

# **Systemnahe thermische Charakterisierung eines oxidkeramischen Brennstoffzellen-Stacks für die mobile Anwendung**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Pierre Freundt  
aus Reutlingen

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. K. A. Friedrich  
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser

Tag der mündlichen Prüfung: 07.09.2015

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart

2015



## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der ElringKlinger AG und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. rer. nat. K. A. Friedrich für die Betreuung dieser Arbeit und die Unterstützung während der gesamten Promotion. Mein weiterer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. L. Singheiser für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. rer. nat. U. Maier möchte ich für die Themenstellung und die Betreuung der Arbeit bei der ElringKlinger AG danken. Insbesondere möchte ich Herrn Dr. U. Maier und Dr. M. Zahid für ihre fachliche und persönliche Unterstützung in den letzten Phasen meiner Arbeit danken.

Darüber hinaus danke ich der gesamten Abteilung 3EB, im Besonderen meinen Kollegen Dr. T. Bause, Dr. M. Götz, M. Hoffmann und Dr. S. Hornauer, für ihre Mitarbeit, Unterstützung und besonders für die Motivation zu jedem Zeitpunkt meiner Arbeit.

Auch den Mitarbeitern des Instituts für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart möchte ich meine Wertschätzung für die geleistete Hilfe aussprechen.

Für den fortdauernden Zuspruch und Beistand möchte ich meiner Frau Katharina danken. Ohne ihr Verständnis und ihre Rücksichtnahme wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danken möchte ich auch meinen Eltern, Geschwistern und Schwiegereltern.

*- Gäbe es die letzte Minute nicht,  
so würde niemals etwas fertig -*

Marc Twain



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>X</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>XII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Motivation und Hintergrund der Arbeit</i> .....	2
1.2 <i>Zielsetzung und Vorgehensweise</i> .....	3
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
2.1 <i>Technologien zur elektrochemischen Energiespeicherung und -wandlung</i> ...	7
2.1.1 Batterietechnologie als Energiespeicher .....	12
2.1.2 Brennstoffzellentechnologie als Energiewandler .....	14
2.2 <i>Oxidkeramische Brennstoffzelle</i> .....	16
2.2.1 Aufbau und Funktion .....	17
2.2.2 Thermodynamik der oxidkeramischen Brennstoffzelle .....	19
2.2.3 Stackkonzepte .....	23
2.2.4 Planares ElringKlinger Stackkonzept .....	25
2.3 <i>Oxidkeramischer Brennstoffzellen Stack in der mobilen Anwendung</i> .....	27
2.3.1 Betriebs- und Regelungsstrategie .....	29
2.3.2 Schädigungsmechanismen im Betrieb des oxidkeramischen Stacks ..	32
<b>3 Modellansätze .....</b>	<b>37</b>
3.1 <i>Numerisches Gleichungsmodell</i> .....	38
3.1.1 Wärmebetrachtung im Startfall .....	39
3.1.2 Wärmebetrachtung unter Strombelastung .....	43
3.2 <i>Dreidimensionales numerisches Strömungsmodell</i> .....	47
3.2.1 Motivation und Vorgehensweise .....	47
3.2.2 Randbedingungen für die Simulation der Temperaturverteilung .....	48

<b>4</b>	<b>Experimentelle Arbeiten .....</b>	<b>54</b>
4.1	<i>Angewandte Messmethode zur in-situ Temperaturmessung.....</i>	54
4.1.1	Stand der Technik .....	56
4.1.2	Messmethode und Einflussgrößen.....	60
4.2	<i>Entwicklung und Aufbau Testträger.....</i>	64
4.2.1	Instrumentierung einzelner Bauteile.....	66
4.2.2	Aufbau von Temperaturmessstacks.....	69
4.2.3	Spezifikation und Aufbau des verwendeten Teststands.....	75
4.3	<i>Durchgeführte Experimente.....</i>	76
4.3.1	Qualifizierung des instrumentierten oxidkeramischen Stacks .....	78
4.3.2	Versuchsplanung zur Temperaturfeldbestimmung.....	81
4.3.3	Versuchsplanung zur Optimierung der Kühlstrategie .....	85
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>88</b>
5.1	<i>Ergebnisse der Temperaturmessung im thermozyklischen Betrieb.....</i>	88
5.1.1	Thermodynamische Charakterisierung der Betriebsphasen.....	90
5.1.2	Ergebnisse der in-situ Temperaturmessung.....	92
5.1.3	Validierung der Strömungssimulation.....	98
5.2	<i>Identifikation kritischer Betriebspunkte im thermozyklischen Betrieb.....</i>	104
5.2.1	Thermodynamische Charakterisierung der Startphase .....	106
5.2.2	Thermodynamische Charakterisierung der Lastphase.....	111
5.3	<i>Lösungsansätze zur thermischen Entlastung des Stacks.....</i>	118
5.3.1	Homogenisierung der Temperaturverteilung in der Startphase.....	121
5.3.2	Absenkung lokaler Temperaturen in der Lastphase.....	123
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>126</b>
<b>7</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>129</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>138</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

AC	Alternating Current Voltage (Wechselspannung)
AFC	Alkaline Fuel Cell (alkalische Brennstoffzelle)
APU	Auxiliary Power Unit (Nebenstromaggregat)
ASC	Anode Supported Cell (Anodengestützte Zelle)
ASR	Area Specific Resistance (Flächenspezifischer Widerstand)
BG	Brenngas
BHKW	Blockheizkraftwerk
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BSZ	Brennstoffzelle
CFD	Computational Fluid Dynamics (Numerische Strömungsmechanik)
CPOX	Catalytic Partial Oxidation (Katalytische Partielle Oxidation)
CSC	Cathode Supported Cell (Kathodengestützte Zelle)
CVM	Cell Voltage Measurement
DC	Direct Current Voltage (Gleichspannung)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Direkt Methanol BSZ)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EK	ElringKlinger AG
EMK	Elektromotorische Kraft
ENSA	Entwicklung Nebenaggregate SOFC APU
EPA	Europäische Patent Agentur
EPA	United States Environmental Protection Agency
ESC	Electrolyt Supported Cell (Elektrolytgestützte Zelle)
FEM	Finite-Elemente-Methode
GVH	Gasvorheizer
GVM	Gasverteilermodul
IEA	International Energy Agency
kWh	Kilowattstunde
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LHV	Lower Heating Value
Li-NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium

Li-NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt
LSM	Lanthan-Strontium-Manganit
LVH	Luftvorheizer
M <sub>A</sub>	Anodenmaterial
MCFC	Moltan Carbonate Fuel Cell (Schmelzkarbonat BSZ)
M <sub>K</sub>	Kathodenmaterial
MSC	Metal Supported Cell (Metallgestützte Zelle)
MW	Megawatt
OCV	Open Cell Voltage (Offene Zellspannung)
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
ORC	Organic Rankine Cycle
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsaure BSZ)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Polymer-Elektrolyt-Membran BSZ)
REM	Raster Elektronenmikroskop
RP <sub>A</sub>	Reaktionsprodukt Anode
RP <sub>K</sub>	Reaktionsprodukt Kathode
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell (Festoxid BSZ, oxidkeramische BSZ)
TAK	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
TMS	Temperaturmessstack
UDF	User Defined Functions
VPS	Vacuum Plasma Spraying
WKM	Wärmekraftmaschine
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid



**Symbolverzeichnis**

<b>Symbol</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Einheit</b>
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\alpha_{BG}$	Wärmeübergangskoeffizient Brenngas	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\alpha_{Konvektion}$	Wärmeübergangskoeffizient freie Konvektion	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\alpha_{Luft}$	Wärmeübergangskoeffizient Luft	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\varepsilon_c$	Zelleffizienz	-
$\eta$	Überspannung	V
$\eta_c$	Carnot-Wirkungsgrad, Carnot-Faktor	-
$\eta_{el}$	Elektrischer Wirkungsgrad	-
$\eta_{th}$	Thermodynamischer Wirkungsgrad	-
$\eta_U$	Spannungs-Wirkungsgrad	-
$\eta_{Zelle}$	Zellwirkungsgrad	-
$\Lambda_{ASC}$	Ionenleitfähigkeit ASC	$S \cdot m^{-1}$
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\lambda_l$	Luftzahl	-
$\bar{\mu}$	Elektrochemisches Potential	V
$\rho$	Dichte	$kg \cdot m^{-3}$
$\rho_{Ni}$	Dichte von Nickel	$kg \cdot m^{-3}$
$\rho_{NiO}$	Dichte von Nickeloxid	$kg \cdot m^{-3}$
$\varphi$	Messwertgenauigkeit	-
$\varphi_{TE}$	Messwertgenauigkeit Thermoelement	-
$\nu$	Kinematische Viskosität	$m^2 \cdot s^{-1}$
$A$	Fläche	$m^2$
$A_{Stack}$	Oberfläche des Stacks	$m^2$
$ASR$	Flächenspezifischer Widerstand	$\Omega \cdot cm^2$
$c_{ox}$	Oxidierende Spezies	-
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$c_{p,BG}$	Spez. Wärmekapazität Brenngas bei konstantem Druck	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

## Symbolverzeichnis

---

$c_{p,H_2}$	Spezifische Wärmekapazität H <sub>2</sub> bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,Luft}$	Spezifische Wärmekapazität Luft bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,N_2}$	Spezifische Wärmekapazität N <sub>2</sub> bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,Produkt}$	Spezifische Wärmekapazität Reaktionsprodukt bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,Stack}$	Spezifische Wärmekapazität Stack bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{Red}$	Reduzierende Spezies	-
$D_{TC}$	Manteldurchmesser Thermoelement	$\mu\text{m}$
$dT/dt, \delta$	Temperaturtransient	$\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$
$dT/dt_{BG, ein}$	Aufheizrate brenngasseitiger Einlass	$\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$
$dT/dt_{Luft, ein}$	Aufheizrate luftseitiger Einlass	$\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$
$dT/dx$	Temperaturgradient	$\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$
$F$	Faraday-Konstante	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
$F_{Mod}$	Zielfunktion mathematisches Wärmeverlustmodell	K
$\Delta G$	Molare freie Enthalpie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H$	Molare Reaktionsenthalpie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H^0$	Molare freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$I$	Strom	A
$j$	Stromdichte	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
$LHV_{H_2}^0$	Massenbezogener Heizwert H <sub>2</sub> bei Standardbedingungen	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$M_{BG, u}$	Molare Masse umgesetzter Brenngasmenge	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{H_2}$	Molare Masse H <sub>2</sub>	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{Luft}$	Molare Masse Luft	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{O_2}$	Molare Masse O <sub>2</sub>	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m_{Ebene}$	Masse Ebene	kg
$m_{EP}$	Masse Endplatte	kg
$m_{si}$	Massenpunkt	kg
$m_{Stack}$	Masse Stack	kg
$\dot{m}_{BG, ein}$	Zugeführter Brenngasmassenstrom	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

$\dot{m}_{BG,u}$	Umgesetzter Brenngasmassenstrom	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
$\dot{m}_{Luft,aus}$	Abgeführter Luftmassenstrom	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
$\dot{m}_{Luft,ein}$	Zugeführter Luftmassenstrom	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
$\dot{m}_{Luft,st}$	Stöchiometrischer Luftmassenstrom	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
$\dot{m}_{Produkt}$	Abgeführter Massenstrom des Reaktionsprodukts	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
$n$	Zeiteinheit	s
$\dot{n}_{BG,u}$	umgesetzter Brenngasmolenstrom	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$\dot{n}_{Luft,st}$	Stöchiometrischer Luftmolenstrom	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$P$	Leistung	W
$P_{el}$	Elektrische Leistung	W
$P_{el,brutto}$	Elektrische Brutto-Leistung	W
$P_{th}$	Thermische Leistung	W
$p$	Druck	bar
$p_{H_2}$	Wasserstoffpartialdruck	bar
$p_{H_2O(g)}$	Wasserdampfpartialdruck	bar
$p_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck	bar
$p_0$	Standarddruck	bar
$Q$	Wärmemenge	J
$Q_{Konduktion}$	Konduktionsenergie	J
$Q_{Konvektion}$	Konvektionsenergie	J
$Q_{Strahlung}$	Strahlungsenergie	J
$Q_{Stack}$	Erforderliche Wärmeenergie für Stack Erwärmung	J
$q$	Leistungsdichte	$\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$
$\dot{Q}_{ab}$	Abgeführter Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{BG,aus}$	Wärmestrom brenngasseitiger Auslass	W
$\dot{Q}_{BG,ein}$	Wärmestrom brenngasseitiger Einlass	W
$\dot{Q}_{Kühlung,Stack}$	Wärmestrom für Stackkühlung	W
$\dot{Q}_{Luft,aus}$	Wärmestrom luftseitiger Auslass	W
$\dot{Q}_{Luft,ein}$	Wärmestrom luftseitiger Einlass	W
$\dot{Q}_{Produkt}$	Wärmestrom Reaktionsprodukt	W
$\dot{Q}_{P,th}$	Thermische Leistung Zelle	W

## Symbolverzeichnis

---

$\dot{Q}_v$	Wärmeverlustleistung Stack	W
$\dot{Q}_{zu}$	Zugeführter Wärmestrom	W
$R$	Molare Gaskonstante	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$R_a$	Außenwiderstand galvanisches Element	$\Omega$
$R_E$	Elektrolytwiderstand	$\Omega$
$R_i$	Innenwiderstand galvanisches Element	$\Omega$
$\Delta S$	Molare Reaktionsentropie	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta \dot{S}$	Reaktionsentropiestrom	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{BG,aus}$	Temperatur Brenngas Stack-Austritt	$^{\circ}\text{C}$
$T_{BG,ein}$	Temperatur Brenngas Stack-Eintritt	$^{\circ}\text{C}$
$T_{exp}$	Experimentelle Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{GVH}$	Temperatur GVH	$^{\circ}\text{C}$
$T_{Luft,aus}$	Temperatur Luft Stack-Austritt	$^{\circ}\text{C}$
$T_{Luft,ein}$	Temperatur Luft Stack-Eintritt	$^{\circ}\text{C}$
$T_{LVH}$	Temperatur LVH	$^{\circ}\text{C}$
$T_{Produkt}$	Temperatur Reaktionsprodukt Stack-Austritt	$^{\circ}\text{C}$
$T_{sim}$	Simulierte Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{Stack}$	Temperatur Stack	$^{\circ}\text{C}$
$T_{Wand}$	Wandungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_1$	Untere Temperatur thermodynamischer Prozess	K
$T_3$	Obere Temperatur thermodynamischer Prozess	K
$t$	Zeit	s
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	K
$\Delta T_{Luft}$	Temperaturdifferenz Luft	K
$\Delta t$	Zeitdifferenz	s
$U$	Elektrische Spannung	V
$U_{Kl}$	Klemmenspannung, Zellspannung	V
$U_N$	Ruhespannung, Nernst-Spannung	V
$U_0$	Gleichgewichtsspannung	V
$U_0^H$	Thermoneutralspannung	V
$u_F$	Brenngasnutzung	-

---

$v_{gas}$	Strömungsgeschwindigkeit Gas	$m \cdot s^{-1}$
$\dot{V}_{BG}$	Brenngasvolumenstrom	$NI \cdot \text{min}^{-1}$
$\dot{V}_{H_2}$	Volumenstrom $H_2$	$NI \cdot \text{min}^{-1}$
$\dot{V}_{Luft}$	Luftvolumenstrom	$NI \cdot \text{min}^{-1}$
$\dot{V}_{N_2}$	Volumenstrom $N_2$	$NI \cdot \text{min}^{-1}$
$x$	Weg	mm
$y_{O_2}$	Sauerstoffvolumenanteil in Luft	-
$z_e$	Wertigkeit der Elektrodenreaktion	-

## **Abstract**

A lightweight solid oxide fuel cell (SOFC) stack is developed for the application as an auxiliary power unit (APU) for trucks. This system is meant to supply the driver's cabin of trucks with electricity during rest periods. Due to the high operating temperature of 750 °C and a required short startup time of the system, severe thermal requirements on the fuel cell unit must be fulfilled. An inhomogeneous temperature distribution inside the SOFC-Stack, combined with different thermal expansion coefficients of the used materials, leads to thermomechanical stresses which may destroy the stack.

The aim of this work is the experimental determination of the temperature distribution in consideration of the thermodynamic processes of the SOFC. The main focus lies on the identification of temperature gradients and transients as well as local maximum temperatures during thermo-cyclic operations.

To increase the thermo-cyclic stability of the SOFC-Stack, the temperature distribution within the stack needs to be known. Literature already describes first approaches for the experimental in-situ temperature determination of single SOFC-layers or whole laboratory-scale SOFC-Stacks. The temperature distribution of stacks is often calculated using computational fluid dynamic (CFD) models. These CFD-models are then validated by selected temperatures of solid materials or gas. The disadvantage of this method is that only the selected local values are validated. A detailed validation of the accordance between measured and simulated internal temperatures of a stack occurs only to a limited extend.

Due to these facts, in this work an in-situ measuring method is developed, which allows experimentally determining the local and temporal temperature changes as well as local maximum temperatures in the thermo-cyclic mode of operation of the SOFC-Stack. For reliable data concerning the temperature distribution during operation, a SOFC lightweight stack is instrumented with appropriate temperature sensors. The instrumented stack is tested under thermo-cyclic load on a specially developed test bench, which resembles a APU-operating system, and the temperature distribution within the stack is experimentally determined.

The experimental results are used to validate an existing CFD-model. The validation is based on the experimentally determined in-situ temperature data. The results of

this CFD simulation serve as important input value for an also existing finite element model for structural mechanical analysis.

The results of the experiments show that local temperature gradients occur. These cause thermomechanical stresses within the layers, which lead to a characteristic damage pattern. Two cases of damage can be distinguished. The analysis of the temperature distribution in the thermo-cycle operation showed, that especially during the starting phase the temperature gradients within the layers are at a maximum between the gas inlet and the cell. These induce high thermomechanical stresses into the components, which leads to a mechanical failure of the metal-ceramic-joint. During electrical load the temperature gradients are much lower than the gradients during starting phase, however at specific states of operation a temperature of 800 °C is reached, which is critical for the used Ag-braze. Depending on the current load and due to loss processes, heat is generated in the SOFC-Stack, which results in a local increase of temperature up to 900 °C. In combination with thermomechanical stresses, this leads to a damage in the area of the metal-ceramic joint. In this way, critical phases during the thermo-cyclic operation can be identified by the determined temporal and local changes of temperature. The results of the tests of the operation under electrical load were approximated in advance using an one-dimensional numerical model. Using a characteristic map measurement, points are determined that lead to a reliable operation of the stack, when temperature is kept below certain temperature thresholds.

Due to the identified temperature data, the stack-design can be optimized and materials can be advanced to increase the thermo-cyclic reliability of the SOFC lightweight stack. On system level an appropriate operation strategy for the SOFC-Stack can optimize the temperature distribution and therefore a thermomechanical relief of the stack. The identified parameters of operation, under consideration of the thermal maximum load of the used materials, serve as an important basis for the development of an appropriate operation strategy of the SOFC-Stack.

### **Kurzfassung**

Für die Bordstromversorgung von Lastkraftwagen wird ein Energieerzeuger auf Basis eines oxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFC) Leichtbau Stacks entwickelt. Dieses System soll die Fahrerkabine während den Standzeiten des Lastkraftwagens mit elektrischer Energie versorgen. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur von 750 °C und der erforderlichen kurzen Startzeit des Systems ergeben sich hohe thermische Anforderungen an die eingesetzte Brennstoffzelleneinheit. Eine inhomogene Temperaturverteilung im Inneren des oxidkeramischen Brennstoffzellen Stacks führt in Verbindung mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Werkstoffe zu thermomechanischen Spannungen, die einen Stack bis hin zur Zerstörung schädigen können.

Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle Bestimmung der Temperaturverteilung unter Berücksichtigung der thermodynamischen Prozesse der SOFC. Der Schwerpunkt liegt auf der Identifikation von Temperaturgradienten und -transienten sowie lokalen maximalen Temperaturen im thermozyklischen Betrieb. Für eine Steigerung der thermozyklischen Beständigkeit muss die Temperaturverteilung im SOFC-Stack bekannt sein. In der Literatur finden sich bereits erste Ansätze zur experimentellen in-situ Temperaturbestimmung auf SOFC Einzelebenen oder Stacks im Labormaßstab. Die Temperaturverteilung von Stacks wird zudem häufig mit Hilfe von Strömungsmodellen berechnet. Die Validierung der Strömungsmodelle erfolgt anhand ausgewählter Festkörper- und Gastemperaturen. Diese Methode birgt den Nachteil, dass nur eine Validierung dieser einzelnen Werte erfolgt. Eine detaillierte Überprüfung der Übereinstimmung von Realität und Modell der Kerntemperaturen eines Stacks erfolgt dabei nur bedingt.

Vor diesem Hintergrund wird in dieser Arbeit eine in-situ Messmethode entwickelt, die es erlaubt, örtliche und zeitliche Temperaturänderungen sowie lokale Temperaturmaxima im thermozyklischen Stackbetrieb experimentell zu bestimmen. Für belastbare Ergebnisse hinsichtlich der im Betrieb auftretenden Temperaturverteilung ist die Instrumentierung eines SOFC Leichtbau Stacks mit entsprechenden Temperatursensoren erfolgt. Der instrumentierte Stack wird auf einem speziell entwickelten systemnahen Teststand thermozyklisch belastet und die Temperaturverteilung im Stack experimentell bestimmt.



Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse wird ein bestehendes Strömungsmodell validiert. Die Validierung erfolgt dabei anhand der experimentell ermittelten in-situ Temperaturdaten. Die Ergebnisse der Simulation dienen als wichtige Eingangsgröße für ein ebenfalls vorhandenes Finite-Elemente-Methode Modell zur strukturmechanischen Analyse.

Die Ergebnisse zeigen, dass lokal Temperaturgradienten auftreten. Diese induzieren thermomechanische Spannungen in den Ebenen, welche zu einem charakteristischen Schadensbild führen. Dabei können zwei Schädigungsfälle unterschieden werden. Untersuchungen der Temperaturverteilung im thermozyklischen Betrieb haben gezeigt, dass insbesondere in der Startphase die Temperaturgradienten in den Ebenen zwischen dem Einströmbereich und der Zelle am höchsten sind. Diese induzieren hohe thermomechanische Spannungen in die Bauteile, welche ein mechanisches Versagen der Metall-Keramik-Fügung nach sich führen. Im elektrischen Lastfall liegen die Temperaturgradienten zwar deutlich unter denen in der Startphase, jedoch werden bei bestimmten Betriebspunkten ein für das eingesetzte Ag-Lot kritischer Temperaturwert von 800 °C erreicht. In Abhängigkeit der Strombelastung entsteht aufgrund von Verlustprozessen Wärme im SOFC-Stack, was zu lokalen Temperaturen von über 900 °C führt. In Kombination mit thermomechanischen Spannungen kommt es ebenfalls zu einer Schädigung im Bereich der Metall-Keramik-Fügung. Anhand der zeitlich und örtlich bestimmten Temperaturänderungen können so kritische Phasen im thermozyklischen Betrieb identifiziert werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Lastfalls werden im Vorfeld durch ein eindimensionales numerisches Modell näherungsweise bestimmt. Mit Hilfe einer Kennfeldmessung wurden Leistungspunkte ermittelt, die unter Einhaltung von Temperaturgrenzwerten einen für den Stack sicheren Betrieb ermöglichen.

Anhand der gewonnenen Temperaturdaten ist eine konstruktive Optimierung des Stack-Designs sowie die Weiterentwicklung von Werkstoffen zur Steigerung der thermozyklischen Beständigkeit des Leichtbau Stacks realisierbar. Auf Systemebene kann mit einer entsprechenden Betriebsstrategie die Temperaturverteilung optimiert und somit eine thermomechanische Entlastung des Stacks erreicht werden. Die, unter Berücksichtigung der thermischen Belastungsgrenzen der eingesetzten Werkstoffe, identifizierten Betriebsparameter dienen dabei als wichtige Ausgangsbasis für die Entwicklung einer entsprechenden Betriebsstrategie.



## 1 Einleitung

Nachrichten über Umweltkatastrophen, bedingt durch einen möglicherweise durch den Menschen verursachten Klimawandel, heizen die aktuelle Energiedebatte an. Die Angst vor einem Klimawandel und dessen Folgen nimmt zu. Dabei wird der Erzeugung von Treibhausgasen, als Ursache für einen globalen Temperaturanstieg, den größten Einfluss zugeschrieben. Industrieländer wie China (23,7 %), Nordamerika (21,3 %) und Europa (13 %) stellten im Jahr 2009 den größten Anteil an CO<sub>2</sub>-Emissionen aus fossilen Energieträgern [1] dar. Der CO<sub>2</sub>-Ausstoß erreichte im Jahr 2012 ein neues Rekordhoch und beträgt laut einer Studie der Internationalen Energie-Agentur (IEA) 31,6 Gigatonnen [2]. Bereits 1997 gab es internationale politische Bestrebungen, um verbindliche Ziele zur Regulierung des Ausstoßes von klimaschädlichen Treibhausgasen zu vereinbaren. Das nach dem Ort der Konferenz benannte Kyoto-Protokoll trat 2005 erstmalig in Kraft und wurde bis 2011 von insgesamt 193 Staaten ratifiziert [3].

Laut einer Studie der United States Environmental Protection Agency (EPA), beträgt der jährliche CO<sub>2</sub>-Ausstoß von im Stillstand betriebenen LKW-Motoren ca. 21,7 Millionen Tonnen [2, 4]. Um die Schadstoffemissionen, die durch den Betrieb des LKW-Motors im Leerlauf (engl. Idling) entstehen, zu reduzieren, haben im Jahre 2002 einige Bundestaaten der USA die sogenannten „Anti-Idling Regulations“ erlassen. In bisher 31 der insgesamt 52 US-Bundestaaten ist der Betrieb von LKW-Motoren im Stillstand des Fahrzeugs verboten [4]. Dieses Gesetz ist daher ein wichtiger Grundstein für die Markteinführung alternativer Stromerzeuger zur mobilen Bordstromversorgung (engl. auxiliary power unit, APU). Basierend auf den Angaben zur Kraftstoffeinsparung bei APU-Systemen kann ein Einsparpotential von mehr als 8,6 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub> prognostiziert werden [63]. Der Einsatz dieser APU-Systeme mit kommerziellen Dieselkraftstoff betriebenen Verbrennungsmotoren ist Stand der Technik und wird für die elektrische Energieerzeugung während des Stillstands eingesetzt. Die Senkung des Kraftstoffverbrauchs und des Kohlendioxidausstoßes stellt dabei das wichtigste Ziel dar und kann über eine Steigerung des Wirkungsgrades erreicht werden. Eine alternative Technologie mit hohem erzielbaren Wirkungsgrad, und somit einer effizienten Energiewandlung, stellt die Brennstoffzelle dar. Durch eine direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie sind mittels der

Brennstoffzellentechnologie theoretische Wirkungsgrade von bis zu 65 % möglich [5, 6]. Dabei reichen die Anwendungsmöglichkeiten vom stationären Einsatzbereich in dezentralen Kraftwerken bis hin zum Einsatz auf Schiffen und Flugzeugen zur autonomen elektrischen Energieerzeugung.

### 1.1 Motivation und Hintergrund der Arbeit

Aufgrund der hohen Betriebstemperatur der SOFC zwischen 750 °C und 1000 °C können verhältnismäßig hohe Kohlenstoffanteile im Brenngas toleriert werden. Dies ermöglicht die interne Reformierung durch partielle und direkte Oxidation und damit die Verstromung von Kohlenwasserstoffen (bspw. Diesel oder Erdgas) und führt zu einer hohen Toleranz der Elektroden gegenüber CO [5]. Die Fähigkeit der direkten Kohlenwasserstoffverstromung macht die SOFC so als Energieerzeuger in einem APU-System interessant, da die bestehende Infrastruktur zur Kraftstoffversorgung genutzt werden kann. Der prognostizierte Dieserverbrauch der SOFC-APU liegt ca. 80 % unter dem Verbrauch des Antriebsaggregats eines LKWs und ca. 15 % unter dem Verbrauch eines Dieselerzeugers [7]. Seit 2008 ist die ElringKlinger AG in einem Konsortium aus Industrie und Forschung im Rahmen eines vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderten Projektes (ENSA II) an der Entwicklung eines SOFC-APU-Systems beteiligt [8]. Der Fokus der ElringKlinger AG liegt auf der Entwicklung eines planaren SOFC-Leichtbaustacks für die mobile Anwendung.

