ludger, GROSS, Sonja M., MALZBENDER, Jürgen, PABST, Ulrich, PEKSEN, Murat, PETERS, Roland und VINKE, Izaak C., „Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7175–7181, 2011.
- [Blu13] BLUM, Ludger, DE HAART, L. G.J., MALZBENDER, Jürgen, MENZLER, Norbert H., REMMEL, Josef und STEINBERGER-WILCKENS, Robert, „Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development“, *Journal of Power Sources*, Bd. 241, S. 477–485, 2013.
- [Blu15] BLUM, L., BATFALSKY, P., FANG, Q., DE HAART, L. G. J., MALZBENDER, J., MARGARITIS, N., MENZLER, N. H. und PETERS, Ro., „SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 10, S. F1199–F1205, 2015.
- [Blu17] BLUM, Ludger, FANG, Qingping, DE HAART, L.G.J., MALZBENDER, Jürgen, MARGARITIS, Nikolaos, MENZLER, Norbert H. und PETERS, Roland, „SOC Development at Forschungszentrum Jülich“, *ECS Transactions*, Bd. 78, Nr. 1, S. 1791–1804, 2017.
- [Bre17] BREITKOPF, CORNELIA, SWIDER-LYONS, Karen, *Springer Handbook of Electrochemical Energy*, Springer Handbooks, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [Bri11] BRIGHTMAN, E., IVEY, D. G., BRETT, D. J.L. und BRANDON, N. P., „The effect of current density on H₂S-poisoning of nickel-based solid oxide fuel cell anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7182–7187, 2011.
- [Buz08] BUZUG, Thorsten M, *Computed Tomography*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [Car05] CARSON, James K., LOVATT, Simon J., TANNER, David J. und CLELAND, Andrew C., „Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials“, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Bd. 48, Nr. 11, S. 2150–2158, 2005.
- [Car12a] CARRARO, Thomas, JOOS, Jochen, RÜGER, Bernd, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes: I. Performance quantification“, *Electrochimica Acta*, Bd. 77, S. 315–323, 2012.
- [Car12b] CARRARO, Thomas, JOOS, Jochen, RÜGER, Bernd, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes: II. Parameter sensitivity analysis“, *Electrochimica Acta*, Bd. 77, S. 309–314, 2012.

- [Che07] CHEDDIE, Denver F. und MUNROE, Norman D.H., „A dynamic 1D model of a solid oxide fuel cell for real time simulation“, *Journal of Power Sources*, Bd. 171, Nr. 2, S. 634–643, 2007.
- [Col08] COLPAN, C. Ozgur, DINCER, Ibrahim und HAMDULLAHPUR, Feridun, „A review on macro-level modeling of planar solid oxide fuel cells“, *International Journal of Energy Research*, Bd. 32, Nr. 4, S. 336–355, 2008.
- [Cos97] COSTAMAGNA, P., „The benefits of solid oxide fuel cell with integrated pre-heater“, *Journal of Power Sources*, Bd. 69, S. 1–9, 1997.
- [Dam05] DAMM, David L. und FEDOROV, Andrei G., „Radiation heat transfer in SOFC materials and components“, *Journal of Power Sources*, Bd. 143, Nr. 1-2, S. 158–165, 2005.
- [Dau06] DAUN, K. J., BEALE, S. B., LIU, F. und SMALLWOOD, G. J., „Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 157, Nr. 1, S. 302–310, 2006.
- [Dic98] DICKS, A. L., „Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 71, Nr. 1-2, S. 111–122, 1998.
- [Die18] DIERICKX, Sebastian, JOOS, Jochen, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ cermet anodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 265, S. 736–750, 2018.
- [Die19a] DIERICKX, Sebastian, *Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019.
- [Die19b] DIERICKX, Sebastian, MUNDLOCH, Timo, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 415, Nr. October 2018, S. 69–82, 2019.
- [End14] ENDER, Moses, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Bd. 26, 2014.
- [ES15a] ENDLER-SCHUCK, C., JOOS, J., NIEDRIG, C., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „The chemical oxygen surface exchange and bulk diffusion coefficient determined by impedance spectroscopy of porous $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 269, S. 67–79, 2015.
- [ES15b] ENDLER-SCHUCK, C., JOOS, J., NIEDRIG, C., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „The chemical oxygen surface exchange and bulk diffusion coefficient determined by impedance spectroscopy of porous $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 269, S. 67–79, 2015.

- [Fan13] FANG, Qingping, BLUM, Ludger, BATFALSKY, Peter, MENZLER, Norbert H., PACKBIER, Ute und STOLTEN, Detlef, „Durability test and degradation behavior of a 2.5 kW SOFC stack with internal reforming of LNG“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 36, S. 16344–16353, 2013.
- [Fan15a] FANG, Qingping, BLUM, Ludger, PETERS, Roland, PEKSEN, Murat, BATFALSKY, Peter und STOLTEN, Detlef, „SOFC stack performance under high fuel utilization“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 2, S. 1128–1136, 2015.
- [Fan15b] FANG, Qingping, BLUM, Ludger, PETERS, Roland, PEKSEN, Murat, BATFALSKY, Peter und STOLTEN, Detlef, „SOFC stack performance under high fuel utilization“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 2, S. 1128–1136, 2015.
- [Fer54] FERRARO, V. C. A., CHAPMAN, Sydney und COWLING, T. G., *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction, and Diffusion in Gases*, Bd. 38, Cambridge University Press, 3rd. Aufl., 1954.
- [Fer96] FERGUSON, J. R., FIARD, J. M. und HERBIN, R., „Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 58, Nr. 2, S. 109–122, 1996.
- [Fin98] FINNERTY, Caine M., COE, Neil J., CUNNINGHAM, Robert H. und ORMEROD, R. Mark, „Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane“, *Catalysis Today*, Bd. 46, Nr. 2-3, S. 137–145, 1998.
- [Fle04] FLEIG, J. und MAIER, J., „The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 24, Nr. 6, S. 1343–1347, 2004.
- [Fle15a] FLEISCHHAUER, Felix, BERMEJO, Raul, DANZER, Robert, MAI, Andreas, GRAULE, Thomas und KUEBLER, Jakob, „High temperature mechanical properties of zirconia tapes used for electrolyte supported solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 273, S. 237–243, 2015.
- [Fle15b] FLEISCHHAUER, Felix, BERMEJO, Raul, DANZER, Robert, MAI, Andreas, GRAULE, Thomas und KUEBLER, Jakob, „High temperature mechanical properties of zirconia tapes used for electrolyte supported solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 273, S. 237–243, 2015.
- [Fle15c] FLEISCHHAUER, Felix, BERMEJO, Raul, DANZER, Robert, MAI, Andreas, GRAULE, Thomas und KUEBLER, Jakob, „Strength of an electrolyte supported solid oxide fuel cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 297, S. 158–167, 2015.

- [FRA54] FRANCL, J. und KINGERY, W. D., „Thermal Conductivity: IX, Experimental Investigation of Effect of Porosity on Thermal Conductivity“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 37, Nr. 2, S. 99–107, 1954.
- [Fra12a] FRANDSEN, H. L., RAMOS, T., FAES, A., PIHLATIE, M. und BRODERSEN, K., „Optimization of the strength of SOFC anode supports“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 32, Nr. 5, S. 1041–1052, 2012.
- [Fra12b] FRANDSEN, H. L., RAMOS, T., FAES, A., PIHLATIE, M. und BRODERSEN, K., „Optimization of the strength of SOFC anode supports“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 32, Nr. 5, S. 1041–1052, 2012.
- [Fra18] FRANDSEN, Henrik Lund, NAVASA, Maria und MOLLA, Tesfaye Tadesse, „Computational efficient 3D multiphysics models to estimate the long-term mechanical behavior of SOC stacks“, *Proceedings of the thirteenth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII)*, 2018.
- [Fri13a] FRICK, Achim, STERN, Claudia, FRICK, Achim und STERN, Claudia, „DSC-Prüfung in der Anwendung“, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, S. I–XIII, 2013.
- [Fri13b] FRICK, Achim, STERN, Claudia, FRICK, Achim und STERN, Claudia, *Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)*, 2013.
- [GB19] GROSS-BARSNICK, S. M., FANG, Q., BATFALSKY, P., NIEWOLAK, L., BLUM, L. und QUADAKKERS, W. J., „Post-test Characterization of Metallic Materials and Adjacent Components in an SOFC Stack After 34,000 h Operation at 700 °C“, *Fuel Cells*, Bd. 19, Nr. 1, S. 84–95, 2019.
- [Gei14] GEISLER, Helge, KROMP, Alexander, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Stationary FEM Model for Performance Evaluation of Planar Solid Oxide Fuel Cells Connected by Metal Interconnectors“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, Nr. 6, S. F778–F788, 2014.
- [Gei15] GEISLER, H., DIERICKX, S., WEBER, A. und IVERS-TIFFEE, E., „A 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fuelled SOFC Stack Layers“, *ECS Transactions*, Bd. 68, Nr. 1, S. 2151–2158, 2015.
- [Gei19a] GEIPEL, Christian, HAUPTMEIER, Karl, HERBRIG, Kai, MITTMANN, Frank, MÜNCH, Markus, PÖTSCHKE, Martin, REICHEL, Ludwig, STROHBACH, Thomas, SEIDEL, Tobias, SURREY, Alexander und WALTER, Christian, „Stack Development and Industrial Scale-Up“, *ECS Transactions*, Bd. 91, Nr. 1, S. 123–132, 2019.
- [Gei19b] GEISLER, Helge Ingolf, *Finite Element Method (FEM) Model and Performance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019.

