Fraunhofer
IKTS

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik Band 8

Publication Series
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Anne Paepcke

Untersuchung des Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels unter realen Betriebsbedingungen durch Finite-Elemente-Modellierung

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Publication Series
Competencies in Ceramics

Herausgegeben von
Prof. Alexander Michaelis

Band 8

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:
Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Telefon 03 51 25 53 - 5 26
Telefax 03 51 25 53 - 6 06
E-Mail info@ikts.fraunhofer.de
URL www.ikts.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
ISBN: 978-3-8396-0224-9

D 14

Zugl.: Dresden, Univ., Diss., 2010

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by FRAUNHOFER VERLAG, 2011
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70 - 25 00
Telefax 07 11 9 70 - 25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL http://verlag.fraunhofer.de

Alle Rechte vorbehalten
Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Untersuchung des Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels unter realen Betriebsbedingungen durch Finite-Elemente-Modellierung

Der Fakultät Maschinenwesen
der
Technischen Universität Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
vorgelegte Dissertation

von

Dipl. Math. Anne Paepcke

geb. am 02.02.1978 in Dresden

Tag der Einreichung: 11.01.2010

Danksagung

Entscheidenden Einfluss auf die Entstehung und Fortführung dieser Arbeit ist meinem direkten Betreuer Dr. Wieland Beckert zuzuschreiben. Seine Erfahrung, Anregung und Begeisterung für neue Ideen trugen wesentlich dem wissenschaftlichen Charakter der Modellentwicklung bei. Unsere Zusammenarbeit waren für mich wichtige Lehrjahre, in fachlicher und menschlicher Hinsicht.

Des Weiteren möchte ich meinen Gutachtern, Prof. Alexander Michaelis und Prof. Ulrich Guth danken. Beide lieferten mir mit ihrem Rat und ihrer Kritik den Rahmen dafür, den wissenschaftlichen Anspruch einer Dissertation von Seite der Werkstoffwissenschaften erfüllen zu können. Bei dieser Gelegenheit würde ich gern Prof. Franz Holzweißig meinen Dank bekunden, welcher, als Gast zu meiner Promotionsverteidigung geladen, überraschend die Vertretung für ein erkranktes Mitglied der Promotionskommision übernahm und damit das Stattfinden der Verteidigung ermöglichte.

Zu großem Dank fühle ich mich ebenso Herrn Andreas Reinert, Mitarbeiter der Firma Staxera GmbH, verpflichtet. Für die Konzeption konkreter Simulationsaufgaben und deren Auswertung vor dem Hintergrund der Technologieentwicklung war er wichtiger Kompetenzträger. Die gute Kommunikation, welche trotz unserer verschiedenen fachlichen Einsatzbereiche entstand, stellte für mich eine neuartige Erfahrung dar. Großes wissenschaftliches Interesse kam mir ebenso von Dr. Christian Wunderlich entgegen, welcher den Bezug der Projektarbeit zu meiner Dissertation und beruflichen Weiterentwicklung stets im im Blick behielt.

Zahlreiche andere Mitarbeiter des Institutes und der Firma Staxera, die ich nicht persönlich erwähnt habe, standen mir mit ihrer Hilfe und ihrem Rat bei. Eine wichtige Zuarbeit für die Darstellung und Verständnis spezieller numerischer Zusammenhänge geht auf Frau Sabine Krause zurück, welche als Praktikantin in der Gruppe „Modellierung und Simulation“ des betreuenden Institutes tätig war. Mein Verständnis für die Forschung von experimenteller Seite wurde durch die Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Michael Kusnezoff und Herrn Dr. Stefan Megel sehr geschult. Den Kontakt zu der Firma Staxera stellte im letzten Jahr Herr Thomas Strohbach her, mit welchem ich intensiv Simulationserfahrung austauschen konnte.

Meinen Eltern für ihre Unterstützung zu danken, möchte ich nicht vergessen. Ebenso waren meine Freunde wichtig, die mir in dieser interessanten aber auch anstrengenden Lebensphase Loyalität bewiesen. Sie vor allem mussten auch die Launen mit mir teilen, deshalb an dieser Stelle vielen Dank und Hochachtung vor ihrer Geduld.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Grundlagen und Stand der Forschung **5**
2.1. Die Oxidkeramische Hochtemperaturbrennstoffzelle 5
2.2. Experimentelle Erfahrungen 9
2.3. Grundlagen der Brennstoffzellenmodellierung 13
2.4. Brennstoffzellenmodellierung im Literaturüberblick 17
2.5. Schlussfolgerungen und Zielstellung der Arbeit 22

3. Material und Methoden **25**
3.1. Homogenisierte Modellierungsansätze 25
3.2. Strömung durch poröse Medien 32

4. Mathematische Modellierung des aktiven Stackbereiches **41**
4.1. Grenzen der herkömmlichen Modellbildung 41
4.2. Modifikationen der thermischen Bilanzen 42
4.3. Strömungsmodellierung 46
4.4. Reaktionsumsätze und Strömungsverlauf 50
4.5. Lösung durch Finite-Elemente-Methoden 53
4.6. Numerische Umsetzung in DiffPack 55
4.7. Ergebnisvergleich zum Strukturmodell 58

5. Untersuchung der Gasströmung in der Einzelzelle **63**
5.1. Strömungsbeschreibung 63
5.2. Auswirkungen inhomogener Gasverteilung auf den Brennstoffzellenbetrieb 66
5.3. Vergleich verschiedener Designtypen 70
5.4. Ansätze zur Modellerweiterung 75

6. Untersuchung des adiabaten Stackbetriebes **79**
6.1. Merkmale des adiabaten Betriebes 79
6.2. Einfluss von Strukturmerkmalen 85
6.3. Untersuchung verschiedener Designtypen 87
6.4. Untersuchung des Reformatbetriebes 91

6.5. Konsequenzen für die Designentwicklung 94

7. Der Stackbetrieb unter realen Umgebungsbedingungen 97
7.1. Modellparameter 97
7.2. Thermische und strömungstechnische Umgebungsbedingungen 99
7.3. Vergleich zu experimentellen Messungen 104
7.4. Modellvalidierung 108

8. Zusammenfassung und Ausblick 111

Anhang 115
A. Grundlagen der Finite-Elemente-Methode 115
B. Finite-Elemente-Methoden zur Lösung der Poröse-Medien-Gleichungen . 120
C. Numerische Lösungsstrategien in DiffPack 126
D. Herleitung entwickelter Gleichungssätze 131

Symbolverzeichnis

Physikalische Größen

$\alpha^{(gas/sol)}$	$[\frac{W}{m^2 K}]$	Wärmeübertragungskoeffizient zwischen Festkörper und Gas
$C_p^{(gas)}$	$[\frac{J}{mol\ K}]$	Molare Wärmekapazität
$\triangle_R G^{(r)}$	$[\frac{J}{mol}]$	Molare Freie Reaktionsenthalpie
$\triangle_R G^{(oxi)}$	$[\frac{J}{mol}]$	Molare Freie Reaktionsenthalpie der Oxidation
$\triangle_R G^{(ref)}$	$[\frac{J}{mol}]$	Molare Freie Reaktionsenthalpie der Wasserdampf-Reformierung
$\triangle_R G^{(shift)}$	$[\frac{J}{mol}]$	Molare Freie Reaktionsenthalpie der Wassergas-Shift-Reaktion
$\triangle_R H^{(r)}$	$[\frac{J}{mol}]$	Molare Reaktionsenthalpie
$\triangle_R S^{(r)}$	$[\frac{J}{mol\ K}]$	Molare Reaktionsentropie
ε		Porosität
F	$[\frac{C}{mol}]$	Faraday-Konstante
$H^{(gas)}$	$[\frac{J}{mol}]$	Molare Enthalpie des Gasgemisches
$I^{(el)}$	$[A]$	Elektrische Stromstärke
$\mathbf{j}^{(el)}$	$[\frac{A}{m^2}]$	Elektrische Stromdichte
k_b	$[\frac{eV}{K}]$	Boltzmann-Konstante
$k^{(gas)}$	$[\frac{W}{m\ K}]$	Wärmeleitfähigkeit der Gase
$\kappa^{(gas)}$	$[m^2]$	Permeabilitätstensor
$\mathbf{k}^{(sol)}$	$[\frac{W}{m\ K}]$	Wärmeleitfähigkeitstensor im Festkörper
$\mu^{(gas)}$	$[Pa\ s]$	Dynamische Viskosität
$n^{(gas)}$	$[\frac{mol}{m^3}]$	Gaskonzentration
$n_k^{(gas)}$	$[\frac{mol}{m^3}]$	Konzentration der Gaskomponente k
$\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}$	$[\frac{mol}{m^2 s}]$	Stoffstromdichte der Gase
$\dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)}$	$[\frac{mol}{m^2 s}]$	Stoffstromdichte der Gaskomponente k
$\nu_k^{(r)}$		Stöchometrischer Koeffizient der Komponente k für Reaktion r

$P^{(el)}$	$[W]$	Elektrische Leistung
$p^{(gas)}$	$[Pa]$	Gasdruck
$\dot{q}^{(react)}$	$[\frac{W}{m^3}]$	Wärmequelldichte in Folge ablaufender Reaktionen
$\dot{q}^{(el)}$	$[\frac{W}{m^3}]$	Wärmequelldichte in Folge elektrischer Dissipation
R	$[\frac{J}{mol\ K}]$	Universelle Gaskonstante
$R^{(el)}$	$[\Omega]$	Elektrischer Widerstand
$\dot{R}^{(r)}$	$[\frac{mol}{m^3 s}]$	Reaktionsrate
$\dot{R}^{(oxi)}$	$[\frac{mol}{m^3 s}]$	Reaktionsrate der Oxidation
$\dot{R}^{(ref)}$	$[\frac{mol}{m^3 s}]$	Reaktionsrate der Wasserdampf-Reformierung
$\dot{R}^{(shift)}$	$[\frac{mol}{m^3 s}]$	Reaktionsrate der Wassergas-Shift-Reaktion
$\rho^{(gas)}$	$[\frac{kg}{m^3}]$	Massendichte der Gase
$\sigma^{(el)}$	$[\frac{Si}{m}]$	Elektrische Leitfähigkeit
$T^{(gas)}$	$[K]$	Gastemperatur
$T^{(sol)}$	$[K]$	Festkörpertemperatur
$X_k^{(gas)}$		Molenbruch der Gaskomponente k
$U^{(el)}$	$[V]$	Elektrische Spannung
$\mathbf{u}^{(gas)}$	$[\frac{m}{s}]$	Strömungsgeschwindigkeit der Gase
U_{Nernst}	$[V]$	Nernst-Spannung

Geometrieeinheiten

$A^{(act)}$	Aktive Fläche
$A^{(sol/gas)}$	Kontaktfläche zwischen Festkörper und Gas
h_{uc}	Höhe einer Einheitszelle
$V^{(gas)}$	Gasvolumen
$v_f^{(gas)}$	Verhältnis Gasvolumen/Gesamtvolumen
$V^{(sol)}$	Festkörpervolumen
$V^{(uc)}$	Volumen einer Einheitszelle

Transformierte Variablen

L	$[m]$	Länge des zurückgelegten Strömungsweges
$\Psi_r^{(gas)}$		Maß für den Reaktionsumsatz der Reaktion r

1. Einleitung

Die Erfindung der Brennstoffzelle geht auf Sir William Grove im Jahr 1839 zurück. Der walesische Jurist und Physiker erreichte eine Umkehrung der Elektrolyse von Wasser und stellte schon bald die erste „galvanische Gasbatterie“ her, die durch die kalte Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff Strom erzeugte. Aufgrund der geringen elektrischen Leistung der Brennstoffzelle geriet diese Erfindung zunächst in Vergessenheit. Im Verlauf des 20. Jahrhunderts mehrfach wiederentdeckt, gelang der Durchbruch der Technologie im Zusammenhang mit der modernen Werkstoffentwicklung. Erst vor ungefähr 20 Jahren hat sich das Interesse an der Brennstoffzelle in Anwendungen des normalen Nutzbereiches durchgesetzt.
Seitdem ist eine rasante Entwicklung dieser Technologie auf Grundlage verschiedener Konzepte und Einsatzbereiche zu verzeichnen. Die oxidkeramische Hochtemperaturbrennstoffzelle gilt als Gegenstand äußerst zukunftsträchtiger wissenschaftlicher und industrieller Forschungsaktivitäten. Charakteristisch für diesen Zelltyp sind keramische Komponentenwerkstoffe, welche hohe Betriebstemperaturen erlauben. Wesentliche Vorteile gegenüber anderen Brennstoffzellen werden in den hohen erzielbaren Wirkungsgraden gesehen. Zudem wird durch die hohen Temperaturen die chemische Umsetzung in der Energiewirtschaft üblicher Energieträger ermöglicht und die Nutzung der Restwärme der Zelle, zum Beispiel als Fernwärme, motiviert. Allgemeine Aspekte zum Entwicklungsstand und Markchancen von Brennstoffzellen finden sich in der Literatur, zum Beispiel Wendt [92], Ledjeff-Hey [61].
Innerhalb der Hochtemperaturbrennstoffzelle wechselwirken daher Temperatur, chemische Reaktionen und elektrische Prozesse sowie Strömungsmechanismen, welche die Belieferung der Zelle mit Reaktionsgasen garantieren. Folglich unterliegen die ablaufenden physikalischen und chemischen Mechanismen einer hohen Komplexität, und gängige experimentelle Methoden gelangen als Analyseinstrument an ihre Grenzen. Mit dem Fortschritt der Computertechnologie hat sich hingegen die mathematische Modellbildung als Alternative etabliert, die weder Zerstörungsrisiken birgt noch zufälligen Umgebungsbedingungen unterliegt. Neben dem Erkenntniszuwachs bezüglich der Zusammenhänge von physikalischen Prozessen und real beobachteten Ereignissen bestehen die Vorzüge der Simulation darin, dass einzelne Effekte isoliert untersucht werden können und Szenarien unter Variation von Geometrie oder Betriebszustand zugelassen sind. Aus diesen Gründen findet Rechnersimulation im Bereich der Brennstoffzellenentwicklung verstärkten Einsatz.

Das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, an welchem diese Arbeit entstand, besitzt entscheidende Kernkompetenzen sowie langjährige Erfahrung im Bereich der Entwicklung von Hochtemperaturbrennstoffzellen. Neben der Werkstoff- und Komponentenentwicklung hat sich der Aufbau von Brennstoffzellensystemen etabliert. Dementsprechend sind die Aufgaben der Rechnersimulation stark fachübergreifend, die Modellierungsebenen reichen von den einzelnen Komponenten über den gesamten Zellstapel bis zum System. Der Modellierungsprozess ist hierbei eingebettet in das aktuelle technologische Geschehen sowohl am Institut als auch in Zusammenarbeit mit Industriepartnern, insbesondere der Firma Staxera. Die Möglichkeit, schnell auf neue Entwicklungskonzepte reagieren zu können, stellt deshalb eine wesentliche Anforderung an die Simulation dar.
Unter diesen Rahmenbedingungen begann die Entwicklungsarbeit für eine dreidimensionale Finite-Elemente-Simulation des Brennstoffzellenstapels als Weiterentwicklung eines Modells in FlexPDE [18]. In diesem Programm wurden Modellgleichungen der Literatur über dem elektrochemisch aktiven Bereich, dem Kernstück der Brennstoffzelle, gelöst. Der Simulation, als deren Ausgabegrößen Temperaturfelder, elektrische Stromdichte und Zellspannung sowie die Gaszusammensetzung für einfache Konfiguration Berücksichtigung fanden, waren für den konkreten Einsatz Grenzen gesetzt. Gründe dafür lagen in der zu hohen benötigten Rechenkapazität, der fehlenden Berücksichtigung von Strömungseigenschaften und damit verbunden die Beschränkung auf einen Zelltyp mit einfachen geometrischen Eigenschaften.
Das Ziel der Weiterentwicklung bestand einerseits in der Realisierung vertretbarer Simulationszeiten, andererseits in der Erweiterung zu einem anpassungsfähigeren Modell, welches komplexe Merkmale aktueller Designentwicklungen erfassen kann. Als wesentlich erwies sich hierbei eine verbesserte Darstellung der Strömungsmechanismen neben einer effektiveren und stabileren numerischen Umsetzung. Ein rascher Einsatz der Simulation zur Unterstützung der Technologieentwicklung bildete die weiterführende Zielstellung dieser Strategie.

Die Themengebiete, die bei der Lösung der Aufgabe Relevanz besitzen, sind interdisziplinären Charakters. Die Arbeit umfasst deshalb sowohl physikalische und technologische als auch numerische Aspekte. In Abschnitt 2 wird daher zunächst der aktuelle Forschungsstand aus verschiedener Sichtweise dargestellt. Wesentlich sind neben den Modellen für den aktiven Stackbereich der Literatur ebenso Entwicklungen strömungsmechanischer Theorien und der zugehörigen numerischen Methodik. Hinsichtlich des Erklärungsbedarfes der realen Verhältnisse im Vergleich zu Simulationsergebnissen stellen Schnittstellen zur experimentellen Forschung eine weitere Notwendigkeit dar.
Während sich Abschnitt 2 auf die Schilderung der Forschungsaktivitäten anhand von Literaturbeispielen beschränkt, wird in Abschnitt 3 auf für die Arbeit wesentliche theo-

retische Konzepte detailliert eingegangen. Dazu zählen Modellgleichungen über homogenisierten Geometrien für den Brennstoffzellenstapel sowie Theorien der Strömung durch poröse Medien, die interessante Ansätze zur modellarischen Abbildung komplexerer Strömungsmechanismen bieten.
Die Modellentwicklung ist in Abschnitt 4 dokumentiert. Betrachtet werden neben den zugrunde liegenden Bilanzgleichungen numerische Problemstellungen, die sich innerhalb der Arbeit herausbildeten. Dabei beschränkt sich die Darstellung auf Konzepte, die in der Literatur zur Brennstoffzellenmodellierung derart nicht erfasst sind. Auf die Behandlung nichtlinearer Differentialgleichungen, welche einen hohen Implementierungsaufwand erfordern, wird in diesen Ausführungen beispielsweise verzichtet. Entsprechende numerische Methoden sind für den linearen Fall erläutert und sind bei Anwendung auf den tatsächlich vorliegenden Gleichungstyp dementsprechend zu erweitern.
Die Simulationen, welche auf der hier vorgestellten Modellentwicklung aufbauen, gehen zunächst von einer isolierten Betrachtung einzelner Mechanismen aus. Realistische Strömungsverteilungen durch die einzelne Zelle werden in Abschnitt 5 genauer studiert. Angeregt ist diese Analyse durch experimentelle Untersuchungen, welche Brenngasverarmung bei Teststacks früher Entwicklungsstadien vermuten lassen. Neben Merkmalen von Gaszusammensetzung und Stackleistung, sowie ihrer Korrelation werden alternative Designentwicklungen und Szenarien studiert. Eine Berücksichtigung thermischer Verhältnisse innerhalb des aktiven Bereiches ist Gegenstand von Abschnitt 6. Der adiabate Betrieb stellt hierbei einen wichtigen Vergleichsfall dar, der durch die Simulation realitätsgetreu wiedergegeben werden kann. Aufbauend auf der Untersuchung signifikanter Charakteristika und Einflussgrößen werden grundlegende Anforderungen an die Designentwicklung im Sinne einer stabilen und effizienten Funktionsweise formuliert.
Der reale Betrieb unterliegt einer Kopplung aller bis dahin isoliert betrachteten Mechanismen. Um ein realitätsgetreues Bild durch die Simulation wiedergeben zu können, werden die thermischen Umgebungsbedingungen und effektive Parameter anhand von Messergebnissen in Kapitel 7 geprüft.
Die erzielten Ergebnisse sind in Abschnitt 8 zusammengefasst, und Schlussfolgerungen für weiterführende Modellierungsarbeiten werden entwickelt.

2. Grundlagen und Stand der Forschung

2.1. Die Oxidkeramische Hochtemperaturbrennstoffzelle

Definitionsgemäß wird die Brennstoffzelle als elektrochemischer Energiewandler verstanden, also eine elektrochemische Einheit, welche freie chemische Enthalpie der Reaktionsgase direkt in elektrische Arbeit umwandelt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Verbrennungsprozessen werden daher Zwischenstufen der Energieumwandlung vermieden. Damit ist die Brennstoffzellentechnologie äußerst attraktiv hinsichtlich der potentiellen Effizienz und Schadstoffarmut des Betriebes. Der Entwicklungsstand verschiedener Zelltypen sowie der gesamten umgebenden Systeme variiert allerdings stark. Bei der Darstellung von Grundlagen wird sich daher auf die Oxidkeramische Hochtemperaturbrennstoffzelle konzentriert. Dem Entwicklungsstand des gesamten Feldes der Brennstoffzellentechnologie widmet sich ausführlich die Darstellung des Fuel Cell Handbook des U.S. Department Of Energy [45]. Alternativ seien hier die Ausführungen von Minh [65] und Singhal/ Kendall [81] angeführt, auf die in der Literatur häufig verwiesen wird.

Funktionsprinzip

Die Brennstoffzelle bildet ein komplexes Materialsystem, bestehend aus zwei Elektroden und einem dazwischen liegenden Elektrolyten. Die chemische Reaktion des Brenngases mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff wird in zwei durch den Elektrolyten räumlich getrennte Teilreaktionen aufgespalten: die Reduktion von Sauerstoff an der Kathode und Oxidation von Wasserstoff an der Anode.

Reaktion an der Kathode:	$0.5O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Reaktion an der Anode:	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

Der gasdichte, ionenleitende Elektrolyt verhindert den direkten Gasaustausch, lässt aber den Transport der kathodenseitig gebildeten Oxidionen zu. Kathode und Anode bestehen aus katalytisch aktiven Werkstoffen mit einer porösen Oberfläche und guter elektrischer Leitfähigkeit. Dieser Komponentenverbund wird auch als „Membran Electrolyte Ensemble“, kurz MEA bezeichnet.

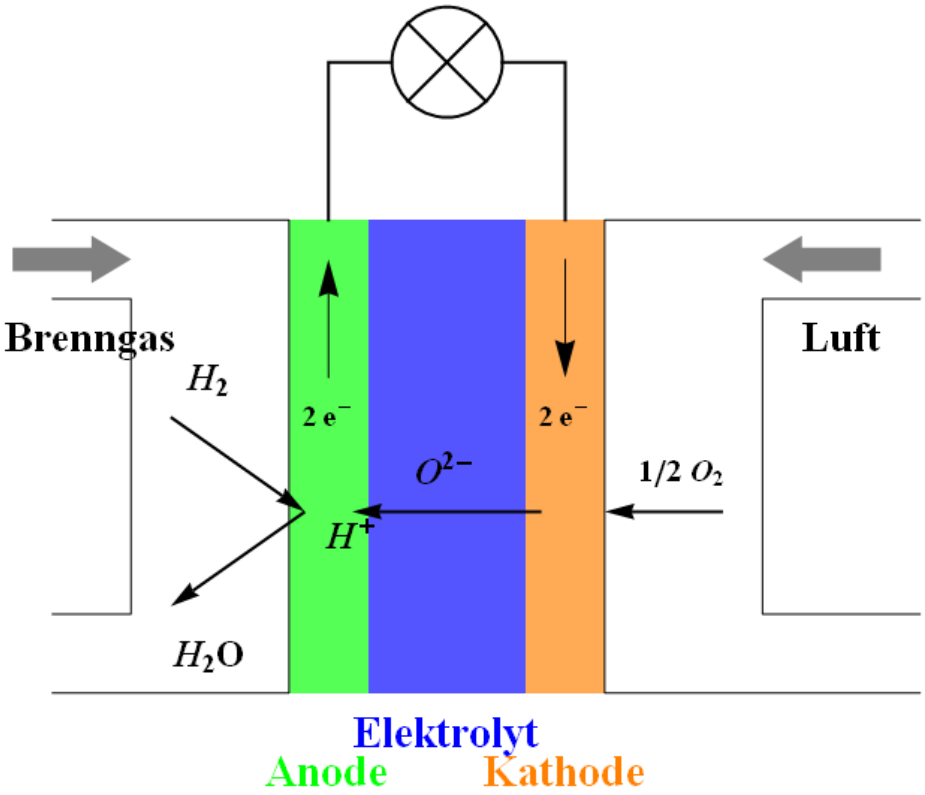


Abbildung 2.1.: Funktionsprinzip der SOFC-Brennstoffzelle

Die Aufnahme von Elektronen an der Kathode durch das Sauerstoffmolekül führt zur Bildung von Oxidionen, die Kathode wird in Folge positiv aufgeladen. Die Oxidionen diffundieren durch den Elektrolyten auf die Anodenseite. Dort oxidiert das Brenngas, und Wasser wird als Verbrennungsprodukt freigesetzt. Dabei entstehen freie Elektronen, die zur negativen Aufladung der Anode führen. Somit wird eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden erzeugt, die einen Stromfluss über einen externen elektrischen Verbraucher ermöglicht.

SOFC

Die oxidkeramische Brennstoffzelle wird auch als SOFC („Solid Oxide Fuel Cell“) bezeichnet. Charakteristisch für die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen ist primär das Elektrolytmaterial, dessen Eigenschaften neben anderen Parametern die Betriebstemperatur festlegt. Damit stellt die Klassifizierung von Brennstoffzellentypen in Niedertemperatur-, Mitteltemperatur- und Hochtemperaturbrennstoffzellen eine mögliche sinnvolle Einteilung dar. Da der Festkörperelektrolyt der SOFC (klassisches Material: Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid) erst bei Temperaturen um 600°C-1000°C ionenlei-

tend ist, zählt dieser Zelltyp zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen. Nachgewiesen ist die hohe Effizienz verglichen mit anderen Brennstoffzellentechnologien. Zudem erlaubt die hohe Betriebstemperatur den Ablauf wasserstoffbildender Reaktionen wie interner Wasserdampf-Reformierung und Wassergas-Shift-Reaktion. Aus diesem Grund gilt die SOFC als interessante Entwicklung für den stationären Betrieb. Der Festkörperelektrolyt ermöglicht hierbei eine Vielfalt von möglichen Zellformen wie planare, turbulare oder monolythische Designs.
Kernprobleme des stabilen Betriebes resultieren andererseits aus den hohen Temperaturen innerhalb der Zelle, welche hinsichtlich der thermischen Ausdehnung die Auswahl der verwendeten Komponentenwerkstoffe stark einschränkt. Ein zu stark abweichender Ausdehnungskoeffizient der verschiedenen Materialien führt zu Zugspannungen, welche die Materialbindung zerstören können. Weitere kritische Einflussparameter sind durch die schwierige Abdichtung der Zellen und die stark erhöhte Korrosion metallischer Komponenten bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC gegeben. Andererseits besteht bezüglich des Elektrolytmaterials nur eine geringe Auswahl. Deshalb stellt die Anpassung der übrigen Komponentenwerkstoffe und ihre Verarbeitung sehr hohe Ansprüche an den Brennstoffzellenentwickler.
Die Technologie verfolgt zum derzeitigen Stand verschiedene Entwicklungsziele. Neben der Eingrenzung von Schädigungsmechanismen im Langzeitbetrieb besteht ein wichtiger Aspekt für den Einsatz der Brennstoffzelle in der Gewährleistung vertretbarer Anfahr-, beziehungsweise Abfahrzeiten sowie dem Wechsel zwischen verschiedenen Betriebspunkten. Des weiteren wird an einer Absenkung der Betriebstemperatur gearbeitet, um die Verwendung kostengünstiger Materialien zu ermöglichen. Der Entwurf von Bauformen, welche eine höhere Leistungsdichte erzielen, bildet einen weiteren Entwicklungsschwerpunkt hinsichtlich des Erfolges der Keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle am Energiemarkt.

Brennstoffzellenstapel

Um eine für die Anwendung praktikable elektrische Leistung zu erzielen, ist der Einsatz einzelner Zellen meist unzureichend. Ein typisches Element bildet deshalb der Brennstoffzellenstapel, der aus einem Verbund von in Reihe geschalteten Zellen besteht. Abhängig vom Designtyp haben sich verschiedene Anordnungskonfigurationen etabliert.
Beim planaren Design werden Zellen einer flachen Plattengeometrie durch elektrisch gut leitfähige Interkonnektoren miteinander verbunden. Als Interkonnektor wird beim planaren Design üblicherweise eine bipolare Platte eingesetzt. Die Strömungsführung für Brenngas und Luft innerhalb einer Zelle übernehmen häufig Gasverteilerstrukturen innerhalb des Interkonnektors. Um eine hohe Effizienz des Zellbetriebes zu erreichen, wird hierbei eine möglichst großflächige und gleichmäßige Anströmung der MEA-Oberfläche angestrebt. In vielen SOFC-Stacks werden die Gase deshalb durch Kanalstrukturen ge-

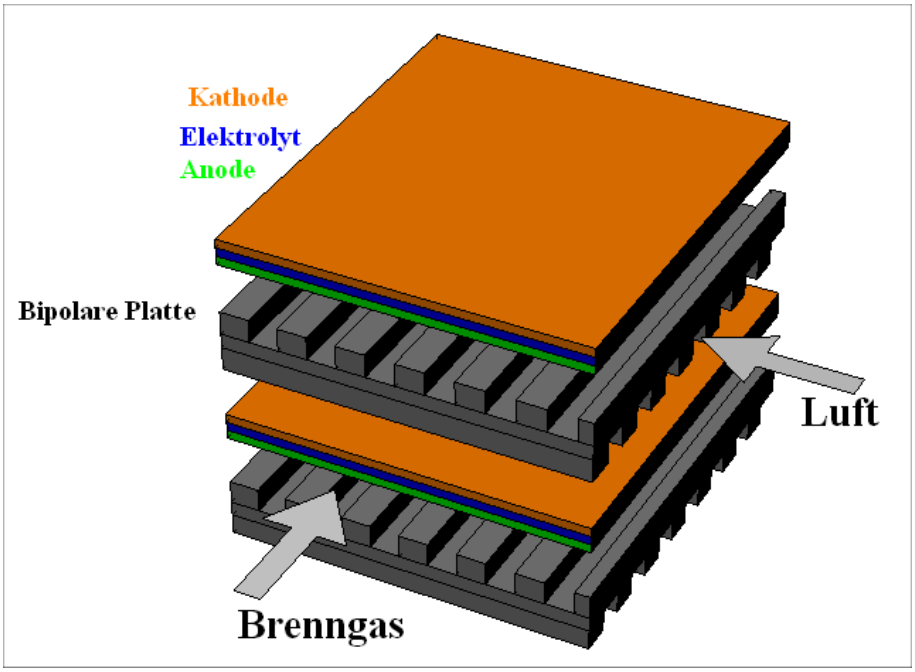


Abbildung 2.2.: Aufbau einer Wiederholeinheit, planares Design

leitet, deren Stege gleichzeitig den Elektrodenkontakt in der bipolaren Platte realisieren. Bezüglich der Kanal- und Strömungsrichtung unterscheidet man drei wesentliche Designtypen: Kreuzstrom-, Gegenstrom- und Gleichstromdesign. Strömungsverhalten und Temperaturgradienten unterliegen bei diesen Zelltypen unter Umständen sehr verschiedenen Charakteristiken. Auch komplexere Strömungsgeometrien zugunsten einer Vergleichmäßigung von Temperaturfeldern und Gasverteilung haben sich deshalb etabliert. Dazu gehören serpentinen- oder spiralförmige Kanalführung sowie hochporöse Schäume, die einen Austausch von Stoffmengen über den gesamten Zellquerschnitt zulassen. Weitere Fragestellungen der Stapelgeometrie betreffen die Zuleitung von Luft und Brenngas für die verschiedenen Zellebenen, das sogenannte „externe Manifolding“. Die Realisierung einer möglichst gleichmäßigen Versorgung der einzelnen Zellen sowie aller inneren Zellbereiche ist eine wesentliche Aufgabe hinsichtlich der Sicherung einer hohen Stackleistung.
Als alternatives Konzept, speziell im Fall der Hochtemperaturbrennstoffzelle, ist an dieser Stelle das tubulare Design erwähnenswert. Der Brennstoffzellenstapel besteht hierbei aus einem Bündel in Reihe oder parallel geschaltener Zellen. Die dauerhafte Abdichtung, und damit die Trennung von Luft und Brenngas, ist bei diesem Geometriekonzept einfacher als beim planeren Design umzusetzen. Nachteilig wirken sich allerdings die langen elektrischen Leitungswege und die daraus resultierenden höheren elektrischen Widerstände auf die Stackleistung aus.

2.2. Experimentelle Erfahrungen

Die Modellierung innerhalb der Brennstoffzellenentwicklung wird wesentlich durch experimentell identifizierte Effekte angeregt, welche einen Beleg für Verlustmechanismen oder inhomogene Verteilung relevanter Betriebsparameter liefern. Allerdings ist der eindeutige Nachweis entsprechender Ursachen nur begrenzt möglich. Der Abgleich von Simulationsergebnissen und experimentellen Erfahrungen kann an dieser Stelle stark zur Erklärung der Wirkungsmechanismen beitragen beziehungsweise die Menge an signifikanten Parametern einschränken.
Schnittstellen in Form vergleichbarer Datensätze sind andererseits wesentlich für die Validierung und damit für die Qualität von Simulationsaussagen. Das primäre Vergleichskriterium bilden die Kennlinien des Stackbetriebes, jedoch können Messungen von Temperaturen und Druckverlusten sowie die Analyse von Degradationsmechanismen ebenfalls wichtige Anhaltspunkte für Eigenschaften der real ablaufenden Prozesse bieten.

Leistungsmerkmale

Die Zell- und Stackleistung bildet einen wesentlichen Anhaltspunkt zur Ermittlung empirischer Daten. Dabei sind insbesondere Abweichungen der Stackleistung von theoretischen Maximalwerten von Interesse, die zu Erklärungsbedarf durch Messungen und Simulationsrechnungen führen. Charakteristiken der Stackleistung werden üblicherweise durch Strom-Spannungskennlinien abgebildet, die für verschiedene Betriebspunkte des Brennstoffzellenstapels ermittelt werden. Ein exemplarisches Beispiel einer solchen Kennlinie für eine Zelle ist in Abbildung 2.3 veranschaulicht (vgl. hierzu [45], Kap.2).
Rot gekennzeichnet ist die theoretisch maximal erreichbare Spannung, die auch der Leerlaufspannung entspricht. Damit bezeichnet wird die Spannung, die zwischen den Elektroden messbar ist, wenn kein Strom über den externen Verbraucher fließt. Diese Größe kann durch thermodynamische Betrachtungen ermittelt werden unter den Voraussetzungen des idealen Betriebes.
Die Kennlinie zeigt allerdings Abweichungen von der Leerlaufspannung bei elektrischer Belastung, welche durch drei wesentliche Verlustmechanismen erklärt werden. Bei geringen Stromstärken ist ein Abfall der Kennlinie infolge der Aktivierungspolarisation sichtbar (1). Diese entsteht aufgrund der Energiebarriere, welche überwunden werden muss, damit die elektrochemischen Teilreaktionen ablaufen. Die Größenordnung verhält sich dabei logarithmisch in Abhängigkeit der Stromstärke, und daher dominieren die Leistungsverluste vor allem bei geringen Stromdichten.
Der Verlauf der Kurve bei höheren Stromstärken ist über einen weiten Bereich annähernd linear. Das Absinken der Spannung wird vornehmlich durch ohmsche Widerstände bestimmt, die verschiedene Verlustmechanismen zusammenfassen (2). Der wesentlichste Anteil geht auf die Ionenleitung durch den Elektrolyten zurück. Die Ionenbewegung wird

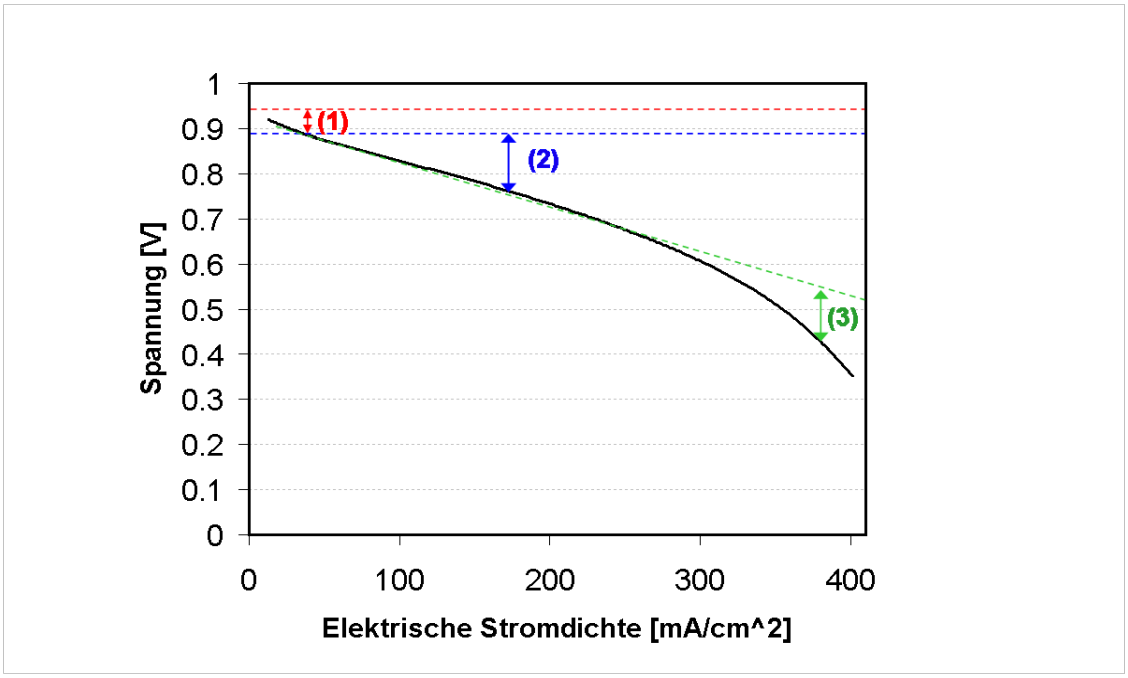


Abbildung 2.3.: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Zelle

hierbei modellarisch als Diffusion aufgefasst, kann also makroskopisch auch durch einen linear abhängigen Widerstand beschrieben werden. Des Weiteren kommt es innerhalb der Anode und Kathode zu ohmschen Verlusten aufgrund der Leitung von Elektronen, die bei den elektrochemischen Reaktionen aufgenommen und wieder freigegeben werden. Zusätzlich treten durch partiellen Kontakt einzelner Zwischenschichten Kontaktwiderstände auf, deren Werte nur experimentell ermittelt werden können.
Bei genügend hohen Stromstärken kommt es wiederum zu einem Abknicken der Kennlinie (3). Diese Leistungsverluste resultieren aus einer verringerten Reaktionskinetik durch unzureichende Konzentration der Reaktanten im Gasgemisch. Brenngas- beziehungsweise Luftmenge bestimmen hierbei den Gradienten für alle Komponenten über die Zelle und begrenzen damit die maximal erreichbare Stromstärke.
Diese Interpretation der Kennlinien trägt sehr grobe Züge. Die starke Temperaturabhängigkeit der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit ist beispielsweise ein Kriterium, welches keine Berücksichtigung findet. Daher stellen näherungsweise isotherme Verhältnisse für die Aufnahme und Auswertung derartiger Datensätze eine wesentliche Voraussetzung dar. Der Nachweis gültiger Korrelationen zwischen elektrischem Widerstand und Temperatur durch Abgleich verschiedenartiger Kennlinien kann diesem weiteren Parameter Rechnung tragen.

Temperatur- und Strömungsverteilung

Aufgrund des wesentlichen Einflusses der thermischen Verhältnisse auf die elektrische Leistung des Zellstapels sind Temperaturmessungen von großem Interesse. Vielfach als kritisch erkannt wurden hierbei Annahmen, die isotherme Temperaturverteilung beim Ofenbetrieb voraussetzen. Zudem wurde die Vorstellung eines linearen Temperaturverlaufes widerlegt und somit die Notwendigkeit einer präziseren Bestimmung von Verteilungsmerkmalen begründet. Umfangreiche Temperaturmessungen, welche diese Thesen stützen, wurden beispielsweise durch Haag und Honegger am Forschungszentrum Jülich im Rahmen einer Performancediagnose für die Hexis AG durchgeführt(vgl. [54], Kap. 6.3). In der hier vorliegenden Arbeit wird sich an experimentellen Untersuchungen der Firma Staxera orientiert [63], welche an dem Brennstoffzellenstapel in einer HotBox durchgeführt wurden.
Da die experimentelle Temperaturfeldbestimmung eine äußerst aufwendige Aufgabe darstellt, sind insbesondere computergestützte Simulationen thermischer Mechanismen in der Brennstoffzellenentwicklung weit verbreitet. In der Regel werden Wechselwirkungen zwischen den Gasen und dem Festkörperstrukturverbund berücksichtigt, so dass die Kenntnis der Gasein- und austrittstemperaturen für den Modellabgleich wichtige Daten liefert. Weiterhin entscheidend sind die thermischen Umgebungsbedingungen des Brennstoffzellenbetriebes. Diese Vielzahl an Einflussparametern kann in der Regel weder durch Simulation noch durch Messungen vollständig wiedergegeben werden. Deshalb stellt die Simulation von Grenzfällen eine mögliche Aufgabe dar, die insbesondere qualitative Aussagen als Ergänzung zu Messdaten zur Verfügung stellt.
Die Charakterisierung von Strömungseigenschaften ist eine Problemstellung, die häufig ebenfalls durch Simulationsrechnungen gelöst wird. Vielfach wurde gezeigt, dass die Gleichmäßigkeit der Gasverteilung stark von der Form der externen Manifolds abhängt (Quellen siehe Abschnitt 2.4). Ein wichtiger Informationsgewinn von experimenteller Seite geht von Ergebnissen aus Druckverlustmessungen aus. Die lineare oder nichtlineare Druck-Geschwindigkeits-Abhängigkeit gibt hierbei Aufschluss über dominierende Strömungsmechanismen. Zudem kann im Fall einer Kanalstruktur eine Messung des Volumenstroms für die einzelnen Kanäle ein realistisches Bild der Strömungsverteilung wiedergeben. In Kombination mit Strömungssimulationen stellen experimentelle Verfahren wichtige Daten zur Parametergewinnung und Validierung von Modellannahmen zur Verfügung.

Degradationsmechanismen

Degradation des Brennstoffzellenstapels wird vor allem im Langzeitbetrieb beobachtet. Unter dem Begriff werden Leistungsverminderungen über die Laufzeit sowie mechanische Zerstörungen wie Rißbildung zusammengefasst. Ein wesentliches Instrument, das

dem Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen beiträgt, stellt die Post-Mortem-Analyse dar. Untersucht werden die einzelnen Zellen und Zellkomponenten des Stapels nach Ende des Stackbetriebes auf Rückstände chemischer Reaktionen, Kontaktschichthaftung, Dichtheit und Defekte. Da unter Umständen nichtideale Betriebsbedingungen des stationären Stackbetriebes auf die ursächlichen Prozesse Einfluss ausüben, kann ein Informationsaustausch mit der Simulation sinnvoll sein.
Auf Komponentenebene sind chemische und thermomechanische Erklärungsansätze zu unterscheiden. Degradation durch chemische Prozesse finden vornehmlich auf der Anodenseite statt, wobei die Anode bei den meisten Designtypen aus einem porösen Nickel/YSZ-Cermet besteht. Innerhalb des Herstellungsprozesses wird Nickeloxid zu Nickel reduziert. Unter ungünstigen Bedingungen des Brennstoffzellenbetriebes kann es zur Reoxidation des Nickels kommen, wodurch eine starke Volumenänderung einhergeht, die Struktur und Stärke der Anode schädigt. Des weiteren dokumentiert sind Änderung der Porosität durch Nickelagglomeration und damit Bildung von größeren Partikeln, Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit und Schwefelvergiftung durch unreine Brenngase (vgl. [45], Kap.7.1.2, [97]). Diese Prozesse sind in einer Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes und damit in Verlusten der Zellperformance erkennbar. Allen chemischen Prozessen ist gemein, dass ihre Reaktionskinetik sowohl von der lokalen Temperatur als auch von der Gaszusammensetzung abhängt. Aus diesem Grund haben Temperaturinhomogenitäten und lokale Brenngasverarmung einen signifikanten Einfluss auf die Zell- und Stackdegradation.
Thermomechanische Mechanismen, die in der Post-Mortem-Analyse sichtbar sind, betreffen die Ablösung der Anodenkontaktschicht und Brüche der MEA-Struktur. Mechanische Zugspannungen stellen in vielen Fällen die Ursachen für diese Effekte dar. Diese werden verursacht durch abweichende thermische Ausehnungskoeffizienten, insbesondere von Elektrolyt und Anode, welche bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC zur Beschädigung der Komponenten oder der Kontaktschichthaftung führen können. Das Entstehen lokaler Temperaturerhöhungen tritt an Stellen mit einer hohen elektrischen Stromdichte auf, die wiederum durch eine gute ionische und elektrische Leitfähigkeit verursacht wird und eine gute Versorgung des Gebietes mit Brenngas und Luft voraussetzt. Zur Erklärung und Lokalisierung solcher Effekte kann eine raumaufgelöste Simulation hilfreich sein. Das Entstehen von MEA-Brüchen oder Rissen unterliegt hingegen äußerst vielfältigen Mechanismen, die schwer zuzuordnen sind, und die durch eine allgemeine Modellierung nicht erfasst werden können.

2.3. Grundlagen der Brennstoffzellenmodellierung

Die Beschreibung der physikalischen Prozesse innerhalb der Brennstoffzelle durch die Simulation beruht auf der Kenntnis allgemeiner chemischer und thermodynamischer Zusammenhänge. Eine gebräuchliche Betrachtungsweise geht von der Brennstoffzellenleistung unter idealen Bedingungen aus und bilanziert zusätzlich Verlustmechanismen durch elektrische Widerstände, Temperaturinhomogenität und Gastransport. Daher besteht der besondere Anspruch an die Modellierung darin, das Wechselwirken der vielfältigen thermischen, elektrischen/ elektrochemischen Prozesse zu erfassen, welches den realen Betrieb charakterisiert. Die folgenden Darstellungen beziehen sich im wesentlichen auf das Fuel Cell Handbook des U.S. Department Of Energy [45] und den Report von Bossel [27].

Idealer Betrieb

Der Verbrennungsprozess innerhalb der Brennstoffzelle, welcher aus aus mehreren Teilreaktionen an Anode und Kathode besteht, wird innerhalb der Modellierung meist durch eine Reaktion zusammengefasst. In vielen Simulationen wird zudem vereinfacht nur die Wasserstoffoxidation als elektrochemische Reaktion berücksichtigt:

$$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O.$$

Eine Berechnungsvorschrift für die elektrisch nutzbare Energie, die aus diesem Prozess resultiert, kann durch thermodynamische Betrachtungen hergeleitet werden.
Zunächst sei der Fall des idealen Betriebes studiert, das bedeutet, es wird von einer homogenen Temperaturverteilung ausgegangen, thermische und elektrische Verluste sowie Gastransportmechanismen werden vernachlässigt. Die Parameter für die Zellleistung in diesem speziellen Fall entsprechen einer oberen Schranke für die Simulation. In elektrische Arbeit wird damit die maximal nutzbare Energie umgesetzt, die freie Reaktionsenthalpie oder Gibbs'sche Enthalpie. Diese kann durch die Reaktionsenthalpie der Wasserstoffoxidation ermittelt werden, abzüglich der reversibel produzierten Wärmemenge pro Molmenge $T\triangle_R S^{(oxi)}$. Diese resultiert aus der Entropieerhöhung des Systems und steht damit der elektrisch nutzbaren Energie nicht zur Verfügung:

$$\triangle_R G^{(oxi)} = \triangle_R H^{(oxi)} - T\triangle_R S^{(oxi)}. \tag{2.1}$$

Das ideale Zellpotential oder auch Nernst-Spannung U_{Nernst}, welches der maximal erreichbaren Zellspannung entspricht, kann daher durch Kenntnis der freien Reaktionsenthalpie ermittelt werden:

$$U_{Nernst} = -\frac{\triangle_R G^{(oxi)}}{nF}. \tag{2.2}$$

Dabei gibt n die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen an, im Fall der obigen Reaktion gilt $n = 2$.
Wie die freie Reaktionsenthalpie ist die Nernst-Spannung abhängig von Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und entspricht für Standardbedingungen (Aktivitäten aller Komponenten $a_k = 1$) dem Standard-Zellpotential U^0. Im Gasgemisch gilt die Nernst-Gleichung in entsprechend erweiterter Form:

$$U_{Nernst} = U^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2} \left(a_{O_2}\right)^{0.5}}{a_{H_2O}}, \tag{2.3}$$

vgl. Atkins [8]. Die Druckdifferenzen innerhalb der Brennstoffzelle werden in den meisten Fällen vernachlässigt. Allerdings ist die Zusammensetzung des Gasgemisches, was einer Abweichung vom Standardzustand gleichkommt, für die Thermodynamik der Reaktion von entscheidender Bedeutung und wird durch den Korrekturterm $\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}\left(a_{O_2}\right)^{0.5}}{a_{H_2O}}$ wiedergegeben.
Unter diesen vereinfachten Annahmen ist es nun möglich, grundlegende Aussagen für den Brennstoffzellenbetrieb bei verschiedenen Temperaturen und Gaszusammensetzungen zu treffen, insbesondere obere Schrankenwerte für den speziellen Betriebsfall zu ermitteln.

Realer Betrieb

Im realen Stackbetrieb wird eine Zellspannung U erreicht, die signifikant kleiner ist als die theoretisch erreichbare Spannung. Diese Abweichung resultiert aus irreversiblen Verlustmechanismen η_n, die vielfältige Ursachen haben und kummulativ zusammenwirken. Die elektrische Spannung im realen Stackbetrieb wird also ermittelt durch

$$U = U_{Nernst} - \sum_n \eta_n. \tag{2.4}$$

Hinsichtlich einer Modellierung elektrischer Eigenschaften wird hier zunächst auf die ohmschen Verluste η_{Ohm} eingegangen. Diese beschreiben Widerstände der Ionen- und der Elektronenleitung und genügen dem Ohmschen Gesetz. Sei mit $I^{(el)}$ die elektrische Stromstärke bezeichnet, R_{tot} der Zellwiderstand, dann gilt die Beziehung

$$\eta_{Ohm} = R_{tot} I^{(el)}. \tag{2.5}$$

Der Zellwiderstand fasst hierbei wiederum verschiedene Prozesse zusammen (vergleiche Abschnitt 2.2). Eine einfache Betrachtungsweise besteht darin, die Zellkomponenten als Widerstandselemente mit Widerstand R_n zu interpretieren, die abhängig von der Geometrie parallel oder in Reihe geschalten den Zellwiderstand bilden. Für in Reihe angeordnete Strukturen gilt hierbei die Beziehung

$$R_{tot} = \sum_n R_n, \tag{2.6}$$

für parallel angeordnete Strukturen

$$R_{tot} = \frac{1}{\sum_n \frac{1}{R_n}}. \tag{2.7}$$

Auf eine Diskussion der Berechnungsgrundlagen für die Teilwiderstände wird hier verzichtet. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass in der Literatur detailgetreue Modelle einzelner Zellkomponenten oder Komponentenverbünde dokumentiert sind, welche die verschiedenen Verlustmechanismen separat untersuchen (vgl. Abschnitt 2.4).
Eine Problematik, die sich ebenfalls auf die Stackleistung auswirkt und meist bei hohen Stromdichten zum Tragen kommt, besteht im Verbrauch der Gaskomponenten, die als Edukte in die elektrochemische Reaktion eingehen. Zum einen ist die elektrische Stromstärke begrenzt durch die Luft- und Brenngasmengen, die in die Zelle eingeleitet werden, zum anderen durch reaktive Gastransportprozesse, die zu Konzentrationsgradienten und gleichzeitig zu einer Ungleichverteilung der Reaktionsumsätze führen.
Die direkte Korrelation zwischen verbrauchter Wasserstoffmenge und elektrischer Stromstärke wird durch die Tatsache ersichtlich, dass die Menge der an der Anode freiwerdenden Elektronen sich proportional zur verbrauchten Wasserstoffmenge verhält. Diese Betrachtung führt zu einer Relation zwischen der Stromstärke $I^{(el)}$ und dem durch die elektrochemischen Prozesse umgesetzten partiellen Stoffstrom von Wasserstoff $\dot{N}_{H_2}^{(Oxi)}$:

$$I^{(el)} = 2F\dot{N}_{H_2}^{(Oxi)}. \tag{2.8}$$

Somit ist ein Maß für die verbrauchte Wasserstoffmenge gegeben. Die maximale Stromstärke, die eine Umsetzung des gesamten Wasserstoffes im Brenngas voraussetzt, stellt wiederum einen oberen Schrankenwert dar. Aufgrund inhomogener Stoffmengen- und Temperaturverteilung ist die theoretisch mögliche elektrische Leistung im stabilen Zellbetrieb nicht erreichbar. Um Verluste durch inhomogene Stoffmengenverteilungen eines speziellen Designs ermitteln zu können, ist eine raumaufgelöste Betrachtung notwendig.

Reformierung und Shift-Reaktion

Speziell in der Hochtemperaturbrennstoffzelle herrscht eine hohe Betriebstemperatur, die weitere chemische Reaktionen, insbesondere die katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen begünstigt. Wesentlich sind dabei die Reformierung von Methan und die Shift-Reaktion, die einen Umbau von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid bewirkt:

$$\begin{aligned} &\text{Wasserdampfreformierung:} && CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \\ &\text{Wassergas-Shift-Reaktion:} && CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2. \end{aligned}$$

Die Berücksichtigung der chemischen Umsätze und ihrer Auswirkungen auf Brenngaszusammensetzung und Strömungsverhalten kann mittels einer entsprechenden Reaktionskinetik erfasst werden. In vielen Modellen wird darauf verichtet mit der Argumentation, dass unter Bedingungen des stationären Brennstoffzellenbetriebes die Reaktionen

sehr schnell ablaufen und sich ein gemeinsames chemisches Gleichgewicht einstellt. Dieser Zustand bedeutet, dass eine Zusammensetzung erreicht wird, bei welcher Hin- und Rückreaktion mit derselben Geschwindigkeit ablaufen, makroskopisch also keine Änderungen der Stoffkonzentration bemerkbar sind. Die freie Reaktionsenthalpie, welche die Richtung einer Reaktion misst, verschwindet demnach:

$$\triangle_R G^{(shift)} = \triangle_R G^{(ref)} = 0. \tag{2.9}$$

Mittels einer Gleichgewichtskonstante K kann diese Beziehung durch bekannte Größen wie der freien Standardreaktionsenthalpie $\triangle_R G_0^{(r)}$ formuliert und damit eine Berechnungsvorschrift für die Brenngaszusammensetzung abgeleitet werden:

$$\triangle_R G_0^{(ref)} = -\ln K^{(shift)}, \qquad \triangle_R G_0^{(shift)} = -\ln K^{(reform)}. \tag{2.10}$$

Im Fall idealen Gasverhaltens wird häufig die auf den Partialfruck bezogene Gleichgewichtskonstante K_P zur Darstellung verwendet:

$$K_P^{(r)} = \prod_k \left(\frac{p_k}{p_0}\right)^{\nu_k^{(r)}}. \tag{2.11}$$

Da durch die Reformierung eine Änderung der gesamten Gasmenge hervorgerufen wird, ist die daraus resultierende Änderung des Gasdruckes nicht mehr vernachlässigbar. Die chemischen Reaktionen laufen zudem gleichzeitig zur Wasserstoffoxidation, und deshalb ist davon auszugehen, dass sich innerhalb der Zelle lokal verschiedene Gleichgewichtszustände einstellen.

Energiebilanz

Wesentliche Aussagen zu den thermischen Verhältnissen, die im Fall der Hochtemperaturbrennstoffzelle eine entscheidende Bedeutung einnehmen, lassen sich aus der Energiebilanz gewinnen. Grundlage der Betrachtung bildet die Gegenüberstellung von wärmeproduzierenden und -abführenden Prozessen. Der Energieumsatz aller ablaufenden Reaktionen ist durch die Reaktionsenthalpie $-\triangle_R \dot{H}^{(r)}$ messbar. Anteile dieses Energieeintrages werden hierbei in elektrische Leistung umgewandelt, hier mit $P^{(el)}$ bezeichnet, und gleichzeitig wird Reaktionswärme freigesetzt:

$$\dot{Q}^{(react)} = -\triangle_R \dot{H}^{(r)} - P^{(el)} \tag{2.12}$$

(vgl. Winkler [95], Kap.2.2.3, Reus [77], Kap.5.2.1). Die gesamte elektrische Leistung der Zelle wird hierbei bestimmt durch

$$P^{(el)} = U^{(el)} \cdot I^{(el)}. \tag{2.13}$$

Die innerhalb des Zellstapels produzierte Wärmemenge kann durch vielfältige Mechanismen innerhalb eines Bilanzvolumens transportiert werden. Entscheidend dafür sind konvektive Wärmetransportprozesse der Gase $\dot{Q}^{(conv)}$, Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung ($\dot{Q}^{(cond)}$). Der konvektive Wärmeübergang ist dabei durch Änderung des Enthalpiestromes von Luft- und Brenngas $\triangle \dot{H}^{(gas)}$ der Zelle messbar. Die Bilanz setzt die produzierten und abgeführten Wärmemengen gleich:

$$-\sum_{(r)} \triangle_R \dot{H}^{(r)} - P^{(el)} = \sum_{(gas)} \triangle \dot{H}^{(gas)} + \dot{Q}^{(cond)}. \tag{2.14}$$

Diese Mechanismen bilden die Grundlage zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Brennstoffzellen.

2.4. Brennstoffzellenmodellierung im Literaturüberblick

Der Aufbau einer raumaufgelösten Simulation aus den grundlegenden physikalischen Zusammenhängen wirft umfangreiche Fragestellungen auf. Innerhalb der Vielfalt an dokumentierten Modellen unterscheiden sich die physikalische Betrachtungsweise, die berücksichtigte Brennstoffzellengeometrie und der Implementierungs- sowie Rechenaufwand sehr stark. Daher wird im Folgenden auf einige wenige Aspekte eingegangen, die für die konkrete Aufgabenstellung von Bedeutung sind. Hierzu zählt die Umsetzung einer effizienten und vollständigen Beschreibung aller physikalischen, chemischen und elektrochemischen Prozesse innerhalb des elektrochemisch aktiven Bereiches. Der Anspruch, Informationen über die Gasströmung bei komplexeren Strukturen zuzulassen, führt zu der notwendigen Auseinandersetzung mit homogensierten Strömungsmodellen. Des weiteren können Problemstellungen der rechentechnischen Umsetzung im Hinblick auf kurze Simulationszeiten ebenso nicht vernachlässigt werden.