Das spezifische Nutzungsprofil eines APU-Systems beinhaltet häufige Systemstarts von Umgebungstemperatur auf eine erforderliche Betriebstemperatur von ca. 750 °C des SOFC-Stacks. Dabei muss das System nach einer möglichst kurzen Startzeit in der Lage sein, Strom zur Verfügung zu stellen. Die erforderliche kurze Startzeit führt zu einer hohen Aufheizrate und stellt so einen lebensdauerlimitierenden Faktor des SOFC-Stacks dar. Systemtests haben gezeigt, dass die eingesetzten SOFC-Stacks vor Erreichen der erforderlichen Lebensdauer, aufgrund von thermisch induzierten mechanischen Spannungen im Fügebereich der Bauteilebenen, versagen [9]. Diese werden maßgeblich von der örtlichen Temperaturverteilung bzw. von der zeitlichen Temperaturänderung im SOFC-Stack beeinflusst. Aufgrund der anwendungsspezifischen Anforderungen an den SOFC-Stack stellen sich Schädigungsmechanismen ein, die es durch die gezielte Entwicklung von Lösungsansätzen zu vermeiden gilt. Eine thermomechanische Entlastung des SOFC-Stacks kann im Wesentlichen durch

konstruktive Maßnahmen, Werkstoffentwicklung oder über eine Betriebsstrategie erreicht werden. Für die gezielte Entwicklung von Lösungsansätzen ist dabei die Betrachtung der Systemintegration unumgänglich.

## 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung einer Temperaturverteilung eines SOFC-Stacks, unter Berücksichtigung der thermodynamischen Prozesse, im thermozyklischen Betrieb. Der Schwerpunkt liegt auf der thermischen Charakterisierung der Startphase sowie der Charakterisierung thermodynamischer Prozesse im Betrieb. Dabei sollen gezielt zeitliche und örtliche Temperaturänderungen, sowie für die eingesetzten Werkstoffe kritische Temperaturwerte oberhalb der Werkstoffbelastung, ermittelt werden. Die Kenntnis über die Temperaturverteilung in einem SOFC-Stack unter den in einem APU-System vorherrschenden Bedingungen stellt dabei eine wichtige Ausgangsbasis für die Entwicklung gezielter Lösungsansätze zur thermomechanischen Entlastung des SOFC-Stacks im thermozyklischen Betrieb dar.

In dieser Arbeit soll mit Hilfe experimentell bestimmter und simulierter Daten die Temperaturverteilung des SOFC-Stacks unter systemnahen Bedingungen bestimmt werden. Hierfür wird ein bestehendes CFD-Modell eines SOFC-Stacks zur Strömungs- und Temperaturberechnung genutzt. Die für die Simulation erforderlichen Parametersätze werden aus experimentell ermittelten Daten gewonnen. Darüber hinaus soll ein als thermodynamisches offenes System definiertes numerisches Gleichungsmodell aufgestellt werden. Mit Hilfe dieses Modells soll eine Betrachtung thermischer Vorgänge in der Start- und Lastphase ermöglicht werden. Zudem ist es für eine spätere Erstellung der Parametersätze für die CFD-Simulation wichtig. Die Validierung des CFD-Modells erfolgt durch Vergleich mit ausgewählten Temperaturdaten der experimentell bestimmten Temperaturdaten im thermozyklischen Betrieb des SOFC-Stacks. Die Entwicklung einer Methode zur in-situ Messung von Temperaturen in einem planaren SOFC-Stack sowie der Aufbau eines systemnahen Teststands ist dabei ein elementarer Bestandteil dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit dient als wichtige Ausgangsbasis für die Entwicklung von Lösungsansätzen und soll Ergebnisse liefern, die für eine sichere Betriebsführung des SOFC-Stacks unter Berücksichtigung der spezifischen Werkstoffgrenzen genutzt werden kann.

## 2 Grundlagen

Energie kann nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik nicht erzeugt oder vernichtet, sondern nur in andere Energieformen umgewandelt werden. Hierbei kann die Energiewandlung über verschiedene Arten erfolgen [10]. Die häufigste Art der Erzeugung von Elektrizität ist die indirekte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie mittels thermomechanischer Wandler (Abb. 2-1).

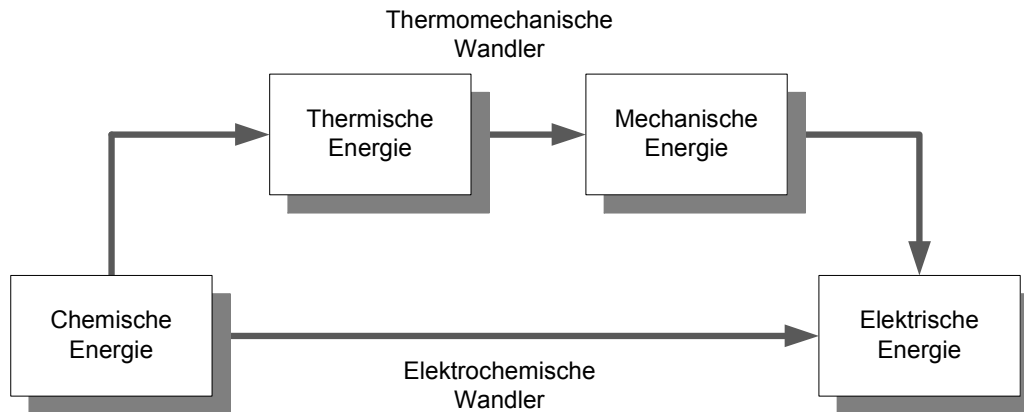


Abb. 2-1 Formen der Energieumwandlung [10]

Solche Wandler finden sich in großer Anzahl in unserem Alltag. Hierzu zählen Wärmekraftmaschinen (WKM) wie bspw. der Otto-Motor sowie Dampf- und Gasturbinen [11]. Diese auf Wärme basierende Form der Umwandlung erfolgt in einem Kreisprozess und wird mit dem Carnot'schen Wirkungsgrad beschrieben. Der Carnot-Prozess beschreibt den reversiblen Kreisprozess thermischer Maschinen. Dieser arbeitet zwischen zwei Isentropen und zwei Isothermen, wobei der Wärmetransfer bei konstanten Temperaturen abläuft [12]. Über die Entropiestromdifferenz  $\Delta\dot{S}$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_3 - T_1$ , welche dem zugeführten Wärmestrom  $\dot{Q}_{zu}$  und dem abgeführten Wärmestrom  $\dot{Q}_{ab}$  entsprechen, kann folgende Beziehung aufgestellt werden (Gl. 2-1) [11–13].

$$-P = \left(1 - \frac{T_1}{T_3}\right) \cdot \dot{Q}_{zu} \quad 2-1$$

Mit der allgemeinen Definition des thermodynamischen Wirkungsgrades aus Gl. 2-2 [11, 13]

$$\eta_{th} = \frac{-P}{\dot{Q}_{zu}} = 1 + \frac{\dot{Q}_{ab}}{\dot{Q}_{zu}} \quad 2-2$$

ergibt sich durch Einsetzen der Gl. 2-1 der Wirkungsgrad des reversiblen Carnot-Prozesses (Gl. 2-3) [12, 13].

$$\eta_c = \eta_{th} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \quad 2-3$$

Der Carnot'schen Wirkungsgrades, auch Carnot-Faktor  $\eta_c$  genannt, ist ausschließlich von den Prozesstemperaturen abhängig und beschreibt den höchstmöglichen thermischen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine (Gl. 2-3) und kann mit dem thermodynamischen Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  gleich gesetzt werden. Er wird von der oberen Temperatur  $T_3$  und der unteren Temperatur  $T_1$  eines Prozesses bestimmt.  $T_3$  wird durch die mechanische und thermische Belastbarkeit der Bauteile begrenzt. Die Absenkung von  $T_1$  ist durch die Umgebungstemperatur limitiert [12]. Zur Erzeugung von Elektrizität mit Hilfe von WKM kommt neben dem Carnot-Wirkungsgrad noch der Wirkungsgrad der Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie im Generator zum Tragen.

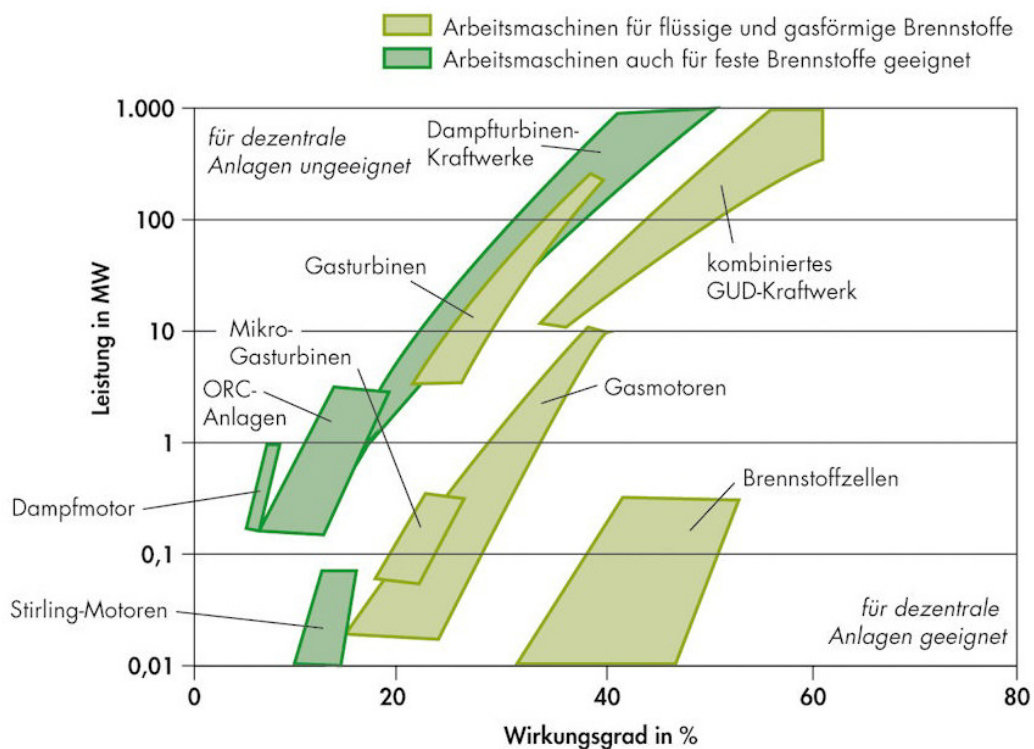
Für die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie werden elektrochemische Wandler eingesetzt. Sie basieren auf dem Prinzip der galvanischen Zelle und erreichen eine deutlich effizientere Energiewandlung als ein Carnot-Prozess, da die Umwandlung direkt erfolgt (Abb. 2-1) [14]. Diese Art der Energiewandlung unterliegt folglich keinen Verlusten durch Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie. Sie ist über das thermodynamische Potential, der Gibbs-Helmholtzsche Gleichung, definiert [12, 15].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2-4$$

Das Verhältnis von maximaler Nutzarbeit der molaren freien Enthalpie  $\Delta G$  zur molaren Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  der Zellreaktion gibt den idealen thermodynamischen Wirkungsgrad einer galvanischen Zelle an [15].

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad 2-5$$

In Abhängigkeit des Vorzeichens der Reaktionsentropie  $\Delta S$  kann der thermodynamische Wirkungsgrad eines offenen Systems theoretisch  $> 1$  sein. Eine Gegenüberstellung der realen Wirkungsgrade verschiedener Stromerzeuger zeigt Abb. 2-2. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen in einem Leistungsbereich  $< 1$  MW deutlich über dem Wirkungsgrad konventioneller Energieerzeuger liegt. Bei elektrischen Leistungen  $> 1$  MW liegt der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen gleichauf mit dem Wirkungsgrad von Brennstoffzellen bzw. kann diesen übertreffen. Dies ist auf die Betriebstemperatur zurückzuführen (Gl. 2-3).



**Abb. 2-2 reale Wirkungsgrade verschiedener elektrischer Energieerzeuger [16]**

Eine detaillierte Funktionsbeschreibung elektrochemischer Wandler sowie eine Beschreibung potentieller Verlustmechanismen der oxidkeramischen-Brennstoffzelle erfolgt in den nachstehenden Kapiteln.

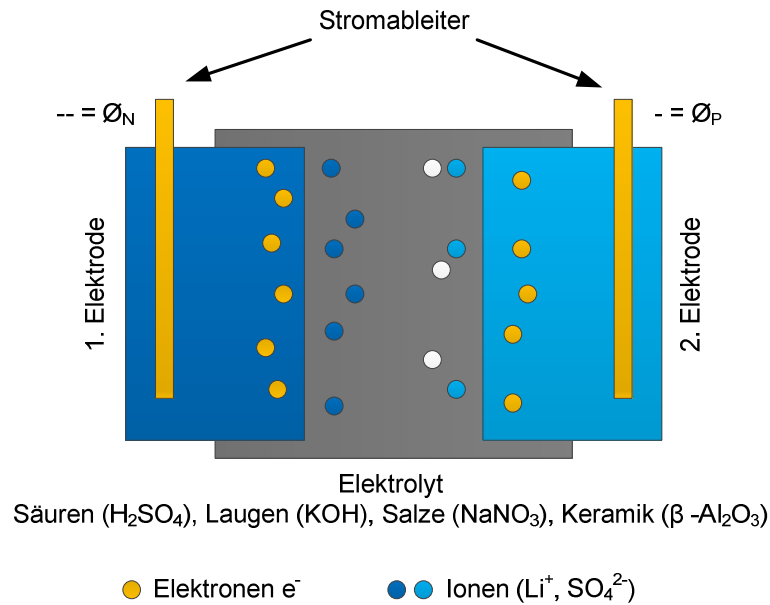


## 2.1 Technologien zur elektrochemischen Energiespeicherung und -wandlung

Mit dem Beginn der naturwissenschaftlichen Untersuchungen im 17. Jahrhundert begann auch die Geschichte der elektrochemischen Wandler. Im Jahre 1780 erlangte der italienische Arzt Luigi Galvani (\* 9. September 1737 - † 4. Dezember 1798) erste elektrochemische Erkenntnisse durch Versuche mit Tierpräparaten [17]. Bei seinen eher zufälligen Versuchen mit Froschschenkeln entdeckte er, den nach ihm benannten Galvanismus. Durch die Verbindung des Froschschenkels mit zwei verschiedenen Metallen entstand ein Stromkreis, der Muskelkontraktionen auslöste. Diesen Effekt deutete Galvani jedoch fälschlicher Weise als „animalische Elektrizität“ [17]. Der deutsche Physiologe Emil du Bois-Reymond (\* 7. November 1818 - † 26. Dezember 1896) berichtete im 1. Band *Untersuchungen über tierische Elektrizität* [18] über die Entdeckungen Galvanis. Wenige Jahre später erkannte der Italiener Alessandro Volta (\* 18. Februar 1745 - † 5. März 1827), dass diese Versuchsanordnung eine elektrochemische Zelle darstellte [19]. Der Froschschenkel bildet, aufgrund seines Wassergehalts, den Elektrolyten und den beiden Metallen als Elektroden, ein einfaches galvanisches Element.

In ihrer einfachen Form bestehen elektrochemische Zellen aus einem ionenleitenden Elektrolyten und zwei Elektroden (Abb. 2-3) [20, 21]. Die Prozesse der elektrochemischen Oxidation und Reduktion laufen durch den Ionenleiter räumlich getrennt ab. Für den Ionenaustausch ist die Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden maßgebend. Die Kombination dieser Werkstoffe bestimmt die Leistungsfähigkeit eines galvanischen Elements. Die Entladung eines galvanischen Elements erfolgt in zwei räumlich getrennten elektrochemischen Teilschritten (Elektrodenreaktion). Dies entspricht immer dem Ablauf einer chemischen Reaktion [15].

Die Potentiale der Elektroden werden durch die bei der Redoxreaktion freigesetzten bzw. aufgenommenen Elektronen bestimmt. Die Kraft, die den Austausch von Elektrodenmaterial mit dem Elektrolyten antreibt, ist materialabhängig und wird elektromotorische Kraft (EMK) genannt. Das Gleichgewichtspotential der Elektroden wird durch die Art der Redoxpartner bestimmt. Je höher die EMK ist, desto mehr Ionen entstehen und desto negativer wird das Elektrodenpotential. Dies führt zu einem Spannungsunterschied, welcher über die Stromableiter der Elektroden messbar ist [15, 20].



**Abb. 2-3 Schema eines elektrochemischen Elements [20]**

In der Zelle bildet sich zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt eine Gleichgewichts-Galvanispannung aus. Die im Elektrolyt in den Konzentrationen  $c_{ox}$  und  $c_{red}$  enthaltenen Spezies gehen durch die Elektronenabgabe bzw. -aufnahme ineinander über und bilden sogenannte Redox-Paare. Wenn mit  $c_{ox}$  der oxidierte Zustand und  $c_{red}$  der reduzierte Zustand bezeichnet wird, lautet die Elektrodenreaktion vereinfacht [15]



Die Wertigkeit der Elektrodenreaktion wird mit  $z_e$  angegeben. Die maximal erreichbare elektrische Arbeit  $z_e F U_0$  bei einer Reaktion ist mit  $\Delta G$ , der maximalen Nutzarbeit gleich zu setzen. So gilt nach Gl. (2-4) für  $z_e F U_0$  bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  [15]

$$-z_e F U_0 = \Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} - T \Delta S_{p,T} \quad 2-7$$

Bei spontan ablaufenden exothermen Reaktionen ergibt sich für  $z_e F U_0$  ein negativer Wert. Über die molare freie Enthalpie  $\Delta G$  wird die Gleichgewichtsspannung  $U_0$  einer chemischen Reaktion berechnet [15].

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{z_e F} \quad 2-8$$

Mit der molaren Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  kann die Thermoneutralspannung  $U_0^H$  bestimmt werden [15].

$$U_0^H = -\frac{\Delta H}{z_e F} \quad 2-9$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares ergibt die Ruhespannung  $U_N$  und wird durch die sogenannte Nernst-Gleichung beschrieben (2-10) [15].

$$U_N = U_0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad 2-10$$

Der Nernst-Faktor  $\frac{RT}{z_e F} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$  setzt sich aus der molaren Gaskonstante  $R$ , der absoluten Temperatur  $T$  und der Faraday-Konstante  $F$  zusammen und gibt an, wie sich das Potential einer Elektrode ändert, wenn die Konzentration eines gelösten Redoxpartners geändert wird. Aus Gl. (2-7) lässt sich ableiten, dass mit abnehmender Reaktionsentropie  $\Delta S < 0$  und zunehmender Temperatur die Klemmenspannung  $U_{KL}$  sinkt. In der Theorie entspricht im unbelasteten Zustand die Klemmenspannung  $U_{KL}$  eines galvanischen Elements der Thermoneutralspannung  $U_0^H$ . In der Praxis weichen diese jedoch aufgrund von Verlustmechanismen voneinander ab. Wenn es durch die elektrische Belastung eines galvanischen Elements zum Stromfluss kommt, sinkt die Klemmenspannung (Abb. 2-4) [15].

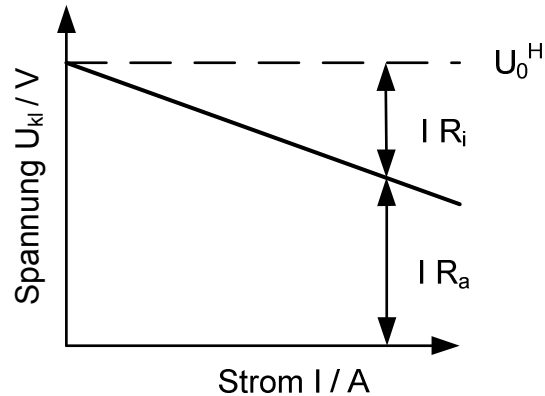


Abb. 2-4 U-I Verlauf eines galvanischen Elements [15]

Damit ist  $U_{Kl}$  die Summe der Spannungsabfälle über den Innenwiderstand  $R_i$  des Elements und den Außenwiderstand  $R_a$ . Mit zunehmendem Strom nimmt der Innenwiderstand  $R_i$  des Elements zu [15].

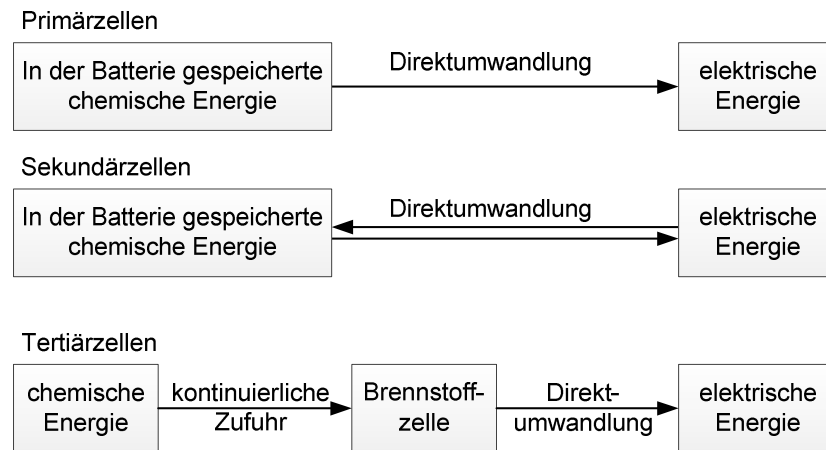
$$U_0^H = I \cdot R_i + I \cdot R_a \quad 2-11$$

$$U_{Kl} = U_0^H - I \cdot R_i \quad 2-12$$

Für den thermodynamischen Wirkungsgrad aus Gl. (2-5) ergibt sich mit Gl. (2-8) und Gl. (2-9) nachstehende Beziehung [15]:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-z_e F U_0}{-z_e F U_0^H} = \frac{U_0}{U_0^H} \quad 2-13$$

Der tatsächlich erreichbare Wirkungsgrad eines galvanischen Elementes ist, wie bereits beschrieben, von den eingesetzten Werkstoffen, Elektrolyten und Verlusteffekten abhängig. Zudem ist dieser auch von der Art der elektrochemischen Zelle abhängig. Elektrochemische Wandler lassen sich in Primär-, Sekundär- und Tertiärzellen gliedern (Abb. 2-5) [21, 22].



**Abb. 2-5 Kategorien elektrochemischer Zellen [21]**

Bei den Primär- und Sekundärzellen erfolgt, wie bereits genannt, die Umwandlung direkt von chemischer Energie in elektrische Energie, wobei die Energie in der Zelle gespeichert wird. Bei Tertiärzellen werden die Reaktionspartner kontinuierlich zugeführt und nicht in der Zelle gespeichert.

#### *Primärzellen (Batterien)*

- irreversible elektrochemische Prozesse
- verwendete Edukte werden verbraucht, eine Rückgewinnung in der Zelle ist nicht möglich

#### *Sekundärzellen (Akkumulatoren)*

- reversible elektrochemische Prozesse
- Regenerierung der Zelle durch Einspeisung eines elektrischen Stroms

#### *Tertiärzellen (Brennstoffzellen)*

- kontinuierliche Zu- und Abführung der Reaktionspartner
- keine Veränderung der elektrochemischen aktiven Komponenten

In der Gruppe der galvanischen Elemente haben die Tertiärzellen einen besonderen Stellenwert, da diese keiner kapazitiven Grenze unterliegen, sondern die chemische Energie konstant zugeführt wird. Die verschiedenen Technologien werden nachstehend detaillierter betrachtet.

2.1.1 Batterietechnologie als Energiespeicher

Beim Laden einer Sekundärzelle wird der in Kapitel 2.1 beschriebene Prozess umgekehrt und elektrische Energie wird in chemische Energie umgesetzt. Kathode und Anode werden durch einen möglichst idealen ionenleitenden Elektrolyten getrennt. Bei der Entladung werden an der Grenzfläche der Anode zum Elektrolyten Elektronen freigesetzt. Diese fließen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode und verrichten elektrische Arbeit. Die äquivalente positive bzw. negative Ionenzahl fließt durch den Elektrolyten und wird an den Elektroden umgesetzt. Dabei wird das Anodenmaterial  $M_A$  oxidiert, das Kathodenmaterial  $M_K$  reduziert und die Reaktionsprodukte verbleiben in der Zelle (Abb. 2-6) [21, 23–26].

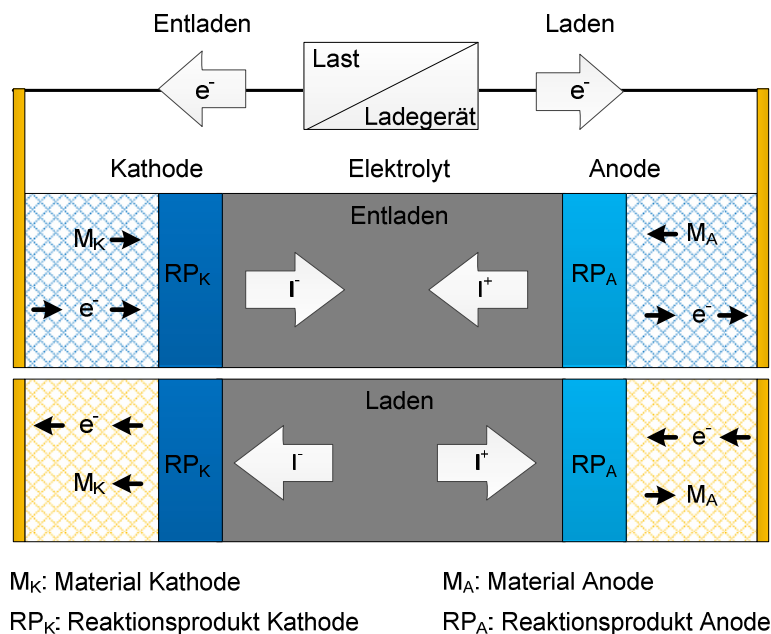


Abb. 2-6 Funktionsprinzip Batterie [21]

Durch das Aufprägen einer externen Spannung wird ein Stromfluss in umgekehrter Richtung induziert und führt zu einer Ladung von Sekundärzellen. Beim Laden muss die Benennung der Elektroden beachtet werden, da die Bezeichnung der Anode und der Kathode über die Stromrichtung erfolgt. Die Reaktionspartner werden in ihren Zustand vor der Entladung zurück versetzt. Dadurch kann der Entladevorgang erneut stattfinden. Die Höhe der Verluste hängt auch vom Ladezustand der Zelle ab. Die elektrische Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Anteile der Reaktionsprodukte und Ausgangsstoffe am Elektrolyten und Elektrodenmaterial ändern

sich durch die Reaktionen (Abb. 2-6). Der Batterietyp wird durch die eingesetzten Elektrolyten- und Elektrodenmaterialien und die dadurch erreichbare Energiedichte festgelegt. Die Zellreaktion beschreibt die elektrochemische Reaktion. Abhängig vom Ladezustand der Zelle ist das Gleichgewicht nach rechts oder links verschoben [21].

Zu der Gruppe der Niedertemperatur-Batterien zählen Blei-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metall-Hydrid- und Zink-Brom-Batterien. Die Nickel-Metall-Hydrid-Batterie (NiMH) ist eine Weiterentwicklung der Nickel-Cadmium-Batterie (NiCd) mit dem Ziel, das giftige Cadmium zu ersetzen [23]. Al-Luft- und Zn-Luft-Batterien zählen ebenfalls zu den Niedertemperatur-Batterien und bieten hohe Energiedichten, was für einen Einsatz in Elektrofahrzeugen spricht. Natrium-Nickel-Chlorid-Batterien ( $\text{NaNiCl}_2$ ) besitzen hohe Arbeitstemperaturen (270 - 350 °C) welche sich negativ auf die Prozessführung auswirken und die Lebensdauer aufgrund thermomechanischer Belastungen deutlich reduzieren. Redox-Flow-Batterien zählen auch zur Klasse der Sekundärzellen, arbeiten aber nach dem Prinzip einer reversiblen Brennstoffzelle. Das System besteht aus zwei Tanks, in denen die Reaktionspartner in gelöster Form vorliegen, und einem zentralen Zellstapel (Stack). Die Elektrolytflüssigkeiten und die gelösten Ionen unterschiedlicher Oxidationsstufen zirkulieren in zwei getrennten Kreisläufen und werden dem Stack zugeführt. Im Stack finden Lade- und Entladereaktionen statt, ohne die Zellen zu verändern [23]. Sekundärbatterien mit Lithium-Elektroden wie Li-Ionen- und Li-Polymer-Batterien besitzen aufgrund der geringen spezifischen Dichte von Lithium vergleichsweise hohe Energiedichten. Jedoch ergeben sich gewichts- und keine volumenspezifische Vorteile. Der größte Unterschied bei den Li-Ionen-Batterietechnologien ergibt sich aus der Materialzusammensetzung der Elektroden. Die Skalierung der Energie- und Leistungsdichte erfolgt über die Beschichtungsdicke der Elektroden. Die Materialien der Kathoden können unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und durch die Werkstoffkombination sollen die spezifischen Vorteile gekoppelt werden. Die Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Batterie (Li-NMC) und Elektroden aus Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium (Li-NCA) sind Resultate dieser Entwicklung. Für den Einsatz in Fahrzeugen wird an der Entwicklung von Kathoden auf Eisenphosphatbasis (LFP) gearbeitet [27–29].