- [Gla19] GLAUCHE, Andreas, BETZ, Thomas und ISE, Martin, „Product Development for SOFC and SOE Applications“, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 157–165, 2019.
- [Gol09] GOLDIN, Graham M., ZHU, Huayang, KEE, Robert J., BIERSCHEK, David und BARNETT, Scott A., „Multidimensional flow, thermal, and chemical behavior in solid-oxide fuel cell button cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 187, Nr. 1, S. 123–135, 2009.
- [Goo02] GOODWIN, David G, „Cantera User ’ s Guide: C++ Version“, *California Institute of Technology*, S. 136–145, 2002.
- [Gre12] GREW, Kyle N. und CHIU, Wilson K.S., „A review of modeling and simulation techniques across the length scales for the solid oxide fuel cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 199, S. 1–13, 2012.
- [Hab08] HABERMAN, B. A. und YOUNG, J. B., „A detailed three-dimensional simulation of an IP-SOFC stack“, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Bd. 5, Nr. 1, S. 011006, 2008.
- [Hag06] HAGEN, Anke, BARFOD, Rasmus, HENDRIKSEN, Peter Vang, LIU, Yi-lin und RAMOUSSE, Severine, „Degradation of Anode Supported SOFCs as a Function of Temperature and Current Load“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 153, Nr. 6, S. A1165, 2006.
- [Haj11] HAJIMOLANA, S. Ahmad, HUSSAIN, M. Azlan, DAUD, W. M. Ashri Wan, SOROUGH, M. und SHAMIRI, A., „Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 15, Nr. 4, S. 1893–1917, 2011.
- [Hay05] HAY, B, FILTZ, J R, HAMEURY, J und RONGIONE, L, „Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements by Laser Flash Method“, *International Journal of Thermophysics*, Bd. 26, Nr. 6, 2005.
- [Hec05] HECHT, Ethan S., GUPTA, Gaurav K., ZHU, Huayang, DEAN, Anthony M., KEE, Robert J., MAIER, Luba und DEUTSCHMANN, Olaf, „Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support“, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 295, Nr. 1, S. 40–51, 2005.
- [IEA19] IEA, „World Energy Outlook 2019“, 2019.
- [Ior05] IORA, P., AGUIAR, P., ADJIMAN, C. S. und BRANDON, N. P., „Comparison of two IT DIR-SOFC models: Impact of variable thermodynamic, physical, and flow properties. Steady-state and dynamic analysis“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 60, Nr. 11, S. 2963–2975, 2005.
- [IT01] IVERS-TIFFÉE, Ellen, WEBER, André und HERBSTTRITT, Dirk, „Materials and technologies for SOFC-components“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 21, Nr. 10-11, S. 1805–1811, 2001.

- [Iwa00] IWATA, Mitsunori, HIKOSAKA, Takeshi, MORITA, Makoto, IWANARI, Toru, ITO, Kohei, ONDA, Kazuo, ESAKI, Yoshimi, SAKAKI, Yoshinori und NAGATA, Susumu, „Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions“, *Solid State Ionics*, Bd. 132, Nr. 3, S. 297–308, 2000.
- [Jan06] JANARDHANAN, Vinod M. und DEUTSCHMANN, Olaf, „CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 162, Nr. 2 SPEC. ISS., S. 1192–1202, 2006.
- [Jia04] JIANG, San Ping und CHAN, Siew Hwa, „A review of anode materials development in solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 39, Nr. 14, S. 4405–4439, 2004.
- [Joo11] JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7302–7307, 2011.
- [Joo12] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Representative volume element size for accurate solid oxide fuel cell cathode reconstructions from focused ion beam tomography data“, *Electrochimica Acta*, Bd. 82, S. 268–276, 2012.
- [Joo14a] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, ROTSCHOLL, Ingo, MENZLER, Norbert H. und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data“, *Journal of Power Sources*, Bd. 246, S. 819–830, 2014.
- [Joo14b] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, ROTSCHOLL, Ingo, MENZLER, Norbert H. und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data“, *Journal of Power Sources*, Bd. 246, S. 819–830, 2014.
- [Joo15] JOOS, Jochen, „Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes“, 2015.
- [Joo17] JOOS, Jochen, *Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [Jun01] JUNG, Michael und LANGER, Ulrich, *Methode der finiten Elemente für Ingenieure*, 2001.
- [Kak07] KAKAÇ, Sadik, PRAMUANJAROENKIJ, Anchasa und ZHOU, Xiang Yang, „A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 32, Nr. 7, S. 761–786, 2007.

- [Kaw96] KAWASHIMA, Tsuyoshi und HISHINUMA, Masakazu, „Thermal properties of porous Ni/YSZ particulate composites at high temperatures“, *Materials Transactions, JIM*, Bd. 37, Nr. 9, S. 1518–1524, 1996.
- [Kir73] KIRKPATRICK, Scott, „Percolation and Conduction“, *Reviews of Modern Physics*, Bd. 45, Nr. 4, S. 574–588, 1973.
- [Klo12] KLOTZ, Dino, *Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
- [Klo17] KLOTZ, Dino, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells“, *Electrochimica Acta*, Bd. 227, S. 110–126, 2017.
- [Kni11] KNIBBE, Ruth, HAUCH, Anne, HJELM, Johan, EBBESEN, Sune D und MOGENSEN, Mogens, „Durability of Solid Oxide Cells“, *Green*, Bd. 1, Nr. 2, S. 141–169, 2011.
- [Kor11] KORNELY, Michael, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance limiting factors in anode-supported cells originating from metallic interconnector design“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7209–7216, 2011.
- [Kri97] KRISHNA, R. und WESSELINGH, J. A., „Review article number 50: The Maxwell-Stefan approach to mass transfer“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 52, Nr. 6, S. 861–911, 1997.
- [Kro11] KROMP, A., LEONIDE, A., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Electrochemical Analysis of Reformate-Fuelled Anode Supported SOFC“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 8, S. B980, 2011.
- [Kro13a] KROMP, A., GEISLER, H., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Electrochemical impedance modeling of gas transport and reforming kinetics in reformate fueled solid oxide fuel cell anodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 106, S. 418–424, 2013.
- [Kro13b] KROMP, Alexander, *Model-based interpretation of the performance and degradation of reformate fueled solid oxide fuel cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
- [Kul10] KULIKOVSKY, A. A., „A simple equation for temperature gradient in a planar SOFC stack“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 35, Nr. 1, S. 308–312, 2010.
- [Kus16] KUSNEZOFF, Mihails, TROFIMENKO, Nikolai, MÜLLER, Martin und MICHAELIS, Alexander, „Influence of electrode design and contacting layers on performance of electrolyte supported SOFC/SOEC single cells“, *Materials*, Bd. 9, Nr. 11, 2016.

- [Lea17] LEAH, Robert Timothy, BONE, Adam, HAMMER, Eva, SELCUK, Ahmet, RAHMAN, Mahfujur, CLARE, Andrew, MUKERJEE, Subhasish und SELBY, Mark, „Development Progress on the Ceres Power Steel Cell Technology Platform: Further Progress Towards Commercialization“, *ECS Transactions*, Bd. 78, Nr. 1, S. 87–95, 2017.
- [Lea19] LEAH, Robert Timothy, BONE, Adam, SELCUK, Ahmet, RAHMAN, Mahfujur, CLARE, Andrew, LANKIN, Mike, FELIX, Florence, MUKERJEE, Subhasish und SELBY, Mark, „Latest Results and Commercialization of the Ceres Power SteelCell® Technology Platform“, *ECS Transactions*, Bd. 91, Nr. 1, S. 51–61, 2019.
- [Lee10] LEE, Eunseok, PRINZ, Friedrich B. und CAI, Wei, „Kinetic Monte Carlo simulations of oxygen vacancy diffusion in a solid electrolyte: Computing the electrical impedance using the fluctuation-dissipation theorem“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 12, Nr. 2, S. 223–226, 2010.
- [Leh00] LEHNERT, W., MEUSINGER, J. und THOM, F., „Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 87, Nr. 1, S. 57–63, 2000.
- [Leo08] LEONIDE, A., SONN, V., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 1, S. B36, 2008.
- [Leo10] LEONIDE, André, *SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010.
- [Leo11] LEONIDE, A., HANSMANN, S., WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, E., „Performance simulation of current/voltage-characteristics for SOFC single cell by means of detailed impedance analysis“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7343–7346, 2011.
- [Leo19] LEONIDE, Andre, APEL, Yannick und IVERS-TIFFEE, Ellen, „SOFC Modeling and Parameter Identification by Means of Impedance Spectroscopy“, *ECS Transactions*, Bd. 19, Nr. 20, S. 81–109, 2019.
- [Lev62] LEVICH, Veniamin G., *Physicochemical hydrodynamics*, Englewood Cliffs NJ : Prentice-Hall, 1962.
- [Liu08] LIU, Shixue, SONG, Ce und LIN, Zijing, „The effects of the interconnect rib contact resistance on the performance of planar solid oxide fuel cell stack and the rib design optimization“, *Journal of Power Sources*, Bd. 183, Nr. 1, S. 214–225, 2008.
- [Loh08] LOHSOONTORN, P., BRETT, D. J.L. und BRANDON, N. P., „The effect of fuel composition and temperature on the interaction of H₂S with nickel-ceria anodes for Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 183, Nr. 1, S. 232–239, 2008.