Multiphysics-Modelle des aktiven Stackbereiches

Seit geraumer Zeit hat sich die Beschreibung der Hochtemperaturbrennstoffzelle durch Multiphysics-Simulationen etabliert, deren Ziel es ist, das Zusammenwirken der verschiedenen Mechanismen im Inneren des aktiven Stackbereiches möglichst realitätsgetreu wiederzugeben. Die vollständige detaillierte Abbildung aller Prozesse unter vertretbarem rechentechnischen Aufwand ist aufgrund der physikalischen und geometrischen Komplexität der Modelle zum derzeitigen Stand der Forschung nicht umgesetzt. Vielmehr werden bei der Brennstoffzellenmodellierung verschiedene Ebenen betrachtet, die von Modellen einzelner Komponenten über die Modellierung des Brennstoffzellenstapels bis zum gesamten System variieren. Dabei erweist sich ein Informationsaustausch der Simulationen über die verschiedenen Betrachtungsebenen als sinnvoll.

Vandersteen [88] gibt einen Abriss über die Entwicklung der Brennstoffzellenmodellierung. Grundlegende Arbeiten wie die von Vayenas (1985 [89]) und Ahmed (1991 [5]) sind eindimensionalen Charakters und bilden die physikalisch/ elektrochemischen Prozesse in einer Kanal-MEA-Einheit des planaren Designs ab, wobei die Lösung der Transportgleichungen eine untergeordnete Rolle spielt. Dieser Modelltyp wird auch als Einheitszellenmodell bezeichnet. Die geometrische Struktur einer solchen Geometrie umfasst die Einheit aus einem Luft-, einem Brenngaskanal und den Strukturverbund Elektrolyt/ Anode/ Kathode. Die Modellierungsansätze, die eine Abbildung der Einheitszelle anstreben, beschränken sich daher auf den Gleich- oder Gegenstromfall.
Viele Modellierungsansätze in der Literatur bauen auf diesen Arbeiten auf. Einen wesentlichen Zweig der Modellentwicklung für Brennstoffzellen bilden Simulationen höherer Detailtreue, sowohl auf Komponentenebene als auch über der gesamten Einheitszelle oder einer Wiederholeinheit. Die Abbildung gesamter Zellen oder Verbünde von Wiederholeinheiten stellen in der Modellierung auf Strukturebene eher die Ausnahme dar, in den meisten Fällen wird sich auf die Geometrie einer Einheitszelle beschränkt. Diese Modelltypen seien daher unter dem Begriff „Detailgetreue Einheitszellenmodelle“ zusammengefasst.
Die Ergebnisse solcher Arbeiten tragen noch zum derzeitigen Stand der Forschung dem Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse bei. Schwerpunkte der Analysen bilden die Wechselwirkung zwischen Temperatur, Stromdichteverteilung und den Umsätzen der ablaufenden Reaktion (Fiard, Herbin, Ferguson, 1993 [40],1996 [39], Bessette, Wepfer 1996 [20], [21]) und Mechanismen des reaktiven Stofftransportes (Yakabe, 2000 [96]). Besonders herauszustellen in den Arbeiten von Fiard, Herbin, Ferguson ist die erstmalige Formulierung von Randbedingungen an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Elektrolyt beziehungsweise Gaskanälen und Elektroden. Bessette und Wepfer setzen sich mit der turbularen Hochtemperaturbrennstoffzelle und mit Bündeln mehrerer solcher Einheitszellen auseinander. Die Simulationen von Yakabe behandeln die planare anodengetragene Zelle.
Hinsichtlich einer dreidimensionalen Darstellung einer gesamten Zelle oder des gesamten Zellstacks stellen Strukturmodelle hohe Ansprüche an die verfügbare Rechenkapazität. Aus diesem Grund sind viele vereinfachte Modellierungsansätze dokumentiert, die aus Erkenntnissen der Einheitszellenmodellierung gewonnen werden. Eine Reduktion der Modellkomplexität durch Abstraktion aller Bilanzgleichungen über einer vereinfachten geometrischen Struktur stellt hierbei ein sinnvolles Konzept dar. Diesen Ansatz verfolgen die „Homogenisierten Stackmodelle“, welche in einer weiteren Entwicklungsrichtung zusammengefasst werden können, und deren Anliegen in der Erklärung von Wechselwirkungen physikalischer Prozesse über dem gesamten Zellstapel besteht.
Frühe Arbeiten bezüglich dieses Modelltypes sind auf Achenbach (1994 [3]) zurückzuführen, der ein dreidimensionales Stackmodell vorstellt und verschiedene Anströmungskonfigurationen (Gleich-, Kreuz-, und Gegenstrom) analysiert. Diese Arbeiten stehen

in Zusammenhang mit der Dissertation von Rechenauer (1993 [75]), welcher sich sich auf einen Brennstoffzellenstapel im Kreuzstrombetrieb bezieht. Der Zugang zur Modellvereinfachung erschließt sich in den späteren Simulationen durch Abstraktion vorhandener detaillierter Strukturmodelle, wobei erst hier der Begriff der „Homogenisierung“ Erwähnung findet (Bernier, Ferguson, Herbin, 1998 [19], Karoliussen und Stiller, 1998 [49],2005 [83], Østenstad, 1995 [82]). Bernier, Ferguson, Herbin studieren thermische Mechanismen für Festkörper und Gase in Zusammenhang mit elektrischen Prozessen über den gesamten Brennstoffzellenstapel und liefern einen Ergebnisabgleich zu früheren Strukturmodellen. Alterative Ansätze zur Homogenisierung thermischer und elektrischer Bilanzen, insbesondere zur Ermittlung effektiver Parameter, werden von Karoliussen und Stiller vorgestellt. In den Ausführungen von Østenstad wird eine dreidimensionale Abbildung der elektrischen Bilanzen erzielt. Eine Modellierung reaktiver Transportmechanismen durch Homogenisierungsansätze wird in späteren Publikationen diskutiert (Beale, 2001 [15], 2003 [16], Autissier, Larain, 2004 [60], [9]). Genutzt werden hierbei Gleichungen der Strömung durch poröse Medien, deren Validität im Fall von Beale durch Simulationsvergleich mit detailgetreuen Strömungssimulationen gestützt wird. Während in dieser Simulation Kanalstrukturen zugrunde gelegt sind, nähern sich Autissier und Larain in ihrer Modellentwicklung für eine Brennstoffzelle mit internem Manifolding der Abbildung weitaus komplexeren Strömungsmechanismen.

Homogenisierte Strömungsmodellierung

Eine relativ junge Generation der Brennstoffzellenmodelle stellen Strömungssimulationen dar, welche bezüglich der homogenisierten Betrachtung komplexerer Strukturen wichtige Ansätze liefern. Die zugrunde liegende Theorie der Strömung durch poröse Strukturen ist äußerst vielfältig und vereint analytische Lösungen der Navier-Stokes-Gleichung, empirische Lösungsansätze sowie Homogenisierungstheorien für Strömungsmechanismen, Wärmeübertragung und reaktive Phänomene. Allen Modellen gemein ist die makroskopische Betrachtungsweise, das bedeutet, Wechselwirkungen zwischen Gas- und Festkörperstruktur werden durch Volumenkräfte erfasst. Modellierungsansätze für den Spezialfall sowie allgemeiner Natur stellen bis heute ein aktuelles Forschungsfeld dar. Als Grundlagenliteratur sei hier auf Scheidegger [79], Kaviany [50] und Bear [17] verwiesen, welche die Vielfalt der klassischen und aktuellen Theorien mit unterschiedlichen Schwerpunkten erläutern. Ein historischer Abriss der verschiedenen Modellansätze wird durch Boer [24] dokumentiert, der die Entwicklung von der semiempirischen Beschreibung von Strömungsphänomenen hin zu einer einheitlichen Theorie verfolgt.
Eine gebräuchliche empirische Betrachtungsweise geht Henry Darcy (1856, „Les fontaines publiques de la ville de Dijon“, siehe auch [23]) zurück, der eine lineare Beziehung zwischen Druckverlust und Strömungsgeschwindigkeit prognostiziert. Spezielle Lösungen dieser Gleichung bilden Modelle, welche das poröse Material durch Kapillaren und Netz-

werkwerke von Rohren beschreiben (vgl. Scheidegger, Kap. 6.2, Kaviany, Kap. 2.4.1, Dias, Dullien [33]). Auf dieser Betrachtungsweise bauen eine Vielzahl homogenisierter Strömungssimulationen von Brennstoffzellen auf (Boersma, 1996 [25], 1997 [26], Yuan, 2001 [98], Kee, 2002 [51], Maharudrayya/Jayanti, 2003 [62]). Yuan liefert hierbei einen Abgleich der homogenisierten mit der detailgetreuen Simulation für verschiedene Kanalformen und Querschnitte. Zur Beschreibung hochporöser Schäume sind nichtlineare Erweiterungen der Darcy-Beziehung wie die Darcy-Forchheimer-Gleichung von Bedeutung. Die Ermittlung entsprechender Parameter ist durch Charakterisierung der Strömungsstrukturen durch numerische oder analytische Methoden nur begrenzt möglich. Häufig werden daher Parameter aus Messungen gewonnen (vergleiche Fourie [41], Despois [32]). Neben der Modellierung von Druckverlusten haben sich moderne Theorien etabliert, welche einen Zusammenhang zur klassischen Strömungsmechanik gewähren. Analytische Ansätze zur Herleitung homogenisierter Gleichungen, welche die Vollständigkeit der berücksichtigten Effekte sichert, ist durch die Theorien der lokalen Volumenmittelung und der Skalenanalyse gegeben (Bachmat, Bear, 1986 [10], Whitaker, 1986 [93], 1997 [94], Kaviany).
Der Einsatz solcher Ergebnisse im Feld der Brennstoffzellenmodellierung ist erst in Publikationen der jüngeren Entwicklung verzeichnet. Die Beschreibung reaktiver Strömung im aktiven Stackbereich von Beale (2001 [15], 2003 [16]) beruht beispielsweise auf einem zu Kaviany/Whitaker ähnlichen Differentialgleichungssystem. Andere Modellierer wie Baschuk (2004 [13]) nutzen die volumengemittelten Gleichungen zur Darstellung der Prozesse in der PEM-Brennstoffzelle.

Numerische Implementierung

Die numerische Simulation des aktiven Bereiches der Hochtemperaturbrennstoffzelle vereint die Lösung verschiedenartiger Bilanzgleichungen, die sowohl thermische als auch elektrische, chemische, elektrochemische und Strömungsprozesse abbilden und miteinander nichtlinear zusammenhängen. Die Lösungsansätze sind dementsprechend vielfältig. Eine häufig eingesetzte Methode zur Diskretisierung von Diffusionsproblemen der Wärmeleitung, Stofftransport bei dominierender Diffusion und den elektrischen Bilanzen ist durch die Finite-Elemente-Methode gegeben, welche sehr gut analytisch erschlossen ist (verwendete Grundlagenliteratur: Großmann, Roos [64], Langtangen, Tveito [59], [58]). Sogenannte Multiphysics-Simulation bauen häufig auf diesen Lösungsprozeduren auf (siehe beispielsweise Beckert [18], Pfafferodt [71]). Im Feld der Strömungssimulation hingegen hat sich die Finite-Volumen-Methode größtenteils durchgesetzt, welche den konvektiven Informationsfluss wesentlich besser erfasst und von vielen kommerziellen Programmen genutzt wird. Diese sogenannte CFD-Software bildet die Simulationsgrundlage für Modellierer wie Autissier, Larrain. Kombinierte Entwicklungen sowohl von der Seite der Finite-Elemente-Modellierung als auch mit Hilfe erweiterter Strömungssimulationen

sind ebenso verbreitet. Genutzt werden derartige Techniken unter anderem innerhalb der Hochtemperaturbrennstoffzellenentwicklung am Pacific Northwest National Laboratory [76], [53]. Gleichzeitig hat sich die Simulation auf Grundlage selbstentwickelter Software etabliert, wie beispielsweise am Forschungszentrum Jülich. Diese Strategie verfolgen ebenso hier direkt erwähnte Modellierer wie Bernier, Fergson, Stiller, Beale.
Die Behandlung von Gleichungen reaktiver Strömung durch poröse Medien, die im Folgenden angestrebt wird, wirft numerische Problemstellungen auf, wie sie ausführlich durch Allen, Furtado [6] oder Ewing, Weekes [38] diskutiert werden. In der Literatur ist die Diskretisierung von Differentialgleichungen der klassischen Strömungsmechanik häufiger thematisiert. Analytische und numerische Aspekte (siehe zum Beispiel Girault, Raviart [44], Kardianakis, Sherwin [48]) werden ebenso diskutiert wie konkrete Beispielprobleme und deren Lösung (siehe zum Beispiel Langtangen, Tveito [59], [58], Backstrom [11]). Eine wesentliche Theorie betrifft gemischte Finite-Elemente-Methoden (siehe zum Beipsiel Bristeau [28], Ewing [38], [37]). Einen alternativen Zugang, der sich nicht nur auf Lösung der Poröse-Medien-Gleichungen beschränkt, stellen stabilisierte Verfahren dar, welche für die meisten Typen von Konvektions-Diffusionsgleichungen geeignet sind. Überblick über diese Methoden wird beispielsweise durch Franca [42] oder Codina [29] gegeben. Zu den Verfahren zählen die Least-Squares-Finite-Elemente-Methode (Buch Jiang [47]) und die Stabilisierung durch Stromliniendiffusion (Buch Morton [66], Kap.5.5). Diese Formulierungsansätze finden ebenso in der Strömungssimulation kompressibler Fluide Anwendung (vgl. Pontaza [72], Kweon [55]).
Die geschilderte Problematik schränkt die Auswahl an Simulationssoftware stark ein, zumal sich die kommerziell verfügbaren Finite-Elemente-Programme wesentlich in ihrer Verfügbarkeit modifizierter Algorithmen unterscheiden. Ein Vergleich verschiedener Finite-Elemente-Software bezüglich der Anwendbarkeit auf verschiedenene Problemklassen wird im NPL Report von Esward und Wright [36] oder in der Studie der PTB durch Walzel und Model [90] vertieft. Neben klassischen Finite-Elemente-Problemen und Multiphysics-Anwendungen nimmt die Simulation von Strömungsmechanismen durch mathematisch angepasste Verfahren eine wesentliche Rolle in der methodischen Entwicklung von FEMLAB [30] ein. Eine weitere interessante Entwicklung im Gebiet der Finite-Elemente-Software wird durch eine Generation flexibler Programme vertreten. Dazu zählen unter anderem die Softwarepakete FlexPDE [46], die freie Wahl bei Entwicklung der Modellgleichungen zulassen, und DiffPack [1], welches auf objektorientierter Programmierung basiert. Diese Programme kommen aus oben genannten Gründen in die engere Wahl.

2.5. Schlussfolgerungen und Zielstellung der Arbeit

Rechnersimulation stellt Hilfsmittel zur Analyse komplexer Prozesse zur Verfügung, die eine sinnvolle Ergänzung zu experimentellen Ergebnissen liefern. Insbesondere im Fall der Hochtemperaturbrennstoffzelle liegt eine starke Wechselwirkung zwischen thermischen, chemischen und elektrochemischen und elektrischen Mechanismen vor, die durch Messdaten nur in groben Zügen abgebildet und ausgewertet werden kann. In der Regel fehlen Informationen über die räumlichen Verteilungen von wesentlichen physikalischen Größen annähernd vollständig. Aus diesem Grund entsteht Bedarf an raumaufgelöster Simulation, die essentiell zum Verständnis der Prozesse innerhalb der Zelle beiträgt.
Die Zielstellung dieser Arbeit besteht darin, eine Simulation auf Grundlage der phänomenologischen Betrachtungsweise zu erstellen, die eng mit der Brennstoffzellenentwicklung am Institut zusammenarbeitet. Beschränkt wird sich hierbei auf den stationären Betriebsfall. Die wesentlichen Fragestellungen sind dennoch komplexen Charakters. Neben dem thermischen Management, für welches Modellierung und Simulation gängige Hilfsmittel darstellen, sind weitere vielfältige Ursachen für Verluste der Stackleistung oder Schädigungen der Zellkomponenten möglich. Diese bedürfen der Aufklärung durch experimentelle Versuche und der isolierten Betrachtung verschiedener Betriebsparameter innerhalb von Simulationszyklen. Weiterführende Anwendungen bestehen in der Ermittlung sinnvoller Betriebs- und Designparameter, sowie deren Optimierung im Vorfeld der Technologieweiterentwicklung. Daher ist unter Umständen die Durchführung mehrerer Analysen unter Variation der Eingabedaten essentiell. Eine Simulation, welche neben der Aussagekraft einer dreidimensionalen MultiPhysics-Modellbildung hohe Rechengeschwindigkeiten garantieren kann, nimmt folglich große Bedeutung ein.
Den praxisnahen Einsatz begleiten zu können, setzt zudem voraus, dass auf die Änderung von Designkonzepten schnell reagiert werden kann. Manche der betrachteten SOFC-Typen weisen hierbei vom üblichen Aufbau abweichende Geometriemerkmale auf. Neben Kreuz-, Gegen-, und Gleichstromdesign wird internes Manifolding der Gase zugelassen, und komplexe Strömungsstrukturen finden Verwendung. Daraus resultiert die Forderung nach universeller Anwendbarkeit der Simulation, welcher sich nur durch allgemeingültige Systeme von Bilanzgleichungen genähert werden kann.
Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist durch die Notwendigkeit des Informationsaustausches zwischen Experiment und Simulation gegeben. Die Zusammenarbeit mit der Brennstoffzellenentwicklung ermöglicht hierbei den Zugang zu experimentell ermittelten Korrelationen zwischen einzelnen physikalischen Größen. Die Präzisierung von Simulationsergebnissen durch den Import derartiger Datensätze setzt die Konzeption geeigneter Schnittstellen voraus und sollte innerhalb des Modellierungsprozesses angestrebt werden.
Dem Anspruch auf Effizienz und designübergreifende Modellansätze steht die Individualität der in der Literatur verfügbaren Arbeiten gegenüber. Ungeachtet der Vielzahl an

Einsatzmöglichkeiten stellen Modelle stets vereinfachte Abbildungen der realen Verhältnisse dar, und Schwerpunkte sowie Vereinfachungsannahmen der verschiedenen Entwicklungen sind entsprechend ihrer Einsatzgebiete konzipiert. Eine Simulation, welche die raumaufgelösten Prozesse innerhalb des Stacks mitsamt seiner Umgebungsbedingungen vollständig detailliert erfasst, ist bis zum heutigen Tage nicht publiziert. Die Ursache dafür liegt zum einen in der Unkenntnis des kompletten Parametersatzes, zum anderen in der immensen Rechenkapazität, die dafür benötigt würde. Aus demselben Grund erweisen sich kommerzielle Tools für die Abbildung des konkreten Problems als unzureichend. Zur gezielten Unterstützung der Stackentwicklung ist vielmehr eine individuelle Modellbildung notwendig.
Folglich erweist sich ein hoher Entwicklungsaufwand als erforderlich, weshalb sich die Simulation auf den aktiven Stackbereich beschränkt. Dabei ist die Verteilung von Temperaturfeldern, Gasströmung und Stoffmengen innerhalb der dreidimensionalen Gesamtstruktur und ihr Einfluss auf die Stackperformance von besonderem Interesse. Mechanismen wie Ionentransport, elektrische Widerstände, Strömungseigenschaften der Gase innerhalb der Kanäle, konvektiver Wärmeaustausch werden durch Parameter erfasst, die als gegeben vorausgesetzt oder durch experimentelle Daten ermittelt werden. Die vielseitige Einsetzbarkeit des Modells für verschiedene Varianten des Stackdesigns verlangt zusätzlich eine abstrahierte Behandlung der Strömungsmechanismen. Die Generation der homogenisierten Modelle erweist sich hierbei als sinnvoller Ansatz, der umfangreich dokumentiert ist. Abgesehen von wenigen Ausnahmen beschränkt sich die Strömungssimulation allerdings auf eindimensionale Kanalstrukturen. Erweiterte Betrachtungen sind lediglich bei Modellen zu finden, welche sich mit reinen Strömungsproblematiken befassen, wie sie in den externen Manifolds vorliegen. Einen weiteren Aspekt in diesem Zusammenhang stellt die robuste und effiziente numerische Implementierung der Bilanzgleichungen dar. Diese Problematik findet innerhalb der Vielfalt der Publikationen nur selten Erwähnung, obwohl sie in der numerischen Fachliteratur belegt ist und sich ebenso durch Simulationen deutlich nachweisen lässt.
Die Schwerpunkte der Modellentwicklung liegen somit darin, eine allgemeine Formulierung der Strömungsmechanismen in vorhandene Systeme von Bilanzgleichungen zu integrieren. Zudem ist eine nur gering rechenintensive Umsetzung zu erzielen, welche unabhängig vom konkreten Anwendungsfall oder Designtyp eine stabile Lösung garantiert. Angestrebt wird hierbei eine Implementierung innerhalb des Finite-Elemente-Programmes DiffPack, welches einerseits viele Freiheitsgrade bezüglich der verwendeten Differentialgleichungen und Lösungsalgorithmen bietet, andererseits jedoch vom Nutzer Quellcodeprogrammierung und ausgeweitete Kenntnisse der zugrunde liegenden wissenschaftlichen Grundlagen verlangt. Problemstellungen, welche mit Hilfe dieses Werkzeuges zu analysieren sind, betreffen Temperaturverteilung im Zellstapel unter idealen und realistischen Umgebungsbedingungen, Auswirkungen realistischer Gasverteilung innerhalb einfacher und komplexer Strömungsstrukturen und die Optimierung verschiedener Ein-

flussgrößen hinsichtlich einer verbesserten Stackleistung. Da eine isolierte Abbildung des aktiven Stackbereiches einem Zugang zu den tatsächlichen Betriebsverhältnissen Grenzen setzt, ist der Entwurf von Konzepten zur Gewinnung und Verwertung von Informationen bezüglich der Bedingungen in der Stackumgebung zwingend.
Die Überprüfung der Richtigkeit von Modellannahmen und die Korrektur effektiver Parameter stellt eine weitere dringliche Erfordernis dar. Die Auswertung von Messdaten ist hierbei allerdings durch Probleme aufgrund der Vielzahl an unbekannten Parametern gekennzeichnet. Daher ist es sinnvoll, im Sinne eines Informationsaustausches vereinfachte Betriebsbedingungen zu schaffen wie zum Beispiel die thermische Isolierung des Zellstapels oder die Untersuchung von wenigen Zellen, um Einflüsse der vertikalen Strömungsungleichverteilung zu verringern. Neben der Abbildung von Grenzfällen oder isolierten Mechanismen besteht eine der abschließenden Aufgaben der Simulation, unbekannte Größen wie die Richtigkeit von Parameterannahmen oder die Umgebungsbedingungen sowie die grundlegende Validität der Modellgleichungen und ihrer Umsetzung zu erproben.

3. Material und Methoden

3.1. Homogenisierte Modellierungsansätze

Simulationen, die auf einer Homogenisierung der thermischen, elektrischen und elektrochemischen Mechanismen beruhen, bilden eine interessante Möglichkeit, die Modellkomplexität drastisch zu reduzieren. Der Begriff Homogenisierung bedeutet, dass das Verhalten makroskopischer physikalischer Variablen ohne räumliche Auflösung von Strukturdetails der zugrunde liegenden Geometrie untersucht wird. Die Interpretation dieses Modellierungsanspruches führt auf sehr unterschiedliche Methoden. Neben der vergröberten Bilanzierung phänomenologischer Größen liefern Verfahren wie die Volumenmittelung analytische Instrumente zur Bestimmung exakter Gleichungs- und Parametersätze. Um eventuell unzulässige Vereinfachungsannahmen der verwendeten Modellansätze identifizieren zu können, wird sich in der Darstellung dieses Abschnittes auf die Methode der lokalen Volumenmittelung bezogen. Hier werden die Simulationsgrößen als Integralmittel inhomogener Mikrofelder gedeutet. Das bedeutet, die Modellbildung und Simulation finden auf einer höheren Geometrieebene statt.
Im Bereich der Brennstoffzellensimulation stellt die Einheitszelle in vielen Fällen eine sinnvolle makroskopische Struktureinheit dar, über welcher sowohl effektive Materialparameter als auch gemittelte Feldvariablen definiert sind. Somit stellen Temperatur, elektrisches Potential, Strömungsgeschwindigkeit der Gase durch die Kanäle Feldgrößen über einer kontinuierlichen Geometrie dar. In vielen Modellen wird der Festkörperstrukturverbund als Schichtsystem des Interkonnektor-, Elektroden- und Elektrolytmaterials aufgefasst, die Gaskanäle hingegen als poröses Material. In dem folgenden Abschnitt werden einige grundlegende Bilanzierungsansätze im Detail vorgestellt.

Konzept der lokalen Volumenmittelung

Ein tiefer gehendes Verständnis der vorliegenden Modellgleichungen und die Erschließung weitreichender Instrumentarien zur Ermittlung effektiver Parameter wird durch die Methode der lokalen Volumenmittelung ermöglicht. Eine hinreichend präzise analytische Darstellung dieses Verfahrens ist in der Literatur zur Strömung durch poröse Medien dokumentiert (siehe zum Beispiel Whitaker). Die zugrunde liegenden Annahmen können allerdings ohne weiteres auf die Brennstoffzelle übertragen werden.
Charakteristisch für die Theorie poröser Strömungsstrukturen ist die Existenz zweier

Phasen: der Fluidphase, die hier zugunsten einer einheitlichen Notation mit (gas) bezeichnet sei, und der Festkörperphase (sol) (mit den dazugehörigen Volumina $V^{(gas)}$ und $V^{(sol)}$). Der Fluidphase können im Fall der planaren Hochtemperaturbrennstoffzelle die Gaskanäle zugeordnet werden. Grundlage der Theorie bildet die Assoziation jedes Punktes $\mathbf{x}$ der Geometrie mit einem umgebenden Volumen $V(\mathbf{x}) = V^{(gas)}(\mathbf{x}) \cup V^{(sol)}(\mathbf{x})$. Zugewiesen wird dabei der Wert einer über diesem Volumen gemittelten lokalen Funktion $\psi^{(loc)}$ durch

$$\psi|_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V(\mathbf{x})} \int_{V^{(gas)}(\mathbf{x})} \psi^{(loc)}(\mathbf{x} + \mathbf{y}_{(gas)}) dV_y, \tag{3.1}$$

wobei der Punkt $\mathbf{x}+\mathbf{y}_{(gas)}$ sich innerhalb der Umgebung $V^{(gas)}(\mathbf{x})$ befindet. ψ sei hierbei eine Funktion über der Fluidphase wie zum Beispiel die Strömungsgeschwindigkeit. Zudem ist die Definition des intrinsischen Mittels von Bedeutung, das für eine allgemeine Funktion ψ durch

$$\psi^{(gas)}|_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V^{(gas)}(\mathbf{x})} \int_{V^{(gas)}(\mathbf{x})} \psi^{(loc)}(\mathbf{x} + \mathbf{y}_{(gas)}) dV_y \tag{3.2}$$

gegeben sei, und das den Modellvariablen über der Gasphase entspricht. Um instrinsisches und lokales Volumenmittel ins Verhältnis zu setzen und somit zwischen Gaseigenschaften und Quelltermen über der Gesamtgeometrie zu vermitteln, ist die Definition von Strukturfaktoren $v_f^{(gas)}$ bei

$$v_f^{(gas)} = \frac{V^{(gas)}}{V} \tag{3.3}$$

sinnvoll. Es gilt demnach

$$\psi = v_f^{(gas)} \psi^{(gas)}. \tag{3.4}$$

Wesentlich für die Ermittlung der homogenisierten Bilanzgleichungen ist die Behandlung von konvektiven Termen. Als sehr hilfreich erweisen sich die Theoreme der lokalen Volumenmittelung, die hier für eine skalare Variable ψ und eine beliebige vektorwertige Funktion b aufgeführt sind:

$$\frac{1}{V} \int_V \nabla \psi^{(loc)} dV = \nabla \psi + \frac{1}{V} \int_{A^{(sol/gas)}} \psi^{(loc)} \mathbf{N} dA \tag{3.5}$$

$$\frac{1}{V} \int_V \nabla \cdot b^{(loc)} dV = \nabla \cdot b + \frac{1}{V} \int_{A^{(sol/gas)}} b^{(loc)} \cdot \mathbf{N} dA \tag{3.6}$$

(vergleiche Kaviany, Kap.2.7.2). $A^{(sol/gas)}$ bezeichne hierbei die Kontaktfläche zwischen Fluid und Festkörper, deren Normale $\mathbf{N}$ in die Fluidphase hineinzeigt.
Auf analogem Weg können Bilanzvariablen über dem Festkörperstrukturverbund definiert werden. Im Allgemeinen wird bei der Brennstoffzellensimulation als Homogenisierungseinheit das gesamte Volumen der Einheitszelle $V^{(uc)}$ genutzt, welches formal mit

dem Volumen V gleichgesetzt werden kann. Es gilt demnach $V = V^{(sol)}$. Berücksichtigt man nun die Tatsache, dass sich der Festkörperstrukturverbund aus mehreren Komponenten unterschiedlicher Eigenschaften zusammensetzt, und das Volumen V somit in einzelne Teilvolumina V_n gegliedert ist, so wird der Charakter der effektiven Modellvariablen deutlich. Bezeichne ψ_n die über dem Volumen der n-ten Zellkomponente gemittelte Eigenschaft

$$\psi_n|_{\mathbf{x}} := \frac{1}{V_n(\mathbf{x})} \int_{V_n(\mathbf{x})} \psi^{(loc)}(\mathbf{x}+\mathbf{y}) dV_{n,y}, \tag{3.7}$$

so kann durch die Konvention

$$\psi = \sum_n \frac{V_n}{V} \psi_n \tag{3.8}$$

eine der typischen Berechnungsvorschriften für effektive Parameter begründet werden. Wie ersichtlich wird, sind bei der Arbeit über gemittelten Größen Normierungsfaktoren äußerst entscheidend, welche den Zusammenhang zwischen den realen über physikalischen Geometrieeinheiten definierten und den auf das Gesamtvolumen bezogenen Modellvariablen herstellen. Die konkreten Formelsätze werden im Folgenden exemplarisch für die elektrische Bilanz hergeleitet und genauer erläutert.

Elektrische Bilanz

Die lokalen elektrochemischen Prozesse, welche die Ursachen für Spannungsunterschiede und Stromfluss bilden, sind durch Unstetigkeiten geprägt. Die wesentlichen Mechanismen laufen an den Kontaktflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden auf Anoden- und Kathodenseite ab, wodurch an dieser Grenzschicht eine Änderung der theoretisch erreichbaren Maximalspannung verursacht wird. Dort kommt es demnach zu einem Sprung des lokalen Potentials, der hier vereinfacht über einer allgemeinen aktiven Fläche $A^{(act)}$ innerhalb des Homogenisierungsvolumens zusammengefasst wird:

$$\triangle U^{(el,loc)}|_{A^{(act)}} = U^{(loc)}_{Nernst} - R^{(pol)} \mathbf{j}^{(el,loc)} \cdot \mathbf{N} \tag{3.9}$$

(vergleiche Ferguson [39]). Die Spannungsverluste werden hierbei durch die entsprechenden spezifischen Polarisationswiderstände charakterisiert und formal in $R^{(pol)}$ zusammengefasst. Im Inneren des Zellvolumens sind lediglich ohmsche Verluste durch elektrische und ionische Widerstände relevant:

$$j_z^{(el,loc)} = -\sigma_{zz}^{(el,loc)} \frac{\partial}{\partial z} U^{(el,loc)}. \tag{3.10}$$

Das elektrische Potential als homogenisierte Modellvariable ist im Gegensatz zu der lokalen Größe durch einen kontinuierlichen Gradienten charakterisiert. Interpretiert man die aktive Fläche als beidseitige innere Phasengrenze, so kann analog zu den Theoremen

der lokalen Volumenmittelung die folgende Identität hergeleitet werden:

$$\nabla U^{(el)} = \frac{1}{V^{(uc)}} \int_{V^{(uc)}} \nabla U^{(el,loc)} dV + \frac{1}{V^{(uc)}} \int_{A^{(act)}} \triangle U^{(el,loc)} e_z dA. \tag{3.11}$$

Dabei bezeichne e_z den Einheitsvektor in Höhenrichtung. Damit folgt für den Spannungsgradienten in Höhenrichtung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} U^{(el)} &= \frac{1}{V^{(uc)}} \int_{V^{(uc)}} \frac{\partial}{\partial z} U^{(el,loc)} dV + \frac{1}{V^{(uc)}} \int_{A^{(act)}} \triangle U^{(el,loc)} dA \\ &\equiv -\frac{1}{\sigma_{zz}^{(el)}} \frac{1}{V^{(uc)}} \int_{V^{(uc)}} j_z^{(el,loc)} dV + \frac{1}{h_{uc}} \frac{1}{A} \int_{A^{(act)}} U_{Nernst}^{(loc)} dA \end{aligned} \tag{3.12}$$

Der Parameter h_{uc} entspricht hierbei der Höhe einer Wiederholeinheit, die aus dem Quotienten zwischen Querschnittsfläche A und Einheitszellenvolumen $V^{(uc)}$ gewonnen wird. Mittels der Einführung einer effektiven elektrischen Leitfähigkeit $\sigma_{zz}^{(el)}$ können Spannungsverluste durch elektrische Ausgleichsströme über den aktiven Flächen und im Inneren des Zellvolumens zusammengefasst behandelt werden. Die Homogenisierungsvorschrift wird somit auf die Ermittlung effektiver Variablen verlagert, und es ergibt sich der Zusammenhang:

$$\begin{aligned} j_x^{(el)} &= -\sigma_{xx}^{(el)} \frac{\partial}{\partial x} U^{(el)} \\ j_y^{(el)} &= -\sigma_{yy}^{(el)} \frac{\partial}{\partial y} U^{(el)} \\ j_z^{(el)} &= -\sigma_{zz}^{(el)} \left(\frac{\partial}{\partial z} U^{(el)} - \frac{1}{h_{uc}} U_{Nernst} \right). \end{aligned} \tag{3.13}$$

(vergleiche Østenstad). Die Nernst-Spannung wird hier als flächenbezogen gemittelte Größe interpretiert. Durch Forderung der Quellenfreiheit an die elektrischen Stromdichte wird die elektrische Bilanz hergestellt:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}^{(el)} = 0. \tag{3.14}$$

In vielen Anwendungsfällen sind aufgrund einer sehr guten Leitfähigkeit über die Zellebene keine signifikanten Potentialgradienten über die Querschnittsfläche nachweisbar. Damit stellt die Berechnung von Ausgleichsströmen über die Zellebene keinen Informationsgewinn dar, die elektrische Stromdichte reduziert sich auf die letzte Komponente.
Typisch für die Modellgleichungen ist, dass Korrelationen, die analytisch nur bedingt auszuwerten sind wie hier die elektrische Leitfähigkeit, in effektive Parameter gefasst werden. Die Ermittlung der Parametersätze für die homogenisierte Darstellung bestimmt damit die Qualität der Simulation. In dieser Arbeit wird das Einlesen experimentell ermittelter Daten bevorzugt, wodurch ein hoher realistischen Bezug gewährt werden kann. Der Zugang zu Messergebnissen ist demnach eine dominierende Rahmenbedingung für die Simulationsarbeit.

Stoffstrombilanz

Durch Kenntnis der lokalen Stromdichteverteilung können Aussagen über die reaktiven Prozesse innerhalb des aktiven Bereiches getroffen werden. Eine Akkumulation der Stoffmenge einer Komponente innerhalb eines Teilvolumens wird nicht nur durch die chemischen und elektrochemischen Reaktionen, sondern auch durch konvektiven/ diffusiven Stofftransport über die Bilanzgrenzen bewirkt (vergleiche Welty [91], Kap. 25, Baehr [12], Kap. 3.2.2.2). Die Stoffstromdichte misst hierbei die konvektiv und diffusiv transportierten Stoffmengen:

$$\dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)} = \mathbf{j}_k^{(gas)} + X_k^{(gas)} n^{(gas)} \mathbf{u}^{(gas)}. \tag{3.15}$$

$\mathbf{j}_k^{(gas)}$ bezeichne hierbei die Stoffstromdichte durch Stoffdiffusion, $X_k^{(gas)} n^{(gas)} \mathbf{u}^{(gas)}$ die Stoffstromdichte durch Konvektion mit Strömungsgeschwindigkeit $\mathbf{u}^{(gas)}$, $X_k^{(gas)}$ den Molenbruch der Komponente k und $n^{(gas)}$ die Gaskonzentration. Aufgrund der Dominanz konvektiver Mechanismen innerhalb der Brennstoffzelle wird in den meisten Modellen auf eine Bilanzierung von Stofftransport durch Diffusion verzichtet.
Die Reaktionensmechanismen, die zu einem Umsatz von Stoffmengen und damit zur Änderung der Gaszusammensetzung beitragen, laufen allerdings nicht in jedem Fall innerhalb des Gasvolumens ab. Die Wasserstoffoxidation findet beispielsweise an den Elektroden statt. Werden alle anderen Reaktionen unterdrückt, so gilt für die lokale Stoffstromdichte $\dot{\mathbf{n}}_k^{(loc)}$ innerhalb des Gasvolumens

$$\nabla \cdot \dot{\mathbf{n}}_k^{(loc)} = 0, \tag{3.16}$$

und die Umsätze werden an den Kontaktflächen zwischen Elektroden und Elektrolyt gemessen. Der über diese Grenzen verlaufende Stofftransport ist identisch zu:

$$\dot{\mathbf{n}}_k^{(loc)} \cdot \mathbf{N}|_{A^{(act)}} = \nu_k^{(oxi)} \frac{j_z^{(el,loc)}}{2F} \tag{3.17}$$

(vergleiche Ferguson). Dabei bezeichne $\nu_k^{(oxi)}$ den stöchometrischen Koeffizienten. Der Stoffstrom über die aktive Fläche kann dem über die Kontaktfläche zwischen Festkörper und Gasen gleichgesetzt werden. Somit ergibt sich aus der lokalen Volumenmittelung unter Berücksichtigung der Flächenausrichtung

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^{(uc)}} \int_{V^{(gas)}} \nabla \cdot \dot{\mathbf{n}}_k^{(loc)} dV &= v_f^{(gas)} \nabla \cdot \dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)} + \frac{1}{V^{(uc)}} \int_{A^{(sol/gas)}} \dot{\mathbf{n}}_k^{(loc)} \cdot \mathbf{N} dA \\ &= v_f^{(gas)} \nabla \cdot \dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)} - \nu_k^{(oxi)} \frac{1}{h_{uc}} \frac{1}{A} \int_{A^{(act)}} \frac{j_z^{(el,loc)}}{2F} dA. \end{aligned} \tag{3.18}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Transportmechanismen lokal durch Stoffdiffusion dominiert sind, ist diese Gleichung für eine beliebige Reaktionskinetik in Abschnitt 3.2 analytisch behandelt. Im Fall der Hochtemperaturbrennstoffzelle sind zudem Shift-Reaktion

und Methanreformierung zu berücksichtigen. Eingebunden in die volumengemittelten Bilanzen ergeben sich die folgenden Modellgleichungen:

$$\nabla \cdot \dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)} = \frac{1}{v_f^{(gas)}} \sum_r \nu_k^{(r)} \dot{R}^{(r)}, \tag{3.19}$$

wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffoxidation ersatzweise auf die volumengemittelte elektrische Stromdichte Bezug nimmt:

$$\dot{R}^{(oxi)} = \frac{1}{h_{uc}} \frac{j_z^{(el)}}{2F}. \tag{3.20}$$

Die Geschwindigkeiten der wasserstoffproduzierenden Reaktionen werden in den unterschiedlichen Modellen auf Grundlage verschiedener Berechnungsvorschriften bestimmt. Ein Ansatz, der hier zudem zu erwähnen ist, besteht in der Annahme, dass sich für Shift-Reaktion und Reformierung ein gemeinsames chemisches Gleichgewicht einstellt.

Thermische Bilanzen

Die vorgestellten Techniken der homogenisierten Modellbildung bei der Behandlung absoluter und konvektiver/diffusiver Terme finden bei den thermischen Bilanzen Anwendung. Die Temperaturfeldberechnung reduziert sich unter den gegebenen Voraussetzungen auf die Bilanzen der Festkörperstruktur und der Gase über gemittelten Temperaturfeldern $T^{(sol)}$ und $T^{(gas)}$. Aufgrund des zweidimensionalen Charakters der homogenisierten Strömungsprozesse finden Wärmeleitung und konvektiver Wärmetransport innerhalb der Gase nur über die Querschnittsfläche Berücksichtigung. Die Temperaturverteilung im Festkörper wird dominiert durch dreidimensionale Wärmeleitung und Wärmeabgabe an die Umgebung, sowie durch Wärmeaustausch zwischen allen Medien. Die thermischen Bilanzen, die sich an dem Modell von Rechenauer orientieren, können unter Vereinfachungsannahmen ebenso aus den volumengemittelten Gleichungen hergeleitet werden. Es ergibt sich für Festkörper und Gase folgende Bilanz:

Festkörper:

$$-\nabla\left(\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)}\right) + \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}} \sum_{gas} \alpha^{(gas/sol)} (T^{(sol)} - T^{(gas)}) = \dot{q}^{(react)} + \dot{q}^{(el)} \tag{3.21}$$

Gase:

$$-v_f^{(gas)} \frac{\partial}{\partial L}\left(k^{(gas)} \frac{\partial}{\partial L} T^{(gas)}\right) + v_f^{(gas)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} C_p^{(gas)} \cdot \nabla T^{(gas)}$$
$$+ \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}} \alpha^{(gas/sol)} \left(T^{(gas)} - T^{(sol)}\right) = 0. \tag{3.22}$$

Hierbei bezeichne $\mathbf{k}^{(sol)}$ die effektive Wärmeleitfähigkeit im Festkörper, $k^{(gas)}$ die Wärmeleitfähigkeit in Strömungsrichtung L und $C_p^{(gas)}$ die molare Wärmekapazität des Gasgemisches. Entscheidend für die Bilanz sind zudem der Wärmeübergangskoeffizient zwischen beiden Medien $\alpha^{(gas/sol)}$ und die Wärmequellen $\dot{q}^{(react)}$ und $\dot{q}^{(el)}$, die innerhalb der Festkörperstruktur bilanziert werden. Finden Porenkörper Einsatz, die entgegen der Hauptströmungsrichtung durchlässig sind, so sind die Wärmeströme durch Wärmeleitung der Gase entsprechend zweidimensional zu betrachten, es gilt die Bilanzgleichung

$$- v_f^{(gas)} \frac{\partial}{\partial x}\left(k^{(gas)} \frac{\partial}{\partial x} T^{(gas)}\right) - v_f^{(gas)} \frac{\partial}{\partial y}\left(k^{(gas)} \frac{\partial}{\partial y} T^{(gas)}\right) + v_f^{(gas)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} C_p^{(gas)} \cdot \nabla T^{(gas)}$$
$$+ \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}} \alpha^{(gas/sol)} \left(T^{(gas)} - T^{(sol)}\right) = 0. \tag{3.23}$$

Die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Festkörper stellt ein analoges Problem zur Ermittlung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit dar. Durch Interpretation der thermischen Widerstände aller Brennstoffzellenkomponenten als in Reihe oder parallel geschaltene Elemente kann ein Zugang zur Gewinnung der Datensätze erschlossen werden (vergleiche Karoluissen, Stiller). Die Wärmequellen im Festkörper setzen sich zusammen aus der Reaktionswärme $\dot{q}^{(react)}$ und der Verlustwärme durch elektrische Dissipation $\dot{q}^{(el)}$. Da die wesentlichen elektrochemischen Prozesse auf der Oberfläche der Festkörperstruktur ablaufen, ist die Wahl dieses Ansatzes durchaus berechtigt. Durch Bilanzierung aller volumengemittelten Größen wird die Wahl der Quellterme

$$\dot{q}^{(react)} = - \sum_{r \neq (Oxi)} \dot{R}^{(r)} \triangle_R H^{(r)} - \dot{R}^{(oxi)} T^{(sol)} \triangle_R S^{(oxi)}, \tag{3.24}$$

$$\dot{q}^{(el)} = j_z^{(el)} \frac{U_{Nernst}}{h_{uc}} - j^{(el)} \cdot \nabla U. \tag{3.25}$$

motiviert.
Des Weiteren fasst ein makroskopischer Wärmeübergang zwischen beiden Medien Effekte zusammen, die aus Wechselwirkungen von Festkörper und den Gasen an der Kanalwand entstehen. Der konvektive Wärmeübergang wird hierbei mittels des Wärmeübertragungskoeffizienten

$$\alpha^{(gas/sol)} = \frac{k^{(gas)} Nu}{D_h} \tag{3.26}$$

beschrieben (abhängig von der Nusselt-Zahl Nu, der Wärmeleitfähigkeit des Gases $k^{(gas)}$ und dem hydraulischen Durchmesser des Kanals D_h, vergleiche Rechenauer). Die analytische Herleitung und Kritikpunkte dieses Ansatzes sind äußerst komplex und werden in Kapitel 3.2 genauer aufgeführt.

3.2. Strömung durch poröse Medien

Die Modellierung des Brennstoffzellenstack über einer einheitlichen Geometrie verlangt neben einer Homogenisierung des Festkörperstrukturverbundes die Berücksichtigung reaktiver Strömungsprozesse der Gase beziehungsweise der Wechselwirkung physikalischer, elektrischer und chemischer Prozesse von Gasen und Festkörper. Hinsichtlich einer adäquaten Formulierung von Modellvariablen und effektiven Parametern liefert die Theorie der Strömung durch poröse Medien wichtige Anhaltspunkte. Grundlegende Gleichungen und analytische Modelle sowie empirische Ansätze werden deshalb kurz vorgestellt.

Geometrieparameter

Die Theorie der Strömung durch poröse Medien umfasst eine Vielzahl an Problemtypen, die im Gegensatz zur klassischen Strömungsmechanik nicht nur durch die Eigenschaften des strömenden Fluides, sondern auch signifikant durch die Struktur des porösen Materials klassifiziert sind. Deshalb werden zunächst einige wesentliche Begriffe zur Beschreibung des Porenkörpers eingeführt.
Viele Modelle verwenden als quantitatives geometrisches Maß die *Porosität* ε, das Verhältnis des Volumens der durchströmten Hohlräume und zum äußeren Volumen des porösen Körpers. Bezogen wird sich bei der Berechnung des durchströmten Volumens lediglich auf die miteinander zusammenhängenden Poren, nicht jedoch auf isolierte Hohlräume. Im Fall starrer Körper ist die Porosität unabhängig von Druckänderungen, bei elastischen Körpern wird ein Gradient $\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \neq 0$ berücksichtigt.
Eine wesentliche Eigenschaft spherischer Porenstrukturen liefert der *Porendurchmesser* d, der häufig als stochastische Größe interpretiert wird.
Eine dimensionslose Größe stellt die Eigenschaft der *Turtuosität* τ dar. Diese ist ursprünglich kinematisch definiert und setzt den real zurückgelegten Weg eines Fluidteilchens zum Abstand zwischen Ein- und Ausströmrand ins Verhältnis. Für Modelle mit vereinfachter Porenstruktur ist unter Kenntnis der sich ausbildendenden Strömung ebenso eine geometrische Interpretation möglich.
Weitere Unterscheidungen nach der realen Porenstruktur sowie statistischen Parametern wie der Porengrößenverteilung sind möglich. Darauf wird in Scheidegger, Kap.1.1 genauer eingegangen.

Die Darcy-Gleichung und heuristische Erweiterungen

Ein grundlegendes Konzept der makroskopischen Beschreibung von Strömungsprozessen in porösen Medien geht auf die Arbeiten von Henry Darcy (1856) zurück. In seinen Experimenten untersuchte er das Strömungsverhalten eines inkompressiblen Fluides durch ein feinporiges Filterbett. Ihm gelang der Nachweis einer linearen Beziehung zwischen

Druckverlust und Oberflächengeschwindigkeit für laminare Strömung, welche als Darcy-Gesetz bekannt ist:

$$\mathbf{u}_D = -\frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}} \cdot \nabla p^{(gas)}. \tag{3.27}$$

Die Oberflächengeschwindigkeit $\mathbf{u}_D$, die messbare Geschwindigkeit vor Eintritt in eine Füllkörpersäule, kann aufgrund der Kontinuität als mittlere verdünnte Strömungsgeschwindigkeit durch das poröse Material aufgefasst werden. Der Term $\frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}}$ ist in dieser Gleichung als Strömungswiderstand zu verstehen. Dieser entsteht durch Scherkräfte der Poren des durchströmten Filters auf das Fluid und ist durch die Struktureigenschaften des porösen Materials (der Permeabilität $\kappa^{(gas)}$) und durch die Strömungseigenschaften des Fluides (der dynamischen Viskosität $\mu^{(gas)}$) charakterisiert. Bei isotropen Geometrien entspricht $\kappa^{(gas)}$ einem Skalar, weitaus häufiger jedoch treten anisotrope Materialeigenschaften auf. In diesem Fall ist die Permeabilität als Eigenschaftstensor zu verstehen:

$$\kappa^{(gas)} = \begin{pmatrix} \kappa_{11}^{(gas)} & \kappa_{12}^{(gas)} & \dots \\ \kappa_{21}^{(gas)} & \kappa_{22}^{(gas)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{3.28}$$

Im orthotropen Material (Ausrichtung der Porenkörper in zueinander orthogonale Achsen) weist der Permeabilitätstensor symmetrische Struktur auf, es gilt $\kappa_{ij}^{(gas)} = \kappa_{ji}^{(gas)}$. Verläuft die Porenstruktur parallel zu den Achsen des zugrundeliegenden Koordinatensystems, so kann die Permeabilität durch die diagonalen Einträge beschrieben werden: $\kappa_{ij}^{(gas)} = \delta_{ij}\kappa_i^{(gas)}$.

Die Darcy-Gleichung unterliegt hohen Einschränkungen. Ungeklärt bleibt zum einen die Ermittlung des Tensors $\kappa^{(gas)}$. Auf diese Problematik soll in den folgenden Abschnitten eingegangen werden. Des Weiteren beschränkt sich die Gültigkeit der linearen Beziehung zwischen Druckgradient und Strömungsgeschwindigkeit auf die Fälle einer langsamen, laminaren Strömung, welche durch die Porenreibung dominiert wird. Häufige Anwendung findet die Darcy-Gleichung in der Hydrologie, zum Beispiel bei der Modellierung von Grundwasserströmung.
Für die meisten technischen Anwendungsfälle ist die Darcy-Gleichung in ihrer ursprünglichen Form jedoch ungeeignet. So belegen Experimente, dass für Strömungen hoher Reynolds-Zahl der Zusammenhang zwischen Druckverlust und mittlerer Strömungsgeschwindigkeit durch ein lineares Gesetz nicht befriedigend beschrieben ist. Eine einfache nichtlineare Erweiterung des Darcy-Ansatzes geht auf die Strömungsbeschreibung von Forchheimer (1901) zurück:

$$-\nabla p^{(gas)} = \left(\left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1} \mu^{(gas)} + \beta \frac{\rho^{(gas)}}{2} |\mathbf{u}_D| \right) \cdot \mathbf{u}_D. \tag{3.29}$$

Die lineare Komponente $\left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1}\mu^{(gas)}\cdot\mathbf{u}_D$ stellt den bereits diskutierten Druckverlust durch Porenreibung des Fluides dar. Der quadratische Term $\beta\frac{\rho^{(gas)}}{2}|\mathbf{u}_D|\cdot\mathbf{u}_D$ beschreibt Trägheitswiderstände des Fluides, wie sie durch interne Druckverluste bei Querschnittsänderungen und Störwirkungen der Porenstruktur entstehen. Es ist leicht ersichtlich, dass die nichtlineare Erweiterung vernachlässigbar klein ist für Strömungen niedriger Reynolds-Zahl, die insbesondere bei feinporigen Medien zu beobachten sind.

Die Brinkman-Erweiterung

Einen Zusammenhang zur klassischen Strömungsmechanik stellt die Erweiterung nach Brinkman (1947) dar. Er beschäftigte sich mit der Beschreibung von Durchströmung und Umströmung hochporöser Körper durch die Kopplung von Darcy- und Stokes- Gleichung, und er wies dabei unzulässige Diskontinuitäten der Geschwindigkeitsfelder am Rand des porösen Materials nach. Seinen Arbeiten zufolge sei die Wechselwirkung einzelner Fluidteilchen untereinander durch Scherspannungen im Inneren des durchströmten Körpers nicht signifikant im Vergleich zum Porenwiderstand, also der Wechselwirkung zwischen Fluidteilchen und Porenkörper. Es überwiege jedoch die Haftreibung den Darcy-Term aufgrund hoher Geschwindigkeitsgradienten in den Poren des Randgebietes. Somit ginge am Rand die Darcy-Gleichung in die Stokes-Gleichung über. Dieser Zusammenhang wird durch die Brinkman-Gleichung wiedergegeben:

$$\mu^{(gas)}\left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1}\cdot\mathbf{u}_D+\nabla p^{(gas)} \;=\; \tilde{\mu}^{(gas)}\nabla^2\mathbf{u}_D. \tag{3.30}$$

Der Term $\tilde{\mu}^{(gas)}\nabla^2\mathbf{u}_D$ beschreibt dabei die Reibungskräfte zwischen den benachbarten Fluidteilchen verschiedener Poren. Dabei wird eine effektive Viskosität $\tilde{\mu}^{(gas)}$ berücksichtigt, die der Tatsache Rechnung trägt, dass die Strömungsgeschwindigkeit $\mathbf{u}_D$ über einem Gebiet definiert ist, das neben der Fluidphase auch die entsprechenden Porenkörper enthält.
Mit der Interpretation von $\mathbf{u}_D$ als über die poröse Struktur gemittelte Größe kann ein Zusammenhang zu den strömungsmechanischen Bilanzen hergestellt werden. Zu unterscheiden sind interne Effekte der Strömung, die durch die Brinkman-Erweiterung modelliert werden gegen die Wechselwirkungen zwischen dem Fluid und den Poren, die sich durch eine gemittelte Geschwindigkeit nur indirekt darstellen lassen. Der Druckverlust $\mu^{(gas)}\left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1}\cdot\mathbf{u}_D$, der diese Effekte beschreibt, nimmt die Rolle einer Volumenkraft über einer homogenisierten Geometrie ein. Bei einer sehr groben Porenstruktur, also $\kappa_{ij}^{(gas)}\to\infty$ und $\varepsilon\to 1$, geht die Brinkman-Gleichung in die klassische Stokes-Gleichung über, es liegt der Fall einer schleichenden reibungsbehafteten Strömung vor. Bei einer sehr feinen Porenstruktur, also $\varepsilon\ll 1$, überwiegt die Porenreibung. Die Wechselwirkung der Fluidteilchen gegeneinander und die Wandreibungseffekte nehmen eine untergeordnete Rolle ein, und die Darcy-Gleichung stellt einen sinnvollen Modellierungsansatz dar.

Modelle zur Ermittlung der Permeabilität

Die Gültigkeit der Darcy-Gleichung kann für einzelne Fälle durch analytische Lösungen der Navier-Stokes-Gleichungen belegt werden. Auf dieser Herangehensweise basieren die Kapillarenmodelle, welche eine inkompressible, ausgebildete Strömung voraussetzen. Der poröse Körper wird hierbei aufgefasst als ein Volumenelement, welches horizontal durch viele kleine Rohre durchzogen ist. Als Porengeschwindigkeit wird die mittlere Rohrgeschwindigkeit definiert. Somit verhalten sich Porengeschwindigkeit $\mathbf{u}_P$ und Darcy-Geschwindigkeit $\mathbf{u}_D$ gemäß der Dupuit-Forchheimer-Relation: $\varepsilon \mathbf{u}_P = \mathbf{u}_D$.
Der einfachste Fall ist bei parallel verlaufenden Rohrstrukturen gleichmäßigen Durchmessers gegeben, wobei die Hagen-Pouseille-Gleichung eine analytische Lösung der Strömungsgleichungen im Fall kleiner Reynoldszahlen bei vernachlässigbaren Eintrittseffekten liefert. Nach dem Darcy-Gesetz und unter Berücksichtigung der Dupuit-Forchheimer-Relation verhält sich die Permeabilität gemäß

$$\kappa_{ij}^{(gas)} = \frac{\varepsilon d^2}{32}. \tag{3.31}$$

Scheidegger (1955) lieferte in seinen *Reihenschaltungsmodellen* eine alternative Beschreibung der geometrischen Strukturen, wobei eine Strömung durch Rohre mit einem über der Rohrlänge veränderlichem Querschnitt betrachtet wird. Kinematische Eigenschaften der Strömung werden somit erfasst, und es wird die Eigenschaft der Turtuosität τ als variable Größe eingeführt.
Eine Beschreibung der Strömung durch Partikelpackungen wird durch die Hydraulische-Radius-Theorie geliefert, die auf Carman (1937) zurückgeht und auch als *Carman-Kozeny-Theorie* bekannt ist. Der hydraulische Radius einer beliebigen Struktur ist dabei definiert durch

$$d_h = \frac{4V^{(gas)}}{A^{(sol/gas)}} = \frac{4\varepsilon}{A_0\,(1-\varepsilon)}, \tag{3.32}$$

wobei mit $V^{(gas)}$ das Porenvolumen und mit $A^{(sol/gas)}$ die Porenoberfläche bezeichnet ist, A_0 entspricht der spezifischen Oberfläche bezogen auf das Festkörpervolumen $V^{(sol)}$ ($A_0 = \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}}$). Die Carman-Kozeny-Theorie befasst sich mit der Strömung durch Packungen von kugelförmigen Partikeln. Die Permeabilität der Schüttung wird im Gegensatz zu den Kapillarmodellen in Abhängigkeit vom Durchmesser d der Festkörperpartikel bestimmt, wobei im Fall von Kugelpackungen $d = \frac{6}{A_0}$ gilt. Es ergibt sich

$$\kappa_{ij}^{(gas)} = \frac{\varepsilon^3}{36 k_K\,(1-\varepsilon)^2} d^2. \tag{3.33}$$

Die Kozeny-Konstante wird mittels eines Formparameters k_0 durch $k_K = k_0 \tau^2$ ermittelt. Analog zu den Reihenschaltungsmodellen sind durch die Turtuosität τ kinematische Eigenschaften der Strömung zusätzlich berücksichtigt. Die Approximation der Kozeny-Konstante durch $k_K = 5$ ergibt die Carman-Kozeny-Gleichung. Die Ermittlung von k_K

für verschiedene Partikelformen wie zum Beispiel durch Faserverbundstrukturen wurde vielfach expermientell und analytisch untersucht (vergleiche Kaviany Kap. 2.4.3).
Für Strömungen hoher Reynoldszahl sind diese Modellansätze allerdings nicht mehr ausreichend, da neben Reibungseffekten auch Störeffekte der porösen Struktur auftreten, die beispielsweise durch die Forchheimer-Gleichung erfasst werden. Eine Erweiterung der Carman-Kozeny-Theorie für diesen Strömungsfall wurde durch Ergun (1952) erreicht. Im Vergleich mit der Forchheimer-Relation ermittelte er die Gleichung

$$-\nabla p^{(gas)} = \left(\mu^{(gas)} \left(\kappa^{(gas)} \right)^{-1} + \mathbf{B} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{1}{d} \rho^{(gas)} |\mathbf{u}_D| \right) \cdot \mathbf{u}_D, \tag{3.34}$$

hier auf den mehrdimensionalen Fall erweitert. Dabei sind die Elemente B_{ij} im Fall laminarer und turbulenter Strömungsverhältnisse angegeben. Durch Ward (1964), der eine modifizierte Formulierung für den eindimensionalen Fall einführt, wird die folgende Darstellung motiviert:

$$-\nabla p^{(gas)} = \left(\mu^{(gas)} \left(\kappa^{(gas)} \right)^{-1} + \rho^{(gas)} \mathbf{F} \left(\kappa^{(gas)} \right)^{-0.5} |\mathbf{u}_D| \right) \cdot \mathbf{u}_D. \tag{3.35}$$

Dabei ist der Tensor $\mathbf{F}$ stark von der Struktur des porösen Materials abhängig. Diese Darstellung des Druckverlustes wird allgemein zur Beschreibung verschiedener Porenstrukturen eingesetzt.

