

**„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

1 Einleitung	1
2 Stofftransport in porösen Körpern	5
2.1 Stofftransportmechanismen in zylindrischen Poren	5
2.1.1 Diffusiver Transport	6
2.1.2 Viskoser Transport.....	8
2.2 Porenmodell des porösen Körpers	9
2.3 Stofftransportmodelle	11
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
2.4 Vergleich der Modelle	19
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
3 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten	29
3.1 Diffusionssexperimente	29
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
3.2 Permeationsexperimente	39
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
4 Modifikation des Probenhalteraufbaus	49
4.1 Idee der Modifikation	49
4.2 Probenhalter	50
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
4.3 Bestimmung der Modellgeometrie	54
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
4.4 Untersuchung der Kathodenschicht auf Verformung.....	59

5 Numerische Berechnung des Stofftransports	63
5.1 Die Software FEMLAB®	63
5.2 Validierung des Lösungsverfahrens	64
5.3 Vereinfachte Beschreibung des Transports im Probenhalter.....	65
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
5.4 Berechnung des permeativen Transports	72
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
5.5 Berechnung des diffusiven Transports	83
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
6 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens.....	89
6.1 Probenherstellung	89
6.1.1 Anodensubstrate.....	89
6.1.2 SOFC Testzellen mit Kathodenschicht	90
6.2 Durchführung und Auswertung der Messungen.....	91
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

6.3 Bewertung des neuen Probenhalteraufbaus	94
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
6.4 Charakterisierung von Kathodenschichten	97
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
7 Zusammenfassung.....	107
8 Literaturverzeichnis	111
9 Nomenklatur	117
10 Anhang.....	121
10.1 Stofftransport in porösen Körpern.....	121
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
10.2 Experimente zur Charakterisierung poröser Schichten	122
10.2.1 Bestimmung der Spüldauern	122
10.2.2 Bestimmung des Volumenstroms bei Start der Messung	123
10.2.3 Auswertung Permeationsmessung.....	124

10.3 Modifikation des Probenhalteraufbaus	125
10.3.1 Bemaßungen Probenhalter.....	125
10.3.2 Stauchungskurven der Dichtungen.....	127
10.3.3 Verzerrung der Aufnahmen der Dichtungen.....	127
10.4 Numerische Berechnung des Transports	128
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
10.5 Bewertung und Einsatz des modifizierten Verfahrens	134
10.5.1 Querschleife von Anodensubstraten.....	134
10.5.2 Standardkathodenschichten: Ergebnisse Einzelmessungen.....	135
10.5.3 Variation der Sintertemperatur: Ergebnisse Einzelmessungen.....	135