### 2.1.2 Brennstoffzellentechnologie als Energiewandler

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde von dem Schweizer Christian Friedrich Schönbein entdeckt [30]. Er war von 1829 bis 1868 Professor an der Universität Basel. Dort führte er im Jahr 1837 Versuche durch, bei denen er aus der elektrochemischen Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff an Platinelektroden Elektrizität erzeugte. Seine Beobachtungen deutete er als Polarisierungseffekt [10]. Aufgrund der Entdeckung von Schönbein erkannte der in Swansea (Wales) geborene Jurist und Physiker Sir William Robert Grove (\* Juli 1811 - † August 1896) in diesem Prozess 1839 die Umkehrung der Elektrolyse [31]. Er erkannte ebenfalls das Potential zur Erzeugung elektrischer Energie. Grove konstruierte den ersten funktionsfähigen Prototypen einer Brennstoffzelle (Abb. 2-7). Dieser Prototyp bestand aus zwei Platin-Elektroden, die jeweils von einem Gaszylinder umschlossen waren. In einem Glaszylinder befand sich  $H_2$ , in einem anderen  $O_2$ . Beide Elektroden tauchten in verdünnte Schwefelsäure ein, die als Elektrolyt diente und die elektrische Verbindung herstellte. An den Elektroden konnte eine Spannung abgegriffen werden. Da diese aber ein geringes Potential aufwies, schaltete Grove mehrere Zellen in Reihe um eine höhere Spannung zu erzielen. Somit war es Grove im Labor gelungen eine funktionsfähige Brennstoffzelle herzustellen [31].

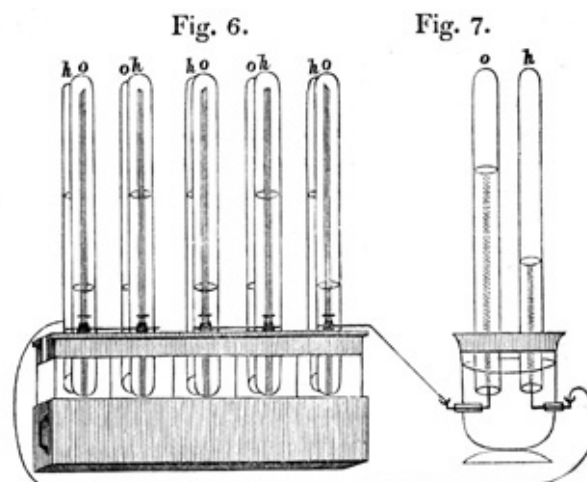


Abb. 2-7 Zeichnung von William Groves Brennstoffzelle [31]

Aus technischen sowie werkstoffspezifischen Gründen war eine praktische Nutzung jedoch noch nicht möglich. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts entdeckte Werner von Siemens das elektrodynamische Prinzip der Stromerzeugung mittels des Dynamos,



was die Idee der Brennstoffzelle zunächst in Vergessenheit geraten ließ [10, 32]. Weiterführende Forschungsarbeiten gab es erst in den 1960er Jahren im Zuge der Raumfahrt. Später machte auch das Militär von der Brennstoffzellentechnologie Gebrauch und nutzte sie unter anderem für den emissionslosen und geräuschfreien Antrieb von Elektromotoren in U-Booten [33]. Die damaligen Systeme waren sehr teuer und der Markt nicht groß genug um einen kommerziellen Durchbruch der Brennstoffzelle zu ermöglichen. Die Entwicklungsarbeiten wurden erst in den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts intensiviert. Insbesondere in den letzten Jahren hat das Interesse, aufgrund steigender Energiebedarfe und Verknappungen fossiler Rohstoffe, an der Brennstoffzellentechnologie sprunghaft zugenommen [33].

Brennstoffzellen werden nach ihrer Betriebstemperatur und der Art des Elektrolyten klassifiziert. Es werden wässrige, alkalische oder phosphorsaure Elektrolyte, Polymermembranelektrolyte sowie Systeme mit Schmelzkarbonat- oder oxidkeramischen Elektrolyten unterschieden. Je nach Betriebstemperaturbereich werden diese in Nieder- (bis 200 °C), Mittel- (200 - 600 °C) und Hochtemperatursysteme (ab 600 °C) eingeteilt (Abb. 2-8).

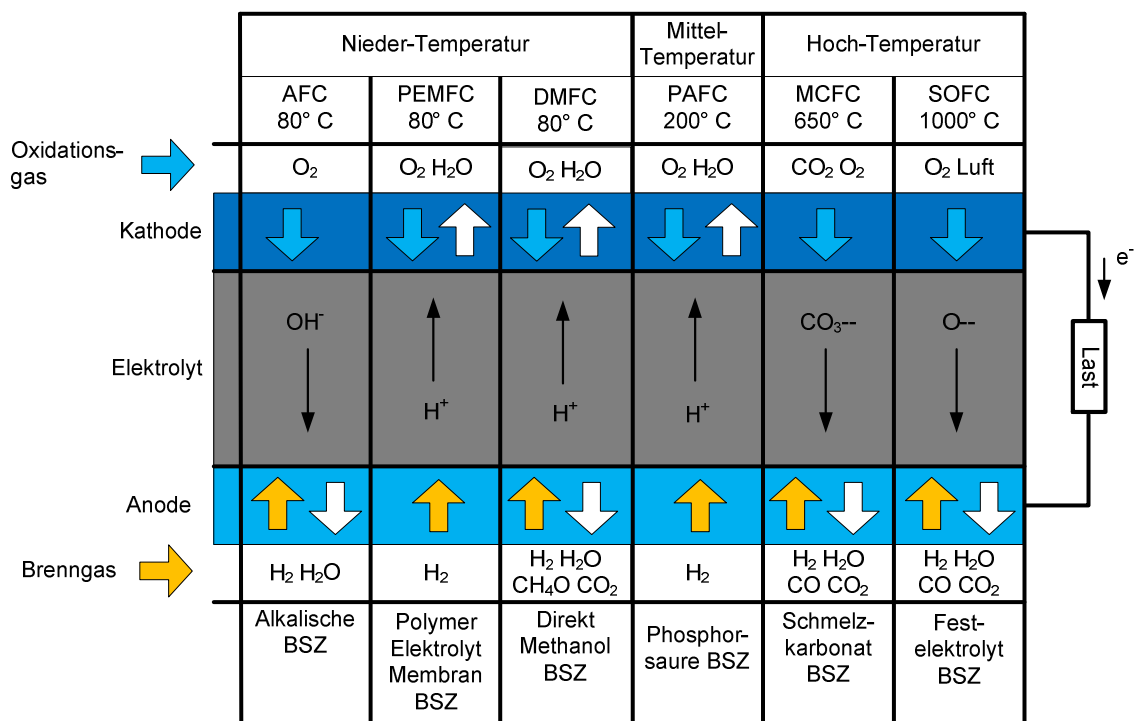


Abb. 2-8 Übersicht Brennstoffzellentypen [21]

Bei höherer Temperatur besteht zunehmend die Möglichkeit, ohne den Umweg der Wasserstofferzeugung, Strom direkt aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffverbindungen zu gewinnen [6, 32]. Mit der Temperatur steigen jedoch auch die Werkstoffanforderungen aufgrund von thermischen und thermomechanischen Belastungen sowie Korrosionseffekten. Die Energieumwandlung in Brennstoffzellen kann auf zwei Arten erfolgen. Bei Brennstoffzellen mit interner Reformierung wird die chemische Energie, bspw. durch Oxidation von  $H_2$ , direkt in der Zelle in elektrische Energie umgewandelt. Brennstoffzellen, die nicht in der Lage sind Brennstoff intern zu reformieren, benötigen einen externen Reformierungsprozess. Dies erfolgt über einen vorgelagerten katalytischen Umwandlungsprozess. Hierbei wird flüssiger Brennstoff, bspw. Diesel, zu einem u.a.  $H_2 / H_2O$ - und  $CO / CO_2$ -haltigen Gas reformiert, welches dann in der Brennstoffzelle verstromt wird [5]. Es gibt keine universelle Brennstoffzelle für alle Anwendungen. Vielmehr besitzt jeder Brennstoffzellentyp spezifische Eigenschaften, die sich mit denen anderer Typen überschneiden können. Einsatz und Anwendung werden unter anderem durch das zu verwendende Brenngas bestimmt. Der Elektrolyt und das Elektrodenmaterial bringen ferner spezifische Anforderungen an Material und Medien sowie an die Systemarchitektur mit sich. Für den Einsatz der sechs Brennstoffzellen-Typen (Abb. 2-8) sind unterschiedliche Systeme notwendig. Die technischen Lösungen unterscheiden sich nicht nur in ihrer Marktreife, sondern zum Teil auch erheblich in Bezug auf Brenngasaufbereitung, Prozessführung, Betriebstemperatur, sinnvolle Anlagengröße, Wartungsaufwand, Betriebsenergie, Lebenserwartung und Investitionen. Aufgrund des guten Kaltstartverhaltens und der erzielbaren Leistungsdichten ist die PEMFC für bspw. Anwendungen in der Fahrzeugtechnik sehr gut geeignet [5, 32, 33].

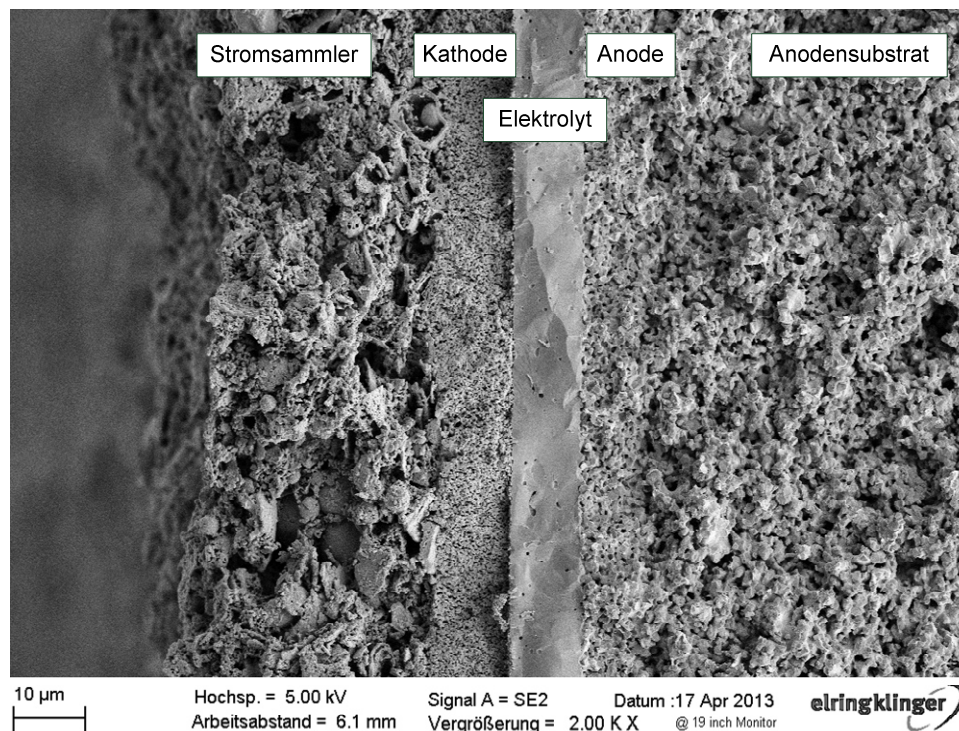
### 2.2 Oxidkeramische Brennstoffzelle

Die oxidkeramische Brennstoffzelle, auch Festoxid-Brennstoffzelle genannt (engl. solid oxid fuel cell, SOFC), zählt wie die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl. molten carbonate fuel cell, MCFC) zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen und arbeitet bei einer Betriebstemperatur von 750 - 1000 °C. Dies ermöglicht die Verstromung von Kohlenwasserstoffen mit interner Reformierung durch partielle und direkte Oxidation oder nach einer einfachen externen Reformierung [5]. Der theoretische Zellwirkungsgrad, abhängig von Stackkonzept, Temperaturniveau und der Art der Reformierung, liegt bei 67 - 95 % [34]. Die Vorteile der SOFC gegenüber der MCFC

liegen in der einfachen Handhabbarkeit des festen Elektrolyten, ihrer besseren Korrosionseigenschaften sowie in der nicht notwendigen Rezirkulation des Kohlendioxids. Wie bei der MCFC stellen die Betriebstemperaturen hohe Anforderungen an Werkstoffe, um die Lebensdauer gewährleisten zu können. Beim Einsatz dieses Brennstoffzellentyps in BHKWs kann die gewonnene Wärmeenergie durch das hohe Temperaturniveau vorteilhaft als Prozesswärme genutzt werden. Bei solchen Anwendungen wird die Betriebstemperatur hoch gewählt und wirkt sich auf die Werkstoffwahl aus [5]. Bei entsprechenden Baukonzepten lassen sich hohe Leistungsdichten bei gleichzeitig kleiner und leichter Bauweise realisieren. Beim Einsatz in einer mobilen Anwendung steht die Forderung nach einem möglichst hohen Temperaturniveau der Abwärme im Hintergrund, da diese dort kaum genutzt werden kann. Dennoch ist die SOFC für mobile Anwendungen zur Bordstromversorgung interessant, da der am Fahrzeug mitgeführte Dieselkraftstoff als Brennstoff genutzt werden kann. Der kommerzielle Erfolg eines solchen Systems ist dabei stark von der Zielanwendung und den daraus resultierenden Entwicklungszielen abhängig. Die wesentlichen Entwicklungsschwerpunkte liegen in der Werkstoffentwicklung, Steigerung der Leistung und Lebensdauer sowie der Reduzierung der Alterungsrate. Da diese Technologie aufgrund der Herstellungskosten und Lebensdaueranforderungen noch nicht marktreif ist, finden internationale Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten statt [35].

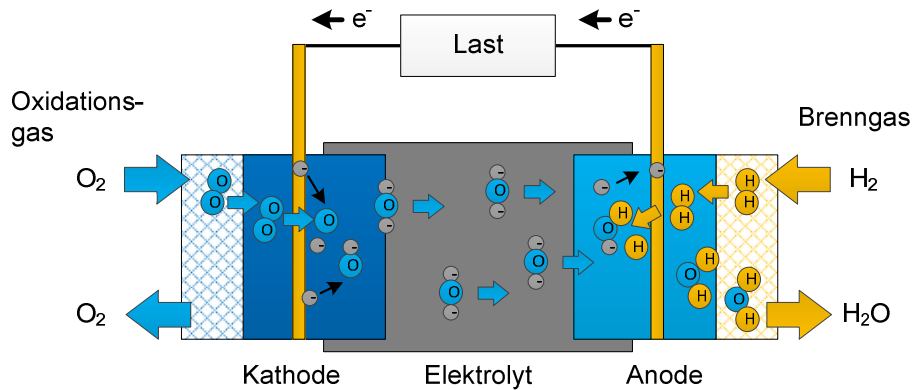
### 2.2.1 Aufbau und Funktion

Die SOFC ist, wie jedes galvanische Element, aus einem Elektrolyten sowie zwei Elektroden aufgebaut (Kapitel 2.1). Abhängig von der tragenden Struktur der Zelle werden verschiedene Zelltypen unterschieden. Die Klassifizierung erfolgt über die tragende Struktur der Zelle, dem Trägermaterial. Dabei wird in elektrolytgestützten Zellen (engl. electrolyte supported cell, ESC), anodengestützten Zellen (engl. anode supported cell, ASC), kathodengestützten Zellen (engl. cathode supported cell, CSC) oder Zellen aus porösen Metallsubstrat (engl. metal supported cell, MSC) differenziert [9, 36]. Abb. 2-9 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer, in dieser Arbeit eingesetzten, ASC mit Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) Kathode. Das Anodensubstrat besitzt eine Schichtdicke von 280 µm und dient als tragende Struktur der Zelle.



**Abb. 2-9 Exemplarischer Aufbau einer ASC mit LSM-Kathode [37]**

Für die gasdichte und ionenleitfähige Raumtrennung wird ein Festelektrolyt aus yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ , YSZ) eingesetzt. Die Anode besteht aus einem mit Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dotierten Nickelcermet, einem porösen Sinterwerkstoff aus Nickel und YSZ, der die elektrischen und elektrokatalytischen Eigenschaften des Nickels mit den mechanischen Eigenschaften des Yttriumoxids vereint. Die Porosität liegt bei 20 - 40 %, um eine große Reaktionsfläche zu erzielen. Als Kathodenmaterialien werden dotierte Perowskite ( $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaSrMnO}_3$ ,  $\text{LaSrCoCO}_3$ ) eingesetzt [5, 38]. Um eine ausreichende mechanische Stabilität der Zelle zu erreichen, ist bei ESC eine Schichtdicke des Elektrolyten von ca. 100 μm erforderlich [9]. Die Diffusionsstrecke für den Sauerstoff-Ionentransport entspricht der Elektrolytdicke. Die Leitfähigkeit wird von der Temperatur und der Schichtdicke bestimmt [32, 39]. Aufgrund thermischer und mechanischer Belastungen im Betrieb ist eine hohe mechanische Stabilität zwingend erforderlich. An die Werkstoffe werden bestimmte Anforderungen in Bezug auf elektrische Eigenschaften wie bspw. Ionenleitfähigkeit, aber auch hinsichtlich katalytischer Aktivität und chemischer Beständigkeit gestellt. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) der einzelnen Komponenten müssen entsprechend aufeinander angepasst werden, um thermomechanische Spannungen zu minimieren [21].

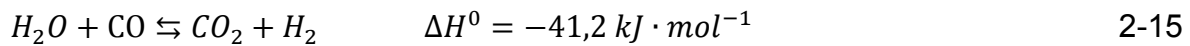
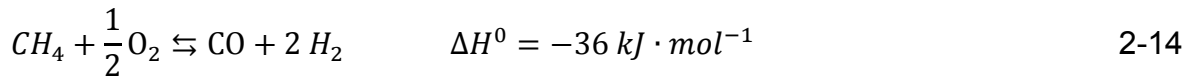


**Abb. 2-10 Schematische Darstellung der Transportvorgänge und Reaktionen einer SOFC [10]**

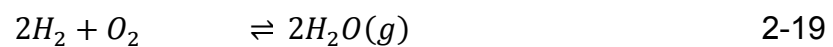
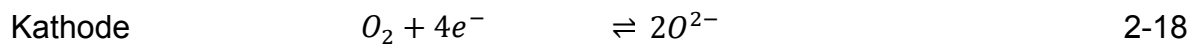
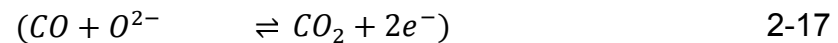
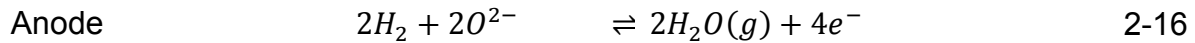
Die beim Reformierungsprozess entstehenden Brenngase ( $H_2$ ,  $CO$ ) werden der Anode zugeführt und dort in komplexen Reaktionsvorgängen elektrochemisch oxidiert, wobei Elektronen freigesetzt werden [32]. Die Elektronen fließen über den Verbraucher zur Kathode. An der Kathode wird der molekulare Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu  $O^{2-}$  Ionen reduziert. Bereits 1897 wies W. H. Nernst die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Zirkondioxid ( $ZrO_2$ ) nach [40]. Die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten beginnt bei ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und ist, wie bereits genannt, abhängig von Temperatur und Schichtdicke [41]. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten zu [39, 42, 43]. Der Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode führt zu einem Ionentransport durch den Elektrolyten. Die elektrochemische Reaktion findet an den Grenzflächen zwischen Elektroden, Elektrolyten und Gasraum statt, den sog. Dreiphasengrenzen. An der Anode kommt es zu einer Oxidation von  $H_2$  unter Abgabe von Elektronen und Aufnahme von  $O_2$ -Ionen aus dem Elektrolyten. Das  $H_2$  geht dabei eine Verbindung mit  $O^{2-}$  zu  $H_2O$  ein (Abb. 2-10). Die Bruttoreaktion entspricht somit der Knallgasreaktion [10].

### 2.2.2 Thermodynamik der oxidkeramischen Brennstoffzelle

Der interne Reformierungsprozess der SOFC läuft nach der exothermen Wassergasreaktion ab. Kohlenwasserstoff reagiert unter Zugabe von  $O_2$  gemäß der Reaktionsgleichung Gl. 2-14 zu  $CO$  und  $H_2$ . Das entstandene  $CO$  reagiert unter Zugabe von Wasserdampf in einer bei Standardbedingungen exothermen Reaktion, der sog. Shift-Konvertierung, zu  $H_2$  und  $CO_2$  ab (Gl. 2-15) [44, 45].



Die Teilreaktionen an den Elektroden lauten [5]:



Nach der aufgestellten Gesamtreaktion werden zwischen Anode und Kathode  $z_e = 4$  Elektronen übertragen. Im unbelasteten Fall fließt kein elektrischer Strom und es erfolgt kein Ionentransport durch den Elektrolyten. Das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}$  der Sauerstoffionen im Elektrolyten ist konstant. CO wird über die Shift-Reaktion an der Anode (Gl. 2-17) zu  $H_2$  und  $CO_2$  gewandelt und stellt gegenüber der  $H_2$ -Reaktion (Gl. 2-16) eine untergeordnete Teilreaktion dar. Für die Berechnung der Nernstspannung  $U_N$  der aufgestellten  $H_2$ -Reaktion kann die Nernst-Gleichung (Gl. 2-8) herangezogen werden. Dies erfolgt mittels der Sauerstoffpartialdrücke der Reaktionspartner an der Anode und Kathode (Gl. 2-20) [5] [14].

$$U_N = U_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\frac{p_{H_2}}{p_0} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{p_{H_2O(g)}}{p_0}}} \right) \quad 2-20$$

Die Irreversibilität der Elektrodenreaktionen sowie geänderte Temperatur- und Druckverhältnisse führen zu einer Abweichung der Ruhespannung  $U_N$  von der Gleichgewichtsspannung  $U_0$ . Auftretende Polarisationsverluste an der Kathode werden als Aktivierungsüberspannung bezeichnet. Bei Stromfluss ergibt sich durch ohmsche Verluste sowie die Diffusionsüberspannung eine weitere Verschiebung der Elektrodenpotentiale an der Zelle. Die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an der

Dreiphasengrenze hängt von den beteiligten Reaktanden und den Elektrodeneigenschaften ab. Wird die Zelle über einen bestimmten Leistungspunkt hinaus belastet, sinkt  $U_{kl}$  überproportional, da die Transportvorgänge der Reaktanden sowie der Reaktionsprodukte von den Reaktionszentren die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Die Einflüsse der Diffusionsüberspannung sind ab diesem Punkt messbar. Der Arbeitsbereich der Zelle liegt zwischen  $U_0^H$  und dem Spannungspunkt vor Auftreten der Diffusionsüberspannung. Die Summe der auftretenden Überspannungen  $\mu$ , die ohmschen Verluste über den Innenwiderstand der Zelle  $R_i$ , Änderung der Gaskonzentration sowie der Reaktionsentropie ( $T\Delta S$ ) werden als Wärme in der Zelle frei. Die maximal reversibel erreichbare Nutzenergie ist um  $T\Delta S$  kleiner als  $\Delta H$  [15]. In Abb. 2-11 sind die Anteile der elektrischen Energie und der Wärme abhängig von der Zellspannung über die Stromdichte  $j$  dargestellt.

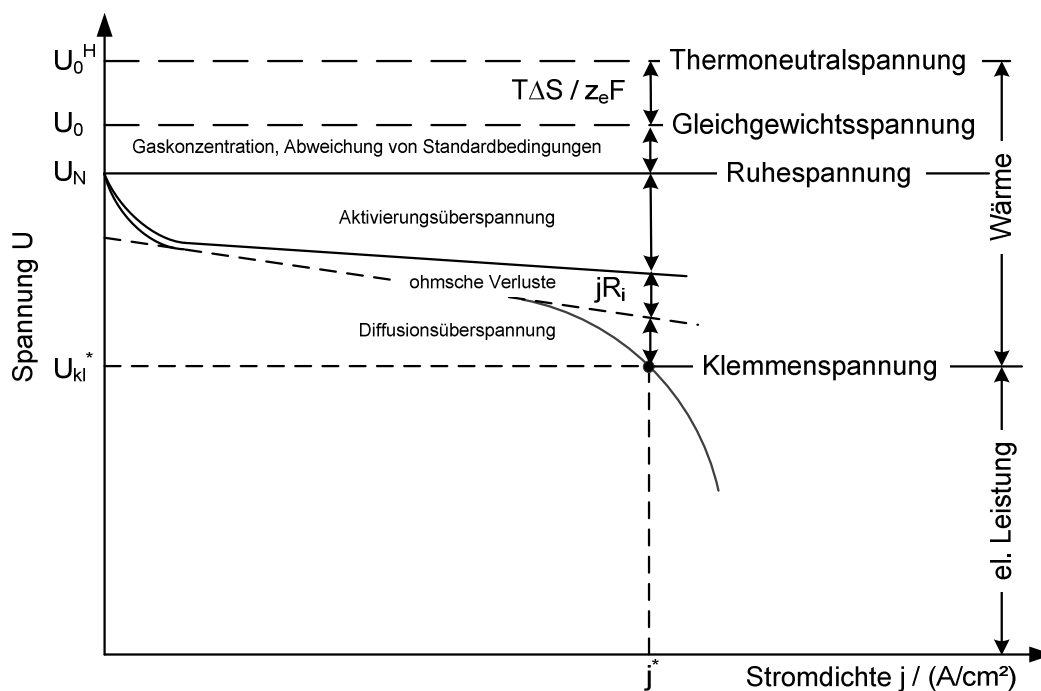


Abb. 2-11 U-j- Kennlinie [15, 46]

Die Fläche unterhalb  $U_{kl}$  bis zu  $j^*$  definiert die elektrische Leistungsdichte  $q$ . Das Verhältnis der maximal erzielbaren elektrischen Energie der Zellreaktion  $U_0$  (Gl. 2-13) zur Thermoneutralspannung  $U_0^H$  beschreibt den idealen thermodynamischen Wirkungsgrad (Gl. 2-21) [21, 22, 44].

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{U_0}{U_0^H} \quad 2-21$$

Die Spannungsverluste der Klemmenspannung durch die Aktivierungs-, und Diffusionsüberspannung, die Ohm'sche Verluste und der realen Gaszusammensetzung werden über den Spannungs-Wirkungsgrad  $\eta_U$  angegeben (Gl. 2-22) [44].

$$\eta_U = \frac{U_{kl}}{U_0} \quad 2-22$$

Zur Beschreibung der Qualität einer Zelle wird der Zellwirkungsgrad  $\eta_{zelle}$  als Verhältnis der unter Strombelastung vorliegenden Klemmenspannung zur Thermoneutralspannung heran gezogen (Gl. 2-23) [44].

$$\eta_{zelle} = \frac{U_{kl}(j)}{U_0^H} \quad 2-23$$

Die Brenngasnutzung  $u_F$  ist das Verhältnis zwischen der tatsächlichen an der Zelle umgesetzten Brenngasmenge und der in den Stack einströmende Brenngasmenge  $\dot{m}_{BG, ein}$ . Die real in Strom umgesetzte Brenngasmenge  $\dot{m}_{BG, u}$  ergibt sich aus dem erzielten Strom  $I$ , der Molmasse  $M_{BG, u}$ , und der elektrischen Arbeit ( $z_e F$ ) (Gl. 2-24) [44, 46, 47].

$$u_F = \frac{\dot{m}_{BG, u}}{\dot{m}_{BG, ein}} = \frac{\frac{M_{BG, u}}{z_e F} \cdot I}{\dot{m}_{BG, ein}} \quad 2-24$$

Verluste, die durch Leckagen am Stack auftreten und ungenutzt austreten, fließen in die Berechnung mit ein. Für die Charakterisierung des SOFC-Stacks wird aus der Brenngasnutzung und dem Zellwirkungsgrad die Zelleffizienz  $\varepsilon_c$  bestimmt (Gl. 2-25) [44].

$$\varepsilon_c = \eta_{zelle} \cdot u_F \quad 2-25$$



### 2.2.3 Stackkonzepte

Aufgrund der niedrigen Zellspannung von  $< 1\text{ V}$  im Betrieb ist für eine technische Nutzbarkeit eine Verschaltung mehrerer Einzelzellen zu einer Einheit, einem Stack, erforderlich. Ein geeignetes Stackkonzept muss die elektrische Kontaktierung der Zellen und die gasdichte Abgrenzung der Gasräume zueinander und gegenüber der Umgebung gewährleisten. Das Stackkonzept bestimmt die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer eines SOFC-Stacks und muss daher, abhängig vom späteren Einsatzbereich, gewählt werden. Zudem wird durch die Strömungsverteilung und Wärmeleitung auch die Wärmeverteilung im Stack beeinflusst [21]. Nach heutigem Stand der Technik existieren mehrere Konzepte, hierzu zählen das Röhrenkonzept, das monolithische Konzept und das planare Konzept. Diese Konzepte unterscheiden sich in der Oxidations- und Brenngastrennung, der elektrischen Kontaktierungsart und den daraus resultierenden Ohm'schen Verlusten. Zudem lassen sich die Zellen monopolar oder bipolar anordnen. Bei der monopolaren Zellanordnung (Abb. 2-12a.) wird der Strom quer zur Stackrichtung abgeführt, was eine hohe Leitfähigkeit der Elektroden erfordert und die maximale Elektrodenfläche begrenzt [21]. Höhere Zellflächen führen zu einer inhomogenen Stromverteilung. Die Überbrückung defekter Zellen ist bei diesem Konzept möglich, so dass der Stack beim Ausfall einzelner Zellen weiter betrieben werden kann. Die bipolare Zellanordnung (Abb. 2-12b.) leitet den Strom senkrecht zur Zelle durch den Stack. Es lassen sich hohe Zellspannungen darstellen bei nahezu beliebiger Zellfläche [21, 24].