Lokale Volumenmittelung

Eine Herleitung der volumengemittelten Gleichungen im Fall der Strömung eines inkompressiblen Fluides durch beliebige Porenstrukturen ist durch Whitaker dokumentiert. Dort wird als Formalismus für das Volumenmittel die Schreibweise

$$\left\langle \psi^{(loc)} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V^{(gas)}} \psi^{(loc)} dV \tag{3.36}$$

und für das intrinsische Mittel

$$\left\langle \psi^{(loc)} \right\rangle^{(gas)} = \frac{1}{V^{(gas)}} \int_{V^{(gas)}} \psi^{(loc)} dV \tag{3.37}$$

eingeführt. Die Darcy-Geschwindigkeit $\mathbf{u}_D$ kann hierbei mit dem Volumenmittel $\left\langle \mathbf{u}^{(loc)} \right\rangle$ identififiziert werden, die Porengeschwindigkeit $\mathbf{u}_P$ analog mit dem lokalen Volumenmittel $\mathbf{u}^{(gas)} := \left\langle \mathbf{u}^{(loc)} \right\rangle^{(gas)}$.
Die Bilanzgleichungen für die Modellvariablen werden nun durch Integration der Navier-Stokes-Gleichungen gewonnen. Genutzt werden hierbei die Theoreme der lokalen Volumenmittelung. Für den inkompressiblen Fall ist die Massebilanz durch die Inkompressibilitätsbedingung ersetzt, und Kontinuitätsgleichung und Impulsbilanz sind durch

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^{(loc)} = 0 \tag{3.38}$$

$$\rho^{(gas)} \mathbf{u}^{(loc)} \cdot \nabla \mathbf{u}^{(loc)} + \nabla p^{(loc)} = \nabla \cdot \left(\mu^{(gas)} \nabla \cdot \mathbf{u}^{(loc)} \right) \tag{3.39}$$

gegeben. Eine Volumenmittelung der Massebilanz ergibt die Kontinuitätsbedingung für das Äquivalent der Darcy-Geschwindigkeit $\mathbf{u}_D$:

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_D = 0. \tag{3.40}$$

Eine Integration der Impulsbilanz führt auf Gleichungen, die sich nicht vollständig durch Darcy- und Porengeschwindigkeit beschreiben lassen. Aus diesem Grund wird die Strömungsgeschwindigkeit $\mathbf{u}$ als vektorwertige Funktion mit einer Abweichung $\mathbf{u}'$ um das intrinsische Mittel interpretiert:

$$\mathbf{u}^{(loc)}|_{\mathbf{r}} = \mathbf{u}^{(gas)}|_{\mathbf{r}} + \mathbf{u}'|_{\mathbf{r}}, \tag{3.41}$$

wobei $\mathbf{r}$ einen genügend kleinen Abstandsvektor zum Punkt $\mathbf{x}$ bezeichne. Dabei werden Kopplungen zwischen allen Termen zugelassen. Mit dieser Vereinbarung lässt sich die integrierte Impulsbilanz formulieren durch

$$\rho^{(gas)}\mathbf{u}^{(gas)} \cdot \nabla \mathbf{u}^{(gas)} + \rho^{(gas)}\varepsilon^{-1}\nabla \cdot \langle \mathbf{u}'\mathbf{u}' \rangle = -\nabla p^{(gas)} + \nabla \cdot \left(\mu^{(gas)} \nabla \mathbf{u}^{(gas)}\right) + \frac{1}{V^{(gas)}} \int_{A^{(sol/gas)}} \left(-p'\mathbf{I} + \mu^{(gas)} \nabla \mathbf{u}'\right) \cdot \mathbf{N} dA. \tag{3.42}$$

Die bereits eingeführten Gleichungen der Strömung durch poröse Medien können anhand dieser Formulierung analytisch begründet werden. Für homogenes Material entspricht der Gradient des Porendruckes $\nabla p^{(gas)}$, verdünnt über dem Gesamtvolumen, dem makroskopisch beobachteten Druckverlust der Darcy-Gleichung. Der Term $\nabla \cdot \left(\mu^{(gas)} \nabla \mathbf{u}^{(gas)}\right)$ bildet das Äquivalent zur Brinkman-Erweiterung. In der Gleichung sind weiterhin Informationen über mikroskopische Effekte enthalten als Integral über die Kontaktoberfläche zwischen Festkörper und Fluid $A^{(sol/gas)}$. Dieser Term kann mit den Druckverlusten nach Darcy und Forchheimer identifiziert werden. Das Integral $\rho^{(gas)}\varepsilon^{-1}\nabla \cdot \langle \mathbf{u}'\mathbf{u}' \rangle$ wird als intrinsische turbulente Energie bezeichnet wird. Whitaker behandelt die Mikroskaleninformation analytisch mit Hilfe zusätzlicher Lösungsansätze und Differentialgleichungen für $\mathbf{u}'$, des sogenannten Schließungsproblems.

Reaktionsumsätze und thermische Bilanzen

Die Gleichungen der vorherigen Abschnitte behandeln die Strömung durch poröse Medien für inkompressible Fluide. Bei Strömungen geringer Druckdifferenzen, wie sie in der Hochtemperaturbrennstoffzelle auftreten, wird aufgrund von inhomogenen Temperaturfeldern und Umsätzen der chemischen und elektrochemischen Reaktionen die Inkompressibilität verletzt. Das bedeutet, neben der Massebilanz ist das Strömungsverhalten im Zusammenhang mit der Temperaturentwicklung und Gaszusammensetzung zu betrachten. Eine Volumenmittelung der Kontinuitätsgleichung bei konstanter Porosität führt auf die Bedingung

$$\nabla \cdot \left\langle \rho^{(loc)} \mathbf{u}^{(loc)} \right\rangle^{(gas)} = 0. \tag{3.43}$$

Die Behandlung volumenbezogener Produktionsraten $\dot{\omega}_k^{(gas)}$ der Gaskomponenten durch die ablaufenden Reaktionen kann anhand der partiellen Massebilanzen illustriert werden. Unter Berücksichtigung von Stoffdiffusion genügt die Erhaltungsgleichung für die Komponente k wie folgender Gleichung:

$$\nabla \cdot \left(Y_k^{(loc)} \rho^{(loc)} \mathbf{u}^{(loc)} \right) = \nabla \cdot \left(D_k \nabla Y_k^{(loc)} \right) + \dot{\omega}_k^{(loc)}, \tag{3.44}$$

wobei mit D_k der Diffusionskoeffizient und $Y_k^{(loc)} = \frac{\rho_k^{(loc)}}{\rho^{(loc)}}$ Massenanteil bezeichnet ist. Wiederholte Integration führt auf die zugehörige Bilanzgleichung für die volumengemittelten Größen:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left\langle Y_k^{(loc)} \rho^{(gas)} \mathbf{u}^{(loc)} \right\rangle^{(gas)} &= \nabla \cdot \left[D_k \rho^{(gas)} \left(\nabla Y_k^{(gas)} + \frac{1}{V^{(gas)}} \int_{A^{(sol/gas)}} Y_k^{(loc)} \mathbf{N} dA \right) \right] \\ &\quad + \dot{\omega}_k^{(sol/gas)} + \dot{\omega}_k^{(gas)}. \end{aligned} \tag{3.45}$$

Vereinfacht wurde innerhalb der Fluidphase $\rho^{(gas)} = \rho^{(loc)}$ angenommen. Im Gegensatz zu den Ausgangsgleichungen erfassen volumenbezogene Quellterme Reaktionsumsätze auf der Kontaktoberfläche zwischen Fluid und Festkörper, welche der Oberflächenreaktion

$$\dot{\omega}_k^{(sol/gas)} \equiv \frac{D_k}{V^{(gas)}} \rho^{(gas)} \int_{A^{(sol/gas)}} \nabla Y_k^{(loc)} \cdot \mathbf{N} dA \tag{3.46}$$

entsprechen. Dabei wird die Masseerhaltung des Fluides durch Aufhebung aller Quellterme $\sum_k \left(\dot{\omega}_k^{(sol/gas)} + \dot{\omega}_k^{(gas)} \right) = 0$ gesichert. Eine Formulierung obiger Zusammenhänge mit Hilfe der volumengemittelten Größen kann nur für Spezialfälle analytisch hergeleitet werden. Meist werden der Diffusionsterm und das verbleibende Randintegral mittels eines effektiven Diffusionskoeffizienten $\hat{D}_k$ zusammengefasst, der gesondert zu ermitteln ist.

Die Methode der Volumenmittelung kann ebenso eingesetzt werden, um die thermischen Bilanzen herzuleiten. Ein typischer Modellierungsansatz besteht darin, das thermische Gleichgewicht für Festkörpertemperatur und Gastemperatur zu fordern, also $T^{(sol)} = T^{(gas)}$. Kaviany (Kap. 6.12) weist darauf hin, dass bei ablaufenden endothermen und exothermen Reaktionen Wärmequellen in beiden Medien auftreten und damit diese Gleichgewichtsbedingung verletzt ist. Abweichungen der gemittelten Temperaturen müssen zugelassen werden. Eine Herleitung der volumengemittelten Bilanzgleichungen für Gas- und Solidphase bei konstanter Dichte $\rho^{(gas)}$ ist ebenfalls dokumentiert. Ausgegangen wird von folgenden Bilanzen

$$\rho^{(gas)} C_p^{(gas)} \mathbf{u}^{(loc)} \cdot \nabla T^{(gas,loc)} = \nabla \cdot \left(k^{(gas)} \nabla T^{(gas,loc)} \right) \tag{3.47}$$

$$0 = \nabla \cdot \left(\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol,loc)} \right) \quad , \tag{3.48}$$

und es ergeben sich für die volumengemittelten Temperaturen die Beziehungen

$$\begin{aligned}
&\rho^{(gas)} C_p^{(gas)} \mathbf{u}^{(gas)} \cdot \nabla T^{(gas)} \\
&= \nabla \cdot \left(k^{(gas)} \nabla T^{(gas)} + \frac{k^{(gas)}}{V^{(gas)}} \int_{A^{(sol/gas)}} \left(T^{(gas)}\right)' \mathbf{N}^{(gas)} dA \right) \\
&- \rho^{(gas)} C_p^{(gas)} \nabla \cdot \left\langle \mathbf{u}' T' \right\rangle^{(gas)} + \frac{1}{V^{(gas)}} \int_{A^{(sol/gas)}} k^{(gas)} \nabla \left(T^{(gas)}\right)' \cdot \mathbf{N}^{(gas)} dA
\end{aligned} \tag{3.49}$$

und

$$\begin{aligned}
0 = &\nabla \cdot \left(\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)} + \frac{\mathbf{k}^{(sol)}}{V} \cdot \int_{A^{(sol/gas)}} \left(T^{(sol)}\right)' \mathbf{N}^{(sol)} dA \right) \\
&+ \frac{1}{V^{(sol)}} \int_{A^{(sol/gas)}} \left(\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla \left(T^{(sol)}\right)' \right) \cdot \mathbf{N}^{(sol)} dA,
\end{aligned} \tag{3.50}$$

wobei wiederum eine Zerlegung der Modellvariablen in instrinsisches Mittel und Abweichung vorgenommen wurde:

$$T^{(sol,loc)} = T^{(sol)} + \left(T^{(sol)}\right)', \qquad T^{(gas,loc)} = T^{(gas)} + \left(T^{(gas)}\right)'. \tag{3.51}$$

Bei der Betrachtung reaktiver Strömung ist eine Modifikation der thermischen Bilanz erforderlich, da Enthalpieänderungen des Gemisches in Form von Reaktionswärmen freigesetzt werden. Aus diesem Grund sind in der Energiegleichung des Fluides entsprechende Wärmequellterme zu bilanzieren.
Die Qualität des Modellierungsansatzes hängt essentiell ab von der Ermittlung der Temperaturen auf den Kontaktoberflächen zwischen Fluid und Festkörper, welche hier den Termen $\left(T^{(sol)} + \left(T^{(sol)}\right)'\right)|_{A^{(sol/gas)}}$ und $\left(T^{(gas)} + \left(T^{(gas)}\right)'\right)|_{A^{(sol/gas)}}$ entsprechen. Eine elementare Konstruktion der Lösungsvariablen besteht in der Linearkombination von gemittelter Festkörper- und Gastemperatur. Das ist äquivalent zur Wahl von

$$\begin{aligned}
\left(T^{(gas)}\right)' &= \psi^{(gas)} \left(T^{(sol)} - T^{(gas)}\right) \\
\left(T^{(sol)}\right)' &= \psi^{(sol)} \left(T^{(sol)} - T^{(gas)}\right)
\end{aligned} \tag{3.52}$$

mit skalarwertigen Funktionen $\psi^{(sol)}$ und $\psi^{(gas)}$. Unter Vernachlässigung der Kopplung $\left\langle \mathbf{u}' T' \right\rangle^{(gas)}$ und aller von $\int_{A^{(sol/gas)}} \psi \mathbf{N} dA$ abhängigen Terme ergeben sich die Gleichungen

$$\begin{aligned}
&\rho^{(gas)} C_p^{(gas)} \mathbf{u}^{(gas)} \cdot \nabla T^{(gas)} \\
= \;& \nabla \cdot \left(k^{(gas)} \nabla T^{(gas)}\right) + \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(gas)}} h^{(sol/gas)} \left(T^{(sol)} - T^{(gas)}\right) && (3.53) \\
0 \;=\; & \nabla \cdot \left(\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)}\right) + \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}} h^{(sol/gas)} \left(T^{(sol)} - T^{(gas)}\right) && (3.54)
\end{aligned}$$

bei $h^{(sol/gas)} = k^{(gas)} \int_{A^{(sol/gas)}} \nabla \psi^{(gas)} \cdot \mathbf{N}^{(gas)} dA = k^{(gas)} \int_{A^{(sol/gas)}} \nabla \psi^{(sol)} \cdot \mathbf{N}^{(sol)} dA$.
Diesem Lösungsansatz entsprechen viele grundlegende Modelle, welche die Wechselwirkung von Porenstruktur und Fluid durch den konvektiven Wärmeübergang erfassen. Der

Term $h^{(sol/gas)}$ entspricht hier dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha^{(gas/sol)}$.
Es existiert eine Vielzahl alternativer Formulierungen. Ein Ansatz für periodische Strukturen, der durch Dimensionsanalyse hergeleitet werden kann, ist beispielsweise durch

$$\begin{aligned} \left(T^{(gas)}\right)' &= \mathbf{b}^{gg} \cdot \nabla T^{(gas)} + \mathbf{b}^{gs} \cdot \nabla T^{(sol)} + \psi^{(gas)} \left(T^{(sol)} - T^{(gas)}\right) \\ \left(T^{(sol)}\right)' &= \mathbf{b}^{ss} \cdot \nabla T^{(sol)} + \mathbf{b}^{sg} \cdot \nabla T^{(gas)} + \psi^{(sol)} \left(T^{(sol)} - T^{(gas)}\right) \end{aligned} \tag{3.55}$$

gegeben. Diese Abhängigkeit führt auf zusätzliche konvektions- und diffusionsähnliche Terme in den Bilanzgleichungen und erweist sich als wesentlich präziser. Modelle, die lediglich den Wärmeaustausch zwischen Festkörperstruktur und den Gasen berücksichtigen, stellen also eine stark vereinfachte Betrachtungsweise der physikalischen Zusammenhänge dar. Allerdings verlangen exaktere Ansätze die Ermittlung einer Vielzahl an Unbekannten durch analytische Modelle oder experimentelle Untersuchungen.

4. Mathematische Modellierung des aktiven Stackbereiches

4.1. Grenzen der herkömmlichen Modellbildung

Der Entwurf einer Simulation, die sowohl umfassende Informationen für verschiedene planare Stackdesigntypen erschließt, als auch geringe Rechenkapazität erfordert, ist Inhalt des folgenden Abschnittes. Die in der Literatur behandelten Ansätze zur homogenisierten Modellbildung stellen hierfür wichtige Instrumente zur Verfügung. Hinsichtlich der Aufgabenstellung erweist sich allerdings die Erweiterung vorhandener Systeme an Bilanzgleichungen, die zur Beschreibung des Brennstoffzellenstapels genutzt werden, sowie eine Auseinandersetzung mit der rechentechnischen Umsetzung als notwendig.
Einer der Schwerpunkte der Arbeit besteht in der Berücksichtigung von Strömungsführungen, welche sowohl gängige Kanäle, als auch alle Arten komplexerer Strukturen umfassen können. Für eine vollständige Wiedergabe aller verfügbaren Informationen sind neben der Beschreibung des Strömungsverlaufes im Inneren des aktiven Stackbereiches die physikalischen Prozesse in den externen Manifolds von wichtiger Bedeutung. Eine Berücksichtigung der Strömungsmechansimen, welche die umgebenden Bereiche charakterisieren, ist im Rahmen einer effizienten Simulation als unrealistisch zu werten. Im Unterschied zu vollständigen CFD-Modellen stellt die Abbildung der gesamten Brennstoffzellengeometrie daher nicht den Anspruch der Arbeit dar. Vielmehr sind Schnittstellen zu schaffen, welche den Import derartiger Daten ermöglichen und damit den Verbund von Modellen des aktiven Stackbereiches mit reinen Strömungssimulationen realisieren.
Eine Beschreibung chemischer, elektrochemischer und elektrischer Prozesse kann hierbei der Literatur entnommen werden. Bei der üblichen Umsetzung treten allerdings zusätzliche Probleme auf, die eine präzise Lösung der Bilanzgleichungen unter rechentechnisch vertretbarem Aufwand verhindern. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, treten trotz der verminderten Modellkomplexität homogenisierter Betrachtungsweisen elementare numerische Problemstellungen auf. Insbesondere für die Anwendung klassischer Diskretisierungsmethoden erweisen sich einige der verwendeten Gleichungstypen als ungeeignet, und instabile oder zeitintensive Rechenprozesse müssen in Kauf genommen werden.
Speziell die Finite-Elemente-Methode auf der Grundlage linearer oder quadratischer An-

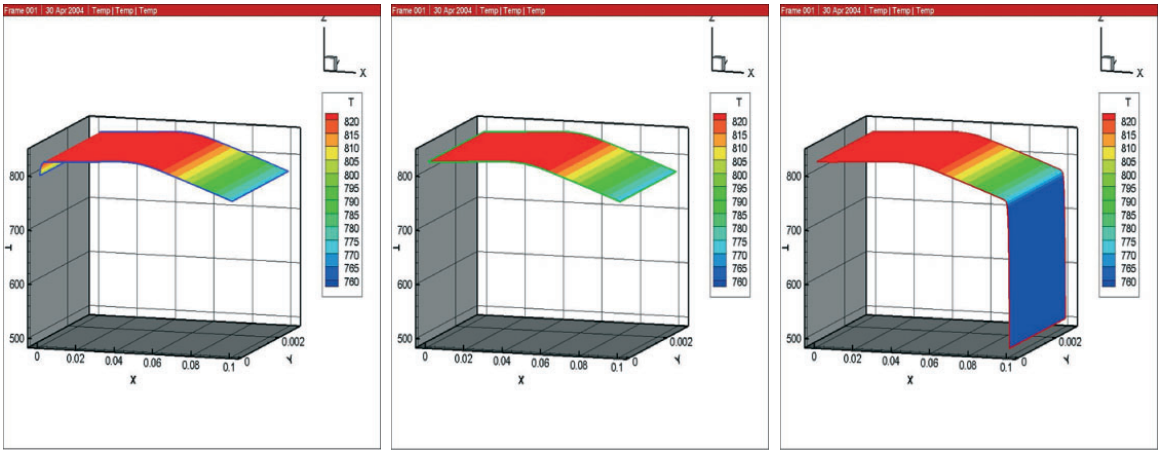
satzfunktionen, welche hier als Lösungsalgorithmus eingesetzt wird, erweist sich einigen der Bilanzgleichungssysteme als nicht stimmig. Dieser Fall tritt unter anderem bei Berechnung der Gastemperaturen am Gaseinlass ein, die durch starke Gradienten geprägt sind. Die Lösung der linearisierten Gleichungen stellen steile exponentielle Kurvenverläufe dar, welche durch die Diskretisierung nur schwer wiedergegeben werden können. Die in Folge extrem erhöhte Rechenkapazität widerspricht der angestrebten Modelleffizienz, welche allein den Informationsverlust durch die gewählten Vereinfachungsansätze rechtfertigt.
Ebenso nicht trivial ist die Lösung der Stoffstrombilanzen in ihrer gängigen Form durch Finite-Elemente-Methoden. In den vorigen Abschnitten wurde die Problematik von Konvektionsgleichungen, welche in diesem Fall vorliegen, in groben Zügen bereits erörtert. Speziell bei Berücksichtigung nichtlinearer Abhängigkeiten treten starke Instabilitäten auf, welche die Berechnung der Lösungsfelder vollständig verhindern. Insbesondere für den Fall eines mehrdimensionalen Strömungsweges ist daher eine Auseinandersetzung mit modifizierten numerischen Methoden notwendig. Zudem ist die Berechnung chemischer Gleichgewichte für die wasserstoffbildenen Reaktionen durch stark nichtlineare Korrelationen geprägt, welche nicht ohne Weiteres gelöst werden können. Da eine robuste Implementierung, welche sich auf einige Anwendungsfälle beschränkt, dem Ziel der Modellbildung nach vielseitiger Einsetzbarkeit nicht gerecht wird, ist dieser Problematik durchaus Bedeutung zuzumessen.
Diesen innerhalb von Simulationen nachgewiesenen aktuellen Fragestellungen muss durch weiterführende Modellentwicklung Rechnung getragen werden. Die resultierenden Entwürfe von Bilanzgleichungen sowie ihre programmtechnische Umsetzung sind im folgenden Abschnitt illustriert.

4.2. Modifikationen der thermischen Bilanzen

Der Gaseintritt in den aktiven Zell- oder Stackbereich verändert drastisch die Bedingungen für thermische Prozesse. Die Ursache ist durch die Strömungsgeometrie gegeben, welche eine Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit erzwingt, gleichzeitig hingegen eine große Wärmeübergangsfläche zwischen den Gasen und der Festkörperstruktur bietet. Eine typische Randbedingung, die Vorgabe von Gaseintrittstemperaturen $T_0^{(gas)}$, welche den Angleich der Temperaturen der verschiedenen Medien auf den Gaseinlass in den aktiven Stackbereiches projiziert, ist damit gerechtfertigt. Bei Simulation der Temperaturfelder ist der folgende Effekt zu beobachten: Über einen sehr kleinen Einlassbereich kommt es innerhalb der Gasphase zu einem starken Temperaturanstieg oder -abfall. Da die thermischen Bedingungen innerhalb der Festkörperstruktur durch den Kühleffekt der Gase stark beeinflusst werden, ist eine korrekte Berechnung durch entsprechend angepasste Methoden essentiell.

Lösung der Ausgangsgleichungen über angepassten Diskretisierungsgittern

Zunächst wurde das Finite-Elemente-Programm FlexPDE zur Lösung der Bilanzgleichungen genutzt, welches eine problemangepasste Netzgenerierung anbietet. Die Diskretisierung wurde anschließend in das Programm DiffPack importiert. In Abbildung 4.1 sind die Simulationsergebnisse der Temperaturfelder einer exemplarischen Rechnung über die Fläche eines Kanals dargestellt, welche diese Zusammenhänge gut verdeutlicht. Dreidimensional und zusätzlich farblich gekennzeichnet ist hier die Temperaturverteilung aller drei Medien. Das zweidimensionale Netz, über welchem die Rechnung durchgeführt wurde, ist in Abbildung 4.2 veranschaulicht.



(a) *Brenngas* (b) *Festkörper* (c) *Luft*

Abbildung 4.1.: Temperaturverteilung über der Fläche eines Kanals

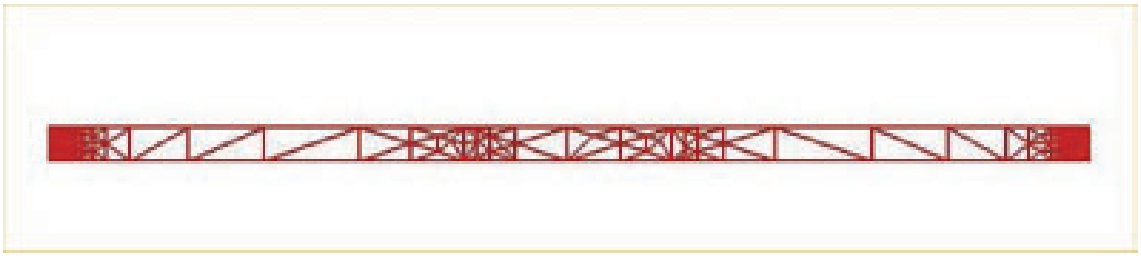


Abbildung 4.2.: Adaptives Finite-Elemente-Netz über einem Gaskanal, 1582 Elemente

Dieses Beispiel entspricht einer typischen Temperaturverteilung über dem aktiven Stackbereich. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass eine angepasste Diskretisierung für die Finite-Elemente-Simulation notwendig ist, um die steilen Gradienten der Lösungsfelder präzise abbilden zu können. Hier wurde eine adaptive Vernetzung eingesetzt, welche

mit Hilfe von residualen Fehlerschätzern automatisch eine lokale Gitterverfeinerung erzwingt (vergleiche [11]). Entsprechend der obigen Vermutungen reduziert sich die Problematik im Wesentlichen auf die Randbereiche, welche dem Gaseinlass entsprechen. Durch die in diesen Gebieten verbesserte Diskretisierung kann eine genügende Exaktheit der Temperaturfeldberechnung garantiert werden.
Einen Nachteil der adaptiven Vernetzung stellt allerdings die stark erhöhte Rechenzeit dar, die benötigt wird, um die Differentialgleichungen über einer solchen räumlichen Auflösung zu behandeln. Bei einer dreidimensionalen Simulation kann sich dieser Effekt äußerst drastisch auswirken und zur Überschreitung der verfügbaren Rechenkapazität führen. Damit erweist sich eine derartige Finite-Elemente-Methode zur Implementierung der thermischen Bilanzen als inakzeptabel.
Das Wissen um die Struktur der linearisierten Differentialgleichungen motiviert hingegen den Einsatz alternativer numerischer Verfahren. Typische Lösungen von Konvektions-Diffusionsgleichungen, wie sie bei den thermischen Bilanzen der Gase vorliegen, sind im eindimensionalen Spezialfall häufig durch exponentielle Kurven gut abgebildet. Die Ermittlung geeigneter Unterräume erweist sich allerdings bereits im linearen Fall als kompliziert, und die Anwendbarkeit auf den nichtlinearen Fall ist fragwürdig. Zudem ist eine Implementierung derartiger Lösungsansätze innerhalb der vorhandenen Programmumgebung äußerst aufwendig. Aus diesem Grund wird diese Idee hier nicht weiter verfolgt.

Lösung durch Temperaturrandbedingungen

Ein Ansatz, der sich als äußerst sinnvoll erweist, besteht in der Interpretation des Gastemperaturangleiches als flächenbezogener Prozess. Dies entspricht formal einer Projektion des Kühlungseffektes der Gase auf die Eintrittsfläche durch modifizierte Randbedingungen. Im Gaseinlass sind die wirkenden thermischen Mechanismen im Wesentlichen eindimensionaler Natur. Der Lösungsansatz besteht nun in einer Berechnung der Temperaturdifferenz zwischen Festkörper und Gasen in der Nähe des Gaseinlasses A_{ent}. Durch die Struktur der zugrunde liegenden Differentialgleichung ist der Vereinfachungsansatz

$$T^{(gas)} = T^{(sol)} + \exp\left(-\frac{L}{L_0}\right)\left(T_0^{(gas)} - T^{(sol)}\right)|_{A_{ent}} \tag{4.1}$$

gerechtfertigt. Hierbei verfolgt die exponentielle Abhängigkeit den Kurvenverlauf der Gastemperaturdifferenz auf der kurzen Angleichlänge L_0. Durch diese im Vergleich zur Gesamtgeometrie sehr kleinen Längeneinheit wird der Gaseinlassbereich definiert, der als Oberfläche mit unstetigen Wärmeströmen behandelt wird, welche die ursprünglich volumenbezogenen Wärmequellen über diesem Gebiet erfassen. Mit Hilfe von Integrationsvorschriften kann eine Randbedingung für die Festkörpertemperatur am Gaseinlass

formuliert werden durch

$$\begin{aligned}\left(-\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)}\right) \cdot \mathbf{N}_{ent} = v_f^{(gas)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \cdot \mathbf{N}_{ent} \left(H^{(gas)}\left(T^{(sol)}\right) - H^{(gas)}\left(T_0^{(gas)}\right)\right) \\ - v_f^{(gas)} \left(k^{(gas)}\left(T^{(sol)}\right) - k^{(gas)}\left(T_0^{(gas)}\right)\right) \nabla T^{(sol)} \cdot \mathbf{N}_{ent} \\ - v_f^{(gas)} k^{(gas)}\left(T_0^{(gas)}\right) \frac{1}{|\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}| L_0} \triangle T_0^{(gas/sol)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \cdot \mathbf{N}_{ent}. \quad (4.2)\end{aligned}$$

Die genaue Herleitung ist in Anhang D durchgeführt.
Ein Verlauf der Gastemperatur wird durch diesen analytischen Ansatz nur lokal exakt bestimmt. Daher besteht in manchen Simulationsfällen das Risiko unzulässiger Vereinfachungsannahmen. Um Bilanzierungsfehlern entgegenzuwirken, ist es deshalb sinnvoll, eine zusätzliche Größe, die Resttemperaturdifferenz $\triangle T_{Rest}^{(gas)}$, einzuführen. Diese wird als Finite-Elemente-Variable behandelt und dient der Korrektur des verwendeten exponentiellen Ansatzes. Das Gebiet des Gastemperaturangleiches ist in der obigen Beschreibung vollständig auf den Gaseinlassrand projiziert. Somit verbleibt für den Weg der Gastemperaturen über das Innere des aktiven Bereiches eine Bilanz der Resttempera-

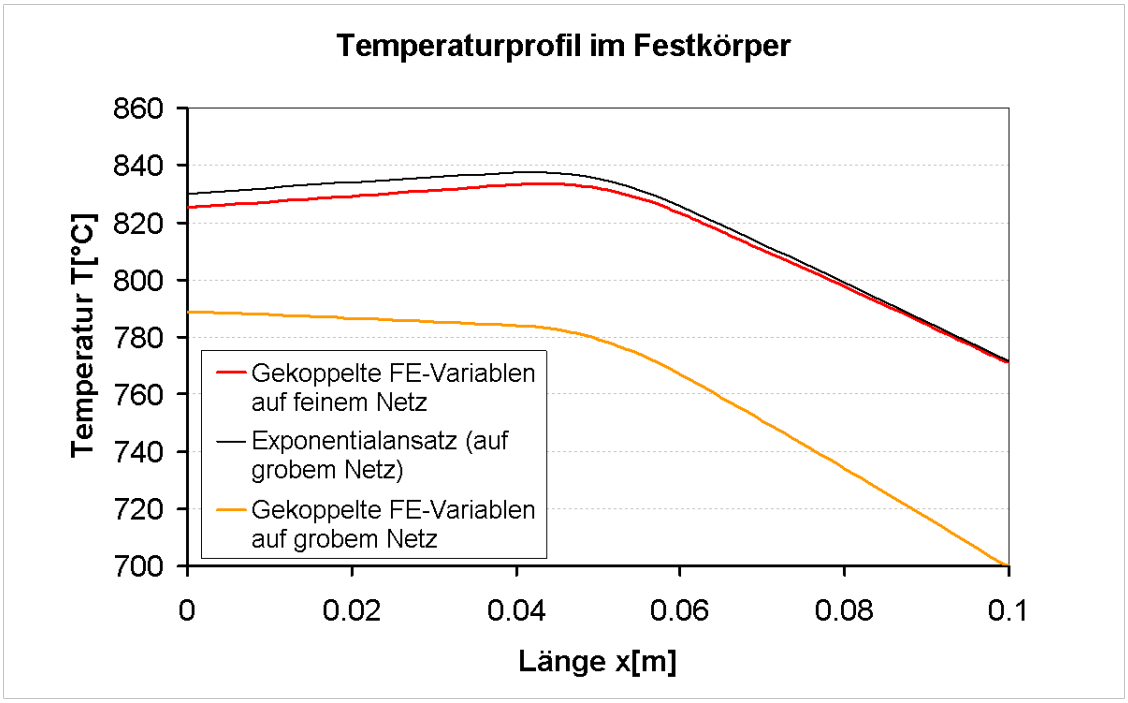


Abbildung 4.3.: Exakte Lösung und Lösung über exponentiellen Näherungsansatz im Vergleich

turdifferenz $\triangle T_{Rest}^{(gas)}$:

$$v_f^{(gas)}\nabla\cdot\left(-k^{(gas)}\nabla\left(T^{(sol)}+\triangle T_{Rest}^{(gas)}\right)\right)+v_f^{(gas)}\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}C_p^{(gas)}\nabla\left(T^{(sol)}+\triangle T_{Rest}^{(gas)}\right)+\frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}}\alpha^{(gas/sol)}\triangle T_{Rest}^{(gas)} =0. \tag{4.3}$$

Entsprechend der Bedingung $T^{(gas)}|_{A_{ent}}=T_0^{(gas)}$ gilt am Einlassrand $\triangle T_{Rest}^{(gas)}|_{A_{ent}}=0$. Mit Hilfe von Vergleichsrechnungen kann die Validität der zugrunde liegenden Näherungsansätze belegt werden. Abbildung 4.3 zeigt die Temperaturverteilung im Festkörper des Simulationsbeispiels dieses Kapitels über die Kanallänge. Hier wurde neben der adaptiven Vernetzung die Rechnung auf einem groben Gitter durchgeführt, und auf demselben Netz wurden die obigen modifizierten Randbedingungen verwendet. Zunächst wurde die innere Temperaturdifferenz zwischen Gasen und Festkörper $\triangle T_{Rest}^{(gas)}$ als konstant angenommen.
Trotz dieser vereinfachten Voraussetzungen erweist sich der Näherungsansatz als wesentlich präziser als eine direkte Lösung über einem groben Gitter. Für viele verschiedene Fallstudien wurde die hier entwickelte Lösungsmethode auf Eignung geprüft, und in allen Fällen konnte auf eine Netzverfeinerung ohne signifikanten Genauigkeitsverlust verzichtet werden.

4.3. Strömungsmodellierung

Die Interpretation der Gasströmung innerhalb des aktiven Stackbereiches als Strömung durch ein poröses Medium liefert fundamentale analytische und empirische Instrumente für die Modellbildung. Neben dem gängigen Fall der Kanalströmung wird im folgenden Abschnitt eine abstrahierte Behandlung für variable Strömungsstrukturen angelegt. Die theoretischen Ansätze einer homogenisierten Betrachtung, die in den vorigen Kapiteln eingeführt wurden, können hierbei sinnvoll eingesetzt werden. Zudem stellt der Entwurf allgemeingültiger Vorschriften für die Ermittlung unbekannter Parameter in Verbindung mit verfügbaren Messdaten eine essentielle Modellierungsaufgabe dar.

Strömung durch Kanäle

Sei zunächst der Fall der Kanalströmung betrachtet. Ein sinnvoller Ansatz besteht darin, diesen Strömungstyp ähnlich einem Kapillarenbündel als eindimensionales Problem abzubilden. Die Berücksichtigung von Schub- und Scherkräften entgegen der Hauptströmungsrichtung bewirkt in der Modellvorstellung einen Druckverlust, der durch lokale Effekte verursacht wird, und der sich über der homogenisierten Geometrie nur als definierte Volumenkraft darstellen lässt. Unter der Voraussetzung, dass sich in jedem

Abschnitt eines Kanals laminare Strömung mit ausgebildetem Profil einstellt, ist die Gültigkeit der Darcy-Gleichung eine sinnvolle Annahme. Zu beachten ist dabei jedoch, dass diese lineare Beziehung lediglich auf einer differentiell kleinen Strömungslänge gefordert werden kann. Eine Bilanzierung der Druckverluste über die gesamte Kanallänge verletzt hingegen die Darcy-Gleichung aufgrund inhomogener Temperaturfelder und reaktiver Stoffumsätze. Der Permeabilitätstensor ist wegen des eindimensionalen Charakters mit einem Diagonalelement besetzt, also

$$\kappa^{(gas)} = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{oder} \qquad \kappa^{(gas)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.4}$$

Ein allgemeiner Ansatz zur Beschreibung des Druckverlustes in Abhängigkeit von Reynolds-Zahl Re und gleichwertigem Durchmesser d_h

$$\kappa_{ii} = \frac{2d_h^2}{4Re \cdot f} \tag{4.5}$$

bietet sich als Berechnungsgrundlage an (siehe auch Bossel). Dabei sei mit f der Reibungsfaktor bezeichnet und durch $f \cdot Re$ der Strömungstyp genauer charakterisiert. Für alle laminaren reibungsdominierten Strömungstypen kann linearer Druckverlust, damit also $f \cdot Re = konst.$, angenommen werden. Die konkreten Werte variieren für verschiedene Kanalformen und werden auf Grundlage raumaufgelöster Rechnungen bestimmt.

Mehrdimensional durchlässige Strömungsstrukturen

Die Verallgemeinerung dieses Ansatzes auf beliebige Strömungsstrukturen bedarf der Berücksichtigung komplexerer Mechanismen. Wird anstelle der Kanalstruktur ein hochporöser Schaum eingesetzt oder wird die Strömung zwischen zwei engen Platten beschrieben, so liegt ein zweidimensionaler Strömungstyp vor. Zudem treten im Gegensatz zur Kanalströmung Reibungseffekte zwischen den Fluidteilchen und an Gebietsrändern auf neben Druckverlusten an den Übergängen zwischen zwei verschiedenen porösen Materialschichten. Um diese Prozesse vollständig zu erfassen, bieten sich die volumengemittelten Gleichungen an. Allerdings müssen Dichteänderungen zulässig sein, und die Kompressibilität des Fluides ist zu berücksichtigen. Eine Volumenmittelung der kompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen ergibt

$$\begin{aligned} \rho^{(gas)} \mathbf{u}_j^{(gas)} \frac{\partial}{\partial x_j} \mathbf{u}_i^{(gas)} + \frac{\partial}{\partial x_i} p^{(gas)} + \frac{1}{\varepsilon} F_i\left(\mathbf{u}_D\right) \quad = \\ \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_j}\mathbf{u}_i^{(gas)} + \frac{\partial}{\partial x_i}\mathbf{u}_j^{(gas)} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial}{\partial x_k}\mathbf{u}_k^{(gas)}\right)\right). \end{aligned} \tag{4.6}$$

Neben der Trägheit des Fluides und internen Reibungskräften sind die Wechselwirkungen

der lokalen Größen am Kontaktrand zwischen Gas und Festkörper sowie interne Druckverluste bedeutsam. Diese Effekte werden gemäß der Theorie der Strömung durch poröse Medien als Druckverluste erfasst und werden mit der Funktion $\mathbf{F}(\mathbf{u}_D)$ identifiziert. Ein möglicher Modellierungsansatz besteht darin, die Validität der Darcy-Forchheimer-Relation vorauszusetzen. Diese nichtlineare Erweiterung der Darcy-Beziehung spielt eine wesentliche Rolle bei der Beschreibung von Strömungsphänomena durch hochporöse Schäume, da in diesem Fall meist nichtlineare Druckverluste durch Änderung des Porenquerschnittes Bedeutung erlangen. Damit ergibt sich die Bestimmungsgleichung

$$\mathbf{F}(\mathbf{u}_D) = \left(\left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1} \mu + \frac{\rho^{(gas)}}{2} \beta |\mathbf{u}_D| \right) \cdot \mathbf{u}_D, \tag{4.7}$$

deren Parameter aus Druckverlustmessungen im Schaum gewonnen werden können. In dem vorliegenden Modell wird die Strömungsgeschwindigkeit mit der Porengeschwindigkeit gleichgesetzt, es gilt demnach

$$\mathbf{u}_D = \varepsilon \mathbf{u}^{(gas)}. \tag{4.8}$$

Zu beachten ist hierbei, dass die Inverse $\left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1}$ nur bei entsprechender Besetzung des Permeabilitätstensors Sinn ergibt. Daher werden die Strömungsgleichungen lediglich zweidimensional aufgefasst, und als weitere Konvention wird $\mathbf{u}_z^{(gas)} = 0$ gefordert.
Als makroskopische Kräfte finden in der volumengemittelten Navier-Stokes-Gleichung Trägheitseffekte Berücksichtigung, welche durch interne Strömungsphänomena entstehen. Dieser nichtlineare Term erlangt bei Strömungen durch ein isotropes Material meist keine Bedeutung. Innerhalb der Hochtemperaturbrennstoffzelle bildet die Schaumstruktur allerdings nur eine Komponente des komplexen Verbundes. Beim Einsatz verschiedener Strömungsstrukturen treten Änderungen der Strömungsgeometrie sowie der Strömungsrichtung auf, welche unter Umständen in zusätzlichen Druckverlusten resultieren. Derartigen Mechanismen trägt diese allgemeine Formulierung durchaus Rechnung. Interne Fluidreibung, die dem Brinkman-Term entspricht, ist ebenso an unstetigen Gebietsrändern signifikant. Speziell Haftreibung an undurchlässigen Randflächen ist in den gängigen Parametersätzen in der Regel nicht erfasst und muß folglich explizit innerhalb der Modellgleichungen berücksichtigt werden. In horizontaler Richtung wird dieser Zusammenhang durch die Haftbedingung $\mathbf{u}^{(gas)} = 0$ wiedergegeben.
Druckverluste durch Haftreibung an eingrenzenden Platten oberhalb und unterhalb der porösen Schicht, die bei hochporösen Schäumen das Strömungsverhalten bedeutend beeinflussen, sind durch die Gleichungen in ihrer zweidimensionalen Form nicht erfasst. Daher ist eine Korrektur der Strömungswiderstände notwendig. Im vereinfachten Fall, dass Druckverluste durch lineare Wechselwirkungen dominiert sind, kann ein analytischer Näherungsansatz entwickelt werden:

$$\tilde{\kappa_{ii}} = \kappa_{ii} \left(1 - 2 \frac{\sqrt{\kappa_{ii}}}{H^{(gas)}} \sqrt{\frac{\tilde{\mu}}{\mu}} \tanh\left(\frac{H^{(gas)}}{2\sqrt{\kappa_{ii}}} \sqrt{\frac{\mu}{\tilde{\mu}}} \right) \right) \tag{4.9}$$

(Herleitung siehe Anhang D). Der ursprüngliche Permeabilitätstensor $\kappa^{(gas)}$ beschreibt hierbei den Druckverlust durch die Struktur in ihrer reinen Form, während der Parameter $\tilde{\kappa}^{(gas)}$ Einflüsse der gesamten Zellgeometrie berücksichtigt. Dem Grenzfall freier Strömung innerhalb der Ebene entspricht somit Ausgangslösung $\kappa \to \infty$, und es ergibt sich $\tilde{\kappa_{ii}} = \frac{h^2}{12}$, was der analytischen Lösung der Pouseuille-Gleichung entspricht. Im Grenzfall sehr kleiner Permeabilität hingegen verschwinden die Zusatzterme, es gilt $\tilde{\kappa_{ii}} = \kappa_{ii}$. Dieser Berechnungsgrundsatz ist daher geeignet, viele Typen von mehrdimensional durchlässigen porösen Schichten in die Modellanschauung zu integrieren.

Randbedingungen

Ein wesentlicher Vorteil einer allgemeinen Formulierung von Bilanzgleichungen erschließt sich in dem Fall, dass Informationen über die Strömung in der Stackumgebung verfügbar sind. Eine Kombination von Modellen freier Strömung und Strömung durch ein poröses Material kann über den Austausch von Randwerten realisiert werden. Sinnvoll ist es deshalb, am Gaseinlass und Gasauslass des aktiven Stackbereiches A_{ent} und A_{out} Druckrandwerte vorzugeben, es wird formal

$$p^{(gas)}|_{A_{ent}} = p_0^{(gas)}, \qquad p^{(gas)}|_{A_{out}} = p_1^{(gas)} \tag{4.10}$$

gefordert. Die Werte $p_0^{(gas)}$ und $p_1^{(gas)}$ können hierbei ebenso als Finite-Elemente-Felder über den entsprechenden Randflächen interpretiert werden. Folglich ist es möglich, ungleichmäßige Druckverteilungen, die gemessen oder aus CFD-Analysen gewonnen werden, der Simulation zuzuführen. Druckrandbedingungen stellen somit die Schnittstelle zwischen der Simulation des aktiven Stackbereiches und der Strömung in den externen Manifolds dar.
Weitere mögliche Einflüsse auf das Strömungsverhalten enstehen durch die Berücksichtigung makroskopischer Mechanismen. Der Effekt von Trägheit kommt beispielsweise an den Grenzen zwischen zwei Gebieten mit Verengung des Strömungsquerschnittes zum Tragen, hier mit A_{int} bezeichnet. Die Kontinuität erzwingt in diesem Fall eine Änderung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit, wodurch ein zusätzlicher Druckverlust verursacht wird, welcher durch

$$-\triangle \left(p^{(gas)}\mathbf{N}\right)|_{A_{int}} = \frac{1}{2}\triangle \left(\rho^{(gas)}\mathbf{u}^{(gas)}\mathbf{u}^{(gas)} \cdot \mathbf{N}\right)|_{A_{int}} \tag{4.11}$$

abgeschätzt werden kann. Um die Vollständigkeit zu wahren, sei außerdem auf Randbedingungen hingewiesen, welche mit interner Fluidreibung zusammenhängen. Die Berücksichtigung dieser Effekte in mehrdimensional durchlässigen porösen Medien ist mit der Haftbedingung an undurchlässigen Gebietsrändern A_{imp}

$$\mathbf{u}^{(gas)}|_{A_{imp}} = 0 \tag{4.12}$$

stimmig. Wie ersichtlich wird, sind die makroskopischen Terme der Bilanzgleichungen in Verbindung mit den umgebenden Strömungsstrukturen unter Umständen bedeutsam. Die Wahl der passenden Randbedingung ist daher in dem konkreten Anwendungsfall zu entscheiden.

4.4. Reaktionsumsätze und Strömungsverlauf

Die Strömungsgleichungen sind erst durch eine Korrelation zu den chemischen Prozessen im aktiven Stackbereich vollständig. Diese Aufgabe übernimmt die Stoffstrombilanz, welche für jede Gaskomponente gelöst wird. Innerhalb der Simulation werden hierbei Brenngaszusammensetzungen zugelassen, welche neben Wasserstoff und Wasser auch Kohlenstoffverbindungen enthalten können. Berücksichtigung finden die Komponenten

$$O_2, N_2, H_2, H_2O, CO, CO_2.$$

Da die exakte Kinetik der wasserstoffbildenden Reaktionen, hier Shift-Reaktion und Reformierung, nicht zuverlässig bekannt ist, wird die Berechnung gemeinsamer chemischer Gleichgewichte der Simulation zugrunde gelegt. Berücksichtigt man zudem Reaktionsumsätze durch Wasserstoffoxidation, so liegt aufgrund der Anzahl der an den Reaktionen beteiligten Komponenten ein unterbestimmtes nichtlineares System vor. Neben der überwiegenden Zahl an Lösungsvariablen stellt die Beherrschung der starken nichtlinearen Kopplung aller Bilanzvariablen hohe Ansprüche an die numerische Umsetzung und erfordert die Definition zusätzlicher Bilanzgrößen.

Transformation auf eindimensionale Problemstellungen

Physikalische Prozesse, welche durch rein konvektiven Transport geprägt sind, tragen Charakteristika eines eindimensionalen Problems. Dieser Zusammenhang kann tatsächlich genutzt werden, um Vereinfachungen der Bilanzgleichungen zu erzielen. Die Schwierigkeit einer solchen Herangehensweise besteht darin, dass verschiedene Gaseintrittsränder und Strömungsverläufe erfasst werden müssen. Eine allgemeingültige Beschreibung wird daher in dem folgenden Kapitel entwickelt.
Zu einem gegebenen Geschwindigkeitsfeld sei die Bahnlinie ds als grundlegende geometrische Einheit aufgefasst. Formal wird im zweidimensionalen Fall diese Größe definiert durch

$$\mathbf{ds} = \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1^{(gas)} d\gamma \\ u_2^{(gas)} d\gamma \end{pmatrix} \tag{4.13}$$

mit der Bahnlinienlänge L, welche durch die entsprechende Integrationsvorschrift für Kurvenlängen gegeben ist:

$$dL = |\mathbf{u}^{(gas)}| d\gamma. \tag{4.14}$$

Das bedeutet, das Längenmaß L ändert sich entlang der Resultierenden beider Geschwindigkeitskomponenten in Richtung des Strömungsweges. Dieser Zusammenhang kann durch die Richtungsableitung $\frac{\partial}{\partial s} L$ untersucht werden, wobei gilt

$$dL = \frac{\partial}{\partial s} L ds = \frac{\partial L}{\partial x} u_1^{(gas)} d\gamma + \frac{\partial L}{\partial y} u_2^{(gas)} d\gamma. \tag{4.15}$$

Aufgrund obiger Vereinbarungen ergibt sich die Äquivalenz von

$$\frac{\partial L}{\partial x} u_1^{(gas)} + \frac{\partial L}{\partial y} u_2^{(gas)} = |\mathbf{u}^{(gas)}|. \tag{4.16}$$

Diese Gleichung kann zur Gewinnung weitergehender Informationen über Strömungsfelder ebenso im Fall eines kompressiblen Fluides genutzt werden. Zu diesem Zweck wird die Bahnlinienlänge L als zweidimensionale Finite-Elemente-Variable aufgefasst, welche unabhängig vom Strömungsverlauf den zurückgelegten Weg eines Fluidteilchens wiedergibt. Ihr Wert wird durch die Diskretisierung und Lösung obiger Differentialgleichung ermittelt. Auf dem Gaseintrittsrand A_{ent} gilt hierbei für L als Längenmaß $L|_{A_{ent}} = 0$.
Der Vorteil dieser Transformation besteht darin, dass der Strömungsverlauf unabhängig von der Lage der Gaseintrittsränder, also des Designtypes, allgemein verfolgt werden kann. Andererseits ist eine Vereinfachung konvektiver Terme in allen Bilanzgleichungen der Gasphase möglich. Hierbei gilt die einfache Transformationsvorschrift:

$$\nabla\psi \cdot \mathbf{u}^{(gas)} = |\mathbf{u}^{(gas)}| \frac{\partial}{\partial L}\psi \qquad \text{und} \qquad \nabla \cdot \left(\psi \mathbf{u}^{(gas)}\right) = \frac{\partial}{\partial L}\left(\psi |\mathbf{u}^{(gas)}|\right). \tag{4.17}$$

Die Arbeit mit dieser neuen Variable sei im folgenden Abschnitt illustriert.

Modifikation der Stoffstrombilanz

Unter Umständen auftretende Schwierigkeiten bei der Ermittlung reaktiver Umsätze wurden bereits erwähnt. Der Ansatz einer eindimensionalen Betrachtungsweise führt nun auf die Idee, anstelle der Ausgangsvariablen geeignete Potentialgrößen zu definieren und somit die Menge der möglichen Lösungen einzuschränken. Somit kann der Instabilität nichtlinearer Methoden entgegengewirkt werden. Wesentliche Vorteile bietet hierbei die Berechnung des Molenbruches $X_k^{(gas)}$ gegenüber alternativen Formulierungen, da sich zusätzlich eine sinnvolle Nebenbedingung durch die Forderung $\sum_k X_k^{(gas)} = 1$ ergibt. Ist diese Voraussetzung in den Lösungsraum integriert, so kann automatisch die Ermittlung physikalisch unsinniger Zwischenergebnisse vermieden werden.

Sei zunächst davon ausgegangen, dass alle Reaktionen einer Reaktionskinetik genügen. Anstelle des Molenbruches einer jeden Komponente wird hier als Modellgröße ein Maß des Reaktionsumsatzes eingeführt. Diesen Sachverhalt gibt die Bilanzvariable $\Psi_r^{(gas)}$ wieder, welche über den Strömungsweg gemessen wird

$$\nabla \cdot \left(\Psi_r^{(gas)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)}\right) = \frac{\partial}{\partial L}\left(\Psi_r^{(gas)} |\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}|\right) = \frac{1}{v_f^{(gas)}} \dot{R}^{(r)} \tag{4.18}$$

und am Einlassrand entsprechend der Bedingung $\Psi|_{A_{ent}} = 0$ genügt. In Anlehnung an den vorigen Abschnitt kann durch Wegintegration dieser Gleichung entlang einer Bahnlinie die alternative Form

$$\Psi_r^{(gas)} |\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}| = \frac{1}{v_f^{(gas)}} \int_0^L \dot{R}^{(r)} dL \tag{4.19}$$

hergeleitet werden. Analog gilt für Stoffstromänderungen entlang einer Bahnlinie

$$|\dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)}| - |\dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)}|_{A_{ent}} = \tfrac{1}{v_f^{(gas)}} \textstyle\sum_r \nu_k^{(r)} \int_0^L \dot{R}^{(r)} dL, \tag{4.20}$$

$$|\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}| - |\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}|_{A_{ent}} = \tfrac{1}{v_f^{(gas)}} \textstyle\sum_{k,r} \nu_k^{(r)} \int_0^L \dot{R}^{(r)} dL. \tag{4.21}$$

Unter Vernachlässigung von Stoffdiffusion kann der partielle Stoffstrom direkt aus Stoffstrom und Molenbruch bestimmt werden:

$$\dot{\mathbf{n}}_k^{(gas)} = X_k \dot{\mathbf{n}}^{(gas)}. \tag{4.22}$$

Die Kombination mit Gleichung 4.19, 4.20 und 4.21 ergibt

$$X_k^{(gas)} = X_{0,k}^{(gas)} + \sum_r \nu_k^{(r)} \Psi_r^{(gas)} - X_{0,k}^{(gas)} \sum_{i,r} \nu_i^{(r)} \Psi_r^{(gas)}. \tag{4.23}$$

Hierbei wurde der Stoffmengenanteil der Gaskomponente k vor Ablauf chemischer oder elektrochemischer Reaktionen mit $X_{0,k}^{(gas)} = X_k^{(gas)}|_{A_{ent}}$ bezeichnet. Die obige Relation bildet eine Lösungsdarstellung, welche die entscheidende Beziehung $\sum_k X_k^{(gas)} = 1$ beinhaltet und daher gleichzeitig eine Reduktion der Unbekannten erreicht.
Des Weiteren kann diese Formulierung der Bilanzgleichungen auch angewendet werden zur Berechnung von kombinierten Gleichgewichtszuständen und Stoffmengenänderungen, die einer definierten Reaktionskinetik genügen. Die chemischen Gleichgewichtszustände von Shift-Reaktion und Reformierung sind charakterisiert durch das Verschwinden der molaren freien Reaktionsenthalpie:

$$\triangle_R G^{(r)} = \triangle_R G_0^{(r)} + \sum_k R T^{(sol)} \nu_k^{(r)} \ln X_k^{(gas)} = 0. \tag{4.24}$$

Da gegebenenfalls Stoffmengenanteile nahe Null auftreten, ist diese Formulierung numerisch ungünstig gewählt. Eine geeignetere Form der Gleichgewichtsbedingung ist durch

$$K_X(T^{(sol)}, p^{(gas)}) \prod_{edukte} \left(X_k^{(gas)}\right)^{|\nu_k^{(r)}|} - \prod_{produkte} \left(X_k^{(gas)}\right)^{|\nu_k^{(r)}|} = 0 \tag{4.25}$$

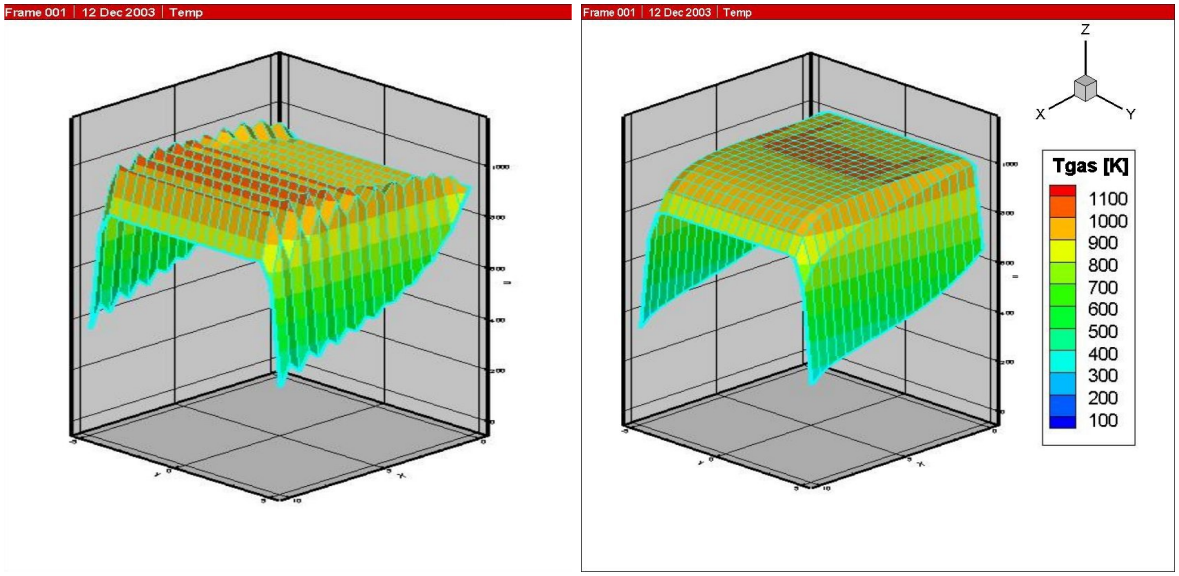
gegeben. Dabei wird für die Bilanz die hergeleitete Äquivalenz 4.23 verwendet. Diese Gleichungen können als System nichtlinearer Differentialgleichungen nach den Bilanzvariablen $\Psi_r^{(gas)}$ behandelt und durch die Finite-Elemente-Methode gelöst werden. Die vollständige Beschreibung verlangt allerdings die Berücksichtigung der Reaktionskinetik der Oxidation durch die Beziehung

$$\nabla \cdot \left(\Psi_{Oxi}^{(gas)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)}\right) = \frac{1}{v_f^{(gas)}} \dot{R}^{(oxi)}. \tag{4.26}$$

Die Stoffstrombilanzen in obiger transformierter Form liefert ein nichtlineares, iterativ stabil lösbares System von Differentialgleichungen. Im Inneren des aktiven Stackbereiches sind die chemischen Prozesse damit hinreichend genau abgebildet. Die Brenngaszusammensetzung vor Ablauf der Reaktionen, die am Gaseinlass vorliegt, entspricht hingegen nicht dem Gleichgewichtszustand, weshalb ein solcher Ansatz die Modellierung eines Überganges zwischen beiden Zuständen erzwingt. Auf diese Thematik soll hier lediglich verwiesen werden.

