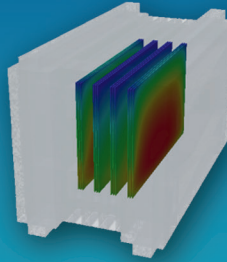
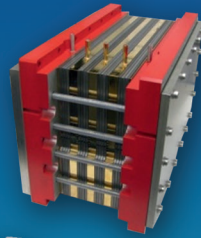
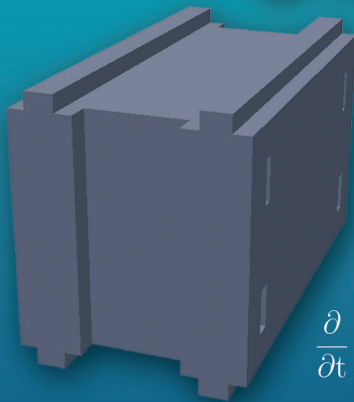
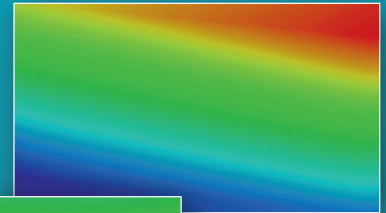
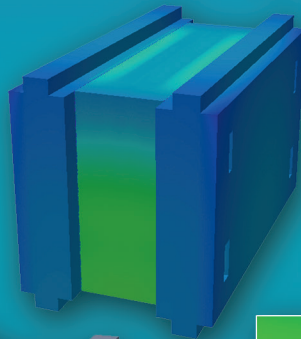


$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = S_m$$



$$i = i_0 \left(\frac{c_{i;x}}{c_{i;ref}} \right) \left[\exp \left(\frac{\alpha F \eta_{act}}{R T} \right) \right]$$



$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV + \int_S \rho \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \int_S \Gamma \nabla \phi \cdot \mathbf{n} dS + \int_V q_\phi dV$$

Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Mirko Kvesić

Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Mirko Kvesić

Berichter:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Werner Lehnert

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Sabine Roller

Tag der mündlichen Prüfung:

29.10.2012

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Modellierung und Simulation von Hochtemperatur- Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Mirko Kvesić

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 158

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-835-8

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.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (0246 1) 6 1-5368 · Telefax (0246 1) 6 1-6 103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 158

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2012)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-835-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Kurzfassung

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, welche die chemische Energie der konstant zugeführten Reaktanten auf direktem Wege in Elektrizität umwandeln. Das am häufigsten verwendete Brenngas ist hierbei Wasserstoff, welches entweder in reiner Form durch beispielsweise Elektrolyse oder als wasserstoffreiches Gasgemisch (Reformat) durch Reformierung von etwa Diesel oder Kerosin erzeugt werden kann. Ein Nachteil von Reformat ist jedoch, dass es neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid (CO) enthält, welches zur einer Katalysatorvergiftung in der Brennstoffzelle führt. Da höhere Betriebstemperaturen eine größere CO-Verträglichkeit aufweisen, bietet sich der Einsatz von Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (HT-PEFCs) an.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Modellierung und numerische Strömungssimulation von HT-PEFC-Stacks mit der Absicht, neben einem besseren Verständnis von multiphysikalischen Prozessen im Stackbetrieb eine Analyse und Optimierung von bestehenden Stackdesigns zu erreichen. Die geometrische Modellbildung basiert auf dem Porösen Volumen-Modell, welches die erforderliche Anzahl an Rechenelementen signifikant reduziert. Die elektrochemischen Modelle für Wasserstoff / Luft- und Reformat / Luft-Betrieb, welche unter anderem die CO-Vergiftungseffekte mitberücksichtigen, wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und in die verwendete Software Ansys / Fluent implementiert. Die dabei durchgeführten Simulationen ergaben die optimale Strömungskonfiguration für den Stackbetrieb hinsichtlich der homogenen Stromdichteverteilung, welche sich positiv auf die Stackalterung auswirkt. So ließen sich homogenste Stromdichten mit der Stackkonfiguration Anode / Kathode im Gegenstrom und Anode / Kühlung im Gleichstrom beobachten. Ebenso wurde der Einfluss von Kühlungsstrategien auf die Stackleistung untersucht. Daraus konnten die lokale Temperaturverteilung als Folge des Kühlkonzepts sowie Temperaturpeaks im Stackinneren vorausgesagt und anhand von experimentellen Messungen bestätigt werden. Weiterhin wurden die Modellskalierbarkeit und damit auch die allgemeine Gültigkeit des entwickelten Modellierungs-Ansatzes nachgewiesen.

Demzufolge können der verwendete Modell-Ansatz sowie die gewonnenen Erkenntnisse als hochwertige Unterstützung bei der Weiterentwicklung von HT-PEFC-Stacks angewandt werden, welche insbesondere für die Stromversorgung von elektronischen Hilfsgeräten (APUs) in Lastkraftfahrzeugen, Schiffen und Flugzeugen vorgesehen sind.

Modeling and Simulation of High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells

Abstract

Fuel cells are electrochemical energy converters that convert chemical energy of constantly fed reactants directly into electricity. The most commonly used fuel gas in this respect is hydrogen, which is either produced in pure form by electrolysis, for example, or as a hydrogen-rich gas mixture (reformat gas), produced by reforming diesel or kerosene e.g.. However, a disadvantage of reformat gas is that it contains additional carbon monoxide (CO), which leads to catalyst poisoning in the fuel cell. Since higher operating temperatures also lead to a higher CO tolerance, the use of high-temperature Polymer-Electrolyte-Fuel-Cells (HT-PEFCs) is particularly suitable for reformat operation.

The aim of the presented work is the modeling and CFD-simulation of HT-PEFC stacks with the intention of gaining a better understanding of multi-physical processes in the stack operation as well as the optimization and analysis of existing stack designs. The geometric modeling used is based on the Porous Volume Model, which significantly reduces the required number of computing elements. Furthermore, the electrochemical models for hydrogen / air and reformat / air operation, which were taking the CO poisoning effects into account, are developed in this work and implemented in the software ANSYS / Fluent.

The resulting simulations indicated the optimal flow configuration for the stack operation in terms of the homogeneous current density distribution, which has a positive effect on the stack aging. Thus, the current densities showed a strong homogeneity regarding the stack configuration anode / cathode in counter-flow and anode / cooling in co-flow. The influence of cooling strategies was examined for the stack performance in a similar way. In the following, the local temperature distribution as well as temperature peaks within the stack could be predicted and validated with experimental measurements. Further on, the model scalability and thus the general validity of the developed modeling approach have been demonstrated.

Consequently, the applied modeling approach as well as the obtained conclusions can be used as high-quality support in the development of HT-PEFC-stacks, which are particularly intended for the power supply for auxiliary power units (APUs) in lorries, ships and aircrafts.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Literaturübersicht	5
2.1	Modellierungsebenen	5
2.2	Zellmodellierung	7
2.2.1	PEFC-Modelle	7
2.2.2	HT-PEFC-Modelle	12
2.2.3	CO-Effekte	15
2.3	Stackmodellierung	17
3	Strömungsmodellierung	21
3.1	Reynolds-Transporttheorem	21
3.1.1	Massenerhaltungs-Gleichung	22
3.1.2	Impulserhaltungs-Gleichung	23
3.1.3	Energie- und Spezieserhaltungs-Gleichung	25
3.1.4	Freie Konvektion	26
3.2	Numerische Strömungsmechanik	29
3.2.1	CFD	29
3.2.2	Diskretisierungsmethoden	30
3.3	Quell- und Senkterme	35
4	Elektrochemische Modellierung	37
4.1	Kennlinien-Modell	37
4.1.1	Offene Zellspannung	38
4.1.2	Aktivierungsüberspannung	39
4.1.3	Ohm'scher Widerstand	42
4.2	Wasserstoff / Luft-Modell	42
4.3	Reformat / Luft-Modell	43

4.4	Modellimplementierung	46
4.4.1	Aktivierungsspannungen: Ergebnis des Vergleichs zweier Modellierungsansätze	49
5	Grenzen und Fehler bei der Modellierung	51
5.1	Modellfehler	51
5.2	Transportparameter-Fehler	52
5.3	Diskretisierungsfehler	53
5.4	Iterationsfehler	54
5.5	Limitierte Rechnerleistung	54
5.6	Validierungsfehler	55
6	Poröser Volumen-Ansatz	57
6.1	Strömung im Flowfield	57
6.2	Poröses Volumen	60
6.2.1	Strömungsumlenkung in porösen Medien	61
6.2.2	Flowfield-Geometrie	62
6.3	GDL-Einfluss	65
6.3.1	Gerader Kanal mit GDL	65
6.3.2	Mäander-Segment mit GDL	67
6.4	Validierung	69
6.4.1	Strömung im geraden Kanal	70
6.4.2	Strömung im Mäander-Segment	71
6.4.3	Strömung im Flowfield-Segment	73
6.4.4	Kanal-Segment mit Elektrochemie	74
7	Modellierung und Simulation des 200 cm² Stacks	77
7.1	Strömungsverteilung im Stack-Manifold	80
7.1.1	Manifold-Geometrie	80
7.1.2	Wasserstoffverteilung	81
7.1.3	Luftverteilung	83
7.2	Stacksimulation im Wasserstoff / Luft-Betrieb	85
7.2.1	Modell-Konsistenz	86
7.2.2	Lokale Temperatur und Stromdichteverteilung	87
7.2.3	Zusammenfassung	95

7.3	Stacksimulation im Reformat / Luft-Betrieb	96
7.3.1	Lokale Temperatur- und Stromdichteverteilung	96
7.3.2	Stromdichteuntersuchungen am Einzelkanal	100
7.3.3	Einfluss der Strömungsanordnung im Stack	105
7.3.4	Zusammenfassung	107
8	Modellskalierung am Beispiel eines 320 cm² Stacks	109
8.1	Strömungsverteilung im Stack-Manifold	112
8.1.1	Wasserstoffverteilung	112
8.2	Stacksimulation im Reformat / Luft-Betrieb	114
8.2.1	Validierung der Temperatur- und Spannungsverteilung	114
8.2.2	Lokale Temperatur- und Stromdichteverteilung	118
8.2.3	Zusammenfassung	121
9	Zusammenfassung	123
A	Anhang zu Kapitel 7	127
A.1	Partielle Versorgung der aktiven Fläche	127
	Nomenklatur	131
	Abbildungsverzeichnis	134
	Tabellenverzeichnis	141
	Literaturverzeichnis	143

1 Einleitung

Energieversorgung und Umweltschutz gehören zu den größten Herausforderungen unserer Zeit. Die Brennstoffzellen-Technologie bietet hierfür eine saubere, effiziente und zuverlässige Lösung an. In der Brennstoffzelle wird die chemische Energie aus Reaktanten durch elektrochemische Umwandlung auf direktem Wege in Elektrizität umgewandelt, wobei als Nebenprodukte der Reaktion reines Wasser und Abwärme entstehen. Auf diese Weise können nahezu alle Vorrichtungen, die elektrische Energie benötigen, versorgt werden. Zusätzlich kann ebenso die freigesetzte Wärme durch Wärmetauscher rückgewonnen werden, was den Gesamtwirkungsgrad erhöht.

Die Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, einer Anode und einer Kathode, die durch einen Elektrolyten getrennt sind. Zusammen bilden sie die Membran-Elektrode-Einheit (MEA - Membrane-Electrode-Assembly). Die beiden Elektroden sind durch einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden. Die Anoden-Seite, auf der die Oxidations-Reaktionen stattfinden, wird mit dem Brenngas versorgt, während die Kathoden-Seite mit Oxidanten versorgt wird und dort die Reduktions-Reaktionen stattfinden. Die Versorgung der Elektroden mit Reaktanten erfolgt über das Strömungsfeld (Flowfield). Die freigesetzten Elektronen auf der Anode gelangen durch den Stromkreis zur Kathode und ein elektrischer Strom fließt. In einigen Brennstoffzelltypen befindet sich zwischen der Elektrode und dem Flowfield eine poröse Gas-Diffusions-Schicht (GDL - Gas-Diffusion-Layer), welche für eine homogene Gasverteilung unter den Flowfield-Stegen sorgt. Prinzipiell kommen alle Fluide, welche in der Lage sind zu oxidieren und zu reduzieren, als Reaktanten in Frage. In den meisten Fällen wird jedoch die Kombination aus Wasserstoff und Luft, jeweils für Anode und Kathode, bevorzugt.

Alle Brennstoffzellen arbeiten nach dem gleichen Prinzip, jedoch existieren Variationen bezüglich des verwendeten Elektrolyten und der Betriebstemperatur. Tabelle 1.1 stellt eine kurze Übersicht der wichtigsten Brennstoffzelltypen dar.

Obwohl alle Brennstoffzelltypen jeweils spezifische Vor- und Nachteile sowie Einsatzgebiete aufweisen, die von portablen über stationäre bis hin zu mobilen Anwendungen reichen, liegt derzeit das Hauptinteresse an den Typen PEFC und SOFC.

Die Brennstoffzellen als elektrochemische Energiewandler bieten im Vergleich zu konventionellen Energieumwandlern wie dem Verbrennungsmotor eine Vielzahl an Vorteilen. So

Tabelle 1.1: Übersicht der wichtigsten Brennstoffzelltypen

Brennstoffzelltyp	Temperatur	Elektrolyt	Brennstoff
Polymer-Elektrolyt-Membran-BZ			
Direkt-Methanol-BZ (DMFC)	50 - 80 °C	Polymer	Methanol
Nieder-Temperatur-PEFC (NT-PEFC)	60 - 80 °C	Polymer	H ₂
Hoch-Temperatur-PEFC (HT-PEFC)	150 - 200 °C	Polymer /H ₃ PO ₄	Reformat
Phosphorsäure-BZ (PAFC)	150 - 200 °C	H ₃ PO ₄	H ₂ , Reformat
Alkali-BZ (AFC)	60 - 200 °C	Alkalilauge	H ₂
Schmelz-Karbonat-BZ (MCFC)	650 °C	(Li, K) ₂ CO ₃	H ₂ , (C _m H _n), CO
Festoxid-BZ (SOFC)	600 - 1000 °C	(Zr, Y) ₂ O ₂	H ₂ , (C _m H _n), CO

hat beispielsweise die Brennstoffzelle das Potenzial zu höheren Wirkungsgraden und die lokalen Schadstoffemissionen bei reinem Wasserstoff sind gleich null. Weitere Vorteile sind die einfache und modulare Bauweise sowie ein geringerer Geräuschpegel.

Bis eine Massenanwendung der Brennstoffzelle möglich ist, müssen jedoch weitere technologische, infrastrukturelle und wirtschaftliche Herausforderungen gemeistert werden. Von besonderer Bedeutung sind hier unter anderem die Verfahren der Wasserstoffproduktion. Es bestehen vielfältige Möglichkeiten der Wasserstoffherstellung, entweder als reines Gas, wie beispielsweise durch Elektrolyse oder thermochemische Prozesse [1, 2] oder durch auch die Reformierung der sogenannten Mittel-Destillate wie Diesel und Kerosin [3], wodurch ein wasserstoffreiches Gasgemisch (Reformat) entsteht. Der Vorteil ist hier, dass diese Brennstoffe bereits genutzt und in nächster Zukunft ihre Hauptrolle im Last-, Schiff- und Flugverkehr beibehalten werden. Gleichzeitig wird ein vermehrter Einsatz von elektronischen Hilfsgeräten (APU - Auxiliary Power Units) an Bord dieser Verkehrsmittel angestrebt, was eine noch effizientere Stromproduktion erfordert. Für diese APUs bieten sich reformatbetriebene Brennstoffzellsysteme an.

Die Reformierung mit anschließender Stromproduktion mittels Brennstoffzellen kann dabei eine durchaus attraktive Brückentechnologie darstellen. So entsteht durch die Reformierung von Diesel oder Kerosin ein wasserstoffreiches Gasgemisch mit einem Volumenanteil von 30 - 40 % an Wasserstoff, welches jedoch auch immer einen Kohlenmonoxid (CO)-Anteil aufweist. Das Vorhandensein von CO im Brenngas sorgt für Vergiftungseffekte am Platin-Katalysator der Anode, die besonders bei niedrigen Temperaturen auftreten.

Zurzeit existieren drei Strategien für die Stromversorgung von APUs mit Reformat: PEFC mit Gasreinigung, HT-PEFC und SOFC. Jeder dieser Brennstoffzelltypen besitzt eigene

Vorteile. Die wichtigsten Vorteile der HT-PEFC sind die Kombination von einfachem Wassermanagement, hoher CO-Toleranz, geringer Materialanforderung und einfachem Gesamtsystem.

Dies sind Gründe und Motive für weitere Forschungs- und Entwicklungs-Aktivitäten auf dem Gebiet der HT-PEFC mit der Phosphorsäure (PA) dotierten Polybenzimidazol- (PBI) Membran bei einer Betriebstemperatur von 150 - 200 °C [4].

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, einen Beitrag zur Weiterentwicklung und Optimierung der HT-PEFC-Technologie zu leisten. Der Fokus hierbei liegt auf der Modellentwicklung und numerischen Strömungs-Simulation (CFD - Computational Fluid Dynamics) von HT-PEFC-Stacks mit einer möglichst feinen lokalen Auflösung auf der Zellebene. Damit soll eine Unterstützung bei der Auslegung von kommenden Stack-Generationen geleistet werden. Die einzelnen Arbeitsabschnitte hierfür sind in Modell-Entwicklung, -Validierung und -Anwendung gegliedert und in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

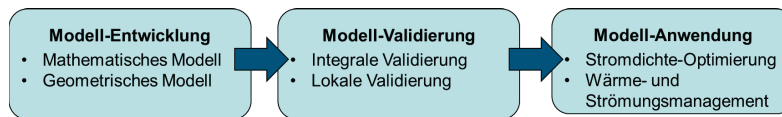


Abbildung 1.1: Darstellung der Arbeitsabschnitte

Unterschiedliche Modellierungsansätze werden in Kapitel 2 diskutiert. Die Simulation erfolgt hierbei in der Software Ansys / Fluent, welche gleichzeitig die Transportgleichungen für Masse-, Wärme- und Stoffübertragung zur Verfügung stellt. In Kapitel 3 werden die verwendeten Thermofluid-Modelle sowie die Methoden der numerischen Diskretisierung vorgestellt.

Aufbauend auf theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Prozesse wird das mathematische Modell für den Wasserstoff / Luft- und Reformat / Luft-Betrieb in Kapitel 4 entwickelt und mit den bereits vorgestellten Thermo-Fluid-Modellen über die User Defined Functions (UDFs) in Ansys / Fluent implementiert. Darauf aufbauend werden in Kapitel 5 die unterschiedlichen Fehler und Grenzen der Modellierung aufgeführt. Trotz modernster Rechnerhardware ist eine Strömungssimulation innerhalb eines Stacks mit geometrisch hochaufgelöster Zellebene nicht möglich. Durch die Anwendung eines „Porösen Volumen-Ansatzes“ wird die Geometrie abstrahiert, wobei nur die geometrischen Hauptmerkmale berücksichtigt werden. Dazu wird die schrittweise Herleitung des Porösen Volumen-Ansatzes in Kapitel 6 beschrieben.

Das entwickelte geometrisch-mathematische Modell wird für die Simulation eines 5-Zellen-

KAPITEL 1. EINLEITUNG

Stacks mit 200 cm² aktiver Zellfläche genutzt und mit lokalen Messungen der Temperatur- und Stromdichteverteilung sowohl für Wasserstoff / Luft- als auch Reformat / Luft-Betrieb in Kapitel 7 validiert. Ebenso wird auf die Möglichkeiten der Stromdichte-Homogenisierung durch optimale Strömungsanordnungen sowie auf die Strömungsverteilung in den Gasverteilern (Manifolds) detailliert eingegangen.

Im letzten Schritt, in Kapitel 8, wird die Modellskalierung am Beispiel eines 320 cm² Stacks nachgewiesen. Darüber hinaus werden ein neu entwickeltes Kühlsystem sowie seine Auswirkungen auf das Betriebsverhalten des Stacks numerisch untersucht.

2 Literaturübersicht

Es existiert eine Vielzahl an unterschiedlichen Ansätzen zur Einordnung und Klassifizierung von Brennstoffzellmodellen. So können diese beispielsweise nach Brennstoffzelltyp, Modellierungsebene, Modellierungsdimension, Modellierungsansatz oder Lösungsmethode unterschieden werden. Um eine möglichst umfassende und allgemeine Gliederung der Modellierungsarbeiten vorzunehmen, bietet sich die Klassifizierung nach Modellierungsebenen an. Diese Modellierungsebenen können hinsichtlich der Auflösung in vier verschiedene Skalen unterschieden werden: mikroskopische, mesoskopische, makroskopische Ebene sowie Systemmodellierung. Jede dieser Ebenen stellt bestimmte Phänomene und Effekte in den Fokus. Zur Problemformulierung werden mathematische Gleichungen verwendet, die die einzelnen Variablen und Parameter miteinander verbinden und in einfachen Fällen entweder analytisch oder in komplexeren Situationen numerisch gelöst werden. Im Folgenden werden die Charakteristika der vier Modellierungsebenen vorgestellt.

2.1 Modellierungsebenen

Die mikroskopische Modellierung betrachtet die Atome, Atomcluster und Moleküle. Bei diesen Modellen werden die einzelnen Teilchen aufgelöst, wobei ihre Interaktionen im Fokus der Betrachtung stehen. Hierbei kann zwischen der quantenmechanischen und molekularen Ebene unterschieden werden. Die quantenmechanische Ebene der Brennstoffzellmodellierung [5, 6] dient auf der einen Seite zur Aufklärung von fundamentalen Prozessen zwischen den kleinsten Teilchen wie der Protonen und Elektronen, mit denen zum Beispiel Alterungsmechanismen der Zelle aufgeschlüsselt werden können. Auf der molekularen Ebene [6–8] hingegen werden unter anderem die Transporteigenschaften in den Membranen oder im Katalysator untersucht.

Einige Modellierungsansätze, wie etwa die Lattice-Boltzmann-Methode [9, 10], gehören zu der Mesoskalen-Modellierung. Das Ziel dabei ist die Abbildung der Ein- oder Zweiphasenströmung in der GDL. Zur Betrachtung des Fluids in der GDL werden Berechnungen von Wahrscheinlichkeiten und Molekülgruppierungen angewendet, da das Fluid weder als Molekül noch als Kontinuum angesehen wird.

Dagegen stellt die makroskopische Modellierung die Domäne als ein Kontinuum dar. Durch den höheren Abstrahierungsgrad im Vergleich zu den vorherigen Modellebenen wird im Modell nicht mehr zwischen den einzelnen Teilchen unterschieden. Als mathematische Gleichungen zur Beschreibung der physiko-chemischen Prozesse werden Kontinuumsgleichungen verwendet. Dabei kann die Aufgabenstellung eindimensional (1D), zweidimensional (2D) oder dreidimensional (3D) sein. Die Geometriedomäne reicht dabei von der Katalysatorschicht [11, 12] über die Kanal- [13–15] und Zelldomäne [16–19] bis hin zu den gesamten Stacks [20–22]. Die zu untersuchenden Effekte sind vielfältig und beeinflussen Ladungsverhalten, Stromdichte- und Temperaturverteilungen sowie Festigkeitsanalysen.

In der Systemmodellierung wird das gesamte System mit all seinen Baugruppen betrachtet. Für das Brennstoffzellensystem sind dies neben dem Stack alle weiteren Komponenten, die zur Produktion von Strom notwendig sind. Obwohl der Stack das eigentliche Herz des Systems darstellt, sind für eine einwandfreie Stromproduktion die Komponenten für die Gaszufuhr, Wärme- und Wassermanagement und Leistungsregelung ebenso bedeutend. In der Modellierung werden jedoch die einzelnen Bauteile nicht räumlich aufgelöst; stattdessen werden Gesamtbilanzierungen verwendet. Jede der Komponenten wird in diesem Zusammenhang als eine Art „Black-Box“ betrachtet. Weiter steht im Fokus der Betrachtung der Einfluss des Bauteils auf das System, durch den sich zum Beispiel die Gesamteffizienz, Verluste sowie optimale Anordnungen berechnen lassen [23–25].

In den einzelnen Modellierungsebenen werden unterschiedliche räumliche, aber auch zeitliche Skalen betrachtet. Mit dem Anstieg der Längenskala nimmt unter anderem der Abstrahierungsgrad zu und der Detaillierungsgrad entsprechend ab, Abbildung 2.1. Die Weiterentwicklung der Rechnerkapazitäten öffnet die Möglichkeit, unterschiedliche Modellebenen miteinander zu koppeln, um ein möglichst breites Spektrum an Effekten im Modell abbilden zu können. Daraus leitet sich der Begriff „Multiskalenmodellierung“ ab, der auch in der Brennstoffzellmodellierung immer mehr an Bedeutung gewinnt [26].

Aus den vorgestellten Modellierungsebenen geht hervor, dass sich die dreidimensionale Stackmodellierung mit einer lokalen Zellauflösung von Betriebsvariablen mittels der numerischen Strömungsmechanik im Bereich der Makroskalen-Modellierung eingliedert. Darauf bezogen werden im Folgenden die aus der Literatur relevanten kontinuumsmechanischen Zell- und Stackmodelle sowie ihre Vor- und Nachteile vorgestellt.

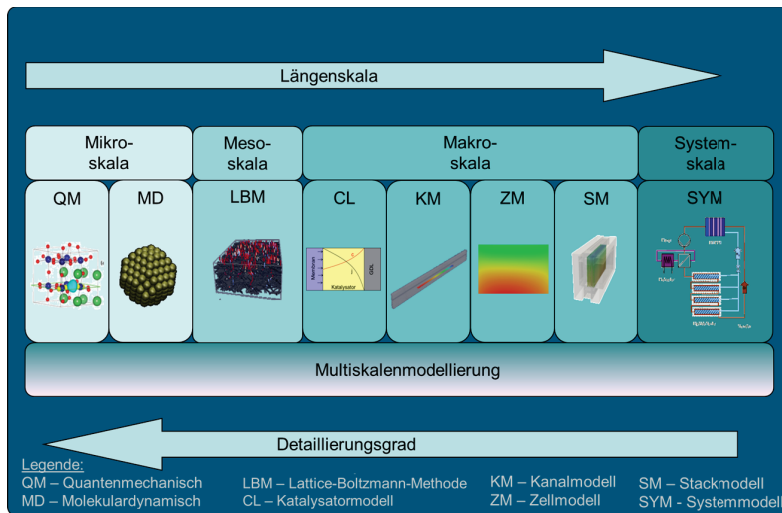


Abbildung 2.1: Modellierungsebenen - Von der Mikroebene zum System

2.2 Zellmodellierung

Zahlreiche Modelle für die Simulation von Brennstoffzellen sind in den vergangenen zwei Jahrzehnten entstanden. So bestanden die ersten Modellierungsansätze aus eindimensionalen PEFC-Modellen. Dabei standen die physikalischen und elektrochemischen Prozesse quer durch die MEA im Fokus der Untersuchungen. Durch den Gewinn an neuen Erkenntnissen nahm die Komplexität der Modelle stetig zu und die Rechnerleistung erlaubte schließlich die Modellierung von mehr als einer Dimension. Mit der Zeit stieg auch das Interesse an der HT-PEFC. So entwickelten sich aus der PEFC Modelle für die HT-PEFC, die in diesem Zusammenhang als eine Untergruppe gesehen werden kann. Folglich wird auch in der folgenden Übersicht den PEFC Modellen eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, die die Basis für HT-PEFC-Modelle bilden.

2.2.1 PEFC-Modelle

Die ersten PEFC-Modellierungsarbeiten sind auf Springer und Bernardi [27, 28] zurückzuführen, welche eindimensionale, stationäre und isotherme Modelle für die Nafion[®]-Membran entwickelten. Im Fokus ihrer Arbeiten stehen Spezieistransport und Wassermanagement. Eine spätere Arbeit von Springer et al. [29] diskutiert zudem die Katalysatornutzung.

Rowe et al. [30] wiederum erweiterte das Modell von Springer auf nicht-isotherme Betriebsbedingungen. Im Fokus der Untersuchungen standen hierbei sowohl das Wärme- und Wassermanagement der PEFC-Membran sowie die entsprechenden Auswirkungen auf die Zellleistung. Murgia [31] vereinfachte das nichtlineare Modell von Bernardi und Verbrugge [28] und machte es stabiler und schneller für numerische Berechnungen. Die Modell-Validierung erfolgte daraufhin durch Pisani et al. in [32].

Nichtstationäre, eindimensionale Modelle hingegen wie das von Wöhr et al. [33] stellten die Modellierung von transienten Betriebsbedingungen in den Mittelpunkt, u.a. betreffend der Lastwechsel oder Änderung der Durchflussrate und der damit verbundenen Membranbefeuchtung.

Mit der Einführung einer weiteren Dimension in der Modellierung war es dann möglich, komplexere Effekte und ihre Interaktion zu untersuchen. Damit wurde ermöglicht, Untersuchungen entlang des Kanals oder im Kanalquerschnitt zu betrachten und mit den Modellen 'durch die Membran' zu koppeln. Einer der ersten zweidimensionalen Modellierungsansätze der MEA wurde von Fuller et al. [34] für die Beschreibung des Spezies- und Wärmetransports innerhalb der MEA entwickelt. In diesem Zusammenhang wurde der Wärmeabtrag als ein kritischer Parameter bezüglich des Betriebs der PEFC erkannt. Aufbauend auf dem Modell von Springer et al. [27] stellten Nguyen et al. [35] das zweidimensionale Modell entlang des Kanals vor und wendeten es auf verschiedene Befeuchtungsstrategien an. Für den Wasserstoff/Luft-Betrieb müssen hierbei beide Seiten befeuchtet werden, um die Ohm'schen Verluste so weit wie möglich zu minimieren. Besonders bei hohen Stromdichten ($> 1 \text{ A/cm}^2$) stellen die Ohm'schen Verluste einen hohen Anteil der Gesamtverluste dar. Ein weiteres zweidimensionales Modell entlang des Kanals ist dasjenige von Dannenberg et al. [36]. Hier wurde die Katalysatorschicht mit dem Agglomerat-Ansatz modelliert. Das Modell war in der Lage, parallel mehrere Effekte zu erfassen, wie etwa die Zelleistung, den Ohm'schen Widerstand, das Wasserprofil in der Membran oder die Strom- und Temperaturverteilung entlang des Kanals. Schließlich wurde das erste vollständige zweidimensionale Modell von Gurau et al. [37] vorgestellt. Die Transportgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Spezies wurden auf die gesamte 'Sandwich-Struktur' der MEA und die dazugehörigen Gaskanäle angewandt. Der Vorteil dabei besteht darin, dass nur Parameter in das Modell eingehen, die auch in der realen Zelle ermittelt werden können. Es müssen somit keine Annahmen über die Stromdichte- oder Speziesverteilung getroffen werden, wie es bis dahin üblich war. Wang et al. [38] präsentierten das erste zweidimensionale Modell entlang des Kanals mit einer Zweiphasenströmung und einem Mehrkomponenten-Gasgemisch basierend

auf der numerischen Strömungsmechanik. Die Schwelle zwischen der Ein- und Zweiphasenströmung wird von der Stromdichte bestimmt. Sobald sich die Zelle im Betriebsregime oberhalb der kritischen Stromdichte befindet, entsteht das erste flüssige Wasser in der porösen Kathode. Das vorgestellte Modell ist in der Lage, die Entstehung der flüssigen Phase vorherzusagen und somit den Einfluss auf die elektrochemischen Prozesse in der Elektrode zu untersuchen. Ein bedeutender Nachteil des Modells ist darauf zurückzuführen, dass es nicht möglich ist, die Effekte der Zweiphasenströmung unter dem Kanal und Steg voneinander zu unterscheiden. Diese Limitierung ist jedoch modellbedingt. Um dieses Problem zu bewältigen, entwickelten West und Fuller [39] das zweidimensionale Modell im Kanalquerschnitt. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Vergrößerung der Stegbreite einen starken Einfluss auf den Wassergehalt in der Membran hat. Präzisere Aussagen lassen sich jedoch aufgrund der Vernachlässigung der Wärmeeffekte nicht machen. Kulikovskiy entwickelte in [40] ein quasi-dreidimensionales Modell für ein Mäander-Flowfield. Der Massentransport in der Katalysatorschicht zusammen mit Verarmungseffekten entlang des Mäanderkanals wurden dabei in Betracht gezogen. Die Reaktionsrate ist jedoch nicht gleichmäßig entlang der Katalysatorschicht verteilt, sondern unter dem Kanal ist die Reaktionsrate und damit auch die Stromdichte höher als unter dem Steg.

Das erste dreidimensionale CFD-Modell wurde von Dutta et al. in [15] entwickelt. Das Geometriemodell besteht hier aus einem geraden Einzelkanal sowie der Gas-Diffusions-Schicht für Anode und Kathode. Weiterhin wurden die elektrochemischen Modellgleichungen mit den Transportgleichungen der kommerziellen Software Fluent gekoppelt. Das resultierende Modell ermöglicht es, die Transporteffekte sowohl entlang des Kanals als auch im Kanal-Querschnitt zu untersuchen. Die Simulationsergebnisse sagen dann eine homogenere Stromdichteverteilung voraus, wenn die GDL mitberücksichtigt wird. Die GDL stellt dabei einen Strömungswiderstand, senkrecht zur Hauptströmungsrichtung, dar. Es handelt sich um eine Art Strömungsverteilung im Kanal. Eine weitere Schlüsselrolle der GDL liegt im Elektronentransport zwischen der Elektrode und der Bipolar-Platte. Zahlreiche dreidimensionale CFD-Modelle vernachlässigen den Elektronentransport mit der Annahme, dass sowohl die GDL als auch die Bipolar-Platten eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit verfügen. Meng und Wang [41] zeigten an einem Ein-Kanal-Modell mit Ein-Phasenströmung, dass die elektrische Leitfähigkeit der GDL einen starken Einfluss auf die Stromdichteverteilung und ihren absoluten Wert hat. Der Grund hierfür liegt in der bis zu zwei Größenordnungen kleineren effektiven Leitfähigkeit der GDL im Vergleich zur Bipolar-Platte. Ohne die Elektronen-Transport-Effekte ist die größte Stromdichte unmittelbar un-

ter den Kanälen zu erwarten, da die Reaktantenzufuhr dort am schnellsten geschieht. Bei Berücksichtigung des 'in-plane-Widerstands' der GDL kommt es zu einer Verschiebung der maximalen Stromdichte zum Bereich der Kanalränder. Diese Gebiete bieten den besten Kompromiss zwischen der Weglänge für Elektronen und Reaktanten. Weiterhin wurde in [42] der Einfluss der Leitfähigkeit von Bipolar-Platten auf die Stromdichteverteilung entlang der Strömungsrichtung untersucht. Daraus lässt sich ableiten, dass eine geringere elektrische Leitfähigkeit Potenzialunterschied entlang des Kanals zulässt, was wiederum eine Glättung des Stromdichteprofiles verursacht.

Noch höhere Ansprüche an die Rechnerkapazität in dreidimensionalen Modellen stellt die Zwei-Phasenströmung und nichtstationäre Modellierung. Sie ermöglicht die Untersuchung von Effekten durch flüssiges Wasser sowie transiente Effekte beim Lastwechsel, um damit eine vollständige Information in der dreidimensionalen Geometrie zu bieten [43, 44]. Solche vollständigen dreidimensionalen Modelle können für die praktische Auslegung von neuen Designs von großem Nutzen sein. Eine detaillierte Übersicht über weitere PEFC-Modellierungsarbeiten ist unter anderem in [45, 46] zu finden.

Die meisten elektrochemischen Modelle sind heute mit CFD Softwarepaketen gekoppelt. Einige von ihnen bieten fertige Module an, während andere wiederum die Möglichkeit bieten, eigene mathematische Modelle zu implementieren. Die am häufigsten verwendeten Softwarepakete sind Fluent [47], CFX [48], COMSOL Multiphysics [49], STAR-CD [50] und CFD-ACE+ [51]. Eine weitere, vielversprechende Alternative bietet die frei zugängliche Software OpenFoam, die aus flexiblen Modulen besteht und einen unmittelbaren Eingriff in den Source-Code erlaubt [52, 53].

Katalysatorschichtmodellierung

Die vorgestellten PEFC-Modelle sind bezüglich ihrer Dimension aufgeteilt zwischen ein-, zwei- oder dreidimensionalen Modellen. Die einzelnen Modelle können dabei jedoch auf unterschiedlichen Ansätzen für die Katalysator-Modellierung basieren. Daraus lassen sich drei Hauptansätze ableiten: das Agglomerat-Modell, das Diskretes-Volumen-Modell und das Dünnschichtmodell.

Das Agglomeratmodell stellt den höchsten Detaillierungsgrad in der Modellierung der Katalysatorschicht dar [54, 55]. Die Katalysatorschicht wird in diesem Zusammenhang als Agglomeration von vielen einzelnen Clustern modelliert. Diese Cluster bestehen aus Kohlenstoff- und Platinpartikeln und sind in das Elektrolyt-Material vollständig eingetaucht. Hierbei sind die Agglomerate häufig sphärisch geformt. Die erforderlichen Parameter zur Modellierung

können durch mikroskopische Analysen der MEA erhalten werden, während der Agglomerat-Radius als Fit-Parameter beibehalten wird. Eine Übersicht der verschiedenen Literaturwerte des Agglomerat-Radius ist in Dobson et al. [56] dokumentiert. Die aufwändige Struktur erlaubt dabei die Erfassung zahlreicher Effekte im Modell, darunter zum Beispiel den Gas-transport zwischen den Poren, das Lösen der Spezies in der Elektrolyt-Phase, Diffusion und die Reaktion der gelösten Spezies im Agglomerat. Zusätzlich kann auch der Protonen-transport im Elektrolyten und der Elektronentransport im Kohlenstoff modelliert werden.

Das Diskrete-Volumen-Modell [57–59] ist dem Agglomerat-Modell ähnlich, enthält jedoch einige bedeutende Vereinfachungen. So wird die Katalysatorschicht geometrisch in das Modell einbezogen, die einzelnen Agglomerat-Strukturen jedoch werden nicht aufgelöst. Stattdessen wird der Katalysator als isotropes und homogenes Kontinuum angenommen. Dies hat zur Folge, dass beispielsweise die Diffusion der Reaktanten im Ionomer nicht berücksichtigt werden können.

Das Dünnschichtmodell von [60, 61] modelliert die Katalysatorschicht zwischen der GDL und der Membran als eine unendlich dünne Wand, ohne dabei auf die innere Katalysator-Struktur näher einzugehen. Die Katalysatorschicht wird als Randbedingung für die Quell- und Senkterme definiert. Durch das Vernachlässigen der inneren Struktur des Katalysators können auch demzufolge die damit verbundenen Transporteffekte nicht berücksichtigt werden.

Das Agglomerat-Modell ist das detaillierteste der Modelle, während das Dünnschichtmodell dasjenige ist mit dem höchsten Abstrahierungsgrad, was sich wiederum positiv auf den Rechenaufwand auswirkt. Das Diskrete-Volumen-Modell hat den Vorteil, dass es die Katalysatorschicht zwar mit in das Modell einbezieht, jedoch im Gegensatz zum Agglomerat-Modell nicht auf aufwändige mikroskopische Messungen angewiesen ist, die nicht in allen Fällen eine eindeutige Aussage zulassen. Beispielsweise haben Dobson et al. [56] den Radius des Agglomerats von 200 nm festgestellt, welcher jedoch schwer aus der beigefügten mikroskopischen Aufnahme zu ermitteln ist.

Ein Vergleich der drei Modellierungs-Ansätze an einem Ein-Kanal-Modell wurde von Harvey et al. [62] unternommen. Daraus geht hervor, dass das Dünnschichtmodell die größten Zellspannungen, d.h. die kleinsten Verluste, entlang der gesamten Kennlinie voraussagt. Die Ursache dafür liegt im Modell begründet. So können durch die fehlende Katalysatorschicht die Ohm'schen Verluste sowie Massentransportverluste auf Grund kleinerer Porosität nicht modelliert werden. Das Diskrete-Volumen-Modell wiederum beinhaltet diese Effekte, berücksichtigt jedoch nicht die Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyten.

Ein weiteres wichtiges Merkmal des Dünnschichtmodells ist der vergleichsweise steilere

Stromdichtegradient entlang des Kanals. Die Stromdichte wird im Vergleich zu den anderen beiden Modellen am Kanaleingang überschätzt und am Kanalausgang unterschätzt. Dieser Effekt lässt sich durch die Erhöhung der Reaktionskinetik aufgrund einer höheren effektiven Katalysatorfläche erklären. Die gesamte dreidimensionale physikalische Morphologie des Katalysators wird hier als zweidimensionale Ebene dargestellt, um die Zufuhr von Reaktanten zu erleichtern. In der Nähe des Kanaleingangs ist somit die Konzentration von Reaktanten am höchsten und durch die fehlende dreidimensionale Katalysator-Struktur wiederum kommen elektrochemische Reaktionen leicht zustande. Dies schlägt sich dementsprechend in der höheren Stromdichte nieder. Durch den höheren Verbrauch am Eingang stehen jedoch weniger Reaktanten für den Ausgangsbereich zur Verfügung, was sich durch eine geringere Stromdichte in dieser Region äußert. Ein ähnlicher Effekt kommt zustande, wenn die GDL, wie bereits in [15] diskutiert, nicht im Modell berücksichtigt wird. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich das Agglomerat-Modell mit den heutigen Rechenkapazitäten eher für Kanal- und Zelluntersuchungen eignet, während die Vorteile des Dünnschichtmodells auf eine geeignetere Verwendung für Stacksimulationen schließen lässt.

2.2.2 HT-PEFC-Modelle

Die Polymer-Elektrolyt-Membranen mit Nafion[®] weisen einige Nachteile auf, wie zum Beispiel das aufwändige Wassermanagement, Gasbefeuchtung oder die niedrige CO-Verträglichkeit aufgrund der niedrigen Betriebstemperaturen. Mit der Erhöhung der Betriebstemperatur kann die CO-Verträglichkeit wesentlich verbessert werden. Dafür müssen allerdings andere Membran-Materialien statt des Nafions[®] verwendet werden [63]. Aus diesen Überlegungen heraus wurde die Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran (HT-PEFC) mit der Phosphorsäure dotierten Polybenzimidazole (PBI)-Membran entwickelt. Nun kommen auch Reformat-Gase aus Mittel-Destillaten als Brennstoffe in Frage, ohne dass das CO mittels Feinreinigung aus dem Gas entfernt werden muss. Die Anwesenheit von CO in der Brennstoffzelle sorgt dabei für die Blockade des Katalysators und reduziert damit die Zelleistung. Die CO-Vergiftungseffekte sind dagegen bei erhöhten Temperaturen weniger ausgeprägt. Aus diesem Grund eignet sich die HT-PEFC in besonderer Weise für den Reformat-Betrieb, da sie bei einer Betriebstemperatur von 160 °C näherungsweise 1 % an CO vertragen kann, im Vergleich zu einer CO-Toleranz von 50 ppm bei PEFCs.

Aus Modellierungssicht stellt die HT-PEFC eine besondere PEFC dar, welche lediglich eine Ein-Phasenströmung aufgrund höherer Betriebstemperaturen (150 - 200 °C) aufweist. Eine weitere Vereinfachung besteht darin, dass die HT-PEFC-Membranen ihre ionische

Leitfähigkeit durch die Phosphorsäure erhalten. Daher kann auf die Befeuchtung der Gase verzichtet werden. Der Wasseranteil in der Phosphorsäure spielt zwar eine Rolle, ist jedoch nicht von primärer Bedeutung und kann im ersten Modellansatz vernachlässigt werden [64]. Die ersten mathematischen Modelle für die HT-PEFC sind auf Cheddie et al. [65] zurückzuführen. Die simulierte Kennlinie zeigt dabei gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Kennlinien. Weiterführende Arbeiten derselben Autorengruppe führten zu einer kontinuierlichen Verbesserung der HT-PEFC-Modelle. In [66] wurde die Gaslöslichkeit in der Phosphorsäure-dotierten PBI-Membran sowie die Blockierung des Katalysators durch die Phosphorsäure untersucht. Als wichtige Ergebnisse dieser Untersuchung können zum Einen die signifikanten Transportlimitierungen aufgrund der erschwerten Diffusion durch die Phosphorsäure und andererseits die Nutzung von lediglich 1 % der Katalysatoroberfläche aufgeführt werden.

Das semi-analytische Modell [67] dagegen ermöglicht die Umwandlung des bisherigen Agglomerat-Modells in ein Dünnschichtmodell sowie die Kopplung mit der kommerziellen CFD Software, wodurch die Rechneranforderungen stark reduziert werden. Zudem zeigen die Ergebnisse der Polarisationskurve und der Speziesverteilung eine gute Übereinstimmung mit denen aus dem detaillierten dreidimensionalen Modell [68].

Ein zweidimensionales Agglomerationsmodell für isothermale Betriebsbedingungen wird von Sousa et al. [69] vorgestellt. Das Modell ermöglicht die Beschreibung aller wichtigen Effekte im Kanal sowie in der MEA. Lediglich die Crossover-Effekte von Gasen durch die Membran wurden vernachlässigt. Der Zwischenraum zwischen den Agglomeraten ist mit einer Mischung aus dem Elektrolyten und Polytetrafluoroethylene (PTFE) gefüllt. Im Fokus der Untersuchungen standen die Auswirkungen der Katalysatoreigenschaften auf die Zellleistung. Ähnlich wie in [66] wurde festgestellt, dass die effektive Nutzung des Katalysators sehr gering ist. Das Modell kann hilfreich sein für die Bestimmung des optimalen Gehaltes an Phosphorsäure. Weiterhin wurden im Modell die CO-Vergiftungseffekte mitberücksichtigt. Die gleichen Gruppe von Autoren erweiterte das Modell schließlich für nicht-isotherme Betriebsbedingungen [70]. Die elektrochemischen Gleichungen für das Agglomerationsmodell wurden in die kommerzielle CFD-Software COMSOL implementiert. Im Fokus der Untersuchungen standen Effekte entlang des Kanals und im Kanalquerschnitt. Aufgrund des zweidimensionalen Modells mussten die Effekte in separaten Geometrien untersucht werden. Ein Vergleich zum vorherigen Modell mit isothermalen Betriebsbedingungen ergab jedoch, dass nicht-isotherme Modelle eine höhere Zelleistung vorhersagen. Dieser Effekt kann als Folge des Temperaturanstiegs, besonders beim Betrieb in Bereichen höherer Stromdichten, betrachtet werden. Darauf aufbauend wurde ein dynamisches, nicht-

isothermales Modell entwickelt und in [71] vorgestellt. Darin wurden vornehmlich die Eigenschaften der Doppelschicht beim schrittweisen Lastwechsel untersucht. Es ließ sich in diesem Zusammenhang feststellen, dass beim Lastwechsel ein Überschwingen der eingestellten Stromdichte folgte. Die Ursache dafür liegt in der verzögerten Anpassung der Sauerstoffkonzentration. Dieser Effekt verschwand jedoch, sobald die Kapazität der Doppelschicht erhöht wurde. Durch die Modellmodifizierung konnten zudem auch Alterungseffekte wie der lokale Verlust der Phosphorsäure aus dem Katalysator sowie das Sintern der Platinpartikel mitberücksichtigt werden. Aus den Simulationen folgte, dass das Sintern von Platin eine dominante Rolle bezüglich der Alterung spielt, insbesondere in den ersten 300 Betriebsstunden. Diese Beobachtungen sind auch im Einklang mit früheren Untersuchungen von [72]. Eine detaillierte Modellbeschreibung sowie eine Bestimmung der verwendeten Modell-Parameter ist in [49] zu finden.

Die Steigerung der Rechnerleistung ermöglichte eine Berechnung von HT-PEFC Modellen mit immer komplexeren physiko-chemischen Modellierungen. Ein dreidimensionales CFD-Modell zur Darstellung eines Kanal-Modells bei nicht-isothermalen Betriebsbedingungen wird von Peng und Lee [73] vorgestellt. Eine Erweiterung des Modells für nicht-stationäre Effekte wie beispielsweise das Überschwingen der Stromdichte beim Lastwechsel wird ebenfalls von Peng et al. [74] beschrieben (ähnlich zu [71]). Numerische und experimentelle Untersuchungen für die HT-PEFC mit den kommerziellen BASF-MEAs werden dagegen von Ubong et al. in [75] vorgestellt. Es ist zu beobachten, dass bei höheren Stromdichten die BASF MEAs keine signifikanten Transportlimitierungen aufweisen. Ein Kritikpunkt jedoch ist, dass die experimentellen Untersuchungen an einer Einzelzelle von 45 cm^2 vorgenommen wurden, während die Geometriedomäne im Modell aus einem einzelnen geraden Kanalsegment besteht.