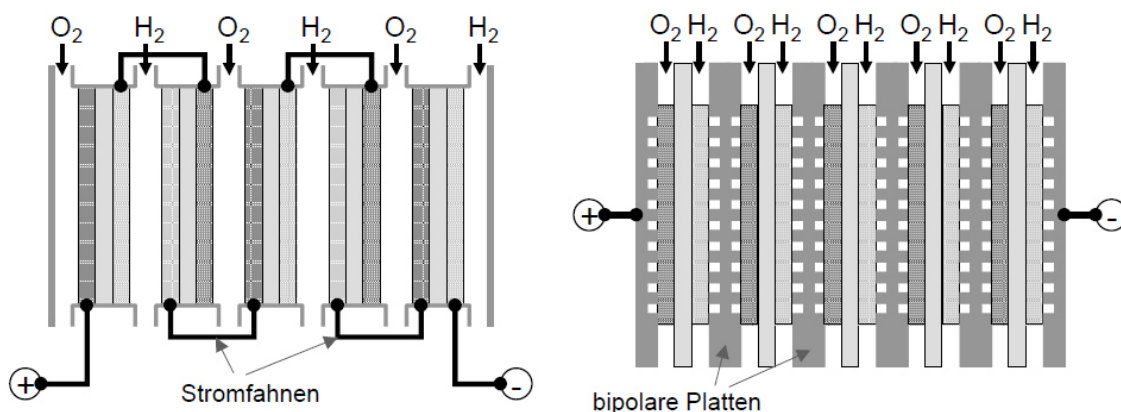
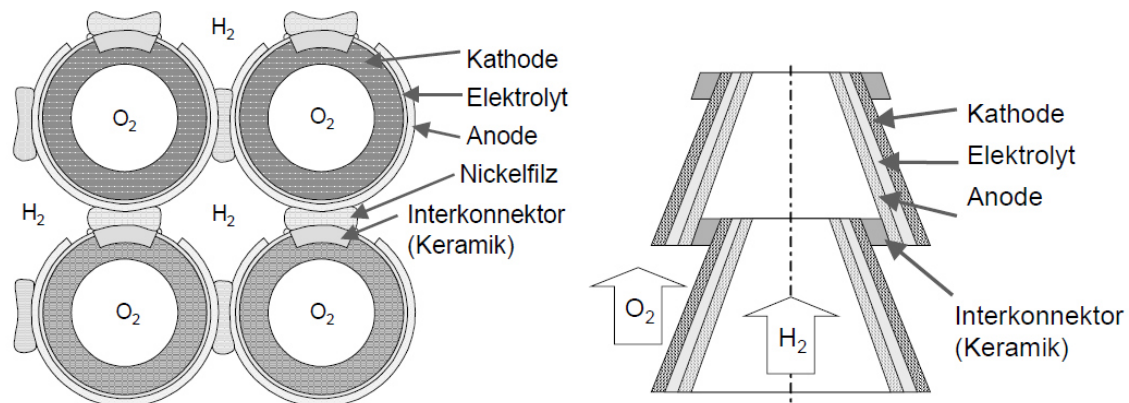


Abb. 2-12 a. monopolare Zellanordnung; b. bipolare Zellanordnung [21]

Das Röhrenkonzept besteht aus langen Röhren, welche an einem Ende verschlossen sind [24]. Durch einen Gaseinlass am geschlossenen Ende wird das Oxidationsgas in die Zelle eingeleitet. Brenngas wird an der Außenseite der Röhre entlang geströmt. Über einen keramischen Interkonnektor werden mehrere Röhren bipolar verschaltet. Die Kontaktierung und der Ausgleich thermomechanischer Spannungen erfolgt über zusätzliche Nickelfilze (Abb. 2-13a.) [21, 24, 48, 49].



**Abb. 2-13 a. Röhrenkonzept (Westinghouse); b. Serielles Röhrenkonzept (Mitsubishi) [21]**

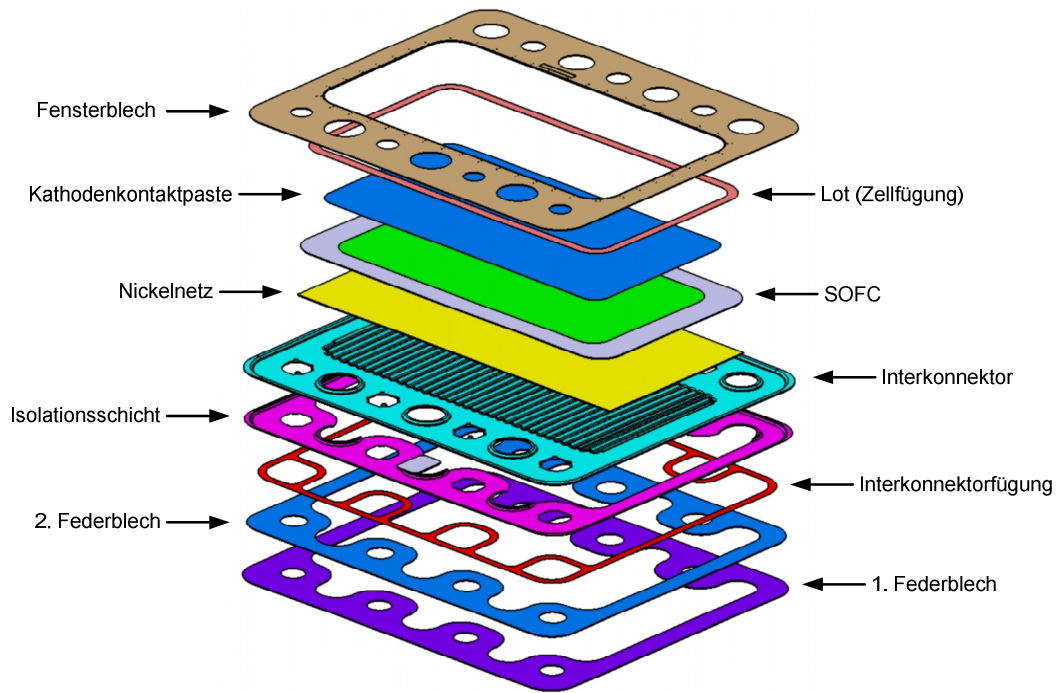
Bei der seriellen Röhrenanordnung (Abb. 2-13b.) werden konisch zulaufende Zellelemente über eine Hochtemperaturdichtung miteinander verbunden. Gegenüber dem Röhrenkonzept sind die Ohm'schen Verluste geringer. In jeder Zelle stellt sich anhand der lokalen Gaskonzentrationen eine bestimmte Zellspannung ein, welche Ausgleichsspannungen bilden. Die höhere erzielbare Leistung steht der Abdichtungsproblematik gegenüber. Eine serielle Röhre kann bspw. aus bis zu 15 Einzelzellen bestehen [21, 24, 49].

Das monolithische Konzept basiert auf einer keramisch ausgeführten Wellenstruktur. Der Stack ist auf einer flachen Anoden-Interkonnektor-Kathoden-Struktur und einer gewellten äquivalenten Struktur aufgebaut. Die Gaskanäle werden durch das Aufeinanderstapeln dieser Zellstrukturen im Stack ausgebildet. Dieses Konzept bietet hohe Leistungsdichten bei einer kompakten Bauweise. Eine Serienfertigung ist nach heutigem Stand, aufgrund der komplexen keramischen Wellenstruktur, nicht möglich. Dieses Stackkonzept wird bisher nur im Labormaßstab gefertigt [21, 24]. Über bipolare Platten elektrisch verbundene flache Einzelzellen charakterisieren das planare Baukonzept. Die metallische Bipolarplatte stellt neben der elektrischen Kontaktierung

auch die räumlich getrennte Oxidations- und Brenngasversorgung der Zellen her. Durch die flächendeckende Kontaktierung sind die Innenwiderstände gering. Der Spannungsverlust ist durch den senkrecht zur Zellebene geführten Strom unabhängig von der Zellfläche. Die flachen keramischen Zellen sind, im Gegensatz zu den wellenförmigen keramischen Zellen für das monolithische Konzept, einfacher herzustellen. Nachteilig wirken sich die hohen Anforderungen an eine geeignete elektrisch isolierende und gasdichte Fügung der einzelnen planaren Zellebenen aus. Der eingesetzte Fügwerkstoff muss chemisch stabil und langzeitbeständig sein [21]. Als Fügwerkstoff werden nach aktuellem Stand Metall- oder Glaslote eingesetzt. Bei der Gruppe der metallischen Lote werden häufig Silberbasislote für Metall- Keramik-Fügung verwendet [9]. Dabei sorgt das Lot für die Abdichtung und die Keramik für die elektrische Isolation der einzelnen Ebenen. Eine weitere Unterteilung des planaren Konzeptes erfolgt darin, ob Brenngas und Luft zueinander im Gleichstrom (engl. co-flow), Gegenstrom (engl. counter-flow) und Kreuzstrom (engl. cross-flow) geführt werden [24]. Die Temperaturverteilung sowie die Zellversorgung werden dabei wesentlich vom Durchströmungskonzept beeinflusst. Hinsichtlich einer möglichst homogenen Temperaturverteilung ist nach Literaturangaben [48, 50, 51] eine co-flow Durchströmung am besten geeignet. Dies wirkt sich auch positiv auf die Verteilung der Stromdichte über die SOFC aus.

#### 2.2.4 Planares ElringKlinger Stackkonzept

Am Beispiel des ElringKlinger CSZ8-Designs soll der prinzipielle Aufbau eines bipolaren planaren Stackkonzeptes veranschaulicht werden (Abb. 2-14).



**Abb. 2-14 Ebenenaufbau CSZ8-Design [9]**

Die mechanische Stabilität der SOFC wird über das Fensterblech, welches über Ag-Lot mit der Zelle verbunden wird, erreicht [9, 52]. Die Lotverbindung muss eine mechanisch stabile, gasdichte und beständige Verbindung zwischen metallischen und keramischen Werkstoffen herstellen, um die Reaktionsräume gasdicht voneinander zu trennen. Das Gegenstück besteht aus dem Interkonnektor und zwei Federblechen. Die beiden Federbleche dienen der Kompensation mechanischer Spannungen, welche durch den Schweißprozess beim Stackaufbau eingetragen werden. Die Verbindung des zweiten Fensterbleches und des Interkonnektors erfolgt mittels einer lotbasierten Interkonnektorfügung aus  $\text{Ag}_4\text{CuO}$  [9, 52]. Die elektrische Isolation im Randbereich wird über eine Keramik-Cermet Schicht auf Basis eines Magnesium-Spinells ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) realisiert. Dieser Magnesium-Spinell wird über ein thermisches Spritzverfahren, bspw. VPS-Verfahren, auf den Interkonnektor aufgebracht. In den Interkonnektor ist eine Wellenstruktur geprägt. Dies charakterisiert das CSZ8 als planares Design und ermöglicht die großflächige Kontaktierung bei gleichzeitig guter Gasversorgung der Zelle. Die Löcher im Randbereich der Blechkomponenten bilden die Gasversorgung der Ebenen aus. Hierüber erfolgt die Versorgung der Zellen mit Brenngas- und Luft.

Die beiden Baugruppen werden im Wechsel zu einem Stack gestapelt und an der Außenkontur des Fensterblechs und des Interkonnektors verschweißt. Die Löcher im Manifold werden ebenfalls im Wechsel verschweißt. Der Stack wird abschließend mit einer An- und Abschlussplatte ausgestattet. Die Platten erfüllen mehrere Funktionen. Sie dienen der mechanischen Verspannung des Stacks, der Stromabführung und als Schnittstelle zur Gasversorgung. Die Verspannung des Stacks ist erforderlich, um bauseitige Toleranzen, die sich negativ auf die Ebenenkontaktierung auswirken, auszugleichen. Das CSZ8-Design wurde speziell nach Leichtbau- und Serienfertigungsaspekten entwickelt. Ein monolithisches Fügen des Stacks ist dank des Kassetten-Designs nicht erforderlich. Eine weitere Besonderheit stellen die geprägten Interkonnektoren im industriellen Maßstab dar.

### 2.3 Oxidkeramischer Brennstoffzellen Stack in der mobilen Anwendung

Hersteller Dieselkraftstoff betriebener APU-Systeme werben mit geringen Schadstoffemissionen und niedrigen Betriebskosten durch einen im Vergleich zum Idling-Betrieb reduzierten Kraftstoffverbrauch. Ein solches APU-System der Firma Diamond Power Systems soll eine elektrische Leistung von 6,5 kW bei einem Preis von ca. 7.000,- USD liefern [53]. Die Kosten für das TriPac der Firma Thermo King belaufen sich auf ca. 9.000,- USD [54]. Eine Aussage über den Wirkungsgrad treffen die Hersteller nicht. Lediglich finden sich Angaben zu potentiellen Einsparungen für Kraftstoff im direkten Vergleich zum Motor-Leerlauf. Ausgehend von einem Wirkungsgrad eines Zweizylinderdieselmotors von 55 % [55], einem Generatorwirkungsgrad von 66 % [56] und einem DC-Wandlerwirkungsgrad von 95 % ergibt sich ein elektrischer Wirkungsgrad von 29 % (Abb. 2-15). Eine Studie zeigt, dass der in der Praxis erzielbare Wirkungsgrad < 20 % beträgt [57].

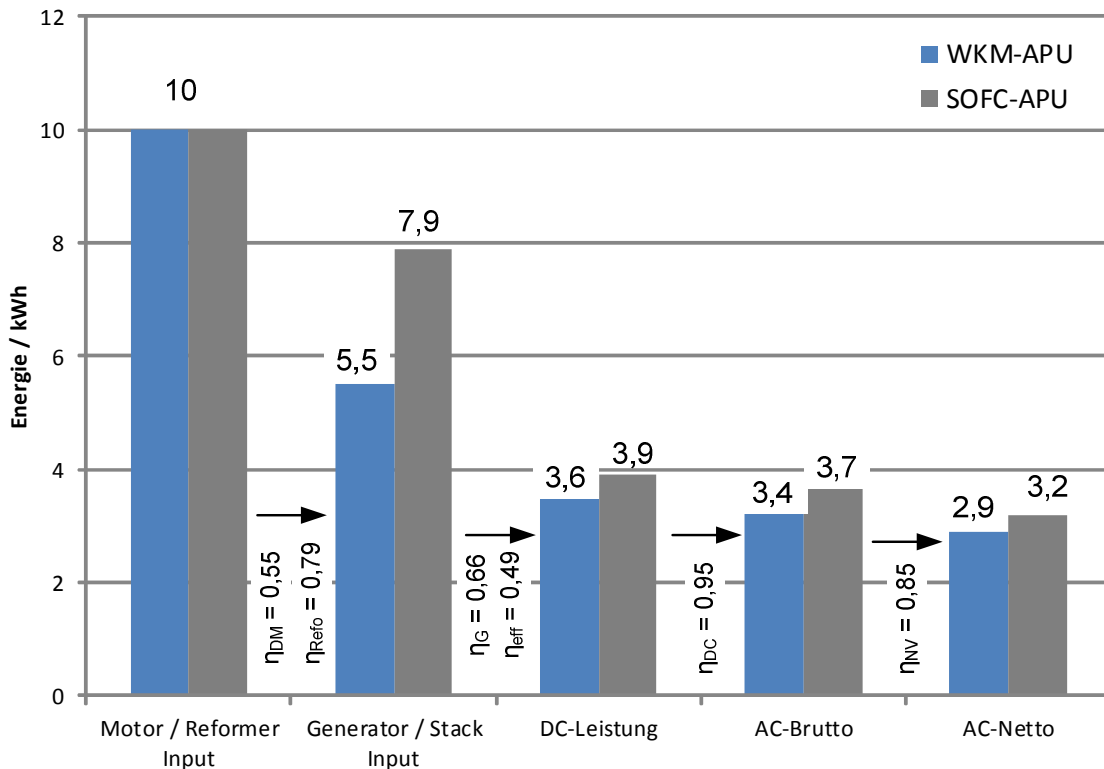
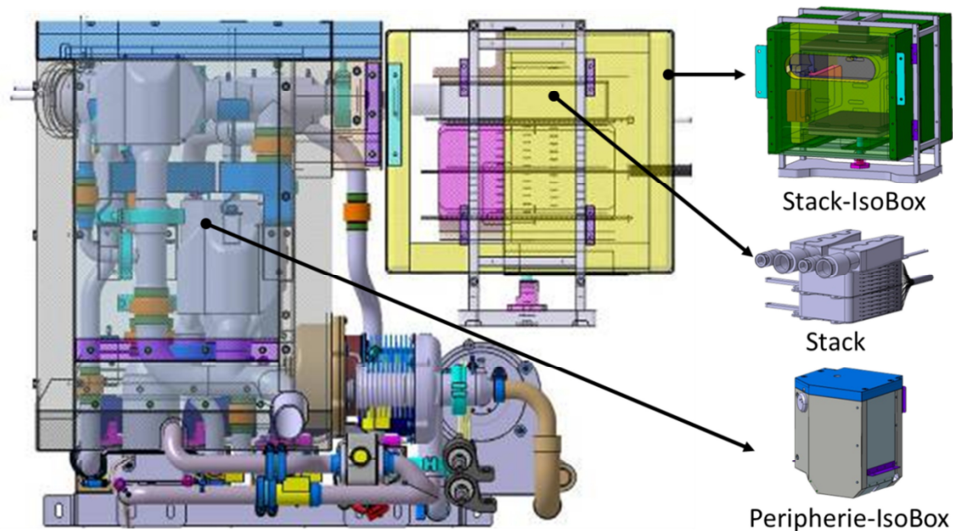


Abb. 2-15 Gegenüberstellung prinzipielle Wirkungsgradkette WKM / SOFC-APU-System [58, 59]

Die Fähigkeit der direkten Kohlenwasserstoff-Verstromung macht die SOFC als Energieerzeuger in einem mit Diesel betriebenen APU-System interessant (Vgl. Kapitel 2.2). Bei der Betrachtung der Wirkungsgradkette einer SOFC-APU (Abb. 2-15) zeigt sich, dass der elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el} > 32\%$  geringfügig über der APU mit Verbrennungsmotor liegt. Die in der Berechnung angesetzten Werte resultieren aus Ergebnissen aus Labortests und Simulationsdaten zum System. Würde das SOFC-System nicht mit Diesel sondern mit Erdgas betrieben, könnte der elektrische Wirkungsgrad auf bis zu 60 % gesteigert werden [7, 59]. Die Argumentation für eine SOFC-APU lässt sich nicht alleine auf die Wirtschaftlichkeit stützen. Entscheidende Vorteile ergeben sich aus dem nahezu lautlosen Betrieb und besserer Emissionswerte. Durch die aktuellen Debatten zur CO<sub>2</sub>-Belastung rückt dieser Aspekt in den Vordergrund, hier liegen die größten Vorteile der SOFC-APU. Die Firma Delphi begann bereits 1999 mit der Entwicklung eines Zusatzenergiesystems für mobile Anwendungen [60]. In Kooperation mit der Firma BMW wurde 2001 das erste SOFC-APU-System in einen BMW 750iL zur Bordnetzenergieversorgung integriert um die konventionelle Batterie und die Lichtmaschine zu ersetzen [61]. Das in ENSA II entwi-

ckelte SOFC-APU-System lässt sich in zwei thermisch isolierte voneinander getrennten Hauptkomponenten unterteilen. Die Peripherie-Box umfasst alle Systemkomponenten. Der Stack befindet sich in einer separaten thermischen Isolationsbox, der sogenannten Stack-IsoBox (Abb. 2-16). Über eine definierte Schnittstelle wird der Stack an die Peripherie angeflanscht. Dies ermöglicht eine einfache Ankopplung sowie Austausch des Stacks.



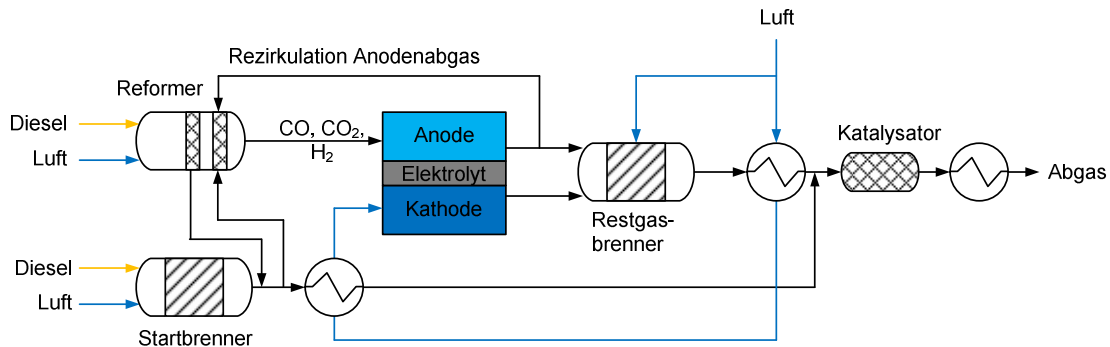
**Abb. 2-16 ENSA-SOFC-APU Systemkomponenten [62]**

Durch die thermische Abschirmung des Stacks werden thermische Einflüsse durch bspw. Wärmeabstrahlung des Diesel-Reformers und weiteren Systemkomponenten minimiert. Das prognostizierte Nutzungsprofil sieht eine Aktivierung in den Ruhephase zur Versorgung der Fahrerkabine mit elektrischer Energie und zur Standklimatisierung vor [58].

### 2.3.1 Betriebs- und Regelungsstrategie

Bei der Aktivierung des Systems wird die SOFC von Umgebungstemperatur auf Betriebstemperatur aufgeheizt. Dieser Vorgang wird als Kaltstart definiert und tritt immer nach längerer Systemdeaktivierung auf. Über den Wochenverlauf wird das System während der Lenkzeiten des LKWs auf eine Standby-Temperatur abgesenkt. Der Stack stellt als Energieerzeuger die zentrale Komponente des APU-Systems dar und bestimmt maßgeblich die Systemverschaltung und Betriebsstrategie. Die Systemverschaltung der im ENSA II-Projekt entwickelten APU (Abb. 2-17) richtet sich nach den

für einen stabilen Stack-Betrieb erforderlichen Anforderungen. Eine Degradation der SOFC ist anhand der Abnahme der elektrischen Leistung messbar und bewirkt mit zunehmender Betriebsdauer eine Abnahme des Systemwirkungsgrads.



**Abb. 2-17 Schematische Darstellung der SOFC-APU-Systemverschaltung**

Der Dieseldieselfkraftstoff wird mit Hilfe eines Reformers in Brenngas gewandelt. Das Reformat, bestehend aus CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>, wird der Anode als Brenngas zugeführt [44, 63]. Die Aufheizung des SOFC-Stacks erfolgt zum einen über einen Startbrenner und zum anderen über die beim exothermen Reformierungsprozess entstehenden heißen Brenngase von ca. 820 °C. Durch die Re-Zirkulation des wasserhaltigen Anodenabgases wird das Risiko einer Kohlenstoffablagerung im SOFC-Stack reduziert (siehe Kapitel 2.3.2). Die Kathode wird mit Luftsauerstoff versorgt und beim Systemstart über eine Startbrennereinheit erhitzt. Unverbrauchtes Reformat sowie die Reaktionsprodukte der SOFC strömen vom Stack zum Restgasbrenner. Dort findet unter Zufuhr von Luft die Verbrennung der nicht umgesetzten Gase statt. Die bei der Verbrennung entstehenden Abgase werden über einen Wärmeübertrager geleitet, welcher die einströmende Kathodenluft erwärmt [64]. Neben der elektrischen Energie kann über die Abgastemperatur thermische Energie bspw. für die Standbeheizung der Fahrzeugkabine genutzt werden. Die Betriebsstrategie der in dieser Arbeit betrachteten SOFC-APU wird nachstehend anhand des Temperaturverlaufs der Hauptkomponenten für einen Kaltstart (Abb. 2-18) beschrieben und für die weitere Betrachtung in vier Phasen unterteilt. Bei jedem Neustart des Systems muss der SOFC-Stack auf die Betriebstemperatur von ca. 750 °C aufgeheizt werden.



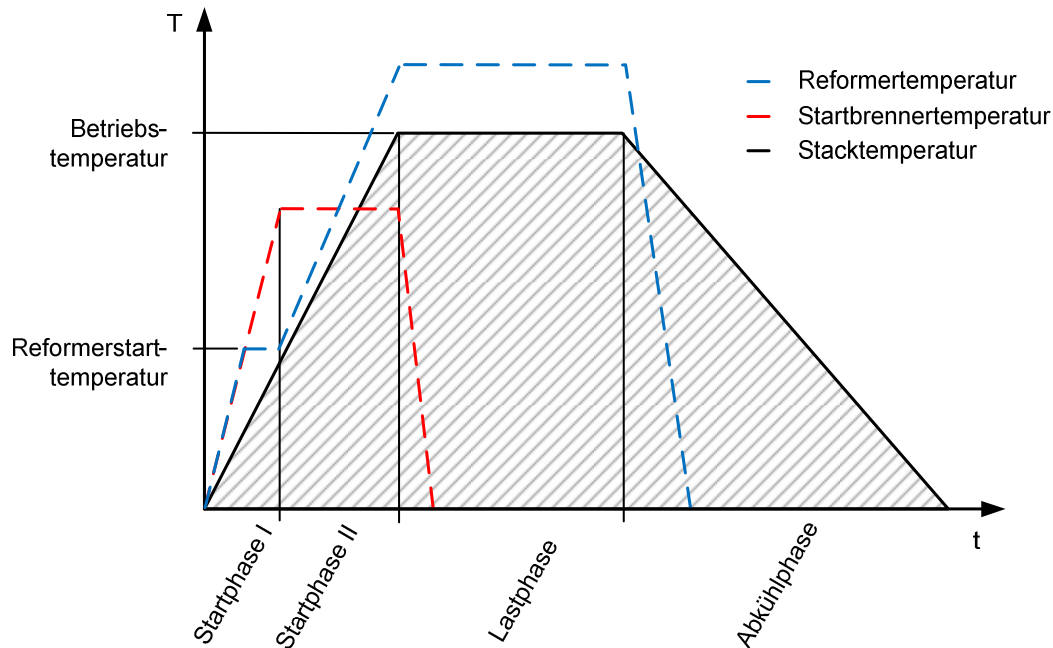


Abb. 2-18 Temperatur-Zyklus der Hauptkomponenten beim Systembetrieb der SOFC-APU

In der Startphase I werden der Reformer und der SOFC-Stack mittels Startbrenner über die Kathode aufgeheizt. Bei einer Stacktemperatur von ca. 600 °C beginnt Startphase II und der Reformer wird gestartet. Durch die exotherme Reaktion wird zusätzlich Wärme in den SOFC-Stack eingetragen. Der Startbrenner hat sein Leistungsmaximum erreicht und wird bei konstanter Ausgangsleistung bis zum Erreichen der Betriebstemperatur betrieben. In dieser Phase erfolgt die Aufheizung der Luft über den Wärmeübertrager im Abgas und der Startbrenner wird abgeschaltet. Sobald eine Stacktemperatur von 600 °C erreicht ist, weist die eingesetzte ASC eine Ionenleitfähigkeit von  $\Lambda_{ASC} \approx 0,6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  auf [65]. Ab diesem Zeitpunkt kann der Stack mit Strom belastet werden. Für die Erreichung der Projektziele muss die *Startphase* nach weniger als einer Stunde abgeschlossen sein. In dieser Phase sind die höchsten thermomechanischen Belastungen zu erwarten [9]. Die im Betrieb auftretenden Laständerungen müssen durch eine entsprechende Betriebs- und Regelstrategie kompensiert werden. Eine Überhitzung aufgrund steigender Temperaturen, verursacht durch Verlustleistungen unter Strombelastung (Kapitel 2.2.2, Abb. 2-11), kann zu einem Versagen des SOFC-Stacks führen. Eine elektrische Laständerung beeinflusst den SOFC-Stack und den Reformer und hat ein Wechselverhalten zur Folge. Um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten muss die Änderungsgeschwindigkeit ei-

nes elektrischen Lastwechsels begrenzt werden. Bei einer Systemabschaltung wird der Reformer deaktiviert und der Stack kühlt durch freie Konvektion ab. Bei einem erneuten Systemstart wird abhängig von der Stacktemperatur ein Kalt- oder Warmstart durchgeführt.