4.5. Lösung durch Finite-Elemente-Methoden

Die numerische Problematik bei der Lösung der Poröse-Medien-Gleichungen ist durchaus bekannt (vgl. Abschnitt 2.4). Komplex gestaltet sich insbesondere die Simulation von Mechanismen, die über die Darcy-Gleichung hinausreichen. Schwierigkeiten, welche die Lösung verschiedener Typen von Strömungsgleichungen durch die Finite-Elemente-Methode betreffen, treten ebenfalls bei Lösung der homogenisierten Stoffstrombilanzen auf. Nachgewiesen sind vor allem numerische Effekte durch die Diskretisierung von Ableitungen erster Ordnung.
Derartige Zusammenhänge für die verwendeten Differentialgleichungen empirisch nachzuweisen, ist allerdings nicht trivial, da in der Regel nur die Divergenz nichtlinearer Verfahren zu beobachten ist, für die sich verschiedene mögliche Erklärungen anbieten. Eine detaillierte Untersuchung der vorliegenden Mechanismen und ein Abgleich mit theoretischen Ergebnissen der Literatur stellt jedoch eine sinnvolle Vorgehensweise dar. In Abbildung 4.4 ist das Ergebnis einer solchen Rechnung dargestellt. Simuliert wurde eine Temperaturverteilung für ein in Richtung des Betrachters strömendes Fluid mit Wärmeabgabe an den Seitenflächen für den instationären Fall. Deutlich zu erkennen ist die



(a) *Klassische Methode* (b) *Stabilisiertes Verfahren*

Abbildung 4.4.: Lösung einer konvektionsdominierten Gleichung durch klassische und stabilisierte Finite-Elemente-Methoden

Ausbildung von Oszillationen in Strömungsrichtung im Fall der klassischen Finite-Elemente-Diskretisierung. Die Anwendung eines stabilisierten Verfahrens liefert hingegen eine glatte und physikalisch sinnvolle Verteilung. Die Unregelmäßigkeiten der klassischen Lösung weisen darauf hin, dass keine Eindeutigkeit des diskretisierten Problems vorliegt. Die hier dargestellte Problematik kann unter Umständen durch Anwendung gezielt eingesetzter numerischer Verfahren umgangen werden. Mögliche alternative Finite-Elemente-Verfahren finden sowohl im Bereich der Strömungsmechanik, als auch für allgemeine konvektionsdominierte Gleichungen Einsatz (siehe Anhang B). Beide Herangehensweisen greifen die Struktur des zugrunde liegenden Problemes auf und erzeugen eine schwache Formulierung, deren Lösung speziellen Existenz- und Eindeutigkeitsvoraussetzungen genügt. Die gute theoretische Erschließung aller modifizierten Methoden trägt wesentlich zum Verständnis der numerischen Problematik bei.
Hinsichtlich möglicher Lösungsstrategien unterscheidet sich die einfache Darcy-Gleichung von den vollständigen volumengemittelten Navier-Stokes-Gleichungen stark. Durch Zusammenführen der Stoffstrombilanz

$$\nabla \cdot \left(n^{(gas)} \mathbf{u}^{(gas)} \right) = \frac{1}{v_f^{(gas)}} \sum_{r,k} \nu_k^{(r)} \dot{R}^{(r)} \tag{4.27}$$

und der Idealgasbedingung

$$n^{(gas)} = \frac{p^{(gas)}}{RT^{(gas)}} \tag{4.28}$$

kann eine Differentialgleichung nach dem Quadrat des Druckes p^2 erzeugt werden:

$$-\frac{1}{2}\nabla\cdot\left(\frac{1}{RT^{(gas)}}\frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}}\cdot\nabla\left(p^{(gas)}\right)^2\right)=\frac{1}{v_f^{(gas)}}\sum_{r,k}\nu_k^{(r)}\dot{R}^{(r)}. \tag{4.29}$$

Somit werden alle konvektionsdominierten Terme eliminiert, und ein durch klassische Methoden stabil lösbares System wird erzeugt. Bei Behandlung komplexerer Strömungstypen scheitert eine derartige Strategie. Für die Behandlung der Stokes- und Navier-Stokes-Gleichungen existieren dennoch eine Vielzahl numerischer Ansätze, die sich für die Lösung der Poröse-Medien-Gleichungen anbieten. Die hier untersuchten Verfahren können allerdings nur durch Vereinfachungsannahmen vom inkompressiblen auf den kompressiblen Fall erweitert werden. Als erfolgversprechender erweisen sich stabilisierte Methoden für Advektions- Diffusionsgleichungen, welche eine Umsetzung der Aufgabe ohne Informationsverlust ermöglichen. Hinsichtlich einer einfachen Implementierung in dem Programm DiffPack, welches die Berechnungen ausgeführt, wird sich bei der numerischen Behandlung der Strömungsgleichung und der Stoffstrombilanzen für die Least-Squares-Finite-Elemente-Methode entschieden. Die konkreten Gleichungen sind in Anhang B genauer aufgeführt.

4.6. Numerische Umsetzung in DiffPack

Die Simulation der Hochtemperaturbrennstoffzelle beinhaltet mehrere miteinander gekoppelte physikalische Themenkomplexe, die verschiedenartige Anforderungen an die numerische Umsetzung stellen. Im Sinne einer Entwicklung geeigneter Programmcodes bietet sich die objektorientierte Programmierung in DiffPack an, welche für eine Implementierung individueller Lösungsalgorithmen für die entsprechenden separaten Bilanzgleichungen geeignet ist. Die Simulation besteht daher in der Abfolge einzelner Finite-Elemente-Teilprogramme zur Bestimmung der elektrischen Stromdichte und Spannungsverteilung, Temperaturfelder, Strömungscharakterisika und Stoffmengenanteile der Gaskomponenten. Da eine nichtlineare Kopplung der Ergebnisfelder aller Teilprobleme berücksichtigt werden muss, wird dieser Berechnungsablauf mehrfach iterativ durchlaufen, bis die Abweichungen des aktuellen vom vorigen Rechenschritt einen vorgegebenen Wert unterschreiten. In Abbildung 4.5 ist der Programmablauf graphisch veranschaulicht.
Die Vorgabe eines Finite-Elemente-Gitters, über welchem die Ansatzfunktionen für alle Bilanzen definiert werden, bildet den Beginn einer solchen Simulation. Die homogenisierte Geometrie motiviert hierbei eine relativ grobe, einheitliche dreidimensionale Vernetzung. In den vorigen Kapiteln wurden entsprechende Teilprobleme, insbesondere die Berechnung der Gastemperaturen betreffend, derart aufbereitet, dass eine lokale Netzverfeinerung vermieden werden kann. Daher ist eine einfache Gittergenerierung durchaus

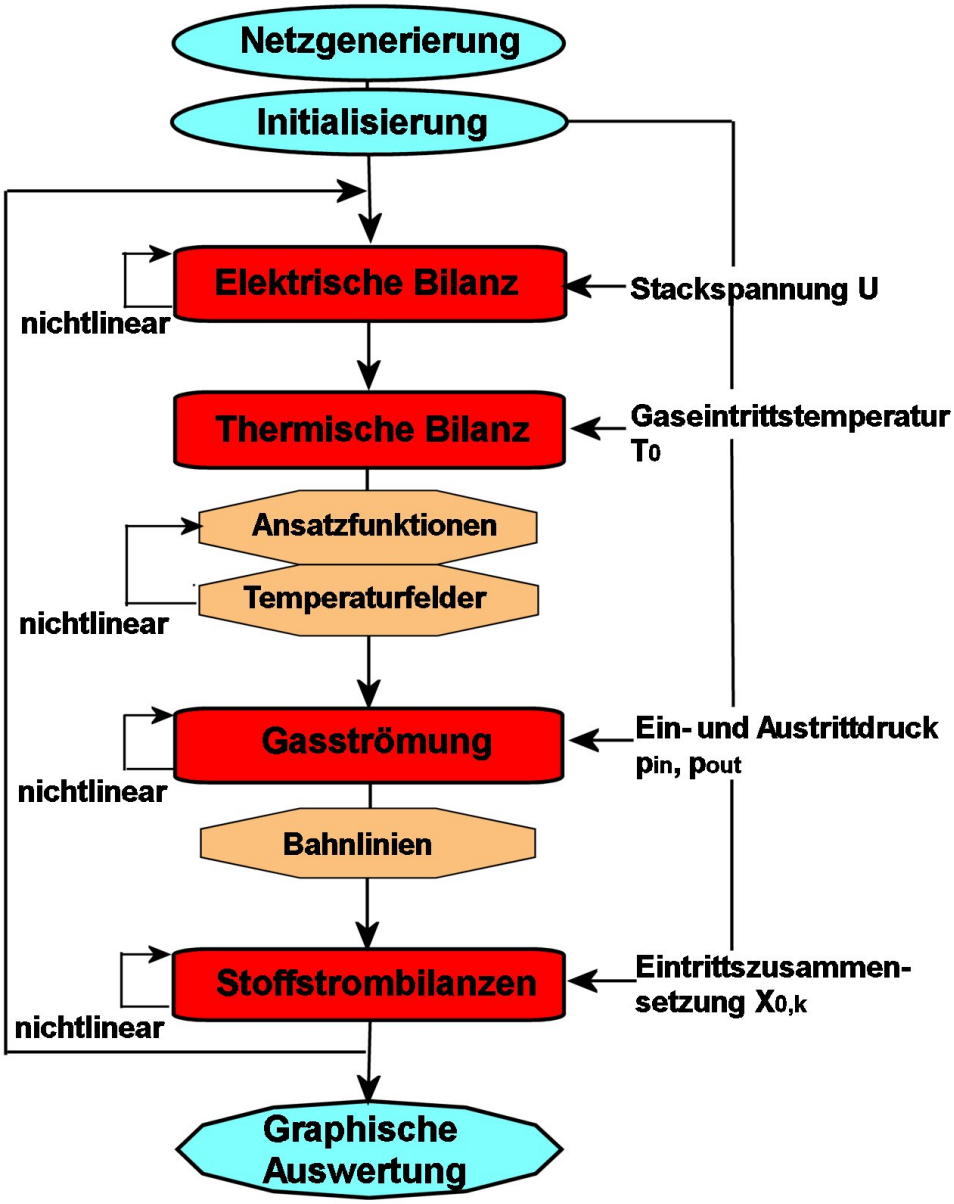


Abbildung 4.5.: Diagramm zum Programmablauf

zulässig. Diese Tatsache trägt einer enormen Steigerung der Rechengeschwindigkeit bei. Die elektrische Bilanz ermittelt die Spannungsverteilung anhand einer gemessenen Zell- oder Stackspannung sowie die elektrische Stromdichteverteilung entsprechend des Leitfähigkeitstensors in alle Koordinatenrichtungen. Ausgleichsströme über eine Stackebene werden damit zugelassen. Nichtlineare Abhängigkeiten von der elektrischen Stromdichte sind in der Berechnungsvorschrift elektrischen Widerstandes enthalten, erzwingen demnach die Linearisierung der Bilanzgleichungen durch das Newton-Raphson-Verfahren. Die berechneten Bilanzgrößen gehen als Parameter für die Ermittlung von Wärmequellen in die thermische Bilanz ein. In jedem nichtlinearen Iterationsschritt werden hier die Ansatzfunktionen für den Angleich der Gas- an die Festkörpertemperatur bestimmt (vgl. Anhang D). Auf Grundlage dieser Informationen können die Ausgangsgleichungen nach der Verteilung der Temperatur im Festkörper und den verbleibenden Temperaturdifferenzen zu den Gasen gelöst werden. Diese Berechnung dient der Korrektur von Vereinfachungsannahmen.
Eigenschaften wie Strömung und reaktive Umsätze betreffen lediglich die Bilanzvolumina der Gase. Um eine stabile Konvergenz der nichtlinearen Verfahren garantieren zu können, ist hier der Einsatz von modifizierten Finite-Elemente-Methoden notwendig. Aufgrund seiner guten Umsetzbarkeit wurde ein Least-Squares-Verfahren gewählt, mit welchem die linearisierten Gleichungen aufbereitet werden. Der Einsatz der Simulation unter verschiedenen Umgebungsbedingungen zeigte, dass sich diese Implementierung hinsichtlich der Stabilität und Genauigkeit der Ergebnisse gut bewährt. Zudem ist es auf Grundlage der entwickelten Diskretisierungsschemen möglich, das Modell derart zu erweitern, dass neben den konvektiven Anteilen zusätzlich Stoffdiffusion berücksichtigt werden kann. Laufen neben den elektrochemischen Prozessen zusätzlich wasserstoffbildende Reaktionen ab, so wird anstelle der Bilanzvariablen nach modifizierten Potentialgrößen gelöst.
Randbedingungen entstehen auf natürlichem Weg durch die Kenntnis der Gaszusammensetzung vor Eintritt in den aktiven Stackbereich, welche der Molenbruch aller Gaskomponenten am Gaseinlass erfasst. Als typische Vorgabe für die Poröse-Medien-Gleichungen bewährt sich eine Randdruckverteilung. Durch diese Randbedingungen können Ergebnisse von Simulationen der Stackumgebung importiert werden. Wie in Abschnitt 5 gezeigt wird, ist eine Berücksichtigung der Strömungsinhomogenitäten, die durch Gaszuleitung und -ableitung innerhalb der Manifolds entstehen, durchaus gerechtfertigt.
Die vorher anhand mehrerer Teilgebiete aufbereitete und hier vorgestellte Modellimplementierung stellt einen wichtigen Teilschritt hinsichtlich einer flexiblen Simulation dar. Die hohe Rechengeschwindigkeit des Programmes erlaubt einerseits eine Steigerung der Komplexität von Modellgleichungen. Andererseits ist die gewählte Implementierung unabhängig von der Strömungsrichtung der Gase und Lage der Einströmränder. Eindimensionale Größen, die für die Ermittlung analytischer Ansätze benötigt werden, sind unabhängig der Koordinatenrichtungen mittels Stromliniencharakteristika erfasst. Der spezielle Designtyp wird nur durch Vorgabe der Geometrie und von effektiven Para-

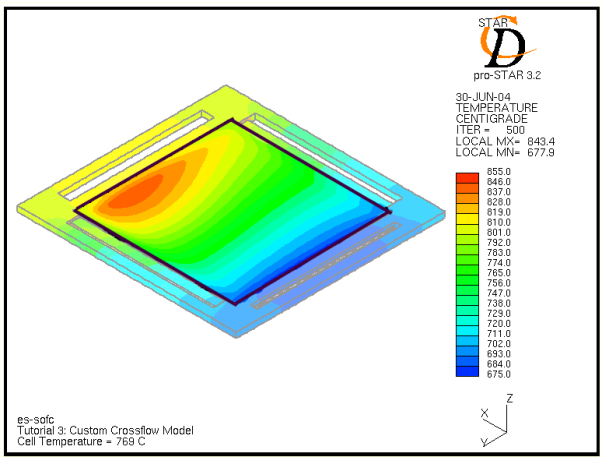
metern definiert. Durch die Vorgabe von Druckrandbedingungen ist das Einlesen von Merkmalen der Gaszuleitung möglich. Eine Variation thermischer Umgebungsbedingungen hingegen wird über Randbedingungen der Festkörpertemperatur gesteuert. Somit können alle gängigen planaren Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel und ihre Betriebsbedingungen bei entsprechender Kenntnis von Eingabeparametern nachgebildet werden.

4.7. Ergebnisvergleich zum Strukturmodell

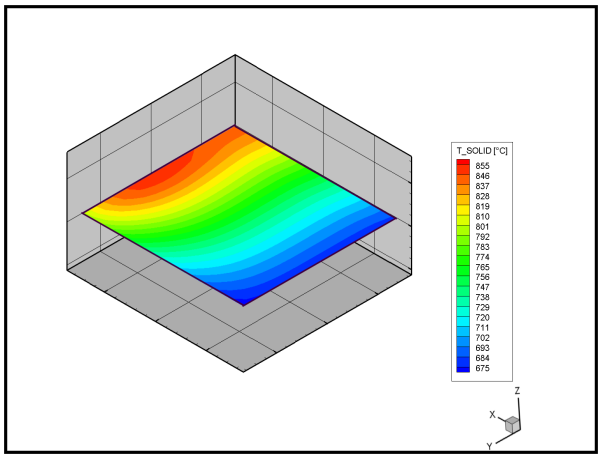
Die Überprüfung von Simulationsergebnissen im Vergleich zu anderen Modellen stellt eine Notwendigkeit dar, um die Validität der physikalischen Betrachtungsweise sowie der programmtechnischen Umsetzung garantieren zu können. Im Sinne einer Bewertung der Qualität vereinfachter Homogenisierungsannahmen wird in dem vorliegenden Kapitel ein detailgetreues Strukturmodell als Vergleichsrechnung gewählt. Die Brennstoffzellensimulation der Firma CD-adapco auf Grundlage des Programmes „es-sofc“, welches in Zusammenarbeit mit dem Pacific Northwest National Laboratory entwickelt wurde, bietet eine umfangreiche Dokumentation von Berechnungsbeispielen an [2]. Im Gegensatz zu vielen in der Literatur dokumentierten Modellen gewährleisten diese Tutorials eine ausführliche Beschreibung aller verwendeten Modellparameter, die für einen genügend genauen Modellabgleich essentiell sind.
Die Simulationen des „es-sofc“-Programmes untersuchen eine planare Zelle auf der Strukturebene, wobei der elektrochemisch aktive Bereich in Verbindung mit der Strömung innerhalb der Manifolds bei adiabaten Umgebungsbedingungen abgebildet wird. Der Vergleichsfall für die Simulation über der homogenisierten Geometrie reduziert sich im adiabaten Betrieb auf ein zweidimensionales Problem.
Im aktuellen Beispiel wird der Kreuzstromfall untersucht, die Strömung innerhalb des aktiven Bereiches ist als freie Strömung modelliert. Über die Formeln in Abschnitt 4.3 kann das Strömungsverhalten daher einfach in die homogenisierte Betrachtung eingebunden werden. Effektive Parameter des Festkörperstrukturverbundes können anhand der detaillierten Geometrieangaben bestimmt werden. Die effektive Wärmeleitung setzt sich hierbei aus Einträgen mehrerer Strukturkomponenten zusammen und wird als isometrischer Tensor mit den Einträgen

$$k_{ii}^{(eff)} = \sum_n \frac{h_n}{h_{uc}} k_n \tag{4.30}$$

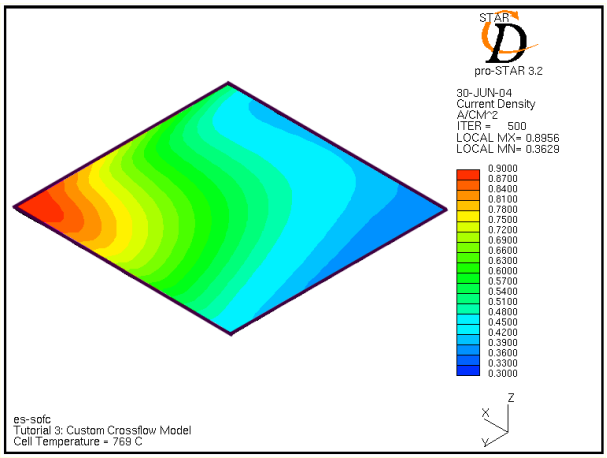
aufgefasst. Das Verhältnis der Höhe einzelner Komponenten h_n zur Zellhöhe h_{uc} ist als Wichtung der realen Parameter über den relativen Volumenanteil zu verstehen (vergleiche die Homogenisierungsvorschrift von Abschnitt 3.1).
Komplexer gestaltet sich die Ermittlung elektrischer Widerstände. Da innerhalb der Programmdokumentation diesbezüglich keine Informationen aufgeführt sind, kann lediglich



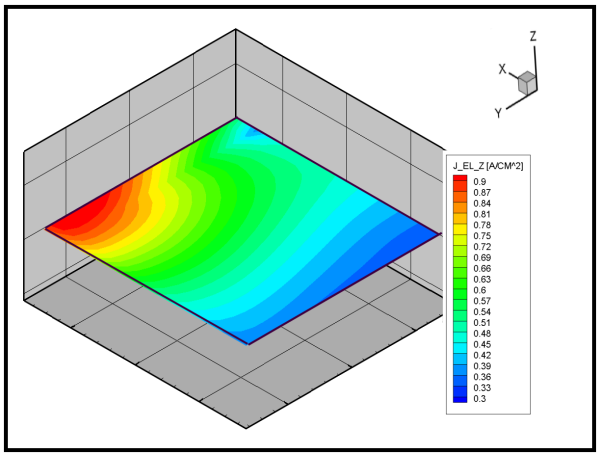
(a) *Gemitteltes Temperaturfeld der Festkörperstruktur, Strukturmodell einer Ebene, es-SOFC*



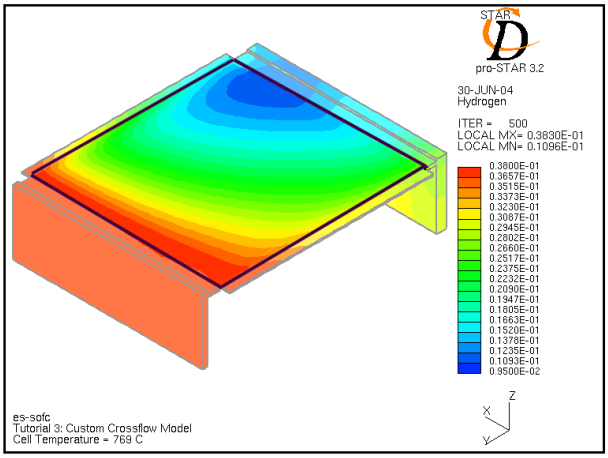
(b) *Festkörpertemperatur des homogenisierten Modells, aktiver Stackbereich*



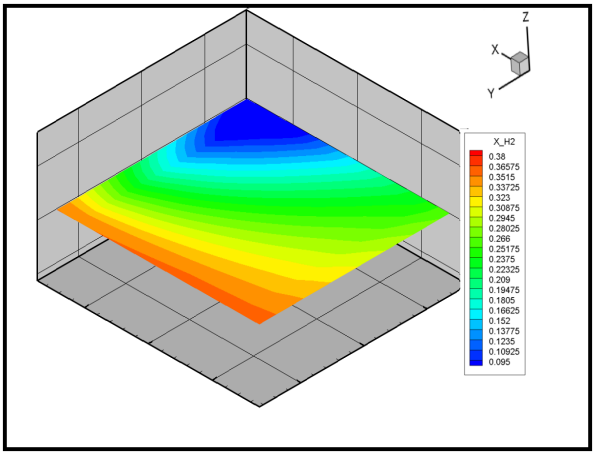
(c) *Gemittelte elektrische Sromdichte, es-SOFC*



(d) *Elektrische Stromdichte, homogenisiertes Modell*



(e) *Stoffmengenanteil Wasserstoff, es-SOFC*



(f) *Stoffmengenanteil Wasserstoff, homogenisiertes Modell*

Abbildung 4.6.: Ergebnisse von Detailmodell und homogenisiertem Modell des aktiven Stackbereiches, Kreuzstrombetrieb, adiabater Fall

anhand punktueller Vergleiche errechneter Temperaturfelder und elektrischer Stromdichte des Strukturmodells eine temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit abgeschätzt werden.
Für die Simulation mit dem homogenisierten Modell sind für die Charakterisierung des Betriebszustandes lediglich die Eintrittsbedingungen am aktiven Zellbereich relevant. Deutlich wird das anhand der Gastemperaturen, die in dem hier analysierten Fall in die Zelle mit einer Temperatur von 625°C eintreten, im Einlassgebiet zum aktiven Bereich wird hingegen eine mittlere Temperatur von 663°C für beide Gase durch das Strukturmodell prognostiziert. Weitergehend treten Abweichungen der in den Modellparametern vorgegebenen Gasmengen zu den tatsächlich berechneten Umsätzen der elektrochemischen Reaktionen auf, die augenscheinlich durch Strömungsprozesse in den umgebenden Strukturen verursacht sind, und deren Erklärung zusätzlicher Informationen bedarf. Daher sind die Randbedingungen für eine Vergleichsrechnung zu modifizieren. Die in den aktiven Bereich eintretende Brenngasmenge kann anhand der vorgegebenen Stromstärke von 60.8A bei einem Brenngasumsatz von 60.1% mit 1.0 Nl/min bestimmt werden. Analog ist aus der Kenntnis der verbrauchten Sauerstoffmenge (ca. 9%) auf eine eingeleitete Luftmenge von 8.8 Nl/min zu schließen. Die vorgegebene Gaszusammensetzung von 36% Wasserstoff, 5% Wasser, 35% Kohlenmonoxid, 5% Kohlendioxid und 19% Stickstoff wird direkt als Randbedingung übernommen. Der konkrete Betriebspunkt ist hierbei festgelegt durch die Zellspannung, die hier zum Vergleichsbeispiel identisch auf 0.7V gesetzt ist.
Die ermittelten Ergebnisse im Vergleich zum Strukturmodell sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Prinzipiell ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Absolutwerte von Temperatur und Stromdichte über den aktiven Bereich. Die Temperaturkopplung zwischen den Gasen und dem Festkörperstrukturverbund sowie das Zusammenwirken von Temperaturverteilung, den chemischen und elektrochemischen Prozessen wird über die vereinfachte homogenisierte Betrachtungsweise offensichtlich nahezu adäquat erfasst. Unterschiede ergeben sich allerdings im Verlauf des Temperaturprofiles und damit auch der elektrischen Stromdichte. Zunächst ist der Brenngas- und Luftauslass im Strukturmodell durch ein Abfallen der Festkörpertemperatur charakterisiert. Dieser Effekt ist zunächst mit der Annahme adiabater Bedingungen innerhalb des aktiven Stackbereiches inkonsistent und lässt darauf schließen, dass in der Simulation nicht erfasste thermische Mechanismen zwischen aktivem Bereich und Umgebung wirken. Eine alternative Erklärung bietet sich durch ein abweichendes effektives Materialverhalten in den Randbereichen an. Rahmenartige Dichtungs- und Befestigungsstrukturen beeinflussen die thermischen Eigenschaften des Festkörperstrukturverbundes und können zu Änderungen des Temperaturverlaufes führen. Des Weiteren wird im homogenisierten Modell die Anströmung an den aktiven Bereich vereinfacht als gleichmäßig angenommen, eine Vorgabe, die unter Umständen invalid ist. Da die dokumentierten Simulationsergebnisse des Strukturmodells keine Geschwindigkeitsfelder enthalten, kann dieser Zusammenhang nicht überprüft werden. Die

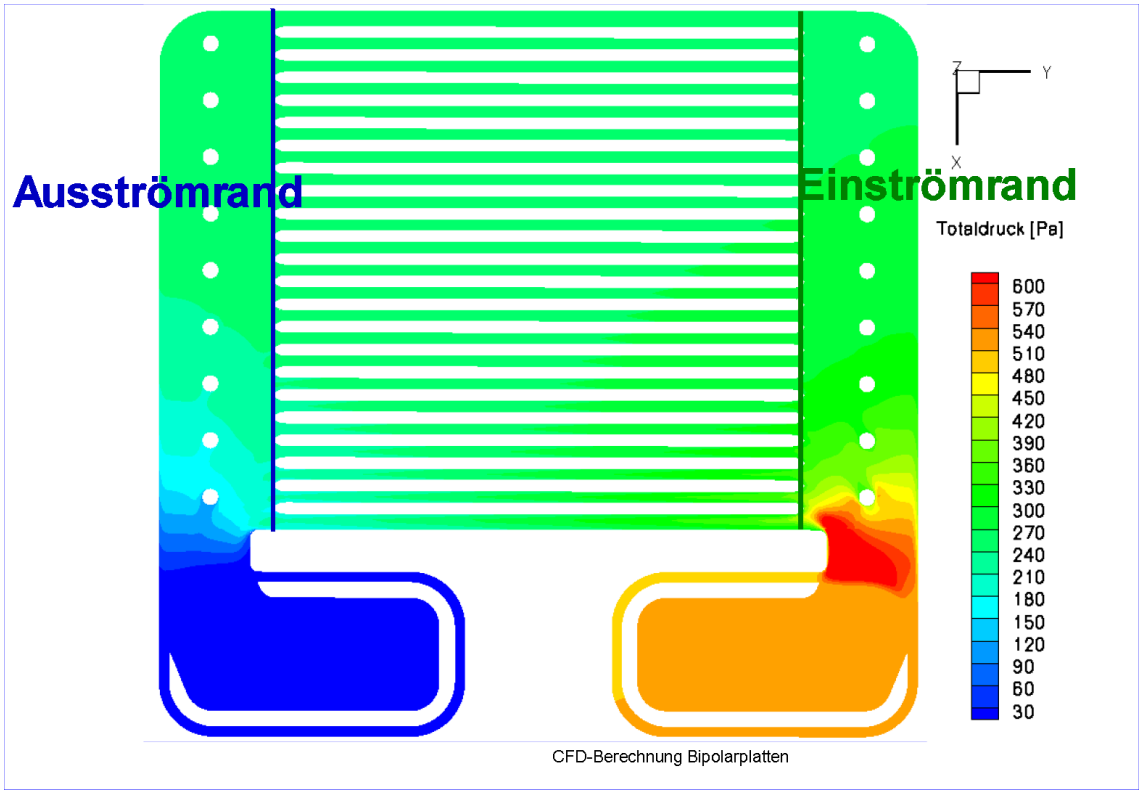
Kenntnis thermischer und strömungstechnischer Umgebungsbedingungen bestimmt in dem hier betrachteten Beispiel daher vornehmlich die Richtigkeit der Simulationsergebnisse.
Trotz dieser nicht erfassten Mechanismen stellen die Ergebnisse des homogenisierten Modells eine gute Näherung dar. Angesichts der hohen Simulationsgeschwindigkeit und vielseitigen Einsetzbarkeit, welche starke physikalische Vereinfachungsannahmen erzwingen, sind die nachgewiesenen Abweichungen zum detaillierten Modell akzeptabel.

5. Untersuchung der Gasströmung in der Einzelzelle

Strömungsphänomena innerhalb des aktiven Bereiches der Hochtemperaturbrennstoffzelle bilden einen wesentlichen Aspekt bei der Untersuchung des realen Betriebes. Die Präsenz dieser Problematik ist insofern ersichtlich, als dass die ablaufenden elektrochemischen Prozesse eine genügende Gasversorgung der gesamten Zelle voraussetzen. Wie in dem folgenden Kapitel nachgewiesen wird, entspricht die Betrachtung unter homogenen Strömungsbedingungen einer Idealannahme, die für den konkreten Designtyp nicht in jedem Fall erfüllt ist.
Aufgrund der Komplexität experimenteller Bedingungen können Ausfallerscheinungen, die strömungstechnisch verursacht sind, nicht ohne Weiteres zugeordnet werden. Die Modellierung des vorigen Kapitels regt daher an, derartige Effekte durch die Simulation zu untersuchen. Eine Analyse der realen Gasverteilung setzt allerdings eine Kenntnis der Anströmbedingungen voraus, welche durch ein Modell des elektrochemisch aktiven Zellbereiches nicht vollständig erfasst werden können. Elementar sind daher Konzepte, die eine Gewinnung derartiger Informationen ermöglichen, wie zum Beispiel der Zugang zu externen Simulationsdaten oder die Erweiterung der Modellgeometrie. Beide Lösungsansätze werden im folgenden Kapitel vorgestellt.
Gegenstand der Studie bildet ein Zelltyp frühen Entwicklungsstadiums. Neben der Signifikanz von Strömungsmechanismen werden alternative Designvorschläge diskutiert, um eine sinnvolle Weiterentwicklung zu stützen. Im Gegensatz zu einer reinen Strömungssimulation ist das hier vorgestellte Modell in der Lage, den Zusammenhang zu elektrochemischen Prozessen und Leistungsdaten herzustellen. Somit können im realen Betrieb beobachtete Merkmale erklärt und Bewertungskriterien für die Güte verschiedener Zelltypen und Zellumgebungen entworfen werden.

5.1. Strömungsbeschreibung

In den folgenden Ausführungen wird ein einzelliger Brennstoffzellenstapel im Gegenstrombetrieb betrachtet. Die Thematik der Strömungsverteilung ist hier besonders interessant, da das Gegenstromprinzip eine umgebende Geometrie erfordert, welche ausströmende Luft und einströmendes Brenngas beziehungsweise einströmende Luft und



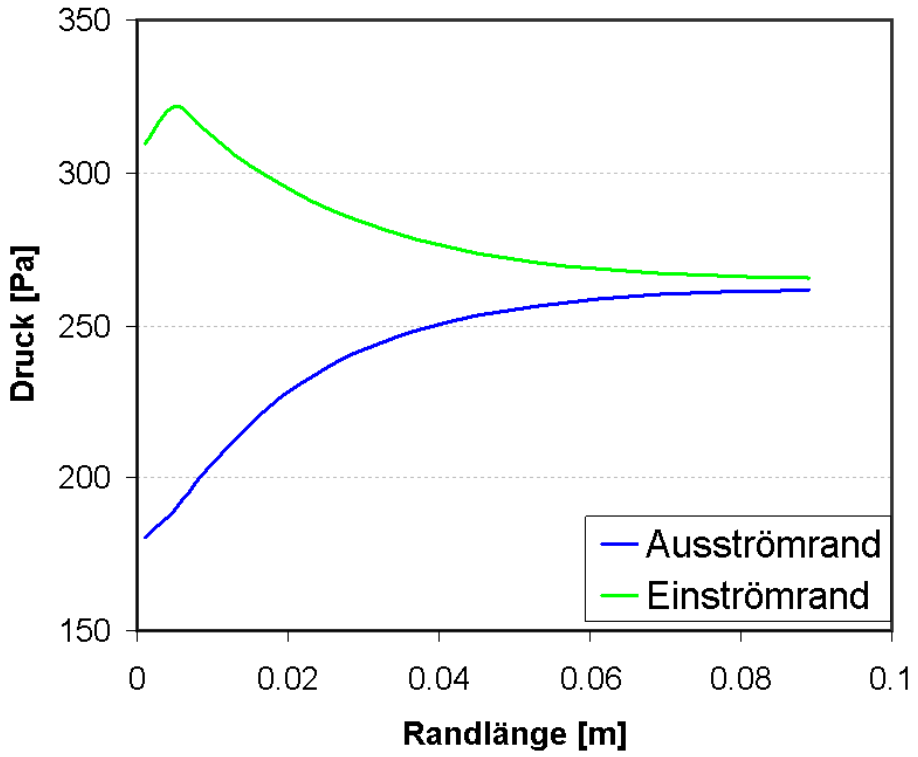
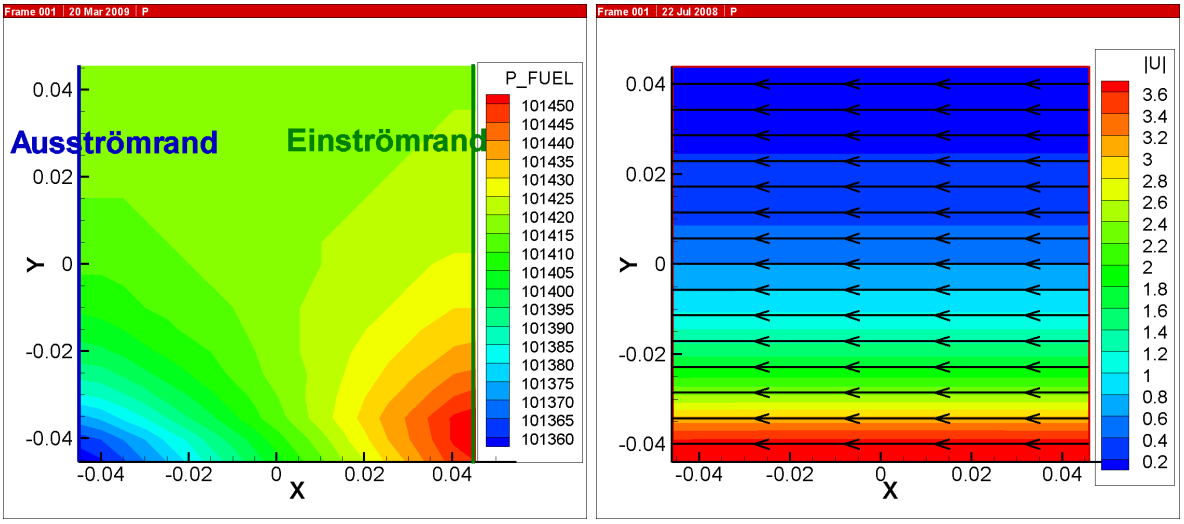


Abbildung 5.1.: Import einer inhomogenen Randdruckverteilung aus CFD-Berechnungen



(a) *Druckbverteilung* (b) *Geschwindigkeitsfeld*

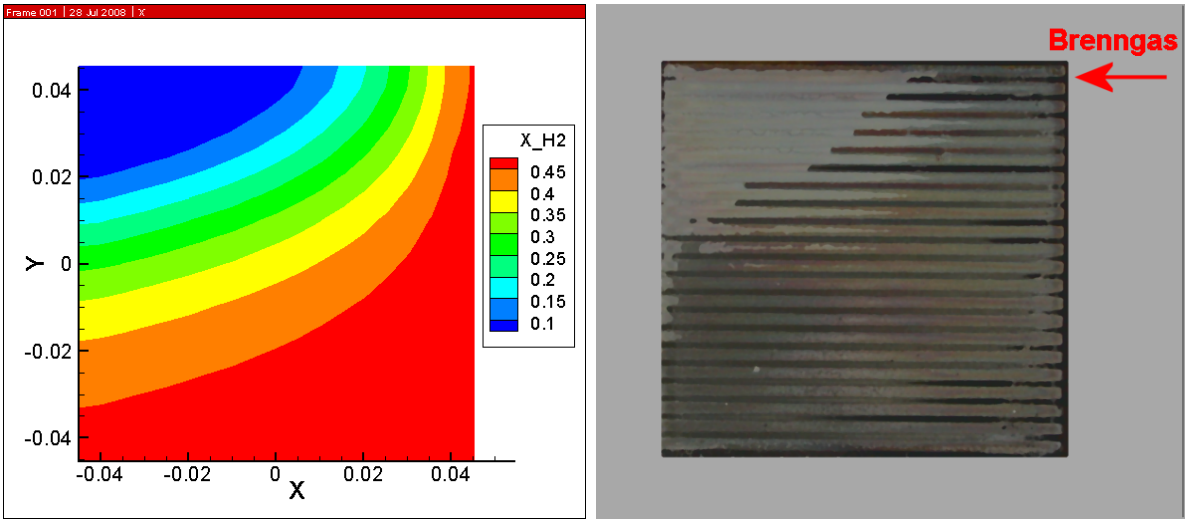
Abbildung 5.2.: Reale Brenngasverteilung über den Zellquerschnitt

ausströmendes Brenngas aneinander vorbeileitet. Damit besteht die Gefahr, dass sich Inhomogenitäten der Gasversorgung nicht nur über die Kanallänge, sondern auch über den gesamten Strömungsquerschnitt der Zelle ausprägen.
Die Gaszu- und ableitung wird durch umgebende Strömungsstrukturen, die sogenannten Manifolds, realisiert. Während die externen Manifolds der vertikalen Gasverteilung über alle Zellen des Stapels dienen, ist bei den betrachteten Designtypen zusätzlich internes Manifolding, also eine horizontale Verteilung der Reaktionsgase über die Breite des aktiven Bereiches, notwendig. Die Charakteristiken derartiger Strömungsprozesse kann ein Modell des aktiven Stackbereiches allerdings nicht wiedergeben. Die Simulation ist damit auf Informationen über die Umgebungsbedingungen angewiesen. Für verschiedene Designtypen wurden Ergebnisse einer CFD-Simulation des Stackbereiches mit umgebenden Manifolds für die Brenngasseite im isothermen Fall (V. Schaika, siehe auch [78]) von der Firma Webasto zur Verfügung gestellt. Die isolierte Druckverteilung an Gaseinlass und Gasauslass ist als Randbedingung für die verwendeten Gleichungen der Strömung durch poröse Medien geeignet (Abbildung 5.1) und bildet den in das homogenisierte Modell importierten Datensatz.
In der Grafik dargestellt ist zunächst die von V. Schaika errechnete Druckverteilung über den Querschnitt einer Zelle. Der Strömungsverlauf des Brenngases erfolgt hier von rechts nach links durch die internen Manifolds, welche durch die Kanalstruktur des aktiven Bereiches miteinander verbunden sind. Die Druckprofile über die Länge von Brenngaseinlass/ Brenngasauslass des aktiven Bereiches sind in der unteren Abbildung separat veranschaulicht. Zwischen den Bereichen besonders hoher Druckdifferenzen ist hierbei eine höhere Strömungsgeschwindigkeit, also eine gute Brenngasversorgung zu erwarten.

Hingegen impliziert ein geringer Druckgradient die schlechtere Durchströmung und damit einen erhöhten Verbrauch der für die elektrochemischen Reaktionen notwendigen Gaskomponenten über die Kanallänge.
Entsprechend der homogenisierten Modellvorstellung werden das Druck- und Geschwindigkeitsfeld über die Querschnittsfläche der Zelle als Simulationsergebnisse des Modells des aktiven Bereiches ausgegeben (Abbildung 5.2). Die reale Kanalgeometrie geht hierbei lediglich in Form eines über die gesamte Modellgeometrie verteilten Strömungswiderstandes ein. Druck und gemittelte Kanalgeschwindigkeit bilden sich somit als kontinuierliche Größen über dem gesamten dreidimensionalen Volumen aus. Die Strömungsrichtung, hier von rechts nach links, wird im Wesentlichen durch die Druckrandbedingungen bestimmt. Zudem ist im Fall der Kanalströmung in der homogenisierten Betrachtung nur die Kanalrichtung als Strömungsweg zulässig, es bildet sich ein eindimensionales Geschwindigkeitsfeld aus. Diese Vorgabe wird durch die Definition des Permeabilitätstensors umgesetzt, der lediglich ein Diagonalelement enthält. Der Wert dieser als konstant angenommenen Variable hängt von der Kanalgeometrie ab und wird aus Daten entsprechend detailgetreuer Berechnungen bezogen, hier durch Bossel, Kap. F3.2.
Die Simulationsergebnisse weisen deutlich eine ungleichmäßige Brenngasverteilung über den aktiven Stackbereich nach. Hierbei ist die Inhomogenität der Strömungsverteilung im Fall der Kanalströmung besonders stark ausgeprägt, ein komplettes Gebiet im oberen Zellbereich ist mit Brenngas unterversorgt. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass Auswirkungen der Strömungsverteilung im realen Stackbetrieb identifiziert werden können, und dass Verluste der elektrischen Leistung in Kauf genommen werden müssen.

5.2. Auswirkungen inhomogener Gasverteilung auf den Brennstoffzellenbetrieb

Mögliche Effekte, welche aus einer schlechten Versorgung lokaler Bereiche der Zelle mit Brenngas resultieren, werden im Folgenden genauer studiert. Hier wird zunächst nur der Fall der Kanalströmung bei einem Zellbetrieb unter annähernd isothermen Bedingungen behandelt. Auf der Anodenseite ist ein Brenngasgemisch von 50% Wasserstoff und 50% Wasser eingeleitet bei einer Brenngasmenge von 0.625 Nl/min, auf der Kathodenseite die doppelte Luftmenge. Zugrunde gelegt wird eine quadratische Querschnittsfläche des aktiven Zellbereiches (9cm x 9cm).
Die durch das Modell errechnete Stoffzusammensetzung ist mittels des molaren Anteils von Wasserstoff im Brenngas in Abbildung 5.3(a) veranschaulicht. Im Gegensatz zum Idealfall einer homogenen Anströmung kommt es zur Ausbildung hoher Konzentrationsgradienten orthogonal zur Kanalrichtung. Ursache für diese Verteilung ist die ungleichmäßige Brenngasversorgung, die in Bereichen geringer Strömungsgeschwindigkeiten eine verminderte Gaszuleitung und damit eine ungenügende Wasserstoffzufuhr



(a) *Molenbruch von Wasserstoff bei einer Brenngasausnutzung von 25% (Stromstärke 11A)*

(b) *Versuchsstack in früher Entwicklungsphase, Post-Mortem-Analyse, Anodenseite*

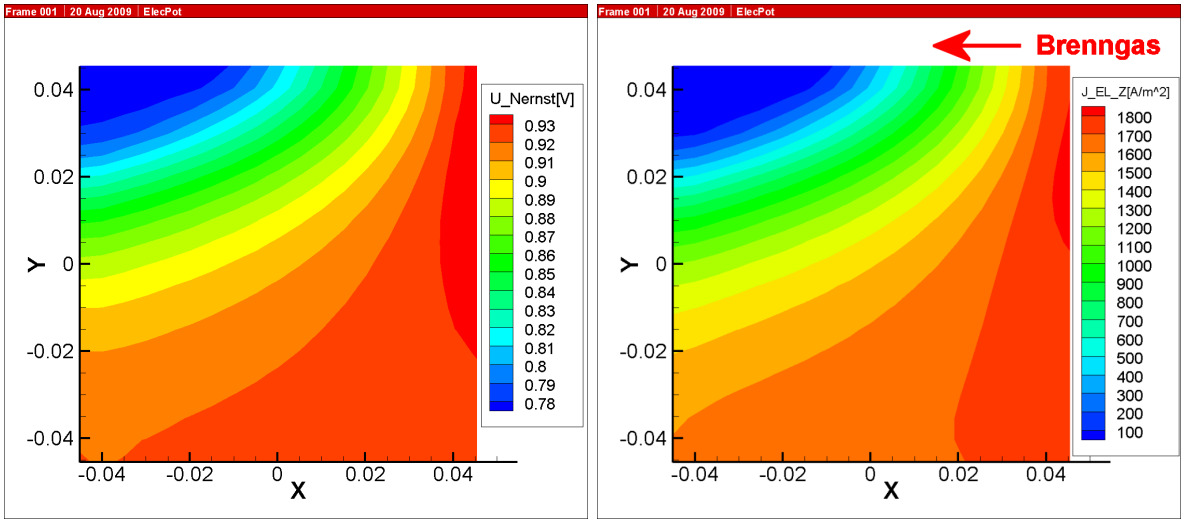
Abbildung 5.3.: Auswirkung ungleichmäßiger Brenngasverteilung über den Zellquerschnitt

bedingt.

Die Auswirkungen von Brenngasverarmung sind unter entsprechend extremen Bedingungen auch im realen Stackbetrieb zu beobachten. In Teststacks älterer Designtypen wurden Ausfall- und Fehlermechanismen nachgewiesen, die vermutlich aus dieser Strömungsproblematik resultieren. Der Simulation wird hier ein solcher Zellstapel im Langzeitbetrieb gegenübergestellt.

Abbildung 5.3(b) zeigt die Anodenseite aus Sicht der Post-Mortem-Analyse. Über großen Bereichen des Zellquerschnittes haftet das Nickelnetz auf den Kanalstegen, durch die dunkelgraue Verfärbung zu erkennen. In diesen Teilen der Zelle wird auf gute Kontaktierung und einen hohen Stromfluss geschlossen. Über mehreren Zellebenen sind allerdings helle Stellen über der linken oberen Ecke zu sehen, die auf fehlende elektrische Aktivität hinweisen. Dieser Effekt geht mit der durch die Simulation aufgezeigten Brenngasverarmung im oberen Zellbereich einher, die in einem grenzwertigen Abfall des Wasserstoffpartialdruckes in den entsprechenden kritischen Bereichen resultiert. Daher sind lokal keine elektrochemischen Prozesse möglich. Zudem wird eine Schädigung der MEA an diesen Stellen beobachtet. Angenommen wird deshalb, dass lokal eine Umkehrung der Reaktionen eintrat, die einen Ionenfluss durch den Elektrolyten in entgegengesetzter Richtung verursachte und zur Zerstörung der Elektroden-Elektrolyt-Einheit führte.

Es kann daher bestätigt werden, dass sich die Strömungsinhomogenitäten in Verbindung mit den auftretenden Ausfallbereichen in mehreren Zellebenen ausprägen. Auffällig ist, dass es im Fall der Kanalströmung bereits bei einer geringen Brenngasausnutzung



(a) *Lokale Nernst-Spannung* (b) *Elektrische Stromdichteverteilung*

Abbildung 5.4.: Elektrische und elektrochemische Prozesse bei ungleichmäßiger Brenngasverteilung

an lokalen Stellen zur Wasserstoffunterversorgung kommt. Da ein solcher Zustand zur Schädigung der MEA führen kann, existiert eine Grenze der Brenngasausnutzung für den stabilen Stackbetrieb, die nur geringe Stromstärken und damit verbunden eine geringe elektrische Leistung zulässt.
Neben der Gefahr der Zerstörung der Zelle durch unzulässige Zustände sind Merkmale der elektrochemischen und elektrischen Prozesse, welche der Effizienz des Zellbetriebes beitragen, ebenso von Bedeutung. Durch die verschobene Konzentrationsverteilung der Reaktionsträger wird gleichzeitig eine ungleichmäßige Verteilung der elektrochemischen Aktivitäten und der elektrischen Stromdichte impliziert (Abbildung 5.4). Charakteristika der Stackleistung können anschaulich anhand simulierter Strom-Spannungs-Kennlinien diskutiert werden (siehe Abbildung 5.5). Dargestellt sind die Ergebnisse im stationären Stackbetrieb für den Fall der homogenen und inhomogenen Brenngasverteilung. Die gestrichelte Linie kennzeichnet hierbei den Betriebspunkt, an dem die Nernst-Spannung lokal unter den Wert von 0.68V sinkt, damit also auch die minimale Stromstärke, ab welcher mit Brenngasverarmung zu rechnen ist.
Im Fall einer idealen Brenngasverteilung ist dieser Effekt bis zu einer Brenngasausnutzung von ungefähr 98% irrelevant. Bei der inhomogenen Kanalströmung ist der Grenzpunkt hingegen in Richtung geringer Stromstärke verschoben. Betriebspunkte des stabilen Stackbetriebes, die den Stromstärken unterhalb dieser Grenzlast zugeordnet werden können, sind durch nur geringfügige Verluste der elektrischen Leistung gekennzeichnet. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die Brenngasverarmung und die damit verbundenen geringen Reaktionsumsätze durch hohe elektrochemische Umsätze in den über-

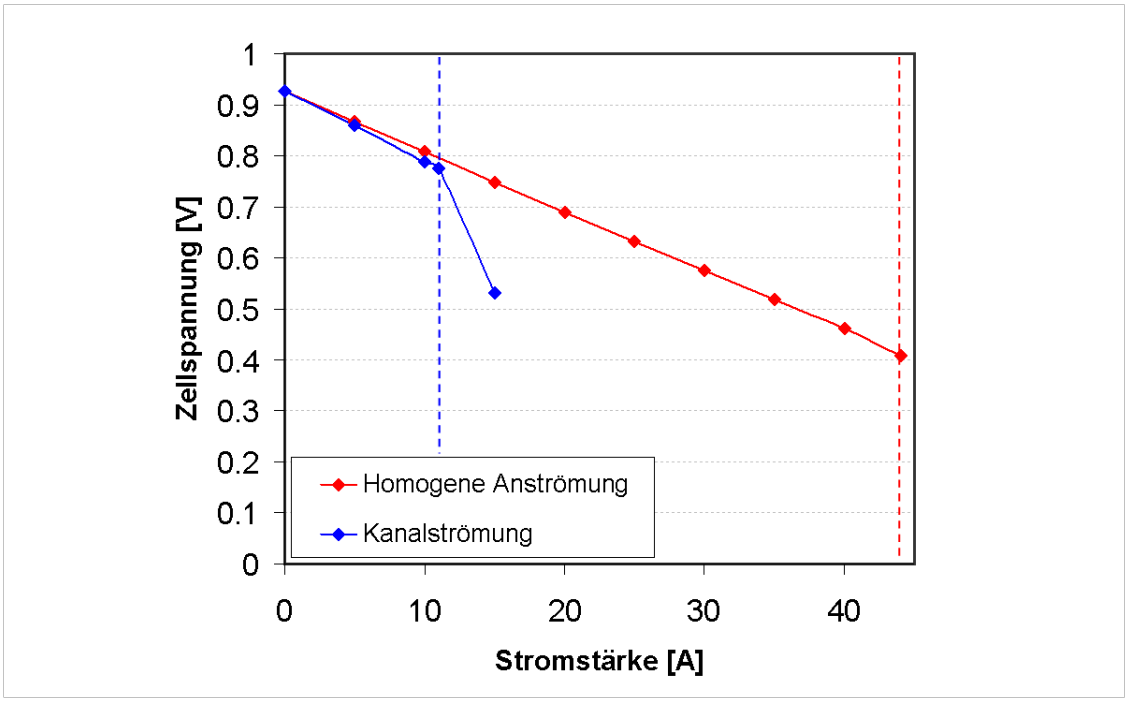


Abbildung 5.5.: Strom-Spannungs-Kennlinien

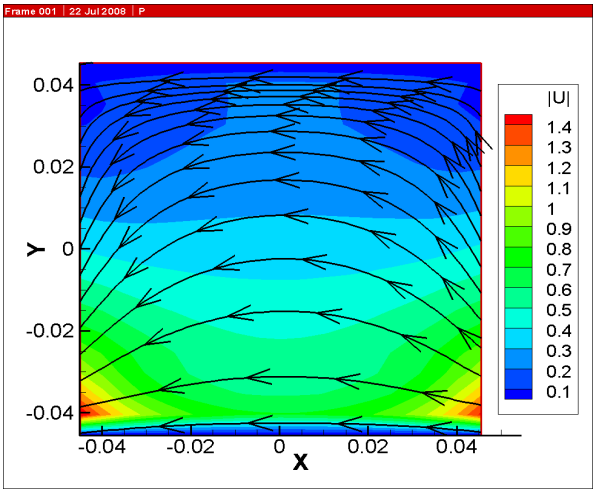
versorgten Bereichen kompensiert werden.
Rechtsseitig der begrenzenden Stromstärke ändert sich der Verlauf der Kennlinie abrupt, es kommt zu einem Abknicken. Die Leistungsverluste sind einerseits durch lokale Brenngasverarmung begründet, die den Ausfall elektrochemischer Prozesse innerhalb der betreffenden Zellbereiche zur Folge hat. Andererseits wirkt sich bei geringem molaren Wasserstoffanteil die nichtlineare Abhängigkeit der elektrischen Stromdichte zur Brenngaszusammensetzung besonders deutlich aus und verstärkt diesen Verlustmechanismus.
Bei der Erklärung von Degradationsmechanismen sind der Simulation allerdings Grenzen gesetzt. Das bedeutet, die chemischen Prozesse, durch welche die hier beschriebene Schädigung im Detail charakterisiert ist, finden in den Rechnungen keine Berücksichtigung. Daher ist die Gültigkeit der Simulationsergebnisse außerhalb des stabilen Stackbetriebes nicht nachweisbar. Da Leistungsverluste im regulären Betrieb zwar durch die Simulation bestätigt werden, allerdings nur einen sekundären Effekt bilden, beschränken sich die Aussagen der Analysen im Folgenden auf die Ermittlung grenzwertiger Stromstärken und Brenngasausnutzungsgrade.
Insbesondere bei inhomogener Kanalströmung führt die notwendige Limitierung auf geringe Stromstärken zu einer erheblichen Einschränkung der möglichen elektrischen Leistung. Aus diesem Grund ist die Diskussion über die Verbesserung der Strömungseigenschaften für veränderte Designvarianten sinnvoll.

5.3. Vergleich verschiedener Designtypen

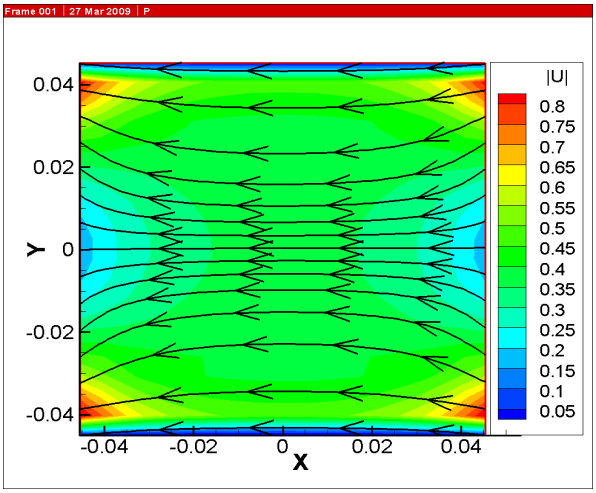
Ausgehend vom klassischen Design werden im folgenden mehrere alternative Varianten untersucht. Die Strömungseigenschaften können dabei auf zwei Wegen verbessert werden: durch Änderung der Strömungsstrukturen des aktiven Bereiches oder einer geänderten internen Manifoldgeometrie. Speziell in der Stackentwicklung des IKTS und der Firma Staxera werden Designentwicklungen verfolgt, welche den Einsatz hochporöser Nickelschäume anstelle der Kanäle im aktiven Stackbereich unterstützen. Andererseits liegt eine Problemlösung nahe, die mit einer Vergleichmäßigung der Gaszuleitung einhergeht. In diesem Abschnitt wird des Weiteren eine Untersuchung des Kreuzstromfalles als mögliches abweichendes Betriebskonzept angeschlossen. In dieser Konfiguration kann auf internes Manifolding verzichtet werden, und eine Verungleichmäßigung der Gasverteilung wird vermieden. Daher sind drei unterschiedliche Vergleichsfälle verfügbar, welche als geeignet erscheinen, eine grundlegende Diskussion über Designkonzepte aus Sicht der Strömungsanalyse einzuleiten.

