

**„Transportparameter dünner, geträgerter Kathodenschichten  
der oxidkeramischen Brennstoffzelle“**

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

vorgelegt von

Christian Wedershoven

Berichter:      Universitätsprofessor Dr.-Ing. Detlef Stolten  
                  Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hans-Josef Allelein

Tag der mündlichen Prüfung: 12.11.2009

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Stofftransport in porösen Körpern</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 Stofftransportmechanismen in zylindrischen Poren</b> .....	<b>5</b>
2.1.1 Diffusiver Transport .....	6
2.1.2 Viskoser Transport.....	8
<b>2.2 Porenmodell des porösen Körpers</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3 Stofftransportmodelle</b> .....	<b>11</b>
2.3.1 Das Dusty-Gas-Modell.....	12
2.3.1.1 Idee des Modells .....	12
2.3.1.2 Mathematische Beschreibung.....	13
2.3.2 Das Mean-Transport-Pore-Modell .....	14
2.3.2.1 Idee des Modells .....	14
2.3.2.2 Mathematische Beschreibung.....	15
2.3.3 Das Binary-Friction-Modell für Gase.....	17
<b>2.4 Vergleich der Modelle</b> .....	<b>19</b>
2.4.1 Generelle Unterschiede .....	19
2.4.1.1 Modellvorstellung .....	19
2.4.1.2 Mathematische Herleitung .....	20
2.4.2 Unterschiede bezüglich experimenteller Transportbedingungen .....	21
2.4.2.1 Isobarer, diffusiver Transport: qualitativ .....	21
2.4.2.2 Permeation eines einzelnen Gases: qualitativ .....	22
2.4.2.3 Quantitativer Vergleich der experimentellen Transportbedingungen..	22
<b>3 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1 Diffusionssexperimente</b> .....	<b>29</b>
3.1.1 Gebräuchliche Varianten .....	29
3.1.1.1 Aufbau und Messprinzip der Wicke-Kallenbach-Zelle .....	30
3.1.1.2 Stationäre Wicke-Kallenbach-Zelle .....	31
3.1.1.3 Dynamische Wicke-Kallenbach-Zelle.....	32
3.1.1.4 Vergleich der Betriebsvarianten .....	33

3.1.2 Verfahren nach <i>Valus</i> und <i>Schneider</i> .....	34
3.1.2.1 Messprinzip .....	34
3.1.2.2 Versuchsaufbau .....	36
3.1.2.3 Versuchsdurchführung .....	36
3.1.2.4 Auswertung der Messungen .....	38
<b>3.2 Permeationsexperimente .....</b>	<b>39</b>
3.2.1 Gebräuchliche Varianten .....	39
3.2.1.1 Prinzipieller Aufbau .....	40
3.2.1.2 Stationäre Permeationsexperimente .....	40
3.2.1.3 Instationäre Permeationsmessungen .....	41
3.2.1.4 Vergleich der Betriebsvarianten .....	41
3.2.2 Verfahren nach <i>Fott</i> und <i>Petrini</i> .....	41
3.2.2.1 Prinzip des Versuchs .....	41
3.2.2.2 Versuchsaufbau .....	42
3.2.2.3 Versuchsdurchführung .....	43
3.2.2.4 Auswertung der Messungen .....	44
<b>4 Modifikation des Probenhalteraufbaus .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Idee der Modifikation .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 Probenhalter .....</b>	<b>50</b>
4.2.1 Aufbau des Probenhalters .....	50
4.2.2 Verwendete Dichtungen .....	52
4.2.3 Einfluss von Auflagelänge und Schichtdicke auf die Transportparameter	53
<b>4.3 Bestimmung der Modellgeometrie .....</b>	<b>54</b>
4.3.1 Bestimmung der Auflagelänge der Dichtung .....	55
4.3.1.1 Ergebnisse .....	55
4.3.1.2 Versuchsaufbau .....	56
4.3.1.3 Auswertung der Aufnahmen .....	57
4.3.2 Bestimmung der Schichtdicken .....	59
<b>4.4 Untersuchung der Kathodenschicht auf Verformung .....</b>	<b>59</b>