### 2.3.2 Schädigungsmechanismen im Betrieb des oxidkeramischen Stacks

Im Betrieb unterliegen die aktiven Zellkomponenten Kathode, Elektrolyt und Anode unterschiedlichen Degradationsmechanismen. Diese werden dabei stark von den Betriebsparametern wie Temperatur, Gaszusammensetzung und Lastpunkt beeinflusst. Nachfolgend wird auf die einzelnen Mechanismen eingegangen.

#### Kathode

Im Betrieb weist die LSM-Kathode die höchste Überspannung auf und stellt so meist den größten Verlustanteil der SOFC dar [66]. Durch Chromvergiftung tritt eine Alterung der Kathode auf. Auf der Oberfläche des eingesetzten Interkonnektors aus Crofer kann es zu einer Chromoxidbildung kommen, welche mit dem Luftsauerstoff und der Luftfeuchte zu flüchtigen Chrom-Spezies reagieren [67]. Die so gebildeten Spezies diffundieren zur Kathode und bilden an der Dreiphasengrenze festes Chromoxid. Dieses reagiert mit dem LSM der Kathode zu Chrom-Mangan-Spinell [66, 68]. Die elektrische Leitfähigkeit dieses Spinells weist eine geringere Leitfähigkeit als die des LSM auf. Weiterhin vermindert die Chromvergiftung, durch die Herabsetzung der elektrochemischen Aktivität an der Dreiphasengrenze und durch die Erhöhung der elektrischen Verluste, die Leistungsfähigkeit der Kathode [66, 68, 69]. Auch eine Zersetzung des Perowskites in die einzelnen Oxide kann zu einer Alterung führen.

#### Elektrolyt

Der Elektrolyt kann durch Bruch oder Alterung in seiner Funktionsfähigkeit beeinträchtigt werden. Die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten ist ein Degradationsmechanismus, welcher in der Literatur auf verschiedene Prozesse zurückgeführt wird. Dabei wird die Ansammlung von Verunreinigungen an den Korngrenzen, die Änderung des Kornwiderstandes sowie eine Entmischung des YSZ in tetragonale Phasen als mögliche Ursachen für diese Degradation genannt [66, 68].

### Anode

Eine Degradation der Anode kann durch Kohlenstoffablagerung, Schwefelvergiftung, Nickeloxidbildung und Ni-Agglomeration erfolgen [66, 68].

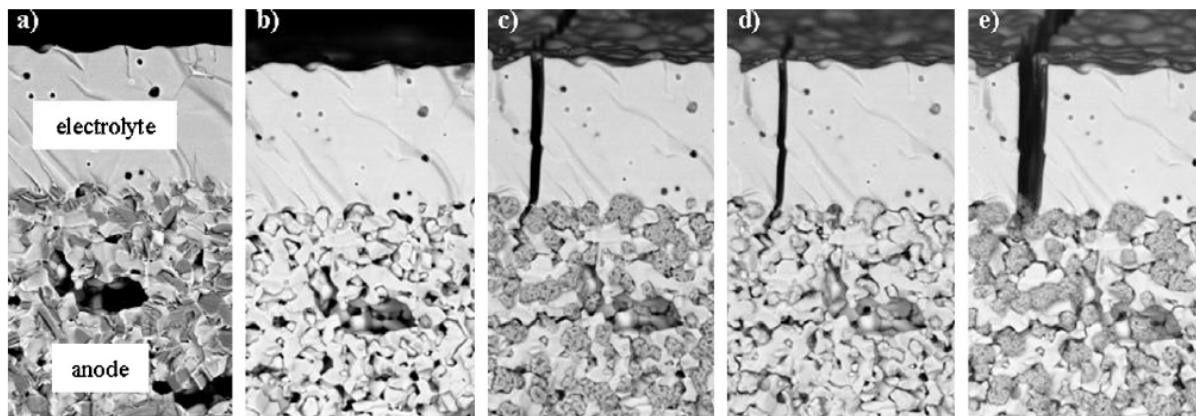
Kohlenstoffablagerung auf der Anode kann durch kohlenstoffhaltige Brenngase verursacht werden. Bei einem internen Reformierungsprozess (Kapitel 2.2.2) kann über das Boudouard-Gleichgewicht und das Cracken der Kohlenwasserstoffe zur Bildung von elementarem Kohlenstoff kommen. Dieser blockiert die Gasdiffusionswege der Anode und führt zu einem Ausfall der Zelle [66].

Schwefelanteile im Brenngas führen zu einer Schwefelvergiftung der Anode. Diese werden auf der Nickeloberfläche adsorbiert und reagieren dort zu Nickelsulfid ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) ab [68]. Somit reduziert sich die verfügbare aktive Nickeloberfläche, so dass die Shift-Reaktion und Wasserstoffoxidation behindert werden. Bereits ab einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von 1 ppm beginnt nach Angaben von Stehlík [68] die Schwefelvergiftung der Anode und führt nach einer gewissen Betriebszeit zu einer deutlichen Reduzierung der Leistungsfähigkeit der Anode.

Bei der Ni-Agglomeration verändert sich aufgrund von Sinterprozessen die Nickelmatrix, was ebenfalls zu einer Abnahme der aktiven Nickeloberfläche führt. Dies bewirkt eine Abnahme der elektrochemischen Leistungsfähigkeit und hat eine Zunahme des Polarisationswiderstandes der Anode zur Folge [66, 68]. Nach Angaben von Ivers-Tiffée [70] findet die Ni-Agglomeration insbesondere bei Temperaturen von über  $800\text{ °C}$  statt, wobei hohe Stromdichten und Brenngasnutzungsgrade diesen Degradationseffekt begünstigen.

Bei einer Nickeloxidation wird das metallische Nickel durch die erneute Verbindung mit Sauerstoff zu  $\text{NiO}$  umgesetzt und trägt somit nicht mehr zur elektronischen Leitfähigkeit bei. Die Leitfähigkeit der Anode nimmt ab [68]. Neben der Abnahme der Leitfähigkeit führt die Nickeloxidation auch zu mechanischen Defekten, was in Abb. 2-19 und den nachfolgenden Ausführungen dargelegt ist. Der Elektrolyt und die Anode sind im oxidierten Ausgangszustand und im anschließenden reduzierten Zustand intakt (Abb. 2-19 a). Aufgrund des Sauerstoffeintrags kommt es zu einer makroskopischen Ausdehnung des Anodenmaterials und in Folge dessen zur Rissbildung im darauf liegenden Elektrolyten (Abb. 2-19 c). Dies wird durch die unterschiedlichen Dichten von Ni ( $\rho_{\text{Ni}} = 8,8\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) und  $\text{NiO}$  ( $\rho_{\text{NiO}} = 7,45\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) verursacht [68].

Als kritisch erweisen sich hier Temperaturen  $> 400\text{ °C}$  [71]. Bei einer Temperatur von  $300\text{ °C}$  findet keine relevante Reoxidation des Ni statt [71]. Die Reoxidation kann durch eine wiederholte Reduktion teilweise rückgängig gemacht werden. Die strukturelle Veränderung bleibt jedoch bestehen. Die Rissbildung nimmt bei wiederholtem Sauerstoffeintrag deutlich zu (Abb. 2-19 e). In der Arbeit von Ettler [72] wurde anhand von Zellproben ohne Kathoden, sogenannten Halbzellen, die mikrostrukturelle Veränderung bei mehrfacher Reoxidation untersucht.

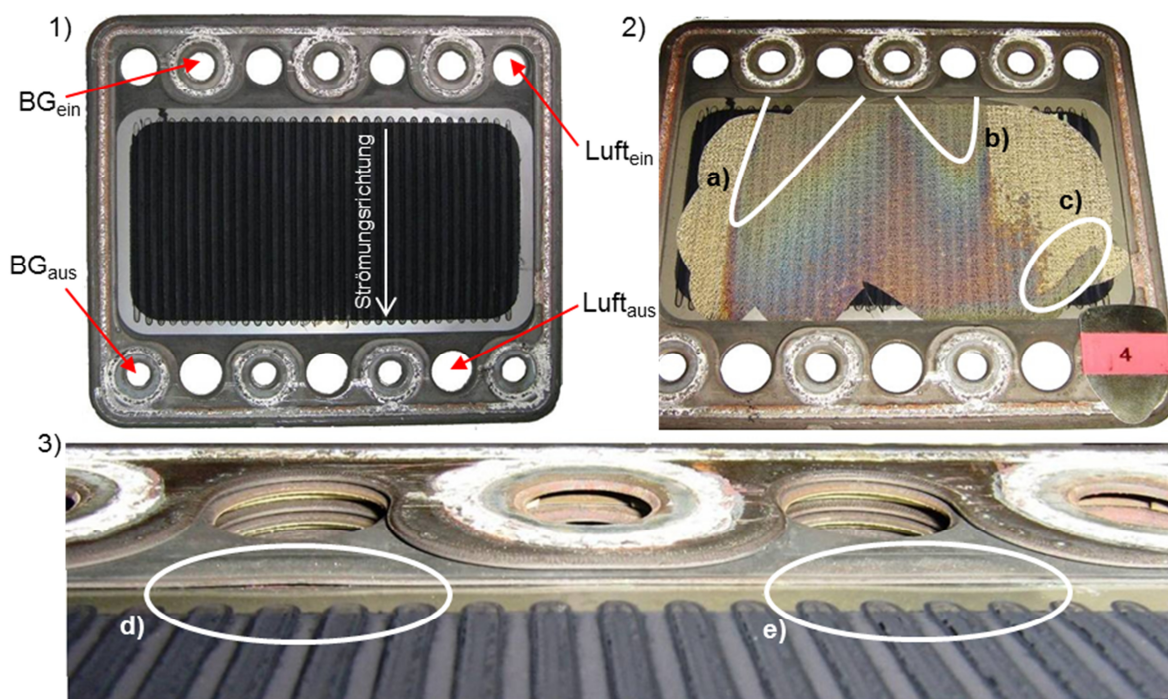


**Abb. 2-19** Untersuchung der mikrostrukturellen Veränderung in Substrat und Elektrolyt durch Redox-Zyklen mittels REM, a) Ausgangszustand, b) reduzierter Zustand, c) reoxidierter Zustand, d) re-reduzierter Zustand, e) re-reoxidierter Zustand [72]

Die Leistung der SOFC-Zelle wird durch die Rissbildung im Elektrolyten vermindert. Eine Vielzahl an durchgehender Risse im Elektrolyten führt zudem zu einem totalen Versagen der Zelle, da eine gasdichte Trennung der Reaktionspartner nicht mehr vorliegt (Kapitel 2.2.1). Das Zusammenwirken von Thermo-Zyklen und Effekten der Reoxidation belastet die Komponenten und Werkstoffe des SOFC-Stacks zusätzlich. Fehlfunktionen in der Systemsteuerung und Leckagen am Stack haben einen unkontrollierten Sauerstoffeintrag auf die Anode zur Folge, in dessen Verlauf die Anode durch die Ni-Agglomeration zerstört wird [68, 73, 74].

Das Versagen durch thermomechanische Spannungen und Überbelastungen sind die dominierenden Ausfallursachen im Betrieb des SOFC-Stacks. Eine inhomogene Temperaturverteilung im Stack und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten (TAK) der eingesetzten Werkstoffe führen zu thermomechanischen Spannungen [9]. Durch Kriechen von Werkstoffen erfahren metallische Werkstoffe, auch bei geringen mechanischen Spannungen, eine irreversible plastische Verformung.

Dieser Prozess schreitet langsam aber konstant voran und ist temperatur-, spannungs-, zeit- und werkstoffabhängig [75]. Ein weiteres Problem tritt durch das Verhalten von metall-keramischen Verbundsystemen im thermozyklischen Betrieb von SOFC-Stacks auf [76]. Das in der Zellfügeung eingesetzte Ag-Lot (Kapitel 2.2.4) weist nach thermozyklischen Betrieb unter Dualgasatmosphäre strukturelle Veränderungen auf [52, 77, 78]. Durch die Reaktion der diffundierenden Gase  $H_2$  und  $O_2$  zu Wasserdampf kommt es im Lot zu Porenbildung [71]. Dies führt zu einer Schädigung des Lots und so zu einer strukturellen Schwächung der Fügeverbindung und ist ab einer Temperatur  $> 800\text{ °C}$  kritisch [9, 52].



**Abb. 2-20** Fotografie einer demontierten, thermomechanisch geschädigten SOFC-Ebene, 1) Aufsicht auf Kathode der Ebene, 2) Aufsicht auf Ebene mit herausgetrennter SOFC-Zelle, 3) Schrägsicht auf Zellfügeung zwischen Fensterblech und Zelle [9]

In Kombination mit thermomechanischen Spannungen kommt es zur Schädigung der Lotverbindung, wodurch Luft auf die Anodenseite gelangt. Dies führt zu einer direkten Reaktion von  $H_2$  mit  $O_2$  und durch die dabei freigesetzte thermische Energie zu einem Temperaturanstieg im Stack, was die mechanische Festigkeit des Lotes weiter reduziert und thermomechanische Spannungen erhöht. Dies führt zu einer weiteren Steigerung der internen Verbrennung und zu noch höheren Temperaturen, was das Versagen weiter beschleunigt. In der Arbeit von Pausch [9] wurden zwei charakteris-

tische Schadensbilder als Primärschädigung thermomechanischer Belastungen identifiziert. Das Versagen der Fügeverbindung zwischen Zelle und Fensterblech im Bereich des Lufteintritts ( $\text{Luft}_{\text{Ein}}$ ) und des Luftaustritts ( $\text{Luft}_{\text{Aus}}$ ) (Abb. 2-20) kann zu einem Sauerstoffeintrag in die Anode und in Folge zu einer Nickeloxidation der Anode führen und wird im Weiteren als Schadensbild I bezeichnet. Um Risse in der Zelle durch thermomechanische Spannungen zu vermeiden, darf eine Temperaturdifferenz  $\Delta T > 300 \text{ K}$  über die Zelle in Strömungsrichtung nicht überschritten werden [7]. Der Bruch der keramischen Zelle mit identischen Folgen wird als Schadensbild II definiert. Beide Schadensbilder führen zu einem totalen Versagen des Stacks. Eine inhomogene Temperaturverteilung kann zu thermomechanischen Spannungen in den Bauteilen führen. Es ist zu erwarten, dass während des Systemstarts aufgrund hoher Temperaturdifferenz und der Startzeit von einer Stunde die höchste thermomechanische Belastung vorliegt. Durch thermomechanische Verformungen wird zudem die Zellkontaktierung des Stacks beeinflusst. Hier kann es zu Mikrorissen und Delamination im Kontaktierungsbereich kommen, was zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstands führt. Die Temperaturverteilung und die TAK's der eingesetzten Werkstoffe sind bestimmende Faktoren der Thermomechanik. Die Temperatur der Zellfügeung darf im Betrieb, aufgrund der Schmelztemperatur des Ag-Lotes,  $800 \text{ °C}$  nicht überschreiten [52]. Temperaturwerte, die den sicheren Temperaturbereich des für die Fügeung eingesetzten Ag-Lots überschreiten, destabilisieren die mechanische Festigkeit der Verbindung.

Die Schädigung des SOFC-Stacks durch thermomechanische Spannungen in den Bauteilen, sowie die Nickeloxidbildung in der Anode durch Sauerstoffeintrag bei Bruch der keramischen Zelle, zählen zu den zwei Hauptausfallursachen im thermozyklischen Betrieb. Die Primärschädigung unterliegt Temperatureinflüssen und ist werkstoff- und designabhängig. Um Lösungsansätze zur thermomechanischen Entlastung des SOFC-Stacks entwickeln zu können, müssen Temperaturdifferenzen sowie Maximaltemperaturen im EK-SOFC-Stack unter der gegebenen Betriebs- und Regelungsstrategie des APU-Systems ermittelt werden (vgl. Kapitel 2.3.1).

### 3 Modellansätze

Bei der Modellbetrachtung werden zwei unterschiedliche Ansätze zur rechnergestützten Temperaturbestimmung verfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit werden anhand numerischer Gleichungsmodelle die thermodynamischen Vorgänge in der Startphase und im strombelasteten Fall eines SOFC-Stacks im Vorfeld der experimentellen Arbeiten betrachtet. Die Modellbildung erfolgt in Matlab<sup>®</sup>-Simulink<sup>®</sup> und basiert auf den Gesetzen der Massenerhaltung, Massenwirkung und Energieerhaltung. Die bei einer Aufheizung des Stacks, ohne Berücksichtigung der Wärmeentwicklung im elektrochemischen Betrieb der SOFC, auftretenden Temperaturtransienten sollen einen ersten Rückschluss auf die thermische Belastung geben. Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Lebensdauer des SOFC-Stacks stellt die Temperaturentwicklung im elektrischen Lastfall der SOFC dar. Diese wird mittels eines Modellansatzes, abhängig von der elektrischen Belastung der SOFC und der zugeführten Kathodenluft berechnet.

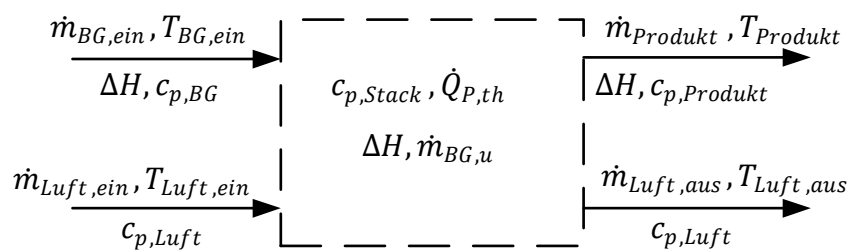
Im Rahmen der Arbeit von Pausch [9] wurde ein strukturmechanisches FEM-Modell aufgebaut, um die thermomechanischen Spannungen im SOFC-Stack im thermozyklischen Betrieb zu berechnen. Die Entwicklung von konstruktiven Ansätzen mittels einer FEM-Simulation zur thermomechanischen Entlastung stellt eine wichtige Maßnahme zur Steigerung der Lebensdauer des SOFC-Stacks dar. Dieses FEM-Modell nutzt Ergebnisse einer dreidimensionalen fluiddynamischen Simulation (CFD) zur Temperatur- und Strömungsverteilung unter systemnahen Bedingungen als Eingangsgröße. Diese wurden in der Vergangenheit mit Hilfe des bereits existierenden CFD-Modells berechnet. Im Rahmen dieser Arbeit soll das am Forschungszentrum Jülich aufgebaute CFD-Modell eines CSZ8 Stacks mit fünf Ebenen validiert werden. Die CFD-Simulation wird in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich mit einem, aus experimentellen Daten dieser Arbeit, abgeleiteten Parametersatz erneut durchgeführt. Für die Bewertung der Ergebnisse sowie die Ableitung von Maßnahmen zur Verbesserung des Modells im Falle von Abweichungen, werden das CFD-Modell sowie die Ausgangssituation und die Randbedingungen für die Simulation in der hier vorliegenden Arbeit behandelt.

Folgende Vorgehensweise wird bei der Modellbetrachtung angestrebt.

- Entwicklung und Aufbau eines numerischen Gleichungsmodells (Kapitel 3.1.1) zur Berechnung des Wärmeeintrags in der Startphase des SOFC-Stacks.
- Entwicklung und Aufbau eines eindimensionalen Gleichungsmodells (Kapitel 3.1.2) zur Berechnung der Wärmeentwicklung im Betrieb der SOFC.
- Vorgabe definierter Parametersätze für die CFD-Simulation (Kapitel 3.2) und Validierung eines bestehenden CFD-Modells anhand experimenteller Daten aus der Temperaturmessung (Kapitel 5.1.3).

#### 3.1 Numerisches Gleichungsmodell

Im Rahmen dieser Arbeit werden mittels eines vereinfachten eindimensionalen, numerischen Gleichungsmodells die zu erwartenden experimentellen Ergebnisse näherungsweise bestimmt. Durch die Reduzierung der räumlichen Dimensionen auf die Strömungsrichtung der Luft und des Brenngases ergeben sich bestimmte Vereinfachungen. Der SOFC-Stack wird als thermodynamisches offenes System mit stoffstromgebundener Energiezu- und abfuhr definiert (Abb. 3-1). Aufgrund der thermischen Isolierung des Stacks wird das System als adiabat idealisiert. Als zusätzliche Wärmequelle wird die thermische Leistung des SOFC-Stacks bei Strombelastung angesetzt (Abb. 2-11). Das Modell wird hinsichtlich des Zellwirkungsgrades idealisiert. Es wird eine vollständigen Brenngasumsetzung zugrunde gelegt.



**Abb. 3-1 Systembeschreibung zur Energiebilanzierung**

Für das in Abb. 3-1 aufgestellte Modell lässt sich folgende Gesamtenergiebilanz aufstellen.

$$\dot{Q}_{P,th} = \dot{Q}_{Luft,ein} - \dot{Q}_{Luft,aus} + \dot{Q}_{BG,ein} - \dot{Q}_{Produkt} + \frac{dQ_{Stack}}{dt} \quad 3-1$$



Für eine diskrete Berechnung der zugeführten Wärmeströme muss der Massenstrom  $\dot{m}$  sowie die *Wärmekapazität*  $c_p$  der Gase bekannt sein. Für die Wärmeströme gilt,

$$\dot{Q}_{BG,ein} - \dot{Q}_{Produkt} = \dot{m}_{BG,ein} \cdot c_{p,BG} \cdot T_{BG,ein} - \dot{m}_{produkt} \cdot c_{p,Produkt} \cdot T_{Produkt} \quad 3-2$$

$$\dot{Q}_{Luft,ein} - \dot{Q}_{Luft,aus} = c_{p,Luft} \cdot (\dot{m}_{Luft,ein} \cdot T_{Luft,ein} - \dot{m}_{Luft,aus} \cdot T_{Luft,aus}) \quad 3-3$$

Für die Berechnung der Temperatur im Startfall wird die, für eine Aufheizung erforderliche Wärmeenergie, unter Berücksichtigung der thermischen Massen des Stacks als Zielgröße definiert. In der Lastphase wird die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  über die SOFC anhand der Wärmeleistung  $\dot{Q}_{P,th}$  und der für eine Erwärmung des Stacks erforderlichen Wärmeenergie  $Q_{Stack}$  bestimmt.

### 3.1.1 Wärmebetrachtung im Startfall

In der Startphase ist der Stack elektrisch unbelastet (Kapitel 2.3.1). Somit gilt für die thermische Leistung der SOFC  $\dot{Q}_{P,th} = 0$ . Die erforderliche Energie zur Erwärmung des Stacks  $Q_{Stack}$  wird über die spezifische Wärmekapazität des Festkörpers und der Stackmasse berechnet [13][13]. Für das definierte System kann so die Energiebilanz (Gl. 3-4) unter Berücksichtigung der Wärmekapazität  $c_{p,Stack}$  aufgestellt werden [79]. Diese gibt die erforderliche Wärmemenge  $Q$  an, um den Festkörper um ein Kelvin zu erhöhen [13].

$$\frac{dQ_{Stack}}{dt} = m_{Stack} \cdot c_{p,Stack} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad 3-4$$

Über die zugeführten Prozessgase wird Wärmeenergie an den Festkörper abgegeben und die Gase kühlen ab. Ausgehend von einer idealen Wärmeübertragung erwärmt sich die Stackmasse um diesen Betrag. Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  enthält alle für die Berechnung der Wärmeübertragung relevanten Einflussgrößen wie Stoffdaten, geometrische Daten und Strömungseigenschaften. Er kann jedoch nur durch Korrelationsgleichungen näherungsweise bestimmt werden [80, 81]. Der Ansatz, die erforderliche Wärmemenge zur Aufheizung des Stacks über den Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  zu bestimmen, ist mit dem vereinfachten Modellansatz nicht

möglich. Dies wird mittels einer CFD-Simulation (Kapitel 3.2) erreicht. Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  wird in der weiteren Betrachtung als ideal angenommen.

Das Startkonzept der SOFC-APU sieht eine Aufheizung des SOFC-Stacks in der Startphase I rein über die Kathode vor (Kapitel 2.3.1). Die Energiebilanz aus Gl. 3-1 kann so um den Wärmestrom des Brenngases reduziert werden. Die Integralgleichung zur Berechnung der zeitlichen Änderung der Stacktemperatur lautet dann,

$$T_{Stack} = \int \frac{c_{p,Luft} \cdot \dot{m}_{Luft,ein} \cdot (T_{Luft,ein}(t_n) - T_{Luft,aus}(t_n))}{c_{p,Stack} \cdot m_{Stack}} dt \quad 3-5$$

Die aufgestellte Differentialgleichung ist analytisch nicht lösbar und wird in Simulink<sup>®</sup> für eine zeitdiskrete Berechnung im Einschrittverfahren gelöst (Gl. 3-6).

$$\dot{m}_{Luft,ein} \cdot c_{p,Luft} \cdot (T_{Luft,ein}(t_n) - T_{Luft,aus}(t_n)) \cdot (t_n - t_{n-1}) = c_{p,Stack} \cdot m_{Stack} \cdot (T_{Stack}(t_n) - T_{Stack}(t_{n-1})) \quad 3-6$$

Um die zu erwartenden Temperaturen in der Startphase hinreichend genau abschätzen zu können, wird die Gesamtmasse des SOFC-Stacks in fünf Punktmassen unterteilt (Abb. 3-2) [82].