Strömung durch hochporöse Schaumstrukturen

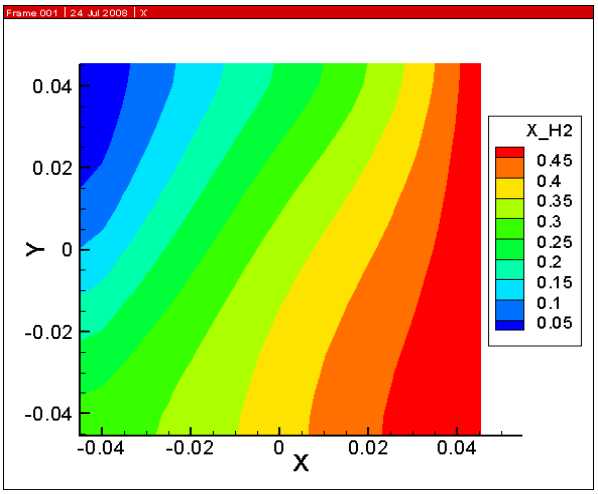
Im Gegensatz zur Kanalströmung trägt die Strömung durch einen hochporösen Schaum einen zweidimensionalen Charakter. Daher werden Richtungen begünstigt, die ausgleichend auf die Inhomogenität der Gasversorgung im aktiven Zellbereich wirken. Anhand der Stromlinien sind deutlich Ausgleichströme zu erkennen, die sich abweichend von der Hauptströmungsachse ausbilden (siehe Abbildung 5.6(a)). Das Abbremsen der Strömungsgeschwindigkeit an den undurchlässigen Gebietsrändern ist durch die interne Fluidreibung verursacht, welche in den volumengemittelten Navier-Stokes-Gleichungen Berücksichtigung findet und die Modellierung von Wandreibung ermöglicht.
Die Verteilung der relativen molaren Wasserstoffmenge ist in Abbildung 5.6(c) veranschaulicht. Einfachen Abschätzungen zufolge (vergleiche beispielsweise Nam [68]) kann im Vergleich zu den relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten die Stoffdiffusion quer zur Strömungsrichtung vernachlässigt werden, die einer Durchmischung der Gaskomponenten beiträgt. Betrachtet wird daher nur die Verteilung durch Konvektion. Die Ausbildung der Bereiche mit Brenngasunterversorgung ist im Fall der Strömung durch eine Schaumstruktur in Richtung des Brenngasaustritts verschoben. Diese Verteilung nähert sich somit dem idealen Fall einer homogenen Gasanströmung.
Die Strom-Spannungs-Kennlinien (Abbildung 5.7, orangefarbene Kurve) zeigen, dass durch das verbesserte Strömungsverhalten eine wesentlich höhere Brenngasausnutzung erzielt werden kann. Die Strömung durch einen hochporösen Schaum stellt offenbar eine sehr gute Alternative zu der Kanalstruktur dar, insbesondere bezüglich des Ausgleichs von Leistungsverlusten. Allerdings ist die optimale Konfiguration, die durch den homogenen Fall abgeschätzt werden kann, nicht erreicht (maximal mögliche Brenngasausnut-



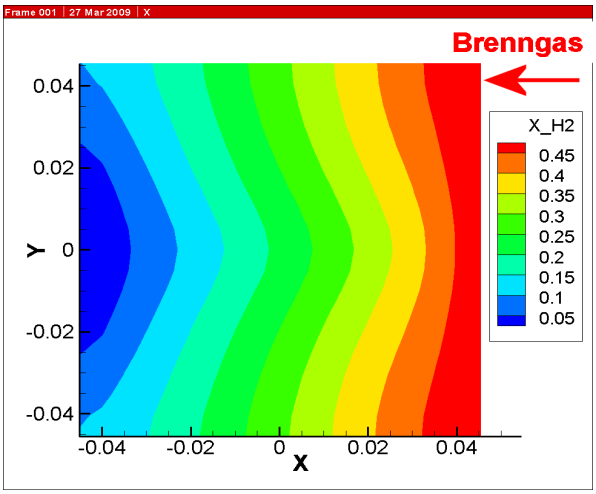
(a) *Geschwindigkeitsfeld*



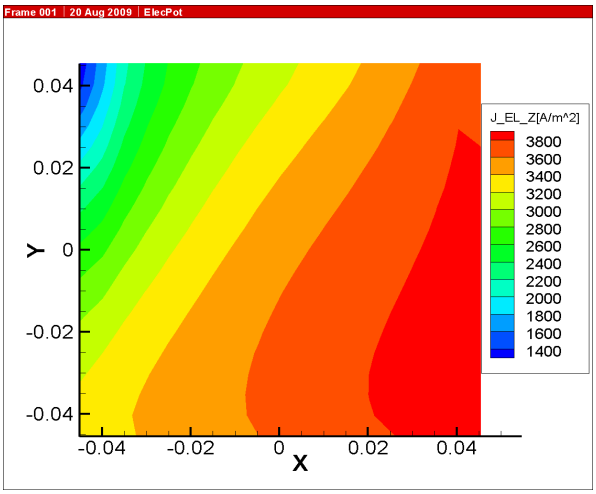
(b) *Symmetrische Manifoldgeometrie*



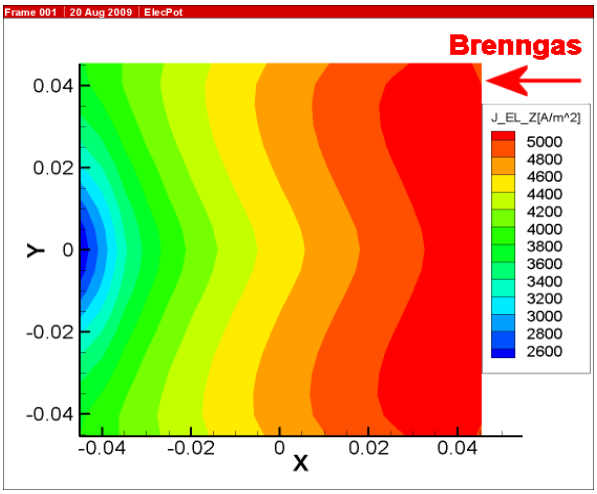
(c) *Molenbruch von Wasserstoff, Brenngasausnutzung 62%*



(d) *Brenngasausnutzung 84%*



(e) *Elektrische Stromdichte, Stromstärke 28A*



(f) *Stromstärke 37A*

Abbildung 5.6.: Strömungsführung durch hochporösen Nickelschaum

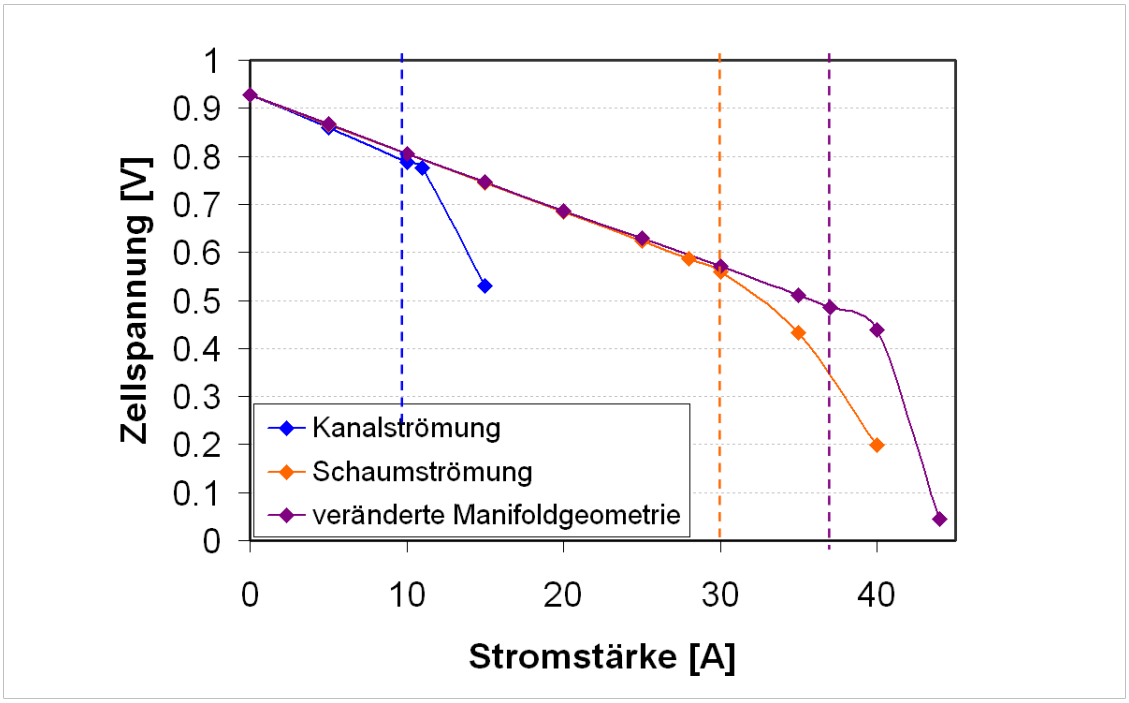
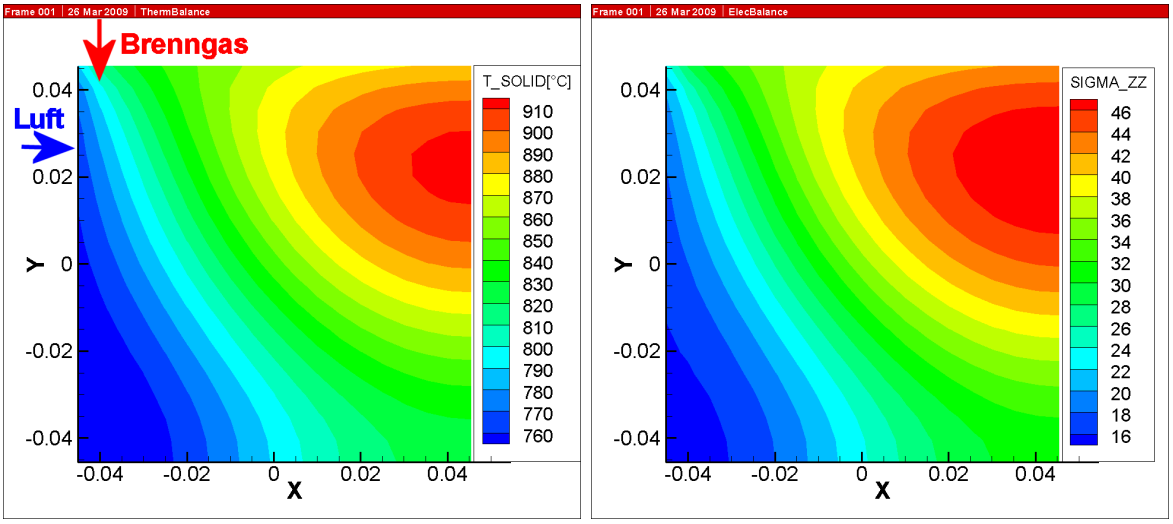


Abbildung 5.7.: Strom-Spannungs-Kennlinien

zung: 62%). Die verbleibenden Leistungsverluste sind dementsprechend nur durch eine Designverbesserung der Manifolds zu erreichen.
Eine am Ein- oder Auslassrand symmetrische interne Manifoldgeometrie kann beispielsweise der schlechten Gasversorgung kritischer Zellbereiche entgegenwirken. Das entsprechend symmetrische Druckprofil wurde innerhalb der Simulation vereinfacht durch eine Umverteilung der Druckrandbedingungen erzeugt, und es wurde ein Geschwindigkeitsfeld errechnet, welches einen deutlich gleichmäßigeren Verlauf zeigt (Abbildung 5.6(b)). Dabei verlagern sich die Bereiche mit lokaler Gasunterversorgung in Richtung der Mittelachse (Abbildung 5.6(d), 5.6(f)). In der Strom-Spannungs-Kennlinie für dieses Fallbeispiel (Abbildung 5.7, violette Kurve) sind Auswirkungen inhomogen verteilter Strömungseigenschaften erst bei sehr hohen Stromstärken und den damit verbundenen hohen Brenngasausnutzungsgraden erkennbar. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass Inhomogenitäten der Strömungsverteilung keinen signifikanten Einfluss ausüben. Eine derartige Verbesserung der internen Manifoldgeometrie, verbunden mit dem Einsatz eines hochporösen Schaumes als Strömungsführung innerhalb des aktiven Stackbereiches, stellt eine bezüglich der hier analysierten Problematik einen günstigen Lösungsansatz dar.

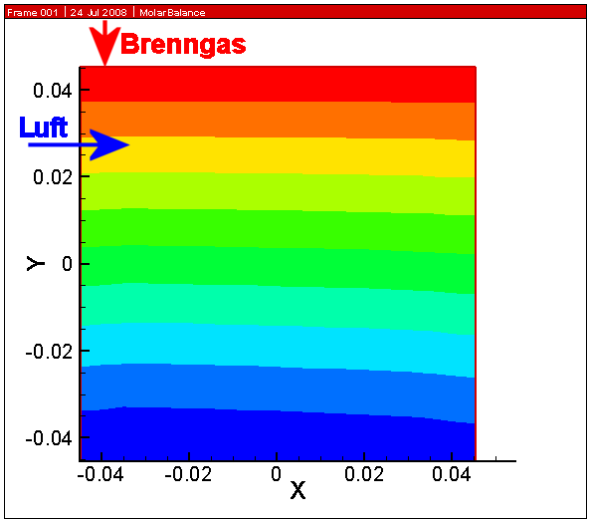


(a) *Mögliche Temperaturverteilung* (b) *Elektrische Leitfähigkeit*

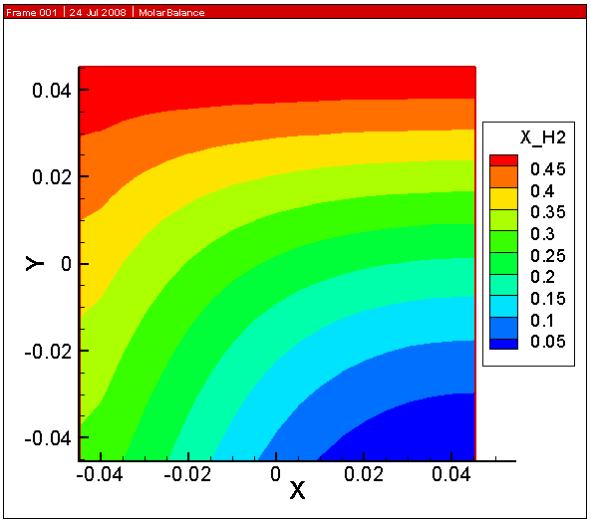
Abbildung 5.8.: Charakteristika des nichtisothermen Kreuzstrombetriebes

Kreuzstromdesign

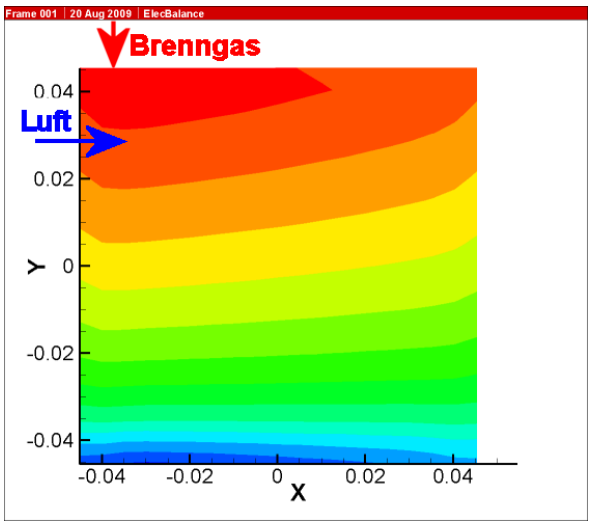
Als alternativer Zugang wird im Folgenden der Kreuzstromfall diskutiert. Eine der Vorteile dieses Designtyps besteht in der Möglichkeit, Luft und Brenngas ohne Umwege dem aktiven Zellbereich zuzuleiten. Innerhalb der Simulation kann folglich eine homogene Strömungsverteilung über den Gaseinlassrand vorausgesetzt werden.
Die Verteilung der Stoffkonzentrationen wurde für diesen Fall untersucht. Zunächst wurden isotherme Bedingungen angenommen (Abbildung 5.9(a), 5.9(c)). Dargestellt sind der Molenbruch von Wasserstoff und die elektrische Stromdichte über dem Zellquerschnitt, wobei das Brenngas im Bild senkrecht von oben nach unten strömt, die Luft hingegen von links nach rechts. Der Gradient verläuft annähernd in Strömungsrichtung des Brenngases, ist demnach einer optimalen Konzentrationsverteilung sehr ähnlich. Aufgrund der hohen Luftmenge zeigen die Reaktionsumsätze von Sauerstoff über die Längsachse einen nur geringen Einfluss. Der maximal realisierbare Brenngasumsatz ist entscheidend höher als bei den hier vorgestellten Varianten des Gegenstromdesigns. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das Kreuzstromdesign in Bezug auf die Strömungsproblematik die günstigere Alternative darstellt.
Diese Aussage lässt sich allerdings nicht ohne Weiteres auf den realen Stackbetrieb übertragen. Die Berücksichtigung einer realistischen Temperaturverteilung beispielsweise verändert die Voraussetzungen für die hier vorgestellte Analyse entscheidend (Abbildung 5.8(a)). In der Regel bilden sich Gradienten bei diesem Betriebstyp über der Zelldiagonalen aus, eine lange Strecke im Vergleich zu den Längsachsen, die eine höhere Abweichung zwischen Minimal- und Maximalwerten erzwingt und dem Prinzip der Gleichmäßigkeit entgegenwirkt. Die Inhomogenität Temperaturverteilung beeinflusst die Ionenleitung im



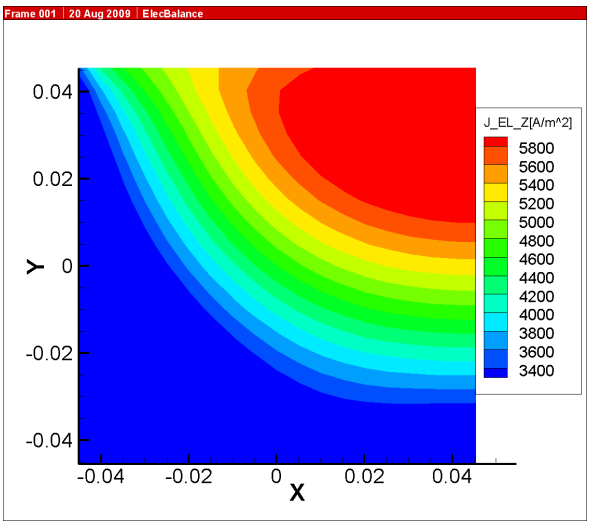
(a) *Molenbruch Wasserstoff, isothermer Fall, Brenngasausnutzung 94%*



(b) *Nichtisothermer Fall*



(c) *Elektrische Stromdichte, isothermer Fall, Stromstärke 42A*



(d) *Nichtisothermer Fall*

Abbildung 5.9.: Kreuzstrombetrieb, isothermer und nichtisothermer Fall

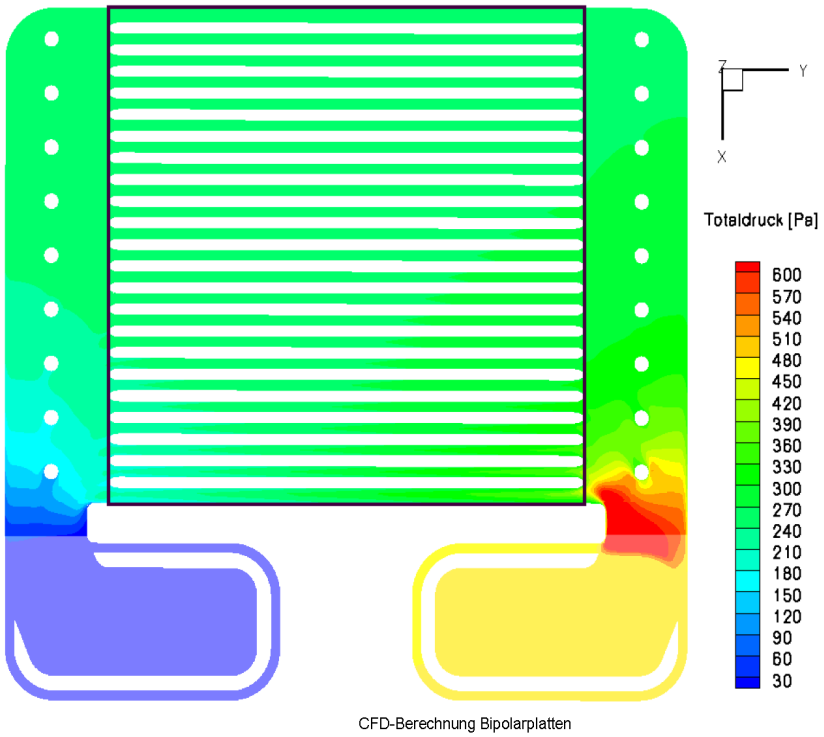
Elektrolyten und damit die effektive elektrische Leitfähigkeit (Abbildung 5.8(b)). Die resultierende elektrische Stromdichteverteilung prägt sich in beide Strömungsrichtungen aus und bewirkt ungleichmäßige Stoffumsätze über die einzelnen Brenngaskanäle (Abbildungen 5.9(b), 5.9(d)). Im realen Betrieb wird eine Situation zwischen beiden Grenzfällen eintreten. Aufgrund der Unkenntnis der zugehörigen thermischen Bedingungen wurde deshalb auf konkrete Angaben zu Leistungsmerkmalen verzichtet. Die Bewertung des Kreuzstromdesigns ist daher nicht unkritisch und setzt weitere Untersuchungen voraus, welche die Temperaturverhältnisse im Brennstoffzellenstapel berücksichtigen.

5.4. Ansätze zur Modellerweiterung

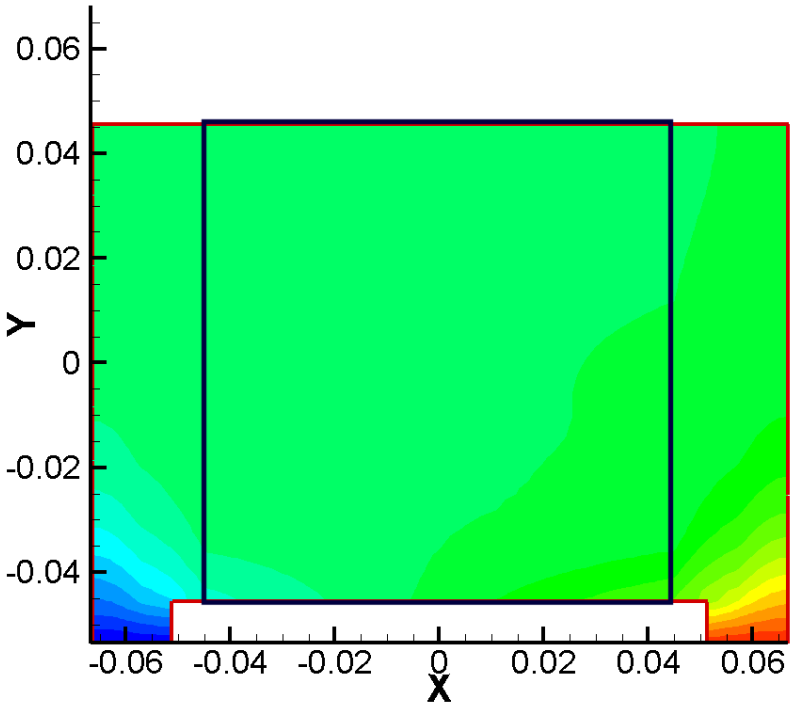
Informationen über die Strömungsverteilung in den internen und externen Manifolds innerhalb eines Modells des aktiven Zellbereiches setzen stets zusätzliche Untersuchungen voraus, welche die Simulation mit den entsprechenden relevanten Daten versorgen. Daher wird deutlich, dass der Abbildung realer Verhältnisse Grenzen gesetzt sind. In dem folgenden Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, inwiefern eine Erweiterung der Modellgeometrie auf die externen Strukturen möglich ist, um die Strömungsverhältnisse innerhalb der internen Manifolds durch die homogenisierte Betrachtung zu erfassen.
Die Validität dieses Ansatzes ist nicht ohne Weiteres offensichtlich. Die Simulation orientiert sich an der Theorie der Strömung durch poröse Medien und setzt ein annähernd gleichmäßiges oder periodisches Strömungsverhalten voraus. Eine komplexe Situation, wie sie in den externen Manifolds vermutet wird, lässt sich durch derartige einfache Näherungsansätze nicht wiedergeben. Die hier beschriebenen horizontalen Verteilungsstrukturen einer Zelle zeichnen sich im Gegensatz dazu durch eine sehr geringe Zellhöhe, demnach durch einen geringen Strömungsquerschnitt aus. Die Haftreibung an den oberen und unteren begrenzenden Platten rechtfertigt die Annahme, dass die Strömung durch äußere Widerstände dominiert ist und sich ein definiertes Profil ausbildet. Daher ist es naheliegend, die interne Manifoldgeometrie wiederum als poröses Material zu interpretieren.
Die Abstraktion der Strömungsprozesse über der Modellstruktur erzwingt eine Separation in vertikal und horizontal wirkende Mechanismen. Während alle Kräfte über der Strömungsebene durch die zweidimensionalen volumengemittelten Navier-Stokes-Gleichung Berücksichtigung finden, kann die Geschwindigkeits- und Druckverteilung über der Höhe realer Strukturen nicht räumlich aufgelöst werden. Aus diesem Grund ist die Einführung eines über die Fläche verteilten Strömungswiderstandes notwendig, welcher die Haftreibung des Gases an den oben und unten begrenzenden Platten erfasst. Im Fall der durch zwei Platten begrenzten isothermen Strömung enthält der Permeabilitätstensor näherungsweise die Einträge

$$\kappa_{11} = \kappa_{22} = \frac{h^2}{12}. \tag{5.1}$$

Hierbei bezeichnet h die Plattenhöhe. Es wird somit eine Projektion auf einen zweidimensionalen Strömungsprozess erzielt. Um diesen Modellansatz zu prüfen, wurden unter einer entsprechend angepassten Gitterverfeinerung dem Modell des aktiven Stackbereiches die umgebenden internen Manifolds hinzugefügt, chemische, elektrochemische und elektrische Prozesse wurden innerhalb dieser Geometrie unterdrückt. Die Ergebnisse der Berechnungen im Vergleich zur CFD-Simulation von V. Schaika sind in Abbildung 5.10, 5.11 verdeutlicht. Dargestellt ist wiederum der Querschnitt einer Zelle, wobei der aktive Bereich umrandet ist.

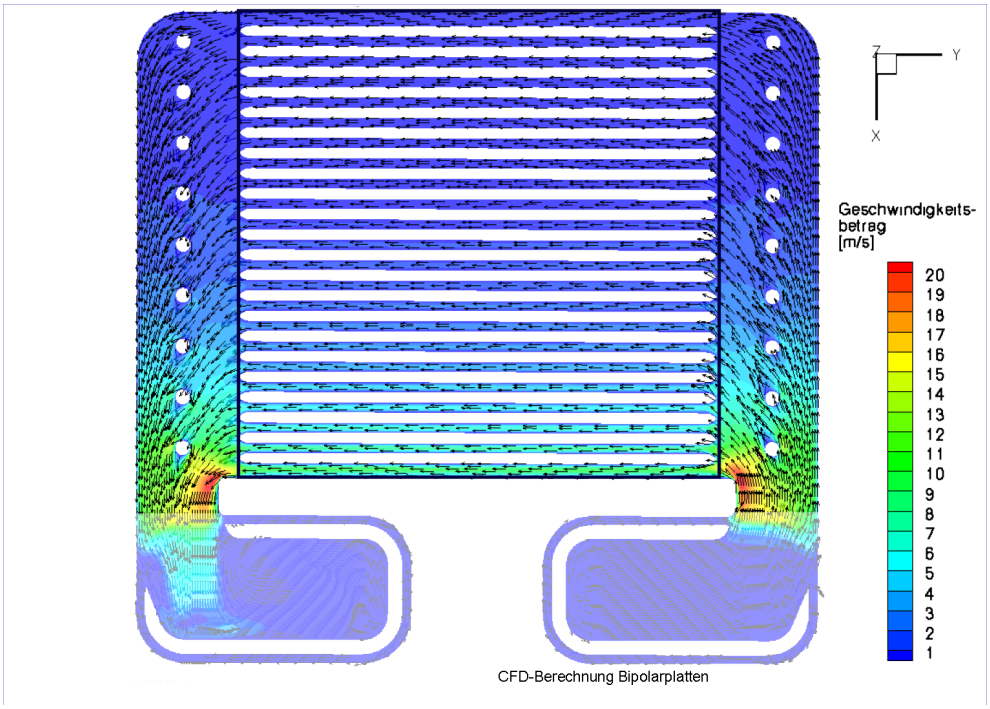


(a) *CFD-Berechnung über realen Strukturen*

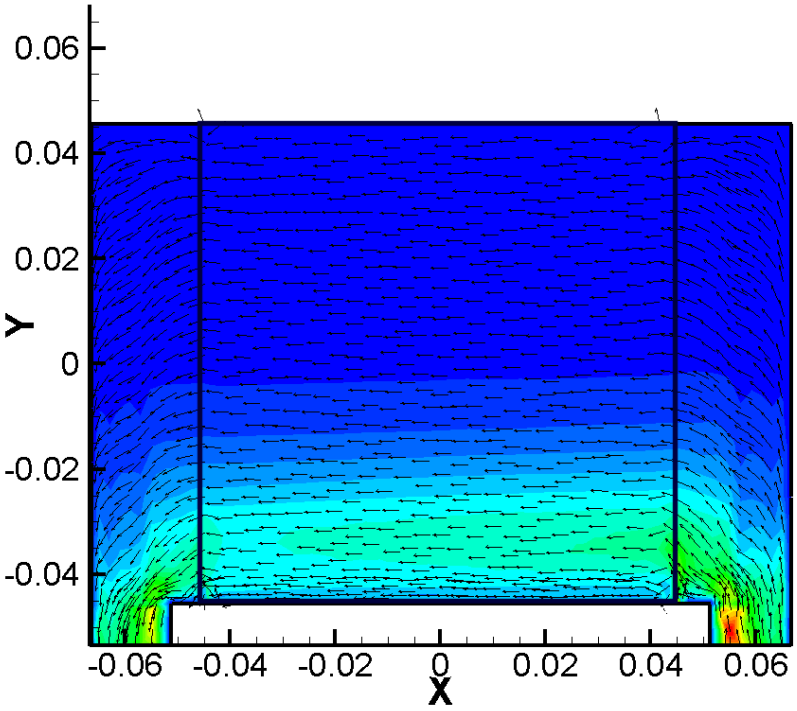


(b) *Modellerweiterung über homogenisierten Geometrien*

Abbildung 5.10.: Druckverteilung über aktivem Zellbereich und internen Manifolds



(a) *CFD-Berechnung über realen Strukturen*



(b) *Modellerweiterung über homogenisierten Geometrien*

Abbildung 5.11.: Geschwindigkeitsverteilung

Tatsächlich ergibt sich eine annähernde Übereinstimmung der Druck- und Geschwindigkeitsprofile des homogenisierten Ansatzes im Vergleich zur detailgetreuen Rechnung. Die Kanäle des elektrochemisch aktiven Bereiches wurden in der aktuellen Simulation wiederum als poröses Medium aufgefasst, wodurch die Darstellung der Geometrie als zusammenhängende Fläche begründet ist. Innerhalb des aktiven Bereiches prognostiziert das Modell einen Geschwindigkeitsabfall an den Gebietsrändern der unteren Kanäle. Dieser Effekt ist der Anströmung aus den internen Manifolds geschuldet und wird aufgrund ungenügend hoher Netzdichte durch die Simulation überschätzt. Durch Diskretisierungsfehler kann ebenso die Verschiebung des Geschwindigkeitsmaximums in Richtung des Gasein- und Auslasses verursacht sein.
Unterschiede in der inhaltlichen physikalischen Prognose ergeben sich allerdings hinsichtlich der Druckverteilung am Gaseinlass rechts. Dort lokalisiert die detailgetreue Strömungssimulation einen Staudruck, welcher über der homogenisierten Geometrie nur durch Übernahme der Druckrandwerte aus der Strömungssimulation nachgebildet werden kann. Erklärt wird dieser Effekt durch den Einströmvorgang aus externen in die internen Manifolds, der mit einer drastischen Verkleinerung des Strömungsquerschnittes verbunden ist. Der Einfluss der umgebenden Strukturkomponenten auf die Verteilungsmerkmale der internen Manifolds ist folglich nicht vernachlässigbar. In diesem Sachverhalt wird das Risiko von Fehlern der getroffenen Vereinfachungsannahmen gesehen. Die Kenntnis oder Unkenntnis von Umgebungsbedingungen bestimmt wiederum die Qualität der homogenisierten Modellbildung.

6. Untersuchung des adiabaten Stackbetriebes

In diesem Abschnitt wird das thermische Verhalten des Brennstoffzellenstapels genauer untersucht. Der adiabate Betrieb stellt hierbei einen möglichen Grenzfall dar, der aufgrund der Vermeidung von Verlusten durch Wärmeabgabe an die Umgebung aus Sicht des gesamten Systems zunächst interessant erscheint. Die definierten Umgebungsbedingungen eignen sich zudem für die Nachbildung der Temperaturverteilungen und Kontrolle von Maximalwerten durch die Simulation. Allerdings ist die Abwärme, welche durch die im aktiven Bereich ablaufenden Reaktionen und elektrische Dissipation entsteht, über konvektive Kühlung der Luft abzuführen. Damit ergeben sich Fragestellungen bezüglich der Bereitsstellung der notwendigen Luftmengen (vgl. auch Winkler [95], Kap.4.2), der Gleichmäßigkeit von Temperaturverteilung und Reaktionsumsätzen sowie möglicher Verluste der elektrischen Leistung, die zu den kritischen Parametern dieses Betriebstypes zählen. In den folgenden Analysen werden unter dieser Vorkenntnis verschiedene Designparameter diskutiert.

6.1. Merkmale des adiabaten Betriebes

Im Vergleich zu den thermischen Bedingungen in einem Zellstapel, bei dem Wärmeabgabe über die Seitenflächen zugelassen ist, bietet der adiabate Betrieb einige wesentliche Vorteile. Durch angepasste Kühlung kann erreicht werden, dass sich Minima und Maxima der Festkörpertemperatur an den Ein- und Austrittsrändern der Gase einstellen. Die Temperatur an diesen Stellen der Zelle zu messen, ist technisch einfacher durchzuführen, als Temperaturmaxima im Inneren des aktiven Bereiches zu lokalisieren und zu ermitteln. Damit ist eine Kontrolle der thermischen Verhältnisse möglich.
In Abbildung 6.1 sind die Temperaturfelder eines Zellstapels bei Betrieb im Ofen im Vergleich zum adiabaten Fall dargestellt. Zugrunde gelegt wird hier die ungleichmäßige Gasströmung durch den Nickelschaum, wie sie in den vorigen Kapiteln errechnet wurde. Deutlich zu sehen ist die Ausbildung von Temperaturmaxima im Inneren des Zellstapels, der im Ofen betrieben wird. Zur Wärmeabgabe kommt es durch Wärmestrahlung, die als Randbedingung im Modell des aktiven Stackbereiches erfasst wird. Im adiabaten Betrieb hingegen werden höhere Luftmengen in den aktiven Bereich eingeleitet. Die Luft dient

nicht nur der Zulieferung von Sauerstoff für die elektrochemischen Reaktionen, sondern auch der konvektiven Kühlung. Daher kommt es aufgrund der hohen Wärmeaustauschfläche zwischen Festkörper und den Gasen zu einer Abkühlung der Festkörpertemperatur, insbesondere im Bereich des Lufteinlasses. Bei dem hier betrachteten Gegenstromdesign strömt das Brenngas auf der gegenüberliegenden Seite an der Stelle des Temperaturmaximums ein.

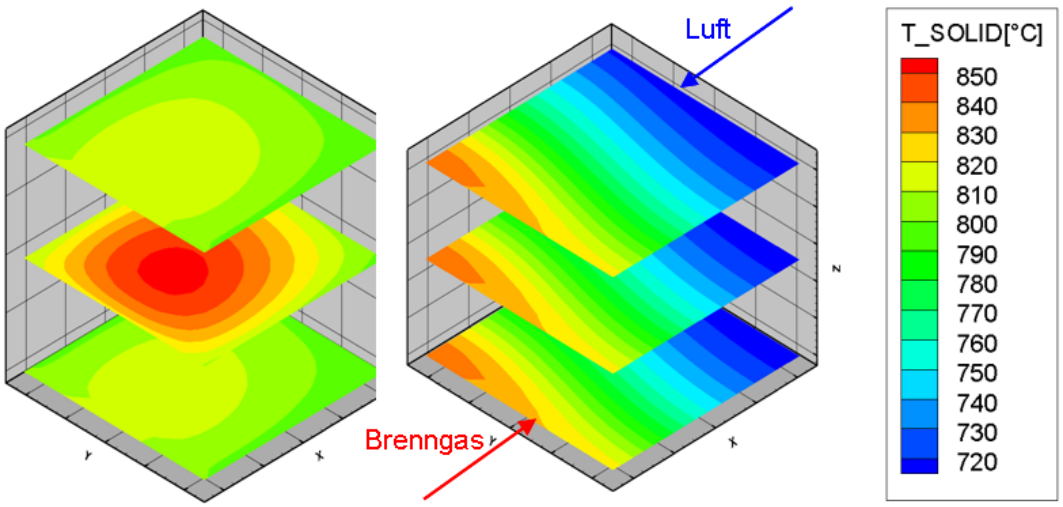


Abbildung 6.1.: Temperaturverteilung im Festkörper für Ofenfall und adiabaten Fall, Lufteintrittstemperatur 700°C

Aufgrund technischer Gegebenheiten wird angestrebt, eine mittlere Luftaustrittstemperatur von 850°C zu erreichen, das Brenngas strömt mit derselben Temperatur ein. Daher kann die Luftmenge so geregelt werden, dass sich das Temperaturmaximum tatsächlich am Luftaustrittsrand einstellt. Zunächst wird eine Lufteintrittstemperatur von 700°C angenommen bei einer vorgegebenen Brenngasmenge von 0.6Nl/min pro Ebene. Eingeleitet wird ein Brenngasgemisch aus Wasserstoff, Wasser und Stickstoff im Verhältnis 50:10:40.
Das Ziel der Analysen besteht darin aufzuzeigen, mit welchen Problemen und Lösungsansätzen unter speziell vorgegebenen Rahmenbedingungen der adiabate Betrieb realisiert werden kann. Wesentliche Vorgaben der Simulation betreffen Merkmale des Stackdesigns. Im Folgenden wird von einer geringen effektiven Wärmeleitfähigkeit im Festkörper ausgegangen, eine Voraussetzung, die aus Systemsicht günstig erscheint. Wärmeverlustmechanismen über die Seitenflächen des Zellstapels finden keine Berücksichtigung. Zudem wird eine realistische Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vorausge-

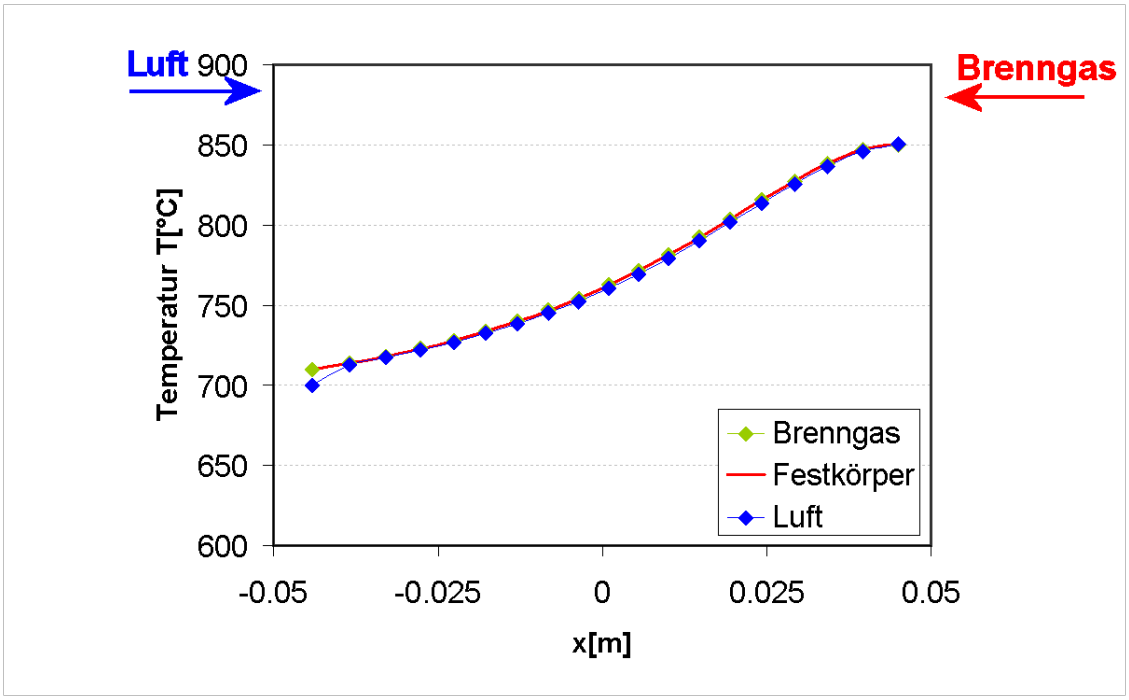
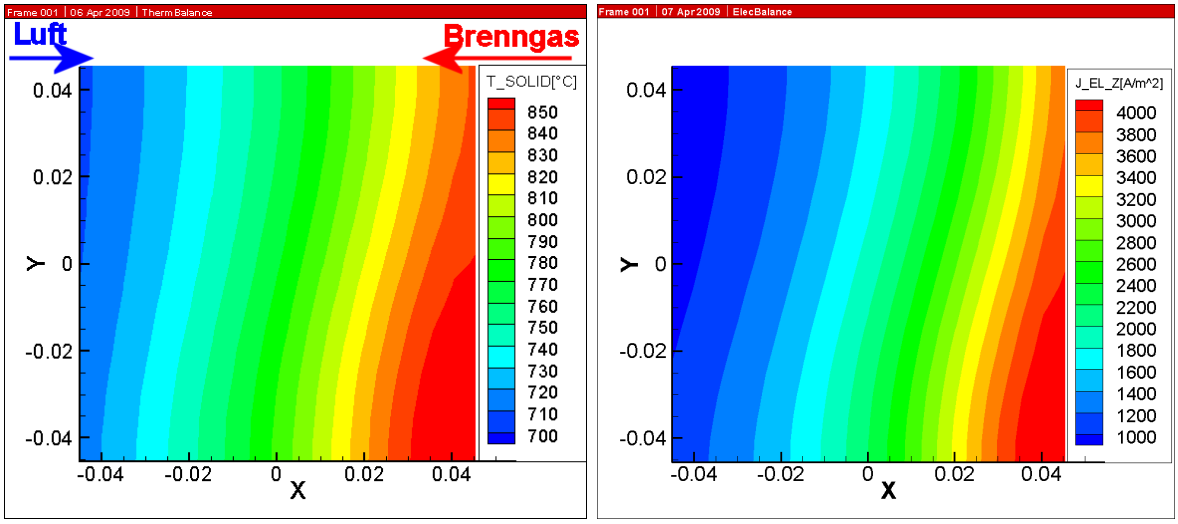


Abbildung 6.2.: Temperaturverteilung über der Mittelachse einer Zelle, Lufteintrittstemperatur 700°C

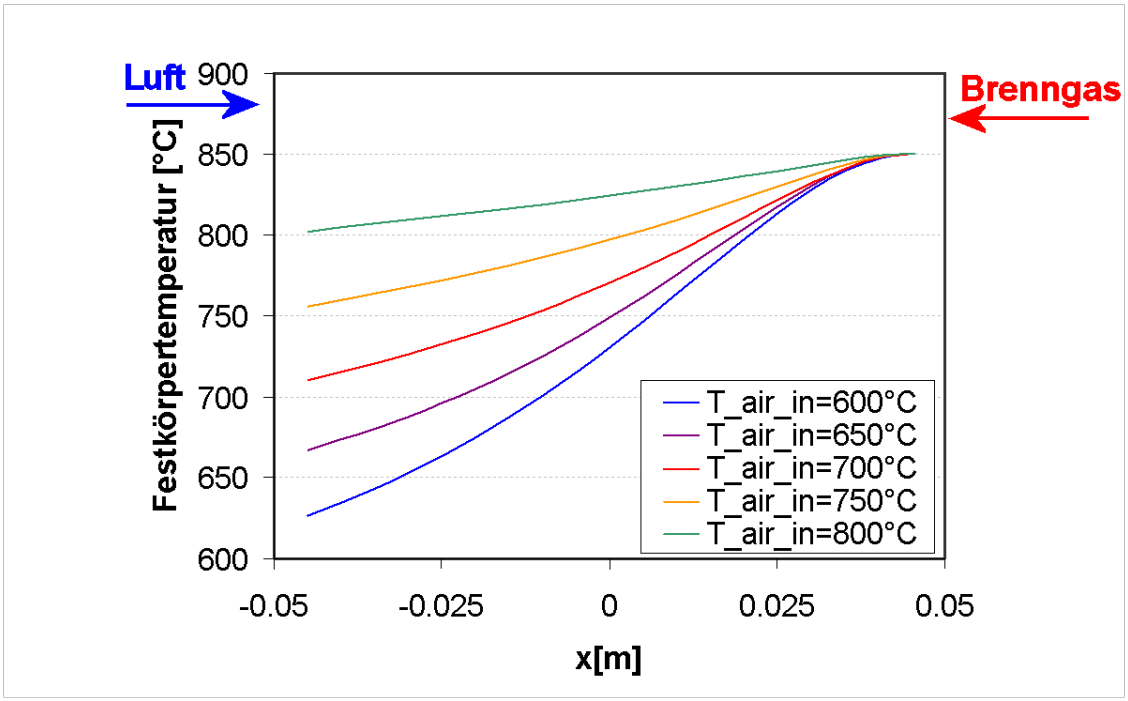
setzt, um Wechselwirkungen zwischen Verlusten der elektrischen Leistung und der Inhomogenität von Temperaturfeldern erschließen zu können.
Anhand der eindimensionalen Aufbereitung der Temperaturfelder in Abbildung 6.2 werden wesentliche Charakteristika des adiabaten Betriebes deutlich. Dargestellt sind die Ergebnisse über einer waagerechten Mittelachse des Brennstoffzellenstapels. Da vertikale Strömungsmerkmale vernachlässigt werden, reduziert sich das Problem im Fall homogener waagerechter Gasanströmung tatsächlich auf den eindimensionalen Fall. In der folgenden Darstellung ist die Auswirkung konvektiver Kühlungsprozesse deutlich zu erkennen. Der adiabate Betrieb verlangt hohe Luftmengen, folglich wird ein großer Anteil der Wärmeabgabe des Festkörperstrukturverbundes auf die entsprechenden Lufteintrittsränder verlagert, hier auf der linken Seite. Über die Länge der Mittelachse bildet sich ein nicht vernachlässigbarer Temperaturgradient aus, welcher der geringen effektiven Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Festkörperstrukturverbundes geschuldet ist. Bei den vorliegenden Betriebsmerkmalen wirkt sich folglich die Distanz zwischen Lufteinlass zum Bereich maximaler Temperaturen am Luftauslass äußerst ungünstig aus.
In der darauffolgenden Abbildung sind Temperaturfelder und elektrische Stromdichte über dem mittleren Querschnitt der Modellgeometrie zweidimensional aufbereitet (Abbildung 6.3). Wiederum zu erkennen ist der große Temperaturgradient über dem



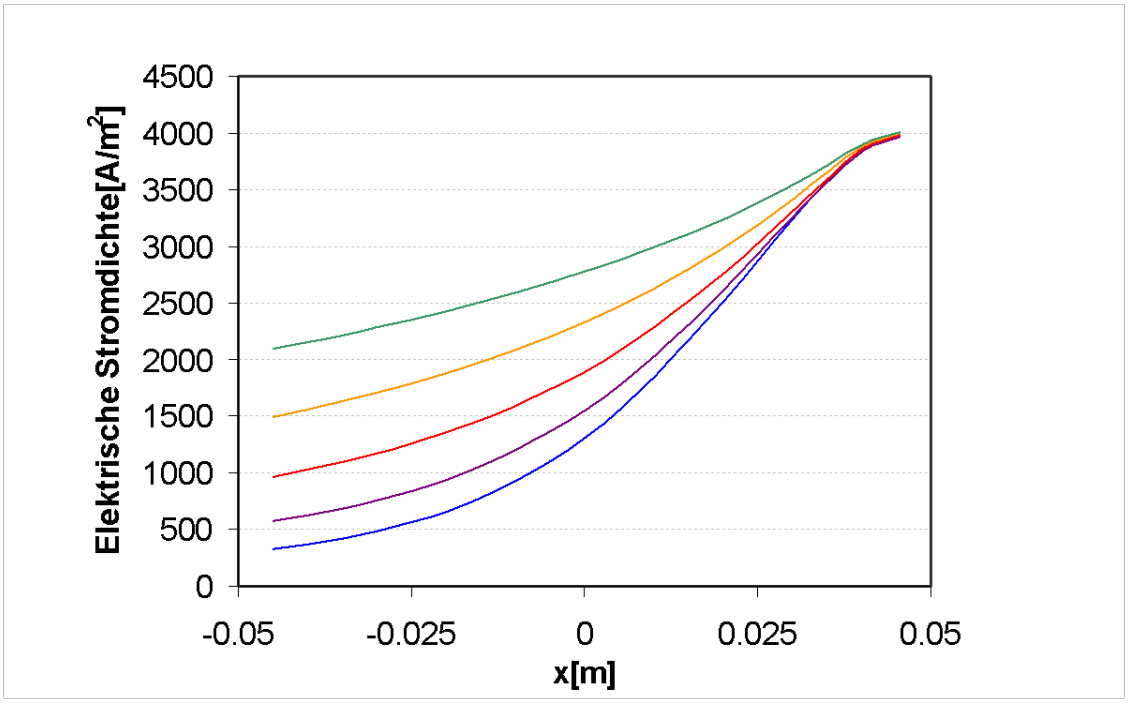
(a) *Festkörpertemperatur* (b) *Elektrische Stromdichte*

Abbildung 6.3.: Adiabater Betrieb, Lufteintrittstemperatur 700°C

Strömungsweg der Luft. Die lokale Verteilung der Temperatur verhält sich hierbei proportional zur elektrochemischen und elektrischen Aktivität. Begründet ist dieser Effekt durch die Temperaturabhängigkeit von Nernst-Spannung und elektrischer Leitfähigkeit innerhalb des Festkörperstrukturverbundes. Daher fällt die elektrische Stromdichte an den Stellen niedriger Temperaturen in der linken Hälfte stark ab, während sich die wesentlichen, zur elektrischen Leistung beitragenden elektrochemischen Prozesse auf den Bereich hoher Temperaturen beschränken. Ebenso ist eine Korrelation zur Verteilung ungleichmäßiger Brenngasumsätze bei dem speziellen Designtyp erkennbar.
Für variable Lufteintrittstemperaturen sind Festkörpertemperatur und elektrische Stromdichte in Abbildung 6.4 eindimensional aufbereitet. Die Gradienten der lokalen Eigenschaften prägen sich abhängig von der Lufteinlasstemperatur unterschiedlich stark aus. Die Kurvenverläufe schlagen sich wiederum auf die elektrische Leistung der Zelle nieder. In Abbildung 6.5(a) sind die erreichten mittleren Stromdichten bei vorgegebener Zellspannung von 0.7V und verschiedenen Lufteintrittstemperaturen dargestellt. Vor allem bei geringen Temperaturen ist mit hohen Verlusten der elektrischen Leistung zu rechnen. Daher erweist es sich im Sinne der Effizienz des Stackbetriebes als wünschenswert, möglichst hohe Lufteintrittstemperaturen zuzulassen. Allerdings erhöht sich mit steigender Einlasstemperatur die zur Kühlung benötigte Luftmenge (vergleiche Abildung 6.5(b)), deren Bereitstellung und Vorheizung technisch problematisch ist. Damit verbunden ist in der Regel zudem eine Verminderung der Effektivität des Gesamtsystems. Deshalb wird im adiabaten Fall der Betrieb bei eher geringen Lufteintrittstemperaturen bevorzugt.