Ein dreidimensionales Modell für das gesamte Zellflowfield mit einer aktiven Fläche von 50 cm^2 wird von Lobato et al. in [16] vorgestellt. Eine Vereinfachung des Modells besteht darin, dass nur das Kathodenflowfield betrachtet wurde, während die Anodenseite vernachlässigt wurde. Da es sich um einen Wasserstoff / Luft-Betrieb handelt, ist diese Vereinfachung jedoch nachzuvollziehen. Unter der Annahme, dass die Membran für Gase undurchlässig ist, liegt der Wasserstoffanteil auf der Anode stetig bei 100 %. Die elektrochemischen Gleichungen wurden anschließend in die CFD-Software COMSOL implementiert. Im Fokus der Untersuchungen standen drei unterschiedliche Flowfield-Geometrien: Mäander-, Parallel- und Füßchen-Flowfield. Die schlechtesten Eigenschaften in Bezug auf die Sauerstoffzufuhr an die aktive Fläche zeigte das Parallel-Flowfield auf. Dies hatte eine stark inhomogene Stromdichteverteilung in Bereichen zur Folge, in denen eine unzureichende Sauerstoffkonzentra-

tion vorlag. Ein Grund dafür liegt in der Auslegung des Zell-Manifolds, dessen Geometrie für die gleichmäßige Versorgung aller Kanäle nicht optimal ist. Siegel et al. präsentierten ein weiteres dreidimensionales CFD-Modell mit der Software COMSOL [76]. Die Katalysatorschicht wurde hierbei mit dem Agglomerat-Modell dargestellt. Das Modell beinhaltet eine temperaturabhängige Leitfähigkeit der Phosphorsäure. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten für den Temperaturbereich 150 - 160 °C wurde erreicht.

Es existieren auch alternative Modellierungsansätze ohne Kopplung mit einer CFD-Software. So wurde beispielsweise die Modellierung der Polarisationskurve mittels künstlicher neuronaler Netzwerke von Lobato et al. in [77] vorgestellt, während die analytische Modellierung von einer HT-PEFC in [78, 79] präsentiert wurde.

Kulikovsky et al. [78] hat die Ermittlung von Transport-Parameter für die HT-PEFC aus experimentellen Kennlinien anhand eines zwei-Stufen Verfahrens beschrieben. Hierbei basiert das HT-PEFC-Modell auf dem bereits vorgestellten analytischen PEFC-Modell [80]. Weiterhin entwickelte Shamradina et al. [79] ein pseudo-zweidimensionales Model mit integrierten Crossover-Effekten für die HT-PEFC MEA. Es zeigte sich jedoch, dass die Crossover-Effekte nur eine Rolle in kleinen Stromdichtebereichen spielen. Eine Übersicht der HT-PEFC-Modellierungsarbeiten wurde von Reimer in [81] zusammengestellt.

2.2.3 CO-Effekte

Es existieren sowohl PEFC- als auch HT-PEFC-Untersuchungen und Modelle für den Reformatbetrieb. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, besteht einer der Hauptvorteile der HT-PEFC aus der hohen CO-Verträglichkeit als Folge erhöhter Betriebstemperaturen. Die meisten heute existierenden HT-PEFC-Modelle sind vornehmlich für den Wasserstoff / Luft-Betrieb ausgelegt und beschreiben nicht die CO-Vergiftungseffekte. Im realen Reformat / Luft Betrieb, dem eigentlichen Einsatzbereich der HT-PEFC, spielen die CO-Effekte dagegen eine wichtige Rolle, so dass ihnen an dieser Stelle daher eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird.

Die ersten experimentellen Untersuchungen der CO-Vergiftung an einer PAFC-Halbzelle wurden von Vogel et al. [82] und Dhar et al. [83] vorgenommen. Der Mechanismus der CO-Vergiftung basiert auf der Adsorption des Kohlenmonoxids auf der Platin-Oberfläche. Dadurch wird der bereits adsorbierte Wasserstoff durch Kohlenmonoxid im Verhältniss 1:1 ersetzt. Der Bedeckungsgrad des Katalysators durch CO wurde in Zusammenhang mit verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei sich ein linearer Zusammenhang nach $\ln \frac{c_{CO}}{c_{H_2}}$ darstellte. Daraus ließ sich ein allgemeines mathematisches Modell für den Bedeckungs-

grad, als Funktion der Temperatur und CO-Konzentration für den Temperaturbereich 110 - 190 °C ableiten.

Springer et al. [84] präsentierte eines der ersten elektrochemischen Modelle für den Reformat / Luft-Betrieb in einer PEFC. Das Modell berücksichtigt die Effekte Wasserstoff-Adsorption und -Desorption, Wasserstoff-Oxidation, CO-Adsorption und -Desorption sowie die CO-Elektrooxidation. Ehteshami et al. [85] untersuchten weiterhin die Effekte von Reformat auf unterschiedliche Katalysatoren der PEFC bei Verwendung eines zweidimensionalen Ein-Phasen-CFD-Modells. Das Modell war in der Lage, die gemessenen Effekte durch CO zu beschreiben. Meland und Kjelstrup zeigten mit Hilfe der elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie (EIS) Experimente an einer PEFC, dass das adsorbierte CO einen starken Einfluss auf den Ladungsübergang-Schritt auf der Anodenseite hat [86]. Zusätzlich bindet sich das CO auf der porösen GDL-Struktur und blockiert damit die Diffusion von Wasserstoff zum Katalysator. Das und Berry [87] untersuchten die Zelleistung einer HT-PEFC für unterschiedliche Temperaturen: 140 °C, 160 °C und 180 °C. Daraus folgte in [83], dass bei höheren Temperaturen auch ein höherer CO-Anteil im Gasstrom toleriert wird. Bei Betriebstemperaturen von 180 °C und höher können sich so bis zu 5 % CO im Gasstrom befinden, ohne dass eine Leistungsminderung zu beobachten ist. Weitergeführt würde dies bedeuten, dass höhere Betriebstemperaturen in der HT-PEFC realisierbar sind, so dass das Reformat-Gas nach dem Reformier und darauffolgenden Shift-Stufe ohne vorherige CO-Abtrennung eingesetzt werden kann.

Modestov et al. [88] untersuchten die Elektrooxidation von CO an Platin- und Platin-Ruthenium-Katalysatoren in PBI/H₃PO₄-Systemen. Hier zeigten die Untersuchungen, dass ein Platin-Ruthenium-Katalysator auf der Anode hinsichtlich der CO-Vergiftung geeigneter ist als ein reiner Platin-Katalysator. Bei kleineren Temperaturen werden diese Unterschiede noch ersichtlicher, wobei ein mildernder Effekt auf die CO-Vergiftung durch die Befeuchtung der Gase aufgezeigt werden konnte. Das CO-Modell von Bergmann et al. [89] beschreibt die temperatur- und zeitabhängige Adsorption und Desorption von CO und H₂ auf dem Katalysator. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Phosphorsäure-Schicht im Katalysator einen starken Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Kennlinie hat. Weiterhin wurde dargestellt, dass die CO-Vergiftung im untersuchten Temperaturbereich zu 100 % reversibel ist und die Zelle schon 20 Minuten nach Beenden der CO-Zufuhr ihre ursprüngliche Leistungsfähigkeit erreicht. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen hinsichtlich der Bedeutung der Phosphorsäure-Schicht kommt Mamlouk et al. [90]. Zusätzlich ergab seine Untersuchung, dass kleinere Mengen an PBI auf der Anodenseite toleriert werden können, während sie auf der Kathodenseite gänzlich zu vermeiden sind.

Das erste dreidimensionale CFD-Modell für die HT-PEFC im Reformat / Luft-Betrieb wurde von Jiao et al. [91] vorgestellt. Bei Verwendung eines Ein-Kanal-Segments konnte unter anderem berechnet werden, dass die CO-Konzentration unter den Stegen höher ist als unter den Kanälen sowie entlang des Kanals ansteigt. Korsgaard et al. [92] stellte schließlich ein halb-empirisches Modell für die HT-PEFC im Reformat / Luft-Betrieb vor. Ziel war es, hier das entwickelte Modell für Systemsimulationen einzusetzen.

2.3 Stackmodellierung

Wie aus den vorherigen Abschnitten hervorgeht, ist die Brennstoffzellmodellierung bereits auf der Zellebene rechnerisch sehr anspruchsvoll. Sehr oft werden nur kleine Segmente der Geometrie modelliert und untersucht oder es werden, wie im Fall von Zell-Flowfields, starke geometrische Vereinfachungen eingeführt. Einer der wichtigsten limitierenden Faktoren ist die begrenzte Rechnerkapazität. Dies hat zur Folge, dass sich die Modellierungsstrategie für die Zellebene nur schwer auf einen Stack übertragen lässt.

Trotz dieser limitierenden Faktoren bleibt die Stackmodellierung eine wichtige Aufgabe, um gleichzeitig verschiedene Effekte und ihr Zusammenspiel abbilden zu können. Daraus lässt sich die Frage ableiten, wie komplette Stacks mit dem heutigen Stand der Technik simuliert werden können. So haben im Laufe der Zeit verschiedene Modellierungsstrategien ihren Einsatz gefunden, welche mit der stetigen Erhöhung der Rechnerkapazitäten kontinuierlich weiterentwickelt wurden.

Ein Modellierungsansatz besteht beispielsweise darin, eine Wiederholeinheit wie etwa eine Zelle zu simulieren und durch die Multiplikation der Zellen ein Stackmodell zu erhalten. Mit dieser Strategie simulierten Park et al. [93] einen 20-Zellen-PEFC-Stack mit 140 cm² aktiver Fläche im instationären Betrieb. Das Modell war hierbei in der Lage, unterschiedliche Zellspannungen sowie die Temperaturverteilung entlang des Stacks vorherzusagen. Dabei wurden auch Zwei-Phasen-Effekte in der GDL mitberücksichtigt. Es ist jedoch anzumerken, dass eine räumliche Verteilung der Temperatur auf der Zellebene nicht berücksichtigt wurde. Aus der Simulation folgte pro Zelle ein Temperatur- und Spannungswert.

Für die SOFC-Modellierung wurde von Roos et al. [94] in zwei Stufen ein zweidimensionales Stackmodell mithilfe einer CFD-Software entwickelt. In diesem Zusammenhang wurden zuerst alle Wiederholeinheiten detailliert sowie dreidimensional abgebildet und simuliert, um korrekte Werte für effektive Transportparameter zu erhalten. Auf diese Weise konnten komplexe Strukturparameter in vereinfachte effektive Parameter umgewandelt werden. Im

zweiten Schritt wurden die berechneten Parameter in ein zweidimensionales Stackmodell eingesetzt.

Ein weiterer klassischer Vereinfachungsansatz stellt das Ausnutzen der Symmetrieebenen dar. Auf diese Weise haben Verda et al. [20] einen 15-Zellen-MCFC-Stack numerisch modelliert. So war aufgrund der rotationssymmetrischen Geometrie ein Viertel der Stackgeometrie für die Simulation ausreichend.

Froning et al. [95] haben für die Modellierung von großen SOFC-Stacks mit 60 Zellen und 400 cm^2 aktiver Fläche einen neuartigen Ansatz entwickelt, das sogenannte Dreivolumen-Modell. Dabei wurden Anode und Kathode in der Simulationssoftware Fluent räumlich voneinander getrennt. Zudem wurden die beiden virtuellen Volumina mit einer Fluent-Funktion wie „linked meshes“ miteinander gekoppelt mit dem Ziel, die getrennten Anoden- und Kathoden-Volumina zu koppeln. Gegen diese Methode spricht jedoch, dass das Ergebnis keine Auflösung auf der Zellebene lieferte.

Um größere Stacks erfolgreich simulieren zu können und trotzdem eine ausreichende Auflösung auf der Zellebene zu erhalten, bietet sich der „Poröse Volumen-Ansatz“ an. Die Idee dahinter ist, dass Kanäle und Stege zu einem homogenen porösen Volumen zusammengefasst werden mit dem Ergebnis, dass das neue Material die daraus gemittelten Eigenschaften aufweist. Mit diesem Ansatz wurden bereits PEFCs [96] mit sechs Zellen und einer Aktivfläche von 8 cm^2 sowie SOFCs [97] und SOECs [98] mit jeweils 60 Zellen und einer Aktivfläche von 64 cm^2 modelliert. Mit diesem Ansatz wurden auch die bis heute einzigen HT-PEFC Stackmodelle aus fünf elektrochemischen und fünf Kühlzellen mit einer aktiven Fläche von 200 cm^2 von Kvesić et al. [99, 100] sowie in der Arbeit von Lüke et al. [101] simuliert und erfolgreich validiert. Diese Arbeiten sind im Rahmen der vorliegenden Dissertationsschrift entstanden.

Die sogenannte „straight-forward“ Methode wurde schließlich durch die Weiterentwicklung der Rechnerkapazitäten ermöglicht. Dabei werden alle Zellen explizit modelliert und durch den Stackmanifold miteinander verbunden. Vorteil dabei ist, dass weniger Abstrahierungen erforderlich sind. In [102] wird ein dreidimensionales PEFC-Stackmodell für portable Anwendungen vorgestellt, wobei der Stack aus sechs Zellen besteht und die aktive Fläche 30.87 cm^2 beträgt. Bereits zu diesem Zeitpunkt waren $\approx 4.8 \cdot 10^6$ Rechenelemente für die Stackvernetzung erforderlich. Le et al. [103] hat auf die gleiche Weise einen Drei-Zellen-Stack mit der aktiven Fläche von 1.26 cm^2 pro Zelle simuliert. Trotzdem wird ersichtlich, dass erst zu einem zukünftigen Zeitpunkt alle physiko-chemischen Prozesse in großen Stacks mit der „straight-forward“ Methode berechnet werden können. Daher ist es sinnvoll, Vereinfachungen und Abstrahierungen von Modellen immer dann einzuführen, wenn sie

den zu untersuchenden Haupteffekt nicht verfälschen. Als Beispiel dafür können die Untersuchungen des Stackmanifolds von Chang et al. in [104] aufgeführt werden, wobei auf die Auflösung der einzelnen Zellen oder die Simulation mit einer Teilauflösung wie von Cheng et al. [105] verzichtet wurde.

Eine weitere Gruppe von Stackmodellen basiert auf der nulldimensionalen Modellierung ohne räumliche Auflösung [92, 106, 107]. Solche Modellansätze werden nur in der Systemmodellierung angewandt und werden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht näher diskutiert.

Abschließend lässt sich feststellen, dass eine detaillierte Simulation von großen Brennstoffzellen-Stacks im kW-Bereich nicht ohne weiteres möglich ist. Die Gründe hierfür liegen in den limitierten Rechnerkapazitäten sowie der begrenzten Parallelisierung von kommerziellen Software-Paketen. Dadurch liegt bis heute nur eine überschaubare Anzahl an Stackmodellierungsarbeiten vor. Um die aufgeführten technischen Einschränkungen zu umgehen, ist u.a. die Entwicklung von Modellen mit einem höheren Abstrahierungsgrad möglich. Solch ein Ansatz wurde ebenfalls für die Modellierung von HT-PEFC-Stacks in der vorliegenden Arbeit verfolgt. Dieses Vorgehen erfordert zwar einen geringeren Rechenaufwand, führt jedoch zu einer Abstrahierung sowie physikalisch nachvollziehbaren Vereinfachungen in der Modellierung. Das Problem ist demzufolge oft in mehrere Teile oder Rechenschritte zu unterteilen, wobei die Schwerpunkte dabei auf den wesentlichen und globalen Effekten im Stack liegen. Weiterhin müssen hierfür ebenfalls die entsprechenden Strömungsgleichungen auf korrekte Weise hinzugezogen werden, welche im folgenden Kapitel im Detail beschrieben werden.

3 Strömungsmodellierung

Aus den vorgestellten PEFC- und HT-PEFC-Modellen geht deutlich die Komplexität und Breite der elektrochemischen und Transportphänomene hervor, welche mit verschiedenen Zeit- und Raumskalen gekoppelt sind. Auf der makroskopischen Ebene lassen sich zahlreiche Effekte durch die Kopplung von elektrochemischen und Strömungsgleichungen erfolgreich abbilden. Im folgenden Abschnitt werden die strömungsmechanischen Erhaltungsgesetze sowie die Grundlagen der numerischen Berechnungsverfahren dargestellt. Ausgehend von dem Reynolds-Transporttheorem werden die einzelnen Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Spezies abgeleitet. Dieser Satz an Gleichungen bildet das mathematische Fundament für die numerische Strömungssimulation.

3.1 Reynolds-Transporttheorem

Die physikalischen Eigenschaften und Größen können durch Skalare wie Temperatur T , Druck p , Dichte ρ oder Vektoren wie Geschwindigkeit \mathbf{v} und Beschleunigung \mathbf{a} , abgebildet werden. Weiterhin wird zwischen massenabhängigen (extensiven) und masseunabhängigen (intensiven) Größen bzw. Eigenschaften unterschieden.

Für die Beschreibung von Strömungsvorgängen ist die Kenntnis der zeitlichen (t) und räumlichen (x, y, z) Änderungen einer beliebigen Größe ϕ von besonderer Bedeutung. Die Änderung dieser Größe ϕ mit der Zeit lässt sich durch zwei Ansätze beschreiben [108].

Die erste davon, die Lagrange-Beschreibung, wird gewöhnlich bei der Bewegungsanalyse von Festkörpern angewendet, bei welcher immer ein und dieselbe Masse entlang ihrer Bahn verfolgt wird. Dafür muss die Funktion der Bahn bekannt sein, woraus sich durch die zeitliche Ableitung die gesuchte Größe wie beispielsweise die Geschwindigkeit oder Beschleunigung einfach berechnen lässt.

Für die Strömungsmechanik erweist sich dieser Ansatz als ungeeignet, da ein bestimmtes Fluidteilchen entlang seiner gesamten Bahn nicht verfolgt werden kann. Um dieses Hindernis zu umgehen, bietet sich die Euler'sche Betrachtungsweise an. Hierbei wird die Änderung einzelner Größen in einem festgehaltenen Kontrollvolumen beobachtet, jedoch auf Kosten einer komplexeren mathematischen Notation.

Im gewählten Kontrollvolumen müssen die physikalischen Erhaltungsgesetze für die intensive Größe ϕ gewährleistet sein, wobei ϕ eine universelle Größe darstellt. Ihre dazugehörige extensive Größe Φ ergibt sich aus dem Integral über das gewählte Kontrollvolumen [109]:

$$\Phi = \int_V \rho \phi dV \quad (3.1)$$

Die Erhaltung der extensiven Größe Φ über die Zeit kann mittels der Euler'schen Betrachtungsweise als Summe der lokalen (zeitlichen) und konvektiven (räumlichen) Änderungen ausgedrückt werden:

$$\frac{d}{dt} \Phi = \frac{d}{dt} \int_V \rho \phi dV + \int_S \rho \mathbf{v} \phi \cdot \mathbf{n} dS \quad (3.2)$$

Die Gleichung (3.2) ist auch als Reynolds-Transporttheorem bekannt. Hierbei ist V das Volumen des Kontrollvolumens, S die Eintritts- und Austrittsfläche am Kontrollvolumen und \mathbf{v} die Strömungsgeschwindigkeit des Fluides durch das Kontrollvolumen.

Physikalisch ausgedrückt bedeutet das Erhaltungsgesetz in Gleichung (3.2), dass sich die Netto-Änderung der Eigenschaft Φ über die Zeit t ($d\Phi/dt$) aus der zeitlichen Änderung ihrer Menge und dem räumlichen Nettofluss zwischen dem Ein- und Austritt am Kontrollvolumen zusammensetzt [109]. Eine detaillierte Herleitung des Transporttheorems ist in klassischen Lehrbüchern der Fluidmechanik zu finden [110, 111] und wird daher an dieser Stelle nicht näher diskutiert.

Das vorgestellte Transporttheorem in Gleichung (3.2) gilt unter der Voraussetzung, dass das Kontrollvolumen ein Kontinuum darstellt, während die Größe ϕ sowohl Vektor als auch Skalar sein kann. Darauf aufbauend können die einzelnen Erhaltungsgesetze für Masse, Impuls, Energie und Spezies hergeleitet werden. Dabei wird lediglich die hier verwendete Größe ϕ mit der entsprechenden Variable ersetzt. Eine Übersicht über die Substitutionen der Variable ϕ ist in [112] zu finden. Zudem existieren mehrere Schreibweisen für jedes Erhaltungsgesetz. An dieser Stelle wird die integrale Schreibweise verwendet, da sie sich für die später beschriebene Methode der Finiten Volumina besonders eignet.

3.1.1 Massenerhaltungs-Gleichung

Indem die universelle Feldgröße ϕ mit eins gleichgesetzt wird ($\phi=1$) leitet sich aus dem Transporttheorem (3.2) die Erhaltung der Masse ab [113]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = S_m \quad (3.3)$$

Der Quellterm S_m auf der rechten Seite in Gleichung (3.3) ist beispielsweise die Folge des Massenverlusts oder des Massenzuwachses durch die elektrochemischen Reaktionen.

3.1.2 Impulserhaltungs-Gleichung

Der physikalische Ausgangspunkt für die Impulserhaltung wird durch das zweite Newton'sche Gesetz abgebildet. Angewandt auf das betrachtete Kontrollvolumen folgt, dass die Nettoänderung des Impulses gleich der Summe aller Kräfte ist, die auf die enthaltene Fluidmasse einwirken ($d(m\mathbf{v})/dt = \sum \mathbf{f}$). Die einwirkenden Kräfte können in Oberflächenkräfte (mit Auswirkungen auf den Seiten des Kontrollvolumens, wie zum Beispiel normale und tangentielle Spannungen, Druck usw.) und Volumenkräfte (mit Auswirkungen auf das Volumen des Kontrollvolumens, wie zum Beispiel Gravitation, Trägheitskraft, usw.) eingeteilt werden. Die Impulserhaltungs-Gleichung ist unter anderem auch als Navier-Stokes-Gleichung bekannt. Der Gültigkeitsbereich der Navier-Stokes-Gleichung setzt voraus, dass zum Einen das Fluid ein Kontinuum darstellt, die Strömungsgeschwindigkeit kleiner ist als die relativistischen Geschwindigkeiten ($\mathbf{v} \ll \mathbf{v}_{rel}$) und letztlich kleine Knudsen-Zahlen ($Kn \ll 1$) vorzufinden sind. (Bei Knudsen-Zahlen gleich oder größer eins $Kn \leq 1$ ist eine statistische Betrachtungsweise der Strömung zutreffender [10]). Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung können mit der Navier-Stokes-Gleichung die meisten technischen Strömungen beschrieben werden.

Eine allgemeine Formulierung folgt aus dem Transporttheorem, Gleichung (3.2), indem die Feldgröße ϕ mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} ersetzt wird, Gleichung (3.4):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \mathbf{v} dV + \int_S \rho \mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \int_S \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS + \int_V \rho \mathbf{b} dV \quad (3.4)$$

Hierbei beschreibt \mathbf{T} den Spannungstensor mit normalen und Scherspannungen und \mathbf{b} die einwirkenden Volumenkräfte. Der nichtlineare, zweite Term auf der linken Seite in Gleichung (3.4) beschreibt die räumliche Beschleunigung der Strömung und entsteht als Folge der Euler'schen Betrachtungsweise. Er ist maßgeblich dafür verantwortlich, dass die Navier-Stokes-Gleichung nur in speziellen Fällen analytisch lösbar ist.

Für Newton'sche Fluide kann der Spannungstensor \mathbf{T} laut [108, 109] wie folgt dargestellt werden:

$$\mathbf{T} = - \left(p + \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot \mathbf{v} \right) \mathbf{I} + 2 \mu \mathbf{D} \quad (3.5)$$

wobei μ die dynamische Viskosität, \mathbf{I} den Einheitstensor, p den statischen Druck und \mathbf{D} den Tensor der Deformationsrate darstellt. Weitere Einzelheiten zu diesen Parametern sowie die Herleitungsschritte können aus [108, 109] sowie [110, 114] entnommen werden.

Eine spezielle Lösung der Navier-Stokes-Gleichung stellt die Darcy-Gleichung dar. Sie eignet sich für die Strömungsbeschreibung in porösen Medien und stellt den Zusammenhang zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und dem Druckgradienten bei kleinen Reynolds-Zahlen ($Re < 1$) her. Die Reynolds-Zahl ist hier definiert als $Re = \rho v d_p / \mu$, wobei d_p auf den Porendurchmesser bezogen ist. Die theoretische Basis [115, 116] beruht auf den Annahmen der Navier-Stokes-Gleichung. Zusätzliche Annahmen hinsichtlich des Modells sind: das Fluid ist inkompressibel, die Strömung ist stationär, die Geschwindigkeit des Fluides an der Matrixwand ist gleich null (no-slip Kondition) und die Matrixstruktur bleibt unverändert. In Differentialform lässt sich die Darcy-Gleichung wie folgt ausdrücken:

$$\nabla p = - \frac{\mu}{K} \mathbf{v} \quad (3.6)$$

Der lineare Charakter von Gleichung (3.6) bleibt in Strömungen durch poröse Medien nur für kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 1$) erhalten [117, 118]. Mit der Erhöhung der Geschwindigkeit ($1 < Re < 10$) werden die Trägheitseffekte im Fluid allmählich bedeutender. Diese werden mit einem zusätzlichen Trägheitsterm modelliert ($\frac{\rho v^2}{K^*}$) [118].

Die Gleichung (3.6) eignet sich jedoch auch für die Beschreibung von Strömungsvorgängen in makroskopisch homogenen porösen Medien [118] für ein laminares Strömungsregime. Hierbei stellt K eine makroskopische Permeabilität des porösen Mediums dar, die von den geometrischen Eigenschaften des jeweiligen porösen Mediums abhängt, \mathbf{v} die makroskopische Darcy-Geschwindigkeit und μ schließlich die dynamische Viskosität des Fluides.

Der lineare Zusammenhang zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und dem Druckverlust ist aus klassischen Kanalströmungen für laminare Bedingungen schon lange bekannt und wurde von Avila et al. [119] für $Re < 2040$ bestätigt. In diesem Fall lässt sich die Navier-Stokes-Gleichung analytisch lösen [113] und kann vereinfacht in der Form der Darcy-Gleichung dargestellt werden. Hierbei steht die Permeabilität K für die Reibungsverluste, welche an den Wänden entstehen. Diese vereinfachte Druckverlustberechnung vernachlässigt jedoch das Geschwindigkeitsprofil; stattdessen wird die Geschwindigkeitsverteilung im Kanalquerschnitt als uniform angenommen. Die prinzipielle Idee dabei ist, dass die Reibungs-

verluste, die in der Realität an den Wänden entstehen, nun als Verluste über den gesamten Strömungsquerschnitt betrachtet werden. Die Darcy-Geschwindigkeit \mathbf{v} wird in diesem Fall als die mittlere Geschwindigkeit (über den Kanalquerschnitt) gesehen. Auf diese Weise wird die Strömung im Kanal als Strömung durch ein poröses Medium modelliert. Darüber hinaus können auch Widerstandskoeffizienten für unterschiedliche Querschnittsgeometrien berechnet werden [113]. In einigen CFD-Softwarepaketen werden poröse Medien nur durch die Darcy- bzw. Darcy-Forchheimer-Gleichung modelliert [118]. In anderen wiederum, wie im Fall von Ansys / Fluent, wird die Darcy-Gleichung als zusätzlicher Quellterm der Navier-Stokes-Gleichung addiert [120].

3.1.3 Energie- und Spezieserhaltungs-Gleichung

Sowohl Energiegrößen wie Temperatur als auch chemische Größen wie die Konzentration sind skalare Größen. Zusätzlich sind Gleichungen, die thermische und chemische Prozesse beschreiben, eng miteinander verwandt, da beispielsweise die Massendiffusion denselben Gesetzmäßigkeiten wie Wärmeleitung folgt. Anhand dessen lässt sich eine allgemein gültige Transportgleichung definieren, die sich lediglich in Bezug auf die Besetzung der Feldgröße ϕ unterscheidet. Für die Energiegleichung kann ϕ die Eigenschaft der Temperatur T ($\phi = T$) annehmen und für die Spezieserhaltung die Konzentration c ($\phi = c$):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi \, dV + \int_S \rho \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} \, dS = \int_S \Gamma \nabla \phi \cdot \mathbf{n} \, dS + \int_V q_\phi \, dV \quad (3.7)$$

Hierbei stellt Γ den Diffusionskoeffizienten dar. Beim Wärmetransport handelt es sich um den Wärmeleitkoeffizienten ($\Gamma = k$), bei Massendiffusion ist es der chemische Diffusionskoeffizient ($\Gamma = D$). Die eventuell vorhandenen Quell- oder Senkterme sind mit q_ϕ bezeichnet. Auch in der skalaren Transportgleichung, Gleichung (3.7), ist der bereits beschriebene Aufbau wiederzufinden. Die linke Seite setzt sich aus einem nicht-stationären und einem konvektiven Term zusammen. Auf der rechten Seite beschreibt der erste Term Transport-Phänomene wie Wärmeleitung oder Diffusion und im zweiten Term sind alle volumenbezogenen Quellen oder Senken beinhaltet. Bei der Massendiffusion kann der zweite Term der rechten Seite vereinfacht durch das Fick'sche Gesetz [121, 122] oder allgemeiner für Multi-komponentensysteme durch die Stefan-Maxwell-Gleichung [110, 123] beschrieben werden. Der Wärmeleitkoeffizient k stellt eine Materialeigenschaft dar, welche den Wärmetransport mittels Wärmeleitung charakterisiert. In porösen Media sind, makroskopisch gesehen, zwei unterschiedliche Stoffe vorhanden: die Festkörper-Matrix und der Fluidraum mit komplexen

Porenstrukturen [124]. Für den Wärmetransport im porösen Medium hat das Verhältnis von Festkörper-Matrix und Fluid eine entscheidende Bedeutung und wird über die globale Porosität (γ) beschrieben, Gleichung (3.8):

$$\gamma = 1 - \frac{\text{Globales Volumen}}{\text{Festkörper-Matrix-Volumen}} \quad (3.8)$$

Für die Wärmetransportmodellierung wird in Ansys / Fluent das Ein-Gleichungs-Modell (Standard-Ansatz) gewählt. Lokal betrachtet bedeutet dies, dass sich das Fluid mit der Matrix im Temperaturgleichgewicht befinden muss. Aufbauend auf dieser Annahme lässt sich ein gemittelter (effektiver) Wärmeleitkoeffizient k_{eff} ableiten. Ohne diese Annahme müssten für das poröse Medium zwei Energiegleichungen gelöst werden.

Für ein isotropes Medium berechnet sich der effektive Wärmeleitkoeffizient k_{eff} daher aus der Wärmeleitung des Fluides, der Matrix und der Porosität, Gleichung (3.9):

$$k_{\text{eff}} = k_f \gamma + k_s (1 - \gamma) \quad (3.9)$$

3.1.4 Freie Konvektion

Die hier vorgestellten Erhaltungsgesetze sind für die Beschreibung von Strömungsvorgängen im Brennstoffzellenstack ausreichend. Außerhalb des Stacks jedoch stellt der Wärmeübergang von den Außenflächen des Stacks in die Umgebung im nicht-adiabaten Stackbetrieb eine Besonderheit dar. Dabei wird der Stack durch die niedrigere Umgebungstemperatur gekühlt. Diese Art des Wärmetransports wird auch als freie Konvektion bezeichnet. Dabei liegt der Hauptunterschied zur erzwungenen Konvektion im Transportmechanismus des Impulses, der durch den Auftrieb entsteht. Der physikalische Hintergrund für die Auftriebskraft bei der freien Konvektion liegt in der variablen Dichte des Fluids in der Umgebung. Dies bedeutet, dass der Hauptantrieb für die Strömung nicht durch einen Druckgradienten entsteht, sondern durch den Dichteunterschied des Fluids nahe der Stackoberfläche und der Umgebung ($\rho - \rho_\infty$). Dadurch ändert sich die Impulserhaltungsgleichung, die Massen- und Energieerhaltungs-Gleichungen bleiben jedoch unverändert [125]. Die numerische Berechnung der passiven Kühlung des Stacks auf diese Weise würde einen zusätzlichen Rechenaufwand erfordern, da nun die Dichte mit der Temperatur gekoppelt ist und somit die Impuls- und Energiegleichungen simultan gelöst werden müssen. Eine zeitreduzierende und dennoch effektive Alternative bieten die empirischen Terme für einen in ruhendes Fluid eingetauchten Körper. Die existierenden empirischen Gleichungen für unterschiedli-

che Geometrien (wie beispielsweise Kugel, Zylinder, Ebene mit und ohne Neigung usw.) gelten für isotherme Außenflächen ($T=\text{konst.}$). An dieser Stelle wird nur auf vertikale und horizontale Ebenen näher eingegangen, womit die Kühlung durch die freie Konvektion am nicht-adiabaten Stack berechnet werden kann.

Um diesen vereinfachten Ansatz mit der CFD-Software zu koppeln, ist es erforderlich, den gemittelten Wärmeübergangskoeffizienten \bar{h} zu bestimmen, da sich dieser häufig direkt eingeben lässt. Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient, Gleichung (3.10), ist dabei eine Funktion der gemittelten Nusselt-Zahl \overline{Nu} , der charakteristischen Länge L sowie der Wärmeleitfähigkeit k des Fluides.

$$\bar{h} = \frac{\overline{Nu} k}{L} \quad (3.10)$$

Die charakteristische Länge L hängt von der jeweiligen Geometrie ab. Für eine vertikale Ebene ist dies die entsprechende Höhe. Die gemittelte Nusselt-Zahl \overline{Nu} stellt einen dimensionslosen Parameter dar, der das Maß für den konvektiven Wärmefluss von der Oberfläche an die Umgebung darstellt. Sie ist zudem eine Funktion der Rayleigh-Zahl Ra und der Prandtl-Zahl Pr . Weitere Einzelheiten können aus Tabelle 3.1 und [125] entnommen werden.

Die Herleitung der Nusselt-Zahl basiert auf empirischen Modellen und ist abhängig von der konkreten geometrischen Anordnung (vertikal oder horizontal dargestellte Ebene). Für vertikal aufgestellte Ebenen im ruhenden Fluid folgt nach [126] die Gleichung (3.11):

$$\overline{Nu} = \left\{ 0.825 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{\left[1 + (0.492/Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (3.11)$$

Für horizontal positionierte Ebenen muss dagegen unterschieden werden, ob sich die wärmere Fläche nach oben, Gleichung (3.12), oder nach unten, Gleichung (3.13), orientiert. Für horizontale Ebenen berechnet sich die charakteristische Länge ($L = \frac{A_S}{P}$) aus der Plattenoberfläche A_S und des Plattenumfangs P [125, 127].

$$\overline{Nu} = 0.54 \cdot Ra^{1/4} \quad (10^4 \leq Ra \leq 10^7) \quad (3.12)$$

$$\overline{Nu} = 0.27 \cdot Ra^{1/4} \quad (10^5 \leq Ra \leq 10^{10}) \quad (3.13)$$

Wie zu erkennen ist, existiert eine Vielzahl an dimensionslosen Parametern, die für die Wärmetransportmodellierung notwendig sind, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht in allen Ein-

KAPITEL 3. STRÖMUNGSMODELLIERUNG

zelheiten diskutiert werden. Daher wird in Tabelle 3.1 eine kurze Übersicht der wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen, Parameter und ihrer physikalischen Bedeutung dargestellt.

Tabelle 3.1: Dimensionslose Kennzahlen und Parameter

Symbol	Gleichung	Physikalische Bedeutung
Pr	$\frac{\nu}{\alpha_W}$	Prandtl-Zahl - Verhältnis zwischen innerer Reibung und Wärmeleitstrom. Sie verknüpft das Geschwindigkeitsfeld mit dem Temperaturfeld.
Ra	$\frac{g \beta (T_S - T_\infty) L^3}{\alpha_W \nu}$	Rayleigh-Zahl - Bestimmt den Charakter der Wärmeübertragung innerhalb des Fluids. $Ra < Ra_{krit}$ - Wärmeleitung; $Ra > Ra_{krit}$ - Konvektion.
L	-	Charakteristische Länge
k	-	Wärmeleitkoeffizient
T_S	-	Oberflächentemperatur
T_∞	-	Umgebungstemperatur
α_W	$\frac{k}{\rho c_p}$	Wärmeleitfähigkeit - Beschreibt die Wärmeträgheit der Fluide. Bei hohen α_W -Werten leitet das Fluid die Wärme besser als dass es sie speichert.
β	$\frac{1}{T}$	Expansionskoeffizient
ν	$\frac{\mu}{\rho}$	Kinematische Viskosität

3.2 Numerische Strömungsmechanik

Die numerische Strömungsmechanik eignet sich in besonderer Weise für die Analyse des Thermofluid-Verhaltens in virtuellen Modellen und stellt damit eine hochwertige Alternative zu experimentellen Untersuchungen dar. Neben der Zeit- und Kosteneinsparung bietet CFD die Möglichkeit, die im vorherigen Kapitel vorgestellten und analytisch nicht lösbaren Gleichungen auf numerischem Wege zu bewältigen. Im Folgenden werden die grundlegenden Prinzipien der numerischen Strömungsmechanik in Kürze erläutert und darauf aufbauend die in dieser Arbeit verwendete Kontrollvolumen-Methode näher beschrieben.

3.2.1 CFD

Die oben beschriebenen Grundgleichungen der Thermofluidmechanik sind nur in speziellen Fällen analytisch lösbar und die analytischen Lösungen können meistens nur auf einfache Geometrien angewandt werden. Sie reichen bei vielen praxisrelevanten Problemstellungen nicht aus und müssen durch zusätzliche empirische oder halbempirische Modelle ergänzt werden, wie beispielsweise im Falle von Turbulenz-Modellierungen. Die so erhaltenen mathematischen Modelle bilden ein System von Differentialgleichungen, das nur auf numerischem Wege lösbar ist. Dafür müssen die Gleichungen mit einer Diskretisierungsmethode in algebraische Gleichungen mit anschließender Unterteilung der Geometriedomäne in kleine Rechenelemente umgewandelt werden. Daraus folgt, dass die Annahmen über ein existierendes Kontinuum aufgegeben werden müssen. Die hier erhaltenen algebraischen Gleichungen werden nur in den jeweiligen Rechenelementen gelöst. Mit der Erhöhung der Rechenelemente selbst nähert sich die Geometriedomäne einem Kontinuum. Dieser Lösungsansatz von Strömungsgleichungen ist dem Gebiet der numerischen Strömungsmechanik zugeordnet. Im Vergleich zu experimentellen Untersuchungen liegen die Hauptvorteile der CFD in der Zeiteinsparung sowie der Anpassung von Parametern und Betriebsbedingungen ohne das Risiko irreparabler Schäden. Weiterhin bietet die CFD-Methode die Möglichkeit, ideale Arbeitsbedingungen zu untersuchen, wie zum Beispiel einen adiabat betriebenen Brennstoffzellenstack, und umfassende orts aufgelöste Ergebnisse zu liefern, während experimentelle Messungen nur in einigen Punkten Werte liefern. All diese Vorteile haben einen positiven Einfluss auf die Gesamtkosten, so dass die CFD in Forschung und Entwicklung bevorzugt Verwendung findet. Unabhängig davon, ob die Simulation in eigens geschriebenen Codes oder mit einer kommerziellen Software wie Fluent angewandt wird, bildet jede numerische Strömungsmodellierung den gleichen Prozess ab: Problemerkennung

nung, Pre-Prozessing, Simulation und Post-Prozessing [128]. Im ersten Schritt, der Problemerkennung werden die gesuchten Ziele sowie die eigentliche Domäne definiert. Anschließend wird die Geometrie erstellt und in diskrete Volumina unterteilt. Bevor anschließend die Simulation gestartet werden kann, müssen die Randbedingungen hinsichtlich der Strömung sowie physikalischen Eigenschaften von Materialien und der Löser- (Solver) Einstellungen vorgenommen werden. Den eigentlichen Rechenprozess übernimmt der Solver. Im Post-Prozessing werden die Ergebnisse begutachtet und analysiert. Die mathematischen Modelle wurden im Abschnitt 3.1 beschrieben und diskutiert. Mit der Software Ansys / Fluent wie auch mit anderen kommerziellen Softwarepaketen ist die Möglichkeit gegeben, die entsprechenden mathematischen Modelle je nach Aufgabenstellung auszuwählen. Die mathematischen Modelle bzw. Gleichungen müssen mit einer Diskretisierungs-Methode approximiert werden. Um ein besseres Verständnis der eigentlichen Lösungsmethode zu erhalten, werden im Folgenden die gängigen Methoden in Kürze erwähnt und die verwendete Finite-Volumen-Methode näher beschrieben.

3.2.2 Diskretisierungsmethoden

Es existiert eine Vielzahl an Diskretisierungs-Methoden, um die Differentialgleichungen auf numerischem Wege durch Approximation zu lösen. Die Lösung der mathematischen Gleichung sollte jedoch methodenunabhängig erfolgen. Zudem existiert keine eindeutige Zuordnung verschiedener Zeit- und Raum-Skalen für eine bestimmte Methode. Es lässt sich jedoch feststellen, dass einige Methoden für bestimmte Problemstellungen geeigneter sind als andere. Die Diskretisierungs-Ansätze können beispielsweise in Netz-freie und Netz-basierte Methoden unterteilt werden.

Die Netz-freien Methoden sind vergleichsweise neu, nehmen jedoch an Popularität zu, da eine Vernetzung der Geometrien dadurch vollständig entfällt. Um die Rechendomäne zu definieren, werden Knotenpunkte verwendet, welche untereinander nicht verbunden sind und daher kein Netz bilden [129]. Als Beispiel für eine solche Methode gilt die Smoothed-Particle-Hydrodynamic-Methode [130], im Rahmen derer das eigentliche Fluid diskretisiert wird. Daraus ergibt sich zudem der Vorteil, dass die Massenerhaltung gewährleistet wird, da die Fluidteilchen die eigentliche Masse darstellen. Es existieren heute bereits kommerzielle Software-Pakete wie die MSC-Software [131], die den netzfreien Ansatz verfolgen.

Die heute gängigen Methoden für Strömung-Simulationen basieren alle auf einer Geometrievernetzung. Es haben sich insbesondere drei Methoden durchgesetzt, wobei jede von ihnen Vor- und Nachteile für die jeweilige Aufgabenstellung aufweisen. Die älteste dieser

Methoden ist die Finite-Differenzen-Methode (FDM) [132]. Sie ist sehr einfach zu implementieren, wobei die Erhaltungsgleichungen in differentialer Form angewendet werden. Dabei werden infinite Differenzen direkt durch finite approximiert. FDM ist zudem sehr effektiv bei strukturierten Gittern, wohingegen sie bei komplexerer Geometrie, die ein unstrukturiertes Gitter erfordert, keine hohe Effizienz aufweist.

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) dagegen wurde aus der Festigkeitslehre übernommen und an die Strömungs-Beschreibung angepasst. Sie zeichnet sich besonders durch eine hohe Flexibilität bezüglich der Geometrieanpassung aus. Bei der Finite-Elemente-Methode wird die Berechnungsdomäne mit unstrukturierten Elementen endlicher Länge aufgeteilt. Daraus ergibt sich der bedeutende Vorteil, dass komplexere Geometrien einfacher als mit Volumina zu vernetzen sind. Jedes Element kann dabei geteilt werden, wodurch sich eine Verfeinerung des Rechengebiets ergibt. Die Gleichungen werden in den Knoten von Finiten-Elementen gelöst, so dass die Qualität der Gitters niedrigere Anforderungen hinsichtlich der Schiefe von Gitterelementen erfüllen kann. Ein Nachteil der Finite-Elemente-Methode besteht in der langsameren Konvergenz der Lösung von konvektiven Termen in Transportgleichungen [133].

Als häufigste Diskretisierungs-Methode wird in der Strömungsmechanik die Finite-Volumen-Methode (FVM) verwendet. Hierbei ist die Geometriedomäne in eine endliche Zahl an Kontrollvolumina unterteilt. Diese Methode verwendet die Integralform von Erhaltungsgleichungen, aufgrund dessen die diskutierten mathematischen Modelle in der Integralform dargestellt wurden. Die gesuchte Variable wird dabei im Volumenmittelpunkt berechnet, im Gegensatz zur Finite-Elemente-Methode, bei welcher die Berechnung in Knotenpunkten erfolgt. Ferner werden die Werte auf den Oberflächen mittels Interpolation berechnet. Ein wichtiger Vorteil besteht darin, dass das numerische Verfahren die Erfüllung der Erhaltungsgesetze garantieren kann. Dies bedeutet, dass die Menge einer Größe, die in das Finite-Volumen hineingeht, derjenigen entsprechen muss, die wieder austritt [109]. Dieser Vorteil wird jedoch durch zusätzliche Qualitätsanforderungen an das Rechengitter erkaufte. Da die verwendete Software Fluent auf der Finite-Volumen-Methode basiert, wird diese im nächsten Abschnitt näher erläutert.

Finite-Volumen-Methode

Im folgenden Abschnitt sollen die Grundlagen der Finite-Volumen-Methode vorgestellt werden, welche die Software Ansys / Fluent für die Diskretisierung der Erhaltungsgleichungen verwendet.

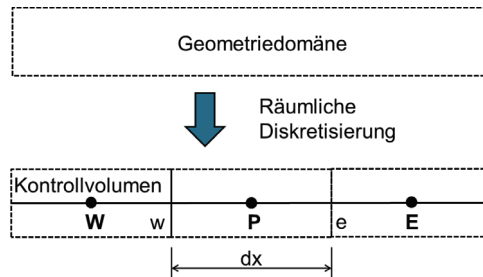


Abbildung 3.1: Räumliche Diskretisierung der Geometriedomäne in Kontrollvolumina

Im ersten Schritt der Finite-Volumen-Methode wird die Geometriedomäne in diskrete Volumina unterteilt, Abbildung 3.1. Im Volumenzentrum befinden sich die eigentlichen Rechenpunkte (**W**, **P** und **E**), die benachbarten Kontrollvolumina sind mit den Seiten (w und e) abgetrennt, ohne sich dabei zu überschneiden. Im Allgemeinen bilden die Kontrollvolumina-Seiten den Rand der Rechendomäne. Der Einfachheit halber wird in diesem Kapitel nur der eindimensionale Fall betrachtet.

Die Erhaltungsgleichungen aus dem Kapitel 3.1 sind Differentialgleichungen, welche zeit- und ortsabhängig sind. Durch die Diskretisierung und Anwendung der Gleichungen auf jedes einzelne Kontrollvolumen verschwindet die Ortsabhängigkeit, dafür jedoch entsteht eine bedeutend größere Anzahl an algebraischen Gleichungen. Die Gesamtanzahl der Gleichungen ergibt sich aus n Gleichungen \times m Kontrollvolumina. Die Erhaltungsgleichungen können dabei direkt in der Integralform auf das Kontrollvolumen angewendet werden. Dafür müssen lediglich die Flächen- und Volumenintegrale approximiert werden.

Um das Prinzip der Finite-Volumen-Methode anschaulich darzustellen, bietet sich die Energiegleichung (3.7) an, wobei die Größe ϕ als Temperatur T definiert wird ($\phi = T$). Für das Beispiel in Abbildung 3.1 bedeutet dies insgesamt 3 Gleichungen (1 Gleichung \times 3 Kontrollvolumina). Weiterhin kann die Gleichung (3.7) auf den stationären Fall ohne Konvektion beschränkt werden. Daraus ergibt sich die Gleichung (3.14), die nun die stationäre Wärmeleitung in Verbindung mit einer Wärmequelle repräsentiert:

$$\int_S \Gamma \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \mathbf{n} \, dS + \int_V q_\phi \, dV = 0 \quad (3.14)$$

Hierbei stellt Γ den Wärmeleit-Koeffizienten k und q_ϕ den volumenbezogenen Quell- / Senk-Term dar. Der diffuse Term (erster Term in Gleichung (3.14)) berechnet die Nettoflüsse über alle Seiten, wofür die Flüsse durch jede Seite aufsummiert werden müssen:

$$\int_S \Gamma \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \mathbf{n} dS = \sum_k \int_{S_k} \Gamma \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \mathbf{n} dS \quad (3.15)$$

Um die Gleichung (3.14) in eine algebraische Gleichung umzuwandeln, müssen die Flächen- und Volumenintegrale approximiert werden.