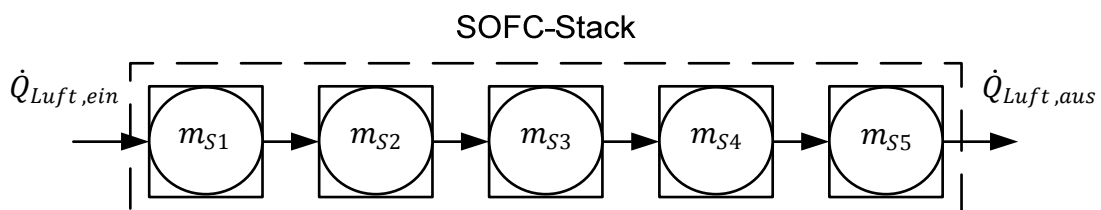
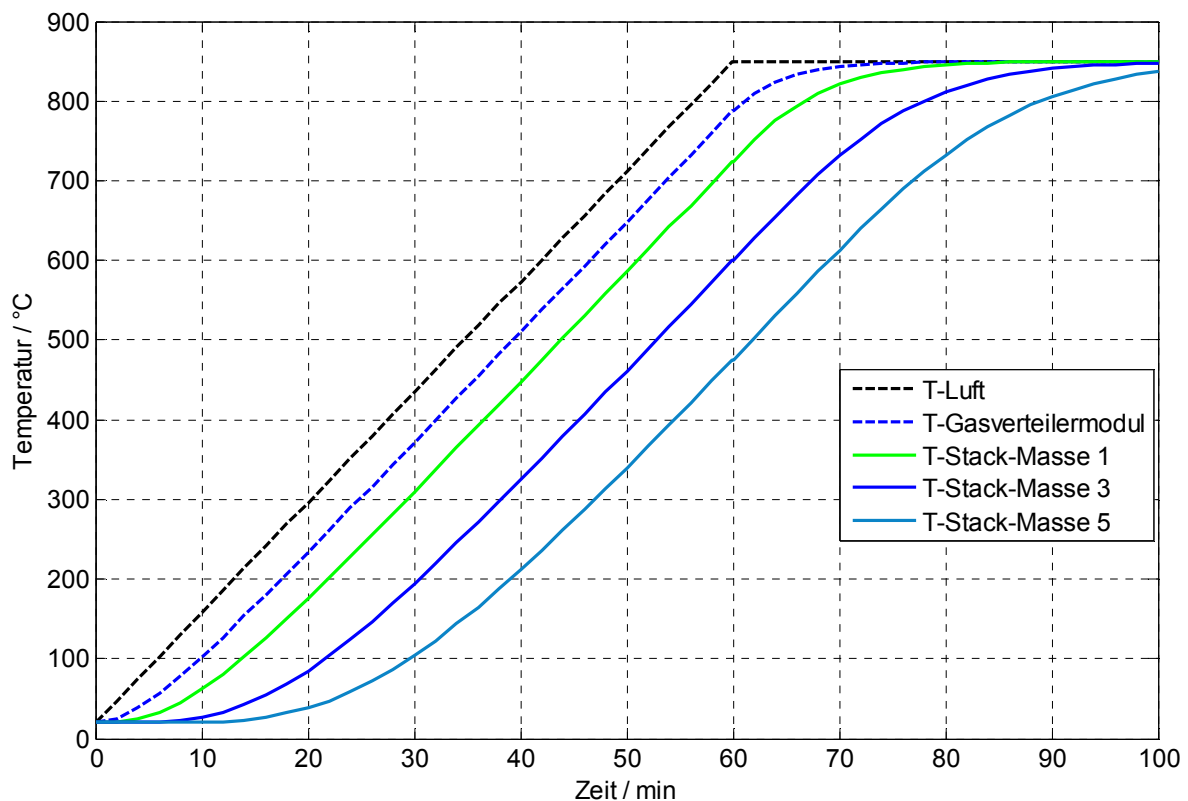


Abb. 3-2 Ersatzmodell der thermischen Masse des SOFC-Stacks

Die Gasaustrittstemperatur aus einer Punktmasse entspricht der Gaseinlasstemperatur der nachfolgenden Punktmasse. Die isobare temperaturabhängige Wärmekapazität  $c_p$  der Gase wird nach der Gastemperatur im Eintritt der einzelnen Massen berechnet. Die spezifische Wärmekapazität des Stackes wird mit der temperaturabhängigen Wärmekapazität von Crofer<sup>®</sup> 22 APU gleichgesetzt, da dieser den größten Massenanteil im SOFC-Stack darstellt. Die verwendeten Stoffdaten finden sich im

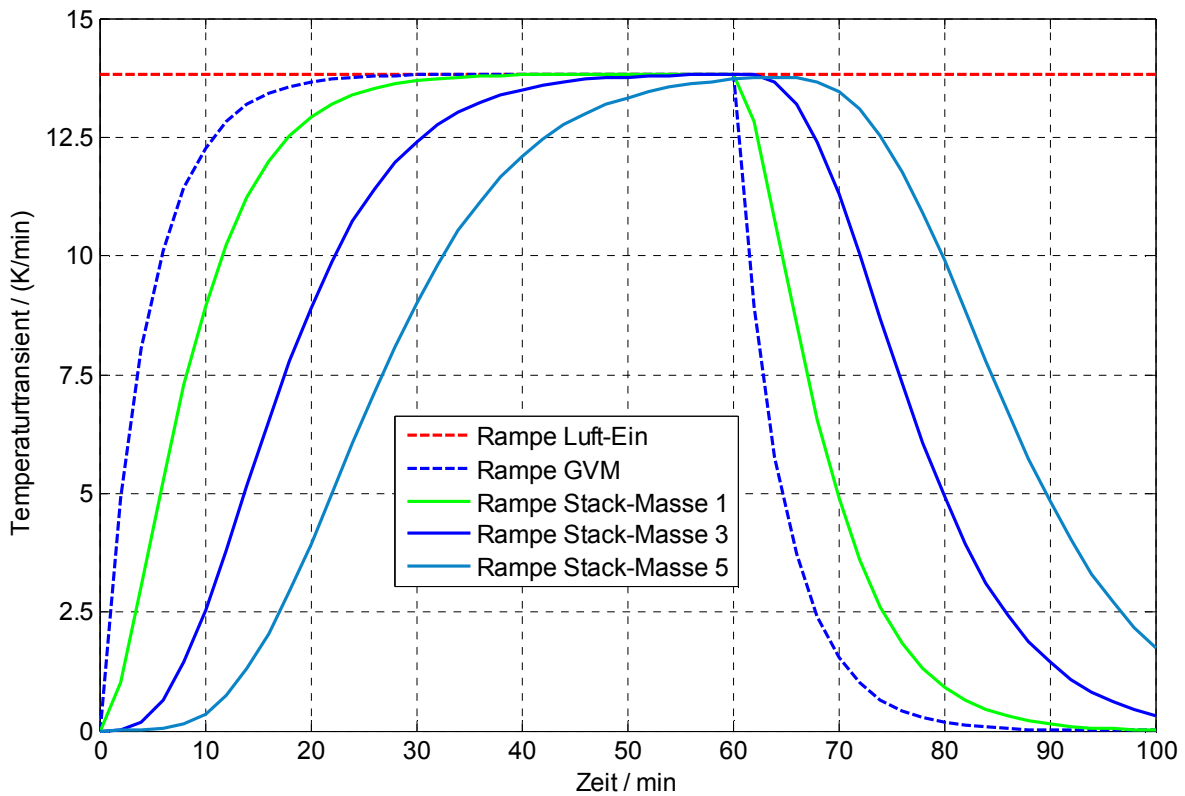
Anhang. Für die einzelnen Punktmassen wird  $m_{si} = \frac{m_{stack}}{5}$  angesetzt. Bei einem Massenstrom der Kathodenluft von  $\dot{m}_{Luft,ein} = 7,5 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Aufheizrate von  $dT/dt_{Luft,ein} = 13,8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  erreicht die Punktmasse 5 nach  $t = 82 \text{ min}$  die Zieltemperatur von  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eine temporäre Erhöhung der Lufteintrittstemperatur über die Zieltemperatur führt zu einer schnelleren Erwärmung des Stacks. Dies ist jedoch nur bedingt möglich, da eine Verletzung der Temperaturgrenzwerte der eingesetzten Werkstoffe die Folge sein könnte.



**Abb. 3-3 Simulationsergebnis Temperaturverlauf Stackaufheizung über Kathodenluft**  
 $(\dot{m}_{Luft,ein} = 7,5 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}; dT/dt_{Luft,ein} = 13,8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})$

Die Temperatur der Luft am Eintritt der ersten Punktmasse ist schwarz dargestellt. Die Heizrampe der Lufteintrittstemperatur in den Stack (blaue Linie) kann nicht konstant gehalten werden, da ein Wärmeübertrag im Gasversorgungsmodul erfolgt. In jedem Berechnungsschritt wird  $\Delta T$  neu berechnet. Die sich daraus ergebende neuen Temperaturwerte sowie die Multiplikation mit den einzelnen Punktmassen und spezifischen Wärmekapazitäten führen zu abweichenden Aufheizraten in den einzelnen Abschnitten (Abb. 3-4). Die Aufheizrate des Stacks kann dabei nicht konstant gehalten

ten werden. Die Temperatur der zugeführten Kathodenluft sinkt durch Abgabe von Wärmeenergie an die Masse. Am Temperaturverlauf der Punktmasse 5 ist dieser Effekt deutlich zu erkennen.



**Abb. 3-4 Simulationsergebnis Aufheizraten Stackaufheizung über Kathodenluft ( $\dot{m}_{Luft,ein} = 7,5 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $dT/dt_{Luft,ein} = 13,8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )**

Die exotherme Reaktion der SOFC, die ab einer Temperatur der ASC von ca. 600 °C beginnt (vgl. Kapitel 2.2.2), verkürzt die Startzeit. Dieser Einfluss ist in dieser Modellbetrachtung aufgrund der Komplexität der thermodynamischen Prozesse der SOFC nicht abgebildet. Um den Stack unter den gegebenen Randbedingungen (Kapitel 2.3.1) in 60 Minuten aufheizen zu können, ist eine Anpassung der Eingangsgröße erforderlich. Eine Erhöhung des Kathodenluftvolumenstroms ist dabei nur bedingt möglich, da eine festgesetzte Druckdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenraum nicht überschritten werden darf, da dies zu einer mechanischen Schädigung der keramischen Zelle führen kann. Die für die geplanten experimentellen Arbeiten für eine Aufheizung des SOFC-Stacks erforderlichen Betriebsparameter, können mittels des aufgestellten Modells näherungsweise bestimmt werden.

### 3.1.2 Wärmebetrachtung unter Strombelastung

Wird im Betrieb der SOFC Strom erzeugt, entsteht aufgrund verschiedener Verlustmechanismen Wärme an der Zelle. Diese muss abgeführt werden, um den Stack vor thermomechanischen Schädigungen aufgrund zu hoher Temperaturen zu schützen. In diesem Abschnitt erfolgt im Vorfeld der experimentellen Untersuchungen eine theoretische Betrachtung der Wärmeentwicklung über die Zelle. Ziel ist die Bestimmung von Parametern zur Kühlung der SOFC im Betrieb. Der nicht in elektrische Energie umgewandelte Anteil der Reaktionsenthalpie der Gase wird als thermische Leistung  $\dot{Q}_{P,th}$  in der Zelle freigesetzt (Abb. 2-11). Eine Kühlung des Stacks im Betrieb ist über die Prozessgase möglich. Die Gaskonzentrationen an der Anode sind durch die Brenngaszusammensetzung des Reformats fest vorgegeben. Eine Modulierung des Massenstroms und der Brenngastemperatur bedingt eine Änderung der Reformerparameter. Dies ist im späteren System, aufgrund der Reformerauslegung, nur eingeschränkt möglich. Eine Modulierung der Temperatur und des Massenstroms der Luft an der Kathode ist ohne große Änderungen der bestehenden Systemauslegung möglich.

Das Verhältnis des zugeführten Luftstroms  $\dot{m}_{Luft,ein}$  und der für das tatsächlich in Strom umgesetzte Brenngas erforderliche Luftstrom  $\dot{m}_{Luft,st}$  wird als Luftzahl  $\lambda_l$  bezeichnet.

$$\lambda_l = \frac{\dot{m}_{Luft,ein}}{\dot{m}_{Luft,st}} \quad 3-7$$

Brenngasverluste können durch designspezifische Faktoren und durch Leckagen aufgrund thermomechanischer Schädigung auftreten. Bei der Berechnung der thermischen Leistung über die Zelleffizienz  $\varepsilon_c$  fließt die Brenngasnutzung sowie der massenbezogene Heizwert von  $H_2$  mit ein (Gl. 2-24).

$$\dot{Q}_{P,th} = (1 - \varepsilon_c) \cdot \dot{m}_{BG,u} \cdot LHV_{H_2}^0 \quad 3-8$$

Die für eine Kühlung erforderliche Luftmenge richtet sich nach Temperaturerhöhung über die Zelle und kann über die Beziehung zwischen  $\lambda_l$ , dem Luftmassenstrom

$\dot{m}_{Luft,st}$ , der Wärmekapazität  $c_{p,Luft}$  und der Temperaturdifferenz der Luft  $\Delta T_{Luft}$  definiert (Gl. 3-9) [47].

$$\dot{Q}_{K\u00fchlung,Stack} = \lambda_l \cdot \dot{m}_{Luft,st} \cdot c_{p,Luft} \cdot \Delta T_{Luft} \quad 3-9$$

Die abzuf\u00fchrende W\u00e4rmeleistung  $\dot{Q}_{K\u00fchlung,Stack}$  entspricht der thermischen Leistung der Zelle  $\dot{Q}_{P,th}$ . Die Gl. 3-8 und Gl. 3-9 gleichgesetzt und nach  $\lambda_l$  aufgel\u00f6st, ergibt [47],

$$\lambda_l = (1 - \varepsilon_c) \cdot \frac{\dot{m}_{BG,u}}{\dot{m}_{Luft,st}} \cdot \frac{LHV_{H_2}^0}{c_{p,Luft}} \cdot \frac{1}{\Delta T_{Luft}} \quad 3-10$$

Der Molanteil des Sauerstoffs in der Luft muss bei der Berechnung ber\u00fccksichtigt werden [59]. Der st\u00f6chiometrische Luftmolenstrom  $\dot{n}_{Luft,st}$  wird \u00fcber das Verh\u00e4ltnis zur umgesetzten Brenngasmenge  $\dot{n}_{BG,u}$  und dem Sauerstoffanteil  $y_{O_2}$  unter Ber\u00fccksichtigung der Elektronenwertigkeit der Reaktionsgleichung (Gl. 2-19) definiert [47].

$$M_{Luft} \cdot \dot{n}_{Luft,st} = \frac{M_{BG,u} \cdot \dot{n}_{BG,u}}{2 \cdot y_{O_2}} \quad 3-11$$

Unter Ber\u00fccksichtigung der spezifischen Molmassen ergibt sich aus Gl. 3-11 und Gl. 3-10 die f\u00fcr die K\u00fchlung erforderliche Luftzahl  $\lambda_l$ . Da bei einem Einsatz von reinem  $H_2$  als Brenngas keine interne Reformierung an der Zelle erfolgt, gilt [47]

$$\lambda_l = \left[ 2 \cdot y_{O_2} \cdot \frac{LHV_{H_2}^0}{c_{p,Luft}} \right] \cdot \frac{1}{\Delta T_{Luft}} \cdot (1 - \varepsilon_c) \quad 3-12$$

Die Berechnung der Temperaturentwicklung in Abh\u00e4ngigkeit der Luftzahl und der Zellspannung basiert auf der Gleichung 3-12 und zeigt, dass der erforderliche Luftstrom hoch gew\u00e4hlt werden muss, wenn  $\Delta T$  klein bleiben soll. Mit zunehmender Strombelastung steigt der K\u00fchlbedarf. Das in dieser Arbeit angesetzte Modell zur W\u00e4rmeentwicklung im Betrieb folgt dem Ansatz aus Gl. 3-12. Der f\u00fcr die Berechnung eingesetzte Parametersatz basiert auf experimentellen U-j-Kennliniendaten des in

dieser Arbeit untersuchten SOFC-Stacks (Abb. 4-19). Für eine spätere Vergleichbarkeit mit den experimentellen Arbeiten werden die Massenströme über die spezifische Dichte der Gase in Volumenströme umgerechnet. Die Berechnung der Luftzahl als Funktion der mittleren Zellspannung bei variierenden Lambda ergibt den in Abb. 3-5 dargestellten Verlauf.

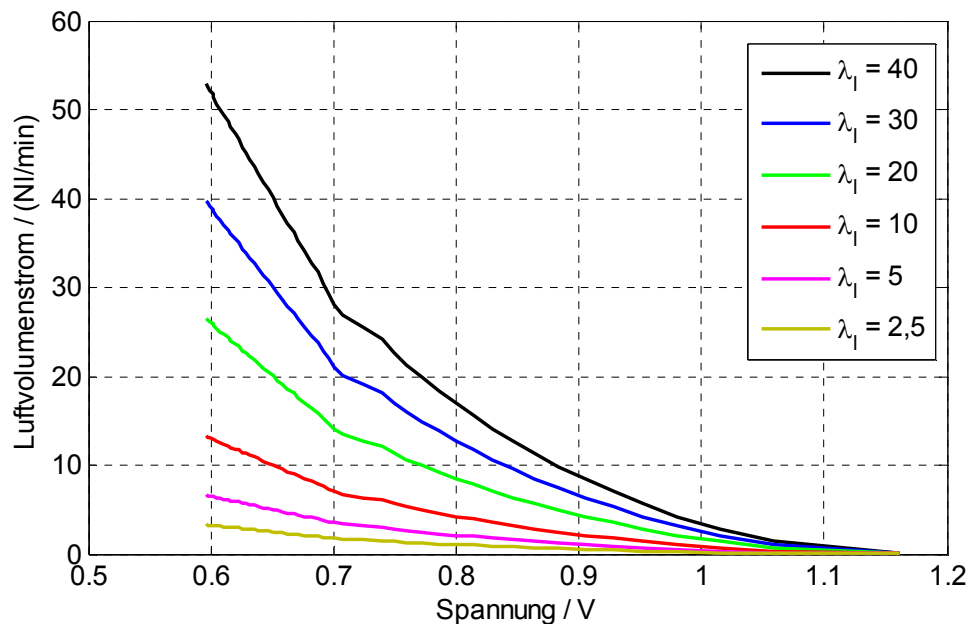
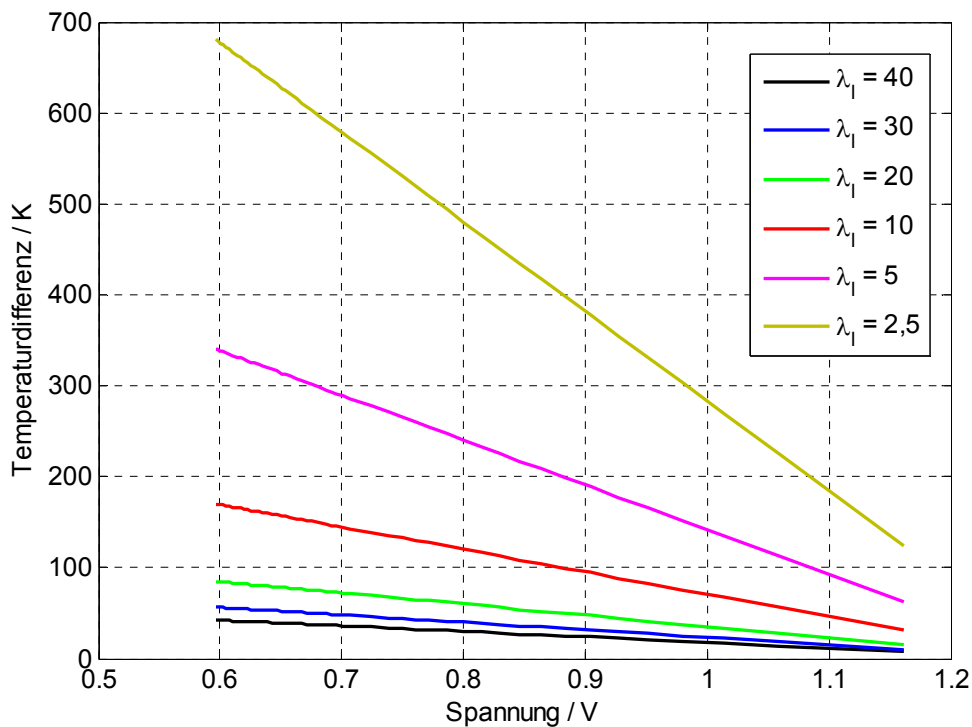


Abb. 3-5 Luftvolumenstrom als Funktion der mittleren Zellspannung für verschiedene  $\lambda_l$

Mit zunehmender Strombelastung nimmt die Zellspannung ab und der Luftstrom muss erhöht werden, wenn  $\lambda_l$  konstant gehalten wird. Dies ist auf den zunehmenden Brenngasumsatz der Zelle und den erhöhten stöchiometrischen Luftbedarf zurückzuführen. Bei einer mittleren Zellspannung von  $U_{Kl} = 0,9 V$  steigt der Bedarf des erforderliche Luftstroms zunehmend an. Bei niedrigeren Stromdichten wird weniger Brenngas und Luftsauerstoff umgesetzt. Das Verhältnis zwischen zugeführter Luft und stöchiometrischer Luft nimmt zu. Für die Temperaturentwicklung über die Zelle bedeutet eine Zunahme der Strombelastung einen Temperaturanstieg. Es zeigt sich zudem ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperaturdifferenz und dem Luftstrom. Eine Erhöhung des Luftstroms reduziert die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Auslass der Zelle. In Abb. 3-6 ist der Temperaturverlauf als Funktion der Stromdichte dargestellt. Um einem Temperaturanstieg mit zunehmender Strombelastung entgegen wirken zu können, muss der Luftstrom erhöht werden. Bei bspw. einer mittleren Zellspannung von  $U_{Kl} = 0,8 V$  und  $\lambda_l = 10$  ergibt sich für  $\Delta T = 120 K$ .



**Abb. 3-6 Temperaturerhöhung über die Zelle als Funktion der mittleren Zellspannung**

Mit Hilfe des aufgestellten Modells ist es möglich den Zusammenhang zwischen Eintrittstemperatur, Luftstrom und Stackleistung darzustellen. Die Angabe eines Lambdas, bezogen auf die Temperaturerhöhung über die Zelle, ist eine relevante Größe bei der Bestimmung des erforderlichen Luftstroms zur Kühlung der Zellen. Die Wärmeübertragung im Stack wird im Wesentlichen durch die physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Werkstoffe der Bauteile, der Prozessgase sowie die Geometrie der Strömungskanäle definiert. Das Volumen-Oberflächenverhältnis entlang der Strömungsrichtung der Gase beeinflusst den Wärmeübertrag von Gas auf den Festkörper wie bspw. den Interkonnektor. Ein Kühleffekt, welcher sich durch den Stickstoffanteil im Anodengas ergibt, ist in der Berechnung ebenfalls nicht berücksichtigt. Diese thermodynamischen Prozesse sind in dem aufgestellten Modell nicht berücksichtigt, müssen aber bei der späteren Ergebnisbetrachtung bedacht werden. Das entwickelte Modell erlaubt eine qualitative Aussage über den zu erwartenden Temperaturanstieg über die Zelle. Für quantitativ belastbare Ergebnisse ist eine Detaillierung des Modells unter anderem anhand experimenteller Daten erforderlich.



### 3.2 Dreidimensionales numerisches Strömungsmodell

Rechnergestützte numerische Methoden (CFD) sind eine Möglichkeit zur approximativen Lösung der Struktur- und Strömungsmechanik. Die in dieser Arbeit genutzte CFD-Simulation, einschließlich der Validierung des CFD-Modells, haben zum Ziel thermodynamische Größen wie Druck, Dichte und Temperatur im SOFC-Stack zu bestimmen. Diese werden durch die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie in mathematischer Form durch partielle, nichtlineare Differentialgleichungen beschrieben [83, 84]. Da Parametervariationen bei der CFD-Simulation leicht durchführbar sind, reduzieren sich Zeit- und Kostenaufwand. Es besteht keine Einschränkung hinsichtlich der Bestimmung von physikalischen Größen, was einen großen Freiheitsgrad bei der Modellierung erlaubt. Je nach Diskretisierung sind hohe Auflösungen der thermodynamischen Größen im Modell realisierbar. Zudem ist die Einhaltung von Ähnlichkeitsgesetzen leichter möglich [84]. Die CFD kann nur eine Näherung an die Realität darstellen. Da die exakte Lösung oft nicht bekannt ist, muss die Genauigkeit der CFD Berechnung kritisch beurteilt werden. Der gewählte Modellierungsansatz, die Diskretisierung und die Iterationsstufen können zur Abweichung des Berechnungsergebnisses führen. Der Nachweis, dass das Modell hinreichend genau die Realität abbildet, muss durch eine Validierung erbracht werden. Dabei erfolgt keine Wertung ob das Modell „richtig“ oder „falsch“ ist, sondern in welchem Grad eine Übereinstimmung bzw. Abweichung vorliegt. Die Validierung kann anhand experimenteller Daten oder auch mittels eines validierten Modells, dessen Eignung bereits nachgewiesen wurde, erfolgen.

#### 3.2.1 Motivation und Vorgehensweise

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, die sich mit der strukturmechanischen Untersuchung von planaren Designkonzepten beschäftigen. Der Schwerpunkt liegt vor allem auf der Berechnung thermomechanischer Spannungen in keramischen Zellen [85–90] und verschiedenen konstruktiven Varianten der Zellfügung [91, 92]. Das thermomechanische Verhalten ganzer SOFC-Stacks wurde ebenfalls in verschiedenen Arbeiten untersucht [88, 93, 94]. Die Temperaturverteilung von Stacks wird häufig mit Hilfe von CFD-Modellen [95–99], wie dies in der Arbeit von Pausch [9] für eine strukturmechanische FEM-Simulation erfolgt ist, berechnet. Die Validierung des CFD-Modells erfolgte anhand ausgewählter Gastemperaturdaten aus zusammenge-

fügten Versuchsdaten verschiedener Stacktests. Diese Methode birgt den Nachteil, dass nur eine Validierung dieser Werte erfolgt. Eine detaillierte Überprüfung der Übereinstimmung von Realität und Modell der inneren Temperaturen eines Stacks erfolgt nicht. Die Arbeiten zeigen, dass die thermomechanischen Spannungen in der Konstruktion sowie die Temperaturverteilung einen wesentlichen Einfluss auf die Schädigung des SOFC-Stacks haben (Kapitel 2.3.2). Die thermomechanischen Spannungen sind stark von den eingesetzten Werkstoffen, der Geometrie und den Temperaturgradienten abhängig [9, 94, 100, 101]. Die Durchführung der Simulation zur Strömungs- und Temperaturverteilung im EK-SOFC-Stack erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich [102].

#### 3.2.2 Randbedingungen für die Simulation der Temperaturverteilung

Bei der CFD-Modellierung gilt, je höher die Diskretisierung, desto genauer das Ergebnis [84]. Ein Modell mit hoher Diskretisierung erfordert allerdings hohe Rechnerleistungen und Berechnungszeiten und macht komplexe und fein vernetzte Modelle schwer handhabbar. Eine zu grobe oder auch unregelmäßige Vernetzung kann zu lokalen Konvergenzproblemen führen. Um möglichst kurze Rechenzeiten bei gleichzeitig hoher Genauigkeit erzielen zu können, müssen Symmetrien genutzt werden [84]. Für den EK Stack ergibt sich aufgrund des Designs nur eine Symmetrieebene. Für die angesetzten Randbedingungen muss die Symmetrie ebenfalls anwendbar sein, da ansonsten falsche Eingangsparameter vorliegen. Berechnungen der Strömungsverteilung des vorgelagerten Gasversorgungsmoduls zeigen, dass sich aufgrund der guten Strömungsgleichverteilung eine gleichmäßige Temperaturverteilung einstellt [103, 104]. Somit ist eine halbsymmetrische Betrachtung zulässig. Das verwendete CFD-Modell beschreibt einen CSZ8 Stack (Abb. 2-14) mit fünf Ebenen und zwei massiven Endplatten auf einer weiteren massiven Platte, welche die Schnittstelle zum Gasversorgungsmodul darstellt (Abb. 3-7). Das Modell basiert auf EK Konstruktionsdaten. Die Kanäle im Zellbereich wurden durch poröse Medien mit entsprechender Permeabilität und Trägheitswiderständen in Strömungsrichtung ersetzt [102, 105].

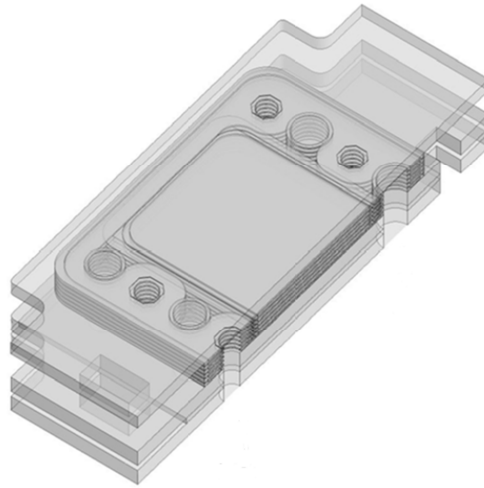
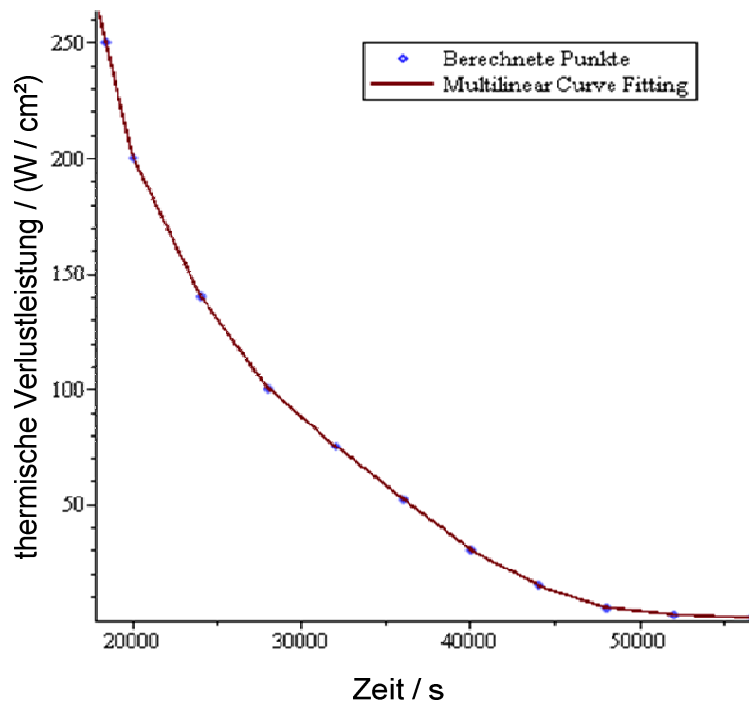


Abb. 3-7 Geometrie halbsymmetrisches CFD-Modell [102]

Die abweichende Anzahl an Ebenen zwischen dem experimentell eingesetzten SOFC-Stack und dem CFD-Modell führt zu einem veränderten Massenverhältnis der Stacks und stellt einen Fehlerfaktor zwischen den experimentellen und den simulierten Daten dar. Dieser kann über eine Anpassung der Wärmekapazität der Endplatten kompensiert werden. Der Faktor zur Berechnung der angesetzten Wärmekapazität wird über das Verhältnis zwischen den Endplatten  $m_{EP} = 1000g$  und den einzelnen Ebenen  $m_{Ebene} = 200g$  bestimmt. Den Endplatten im Modell wird eine reduzierte spezifische Wärmekapazität von  $c_{p,EP} = 132 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  zugeordnet. Mit Hilfe einer Optimierungsanalyse wird in der Arbeit von Al-Masri [105] das mathematische Modell für die Wärmeverlustleistung  $\dot{Q}_V$  aufgestellt. Über die Beziehung der freien Konvektionswärme (Gl. 3-13) wird die Verlustleistung, beginnend zum Zeitpunkt  $t = 0$ , berechnet.

$$\dot{Q}_V = \alpha_{Konvektion} * A_{Stack} * \Delta T \quad 3-13$$

Für die freie Konvektion wird ein Wärmeübergangskoeffizient von  $\alpha_{Konvektion} = 10 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$  angesetzt. Die Fläche des Festkörpers, über die Wärme ausgetauscht wird, beträgt  $A_{Stack} = 0,036 m^2$ . Der berechnete Zeitverlauf der abgeführten Wärme über die Oberfläche des modellierten SOFC-Stacks ist in Abb. 3-8 dargestellt.