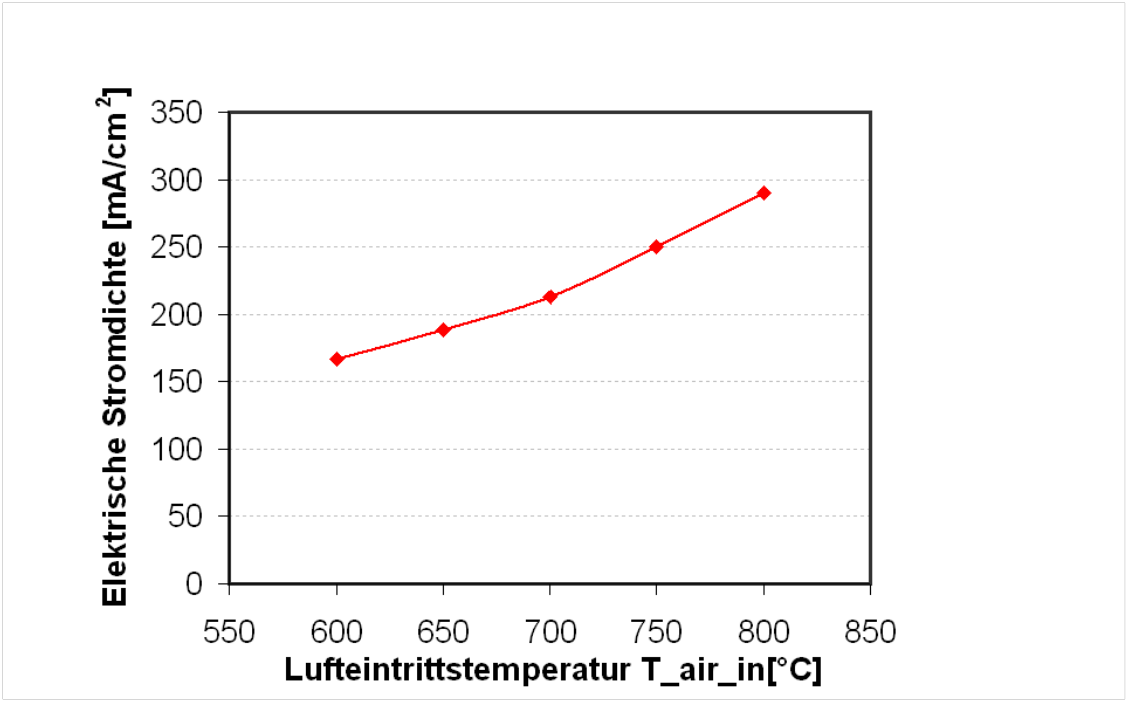


(a) *Festkörpertemperatur*

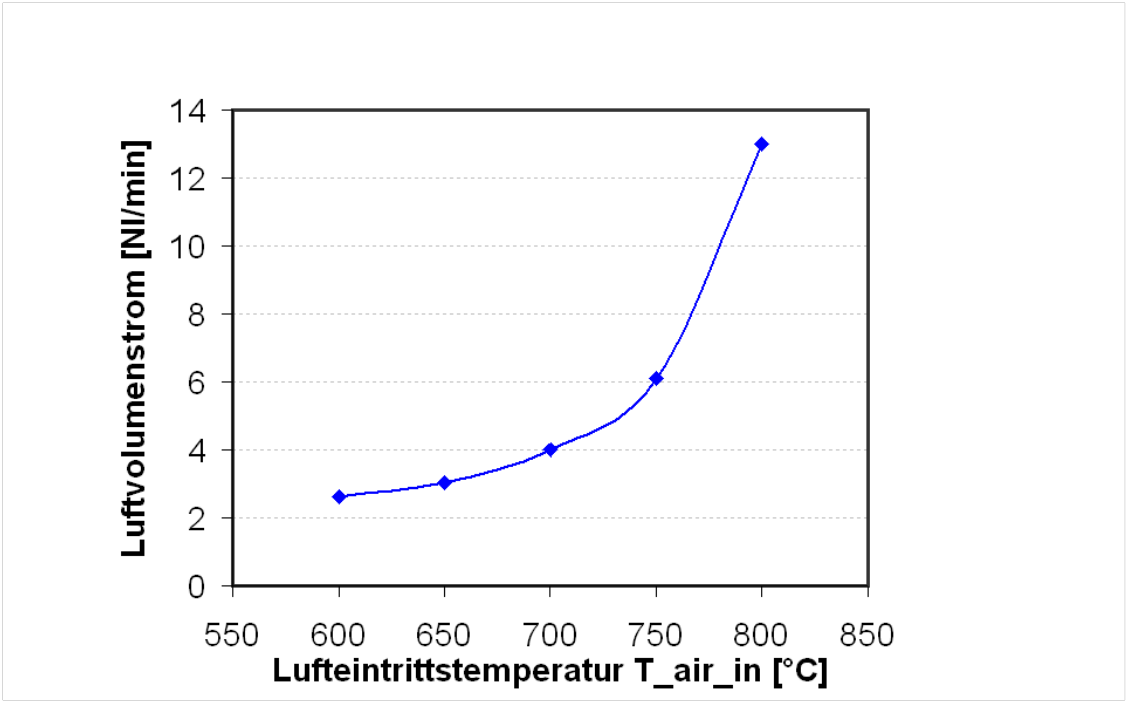


(b) *Elektrische Stromdichte*

Abbildung 6.4.: Adiabater Betrieb bei verschiedenen Lufteintrittstemperaturen und einer Zellspannung von 0.7V



(a) *Elektrische Leistung*



(b) *Zur Kühlung notwendige Luftmengen über einer Stackebene*

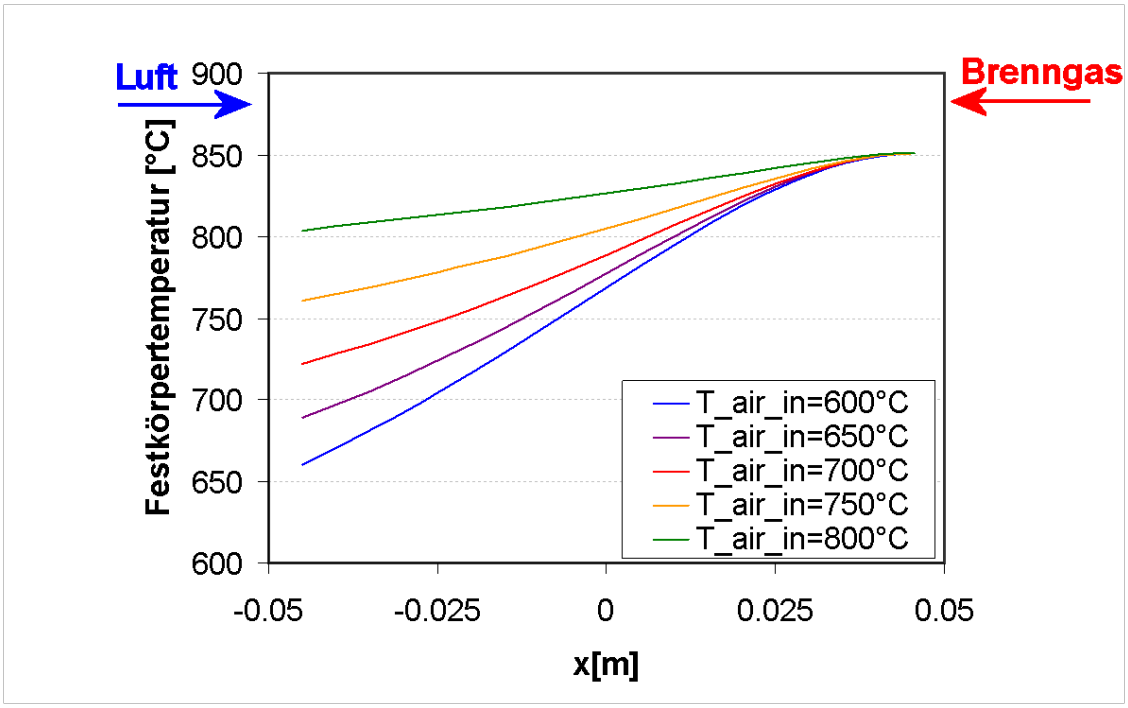
Abbildung 6.5.: Adiabater Betrieb bei verschiedenen Lufteintrittstemperaturen und einer Zellspannung von 0.7V

6.2. Einfluss von Strukturmerkmalen

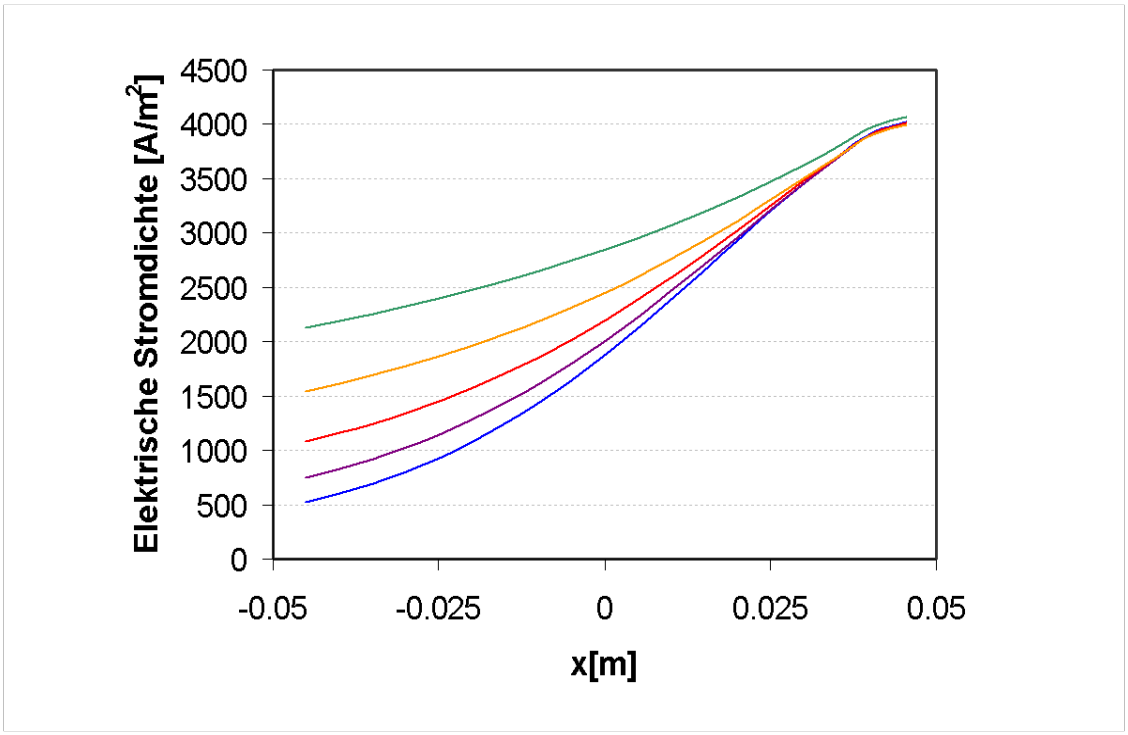
Wie bereits erwähnt, stellt die Verwendung von Zellkomponenten, welche nur geringe gut wärmeleitende Flächen zur Verfügung stellen, eine Randbedingung für den adiabaten Betrieb dar. Erwartungsgemäß ist davon auszugehen, dass eine gute Wärmeleitung größere Wärmeströme im Inneren des aktiven Bereiches und damit eine homogenere Kühlwirkung der Luft über die Kanallänge ermöglicht. Um die im vorigen Kapitel getroffenen Aussagen verallgemeinern zu können, ist es deshalb notwendig, Variationen des Strukturaufbaus zuzulassen und die Verbesserung von Leistungsmerkmalen abzuschätzen.
Der effektive Parameter der Wärmeleitung im Festkörper kann in der homogenisierten Modellvorstellung anschaulich mit realen Strukturmerkmalen in Verbindung gebracht werden. Vereinfacht wird innerhalb der Simulation ein Berechnungsansatz nach Karoluissen verwendet (siehe Kapitel 2.4), das bedeutet, die Materialparameter gehen gemäß der Komponentengeometrie in die Gesamtbilanz ein. Da die Gase, sowie die Anteile der MEA, nur unwesentlich zum Transport von Wärmeströmen über die Zellebene beitragen, ist die Berücksichtigung des Interkonnektors als Träger der Wärmeleitung in erster Näherung sinnvoll. Wird dieser als ebene Schicht mit dem Volumenanteil $v_f^{(ic)}$ aufgefasst, so ergibt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit in Strömungsrichtung in Abhängigkeit von der lokalen Wärmeleitfähigkeit des Interkonnektors $k^{(ic)}$ durch

$$\mathbf{k}_{11}^{(sol)} = k^{(ic)} v_f^{(ic)}. \tag{6.1}$$

Damit sind mehrere Möglichkeiten gegeben, Simulationsparameter hinsichtlich einer Vergleichmäßigung des Temperaturfeldes zu beeinflussen: die Materialeigenschaften des eingesetzten Interkonnektormaterials und die Dicke der entsprechenden Komponentengeometrie.
In den Untersuchungen wird sich darauf beschränkt, die effektive Wärmeleitfähigkeit zu vervielfachen, und Korrelationen zur elektrischen Leistung zu bestimmen. Das Temperaturfeld und die elektrische Stromdichte bei verdoppelten Parameterwerten sind über der Mittelachse in Abbildung 6.6 dargestellt. Auffällig ist, dass sich die lokalen Eigenschaften nur unwesentlich von den originalen Daten unterscheiden. Aus diesem Grund wurde die effektive Wärmeleitfähigkeit bis auf das Sechsfache erhöht. In Abbildung 6.7 sind die Leistungscharakteristika bei einer Zellspannung von 0.7V aufgetragen.
Die Proportionalität der elektrischen Stromdichte zu den thermischen Eigenschaften der Festkörperstruktur ist in dieser Grafik deutlicher nachzuweisen. Die Signifikanz der Lufteintrittstemperatur bleibt in den meisten der betrachteten Fälle erhalten. Erst bei stark veränderten thermischen Eigenschaften treten Leistungsverluste durch Temperaturinhomogenitäten in den Hintergrund. Eine Verbesserung des Betriebsverhaltens auf der Strukturebene ist folglich nur mit Hilfe drastischer Designentscheidungen möglich, welche ein verbessertes Interkonnektormaterial mit deutlich höherem Volumen zulassen.



(a) *Festkörpertemperatur*



(b) *Elektrische Stromdichte*

Abbildung 6.6.: Adiabater Betrieb, doppelte Wärmeleitfähigkeit

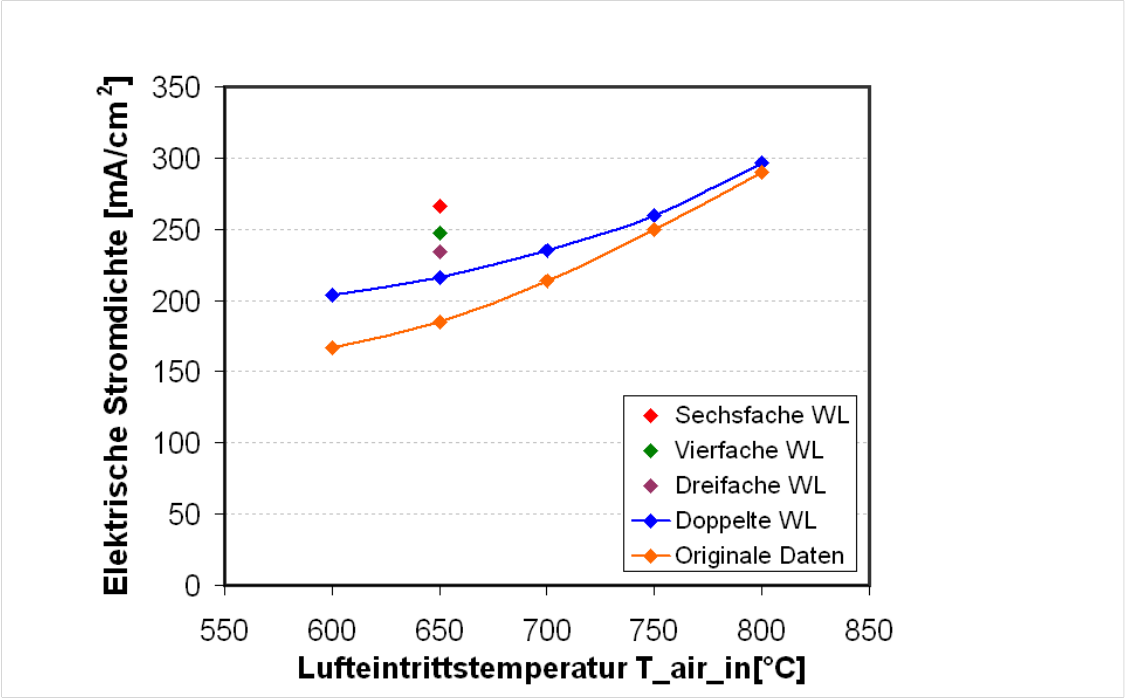
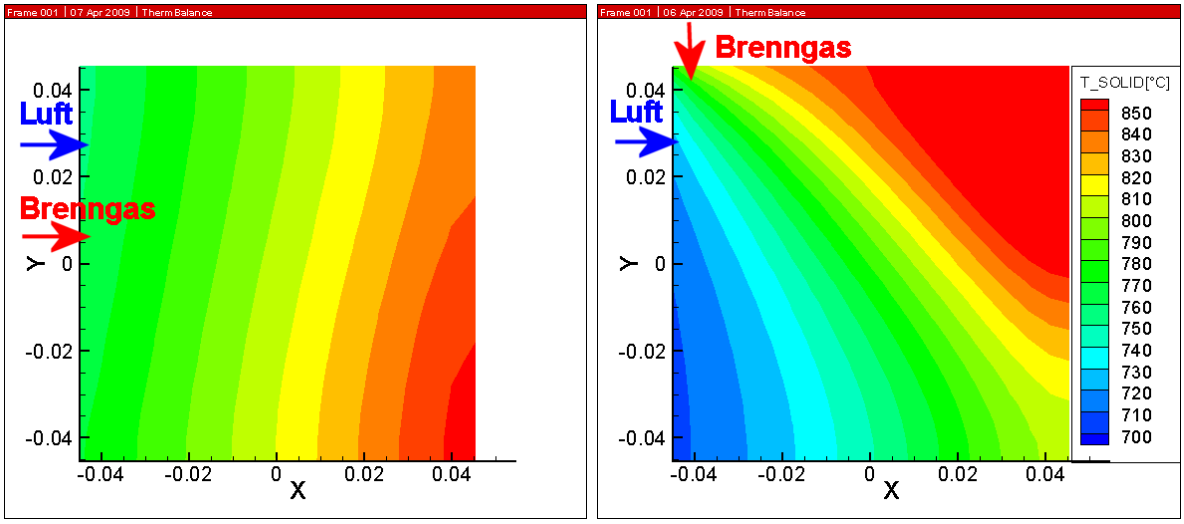


Abbildung 6.7.: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit im Festkörper auf die Zellleistung

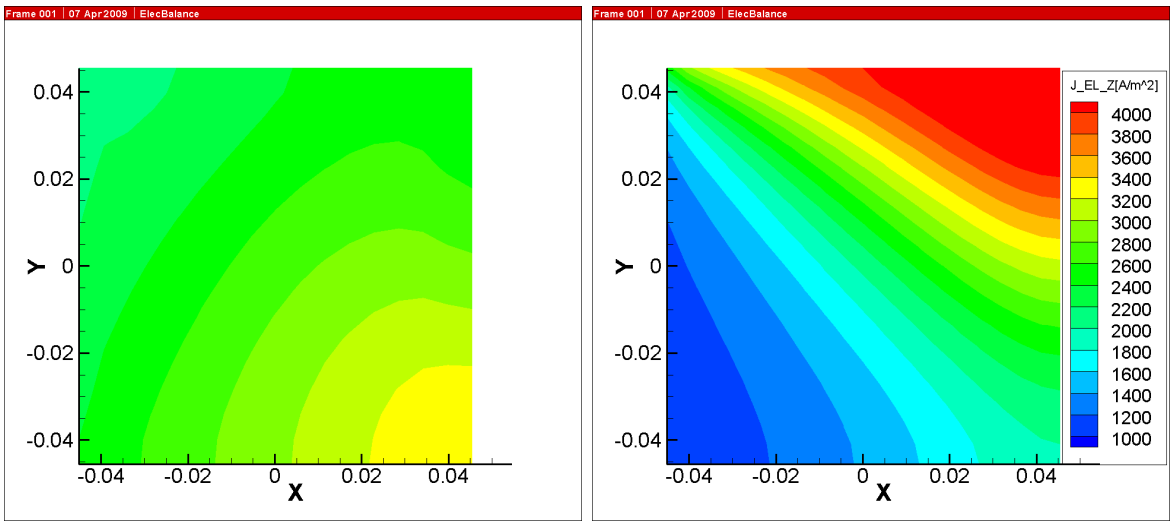
6.3. Untersuchung verschiedener Designtypen

Ein Aspekt, welcher der Diskussion bedarf, betrifft grundlegende Merkmale des Designtypes. Beim Gegenstromdesign ist die Diskripanz zwischen den Angriffsflächen konvektiver Kühlung und den Bereichen maximaler Temperaturen eine Problematik, welche die Diskussion um alternative Konzepte wie Gleich- und Kreuzstrombetrieb motiviert.
Für die Analysen wurde beim Gleichstromdesign eine inhomogene Brenngasverteilung vorausgesetzt, die Strömungsrichtung des Gases wurde lediglich umgekehrt. Analog zu den Berechnungen der vorangegangenen Abschnitte wurde für den Kreuzstromfall eine gleichmäßige Gasversorgung als sinnvoll erachtet. Die für den adiabaten Fall bei einer Maximaltemperatur von 850°C simulierten Temperatur- und Stromdichteverteilungen über einer Ebene sind in Abbildung 6.8, 6.9 veranschaulicht.
Für das Gleichstromdesign stellt sich im Vergleich zur originalen Rechnung ein gutartiges thermisches Verhalten ein, es werden geringe Gradienten über die Zelle prognostiziert. Die Ursache dafür ist im Wechselwirken der Gastemperaturen zu suchen. Am beidseitigen Einlassrand tritt eine Erwärmung der Luft gleichzeitig zu einer Abkühlung des Brenngases ein, wobei die Festkörpertemperatur sich zwischen den Werten beider Medien bewegt (Abbildung 6.8(a)). Der Temperaturgradient wird daher deutlich verringert. Diese Aussage kann für verschiedene Lufteintrittstemperaturen bestätigt werden (Abbildung 6.10).



(a) *Gleichstromdesign* (b) *Kreuzstromdesign*

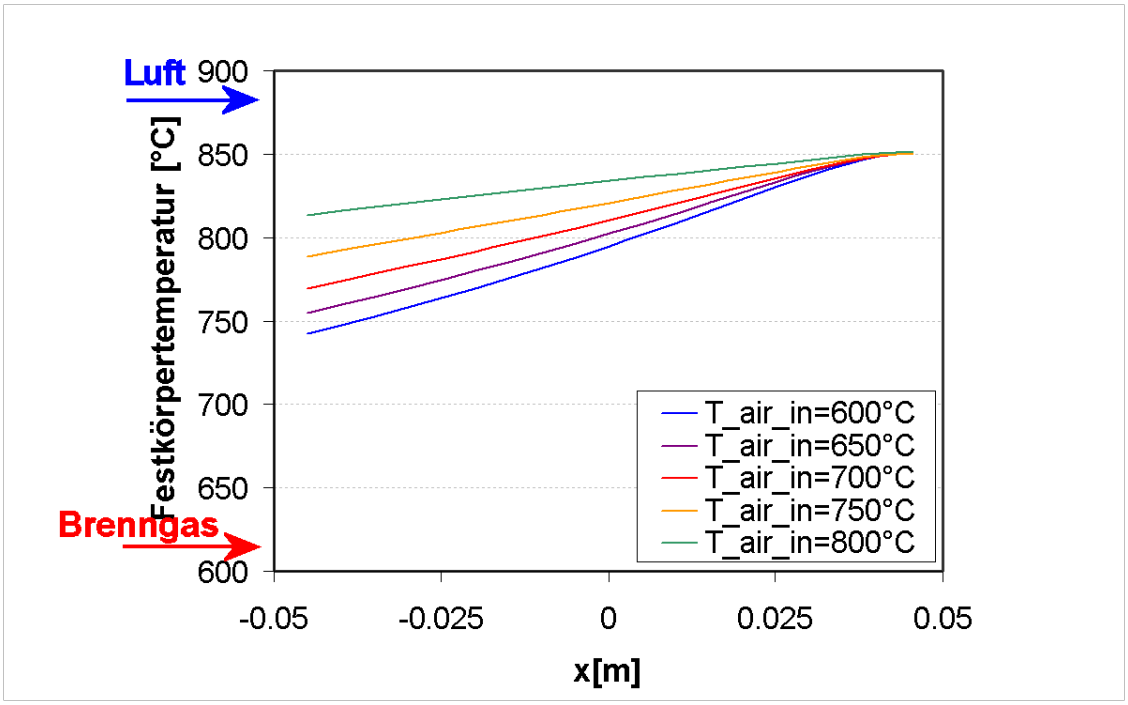
Abbildung 6.8.: Festkörpertemperatur



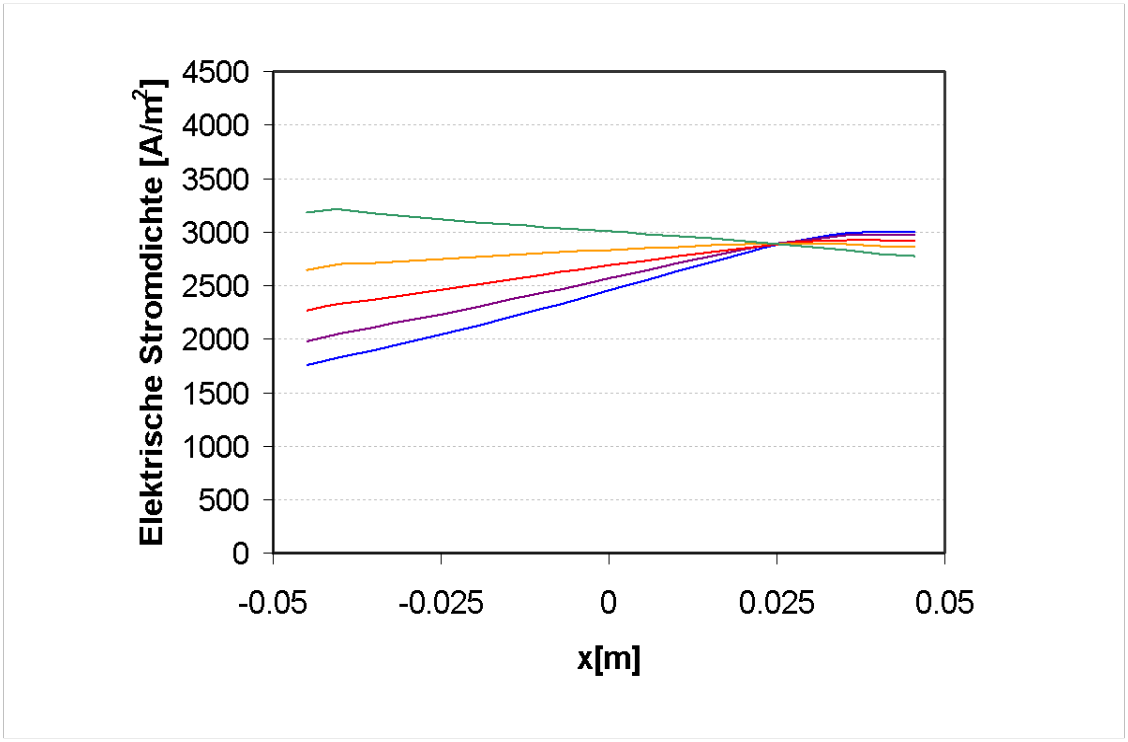
(a) *Gleichstromdesign* (b) *Kreuzstromdesign*

Abbildung 6.9.: Elektrische Stromdichte im adiabaten Betrieb, Lufteintrittstemperatur 700°C

Daher sind Auswirkungen des geänderten Designs auf die Zellleistung nachvollziehbar: die resultierende elektrische Stromdichte verteilt sich annähernd gleichmäßig über die Zellebene (Abbildung 6.9(a)), und die Leistungsverluste bei niedriger Lufteintrittstemperatur im adiabaten Fall sind wesentlich geringer (Abbildung 6.11). Offensichtlich bietet sich der Gleichstrombetrieb als interessante Alternative an.
Die Festkörpertemperatur im Kreuzstrombetrieb ist charakterisiert durch die Ausbildung



(a) *Festkörpertemperatur*



(b) *Elektrische Stromdichte*

Abbildung 6.10.: Adiabater Betrieb beim Gleichstromdesign

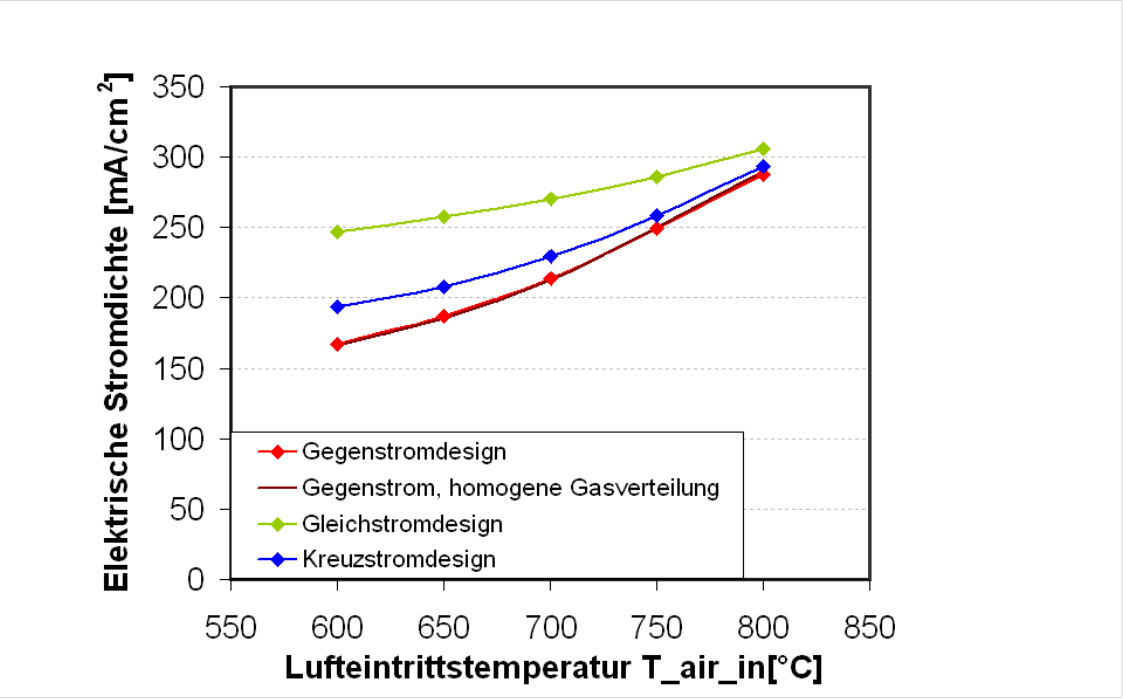


Abbildung 6.11.: Zellleistung für verschiedene Designtypen

von Minima und Maxima über die Diagonale der Zelle (Abbildung 6.8(b)). Aufgrund der direkten Temperaturabhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit und damit der Stromdichte kann über diesen Bereichen auf eine erhöhte beziehungsweise verringerte elektrische Aktivität gefolgert werden (Abbildung 6.9(b)). Hinsichtlich der Wechselwirkung von Wärmeübertragungsmechanismen der Gase variieren die Eigenschaften zwischen denen des Gegenstrom- und des Gleichstromdesigns. Diese Aussage wird durch die Performancecharakterstik bestätigt (Abbildung 6.11).
Einen weiteren Designparameter bildet die Strömungsverteilung im aktiven Bereich. Die Relevanz einer ungleichmäßigen Gasversorgung bezüglich der Zellleistung, welche im isothermen Fall als vernachlässigbar eingestuft wurde, bedarf im adiabaten Betrieb einer wiederholten Überprüfung (Abbildung 6.11). Bei den hier betrachteten Betriebsparametern ist erwartungsgemäß keine Korrelation der Stackleistung zur Homogenität der Brenngasanströmung zu beobachten. Allerdings wird der stabile Zustand durch Vorgabe der Zellspannung gesichert, welche stellvertretend den Betriebspunkt definiert. In diesem Fall dominieren die Mechanismen der konvektiven Kühlung die Stackleistung annähernd vollständig. Aus diesem Grund wird sich in den folgenden Untersuchungen auf den adiabaten Fall bei gleichmäßiger Gasverteilung beschränkt.

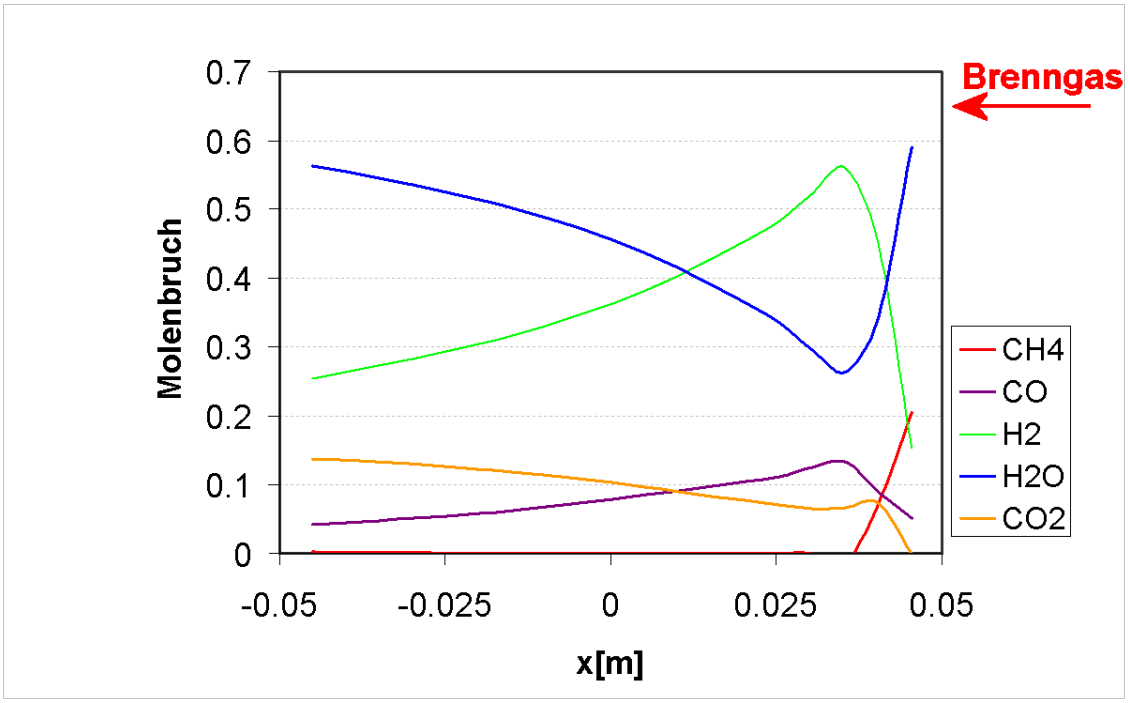
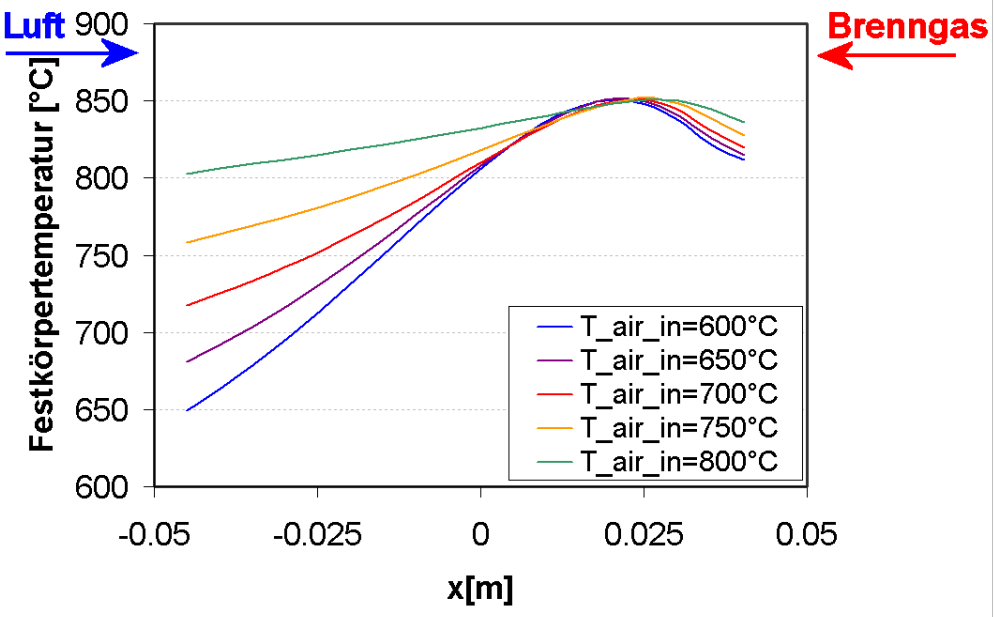


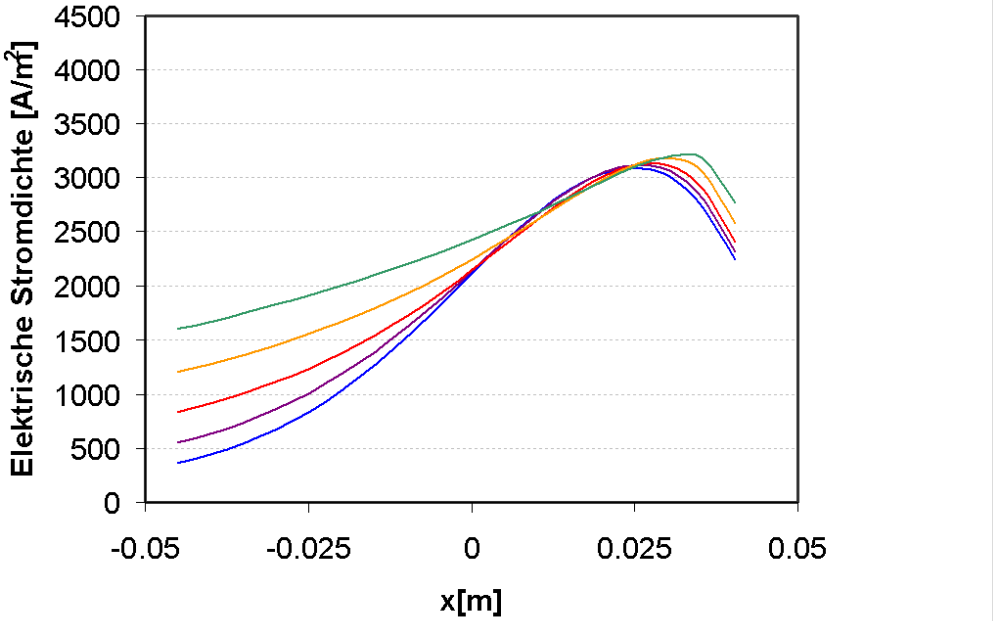
Abbildung 6.12.: Brenngaszusammensetzung über die Mittelachse der Zelle

6.4. Untersuchung des Reformatbetriebes

Die hohen Temperaturen der vorgestellten Betriebsarten ermöglichen das Ablaufen wasserstoffbildender Reaktionen innerhalb des elektrochemisch aktiven Bereiches. Diese Eigenschaft stellt einen Vorzug der oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle hinsichtlich der Gasaufbereitung dar. Nachgewiesen sind allerdings geringere Leistungsdichten im Reformatbetrieb. Unter adiabaten Bedingungen, bei denen vornehmlich Leistungsverluste durch thermische Mechanismen in Kauf genommen werden müssen, ist eine wiederholte Studie unter Reformatzusammensetzung dennoch interessant. Insbesondere das Zusammenwirken endothermer und exothermer Reaktionen, welche bei diesen Brenngasen unterstützt werden, sind für die Temperaturverhältnisse innerhalb der Zelle unter Umständen entscheidend.
In der hier vorgestellten Simulation wird eine realistische Gaszusammensetzung von Methan, Wasserstoff, Wasser und Kohlenmonoxid eingeleitet mit einer molaren Ausgangszusammensetzung von X_{CH_4}:X_{H_2}:X_{H_2O}:X_{CO}=0.205:0.154:0.59:0.0051. Zusätzlich zu der Wasserstoffoxidation finden die Wasserdampf-Reformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion Berücksichtigung, wobei die elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid implizit über die Bildung von Wasserstoff erfasst wird. Um den Brenngasumsatz zu den vorangegangenen Simulationen vergleichbar zu gestalten, ist die Brenngasmenge auf



(a) *Festkörpertemperatur*



(b) *Elektrische Stromdichte*

Abbildung 6.13.: Adiabater Reformatbetrieb

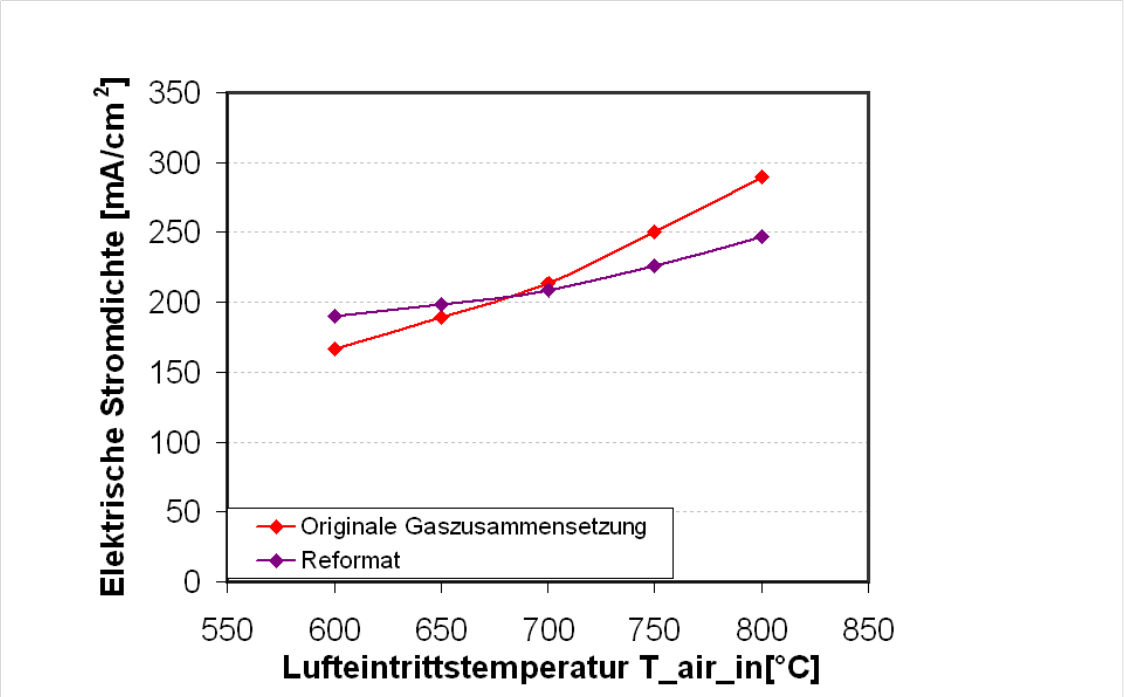


Abbildung 6.14.: Zellleistung im Reformatbetrieb

0.36Nl/min pro Ebene reduziert.
Die vom Modell errechnete Gaszusammensetzung unter ablaufenden chemischen und elektrochemischen Reaktionen ist in Abbildung 6.12 wiedergegeben. Vorausgesetzt wurde ein schneller Übergang von der Ausgangszusammensetzung in das gemeinsame chemische Gleichgewicht von Reformierung und Shift-Reaktion, was sich in dem vollständig umgesetzten Methananteil in der Nähe des Gaseinlasses äußert. Die Umsätze der Wasserstoffoxidation verteilen sich hingegen über die gesamte Strömungslänge und bewirken den Verbrauch der Edukte aller elektrochemischen Prozesse.
Die lokale Natur der wasserstoffbildenden Reaktionen hat einen starken Einfluss auf die Temperaturverteilung im Festkörper. Insbesondere die Wasserdampf-Reformierung, welche endotherm abläuft, bildet einen Kühlungsmechanismus, der sich unter den getroffenen Modellannahmen am Brenngaseinlass konzentriert. Im Gegenstromfall kommt es zur beidseitigen Wärmeabfuhr an den Gaseinlassrändern, und das Temperaturmaximum bildet sich im Inneren des aktiven Bereiches aus. Daher sind die in Abbildung 6.13 dargestellten Temperaturverläufe gerechtfertigt. Die Verschiebung des Temperaturmaximums bewirkt zudem eine leichte Vergleichmäßigung der lokalen Verteilungen.
Die zunächst nur geringfügig verringerten Temperaturgradienten haben einen nachweislichen Effekt auf die Gesamtleistung der Zelle und des Zellstapels (Abbildung 6.14). Die Reformatzusammensetzung erweist sich im Vergleich zum Wasserstoff-Wasser-Gemisch

als wesentlich robuster gegenüber den Leistungsverlusten im adiabaten Betrieb. Bei idealen thermischen Bedingungen, welche im Fall hoher Lufteintrittstemperaturen annähernd erzielt werden, ist der Unterschied beider Werte durchaus signifikant. Bei geringeren Eintrittstemperaturen ist die Stackleistung hingegen durch thermische Eigenschaften dominiert. Diese Analyse zeigt einen wesentlichen Aspekt der Diskussion um den Reformatbetrieb auf.

6.5. Konsequenzen für die Designentwicklung

Der adiabate Betrieb, welcher eine Abfuhr der im Stack produzierten Wärme durch konvektive Transportprozesse erzwingt, stellt hohe Anforderungen an die Brennstoffzellenentwicklung. Die Luftmengen, welche für eine Kühlung bei sinnvollen Leistungsmerkmalen notwendig sind, bilden hierbei einen begrenzenden Parameter für diesen Betriebsfall. Daher sind niedrige Lufteintrittstemperaturen Voraussetzung für akzeptable Betriebbedingungen. In Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit variieren hierbei die Verluste der elektrischen Leistung. Der Interkonnektor als wesentliche wärmeleitende Struktur über den Zellquerschnitt bildet die entscheidende Stackkomponente in Bezug auf das thermische Verhalten im aktiven Bereich. Insbesondere die Dicke und die Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Materials bestimmen die Qualität effektiver Modellparameter.
Des Weiteren erweist sich die Wechselwirkung zwischen Gas- und Festkörperstrukturverbund am Gaseinlassrand als entscheidende Einflussgröße für die Höhe von Temperaturgradienten, die sich im aktiven Bereich vornehmlich in Richtung der Kathodenkanäle ausbilden. Beim Gleichstromdesign gewinnt der Wärmeeintrag durch das Brenngas unter den vorgegebenen Betriebsbedingungen an Bedeutung, welcher einer Vergleichmäßigung des Temperaturprofiles beiträgt. Es ist jedoch zu beachten, dass sich im Fall endothermer Reaktionen die Simulationsaussagen hinsichtlich Gegen- und Gleichstromdesign durchaus relativieren können. Insbesondere bei der Einleitung von methanhaltigem Gas laufen Reaktionen ab, welche die Kühlwirkung Richtung des Brenngaseinlasses verlagern.
Die Analysen berücksichtigen Inhomogenitäten der Brenngasanströmung infolge der Geometrie von externen und internen Manifolds. Diese Problematik ist insbesondere im Fall extremer Ungleichverteilung bedeutsam. Die Bereitstellung der Gase bei einer annähernd homogenen Anströmung stellt eine der wesentlichen Aufgaben unter den Bedingungen des Gleich- oder Gegenstromfalles dar. Bei den in diesem Kapitel betrachteten Beispielen sind die Grenzen der Stackleistung zunächst durch die thermischen Bedingungen gesetzt. Insofern sind die Vorteile des Kreuzstromdesigns in Bezug auf die Strömungsverteilung, welche annähernd homogen realisiert werden kann, unter den getroffenen Simulationsannahmen weniger bedeutsam. Eine verbesserte Temperaturverteilung durch günstigere effektive Parameter kann hingegen die Priorität der thermischen Problematik zugunsten

von Strömungsmerkmalen vermindern und die lokale Verteilung von Reaktionsumsätzen deutlich verbessern. Damit stellt die Integration thermisch gut leitender Strukturkomponenten mit entsprechend hohem Volumenanteil eine grundlegende Bedingung bei der Wahl dieses Designtypes dar.

7. Der Stackbetrieb unter realen Umgebungsbedingungen

Die in den vorigen Abschnitten gewonnenen Thesen geben Aufschluss über thermische und strömungstechnische Zusammenhänge, die eine grundlegende Designkonzeption unterstützen. Gegenstand der folgenden Analysen stellt der Zellstapel unter den komplexen Bedingungen des realen Betriebes dar. Bei der Abbildung der tatsächlichen Verhältnisse im Stackinneren ist eine isolierte Betrachtung einzelner Mechanismen nicht mehr zulässig, vielmehr dominieren die Wechselwirkungen der verschiedenen Prozesscharakteristika mit den zugehörigen Umgebungsbedingungen das Gesamtbild. Somit kann eine Grundlage für einen Abgleich simulierter und gemessener Datensätze geschaffen werden. Die Anpassung der Modellparameter an die tatsächlichen Verhältnisse stellt hierbei eine Notwendigkeit dar, und eine Überprüfung der bisher getroffenen Aussagen wird angestrebt.

7.1. Modellparameter

In Zusammenarbeit mit der Stackentwicklung gestattet die homogenisierte Modellbildung die Berücksichtigung sowohl theoretisch als auch experimentell ermittelter Eigenschaften. Während beispielsweise die Temperaturabhängigkeit elektrischer Widerstände oder Strömungscharakteristika durch Messungen verhältnismäßig einfach zu gewinnen sind, gestaltet sich eine Anpassung effektiver Größen der thermischen Bilanzen jedoch als äußerst komplex. Deshalb ist die Modellbildung auf eine Kombination unterschiedlicher Methoden zur Parameterermittlung angewiesen.

Stackdesign

Den folgenden Untersuchungen zugrunde gelegt ist ein geänderter Designtyp, welcher in Anlehnung der vorangegangenen Aussagen bezüglich einer verbesserten Stackleistung entwickelt wurde. Gewechselt wurde vom Gegenstrom- auf den Gleichstrombetrieb. Angeregt durch die Strömungsanalysen wird durch symmetrische interne Manifolds eine vergleichmäßigte Gasanströmung realisiert. Die Strömungsführung auf Kathoden- und Anodenseite erfolgt wiederum durch kanalähnliche Strukturen, weshalb sich aus Sicht der Modellierung ein eindimensionales Strömungsprofil ausbildet. Im Sinne einer Steigerung

der elektrischen Leistung ist die aktive Zellfläche zudem orthogonal zur Kanalrichtung verlängert. Die Länge des Strömungsweges der Gase wird daher nicht beeinflusst. Somit sind die thermischen Eigenschaften im adiabaten Betrieb im Wesentlichen äquivalent zu den Designtypen, welche in den vorigen Abschnitten betrachtet wurden.

Effektive Wärmeleitfähigkeit

Wie bereits erörtert wurde, sind thermische Eigenschaften des Festkörperstrukturverbundes nur schwierig aus experimentellen Datensätzen zu gewinnen. Daher werden hier übliche Berechnungsvorschriften für die homogenisierte Modellbildung zugrunde gelegt. Im Allgemeinen wird der thermische Widerstand hierbei als resultierende Größe über einem Netzwerk von Komponenten mit verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten verstanden. Dementsprechend werden die einzelnen Komponenten als in Reihe oder parallel geschaltene Elemente interpretiert. Dabei gilt für hintereinander angeordnete, also in Reihe geschaltene Strukturelemente die Beziehung:

$$R_{therm} = \sum_i R_{therm,i} \tag{7.1}$$

und bei Anordnung nebeneinander, also Parallelschaltung

$$\frac{1}{R_{therm}} = \sum_i \frac{1}{R_{therm,i}}. \tag{7.2}$$

Dabei bezeichne $R_{therm,i}$ den thermischen Widerstand der Komponente i, R_{therm} die effektive Größe. Bei gegebener Länge der Strukturgeometrie l_i und einer Querschnittsfläche A_i gilt für die Wärmeleitfähigkeit des entsprechenden Materials k_i die Beziehung

$$R_{therm,i} = \frac{l_i}{k_i A_i}. \tag{7.3}$$

Auf analogem Wege kann aus dem Gesamtwiderstand die effektive Leitfähigkeit in die entsprechende Koordinatenrichtung gewonnen werden (vgl. Karoluissen).

Elektrischer Zellwiderstand

Bei der Berechnung des elektrischen Zellwiderstandes sind mehrere Zellkomponenten entscheidend. Berücksichtigung findet üblicherweise die Temperaturabhängigkeit der ionischen und elektrischen Widerstände sowie der Spannungsabfall durch die Aktivierungspolarisation. Diese ist durch den ohmschen Widerstand nicht erfasst und verlangt eine Berücksichtigung zusätzlicher stromdichteabhängiger Verlustterme. Leistungseinbußen durch nichtideale Kontaktierung stellen einen weiteren kritischen Parameter dar, der für verschiedene Brennstoffzellenstapel variieren kann und durch Modellbildung in dem vorliegenden Rahmen nicht abzuschätzen ist.

Strom-Spannungs-Kennlinien zählen zu den typischen experimentellen Datensätzen, die für die Simulation verfügbar sind. Daher ist ein Parameterfit der elektrischen Leitfähigkeit als effektiven Modellparameter naheliegend. Um allerdings eine Temperaturabhängigkeit erfassen zu können, sind annähernd isotherme Bedingungen bei verschiedenen Betriebstemperaturen eine dringliche Voraussetzung für die entsprechenden Messungen. Die Datensätze für das vorliegende Simulationsbeispiel sind durch die Firma Staxera aus Kennlinien eines zweizelligen Stapels, welcher im Ofen betrieben wurde, gewonnen. Hierbei kann die Ofentemperatur mit der zugrundeliegenden Betriebstemperatur annähernd gleichgesetzt werden.
Diese Messdaten bieten sich für eine Anpassung an empirische Kurvenverläufe an. Die Berücksichtigung von Diffusion der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten, welche als dominierender Mechanismus gewertet wird, erweist sich hierbei als ausreichend genau zur Berechnung des Gesamtwiderstandes der MEA. Im Modell wird ein Ansatz nach Arrhenius genutzt, welcher zu gegebenen Referenzzuständen $T^{(Ref)}$ den Widerstand $R^{(Ref)}$ in Beziehung setzt:

$$R^{(elec)}(T) = R^{(Ref)} exp\left(\frac{E_A}{k_b}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{(Ref)}}\right)\right). \tag{7.4}$$

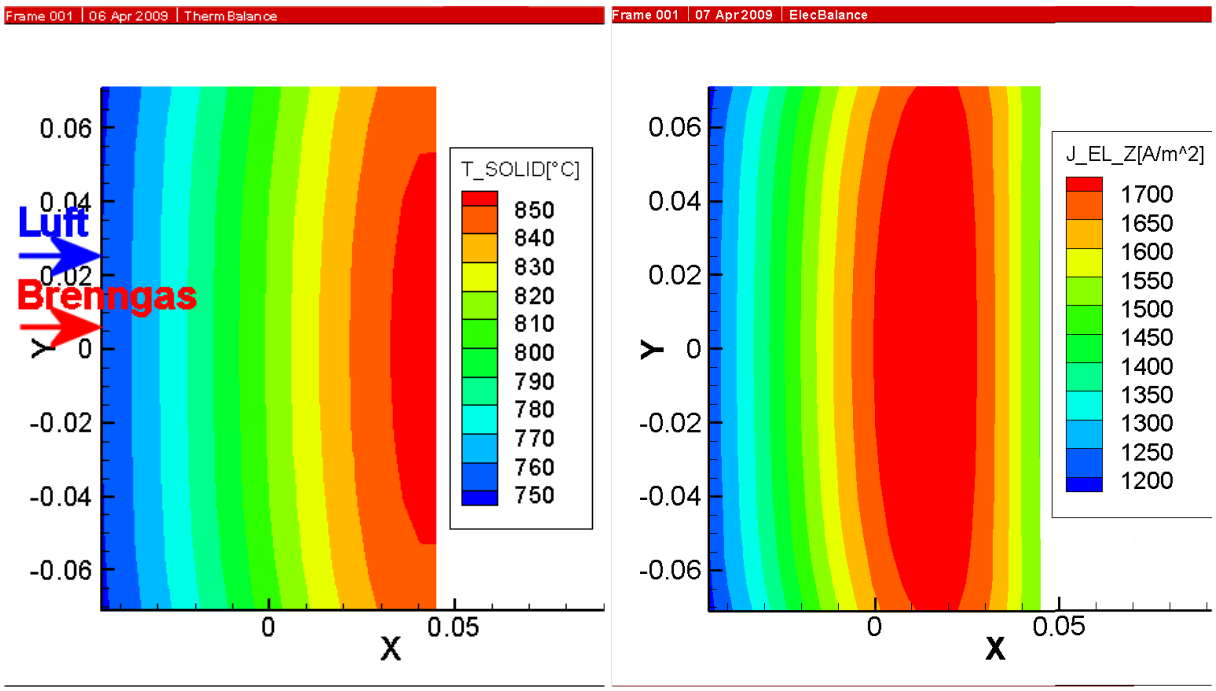
Die Größe $E_A[eV]$ bezeichne hierbei die Aktivierungsenergie, k_b die Boltzmann-Konstante.
Spezifische Widerstände durch die Aktivierungspolarisation sowie der Elektronenleitung durch Anode und Kathode werden für die wesentlichen Betriebspunkte als vernachlässigbar eingestuft. Innerhalb des Zellstapels sind allerdings Kontaktwiderstände als wesentlicher Verlustanteil bedeutsam, die hier durch lineare statistische Zusammenhänge erfasst werden. Es ergibt sich als Fitfunktion:

$$\triangle R_A(T) = R_A^{(Rest)} + \frac{1}{\eta^{(eff)}} R^{(elec)}(T). \tag{7.5}$$

Durch Bestimmung aller unbekannten Parameter können für verschiedene Stacktemperaturen gemessene Kennlinien nachgebildet werden.

7.2. Thermische und strömungstechnische Umgebungsbedingungen

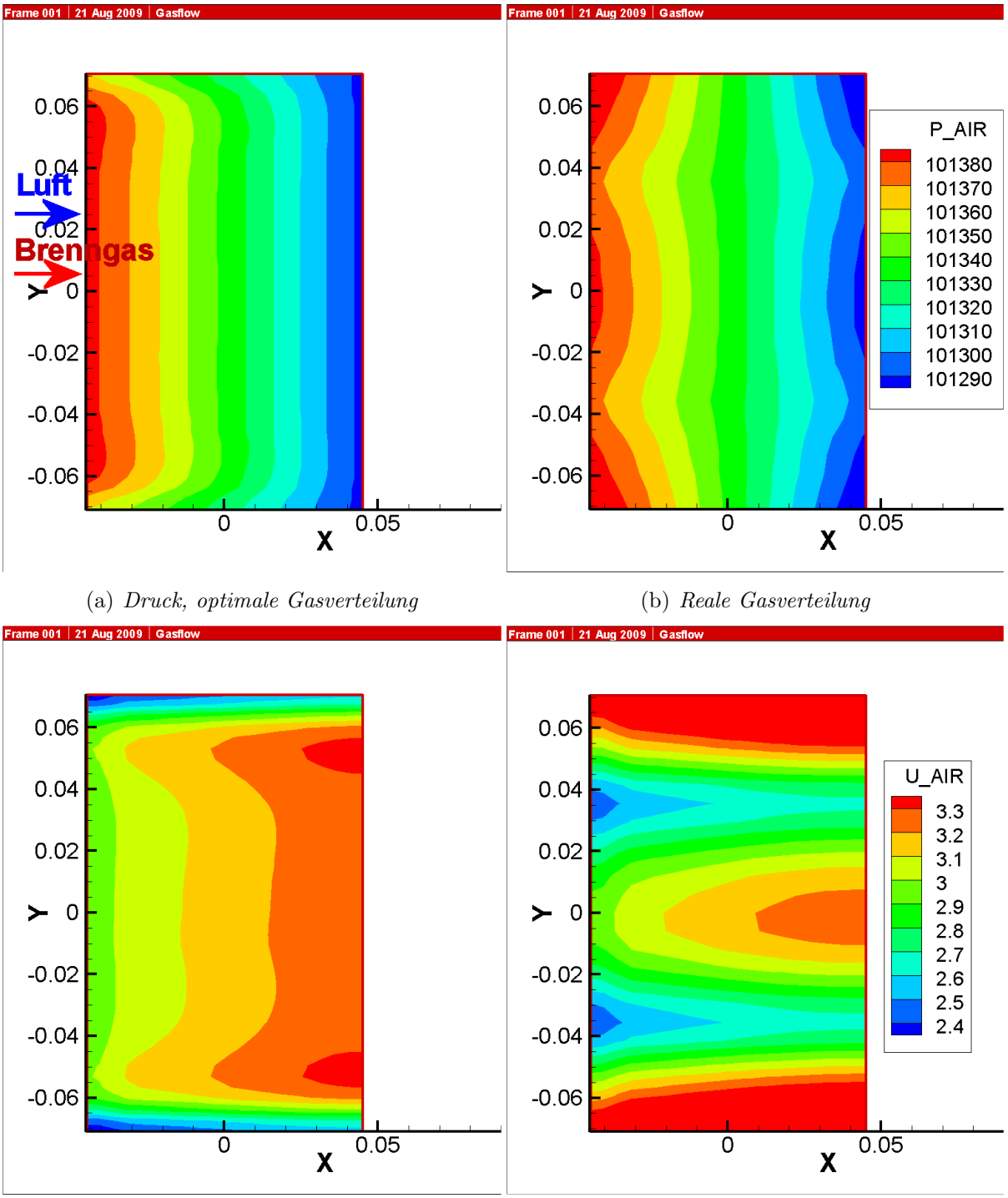
Der adiabate Zustand entspricht einer Modellvorstellung, die im realen System nur näherungsweise erreicht werden kann. Im experimentellen Betrieb ist diese Bedingung durch Isolierung der Seiten- und Deckflächen des Zellstapels umgesetzt. Die Berücksichtigung von Wärmeabgabe an die Umgebung infolge nichtidealer thermischer Isolation ist daher notwendiger Bestandteil einer dreidimensionalen Simulation, welche die Kenntnis der umgebenden Temperaturbedingungen und entsprechender Materialeigenschaften voraussetzt.