- [Lu14] LU, Yunxiang, KRELLER, Cortney R., ADLER, Stuart B., WILSON, James R., BARNETT, Scott A., VOORHEES, Peter W., CHEN, Hsun-Yi und THORNTON, Katsuyo, „Performance Variability and Degradation in Porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, Nr. 4, S. F561–F568, 2014.
- [Luh97] LUHLEICH, H., DIAS, J. und NICKEL, H., „The coat-mix procedure using carbon fillers“, *Carbon*, Bd. 35, Nr. 1, S. 95–102, 1997.
- [Mai19] MAI, Andreas, IWANSCHITZ, Boris, WEISSEN, Ueli, DENZLER, Roland, HABERSTOCK, Dirk, NERLICH, Volker und SCHULER, Alexander, „Status of Hexis’ SOFC Stack Development and the Galileo 1000 N Micro-CHP System“, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 87–95, 2019.
- [Mas67] MASON, E. A., MALINAUSKAS, A. P. und EVANS, R. B., „Flow and diffusion of gases in porous media“, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 46, Nr. 8, S. 3199–3216, 1967.
- [Mat11] MATSUZAKI, Katsuhisa, SHIKAZONO, Naoki und KASAGI, Nobuhide, „Three-dimensional numerical analysis of mixed ionic and electronic conducting cathode reconstructed by focused ion beam scanning electron microscope“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 6, S. 3073–3082, 2011.
- [Men10] MENZLER, Norbert H., TIETZ, Frank, UHLENBRUCK, Sven, BUCHKREMER, Hans Peter und STÖVER, Detlev, „Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 45, Nr. 12, S. 3109–3135, 2010.
- [Mil74] MILLS, G. Alex und STEFFGEN, Fred W., „Catalytic methanation“, *Catalysis Reviews*, Bd. 8, Nr. 1, S. 159–210, 1974.
- [Min93] MINH, Nguyen Q., „Ceramic Fuel Cells“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 76, S. 563–88, 1993.
- [Min04] MINH, Nguyen Q., „Solid oxide fuel cell technology - Features and applications“, *Solid State Ionics*, Bd. 174, Nr. 1-4, S. 271–277, 2004.
- [Mit17] MITZEL, Jens und FRIEDRICH, K. Andreas, „Wasserstoff und Brennstoffzelle“, *BWK-Energie-Fachmagazin*, Bd. 69, Nr. 5, S. 126–135, 2017.
- [Mit18] MITZEL, Jens und FRIEDRICH, K. Andreas, *Wasserstoff und Brennstoffzellen*, Bd. 70, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [Mog03] MOGENSEN, Mogens und KAMMER, Kent, „Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells“, *Annual Review of Materials Research*, Bd. 33, Nr. 13, S. 321–331, 2003.

- [Nak12] NAKAJO, Arata, KUEBLER, Jakob, FAES, Antonin, VOGT, Ulrich F., SCHINDLER, Hans Jürgen, CHIANG, Lieh Kwang, MODENA, Stefano, VAN HERLE, Jan und HOCKER, Thomas, „Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells“, *Ceramics International*, Bd. 38, Nr. 5, S. 3907–3927, 2012.
- [Ngu06] NGUYEN, Ba Nghiep, KOEPPPEL, Brian J., AHZI, Said, KHALEEL, Mohammad A. und SINGH, Prabhakar, „Crack growth in solid oxide fuel cell materials: From discrete to continuum damage modeling“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 89, Nr. 4, S. 1358–1368, 2006.
- [Ni08] NI, Meng, LEUNG, Michael und LEUNG, Dennis, „Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 33, Nr. 9, S. 2337–2354, 2008.
- [Ni09] NI, Meng, „Computational fluid dynamics modeling of a solid oxide electrolyzer cell for hydrogen production“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 34, Nr. 18, S. 7795–7806, 2009.
- [Ni10] NI, Meng, „Modeling of a solid oxide electrolysis cell for carbon dioxide electrolysis“, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 164, Nr. 1, S. 246–254, 2010.
- [Ni12] NI, Meng, „2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H₂O/CO₂ co-electrolysis“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 8, S. 6389–6399, 2012.
- [Nie17] NIELD, Donald A. und BEJAN, Adrian, *Convection in Porous Media*, Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [Nis16] NISHIDA, R. T., BEALE, S. B. und PHAROAH, J. G., „Comprehensive computational fluid dynamics model of solid oxide fuel cell stacks“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 41, Nr. 45, S. 20592–20605, 2016.
- [Njo13] NJODZEFON, J.-C., KLOTZ, D., KROMP, A., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Electrochemical Modeling of the Current-Voltage Characteristics of an SOFC in Fuel Cell and Electrolyzer Operation Modes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 4, S. F313–F323, 2013.
- [Oer68] OERTEL, Herbert, *Strömungsmechanik*, Bd. 48, 1968.
- [Oga03] OGAWA, Takashi, INOUE, Norio, SHIKADA, Tutomu und OHNO, Yotaro, „Direct Dimethyl Ether Synthesis“, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Bd. 12, Nr. 4, S. 219–227, 2003.
- [Par60] PARKER, W.J., JENKINS, R.J., BUTLER, C.P. und ABBOTT, G.L., „Flash Method of Determining Thermal“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 32, Nr. 9, S. 1679–1684, 1960.

- [Pek09] PEKSEN, Murat, PETERS, Roland, BLUM, Ludger und STOLTEN, Detlef, „Numerical modelling and experimental validation of a planar type pre-reformer in SOFC technology“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 34, Nr. 15, S. 6425–6436, 2009.
- [Pek13] PEKSEN, M., „3D thermomechanical behaviour of solid oxide fuel cells operating in different environments“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 30, S. 13408–13418, 2013.
- [Pet03] PETRUZZI, L., COCCHI, S. und FINESCHI, F., „A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering“, *Journal of Power Sources*, Bd. 118, Nr. 1-2, S. 96–107, 2003.
- [Pet13] PETERS, Roland, DEJA, Robert, BLUM, Ludger, PENNANEN, Jari, KIVIAHO, Jari und HAKALA, Tuomas, „Analysis of solid oxide fuel cell system concepts with anode recycling“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 16, S. 6809–6820, 2013.
- [Pil08] PILLAI, Manoj R., JIANG, Yi, MANSOURIAN, Negar, KIM, Ilwon, BIERSCHEK, David M., ZHU, Huayang, KEE, Robert J. und BARNETT, Scott A., „Solid oxide fuel cell with oxide anode-side support“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 11, Nr. 10, 2008.
- [Pil10] PILLAI, Manoj, LIN, Yuanbo, ZHU, Huayang, KEE, Robert J. und BARNETT, Scott A., „Stability and coking of direct-methane solid oxide fuel cells: Effect of CO₂ and air additions“, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 1, S. 271–279, 2010.
- [Pol00] POLING, Bruce, PRAUSNITZ, John und O’CONNELL, John, *The properties of gases and liquids*, Bd. 5, McGraw Hill, New York, 2000.
- [Pow65] POWELL, R. W., TYE, R. P. und HICKMAN, M. J., „The thermal conductivity of nickel“, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Bd. 8, Nr. 5, S. 679–688, 1965.
- [Rau19] RAU, F., HERRMANN, A., KRAUSE, H., FINO, D. und TRIMIS, D., „Efficiency of a pilot-plant for the autothermal reforming of biogas“, *International Journal of Hydrogen Energy*, S. 19135–19140, 2019.
- [Rec03] RECKNAGLE, K. P., WILLIFORD, R. E., CHICK, L. A., RECTOR, D. R. und KHALEEL, M. A., „Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks“, *Journal of Power Sources*, Bd. 113, Nr. 1, S. 109–114, 2003.
- [Rie10] RIETVELD, Bert, „SOFC Single Cell Performance and Endurance Test Modules“, *JRC Scientific Technical Reports*, 2010.

- [Rie17] RIEGRAF, Matthias, ZEKRI, Atef, YURKIV, Vitaliy, COSTA, Rémi, SCHILLER, Guenter und FRIEDRICH, K. Andreas, „Assessment of Sulfur Poisoning of Ni/CGO-Based SOFC Anodes“, *ECS Transactions*, Bd. 77, Nr. 10, S. 149–156, 2017.
- [RN84] ROSTRUP-NIELSEN, Jens R., „Catalytic Steam Reforming.“, 1984.
- [RN00] ROSTRUP-NIELSEN, Jens R., „New aspects of syngas production and use“, *Catalysis Today*, Bd. 63, Nr. 2-4, S. 159–164, 2000.
- [Rüg09] RÜGER, Bernd, *Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die Festelektrolyt-brennstoffzelle*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2009.
- [Rus17] RUSSNER, Niklas, GEISLER, Helge, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A Non-Isothermal 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fueled SOFCs Stack Layers“, *ECS Transactions*, Bd. 78, Nr. 1, S. 2673–2682, 2017.
- [Rus18] RUSSNER, Niklas, HORN, Dominik, JOOS, Jochen und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Mass and heat transport in porous SOFC electrodes“, in: *Proceedings of the thirteenth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII)*, S. A1302
- [Rus19] RUSSNER, Niklas, GEISLER, Helge, DIERICKX, Sebastian und WEBER, André, „SOC-Stack FEM-Modelling on Different Length Scales“, *ECS Transactions*, Bd. 91, Nr. 1, S. 2075–2087, 2019.
- [Sch01] SCHLICHTING, K. W., PADTURE, N. P. und KLEMENS, P. G., „Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia“, *Journal of Materials Science*, Bd. 36, Nr. 12, S. 3003–3010, 2001.
- [Sch02] SCHICHLEIN, H., MÜLLER, A. C., VOIGTS, M., KRÜGEL, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 32, Nr. 8, S. 875–882, 2002.
- [Sch07] SCHNEIDER, L. C.R., MARTIN, C. L., BULTEL, Y., DESSEMOND, L. und BOUVARD, D., „Percolation effects in functionally graded SOFC electrodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 52, Nr. 9, S. 3190–3198, 2007.
- [Sch11] SCHWARZ, Hans Rudolf und KÖCKLER, Norbert, *Numerische Mathematik*, Bd. 48, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011.
- [Sch16] SCHMIDT, Patrick und WEINDORF, Werner, „Power-to-Liquids: Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel“, *German Environment Agency*, S. 1–36, 2016.