Für die exakte Berechnung des Flächen-Integrals in Gleichung (3.15) müsste der Integrand über die gesamte Fläche bekannt sein. Da jedoch die Werte immer nur im Mittelpunkt der Fläche berechnet werden, ist eine Approximation erforderlich. Das Integral kann zum Beispiel anhand der Mittelpunkregel als Produkt der Integranden und der Seite approximiert werden:

$$\int_{S_k} \Gamma \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \mathbf{n} dS \approx \Gamma \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \mathbf{n} S_e \quad (3.16)$$

Da der Wert des Integranden auf der Fläche S_e nicht bekannt ist, muss er mit Hilfe der Interpolation aus dem Zentrum ermittelt werden.

Dafür muss im konkreten Beispiel die Temperatur bzw. der Temperaturgradient vom Kontrollvolumenmittelpunkt auf die gesuchte Kontrollvolumen-Seite interpoliert werden. An dieser Stelle wird nur das Prinzip anhand der linearen Interpolationsmethode dargestellt; es existieren jedoch zahlreiche weitere Interpolationsmethoden [109, 134].

Die lineare Interpolation ist dabei von allen die Einfachste, da sie zwei Punkte durch eine Gerade miteinander verbindet. Daraus lässt sich der Temperaturgradient im Punkt e wie folgt definieren:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \approx \frac{T_E - T_P}{x_E - x_P} \quad (3.17)$$

Eine höhere Genauigkeit der Interpolation wird erreicht, indem die zwei Punkte nicht durch eine Gerade, sondern mit einer Parabel oder durch eine Spline-Funktion verbunden sind. Solche Funktionen führen zu komplexeren Interpolationsmethoden wie der Quadratischen Aufwind-Interpolation.

Eine weitere Gruppe an Integralen stellen Volumenintegrale in den Erhaltungsgleichungen (zweiter Term auf der rechten Seite in Gleichung (3.7)) dar. Dabei kann es sich beispielsweise um eine volumenbezogene Wärmequelle handeln. Auch in diesem Fall kann das Integral als Produkt von q_T und des Kontrollvolumens ausgedrückt werden:

$$\int_V q_\phi dV \approx q_T \cdot \Delta V \quad (3.18)$$

Ist dabei der Quellterm q_T konstant, ist die Approximation des Integrals exakt und bedarf keiner weiteren Interpolation vom Kontrollvolumen-Mittelpunkt. Ein bedeutender Vorteil der Kontrollvolumen-Methode ist weiterhin, dass integrale Formulierungen der Erhaltungsgesetze direkt angewendet werden können und die diskretisierten Terme weiterhin ihre physikalische Bedeutung beibehalten. Jeder der Kontrollvolumen-Mittelpunkte ergibt eine algebraische Gleichung, wobei sie zusammen das algebraische Gleichungssystem bilden. Um die Lösung des Gleichungssystems eindeutig zu bestimmen, werden entsprechende Informationen an den Rändern der Domäne benötigt. Häufig ist der Wert der Variable T am Rand definiert (die Dirichlet-Randbedingung) oder deren Gradient $\partial T / \partial x$ (die Neumann-Randbedingung) vorgegeben. Dies hat zur Folge, dass die Gleichung in dem Randpunkt nicht gelöst werden muss, da der Wert bereits bekannt ist.

Das erhaltene Gleichungssystem mit implementierten Randbedingungen wird in der entsprechenden Matrizenform notiert und mit einer der folgenden Lösungsmethoden berechnet. Es stehen hierbei zwei Arten an Methoden zu Verfügung: die direkten Methoden und die indirekten oder iterativen Methoden. Eine direkte Methode stellt beispielsweise das Gauß'sche Eliminations-Verfahren dar. Dabei wird das Gleichungssystem zunächst auf eine Stufenform gebracht und anschließend schrittweise die Unbekannten ermittelt. Der Nachteil dabei besteht darin, dass diese Methode vergleichsweise hohe Rechenkosten erfordert.

Um diesen Nachteil zu umgehen, bieten sich die iterativen Methoden wie beispielsweise die Gauß-Seidel-Methode an. Hierbei beginnt der Rechenprozess mit einer ersten Schätzung der Lösung, wobei durch das Anwenden des Wiederholungs-Algorithmus die Lösung schrittweise kontinuierlich verbessert wird. Nach einer Anzahl an Iterationen ergibt sich eine nicht exakte Lösung mit einem Rest (Residuum) höher null. Das Ziel beim Iterationsprozess besteht in der Verringerung der Residuen gegen null. Detaillierte Beschreibungen von weiteren Lösungsmethoden sind in [135] zu finden.

Das beschriebene Diskretisierungs-Prinzip gilt für alle Erhaltungsgleichungen, dennoch weist die Navier-Stokes-Gleichung einige Besonderheiten auf. So entsteht beispielsweise der zusätzliche Druckterm, Gleichung (3.5), der über kein Äquivalent in der skalaren Transportgleichung verfügt. Daraus folgen unterschiedliche Ansätze zur Lösung der Geschwindigkeits-Druck-Kopplung, welche in Ansys / Fluent je nach Aufgabenstellung ausgewählt werden können. Eine detaillierte Beschreibung dieser Problematik ist in [109] zu finden.

3.3 Quell- und Senkterme

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln hervorgeht, enthalten Transportgleichungen für Masse, Spezies und Wärme die entsprechenden Quell- und Senkterme, welche nach dem Faraday'schen Gesetz [123] proportional zu der lokalen elektrochemischen Reaktionsrate bzw. der lokalen Stromdichte i sind. Daraus ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten für lokale Quellen und Senken:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{i}{2F} M_{\text{H}_2} \quad (3.19)$$

$$S_{\text{O}_2} = \frac{i}{4F} M_{\text{O}_2} \quad (3.20)$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{i}{2F} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.21)$$

$$q_T = \left(\frac{\Delta H}{zF} - V_{\text{cell}} \right) \cdot i = \left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{\Delta G}{nF} + V_{\text{loss}} \right) \cdot i \quad (3.22)$$

Die Terme (3.19) bis (3.21) beschreiben den Speziesumsatz, während Term (3.22) die Wärmeproduktionsrate darstellt. Die Quellterme für Masse sind auf der Anode äquivalent der Gleichung (3.19) und auf der Kathode äquivalent der Summe aus Gleichung (3.20) und (3.21). Somit wird ein Zusammenhang zwischen den bereits beschriebenen Transportgleichungen und den elektrochemischen Modellen, welche im folgenden Kapitel diskutiert werden, hergestellt.

4 Elektrochemische Modellierung

In diesem Kapitel werden aufeinander aufbauende Aspekte der elektrochemischen Modelle beschrieben, welche die Reaktionen in der Brennstoffzelle darstellen. Ziel ist es, den physikalischen Hintergrund der in dieser Arbeit verwendeten Gleichungen zu beschreiben und somit einen Ansatz für die numerische Modellierung herzuleiten.

4.1 Kennlinien-Modell

Das elektrochemische Kennlinien-Modell hat zur Aufgabe, die Herstellung einer Verbindung zwischen der Zellspannung V_{cell} und der Stromdichte i für die Modellierung einer Kennlinie für die HT-PEFC zu ermöglichen. Hierfür wird ein vereinfachter Ansatz der Modellierung gewählt, welcher dennoch auf einer physikalischen Grundlage beruht [136, 137]: Dabei wird zunächst die offene Zellspannung V_{OCV} mit Hilfe der Nernst-Gleichung ermittelt. Anschließend werden von dieser Spannung die Spannungsverluste (auch Überspannungen genannt), die Aktivierungsüberspannung η_{act} für Anode η_{a} und Kathode η_{k} , sowie der Ohm'sche Spannungsverlust η_{Ω} subtrahiert. Die somit erhaltene Spannung stellt die Zellspannung als Funktion der Stromdichte dar:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{OCV}} - V_{\text{loss}} = V_{\text{OCV}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\Omega} = V_{\text{OCV}} - \eta_{\text{a}} - \eta_{\text{k}} - \eta_{\Omega} \quad (4.1)$$

Damit werden die restlichen Verluste (wie beispielsweise die Massentransportverluste) entweder den Überspannungsverlusten η_{act} oder den Ohm'schen Verlusten η_{Ω} zugeschrieben. Dieser Modellansatz wurde berechtigterweise gewählt, da aus den Kennlinienmessungen hervorgeht, dass die Massentransportverluste im Betriebsbereich von Interesse nur eine geringfügige Rolle spielen. Weiterhin ermöglicht diese Approximation die Wahrung der Konsistenz des elektrochemischen Modells. Im Gegensatz dazu existieren Modellansätze, in denen angestrebt wird, möglichst viele separate Verlustterme einzubinden. Diese enthalten zahlreiche unbekannte Parameter, welche daher aus der Literatur übernommen oder gefittet werden müssen. All dies trägt zu einer höheren Ungenauigkeit und Inkonsistenz des Modells bei. Hierbei werden die Parameter in Gleichung (4.1) als Funktionen der lokalen Temperatur und Konzentration dargestellt. Eine schematische Darstellung des Kennlinien-

Modells ist in Abbildung 4.1 aufgeführt. Weitere hierfür verwendete Parameter und Konstanten sind in Tabelle 4.1 vorzufinden.

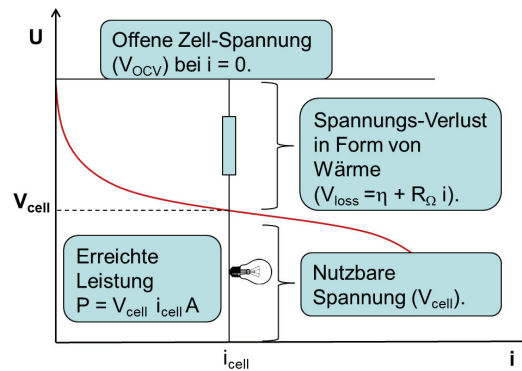


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Kennlinien-Modells

Tabelle 4.1: Allgemeine Konstanten und Parameter

Parameter	Bedeutung	Wert	Einheit
F	Faraday'sche Konstante	96485	C mol^{-1}
R	Universelle Gaskonstante	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	Temperatur		K
i_0	Austauschstromdichte		A cm^{-2}
i_*	Referenz-Austauschstromdichte		A cm^{-2}
E_A	Aktivierungsenergie	100 [138]	kJ mol^{-1}
α	Transferkoeffizient		-
V°	Standardpotenzial (Edukte / Produkte bei $T = 433.15 \text{ K}$)		V
X_1	Widerstandsparameter		$\Omega \text{ cm}^2$
X_2	Widerstandsparameter		$\Omega \text{ cm}^2 \text{ K}^{-1}$

4.1.1 Offene Zellspannung

Die Spannung, die sich unter Gleichgewichtsbedingungen (es fließt kein Strom) einstellt, wird als offene Zellspannung V_{OCV} bezeichnet. Wenn die Membran in diesem Zusam-

menhang als gasdicht angenommen wird, entspricht die offene Zellspannung der Nernst-Spannung, daher kann ihr Wert mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet [137, 139] werden:

$$V_{\text{OCV}}(T, a) = V(T) - \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (4.2)$$

Hierbei ist $V(T)$ das Standardpotenzial bei Umgebungsdruck p_0 für die gegebene Temperatur T und a_i die Aktivität der einzelnen Gaskomponenten.

Für ein ideales Gas gilt $a_i = \frac{p_i}{p_0}$, wobei p_i den Partialdruck der jeweiligen Gaskomponente und p_0 den Umgebungsdruck (101325 Pa) darstellt. Somit kann die Aktivität a mit der dimensionslosen Gaskonzentration $c_i = \frac{c_i}{c_{\text{ref}}}$ gleichgesetzt werden. Auf der Katalysatoroberfläche, auf welcher das Wasser entsteht, kann die Aktivität von Wasser $a_{\text{H}_2\text{O}}$ mit dem Wert 1 belegt werden [139]. Daraus ergeben sich für die offene Zellspannung mit Wasserstoff / Luft als Edukte:

$$V_{\text{OCV}}(T, c) = \frac{\Delta G(T)}{2 F} + \frac{R T}{4 F} \ln(c_{\text{O}_2}) \quad (4.3)$$

Hierbei ist $\Delta G(T)$ die Änderung der freien Enthalpie unter Umgebungsdruck p_0 bei Betriebstemperatur T und $z = 2$, da die Reaktion für 1 mol H_2 betrachtet wird.

4.1.2 Aktivierungsüberspannung

Die Aktivierungsüberspannung η_{act} bezeichnet den anodischen und kathodischen Spannungsbetrag, welcher erforderlich ist, um die Energiebarriere der elektrochemischen Reaktionen zu überschreiten. In dem Sinne stellt er gleichzeitig einen Spannungsverlust dar, der von der zur Verfügung stehenden, offenen Zellspannung subtrahiert werden muss, um die Reaktionen aufrechtzuerhalten. Die Aktivierungsüberspannung ist im Bereich der kleinen Stromdichten der dominierende Verlustbeitrag. Die Bestimmung von η_{act} folgt aus der Butler-Volmer-Gleichung [122, 137]:

$$i = i_0 \left(\frac{c_{i,x}}{c_{i,\text{ref}}} \right) \left[\exp \left(\frac{\alpha F \eta_{\text{act}}}{R T} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) F \eta_{\text{act}}}{R T} \right) \right] \quad (4.4)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt die elektrochemischen Prozesse für eine Halbzelle. Hierbei ist α der Symmetriekoeffizient ($0 < \alpha < 1$) [140–142] und i_0 die Austauschstromdichte. Aus der Gleichung (4.4) geht hervor, dass der zweite Exponent innerhalb der eckigen Klammern, der die Rückwärtsreaktionen der Kinetik beschreibt, bei größeren Überspannungsverlusten ($i > 0.20 \text{ A cm}^2$) um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der

erste und somit vernachlässigt werden kann. Anhand dieser Vereinfachung wird die Tafel-Gleichung [136] erhalten:

$$i = i_0 \left(\frac{c_{i,x}}{c_{i,\text{ref}}} \right) \left[\exp \left(\frac{\alpha F \eta_{\text{act}}}{R T} \right) \right] \quad (4.5)$$

Damit kann die Aktivierungsüberspannung explizit als Funktion der Stromdichte i ausgedrückt werden:

$$\eta_{\text{act}} = \frac{R T}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_0 \left(\frac{c_{i,x}}{c_{i,\text{ref}}} \right)} \quad (4.6)$$

Tabelle 4.2: Definition der Parameter

Parameter	Bedeutung	Einheit
η_{act}	Aktivierungsüberspannung	V
a	Aktivität	-
$c_{i,x}$	Lokale Reaktantenkonzentration	mol cm ⁻³
$c_{i,\text{ref}}$	Referenzkonzentration	mol cm ⁻³

Austauschstromdichte

Als Austauschstromdichte i_0 wird die Bereitschaft einer Elektrode hinsichtlich der elektrochemischen Reaktion beschrieben, d.h. ihre Qualität des Ablaufs der Vor- und Rückwärts-Reaktionen. Eine hohe Austauschstromdichte erhöht dabei die Aktivität der Elektrode. Weiterhin unterscheiden sich Wasserstoff- und Luft-Austauschstromdichten um mehrere Größenordnungen voneinander. Die hohe Austauschstromdichte auf der Anodenseite für reinen Wasserstoff hat lediglich kleine Überspannungsverluste zur Folge, weshalb im Wasserstoff / Luft-Betrieb nur die Kathodenprozesse näher untersucht werden.

Die Austauschstromdichte ist eine Funktion der lokalen Temperatur T und der Elektrodenoberfläche A_{Pt} , Gleichung (4.7). In der Literatur wird sie auch verschiedentlich als Funktion der Konzentration dargestellt. Um Verwechslungen hinsichtlich der zweifachen Berechnung des Konzentrationseinflusses zu vermeiden, wird in dieser Arbeit der Konzentrationsterm $\frac{c_{i,x}}{c_{i,\text{ref}}}$ aus der Austauschstromdichte herausgenommen:

$$i_0 = f(T, A_{Pt}) \quad (4.7)$$

Ihre Temperaturabhängigkeit kann durch die Arrhenius-ähnliche Gleichung [136] ausgedrückt werden:

$$i_0 = i_0^{\text{ref}} \exp\left(-\frac{E_A}{R T}\right) \quad (4.8)$$

Dabei ist i^{ref} die Referenzaustauschstromdichte, die unter Referenzbedingungen P^{ref} und T^{ref} ermittelt wurde und eine Funktion der aktiven Oberfläche A_{Pt} darstellt.

Die Austauschstromdichte wird schließlich aus der gemessenen Polarisationskurve bestimmt [143]. Für diese Zwecke werden Polarisationskurven von Einzelzellen verwendet. Dabei ist es wichtig, kleine Messintervalle $\Delta i < 0.005 \text{ A m}^{-2}$ im Bereich kleiner Stromdichten $i < 0.10 \text{ A m}^{-2}$ zu wählen, bei denen die Aktivierungsverluste eine dominante Rolle spielen. Nach Darstellung der Messwerte als Polarisationskurve wird die Abszisse in den logarithmischen Maßstab überführt. Dies hat zur Folge, dass sich der exponentielle Verlauf als Gerade darstellen und mit einer logarithmischen Funktion des Typs

$$y = A \ln(x) + B \quad (4.9)$$

beschreiben lässt.

Gleichzeitig wird der Ausdruck für die Aktivierungsüberspannung aus der Tafelgleichung (4.10) erhalten:

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (4.10)$$

und durch Logarithmieren in die folgende Form überführt:

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 \quad (4.11)$$

Die erhaltene Gleichung verfügt ebenfalls über die Form $\eta = A^* \ln(i) - B^*$. Durch das Ausgleichen von $A^* = A$ und $B^* = B$ wird der Transferkoeffizient α und die Austauschstromdichte i_0 im Wasserstoff / Luft-Betrieb erhalten:

$$\alpha = \frac{RT}{AF} \quad (4.12)$$

$$i_0 = \exp \frac{B}{A} \quad (4.13)$$

Als Schlussfolgerung lässt sich feststellen, dass die Methode für die Bestimmung der Größenordnung geeignet ist, für den Wert selbst jedoch kaum eine belastbare Aussage, auf-

grund der Messunsicherheit getroffen werden kann [144].

4.1.3 Ohm'scher Widerstand

Die Ohm'schen Verluste η_{Ω} entstehen aufgrund des Protonenleitwiderstands in der Membran R_p , des Elektronenwiderstandes R_e in elektrisch leitenden Teilen sowie der Kontaktwiderstände R_k . Die einzelnen Widerstände werden nicht unterschieden, sondern in einem Gesamtwiderstand R_{Ω} zusammengefasst.

Aus dem Ohm'schen Gesetz folgt daher:

$$\eta_{\Omega} = i \cdot (R_p + R_e + R_k) = i \cdot R_{\Omega} \quad (4.14)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Ohm'schen Widerstandes kann nach [138, 145] als lineare Funktion beschrieben werden. Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

- Der Hauptbeitrag des Ohm'schen Widerstandes ist der Protonenleitwiderstand der Phosphorsäure.
- Die Zusammensetzung der Phosphorsäure ist konstant.

Für $T = 433.15 \text{ K}$ ($160 \text{ }^{\circ}\text{C}$) wurde der Widerstand $R_{\Omega} = 0.10 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ für die Membran gemessen. Daraus folgt für den Temperaturbereich $403 \text{ K} < T < 453 \text{ K}$ folgende lineare Funktion [138]:

$$R_{\Omega}(T) = 0.4025 - 0.0007 \cdot T \quad (4.15)$$

Tabelle 4.3: CELTEC[®] MEA Charakteristik

KenngroÙe	Wert	Einheit
MEA-Dicke	$6.5 \cdot 10^{-2}$	cm
Aktive Zellfläche	16.65	cm ²
Mittlerer Widerstand	0.10	$\Omega \text{ cm}^2$

4.2 Wasserstoff / Luft-Modell

Aufbauend auf dem vorangegangenen Kennlinien-Modell wird im Folgenden das Wasserstoff / Luft-Modell näher beschrieben und hergeleitet. Wie im Kapitel 4.1.2 bereits er-

wähnt, ist im Falle des reinen Wasserstoffs als Brenngas die Austauschstromdichte i_0 sehr hoch und damit die Überspannungsverluste η_a der Anoden-Seite vernachlässigbar ($\eta_a \ll \eta_k \rightarrow \eta_a = 0$). Unter dieser Annahme sowie ausgehend von der Gleichung (4.1) wird das Kennlinien-Modell für den Wasserstoff / Luft-Betrieb in Gleichung (4.16) dargestellt:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{OCV}} - \frac{R T}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_0 \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}} \right)} - R_{\Omega}(T) \cdot i \quad (4.16)$$

Die einzelnen Terme für Überspannungsverluste η_k sowie den Ohm'schen Widerstand R_{Ω} werden anhand der Gleichungen (4.6) und (4.15) dargestellt.

Hinsichtlich der Betriebstemperatur $T = T^{\text{ref}} = 433.15 \text{ K}$ und der offenen Zellspannung $V_{\text{OCV}} = 1.094 \text{ V}$ wurde der Wert für die Austauschstromdichte $i_{k,0} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ und den Transferkoeffizient $\alpha_k = 0.77$ ermittelt. Daraus folgt die Referenzaustauschstromdichte $i_{k,0}^{\text{ref}} = 57.3 \cdot 10^6 \text{ A cm}^{-2}$. Um die Austauschstromdichte für weitere Temperaturen zu erhalten, muss die Referenzaustauschstromdichte i_0^{ref} in die Gleichung (4.8) eingesetzt werden.

4.3 Reformat / Luft-Modell

Die wissenschaftlichen Fragestellungen der HT-PEFC sind größtenteils auf den Wasserstoff / Luft-Betrieb ausgerichtet, da dieser beispielsweise eine isolierte Untersuchung des Einflusses der Kathodenseite ermöglicht. Der eigentliche HT-PEFC-Betrieb ist jedoch für Reformat / Luft vorgesehen, bei dem zusätzlich die Anodenreaktionen und damit die dazugehörigen Überspannungsverluste mitberücksichtigt werden müssen ($\eta_a \neq 0$). Reformat / Luft unterscheidet sich weiterhin vom Wasserstoff / Luft-Betrieb, bei welchem alle Aktivierungsüberspannungen der Kathode zugeschrieben werden, da sich auf der Anodenseite reiner Wasserstoff befindet und die Oxidation lediglich mit vernachlässigbaren Spannungsverlusten verbunden ist. Durch die Einführung von Reformat im Stackbetrieb kommt es somit zu einer Änderung der physikalisch-chemischen Prozesse auf der Anodenseite, während die Kathodenprozesse unverändert bleiben. Somit kann das Reformat / Luft-Modell als eine Erweiterung des Wasserstoff / Luft-Modells betrachtet werden.

Das Reformat-Gas verfügt über zwei bedeutende Merkmale im Vergleich zum reinen Wasserstoff, die sich in der Leistungscharakteristik der HT-PEFC widerspiegeln:

1. Das Reformat ist ein wasserstoffhaltiges Gasgemisch. Seine Zusammensetzung ist unterschiedlich und hängt vom jeweiligen Brennstoff und Reformierungsprozess ab. In dieser Arbeit wird ein künstliches und trockenes Reformat mit einem Wasserstoffanteil von 43 % verwendet. Dieser Verdünnungs-Effekt von Wasserstoff äußert sich durch Spannungsverlust. Die restliche Zusammensetzung besteht überwiegend aus inerten Gasen wie CO₂ oder N₂.
2. Das Reformat beinhaltet zusätzlich zu den inerten Gasen auch CO ≈ 1 %. Bereits solche kleinen Mengen an CO (bezogen auf den Anodeneingang) führen zur Katalysatorvergiftung, was sich ebenfalls in einer Reduzierung der Zellspannung widerspiegelt.

Den Ausgangspunkt für das Reformat-Modell bildet das Kennlinien-Modell, beschrieben in Gleichung (4.1) unter der Beachtung, dass sowohl anodische η_a als auch kathodische η_k Überspannungsverluste mitberücksichtigt werden:

$$\eta_{act} = \eta_a + \eta_k \quad (4.17)$$

Die Kathodenverluste η_k haben ihren Ursprung in der Sauerstoffreduktionsreaktion sowie der Sauerstoffabreicherung. Die Verluste an der Anode η_a dagegen sind die Folge der CO-Vergiftung des Katalysators und der Wasserstoffverdünnung im Gasgemisch. Die Strom-Spannungs-Funktion lässt sich für beide Halbzellen durch die Butler-Volmer Gleichung beschreiben. Da die Betriebsbereiche von sehr kleinen Stromdichten ($i < 0.20 \text{ A cm}^{-2}$) keine praktische Relevanz haben [122], kann die Tafel-Gleichung (4.5) als Approximation für den elektrochemischen Umsatz verwendet werden. Die elektrochemischen Halbzellen-Reaktionen können demnach durch zwei Tafel-Gleichungen beschrieben werden. Für die Kathodenseite ergibt sich daraus Gleichung (4.18), analog dem zweiten Term in Gleichung (4.16):

$$i_k = i_{k,0} \frac{c_{O_2^x}}{c_{O_2^{ref}}} \exp\left(\frac{\eta_k \alpha_k F}{R T}\right) \quad (4.18)$$

Die Reaktionen der Anoden-Halbzelle werden mithilfe der Gleichung (4.19) beschrieben:

$$i_a = i_{a,0} \frac{c_{H_2}}{c_{H_2^{ref}}} \exp\left(\frac{\eta_a \alpha_a F}{R T}\right) \quad (4.19)$$

Darüber hinaus müssen die Ströme I beider Seiten identisch sein, um die Erhaltung der Ladung zu gewährleisten ($I_a = I_k$). Hierbei gilt:

$$I_{a;k} = \int i \, dA \quad (4.20)$$

Aus Gleichung (4.20) lässt sich ebenfalls die mittlere Stromdichte \bar{i} definieren:

$$\bar{i} = \frac{I_{a;k}}{A} \quad (4.21)$$

Die Austauschstromdichte der Anodenseite $i_{a,0}$ wird durch das im Reformat vorhandenen CO stark beeinträchtigt. Die CO-Vergiftung ist hauptsächlich durch die Besetzung der aktiven Fläche von Katalysatorpartikeln begründet. Dies hat eine Minderung der aktiven Katalysator-Fläche zu Folge, welche laut Dhar et al. [146] durch Bestimmung des Bedeckungsgrads Θ_{CO} erfasst werden kann:

$$i_{a,0} = i_{H_2,0} (1 - \Theta_{CO})^2 \quad (4.22)$$

Dhar et al. [146] stellten aufgrund dessen einen Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad Θ_{CO} der aktiven Flächen, der Temperatur T und der CO-Konzentration c_{CO} fest. Diese Relation ist durch Gleichung (4.23) beschrieben:

$$\Theta_{CO} = 19.9 \exp(-7.69 \cdot 10^{-3} T) + 0.085 \ln \frac{c_{CO}}{c_{H_2}} \quad (4.23)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichten von Wasserstoff und Sauerstoff folgt der Arrhenius-Gesetzmäßigkeit:

$$i_{k,0} = i_{k,0}^{\text{ref}} \exp\left(-\frac{E_{A,k}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right) \quad (4.24)$$

$$i_{H_2,0} = i_{H_2,0}^{\text{ref}} \exp\left(-\frac{E_{A,a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right) \quad (4.25)$$

Die drei unbekanntenen Parameter im vorgestellten Modell sind die Austauschstromdichte des Wasserstoffs $i_{H_2,0}^{\text{ref}}$, der Transferkoeffizient α_a und die Aktivierungsenergie $E_{A,a}$.

Aufgrund von unzuverlässigen Werten aus der Literatur für die Aktivierungsenergie $E_{A,a}$ sowie nach [122] wird die Aktivierungsenergie für die Anoden-Seite mit der Kathoden-Seite gleichgesetzt. Die anderen zwei Parameter wurden an die Einzelzellmessungen im Reformat / Luft-Betrieb angepasst ($\alpha_a = 0.7$ und $i_{H_2,0}^{\text{ref}} = 10^3$), da eine detaillierte Ermittlung der Parameter im Rahmen der Arbeit nicht möglich war.

4.4 Modellimplementierung

Für die drei-dimensionale CFD-Simulation von Stacks sind sowohl die Transportgleichung als auch die elektrochemischen Modelle notwendig. Die Transportgleichungen werden von der verwendeten Software Fluent zur Verfügung gestellt und erfordern beim Aufsetzen der Simulation eine korrekte Auswahl sowie die Einstellung der richtigen Parameter. Die elektrochemischen Modelle dagegen wurden im Institut IEK-3 entwickelt und mit den Transportgleichungen in Fluent über die User Defined Functions (UDF) gekoppelt. Die UDF sind benutzerdefinierte Funktionen, im Rahmen dieser der Anwender über die Möglichkeit verfügt, eigene Gleichungen in Fluent zu integrieren.

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, existieren drei Arten von Katalysatormodellen: das Agglomerat-, das Diskretes-Volumen- und das Dünnschichtmodell. Da in dieser Arbeit das Dünnschichtmodell verwendet wird, von dem zwei Varianten existieren, werden an dieser Stelle die damit verbundenen Eigenschaften und Besonderheiten erläutert. Es bestehen zwei Arten des Dünnschichtmodells:

In einer Variante des Modells wird der Katalysator als ein Widerstandselement mit einer nicht-linearen Strom-Spannungs-Charakteristik ($i = f(\eta_{act})$) modelliert. Für diesen Zweck wird die bereits beschriebene Tafel-Gleichung (4.5) verwendet. Damit wird implizit angenommen, dass die Überspannung in der Katalysatorschicht konstant ist; eine gerechtfertigte Annahme für den Fall kleiner Katalysatorschicht-Dicken. Jedoch werden im Modell weder der Diffusionskoeffizient von Reaktanten D noch die Protonenleitfähigkeit σ mitberücksichtigt, was sowohl auf eine sehr hohe, beziehungsweise unendlich schnelle Diffusion als auch Protonenleitung implizit schließen lässt.

Auf der anderen Seite beschreibt Kulikovskiy [147] ein analytisches Dünnschichtmodell für die Katalysatorschicht unter der Mitberücksichtigung der Gasdiffusion und Protonenleitung. Das ebenfalls makroskopisch-homogene Modell basiert auf der Tafel-Gleichung, welche eine Berücksichtigung der genannten Effekte ermöglicht, sofern die Transportparameter für Diffusion D und Protonenleitung σ bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch der konventionelle Tafel-Ansatz des Dünnschichtmodells ohne die Mitberücksichtigung der Gasdiffusion sowie der Protonenleitung verwendet. Die Gründe hierfür liegen unter anderem in den unzureichend bekannten Transportparametern D und σ . Die analytische Lösung der Tafel-Gleichung ermöglicht es weiterhin, die Katalysatorschicht nicht räumlich darzustellen und sie stattdessen als eine Ebene mit der Dicke 0 zu modellieren, Abbildung 4.2. Ein Vorteil darin besteht beispielsweise in der Einsparung der Rechenelemente aufgrund der Abstrahierung.

Auf diese Weise werden die Gesamtverluste V_{loss} als Widerstand modelliert. Eine anschauliche Darstellung des Polarisationskurven-Modells wurde bereits in Abbildung 4.1 aufgezeigt. Insofern der Stromkreis zwischen der Anode und Kathode geöffnet ist ($i = 0$), besteht der maximale Potenzialunterschied, die offene Zellspannung V_{OCV} . Nach dem Schließen des Stromkreises ($i > 0$) entstehen Spannungs-Verluste ($V_{\text{loss}} = f(\bar{i})$), die in Wärme umgewandelt werden. Als wichtige Modell-Bedingung muss hierbei die konstante Spannung in der Zelle ($V_{\text{cell}} = \text{const.}$) erfüllt sein. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Spannung von Zelle zur Zelle variieren kann. Aus der genannten Bedingung sowie der konstanten offenen Zell-Spannung V_{OCV} folgt, dass auch die gesamten Spannungs-Verluste in einem festgehaltenen Betriebspunkt konstant sein müssen ($V_{\text{loss}} = \text{const.}$). Dabei setzen sich die Gesamtverluste laut Gleichung (4.1) aus den Überspannungsverlusten η_{act} und den Ohm'schen Verlusten η_{Ω} zusammen, welche durchaus entlang der aktiven Fläche variieren können. Zusammengenommen ist ihre Summe V_{loss} jedoch konstant, wie aus Gleichung (4.26) zu entnehmen ist.

$$V_{\text{loss}} = \eta_{\text{act}} + \eta_{\Omega} \quad (4.26)$$

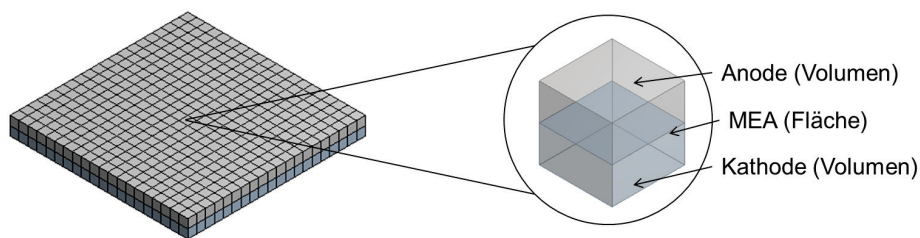


Abbildung 4.2: MEA-Modellierung

Als Randbedingung wird in Fluent der gewünschte Strom I vorgegeben, Gleichung (4.20), welcher aufgrund der Ladungserhaltung für jede Zelle im Stack gleich sein muss. Der Berechnungsprozess für den gesuchten Strom I besteht aus einer äußeren - globalen - sowie einer inneren - lokalen - Iterationsschleife. In der äußeren Iterationsschleife werden die Zellspannung bzw. die Gesamtverluste V_{loss} so lange variiert, bis der vorgegebene Gesamtstrom (bzw. die mittlere Stromdichte \bar{i}) erreicht wird. Hierfür wird die berechnete lokale Stromdichte über die aktive Fläche integriert und solange mit dem gesuchten Strom verglichen, bis der gesuchte Wert erreicht ist.

Die zweite, lokale Iterationsschleife wird über die einzelnen diskretisierten Segmente der

MEA angewandt. Sie dient zur Berechnung der lokalen Stromdichte mittels der Tafel-Gleichung (Gleichung 4.5).

Hierfür wird die Aktivierungsüberspannung η_{act} aus der Gleichung (4.26) berechnet, wobei sich im Wasserstoff / Luft-Betrieb die Aktivierungsüberspannung lediglich aus dem Kathodenanteil zusammensetzt ($\eta_{act}=\eta_k$), während die Anodenverluste vernachlässigbar sind.

Die berechnete Aktivierungsüberspannung η_{act} wird anschließend in die Tafel-Gleichung (4.5) eingesetzt, woraus sich die lokale Stromdichteverteilung entlang der aktiven Fläche ergibt.

Das beschriebene Modell ist für den Wasserstoff / Luft-Betrieb gültig, da die Anodenreaktionen bei reinem Wasserstoff nahezu spontan ablaufen, ohne dabei Spannungsverluste zu verursachen.

Beim Reformat /Luft-Modell, wie bereits diskutiert, können die Überspannungen auf der Anodenseite nicht weiter vernachlässigt werden. Somit ergeben sich zwei Tafel-Gleichungen, Gleichung (4.18) und (4.19), für jede Halbzelle jeweils eine, sowie ihre entsprechenden Überspannungen η_a und η_k . Die Gesamtverluste V_{loss} werden nun um die Aktivierungsverluste der Anode erweitert, woraus sich die Gleichung (4.27) ergibt:

$$V_{loss} = \eta_a + \eta_k + \eta_{\Omega} \quad (4.27)$$

Aus der Gleichung (4.27) gehen zwei unbekannte Variablen hervor, die Überspannungen η_a und η_k . Zur Berechnung dieser muss neben Gleichung (4.27) eine weitere Gleichung hinzugezogen werden. An dieser Stelle ist dies die Gleichung zur Erhaltung der Ladung, welche einen gleichbleibenden Strom auf der Anoden- und Kathodenseite ($I_a = I_k$) voraussetzt, Gleichung (4.28):

$$i_{a,0} \frac{c_{H2}}{c_{H2ref}} \exp\left(\frac{\eta_a \alpha_a F}{R T}\right) = i_{k,0} \frac{c_{O2}}{c_{O2ref}} \exp\left(\frac{\eta_k \alpha_k F}{R T}\right) \quad (4.28)$$

Es lässt sich nun etwa aus der Gleichung (4.27) die Aktivierungsüberspannung der Kathode η_k ausdrücken und in Gleichung (4.28) einsetzen. Aus dieser Transformation folgt die Aktivierungsüberspannung der Anode in expliziter Form. Da alle Parameter bis auf V_{loss} in der erhaltenen Gleichung bekannt sind, lassen sich diese aufgrund einer vereinfachter Schreibweise in die folgende Form umwandeln:

$$\eta_a = K^* \cdot V_{loss} \quad (4.29)$$

Um daraus die Aktivierungsüberspannung der Kathode η_k zu erhalten, muss nun das Ergebnis aus Gleichung (4.29) in Gleichung (4.27) eingesetzt werden.

Mit diesem Berechnungsansatz wird die getroffene Modellannahme über eine isopotenziale Zelle gewährleistet. Weiterhin ist zur Berechnung der Aktivierungsüberspannungen von Anode und Kathode die Iteration einer Variable V_{loss} ausreichend. Die einzelnen Verluste können entlang der aktiven Fläche unterschiedliche Werte annehmen; ihre Summe ist jedoch für einen gewählten Betriebspunkt konstant.

4.4.1 Aktivierungsspannungen: Ergebnis des Vergleichs zweier Modellierungsansätze

Der hier vorgestellte elektrochemische Modellierungs-Ansatz basiert auf der Annahme, dass die Zellspannung für jede einzelne Zelle konstant ist. Weiterhin wird angenommen, dass die Nernst-Spannung bzw. die offene Zellspannung V_{OCV} ebenfalls konstant ist. Folglich muss auch die Summe der einzelnen Verlustterme η_{act} und η_{Ω} , ebenfalls konstant sein, um die Modell-Annahme zu erfüllen, wie in Gleichung 4.30 dargestellt ist:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{OCV}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\Omega} \quad (4.30)$$

Dies kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Zum Einen kann jeder einzelne Term für sich konstant sein. Für die Berechnung werden mittlere Werte verwendet, welche unabhängig von der Orts-Koordinate sind.

Beim zweiten, etwas komplexeren Ansatz, wird die Summe aller Verlustterme konstant gehalten, während jeder einzelne Term, $\eta_{\text{act}}(x)$ und $\eta_{\Omega}(x)$, eine Funktion der lokalen Variablen sein kann. Dabei kann der Ohm'sche Anteil beispielsweise eine Funktion der Phosphorsäurezusammensetzung in der MEA, der lokalen Temperatur oder der lokalen Stromdichte sein. Im geraden Kanal bei konstanter Temperatur würde die Stromdichte aufgrund der Sauerstoffanreicherung in Strömungsrichtung sinken und damit auch der Ohm'sche Anteil $\eta_{\Omega}(i)$. Die Aktivierungsüberspannung muss aufgrund dessen in Strömungsrichtung steigen, um die Gesamtverluste und damit auch die Zellspannung konstant zu halten, siehe Gleichung 4.31:

$$\eta_{\text{act}}(i) = V_{\text{OCV}} - V_{\text{cell}} - \eta_{\Omega}(i) \quad (4.31)$$

Die dadurch erhöhte Überspannung gegen Kanalausgang bewirkt das Ansteigen der Stromdichte in diesem Bereich, was sich als Homogenisierung des gesamten Stromdichteprofiles

herausstellt. Die Gründe liegen unmittelbar in der Tafel-Gleichung und ihrem exponentiellen Charakter, welcher ermöglicht, durch kleine Änderungen der Überspannung große Änderungen in der Stromdichte zu bewirken.

Der Vergleich dieser beiden Modellierungsansätze wurde an einem 25 mm langen, geraden Kanal durchgeführt, welcher als poröses Volumen unter konstanter Betriebstemperatur (160 °C) modelliert ist, Abbildung 4.3. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Stromdichteprofil für konstante Überspannungsverluste $\eta_{act} = konst.$ ausgeprägter und damit inhomogener im Vergleich zum variablen Überspannungsverlusten $\eta_{act} = var.$ ist.

Für eine zusätzliche Quantifizierung der Stromdichteverteilung auf der aktiven Fläche wurde die relative mittlere Spreizung eingeführt. Hierbei wird die mittlere Abweichung der minimalen und maximalen Stromdichte von der mittleren beschrieben [100]. Daraus ergibt sich eine Homogenisierung des Stromdichteprofiles, im Fall variabler Überspannungsverluste, von $\approx 10\%$.

Abschließend lässt sich festhalten, dass der hier verwendete Modellierungsansatz mit konstanten, einzelnen Termen somit einen steileren Gradienten erzeugt.

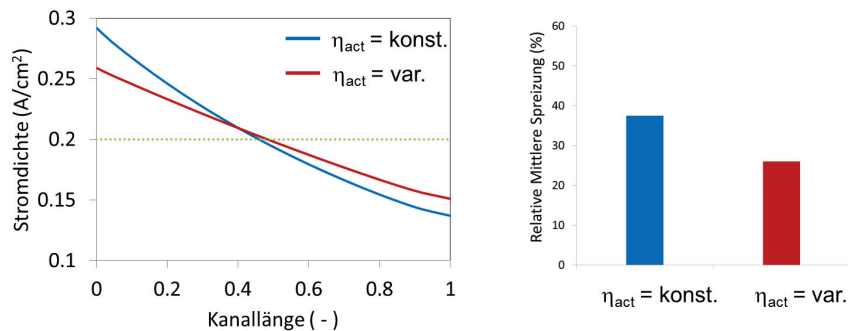


Abbildung 4.3: Stromdichteprofile für konstante und variable Überspannungsverluste η_{act} für $i = 0.20 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$

5 Grenzen und Fehler bei der Modellierung

Das Ziel jeder Modellierung besteht darin, mit einem möglichst geringen Aufwand ein möglichst genaues Ergebnis zu erzielen. Trotz großer Anstrengungen und Fortschritte in der CFD-Modellierung sind manche Fehler unvermeidbar, andere wiederum können und sollen in jedem Fall vermieden werden. Die unterschiedlichen Ursachen für Fehler und Einschränkungen der vorgestellten Modelle in den Kapiteln 3 und 4 können in folgende Kategorien unterteilt werden:

- Modellfehler
- Transportparameter-Fehler
- Diskretisierungsfehler
- Iterationsfehler
- Limitierte Rechnerleistung
- Validierungsfehler

An dieser Stelle werden sowohl die Fehler und Einschränkungen in Kürze erläutert als auch auf ihre Ursachen hingewiesen. Die Bewertung der Fehlereinflüsse erfolgt jedoch in Kapitel 6, 7 und 8 im Rahmen der Ergebnis-Darstellung.

5.1 Modellfehler

Um die Strömungsprozesse, verbunden mit elektrochemischen Oberflächenreaktionen in der Brennstoffzelle zu beschreiben, wird ein mathematisches Modell benötigt. Dazu gehören die physikalischen Transportgleichungen in Kapitel 3.1 und die elektrochemische Butler-Volmer bzw. Tafel-Gleichung, Kapitel 4.1. Es stehen hierbei jedoch nicht immer exakte Modelle zur Verfügung oder diese können ohne eingeführte Vereinfachungen nicht gelöst werden.

Für die Modellierung von laminaren Strömungen sind beispielsweise die Massenerhaltungs- und Navier-Stokes-Gleichungen ausreichend. Dies gilt auch für Turbulenz-Modellierungen, sofern sie mit einer direkten numerischen Simulation (DNS) gelöst werden. Dieser Ansatz verlangt jedoch eine besonders hohe Rechnerkapazität, so dass alternative Modellierungs-Ansätze bevorzugt werden, welche die Einführung von Approximationen erfordern [113]. Zudem lassen sich häufig komplexe Phänomene nur anhand empirischer oder halb-empirischer Modelle erfassen. Auch die Darcy-Gleichung für Strömungsmodellierung durch poröse Medien basiert auf den bereits beschriebenen Annahmen. Die Butler-Volmer-Gleichung stellt beispielsweise ein exaktes Modell für elektrochemische Reaktionen einer Halbzelle im Bereich kleiner Stromdichten und für den Ein-Elektron-Transport [122, 148] dar, kann jedoch trotzdem erfolgreich außerhalb dieser Limitierungen angewendet werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass in vielen Reaktionen der limitierende Reaktionsschritt auf einem Ein-Elektron-Transport beruht, während die Abfolgen der restlichen Schritte als unendlich schnell betrachtet werden kann. Weiterhin kann die Butler-Volmer-Gleichung als Tafel-Gleichung vereinfacht werden, da der zweite Exponent [122, 136] nur auf Bereiche nahe der kleinen Stromdichten Einfluss nimmt. Auch weitere Annahmen im Modell wie beispielsweise die Gasdurchlässigkeit der MEA, isopotenziale Zellen oder isotherme Bedingungen haben als Ziel, das Modell einfacher und robuster zu gestalten, führen jedoch gleichzeitig Modellfehler mit ein. Dabei ist es wichtig, dass die durchgeführten Vereinfachungen nachvollziehbar bleiben und für die Effekte von Interesse eine vernachlässigbare Rolle spielen. Weitere Modell-Fehler können durch Annahme von Randbedingungen induziert werden. Der Grund hierfür ist, dass reale Randbedingungen nicht immer bekannt sind und daher approximiert werden müssen. Dies ist ebenfalls der Fall, wenn die freie Konvektion durch empirische Gleichungen (3.11) - (3.13) modelliert wird. Als erste Vereinfachung werden hier halbempirische Modelle anstatt der Navier-Stokes Gleichung verwendet. Zudem wird implizit angenommen, dass die Oberflächen isotherm sind ($T=\text{konst.}$), was nur durch gute Approximation bei kleiner Temperaturdifferenz dargestellt werden kann. Häufig werden auch die Strömungsbedingungen am Ein- und Ausgang vereinfacht, wodurch manche Effekte wie Einfluss des Fluids stromaufwärts vernachlässigt werden können.

5.2 Transportparameter-Fehler

Auch im Falle eines exakten mathematischen Modells können die ungenauen Transportparameter ein Hindernis für das Ergebnis der Modellierung darstellen.

Viele Eigenschaften sind gleichzeitig von mehreren Parametern abhängig, wie etwa Temperatur, Druck, Porosität. In einigen Fällen sind die Abhängigkeiten schwach ausgeprägt und werden daher zugunsten einer stabileren und schnelleren Berechnung vernachlässigt. In anderen Fällen wiederum sind die Abhängigkeiten nicht ausreichend bekannt und werden entweder vernachlässigt oder approximiert. Ein Beispiel hierfür sind die Eigenschaften der GDL unter den Kanälen und Stegen. Eine genauere Betrachtung würde ergeben, dass die komprimierten Bereiche der GDL unter den Stegen andere Strömungseigenschaften aufweisen als diejenigen unter den Kanälen. So ändern sich im diesem Fall beispielsweise die Permeabilität und Porosität. Eine solch feine Auflösung der GDL unter den Kanälen und Stegen wäre für die Stackmodellierung nicht geeignet, sodass die Unterschiede vernachlässigt werden können und die GDL mit jeweils einem globalen Wert für die Permeabilität und Porosität charakterisiert wird. Weiterhin können einige elektrochemische Parameter wie der Transferkoeffizient α , die Aktivierungsenergie E_A oder die Austauschstromdichte i_0 nur sehr schwer genau ermittelt werden. Zudem ist das Ergebnis häufig auch Messmethodenabhängig. Als Folge solcher Hindernisse ist in der Literatur nicht selten ein breites Spektrum an Werten desselben Parameters wiederzufinden. Jedoch stehen bei der Modellierung nicht immer Möglichkeiten zu Verfügung, um die Parameter der MEA selbst zu bestimmen, sodass auf Literaturwerte zurückgegriffen werden muss. Diese Herangehensweise führt oft dazu, dass ein Parameter als Fit-Parameter gewählt wird, wodurch die gemachten Fehler und Unsicherheiten ausgeglichen werden können. Eine Übersicht für unterschiedliche Werte des Transferkoeffizienten α ist beispielsweise in [49] zu finden.