(a) *Festkörpertemperatur* (b) *Elektrische Stromdichte*

Abbildung 7.1.: Betrieb bei nichtidealer Isolierung, Lufteintrittstemperatur 650°C

Zunächst wurden Eigenschaften des Isolationsmaterials der Seitenflächen mittels eines angepassten Wärmeübergangskoeffizienten der Simulation zur Verfügung gestellt. Die Umgebungstemperatur ist bei ungefähr 70°C, das Brenngas tritt mit einer Temperatur von 850°C, die Luft bei 650°C ein. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu garantieren, wird in dem Simulationsbeispiel ein Brenngasumsatz von 75% fixiert. Eine Teilaufgabe innerhalb des Simulationszyklusses besteht somit darin, Luft- und Brenngasmengen zu bestimmen, durch welche dieser Betriebszustand erreicht werden kann.
Die errechneten Ergebnisse sind über einem Querschnitt des Zellstapels dargestellt (Abbildung 7.1(a)). Der Einlass von Brenngas und Luft befindet sich in der Modellvorstellung auf der linken Seite. Das Temperaturmaximum stellt sich daher am rechten Rand, dem Gasaustritt, ein. Im Gegensatz zu der hier dargestellten Verteilung der Temperatur im Festkörper verlaufen die Isolinien im rein adiabaten Fall parallel zu den Gasein- und Gasauslassändern. Bei den gegebenen Parametern sind geringfügige Abweichungen des realen Temperaturprofils von den Idealbedingungen zu beobachten.
Die elektrische Stromdichte folgt im Wesentlichen dem Verlauf des Temperaturprofils (Abbildung 7.1(b)). Die Verschiebung des Maximums in das Innere des aktiven Stackbereiches ist den geänderten Simulationsvorgaben geschuldet. Durch die hohe Brenngasausnutzung kommt es am Brenngasaustritt zu einem Verbrauch der Edukte für die elektrochemischen Reaktionen, wodurch eine sichtbare Verringerung des chemischen Po-



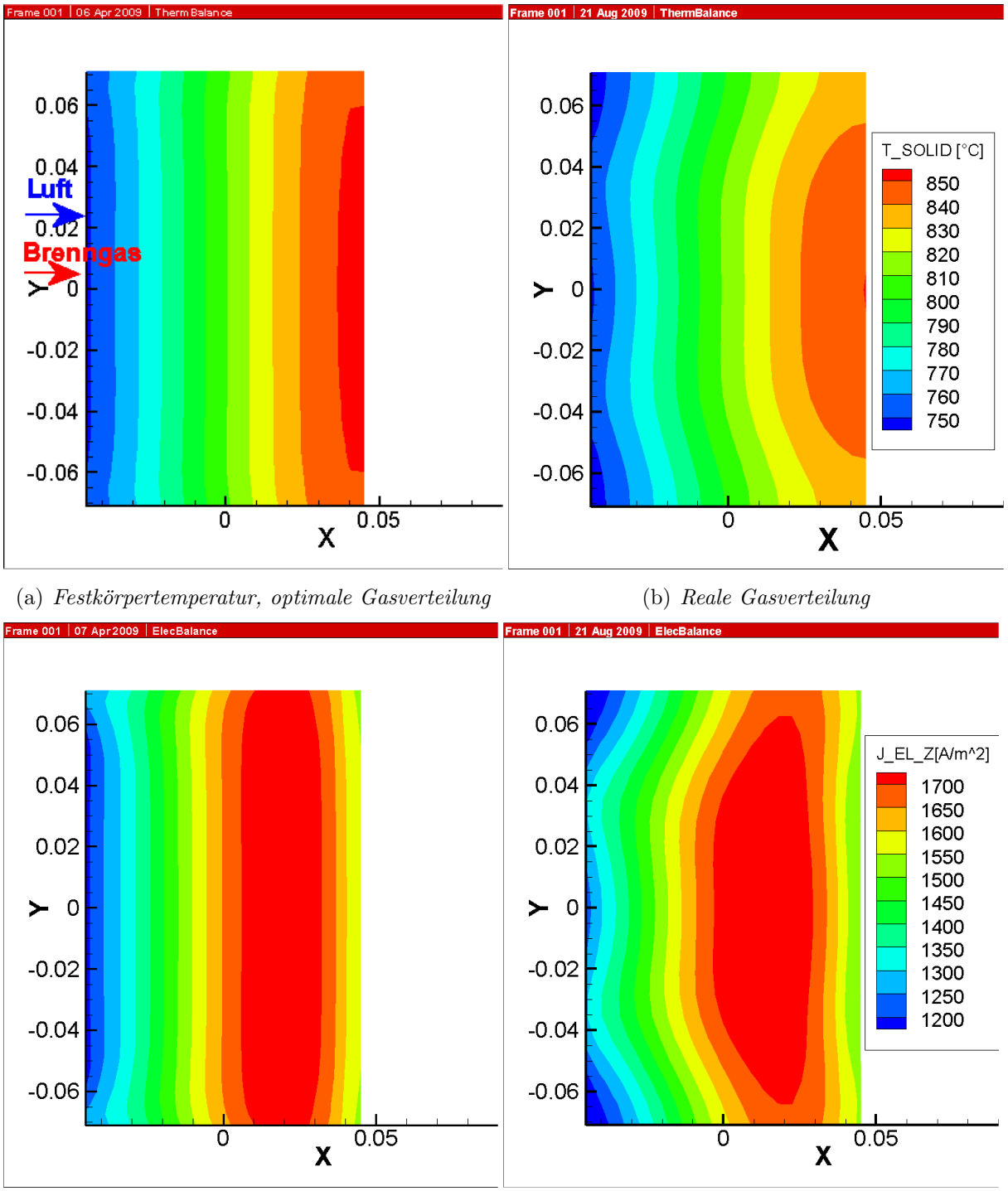
(a) *Druck, optimale Gasverteilung*

(b) *Reale Gasverteilung*

(c) *Optimiertes Geschwindigkeitsfeld*

(d) *Reales Geschwindigkeitsfeld*

Abbildung 7.2.: Optimierte und reale Gasverteilung



(a) *Festkörpertemperatur, optimale Gasverteilung*

(b) *Reale Gasverteilung*

(c) *Elektrische Stromdichte, optimale Gasverteilung*

(d) *Reale Gasverteilung*

Abbildung 7.3.: Betrieb bei optimierter und realer Gasverteilung, Lufteintrittstemperatur 650°C

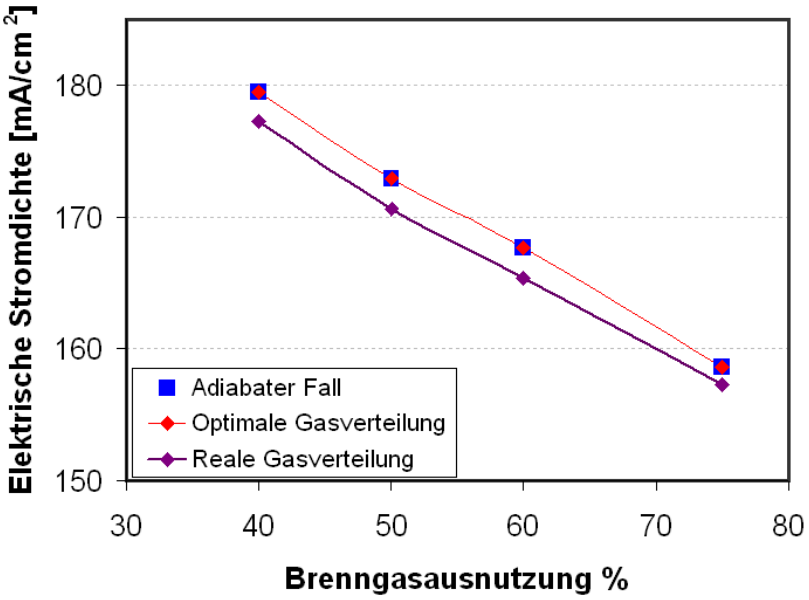


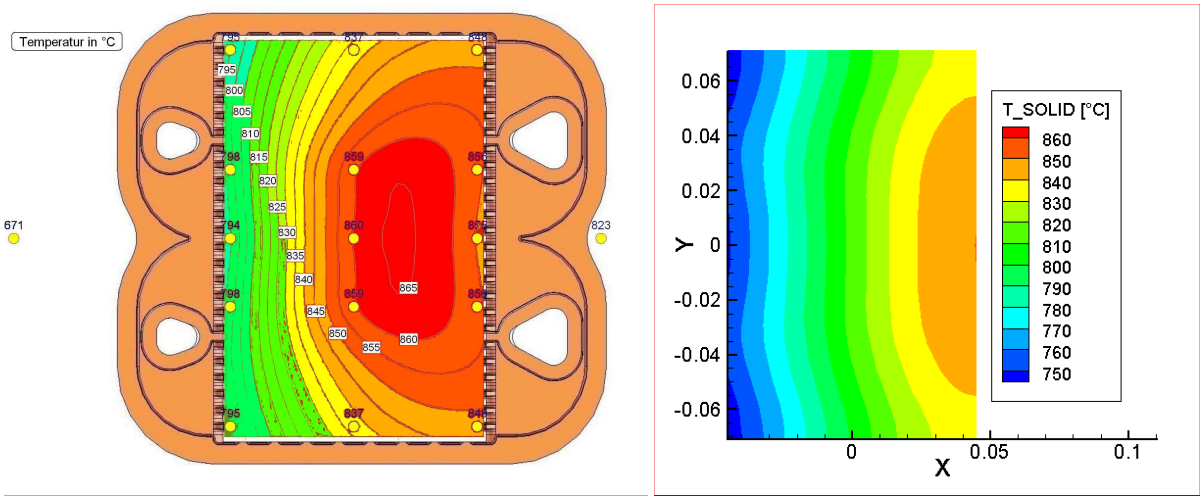
Abbildung 7.4.: Elektrische Leistung in Abhängigkeit von der Gasverteilung auf der Kathodenseite

tentials und damit auch der gewonnenen elektrischen Leistung hervorgerufen wird.
Die Kathodenkanäle verlaufen im Bild waagerecht, parallel zu den undurchlässigen Seitenrändern, deren Wärmeabgabe für den zweidimensionalen Charakter des Temperaturprofils verantwortlich ist. Eine Möglichkeit, das thermische Verhalten des ideal isolierten Betriebes nachzubilden, besteht deshalb darin, eine angepasste Luftverteilung am Gaseinlass herzustellen. Dabei kann eine stärkere konvektive Kühlwirkung durch einen erhöhten Luftzufluss erreicht werden, insbesondere innerhalb der Kanäle, die in der Mitte gelegen sind. Die Abschwächung des am Luftaustritt mittig ausgebildeten Temperaturmaximums ist daher möglich.
Innerhalb der Simulation wurde über dem Strömungsweg der Luft ein gemitteltes Temperaturfeld errechnet, auf dessen Ungleichmäßigkeit durch Veränderung der Randdruckverteilung reagiert wurde. Das optimierte Druck- und Geschwindigkeitsprofil (Abbildung 7.2(a), 7.2(c)) ist in der Lage, näherungsweise die Temperaturverteilung des adiabaten Betriebes herzustellen (Abbildung 7.3(a)). In Nähe der Seitenränder sind allerdings die Mechanismen von Wärmeleitung und Wärmeabgabe besonders signifikant. Dort sind der Optimierung konvektiver Kühlungsmechanismen entgegen einer zweidimensionalen Temperaturverteilung deutliche Grenzen gesetzt.
Die reale Verteilung der Luft über der Zellebene, welche durch Messungen der Gasmengen innerhalb der Kathodenkanäle gewonnen wurde, gibt eine veränderte Situation wie-

der (Abbildung 7.2(b), 7.2(d)). Innerhalb des Modells wurden wiederum ungleichmäßige Druckrandbedingungen zugrunde gelegt, hier für die Luftseite. Hohe oder niedrige Kanalgeschwindigkeiten resultieren in einer annähernd proportionalen konvektiven Wärmeabfuhr. Daher prägt sich insbesondere im Bereich des Lufteinlasses das Strömungsprofil auf die Temperatur- und elektrische Stromdichteverteilung. Diese Inhomogenitäten werden bei Berechnung der Zellleistung sichtbar (Abbildung 7.4). Untersucht wurde hierbei dieser Zusammenhang bei unterschiedlichen Brenngasausnutzungsgraden und einer vorgegebenen Zellspannung von 0.7V. Während mit einer optimierten Luftverteilung die elektrische Leistung des adiabaten Idealfalles erreicht wird, bewirkt die inhomogene reale Luftverteilung ein geringfügiges Absinken der mittleren elektrischen Stromdichte. Unter den hier vorliegenden Umgebungsbedingungen sind die Auswirkungen der Strömungsinhomogenitäten zwar geringfügig, dennoch kann diese Aussage nicht auf jeden Designtyp verallgemeinert werden. Eine ungünstige Geometrie der internen Manifolds mit einer deutlichen Verungleichmäßigung der Luftzufuhr stellt einen Risikofaktor dar, der durchaus der Überprüfung bedarf.

7.3. Vergleich zu experimentellen Messungen

Die Analyse eines thermisch isolierten Brennstoffzellenstapels bietet aufgrund der vereinfachten thermischen Umgebungsbedingungen einen möglichen Rahmen für einen Abgleich mit experimentellen Ergebnissen. Um die Richtigkeit der Simulationsannahmen zu prüfen und eventuelle Fehlerquellen zu identifizieren, ist der Vergleich von Kennlinien allerdings unzureichend. Für den vorgestellten Design- und Betriebstyp wurden daher von Seite der Firma Staxera eine Vielzahl an Zusatzinformationen für einen Teststack zur Verfügung gestellt. Für Kennlinienpunkte bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung wurden hierbei umfassende Temperaturfeldmessungen von Th. Heller [63] vorgenommen, welche die Grundlage des hier vorgestellten Modellabgleichs bilden.
Die Ausprägung elektrischer Größen wird stark durch die thermischen Eigenschaften im Inneren des aktiven Bereiches bestimmt. Daher liefern die hier vorgenommenen punktuellen Messungen wichtige Anhaltspunkte zur Überprüfung der Simulationsergebnisse. In Abbildung 7.5(a) ist das über die Mittelebene des Zellstapels experimentell erfasste Temperaturfeld dargestellt. In gleichmäßigem Abstand sind hierbei jeweils drei Messpunkte über dem Strömungsweg der Gase sowie fünf Thermoelemente über dem Strömungsquerschnitt verteilt. Somit können Temperaturgradienten und vom linearen Profil abweichende Temperaturfeldverläufe erfasst werden. Vorgegeben sind hierbei verschiedene Brenngasausnutzungsgrade, in diesem Beispiel 75%, bei variablen Stromstärken, einer Gaseintrittstemperatur von 850°C und einer Lufteinlasstemperatur von 650°C.
Die durch die Simulation prognostizierten Ergebnisse für äquivalente Spannung und Brenngasausnutzung sind im Vergleich dazu in Abbildung 7.5(b) veranschaulicht. Trotz



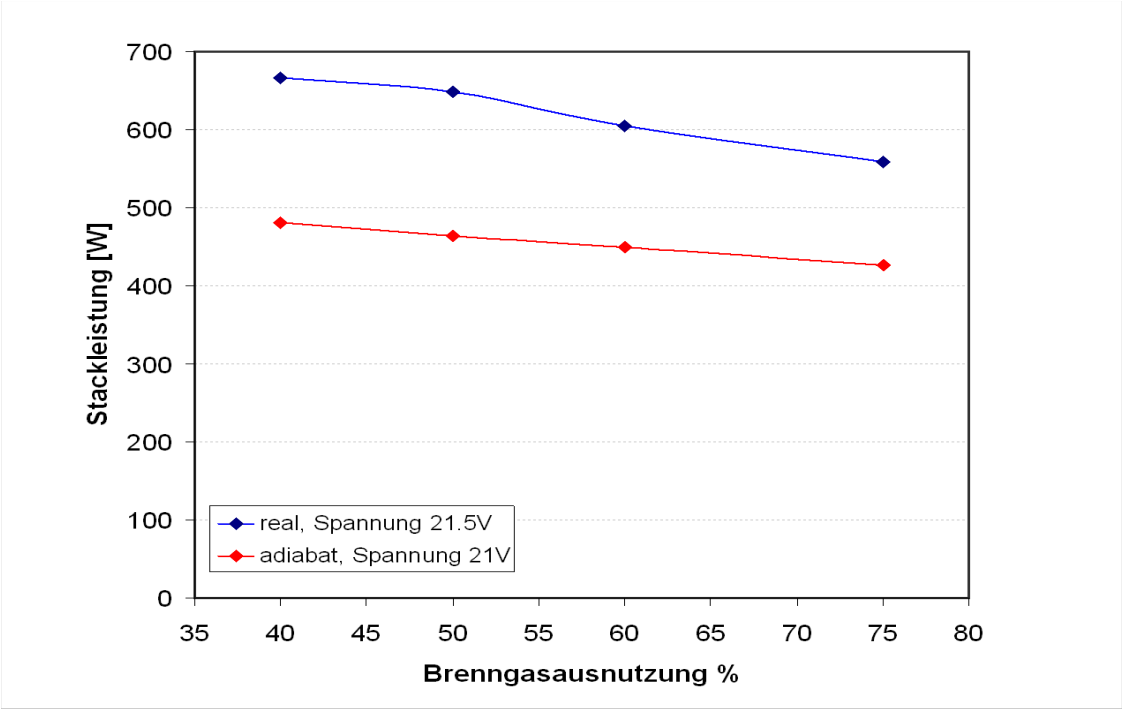
(a) *Experimentelle Messung, Stromstärke 26A* (b) *Simulation, Stromstärke 22A*

Abbildung 7.5.: Temperaturverteilung, mittlere Zellebene, Brenngasausnutzung 75%, Stackspannung 21V

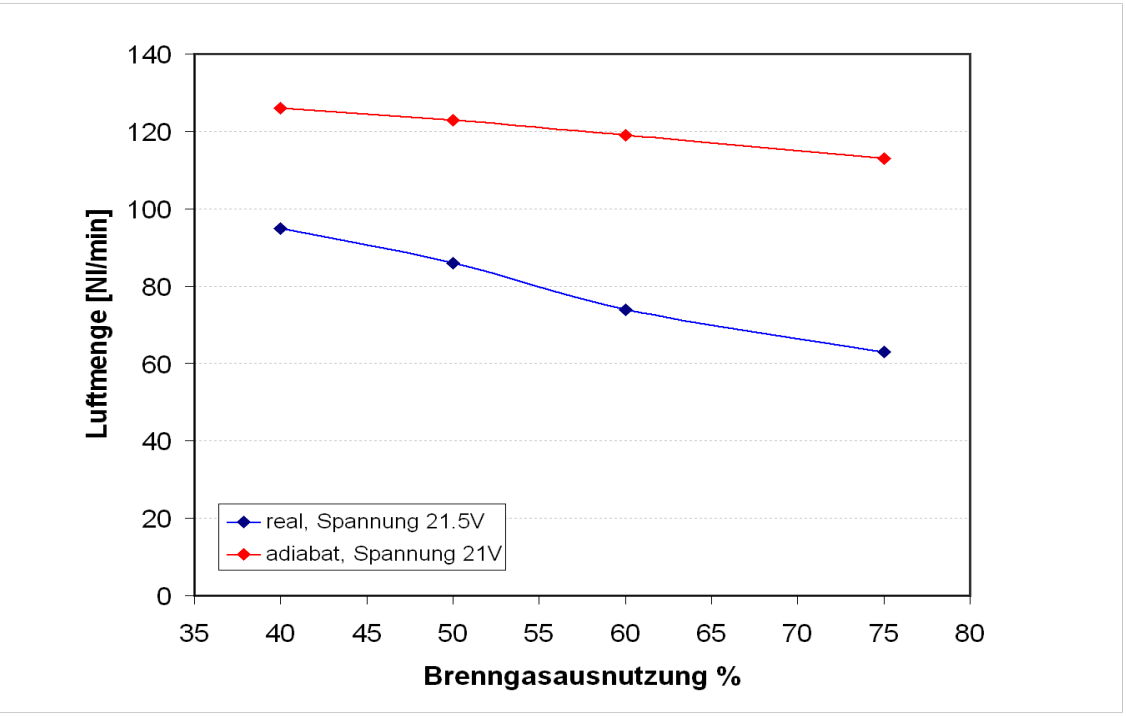
ähnlicher Form der Isolinien liegt das errechnete Temperaturfeld unterhalb der Messdaten, eine Abweichung, welche durch verschiedene Effekte begründet ist. Neben einer etwas erhöhten Maximaltemperatur ist das reale Temperaturmaximum in das Innere des aktiven Bereiches verschoben, das auf Wärmeabgabemechanismen am Luftauslass schließen lässt, welche innerhalb der Simulation keine Berücksichtigung finden. Die Inhomogenität der konvektiven Kühlung hingegen prägt sich auf beide Temperaturfelder in ähnlicher Weise aus, weshalb die zugrunde liegenden Strömungsmessungen für zuverlässig erachtet werden.

Die Ursachen für das nach unten verschobene Temperaturprofil der Simulationsrechnung sind leicht ersichtlich. Die Kühlluftmengen, welche notwendig sind, um die gegebene Maximaltemperatur zu erreichen, werden durch die Simulation deutlich höher abgeschätzt (Abbildung 7.6(b)). Daher liegt die Vermutung nahe, dass eine größere Wärmemenge über den Festkörperstrukturverbund nach außen abgeleitet wird als in der Simulation prognostiziert. Die realen Verhältnisse weichen demnach signifikant von der Idealannahme des adiabaten Betriebes ab. Aufgrund niedrigerer Festkörpertemperaturen wird folglich auch die gewonnene elektrische Leistung unterschätzt. Es wird ersichtlich, dass sich der reale Betrieb unter nichtadiabaten Bedingungen bezüglich Temperaturgradienten und elektrischer Eigenschaften wesentlich gutartiger verhält. Diese Ergebnisse stellen gleichzeitig die Idealität des adiabaten Betriebes in Frage.

In der Folge reduziert sich die Untersuchung von fehlerhaften Modellannahmen auf Eigenschaften der thermischen Umgebung. Im realen Betrieb existieren hierbei eine Vielzahl von Einflussparametern, welche zur einer Erklärung der Abweichungen beitragen:



(a) *Elektrische Leistung*



(b) *Zur Kühlung notwendige Luftmengen*

Abbildung 7.6.: Realer und simulierter Stackbetrieb bei verschiedenen Brenngasausnutzungsgraden

- **Gaseintrittsbedingungen**: Die Gaseintrittstemperaturen werden im Einlass zu den externen Manifolds bestimmt. Innerhalb der internen Manifolds liegt ebenso wie innerhalb des aktiven Bereiches eine verhältnismäßig große Wärmeübergangsfläche zwischen Festkörper und Gasen vor. Deshalb ist davon auszugehen, dass der Temperaturangleich, welcher im Modell auf den Einlass in den aktiven Bereich projiziert ist, bereits im Vorlaufgebiet stattfindet. Daher werden Gradienten der Gastemperaturen bei Gaseintritt durch die Simulation eventuell überschätzt.

- **Gastemperaturen**: Die Bestimmung der Gaseinlasstemperaturen stellt einen Risikofaktor für Messfehler dar. Es besteht hierbei die Gefahr, dass die von den Thermoelementen ermittelten Werte durch Wärmeaustausch mit der umgebenden Wand und durch Wärmestrahlung verfälschte Ergebnisse liefern.

- **Vertikale Temperatur- und Strömungsverteilung**: Innerhalb der Simulation finden Ungleichverteilungen von Gasmengen und -temperaturen über die Stackhöhe keine Berücksichtigung. Dass diese Annahme nicht gerechtfertigt ist, kann anhand der unterschiedlichen Zellspannungen verschiedener Ebenen geprüft werden. Daher liegen unter Umständen bei den hier betrachteten mittleren Zellen Abweichungen der tatsächlich eingeleiteten zu den prognostizierten Gasmengen vor. Das gilt analog für die Gaseinlasstemperaturen.

- **Wärmestrahlung am Gasauslass**: Wie in den experimentell ermittelten Temperaturfeldern ersichtlich wird, finden am Gasauslass Wärmeabgabemechanismen statt. Diese können durch Abstrahlung von Wärme in die externen Manifolds der Luftseite erklärt werden.

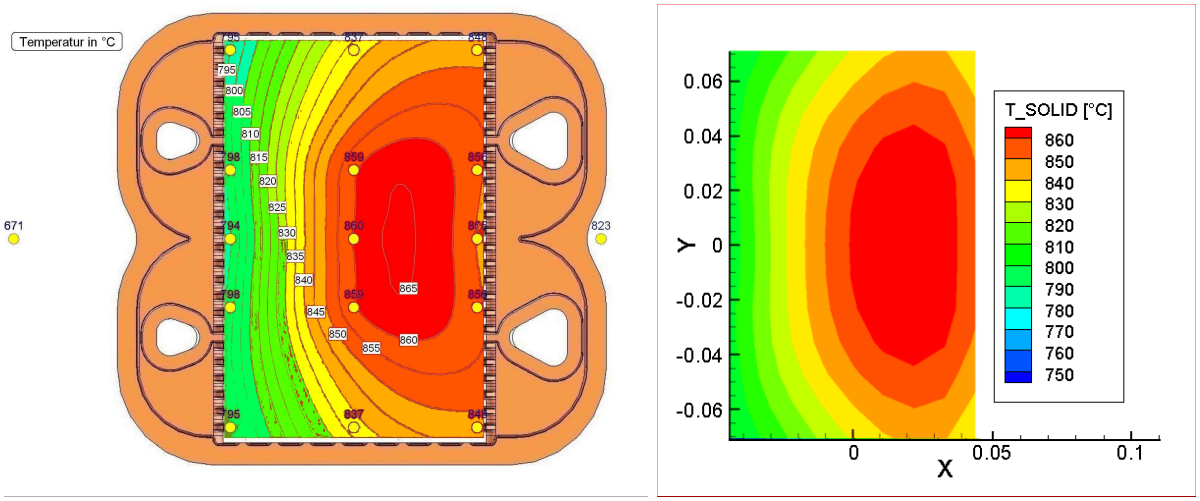
- **Wärmeabgabe durch die Isolation**: Die Verpressung des verwendeten Isolationsmaterials kann zu Änderung dessen thermischer Eigenschaften und damit zu einer erhöhten Wärmeabgabe an die Umgebung führen. Innerhalb der Simulation findet Wärmeaustausch mit der Umgebung an den oberen und unteren Deckplatten zudem keine Berücksichtigung. Daher wird die Wärmeabgabe durch die Isolation unterschätzt.

- **Effektive Eigenschaften der Stackumgebung**: Die metallischen Strukturen der direkten Umgebung stellen einen Träger des Wärmeaustausches durch Wärmeleitung dar. Daher wird unter Umständen eine Glättung von Temperaturinhomogenitäten bewirkt. Dieser Aspekt ist bei Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit zu berücksichtigen.

Wahrscheinlich liegt eine Wechselwirkung dieser Prozesse vor. Die genannten Kriterien schlagen sich in geänderten effektiven Eigenschaften des aktiven Stackbereiches nieder und können nicht direkt bestimmt werden. Daher ist eine Anpassung durch Ergebnisvergleich die einzige sinnvolle Strategie zur Modellvalidierung.

7.4. Modellvalidierung

Die Modellvalidierung orientiert sich an einer Anpassung der thermischen Umgebungsbedingungen am Gaseinlass- und Gasauslass. Grundlage der Überlegungen bildet die Tatsache, dass die Temperaturgradienten der Gase im Einlassbereich keine Relevanz besitzen. Daher kann der Temperaturangleich der Gase an den Festkörper, welcher in Kapitel D als Randbedingung formuliert wurde, stark vereinfacht werden: in Strömungsrichtung der Gase erweist sich nur die konvektive Wärmeübertragung als bedeutsam. Am Gasauslass wird zu der Wärmeabgabe durch die Isolierung ein Wärmeaustrag durch Abstrahlung an die Umgebung bilanziert, welcher die Verschiebung des Temperaturmaximums vom Auslassrand ins Innere des aktiven Bereiches nachbilden kann. Der dreidimensionale Charakter der Modellgleichungen ermöglicht es zudem, Wärmeabgabe durch die Isolierung an Grund- und Deckplatte zuzulassen. Hierbei wurden die isolierenden Eigenschaften des eingesetzten Materials als schlechter eingeschätzt im Vergleich zu den vorgegebenen Werten. Diese Annahme trägt dem Vorhandensein eines nachweislichen Temperaturgradienten zwischen mittlerer und oberer beziehungsweise unterer Zelle Rechnung.



(a) *Experimentelle Messung*

(b) *Simulation bei angepassten Umgebungsbedingungen*

Abbildung 7.7.: Temperaturverteilung, mittlere Zellebene, Brenngasausnutzung 75%, Stromstärke 26 A

Eventuelle Strömungs- und Temperaturinhomogenitäten über die Höhe des Zellstapels werden in dieser Parameterkorrektur gleichzeitig erfasst.
Als zu gering abgeschätzt erweist sich die effektive Wärmeleitung, welche auf Grundlage der Interkonnektorschicht berechnet ist. Einfache Ansätze ergeben, dass weitere Strukturkomponenten im Inneren und der Umgebung des aktiven Bereiches berücksichtigt werden müssen. Diese Untersuchungen resultieren in einer weiteren Parameterkorrektur.

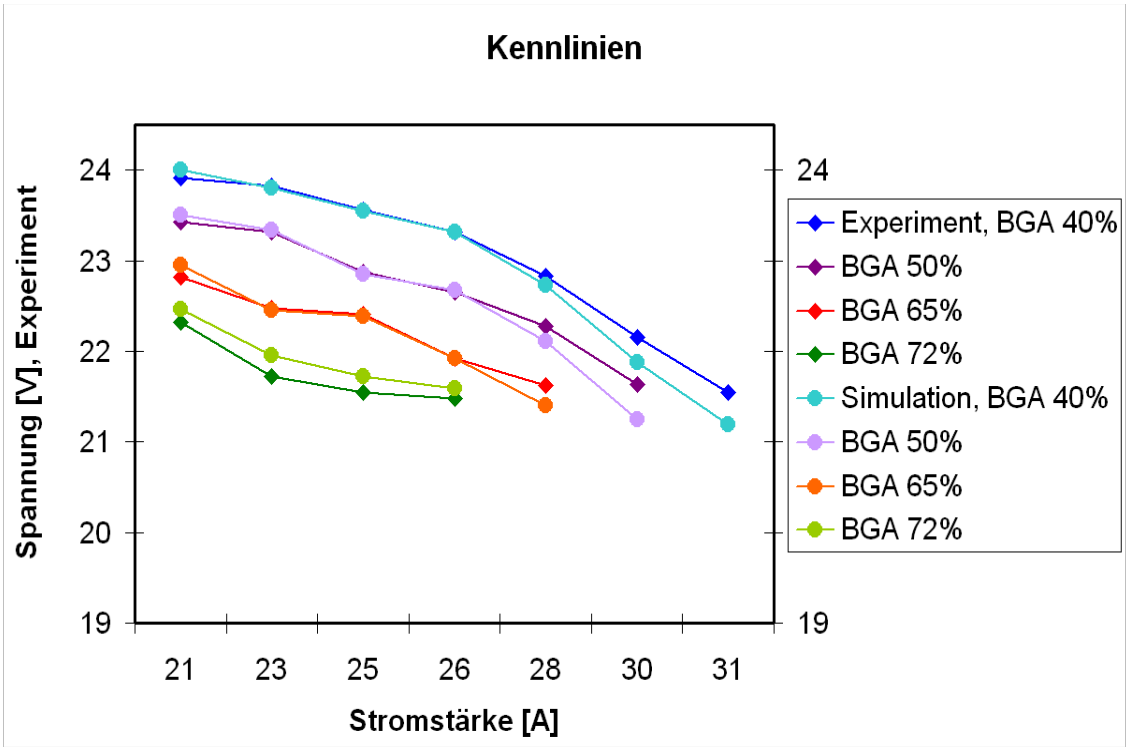


Abbildung 7.8.: Simulierte und gemessene Stackspannungen bei verschiedenen Stromstärken und Brenngasausnutzungsgraden

Der geänderte Satz von effektiven Größen erzielt für alle hier betrachteten Fälle unterschiedlicher elektrischer Leistung und Brenngasausnutzung eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Temperaturprofil (vergleiche Abbildung 7.7). Stromstärken sowie Brenngas- und Luftmengen wurden hierbei direkt aus den experimentellen Vorgaben übernommen.
Eine wichtige Überprüfungsmöglichkeit für die Validität der Modellannahmen liefert der Vergleich experimentell gemessener mit simulierten Kennlinienverläufen. In Abbildung 7.8 sind Merkmale der elektrischen Leistung für alle analysierten Betriebspunkte veranschaulicht. Neben einer annähernden Übereinstimmung der Absolutwerte wird durch die Simulation der Kennlinienverlauf gut wiedergegeben. Diese Tatsache bestätigt neben der errechneten Temperaturverteilung die Validität zugrunde liegender gemessener Parametersätze. Hierzu zählt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Ein weiteres Resultat stellt die korrekte Wiedergabe elektrochemischer Mechanismen im Zusammenhang mit den Gasumsätzen unter den Vereinfachungsannahmen homogenisierter Modellierungsansätze dar.
Diese Ergebnisse begründen gleichzeitig die Notwendigkeit einer raumaufgelösten Simulation zur Bewertung von elektrischen Leistungsmerkmalen. Die Unterschiedlichkeit

der Temperaturfelder und lokalen Gasumsätze resultiert in sehr variablen Kennlinien-charakteristika. Nachgewiesen zudem ist der wesentliche Einfluss von thermischen und strömungsmechanischen Umgebungsbedingungen auf die Temperatur, der den Einsatz von erweiterten Simulationswerkzeugen motiviert. Das Verständnis der Prozesse in den externen und internen Manifolds stellt damit eine Notwendigkeit dar, um eine Nachbildung realer Verhältnisse durch die Simulation zu erzielen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Modellbildung und Finte-Elemente-Analyse der dreidimensionalen Prozesse im aktiven Bereich der Hochtemperaturbrennstoffzelle vorgestellt. Dass Simulation innerhalb des Stackentwicklungsprozesses eine entscheidende Rolle einnimmt, bezeugen die vielen in der Literatur dokumentierten Beispiele. Die hier beschriebene Modellierungsarbeit ist für die wissenschaftlichen Aktivitäten am Institut insofern bedeutungsvoll, als dass sie sich stark an den Bedürfnissen der Designentwicklung orientiert und somit auch innovative Konzepte unterstützt. Die Fragestellung besteht weniger darin, bereits bekannte allgemeine Zusammenhänge aufzuzeigen, sondern vielmehr auf Problematiken hinzuweisen, deren Auswirkungen bei individuellen Testvarianten des Brennstoffzellenstapels in ihrer Dramatik zu Tage treten.
Mit diesen Anforderungen verbunden war die Lösung einer Aufgabenstellung, die von in der Literatur dokumentierten Modellannahmen abwich. Zunächst war es naheliegend, von idealen, gut abzubildenden Modellgleichungen auszugehen, wodurch qualitative Merkmale des Brennstoffzellenbetriebes erfasst werden konnten. Die Simulation über homogenisierten Geometrien stellt ein derartiges Vereinfachungskonzept dar. Allerdings erwies es sich als notwendig, hinsichtlich einer vollständigen Abbildung des realen Betriebsfalles von den ursprünglichen Standardannahmen abzuweichen. Der nachweislich begrenzte Gültigkeitsbereich gängiger modellarischer und numerischer Methoden stellte hierbei eine wesentliche Problematik dar, die während des Modellentwicklungsprozesses bewältigt werden musste. Die Berücksichtigung dreidimensionaler Effekte beispielsweise birgt im Gegensatz zu ein- oder zweidimensionalen Simulationen das Risiko eines über die verfügbaren Kapazitäten hinausgehenden Rechenaufwandes. Der resultierenden Komplexität der Simulationsrechnung mußte mit einer problemangepassten Diskretisierung begegnet werden. Daher ist die Entwicklung analytischer Näherungsansätze begründet, welche die numerische Genauigkeit bei realistischen Rechenzeiten garantieren können. Der Übergang von eindimensionaler Kanalströmung zum allgemeinen mehrdimensionalen Fall führte auf Probleme der Instabilität gängiger Finite-Elemente-Methoden und verhinderte die Anwendung einfacher Lösungsstrategien. Des Weiteren wurde die starke Kinetik wasserstoffbildender Reaktionen trotz der Konvergenzprobleme nichtlinearer Verfahren im Modell abgebildet, und alle Bilanzen wurden numerisch stabil gelöst. Mit diesen Themenkomplexen ist der hohe Aufwand begründet, welchen die Modellentwicklung und Implementierung erforderte.
Die in dem Programm DiffPack aufgebaute Finite-Elemente-Simulation berücksichtigt

zwei- und dreidimensionale, nichtlinear miteinander gekoppelte Prozesse für universelle Designtypen und genügt dennoch verhältnismäßig geringen Rechenzeiten. Daher waren Aufgabenstellungen ohne Weiteres lösbar, welche einen mehrmaligen Aufruf des Programmes verlangen wie beispielsweise die Optimierung von Eingabeparametern oder Strömungsfeldern. Zu den wesentlichen Einflussgrößen, welche durch die Simulation untersucht wurden, zählen realistische Strömungsannahmen sowie thermische Charakteristika des adiabaten Betriebes. Als kritische Parameter des analysierten Designtypes wurden hierbei im Gegenstrombetrieb das interne Manifolding und die geringe Masse thermisch gut leitender Strukturkomponenten identifiziert. Die Problematik der konvektiven Kühlung, die den adiabaten Betriebsfall charakterisiert, konnte in ihrer Dramatik bestätigt werden. Abgeleitet wurden Vorschläge zur Designkonzeption, welche den Gleichstrombetrieb bei veränderten Strömungsstrukturen und den Kreuzstromfall unter der Voraussetzung einer verbesserten effektiven Wärmeleitfähigkeit im Festkörper favorisieren.

Ähnliche Untersuchungen bildeten die Grundlage für Validierungsrechnungen, die experimentelle Ergebnisse zum Vergleich nutzten. Eine Vielzahl der Schwierigkeiten, die sich bei der Abbildung realistischer Verhältnisse durch das Modell ergaben, resultierten in der Regel aus Unkenntnis der umgebenden Bedingungen um den aktiven Stackbereich. Die Firmen Webasto und Staxera stellten der Modellierung zu diesem Zweck wichtige umfangreiche Datensätze aus Messungen und CFD-Analysen zur Verfügung, die einer Präzisierung der Simulationsannahmen sehr hilfreich waren und mit zum Erfolg der im vorigen Abschnitt vorgestellten Modellvalidierung beitrugen. Ohne diese konstruktive Zusammenarbeit, insbesondere mit Herrn A. Reinert der Firma Staxera, wären wesentliche Erkenntnisse der hier beschriebenen Untersuchungen unmöglich gewesen.

Der reale Betriebsfall erweist sich insgesamt bezüglich der Temperaturgradienten im aktiven Stackbereich und elektrischer Leistungsmerkmale als gutartiger als der adiabate Betrieb. Bei der Modellanpassung wurden Abweichungen durch Informationslücken auf phänomenologischer Ebene identifiziert und korrigiert. Hierzu zählen thermische Umgebungsbedingungen und die vertikale Anströmung aus den Manifolds. Mikroskopische und mesoskopische Effekte wie Strömungscharakteristika in komplexen Schaumstrukturen oder die Prozesse der Elektronen- und Ionenleitung sowie Widerstände durch eine nichtideale Kontaktierung konnten durch Messungen und der Ableitung effektiver Parameter in das Modell integriert werden. Es wurde gezeigt, dass die Nachbildung realer Betriebszustände bei bekannten thermischen Eigenschaften äußerst präzise ist. Insbesondere experimentell gewonnene Parametersätze erhöhen die Güte der homogenisierten Modellbildung nachweislich entscheidend.

Wie mit Hilfe verschiedener Vergleichsrechnungen nachgewiesen werden konnte, bewährt sich prinzipiell die Modellierung über homogenisierten Geometrien zur Abbildung der Prozesse im elektrochemisch aktiven Bereich. Der Beschreibung realer Betriebszustände sind allerdings Grenzen durch die Unkenntnis von Einflüssen der Stackumgebung ge-

setzt. Dieser Problematik kann teilweise Abhilfe geschaffen werden. Die Ergebnisse der Strömungssimulationen, welche im Modell Berücksichtigung fanden, weisen einen hohen Erkenntnisgehalt auf, welcher für eine Beschreibung resultierender Phänomene wie Temperatur oder die Verteilung elektrochemischer Umsätze vollkommen ausreichend ist. Die Informationen über thermische Umgebungsbedingungen erweisen sich hingegen als unzuverlässig. Da der Außenbereich durch eine volumengemittelte Beschreibung nicht hinreichend genau abgebildet werden kann, ist eine Erweiterung der vorliegenden Simulation nur in Spezialfällen sinnvoll. Die Schwierigkeit der Klasse homogenisierter Modelle besteht in der Begrenzung ihrer Gültigkeit auf interne Strukturen.
Daher schließt sich die Diskussion an, inwieweit die Abbildung des aktiven Stackbereich mitsamt der Manifoldgeometrie umgesetzt werden kann. Anzustreben ist hierbei eine Analyse, welche Wechselwirkungen zwischen der Strömung und den thermischen Mechanismen zu den ablaufenden elektrochemischen Prozessen erfasst. Während die internen Manifoldstrukturen über den zugrundeliegenden Homogenisierungsannahmen annähernd adäquat erfasst werden können, ist eine Beschreibung der externen Manifoldströmung hingegen nur über den realen Geometrien als freie nichtisotherme Strömung sinnvoll. Geeignet für Lösung derartiger Aufgabenstellung erscheinen kommerzielle Programmklassen, welche auf die Simulation derartiger Probleme spezialisiert sind, die sogenannten CFD-Programme.
Eine sich anschließende Fragestellung betrifft die Schnittstellen zwischen der Modellierung des elektrochemisch aktiven Bereiches und einer nichtisothermen Strömungssimulation über den externen Geometrien. Eine Möglichkeit besteht in der programmtechnischen Kopplung dieser zwei inhaltlich verschiedenen Berechnungen. Einfacher ist jedoch die Implementierung des Gesamtproblems in einem einheitlichen Programmcode, wodurch neben der Lösung der kompletten Bilanzgleichungen nichtlineare Kopplungen wesentlich stabiler umgesetzt werden können. Daher wird eine Beschreibung der kompletten Geometrie des Zellstapels innerhalb einer CFD-Programmumgebung als primäre Modellweiterentwicklung vorgeschlagen.

Anhang

A. Grundlagen der Finite-Elemente-Methode

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Resultate der Finite-Elemente-Theorie skizziert, die für das Verständnis der folgenden Ausführungen von Bedeutung sind. Für eine detaillierte Darstellung wird auf Langtangen, Kap.2.10, verwiesen.
Das grundlegende Vorgehen bei der Diskretisierung partieller Differentialgleichungen durch die Finite-Elemente-Methode besteht in der Approximation der Gleichungen über vorgegebenen Ansatzfunktionen mit endlich vielen freien Parametern. Dabei wird statt der ursprünglichen Differentialgleichung die Gültigkeit der zugehörigen Variationsgleichung über dem endlichdimensionalen Ansatz- und Testraum gefordert. Die Anforderungen an Stetigkeit und Differenzierbarkeit, welche für die Lösbarkeit des Problems notwendig sind, können bei der umgewandelten Aufgabenstellung abgeschwächt werden. Die Definition und Wahl zulässiger Funktionenräume für die Approximation stellt daher eine entscheidende Bedingung für die Anwendung des Verfahrens dar.

Funktionenräume und Normen

Das Modellvolumen wird in den weiteren Ausführungen mit der Menge Ω assoziiert. Dabei sei $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ ein beschränktes polygonales Gebiet mit dem Rand Γ (stückweise glatt).

Zunächst wird eine abgeschwächte Variante des Stetigkeitsbegriffes eingeführt mittels der Lebesque-Räume. Die Gesamtheit der zur p-ten Potenz integrierbaren Funktionen wird mit $L_p(\Omega)$, $1 \leq p \leq \infty$ bezeichnet. Entsprechend ist eine Norm auf $L_p(\Omega)$ ist für $p < \infty$ gegeben durch

$$\|u\|_{L_p(\Omega)} = \left(\int_\Omega |u|^p d\Omega \right)^{\frac{1}{p}}, \quad u \in L_p(\Omega). \tag{8.1}$$

Es finden vornehmlich die L_2-Räume Erwähnung. In diesem Spezielfall wird üblicherweise die Schreibweise

$$\|u\|_{0,\Omega} = \|u\|_{L_2(\Omega)}, \quad u \in L_p(\Omega) \tag{8.2}$$

verwendet. Das zugehörige Skalarprodukt ist erklärt durch

$$(u, v) = \int_\Omega uv \; d\Omega, \quad u, v \in L_2(\Omega). \tag{8.3}$$

Eine Besonderheit der Lebesque-Räume besteht darin, dass die Gleichheit zweier Funktionen bezüglich L_p-Maßes auch gegeben ist, falls beide Funktionen sich auf Punktmengen unterscheiden. So kann zum Beispiel eine stückweise stetige Funktionen durchaus p-integrierbar sein. Diese Eigenschaft wird im Folgenden mit schwacher Stetigkeit bezeichnet.

Die Finite-Elemente-Diskretisierung von Differentialgleichungen verlangt die Einführung eines Ableitungsbegriffes im Sinne der L_p-Norm. Sinnvoll ist also die Definition einer Ableitung $D^\alpha u$ im schwachen Sinn. Hierbei wird formal die Multi-Index-Notation genutzt. Für ein $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_d) \in \mathbb{N}_0^d$ und ein $u \in L_2(\Omega)$ ist $D^\alpha u$ gegeben durch

$$D^\alpha u = \frac{\partial^{|\alpha|} u}{\partial x_1^{\alpha_1} \ldots \partial x_d^{\alpha_d}}, \qquad \text{mit} \qquad |\alpha| = \alpha_1 + \cdots + \alpha_d. \tag{8.4}$$

Die Sobolev-Räume $H^k(\Omega)$ umfassen die quadratisch integrierbaren Funktionen, deren Ableitungen bis zur Ordnung k auch wieder quadratisch integrierbar sind. Formal gilt die Definition

$$H^k(\Omega) = \{u \in L_2(\Omega) \ : \ D^\alpha u \in L_2(\Omega), \forall |\alpha| \leq k\}, \quad k \in \mathbb{N}_0. \tag{8.5}$$

Die Räume $H^k(\Omega)$ sind mit der Norm

$$||u||_k = \left(\sum_{|\alpha| \leq k} ||D^\alpha u||_{0,\Omega}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \tag{8.6}$$

ausgestattet.
Von besonderem Interesse für das Lösen partieller Differentialgleichungen erster Ordnung ist der Raum $H^1(\Omega)$, dessen Elemente quadratisch integrierbare Ableitungen erster Ordnung besitzen, sowie dessen Unterraum $H_0^1(\Omega)$, dessen Elemente außerdem auf dem Rand Γ verschwinden.

Die Anwendung der Finite-Elemente-Methode beschränkt sich nicht nur auf den Fall skalarwertiger Funktionen. Die Strömungsgleichungen beispielsweise enthalten die Strömungsgeschwindigkeit als vektorwertige Variable. Für vektorwertige Funktionen mit n Komponenten werden die Produkträume

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_2(\Omega) &= [L_2(\Omega)]^n = \{(u_1, \ldots, u_n) \ : \ u_j \in L_2(\Omega) \ \forall j\}, \\ \mathbf{H}^1(\Omega) &= \left[H^1(\Omega)\right]^n = \{(u_1, \ldots, u_n) \ : \ u_j \in H^1(\Omega) \ \forall j\} \end{aligned} \tag{8.7}$$

definiert mit den entsprechenden Normen

$$||\mathbf{u}||_0^2 = \sum_{j=1}^n ||u_j||_0^2, \qquad ||\mathbf{u}||_1^2 = \sum_{j=1}^n ||u_j||_1^2. \tag{8.8}$$

Das Skalarprodukt in $\mathbf{L}_2(\Omega)$ ist gegeben durch

$$(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \int_\Omega \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} \; d\Omega. \tag{8.9}$$

Formulierung des Variationsproblems

Hinsichtlich einer Diskretisierung der Modellgleichungen wird das Variationsproblem im Folgenden für Gleichungen des Typs

$$\begin{aligned} -a\nabla \cdot (\nabla u) + \mathbf{b} \cdot \nabla u + cu &= f \qquad \text{in } \Omega \\ u &= 0 \qquad \text{auf } \Gamma \end{aligned} \tag{8.10}$$

mit der skalarwertigen Funktion u dargestellt (vgl. Grundlagen Dissertation Frochte [43], Kap. 4.1). f sei dabei quadratisch integrierbar. Die Lösung wird hierbei im einem Unterraum V von $H_0^1(\Omega)$ gesucht. Das Variationsproblem erhält man nach Multiplikation der Gleichung mit einer beliebigen Testfunktion $v \in V$ und anschließender Integration über Ω. Es ergibt sich nach partieller Integration und unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\int_\Omega a\nabla u \cdot \nabla v d\Omega + \int_\Omega \mathbf{b} \cdot \nabla u v d\Omega + \int_\Omega cuv d\Omega = \int_\Omega fv d\Omega. \tag{8.11}$$

Diese Gleichung gilt für beliebige v und kann äquivalent formuliert werden durch die Bilinearform $B(u, v)$ und das Funktional $F(v)$:

$$B(u, v) = F(v), \qquad \forall v \in V$$

bei

$$\begin{aligned} B(u, v) &= \int_\Omega a\nabla u \cdot \nabla v d\Omega + \int_\Omega \mathbf{b} \cdot \nabla u v d\Omega + \int_\Omega cuv d\Omega, \\ F(v) &= \int_\Omega fv d\Omega. \end{aligned} \tag{8.12}$$

Jede Lösung der Ausgangsgleichung ist gleichzeitig Lösung des obigen Variationsproblems, die Äquivalenz beider Probleme ist jedoch nur unter Zusatzbedingungen gegeben.

Die Lösbarkeit der Variationsaufgabe spielt in den weiteren Betrachtungen eine wesentliche Rolle. Eine Kernaussage der Finite-Elemente-Theorie liefert das Lemma von Lax-Milgram. Gefordert wird hier zum einen die Stetigkeit, zum anderen die V-Elliptizität der Bilinearform $B(u, v)$ und die Stetigkeit von $F(v)$, um Existenz und Eindeutigkeit der Lösung zu garantieren. Dabei gelten folgende Definitionen: $B(u, v)$ ist stetig, falls eine Konstante $c_0 > 0$ existiert mit

$$|B(u, v)| \leq c_0 \|u\| \|v\|, \qquad \forall u, v \in V, \tag{8.13}$$

$F(v)$ ist stetig, falls ein $c_1 > 0$ existiert mit

$$|F(v)| \leq c_1 \|v\|, \qquad \forall v \in V, \tag{8.14}$$

$B(u, v)$ ist V-elliptisch, falls ein $c_2 > 0$ existiert mit

$$|B(u, u)| \geq c_2 \|u\|^2, \qquad \forall u \in V. \tag{8.15}$$

Dabei sei mit $||.||$ allgemein die zu V gehörige Norm bezeichnet.
Gilt für die Koeffizienten $\mathbf{b}$ und c der Differentialgleichung die Bedingung $c - \frac{\nabla \cdot \mathbf{b}}{2} \geq \omega > 0$, so kann ebenfalls V-Elliptizität nachgewiesen werden.
In vielen Lehrbüchern werden ältere Existenz- und Eindeutigkeitssätze aufgeführt, welche anstelle der V-Elliptizität die strengere Bedingungen der Symmetrie von $B(u, v)$ voraussetzen. Für das Verständnis der im Folgenden erwähnten modifizierten Verfahren ist diese Interpretation wesentlich anschaulicher. Insbesondere konvektive Terme der Bilanzen verletzen eine solche Symmetriebedingung und werden daher häufig als Ursache von Instabilitäten gedeutet.

Die Finite-Elemente-Näherungslösung

Die Lösung des Variationsproblems ist in V definiert, allerdings muß man sich darauf beschränken, eine Lösung in einem endlichdimensionalen Unterraum von V zu suchen. Die Finite-Elemente-Methode besteht in der Wahl einer meist polynomialen Approximation u_h von u, die über dem entsprechenden Gitter stückweise definiert ist. Mit $V_h \subset V$ sei der Finite-Elemente Raum bezeichnet. Er wird definiert über einer endlichen Zerlegung $\mathcal{T}_h$ von Ω in Teilgebiete T, die im zweidimensionalen Fall meist Dreiecken oder Rechtecken, im dreidimenionalen Fall Prismen-, Quader- oder Tetraederelementen entsprechen. Des Weiteren hängt die Wahl des Finite-Elemente-Raumes ab von den Ansatzfunktionen über den einzelnen Elementen. Im Folgenden seien lediglich zulässige Zerlegungen betrachtet (Definition siehe Großmann/ Roos, Kap. 4.2.1).
Das Variationsproblem, welches ersatzweise gelöst wird, lässt sich schreiben als:
Finde $u_h \in V_h$, so dass für alle $v_h \in V_h$ gilt

$$B(u_h, v_h) = F(v_h). \tag{8.16}$$

Die approximierte Funktion u_h ist nun definiert über einer geeigneten Basis $\varphi_1, \ldots, \varphi_{M_h}$ des Finite-Elemente-Raumes V_h. M_h bezeichnet hierbei die Dimension von V_h. Die Basiselemente φ_i entsprechen stückweise über der Zerlegung definierten Ansatzfunktionen. u_h lässt sich nun ausdrücken als Linearkombination dieser Funktionen:

$$u_h = \sum_{i=1}^{M_h} u_i \varphi_i. \tag{8.17}$$

Oft verwendet wird eine sogenannte nodale Basis, bei der die Koeffizienten u_i den Werten der Funktion u_h über dem Knoten i entsprechen. Analog kann jedes v_h aus dem Finite-Elemente-Raum durch eine Linearkombination der Ansatzfunktion dargestellt werden. Fordert man also die Gültigkeit der Variationsgleichung für alle $v_h = \varphi_i$ (v_h entspricht den M_h Basisfunktionen), so sichert man die Gültigkeit im gesamten Unterraum V_h. Um die Koeffizienten u_i zu berechnen, setzt man diesen Ansatz wie folgt in die Bilinearform ein:

$$B(u_h, \varphi_j) = F(\varphi_j). \tag{8.18}$$

Dies führt auf ein lineares Gleichungssystem, das sich, falls $B(.,.)$ V-elliptisch ist, eindeutig lösen lässt.

Die Approximation der Bilanzgleichungen durch die Methode der Finiten Elemente verlangt folgende Schritte: Netzgenerierung, Linearisierung der nichtlinearer Differentialgleichungen, Aufstellen der Variationsgleichung und Assemblierung des linearen Gleichungssystems sowie Lösen des linearen Gleichungssystems. Die numerische Problematik ist dementsprechend äußerst vielfältig. Im Folgenden wird vornehmlich auf das Variationsproblem und seine Diskretisierung eingegangen.

B. Finite-Elemente-Methoden zur Lösung der Poröse-Medien-Gleichungen

Die in der Literatur angeführten Lösungsansätze im Feld der Strömung durch poröse Medien betreffen größtenteil die inkompressiblen Gleichungen. Klassische Methoden behandeln die Darcy-Gleichung und können, wie im Folgenden gezeigt wird, auf den kompressiblen Fall erweitert werden. Die Berücksichtigung von Wandreibung, die in der Brinkman-Gleichung erfasst sind, oder von Trägheitseffekten ist mittels dieser Formulierung des Problems jedoch nicht möglich. Deshalb ist es sinnvoll, Lösungsstrategien zur Diskretisierung der klassischen Stokes-Gleichungen und Navier-Stokes-Gleichungen zu studieren. Eine alternative Vorgehensweise besteht in der Anwendung von numerischen Methoden speziell für Advektions-Diffusionsgleichungen, um eine Stabilisierung der Simulation zu erwirken.

Klassische Lösung der Darcy-Gleichung

Die klassischen Finite-Elemente-Methoden sind für die Lösung der Darcy-Gleichung dokumentiert. Hierbei wird ein linearer Strömungswiderstand vorausgesetzt durch

$$\mathbf{u}^{(gas)} = -\frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}} \cdot \nabla p^{(gas)}. \tag{8.19}$$

In den Modellannahmen wird häufig eine Änderung des Massestroms berücksichtigt:

$$\nabla \cdot \left(\rho^{(gas)} \mathbf{u}^{(gas)}\right) = Q. \tag{8.20}$$

Zur Lösung dieses Systems von Gleichungen wird in der Hydrodynamik oft der Gradient $\nabla\rho$ vernachlässigt und $\mathbf{K} = \rho^{(gas)} \frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}}$ konstant gesetzt (vgl. Allen, Furtado). Die Lösungsstrategie besteht darin, das System auf eine unbekannte Variable, den Druck $p^{(gas)}$, zu reduzieren:

$$-\nabla \cdot \left(\mathbf{K} \cdot \nabla p^{(gas)}\right) = Q. \tag{8.21}$$

Bei homogenem, positiv definitem $\kappa^{(gas)}$ und unter Vorgabe adäquater Randbedingungen für den Druck $p^{(gas)}$ ist diese Gleichung elliptisch und geeignet für die Anwendung von Standart-Diskretisierungstechniken wie der Galerkin-Finite-Elemente-Methode. Die Variationsformulierung ergibt sich als

$$\int_\Omega \left(\mathbf{K} \cdot \nabla p^{(gas)}\right) \cdot \nabla q d\Omega = \int_\Omega Q q d\Omega, \qquad \forall q \in W. \tag{8.22}$$

Die Testfunktion q und die Lösungsvariable p seien dabei aus dem Funktionenraum $W \subset H^1(\Omega)$.

Geht man von einer inhomogenen Temperaturverteilung und einem idealen Gas aus, führt die Voraussetzung $\rho^{(gas)}\frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}} = konst.$ zur Vernachlässigung wesentlicher physikalischer Effekte. Die Variationsgleichung muß unter Einbeziehung der Idealgasbedingung $n^{(gas)} = \frac{p^{(gas)}}{RT^{(gas)}}$ erweitert werden. In den hier vorgestellten Modellgleichungen gilt zudem die Stoffstrombilanz

$$\nabla \cdot \left(n^{(gas)}\mathbf{u}^{(gas)}\right) = \frac{1}{v_f^{(gas)}} \sum_{r,k} \nu_k^{(r)} \dot{R}^{(r)}. \tag{8.23}$$

Um diese Formulierung wieder auf eine Gleichung ähnlichen Types zu überführen, kann man als unbekannte Variable das Quadrat des Druckes p^2 einführen:

$$-\tfrac{1}{2}\nabla \cdot \left(\frac{1}{RT^{(gas)}}\frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}} \cdot \nabla \left(p^{(gas)}\right)^2\right) = \frac{1}{v_f^{(gas)}} \sum_{r,k} \nu_k^{(r)} \dot{R}^{(r)}. \tag{8.24}$$

Unter den oben genannten Voraussetzungen bedarf die Diskretisierung die Darcy-Gleichung als Differentialgleichung für den Druck $p^{(gas)}$ keiner Stabilisierungstechniken, weshalb eine Reduktion der Strömungsprozesse auf diese grundlegenden Zusammenhänge zunächst attraktiv erscheint. Seit geraumer Zeit sind allerdings die Nachteile der klassischen Formulierung bekannt. Problematisch gestaltet sich zum einen die Berechnung numerischer Flüsse $-\frac{\kappa^{(gas)}}{\mu^{(gas)}} \cdot \nabla p^{(gas)}$, welche der Darcy-Geschwindigkeit entsprechen und unter großen Diskretisierungsfehlern abgebildet werden. Des Weiteren kann das Verfahren auf Strömungsgleichungen komplexeren Types nicht erweitert werden.