<b>5 Numerische Berechnung des Stofftransports</b> .....	<b>63</b>
<b>5.1 Die Software FEMLAB®</b> .....	<b>63</b>
<b>5.2 Validierung des Lösungsverfahrens</b> .....	<b>64</b>
<b>5.3 Vereinfachte Beschreibung des Transports im Probenhalter</b> .....	<b>65</b>
5.3.1 Vereinfachte Beschreibung der Probenhaltergeometrie .....	65
5.3.2 Unterschiedliche Merkmale hinsichtlich der Beschreibung von diffusivem und permeativem Transport.....	67
5.3.3 Abbildungsfehler.....	69
5.3.3.1 Abbildungsfehler mit Berücksichtigung der Freiräume .....	70
5.3.3.2 Abbildungsfehler ohne Berücksichtigung der Freiräume.....	71
<b>5.4 Berechnung des permeativen Transports</b> .....	<b>72</b>
5.4.1 Vernachlässigung der Freiräume des Probenhalters.....	72
5.4.2 Transport ohne Berücksichtigung der Freiräume.....	73
5.4.3 Permeabilitätskoeffizient eines mittleren Drucks.....	74
5.4.4 Parametrisierte Darstellung des permeativen Transports .....	77
5.4.4.1 Parametrisierter Ausdruck .....	77
5.4.4.2 Adaption des Widerstandsanteils $^{ID}R_F$ .....	79
<b>5.5 Berechnung des diffusiven Transports</b> .....	<b>83</b>
5.5.1 Transport ohne Berücksichtigung der Freiräume.....	84
5.5.1.1 Transportkoeffizient ohne Ortsabhängigkeit des Molenbruchs .....	84
5.5.1.2 Parametrisierte Darstellung des diffusiven Transports .....	86
5.5.2 Transport mit Berücksichtigung der Freiräume .....	86
<b>6 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens</b> .....	<b>89</b>
<b>6.1 Probenherstellung</b> .....	<b>89</b>
6.1.1 Anodensubstrate.....	89
6.1.2 SOFC Testzellen mit Kathodenschicht .....	90
<b>6.2 Durchführung und Auswertung der Messungen</b> .....	<b>91</b>
6.2.1 Präparation des Probenhalteraufbaus .....	91
6.2.2 Durchführung der Messung .....	92
6.2.3 Auswertung der Messungen .....	92
6.2.4 Fehlerbetrachtung.....	93

<b>6.3 Bewertung des neuen Probenhalteraufbaus .....</b>	<b>94</b>
6.3.1 Vergleich von altem und neuem Probenhalter.....	94
6.3.1.1 Ergebnisse .....	94
6.3.1.2 Bewertung.....	95
6.3.2 Reproduzierbarkeit .....	96
<b>6.4 Charakterisierung von Kathodenschichten .....</b>	<b>97</b>
6.4.1 Bestimmung der Transportparameter als Modellparameter.....	97
6.4.1.1 Ergebnisse .....	98
6.4.1.2 Bewertung.....	99
6.4.2 Einfluss der Sintertemperatur auf die Transportparameter.....	100
6.4.2.1 Ergebnisse .....	100
6.4.2.2 Bewertung.....	104
<b>7 Zusammenfassung.....</b>	<b>107</b>
<b>8 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>111</b>
<b>9 Nomenklatur .....</b>	<b>117</b>
<b>10 Anhang.....</b>	<b>121</b>
<b>10.1 Stofftransport in porösen Körpern.....</b>	<b>121</b>
10.1.1 Oberflächen- und konfigurable Diffusion.....	121
10.1.2 Harte-Molekül-Durchmesser.....	121
10.1.3 Berechnungskonstanten des binären Diffusionskoeffizienten .....	121
10.1.4 Berechnung der Viskosität der Gasgemische.....	121
10.1.5 Berechnungskonstanten der dynamischen Viskosität .....	122
<b>10.2 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten .....</b>	<b>122</b>
10.2.1 Bestimmung der Spüldauern .....	122
10.2.2 Bestimmung des Volumenstroms bei Start der Messung .....	123
10.2.3 Auswertung Permeationsmessung.....	124

---

<b>10.3 Modifikation des Probenhalteraufbaus</b> .....	<b>125</b>
10.3.1 Bemaßungen Probenhalter.....	125
10.3.2 Stauchungskurven der Dichtungen.....	127
10.3.3 Verzerrung der Aufnahmen der Dichtungen.....	127
<b>10.4 Numerische Berechnung des Transports</b> .....	<b>128</b>
10.4.1 Verifizierung des numerischen Lösungsverfahrens.....	128
10.4.2 Berechnung des Diskretisierungsfehlers.....	129
10.4.3 Diffusion: Vernachlässigung Freiraum.....	130
10.4.4 Abbildungsfehler.....	131
10.4.5 Ermittlung des Parameterraums der Transportparameter.....	132
10.4.6 Koeffizienten Druckverlust Probenhalter.....	134
<b>10.5 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens</b> .....	<b>134</b>
10.5.1 Querschliffe von Anodensubstraten.....	134
10.5.2 Standardkathodenschichten: Ergebnisse Einzelmessungen.....	135
10.5.3 Variation der Sintertemperatur: Ergebnisse Einzelmessungen.....	135