- [She10] SHEARING, P. R., CAI, Q., GOLBERT, J. I., YUFIT, V., ADJIMAN, C. S. und BRANDON, N. P., „Microstructural analysis of a solid oxide fuel cell anode using focused ion beam techniques coupled with electrochemical simulation“, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 15, S. 4804–4810, 2010.
- [Shi10] SHIKAZONO, Naoki, KANNO, Daisuke, MATSUZAKI, Katsuhisa, TESHIMA, Hisanori, SUMINO, Shinji und KASAGI, Nobuhide, „Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 5, S. B665, 2010.
- [Shi16] SHIN, Y.-C., HASHIMOTO, S.-i., YASHIRO, K., AMEZAWA, K. und KAWADA, T., „Thermal Properties of Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)“, *ECS Transactions*, Bd. 72, Nr. 7, S. 105–110, 2016.
- [Sic19] SICK, K., GRIGOREV, N., MENZLER, N.H. und GUILLON, O., „Development of Cathode Contacting for SOFC Stacks“, in: *Proceedings of the Thirteenth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VIII)*, S. 99–111,
- [Sim09] SIMMONS, J. P., CHUANG, P., COMER, M., SPOWART, J. E., UCHIC, M. D. und DE GRAEF, M., „Application and further development of advanced image processing algorithms for automated analysis of serial section image data“, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Bd. 17, Nr. 2, 2009.
- [Sin03] SINGHAL, Subhash C. und KENDALL, Kevin, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, 2003.
- [Smy18] SMYREK, P. und SEIFERT, Hans Jürgen, *Skriptum zum materialwissenschaftlichen Praktikum*, Institut für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2018.
- [Son08] SONN, V., LEONIDE, A. und IVERS-TIFFEÉE, E., „Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni₈YSZ Cermet Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 7, S. B675, 2008.
- [Spa75] SPALDING, D.B., *Handbook of heat transfer*, Bd. 18, McGraw-Hill, New York, 1975.
- [Spe11] SPEIGHT, James G., *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, 2010, 2011.
- [Ste10] STEPHAN, Peter, SCHABER, Karlheinz, STEPHAN, Karl und MAYINGER, Franz, *Thermodynamik*, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [Ste13] STEPHAN, Peter, SCHABER, Karlheinz, STEPHAN, Karl und MAYINGER, Franz, *Thermodynamik*, Springer-Lehrbuch, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.

- [Sud10] SUDAPRASERT, Kaokanya, TRAVIS, Rowland P. und MARTINEZ-BOTAS, Ricardo F., „A study of temperature distribution across a solid oxide fuel cell stack“, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Bd. 7, Nr. 1, S. 0110021–01100213, 2010.
- [Sun07] SUN, Chunwen und STIMMING, Ulrich, „Recent anode advances in solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 171, Nr. 2, S. 247–260, 2007.
- [Sun12] SUN, Xiufu, CHEN, Ming, JENSEN, Soren Hojgaard, EBBESEN, Sune Dalgaard, GRAVES, Christopher und MOGENSEN, Mogens, „Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 22, S. 17101–17110, 2012.
- [Szá19] SZÁSZ, Julian, *Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, 2019.
- [Tak89] TAKEHARA, Zen-ichiro, „Thermal Energy Generated by Entropy Change in Solid Oxide Fuel Cell“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 136, Nr. 9, S. 2506, 1989.
- [Thy10] THYSSENKRUPP, „Crofer 22 APU - Material Data Sheet No. 4046“, *ThyssenKrupp VDM*, 2010.
- [Tie99] TIETZ, F., „Thermal expansion of SOFC materials“, *Ionics*, Bd. 5, Nr. 1-2, S. 129–139, 1999.
- [Tik10] TIKARE, Veena, BRAGINSKY, Michael, BOUVARD, Didier und VAGNON, Alexander, „Numerical simulation of microstructural evolution during sintering at the mesoscale in a 3D powder compact“, *Computational Materials Science*, Bd. 48, Nr. 2, S. 317–325, 2010.
- [Tim08] TIMMERMANN, H., SAWADY, W., CAMPBELL, D., WEBER, A., REIMERT, R. und IVERS-TIFFÉE, E., „Coke Formation and Degradation in SOFC Operation with a Model Reformat from Liquid Hydrocarbons“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 4, S. B356, 2008.
- [Tim09] TIMMERMANN, Henrik, *Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC*, Dissertation, 2009.
- [Tim10] TIMMERMANN, H., SAWADY, W., REIMERT, R. und IVERS-TIFFÉE, E., „Kinetics of (reversible) internal reforming of methane in solid oxide fuel cells under stationary and APU conditions“, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 1, S. 214–222, 2010.
- [Tip15] TIPLER, Paul A. und MOSCA, Gene, *Physik*, 2015.

- [Uda07] UDAGAWA, J., AGUIAR, P. und BRANDON, N. P., „Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 166, Nr. 1, S. 127–136, 2007.
- [Uda08] UDAGAWA, J., AGUIAR, P. und BRANDON, N. P., „Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 180, Nr. 1, S. 46–55, 2008.
- [Utz11a] UTZ, A., STÖRMER, H., GERTHSEN, D., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Microstructure stability studies of Ni patterned anodes for SOFC“, *Solid State Ionics*, Bd. 192, Nr. 1, S. 565–570, 2011.
- [Utz11b] UTZ, Annika, *The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned*, Karlsruhe, 2011.
- [Van08] VAN DUIN, Add C.T., MERINOV, Boris V., JANG, Seung Soon und GODDARD, William A., „ReaxFF reactive force field for solid oxide fuel cell systems with application to oxygen ion transport in yttria-stabilized zirconia“, *Journal of Physical Chemistry A*, Bd. 112, Nr. 14, S. 3133–3140, 2008.
- [Ver06a] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE - GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN, (Gvc), *VDI-Wärmeatlas*, VDI Buch, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [Ver06b] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE - GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN, (Gvc), *VDI-Wärmeatlas*, VDI Buch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [Vog09] VOGLER, Marcel, BIEBERLE-HÜTTER, Anja, GAUCKLER, Ludwig, WARNATZ, Jürgen und BESSLER, Wolfgang G., „Modelling Study of Surface Reactions, Diffusion, and Spillover at a Ni/YSZ Patterned Anode“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 156, Nr. 5, S. B663, 2009.
- [Wan07] WANG, Guilan, YANG, Yunzhen, ZHANG, Haiou und XIA, Weisheng, „3-D model of thermo-fluid and electrochemical for planar SOFC“, *Journal of Power Sources*, Bd. 167, Nr. 2, S. 398–405, 2007.
- [Wan11] WANG, K., HISSEL, D., PÉRA, M. C., STEINER, N., MARRA, D., SORRENTINO, M., PIANESE, C., MONTEVERDE, M., CARDONE, P. und SAARINEN, J., „A Review on solid oxide fuel cell models“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 12, S. 7212–7228, 2011.

- [Wan20a] WANG, Yun, RUIZ DIAZ, Daniela Fernanda, CHEN, Ken S., WANG, Zhe und ADROHER, Xavier Cordobes, „Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review“, *Materials Today*, Bd. 32, Nr. February, S. 178–203, 2020.
- [Wan20b] WANKMÜLLER, Florian, MEFFERT, Matthias, RUSSNER, Niklas, WEBER, André, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, DICKEL, Thorsten, LUPETIN, Piero, MAIER, Nicolas, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Multi-scale characterization of ceramic inert-substrate-supported and co-sintered solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 55, Nr. 25, S. 11120–11136, 2020.
- [Web02] WEBER, André, *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2002.
- [Web13] WEBER, A., DIERICKX, S., KROMP, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Sulfur poisoning of anode-supported SOFCs under reformat operation“, *Fuel Cells*, Bd. 13, Nr. 4, S. 487–493, 2013.
- [Yak01] YAKABE, H., OGIWARA, T., HISHINUMA, M. und YASUDA, I., „3-D model calculation for planar SOFC“, *Journal of Power Sources*, Bd. 102, Nr. 1-2, S. 144–154, 2001.
- [Yok02] YOKOKAWA, Harumi, YAMAUCHI, Shigeru und MATSUMOTO, Takafumi, „Thermodynamic database MALT for windows with gem and CHD“, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Bd. 26, Nr. 2, S. 155–166, 2002.
- [Yok08] YOKOKAWA, Harumi, TU, Hengyong, IWANSCHITZ, Boris und MAI, Andreas, „Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability“, *Journal of Power Sources*, Bd. 182, Nr. 2, S. 400–412, 2008.
- [You07] YOUNG, John B., „Thermofluid Modeling of Fuel Cells“, *Annual Review of Fluid Mechanics*, Bd. 39, Nr. 1, S. 193–215, 2007.
- [Zhu03] ZHU, W. Z. und DEEVI, S. C., „A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells“, *Materials Science and Engineering A*, Bd. 362, Nr. 1-2, S. 228–239, 2003.
- [Zhu05] ZHU, Huayang, KEE, Robert J., JANARDHANAN, Vinod M., DEUTSCHMANN, Olaf und GOODWIN, David G., „Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152, Nr. 12, S. A2427, 2005.
- [Zhu06] ZHU, Huayang und KEE, Robert J., „Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions“, *Journal of Power Sources*, Bd. 161, Nr. 2, S. 957–964, 2006.

- [Zhu08] ZHU, Huayang und KEE, Robert J., „Modeling Distributed Charge-Transfer Processes in SOFC Membrane Electrode Assemblies“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 7, S. B715, 2008.

A Anhang

A.1 Modellparameter

Die folgende Auflistung der Modellparameter gliedert sich in Geometrieparameter (Tabelle A.1 und Tabelle A.2), Parameter zur Beschreibung der Kinetik des elektrochemischen Ladungstransfers, des Ladungstransports im Elektrolyten und der Diffusionsbarrierschicht, sowie der katalytischen Reformierungsreaktionen (Tabelle A.3), Wärmeleitfähigkeiten, elektronische Leitfähigkeiten und Emissivitäten (Tabelle A.4), sowie die ionischen Leitfähigkeiten der behandelten Elektrolytmaterialien (Gleichung A.2 - A.4). In Unterabschnitt A.1.1 wird die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten erläutert. Unterabschnitt A.1.2 beschreibt die Berechnung der Stoffwerte der Gase.