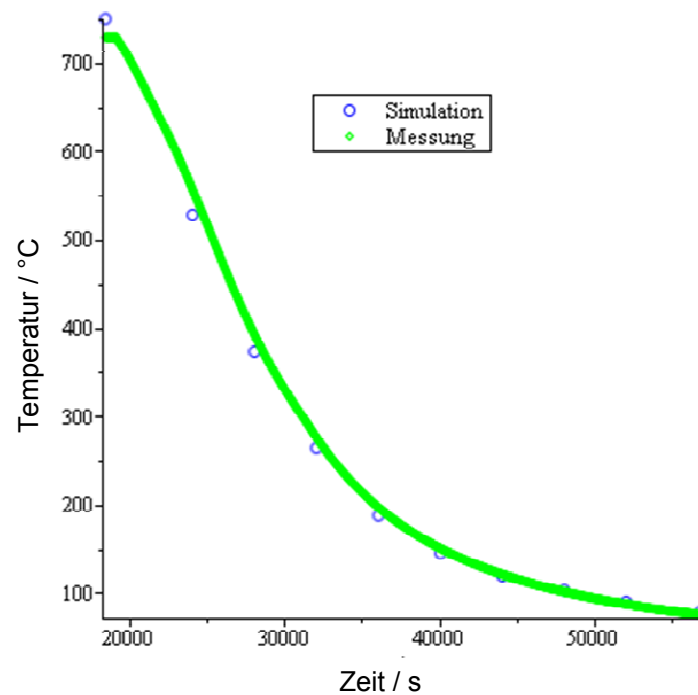


**Abb. 3-8 Berechnungsergebnis zur abgeführten Wärme über Stackoberfläche [105]**

Das aufgestellte Wärmeflussmodell basierend auf dem Energieerhaltungssatz zeigt, dass zum Zeitpunkt  $t=0$  der größte Wärmeartrag über den Wärmeverlust durch die thermische Isolation an die Umgebung erfolgt. Nur ein kleiner Wärmeanteil wird über die Gasströmung abgeführt. Für eine hinreichend genaue Näherung der Austrittstemperaturen muss die Zielfunktion  $F_{Mod}$  des mathematischen Modells zur Beschreibung der Wärmeverluste über die Gase iterativ angepasst werden (Gl. 3-14).

$$F_{Mod} = |T_{exp}(t) - T_{sim}(t)| \quad 3-14$$

Die aus der Simulation berechnete Austrittstemperatur der Luft  $T_{sim}(t)$  und die experimentell bestimmte Austrittstemperatur der Luft  $T_{exp}(t)$  aus dem Parametersatz zeigen, nach der Optimierung, eine hinreichend genaue Übereinstimmung (Abb. 3-9). Die Zeitfunktionen werden mittels eines multilinearen Verlaufs bzw. Polynome angenähert.



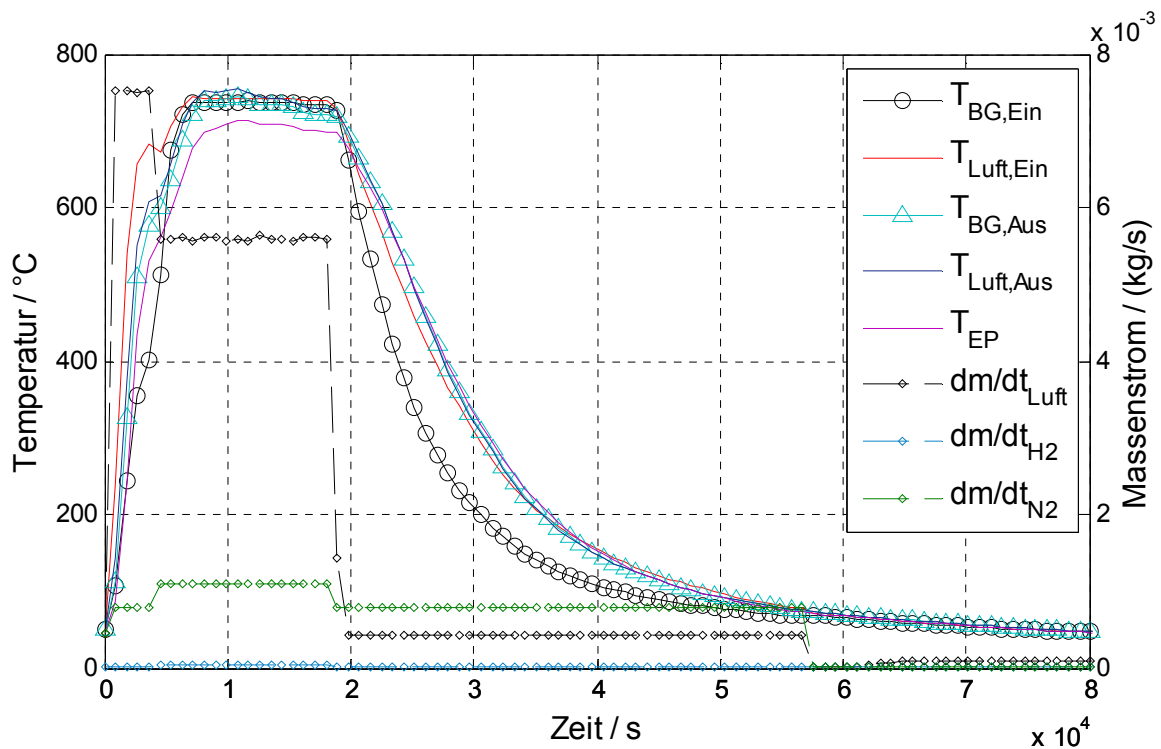
**Abb. 3-9 Gegenüberstellung Simulation und Experiment anhand der Austrittstemperatur der Luft [105]**

Die Temperaturverteilung im Stack wird zu definierten Zeitpunkten betrachtet. Hierfür wird die Berechnung in mehrere Zeitabschnitte gegliedert. Die zeitliche Unterteilung richtet sich dabei nach den Prozessphasen (Start-, Betrieb- und Abkühlphase) des in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Temperatur-Zyklus (Abb. 2-18). In Tabelle 3-1 findet sich die zeitliche Zuordnung zu den jeweiligen Phasen.

**Tabelle 3-1 Definition der Zeitintervalle des Referenz-Zyklus**

$t_0 = 0s$	Startzeitpunkt
$t_1 = 1950s$	Startphase I
$t_2 = 4020s$	Startphase II
$t_3 = 6050s$	
$t_4 = 8670s$	Lastphase @ 0,26 A/cm <sup>2</sup>
$t_5 = 12120s$	Lastphase @ 0,15 A/cm <sup>2</sup>
$t_6 = 20070s$	Abkühlphase
$t_7 = 24070s$	
$t_8 = 28070s$	
$t_9 = 40070s$	
$t_{10} = 49980s$	

Anhand der definierten Zeitschritte erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt eine Verifizierung der Simulationsergebnisse mit den experimentell gewonnenen Daten. Die experimentellen Daten der Massenströme und Temperaturverläufe werden als mathematische Modelle beschrieben und dienen als Parametersätze für die CFD-Simulation. Für eine Vergleichbarkeit der Daten ist eine Skalierung der Massenströme gemäß der Anzahl der Ebenen (5/27) erforderlich. Die Aufheiz- und Lastphase wird in insgesamt fünf Zeitschritten simuliert (Abb. 3-10). Start- und Abkühlphase werden transient berechnet. Das Aufheizen sowie die Lastphase werden als adiabatische Prozesse angenommen. In diesen Phasen überwiegt der Wärmeeintrag über die Stoffströme im Prozess. Die Lastphase wird als stationär angenommen. Wärmeverluste werden nur in der Abkühlphase berücksichtigt, da die Massenströme in der Startphase deutlich größer sind und somit der Energieeintrag dominiert.



**Abb. 3-10 Parametersatz der Temperatur- und Massenstromverläufe für die CFD-Simulation**

In der Lastphase wird, für die unter Strombelastung entstehende Verlustwärme, ein Quelltherm eingesetzt. Die thermische Verlustleistung wird für einen Arbeitspunkt aus den experimentellen Daten nach Gl. 3-8 berechnet. Ausgehend von einer vollständiger Brenngasumsetzung, einem Zellwirkungsgrad  $\eta_{Zelle} = 0,55$ , einer

Zellspannung  $U_{kl} = 0,77 V$  und einem elektrischen Strom  $I = 22,8 A$  ergibt sich eine thermische Leistung  $\dot{Q}_{P,th} = 9.6 W$  pro Ebene.

Die in dieser Arbeit generierten Parametersätze (Abb. 3-10) werden als User Defined Functions (UDF) in das CFD-Simulations-Programm implementiert. Auf Basis dieser Daten wird die Simulation der Temperaturverteilung im EK-SOFC-Stack am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Eine erste Modellvalidierung erfolgt anhand der simulierten und experimentell bestimmten Auslasstemperaturen der Luft (Abb. 3-9) [105].

Ein Einfluss auf die Simulationsergebnisse und daraus resultierende Abweichungen aufgrund der Skalierung der realen Massenströme des thermozyklischen Betriebs sowie die thermische Masse des SOFC-Stacks mit 27 Ebenen muss überprüft werden. Die geringeren Massenströme bei der CFD-Simulation können zu einem reduzierten Wärmetransport und so zu veränderten Temperaturdaten führen, ebenso die Reduktion der thermischen Masse. Dies kann aus der Herleitung zur Temperaturentwicklung aus Gl. 3-5 extrahiert werden und sollte in der Startphase am stärksten ausgeprägt sein. Auch ein möglicher abweichender Wärmeübergangskoeffizient des porösen Mediums im Zellbereich kann zu einem Fehler in der Berechnung führen.

Die detaillierte Validierung der CFD-Simulation erfolgt in Kapitel 5.1.3 mit Hilfe der experimentellen Daten der in-situ Temperaturmessung im EK-SOFC-Stack. In nachstehendem Kapitel werden die genaue Vorgehensweise sowie der Aufbau der eingesetzten Testträger zur experimentellen in-situ Temperaturbestimmung beschrieben.

### 4 Experimentelle Arbeiten

Die Temperatur stellt, wie in Kapitel 2 „Grundlagen“ ausgeführt, eine relevante Größe für die elektrochemischen, thermodynamischen und thermomechanischen Prozesse sowie die Massentransporte in dem SOFC-Stack dar. Mit der Zelltemperatur ändert sich weiterhin die Ionenleitfähigkeit (abhängig vom Zelltyp) und somit auch die Leistungsfähigkeit einer SOFC (Kapitel 2.2.1) [65]. Die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf Degradationsmechanismen der aktiven Zellkomponenten im Betrieb und führt zu der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Primärschädigung des SOFC-Stacks.

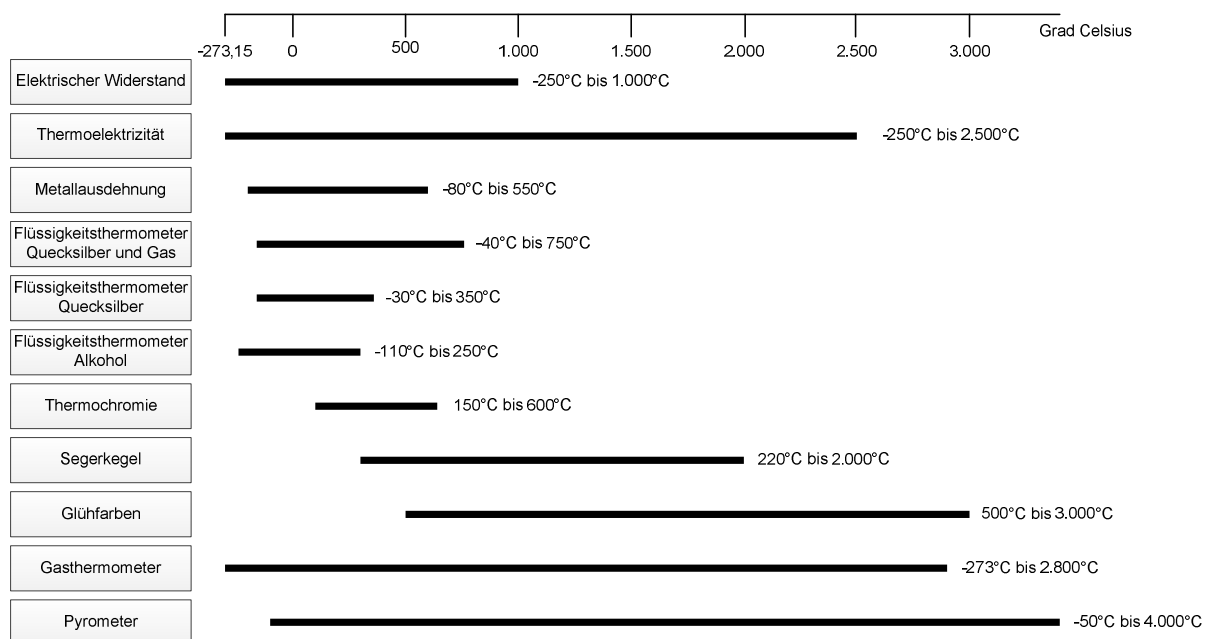
Das Ziel der experimentellen Temperaturfeldbestimmung ist die Erfassung von Kerntemperaturen im systemnahen Betrieb, die Lokalisierung unzulässig hoher lokaler Temperaturen bzw. Temperaturgradienten und die Entwicklung erster Lösungsansätze zur thermomechanischen Entlastung des SOFC-Stacks. Für die experimentelle Temperaturfeldbestimmung muss ein geeignetes Messverfahren identifiziert und ggf. weiterentwickelt werden. Für den Betrieb des SOFC-Stacks unter realistischen Bedingungen sind der Aufbau eines systemnahen Teststands und die Entwicklung eines Referenz-Prüfprogramms erforderlich. Das folgende Kapitel gliedert sich in die Auswahl einer geeigneten Messmethode, den Aufbau des SOFC-Testträgers, den Aufbau eines systemnahen Teststands und die Versuchsdurchführung.

#### 4.1 Angewandte Messmethode zur in-situ Temperaturmessung

Aus dem spezifischen Stack-Design und der Charakteristik der SOFC ergeben sich bestimmte Anforderungen an einen geeigneten Messaufbau. Um auf die Temperaturverteilung zurückzuschließen, müssen Gas- und Materialtemperaturen direkt im SOFC-Stack (in-situ) gemessen werden. Die Funktionalität der oxidkeramischen Zelle und des Stackes darf dabei durch das Messprinzip nicht beeinträchtigt werden, weiterhin darf das Messergebnis nicht verfälscht werden. Die Ansprechzeit muss kurz genug sein, um auftretende dynamische Temperaturänderungen, resultierend aus den elektrochemischen und thermodynamischen Prozessen, erfassen zu können. Im systemnahen thermozyklischen Betrieb treten Temperaturen zwischen Raum- und Betriebstemperatur auf, der zu erfassende Temperaturbereich liegt somit zwischen 200 °C bis zu 1000 °C, abhängig von den späteren Betriebspunkten des SOFC-Stacks (Abb. 3-10).



Für die Temperaturmessung lassen sich verschiedene physikalische Prinzipien nutzen. Hierzu zählen alle, sich mit der Temperatur reproduzierbar ändernden Eigenschaften fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe. Temperaturbedingte Änderungen von Länge und Volumen, elektrischem Widerstand oder optischen Eigenschaften können dabei als Messgrößen dienen. Eine weit verbreitete Methode zur Temperaturmessung ist die elektrische Temperaturmessung [106], die direkt oder indirekt erfolgen kann. Die direkte Methode nutzt die Wärmeleitung durch Berührung. Bei der indirekten Methode werden Temperaturen über Strahlung erfasst. Die Kategorie der Berührungsthermometer lässt sich in die Gruppe der Widerstandsthermometer, Halbleitersensoren und Thermoelemente gliedern. Strahlungsthermometer und Faseroptik sind berührungslose optische Systeme und zählen zu den indirekten Messmethoden [107–110]. Eine Übersicht über die Messprinzipien und deren Temperaturbereich ist in Abb. 4-1 dargestellt.



**Abb. 4-1 Messprinzipien und geeignete Temperaturbereiche [108]**

Für Temperaturbereiche zwischen 500 - 1000 °C eignen sich elektrische Widerstandsthermometer und optische Systeme wie bspw. Pyrometer. Thermoelemente sind theoretisch für einen Temperaturbereiche zwischen – 250 °C und 1000 °C geeignet und werden anhand der verwendeten Werkstoffpaarungen in Typenklassen eingeteilt [110]. Um die Thermodrähte vor atmosphärischen Einflüssen und mechanischen Schäden zu schützen, werden diese in einem metallischen Mantel geführt und

in ein hochverdichtetes Pulver aus Magnesiumoxid eingebettet, das für eine elektrische Isolation sorgt [111].

Die genaue Funktionsweise und die spezifischen Vor- und Nachteile der Messprinzipien sind der Literatur zu entnehmen [106–108, 110]. Die Auswahl eines geeigneten Messprinzips richtet sich, neben dem zu erfassenden Temperaturbereich, nach dem Einsatzbereich und den Randbedingungen für eine Messung.

### 4.1.1 Stand der Technik

Die Integration von Thermoelementen ist für den Test und Betrieb von Brennstoffzellen sowie für eine exakte Prozessführung unerlässlich. Hierzu recherchierte Patente beziehen sich auf den Betrieb und die Regelung von SOFC-Systemen und den daraus resultierenden Anforderungen an eine entsprechende Temperaturregelung [112–115]. Angaben zum angewandten Messprinzip und der genauen Positionierung von Thermosensoren finden sich dabei nicht.

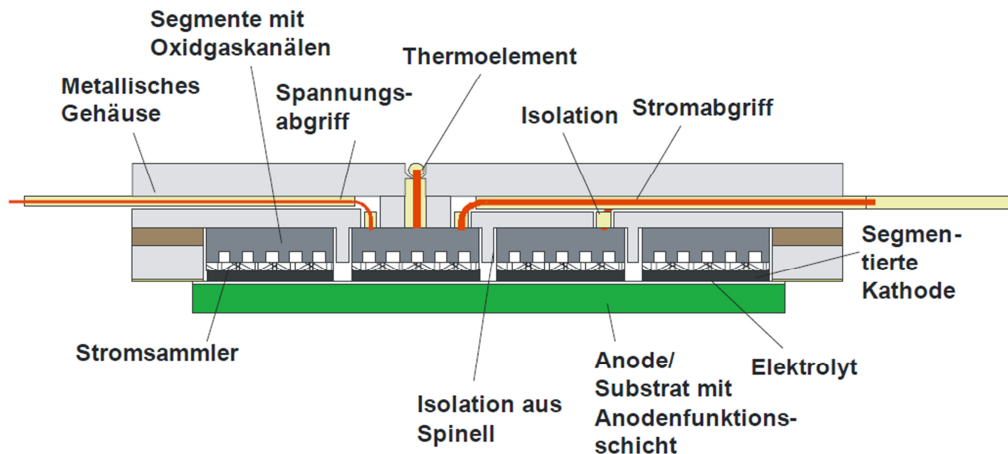
Um Temperaturen an einem bestimmten Punkt der Zellebene genau erfassen zu können, muss der Temperatursensor so nah wie möglich an dem entsprechenden Punkt platziert werden. In der Literatur finden sich mehrere Veröffentlichungen experimenteller Arbeiten zur Temperaturmessung an Brennstoffzellen. Eine Vielzahl der Arbeiten behandelt die Messung an PEMFC und reicht dabei von der einfachen Platzierung einzelner Sensoren bis hin zur komplexen Anordnung einer Vielzahl von Sensoren. Dies ermöglicht eine zweidimensionale Abbildung von Temperaturen, die sich u.a. abhängig von der Stromdichteverteilung über die Zelle einstellen [116] oder auch eine Charakterisierung der Temperaturverteilung über die verschiedenen Ebenen eines Stacks [117]. Für die in-situ Messung der Temperaturverteilung in einer einzelnen Zellebene wurden bspw. Mikro-Thermoelemente mit einem Außendurchmesser von weniger als  $< 100 \mu\text{m}$  Manteldurchmesser eingebracht [118]. Für Messungen direkt an den Elektrolytmembranen wurden weiterhin spezielle Dünnschicht-Widerstandssensoren entwickelt [119].

Eine Alternative zur diskreten Temperaturmessung mit Berührungssensoren stellen optische Messsysteme dar. Um lokale Temperaturen innerhalb einer Zelle oder eines Stacks optisch messen zu können, werden sogenannte „Optical Fiber Temperature Sensors“ eingesetzt. Diese Methode ermöglicht die Temperaturmessung an kritischen Stellen, ohne das Risiko eines Kurzschlusses an der Zelle durch Berührung

spannungsführender Teile mit den metallischen Sensoren [120]. Bei diesem Messprinzip wird Phosphor in feiner Pulverform direkt auf die Oberfläche des Messpunktes aufgebracht mittels eines 500  $\mu\text{m}$  starken Lichtwellenleiters wird der Phosphor mit einer optischen Erregerquelle verbunden. Abhängig von der Temperatur ändert sich das Spektrum der vom Phosphor emittierten elektromagnetischen Strahlung. Über einen weiteren 1000  $\mu\text{m}$  dicken Lichtwellenleiter wird diese Strahlung zu einer Photodiode weitergeleitet und dort in ein elektrisches Messsignal umgewandelt [121, 122]. Die „Optical Fiber Temperature Sensors“ zeichnen sich durch hohe Messgenauigkeiten und ein hohes Ansprechverhalten aus. Es tritt keine Eigenerwärmung des Sensors auf, da dieser für die Messung nicht mit Strom durchflossen werden muss. Die eingesetzten Photodioden und nachgelagerte messtechnische Elektronikschaltungen erhöhen die Messgenauigkeit zusätzlich. Die Phosphor Thermometrie ist für einen Temperaturbereich zwischen  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $1073\text{ }^{\circ}\text{C}$  anwendbar [123]. Bei einer Temperatur von ca.  $1073\text{ }^{\circ}\text{C}$  sinkt die Fluoreszenzquanteneffizienz von Rubin deutlich, wodurch die mögliche zeitliche Messdauer stark reduziert wird [124]. Die für den Transport des optischen Signals erforderlichen Lichtwellenleiter lassen sich zudem aufgrund ihrer Abmessungen ( $<1000\text{ }\mu\text{m}$ ) nur eingeschränkt in der Zelle bzw. im Stack positionieren, da die Zellen massiv beeinflusst werden würden. Diese Methode ist somit für die geplante in-situ Temperaturmessung in einem SOFC-Stack aktuell nur bedingt geeignet. Diese Technik ist besonders für die Messung von Oberflächentemperaturen von Zellen und Stacks geeignet. Mit Hilfe dieser Methode konnte bei PEMFC's der Zusammenhang zwischen der Temperaturverteilung einer Zelle und der Stromdichteänderungen bestimmt werden [125].

Eine Methode zur indirekten Temperaturmessung stellt die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dar. Die EIS ermöglicht, ohne Modifikation von Zelle oder Messplatz, eine Charakterisierung der Zelle hinsichtlich Spannungen, Stromdichten, Temperaturen und Gaskonzentrationen. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des Elektrolytwiderstands im Hochfrequenzbereich genutzt und aus dem gemessenen Widerstand auf die Temperatur rückgeschlossen [126, 127]. Zur begrenzten Ortsauflösung von Temperaturen mittels EIS wurde die Methode der segmentierten Zelle für die SOFC entwickelt. Hierbei wird die zu untersuchende Zellebene in einzelne Segmente unterteilt (Abb. 4-2). Dies ermöglicht die Bestimmung von Spannung, Stromdichte und Temperatur jedes einzelnen Segments [128–130]. Die Methode der seg-

mentierten Zelle wurde bisher nur für Einzelebenen angewandt [128, 129]. Der Aufbau einer segmentierten Zelle wie er in Abb. 4-2 dargestellt ist, lässt das Stapeln mehrerer Zellebenen nicht zu. Die Kontaktierung der Zellen sowie die Einhausung kann zu Kurzschlüssen zwischen den einzelnen Segmenten führen [128, 129]. Das Messprinzip muss für die geplante in-situ Temperaturmessung ausgeschlossen werden.



**Abb. 4-2 Schematische Darstellung einer segmentierten Zelle [128]**

In der Gruppe der Berührungsthermometer eignen sich für den geforderten Temperaturmessbereich Widerstandsthermometer oder Thermoelemente. Für in-situ Messungen an der Zelle ist der Einsatz von speziellen Dünnschichtsensoren denkbar. Deren Temperaturbereich liegt zwischen 100 °C und 850 °C und ist somit theoretisch für den Einsatz in der SOFC geeignet [110]. Allerdings ist, wie die Berechnung in Kapitel 3.1.2 zeigt, mit einer deutlichen Temperaturerhöhung über die Zelle zu rechnen, so dass lokal möglicherweise die zulässige Maximaltemperatur dieser Sensoren überschritten wird. Dies spricht für den Einsatz von Thermoelementen. Deren Einsatzbereich liegt, abhängig vom eingesetzten Elementtyp, zwischen – 200 °C und 1700 °C [108]. In der Literatur finden sich bisher nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit Temperaturmessverfahren bei der SOFC auseinandersetzen haben. Es finden sich Angaben zum Einsatz von Mikro-Thermoelementen [131, 132]. Zur Bestimmung des Temperaturfeldes von mikrotubularen Zellen wurden Typ-K Mikro-Thermoelemente integriert. Die durch die Einbringung auftretenden Leckagen werden dabei mit einem hochtemperaturfesten Abdichtungswerkstoff gasdicht versiegelt [133]. Über die genaue Materialzusammensetzung und die technische Umsetzung

finden sich keine Angaben. Auch bei planaren SOFC-Stacks wurden Temperaturmessungen mittels Mikro-Thermoelementen durchgeführt. Ziel war die experimentelle Bestimmung einer Temperaturverteilung einer planaren SOFC mit drei Ebenen. Die Thermoelemente wurden über den Abdichtungsbereich zwischen den einzelnen Ebenen eingebracht [134, 135].

Das direkte Anschweißen der Verbindungsstelle von Thermoelementpaarungen ermöglicht Messung der Festkörpertemperatur. Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung des Wärmeeintrags in ein Bauteil eines Schweißprozesses bereits erfolgreich angewandt (Abb. 4-3) [136].

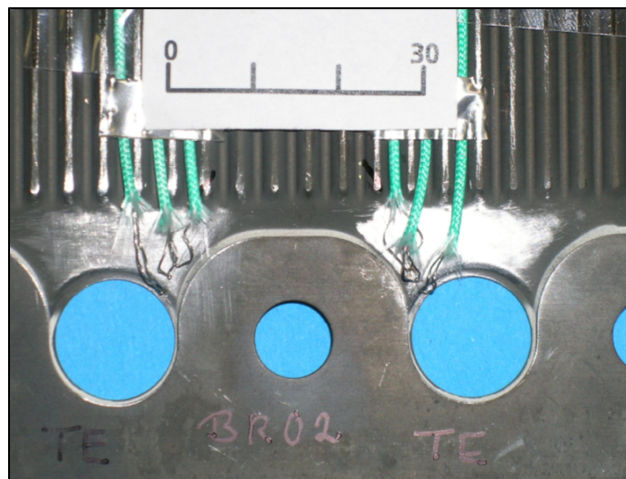


Abb. 4-3 Aufgeschweißte Thermoelemente [136]

Das Verschweißen der Thermopaare mit einem dritten Werkstoff wirkt sich allerdings auf den Seebeck-Koeffizient aus, was zu Messfehlern führen kann, da die genaue Thermospannung nicht bekannt ist. Die resultierende elektrische Verbindung der Messtellen zueinander erfordert den Einsatz einer aufwendigen Messtechnik, die in der Lage ist, auftretende Fehlerströme zu kompensieren. Bei einer aktiven Zelle überlagert die Zellspannung die Thermospannung und stört so das Messsignal. Ein weiteres Problem ergibt sich bei der Messung im Anodenraum bzw. im Brenngas. Die dort herrschende, reduzierende Atmosphäre hat eine irreversible Änderung der Eigenschaften der Thermoelementpaarung zur Folge. Dies führt zu einer Änderung der Kennlinie und wird als Drift bzw. Alterung bezeichnet [110]. Die Thermoleitungen müssten zudem vor hohen Temperaturen, wie sie im Betrieb des SOFC-Stacks auftreten, geschützt werden.