Gemischte finite Elemente

Ein anderer Ansatz, welcher eine explizite Lösung nach der Geschwindigkeit $\mathbf{u}^{(gas)}$ induziert, besteht in der Formulierung der Poröse-Medien-Gleichungen als System von Differentialgleichungen. Die Kontinuitätsforderung entspricht dabei einer Restriktion der Feldvariablen. Eine physikalische Erweiterung der Darcy-Gleichung, die in dieser Form abgebildet werden kann, stellt die Brinkman-Gleichung dar, stellvertetend für die komplexeren Strömungsgleichungen zunächst für den inkompressiblen Fall formuliert:

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot \tau + \mu^{(gas)} \left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1} \cdot \mathbf{u}^{(gas)} + \nabla p^{(gas)} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{u}^{(gas)} &= 0. \end{aligned} \tag{8.25}$$

Analog kann der Darcy-Ansatz für reaktive Prozesse auf ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem erster Ordnung zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} 2RT^{(gas)}\mu^{(gas)} \left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1} \cdot \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} + \nabla \left(p^{(gas)}\right)^2 &= 0 \\ \nabla \cdot \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} &= \frac{1}{v_f^{(gas)}} \sum_{r,k} \nu_k^{(r)} \dot{R}^{(r)}. \end{aligned} \tag{8.26}$$

Im Folgenden sei das Verfahren lediglich anhand der Brinkman-Gleichung erläutert.
Die Variationsformulierung setzt die Wahl angepasster Ansatz- beziehungsweise Testräume

$\mathbf{V}$ und W voraus. Dabei sind $\mathbf{u}^{(gas)} \in \mathbf{V}$ und die Testfunktion $\mathbf{v} \in \mathbf{V}$ vektorwertig, $p^{(gas)}, q \in W$ skalarwertige Funktionen:

$$\begin{aligned} a(\mathbf{u}^{(gas)}, \mathbf{v}) + b(\mathbf{v}, p^{(gas)}) &= 0, \qquad \forall \mathbf{v} \in \mathbf{V} \\ b(\mathbf{u}^{(gas)}, q) &= 0, \qquad \forall q \in W. \end{aligned} \tag{8.27}$$

Es gilt

$$\begin{aligned} a(\mathbf{u}^{(gas)}, \mathbf{v}) &= \sum_{i,j} \int_\Omega \tau_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} v_i d\Omega + \int_\Omega \left(\mu^{(gas)} \left(\kappa^{(gas)} \right)^{-1} \cdot \mathbf{u}^{(gas)} \right) \cdot \mathbf{v} d\Omega \\ b(\mathbf{v}, p^{(gas)}) &= -\int_\Omega p^{(gas)} \nabla \cdot \mathbf{v} d\Omega. \end{aligned} \tag{8.28}$$

Die Diskretisierung eines solchen Systems mit Hilfe von Standart Finite-Elemente-Methoden führt in vielen Fällen zu keiner eindeutigen Lösung. Dieser Effekt ist als Oszillieren der Lösungsfelder, insbesondere des Druckes, zu beobachten. Ein Verfahren der klassischen Strömungsmechanik, welches auch bei der Simulation von Strömung durch poröse Medien Anwendung findet, ist die Methode der gemischten Finiten Elemente. Eine Kernaussage zur Konvergenz bildet die Babuška-Brezzi-Bedingung, die eine abgestimmte Wahl der Finite-Elemente-Unterräume $\mathbf{V}_h \subset \mathbf{V}$ und $W_h \subset W$ für die Variablen $\mathbf{u}_h^{(gas)}$ und $p_h^{(gas)}$ fordert. Für das elementare Stokes-Problem stellt die Diskretisierung von $\mathbf{u}^{(gas)}$ durch biquadratische und von $p^{(gas)}$ durch stückweise konstante Ansatzfunktionen über einem gleichmäßigen Rechteckgitter ein mögliches stabiles Lösungsverfahren dar.
Die Existenz- und Eindeutigkeitsaussagen für gemischte Finite Elemente und modifizierte Methoden nutzen die Symmetrie des Systems. Aus diesem Grund ist vornehmlich die Behandlung der inkompressiblen Gleichungen dokumentiert. Eine Anwendung der Methode auf kompressible Strömungen wurde nur für spezielle Fälle erzielt (siehe zum Beispiel Kweon [56]). Dennoch sind die auftretenden Problemstellungen hinsichtlich der Anwendung auf die Poröse-Medien-Gleichungen äußerst vielfältig, und in seiner originalen Form erweist sich das Verfahren als ungeeignet.

Least-Squares Finite-Elemente-Methode

Eine wesentliche Problematik der Lösung der Strömungsgleichungen, vor allem im kompressiblen Fall, besteht in der Diskretisierung von konvektiven Termen. Eine mögliche Strategie besteht in der Anwendung stabilisierter Verfahren. Die Least-Squares Finite-Elemente-Methode (LSM) löst ein konvexes Minimierungsproblem und führt damit auf ein von der Standart-Galerkin-Methode abweichendes Diskretisierungsschema. Häufig wird dieses Verfahren zur Approximation von Differentialgleichungssystemen erster Ordnung angewendet, da es den Verzicht auf parametrisierte Stabilisierungsterme erlaubt.

Formal betrachtet sei das Problem

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\mathbf{U}) &= f \qquad \text{in } \Omega \\ \mathcal{R}(\mathbf{U}) &= g \qquad \text{auf } \Gamma. \end{aligned} \tag{8.29}$$

Im Fall der inkompressiblen Brinkman-Gleichung hat $\mathcal{L}(\mathbf{U})$ die Form

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_1\left(\mathbf{u}^{(gas)}\right) &= \frac{\partial}{\partial x_j} u_j^{(gas)} \\ \mathcal{L}_{i+1}\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right) &= \frac{\partial}{\partial x_j}\left(p^{(gas)}\delta_{ij} - \tau_{ij}\right) + \mu^{(gas)}\left(\left(\kappa^{(gas)}\right)^{-1}\right)_{ij} u_j^{(gas)}. \end{aligned} \tag{8.30}$$

$\mathcal{R}\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right)$ erfasst hierbei die entsprechenden Randbedingungen. Zur Berücksichtigung nichtlinearer Terme, wie sie im kompressiblen Fall in der Forchheimer-Erweiterung oder der homogenisierten Navier-Stokes-Gleichung auftreten, wird empfohlen, die Methode auf das linearisierte System jedes Iterationsschrittes anzuwenden.
Die grundlegende Strategie besteht in der Minimierung der Residuen

$$\begin{aligned} \mathcal{J}\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right) &= \frac{\alpha_1}{2}\sum_i \left\|\mathcal{L}_i\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right) - f_i\right\|_{0,\Omega}^2 \\ &\quad + \frac{\alpha_2}{2}\sum_k \left\|\mathcal{R}_k\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right) - g_k\right\|_{0,\Gamma}^2 \end{aligned} \tag{8.31}$$

Dabei seien α_1 und α_2 Wichtungsparameter, $\mathcal{J}\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right)$ das Standart L^2-Funktional. Diese Aufgabe führt auf die Variationsgleichung

$$\begin{aligned} &\alpha_1 \sum_i \int_\Omega \left(\mathcal{L}_i\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right) - f_i\right)\mathcal{L}_i^*(\mathbf{v}, q)\, d\Omega + \\ &\alpha_2 \sum_k \int_\Gamma \left(\mathcal{R}_k\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right) - g_k\right)\mathcal{R}_k^*(\mathbf{v}, q)\, d\Gamma \;=\; 0. \end{aligned} \tag{8.32}$$

Aufgrund der Symmetrie dieses Systems führt die Diskretisierung der Least-Squares Formulierung auf ein symmetrisches, positiv definites algebraisches System. Zudem kann in diesem speziellen Fall die Elliptizität der schwachen Formulierung nachgewiesen werden. Für gemischte Systeme erster Ordnung ist zudem die Babuška-Brezzi-Bedingung, die bei der entsprechenden Galerkin-Methode Beschränkungen an die Wahl der Ansatzräume fordert, bedeutungslos.
Die Schwierigkeit bei der Simulation reibungsbehafteter Strömungen besteht in der Approximation der Terme mit gemischten partiellen Ableitungen zweiter Ordnung, wie sie durch Berücksichtigung des Spannungstensors τ_{ij} entstehen. Die direkte Diskretisierung fordert Ansatzräume höherer polynomialer Ordnung ($\mathbf{V} = (H^2(\Omega))^n$).
Als alternativer Ansatz wird vorgeschlagen, die Strömungsgleichungen durch ein Differentialgleichungen erster Ordnung zu substituieren (Jang, Pontaza), zum Beispiel durch

das sogenannte "Div-Curl-Grad"-System. Die Strategie besteht hierbei in einer Substitution der Ableitungen des Geschwindigkeitsvektors durch Funktionen $\mathbf{w}^i \in (H^1(\Omega))^n$ mit

$$w_j^i = \frac{\partial}{\partial x_j} u_i^{(gas)}. \tag{8.33}$$

Da die Existenz eines Potentials für die Substitutionen $\mathbf{w}^i$ gesichert sein muss, ergeben sich folgende Kompatibilitätsbedingungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{w}^i - \nabla u_i^{(gas)} &= 0 \quad && \text{in } \Omega \\ \nabla \times \mathbf{w}^i &= 0 \quad && \text{in } \Omega \\ \mathbf{N} \times \mathbf{w}^i &= 0 \quad && \text{auf } \Gamma. \end{aligned} \tag{8.34}$$

Diese Gleichungen können nun in dem zu minimierenden Funktional berücksichtigt und über Standartnetzen gelöst werden. Als Vorteil dieser Methode erweist sich, dass ein numerisch robustes Diskretisierungsschema erzeugt wird, ohne dass Parametrisierung notwendig ist. Zudem wird keine konkrete Struktur der zu behandelnden Differentialgleichungen gefordert. Existenz- und Eindeutigkeitsaussagen gelten für eine wesentlich umfangreichere Klasse an Problemen als zum Beispiel bei klassischen oder gemischten Verfahren.

Petrov-Galerkin-Methode

Ein häufig angewendetes Verfahren stellt die Petrov-Galerkin-Methode dar. Diese Bezeichnung umfasst eine Klasse von Verfahren zur numerischen Behandlung von Advektions- Diffusionsproblemen, die über Standartnetzen und einer einfachen stückweise polynomialen Approximation umgesetzt werden können. Die Stabilisierung der Finite-Elemente-Lösung wird durch Wahl unterschiedlicher Räume für Ansatz- und Testfunktionen erreicht, wobei die Symmetrie des diskretisierten Systems angestrebt wird.
Zunächst wird der Fall der inkompressiblen Brinkman-Gleichung betrachtet, das bedeutet, $\mathcal{L}(\mathbf{U})$ ist wie oben gewählt. Mit der modifizierten Testfunktionen $\tilde{\mathbf{v}}, \tilde{q}$ führt das Petrov-Galerkin-Verfahren auf das System

$$\int_\Omega \left(\mathcal{L}_1\left(\mathbf{u}^{(gas)}\right) - f_1\right) \tilde{q} d\Omega + \sum_i \int_\Omega \left(\mathcal{L}_{i+1}\left(\mathbf{u}^{(gas)}, p^{(gas)}\right) - f_{i+1}\right) \tilde{\mathbf{v}} d\Omega \;=\; 0. \tag{8.35}$$

Im Gebiet der klassischen Strömungsmechanik haben sich verschiedene Versionen der Methode etabliert. Oft dokumentiert ist die Petrov-Galerkin Druckstabilisierung (PSPG), die für das gemischte Finite-Elemente System eingesetzt wird. Die Wahl der Testfunktion $\tilde{\mathbf{v}}$ durch

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} + \gamma \nabla q \tag{8.36}$$

führt auf den Zusatzterm

$$\gamma \int_{\Omega} \left(\mu^{(gas)} \left(\kappa^{(gas)} \right)^{-1} \mathbf{u}^{(gas)} + \nabla \cdot \left(p^{(gas)} \mathbf{I} - \tau \right) \right) \cdot \nabla q d\Omega, \tag{8.37}$$

der ähnlich der Penalty-Methode und Methode der "künstlichen Kompressibilät" zur Regularisierung der gemischten Formulierung beiträgt. Dabei bezeichnet γ den Stabilisierungsparameter, dessen Wahl das Verfahren hinsichtlich einer robusten Approximation kontrolliert.
Die Streamline-Upwind/Petrov-Galerkin Methode (SUPG) erweitert die Standart Galerkin-Diskretisierung um künstliche Diffusion in Richtung der Stromlinien und bewirkt so eine Stabilisierung der Finite-Elemente-Methode. Sie kann deshalb speziell zur Stabilisierung des Trägheitstermes bei Lösung der reibungsbehafteten Navier-Stokes-Gleichungen in Kombination mit der Druckstabilisierung eingesetzt werden. In den meisten Fällen wird

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} + \gamma \mathbf{u}^{(gas)} \cdot \nabla \mathbf{v} \tag{8.38}$$

gewählt. Daraus ergibt sich im Unterschied zur klassischen Galerkin-Formulierung der zu bilanzierende Term

$$\gamma \int_{\Omega} \left(\mu^{(gas)} \left(\kappa^{(gas)} \right)^{-1} \mathbf{u}^{(gas)} + \rho \mathbf{u}^{(gas)} \cdot \nabla \mathbf{u}^{(gas)} + \nabla \cdot \left(p^{(gas)} \mathbf{I} - \tau \right) \right) \cdot \left(\mathbf{u}^{(gas)} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) d\Omega. \tag{8.39}$$

Ebenfalls dokumentiert ist die Modifikation der Testfunktionen v, q um den Term, der sich aus der Least-Squares-Formulierung ergibt. Im Gegensatz zum orginalen Verfahren wird eine Kombination aus klassischer Galerkin und Least-Squares-Methode vorgeschlagen durch die Wahl von

$$\begin{aligned} \tilde{q} &= q + \gamma \mathcal{L}_1 (q) \\ \tilde{v}_i &= v_i + \gamma \mathcal{L}_{i+1} (\mathbf{v}, q) . \end{aligned} \tag{8.40}$$

Von den hier vorgestellten Methoden haben sich inbesondere Stromliniendiffusion und Druckstabilisierungsverfahren etabliert, die in vielen kommerziellen Programmen wie COMSOL angeboten werden. Bei sinnvoller Wahl des Stabilisierungsparameters γ kann ein robustes Verfahren implementiert werden, wobei die Streamline-Upwind-Methode sich vorrangig zur Anwendung auf die Stoffstrombilanzen, die Druckstabilisierung sich zur Diskretisierung der Impulsbilanz eignet. Einen weiteren Anatz stellt das modifizierte Least-Squares-Funktional dar, das eine einheitliche Behandlung aller Bilanztypen erlaubt. Die Güte der Diskretisierung wird bei allen Methoden allerdings durch die Parametrisierung bestimmt, wodurch weitere Fragestellungen aufgeworfen werden.

C. Numerische Lösungsstrategien in DiffPack

Die gewählte Finite-Elemente-Software, DiffPack, stellt eine Umgebung für die Entwicklung von Simulationsprogrammen dar, das auf objektorientierter Programmierung in *C++* beruht. Die Erstellung einer Applikation erfolgt mit Hilfe vordefinierter Klassen und Bibliotheken, die beliebig erweitert werden können. Neben der flexiblen Modellentwicklung wird somit der Entwurf vom Standard abweichender effizienter Lösungsalgorithmen unterstützt. Schwerpunkt der Anwendungen bilden Finite-Elemente-Diskretisierungen, wobei eine Vielzahl aktueller Probleme als Beispielanwendungen zur Verfügung stehen.
Eine Finite-Elemente-Simulation besteht aus vielen Teilaufgaben. Neben einer sinnvollen Netzgenerierung und der zugehörigen Diskretisierung sind die Lösung schwachbesetzter Gleichungssysteme, die Handhabung mehrerer miteinander gekoppelter Variablen und unter Umständen die Aufbereitung nichtlinearer Probleme zu bewältigen. Aus diesem Grund besteht das Konzept darin, mehrere inhaltlich verschiedene Lösungsklassen für konkrete Problemtypen anzubieten, die unabhängig bearbeitet und erweitert werden können. Damit wird eine Multyphysics-Simulation durch den iterativen Aufruf der Lösungsalgorithmen mehrerer Programmeinheiten gesteuert.
Grundlage einer numerischen Lösungsklasse stellt das Diskretisierungsgitter dar. Hierbei ist neben der räumlichen Auflösung des Problems die Wahl der Lösungsmethode von entscheidender Bedeutung. Während Finite-Differenzen-Verfahren auf quaderförmige Netze beschränkt sind, ist die Vielfalt der möglichen Netze für Finite-Elemente-Methoden groß. Gebräuchlich ist hierbei die Vernetzung durch Dreiecke/Tetraeder linearen oder quadratischen Types, auch Prismen oder Quader stehen für dreidimensionale Probleme zur Verfügung. Neben der einfachen Netzerzeugung werden Bibliotheken zur komplexeren Geometrieerstellung und Diskretisierung angeboten. Die Wahl des Finite-Elemente-Gitters ist allerdings von entscheidender Bedeutung für Rechengeschwindigkeit, Exaktheit der Lösung und unter Umständen für die Robustheit der eingesetzten Verfahren. Unabhängig von problemspezifischen Strategien stellt die adaptive Vernetzung eine wichtige Methode zur Sicherung der Güte von Finite-Elemente-Lösungen dar. Hierbei werden Schätzer für Approximationsfehler über den einzelnen Dreiecks- oder Tetraederelementen eingesetzt, die eine lokale Verteilung der Lösungsgenauigkeit berücksichtigen. Als typisches Beispiel sind Residualschätzer zu nennen. Auf einen zu hohen Diskretisierungsfehler über einem Gitterelement wird daraufhin mit einer lokalen Netzverfeinerung reagiert. Zur Unterstützung bietet DiffPack *C++*-Klassenbibliotheken an, die sich speziell mit adaptiver Vernetzung befassen. Eine alternative Vorgehensweise wird durch die *p*-Methoden verfolgt, die über fixem Gitter arbeiten und anstelle einer Netzverfeinerung den Polynomgrad der Ansatzfunktionen erhöhen. Als *hp*-Methode wird eine kombinierte Strategie beider Verfahren bezeichnet. Typische Aufgaben, die durch die für die Diskretisierung verantwortlichen Klassen übernommen werden, bestehen daher in der Verwaltung der Ansatzfunktionen aller Elemente und in der Festlegung angepasster numerischer Inte-

grationsvorschriften.
Ein Finite-Elemente-Lösungsverfahren über einer vorgegebenen Diskretisierung erzeugt anstelle der Differentialgleichung lineare Gleichungssysteme. Auf die genaue Vorgehensweise wird in Abschnitt A näher eingegangen. Grundlage bildet die sogenannte schwache Formulierung des Problems, die in DiffPack dem Nutzer überlassen ist. Daher ist zwar Kenntnis der Methode zur Programmierung von Lösungsklassen notwendig, jedoch besteht große Flexibilität in der Wahl modifizierter methodischer Ansätze. Das erzeugte Gleichungssystem ist im Anschluss durch einen geeigneten Algorithmus zu behandeln. Durch das Konzept der objektorientierten Programmierung ist es dem Nutzer damit möglich, aktiv auf den Lösungsprozess Einfluss zu nehmen. Alle Schritte eines Finite-Elemente-Programmes werden von DiffPack-Klassen verwaltet. Vom Anwender überschriebene Routinen, wie die Assemblierung des linearen Gleichungssystems über jedem Integrationspunkt, werden automatisch eingebunden.
Einen wesentlichen Einfluss auf die Simulationsgeschwindigkeit haben die Methoden zur Lösung linearer Gleichungssysteme. In gebräuchlichen Finite-Elemente-Diskretisierungen verschlüsselt der Vektor aller Unbekannten hierbei die Knotenwerte der gesuchten Funktion über dem zugrunde liegenden Gitter. Innerhalb der Matrizen sind Wechselwirkungen der einzelnen Knotenwerte gemäß der physikalischen Bilanzierungsvorschrift gespeichert. Aus diesem Grund besitzt die assemblierte Matrix zwar eine große Dimension, ist jedoch nur schwach besetzt. Diesen Vorteil machen sich einige Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme zu Nutze. Für die Robustheit und Geschwindigkeit solcher Methoden ist häufig die Besetzung der Matrix entscheidend, deren Einträge je nach Ordnung der Knotenwerte eher auf der Diagonalen oder weit gestreut verteilt sind. Daher stellt die angepasste Sortierung der Gitterknoten einen wichtigen Schritt in einem Finite-Elemente-Lösungsverfahren dar.
Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt direkt oder iterativ. Ein typischer Vertreter der direkten Methoden ist die Gauß-Elimination, die eine Zerlegung der schwachbesetzten Matrix A in eine obere und eine untere Dreiecksmatrix erzielt und damit eine schrittweise Lösung des Systems ermöglicht. Klassische iterative Methoden nutzen eine Spittung der Matrix in eine Diagonalmatrix, eine untere und eine obere Dreiecksmatrix. Sie gewinnen den Lösungsvektor x aus der iterativen Lösung von Gleichungssysteme mit einfach invertierbaren Matrizen M (Diagonalmatrix, obere oder untere Dreiecksmatrix):

$$x^k = M^{-1}\left(-Nx^{k-1} + b\right), \tag{8.41}$$

wobei die Zerlegung $A = M + N$ Gültigkeit besitzt. b bezeichnet den Vektor der rechten Seite. Weitere Vertreter der iterativen Verfahren sind vom Verfahren der konjugierten Gradienten abgeleitet. Das Resisuum, der Fehler der k-ten Iteration, ist hierbei eine Linearkombination konjugierter Vektoren q_i, wobei der Begriff Konjugiertheit die Eigenschaft

$$(Aq_i, q_j) = 0, \qquad \forall i \neq j \tag{8.42}$$

beinhaltet. Aus dieser Bedingung können einfache, iterative Konstruktionsvorschriften für q_j und die Zusammensetzung zum Lösungsvektor x^k durch

$$x^k = x^{k-1} + \sum_j \alpha_j q_j \tag{8.43}$$

gewonnen werden. Eine Erweiterung dieser Methode auf nichtsymmetrische Matrizen stellt die Least-Squares-Methode dar, die anstelle der Konjugiertheit die Bedingung

$$(Aq_i, Aq_j) = 0, \qquad \forall i \neq j \tag{8.44}$$

voraussetzt. Aufgrund ihrer Effektivität haben sich diese Verfahren im Gebiet der Finite-Elemente-Simulation durchgesetzt, wobei durch Veränderung der Eigenwerte von A eine Beschleunigung der Methode erzielt werden kann. Dieser Effekt wird durch sogenannte Vorkonditionierung erreicht. Die Durchführung eines Schrittes klassischer iterativer Methoden oder eine unvollständige Faktorisierung stellen hierbei eine mögliche Strategie dar. Komplexere Vorkonditionierer werden durch Multigrid-Verfahren oder Gebietszerlegung konstruiert. Das Angebot an Klassenbibliotheken zur Lösung linearer Gleichungssysteme in DiffPack ist äußerst umfangreich.
Die hier aufgeführten Algorithmen eignen sich zur Behandlung linearer Differentialgleichungen, die allerdings nur in seltenen Fällen vorliegen. Die Behandlung nichtlinearer Abhängigkeiten verlangt hingegen Strategien, die eine iterative Behandlung linearisierter Probleme erzwingen, da explizite Lösungsansätze eher die Ausnahme bilden. Neben der Finite-Elemente-Diskretisierung sind demnach der Einsatz von Näherungsverfahren für nichtlineare Aufgaben von entscheidender Bedeutung. Eine übersichtliche Vorgehensweise besteht darin, entsprechende Näherungsverfahren auf das Variationsproblem vor seiner Diskretisierung anzuwenden. DiffPack bietet die grundlegenden Routinen für die Behandlung dieser Problemklassen an, dennoch ist die Formulierung der entstehenden Teilprobleme dem Nutzer überlassen.
Formal sei mit u die Lösungsvariable bezeichnet, mit $G(u)$ die Bilanzierungsvorschrift in schwacher Formulierung, die von u abhängige Parameter enthält, und mit $g(u)$ entsprechende nichtlineare Quellterme. Zu lösen ist damit ein Problem

$$G(u)\, u = g(u)\,. \tag{8.45}$$

Ein einfaches Verfahren stellt die Methode der Sukzessiven Substitution dar, die einer Fixpunktiteration entspricht. Im k-ten Iterationsschritt wird hierbei ein Problem des Types

$$G\left(u^{k-1}\right) u^k = b\left(u^{k-1}\right) \tag{8.46}$$

behandelt. Dabei ist die Wahl eines sinnvollen Startwertes u^0 von Bedeutung. Das entstandene Problem kann nun wieder mit der Finite-Elemente-Methode behandelt werden. Die Erzeugung der linearen Teilprobleme gestaltet sich hierbei einfach, jedoch zeigt

die Sukzessive Substitution in vielen Fällen Konvergenzprobleme. Abhilfe kann unter Umständen die Relaxationstechnik bieten, welche die Funktionswerte aus einer Konvexkombination vorangegangener und aktueller Simulationsergebnisse gewinnt. Als wesentlich erfolgversprechendere Strategie erweist sich die Newton-Raphson-Methode, die anstelle der Ausgangsgleichung die geforderte Äquivalenz mit Hilfe einer Linearisierung von $F(u) = G(u)\,u - g(u)$ annähert. Das bedeutet, anstelle von $F(u) = 0$ wird im k-ten Schritt die Bedingung

$$F\left(u^{k-1}\right) + \frac{dF\left(u^{k-1}\right)}{du}\delta u = 0 \tag{8.47}$$

gefordert. Dabei bezeichne $\frac{dF(u)}{du}\delta u$ die Gâteaux-Ableitung in Richtung einer Konkurrenzfunktion $u + s\delta u$, und u^k wird folglich gewonnen aus $\delta u = u^k - u^{k-1}$. Die Technik der Relaxation kann hier ebenfalls eingesetzt werden, um das Verfahren zu stabilisieren. Bei sinnvollen Startwerten konvergiert das Newton-Raphson-Verfahren für viele Problemtypen. Weitere modifizierte Ansätze existieren, die bei Divergenz des Newton-Raphson-Verfahrens sinnvoll sind, wie zum Beispiel die Continuation-Methode. Allen Methoden ist hierbei gemein, dass lineare Teilprobleme erzeugt werden, welche wiederum mit der Finite-Elemente-Methode diskretisiert werden können. Nichtlineare Differentialgleichungen führen deshalb auf mehrstufige Lösungsprozesse. Als Abbruchkriterien gelten die Unterschreitung einer maximal zulässigen Differenz zwischen Lösungen zweier aufeinanderfolgender Iterationsschritte oder die Überschreitung einer maximalen Iterationszahl, wodurch auf Divergenz des Verfahrens geschlossen wird. Methodenwahl, Relaxationsparameter und Abbruchkriterien werden durch die nichtlinearen Lösungsklassen von DiffPack gesteuert.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt betrifft die Behandlung von Differentialgleichungssystemen. Charakteristisch für diese Problemtypen sind mehrere Bilanzgleichungen für eine entsprechende Anzahl von unbekannten miteinander gekoppelten Funktionen, die innerhalb eines Diskretisierungsschrittes berechnet werden. Die Assemblierung des linearen Gleichungssystems, also die Anordnung von Unbekannten innerhalb Diskretisierungsmatrix und Lösungsvektor, kann verschiedenartig umgesetzt werden. Bei Standardmethoden erfolgt die Berücksichtigung aller Gleichungen und Unbekannten für jeden Elementknoten, wobei die einheitliche Approximationen aller Lösungsvariablen vorausgesetzt wird. Spezielle Methoden wie gemischte Finite Elemente verlangen allerdings die Wahl von Ansatzfunktionen unterschiedlicher polynomialer Ordnung. Eine solche Aufgabenstellung ist nur durch die Assemblierung von Blockmatrizen sinnvoll umzusetzen. Die für solche Systeme tauglichen Lösungsverfahren beschränken sich auf iterative Methoden und verlangen häufig Vorkonditionierung.

Die Problemstellungen eines Finite-Elemente-Lösungsverfahrens sind vielfältig. Das abgestimmte Zusammenspiel von nichtlinearen Verfahren, Netzgenerierung, Variationsformulierung und Lösung der linearen Gleichungssysteme kann hierbei zur Steigerung der Robustheit und Genauigkeit des Rechenprozesses beitragen. Allerdings existieren vie-

le mögliche Ursachen für das Versagen einer Simulation durch den Einsatz ungünstiger numerischer Methoden. Die objektorientierte Struktur einer DiffPack-Anwendung ermöglicht es, in automatisierte Prozesse einzugreifen und vorhandene Lösungsansätze problemspezifisch zu modifizieren oder neu zu entwickeln.

D. Herleitung entwickelter Gleichungssätze

Herleitung der Temperaturrandbedingungen für die thermischen Bilanzen

Entwurf von Temperaturrandbedingungen

Die Zerlegung der Gastemperatur erfolgt formal durch

$$T^{(gas)} = T^{(sol)} + \delta \triangle T_0^{(gas/sol)} + \triangle T_{Rest}^{(gas)}, \tag{8.48}$$

wobei $T_0^{(gas/sol)}$ die Temperaturdifferenz zwischen Gasen und Festkörper am Gaseintrittsrand bezeichnet:

$$\triangle T_0^{(gas/sol)} = \left(T_0^{(gas)} - T^{(sol)} \right) |_{A_{ent}}. \tag{8.49}$$

Die zunächst unbestimmte Funktion δ wird hierbei als eine stetig differenzierbare Approximation eines Sprungs von 1 auf 0 interpretiert, welche dem steilen Temperaturanstieg entspricht und die über einen flächenbezogenen Wärmestrom erfasst werden soll. Aufgrund der Konvention $T^{(gas)}|_{A_{ent}} = T_0^{(gas)}$ und $\delta|_{A_{ent}} = 1$ gilt am Einlassrand $\triangle T_{Rest}^{(gas)}|_{A_{ent}} = 0$.
Randbedingungen, welche den Temperatursprung am Gaseinlassrand berücksichtigen, können nun durch Integration über ein infinitesimal kleines Kontrollvolumen des Gaseinlassbereiches mit dem Rand A hergeleitet werden. Eine Vernachlässigung von Wärmequellen durch die ablaufenden Reaktionen oder elektrische Dissipation über die Bilanzgrenzen begründet die folgende Identität:

$$-v_f^{(gas)} \int_A \left(-k^{(gas)} \nabla T^{(gas)} + \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} H^{(gas)} \right) \cdot \mathbf{N} dA = \int_A \left(-\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)} \right) \cdot \mathbf{N} dA. \tag{8.50}$$

Das betrachtete Volumen beginnt hierbei am Gaseinlass und verfolgt ein Bündel von Bahnlinien. Der Gebietsrand A untergliedert sich somit in den Gaseinlassrand A_{ent}, den ins Innere des aktiven Stackbereiches entgegengesetzt ausgerichteten Gebietsrand A_{int} und der Mantelfläche, die hier als irrelevant eingeordnet wird. Unter diesen Voraussetzungen verschwinden alle als stetig deklarierten Bilanzgrößen, und es ergibt sich

$$\begin{aligned} -v_f^{(gas)} \int_{A_{ent}} \left(-k^{(gas)} \nabla \left(T^{(sol)} + \delta \triangle T_0^{(gas/sol)} \right) + \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} H^{(gas)} \left(T_0^{(gas)} \right) \right) \cdot \mathbf{N} dA \\ -v_f^{(gas)} \int_{A_{int}} \left(-k^{(gas)} \nabla \left(T^{(sol)} + \delta \triangle T_0^{(gas/sol)} \right) + \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} H^{(gas)} \left(T^{(sol)} \right) \right) \cdot \mathbf{N} dA \\ = \int_{A_{ent}} \left(-\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)} \right) \cdot \mathbf{N} dA + \int_{A_{int}} \left(-\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)} \right) \cdot \mathbf{N} dA. \end{aligned} \tag{8.51}$$

Der Wärmestrom durch Wärmeleitung im Inneren der Festkörperstruktur wird als vernachlässigbar klein gegenüber der Kühlung durch den Gastemperaturangleich angenommen, die sich als Wärmestrom auf dem äußeren Rand auswirkt. Dann kann die obige

Äquivalenz durch eine Randbedingung über dem äußeren Gebietsrand (und seiner Normalen $\mathbf{N}$) formuliert werden durch

$$\begin{aligned}\left(-\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)}\right) \cdot \mathbf{N}_{ent} = v_f^{(gas)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \cdot \mathbf{N}_{ent} \left(H^{(gas)}\left(T^{(sol)}\right) - H^{(gas)}\left(T_0^{(gas)}\right)\right) \\ -v_f^{(gas)} k^{(gas)} \nabla \left(T^{(sol)} + \delta \triangle T_0^{(gas/sol)}\right)|_{A_{int}} \cdot \mathbf{N}_{ent} \\ +v_f^{(gas)} k^{(gas)} \nabla \left(T^{(sol)} + \delta \triangle T_0^{(gas/sol)}\right)|_{A_{ent}} \cdot \mathbf{N}_{ent}. \quad (8.52)\end{aligned}$$

Der hier formal erfasste Wärmestrom, der in die Festkörperstruktur transportiert wird, kann demnach gemessen werden an der Differenz des Enthalpiestromes vor und nach Temperaturangleich, sowie den Abweichungen der Wärmeströme der Gase in Folge Wärmeleitung. Werden Mechanismen der Wärmeleitung in den Gasen vernachlässigt, dann verschwinden alle Terme in Abhängigkeit von δ, die den speziellen Verlauf der Gastemperaturen verfolgt. Eine solche Vereinfachungsannahme erweist sich allerdings als unzulässig, da die nachgewiesen hohen Gradienten zu einer Relevanz der ausgetragenen Wärmemengen führen. Wesentlich ist damit die Wahl konkreter Ansatzfunktionen für die Gastemperaturen im Einlassgebiet.

Berücksichtigung der Wärmeleitung in den Gasen

Die Beschreibung der Funktion δ als exponentielle Abhängigkeit vom Bahnlinienverlauf erscheint angesichts der Differentialgleichung für die Gastemperaturbilanzen als sinnvoll. Aus diesem Grund wird das Problem vereinfach eindimensional formuliert, und eine Abhängigkeit von einer genügend kleinen Angleichlänge L_0 wird unterstellt:

$$\delta = \exp\left(-\frac{L}{L_0}\right). \quad (8.53)$$

Unter den gegebenen Voraussetzungen ergibt sich die Temperaturrandbedingung der Festkörperstruktur am Gaseinlass durch

$$\begin{aligned}\left(-\mathbf{k}^{(sol)} \cdot \nabla T^{(sol)}\right) \cdot \mathbf{N}_{ent} = v_f^{(gas)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \cdot \mathbf{N}_{ent} \left(H^{(gas)}\left(T^{(sol)}\right) - H^{(gas)}\left(T_0^{(gas)}\right)\right) \\ -v_f^{(gas)} \left(k^{(gas)}\left(T^{(sol)}\right) - k^{(gas)}\left(T_0^{(gas)}\right)\right) \nabla T^{(sol)} \cdot \mathbf{N}_{ent} \\ -v_f^{(gas)} k^{(gas)}\left(T_0^{(gas)}\right) \frac{1}{|\dot{\mathbf{n}}^{(gas)}| L_0} \triangle T_0^{(gas/sol)} \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \cdot \mathbf{N}_{ent}. \quad (8.54)\end{aligned}$$

Hierbei wird die Annahme getroffen, dass der zurückgelegte Weg eines Fluidteilchens im Einlassbereich L sich zur Angleichlänge L_0 verhält gemäß $L \gg L_0$. Tatsächlich erweist sich diese Voraussetzung als eine sinnvolle Näherung. Durch die Forderung

$$\begin{aligned}v_f^{(gas)} \frac{\partial}{\partial L}\left(-k^{(gas)} \frac{\partial}{\partial L} \triangle T_0^{(gas/sol)}\right) + v_f^{(gas)} \parallel \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \parallel C_p^{(gas)} \frac{\partial}{\partial L} \triangle T_0^{(gas/sol)} + \\ \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}} \alpha^{(gas/sol)} \triangle T_0^{(gas/sol)} \qquad = 0 \quad (8.55)\end{aligned}$$

bleibt die Bilanz im Gaseinlassgebiet näherungsweise erfüllt. Die Temperaturdifferenz wird dabei durch geeignete Wahl der Angleichlänge L_0 bestimmt. Das Einsetzen der Ansatzfunktion führt auf eine quadratische Gleichung

$$a_2 L_0^2 + a_1 L_0 + a_0 = 0 \tag{8.56}$$

mit

$$\begin{aligned}
a_2 &= \frac{A^{(sol/gas)}}{V^{(sol)}} \alpha^{(gas/sol)} \triangle T_0^{(gas/sol)} - v_f^{(gas)} k^{(gas)} \frac{\partial^2}{\partial L^2} T^{(sol)} + \\
&\quad v_f^{(gas)} \left(\parallel \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \parallel C_p^{(gas)} - \frac{\partial k^{(gas)}}{\partial T^{(gas)}} \frac{\partial}{\partial L} T^{(sol)} \right) \frac{\partial}{\partial L} T^{(sol)} |_{A_{ent}} \\
a_1 &= -v_f^{(gas)} \left(\parallel \dot{\mathbf{n}}^{(gas)} \parallel C_p^{(gas)} - 2 \frac{\partial k^{(gas)}}{\partial T^{(gas)}} \frac{\partial}{\partial L} T^{(sol)} \right) |_{A_{ent}} \triangle T_0^{(gas/sol)} \\
a_0 &= -v_f^{(gas)} \left(k^{(gas)} + \frac{\partial k^{(gas)}}{\partial T^{(gas)}} \triangle T_0^{(gas/sol)} \right) |_{A_{ent}} \triangle T_0^{(gas/sol)}.
\end{aligned} \tag{8.57}$$

Durch diese letzte Beziehung sind die Bestimmungsgleichungen vollständig umgeformt.

Herleitung von Permeabilitätsberechnungen

Betrachtet wird hier die Korrektur von Permeabilitätstensoren bei zusätzlicher Haftreibung an Plattenrändern. Zur Berücksichtigung von Reibungseffekten in Höhenrichtung wird von der Brinkman-Gleichung für den inkompressiblen Fall ausgegangen. Die zu lösende Gleichung für die Geschwindigkeit $\mathbf{u}^{(gas)}$ lautet somit:

$$-\mu \left(\kappa^{-1}\right)_{ij} u_j(z) - \frac{\partial}{\partial x_i} p^{(gas)} + \tilde{\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} u_i(z) = 0, \tag{8.58}$$

wobei die Indizes i, j Strömungsrichtungen über der Ebene bezeichnen. Eine Druckdifferenz in Höhenrichtung wird als vernachlässigbar klein angenommen, und vereinfach seien alle Parameter konstant, der Permeabilitätstensor sei diagonalbesetzt mit Elementen κ_{ii}, mit H sei die Schaumhöhe bezeichnet. Die Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung ist die Funktion:

$$u_i(z) = -\frac{\kappa_{ii}}{\mu} \frac{\partial}{\partial x_i} p + C_1 e^{\frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\kappa_{ii}\tilde{\mu}}} z} + C_2 e^{-\frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\kappa_{ii}\tilde{\mu}}} z}. \tag{8.59}$$

An den Plattengrenzen $z = 0$ und $z = H$ wird die Strömung vollständig abgebremst, es gilt $u_i = 0$. Daraus ergibt sich die vollständige Lösung von der Form:

$$u_i(z) = \frac{\left(-1 - e^{\frac{H\sqrt{\mu}}{\sqrt{\kappa_{ii}\tilde{\mu}}}} + e^{\frac{(H-z)\sqrt{\mu}}{\sqrt{\kappa_{ii}\tilde{\mu}}}} + e^{\frac{z\sqrt{\mu}}{\sqrt{\kappa_{ii}\tilde{\mu}}}} \right) \kappa_{ii}}{\left(1 + e^{\frac{H\sqrt{\mu}}{\sqrt{\kappa_{ii}\tilde{\mu}}}} \right) \mu} \frac{\partial}{\partial x_i} p. \tag{8.60}$$

Da für den verwendeten Homogenisierungsansatz nur über die Höhe gemittelte Geschwindigkeiten relevant sind, ergibt sich die gesuchte Größe $\mathbf{u}^{(gas)}$ aus der entsprechenden Integralmittelbildung:

$$\mathbf{u}^{(gas)} = -\frac{\kappa_{ii}}{\mu}\left(1 - 2\frac{\sqrt{\kappa_{ii}}}{H}\sqrt{\frac{\tilde{\mu}}{\mu}}\tanh\left(\frac{H}{2\sqrt{\kappa_{ii}}}\sqrt{\frac{\mu}{\tilde{\mu}}}\right)\right)\frac{\partial}{\partial x_i}p. \tag{8.61}$$

Damit kann ein von der Höhe H abhängiger Korrekturfaktor ermittelt werden, und es resultiert eine Bestimmungsgleichung für die korrigierte Permeabilität:

$$\tilde{\kappa_{ii}} = \kappa_{ii}\left(1 - 2\frac{\sqrt{\kappa_{ii}}}{H}\sqrt{\frac{\tilde{\mu}}{\mu}}\tanh\left(\frac{H}{2\sqrt{\kappa_{ii}}}\sqrt{\frac{\mu}{\tilde{\mu}}}\right)\right). \tag{8.62}$$

Literaturverzeichnis

[1] DiffPack Homepage. URL: www.diffpack.com, 2005

[2] The es-sofc tutorial Manual for Planar Solide Oxid Fuel Cells, Version 1.00. URL: http://www.cd-adapco.com/products/es-solutions/es-sofc.html, 2009

[3] Achenbach, E.: Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack. In: *Journal of Power Sources* 49 (1994), S. 333–348

[4] Ackermann, T.: *Mikromodellierung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle*, RWTH Aachen, Diss., 2003

[5] Ahmed, S. ; McPheeters, C. ; Kumar, R.: Thermal-Hydraulic Model of a Monolithic Solid Oxide Fuel Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991), S. 2712–2718

[6] Allen, M.B. ; Furtado, F.: Computational Methods for Porous-Media Flows. In: *Advances in Fluid Mechanic* Bd. 13. Computational Mechanics, 1997

[7] Andrade, J.S. ; Costa, U.M.S. ; Almeida, M.P. ; Makse, H.A. ; Stanley, H.E.: Inertial Effects on Fluid Flow through Disordered Porous Media. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 5249–5252

[8] Atkins, P. W.: *Concepts in physical chemistry.* Oxford University Press, 1995

[9] Autissier, N. ; Larrain, D. ; herle, J. V. ; Favrat, D.: CFD simulation tool for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 131 (2004), S. 313–319

[10] Bachmat, Y. ; Bear, J.: Macroscopic Modelling of Transport Phenomena in Porous Media 1: The Continuum Approach. In: *Transport in Porous Media* 1 (1986), S. 213–240

[11] Backstrom, G.: *Fluid Dynamics by Finite Element Analysis.* Sweden : Studentlitteratur, 1999

[12] Baehr, H.D. ; Stephan, K.: *Wärme- und Stoffübertragung.* Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 1994

[13] Baschuk, J.J. ; Li, Xinaguo: A general formulation for a mathematical PEM fuel cell model. In: *Journal of Power Sources* 142 (2004), S. 134–153

[14] Bassi, F. ; Rebay, S.: A High-Order accurate Discontinuous Finite Element Method for the numerical solution of the compressible Navier-Stokes Equations. In: *Journal of Computational Physics* 131 (1997), S. 267–279

[15] Beale, S.B. ; Dong, W. ; Zhubrin, S.V. ; Boersma, R.J.: Calculation of transport phenomena in solid oxide fuel. In: *Proceedings of the ASME International mechanical engineerimg congress and exposion.* New York, 2001

[16] Beale, S.B. ; Lin, Y. ; Zhubrin, S.V. ; Dong, W.: Computer methods for performance prediction in fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 118 (2003), S. 79–85

[17] Bear, J. ; Bachmat, Y.: *Introduction to Modelling of Transport Phenomena in Porous Media.* Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1990

[18] Beckert, W. ; Paepcke, A. ; Otschik, P. ; Kuznecov, M.: 3-D Finite Element Analysis of an SOFC-Stack. In: *Proceedings of the 6th European SOFC Forum.* Luzern, 2004

[19] Bernier, M. ; Ferguson, J.R. ; Herbin, R.: A 3-dimensional planar SOFC stack model. In: *Proceedings of the 3rd European SOFC Forum*, 1998

[20] Bessette, N.F. ; Wepfer, W.J.: Electrochemical and thermal simulation of a solid oxide fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 147 (1996), S. 1–15

[21] Bessette, N.F. ; Wepfer, W.J.: Prediction of on-design and off-design performance for a solid oxide fuel cell power module. In: *Energy Conversion and Management* 37 (1996), S. 281–293

[22] Bhattacharya, A. ; Calmidi1, V.V. ; Mahajan, R.L.: Thermophysical properties of high porosity metal foams. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45 (2002), S. 1017–1031

[23] Bobeck, P.: Henry Darcy and the Public Fontains of the City of Dijon. In: *Contributions in Celebration of the 200th Birthday of Henry Philibert Gaspard Darcy.* Philadelphia : American Society of Civil Engineers, 2003

[24] Boer, R. de: Development of Porous Media Theories - A Brief Historical Review. In: *Transport in Porous Media* 9 (1992), S. 155–164

[25] Boersma, R.J. ; Sammes, N.M.: Computational analysis of the gas-flow distribution in solid oxide fuel cell stacks. In: *Journal of Power Sources* 63 (1996), S. 215–219

[26] Boersma, R.J. ; Sammes, N.M.: Distribution of gas flow in internally manifolded solid oxide fuel-cell stacks. In: *Journal of Power Sources* 66 (1997), S. 41–45

[27] Bossel, U.G.: *Facts and Figures. Final Report on SOFC Data*, Swiss Federal Office of Energy, Bern, 1992

[28] Bristeau, M.O. ; Glowinski, R. ; Periaux, J.: Numerical Methods for the Navier-Stokes Equations. In: *Computer Physics Report* 6 (1987), S. 73–187

[29] Codina, R.: On stabilized finite element methods for linear systems of convection-diffusion-reaction equations. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 188 (2000), S. 61–82

[30] COMSOL: COMSOL Multiphysics, Modelling Guide. 2005

[31] Costamagna, P. ; Honegger, K.: Modeling of Solid Oxide Heat Exchanger Integrated Stacks and Simulation at High Fuel Utilization. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998), S. 3995–4007

[32] Despois, J.-F. ; Mortensen, A.: Permeability of open-pore microcellular materials. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 1381–1388

[33] Dias, C.E. ; Chatzis, I. ; Dullien, F.A.L.: Simulation of capillary pressure curves using bond correlated site percolation on a simple cubic network. In: *Transport in Porous Media* 2 (1987), S. 215–240

[34] Divisek, J.: High temperature fuel cells. In: *Handbook of Fuel Cells* Bd. 1. John Wiley & Sons, 2003, Kapitel 10

[35] Dullien, F.A.L.: *Fluid Transport and Pore Structure*. San Diego : Academic Press, 1992

[36] Esward, T.J. ; Wright, L.: Guide to the use of finite element and finite difference software. NPL Report CMSC 30/03, 2003

[37] Ewing, R.E. ; Wang, J. ; Weekes, S.L. ; Wang, Y.: A numerical simulation of multicomponent gas flow in porous media by projection methods. In: *Contemporary Mathematics* 295 (2002), S. 217–228

[38] Ewing, R.E. ; Weekes, S.L.: Numerical Methods for Contaminent Transport in Porous Media. URL: citeseer.ist.psu.edu/386632.html,

[39] Ferguson, J.R. ; Fiard, J.M. ; Herbin, R.: Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 58 (1996), S. 109–122

[40] Fiard, J.M. ; Herbin, R.: Comparison between finite volume and finite element methods for an elliptic system arising in electrochemical engineering. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 115 (1994), S. 315–338

[41] Fourie, J.G. ; Plessis, J.P. D.: Pressure drop modelling in cellular metallic foams. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), S. 2781–2789

[42] Franca, L.P. ; Hauke, G. ; Masud, A.: Stabilized finite element methods. In: *Finite Element Methods: 1970's and Beyond*. Barcelona : CIMNE, 1997

[43] Frochte, J.: Ein Splitting-Algorithmus höherer Ordnung für die Navier-Stokes-Gleichung auf der Basis der Finite-Element-Methode, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2003

[44] Girault, V. ; Raviart, P.-A.: *Finite Element Methods for Navier-Stokes Equations*. Berlin : Springer-Verlag, 1986

[45] Handbook, Fuel C.: U.S.Department Of Energy, Morgantown, West Virginia : EG&G Technical Service Inc., 2004

[46] Inc, PDE S.: FlexPDE 4, User Guide. 2005

[47] Jiang, B.N.: *The Least-Squares Finite-Element-Method*. Berlin : Springer-Verlag, 1998

[48] Karniadakis, G.E. ; Sherwin, S.: *Spectral/hp Element Methods for Computational Fluid Dynamics*. Oxford University Press, 2005

[49] Karoliussen, H. ; Nisancioglu, K. ; Solheim, A.: Use of effective conductivities and unit cell-based supraelements in the numerical simulation of solid oxide fuel cell stacks. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998), S. 283–288

[50] Kaviany, M.: *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. New York : Springer-Verlag, 1995

[51] Kee, R.J. ; Karada, P. ; Walters, K. ; Pavol, M.: A generalized model of the flow distribution in channel networks of planar fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 109 (2002), S. 148–159

[52] Khakpour, M. ; Vafai, K.: Analysis of transport phenomena within PEM fuel cells - An analytical solution. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008), S. 3712–3723

[53] Khaleel, M.A. ; Lin, Z. ; Singha, P. ; Surdoval, W. ; Collin, D.: A finite element analysis modeling tool for solid oxide fuel cell development: coupled electrochemistry, thermal and flow analysis in MARC. In: *Journal of Power Sources* 130 (2003), S. 136–148

[54] Köhler, T.M. ; Jarrell, D.B. ; Bond, L.J.: High Temperature Ceramic Fuel Cell Measurement and Diagnostics for Applications to Solid Oxide Fuel Cell Systems. PNNL-13716, Pacific Northwest National Laboratory, 2001

[55] Kweon, J.R.: Numerical analysis of streamline diffusion method for compressible flows. In: *Journal of the Australian Mathematical Society* 41E (2000), S. E29–E50

[56] Kweon, J.R.: A mixed Finite Element method for a compressible Stokes problem with high Reynolds number. In: *Applied Numerical Mathematics* 38 (2001), S. 87–103

[57] Kweon, J.R.: Optimal error estimate for a mixed finite element method for compressible Navier-Stokes system. In: *Applied Numerical Mathematics* 45 (2003), S. 275–292

[58] Langtangen, H. P. ; Tveito, A.: *Advanced Topics in Computational Partial Differential Equations*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2003

[59] Langtangen, H.P.: *Computational Partial Differential Equations*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1991

[60] Larrain, D. ; herle, J. V. ; Maréchal, F. ; Favrat, D.: Generalized model of planar SOFC repeat element for design optimization. In: *Journal of Power Sources* 131 (2004), S. 304–312

[61] Ledjeff-Hey, K. ; Mahlendorf, F. ; Roes, J.: *Brennstoffzellen*. Heidelberg : C.F. Müller Verlag, 2001

[62] Maharudrayya, S. ; Jayanti, S. ; Deshpande, A.P.: Flow distribution and pressure drop in parallel-channel configurations of planar fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 144 (2003), S. 94–106

[63] Mai, B.E. ; Semper, T. ; Heller, T. ; Wunderlich, C.: SOFC Stack Testing at Staxera. In: *Proceedings of the 8th European SOFC Forum*. Luzern, 2008

[64] mann, C. G. ; Roos, H.G.: *Numerische Behandlung partieller Differentialgleichungen*. Wiesbaden : Teubner, 2005

[65] Minh, N.Q.: Ceramic Fuel Cells. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), S. 563–588

[66] Morton, K.W.: *Numerical Solution of Convection-Diffusion Problems*. London : Chapman & Hall, 1996

[67] Mosch, S.: *hUntersuchungen der Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften der Elektroden und der elektrochemischen Aktivität der MEAs für die SOFC*, Technische Universität Dresden, Diss., 2009

[68] Nam, J. H. ; Jeon, D. H.: A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), S. 3446–3460

[69] Nield, D.A.: The limitations of the Brinkman-Forchheimer equation in modeling flow in satured porous medium an at an interface. In: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 12 (1991), S. 268–272

[70] Nigro, N. ; Storti, M. ; Idelsohn, S.: A general algorithm for compressible and incompressible flow. Stability analysis and explicit time integration. In: *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow* 7 (1997), S. 141 – 168

[71] Pfafferodt, M. ; Heidebrecht, P. ; Stelter, M. ; Sundmacher, K.: Model-based prediction of suitable operating range of a SOFC for an Auxiliary Power Unit. In: *Journal of Power Sources* 149 (2005), S. 53–62

[72] Pontaza, J.P. ; Diao, Xu ; Reddy, J.N. ; Surana, K.S.: Least-squares finite element models of two-dimensional compressible flows. In: *Finite Elements in Analysis and Design* 40 (2004), S. 629–644

[73] Quintard, M. ; Kaviany, M. ; Whitaker, S.: Two-medium treatment of heat transfer in porous media: numerical results for effective properties. In: *Advances in Water Resources* 20 (1997), S. 77–94

[74] Quintard, M. ; Whitaker, S.: Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media I: Theoretical development of region-averaged equations for slightly compressible single-phase flow. In: *Advances in Water Resources* 19 (1996), S. 29–47

[75] Rechenauer, C.: *Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen*, RWTH Aachen, Diss., 1993

[76] Recknagle, K.P. ; Williford, R.E. ; Chick, L.A. ; Rector, D.R. ; Khaleel, M.A.: Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks. In: *Journal of Power Sources* 113 (2003), S. 109–114

[77] Reus, U.: *Mathematische Simulation einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle*, RWTH Aachen, Diss., 1996

[78] Schaika, V.: *More power with STAR-CD Optimizing flow in SOFC fuel cells. CD-adapco, Dynamics*, Issue 26, 2006

[79] Scheidegger, A.E.: *The physics of flow through porous media.* University of Toronto Press, 1974

[80] Schelthoff, C.: Modellierung der SOFC-Brennstoffzelle und die numerische Lösung mit einem adaptiven Full-Multigrid-Verfahren. Jül-3380, Forschungszentrum Jülich, 1997

[81] Singhal, S.C. ; Kendall, K.: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications.* Oxford : Elsevier, 2003

[82] stenstad, M. ; Sira, T.: Temperature and flow distribution in planar SOFC stacks. In: *Identification and Control* 16 (1995), S. 119–127

[83] Stiller, C. ; Thorud, B. ; Seljebø, S. ; Mathisen, Ø. ; Karoliussen, H. ; Bolland, O.: Finite-volume modeling and hybrid-cycle performance of planar and tubular solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 141 (2005), S. 227–240

[84] Sung, Y.: Optimization of a fuel-cell manifold. In: *Journal of Power Sources* 157 (2006), S. 395–400

[85] Suzuki, M. ; Shikazono, N. ; Fukagata, K. ; Kasagi, N.: Numerical analysis of coupled transport and reaction phenomena in an anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 180 (2008), S. 29–40

[86] Vafai, K. ; Kim, S.J.: On the limitations of the Brinkman-Forchheimer-extended Darcy equation, Journal = International Journal of Heat and Fluid Flow. 16 (1995), S. 11–15

[87] Vafai, K. ; Thiyagaraja, R.: Analysis of flow and heat transfer at the interface region of a porous medium. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 30 (1987), S. 1391–1405

[88] Vandersteen, J.D.J. ; Kenney, B. ; Pharoah, J.G. ; Karan, K.: Mathematical Modelling of the Transport Phenomena and the Chemical/ Electrochemical Reactions in Solid Oxide Fuel Cells: A Review. In: *Canadian Hydrogen and Fuel Cells Conference.* Toronto, 2004

[89] Vayenas, C.G. ; Debenedetti, P.G. ; Yentekakis, I. ; Hegedus, L.L.: Cross-flow, solid-state electrochemical reactors: a steady state analysis, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. In: *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 24 (1985), S. 316–324

[90] Walzel, M. ; Model, R.: Studie zu 3D-FEM-Software. Berlin : PTB Fachlaboratorium, 1999

[91] Welty, J.R. ; Wicks, C.E. ; Rorrer, G.L.: *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, 2001

[92] Wendt, H. ; Plzak, V.: *Brennstoffzellen*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1990

[93] Whitaker, S.: Flow in Porous media 1: A Theoretical Derivation of Darcy's Law. In: *Transport in Porous Media* 1 (1986), S. 3–25

[94] Whitaker, S.: Volume averaging of transport equations. In: *Advances in Fluid Mechanic* Bd. 13. Computational Mechanics, 1997

[95] Winkler, W.: *Brennstoffzellenanlagen*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002

[96] Yakabe, H. ; Hishinuma, M. ; Uratani, M. ; Matsuzaki, Y. ; Yasuda, I.: Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), S. 423–431

[97] Yokokawa, H. ; Tu, H. ; Iwanschitz, B. ; Mai, A.: Fundamental mechanism limiting solid fuel cell durability. In: *Journal of Power Sources* 182 (2008), S. 400–412

[98] Yuan, J. ; Rokni, M. ; Sunden, B.: Simulation of fully developed laminar heat and mass transfer in fuel cell ducts with different cross-sections. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (2001), S. 4047–4058

Die Simulation der oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle stellt ein umfangreiches Forschungsfeld dar. Innerhalb der Arbeit wird sich auf die Modellierung des elektrochemisch aktiven Bereiches des Zellstapels mit Hilfe von Homogenisierungsansätzen konzentriert. Einen Schwerpunkt der Modellentwicklung bilden Strömungsprozesse in komplexen Gasleitungsstrukturen wie zum Beispiel hochporöse Schäume, welche den Einsatz allgemeiner Theorien der Strömung durch poröse Medien notwendig machen. Im Sinne einer robusten und schnellen Simulation Zusammenhang werden die Bilanzgleichungen durch stabilisierte numerische Methoden behandelt. Umgesetzt sind die Bilanzgleichungen und sinnvolle Vereinfachungsannahmen durch Quellcode-Programmierung innerhalb der Finite-Elemente-Bibliothek DiffPack.

Diese allgemeine Formulierung der mathematischen Gleichungen ermöglicht die Analyse innovativer Design- und Betriebskonzepte im Feld der Brennstoffzellenentwicklung durch die Simulation. Studiert werden Mechanismen der Gasverarmung unter realen Strömungsbedingungen, Merkmale des adiabaten Brennstoffzellenbetriebes und der Einfluss thermischer Umgebungsbedingungen. Abschluss der Betrachtungen bildet ein Modellabgleich mit experimentellen Ergebnissen.

ISBN 978-3-8396-0224-9