Tabelle A.1: Schichtdicke d , Porosität ε_p , Tortosität der Porenphase τ_p , Permeabilität κ der Komponenten des Stackebenmodells für die anodengestützte Zelle (ASC) (Abschnitt 3.2).

	$d / \mu\text{m}$	ε_p	τ_p	$d_p / \mu\text{m}$	κ / m^2
MIC	2000	0	-	-	-
Luftkanal	1000	0.5	1	-	$7.03 \cdot 10^{-8}$
grobes Ni-Netz	1200	0.81	1	-	$1.25 \cdot 10^{-7}$
Kontaktnetz	200	0.735	$\tau_{p,x} = 2.2$ $\tau_{p,y} = 1$	-	$2.81 \cdot 10^{-9}$
Kathode [Joo17, Rus18]	45	0.483	1.92	0.552	$1.27 \cdot 10^{-15}$
DBS	7	0	-	-	-
Elektrolyt	10	0	-	-	-
AS [Joo14b, Rus18]	1000	0.415	3.03	0.82	$1.70 \cdot 10^{-14}$
AFL [Joo14b]	7	0.205	19.24	0.45	$3.99 \cdot 10^{-18}$

Im Modell wird die elektronische Leitung in der porösen LSCF-Kathode über eine effektive Leitfähigkeit modelliert [Gei14]:

Tabelle A.2: Laterale Abmessungen der Stackgeometrie, sowie des Messstands für Einzelzellen mit einer aktiven Zelloberfläche von 16 cm^2 .

	$A_{\text{aktiv}} / \text{cm}^2$	$b_{\text{aktiv}} / \text{cm}$	b_{R} / cm
Stack [Blu13]	361	190	0.001
Einzelzelle Typ A [Tim09]	16	4	2

$$\sigma_{\text{Kat}}^{\text{eff}} / \text{Sm}^{-1} = 4.176 \cdot 10^{-6} \cdot (T/\text{K})^3 - 3.917 \cdot 10^{-2} \cdot (T/\text{K})^2 + 5.778 \cdot 10^1 \cdot (T/\text{K}) - 1.322 \cdot 10^4 \quad (\text{A.1})$$

Die ionischen Leitfähigkeiten der Elektrolytmaterialien wurden in [Die19a] über Vierpunktmessung bestimmt und können durch die Polynome in Gleichung A.2 - A.4 wiedergegeben werden:

$$\sigma_{\text{ion},3\text{YSZ}} / \text{Sm}^{-1} = 2.736 \cdot 10^{-5} \cdot (T/\text{K})^2 - 4.648 \cdot 10^{-2} \cdot (T/\text{K}) + 19.95 \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma_{\text{ion},8\text{YSZ}} / \text{Sm}^{-1} = 9.794 \cdot 10^{-5} \cdot (T/\text{K})^2 - 1.697 \cdot 10^{-1} \cdot (T/\text{K}) + 74.16 \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_{\text{ion},10\text{Sc1CeSZ}} / \text{Sm}^{-1} = 1.498 \cdot 10^{-4} \cdot (T/\text{K})^2 - 2.337 \cdot 10^{-1} \cdot (T/\text{K}) + 91.68 \quad (\text{A.4})$$

Eine Übersicht der ionischen Leitfähigkeiten, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, ist für den Temperaturbereich 650 bis 900°C in Abbildung A.1 gegeben. Neben den Leitfähigkeiten der Elektrolytmaterialien sind darin die effektive Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{ion,ASC}}^{\text{eff}}$ (Gleichung 3.20) und $\sigma_{\text{ion,DBS}}^{\text{eff}}$ (Gleichung 3.21) aufgenommen.

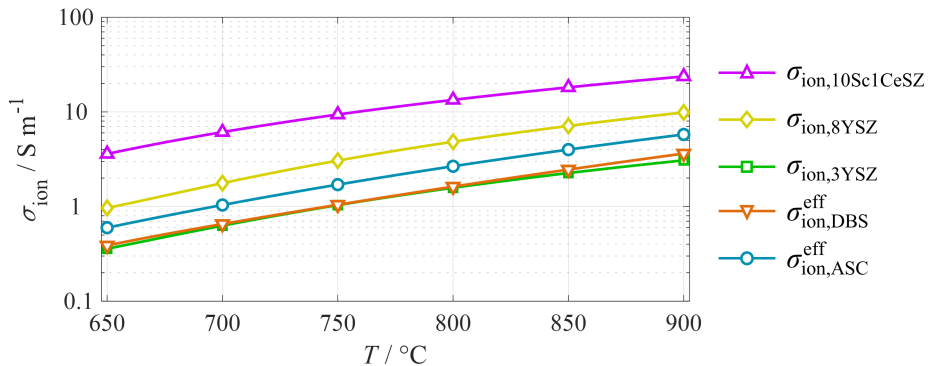
**Abbildung A.1:** Ionische Leitfähigkeiten im Temperaturbereich von 650 bis 900°C , die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Tabelle A.3: Parameter zur Beschreibung der Kinetik des elektrochemischen Ladungstransfers, des Ladungstransports im Elektrolyten und der Diffusionsbarriereschicht und der katalytischen Reformierungsreaktionen.

Parameter	Wert	Einheit	Modellgleichung	Referenz
a	-0.1	1	Gleichung 3.26	[Leo10]
b	0.33	1	Gleichung 3.26	[Leo10]
m	0.22	1	Gleichung 3.25	[Leo10]
\hat{a}	-0.07	1	Gleichung 3.28	[Utz11a]
\hat{b}	-0.68	1	Gleichung 3.28	[Utz11a]
A_{Ref}	30.14	$\text{molPa}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	Gleichung 3.47	[Tim09]
A_{WGS}	0.027	$\text{molPa}^{-2}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	Gleichung 3.46	[Gei15]
B_{Ohm}	$4.1879 \cdot 10^{12}$	SKm^{-2}	Gleichung 3.20	[Leo10]
$E_{\text{Akt,Ref}}$	$61 \cdot 10^3$	Jmol^{-1}	Gleichung 3.47	[Tim09]
$E_{\text{Akt,WGS}}$	$81.5 \cdot 10^3$	Jmol^{-1}	Gleichung 3.46	[Gei15]
$E_{\text{Akt,Ohm}}$	$90.31 \cdot 10^3$	Jmol^{-1}	Gleichung 3.20	[Leo10]
$E_{\text{Akt,Kat}}$	$139.86 \cdot 10^3$	Jmol^{-1}	Gleichung 3.25	[Leo10]
$E_{\text{Akt,An}}$	$105.04 \cdot 10^3$	Jmol^{-1}	Gleichung 3.26	[Leo10]
$\hat{E}_{\text{Akt,An}}$	$97.445 \cdot 10^3$	Jmol^{-1}	Gleichung 3.28	[Utz11a]
$l_{\text{TPB,AS}}$	1.61	μm^2	Gleichung 3.27	[Joo17]
$l_{\text{TPB,AFL}}$	2.06	μm^2	Gleichung 3.27	[Joo17]
α_{An}	0.59	1	Gleichung 3.24	[Leo10]
α_{Kat}	0.65	1	Gleichung 3.24	[Leo10]
$\hat{\alpha}_{\text{An}}$	0.69	1	Gleichung 3.24	[Utz11a]
γ_{An}	$1.82527 \cdot 10^6 \cdot (T/\text{K})$	Am^{-2}	Gleichung 3.26	[Leo10]
γ_{Kat}	$1.51556 \cdot 10^8 \cdot (T/\text{K})$	Am^{-2}	Gleichung 3.25	[Leo10]
$\hat{\gamma}_{\text{An}}$	$2.32 \cdot 10^{-4}$	Ωm	Gleichung 3.26	[Utz11a]
$\varepsilon_{\text{Ni,AS}}$	0.238	1	Gleichung 3.19	[Joo17]
$\varepsilon_{\text{Ni,AFL}}$	0.302	1	Gleichung 3.19	[Joo17]
$\varepsilon_{\text{8YSZ,AS}}$	0.347	1	Gleichung 3.19	[Joo17]
$\varepsilon_{\text{8YSZ,AFL}}$	0.493	1	Gleichung 3.19	[Joo17]
$\tau_{\text{Ni,AS}}$	5.183	1	Gleichung 3.19	[Joo17]
$\tau_{\text{Ni,AFL}}$	3.589	1	Gleichung 3.19	[Joo17]
$\tau_{\text{8YSZ,AS}}$	3.493	1	Gleichung 3.19	[Joo17]
$\tau_{\text{8YSZ,AFL}}$	1.920	1	Gleichung 3.19	[Joo17]

Tabelle A.4: Wärmeleitfähigkeiten k , elektrischen Leitfähigkeiten $\sigma_{e,ion}$ und Emissivität ϵ_{rad} der SOC-Stackkomponenten (gültig für 500 bis 1000 °C).

	$k / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\sigma_e / \text{Sm}^{-1}$	ϵ_{rad}
Crofer 22 APU [Thy10, Dau06]	24	$4.55 \cdot 10^6$	0.5
Ni [Pow65]	$0.0212 \cdot (T/\text{K}) + 50.584$	$7 \cdot 10^7 \cdot (T/\text{K})^{-0.508}$	-
Au [Ver06a]	317	$4.4 \cdot 10^7$	-
LSCF [Shi16, Gei14]	3.2	siehe Gleichung A.1	-
Al_2O_3 [Sch01, FRA54]	$8.773 - 3.3 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})$	0	0.3

A.1.1 Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten gemäß der Chapman-Enskog-Theorie (Gleichung 3.38) werden der mittlere Stoßquerschnitt σ_{ij} und das Stoßintegral Ω_{ij} zwischen den Gaskomponenten i und j benötigt, deren Berechnung nach [Pol00] im Folgenden dargestellt wird.