5.3 Diskretisierungsfehler

Aus der CFD-Methode wie auch allen anderen numerischen Methoden ergeben sich lediglich Näherungslösungen, da die physikalischen Gleichungen nicht im Kontinuum, sondern in diskreten Punkten gelöst werden. Bei der hier verwendeten Finite-Volumen-Methode sind dies die Mittelpunkte der Kontrollvolumina. Um die Erhaltungsgleichungen in den diskreten Punkten lösen zu können, müssen die Flächen- und Volumenintegrale approximiert werden. Weiterhin muss auch zwischen den Rechenpunkten interpoliert werden, wie im vorangegangenen Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde. Es ist nachvollziehbar, dass das Ergebnis genauer wird, je kleiner die diskreten Volumina sind. Dies hat wiederum zur Folge, dass die Anzahl der Gleichungen und somit auch die Rechenzeit steigt. Eine höhere Genauigkeit kann dabei beispielsweise durch Interpolations-Methoden höherer Ordnung erreicht

werden, wodurch allerdings ebenfalls die Komplexität und der Rechenaufwand gesteigert werden. Eine weitere Möglichkeit, Diskretisierungs-Fehler zu minimieren, kann durch eine Gitterverfeinerung erreicht werden. Das Rechengitter sollte dabei so fein sein, dass sich das Ergebnis mit weiterer Verfeinerung nicht mehr verändert.

5.4 Iterationsfehler

Zwei prinzipielle Methoden (direkte und iterative) für das Lösen von algebraischen Gleichungen wurden im Kapitel 3.2.2 beschrieben. Die meisten kommerziellen CFD-Pakete, wie u.a. Ansys / Fluent, arbeiten mit iterativen Methoden wie beispielsweise der Gauß-Seidel- oder der Jacobi-Methode. Der Vorteil hierbei besteht im Iterations-Prozess in einer kontinuierlichen Verbesserung des Ergebnisses mit jedem Rechenschritt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Berechnung bei der erwünschten Genauigkeit anzuhalten, welche als Abbruchkriterium dient. Im Gegensatz dazu wird das Gleichungssystem bei Verwendung direkter Methoden exakt gelöst. Der Iterationsfehler besteht daher aus dem Unterschied zwischen der exakten und iterativ gelösten diskretisierten Gleichung. Der Iterations-Prozess kann theoretisch zur Rundungsgrenze des Rechners weitergeführt werden, welches allerdings nicht zielführend ist, wenn die restlichen Fehler wie Modellfehler oder Diskretisierungsfehler wesentlich größer sind als Iterationsfehler.

5.5 Limitierte Rechnerleistung

Eine Kopplung der verschiedensten Prozesse (Multiphysics) in einem Modell über alle Raum- und Zeitskalen hinweg wäre durchaus wünschenswert. Mit solch einer Multiskalensimulation von der Mikroebene bis hin zur Systemebene könnten sowohl Elektroden-Prozesse als auch instationäre Prozesse wie das Hoch- und Herunterfahren des Stacks und seiner Komponenten in einem einzigen Modell erfasst werden. Dieser Modellierungsansatz wäre zwar wünschenswert, ist allerdings derzeit aufgrund der fehlenden Gegebenheiten nicht realisierbar. Bereits eine detaillierte Modellierung des Stacks mit der Zell-Auflösung ist derzeit nur durch ein effizientes Parallelisieren von CFD-Codes unter der Voraussetzung realisierbar, dass ausreichend Prozessoren zur Verfügung stehen. Die kommerziellen Software-Pakete wie Ansys / Fluent bieten derzeit nicht die Möglichkeit, die dafür benötigte Anzahl an Prozessoren für bestimmte komplexe Aufgabenstellungen zu beschäftigen, wie aus [149] zu entnehmen ist. Daraus lässt sich schließen, dass für eine solche Para-

Illelisierung eigene CFD-Codes erforderlich wären. Eine zusätzliche Anforderung, welche ebenfalls nicht vernachlässigt werden sollte, ist das Verwalten großer Datenmengen in der Post-Prozessing-Phase, die als Simulationsergebnisse entstehen. Es ist jedoch anzunehmen, dass durch die kontinuierlich steigende Rechnerleistung und das parallele Rechnen in Zukunft ganz neue Möglichkeiten für die Simulation von Brennstoffzellen entstehen werden.

5.6 Validierungsfehler

Als eine der wichtigsten Fragen hinsichtlich der Modellierung gilt, ob das Modell auf korrekter Weise die natürlichen Gegebenheiten darstellt. Ohne eine Validierung des Modells kann es fatale Folgen haben, aus den Simulationsergebnissen Rückschlüsse zu ziehen. Die Validierung des Modells stellt damit eine Glaubwürdigkeits-Garantie dar. Noch wichtiger wird die Validierung, wenn die Modelle nicht exakt gelöst werden können, sondern stattdessen Annahmen und Vereinfachungen beinhalten. Um das Modell mit experimentellen Daten zu vergleichen, ist es unter anderem erforderlich, das Simulations-Ergebnis von Iterations- und Diskretisierungs-Fehlern zu befreien, wie im Abschnitt 5.3 und 5.4 beschrieben wurde. Auf diese Weise lässt sich eine quantitative Aussage über das Modell und seine Abweichungen treffen. Es ist jedoch zu beachten, dass auch gemessene Daten Abweichungen enthalten können. Die Ursachen dafür können unterschiedlich sein: Messgeräteabweichungen, Unterschiede durch verschiedene Messverfahren, Umwelteinflüsse, Beobachtereinflüsse, usw. Zusätzliche Hürden beim Messen sind technischer Natur, wie etwa: Messmethode nicht vorhanden, Platzgründe, zu hohe Temperatur oder aggressive Betriebsumgebung. Diese Bedingungen erschweren die Messung oder machen sie nicht selten unmöglich. Um dennoch Messwerte zu erhalten, müssen Maßnahmen oder Vereinfachungen in der Messung vorgenommen werden, die sich anschließend auch in Messabweichungen widerspiegeln können. So kann zum Beispiel die Stromdichte nicht an der Elektrode gemessen werden, sondern die Messung muss zwischen den Bipolar-Platten erfolgen. Mit der Weiterentwicklung der Messtechnik werden zukünftig immer präzisere Messungen möglich sein. Bis dahin jedoch bleibt die Validierung ein limitierender Faktor bei der quantitativen Bewertung von Simulationsergebnissen. Je schwieriger die Modell-Validierung, umso mehr Aufmerksamkeit muss dementsprechend der Modellierung gewidmet werden.

6 Poröser Volumen-Ansatz

Im folgenden Kapitel soll die schrittweise Herleitung des „Porösen Volumen-Ansatzes“ vorgestellt werden. Das Prinzip beruht auf der Darstellung der Kanäle als poröse Volumina, welche die Anwendung der einfacheren Darcy-Gleichung für die Impulserhaltung erlaubt. Der Vorteil dabei liegt in der signifikanten Reduzierung der Rechenelemente, während gleichzeitig die globalen Strömungsverläufe wiedergegeben werden können. Ausgehend vom realen Stack-Flowfield werden die Eigenschaften der einzelnen Geometriebereiche näher untersucht. Dabei wird auf die Abstrahierungsstrategie sowie den Einfluss der GDL eingegangen. Darauf aufbauend werden die einzelnen Geometriebereiche in poröse Volumina umgewandelt und anhand analytischer oder numerischer Berechnungen validiert. Der Fokus der Validierung liegt hier auf dem Vergleich zwischen den berechneten Werten eines porösen Modells und einer detaillierten Kanal-Steg-Struktur. Alle Berechnungen werden zudem unter stationären Strömungsbedingungen durchgeführt.

6.1 Strömung im Flowfield

Berechnung des Drucks, Geschwindigkeit und Temperaturverteilung sind häufige Aufgabenstellungen bei der Untersuchung von verschiedenen Flowfield-Geometrien. Dazu sind insbesondere die Lösungen der Erhaltungsgleichungen von Masse, Impuls und Energie erforderlich.

Der Energieverlust eines strömenden Fluides kann beispielsweise durch die Wandreibung aufgrund der Viskosität oder durch Impuls-Verlust, verursacht durch Turbulenzen, entstehen. Zur Definition einer Grenze, um welche Art von Verlusten es sich handelt, kann die Reynolds-Zahl hinzugezogen werden. Es ist zu beobachten, dass sich bei einer veränderter Reynolds-Zahl auch die Fluideigenschaften ändern. So dominieren bei kleineren Reynolds-Zahlen ($Re < 2040$) Viskosekräfte im Fluid. Dieser Strömungsbereich wird als laminare Strömung bezeichnet. Beim Überschreiten der kritischen Reynolds-Zahl nehmen die Trägheitskräfte allmählich eine immer wichtigere Rolle ein, was zu einer Instabilität der Strömung führt und die Entwicklung von Turbulenzen fördert. Ausgebildete turbulente Strömungen sind mit größeren Energieverlusten verbunden, was als Druckverlust entlang der Strömung gemessen werden kann. Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung

kann wiederum von verschiedenen Faktoren abhängen, wie beispielsweise Wandrauigkeit oder Fluktuationen am Kanaleingang. Dennoch ist die Reynolds-Zahl der dominierende Parameter. Um weitere Strömungsuntersuchungen unternehmen zu können, ist es hilfreich, die Abschätzung der Reynolds-Zahl vorzunehmen.

Die Strömungsanalyse kann zum Einen in Umströmungen, wie zum Beispiel um ein Profil, oder andererseits in Durchströmungen, wie beispielsweise durch einen Kanal, unterschieden werden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Kanal-Durchströmungen behandelt.

Die Kanäle im Stack-Flowfield sind in der Regel nicht kreisförmig, sondern quadratisch oder rechteckig. Aus diesem Grund ist es erforderlich, das Konzept des hydraulischen Durchmessers einzuführen. Dieser ermöglicht es auf einfache Weise, den äquivalenten Durchmesser eines nicht-kreisförmigen Rohrs zu bestimmen. Er leitet sich aus dem Verhältnis der Querschnitts-Fläche und dem Querschnitts-Umfang [111], Gleichung (6.1) ab:

$$d_h = \frac{4A}{P} \quad (6.1)$$

Hierbei beschreibt A die Querschnittsfläche und P den Umfang des Kanal-Querschnitts. Nun lässt sich mit Hilfe des hydraulischen Durchmessers auch die entsprechende Reynolds-Zahl für nicht-kreisförmige Querschnitte berechnen.

Tabelle 6.1: Abschätzung der Reynolds-Zahl im Reaktanten-Flowfield

Aktive Fläche	200 cm ²
Betriebsbereich	0.20 - 0.80 A cm ⁻²
λ	1.2 - 2.0
Reaktanten	H ₂ / Luft
Betriebstemperatur	160 °C
Anzahl der Kanäle	10
Kanaldimension (b x h)	1 x 1 mm
Reynolds-Zahl	10¹ - 10³

Die Abschätzung in Tabelle 6.1 lässt darauf schließen, dass sich die Strömung im Flowfield im laminaren Bereich befindet. Diese Tatsache ermöglicht es unter anderem, die Impuls-Gleichung auf analytischem Wege zu berechnen. Daraus kann wiederum ein globaler Widerstandsbeiwert K ermittelt werden, welcher sich für die Darcy-Gleichung eignet.

In White [113] ist der Parameter K für rechteckige Kanalquerschnitte mit unterschiedlichen Seitenverhältnissen aufgeführt. Bei einem Querschnitt mit dem Seitenverhältnis 1:1

ergibt sich der Widerstands-Koeffizient $K = h^2/28$. Darüber hinaus kann das Konzept des Hydraulischen Durchmessers mit Hilfe der Darcy-Weisbach-Gleichung auch für turbulente Strömungen in nichtkreisförmigen Kanälen angewandt werden [150].

Die analytische Lösung für den Druckverlust im geraden Kanal mit einem Seitenverhältnis 1:1 erweist sich als hilfreich bei der Durchführung einer Netzabhängigkeitsstudie. Diese dient zur Abschätzung der erforderlichen Gitterfeinheit für die numerische Simulation. Für spätere Simulationen ist es notwendig, die Geometrie mit einem ausreichend feinen Gitter zu vernetzen, welches ein möglichst gleiches Ergebnis in der ersten Nachkommastelle liefert. Die analytische Lösung ist hierbei der Referenzwert, Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2: Analytische Druckberechnung im geraden Kanal

Kanallänge	50 mm
Vor- und Nachlauf	30 mm
Kanalhöhe	1 mm
Kanalbreite	1 mm
Fluid	Luft
Temperatur	300 K
Re	100
Δp (analytisch)	10.2 Pa

Tabelle 6.3: Netzabhängigkeitsstudie mit Gitter konstanter Seitenlänge

Nr.	Unterteilungen	Element-Anzahl	Δp (Sim.) [Pa]	Rel. Fehler [%]
1	4	7000	8.5	16.6
2	6	15000	9.4	7.8
3	8	35000	9.8	3.9
4	10	70000	10.0	1.9
5	12	120000	10.1	0.9
6	14	192000	10.2	0

Aus der Netzabhängigkeitsstudie in Tabelle 6.3 und 6.4 geht hervor, dass beide Vernetzungsarten, sowohl mit als auch ohne feinere Vernetzung in der Grenzschicht (Inflation), für eine adäquate Gittergenerierung geeignet sind. Weiterhin liefert im Falle von gleichbleibenden Gitterabständen (ohne Inflation) eine Unterteilung des Kanalquerschnitts in 14 Elemente in jede Richtung ein genaues Ergebnis. Bei größerer Geometrie jedoch kann diese zu einer sehr hohen Anzahl an Rechenelementen führen, weshalb eine Unterteilung von 10 Elementen hier als ausreichend genau betrachtet werden kann.

Tabelle 6.4: Netzabhängigkeitsstudie mit feinerem Gitter in der Grenzschicht (Inflation)

Nr.	Unterteilungen	Element-Anzahl	Δp (Sim.) [Pa]	Rel. Fehler [%]
1	4	65000	10.1	0.98
2	6	177000	10.1	0.98
3	8	380000	10.2	0
4	10	747000	10.2	0

6.2 Poröses Volumen

Das Ziel der Abstrahierung des Flowfields ist die Definition eines entsprechenden porösen Volumens, das den gleichen Druckverlust sowie ein äquivalentes globales Strömungsmuster aufweist wie die eines konventionell modellierten Kanals.

In der konventionellen CFD-Simulation wird ein Kanal mit ausreichend feinem Gitter diskretisiert und nach dem Setzen der Randbedingungen wird die Massen- und Impulserhaltungsgleichung (Navier-Stokes-Gleichung) gelöst. Wie bereits aufgezeigt wurde, erfordert ein ausreichend gutes Simulationsergebnis eine Diskretisierung von 10 Unterteilungen in jede Richtung des Querschnitts. Als Folge der Reibung an der Wand des Kanals berechnet sich der entsprechende Druckverlust.

Wie bereits dargestellt, lässt sich der Druckverlust in geraden Kanälen mit Hilfe der ermittelten Permeabilität K berechnen. Diese Möglichkeit bietet ebenfalls die CFD-Software Fluent, wobei die Permeabilität als Randbedingung vorgegeben wird.

Der Druckverlust, welcher in der konventionellen CFD-Simulation durch die Reibung des Fluides an der Wand entsteht, wird im Porösen Volumen-Modell als querschnittsgemittelter Verlust modelliert. Hier existiert nicht mehr das für laminare Strömung typische parabolische Geschwindigkeitsprofil, stattdessen ist das Profil auf dem gesamten Kanalquerschnitt uniform. Diese Modellierungsstrategie ermöglicht es, eine poröse Geometrie zu modellieren, welche auf einer makroskopischen Skala gleiche Strömungseigenschaften aufweist wie eine konventionell gelöste.

Obwohl die Druckverlustberechnung die vorherige Ermittlung der Permeabilität erfordert, ergibt sich daraus auch ein wichtiger Vorteil hinsichtlich der erforderlichen Element-Anzahl. Eine Gitterfeinheit wie im Fall von konventioneller CFD-Simulation ist nicht erforderlich, da die Geometrie bereits durch die Permeabilität K ausreichend charakterisiert ist.

So kann beispielsweise zur Berechnung des Druckverlustes für eine Strömung im Kanal mit den Dimensionen $1 \times 1 \times 10$ mm eine Gitterfeinheit zwischen 10^3 und 10^4 Elementen

erforderlich sein, während das gleiche Ergebnis im „Porösen Kanal“ mit 10 Elementen ausreichen kann. Auf diese Weise lässt sich eine Reduzierung der Zahl von Kontrollvolumina bis zu einem Faktor von 1000 erreichen. Die Gitterfeinheit spielt im porösen Medium somit eine untergeordnete Rolle, da das Ergebnis durch die in Randbedingungen vorgegebene Permeabilität K maßgeblich bestimmt wird.

Der numerische Wert des Druckverlustes kann ebenso gut mit einem sehr groben Gitter genau berechnet werden. Ein Nachteil liegt jedoch in der räumlichen Verteilung der Werte im Falle von groberen Gittern, Abbildung 6.1-links. Um dies zu vermeiden und um ein optisch aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten, kann eine Unterteilung von 10 Elementen in Strömungsrichtung als Orientierungswert dienen, Abbildung 6.1-rechts.

Der Querschnitt selbst kann jedoch prinzipiell mit einem einzigen Kontrollvolumen vernetzt werden, da mittels der Darcy-Gleichung keine Geschwindigkeits-Gradienten im Querschnitt berechnet werden, wie es bei konventioneller Simulation mittels der Navier-Stokes-Gleichung der Fall ist.

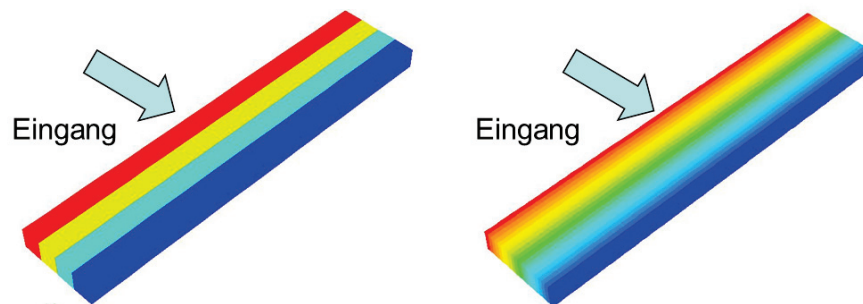


Abbildung 6.1: Vernetzung bei porösen Volumina ($\Delta p = 27.78$ Pa): (links) Grobes Gitter mit 4 Unterteilungen in Strömungsrichtung; (rechts) Feines Gitter mit 10 Unterteilungen in Strömungsrichtung

6.2.1 Strömungsumlenkung in porösen Medien

In porösen Medien wird die Strömungsrichtung durch die Vektor-Eigenschaft der Permeabilität bestimmt. Dabei wird die Hauptströmungsrichtung mit dem ermittelten Wert K definiert, während die übrigen beiden Richtungen durch das Erhöhen des Wertes K um den Faktor 1000 blockiert werden. Somit wird die erlaubte Strömungsbahn des Fluides in einer Geometrie wie dem geraden Kanal bestimmt. Sobald jedoch die Geometrie aus zwei aneinander

gesetzten Kanälen besteht, die sich unter 90 Grad schneiden, Abbildung 6.2, muss eine Umlenkung der Strömung gewährleistet sein.

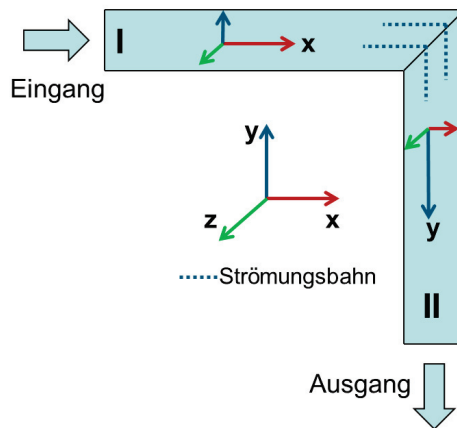


Abbildung 6.2: Strömungsumlenkung in zwei aufeinanderfolgenden Kanälen

Während für Kanal I die Hauptströmung in x-Richtung verläuft, verläuft die Hauptströmung in Kanal II in y-Richtung. Bei der Definition der Hauptströmungsrichtung spielt die Orientierung der Vektoren keine Rolle. Um dies zu ermöglichen, muss die Geometrie aus zwei anstatt nur einem Teilvolumen bestehen, da für jedes Teilvolumen die Hauptströmungsrichtung separat definiert wird. Weiterhin müssen sich die Teilvolumina so schneiden, dass sich parallel verlaufende Strömungsbahnen beim Übergang von einem Teilvolumen in das andere nicht kreuzen.

Durch die beschriebene Modellierungsstrategie lassen sich Strömungen in Geometrien mit geradliniger Hauptströmungsrichtung erfolgreich modellieren. Im Gegensatz dazu sind kreis- oder spiralförmige Geometrieconturen [151], für diese Art der Abstrahierung nicht geeignet und stellen eine Limitierung des Ansatzes dar.

6.2.2 Flowfield-Geometrie

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Flowfield-Typen vorgestellt. Die Unterschiede basieren auf ihrer Geometrie sowie ihrer Funktion. Um das Abstrahierungsprinzip exemplarisch zu erläutern, werden die Flowfields eines HT-PEFC-Stacks mit 200 cm^2 aktiver Fläche näher betrachtet.

- **Öl-Flowfield:** Das Öl-Flowfield besteht aus geraden Kanälen mit einem Querschnitt von 1.5 x 1.5 mm. Stellenweise sind diese Kanäle aufgrund von technischen Hindernissen, wie Verschraubungen, leicht gekrümmt, Abbildung 6.3. Um die Abstrahierung der Geometrie möglichst zu vereinfachen und die damit verbundene Anzahl an Rechenknoten zu verringern, werden die Verschraubungen vernachlässigt. Es wird lediglich die gerade Kanal-Steg-Struktur in ein poröses, effektives Volumen umgewandelt, Abbildung 6.4. Ein weiterer Grund einer solcher Abstrahierung besteht, wie bereits erwähnt, in der eingeschränkten Anwendung des porösen Volumen-Ansatzes auf gekrümmte Geometrien.

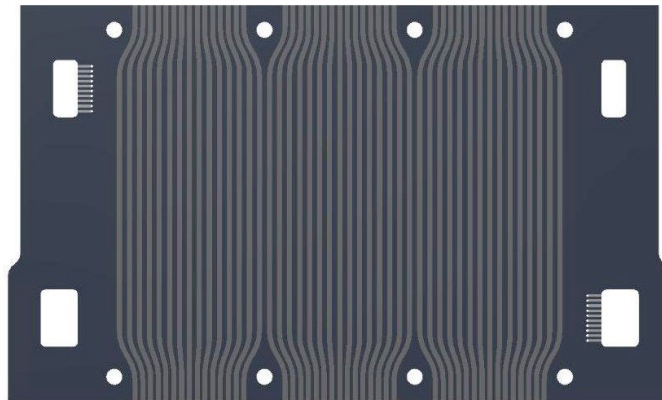
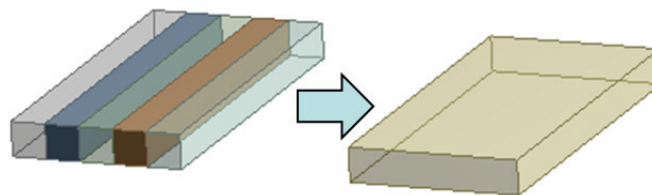
Abbildung 6.3: Öl-Flowfield des 200 cm² Stacks

Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Umwandlung von der detaillierten Kanal-Steg-Struktur des Öl-Flowfields in ein poröses Volumen

- **Gerades Reaktanten-Flowfield:** Im Reaktanten-Flowfield, Abbildung 6.5, lassen sich insgesamt drei Bereiche erkennen. Zwei Bereiche davon bestehen aus geraden Kanä-

len im Ein- und Ausgangsbereich, während der dritte und mittlere Bereich eine Mäanderstruktur aufweist. Das Prinzip der Umwandlung von der Kanal-Steg-Struktur in ein Poröses Volumen-Modell unterscheidet sich lediglich in der GDL von derjenigen im Öl-Flowfield, Abbildung 6.6.

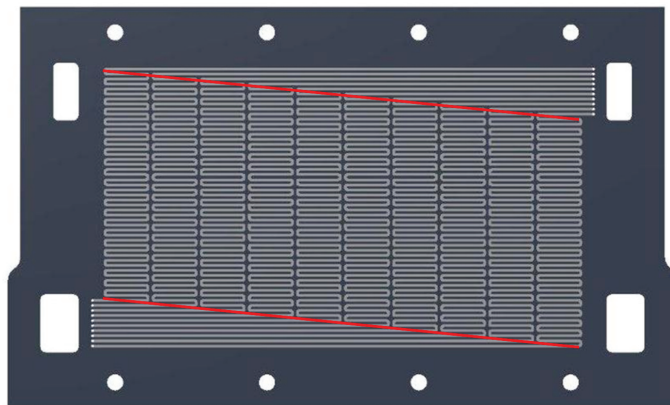


Abbildung 6.5: Reaktanten-Flowfield des 200 cm² Stacks mit drei charakteristischen Bereichen: Eingangsbereich, Mäanderbereich und Ausgangsbereich

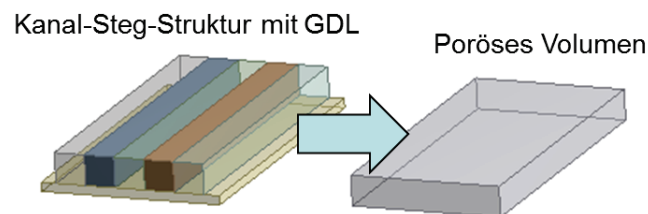


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der Umwandlung von der detaillierten und geraden Kanal-Steg-Struktur des Reaktanten-Flowfields in ein poröses Volumen

- **Mäanderstruktur im Reaktanten-Flowfield:** Die mittlere, mäander-förmige Struktur im Reaktanten-Flowfield in Abbildung 6.5 ist durch zahlreiche Umlenkungen gekennzeichnet. Eine Modellierung der Kanäle als poröse Volumina wäre hierbei nicht zielführend. Die einzelnen Mäander-Abteile weisen jedoch eine gemeinsame, vertikale Hauptströmungsrichtung auf. Diese Tatsache kann für eine abstrahierte Darstellungungsweise der Mäander-Struktur verwendet werden. Die Idee hierbei ist, die kleinste

Wiederholeinheit, ein Mäander-Segment, in ein poröses Volumen umzuwandeln, das die gleichen äußeren Maße besitzt, Abbildung 6.7. Die detaillierte Struktur aus Kanal, Steg und GDL wird schließlich durch ein homogenes und poröses Volumen abstrahiert. Dafür ist es erforderlich, die äquivalente Permeabilität K mittels der Darcy-Gleichung (3.6) zu bestimmen, die im porösen Volumen den entsprechenden Druckverlust auf der Länge in Hauptströmungsrichtung verursacht.

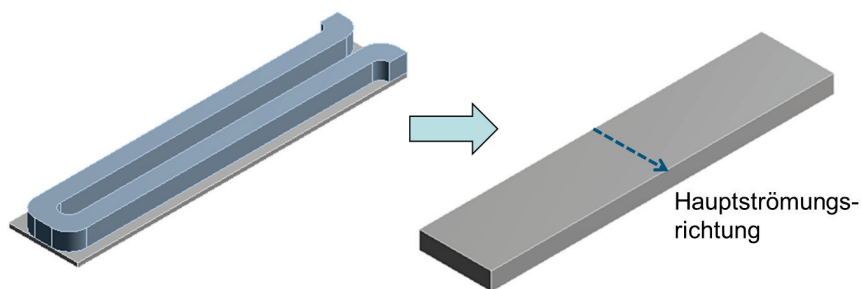


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Umwandlung von der detaillierten Kanal-Steg-Struktur eines Mäanders im Reaktanten-Flowfield in ein poröses Volumen

6.3 GDL-Einfluss

Im Gegensatz zum Öl-Flowfield ist das Reaktanten-Flowfield mit der porösen GDL verbunden. Die GDL, welche unter anderem für die Gasversorgung unter den Stegen dient, stellt für die Strömung im Kanal eine Querschnittserweiterung dar. Da der Massenstrom konstant ist und durch die GDL ein größerer Querschnitt der Strömung zur Verfügung steht, würde aus der Darcy-Gleichung eine Verringerung der Geschwindigkeit und damit des Druckverlustes hervorgehen. Aus diesem Grund ist eine Abschätzung des GDL-Einflusses für gerade und Mäander-Kanäle erforderlich.

6.3.1 Gerader Kanal mit GDL

Für die Untersuchung des GDL-Einflusses wurde ein gerader Kanal mit GDL modelliert, welcher in den Ein- und Ausgangsbereichen des Reaktanten-Flowfields vorzufinden ist, Abbildung 6.8 und Tabelle 6.5.

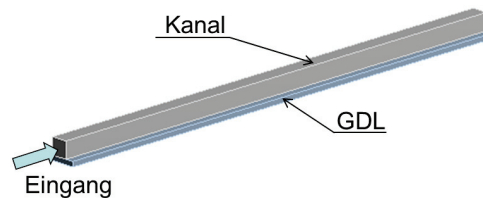


Abbildung 6.8: Gerader Kanal mit poröser GDL

Tabelle 6.5: Kanalgeometrie und Randbedingungen im geraden Kanal-Modell mit GDL

Größe /Eigenschaft	Wert
Kanal-Länge	100 mm
Kanal-Breite	1 mm
Kanal-Höhe	1 mm
GDL-Breite	2 mm
GDL-Dicke	0.25 mm
Fluid	Luft
Re^{ref}	100 / 200
Temperatur	300 K

Um die Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl auszuschließen, wurde die Simulation für zwei Reynolds-Zahlen durchgeführt ($Re = 100$ und $Re = 200$). Für die erste Untersuchung wurde die Permeabilität der GDL als isotrop angenommen und bei konstantem Massenstrom variiert ($10^{-14} \text{ m}^2 \leq K \leq 10^{-9} \text{ m}^2$). Diese Werte entsprechen typischen Werten aus der Literatur [152]. Mit einer kleiner werdenden Permeabilität kann die GDL als undurchlässig angenommen werden, was einer konventionellen Kanalströmung näher kommt, bzw. eine analytische Druckverlust-Berechnung erlaubt.

Die Simulationsergebnisse in Abbildung 6.9 zeigen einen geringen Einfluss der GDL auf den Druckverlust in geraden Kanälen. Die größte Abweichung vom analytisch berechneten Druckverlust beträgt $\approx 5\%$. Darauf aufbauend wurden Simulationen mit orthotroper GDL-Permeabilität unternommen, bei denen sich die „In-Plane“- (parallel zu Ebene) und „Through-Plane“-Permeabilität (senkrecht zu Ebene) unterscheiden. Aufgrund laminarer Strömung wurden weitere Simulationen lediglich für die Reynolds-Zahl $Re = 100$ durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurden für zwei „In-Plane“-Permeabilitäten die „Through-Plane“-Werte variiert.

Die Ergebnisse in Abbildung 6.10 zeigen ähnlich der isotropen GDL keine signifikanten Ein-

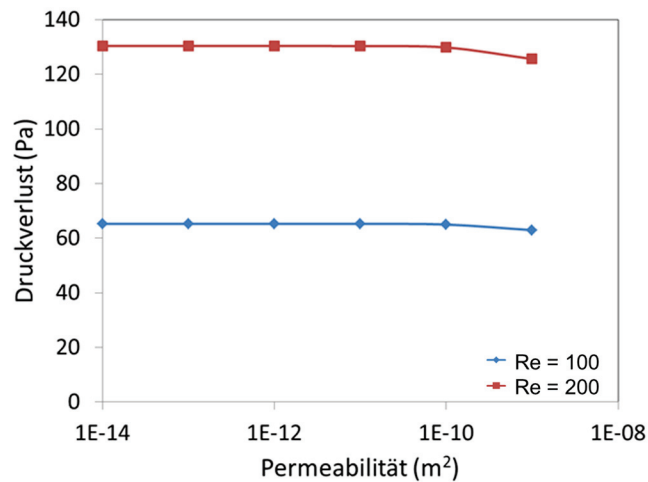


Abbildung 6.9: Druckverlust im geraden Kanal in Abhängigkeit isotroper GDL-Permeabilität

flüsse der orthotropen Permeabilität auf den Druckverlust. Daraus lässt sich ableiten, dass das Vorhandensein der GDL mit ihren typischen Permeabilitäts-Werten keinen Einfluss auf den Druckverlust in geraden Kanälen aufweist. Für die Ermittlung des Kanal-Widerstandes, d.h. der Kanal-Permeabilität, ist eine analytische Berechnung somit durchaus angebracht.

6.3.2 Mäander-Segment mit GDL

Nach gleichem Prinzip wurde wie im Falle vom geraden Kanal der Einfluss der GDL auf das Mäander-Segment untersucht. Hierbei handelt es sich um ein repräsentatives Mäander-Segment aus dem mittleren Bereich des Reaktanten-Flowfields, Abbildung 6.5 und Tabelle 6.6.

Im Mäander-Segment ist im Gegensatz zum geraden Kanal ein größerer Einfluss der GDL zu erwarten. Die Ursache hierfür liegt in zwei Druckgradienten, Abbildung 6.11, zum Einen dem Druckgradienten entlang des Kanals, der das Fluid voran treibt, und zum Anderem dem Druckgradienten zwischen zwei benachbarten Kanälen. Der zweite Druckgradient ermöglicht es dem Fluid unter dem Steg, den benachbarten Kanal zu erreichen.

Für die isotrope GDL-Permeabilität wurden ebenfalls die Simulationen für zwei Reynolds-Zahlen ($Re = 100$ und $Re = 200$) durchgeführt.

Beide Kurven zeigen einen Einfluss der GDL ab der Permeabilität $K \geq 10^{-12} \text{ m}^2$. Im Gegensatz zu geraden Kanälen verringert sich der Druckverlust signifikant mit ansteigender

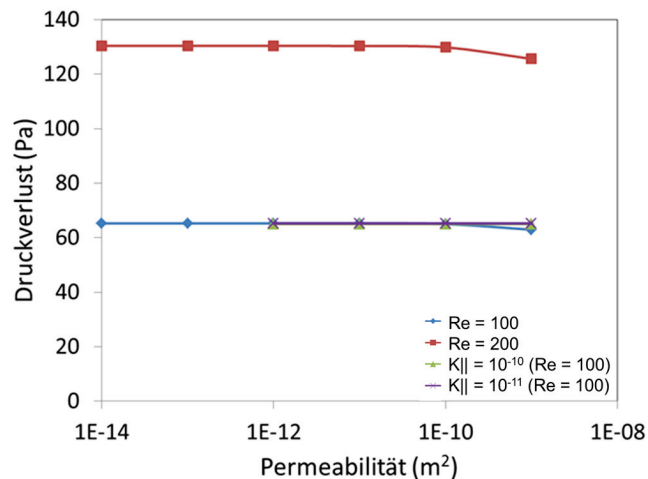


Abbildung 6.10: Druckverlust im geraden Kanal für zwei isotrope GDL-Permeabilitäten

Tabelle 6.6: Kanalgeometrie und Randbedingungen für Mäander-Modell mit GDL

Größe /Eigenschaft	Wert
Kanal-Breite	1 mm
Kanal-Höhe	1 mm
GDL-Fläche	18 x 4 mm
GDL-Dicke	0.25 mm
Fluid	Luft
Re ^{ref}	100 / 200
Temperatur	300 K

Permeabilität, was auf den Einfluss der porösen GDL zurückzuführen ist. Aufgrund des Druckgradienten in y -Richtung zwischen den benachbarten Kanälen kommt es schließlich zum Crossover durch die GDL, Abbildung 6.11. Ähnlich zu Simulationen am geraden Kanal wurde der Einfluss der orthotropen Permeabilität untersucht. Dabei wurde für zwei unterschiedliche „In-Plane-Werte“ die Through-Plane-Permeabilität variiert.

Aus dem Diagramm in Abbildung 6.13 ist zu erkennen, dass die „In-Plane“-Permeabilität einen dominierenden Einfluss auf den Druckverlust im Mäander-Segment aufweist. Grund hierfür ist die Änderung der Permeabilität in Richtung des Druckgradienten zwischen benachbarten Kanälen. Daraus folgt, dass insbesondere für die Abstrahierung der Mäander-Struktur stets eine vorherige CFD-Analyse notwendig ist, da der konvektive Massentrans-

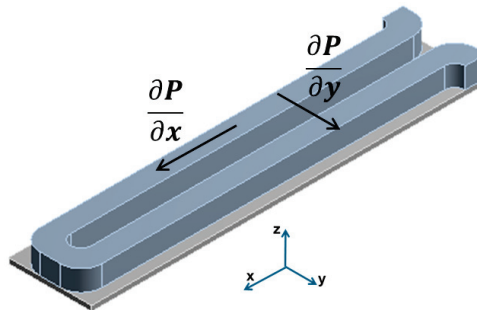


Abbildung 6.11: Mäander-Segment mit poröser GDL

port aufgrund der porösen GDL-Struktur eine bedeutende Rolle spielen kann. Der daraus berechnete Druckverlust wird in die Darcy-Gleichung bei gleichbleibendem Massenstrom eingesetzt, um daraus den globalen Permeabilitätswert K für das Segment zu berechnen. Da Fluent jedoch mit Kehrwerten der Permeabilität rechnet, müssen die Ergebnisse für die Permeabilität umgewandelt werden ($\alpha_F = \frac{1}{K}$). Zusätzlich muss die Geschwindigkeit \mathbf{v} auf das neue poröse Volumen angepasst werden, da nun der Strömungs-Querschnitt über die gesamte Breite des Segments verläuft.

Bei unterschiedlichen Flowfield-Geometrien ist die Auswirkung der GDL nicht ohne Einschränkungen vorhersehbar. Zudem kann der GDL-Einfluss bei geraden, parallel verlaufenden Kanälen vernachlässigt werden. Sobald es jedoch zu einem Druckgradienten zwischen benachbarten Kanälen kommt, aufgrund der Flowfield-Geometrie beispielsweise, übernimmt die GDL eine bedeutende Rolle. Je länger zum Beispiel die Mäander-Kanäle, desto größer wird der Druckunterschied, was letztendlich größere Crossover-Effekte unter den Stegen bedingt. Im äußersten Fall kann es dazu kommen, dass die Reaktanten überwiegend unter den Stegen zum benachbarten Kanal strömen, anstatt dem Kanal zu folgen, wodurch es zu einer stellenweise unzureichenden Versorgung der aktiven Fläche kommen kann.

6.4 Validierung

Für die Validierung des Porösen Volumen-Ansatzes wird im ersten Schritt die Strömung für einzelne Teilstrukturen wie der gerade Kanal und Mäander-Segmente untersucht. Als Referenz-Modell wird hierfür die detaillierte, fein vernetzte Geometrie mit den gelösten Navier-Stokes-Gleichungen verwendet. Anschließend werden die Teil-Strukturen zu einem

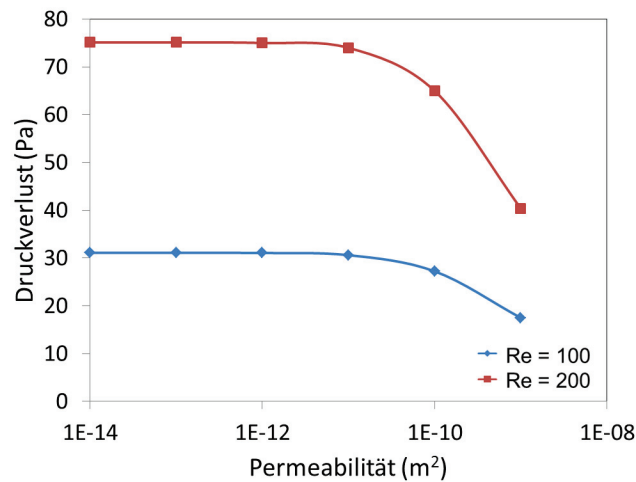


Abbildung 6.12: Druckverlust im Mäander-Segment als Funktion isotroper GDL-Permeabilität

Flowfield verbunden, welches qualitative Merkmale des realen Stack-Flowfields besitzt. Dabei wird insbesondere die Aufmerksamkeit auf die erforderliche Strömungsumlenkung zwischen unterschiedlich ausgerichteten Geometrien gelegt. Aufbauend auf dem validierten Strömungsmodell im porösen Volumen wird eine Validierung des implementierten elektrochemischen Modells am Beispiel eines geraden Kanals unternommen. Ziel dieser Validierung ist aufzuzeigen, welche Unterschiede im Simulationsergebnis zu erwarten sind, sofern das Poröse Volumen-Modell verwendet wird.

6.4.1 Strömung im geraden Kanal

Als Referenzgeometrie für gerade Kanäle wird eine Kanal-Steg-Struktur verwendet, Abbildung 6.14-links. Repräsentativ kann diese Geometrie sowohl für das Öl- als auch für das Reaktanten Flowfield sein. Die geometrischen Eckdaten sowie Randbedingungen für die Simulation können aus den Tabellen 6.7 und 6.8 entnommen werden.

Die analytische Berechnung mittels der Darcy-Gleichung (3.6) ergibt einen Druckverlust im Referenz-Kanal von $\Delta p = 36.60$ Pa. Die numerische Simulation in der Detail-Geometrie ergibt einen Druckverlust von $\Delta p = 35.80$ Pa. Die Diskrepanz von $\approx 2\%$ kann durch eine noch feinere Vernetzung korrigiert werden. Der simulierte Druckverlust dagegen beträgt im porösen Volumen $\Delta p = 36.60$ Pa, wobei die Permeabilität K analytisch berechnet wur-

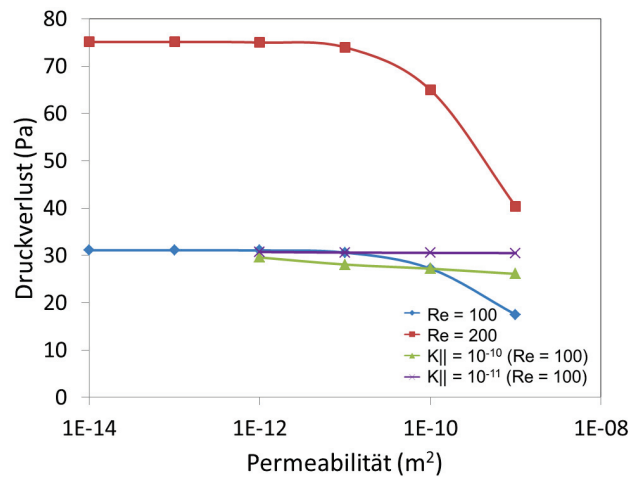


Abbildung 6.13: Druckverlust im Mäander-Segment als Funktion orthotroper GDL-Permeabilität

Tabelle 6.7: Geometrische Kenndaten für das gerade Kanal-Modell

	Referenz-Kanal	Poröses Volumen
Kanal-Länge	50 mm	50 mm
Kanal-Höhe	1 mm	1 mm
Kanal-Breite	1 mm	2 mm
Steg-Breite	0.5 mm	-
Elemente-Anzahl	140000	140
Porosität	1	0.5

de $K = 2 \cdot \frac{h^2}{28}$. Da sich jedoch im porösen Volumen der zur Verfügung stehende Querschnitt verdoppelt und dadurch die Stömungsgeschwindigkeit halbiert, muss sich auch die Permeabilität verdoppeln. Dies ist auch in Abbildung 6.14 zu erkennen. Während in der Referenz-Geometrie das Fluid nur im Kanal strömen kann (Querschnitt 1×1 mm), steht im Porösen Volumen-Modell der doppelte Querschnitt für das Fluid bereit (2×1 mm).

6.4.2 Strömung im Mäander-Segment

Anders als beim geraden Kanal ist die Mäander-Segment-Geometrie in Abbildung 6.15 durch Umlenkungen sowie den Einfluss der GDL komplexer und kann daher nicht auf ana-

Tabelle 6.8: Simulations-Randbedingungen für das gerade Kanal-Modell

Eigenschaft	Wert
Fluid	Luft
Re^{ref}	100
Temperatur	300 K
Massenstrom	$1.78 \cdot 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$

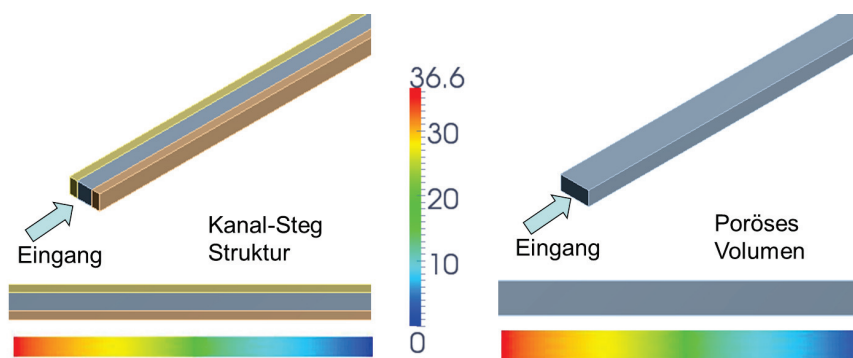


Abbildung 6.14: Druckverlust-Simulation (in Pa) für die detaillierte gerade Kanal-Steg-Struktur (links) und das Poröse Volumen-Modell (rechts)

lytische Weise berechnet werden. Stattdessen wird der Referenz-Wert für den Druckverlust in der detaillierten Geometrie numerisch berechnet. Geometrische Kenndaten für das Mäander-Modell können aus Tabelle 6.9 entnommen werden.

Die verwendeten Randbedingungen sind äquivalent zu denen für den geraden Kanal. Die CFD-Simulation ergibt für den Referenz-Mäander einen Druckverlust von $\Delta p = 27.80$ Pa. Anhand des Druckverlustes und der Segment-Länge in Hauptströmungsrichtung (4 mm) lässt sich mithilfe der Darcy-Gleichung (3.6) die äquivalente Permeabilität K für das poröse Volumen berechnen. Dadurch wird in dem homogenen und porösen Volumen auf der Länge von 4 mm der entsprechende Druckverlust von $\Delta p = 27.78$ Pa erreicht. Im Gegensatz zum Referenz-Mäander findet die Strömung nur in eine Richtung statt, was eine „Verschmierung“ des Strömungs-Bildes zur Folge hat, wie aus Abbildung 6.15 zu entnehmen ist.

Tabelle 6.9: Geometrische Kenndaten für das Mäander-Modell

	Referenz-Kanal	Poröses Volumen
Kanal-Länge	37 mm	4 mm
Kanal-Höhe	1 mm	1 mm
Kanal-Breite	1 mm	19 mm
Elementen-Anzahl	230000	9000
GDL-Dicke	0.25	-
GDL-Permeabilität	10^{-11} m^2	-
GDL-Porosität	0.7	-

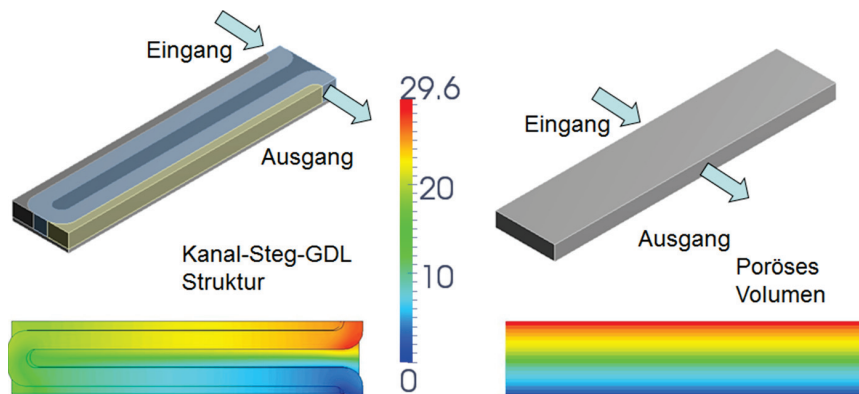


Abbildung 6.15: Druckverlust-Simulation (in Pa) für die detaillierte Mäander Kanal-Steg-Struktur (links) und das Poröse Volumen-Modell (rechts)

6.4.3 Strömung im Flowfield-Segment

Nachdem die einzelnen Bau-Segmente des Flowfields in ein poröses Volumen abstrahiert wurden, können sie nun zu einem komplexeren Flowfield mit unterschiedlichen Hauptströmungsrichtungen in der Zellebene zusammengefügt werden, Abbildung 6.16. Die Außenfläche beider Geometrien beträgt $37 \times 23 \text{ mm}$. Das Poröse Volumen-Modell, Abbildung 6.16-rechts, setzt sich dabei aus drei Teilen zusammen: zwei Zu- und Auslauf-Segmenten, die die abstrahierten geraden Kanäle darstellen, und dem mittleren Segment, der die Mäander-Struktur darstellt. Die Koordinatensysteme charakterisieren die Hauptströmungsrichtung in den jeweiligen Segmenten.

Die Lösung der Navier-Stokes-Gleichung in der Referenz-Geometrie mit 1862000 Elementen ergibt einen Druckverlust von $\Delta p = 149.80 \text{ Pa}$, Abbildung 6.16-links, während das Po-

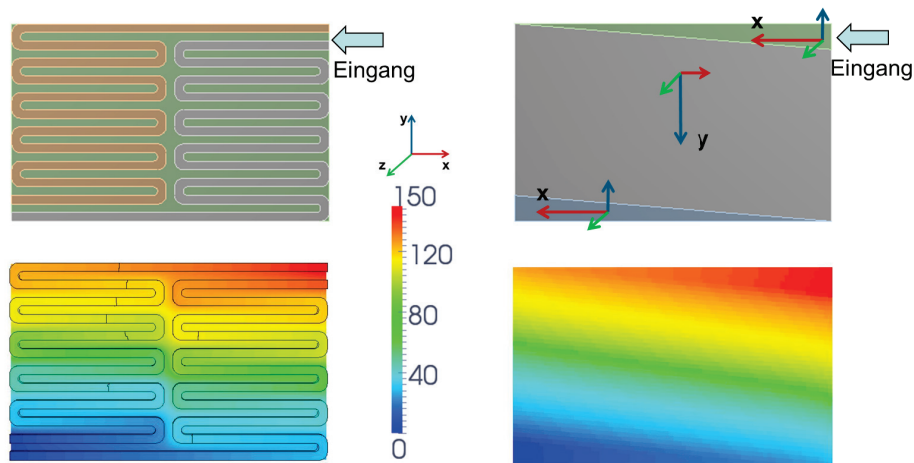


Abbildung 6.16: Druckverlust-Simulation (in Pa) für die detaillierte Kanal-Steg-Struktur (links) und das Poröse Volumen-Modell (rechts) eines Flowfield-Segments

röse Volumen-Modell mit 4480 Elementen einen Druckverlust von $\Delta p = 147.50$ Pa ergibt. Die Unterschiede zwischen den berechneten Werten sind unter anderem auf die Abstraktion zurückzuführen. So folgt die Grenze im porösen Volumen zwischen den geraden Kanälen und den Mäander-Segment beispielsweise nicht exakt den Konturen in der Detail-Geometrie. Weiterhin wird aus der Simulation deutlich, dass der Poröse Volumen-Ansatz für die bereits erwähnte Verschmierung der Konturen verantwortlich ist. Trotzdem ist der globale Charakter der Strömung quantitativ als auch qualitativ wiedergegeben.

6.4.4 Kanal-Segment mit Elektrochemie

In den bisherigen Abschnitten wurde der Poröse Volumen-Ansatz für laminare Strömung mit konstanter Temperatur und ohne elektrochemische Umwandlung validiert. Im letzten Schritt sollen zusätzlich die Unterschiede zwischen der detaillierten und abstrakten Geometrie im Falle von vorhandenen elektrochemischen Prozessen und der damit verbundenen Temperaturverteilung aufgezeigt werden. Hierfür wird ein gerades Kanal-Segment mit Anoden-, Kathoden- und Kühlkanal hinzugezogen, Abbildung 6.17 und Tabelle 6.10. Die Eingangstemperatur aller Fluide beträgt 160 °C und entspricht somit den realen Betriebsbedingungen im Stack ($T_{\text{Betr}} = 140 - 200$ °C). Weitere Rand- und Betriebsbedingungen sind in Tabelle 6.11 vorzufinden.

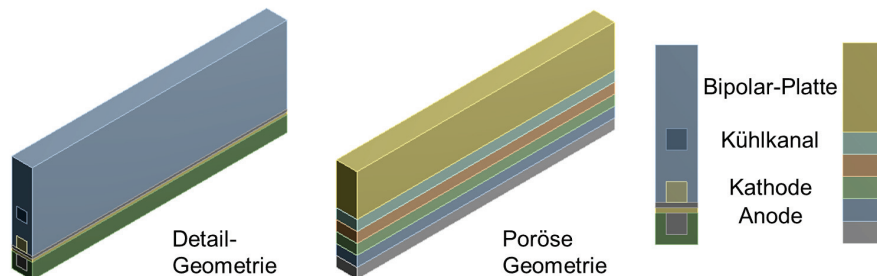


Abbildung 6.17: Gerades Kanal-Segment mit integriertem Kühlkanal

Tabelle 6.10: Geometrische Kenndaten für das Kanal-Segment mit Anode-, Kathode- und Kühlkanal

	Referenz-Kanal	Poröses Volumen
Segment-Länge	25 mm	25 mm
Segment-Breite	2 mm	2 mm
Kanal-Höhe	1 mm	1 mm
Kanal-Breite	1 mm	2 mm
Elementen-Anzahl	1300000	250

Die Simulationsergebnisse der Temperaturverteilung im Segmentinneren sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Die Temperaturverteilung ist die Folge des Zusammenspiels freierwerdender Wärme durch elektrochemische Reaktionen sowie des konvektiven Flusses von Gasen und Kühlmedium. Die Ergebnisse beider Ansätze zeigen eine prinzipielle Übereinstimmung. Weiterhin geht hervor, dass die detaillierte Geometrie ein ausgeprägtes Temperaturprofil in den einzelnen Kanälen vorzuweisen hat, während es in der porösen Geometrie zu einer „Verschmierung“ kommt. Der Grund dafür liegt in der Darcy-Gleichung im porösen Volumen, welche lediglich die mittlere Geschwindigkeit im Kanal berechnet.

Zusammengefasst lässt sich aussagen, dass sich der Poröse Volumen-Ansatz als Modellierungsstrategie sehr nützlich erweist und zu bedeutender Reduzierung der Rechenzeit führt. Weiterhin lässt sich feststellen, dass der Poröse Volumen-Ansatz die Zahl der erforderlichen Kontrollvolumina um den Faktor 1000 reduziert. Nebeneffekte, wie beispielsweise die „Verschmierung“ der Druckverteilung, sind auf die Methode selbst zurückzuführen, da nur die Hauptströmungsrichtungen berücksichtigt werden können. Daraus folgt zudem eine Einschränkung der Abstrahierung von gekrümmten Geometrien, bei welchen keine eindeutige Strömungsrichtung zu erkennen ist, wie beispielsweise in einem Spiral-Flowfield. Die

Tabelle 6.11: Rand- und Betriebsbedingungen für das Kanal-Segment

Physikalische Parameter	Wert
Reaktanten	H ₂ / Luft
λ_a/k	2.0 / 2.0
Kühlmedium	Öl
$\dot{m}_{\text{Öl}}$	$3.94 \cdot 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$
T_{in}	160 °C
i	0.20 A cm ⁻²
k (BIP)	20 W m ⁻¹ K ⁻¹



Abbildung 6.18: Temperaturverteilung (in °C) im Inneren des geraden Kanal-Segments mit integriertem Kühlkanal

Validierung mit detaillierter Geometrie ergibt letztendlich, dass der Ansatz in der Lage ist, den globalen Charakter der Strömung wiederzugeben.

7 Modellierung und Simulation des 200 cm² Stacks

Im folgenden Kapitel soll ein multiphysikalisches Modell mit dem Ziel vorgestellt werden, die elektrochemischen und physikalischen Effekte im gesamten Stack abzubilden und gleichzeitig eine ausreichende Auflösung der lokalen Variablen auf der Zellebene zu gewährleisten. Ausgangspunkt ist ein bereits existierender HT-PEFC 5-Zellen-Stack mit 200 cm² aktiver Fläche, Abbildung 7.1. Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Stackdaten ist in Tabelle 7.1 gegeben, während weitere Details in [153] zu finden sind.

Tabelle 7.1: Kenndaten des 200 cm² Stacks

Anzahl der Zellen	5
Anzahl der Kühlzellen	5
Bipolar-Platten Material	Graphit-Composit [154]
MEA-Typ	Celtec-P 1000 (BASF)
Aktive Fläche	200 cm ²
Betriebstemperatur	150 - 180 °C
Kühlmedium	Öl (UCOTHERM S-15-A)
Reaktanten	H ₂ / Luft oder Reformat / Luft
Strömungsanordnung	Gleichstrom / Gegenstrom

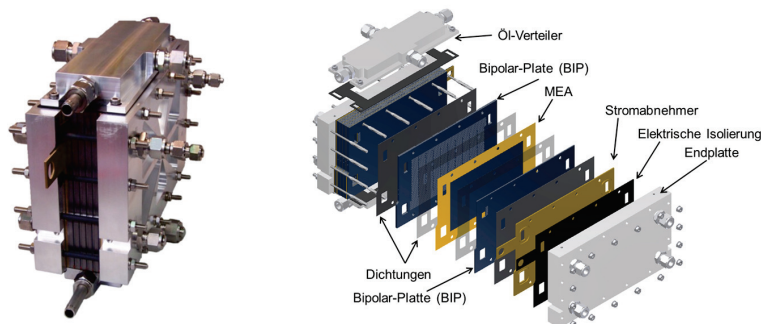


Abbildung 7.1: HT-PEFC-Stack mit fünf Zellen; links: Laborstack; rechts: CAD-Modell [153]

Die Modell-Validierung basiert sowohl auf integralen als auch lokalen Messdaten. Die experimentellen Messungen für Validierungszwecke sind im Rahmen der Dissertationsarbeit von Lüke [155] entstanden.

Für die Validierung der lokalen Stromdichte und Temperatur wurde die segmentierte Messzelle der Firma S++ [156] mit 26×13 Segmenten verwendet, welche für Messungen zwischen der dritten und vierten Zelle im Stack eingebaut wurde. Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass die aktive Fläche der MEA ($186 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$) leicht über den Messbereich ($182 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$) hinausragt. Somit bedecken die Messsegmente nur 98 % der aktiven Fläche, welches zu Auswirkungen auf die Messergebnisse führt, wie später in der Ergebnisdarstellung gezeigt wird. Weitere Details über den Messvorgang können aus Lüke et al. [157] entnommen werden.

Die größte Herausforderung für die CFD-Simulation des gesamten Brennstoffzellen-Stacks besteht jedoch darin, eine ausreichend gute Auflösung auf unterschiedlichen Skalen bei limitierter Rechenleistung zu erreichen. So ist es einerseits erforderlich, die Strömungsverteilung in den Stack-Manifolds ausreichend genau zu beschreiben, während auf der anderen Seite die Stromdichte- und Temperaturverteilung in jeder Zelle mit möglichst hoher Auflösung und Genauigkeit berechnet werden muss. Gleichzeitig ist die Wärme- und Stromproduktion sehr stark von der Reaktantenverteilung abhängig. Somit ist es in der Regel aufgrund von Leistungslimitierungen der Rechner nicht möglich, eine CFD-Modellierung mit denselben Detaillierungsgraden wie im Falle von einzelnen Kanälen oder Zellen für den gesamten Stack durchzuführen. So entstehen die elektrochemischen Reaktionen auf einer Skala von mehreren nm bis μm , während die Strömung in den Manifolds auf einer cm Skala stattfindet. Aufgrund dessen basiert die Modellierungsstrategie auf drei wichtigen Merkmalen:

- Stack-Manifold
- Reaktanten- und Kühlzellen
- MEA

Stack-Manifold

Zur Berechnung der Strömung in den Stack-Manifolds wird die Navier-Stokes-basierte CFD-Simulation angewandt. Hierbei werden alle Details der Manifold-Geometrien mitberücksichtigt, um ein möglichst genaues Strömungsbild zu erhalten, Abbildung 7.2-a. In den Zellen spielt lediglich der Druckverlust eine wichtige Rolle, wodurch ermöglicht wird, die Zellen als

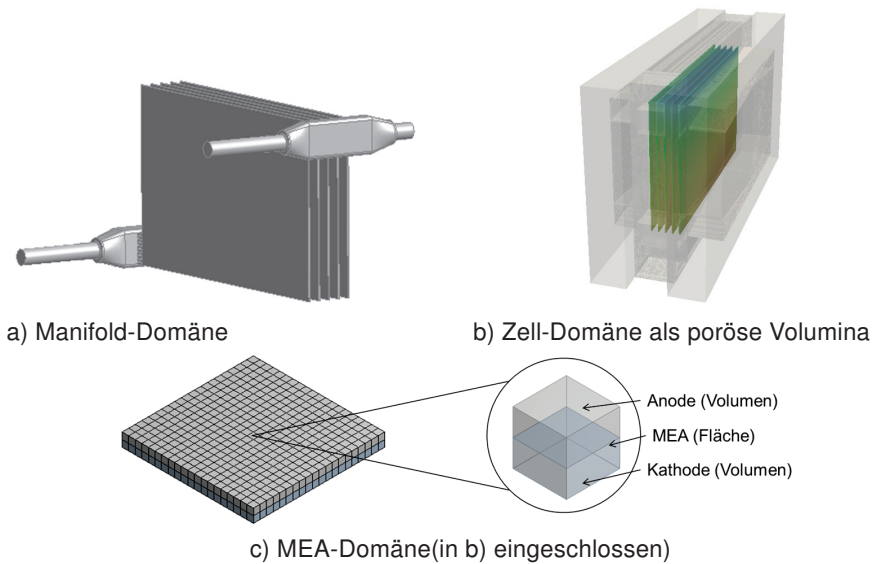


Abbildung 7.2: Unterschiedliche Stackdomänen

poröse Volumina zu modellieren. Der elektrochemische Umsatz wird hierbei mit konstanten Quell- / Senktermen approximiert.

Reaktanten- und Kühlzellen

Für die Modellierung der Strömung auf der Zellebene im Stack wurde das poröse Volumen-Modell angewandt, Abbildung 7.2-b. Wie bereits in Kapitel 6.2 beschrieben wurde, liegt die prinzipielle Idee darin, die detaillierte Kanal-Steg-Struktur mit der dazugehörigen GDL in ein homogenes und poröses Volumen umzuwandeln, das die äquivalenten globalen Eigenschaften aufweist und dadurch die Strömungsmodellierung mittels der einfacheren Darcy-Gleichung erlaubt. Solch eine Modellierung ermöglicht eine signifikante Reduzierung der Finiten-Volumina.

MEA

Für die elektrochemischen Reaktionen an der MEA wird das zweidimensionale Dünnschichtmodell herangezogen, wobei jeweils Anode und Kathode durch aneinanderliegende Finite-Volumina miteinander gekoppelt sind, Abbildung 7.2-c. Die Zellspannung - auf die einzelne Zelle bezogen - wird als konstant angenommen, während die Spannungen von Zelle zu Zelle im Stack jedoch variieren können.

Die vorgestellten Modellierungsansätze werden in zwei aufeinanderfolgenden Schritten kombiniert. Zunächst wird eine Strömungssimulation im Stack-Manifold durchgeführt, mit dem Ziel, die Reaktantenverteilung vom Stack-Manifold in die Zellen zu berechnen. Das Ergebnis der numerischen Berechnung dient anschließend der eigentlichen Stacksimulation als Eingangsparameter für die Reaktanten-Versorgung der einzelnen elektrochemischen Zellen. Das Pre-Prozessing wurde in Ansys / DesignModeler und Ansys / Mesh durchgeführt, während die CFD-Berechnungen in Ansys / Fluent V 12.1 durchgeführt wurden. Die zur Verfügung stehende Hardware beinhaltete einen Intel Core 2 Quad Prozessor mit 2.66 GHz und 16 GB RAM. Zudem wurden als Konvergenz-Kriterien neben den üblichen Residuen [158] zusätzlich Temperatur- und Druck-Monitoring verwendet.

7.1 Strömungsverteilung im Stack-Manifold

Die Hauptaufgabe von Manifolds in Brennstoffzellstacks besteht in der Versorgung der elektrochemischen Zellen mit den entsprechenden Reaktanten. Jede Halbzelle verfügt über mindestens einen Verteiler- und einen Sammlermanifold. Da die Leistung des Stacks sehr empfindlich auf den zugeführten Massenstrom der Reaktanten reagiert, wird es um so wichtiger, jeder Zelle die gleiche Menge an Gasen zuzuführen. Eine ungleichmäßige Verteilung dagegen kann zu Spannungsverlusten, Alterungseffekten [159] und Temperaturgradienten bis hin zu Stackbeschädigungen führen. Im Folgenden soll somit die Strömungssimulation eine Aussage über die Qualität der Reaktantenverteilung im Stack ermöglichen.

7.1.1 Manifold-Geometrie

Der 5-Zellen Stack mit 200 cm² aktiver Fläche besitzt ein Verteiler- und ein Sammler-Manifold für die Anoden- bzw. die Kathoden-Seite. Da beide die gleiche Geometrie aufweisen, ist es ausreichend, ein Manifold-Paar zu untersuchen. Die Geometrie des Verteiler- und Sammler-Manifolds wurde als CAD (Computer-Aided Design)-Modell erstellt und anschließend in Ansys importiert. Die Reaktanten-Flowfields dagegen wurden anhand der beschriebenen Abstrahierungsmethode in Kapitel 6.2 als poröse Volumina modelliert und setzen sich jeweils aus je drei Teilen zusammen, wie aus Abbildung 7.3 zu entnehmen ist. Die Geometrien wurden anschließend zu einem Stack zusammengefügt, Abbildung 7.4. Jede der abstrahierten Zellen wird mit zehn Kanälen, die einen Querschnitt von 1 × 1 mm aufweisen, versorgt, Abbildung 7.5. Auch diese werden im Manifoldbereich detailliert mo-

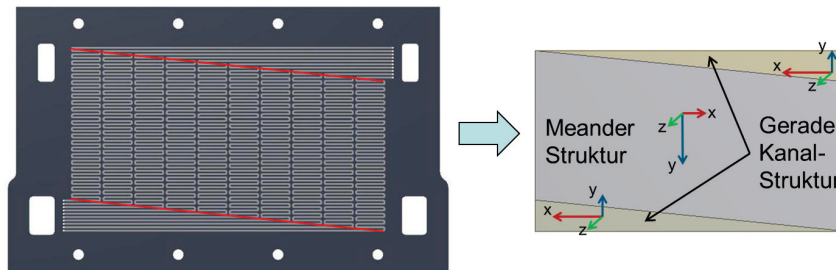


Abbildung 7.3: Reaktanten-Flowfield (links) mit dem dazugehörigen Porösen Volumen-Modell (rechts)

delliert, während lediglich die darauffolgenden Zellen im elektrochemisch-aktiven Bereich des Stack anhand des Porösen Volumen-Ansatzes dargestellt werden.

Das gesamte Manifold-Modell in Abbildung 7.4 wurde mit $\approx 2,5$ Mio. Finiten-Volumina diskretisiert. Im Gegensatz zu einer Detail-Modellierung konnte hier aufgrund der porösen Zellen eine bedeutende Reduzierung der Rechenelemente erreicht werden. Die Gasverteilung wurde für die Wasserstoff- und Luftverteilung separat durchgeführt. Im Vordergrund stehen hier der absolute Massenstrom der Gase und seine Auswirkungen auf die Verteilung. Aufgrund dessen wird eine Simulation für einen kleinen Gesamtmassenstrom durchgeführt, welche dem Fall mit reinem Wasserstoff bei kleinem stöchiometrischen Verhältnis und kleiner Stromdichte entspricht. Im zweiten Fall wird ein großer Gesamtmassenstrom untersucht, welcher der Luftverteilung bei einem größeren stöchiometrischen Verhältnis und größerer Stromdichte entspricht. Weitere Randbedingungen können aus Tabelle 7.2 entnommen werden.

7.1.2 Wasserstoffverteilung

In der Simulation mit kleinem Gesamtmassenstrom wird die Wasserstoffverteilung auf der Anoden-Seite untersucht. Wie in Abbildung 7.5 zu sehen ist, bestehen die eigentlichen Manifolds aus einem kreisförmigen Zu- bzw. Auslaufkanal und dem rechteckigen Verteilerkanal, aus dem insgesamt 10 Kanäle jeweils 5 Zellen versorgen. Die Manifolds unterscheiden sich lediglich in der Breite. Der elektrochemische Umsatz wird durch konstante Senkterme modelliert.

Für die Quantifizierung der Gasverteilung in den 50 Kanälen wurde ein dimensionsloser Verteilungsfaktor eingeführt, welcher die Abweichung des berechneten Massenstroms

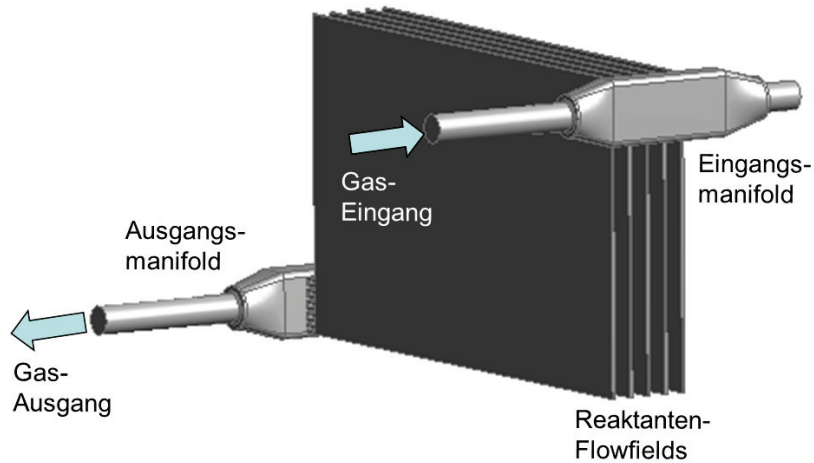


Abbildung 7.4: Stack-Manifold mit detaillierten Manifolds und abstrahierten Zellen

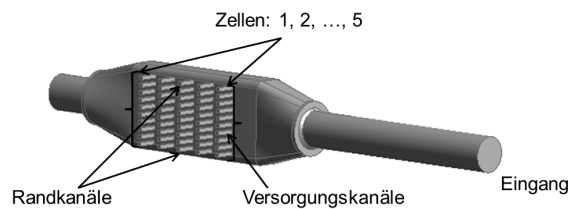


Abbildung 7.5: CAD-Modell des Eingangs-Manifolds mit 50 Versorgungskanälen

\dot{m}_{CFD} von dem idealen \dot{m}_{ideal} beschreibt. Das Simulationsergebnis der Wasserstoffverteilung wird in Tabelle 7.3 aufgezeigt, wobei sich die Zelle 1 am weitesten entfernt vom Eingang befindet.

Die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Kanäle aus Tabelle 7.3 weisen einige Gemeinsamkeiten auf. So besitzt die Gasverteilung vom Manifold in die einzelnen Zellen den Mittelwert eins (Zellverteilung=1), was auf ein ausreichendes Verhältnis zwischen dem Druckverlust im Manifold und der Zellen zurückzuführen ist. Zudem weist die Gasverteilung innerhalb der einzelnen Zelle weiterhin auf eine systematische Abweichung hin. Die oberste und unterste Kanalreihe zeigen eine Unterversorgung bis zu 20 % auf. Dieses Massendefizit wird auf die inneren Kanalreihen verteilt, um die Erhaltung der Masse zu gewährleisten. Die Verteilungsabweichung in der obersten und untersten Kanalreihe kann dem ausgeprägten

Tabelle 7.2: Manifold-Geometrie und Randbedingungen

Größe	Wert
Zellen-Anzahl	5
d_{in}	10 mm
Verteiler-Manifold ($b \times h$)	10 × 23 mm
Sammler-Manifold ($b \times h$)	15 × 23 mm
Reaktanten	H ₂ / Luft
i	0.20 - 0.60 A cm ²
$\lambda_{a/k}$	1.2 / 8.0
T_{in}	160 °C
Re	10 ¹ - 10 ³

laminaren Geschwindigkeitsprofil zugeschrieben werden. Hierbei kommt es in Wandnähe, wo sich unmittelbar auch die Randkanäle befinden, Abbildung 7.5, zu einer Geschwindigkeitsreduzierung, welche zur Unterversorgung führt. Dagegen zeigen die Simulationen mit höheren stöchiometrischen Verhältnissen und damit höheren Reynolds-Zahlen eine tendenziell bessere Verteilung auf. Dies konnte beispielsweise im Fall der Luftverteilung beobachtet werden.

7.1.3 Luftverteilung

Als zweiter Testfall wurde der Betriebspunkt mit der Stromdichte $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ auf der Kathodenseite gewählt. Die gewählte Luftüberschusszahl ist $\lambda = 2.0$, um damit einen höheren Gesamtmassenstrom zu erzielen und dennoch im laminaren Bereich zu bleiben. Für die Darstellung der Strömungsverteilung wurden die gleichen Flächen an den 50 Verteilerkanälen gewählt wie im anderen Testfall mit Wasserstoff. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 dargestellt.

Auch in diesem Fall ist eine ungleichmäßige Verteilung an der oberen und unteren Kanalreihe zu beobachten. Die Abweichung wird offensichtlich mit steigendem Massenstrom kleiner, was sich durch das Ändern des Geschwindigkeitsprofils wegen des Diffusors erklären lässt. Auch hier wurde eine im Durchschnitt gleichmäßige Strömungsverteilung in die Zellen vorausgesagt.

Aus den vorgenommenen Untersuchungen lässt sich schließen, dass das Manifold-Design des experimentellen Stacks für eine gleichmäßige Verteilung in die einzelnen Zellen ausreichend ist. Dies erlaubt bei der Stacksimulation die Annahme einer gleichmäßigen Ver-

Tabelle 7.3: Wasserstoffverteilung an den Versorgungskanälen ($\dot{m}_{ideal} \setminus \dot{m}_{CFD}$) für $\lambda = 1.2$ und $i = 0.20 \text{ A cm}^{-2}$

Kanalreihe	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5
1	0.83	0.80	0.84	0.79	0.89
2	1.05	1.06	1.05	1.01	1.04
3	0.99	1.02	0.99	1.16	0.99
4	1.02	1.13	1.08	1.05	0.98
5	1.09	0.98	1.03	0.99	1.12
6	1.06	1.05	1.03	0.97	1.02
7	1.08	1.07	1.05	1.03	1.05
8	1.01	0.98	1.15	1.09	1.02
9	1.12	1.12	1.03	1.11	1.11
10	0.76	0.79	0.74	0.79	0.77
Zellverteilung	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

teilung der Gase. Aus den Simulationsergebnissen geht hervor, dass die einzelnen Kanäle unterschiedlich versorgt sind. Während die mittleren Kanäle eine leichte Überversorgung aufzeigen, werden die Rand-Kanäle bis zu 20 % unterversorgt, was zu einem Leistungsverlust führen kann, wie es im Anhang A dargestellt ist. Es ist zu beobachten, dass mit steigendem Massenstrom die Inhomogenität in der Verteilung zwischen den einzelnen Kanälen einer Zelle abnimmt, was durch Änderung des Geschwindigkeitsprofils durch den Diffusor erklärt werden kann. So weist in ausgeprägt laminaren Strömungen das Geschwindigkeitsprofil einen starken parabolischen Charakter auf und die Kanäle in Wandnähe, wo die Strömungsgeschwindigkeit am kleinsten ist, erfahren eine Unterversorgung.

Die CFD-Analyse zeigt, dass eine detaillierte Untersuchung bei der Manifold-Auslegung erforderlich ist, da viele Strömungseffekte mit analytischen Ansätzen nicht zu bewältigen sind. Zudem ist hinsichtlich der weiteren Entwicklungsschritte eine genauere Untersuchung der Verteilung von Gasen im Falle von mehreren, hintereinander geschalteten Stackmodulen notwendig. Da sich hierbei durch die Versorgung der Zellen die Reynolds-Zahl entlang des Manifolds signifikant ändert, ist durchaus zu erwarten, dass bei mehreren Modulen die Strömung von stark ausgeprägter Turbulenzströmung in eine laminare übergeht. Schließlich ist zu beachten, wie sich die Strömung am Übergang zwischen der zylindrischen Gaszufuhrleitung und dem eigentlichen Verteiler-Segment verhält. Diese Geometrien sind sowohl von ihrer Form als auch ihrem Durchmesser bedeutend unterschiedlich und daher mit einem Diffusor miteinander verbunden. Im Fall einer nicht angepassten Diffusor-Geometrie, wie

Tabelle 7.4: Luftverteilung an den Versorgungskanälen ($\dot{m}_{ideal} \setminus \dot{m}_{CFD}$) für $\lambda = 2.0$ und $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$

Kanalreihe	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5
1	0.88	0.87	0.88	0.87	0.91
2	1.01	1.00	1.01	0.99	1.03
3	1.00	1.03	1.01	1.09	0.99
4	1.03	1.09	1.03	1.04	1.03
5	1.11	0.99	1.08	1.05	1.07
6	1.04	1.05	1.05	1.01	1.03
7	1.08	1.08	1.06	1.02	1.05
8	1.03	1.01	1.08	1.07	1.04
9	1.07	1.06	1.01	1.06	1.05
10	0.80	0.82	0.80	0.80	0.81
Zellverteilung	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

zum Beispiel zu großen Divergenzwinkeln, kann es zu Verwirbelungen und Ablösungen der Strömung kommen, was insbesondere die ersten Zellen, vom Diffusor aus gesehen, mit beispielsweise unzureichender oder stark inhomogener Gaszufuhr negativ beeinflussen könnte. Da im Rahmen dieser Arbeit die eigentliche Auslegung und Optimierung der Manifolds nicht im Fokus steht, wird an dieser Stelle nicht näher auf diese Aspekte eingegangen.

7.2 Stacksimulation im Wasserstoff / Luft-Betrieb

Aufgrund der vorgenommenen Analyse der Reaktantenverteilung im Manifold ist die Annahme berechtigt, dass die Manifolds ausreichend dimensioniert sind, um eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanten in die einzelnen Zellen zu gewährleisten. Für die weitere Stackmodellierung wird dieses Erkenntnis als Randbedingung herangezogen, wodurch die Modellierungsstrategie insgesamt vereinfacht wird. Dadurch wird ermöglicht, im folgenden Kapitel den Fokus auf die multiphysikalischen Stackvorgänge wie Strömung, Wärmeaustausch und elektrochemische Prozesse sowie die Betriebsleistung auf der Zellebene zu verlagern.

7.2.1 Modell-Konsistenz

Das erstellte dreidimensionale Stackmodell wurde unter folgenden Annahmen und Vereinfachungen entwickelt [99]:

- Die Gasverteilung aus den Manifolds in die Zellen ist homogen;
- Die Öl-Verteilung im Stack ist homogen;
- Die Flowfields sind als poröse Volumina modelliert;
- Die elektrochemischen Vorgänge finden auf der zweidimensionalen MEA-Ebene statt und werden durch die Tafel-Gleichung beschrieben;
- Die Diffusion der Gase in der Katalysator-Schicht wird als unendlich schnell angenommen;
- Die Transportlimitierungen in der GDL werden nicht explizit behandelt;
- Die Zellspannungen können von Zelle zu Zelle variieren, sind jedoch für jede einzelne Zelle konstant.

Die numerische Validierung des Modellierungsansatzes der porösen Volumina wurde bereits in Kapitel 6.4 beschrieben. An dieser Stelle ist nun nachzuweisen, ob das entwickelte und implementierte elektrochemische Modell für den Wasserstoff / Luft-Betrieb in der Lage ist, die experimentelle Polarisationskurve wiederzugeben. Hierfür wurden die einzelnen Betriebspunkte sowohl simuliert als auch gemessen.

In Abbildung 7.6 ist der Vergleich zwischen der simulierten und experimentellen Kennlinie dargestellt. Beide Kennlinien sind über alle 5 Zellen des Stacks gemittelt. Aus der Gegenüberstellung geht hervor, dass eine hohe Übereinstimmung erreicht wurde ($\approx 5\%$ Abweichung).

Eine Darstellung aller einzelnen Zellspannungen im Stack, Abbildung 7.7, zeigt jedoch einige Besonderheiten auf, welche durch die gemittelte Darstellungsweise verborgen blieben. So wurde bei den Randzellen 1 und 5 eine deutlich niedrigere Zellspannung im Vergleich zu den Zellen 2, 3 und 4 gemessen. Die simulierten Zellspannungen zeigen im Gegensatz dazu eine homogene Verteilung entlang der Zellachse. Durch die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen konnten die unterdimensionierten Stromabnehmer-Platten als Ursache des Spannungsverlustes an den genannten Zellen identifiziert werden [155, 160].

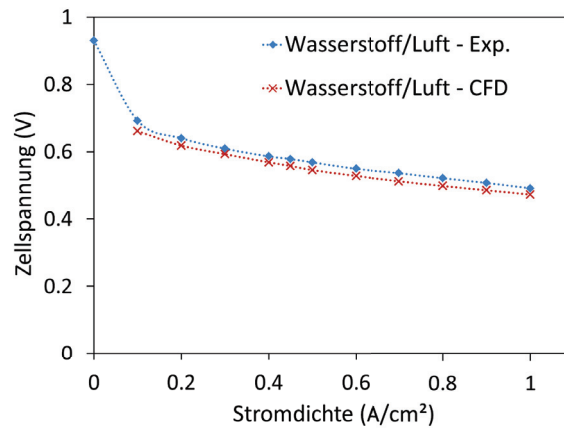


Abbildung 7.6: Vergleich zwischen experimenteller und simulierter Kennlinien für 160 °C und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ (gemittelt über fünf Zellen)

7.2.2 Lokale Temperatur und Stromdichteverteilung

Anhand der vorangegangenen Konsistenzüberprüfung wurde dargestellt, dass das elektrochemische Modell zusammen mit dem Porösen Volumen-Ansatz in der Lage ist, das integrale Stackverhalten wiederzugeben. Das große Potenzial der CFD-Simulation liegt jedoch darin, die lokalen Effekte wie beispielsweise die Temperatur- oder Stromdichteverteilung unter Berücksichtigung der Geometrie-Details zu berechnen. Aufgrund der höheren Komplexität wird eine lokale Modell-Validierung umso wichtiger. Da die oben genannten Größen wie Temperatur und Stromdichte für den Stackbetrieb von großer Bedeutung sind, wurden sie zur Validierung der Ergebnisse hinzugezogen. Die Simulationsergebnisse sollen die lokale Verteilung der Temperatur und Stromdichte auf der MEA (dritte Zelle) zeigen und mit den experimentellen Messungen der segmentierten Messzelle gegenübergestellt werden.

Alle Ergebnisse wurden für die Stöchiometrie $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ ermittelt. Die Durchflussrate des Kühlmediums (UCOTHERM Öl S-15-A) ist dabei konstant und beträgt 1.5 l min^{-1} für den gesamten Stack, während die Eintrittstemperatur des Öls sowie der Reaktanten 160 °C beträgt. Für die Vernetzung des Modells waren $\approx 1,3$ Mio. Finite Volumina erforderlich. In Abbildung 7.8 ist die Anordnung der Strömungsrichtungen sowie die Positionierung der Simulations-Ergebnisse im Stack zu sehen. In den beiden folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse für den isolierten und nicht-isolierten Betrieb dargestellt.

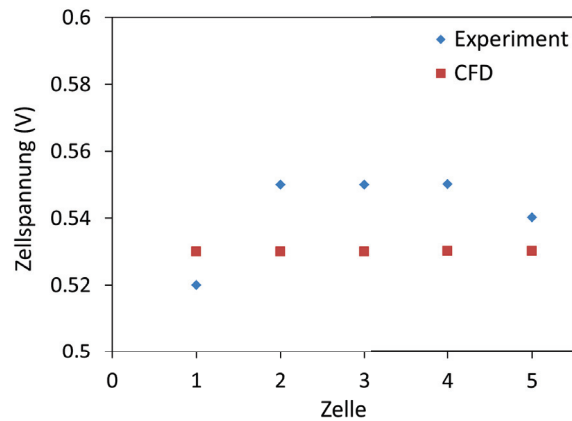


Abbildung 7.7: Zellspannungen im Stack für $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ im isolierten Stackbetrieb

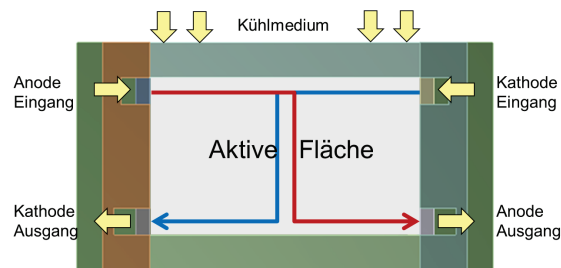


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der Strömungsbahnen von Reaktanten im Stack

Isolierter Stackbetrieb

Im isolierten Stackbetrieb wird die produzierte Wärme lediglich durch die aktive Öl-Kühlung abgeführt. Für diese Zwecke wurde der 5-Zellen-Stack mit 2 Schichten eines 10 mm dicken Silikonschaums umwickelt, während in der CFD-Simulation adiabatische Randbedingungen vorgegeben wurden.

In Abbildung 7.9 ist die Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ dargestellt. Auf den ersten Blick ist eine qualitative Übereinstimmung der simulierten Ergebnisse mit den gemessenen zu beobachten. Da die Strömungsbahnen der Reaktanten der schematischen Darstellung aus Abbildung 7.26 entsprechen, lässt sich aussagen, dass die Stromdichteverteilung der Sauerstoffkonzentration folgt. Dementsprechend sind die höchsten Stromdichte-Werte am Kathoden-Eingang vorzufinden, während sich die kleinsten Strom-

dichte-Werte am Kathoden-Ausgang befinden. Die Wasserstoffanreicherung auf der Anodenseite spielt für die Stromdichteverteilung keine Rolle, da die Wasserstoffkonzentration stets 100 % beträgt.

Weiterhin sind erhöhte Werte der Stromdichte an den Rändern der experimentellen Daten, Abbildung 7.9-rechts, deutlich zu erkennen, insbesondere am rechten und linken Rand. Die Ursache hierfür liegt wie bereits erwähnt darin, dass die aktive Fläche der MEA über den Messbereich der segmentierten Zelle hinausragt. Um diesen Effekt sowie lokale Differenzen zwischen der berechneten und gemessenen Stromdichten zu quantifizieren, wurden Differenzbilder mit Hilfe der Software ParaView [161] erstellt. Um die beiden Datei-Typen dann für eine Subtraktion kompatibel zu gestalten, wurden die gemessenen Daten interpoliert. Das Differenzbild, in welchem die berechnete Stromdichte von der gemessenen subtrahiert wurde, ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Auf Grund der Artefakte in den Randbereichen wird lediglich der Bereich innerhalb der Markierung als relevant betrachtet. In Bereichen von höheren Stromdichten (Kathoden-Eingang) übersteigen die simulierten Ergebnisse die gemessenen, während sie in Bereichen von niedrigeren Stromdichten (Kathoden-Ausgang) die gemessenen unterbieten. Dies ergibt ein steileres simuliertes Stromdichteprofil im Vergleich zum gemessenen.

Diesen Unterschieden können verschiedene Ursachen zugrunde liegen:

- Das Dünnschichtmodell weist eine effektivere Katalysatoroberfläche auf, als dies in der Realität der Fall ist, und sorgt damit für einen höheren Umsatz. Daraus folgt die Tendenz, die lokale Stromdichte zu verstärken [62];
- Die Annahme der konstanten Überspannungsverluste offenbart sich im steileren Stromdichteprofil, Kapitel 4.4.1;
- Messunsicherheiten der Mess-Vorrichtung sowie die Tatsache, dass sich die segmentierte Mess-Zelle zwischen den Bipolar-Platten und nicht unmittelbar an der MEA befindet [157];
- Die elektrische Querleitfähigkeit der GDL und Bipolar-Platten, welche im Modell nicht betrachtet wird, kann in realen Bedingungen zu einer „Verschmierung“ des Profils führen, während das Modell auf der Annahme der isopotenzialen Zellen basiert und dadurch ein steileres Profil vorausgesagt wird [162];
- Weitere Modellannahmen und Vereinfachungen wie beispielsweise die Abstrahierung der GDL, die einen gewissen Widerstand senkrecht zur MEA darstellt und damit die

Strömung entlang des Kanals gleichmäßiger verteilt [163]. Auch die Interpolierung der Messwerte in ParaView zu Gunsten der Kompatibilität von Daten-Typen trägt zu der Gesamtabweichung bei.

Diese Gründe sind mitverantwortlich für die Unterschiede zwischen der berechneten und gemessenen Stromdichteverteilung und ebenfalls auf alle weiteren Simulationen übertragbar. Dennoch zeigen die simulierte und gemessene Stromrichtung die gleichen Tendenzen sowie eine gute lokale Übereinstimmung auf.

Es ist ebenso zu erkennen, dass der Detaillierungsgrad von Messung und Simulation eine ähnliche Größenordnung aufweist. Demnach sind beide in der Lage, die globalen Tendenzen auf der aktiven Fläche sowie dazugehörige Werte zu bestimmen, woraus zu schließen ist, dass ein viel höherer Detaillierungs-Grad der Stacksimulation nur bedingt zu einem besseren Ergebnis führen würde.

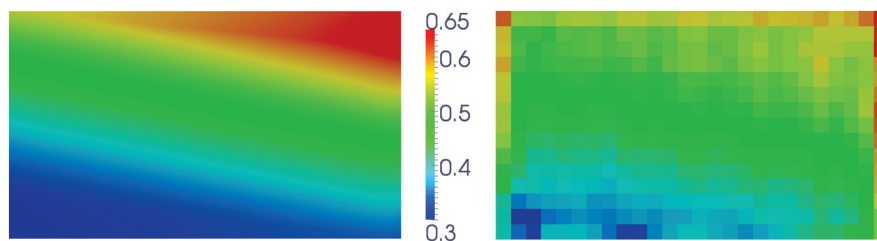


Abbildung 7.9: Lokale Stromdichteverteilung (in A cm⁻²); links: Simulation; rechts: Experiment; (Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$)



Abbildung 7.10: Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm⁻²; rechte Skala: relativ in %)

Ein ähnliches Verhalten ist aus den Abbildungen 7.11 und 7.12 für den Betriebspunkt von $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ erkennbar. Die Stromdichteverteilung in Abbildung 7.11 ist ähnlich der für

den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ in Abbildung 7.9. Die minimale und maximale Stromdichte unterscheiden sich um den Faktor 1.5, wobei als dominierende Variable die Sauerstoffkonzentration dient.

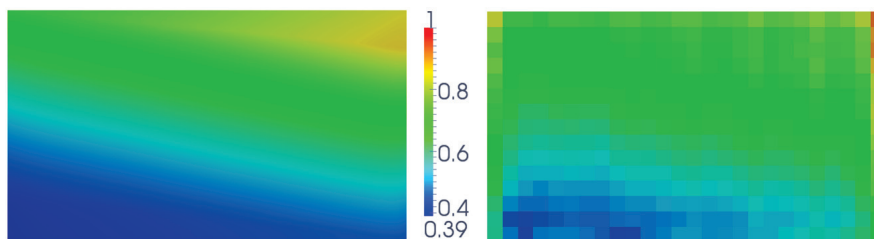


Abbildung 7.11: Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment; (Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$)



Abbildung 7.12: Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm^{-2} ; rechte Skala: relativ in %)

Weiterhin werden in Abbildung 7.13 und 7.14 die simulierten und gemessenen lokalen Temperaturverteilungen für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ dargestellt. Die gröbere Auflösung der Messung wird durch die kleinere Anzahl der Messpunkte an der segmentierten Messplatte verursacht. Es werden somit 6 Mess-Segmente für einen Temperaturmesspunkt verwendet, im Gegensatz zu der Stromdichtemessung, bei der ein Mess-Segment einem Messpunkt entspricht.

Wie aus der Gegenüberstellung der Simulation und Messung für beide Betriebspunkte zu entnehmen ist, zeigt diese eine hohe Übereinstimmung. Weiterhin ist anhand der Temperaturskala zu sehen, dass Temperatur-Differenzen im Stack für die gewählten Betriebspunkte $< 20 \text{ K}$ betragen. Daher sind potenzielle Probleme durch Wärmespannungen oder erhöhte Alterungsraten nicht zu erwarten. Die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten liegen in der Größenordnung von $\approx 1 - 2 \%$ und können unterschiedliche Ursachen haben. Einen Einfluss haben zum Beispiel die Öl-Verteiler und Sammler, welche

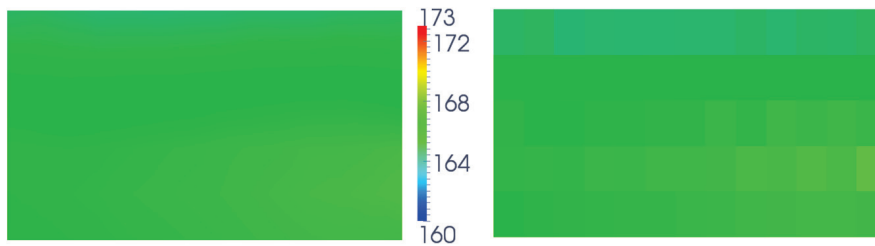


Abbildung 7.13: Lokale Temperaturverteilung (in °C) für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ im isolierten Stack; (links: Simulation; rechts: Experiment)

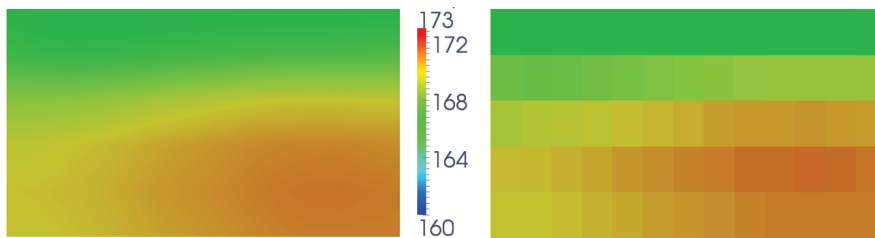


Abbildung 7.14: Lokale Temperaturverteilung (in °C) für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ im isolierten Stack; (links: Simulation; rechts: Experiment)

im CFD-Modell vernachlässigt wurden. So befindet sich im Modell der Öl-Eingang unmittelbar am Öl-Flowfield und die Temperatur beträgt 160 °C . Im experimentellen Stack befindet sich der Ölverteiler jedoch oben, welcher mit den heißeren Endplatten in Berührung steht und durchaus in der Lage ist, eine Wirkung auf die lokale Temperatur auszuüben. Ebenso endet das Modell mit dem Öl-Flowfield, während sich im Stack an dieser Stelle der Öl-Sammler befindet. Weiterhin spielen die Messunsicherheit der Segmente, die laut Hersteller $\pm 1 \%$ [156, 157] beträgt, sowie Unsicherheiten in der Angabe von Wärmeleitkoeffizienten der Bipolar-Platten [154], das vereinfachte Modell für passive Kühlung und weitere geometrische Vereinfachungen im Modell eine Rolle.

Trotz dieser Unterschiede wurden die Tendenzen in der Simulation mit guter Übereinstimmung wiedergegeben. So wird das globale Bild der Temperaturverteilung insbesondere von der Richtung des Kühlmediums beeinflusst, d.h. des konvektiven Wärmetransports (von oben nach unten, Abbildung 7.8). Die maximale Betriebstemperatur ist somit im unteren Bereich des Stacks zu erwarten [164], am Ausgang der Kühlung sowie dort, wo die freie Konvektion durch Boden-Isolation eingeschränkt ist. Wie zu erwarten war, ist bei höheren mittleren Stromdichten die Wärmeproduktion und somit das Temperaturniveau etwas höher,

Abbildung 7.14.

Nicht-isolierter Stackbetrieb

Die bisherigen Ergebnisse bezogen sich auf die Temperatur- und Stromdichteverteilung im isolierten Stackbetrieb. Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Stackisolierung auf das Betriebsverhalten des Stacks untersucht werden. Für diese Zwecke wird die Isolation am Stack entfernt, wodurch die passive Kühlung mittels der freien Konvektion ermöglicht wird. Die Modellierung der freien Konvektion über die Wärmeübergangskoeffizienten im CFD-Modell wird anhand der Gleichung 3.10 unternommen.

In Abbildung 7.15 wird die stromdichte Verteilung für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ im nicht-isolierten Betrieb dargestellt. Zum Einen lässt sich daraus ebenfalls eine prinzipielle Übereinstimmung mit der Messung erkennen und zum Anderen ist keine eindeutige Veränderung im Vergleich zum isolierten Stack erkennbar, Abbildung 7.9.