Der mittlere Stoßdurchmesser σ_{ij} wird aus dem arithmetischen Mittel der Stoßdurchmesser der Gaskomponenten berechnet, welche in Tabelle A.5 gegeben sind [Pol00]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (\text{A.5})$$

Tabelle A.5: Stoßdurchmesser σ_i , charakteristische Lennard-Jones-Energien $\epsilon_{K,i}$ und molare Masse M_i der in der vorliegenden Arbeit relevanten Gaskomponenten [Pol00].

	H_2	H_2O	O_2	N_2	CO	CO_2	CH_4
σ_i / nm	0.283	0.264	0.347	0.380	0.369	0.394	0.376
$\epsilon_{K,i} / k_B / \text{K}$	59.7	809.1	106.7	71.4	91.7	195.2	148.6
M_i / kgmol^{-1}	0.002	0.018	0.032	0.028	0.028	0.044	0.016

Das Stoßintegral kann mit Hilfe von Gleichung A.6 und der reduzierten Temperatur T^* berechnet werden [Pol00]:

$$\Omega_{ij} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(D \cdot T^*)} + \frac{E}{\exp(F \cdot T^*)} + \frac{G}{(\exp(H \cdot T^*))}, \quad (\text{A.6})$$

$$T^* = \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon_{K,ij}}. \quad (\text{A.7})$$

In Gleichung A.7 bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante. Die in Gleichung A.6 enthaltenen Koeffizienten A bis H können Tabelle A.6 entnommen werden.

Tabelle A.6: Koeffizienten A bis H zur Berechnungen des Stoßintegrals Ω [Pol00].

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

Die charakteristische Lennard-Jones-Energie $\varepsilon_{K,ij}$ der Gaskomponenten i und j kann über das geometrische Mittel der Energien der einzelnen Gaskomponente (Tabelle A.5) berechnet werden [Pol00]:

$$\varepsilon_{K,ij} = \sqrt{\varepsilon_{K,i} \cdot \varepsilon_{K,j}}. \quad (\text{A.8})$$

A.1.2 Berechnung der Stoffwerte

Die dynamische Viskosität η und die Wärmeleitfähigkeit k der Gasgemische aus den Gaskomponenten i und j wird nach der in [Ver06a] angegebenen Mischungsregel nach Wilke berechnet:

$$\eta = \sum_i \frac{x_i \eta_i}{\sum_j x_j F_{ij}}, \quad (\text{A.9})$$

$$k = \sum_i \frac{x_i k_i}{\sum_j x_j F_{ij}}, \quad (\text{A.10})$$

$$\text{mit } F_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_i/\eta_j)^{0.5} (M_j/M_i)^{0.25}\right]^2}{\sqrt{8(1 + M_i/M_j)}}. \quad (\text{A.11})$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p des Gasgemischs wird aus den Massenanteilen ω_i und den Wärmekapazitäten der Gaskomponenten $c_{p,i}$ berechnet [Ver06a]:

$$c_p = \sum_i \omega_i \cdot c_{p,i}. \quad (\text{A.12})$$

Die Stoffwerte der Gaskomponenten werden in Abhängigkeit der Temperatur mit Polynomen 4. Grades für $p = 1.013 \cdot 10^5$ Pa berechnet:

$$\eta_i / \text{Pa s} = A_{\eta,i} + B_{\eta,i} \cdot (T/\text{K}) + C_{\eta,i} \cdot (T/\text{K})^2 + D_{\eta,i} \cdot (T/\text{K})^3 + E_{\eta,i} \cdot (T/\text{K})^4, \quad (\text{A.13})$$

$$k_i / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1} = A_{k,i} + B_{k,i} \cdot (T/\text{K}) + C_{k,i} \cdot (T/\text{K})^2 + D_{k,i} \cdot (T/\text{K})^3 + E_{k,i} \cdot (T/\text{K})^4, \quad (\text{A.14})$$

$$c_{p,i} / \text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1} = A_{c_{p,i}} + B_{c_{p,i}} \cdot (T/\text{K}) + C_{c_{p,i}} \cdot (T/\text{K})^2 + D_{c_{p,i}} \cdot (T/\text{K})^3 + E_{c_{p,i}} \cdot (T/\text{K})^4. \quad (\text{A.15})$$

Die Koeffizienten in Gleichung A.13 - A.15 wurden über einen Fit an Messdaten im Temperaturbereich von 500 bis 1000 °C bestimmt und sind in Tabelle A.7 aufgelistet [Ver06a].

Tabelle A.7: Koeffizienten zur Berechnungen der dynamischen Viskosität η_i nach Gleichung A.13, der Wärmeleitfähigkeit k_i nach Gleichung A.14 und der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,i}$ nach Gleichung A.15 der Gaskomponente i . Die Koeffizienten wurden mit Hilfe von Messdaten aus [Ver06a] bestimmt.

	H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄
$A_{\eta,i} \cdot 10^6$	1.802	2.372	0.901	1.938	0.138	-1.888	-0.776
$B_{\eta,i} \cdot 10^8$	2.717	0.959	8.119	6.415	7.431	6.410	5.048
$C_{\eta,i} \cdot 10^{11}$	-1.340	6.247	-5.957	-4.194	-6.300	-2.865	-4.310
$D_{\eta,i} \cdot 10^{14}$	0.585	-5.135	3.574	2.253	3.948	0.861	3.118
$E_{\eta,i} \cdot 10^{17}$	-0.104	1.451	-0.919	-0.510	-1.032	-0.091	-0.981
$A_{k,i} \cdot 10^2$	0.065	0.986	0.518	0.683	-0.078	-1.130	0.815
$B_{k,i} \cdot 10^4$	7.670	-0.073	0.673	0.694	1.030	0.957	0.080
$C_{k,i} \cdot 10^7$	-6.871	1.502	0.171	-0.175	-0.676	-0.079	3.515
$D_{k,i} \cdot 10^{10}$	5.065	-0.693	-0.294	0.106	0.395	-0.108	-3.387
$E_{k,i} \cdot 10^{13}$	-1.385	0.139	0.102	-0.034	-0.095	0.047	1.409
$A_{c_{p,i}} \cdot 10^{-4}$	1.397	0.228	0.097	0.115	0.105	0.047	0.128
$B_{c_{p,i}} \cdot 10^1$	0.126	-0.215	-0.069	-0.075	-0.015	0.166	0.283
$C_{c_{p,i}} \cdot 10^3$	-0.892	4.489	2.399	1.604	0.477	-1.433	1.308
$D_{c_{p,i}} \cdot 10^6$	0.660	-3.153	-2.397	-1.096	-0.190	0.676	-0.879
$E_{c_{p,i}} \cdot 10^7$	-2.290	0.008	0.008	0.003	-0.220	-0.001	-0.740

A.2 Berechnung des Wärmeübergangs durch freie Konvektion

Im Folgenden wird die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α_{konv} erläutert (Gleichung 3.72) [Ver06a]. Die Stoffwerte werden für Luft ($x_{\text{O}_2} = 0.21$, $x_{\text{N}_2} = 0.79$) und dem arithmetischen Mittel zwischen der Temperatur T und der Umgebungstemperatur T_0 bestimmt (Berechnung der Stoffgrößen in Unterabschnitt A.1.2):

Der Wärmeübergangskoeffizient α_{konv} wird über die Nußelt-Zahl Nu , die charakteristische Länge l_c ($l_c = h$) und die Wärmeleitfähigkeit der Luft k_L bestimmt:

$$\alpha_{\text{konv}} = \frac{\text{Nu} \cdot k_L}{l_c}. \quad (\text{A.16})$$

Die Nußelt-Zahl wird über Gleichung A.17 aus der Prandtl-Zahl Pr (Gleichung A.18) und der Grashof-Zahl Gr (Gleichung A.19) berechnet [Ver06a] (Erdbeschleunigung $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$):

$$\text{Nu} = \left(0.825 + 0.387 \left[\text{GrPr} \left(1 + \left(\frac{0.492}{\text{Pr}} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{-\frac{16}{9}} \right]^{\frac{1}{6}} \right)^2, \quad (\text{A.17})$$

$$\text{Pr} = \frac{\eta_L c_{p,L}}{k_L}, \quad (\text{A.18})$$

$$\text{Gr} = \frac{g l_c^3 (T - T_0)}{(\eta_L / \rho_L)^2 T_0}. \quad (\text{A.19})$$

Tabelle A.8 zeigt Werte des Wärmeübergangskoeffizienten α_{konv} für unterschiedliche Temperaturen T bei einer festen Umgebungstemperatur $T_0 = 700^\circ\text{C}$.

Tabelle A.8: Berechnete Werte des Wärmeübergangskoeffizienten α_{konv} für unterschiedliche Temperaturen $T = 725$ bis 850°C bei einer festen Umgebungstemperatur $T_0 = 700^\circ\text{C}$.

$T / ^\circ\text{C}$	725	750	775	800	825	850
$\alpha_{\text{konv}} / \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$	17.26	18.69	19.67	20.45	21.10	21.68

A.3 Wärmetransport durch Strahlung in den Gaskanälen

Um den Strahlungsanteil am Wärmetransport innerhalb der Gaskanäle abzuschätzen, werden die Zelloberfläche und die Kanalwände als schwarze Strahler behandelt ($\epsilon_{\text{rad}} = 1$), während die Absorption von Wärmestrahlung durch die Betriebsgase vernachlässigt wird. Die Wärmestromdichte durch Strahlung q_{rad} , die zwischen zwei schwarzen Oberflächen mit den Temperaturen T_1 und T_2 übertragen wird, kann mit dem Stefan-Boltzmann Gesetz (Gleichung A.20) berechnet werden [Spa75]:

$$q_{\text{rad}} = \sigma_{\text{rad}} (T_1^4 - T_2^4), \quad (\text{A.20})$$

mit der Stefan-Boltzmann Konstante $\sigma_{\text{rad}} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ [Spa75].