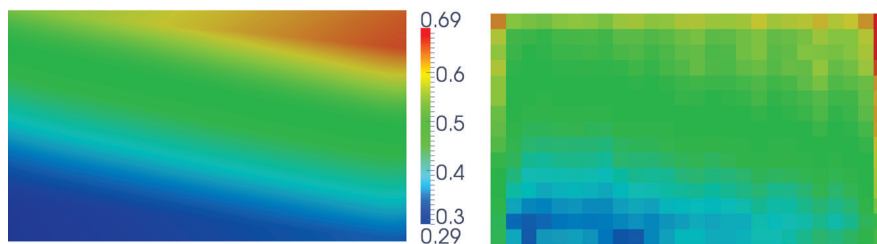


Abbildung 7.15: Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment; (Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$)

Weiterhin ist in Abbildung 7.16 die Temperaturverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ dargestellt. Die Temperaturverteilung im Stack weist auf die Kühleffekte der freien Konvektion an den Rändern der aktiven Fläche hin, welche sich näher an der freien Umgebung befinden und dadurch zusätzlich gekühlt werden. Darüber hinaus zeigt der Vergleich mit der experimentellen Messung, dass das einfache Modell für die Wärmeübergangskoeffizienten durchaus ein gutes Ergebnis liefert.

Um die Unterschiede in der Simulation zwischen dem isolierten und nicht-isolierten Stackbetrieb noch einmal zu verdeutlichen, werden im Folgenden die Simulationsergebnisse für die Temperatur- und Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ aufgezeigt.

Abbildung 7.17 zeigt die simulierte Temperaturverteilung des isolierten mit dem nicht-isolierten

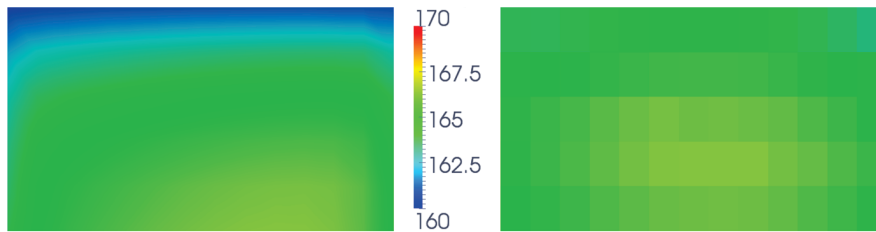


Abbildung 7.16: Lokale Temperaturverteilung (in °C) für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ im nicht-isolierten Stack; (links: Simulation, rechts: Experiment)

Stack. Die beiden Temperaturverläufe unterscheiden sich leicht voneinander, insbesondere an den Randgebieten, in welchen der Einfluss der freien Konvektion im nicht-isolierten Betrieb zu erkennen ist. Weiterhin ist das durchschnittliche Temperaturniveau beim isolierten Stack um 2 K höher, was der Isolierung zugeschrieben werden kann. Dennoch ist zu erkennen, dass die Richtung der Öl-Kühlung in beiden Fällen maßgeblich für das Temperaturmaximum im unteren Bereich des Stacks verantwortlich ist.

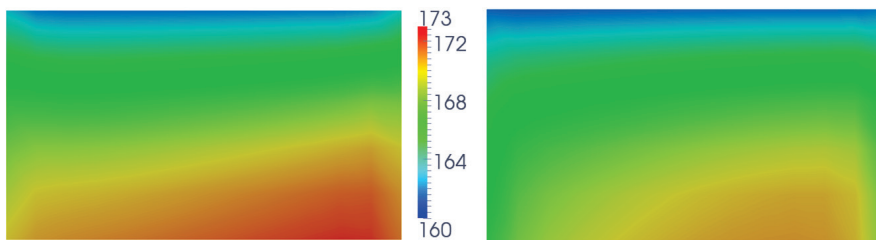


Abbildung 7.17: Vergleich der Temperaturverteilung zwischen isoliertem (links) und nicht-isoliertem (rechts) Stackbetrieb (in °C) für $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$

Die Stromdichteverteilungen in Abbildung 7.18 sind für den isolierten als auch den nicht-isolierten Stack qualitativ identisch. Die Temperaturunterschiede durch die Isolierung sind demnach zu gering, um eine signifikante Auswirkung auf die Tafel-Gleichung und damit auch die Stromdichte zu haben. Ebenso zeigt eine Spannungsverteilung aller fünf Zellen keine Unterschiede zwischen den beiden Betriebspunkten.

Für den konkreten 5-Zellen-Stack lässt sich schließen, dass im Wasserstoff / Luft-Betrieb die Isolierung keinen signifikanten Effekt aufweist. Dies hat mehrere Gründe: Zum Einen hängt dies vom Betriebspunkt und der zur Verfügung stehenden Fläche für freie Konvektion sowie der aktiven Öl-Kühlung ab. Zu erwarten wäre, dass die äußersten Zellen (1 und 5) aufgrund ihrer Nähe zu den Endplatten, welche die größte Fläche für die passive Kühlung

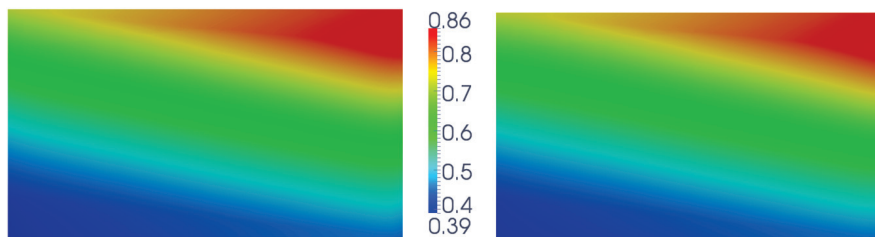


Abbildung 7.18: Vergleich der Stromdichteverteilung zwischen isoliertem (links) und nicht-isoliertem (rechts) Stackbetrieb (in A cm^{-2}) für $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$

bieten und damit kühler sind, Spannungsverluste aufweisen. Die Endplatten sind jedoch mit einer gut-isolierenden Schicht Viton[®]-Dichtung [165] (0.5 mm; $k = 0.16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) von den elektrochemischen Zellen getrennt. Somit bietet das Viton[®] bereits eine ausreichende thermische Isolierung.

Weiterhin ist die elektrische Leistung im Betriebspunkt bereits hoch genug, damit der Unterschied zwischen produzierter und durch passive Kühlung abgeführter Wärme die Größenordnung $\approx 3:1$ beträgt und somit die aktive Ölkühlung eine dominante Rolle übernimmt. Bei niedrigeren Betriebspunkten ($i \leq 0.20 \text{ A cm}^{-2}$) konnte dazu in der Simulation als auch dem Experiment eine niedrigere Öltemperatur am Ausgang beobachtet werden, was darauf hinweist, dass ein Teil der Wärmeenergie aus dem Öl als auch die durch elektrochemische Reaktionen produzierte Wärme durch passive Kühlung abgeführt wird.

7.2.3 Zusammenfassung

Das dreidimensionale Stackmodell mit dem porösen Volumen-Ansatz und den implementierten elektrochemischen Gleichungen für den Wasserstoff / Luft-betrieb ist geeignet, um sowohl die globalen als auch die lokalen Effekte im Betrieb mit hoher Genauigkeit vorauszusagen. Die Stromdichteverteilung im Stack wird maßgeblich durch die Sauerstoffabreicherung auf der Kathoden-Seite bestimmt, während die Anodenreaktionen auf Grund des reinen Wasserstoffs vernachlässigt werden können. Die Temperaturverteilung wird durch den konvektiven Fluss des Kühlmediums beeinflusst und die höchsten Temperaturwerte sind im unteren Bereich, am Kühlmedium-Ausgang, zu erwarten. Darüber hinaus konnte aufgezeigt werden, dass das einfache Modell für die freie Konvektion im Fall des nicht-isolierten Stacks ebenso gut die globalen Temperaturverläufe wiedergibt.

7.3 Stacksimulation im Reformat / Luft-Betrieb

Obwohl es möglich ist, den HT-PEFC-Stack mit Wasserstoff zu betreiben, liegt die eigentliche Stärke im Reformat-Betrieb. Für Forschungs- und Untersuchungszwecke wird in diesem Zusammenhang mit künstlichem und trockenem Reformat gearbeitet. Für die Validierung der Simulation werden die Messergebnisse, wie im Wasserstoff / Luft-Betrieb, mittels der segmentierten Zelle am 200 cm² Stack durchgeführt [101]. Es handelt sich hierbei um ein geometrisch identisches Stackmodell wie im Wasserstoff / Luft-Betrieb aus Tabelle 7.1. Die Betriebs- und Randbedingungen für das Modell sind in Tabelle 7.5 dargestellt.

Tabelle 7.5: Rand- und Betriebsbedingungen

Anoden-Gas	Synthetischer Reformat (trocken)
Volumetrische Zusammensetzung	H ₂ = 43 %; N ₂ = 56 %; CO = 1 %
Anoden-Gas	Luft
Volumetrische Zusammensetzung	O ₂ = 21 %; N ₂ = 79 %;
$\lambda_{a/k}$	2.0/2.0
Strömungsanordnung	Gleichstrom
Durchflussrate des Kühlmediums	1.5 l min ⁻¹
Stackoberfläche	adiabat

Für eine Konsistenzüberprüfung des Modells werden die simulierte und gemessene Kennlinie in Abbildung 7.19 verglichen. Die erhaltenen Werte sind über alle fünf Zellen gemittelt. Die Abweichung der simulierten Kennlinie beträgt $\approx \pm 4$ %. Ähnlich zum Wasserstoff / Luft-Betrieb zeigen die äußeren Zellen 1 und 5 Spannungsverluste auf Grund zu dünner Stromabnehmer. Damit ist die integrale Gültigkeit des Reformat / Luft-Modells nachgewiesen, welches eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweist. Darauf aufbauend werden im nächsten Schritt die lokalen Variablen Temperatur und Stromdichte auf der Zellebene validiert.

7.3.1 Lokale Temperatur- und Stromdichteverteilung

Im ersten Teil der Validierung des Reformat / Luft-Modells werden die beiden Betriebspunkte $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$ und $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ untersucht. Alle Ergebnisse werden jeweils für Anode und Kathode im Gleichstrom ermittelt, Abbildung 7.8, bei einer Stöchiometrie von $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$. Jeder der Betriebspunkte wird durch eine lokale Verteilung der Strom- und Temperaturdichte beschrieben. Es ist ebenfalls zu erwähnen, dass der volumetrische

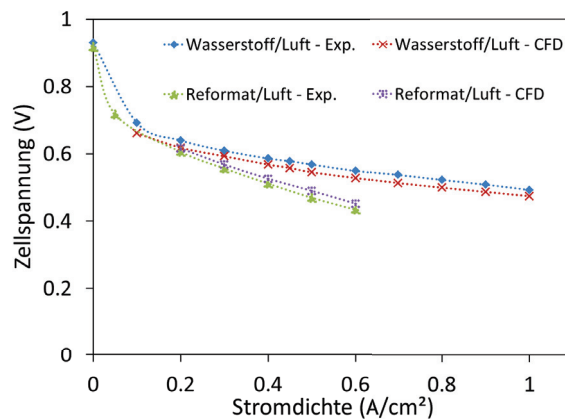


Abbildung 7.19: Vergleich zwischen experimenteller und simulierter Kennlinien für 160 °C und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ (gemittelt über fünf Zellen)

Anteil des Wasserstoffs im experimentellen Betrieb auf 42.1 % eingestellt ist, bei einer Messgenauigkeit von ± 0.80 % und einer Regelgenauigkeit von ± 0.20 % [157]. Weitere Randbedingungen können aus Tabelle 7.1 entnommen werden.

In Abbildung 7.20 wird die lokale Stromdichte für den Betriebspunkt $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$ dargestellt. Das Modell ist in der Lage, den globalen Trend der Stromdichte wiederzugeben. Eine Erhöhung der Stromdichte an den linken und rechten Rändern in den experimentellen Messungen, Abbildung 7.20-rechts, ist wie bereits im Fall von Wasserstoff diskutiert auf die Diskrepanz zwischen der aktiven Fläche und dem Messbereich zurückzuführen. Die Quantifizierung der Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Stromdichte wird anhand der lokalen Differenzbildung vorgenommen, Abbildung 7.21. Auch hierbei wurden die Simulationsergebnisse von den gemessenen Werten subtrahiert. Aufgrund der bereits diskutierten Randeffekte wird nur der Bereich innerhalb der Markierung in Abbildung 7.21 betrachtet. Ähnlich zum Wasserstoff / Luft-Betrieb ist aus dem Differenzbild zwischen den berechneten und gemessenen Werten eine Tendenz zu erkennen, dass die berechnete Stromdichte ein steileres Profil aufweist. So übersteigen in den oberen Bereichen, in denen die Stromdichte höher ist, die simulierten Werte die Messwerte um 5 % - 9 %. Im unteren Bereich der aktiven Fläche sind die Simulationsergebnisse dagegen um 10 % - 20 % kleiner als die gemessenen. Dabei ist zu erwähnen, dass die Differenz von 20 % in den Bereichen nahe der Markierung aufgetreten und die Folge der Interpolation von Messwerten ist. Die Gründe hierfür sind identisch zu denen des Wasserstoff / Luft-Betriebs, beschrieben in Ka-

pitel 7.2.2. Weiterhin lassen die Erkenntnisse aus dem Einkanal-Modell in Kapitel 4.4.1 auf einen Einfluss durch die Modellierungs-Methode schließen, bei der die Modellierungsmethode mit konstanter Überspannung steilere Stromdichte-Profile voraussagt.

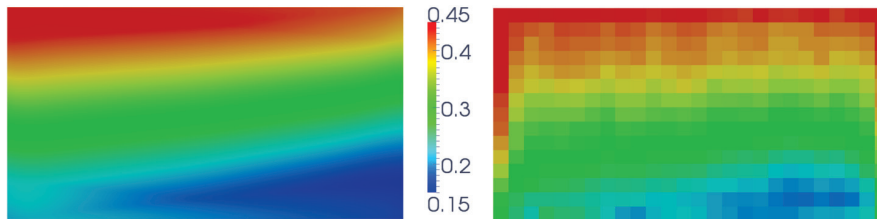


Abbildung 7.20: Lokale Stromdichteverteilung (in A cm⁻²); links: Simulation; rechts: Experiment (Betriebspunkt $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$)



Abbildung 7.21: Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm⁻²; rechte Skala: relativ in %)

In Abbildung 7.22 wird die Stromdichteverteilung für einen weiteren Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ angezeigt. Auch hier ist das simulierte Stromdichteprofil im Vergleich zum gemessenen ausgeprägter. Abbildung 7.23 stellt die Differenz zwischen Simulation und Messung dar, welche den ersten Eindruck bestätigt, dass das berechnete Stromdichteprofil bei höheren Betriebspunkten steiler ist. Im oberen Teil überschreitet die simulierte Stromdichte die gemessene um 20 % - 36 %, während sie im unteren Bereich die gemessene Stromdichte um 30 % - 40 % unterschreitet. Auch hier sind die größten Differenzen in der Nähe der Messartefakte vorzufinden. Die Gründe sind identisch wie im Fall von $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$, nur dass bei höheren Stromdichten die Effekte ausgeprägter sind. Dies kann unter anderem durch eine höhere elektrische Querleitfähigkeit der Bauteile wie der Bipolar-Platten im Experiment erklärt werden, welche nicht in das Modell einbezogen ist. Ein weiteres Merkmal im Vergleich zum Wasserstoff / Luft-Betrieb ist, dass die Stromdichteverteilung nicht mehr nur von der Kathoden-Seite bestimmt wird. Während im Wasserstoff / Luft-Betrieb die

Stromdichteverteilung von der Sauerstoffkonzentration und Temperatur bestimmt wird, Abbildung 7.15, kommt im Reformat / Luft-Betrieb der Einfluss der Wasserstoffabreicherung sowie die CO-Vergiftungseffekte noch hinzu. Dadurch verschiebt sich das Maximum der Stromdichte von der Kathode zur Anoden-Seite, wie in den Abbildungen 7.20 und 7.22 zu erkennen ist.

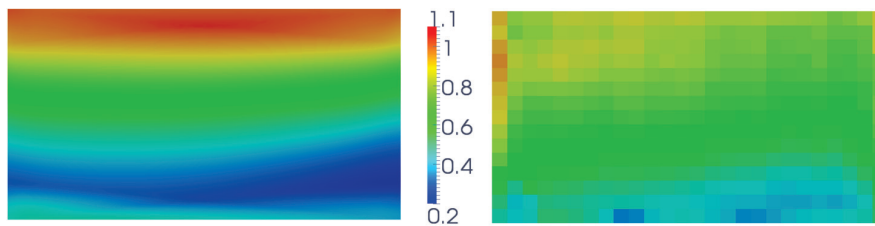


Abbildung 7.22: Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment (Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$)

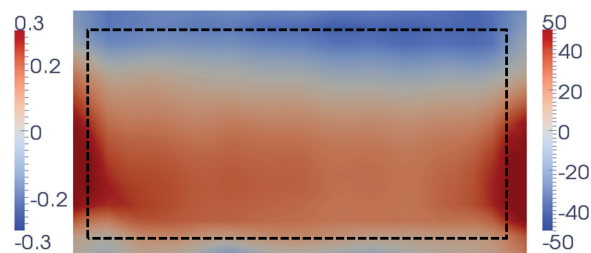


Abbildung 7.23: Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm^{-2} ; rechte Skala: relativ in %)

Die lokale Temperaturverteilung im Stackinneren wird für die Betriebspunkte $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$ und $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ in den Abbildungen 7.24 und 7.25 dargestellt. Die gesamte Temperaturdifferenz für beide Betriebspunkte liegt bei $< 20 \text{ K}$; die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Ergebnissen liegen innerhalb von $\approx 2 \text{ K}$, während die Messungenauigkeit der segmentierten Zelle [157] bereits in den Messwerten enthalten ist. Ebenso ist zu erkennen, dass sich das Temperaturmaximum hin zum Anoden-Eingang verschiebt (im Vergleich zu Abbildung 7.14, da sich die höheren Stromdichten ebenfalls vom Kathoden-Eingang sowie beim Wasserstoff / Luft-Betrieb nun zum Anoden-Eingang hin verschieben, wie aus Abbildung 7.20 zu entnehmen ist).

Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen und Vereinfachungen lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass das elektrochemische Reformat / Luft-Modell in Kombinati-

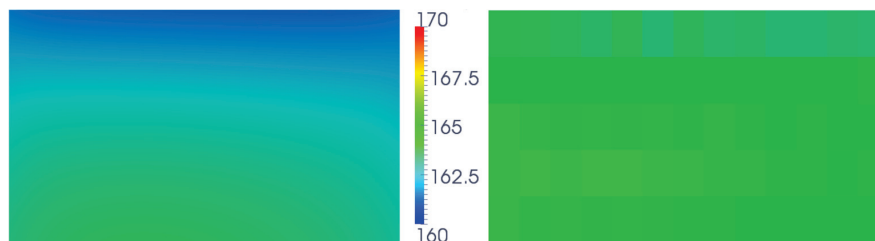


Abbildung 7.24: Lokale Temperaturverteilung (in °C) für den Betriebspunkt $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$; (links: Simulation, rechts: Experiment)

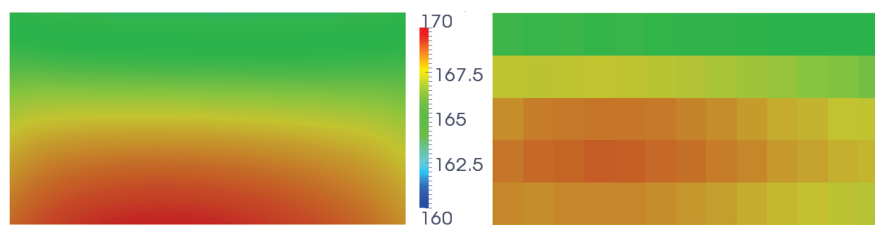


Abbildung 7.25: Lokale Temperaturverteilung (in °C) für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; (links: Simulation, rechts: Experiment)

on mit dem Porösen Volumen-Ansatz durchaus geeignet ist, das lokale Stromdichte- und Temperaturverhalten im Betrieb vorherzusagen. Mit dem entwickelten Modell können so Voraussagen für das integrale und lokale Betriebsverhalten von ganzen HT-PEFC-Stacks erzielt werden.

7.3.2 Stromdichteuntersuchungen am Einzelkanal

Wie bereits in Kapitel 7.3.1 erwähnt, spielt für die Stromdichteverteilung im Reformat / Luft-Betrieb die Abreicherung beider Reaktanten sowie die CO-Vergiftung eine entscheidende Rolle. Aus der relativen Änderung der einzelnen Gaskomponenten aufgrund der Abreicherung ergibt sich die Möglichkeit, dass eine Variation von Strömungsanordnungen ebenfalls einen Einfluss auf die Verteilung der Stromdichte haben könnte. Das Ziel hierbei ist der Erhalt einer möglichst homogenen Verteilung der lokalen Stromdichte, um die damit verbundenen Alterungseffekte zu reduzieren [122].

Eine detaillierte experimentelle Untersuchung von verschiedenen Kombinationen der Strömungsanordnung zwischen Anode, Kathode und Kühlmedium ist sehr zeit- und kostenintensiv. Weiterhin besitzt das Reaktanten-Flowfield Bereiche mit unterschiedlicher Haupt-

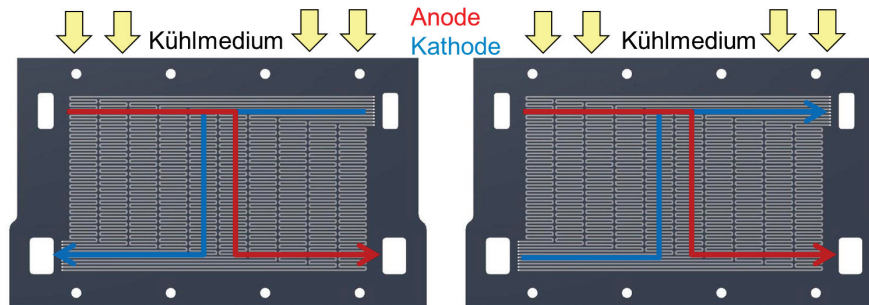


Abbildung 7.26: Schematische Darstellung der Strömungsanordnungen im Stack; links: Gleichstrom; rechts: Gegenstrom

strömungsrichtung, Abbildung 7.3-rechts, wodurch eine Diskussion über eine Gleichstrom- oder Gegenstrom-Anordnung auf der Kanalebene (mm Skala) erschwert wird. In Abbildung 7.26 ist jedoch zu sehen, dass auf der globalen Ebene des Reaktanten-Flowfields im mittleren Mäander-Bereich eine globale Gleich- oder Gegenstrom-Anordnung durchaus erkennbar ist. Dieser Mäander-Bereich nimmt zusätzlich $\approx 80\%$ der aktiven Fläche ein, was nahelegt, daraus ein Ein-Kanal-Modell zu abstrahieren, um somit die einzelnen Strömungsanordnungen näher zu untersuchen. Ziel hierbei ist, ein Segment aus dem mittleren Teil des Reaktanten-Flowfields, Abbildung 7.27, in ein poröses Ein-Kanal-Modell umzuwandeln. Dabei wird lediglich die Hauptströmungsrichtung des Flowfields beachtet, während die detaillierte Mäander-Struktur vernachlässigt wird. Daraus ergibt sich ein poröses Ein-Kanal-Segment, bestehend aus Anode, Kathode und dem Kühlkanal, Abbildung 7.28. Die Eingangstemperatur beträgt 160 °C , während die berechnete Temperaturdifferenz auf Grund der konvektiven Wärmeleitung vom Eingang bis zum Ausgang 10 K beträgt.

Aus dem Ein-Kanal-Modell ergeben sich vier unterschiedliche Strömungsanordnungen, Abbildung 7.28. Zum gegenseitigen Vergleich der Stromdichten werden alle Simulationen für den Betriebspunkt $i = 0.40\text{ A cm}^{-2}$ und die beiden stöchiometrischen Verhältnisse $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ durchgeführt.

In Abbildung 7.29-links sind die Simulationsergebnisse für das stöchiometrische Verhältnis $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ dargestellt, wobei die einzelnen Kanalein- und Ausgänge denen in Abbildung 7.27 entsprechen. Aus dem Stromdichteverlauf entlang des Kanals ist zu entnehmen, dass die höchste Homogenität der Stromdichte bei den Konfigurationen C und D zu beob-

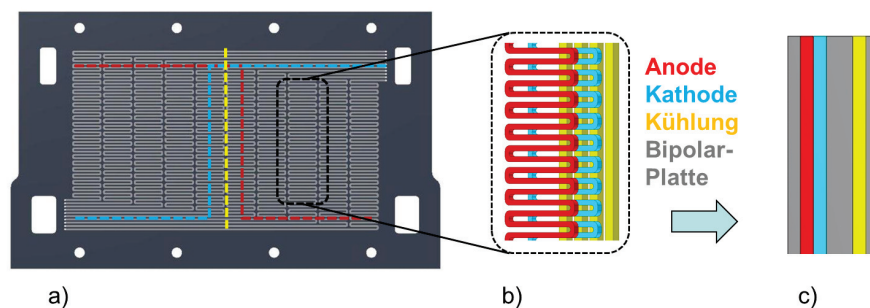


Abbildung 7.27: Abstraktion der Strömungsgeometrie: a) Reaktanten-Flowfield mit eingezeichneten Strömungsbahnen (Anode: rot; Kathode: blau; Kühlung: gelb); b) Ausgewähltes Mäander-Segment aus Anode, Kathode und Kühlkanal; c) Abstrahiertes Ein-Kanal-Modell (Seitenansicht)

achten ist, wobei die Anode und Kathode in beiden Fällen im Gegenstrom angeordnet sind. Im Gegensatz dazu führt die Anordnung in Gleichstrom (A und B), zu merklich höheren Stromdichten in Bezug auf die mittlere Stromdichte von $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$. Die Gleichstrom-Anordnung zwischen Anode und dem Kühlkanal zeigt einen zusätzlichen positiven Effekt (A und D) auf die Homogenisierung der Stromdichte. Aus dem Diagramm der relativen mittleren Spreizung, Abbildung 7.29-rechts, folgt demnach eine Homogenisierung zwischen $\approx 10 \%$ und 20% .

Die Ergebnisse in Abbildung 7.30-links bestätigen die beobachteten Effekte auch unter dem stöchiometrischen Verhältnis von $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$, während die Stromdichteprofile insgesamt homogener sind.

Die besten Ergebnisse werden mit den Anordnungen C und D ermittelt, bei der sich Anode und Kathode im Gegenstrom befinden. Die Anordnung der Anode und Kühlung im Gleichstrom ergibt eine weitere Homogenisierung um 5% bis 15% , Abbildung 7.30-rechts. Zusammengefasst lassen sich drei Effekte erkennen:

Anordnung der Reaktanten

Im Wasserstoff / Luft-Betrieb liegt der Wasserstoffanteil auf der Anoden-Seite immer bei 100% . Daher ist die Stromdichteverteilung, unter der Annahme dass die Temperatur konstant ist, maßgeblich von der Sauerstoffkonzentration auf der Kathoden-Seite abhängig. Im

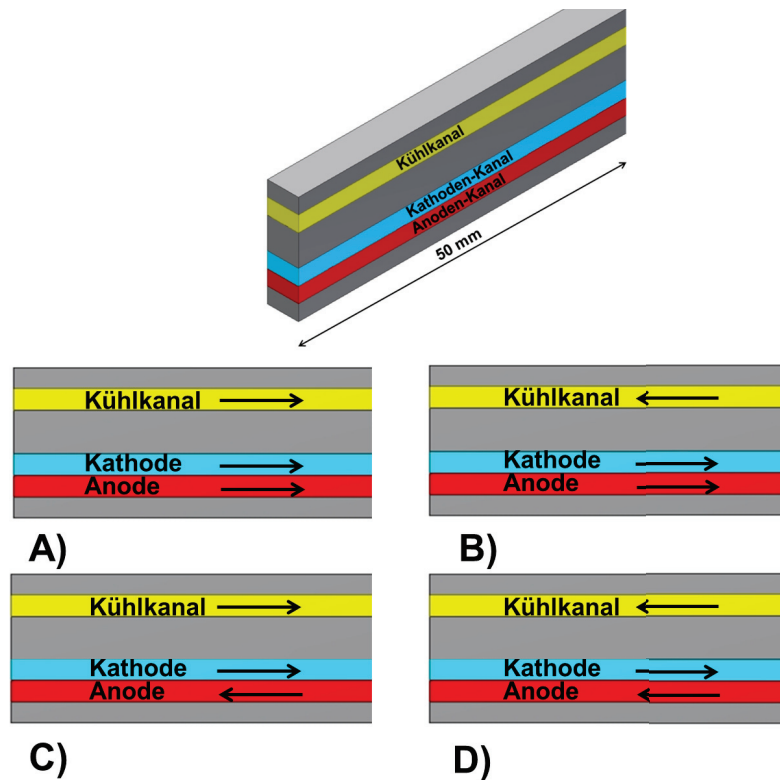


Abbildung 7.28: Strömungsanordnungen im Ein-Kanal-Modell: A) Reaktanten im Gleichstrom und Kühlung im Gleichstrom (immer bezogen auf die Anode); B) Reaktanten im Gleichstrom und Kühlung im Gegenstrom; C) Reaktanten im Gegenstrom und Kühlung im Gegenstrom; D) Reaktanten im Gegenstrom und Kühlung im Gleichstrom.

Reformat / Luft-Betrieb dagegen sind beide Seiten für die Stromdichteverteilung verantwortlich, da der Wasserstoffanteil am Eingang 43 % beträgt. Durch die elektrochemischen Reaktionen kommt es zu einer Abreicherung von beiden Reaktanten entlang der Strömungsrichtung. Das resultierende Stromdichteprofil ist somit das Ergebnis der Überlagerung der Anoden- und Kathoden-Reaktionen.

Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses

Der bekannte positive Effekt durch Erhöhung des Stöchiometrieverhältnisses [80] konnte auch in den Simulationen für $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ nachgewiesen werden.

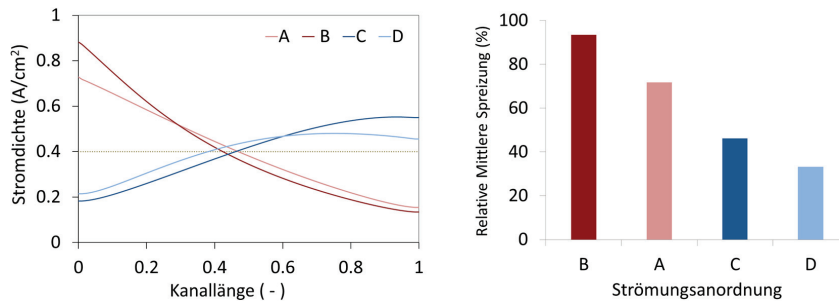


Abbildung 7.29: Stromdichteverteilung entlang des Kanals für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ mit der entsprechenden relativen mittleren Spreizung (rechts)

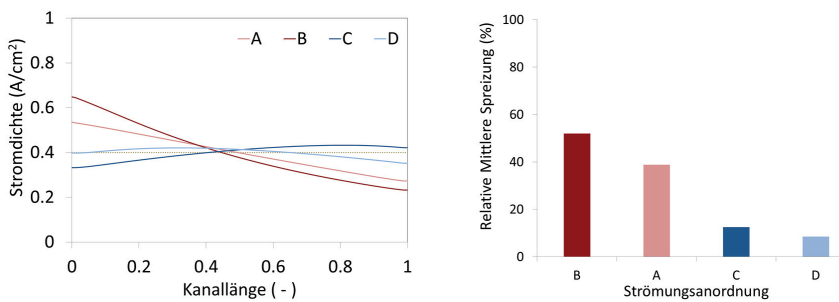


Abbildung 7.30: Stromdichteverteilung entlang des Kanals für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ mit der entsprechenden relativen mittleren Spreizung (rechts)

Dieser wirkt sich sowohl positiv auf die Zell-Leistung als auch auf die Homogenisierung der Stromdichte entlang der Strömungsrichtung aus.

Anordnung des Anoden- und Kühlkanals

Im Reformat / Luft-Betrieb spielt das im Reformat vorhandene CO eine wichtige Rolle. Wie in der Einleitung diskutiert wurde, verursacht das CO eine Vergiftung der Katalysatoroberfläche, was sich in einem Spannungsverlust widerspiegelt. Dieser Effekt ist proportional zu $\ln \frac{c_{\text{CO}}}{c_{\text{H}_2}}$ und umgekehrt proportional zur Temperatur. Bei konstanter Temperatur bedeutet dies, dass sich der CO-Bedeckungsgrad aufgrund der Wasserstoffabreicherung entlang des Kanals erhöht. In den meisten Fällen jedoch ist die Temperatur nicht konstant, sondern erhöht sich in Richtung der Strömung des Kühlmediums auf Grund der Wärmetransportmechanismen. Dadurch bewirkt der Temperaturanstieg eine Art Reinigungs-Effekt vom CO an der Katalysatoroberfläche. Dieser Effekt ist in den Anordnungen A und D in Abbildung 7.29

und 7.30 zu erkennen. Der Temperaturanstieg kann somit die Wasserstoffanreicherung bis zu einem gewissen Grad kompensieren.

Aus dem Ein-Kanal-Modell lässt sich schließen, dass die homogenste Verteilung der Stromdichte durch die Anordnung der Anode und Kathode im Gegenstrom sowie Anode und Kühlung im Gleichstrom erhalten werden kann, was der Anordnung D entspricht.

7.3.3 Einfluss der Strömungsanordnung im Stack

Um die Gültigkeit der Ergebnisse aus dem Ein-Kanal-Modell zu überprüfen, wurde hinsichtlich der homogenen Stromdichteverteilung eine gute und eine schlechte Strömungsanordnung ausgewählt und am Stackmodell angewendet. Das beste Ergebnis lieferte die Anordnung D: Anode und Kathode im Gegenstrom sowie Anode und Kühlung im Gleichstrom. Die höchste Inhomogenität bezüglich der Stromdichteverteilung entlang des Kanals wurde mit der Konfiguration B erreicht: Anode und Kathode im Gleichstrom und Anode mit Kühlung im Gegenstrom. Da zum Zeitpunkt der Validierung der experimentelle Aufbau die Änderung der Kühlrichtung nicht ermöglichte, wurde Konfiguration A als schlechte Anordnung ausgewählt. Dies ist dennoch gerechtfertigt, da die dominierende Rolle von der Reaktanten-Anordnung herrührt, wie aus den Abbildungen 7.29 und 7.30 zu entnehmen ist. Die ausgewählten Anordnungen A und D entsprechen der Darstellung in Abbildung 7.26. Alle Simulationen wurden ebenfalls für den Betriebspunkt $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ vorgenommen. Zuerst wurde der Vergleich zwischen Gleichstrom und Gegenstrom für das stöchiometrische Verhältnis von $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ unternommen, für welches die größte Inhomogenität zu erwarten ist. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 7.31 dargestellt. Für die Gleichstrom-Anordnung, Abbildung 7.31-links, unterscheidet sich die Stromdichte vom minimalen zum maximalen Wert um den Faktor 4. Unter gleichen Randbedingungen, nur durch die Änderung der Reaktanten-Anordnung von Gleichstrom zu Gegenstrom entsprechend dem Schema in Abbildung 7.26, kommt es zu einer signifikanten Homogenisierung der Stromdichte. Dabei unterscheidet sich nun die Stromdichte vom minimalen zum maximalen Wert nur noch um den Faktor 2.5.

Die Ein-Kanal-Untersuchungen stellten die Möglichkeit der Homogenisierung der Stromdichte durch die Erhöhung des stöchiometrischen Verhältnisses dar. Dies wurde ebenfalls am Stackmodell durch den Vergleich zwischen Gleichstrom und Gegenstrom beim stöchiometrischen Verhältnis $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$, Abbildung 7.32 überprüft. Im Fall der Gleichstrom-

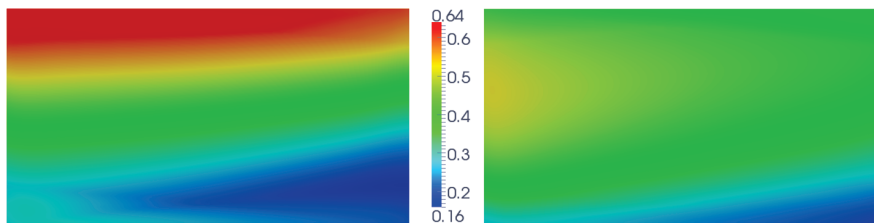


Abbildung 7.31: Vergleich der lokalen Stromdichteverteilung (in A cm⁻²) bei Gleichstrom (links) und Gegenstrom (rechts) für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$

Anordnung von Reaktanten, Abbildung 7.32-links, unterscheidet sich die maximale und minimale Stromdichte um den Faktor 2, während die Gegenstrom-Anordnung, Abbildung 7.32-rechts, durch eine nahezu ideale Verteilung der Stromdichte auf der gesamten aktiven Fläche gekennzeichnet ist. Die dazugehörigen experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen der Arbeiten [101] und [100] veröffentlicht.

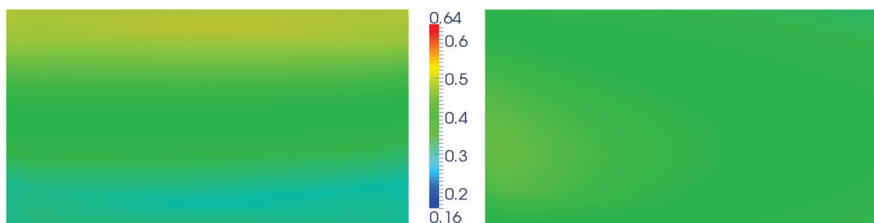


Abbildung 7.32: Vergleich der lokalen Stromdichteverteilung (in A cm⁻²) bei Gleichstrom (links) und Gegenstrom (rechts) für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$

Die Simulationsergebnisse am Stackmodell bestätigten die Voraussagen des Ein-Kanal-Modells. Die Vorteile des einfacheren Ein-Kanal-Modells liegen insbesondere in der Möglichkeit, die Modellierung auf die wesentlichen Merkmale zu fokussieren, wie beispielsweise die Hauptstromrichtung, aber auch auf der nicht zu vernachlässigenden Zeiteinsparung. Weiterhin wurde dargestellt, dass die Strömungsanordnung eine wichtige Rolle im Reformat / Luft-Betrieb spielt und bei kleinen stöchiometrischen Faktoren besonders zur Geltung kommt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls mit experimentellen Messungen bestätigt worden [100, 101].

Quantifizierung der Stromdichte im Stack

Die bereits verwendete Art der Quantifizierung der Homogenität bzw. Inhomogenität anhand der relativen mittleren Spreizung S , kann auch im Falle von Stacksimulationen angewandt werden. Das Ergebnis ist aus Abbildung 7.33 für die Simulationen in 7.31 und 7.32 abzuleiten. Die Fälle A I und D I sind für das stöchiometrische Verhältnis $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ berechnet worden. Diese Darstellungsweise erlaubt, den Grad der Homogenisierung darzustellen. In Abbildung 7.33 lässt sich erkennen, dass durch die Optimierung der Strömungsanordnung eine Verbesserung der Homogenisierung von $\approx 20\%$ für $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ erreicht wurde. Beim stöchiometrischen Verhältnis von $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ wurde immerhin noch eine Verbesserung von $\approx 10\%$ erreicht. Die Verbesserung ist dadurch bedingt, dass es durch ein höheres stöchiometrisches Verhältnis bereits zu einer Homogenisierung kam, was ebenfalls durch den Vergleich zwischen A I und A II sowie D I und D II dargestellt ist.

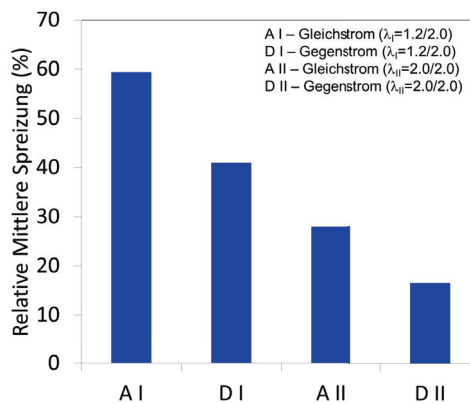


Abbildung 7.33: Relative mittlere Spreizung (in %) für unterschiedliche Strömungsanordnungen im Stackmodell für den Betriebspunkt $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$

7.3.4 Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse des dreidimensionalen Stackmodells mit implementierten elektrochemischen Gleichungen für Reformat, welche die CO-Vergiftung am Katalysator mitberücksichtigen, zeigen eine gute globale sowie lokale Übereinstimmung mit den Messungen. Ähnlich zum Wasserstoff / Luft-Betrieb zeigt die simulierte Stromdichteverteilung ein etwas steileres Profil auf. Das Stromdichteprofil kann jedoch im Reformat / Luft-Betrieb durch eine Gegenstrom-Anordnung der Reaktanten sowie Anode und Kühlung im Gleichstrom signi-

fikant homogenisiert werden. Weiterhin ist der Homogenisierungsgrad bei kleineren stöchiometrischen Verhältnissen stärker ausgeprägt, die zudem gleichzeitig effizienter sind. Die Bedeutung der homogen verteilten Stromdichte liegt in der Verminderung der Alterungsraten des Katalysators, wie bereits in dem analytischen Modell von Kulikovsky [122] vorausgesagt wird.

8 Modellskalierung am Beispiel eines 320 cm² Stacks

Die bisherigen Simulationsergebnisse als auch die experimentellen Messungen für Validierungszwecke bezogen sich auf den 200 cm² Stack, Kapitel 7. Im folgenden Abschnitt soll die Modellskalierbarkeit am Beispiel eines HT-PEFC-Stacks mit 320 cm² aktiver Fläche, welcher die Folge-Generation des 200 cm² Stacks darstellt, nachgewiesen werden. Die Modellierung und Simulation wurde parallel zum Bau des Stacks vorgenommen. Hierbei soll die breite Anwendbarkeit des Porösen Volumen-Ansatzes als auch die Gültigkeit der elektrochemischen Modelle unter Berücksichtigung der CO-Vergiftung überprüft werden. Der modellierte Stack aus Abbildung 8.1 setzt sich aus 12 elektrochemischen Zellen und fünf Kühlzellen zusammen. Eine kurze Zusammenfassung der Stackdaten ist in Tabelle 8.1 gegeben, während weitere Details in Supra [160] zu finden sind.

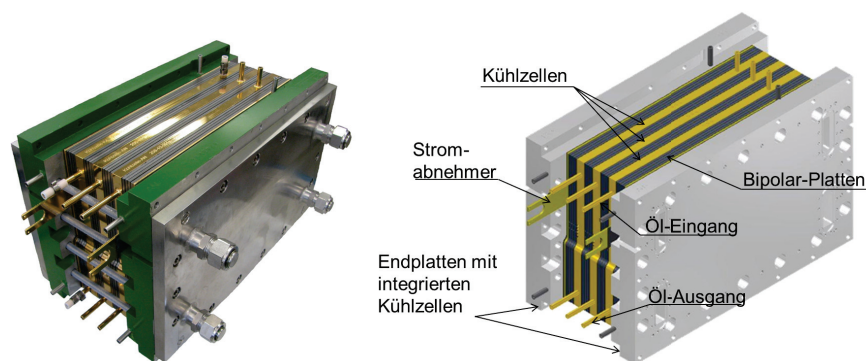


Abbildung 8.1: Stack mit 12 Zellen und 320 cm² aktiver Fläche; links: Laborstack; rechts: CAD Modell

An dieser Stelle sind einige Besonderheiten des neuen 320 cm² Stacks zu erwähnen. So sind beispielsweise die fünf Kühlzellen in dem Stahl-Gehäuse eingeschlossen und im Gegensatz zum 200 cm² Stack nicht in die Kathoden-Bipolar-Platte integriert. Dieses Kühlkonzept hat den Vorteil, dass somit zum Einen die Öl-Verteiler und Öl-Sammler entfallen, zum Anderen wird die Abdichtung des Stacks um ein Vielfaches erleichtert. Dadurch entfällt

Tabelle 8.1: Kenndaten des 320 cm² Stacks

Anzahl der Zellen	12
Anzahl der Kühlzellen	5
Bipolar-Platten Material	Graphit-Komposite [154]
MEA-Typ	Celtec-P 1000 (BASF)
Aktive Fläche	320 cm ²
Betriebstempertur	150 - 190 °C
Kühlmedium	Öl (UCOTHERM S-15-A)

nicht auf jede elektrochemische Zelle eine Kühlzelle, wodurch das Gesamtkonzept zusätzlich vereinfacht wird. Stattdessen ist für drei elektrochemische Zellen eine Kühlzelle vorhanden, wobei die äußeren zwei Kühlzellen in die Endplatten integriert sind. Die schematische Darstellung des Aufbaus wird in Abbildung 8.2 dargestellt. Die Öl-Ein- und Ausgänge sind hierbei seitlich positioniert, wie aus Abbildung 8.1 zu entnehmen ist.

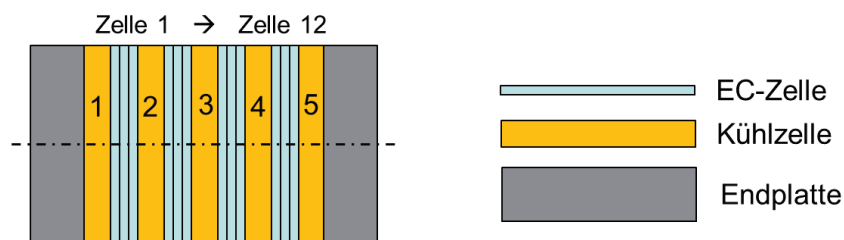


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung des Aufbauprinzips im 320 cm² Stack mit 12 elektrochemischen (EC) Zellen, 5 Kühlzellen und 2 Endplatten

Das Reaktanten-Flowfield des 320 cm² Stacks ähnelt prinzipiell dem der 200 cm²-Ausführung. Auch hier können drei Bereiche identifiziert werden, Abbildung 8.3, jedoch sind nun aufgrund größerer aktiver Fläche 19 Kanäle erforderlich, um den gesamten aktiven Bereich mit Gasen zu versorgen und gleichzeitig einen akzeptablen Druckverlust zu erreichen [153]. Das Öl-Flowfield in Abbildung 8.4 besteht wie in der 200 cm²-Ausführung in dem Bereich der aktiven Fläche ebenfalls aus geraden Kanälen, die Zufuhr des Öls in die einzelnen Kanäle erfolgt jedoch über zelleigene Manifolds mit seitlichen Ein- und Ausgängen, welche sich in einer U-Anordnung befinden.

Die Modellierungs-Strategie ist ebenfalls in zwei Schritte gegliedert. Im ersten Schritt wird das Stack-Manifold bezüglich der Gasverteilung untersucht, um zu überprüfen, ob alle Zel-

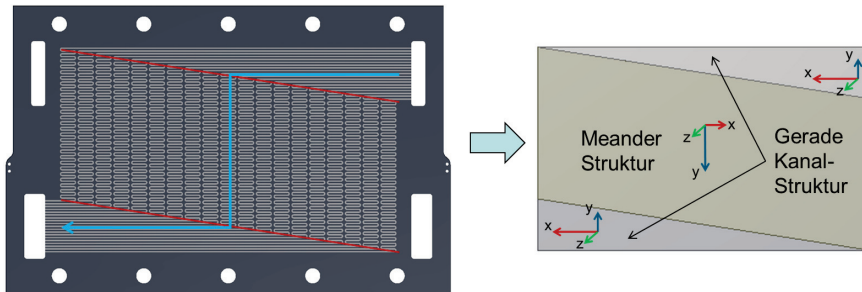


Abbildung 8.3: Reaktanten-Flowfield des 320 cm² Stacks (links) und das dazugehörige Poröse Volumen-Modell (rechts)

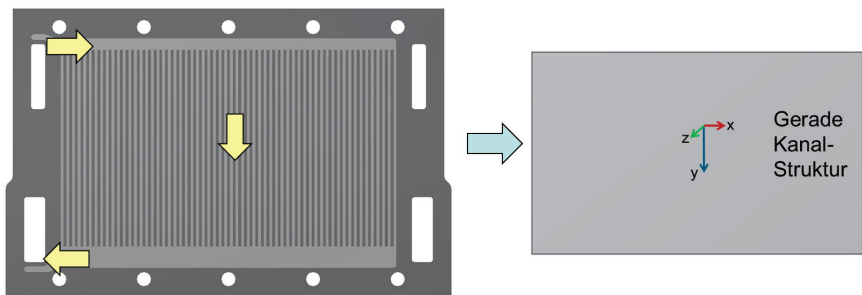


Abbildung 8.4: Kühl-Flowfield des 320 cm² Stacks (links) und das dazugehörige Poröse Volumen-Modell (rechts)

len ausreichend und gleichmäßig mit Gasen versorgt werden. Das Ergebnis der Strömungsverteilung wird anschließend als Randbedingung für den zweiten Schritt verwendet, bei welchem der Fokus auf den multiphysikalischen-Prozessen im Stack liegt. Alle Flowfields werden mit dem Porösen Volumen-Ansatz modelliert. Aufgrund der Tatsache, dass sich die geraden Kanäle des Öl-Flowfields in Abbildung 8.4 über die gesamte aktive Fläche erstrecken und die Zell-Manifolds in einer vorangegangenen CFD-Auslegung hinsichtlich der Gleichverteilung ausreichend dimensioniert sind, wird ein direkter vertikaler Öl-Eintritt in die geraden Kanäle angenommen. Diese Annahme führt zu einer Vereinfachung des Stackmodells hinsichtlich der Geometrie und damit auch der erforderlichen Anzahl an Finiten-Elementen. Die Modellierung der MEA sowie das elektrochemische Modell sind dabei unverändert geblieben. Auch im Falle der freien Konvektion beim nichtisolierten Stack wurden die einfachen Wärmeübergangskoeffizienten aus der Gleichung 3.10 verwendet.

Die dabei erhaltenen Simulationsergebnisse werden in diesem Abschnitt hinsichtlich der

lokalen Temperatur entlang der Stackachse und Spannungsverteilung über die einzelnen Zellen validiert. Die Temperatur und Spannungsverteilung entlang der Stackachse ist dabei insofern interessant, da es sich um ein neuartiges Kühlkonzept handelt, bei dem nicht wie in Standardausführungen jede elektrochemische Zelle einzeln gekühlt wird. Eine segmentierte Messzelle für orts aufgelöste Messungen stand in diesem Fall nicht zur Verfügung. Da das eigentliche Modell jedoch in Kapitel 7 am 200 cm² Stack ausreichend lokal validiert wurde, wird eine erneute lokale Validierung nicht als notwendig angesehen. Vielmehr sollen hier Möglichkeiten der Modellskalierbarkeit sowie der Anwendung aufgezeigt werden.

8.1 Strömungsverteilung im Stack-Manifold

Im folgenden Abschnitt soll die Strömungsverteilung der Gase aus dem Stack-Manifold in die Zellen untersucht werden, um das Ergebnis später als Randbedingung im Stackmodell verwenden zu können. Die 12 Zellen mit einer aktiven Fläche von 320 cm² besitzen jeweils einen Verteiler- und Sammler-Manifold, wobei Anoden- und Kathode-Seite identisch sind und daher nur eine der beiden Seiten betrachtet wurde. In Abbildung 8.5 ist der größere Abstand zwischen den Flowfields zu erkennen, welcher daher rührt, dass sich zwischen jeweils drei Zellen eine Kühlzelle befindet. Für die CFD-Analyse wurden die Reaktanten-Flowfields als poröse Volumina dargestellt, Abbildung 8.5, während die Zulaufkanäle sowie die Manifold-Geometrie detailliert abgebildet wurden. Auch hier ist Hintergrund dieses Ansatzes, mit möglichst wenigen Rechenelementen ein ausreichend genaues Ergebnis zu erhalten. Durch diese Herangehensweise konnte die gesamte Manifold-Geometrie mit den 12 porösen Flowfields mit $\approx 3,4$ Mio Finiten-Elementen vernetzt werden.

8.1.1 Wasserstoffverteilung

Die Strömungsverteilung am 200 cm² Stack zeigte, dass ein kleiner Gesamt-Massenstrom hinsichtlich der Reaktantenverteilung für jede einzelne Zelle kritisch zu betrachten ist, Kapitel 7.1.2. Aus diesem Grund wird im Weiteren nur auf diesen Fall des kleinen Gesamt-Massenstroms näher eingegangen und nur kleine Stromdichten und ein kleines stöchiometrisches Verhältnis angenommen.

Für die Darstellung der Ergebnisse wurde analog zu Kapitel 7.1 der dimensionslose Verteilungsfaktor in den einzelnen Zufuhrkanälen verwendet ($\dot{m}_{\text{ideal}}/\dot{m}_{\text{CFD}}$). Die Ein- und Ausgangs-Manifolds unterscheiden sich lediglich in der Breite voneinander. Die Ergebnisse der

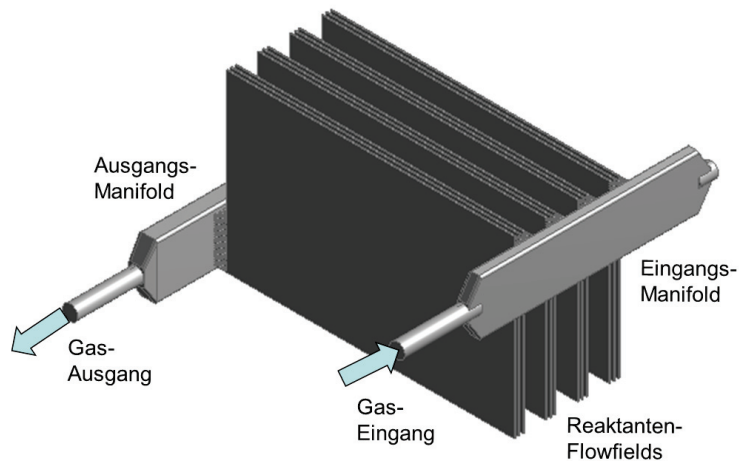


Abbildung 8.5: Manifold des 320 cm² Stacks mit detailliertem Manifold und Darstellung des porösen Reaktanten-Flowfields

Simulation sind in Tabelle 8.3 dargestellt.

Auch hier im größeren Stackdesign ist nach den Ergebnissen aus Tabelle 8.3 eine leichte Unterversorgung der Randkanäle 1 und 19 zu erwarten (Anhang A), während die Manifolds durchaus in der Lage sind, die 12 Zellen mit gleichmäßigem Strom an den Reaktanten zu versorgen. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse ist es berechtigt, eine Gleichverteilung der Reaktanten als Randbedingung in der Stacksimulation vorzugeben.

Tabelle 8.2: Manifold-Geometrie und Betriebsbedingungen

Größe	Wert
Zellen-Anzahl	12
d_{in}	10 mm
Verteiler-Manifold (b × h)	10 × 46 mm
Sammler-Manifold (b × h)	15 × 46 mm
Reaktanten-Gas	H ₂
i	0.20 A cm ²
λ	1.2
T _{in}	160 °C

Tabelle 8.3: Wasserstoffverteilung an den Zufuhrkanälen in dem 320 cm² Stack ($\dot{m}_{ideal} \setminus \dot{m}_{CFD}$) für $\lambda = 1.2$ und $i = 0.20 \text{ A cm}^{-2}$

Kanalreihe	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12
1	0.84	0.79	0.83	0.77	0.70	0.77	0.81	0.80	0.68	0.79	0.78	0.79
2	0.96	1.01	0.96	1.00	1.05	1.00	0.99	1.01	1.05	1.00	0.99	1.01
3	1.02	1.03	1.02	1.02	1.03	1.02	1.01	1.01	1.05	1.04	1.02	1.04
4	1.02	1.01	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.02	1.02	1.00	1.02	1.00
5	1.01	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.03	1.01	1.02	1.01
6	1.02	1.01	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
7	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
8	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
9	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
10	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
11	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
12	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
13	1.02	1.02	1.03	1.02	1.03	1.02	1.02	1.02	1.03	1.02	1.03	1.02
14	1.02	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03	1.02	1.02	1.03	1.02	1.03	1.02
15	1.03	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03	1.02	1.01	1.03	1.02	1.03	1.03
16	1.03	1.04	1.03	1.03	1.03	1.03	1.02	1.06	1.04	1.02	1.03	1.03
17	1.05	1.02	1.05	1.03	1.04	1.04	1.02	1.02	1.04	1.04	1.04	1.03
18	1.01	1.05	1.00	1.01	1.02	1.01	1.05	1.04	0.97	1.03	0.98	1.04
19	0.85	0.84	0.85	0.85	0.83	0.85	0.84	0.84	0.87	0.85	0.87	0.84
Zellverteilung	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

8.2 Stacksimulation im Reformat / Luft-Betrieb

Im folgenden Abschnitt werden die Simulationsergebnisse des 320 cm² Stacks hinsichtlich Temperatur, Zelleistung und Stromdichteverteilung sowie die dazugehörigen Validierungsmessungen der lokalen Temperatur entlang der Stackachse und Spannungsverteilung über die einzelnen Zellen vorgestellt.

Das dreidimensionale CFD-Stackmodell mit 12 elektrochemischen und 5 geschlossenen Kühlzellen ist in Abbildung 8.6 dargestellt, während die Betriebsbedingungen aus Tabelle 8.4 zu entnehmen sind.

8.2.1 Validierung der Temperatur- und Spannungsverteilung

Obwohl die CFD-Simulation eine lokale Temperaturverteilung auf der gesamten Zellebene ergibt, werden an dieser Stelle auf Grund nichtvorhandener entsprechender Messdaten

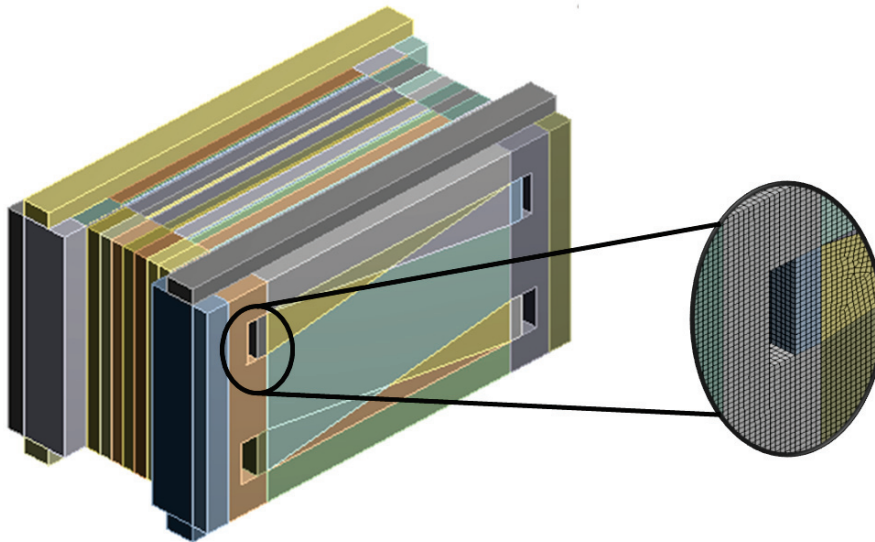


Abbildung 8.6: Dreidimensionales CFD-Modell mit dem dazugehörigen Netz-Ausschnitt

die berechneten und gemessenen Temperaturen in 15 Punkten entlang der Stackachse einander gegenübergestellt. Wie schon erwähnt, ist dies auch aufgrund der inhomogenen Kühlzellen-Verteilung von Interesse. Die relevanten Temperaturmessungen werden in der Zell-Mitte entsprechend Abbildung 8.7 vorgenommen, wobei die exakte Positionierung der insgesamt 15 Messstellen auf der Stackachse sowie weitere Details in [160] zu finden sind. Für die Ergebnisdarstellung wird die Länge der Stackachse daher als dimensionslos angenommen.

Die Simulationsergebnisse und die dazugehörigen 15 Temperaturmessungen sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

Aus den Simulationsergebnissen ist der zyklische Charakter der Temperaturverteilung deutlich wiederzuerkennen. Der Grund für den Wellenverlauf liegt in der Kühlung, welche zwischen jeder dritten Zelle stattfindet. Damit sind niedrigere Temperaturen nahe der Kühlzellen und höhere Temperaturen in der Mitte zwischen zwei Kühlzellen zu erwarten. Weiterhin sagt die Simulation höhere Temperaturen in den Bereichen nahe der Endplatten voraus. Als wahrscheinliche Ursache dafür konnte die elektrische Viton[®]-Isolierung [165] identifiziert werden. Deren Aufgabe ist es, die Endplatten vor elektrischer Ladung zu schützen, um einem möglichen elektrischen Schlag vorzubeugen. Die Viton[®]-Dichtung befindet sich jeweils zwischen den beiden letzten elektrochemischen Zellen (Zelle 1 und 12) und den

Tabelle 8.4: Betriebsbedingungen

Betriebspunkt	0.50 A cm ⁻²
$\lambda_{a/k}$	2.0/2.0
T_{in}	160 °C
Durchflussrate des Kühlmediums	6 l min ⁻¹
Reaktanten	Reformat / Luft
Stackoberfläche	frei
Strömungsanordnung	Gleichstrom
Anzahl der Finiten-Volumina	$2 \cdot 10^6$

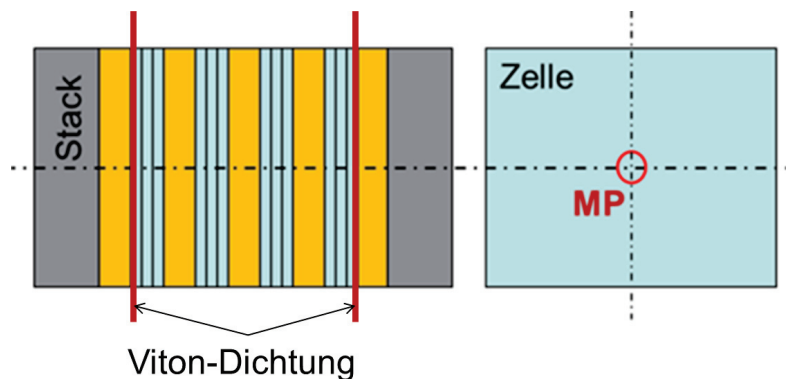


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung der Messposition (MP) im Stackinneren

Endplatten, Abbildung 8.7, welche ebenfalls integrierte Kühlzellen besitzen. Aufgrund seiner niedrigen thermischen Leitfähigkeit ($k = 0.16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) stellt das Viton[®] eine signifikante Isolierung für den Wärmeabtransport durch die äußeren Kühlzellen dar [165]. Seine Dicke vor Einbau beträgt im Durchschnitt 0.5 mm, wobei zu erwähnen ist, dass Dickenunterschiede bereits ohne Messung sichtbar waren. Beim Einbau wird durch den Anpressdruck das weiche Viton[®] zusammengepresst, jedoch ist es schwierig, seine genaue Dicke in gepresstem Zustand zu ermitteln. Es ist lediglich nach dem Auseinanderbau des Stacks festgestellt worden, dass das Viton[®] nicht mehr ohne weiteres von den Endplatten zu entfernen ist und seine Dicke ($\approx 0.25 \text{ mm}$) im Vergleich zur Original-Dicke stellenweise deutlich reduziert wurde. Um den Einfluss des Vitons[®] abzuschätzen, wurden Simulationen für drei unterschiedliche Dicken betrachtet, welche den gepressten Zustand von Viton[®] simulieren:

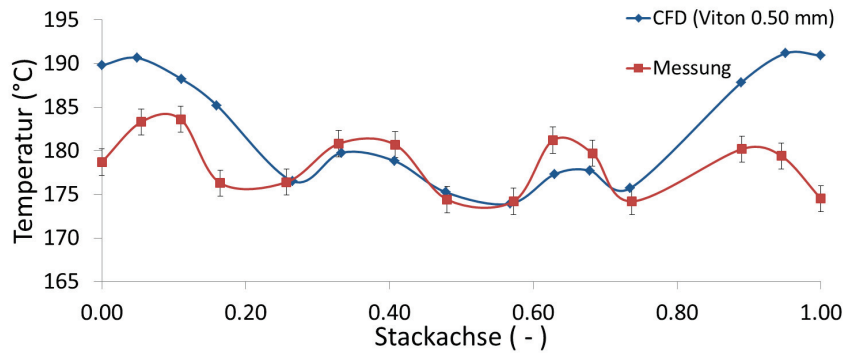


Abbildung 8.8: Temperaturverlauf entlang der Stackachse

- 0.50 mm
- 0.25 mm
- 0 mm (Viton® nicht vorhanden)

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 8.9 dargestellt.

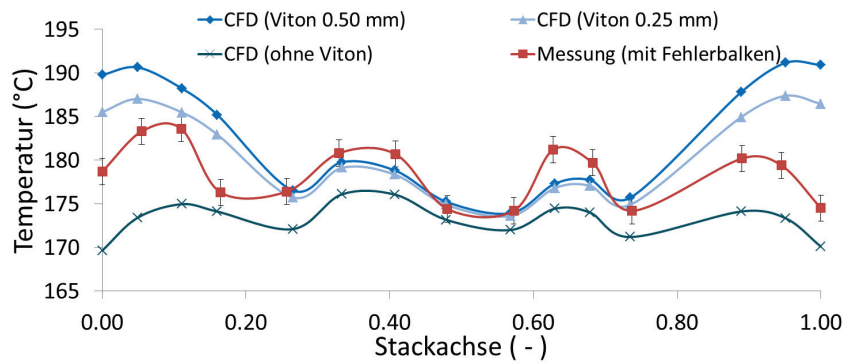


Abbildung 8.9: Temperaturverlauf (in °C) entlang der Stackachse für drei unterschiedliche Viton®-Dicken; (Betriebspunkt: $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$)

Daraus geht hervor, dass die Viton®-Dichtung einen bedeutenden Einfluss auf die Temperaturverteilung aufweist. Da das vorhandene Viton® als Wärmeisolator wirkt, wird die Kühlleistung der in den Endplatten integrierten Kühlzellen gemindert. Wie schon erwähnt wurde ist es schwierig, eine präzise Aussage über den gepressten Zustand des Vitons®

zu treffen und mit den durchgeführten Simulationen den Wirkungsbereich abzuschätzen. Im Fall des Nichtvorhandenseins des Vitons[®] liegt das simulierte Temperaturniveau leicht unter dem gemessenen Temperaturprofil. Mögliche Ursachen hierfür können in dem vereinfachten Modell für passive Kühlung liegen, Kapitel 3.1.4, oder in einer inhomogenen Dicke des gepressten Vitons[®] sowie im Fehlerbalken der Material-Kennwerte und den Messunsicherheiten.

Die dazugehörige Spannungsverteilung über alle 12 Zellen wird in Abbildung 8.10 dargestellt. Daraus geht hervor, dass die einzelnen Zellspannungen sowohl in der Simulation als auch im Experiment einen hohen Grad an Homogenität aufweisen. Die Gründe für die Diskrepanz zwischen den berechneten und gemessenen Zellspannungen können sowohl in den Modell-Annahmen und Vereinfachungen als auch in der Messung selbst liegen. Die deutlich niedrigeren Zellspannungen der Zellen 1 und 12 können aufgrund späterer Untersuchungen den Stromabnehmern zugeschrieben werden und lassen sich durch eine Querschnittserweiterung des Stromabnehmers beheben [160]. Darüberhinaus zeigen die simulierten Zellspannungen ebenso eine Temperaturabhängigkeit, bei welcher die Senkung des mittleren Temperaturniveaus, wie im Fall ohne Viton[®], zu Spannungsverlusten führt.

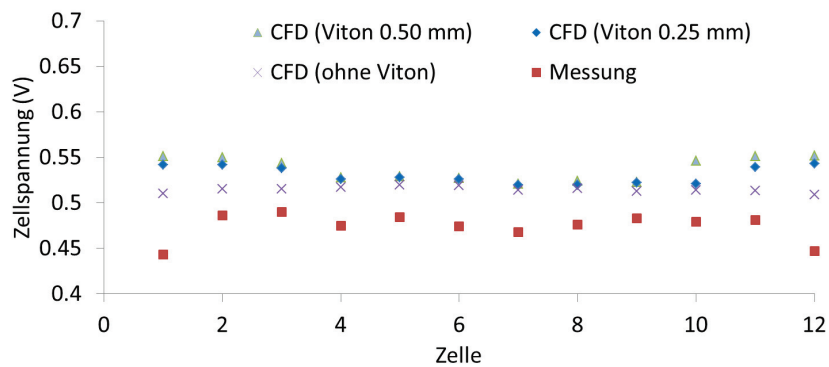


Abbildung 8.10: Zellspannung über 12 Zellen bei unterschiedlichen Viton[®]-Dicken; (Betriebspunkt: $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$)

8.2.2 Lokale Temperatur- und Stromdichteverteilung

Nachdem das skalierte Modell validiert wurde, soll im folgenden Abschnitt die lokale Temperatur- und Stromdichteverteilung unter den identischen Betriebsbedingungen mit der Annahme aufgezeigt werden, dass das Viton[®] seine ursprüngliche Dicke von 0.5 mm nach

dem Einbau beibehalten hat. Der Grund für solch eine Annahme liegt darin, dass die größten Temperatur-Inhomogenitäten laut Abbildung 8.9 für diesen Fall und die damit verbundenen Unterschiede in der lokalen Stromdichte zwischen den einzelnen Zellen zu erwarten sind. Hinzu kommt, dass dies auch den Wert für die Viton[®]-Dicke darstellt, welcher mit der höchsten Wahrscheinlichkeit ermittelt werden kann.

Eine dreidimensionale Darstellung der Simulationsergebnisse für die Temperatur- und die dazugehörige Stromdichteverteilung für die Zellen 1, 6 und 12 im Stack wird in Abbildung 8.11 aufgezeigt.

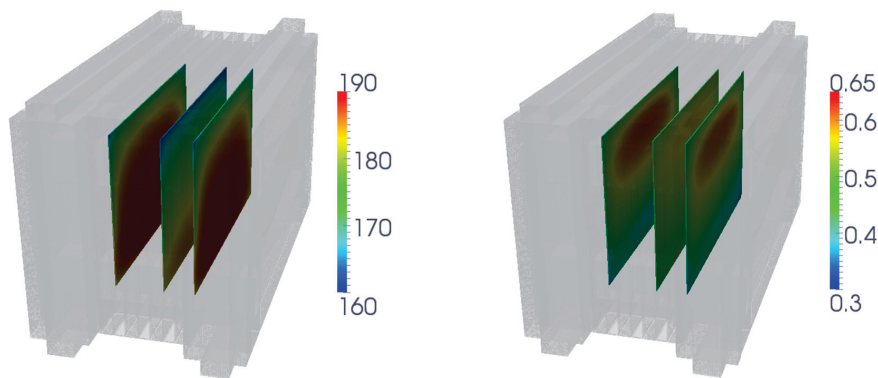


Abbildung 8.11: Dreidimensionale Darstellung der Temperatur- (links; in °C) sowie Stromdichteverteilung (rechts; in A cm⁻²) im Stack für die Zellen 1, 6 und 12

Die Temperaturverteilung in Abbildung 8.11 zeigt deutliche Unterschiede zwischen den wärmeren äußeren Zellen 1 und 12 im Vergleich zu der kühleren mittleren Zelle 6, was ebenfalls aus Abbildung 8.8 folgt. Eine zweidimensionale Darstellung der Temperatur- und Stromdichteverteilung für die Zellen 1 und 6 wird in den Abbildungen 8.12 und 8.13 dargestellt, um die Unterschiede in der Temperatur- und Stromdichteverteilung zwischen den einzelnen Zellen aufzuzeigen.

Die Strömungsanordnung der Medien entspricht derjenigen in Abbildung 7.26-links, was bedeutet, dass sich Anode, Kathode und Kühlung im Gleichstrom befinden. Analog der Temperaturverteilung im 200 cm²-Stack ist das Temperaturmaximum aufgrund des konvektiven Wärmetransports von oben nach unten ebenfalls im unteren Bereich des Stacks zu erwarten.

Ein Vergleich der simulierten und gemessenen Temperatur für die Zelle 6 - Messpunkt 8 in Abbildung 8.8 zeigt, dass die Ergebnisse sehr gut miteinander übereinstimmen ($T \approx 174$

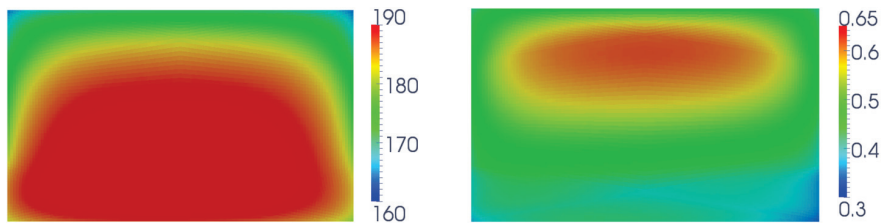


Abbildung 8.12: Temperatur- (links; in °C) und Stromdichteverteilung (rechts; in A cm⁻²) in Zelle 1 für $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$

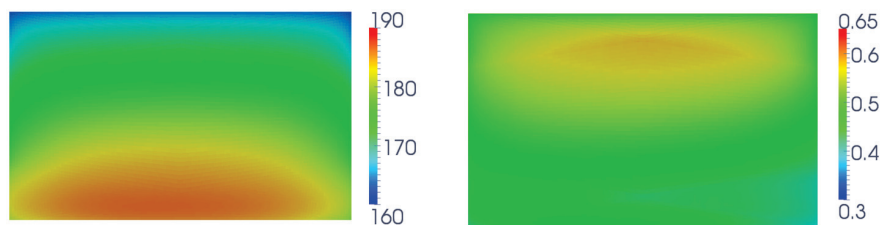


Abbildung 8.13: Temperatur- (links-in °C) und Stromdichteverteilung (rechts-in A cm⁻²) auf der Zelle 6 für $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$

K). Daher wird diese Zelle hinsichtlich der kritischen Maximaltemperatur im Weiteren näher betrachtet.

So liegen die Messpunkte aus Abbildung 8.8 in der Zellmitte. In Abbildung 8.13-links ist jedoch zu entnehmen, dass die höchsten Temperaturwerte im unteren Bereich der Zelle vorzufinden sind.

Eine nähere Betrachtung der Simulationsergebnisse ergibt, dass die höchste Temperatur $T \approx 187 \text{ °C}$ beträgt und somit um 13 K höher liegt als an dem Messpunkt in Abbildung 8.7. Gleichzeitig wird auch die maximale vorgegebene Temperaturdifferenz von $\Delta T = 20 \text{ K}$ überschritten. Dies kann auf potenzielle Probleme für den weiteren Betrieb des Stacks hinweisen. So bedeutet zum Beispiel eine höhere Betriebstemperatur auch höhere Alterungsraten sowie eine stärkere Materialbeanspruchung, während höhere Temperaturdifferenzen im Stack zu thermischen Spannungen führen können.

Um die Temperaturdifferenz ΔT zu reduzieren, bietet sich die Möglichkeit an, entweder den Öl-Massenstrom zu erhöhen oder ein Kühlmedium mit höherer spezifischer Wärmekapazität c_p zu verwenden. Die Erhöhung des Massenstroms vom Kühlmedium wirkt sich jedoch negativ auf die Gesamteffizienz des Systems aus. Sofern die Temperaturdifferenz hinnehmbar ist und lediglich die absolute Temperatur gesenkt werden soll, kann dies durch

die Senkung der Eingangstemperatur erreicht werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich eine niedrigere Betriebstemperatur wiederum negativ auf die CO-Verträglichkeit auswirkt. So zeigten Simulationen am Einzel-Kanal-Modell einen Spannungsverlust in der Größenordnung 10 mV je niedrigerer Betriebstemperatur von 10 K im Bereich von 140 °C - 180 °C.

Die Stromdichteverteilung in den Abbildungen 8.12-rechts und 8.13-rechts deuten darauf hin, dass das Profil die Folge der Überlagerung von Anoden- und Kathoden-Reaktionen ist, identisch zum 200 cm²-Stack in Abbildung 7.20. Ebenso ist für den Gleichstrom-Betrieb charakteristisch, dass das Stromdichtemaximum im oberen Bereich, nahe den beiden Reaktanten-Eingängen, zu erwarten ist. Aufgrund der ungleichmäßigen Stackkühlung ist zudem erkennbar, dass jede Zelle eine eigene Stromdichteverteilung und Zellspannung aufweist. Die Stromdichte ist zwar bedingt durch die Gleichungen 4.24 und 4.25 temperaturabhängig, jedoch spielt die Reaktanten-Abreicherung bei den gängigen Stöchiometrie-Werten eine dominierende Rolle, was letztendlich dazu führt, dass die Stromdichte nicht dem Temperaturverlauf folgt.

8.2.3 Zusammenfassung

Der entwickelte Poröse Volumen-Ansatz sowie die implementierten elektrochemischen Modelle für den Reformat / Luft-Betrieb wurden erfolgreich an einer neuen Geometrie angewandt, um die Skalierbarkeit des Modells zu beweisen. Die Besonderheit der Stackgeometrie liegt im neuartigen Kühlkonzept, bei welchem nicht mehr jede einzelne elektrochemische Zelle gekühlt wird.

Die Modellierungsstrategie setzte sich aus zwei Schritten zusammen, wobei im ersten Schritt die Reaktantenverteilung im Stack-Manifold untersucht wurde. Die daraus erhaltenen Ergebnisse zeigten eine Gleichverteilung der Reaktanten in die einzelnen Zellen. Diese Ergebnisse wurden als Randbedingung im zweiten Schritt, der Stacksimulation, verwendet. Die Stackvalidierung anhand der Messung der Temperaturverteilung entlang der Stackachse in 15 Messpunkten und der Spannungsverteilung über alle 12 Zellen hinweg zeigte eine gute Übereinstimmung. Aus der Simulation ist eindeutig der Wellencharakter in der Temperaturverteilung aufgrund des neuartigen Kühlkonzepts zu erkennen. Weiterhin konnte ein Einfluss der Viton[®]-Dichtung auf den Temperaturverlauf identifiziert werden, welche an den Stackseiten als thermischer Isolator wirkt. Dies wird ebenso sichtbar beim Vergleich zwischen den inneren Zellen und Randzellen.

Darüber hinaus wird durch die Simulation das Temperaturmaximum unterhalb der Mess-

KAPITEL 8. MODELLSKALIERUNG AM BEISPIEL EINES 320 CM² STACKS

punkte vorhergesagt, woraus folgt, dass möglicherweise höhere Massenströme des Kühlmediums erforderlich sind, um die Temperaturdifferenzen im Stack zu senken.

9 Zusammenfassung

Modellierung und Simulation nehmen eine immer bedeutendere Rolle bei der Unterstützung von Forschung und Entwicklung von Stackkonzepten in der Brennstoffzellentechnologie ein. Insbesondere bietet die CFD-Simulation Vorteile in Hinblick auf die Kopplung von komplexen multiphysikalischen Prozessen wie Wärme- und Stoffübertragung mit elektrochemischen Oberflächenreaktionen auf der Elektrode. Die Hauptursache für die derzeit vorliegende überschaubare Anzahl an Stackmodellen liegt in den limitierten Rechnerkapazitäten sowie der begrenzten Parallelisierung von Software-Paketen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag zum einen in der geometrischen und elektrochemischen Modellentwicklung für HT-PEFC-Stacks, welche es ermöglicht, gesamte Stacks auf einem höheren Abstrahierungsgrad innerhalb annehmbarer Zeiträume und mithilfe bestehender Rechnerkapazitäten zu simulieren. Zum anderen wurde das entwickelte Modell anhand von experimentellen Messungen validiert und auf praxisrelevante Probleme angewandt. Die Modellierung und Simulation erfolgte in der Software Ansys / Fluent.

Die hierfür entwickelte Modellierungsstrategie weist drei wichtige Merkmale auf:

- Die Stack-Manifolds werden hinsichtlich der Reaktantenverteilung vom Manifold in die Zellen separat simuliert. Die Manifold-Geometrie wird hierbei im Detail modelliert, während die Zellen-Flowfields als poröse Volumina abgebildet werden und damit nur den Druckverlust simulieren.
- Die Reaktanten- und Kühl-Flowfields im Stackmodell basieren auf dem Porösen Volumen-Ansatz. Dabei wird die detaillierte Flowfield-Geometrie in ein homogenes poröses Volumen mit gemittelten Transporteigenschaften umgewandelt und lediglich die Hauptmerkmale der Geometrie sowie die Hauptströmungsrichtung betrachtet.
- Die Membran-Elektroden-Einheit wird als eine zweidimensionale, gasundurchlässige Ebene zwischen der porösen Anode und Kathode modelliert, auf welcher die elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Der hierbei verwendete Ansatz basiert auf einem homogenen makroskopischen Modell.

Die prinzipielle Idee des Porösen Volumen-Ansatzes liegt in der Abstrahierung und Zusammenfassung der einzelnen Flowfield-Komponenten wie beispielsweise Kanäle, Stege und

GDL in ein effektives poröses Volumen, welches gemittelte Eigenschaften hinsichtlich der Strömung und Wärmeübertragung aufweist. Das poröse Volumen besitzt die gleichen Außenmaße, ist jedoch im Gegensatz zu der Detail-Geometrie homogen und führt demgemäß zu einer „verschmierten“ Verteilung der Simulationsergebnisse. Weiterhin ist es möglich, in einem porösen Volumen nur eine Hauptströmungsrichtung vorzugeben. Durch die Kombination mehrerer Volumina sowie durch Anpassung der jeweiligen Hauptströmungsvektoren können jedoch auch komplexere Strömungswege beschrieben werden. Der Hauptvorteil solch einer abstrahierten Modellierung lag für diese Arbeit in der signifikanten Reduzierung der Rechenelemente um den Faktor ≈ 1000 , wodurch die Möglichkeit gegeben war, komplette Stacks zu simulieren.

Zur Berechnung der elektrochemischen Prozesse auf der zweidimensionalen Membran-Elektroden-Einheit wurde das elektrochemische Dünnschichtmodell für Wasserstoff / Luft- sowie Reformat / Luft-Betrieb unter der Annahme der Isopotenzial-Bedingung Zellspannung verwendet. Hinsichtlich des Reformat / Luft-Betriebs wurden dabei insbesondere die CO-Vergiftungseffekte berücksichtigt. Für die Berechnung der einzelnen Zellspannungen im Stack wurde der Ansatz gewählt, bei dem die einzelnen Spannungsverluste η_i von der offenen Zellspannung V_{OCV} subtrahiert werden. Die offene Zellspannung V_{OCV} wurde dabei als konstant angenommen. Zudem wurden die Überspannungsverluste η_{act} mittels der Tafel-Gleichung ermittelt, während die Ohm'schen Verluste η_{Ω} als Funktion der Temperatur und Stromdichte modelliert wurden. Das so entwickelte elektrochemische Modell wurde über die User Defined Functions (UDFs) mit den Fluent-eigenen Transportgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Spezies gekoppelt.

Auf diese Weise erfolgte der Aufbau von einem dreidimensionalen HT-PEFC-Stack mit einer aktiven Fläche von 200 cm^2 , fünf elektrochemischen sowie fünf Kühlzellen, welche in einer Schichtstruktur angeordnet wurden.

Der erste Schritt der Stacksimulation bestand in der Untersuchung der Reaktantenverteilung vom Stack-Manifold in die einzelnen Zellen. Das erstellte Modell umfasste eine detaillierte Darstellung des Ein- und Ausgangs-Manifolds sowie eine abstrahierte Darstellung der Zell-Flowfields anhand des Porösen Volumen-Ansatzes. Die Simulationsergebnisse ergaben eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanten in die einzelnen elektrochemischen Zellen. Darüber hinaus konnte eine ungleichmäßige Verteilung der Reaktanten in den Versorgungskanälen der einzelnen Zellen festgestellt werden. Während die mittleren Versorgungskanäle der Zellen eine Überversorgung erfuhren, kam es in den obersten und untersten Kanälen zu einer Unterversorgung mit einer Abweichung von bis zu 20 % vom idealen Wert. Dieser Effekt war bei kleinen Gesamtmassenströmen im Manifold ausgeprägter. Als

Grund hierfür konnte die Änderung des Geschwindigkeitsprofils wegen dem Diffusor in den Bereichen um die Randkanäle identifiziert werden. Darauf folgende Untersuchungen am Zellmodell zeigten, dass eine partiell-versorgte Zelle zu einer höheren lokalen Stromdichte sowie zu höheren Spannungsverlusten führte.

Dennoch konnte eine gleichmäßige Versorgung der elektrochemischen Zellen als Randbedingung für die darauffolgende Stacksimulation hinzugezogen werden. Die globale Validierung des Stackmodells anhand der Polarisationskurven zeigte sowohl für den Wasserstoff / Luft- als auch für den Reformat / Luft-Betrieb mit einem Anteil von 1 % an CO gute Übereinstimmungen bei einer Abweichung von 5 % hinsichtlich der Spannung. Für die lokale Validierung der Stromdichte und Temperaturverteilung im Stack wurden die Messungen mit einer eingebauten segmentierten Messzelle aus 26×13 Messpunkten vorgenommen. Der Vergleich zweier Betriebspunkte im Wasserstoff / Luft- sowie Reformat / Luft-Betrieb ergab eine sehr gute qualitative sowie quantitative Übereinstimmung der berechneten Werte mit den Messergebnissen. Lokale Differenzbildungen zeigten zudem eine Abweichung von 10 - 20 % in der lokalen Stromdichte. Darüber hinaus war in allen untersuchten Fällen ein steileres Stromdichteprofil im Vergleich zum Gemessenen zu erkennen. Einer der Gründe hierfür liegt in der Natur des verwendeten Dünnschichtmodells, welches steilere Gradienten der lokalen Stromdichte erzeugt. Weiter trugen die Geometrievereinfachungen sowie Messunsicherheiten zur genannten Abweichung bei. Zusätzlich können Querströme im Stack einen Einfluss auf die Stromdichte-Glättung haben. Im Modell wurden sie jedoch nicht mitberücksichtigt.

Das erfolgreich validierte Stackmodell wurde anschließend für praxisrelevante Fragestellungen, zum Beispiel hinsichtlich der Stromdichte-Homogenisierung, hinzugezogen. Die Motivation hierfür lag darin, dass höhere lokale Stromdichten zu höheren Alterungsraten führen. Infolgedessen kann sich eine homogene Stromdichteverteilung positiv auf die Lebensdauer der MEAs auswirken. Zur Überprüfung wurden systematische Untersuchungen am Ein-Kanal-Modell durchgeführt, um die günstigste Verteilung der Stromdichte zu eruieren. Hier hat sich die Konfiguration Anode / Kathode im Gegenstrom und Anode / Kühlung im Gleichstrom als optimal erwiesen. Die Erkenntnisse aus der Untersuchung am Ein-Kanal-Modell wurden auf den Stack übertragen, wobei die gleichen positiven Effekte festgestellt werden konnten. Durch die Gegenstrom-Anordnung von Reaktanten konnte, abhängig vom stöchiometrischen Verhältnis, eine Homogenisierung der lokalen Stromdichte bis zu 20 % erreicht werden.

Im darauffolgenden Schritt wurde die Modellskalierbarkeit am Beispiel eines 12-Zellen-Stacks mit 320 cm^2 aktiver Fläche nachgewiesen. Eine Besonderheit dieses Stacks stellte

das neue Kühlkonzept mit lediglich fünf Kühlzellen dar. Der Vorteil hierbei lag in der geringeren Anzahl der Kühlzellen im Vergleich zu den elektrochemischen Zellen. Zudem stellten die Kühlzellen eine abgeschlossene Einheit dar, wodurch die Dichtungs-Konzepte vereinfacht werden konnten. Die Ergebnisse der Stacksimulation zeigten, dass das Modell in der Lage ist, die Betriebsvariablen wie lokale Temperatur und Zellspannung vorauszuberechnen. Darüber hinaus konnten unmittelbare Vorteile der CFD-Simulation gezeigt werden. Während beispielsweise die Temperaturmesspunkte aus technischen Gründen nur in der Zellmitte zur Verfügung standen, konnte anhand der CFD-Simulation die Temperaturverteilung über die gesamte aktive Fläche berechnet werden. Daraus ergab sich zudem die Schlussfolgerung, dass die höchsten Temperaturen im Stack unterhalb der Zellmitte zu erwarten sind und diese als Referenz hinsichtlich der maximal zulässigen Temperatur sowie Temperaturdifferenz im Stack verwendet werden sollten. Zusätzlich konnte der Einfluss der elektrischen Viton[®]-Isolierung aufgezeigt werden. Aufgrund ihrer niedrigen thermischen Leitfähigkeit kann sie, abhängig von ihrem Zustand und der Position im zusammengebauten Stack, eine signifikante thermische Isolierung darstellen und damit die Effizienz der benachbarten Kühlzellen beeinträchtigen.

Entsprechend lassen sich die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit wie folgt festhalten:

- Erstmals für die Simulation von kompletten HT-PEFC-Stacks konnte das Poröse Volumen-Modell in Kombination mit dem Tafel-Ansatz als geeignetes Modell ermittelt werden;
- Die lokale Stromdichte- und Temperaturverteilung auf der Zellebene sowie das Zusammenspiel von Strömungs- und Wärme-Management zwischen den einzelnen Zellen des Stacks konnten erfolgreich simuliert werden;
- Eine signifikante Stromdichtehomogenisierung konnte durch eine Variation der Strömungsführung von Anode, Kathode und Kühlung erreicht werden.

Demzufolge kann dieser Ansatz bedeutend zur Untersuchung und Entwicklung von Stackkonzepten beitragen.

A Anhang zu Kapitel 7

A.1 Partielle Versorgung der aktiven Fläche

In den hier vorgestellten Stackmodellen werden alle Flowfields mit dem Porösen Volumen-Ansatz modelliert. Die Ergebnisse aus Kapitel 7.1 und 8.1 weisen jedoch auf eine mögliche Unterversorgung der Randkanäle in den einzelnen Zellen hin, obwohl jede Zelle im Durchschnitt gleichmäßig versorgt wird. Um diese Effekte und seine Einflüsse auf die Zell-Performance näher zu untersuchen, ist der Poröse Volumen-Ansatz dafür ungeeignet, da alle Kanäle, Stege sowie die GDL als ein homogenes, poröses Volumen modelliert werden. Aufgrund dessen wird hierfür der konventionelle CFD-Ansatz mit detaillierter Geometrie-Modellierung gewählt. Durch die wesentlich höheren Anforderungen bezüglich der Rechenkapazität in detaillierten Modellen wird die Analyse anhand eines einfachen 5-Kanal-Zell-Modells durchgeführt. Diese Geometrieordnung ist ebenfalls in dem Eingangsbereich des Reaktanten-Flowfields vorzufinden, Abbildung 6.5.

Das Zell-Modell ist in Abbildung A.1 abgebildet und besteht aus 5 parallel verlaufenden Kanälen auf der Anoden- und Kathoden-Seite sowie der dazugehörigen GDLs, während die MEA weiterhin als eine unendlich dünne zweidimensionale Schicht modelliert wird.

Tabelle A.1: Geometrie und Betriebsbedingungen des 5-Kanal-Modells

Anzahl der Kanäle	5
Anzahl der Finiten-Volumina	470000
GDL-Dicke	0.2 mm
Reaktanten	H ₂ / Luft
Aktive Fläche	200 mm ²
Betriebspunkt	0.60 A cm ⁻²
$\lambda_{a/k}$	2.0/2.0
Temperatur (konst.)	160 °C

Unter konstanten Betriebsbedingungen sollen in dem 5-Kanal-Modell zwei Fälle untersucht werden:

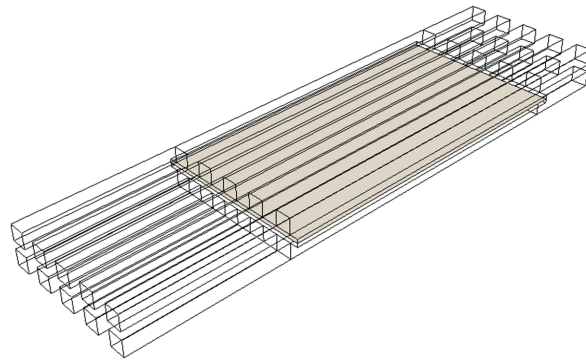


Abbildung A.1: Zell-Modell mit fünf Kanälen in detaillierter Modelldarstellung

1. die gleichmäßige Versorgung aller 5 Kanäle mit Kathoden-Gasen
2. die Zuführung des gesamten Massenstroms über 3 innere Kanäle.

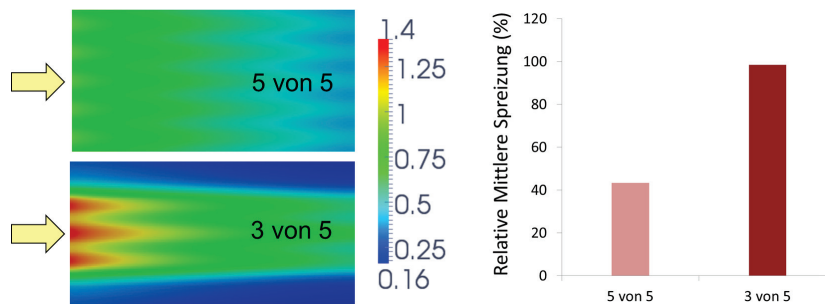


Abbildung A.2: Stromdichteverteilung für das Zell-Modell mit fünf versorgten Kanälen (links-oben; $V_{\text{cell}} = 0.55 \text{ V}$) und mit drei versorgten Kanälen (links-unten; $V_{\text{cell}} = 0.53 \text{ V}$)

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung A.2 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass im Falle der Blockierung der äußeren Kanäle die Stromdichteverteilung eine größere Inhomogenität aufweist. Der Grund hierfür liegt darin, dass die gesamte Zelle den vorgegebenen Strom erreichen muss. Die unterversorgten Bereiche der MEA unter den blockierten Kanälen leisten dafür jedoch aufgrund der mangelnden Sauerstoffversorgung lediglich einen kleinen Beitrag. Um dies zu kompensieren, entstehen auf den ausreichend versorgten Bereichen höhere Stromdichten von bis zu von $\approx 50 \%$, Abbildung A.2-rechts. Die partielle Unterversorgung der aktiven Fläche wird ebenfalls von einem Spannungsverlust von $\approx 20 \text{ mV}$ begleitet.

A.1. PARTIELLE VERSORGUNG DER AKTIVEN FLÄCHE

Die Analyse lässt darauf schließen, dass die Zellen im Falle einer partiellen Versorgung, wie es die Verteilungsanalyse in Kapitel 7.1 und 8.1 vorsieht, höhere lokale Stromdichten sowie eine damit verbundene höhere Alterung aufweisen [122]. Aufgrund dessen muss der Strömungsverteilung innerhalb der Zellen im Rahmen der Manifold-Auslegung besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Desweiteren ist der CFD-Simulation zufolge ein Spannungsverlust zu erwarten. Auch ist das entwickelte elektrochemische Modell - obwohl nicht für die Zellsimulation optimiert - durchaus hilfreich, die zu erwartenden Effekte auf der Zellebene mit einem höheren Detaillierungsgrad abzubilden.