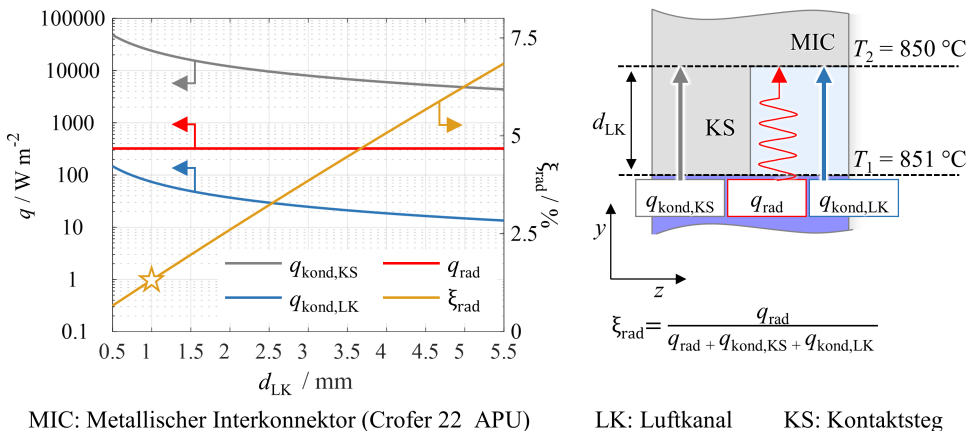


Abbildung A.2: Berechnete Wärmestromdichten q in der Luftkanalgeometrie für den eindimensionalen Wärmetransport senkrecht zur Zellfläche (y -Richtung). In der Berechnung wird die Schwarzkörperstrahlung zwischen Zell- und Kanaloberflächen und Wärmeleitung in Kontaktsteg und Luftkanal berücksichtigt. Die Wärmestromdichten werden für $T_1 = 851^\circ\text{C}$ und $T_2 = 850^\circ\text{C}$ und einer Variation der Kanalhöhe d_{LK} bestimmt.

Der Betrag von q_{rad} senkrecht zur Zellfläche (y -Richtung) wird der Wärmeleitung im Kontaktsteg $q_{\text{kond,KS}}$ und der Wärmeleitung im Luftkanal $q_{\text{kond,LK}}$ gegenübergestellt (Abbildung A.2). Die Wärmeleitung wird über das Fouriersche Gesetz (Gleichung 3.55) mit den Wärmeleitfähigkeiten von Crofer 22 APU und Luft berechnet (entsprechende Parameter in Abschnitt A.1). Die Berechnung wird für feste Temperaturen $T_1 = 851^\circ\text{C}$ und $T_2 = 850^\circ\text{C}$ und einer Variation der Kanalhöhe d_{LK} durchgeführt.

Der Wärmetransport durch Wärmeleitung nimmt mit steigender Kanalhöhe ab, während q_{rad} konstant bleibt. Dadurch steigt der Anteil der Wärmestrahlung ξ_{rad} mit der Kanalhöhe (Abbildung A.2). Für die Kanalhöhe in der Stackgeometrie des Forschungszentrum Jülich ($d_{\text{LK}} = 1 \text{ mm}$, Tabelle A.1) beträgt der Anteil der Wärmestrahlung lediglich 1.3 % (Symbol in Abbildung A.2). Die analoge Vorgehensweise für den Brenngaskanal führt zu einem Anteil der Wärmestrahlung von 2 %. Daher wird der Wärmetransport im Stackebenenmodell unter Vernachlässigung der Wärmestrahlung berechnet.

A.4 Finite-Elemente-Methode

Die in der vorliegenden Arbeit erstellten Modelle werden mathematisch über partielle Differentialgleichungen beschrieben. Da die analytische Lösung partieller Differentialgleichungen nur für besonders einfache Sonderfälle möglich ist, wird das Gleichungssystem mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) numerisch gelöst. Die FEM findet aufgrund ihrer Anpassungsfähigkeit auf komplexe Geometrien und auf vielfältige physikalische Grundprobleme breite Anwendung in den Natur- und Ingenieurwissenschaften. Nachfolgend sollen die Grundzüge der Methode kurz erläutert werden. Die Erläuterung orientiert sich an [Jun01], worauf für weiterführende Informationen verwiesen wird.

Grundlage der FEM ist die schwache Formulierung eines Randwertproblems. Somit werden die in der partiellen Differentialgleichung enthaltenen Ableitungen durch verallgemeinerte Ableitungen nach Sobolev ersetzt. Das Vorgehen soll am Beispiel der Poisson-Gleichung im Gebiet Ω konkretisiert werden. Die ursprüngliche partielle Differentialgleichung lautet:

$$-\nabla^2 u(x) = f(x) \text{ in } \Omega. \quad (\text{A.21})$$

Die schwache Formulierung von Gleichung A.21 wird durch die Multiplikation mit einer Testfunktion ψ und Integration über Gebiet Ω erzeugt:

$$\int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla \psi \, dV = \int_{\Omega} f \cdot \psi \, dV. \quad (\text{A.22})$$

Die Funktion u ist dann eine Lösung, wenn Gleichung A.22 für beliebige Testfunktionen ψ aus dem Sobolev-Raum erfüllt ist. Im darauffolgenden Schritt wird $u(x)$ mit der Linearkombination aus Basisfunktionen $\chi_i(x)$ und Koeffizienten u_i approximiert:

$$u(x) \approx \sum_i u_i \chi_i(x). \quad (\text{A.23})$$

Die Basisfunktionen sind jeweils nur auf einem kleinen Gebiet (finiten Element) ungleich Null (Abbildung A.3). Das vorherige kontinuierliche, mathematische Problem wird durch die Approximation diskretisiert. Dies hat zur Folge, dass die Integrationen in Gleichung A.22 lediglich über die Basisfunktionen berechnet werden müssen. Die Suche nach einer kontinuierlichen Lösungsfunktion $u(x)$ reduziert sich auf die Berechnung der Koeffizienten u_i , wodurch ein lineares Gleichungssystem erhalten wird. Dieses lineare Gleichungssystem kann im letzten Schritt numerisch gelöst werden, worauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Eine umfassende Übersicht der numerischen Lösungsverfahren von linearen Gleichungssystemen ist in [Sch11] gegeben.

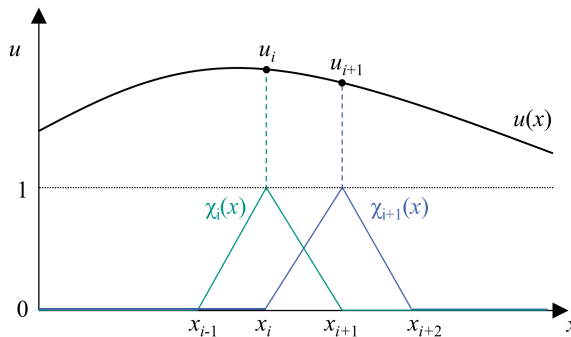


Abbildung A.3: Approximation einer eindimensionalen Lösungsfunktion $u(x)$ über die Linearkombination aus linearen Basisfunktionen χ_i und χ_{i+1} und den entsprechenden Koeffizienten u_i und u_{i+1} , wie sie in der Finite-Elemente-Methode (FEM) angewendet wird.

Die in Abbildung A.3 dargestellte Approximation über die Basisfunktionen teilt das Rechengebiet in finite Elemente ein. Im mehrdimensionalen Fall wird ein Rechnetz erzeugt. Da der Rechenaufwand mit der Anzahl an finiten Elementen zunimmt, gilt es bei der Generierung des numerischen Netzes über die FEM einen geeigneten Kompromiss zwischen akzeptabler Genauigkeit der Lösung und vertretbarem Rechenaufwand zu finden.

A.5 Probenliste

Tabelle A.9: Übersicht der untersuchten Zellen, die in dieser Arbeit präsentiert werden. Alle Zellen weisen die gleichen Materialzusammensetzungen der Zellkomponenten auf: Ni/8YSZ Anodensubstrat, Ni/8YSZ Anodenfunktionsschicht, 8YSZ Elektrolyt, GDC Diffusionsbarriereschicht und LSCF Kathode.

Zellnummer	$d_{AS} / \mu\text{m}$	$A_{\text{aktiv}} / \text{cm}^2$	Abbildung
Z5_261	1500	16	Abbildung 5.6
Z4_191	1500	16	Abbildung 5.7, Abbildung 5.8
Z1_222	1000	1	Abbildung 5.9

A.6 Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreute studentische Arbeiten

Nachfolgend findet sich eine Aufstellung der während dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und betreute studentische Arbeiten.

Veröffentlichungen und Tagungsbände

- A. Weber, S. Dierickx, N. Russner, E. Ivers-Tiffée, „Physically based impedance modeling of Ni/8YSZ-Cermet Anodes“, *ECS Transactions*, Bd. 77, S. 141-167, 2017.
- N. Russner, H. Geisler, S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „A Non-Isothermal 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fueled SOFCs Stack Layers“, *ECS Transaction*, Bd. 78, S. 2673-2682, 2017.
- C. Lenser, H. Jeong, Y. J. Sohn, N. Russner, O. Guillon, N. Menzler, „Interaction of a ceria-based anode functional layer with a stabilized zirconia electrolyte: considerations from a materials perspective“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 101, S. 739-748, 2017.
- N. Russner, D. Horny, J. Joos, E. Ivers-Tiffée, „Mass and heat transport in porous SOFC electrodes“ F. Lefebvre-Joud (Ed.), *Proceedings of the 13th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, S. 18-26, 2018.

- N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Performance optimization by means of a non-isothermal FEM model for SOFC stack layers” F. Lefebvre-Joud (Ed.), *Proceedings of the 13th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, S. 195-204, 2018.
- S. Dierickx, N. Russner, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „A predictive degradation model for SOFC-cells und stacks“, F. Lefebvre-Joud (Ed.), *Proceedings of the 13th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, S. 314-325, 2018.
- F. Wankmüller, N. Russner, A. Weber, M. Meffert, J. Schmiege, H. Störmer, J.-C. Njodze-fon, P. Lupetin, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Microstructure And Performance Analysis Of Solid Oxide Fuel Cells Co-Sintered On Inert Substrates”, *ECS Transactions*, Bd. 91 (1), S. 501-509, 2019.
- N. Russner, H. Geisler, S. Dierickx and A. Weber, „SOFC-stack FEM-modelling on Different Length Scales”, *ECS Transactions*, Bd. 91 (1), S. 2075-2087, 2019.
- N. Russner, S. Dierickx A. Weber, R. Reimert and E. Ivers-Tiffée, „Multiphysical modelling of planar solid oxide fuel cell stack layers”, *Journal of Power Sources*, Bd. 451, 227552, 2020.
- F. Wankmüller, M. Meffert, N. Russner, A. Weber, J. Schmiege, H. Störmer, T. Dickel, P. Lupetin, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Multi-scale characterization of ceramic inert-substrate supported and co-sintered solid oxide fuel cells”, *Journal of Material Science*, Bd. 55, 11120-11136, 2020.
- N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „High-resolution modelling of SOFC stack layers”, F. Lefebvre-Joud (Ed.), *Proceedings of the 14th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*.

Tagungsbeiträge

- N. Russner, T. Dickel, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Posterbeitrag: „Sulfur Tolerance of Ceria-based Anodes”, *7th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells (Stuttgart, Deutschland)*, 31.01. - 02.02.2017.
- N. Russner, H. Geisler, S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „A Non-Isothermal 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fueled SOFCs Stack Layers”, *SOFC XV (Hollywood, USA)*, 23.07. - 28.07.2017.
- N. Russner, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Posterbeitrag: „Microscopic mass transport modelling for SOFC electrodes”, *15th Symposium for Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (Aarau, Schweiz)*, 12.04. - 13.04.2018.

- S. Dierickx, N. Russner, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „A predictive degradation model for SOFC-cells and stacks”, *13th European SOFC Forum (Luzern, Schweiz)*, 03.07. - 06.07.2018.
- N. Russner, S. Dierickx, H. Geisler, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Posterbeitrag: „Performance optimization by means of a non-isothermal FEM model for SOFC stack layers”, *13th European SOFC Forum (Luzern, Schweiz)*, 03.07. - 06.07.2018.
- N. Russner, D. Horny, J. Joos, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „Mass and heat transport in porous SOFC electrodes”, *13th European SOFC Forum (Luzern, Schweiz)*, 03.07. - 06.07.2018.
- N. Russner, J. Joos, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „Mass and heat transport in porous SOFC electrodes”, *Solid State Electrochemistry Workshop for Energy Storage and Conversion (Hamburg, Deutschland)*, 12.11. - 14.11.2018.
- F. Wankmüller, N. Russner, A. Weber, M. Meffert, J. Schmieg, H. Störmer, P. Lupetin, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „Correlative multiscale tomography on inert supported solid oxide fuel cells”, *235th ECS Meeting (Dallas, USA)*, 26.05. - 31.05.2019.
- Y. J. Sohn, C. Lenser, H. Jeong, N. Russner, O. Guillon, N. Menzler, Posterbeitrag: „Interdiffusion between gadolinium-doped ceria and yttria-stabilized zirconia and its impact on cell performance”, *Solid State Ionics conference (PyeongChang, Korea)*, 16.06. - 21.06.2019.
- N. Russner, J. Joos, E. Ivers-Tiffée, "Microscopic mass transport modelling for SOFC electrodes", *70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Durban, Südafrika)*, 04.08. - 09.08.2019.
- F. Wankmüller, N. Russner, A. Weber, M. Meffert, J. Schmieg, H. Störmer, J.-C. Njodze-fon, P. Lupetin, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „Microstructure And Performance Analysis Of Solid Oxide Fuel Cells Co-Sintered On Inert Substrates”, *SOFC-XVI (Kyoto, Japan)*, 08.-13.09.2019.
- N. Russner, H. Geisler, S. Dierickx and A. Weber, Vortrag: „SOFC-stack FEM-modelling on Different Length Scales”, *SOFC-XVI (Kyoto, Japan)*, 08.-13.09.2019.
- N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Vortrag: „High-resolution modelling of SOFC stack layers", *14th European SOFC Forum (Luzern, Schweiz)*, 21.10. - 23.10.2020.

Betreute studentische Arbeiten

- i Johannes Witte, „Schwefeltolerante Anoden für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC", Masterarbeit, 2017.

- ii Dominik Horny, „Modellierung der viskosen Gasströmung in porösen Elektroden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC“, Masterarbeit, 2017.
- iii Nicolas Kawerau, „Experimentelle Bestimmung des Gasumsatzes durch die Co-Elektrolyse in Hochtemperatur-Elektrolyse Zellen (SOEC)“, Bachelorarbeit, 2018.
- iv Cedric Großelindemann, „Elektrochemische Charakterisierung und Modellentwicklung einer SOFC mit Ni/CGO-Brenngaselektrode“, Masterarbeit, 2020.

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

- Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop
Entwicklung von Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett
New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions.
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker
Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$.
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab
Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff
Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels.
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser
Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr
Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires.
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstranggepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstranggepressten Luftfahrtprofilen.
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron.
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid.
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.
ISBN 978-3-86644-993-0

- Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.
ISBN 978-3-7315-0004-9
- Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO₃.
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.
ISBN 978-3-7315-0049-0

- Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Nicht erschienen
- Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien.
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Nicht erschienen
- Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.
ISBN 978-3-7315-0221-0

- Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.
ISBN 978-3-7315-0224-1
- Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.
ISBN 978-3-7315-0296-8

- Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.
ISBN 978-3-7315-0337-8
- Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.
ISBN 978-3-7315-0455-9

- Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.
ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Nicht erschienen
- Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO₃ unter Berücksichtigung der Defektchemie.
ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenerspannung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.
ISBN 978-3-7315-0568-6

- Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.
ISBN 978-3-7315-0583-9
- Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer
Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften.
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer
Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.
ISBN 978-3-7315-0719-2

- Band 73 Andres Höweling
Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellen.
ISBN 978-3-7315-0728-4
- Band 74 Tabea Gisela Schwark
Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.
ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75 Klaudia Lichtenberg
Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ – Herstellung und Charakterisierung.
ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76 Claudio Findeisen
Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.
ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77 Nilesa Mishra
Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.
ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78 Simon Werner Bonk
Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.
ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79 Tim Gräning
Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.
ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80 Peter Rupp
Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.
ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser
Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.
ISBN 978-3-7315-0954-7

- Band 82 Hans Giel
Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-0981-3
- Band 83 Anna Trauth
Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.
ISBN 978-3-7315-0950-9
- Band 84 Jonas Johannes Hüther
The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.
ISBN 978-3-7315-0983-7
- Band 85 Nicolas A. Mayer
Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.
ISBN 978-3-7315-0996-7
- Band 86 Ulrich Führer
Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.
ISBN 978-3-7315-0837-3
- Band 87 Ebru Cihan
Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.
ISBN 978-3-7315-0999-8
- Band 88 Markus Sudmanns
Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.
ISBN 978-3-7315-1001-7
- Band 89 Tao Zhang
Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.
ISBN 978-3-7315-1002-4

- Band 90 Markus Ganser
**On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling
in Solid State Batteries and its Impact
on Morphological Interface Stability.**
ISBN 978-3-7315-1047-5
- Band 91 Michael Kellner
**Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme
für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten
Mikrostrukturen.**
ISBN 978-3-7315-1044-4
- Band 92 Felix Schröckert
**Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat
zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.**
ISBN 978-3-7315-1008-6
- Band 93 Ephraim Schoof
**Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung
von Stählen mit der Phasenfeldmethode.**
ISBN 978-3-7315-1050-5
- Band 94 Alexander Valentin Brabänder
**Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten
Materialien bei hohen Temperaturen.**
ISBN 978-3-7315-1097-0
- Band 95 Denny Schmidt
**Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur
und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.**
ISBN 978-3-7315-1098-7
- Band 96 Svenja Dittrich
**Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung
von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle.**
ISBN 978-3-7315-1085-7
- Band 97 Michael Dippon
**Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen
von Lithium-Ionen Batterien.**
ISBN 978-3-7315-1123-6
- Band 98 Patricia Haremski
**Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-
Brennstoffzelle.**
ISBN 978-3-7315-1124-3

- Band 99 Florian Wankmüller
**Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-
Brennstoffzelle (SOFC).**
ISBN 978-3-7315-1142-7
- Band 100 Niklas Russner
Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen.
ISBN 978-3-7315-1144-1

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

In ihrer technischen Anwendung werden Festoxidzellen (engl. Solid Oxide Cells, SOC) zu einem Zellstapel (engl. Stack) seriell verschaltet. In der vorliegenden Arbeit wird der Betrieb eines solchen SOC-Stacks mit Hilfe eines 2D Stackebenenmodells analysiert. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Temperaturverteilung. Einerseits ist die Kenntnis der lokalen Temperatur wichtig, um Prognosen hinsichtlich der Zellalterung und thermomechanischer Spannungen zu treffen. Andererseits übt die Temperaturverteilung einen starken Einfluss auf die Stackleistung aus, da Teilprozesse des SOC-Prozesses temperaturaktiviert sind und somit korrespondierende Spannungsverluste eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Durch die Spannungsverluste geht elektrische Energie in Wärme über, wodurch zugleich das Temperaturprofil im Stack beeinflusst wird. Somit entsteht eine komplexe Kopplung aus der lokalen Gaszusammensetzung, dem Temperatur- und dem elektrischen Stromdichteprofil. Diese Kopplung und deren Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und den Zelleigenschaften werden in dieser Arbeit aufgezeigt. Durch die Analyse werden geeignete Strategien für einen effizienten SOC-Betrieb gegeben.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1144-1