Nomenklatur

Akronyme

AFC	Alkaline Fuel Cell - Alkali-Brennstoffzelle
APU	Auxiliary Power Unit - Hilfsstromaggregat
BZ	Brennstoffzelle
CAD	Computer-Aided Design - Rechnerunterstütztes Konstruieren
CFD	Computational Fluid Dynamics - Numerische Strömungsmechanik
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell - Direktmethanolbrennstoffzelle
FC	Fuel Cell - Brennstoffzelle
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
FVM	Finite-Volumen-Methode
GDL	Gas Diffusion Layer - Gas-Diffusions-Schicht
HT-PEFC	High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell - Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell - Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	Membrane-Electrode-Assembly - Membran-Elektroden-Einheit
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell - Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell - Phosphorsäurebrennstoffzelle
PBI	Polybenzimidazole
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell - Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
PTFE	Polytetrafluorethylen
SOEC	Solid Oxide Electrolyser Cell - Festoxidelektrolysezelle
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell - Festoxid-Brennstoffzelle

Dimensionslose Kennzahlen

Kn	Knudsen-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl

Nomenklatur

Pr	Prandtl-Zahl
Ra	Rayleigh-Zahl
Re	Reynolds-Zahl

Griechische Symbole

α	Transferkoeffizient	
α_F	Strömungswiderstand	m^{-2}
α_w	Temperaturleitfähigkeit	$m^2 s^{-1}$
β	Expansionskoeffizient	K^{-1}
Δ	Differenz	
η_{act}	Aktivierungsüberspannung	V
η_a	Überspannungsverluste an der Anode	V
η_k	Überspannungsverluste an der Kathode	V
η_Ω	Ohm'sche Verluste	V
Γ	Universeller Diffusionskoeffizient	
γ	Globale Porosität	
λ	Stöchiometrisches Verhältnis	
μ	Dynamische Viskosität	$kg m^{-1} s^{-1}$
ν	Kinematische Viskosität	$m^2 s^{-1}$
Φ	Universelle extensive Feldeigenschaft	
ϕ	Universelle intensive Feldeigenschaft	
ρ	Dichte	$kg m^{-3}$
Θ	Bedeckungsgrad	

Indizes

∞	Umgebung
a	Anode
cell	Zelle
eff	effektiv
f	Fluid
in	Eingang
k	Kathode
krit	kritisch

loss	Verluste
out	Ausgang
Pt	Platin
ref	Referenz
rel	relativistisch
S	Surface - Oberfläche
s	Festkörper

Lateinische Symbole

\dot{m}	Massenstrom	kg s^{-1}
a	Beschleunigung	m s^{-2}
b	Volumenkraft	N m^3
D	Tensor der Deformationsrate	
I	Einheitstensor	
n	Einheitsvektor	
T	Spannungstensor	
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
A	Fläche	m^2
a	Chemische Aktivität	
b	Breite	m
c	Konzentration	mol cm^{-3}
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Chemischer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d	Durchmesser	m
d_h	Hydraulischer Durchmesser	m
d_p	Porenbezogener Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
F	Faraday-Konstante (96 485.33)	C mol^{-1}
G	Gibbs-Energie	kJ mol^{-1}
H	Enthalpie	kJ mol^{-1}
h	Wärmeübergangskoeffizient; Höhe	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}; \text{m}$
I	Strom	A
i	Stromdichte	A cm^{-2}
i_0	Austauschstromdichte	A cm^{-2}

Nomenklatur

i_*	Referenz-Austauschstromdichte	A cm^{-2}
K	Permeabilität	m^2
k	Wärmeleitkoeffizient	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
K_*	Trägheitspermeabilität	m
L	Charakteristische Länge	m
M	Molare Masse	kg mol^{-1}
P	Umfang	m
p	Druck	Pa
R	Universelle Gaskonstante (8.314)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_Ω	Ohm'scher Widerstand	Ωcm^{-2}
S	Fläche des Kontrollvolumens	m^2
S_i	Volumenbezogener Quell- / Senkterm	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
V	Spannung; Volumen	$\text{V}; \text{m}^3$
V°	Standardpotenzial (bei 433.15 K)	V
V_{cell}	Zellspannung	V
V_{loss}	Spannungsverluste	V
V_{OCV}	Offene Zellspannung	V
x	x-Koordinate	
X_1	Widerstandsparameter	Ωcm^2
X_2	Widerstandsparameter	$\Omega \text{cm}^2 \text{K}^{-1}$
y	y-Koordinate	
z	Anzahl der Elektronen; z-Koordinate	
q_T	Volumenbezogener thermischer Quell- / Senkterm	W m^{-3}
Z	Zelle	

Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung der Arbeitsabschnitte	3
2.1	Modellierungsebenen - Von der Mikroebene zum System	7
3.1	Räumliche Diskretisierung der Geometriedomäne in Kontrollvolumina	32
4.1	Schematische Darstellung des Kennlinien-Modells	38
4.2	MEA-Modellierung	47
4.3	Stromdichteprofile für konstante und variable Überspannungsverluste η_{act} für $i = 0.20 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$	50
6.1	Vernetzung bei porösen Volumina ($\Delta p = 27.78 \text{ Pa}$): (links) Grobes Gitter mit 4 Unterteilungen in Strömungsrichtung; (rechts) Feines Gitter mit 10 Unterteilungen in Strömungsrichtung	61
6.2	Strömungsumlenkung in zwei aufeinanderfolgenden Kanälen	62
6.3	Öl-Flowfield des 200 cm^2 Stacks	63
6.4	Schematische Darstellung der Umwandlung von der detaillierten Kanal-Steg-Struktur des Öl-Flowfields in ein poröses Volumen	63
6.5	Reaktanten-Flowfield des 200 cm^2 Stacks mit drei charakteristischen Bereichen: Eingangsbereich, Mäander- und Ausgangsbereich	64
6.6	Schematische Darstellung der Umwandlung von der detaillierten und geraden Kanal-Steg-Struktur des Reaktanten-Flowfields in ein poröses Volumen	64
6.7	Schematische Darstellung der Umwandlung von der detaillierten Kanal-Steg-Struktur eines Mäanders im Reaktanten-Flowfield in ein poröses Volumen	65
6.8	Gerader Kanal mit poröser GDL	66
6.9	Druckverlust im geraden Kanal in Abhängigkeit isotroper GDL-Permeabilität	67
6.10	Druckverlust im geraden Kanal für zwei isotrope GDL-Permeabilitäten	68
6.11	Mäander-Segment mit poröser GDL	69
6.12	Druckverlust im Mäander-Segment als Funktion isotroper GDL-Permeabilität	70
6.13	Druckverlust im Mäander-Segment als Funktion orthotroper GDL-Permeabilität	71

6.14 Druckverlust-Simulation (in Pa) für die detaillierte gerade Kanal-Steg-Struktur (links) und das Poröse Volumen-Modell (rechts)	72
6.15 Druckverlust-Simulation (in Pa) für die detaillierte Mäander Kanal-Steg-Struktur (links) und das Poröse Volumen-Modell (rechts)	73
6.16 Druckverlust-Simulation (in Pa) für die detaillierte Kanal-Steg-Struktur (links) und das Poröse Volumen-Modell (rechts) eines Flowfield-Segments	74
6.17 Gerades Kanal-Segment mit integriertem Kühlkanal	75
6.18 Temperaturverteilung (in °C) im Inneren des geraden Kanal-Segments mit integriertem Kühlkanal	76
7.1 HT-PEFC-Stack mit fünf Zellen; links: Laborstack; rechts: CAD-Modell [153]	77
7.2 Unterschiedliche Stackdomänen	79
7.3 Reaktanten-Flowfield (links) mit dem dazugehörigen Porösen Volumen-Modell (rechts)	81
7.4 Stack-Manifold mit detaillierten Manifolds und abstrahierten Zellen	82
7.5 CAD-Modell des Eingangs-Manifolds mit 50 Versorgungskanälen	82
7.6 Vergleich zwischen experimenteller und simulierter Kennlinien für 160 °C und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ (gemittelt über fünf Zellen)	87
7.7 Zellspannungen im Stack für $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ im isolierten Stackbetrieb	88
7.8 Schematische Darstellung der Strömungsbahnen von Reaktanten im Stack .	88
7.9 Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment; (Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$)	90
7.10 Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm^{-2} ; rechte Skala: relativ in %) . . .	90
7.11 Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment; (Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$)	91
7.12 Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm^{-2} ; rechte Skala: relativ in %) . . .	91
7.13 Lokale Temperaturverteilung (in °C) für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ im isolierten Stack; (links: Simulation; rechts: Experiment)	92
7.14 Lokale Temperaturverteilung (in °C) für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$ im isolierten Stack; (links: Simulation; rechts: Experiment)	92

7.15 Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment; (Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$)	93
7.16 Lokale Temperaturverteilung (in $^{\circ}\text{C}$) für den Betriebspunkt $i = 0.45 \text{ A cm}^{-2}$ im nicht-isolierten Stack; (links: Simulation, rechts: Experiment)	94
7.17 Vergleich der Temperaturverteilung zwischen isoliertem (links) und nicht-isoliertem (rechts) Stackbetrieb (in $^{\circ}\text{C}$) für $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$	94
7.18 Vergleich der Stromdichteverteilung zwischen isoliertem (links) und nicht-isoliertem (rechts) Stackbetrieb (in A cm^{-2}) für $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$	95
7.19 Vergleich zwischen experimenteller und simulierter Kennlinien für 160°C und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ (gemittelt über fünf Zellen)	97
7.20 Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment (Betriebspunkt $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$)	98
7.21 Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm^{-2} ; rechte Skala: relativ in %)	98
7.22 Lokale Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}); links: Simulation; rechts: Experiment (Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; Stöchiometrisches Verhältnis $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$)	99
7.23 Differenzbild der lokalen Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; (linke Skala: absolut in A cm^{-2} ; rechte Skala: relativ in %)	99
7.24 Lokale Temperaturverteilung (in $^{\circ}\text{C}$) für den Betriebspunkt $i = 0.30 \text{ A cm}^{-2}$; (links: Simulation, rechts: Experiment)	100
7.25 Lokale Temperaturverteilung (in $^{\circ}\text{C}$) für den Betriebspunkt $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$; (links: Simulation, rechts: Experiment)	100
7.26 Schematische Darstellung der Strömungsanordnungen im Stack; links: Gleichstrom; rechts: Gegenstrom	101
7.27 Abstrahierung der Strömungsgeometrie: a) Reaktanten-Flowfield mit eingezeichneten Strömungsbahnen (Anode: rot; Kathode: blau; Kühlung: gelb); b) Ausgewähltes Mäander-Segment aus Anode, Kathode und Kühlkanal; c) Abstrahiertes Ein-Kanal-Modell (Seitenansicht)	102

7.28 Strömungsanordnungen im Ein-Kanal-Modell: A) Reaktanten im Gleichstrom und Kühlung im Gleichstrom (immer bezogen auf die Anode); B) Reaktanten im Gleichstrom und Kühlung im Gegenstrom; C) Reaktanten im Gegenstrom und Kühlung im Gegenstrom; D) Reaktanten im Gegenstrom und Kühlung im Gleichstrom.	103
7.29 Stromdichteverteilung entlang des Kanals für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$ mit der entsprechenden relativen mittleren Spreizung (rechts)	104
7.30 Stromdichteverteilung entlang des Kanals für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$ mit der entsprechenden relativen mittleren Spreizung (rechts)	104
7.31 Vergleich der lokalen Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}) bei Gleichstrom (links) und Gegenstrom (rechts) für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 1.2/2.0$	106
7.32 Vergleich der lokalen Stromdichteverteilung (in A cm^{-2}) bei Gleichstrom (links) und Gegenstrom (rechts) für $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$	106
7.33 Relative mittlere Spreizung (in %) für unterschiedliche Strömungsanordnungen im Stackmodell für den Betriebspunkt $i = 0.40 \text{ A cm}^{-2}$	107
8.1 Stack mit 12 Zellen und 320 cm^2 aktiver Fläche; links: Laborstack; rechts: CAD Modell	109
8.2 Schematische Darstellung des Aufbauprinzips im 320 cm^2 Stack mit 12 elektrochemischen (EC) Zellen, 5 Kühlzellen und 2 Endplatten	110
8.3 Reaktanten-Flowfield des 320 cm^2 Stacks (links) und das dazugehörige Poröse Volumen-Modell (rechts)	111
8.4 Kühl-Flowfield des 320 cm^2 Stacks (links) und das dazugehörige Poröse Volumen-Modell (rechts)	111
8.5 Manifold des 320 cm^2 Stacks mit detailliertem Manifold und Darstellung des porösen Reaktanten-Flowfields	113
8.6 Dreidimensionales CFD-Modell mit dem dazugehörigen Netz-Ausschnitt	115
8.7 Schematische Darstellung der Messposition (MP) im Stackinneren	116
8.8 Temperaturverlauf entlang der Stackachse	117
8.9 Temperaturverlauf (in $^{\circ}\text{C}$) entlang der Stackachse für drei unterschiedliche Viton [®] -Dicken; (Betriebspunkt: $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$)	117
8.10 Zellspannung über 12 Zellen bei unterschiedlichen Viton [®] -Dicken; (Betriebspunkt: $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$)	118
8.11 Dreidimensionale Darstellung der Temperatur- (links; in $^{\circ}\text{C}$) sowie Stromdichteverteilung (rechts; in A cm^{-2}) im Stack für die Zellen 1, 6 und 12	119

8.12 Temperatur- (links; in °C) und Stromdichteverteilung (rechts; in A cm ⁻²) in Zelle 1 für $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$	120
8.13 Temperatur- (links-in °C) und Stromdichteverteilung (rechts-in A cm ⁻²) auf der Zelle 6 für $i = 0.50 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{a/k} = 2.0/2.0$	120
A.1 Zell-Modell mit fünf Kanälen in detaillierter Modelldarstellung	128
A.2 Stromdichteverteilung für das Zell-Modell mit fünf versorgten Kanälen (links-oben; $V_{\text{cell}} = 0.55 \text{ V}$) und mit drei versorgten Kanälen (links-unten; $V_{\text{cell}} = 0.53 \text{ V}$)	128

Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht der wichtigsten Brennstoffzelltypen	2
3.1	Dimensionslose Kennzahlen und Parameter	28
4.1	Allgemeine Konstanten und Parameter	38
4.2	Definition der Parameter	40
4.3	CELTEC® MEA Charakteristik	42
6.1	Abschätzung der Reynolds-Zahl im Reaktanten-Flowfield	58
6.2	Analytische Druckberechnung im geraden Kanal	59
6.3	Netzabhängigkeitsstudie mit Gitter konstanter Seitenlänge	59
6.4	Netzabhängigkeitsstudie mit feinerem Gitter in der Grenzschicht (Inflation)	60
6.5	Kanalgeometrie und Randbedingungen im geraden Kanal-Modell mit GDL	66
6.6	Kanalgeometrie und Randbedingungen für Mäander-Modell mit GDL	68
6.7	Geometrische Kenndaten für das gerade Kanal-Modell	71
6.8	Simulations-Randbedingungen für das gerade Kanal-Modell	72
6.9	Geometrische Kenndaten für das Mäander-Modell	73
6.10	Geometrische Kenndaten für das Kanal-Segment mit Anode-, Kathode- und Kühlkanal	75
6.11	Rand- und Betriebsbedingungen für das Kanal-Segment	76
7.1	Kenndaten des 200 cm ² Stacks	77
7.2	Manifold-Geometrie und Randbedingungen	83
7.3	Wasserstoffverteilung an den Versorgungskanälen ($\dot{m}_{ideal} \setminus \dot{m}_{CFD}$) für $\lambda =$ 1.2 und $i = 0.20 \text{ A cm}^{-2}$	84
7.4	Luftverteilung an den Versorgungskanälen ($\dot{m}_{ideal} \setminus \dot{m}_{CFD}$) für $\lambda = 2.0$ und $i = 0.60 \text{ A cm}^{-2}$	85
7.5	Rand- und Betriebsbedingungen	96
8.1	Kenndaten des 320 cm ² Stacks	110
8.2	Manifold-Geometrie und Betriebsbedingungen	113

Tabellenverzeichnis

8.3	Wasserstoffverteilung an den Zufuhrkanälen in dem 320 cm ² Stack ($\dot{m}_{\text{ideal}} \setminus \dot{m}_{\text{CFD}}$) für $\lambda = 1.2$ und $i = 0.20 \text{ A cm}^{-2}$	114
8.4	Betriebsbedingungen	116
A.1	Geometrie und Betriebsbedingungen des 5-Kanal-Modells	127

Literaturverzeichnis

- [1] T. Smolinka, S. Rau und C. Hebling. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Water Electrolysis. In D. Stolten, Herausgeber, *Hydrogen and Fuel Cells*, pages 271–289. WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2010.
- [2] C. Sattler. Thermochemical Cycles. In D. Stolten, Herausgeber, *Hydrogen and Fuel Cells*, pages 189 – 206. WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2010.
- [3] J. Rostrum-Nielsen. Reforming and Gasification - Fossil Energy Carriers. In D. Stolten, Herausgeber, *Hydrogen and Fuel Cells*, pages 291 – 320. WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2010.
- [4] C. Wannek. High-Temperature PEM Fuel Cells: Electrolytes, Cells, and Stacks. In D. Stolten, Herausgeber, *Hydrogen and Fuel Cells*, pages 17–40. WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2010.
- [5] T. H. Yu, Y. Sha, W.-G. Liu, B. V. Merinov, P. Shirvanian und Goddard W. A. Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells from Quantum Mechanics Calculations. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 19857–19863, 2011.
- [6] X. Zhou, J. Zhou und Y. Yin. Atomistic modeling in study of polymer electrolyte fuel cells - a review. In U. Pasaogullari und C.-Y. Wang, Herausgeber, *Modern Aspects of Electrochemistry*, pages 307–380. Springer, New York - USA, 1. Auflage, 2010.
- [7] C. H. Cheng, K. Malek und N. Sui, P. C. Djilali. Effect of Pt nano-particle size on the microstructure of PEM fuel cell catalyst layers: Insights from molecular dynamics simulations. *Electrochimica Acta* **55**, 1588–1597, 2010.
- [8] M. H. Eikerling und K. Malek. Electrochemical materials for pem fuel cells: Insights from physical theory and simulation. In M. Schlesinger, Herausgeber, *Modeling and Numerical Simulations*, pages 169–247. Springer, New York - USA, 1. Auflage, 2009.
- [9] S. Succi. *The Lattice Boltzmann Equation*. Oxford University Press, New York - United States, 2002.
- [10] J. P. Brinkmann, D. Froning, U. Reimer, V. Schmidt, W. Lehnert und Stolten D. 3D

- Modeling of One and Two Component Gas Flow in Fibrous Microstructures in Fuel Cells by Using the Lattice-Boltzmann Method. *ECS Transactions*, 2012.
- [11] A. A. Kulikovskiy. Direct methanol hydrogen fuel cell: The mechanism of functioning. *Electrochemistry Communications* **10**, 1415–1418, 2008.
- [12] A. A. Kulikovskiy. The regimes of catalyst layer operation in a fuel cell. *Electrochimica Acta* **55**, 6391–6401, 2010.
- [13] A. A. Kulikovskiy. A simple equation for temperature gradient in a planar SOFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 308–312, 2010.
- [14] N. Vasileiadis, D. J. L. Brett, V. Vesovic, A. R. Kucernak, E. Fontes und N. P. Brandon. Numerical Modeling of a Single Channel Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Transaction of ASME* **4**, 336–344, 2007.
- [15] S. Dutta, S. Shimpalee und J. W. van Zee. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **30**, 135–146, 2000.
- [16] J. Lobato, P. Canizares, M. A. Rodrigo, F. J. Pinar, E. Mena und D. Ubeda. Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 5510–5520, 2010.
- [17] D. Juarez-Robles, A. Hernandez-Guerrero, B. Ramos-Alvarado, F. Elizalde-Blancas und C. E. Damian-Ascencio. Multiple concentric spirals for the flow field of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **196**, 8019–8030, 2011.
- [18] V. A. Danilov und M. O. Tade. A CFD-based model of a planar SOFC for anode flow field design. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 8998–9006, 2009.
- [19] V. M. Janardhanan und O. Deutschmann. CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes. *Journal of Power Sources* **162**, 1192–1202, 2006.
- [20] V. Verda und A. Sciacovelli. Design improvement of circular molten carbonate fuel cell stack through CFD Analysis. *Applied Thermal Engineering* **31**, 2740–2748, 2011.
- [21] S. Shimpalee, J. W. Ohashi, M. Van Zee, C. Ziegler, C. Stoeckmann, C. Sadler und

- C. Hebling. Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack. *Electrochimica Acta* **54**, 2809–2911, 2009.
- [22] M. Peksen. A coupled 3D thermofluidethermomechanical analysis of a planar type production scale SOFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 11914–11928, 2011.
- [23] C. Ziogou, S. Voutetakis, S. Papadopoulou und M. Georgiadis. Modeling and Experimental Validation of a PEM Fuel Cell System. *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering* **20**, 721–726, 2010.
- [24] J. Wishart, Z. Dong und M. Secanell. Optimization of a PEM fuel cell system based on empirical data and a generalized electrochemical semi-empirical model. *Journal of Power Sources* **2006**, 1041–1055, 2006.
- [25] P. Pfeifer, C. Wall, O. Jensen, H. Hahn und M. Fichter. Thermal coupling of a high temperature PEM fuel cell with a complex hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 3457–3466, 2009.
- [26] Parag Jian. *Multi-scale Modeling and Optimization of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Dissertation, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, 2009.
- [27] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski und Gottesfeld S. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of Electrochemical Society* **138**, 2334–2342, 1991.
- [28] D. M. Bernard und M. W. Verbrugge. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *Journal of Electrochemical Society* **139**, 2477–2491, 1992.
- [29] T. E. Springer, M. S. Wilson und S. Gottesfeld. Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 3513–3526, 1993.
- [30] A. Rowe und X. Li. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **102**, 82–86, 2001.
- [31] G. Murgia, L. Pisani, M. Valentini und B. D’Aguanno. Electrochemistry and Mass Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **149**, A31–A38, 2002.
- [32] L. Pisani, G. Murgia, M. Valentini und B. D’Aguanno. A Working Model of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **149**, A898–A904, 2002.

- [33] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand und G. Eigenberger. Dynamic Modelling and Simulation of a Polymer Membrane Fuel Cell Including Mass Transport Limitation. *International Journal of Hydrogen Energy* **23**, 213–218, 1997.
- [34] T. F. Fuller und J. Newman. Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 1218–1225, 1993.
- [35] T. V. Nguyen und R. E. White. A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 2178–2186, 1993.
- [36] K. Dannenberg, P. Ekdunge und G. Lindbergh. Mathematical model of the PEMFC. *Journal of Applied Electrochemistry* **30**, 1377–1387, 2000.
- [37] V. Gurau, H. Liu und S. Kakac. Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *AIChE Journal* **44**, 2410–2423, 1998.
- [38] Z. H. Wang, C. Y. Wang und K. S. Chen. Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **94**, 40–50, 2001.
- [39] A. C. West und T. F. Fuller. Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies. *Journal of Applied Electrochemistry* **26**, 557–565, 1996.
- [40] A. A. Kulikovskiy. Quasi Three-Dimensional Modelling of the PEM Fuel Cell: Comparison of the Catalyst Layers Performance. *Fuel Cells* **1**, 162–169, 2001.
- [41] H. Meng und C. Y. Wang. Electron Transport in PEFCs. *Journal of The Electrochemical Society* **151**, A358–A367, 2004.
- [42] H. Meng und C. Y. Wang. Multidimensional Modelling of Polymer Electrolyte Fuel Cells Under a Current Density Boundary Condition. *Fuel Cells* **5**, 455–462, 2005.
- [43] A. D. Le und B. Zhou. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **182**, 197–222, 2008.
- [44] H.-Y. Li, W.-C. Weng, W.-M. Yan und X.-D. Wang. Transient characteristics of proton exchange membrane fuel cells with different flow field designs. *Journal of Power Sources* **196**, 235, 2011.
- [45] C. Siegel. Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane PEM fuel cells. *Energy* **33**, 1331, 2008.

- [46] C.-Y. Wang. Fundamental Models for Fuel Cell Engineering. *Chemical Reviews* **104**, 4727–4766, 2004.
- [47] D. S. Falcao, P. J. Gomes und C. Pinto A. M. F. R. Oliveira, V. B. amd Pinho. 1D and 3D numerical simulations in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 12486–12498, 2011.
- [48] T. Berning, M. Odgaard und S. K. Kær. Water balance simulations of a polymer-electrolyte membrane fuel cell using a two-fluid model. *Journal of Power Sources* **2011**, 6305–6317, 2011.
- [49] T. Sousa. *Modelling and Simulation of a Laboratory Intermediate Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell*. Dissertation, Newcastle University, Newcastle, 2010.
- [50] D. H. Jeon, S. Greenway, S. Shimpalee und J. W. Van Zee. The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 1052–1066, 2008.
- [51] Z. Liu, H. Zhang, C. Wang und Z. Mao. Numerical simulation for rib and channel position effect on PEMFC performances. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2802–2806, 2010.
- [52] A. Lozano, L. Valino, F. Barreras und R. Mustata. Fluid dynamics performance of different bipolar plates Part II. Flow through the diffusion layer. *Journal of Power Sources* **179**, 711–722, 2008.
- [53] V. Novaresio, M. Garcia-Camprubi, S. Izquierdo, P. Asinari und N. Fueyo. An open-source library for the numerical modeling of mass-transfer in solid oxide fuel cells. *Computer Physics Communications* **183**, 125–146, 2012.
- [54] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D. J. Nelson und M. R. von Spakovsky. Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry. *Journal of Power Sources* **115**, 81–89, 2003.
- [55] W. Sun, B. A. Peppley und K. Karan. An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters. *Electrochimica Acta* **50**, 3359–3374, 2005.
- [56] P. Dobson, C. Lei, T. Navessin und M. Secanell. Characterization of the PEM Fuel Cell Catalyst Layer Microstructure by Nonlinear Least-Squares Parameter Estimation. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, B514–B523, 2012.

- [57] S. Um und C. Y. Wang. Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* **125**, 40–51, 2004.
- [58] S. Um, C. Y. Wang und K. S. Chen. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 4485–4493, 2000.
- [59] A. A. Kulikovskiy. A model for optimal catalyst layer in a fuel cell. *Electrochimica Acta* **79**, 31–36, 2012.
- [60] T. Berning, D. M. Lu und N. Djilali. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **106**, 284–294, 2002.
- [61] P.-W. Li, L. Schaefer, Q.-M. Wang, T. Zhang und M. K. Chyu. Multi-gas transportation and electrochemical performance of a polymer electrolyte fuel cell with complex flow channels. *Journal of Power Sources* **115**, 90–100, 2003.
- [62] D. Harvey, J. G. Pharoah und K. Karan. A comparison of different approaches to modelling the PEMFC catalyst layer. *Journal of Power Sources* **179**, 209–219, 2008.
- [63] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt und C. Rogers. A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200 °C. *Journal of The Electrochemical Society* **141**, L46–L48, 1994.
- [64] W. Maier, T. Arlt, K. Wippermann, C. Wannek, I. Manke und W. Lehnert. Correlation of Synchrotron X-ray Radiography and Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Investigation of HT-PEFCs. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, 2012.
- [65] D. Cheddle und N. Munroe. Parametric model of an intermediate temperature PEMFC. *Journal of Power Sources* **156**, 414–423, 2005.
- [66] D. Cheddle und N. Munroe. A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 832–841, 2007.
- [67] D. F. Cheddle und N. D. H. Munroe. Semi-analytical proton exchange membrane fuel cell modeling. *Journal of Power Sources* **183**, 164, 2008.
- [68] D. Cheddle und N. Munroe. Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **160**, 215–223, 2006.

- [69] T. Sousa, M. Mamlouk und K. Scott. An isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes. *Chemical Engineering Science* **65**, 2513–2530, 2010.
- [70] T. Sousa, M. Mamlouk und K. Scott. A non-isothermal Model of a Laboratory Intermediate Temperature Fuel Cell Using PBI Doped Phosphoric Acid Membranes. *Fuel Cells* **10**, 993–1012, 2010.
- [71] T. Sousa, M. Mamlouk und K. Scott. A dynamic non-isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 12065–12080, 2010.
- [72] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, J. Hu und B. Yi. Performance degradation studies on PBI / H₃PO₄ high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis. *Electrochimica Acta* **52**, 394–401, 2006.
- [73] J. Peng und S. J. Lee. Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature. *Journal of Power Sources* **162**, 1182–1191, 2006.
- [74] J. Peng, J. Y. Shin und T. W. Song. Transient response of high temperature PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **179**, 220–231, 2007.
- [75] E. U. Ubong, Z. Shi und X. Wang. Three-Dimensional Modeling and Experimental Study of a High Temperature PBI-Based PEM Fuel Cell. *Journal of Electrochemical Society* **10**, 1276–1282, 2009.
- [76] C. Siegel, G. Bandlamundi und A. Heinzl. Systematic characterization of a PBI H₂PO₄ solgel membrane modeling and simulation. *Journal of Power Sources* **196**, 2735–2749, 2011.
- [77] J. Lobato, P. Canizares, M. A. Rodrigo, C. G. Piuleac, S. Curteanu und J. J. Linares. Direct and inverse neural networks modeling applied to study the influence of the gas diffusion layer properties on PBI-based PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 7889–7897, 2010.
- [78] A. A. Kulikovskiy, H.-F. Oetjen und Ch. Wannek. A simple and accurate Method for High-Temperature PEM Fuel Cell Characterisation. *Fuel Cells* **10**, 363–368, 2010.
- [79] O. Shamardina, A. Chertovich, A. A. Kulikovskiy und A. R. Khokhlov. A simple model of a high temperature PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9954–9962, 2009.

- [80] A. A. Kulikovskiy. The effect of stoichiometric ratio on the performance of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta* **49**, 617–625, 2004.
- [81] U. Reimer. HT-PEFC Modeling. In D. Stolten und B. Emonts, Herausgeber, *Fuel Cell Science and Engineering*. WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2012.
- [82] W. Vogel, L. Lundquist, P. Ross und P. Stonehart. Reaction pathways and poisons II: The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO. *Electrochimica Acta* **20**, 79–93, 1975.
- [83] H. P. Dhar, L. G. Christner und A. K. Kush. Nature of CO adsorption during H₂ oxidation in relation to modeling for CO poisoning of a fuel cell anode. *Journal of the Electrochemical Society* **134**, 3021, 1987.
- [84] T. E. Springer, T. Rockward, T. A. Zawodzinski und S. Gottesfeld. Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformat feed-Effects of CO, H₂ dilution and high fuel utilization. *Journal of the Electrochemical Society* **148**, A11, 2001.
- [85] S. M. M. Ehteshami und S. H. Chan. Computational fluid dynamics simulation of polymer electrolyte fuel cells operating on reformat. *Electrochimica Acta* **56**, 2276, 2011.
- [86] A.-K. Meland und S. Kjelstrup. Three steps in the anode reaction of the polymer electrolyte membrane fuel cell. Effect of CO. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **610**, 171, 2007.
- [87] S. K. Das, A. Reis und K. J. Berry. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **193**, 691, 2009.
- [88] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov und E. S. Davydova. CO tolerance and CO oxidation at Pt and Pt-Ru anode catalyst in fuel cell with polybenzimidazole-H₃PO₄ membrane. *Electrochimica Acta* **55**, 6073, 2010.
- [89] A. Bergmann, D. Gerteisen und T. Kurz. Modelling of CO poisoning and its dynamics in HTPEM fuel cells. *Fuel Cells* **10**, 278, 2010.
- [90] M. Mamlouk, T. Sousa und K. Scott. A high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell model for reformat gas. *International Journal of Electrochemistry* **2011**, 2010.

- [91] L. Jiao, I. E. Alaefour und X. Li. Three-dimensional non-isothermal modeling of carbon monoxide poisoning in high temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes. *Fuel* **90**, 568, 2011.
- [92] A. R. Korsgaard, M. P. Nielsen und S. K. Kær. Part one: A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 1909, 2008.
- [93] S.-K. Park und S.-Y. Choe. Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects. *Journal of Power Sources* **179**, 660, 2008.
- [94] M. Roos, E. Batawi, U. Harnisch und Th. Hocker. Efficient simulation of fuel cell stacks with the volume averaging method. *Journal of Power Sources* **118**, 86–95, 2003.
- [95] D. Froning, L. Blum, A. Gubner, L.G.J. de Haart, M. Spiller und D. Stolten. Experiences with a CFD Based Two Stage SOFC Stack Modeling Concept and Its Application. *ECS Transactions* **1**, 1831–1840, 2007.
- [96] Z. Liu, Z. Mao, C. Wang, W. Zhuge und Y. Zhang. Numerical simulation of a mini PEMFC stack. *Journal of Power Sources* **160**, 1111, 2006.
- [97] W. Lehnert und D. Froning. Modeling. In J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand und B. Scrosati, Herausgeber, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol 3*, page 135. Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [98] G. Hawkes, J. O’Brain, C. Stoots und B. Hawkes. 3D CFD model of a multi-cell high-temperature electrolysis stack. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 4189, 2009.
- [99] M. Kvesić, U. Reimer, D. Froning, L. Lüke, W. Lehnert und D. Stolten. 3D modeling of a 200 cm² HT-PEFC short stack. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 2430–2439, 2012.
- [100] M. Kvesić, U. Reimer, D. Froning, L. Lüke, W. Lehnert und D. Stolten. 3D modeling of an HT-PEFC stack using reformat gas. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 2012.
- [101] L. Lüke, H. Janßen, M. Kvesić, W. Lehnert und D. Stolten. Performance Analysis of HT-PEFC Stacks. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 9171–9181, 2012.

- [102] S. Shimpalee, M. Ohashi, J. W. Van Zee, C. Ziegler, C. Stoeckmann, C. Sadeler und C. Hebling. Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack. *Electrochimica Acta* **54**, 2899, 2009.
- [103] A. D. Le und B. Zhou. A numerical investigation on multi-phase transport phenomena in a proton exchange membrane fuel cell stack. *Journal of Power Sources* **195**, 5278, 2010.
- [104] P. A. C. Chang, J. St-Pierre, J. Stumper und B. Wetton. Flow distribution in proton exchange membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* **162**, 340, 2006.
- [105] C.-H. Cheng und H.-H. Lin. Numerical analysis of effects of flow channel size on reactant transport in a proton exchange membrane fuel cell stack. *Journal of Power Sources* **194**, 349, 2009.
- [106] A. R. Korsgaard, M. P. Nielsen und S. K. Kær. Part two: Control of a novel HTPEM-based micro combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 1921, 2008.
- [107] R. K. Ahluwalia, E. D. Doss und R. Kumar. Performance of high-temperature polymer electrolyte fuel cell systems. *Journal of Power Sources* **117**, 45–60, 2003.
- [108] Z. Milas. Predavanja iz mehanike fluida II. Zapisi s predavnja, 2006.
- [109] J. H. Ferziger und M. Perić. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer-Verlag, Leipzig - Deutschland, 2008.
- [110] R. B. Bird, W. E. Stewart und Lightfoot E. N. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, USA, 1960.
- [111] F. M. White. *Fluid Mechanics*. McGraw-Hill, USA, 1994.
- [112] E. Trunckenbrodt. *Fluidmechanik - Band 1*. Springer, Berlin - Heidelberg, 1996.
- [113] F. M. White. *Viscous Fluid Flow - 2nd Edition*. McGraw-Hill, USA, 1991.
- [114] White F. M. *Viscous Fluid Flow - 2nd ed*. McGraw-Hill, USA, 1991.
- [115] S. P. Neuman. Theoretical Derivation of Darcy's Law. *Acta Mechanica* **25**, 153–170, 1977.
- [116] Whitaker. Flow in Porous Media I: A Theoretical Derivation of Darcy's Law. *Transport in Porous Media* **1**, 3–25, 1986.

- [117] J. S. Andrade, U. M. S. Costa, M. P. Almeida, H. A. Makse und H. E. Stanley. Inertial Effects of Fluid Flow through Disordered Porous Media. *Physical Review Letters* **82**, 5249–5252, 1999.
- [118] D. A. Nield und A. Bejan. *Convection in Porous Media*. Springer-Verlag, New-York, 1992.
- [119] K. Avila, D. Moxey, A. de Lozar, M. Avila, D. Barkley und B. Hof. The Onset of Turbulence in Pipe Flow. *Science* **333**, 192–196, 2011.
- [120] ANSYS Inc. Fluent - user's guide. <http://www1.ansys.com>, 2006.
- [121] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford - Great Britain, 1967.
- [122] A. A. Kulikovskiy. *Analytical Modelling of Fuel Cells*. Elsevier, Amsterdam - The Netherlands, 2010.
- [123] F. Barbir. *PEM Fuel Cells - Theory and Practice*. Elsevier, USA, 2005.
- [124] M. F. Mathias, J. Roth, J. Fleming und W. Lehnert. Diffusion media materials and characterisation. In W. Vielstich, H. A. Gasteiger und A. Lamm, Herausgeber, *Handbook of Fuel Cells - Vol 3: Fundamentals, Technology and Application*, pages 517–536. WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2003.
- [125] F. P. Incropera und D. P. DeWitt. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons, New Jersey - USA, 1981.
- [126] S. W. Churchill und H. H. S. Chu. Correlating Equations for Laminar and Turbulent Free Convection From a Vertical Plate. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **18**, 1323–1329, 1975.
- [127] H. D. Baehr und K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [128] Introduction to FLUENT - Seminarunterlagen. Gedruckte Version, 2010.
- [129] G. R. Liu und Y. T. Gu. *An Introduction to Meshfree Methods and Their Programming*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005.
- [130] J. J. Monaghan. An Introduction to SPH. *Computer Physics Communication* **48**, 89–96, 1988.

- [131] Neztfreie Solver. <http://www.mscsoftware.com>, 2012.
- [132] S. Larsson und V Thomée. *Partielle Differentialgleichungen und Numerische Methoden*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, The Netherlands, 2005.
- [133] S. R. Idelsohn und E. Onate. FINITE VOLUMES AND FINITE ELEMENTS: TWO GOOD FRIENDS. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* **37**, 3323–3341, 1994.
- [134] H. K. Versteeg und W. Malalasekera. *An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method*. Longman Scientific & Technical, England, 1995.
- [135] A. Meister. *Numerik linearer Gleichungssysteme*. Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Germany, 2011.
- [136] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications - 2nd Ed.2*. John Wiley and Sons, New Jersey - USA, 2001.
- [137] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag, Germany, 2005.
- [138] U. Reimer. Temperature dependance of the Tafel equation for HT-PEFC. *IEK 3 - Internal documentation*, 2009.
- [139] M. M. Mench. *Fuel Cell Engines*. John Wiley and Sons, New Jersey - USA, 2008.
- [140] J. C. Huang, R. K. Sen und E. Yaeger. Oxygen Reduction on Platinum in 85 Orthophosphoric Acid. *Journal of Electrochemical Society* **126**, 786–792, 1979.
- [141] H. R. Kunz und G. A. Gruver. The Catalytic Activity of Platinum Supported on Carbon for Electrochemical Oxygen Reduction. *Journal of Electrochemical Society* **122**, 1279–1287, 1975.
- [142] W. E. O'Grady, E. J. Taylor und S. Srinivasan. Electroreduction of Oxygen on Reduced Platinum in 85 Phosphoric Acid. *Journal of Electrochemical Society* **132**, 137–150, 1982.
- [143] U. Reimer. *Vortrag: Dream-Experimente*. Intern, Forschungszentrum - Jülich, 2009.
- [144] U. Reimer. Curve fitting according to the article: A simple and accurate method for HT-PEM fuel cell characterization. Internal documentation - IEK 3 - Forschungszentrum Jülich, 2009.

- [145] D. T. Chin und H. H. Chang. On the conductivity of phosphoric acid electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* **19**, 95–99, 1989.
- [146] H. P. Dhar, L. G. Christner und A. K. Kush. Nature of CO Adsorption during H₂ Oxidation in Relation to Modeling for CO Poisoning of a Fuel Cell Anode. *Journal of The Electrochemical Society* **134**, 3021–3026, 1987.
- [147] A. A. Kulikovskiy. Catalyst Layer Performance in PEM Fuel Cell: Analytical Solutions. *Electrocatalysis* **3**, 2012.
- [148] H. Kuhn, A. Wokaun und G. G. Scherer. Exploring single electrode reactions in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* **52**, 2322–2327, 2007.
- [149] R. Peters und F. Scharf. CFD-simulation using supercomputer calculation capacity. In D. Stolten und B. Emonts, Herausgeber, *Fuel Cell Science and Engineering*. WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2012.
- [150] Werner Kast. Fluid Dynamics and Pressure Drop. In Verein Deutscher Ingenieure e. V., Herausgeber, *VDI Heat Atlas*, page 64. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 2010.
- [151] F. Liu, M. Kvesić, K. Wippermann, U. Reimer und W. Lehnert. Performance and Durability of HT-PEFCs with Customized Flow Field. *ECS Transactions* **Submitted**, 2012.
- [152] J. P. Feser, A. K. Prasad und S. G. Advani. Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources* **162**, 1226–1231, 2006.
- [153] A. Bendzulla. *Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse*, volume 69 of *Energie und Umwelt - Schriften des Forschungszentrum Jülich*. Verlag Forschungszentrums Jülich GmbH, Jülich - Deutschland, 2010.
- [154] Eisenhuth - data sheet for bipolarplate. <http://www.eisenhuth.de>, 2011.
- [155] L. Lücke. *Arbeitstitel der Dissertation: Experimentelle Untersuchungen an HT-PEFC Stacks*.
- [156] S++ Simulation Services. Internet homepage. <http://www.splusplus.com>, 2012.
- [157] L. Lücke, H. Janßen, W. Lehnert und D. Stolten. Current Density Distribution Mea-

- surement in HT-PEFC Stacks Operated with Reformate Gas from Middle Distillates. *ECS Transactions* **41**, 1935–1941, 2011.
- [158] ANSYS Inc. Judging convergence - fluent - user's guide. <http://www1.ansys.com>, 2006.
- [159] T. J. Schmidt. High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells: Durability Insights. In F. N. Büchi, M. Inaba und T. J. Schmidt, Herausgeber, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, pages 199–221. Springer, New York, 1. Auflage, 2009.
- [160] J. Supra. *Arbeitstitel der Dissertation: Kühlungsstrategien der HT-PEFC Stacks*.
- [161] The ParaView project. ParaView - homepage. <http://www.paraview.org>, 2012.
- [162] C.-Y. Wang. Fundamental Models for Fuel Cell Engineering. *Chemical Reviews* **104**, 4727–4766, 2004.
- [163] S. Dutta, S. Shimpalee und J. W. Van Zee. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **30**, 135, 2000.
- [164] A. Kulikovskiy. A simple equation for temperature gradient in a planar SOFC stack. *International Journal for Hydrogen Energy* **35**, 308–312, 2010.
- [165] Viton-Dichtung - Kenndaten. <http://http://www.resoseal.com>, 2012.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des EFFESYS Projektes entstanden, für dessen Förderung ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung dankbar bin.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Werner Lehnert, möchte ich herzlichst für seine fachliche Betreuung dieser interessanten Arbeit danken. Seine Anregungen, Fragen und intensive sowie stets angenehme Diskussionen haben diese Arbeit auf vielfältige Weise bereichert. Frau Prof. Dr. Sabine Roller sowie Herrn Prof. Dr. Matthias Wessling danke ich für die Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Uwe Reimer danke ich für seine Betreuung und Unterstützung bei der Erarbeitung aller wissenschaftlichen Fragestellungen meiner Arbeit. Die ausführlichen Diskussionen sowie sein Auge für zahlreiche Details haben diese Arbeit um vieles besser gemacht.

Bei unserem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. Detlef Stolten, bedanke ich mich für die großartigen Arbeitsbedingungen am IEK-3.

Danke auch an das Glück, das ich hatte, Herrn DSci. Dr. Andrei A. Kulikovskiy als Bürokollegen zu haben. Danke, Andrei, für die vollgeschriebenen Tafeln, lehrreichen Gespräche und eine unvergessliche Zeit.

Ein großes Dankeschön an Herrn Dieter Froning für seine tolle und stets schnelle Hilfe bei numerischen Fragestellungen jeglicher Art und danke an die Herren Jens Bohner und Nils Schneider für die schöne und konstruktive Zusammenarbeit. Ein Danke an die gesamte „halb-eins-Essenstruppe“ für die angenehme tägliche Gesellschaft.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle den Familien Franjo und Theresia Ugljik sowie Rudolf und Eva-Maria Herr-Krebs aussprechen. Ihre Unterstützung und Bestärkung haben dazu beigetragen, dass ich heute diese Danksagung schreiben darf.

Meinen langjährigen Freunden, Goran Pećanac und Markus Schürer, möchte ich für all die fachlichen als auch überfachlichen Diskussionen danken sowie für eine tolle Zeit in der kleinen Stadt Jülich.

Meinen Eltern und Großeltern, möchte ich für das, was sie mir an Liebe, Glauben und Hoffnung in all den Jahren geschenkt haben, herzlichst danken.

Meiner Freundin Verena Thaler möchte ich an dieser Stelle ein Danke von Herzen aussprechen. Danke für das akribische Lesen dieser Arbeit sowie für all die Diskussionen über die Herausforderungen der deutschen Sprache. Danke für Deine Liebe, Zeit und Geduld und auch dafür, dass Du es ausgehalten hast!

Band / Volume 144

Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff

D. Krieg (2012), 228 pp.

ISBN: 978-3-89336-800-6

Band / Volume 145

Mechanistic studies on the OH-initiated atmospheric oxidation of selected aromatic hydrocarbons

S. Nehr (2012), viii, 129 pp.

ISBN: 978-3-89336-804-4

Band / Volume 146

Electron Spin Resonance Investigation of Semiconductor Materials for Application in Thin-Film Silicon Solar Cells

L. Xiao (2012), VIII, 147 pp.

ISBN: 978-3-89336-805-1

Band / Volume 147

Untersuchungen zum Sicherheits- und Transmutationsverhalten innovativer Brennstoffe für Leichtwasserreaktoren

O. Schitthelm (2012), V, 150 pp.

ISBN: 978-3-89336-806-8

Band / Volume 148

IEK-Report 2011. Klimarelevante Energieforschung

(2012), ca. 250 pp.

ISBN: 978-3-89336-808-2

Band / Volume 149

IEK-Report 2011. Climate-Relevant Energy Research

(2012), ca. 250 pp.

ISBN: 978-3-89336-809-9

Band / Volume 150

Netzintegration von Fahrzeugen mit elektrifizierten Antriebssystemen in bestehende und zukünftige Energieversorgungsstrukturen (2012)

ISBN: 978-3-89336-811-2

Band / Volume 151

Stratospheric ClOOCl chemistry at high solar zenith angles

O. Suminska-Ebersoldt (2012), VI, 126 pp

ISBN: 978-3-89336-817-4

Band / Volume 152

Keramiken und Keramikkombinationen zur Feinstpartikelabscheidung mit Hilfe thermisch induzierter Potentialfelder und Elektronenemissionen

D. Wenzel (2012), XXV, 155 pp

ISBN: 978-3-89336-820-4

Band / Volume 153

Bildung von sekundären Phasen bei tiefeingeologischer Endlagerung von Forschungsreaktor-Brennelementen – Struktur- und Phasenanalyse

A. Neumann (2012), 329 pp

ISBN: 978-3-89336-822-8

Band / Volume 154

Coupled hydrogeophysical inversion for soil hydraulic property estimation from time-lapse geophysical data

M. Cho Miltin (2012), xi, 79 pp

ISBN: 978-3-89336-823-5

Band / Volume 155

Tiefentschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen

Y. Wang (2012), 205 pp.

ISBN: 978-3-89336-827-3

Band / Volume 156

Self-consistent modeling of plasma response to impurity spreading from intense localized source

M. Koltunov (2012), V, 113 pp.

ISBN: 978-3-89336-828-0

Band / Volume 157

Phosphorsäureverteilung in Membran-Elektroden-Einheiten dynamisch betriebener Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

W. Maier (2012), VI, 105 pp.

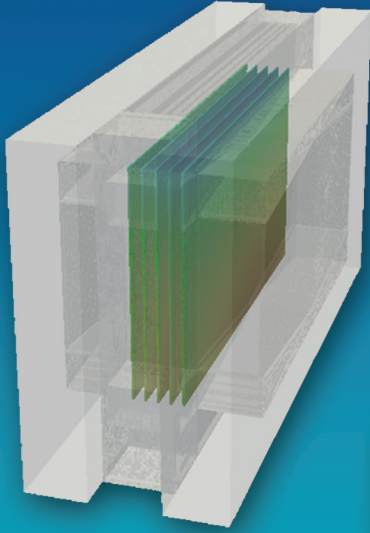
ISBN: 978-3-89336-830-3

Band / Volume 158

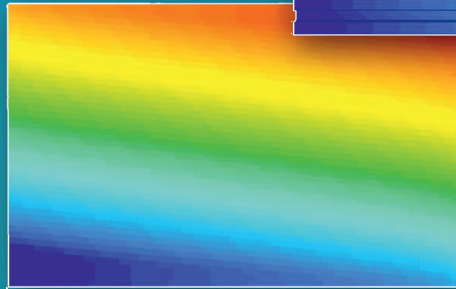
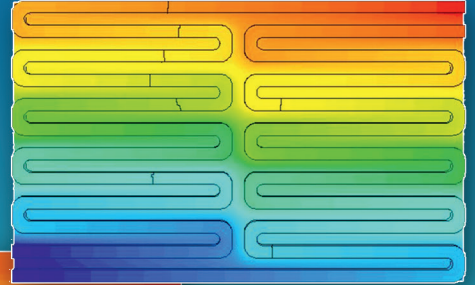
Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

M. Kvesić (2012), ix, 156 pp.

ISBN: 978-3-89336-835-8



$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\tilde{V}} \rho \mathbf{v} dV + \int_{\tilde{S}} \rho \mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \int_{\tilde{S}} \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\tilde{V}} \rho \mathbf{b} dV$$



$$\nabla p = -\frac{\mu}{K} \mathbf{v}$$