Eine Anwendung, der bei PEMFC Stacks bereits erfolgreich eingesetzten in-situ Temperaturmessmethoden, ist bei SOFC-Stacks nur begrenzt möglich. Die hohen Anforderungen an Werkstoffe schließen bspw. optische Systeme mit Lichtwellenleitern aus, da diese nur bis ca. 526 °C einsetzbar sind [123]. Eine vielversprechende Methode stellt der Einsatz von Berührungselementen wie Mikro-Thermoelementen oder Dünnschichtsensoren dar [131]. Bisher wurde dies nur bei Stacks im Labormaßstab und an leicht zugänglichen Stellen durchgeführt. Das CSZ8-Design, mit seinen spezifischen Eigenschaften, ermöglicht das Einbringen von Temperatursensoren zur in-situ Messung. Für die experimentelle Bestimmung der Temperaturverteilung in einem planaren SOFC-Stack mit mind. 20 Ebenen ist eine entsprechende Anzahl an Temperatursensoren erforderlich. Im nachstehenden Kapitel werden die Möglichkeiten einer in-situ Temperaturmessung überprüft und ein geeigneter Messaufbau, unter Berücksichtigung der Einsatzbedingungen, entwickelt.

### 4.1.2 Messmethode und Einflussgrößen

Für den geplanten Anwendungsfall mit Temperaturwechselbelastungen und zu erwartenden Spitzentemperaturen von bis zu 1000 °C werden Nicrosil-Nisil (NiCr-Ni) Thermopaare gewählt. Um die Thermodrähte vor einem Einfluss reduzierender Atmosphäre im Anodenraum zu schützen, sind diese in einem Schutzmantel aus Inconel-Stahl und einer elektrischen Isolationsschicht aus bspw. MgO oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingebettet [106, 110]. Um eine Überlagerung des Messsignals mit der Zellspannung zu vermeiden, werden Mantelthermoelemente mit nicht geerdeten Messspitzen verwendet. Hierbei ist die Verbindungsstelle der Thermopaarung innenliegend und hat keine elektrisch leitende Verbindung zum Mantel. Der gewählte Thermoelementtyp zeichnet sich durch seine Temperaturbeständigkeit besonders bei thermischen Wechselbelastungen aus. Die Messabweichung beträgt  $\varphi_{TE} = \pm 0,125\%$  für die eingesetzten Typ-N Mantelthermoelemente in der Toleranzklasse 1 im Temperaturbereich 333 – 1200 °C [110].

Um Temperaturen messen zu können, muss diese physikalische Größe mittels einer Messkette in eine elektrische Größe gewandelt werden. Die Messgrößenerfassung findet über ein Mantelthermoelement am Messobjekt unter Abgabe eines elektrischen Messsignals statt. Die Umgebung stellt dabei immer eine Einflussgröße dar und kann durch Störgrößen das Ergebnis einer Messung negativ beeinflussen [107,

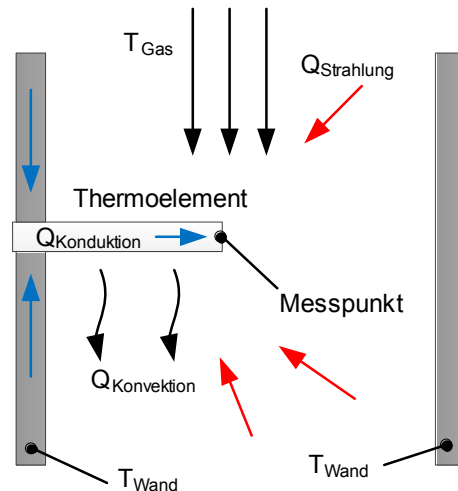
108]. Störgrößen treten immer auf und führen zu einer Abweichung der zu messenden Größe vom wahren physikalischen Wert der Messgröße. Diese Messabweichung wird als Messfehler bezeichnet [109, 110]. Messfehler werden dabei in statistische und systematische Fehler unterteilt [137].

Systematische Fehler sind Fehler, die aufgrund der Eigenschaften einer Messeinheit, der Messanordnung oder durch die Nichtberücksichtigung einer Einflussgröße entstehen [109, 110]. Diese können nicht durch eine unendliche Wiederholung der Messung eliminiert werden, sondern nur durch eine exakte bzw. angepasste Messanordnung minimiert werden. Systematische Fehler lassen sich durch die Kalibrierung des Thermoelements, sowie die Berücksichtigung der Einflussgrößen an der Messstelle reduzieren. Nachstehend werden anhand zweier Modellbetrachtungen mögliche Einflussgrößen bei der Temperaturmessung und die so zu erwartenden Messabweichungen bei der Gas- und Festkörpertemperaturmessung betrachtet.

Abhängig von der Bauform und der Einbringung eines Thermoelements in die Messstelle wird das Temperaturfeld eines Messobjekts unterschiedlich stark gestört. Diese Störung resultiert aus einem Wärmeverlust aus der Messstelle und ist abhängig von Dimensionen und Werkstoff des Thermoelements sowie der Positionierung an der Messstelle. Die Fehlerbetrachtung hängt weiter von Faktoren, wie den geometrischen Daten des Strömungskanals, sowie den spezifischen Gasen ab.

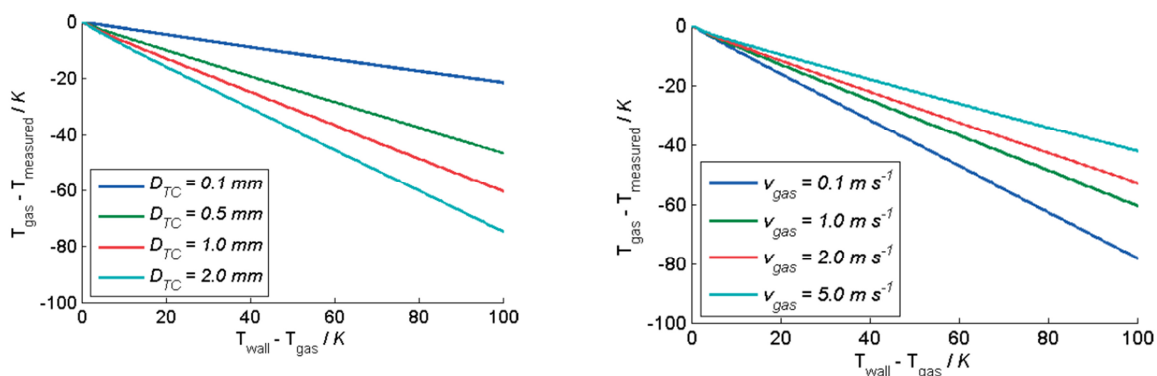
Ausgehend von dem Ansatz der Arbeit von Tsikonis et al. [138] werden die Einflussgrößen, die zu einem systematischen Fehler bei der Temperaturmessung in einem durchströmten Gaskanal mit Thermoelementen führen können, behandelt (vgl. Abb. 4-4). Aufbauend auf diesem Ansatz werden weiter die Einflussgrößen und deren Auswirkung auf die Temperaturmessung am Werkstoff betrachtet (Abb. 4-6). Ziel ist es, eine Abschätzung über die Ausprägung der Einflussgrößen abhängig von der Art der An- bzw. Einbringung des Thermoelements treffen zu können. In beiden Betrachtungsfällen wird eine laminare Strömung im Gaskanal sowie eine homogene Temperatur des Gasstroms angenommen. Die Messung ist dabei ein Ergebnis aus der Wärmebilanz an der Messstelle des Thermoelements.

Für eine qualitative Abschätzung des Messfehlers anhand der Einflussgrößen bei einer Temperaturmessung im Gasstrom wird eine Modellbetrachtung nach der in Abb. 4-4 dargestellten schematischen Anordnung angesetzt.



**Abb. 4-4 Schematische Darstellung thermischer Messfehler, Thermoelement in Gasstrom [138]**

Die Ergebnisse zeigen, dass der Fehler bei Verwendung kleiner Manteldurchmesser bei konstanten Wandungstemperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten kleiner wird (Abb. 4-5 rechts). Dies ist auf die thermische Masse der Wandung zurückzuführen und der daraus resultierenden thermische Massenträgheit, welche wieder nur bei einer zeitlichen Temperaturänderung relevant ist. Im stationären Fall ist die bessere Wärmeleitung nach außen Grund für die höhere Abweichung bei dickeren Thermoelementen, da der für die Wärmeleitung verfügbare Querschnitt größer ist. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit reduziert den Messfehler ebenfalls, da dann der Wärmeaustausch zwischen Medium und Thermoelement besser ist [138].

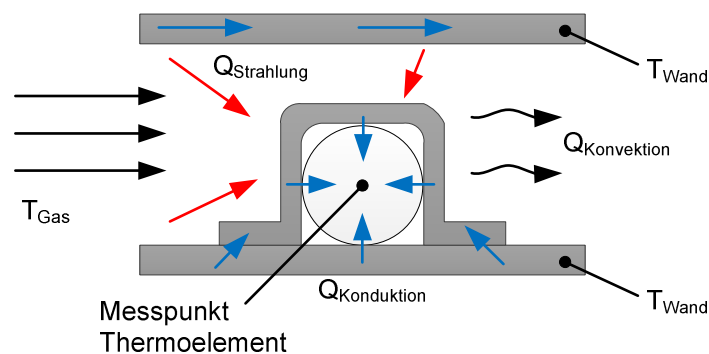


**Abb. 4-5 Messfehler als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen Luft und Umgebung bei  $T_{\text{Wand}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ , links  $v_{\text{gas}} = 0,1 \text{ m/s}$ , rechts  $D_{TC} = 1,0 \text{ mm}$  [138]**



Aus der Literaturstelle übernommene Werte ermöglichen eine Abschätzung der zu erwartenden Einflussgrößen. Abhängig von der Einführungstiefe, des Manteldurchmessers, der spezifischen Abstrahlung und der Strömungsgeschwindigkeit kann bei einem Thermoelement mit einem Durchmesser von  $D_{TC} = 500 \mu m$  die Messabweichung bis zu 20 K bei einer Temperaturdifferenz von 100 K zwischen Gas- und Wandungstemperatur betragen (Abb. 4-5 links). Durch die begrenzte Messgenauigkeit bei der Messung von Gastemperaturen in einem Gasstrom ergeben sich zwar Abweichungen der gemessenen von der physikalisch korrekten Temperatur, diese können jedoch durch eine Reduzierung der thermische Masse des Thermoelements und die zentrische Positionierung im Gaskanal reduziert werden.

Die Fixierung eines Mantelthermoelements mittels einer metallischen Lasche hat ebenfalls Messabweichungen zur Folge. Für die Abschätzung der thermodynamischen Größen, welchen einen Einfluss auf die Materialtemperaturmessung haben, wird ein weiterer Modellansatz aufgestellt (Abb. 4-6). Der Wärmeeintrag in den Messpunkt kann über die Wärmestrahlung  $Q_{Strahlung}$  und die Wärmeleitung  $Q_{Konduktion}$  erfolgen. Über die Konvektion  $Q_{Konvektion}$  kann, abhängig von dem Vorzeichen der Temperaturdifferenz, auch ein Wärmeverlust aus dem Messpunkt resultieren.



**Abb. 4-6 Schematische Darstellung thermischer Messfehler Thermoelement unter Lasche**

Durch die Abschirmung des Mantelthermoelements gegen vorbeiströmendes Gas kann die Temperatur an der Messstelle gleichgesetzt werden mit der Materialtemperatur. Es ist anzunehmen, dass der Wärmetransport über Wärmeleitung, abhängig von der angrenzenden Fläche der Lasche zur Oberfläche des Thermoelements, den größten Anteil darstellt. Durch eine möglichst waagerechte Anbringung des Thermo-

elements reduziert sich der thermische Einfluss weiter, da ein punktueller Wärmeausstrag aus der Messstelle unterbunden wird [110]. Die Messabweichung hängt somit direkt mit dem Oberflächenverhältnis zwischen Messstelle und Messpunkt zusammen. Ausgehend von einer Blechdicke der Lasche von 500  $\mu\text{m}$  und einer identischen Wärmeleitfähigkeit von Lasche und formschlüssiger Verbindung ist davon auszugehen, dass die Temperatur an der Messstelle der tatsächliche Materialtemperatur nahezu entspricht. Um die Materialtemperatur der Oberfläche messen zu können und die Einflussgrößen auf ein Minimum zu reduzieren, muss die Verbindungsstelle der Thermodrähte formschlüssig an der Messstelle angebracht werden und dabei nicht thermisch isoliert sein.

Die Einflüsse der Konvektion werden aufgrund der Komplexität in dieser vereinfachten Modellbetrachtung nicht berücksichtigt. Das Vorzeichen des Wärmeübergangs durch Konvektion richtet sich danach, ob am Messpunkt Wärme aus dem Medium aufgenommen oder an das Medium abgegeben wird. Eine quantitative Aussage über den Messfehler in den betrachteten Fällen ist nur durch eine detaillierte mathematische Berechnung möglich und muss bspw. in einer CFD-Simulation bestimmt werden.

### 4.2 Entwicklung und Aufbau Testträger

Die Instrumentierung eines SOFC-Stacks im CSZ8-Design erfolgt mit dem Fokus auf die in Kapitel 2.3.2 diskutierten Degradationseffekte. Im Zentrum steht hier die Hauptausfallursache des SOFC-Stacks im APU-Betrieb, die thermomechanische Schädigung. Neben den absoluten Temperaturen sind auch auftretende Temperaturdifferenzen kritisch. Um die Fragestellung der thermomechanischen Belastung gezielt untersuchen zu können, sollen mögliche Temperaturgradienten im Stack quantitativ bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der spezifischen Merkmale des planaren CSZ8-Designs (Kapitel 2.2.4) werden acht Temperaturdifferenzen definiert. Diese sind in Abb. 4-7 skizziert und dienen als Grundlage für die Messstellenplanung.

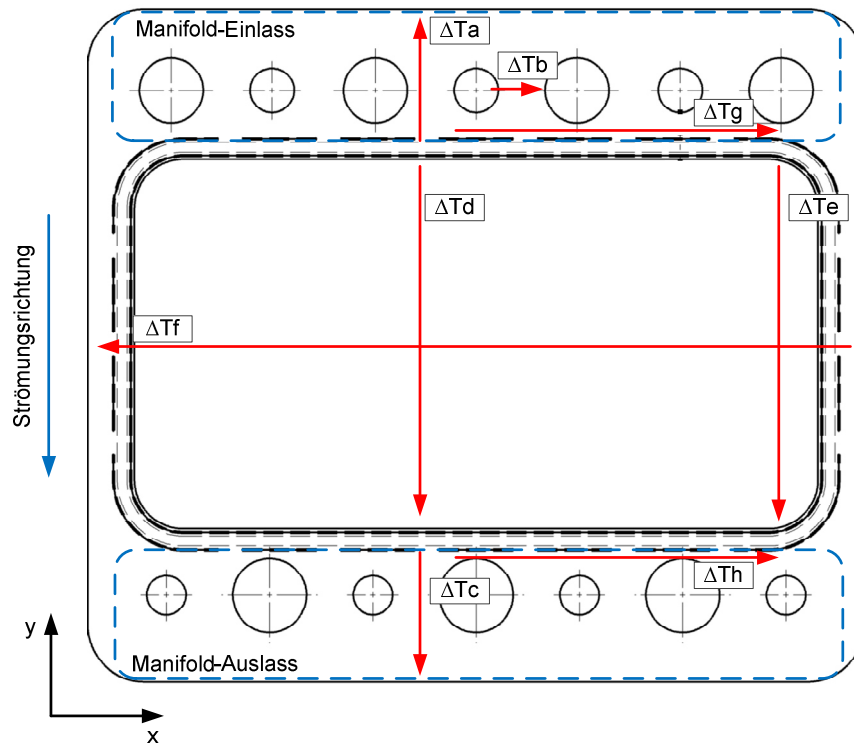


Abb. 4-7 Potentielle Temperaturdifferenzen innerhalb einer Ebene im CSZ8-Design

$\Delta T_a$  und  $\Delta T_c$  bezeichnen den Temperaturverlauf zwischen der Außenkontur des Bauteils und der Zellfügung. Dieser Gradient wurde als kritische Größe für das Schadensbild I (Kapitel 2.3.2) identifiziert [9]. Es ist davon auszugehen, dass hier in allen Betriebsphasen (Abb. 2-18) ein Temperaturgradient besteht. Die vektorielle Ausrichtung, der Betrag sowie die genaue Ausprägung entlang der x- und y-Achse hängen von den Betriebspunkten ab. Die Temperaturdifferenz zwischen den Luft- und Brenngaslöchern im Strömungskanal ( $\Delta T_b$ ) kann sich durch eine unterschiedliche Gastemperatur ( $T_{Luft,ein} \neq T_{BG,ein}$ ), sowie durch unterschiedliche Wärmeübergangskoeffizienten ( $\alpha_{Luft} \neq \alpha_{BG}$ ) bilden. Die Verläufe  $\Delta T_d$  und  $\Delta T_e$  sollen Aufschluss über die Wärmeentwicklung über die Zelle unter Strombelastung (Kapitel 2.2.2) geben, zudem soll das Ergebnis der Berechnung der Wärmeentwicklung im Betrieb (Kapitel 3.1.2) überprüft werden. Ein Temperaturanstieg führt zu Gradienten über die Zelle in Strömungsrichtung. Ausgehend von dem in Kapitel 3.2 beschriebenen halbsymmetrisch aufgebauten CFD-Modell soll die angenommene Symmetrieebene durch die Betrachtung des Temperaturverlaufs  $\Delta T_f$  überprüft und bewertet werden (Abb. 3-7). Die Temperaturdifferenzen  $\Delta T_g$  und  $\Delta T_h$  dienen ebenfalls der Überprüfung der Symmetrie bzw. der quantitativen Bestimmung einer möglichen Asymmetrie. Sie ver-

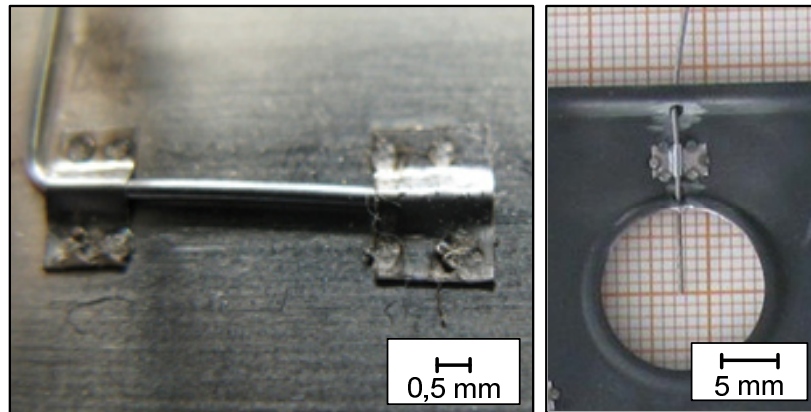
laufen entlang der Zellfügung im Manifold-Einlass und -Auslass zwischen der rechten Seite und der Zellmitte. Über die Höhe des Stacks werden sich weitere Temperaturdifferenzen einstellen. Es wird im Betrieb zu verschiedenen Kombinationen der einzelnen Temperaturverläufe kommen, sodass sich eine entsprechende Temperaturverteilung ausprägt.

Basierend auf diesen Annahmen werden Einzelebenen instrumentiert und zu einem SOFC-Stack aufgebaut. Dabei steht die Untersuchung von Temperaturen sowie Temperaturtransienten und -gradienten im Fokus. Die Identifikation kritischer Betriebspunkte hinsichtlich einer thermomechanischen Schädigung erfolgt anhand der ermittelten Temperaturverteilung.

### 4.2.1 Instrumentierung einzelner Bauteile

Für die Integration von Temperatursensoren müssen technische Herausforderungen wie die Einbringung der Mantelthermoelemente bzw. Abdichtung der Zuführung oder auch mögliche Kontaktierungsprobleme gelöst werden. Bei der Anbringung der Thermoelemente an den Interkonnektor muss eine elektrisch leitende Verbindung der Bauteile vermieden werden, da dies zu einem Kurzschluss führen würde. Basierend auf den Ergebnissen aus Tsikonis et al. [138] werden Typ-N Mantelthermoelemente mit einem Durchmesser von  $D_{TC} = 500 \mu m$  für die Messung der Gas- und Festkörpertemperaturen im SOFC-Stack gewählt.

Für die Messung von Materialtemperaturen ist eine entsprechende Kopplung des Thermoelements mit dem Messobjekt erforderlich, um die Einflussgrößen auf ein Minimum zu reduzieren. Die Verwendung einer metallischen Lasche aus Crofer<sup>®</sup>22APU soll für einen möglichst idealen Wärmeübertrag zwischen der Messstelle und dem Bauteil sorgen. Hierfür wird das Mantelthermoelement vollständig unter die metallische Lasche gebracht und verspannt. Die Lasche wird an der Außenkontur mit dem Bauteil verschweißt (Abb. 4-8 links).

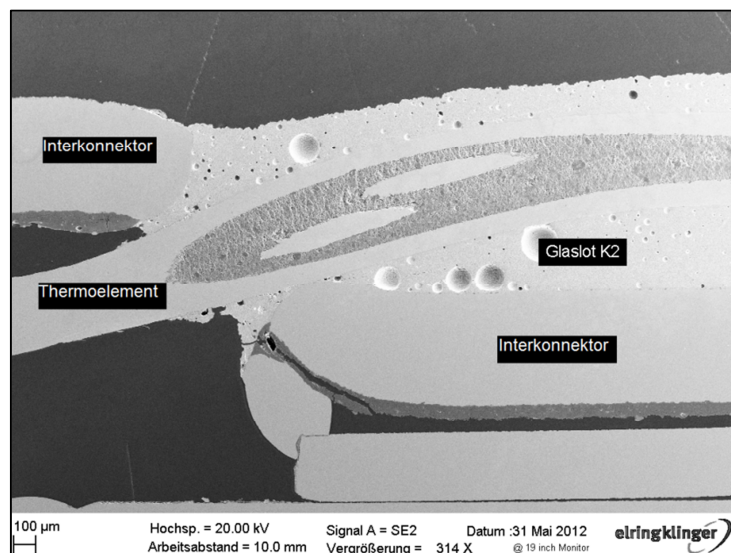


**Abb. 4-8 Befestigung Mantelthermoelement, links: Verspannen mit Crofer®-Lasche: rechts Einbringung in Strömungskanal**

Die Messung der Gastemperaturen im Manifold des Stacks wird mittels eines Mantelthermoelements direkt im Gasstrom realisiert (Abb. 4-8 rechts). Um die, im Vergleich zur Festkörpermessung, deutlich höheren Einflüsse gering zu halten, wird die Messspitze des Thermoelements im Gaskanal zentriert.

Eine Einflussgröße auf die Funktion der SOFC stellt die Art der Ausbringung der Thermoelemente dar. Leckagen zwischen dem Anodenraum und der Umgebung, sowie zwischen dem Anoden- und Kathodenraum müssen vermieden werden. Über eine Kröpfung an der Außenseite des Interkonnektors ist eine Ausbringung der Mantelthermoelemente technisch möglich. Bedingt durch die Bauteilgeometrie erfolgt die Messung der Temperatur im Anodenraum. An der Kröpfung des Interkonnektors auftretende Leckagen werden vor dem Aufbau eines Stacks abgedichtet. Der eingesetzte Werkstoff zur Abdichtung muss eine Temperaturbeständigkeit, mechanische Festigkeit und gute elektrische Isolationseigenschaften aufweisen. Zudem muss der Fertigungsprozess umsetzbar sein. Infolge seiner spezifischen Eigenschaften stellt die Abdichtung mittels Glaslot ein geeignetes Verfahren dar [139, 140]. Für eine optische Überprüfung der Fügeverbindung wird an Proben ein Schnitt parallel zum Verlauf des Thermoelements durch die Kröpfung des Interkonnektors betrachtet (Abb. 4-9). Hierfür wird die Ebene im relevanten Bereich aufgetrennt und die Schnittkante für eine Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) präpariert. Dies geschieht durch Einbetten der Probe in Epoxidharz mit nachfolgendem Schleifen, Polieren der Oberfläche sowie dem Beschichten der Probe mit Platin.

Aufnahme Abb. 4-9 zeigt ein Mantelthermoelement, den Kröpfungsbereich und das Glaslot zwischen Thermoelement und Interkonnektor. Der Schnitt entlang der Längsachse des Mantelthermoelements legt die beiden Thermodrähte zwischen dem Magnesiumoxid-Pulver frei (zwei parallel verlaufende Linien im Bildmittelpunkt). Die optische Überprüfung des kritischen Bereiches zeigt, dass der Raum zwischen Mantelthermoelement und Interkonnektor vollständig mit Glaslot ausgefüllt ist und somit von einer gasdichten Verdingung der Werkstücke ausgegangen werden kann. Diese Methode zur Funktionsüberprüfung hat eine Zerstörung des Bauteils zur Folge. Für eine Überprüfung der Bauteile vor dem Einbau in den Stack ist diese Methode nicht geeignet. Die Bauteile werden mittels einer speziell angefertigten Prüfvorrichtung einer Dichtigkeitsprüfung unterzogen.



**Abb. 4-9 Rasterelektrodenaufnahme eines Querschnitts der Bauteilkröpfung des Interkonnektors**

Eine Beeinträchtigung der Strömung im Strömungsbereich der Gasversorgung aufgrund der angebrachten Mantelthermoelemente ist möglich. Durch eine entsprechende Leitungsführung wird diese auf ein Minimum reduziert. Der Einfluss auf die Brenngasversorgung der Zellen wird zu einem späteren Zeitpunkt anhand einer U-j-Kennlinienmessung überprüft.

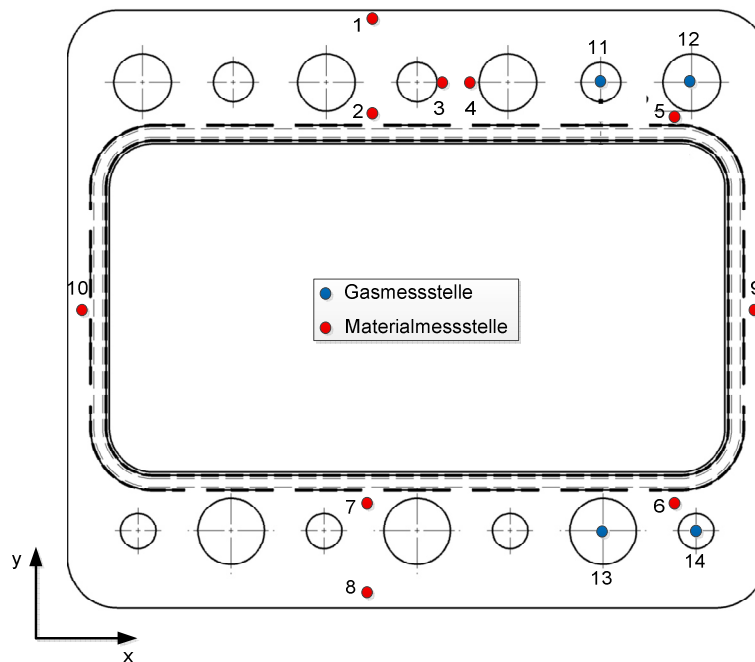
Die beschriebene Methode der Instrumentierung ermöglicht die Anbringung der Mantelthermoelemente an den Interkonnektor ohne Gasdichtigkeit und elektrische Isolati-

on der Bauteilgruppe zu beeinträchtigen und stellt eine geeignete Methode zur zuverlässigen Temperaturmessung in SOFC-Bauteilen und Stacks dar.

#### 4.2.2 Aufbau von Temperaturmessstacks

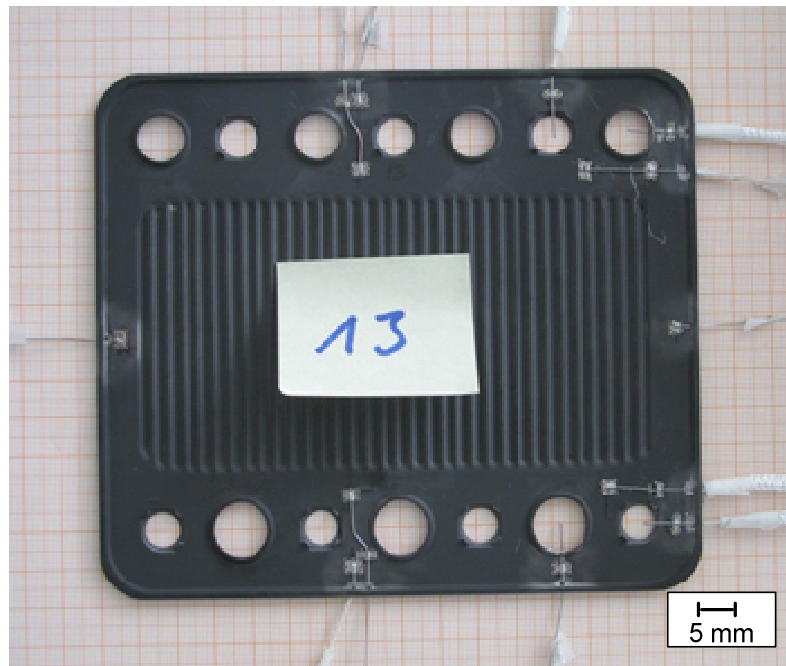
Für belastbare Ergebnisse über die Temperaturentwicklung der SOFC bei Strombelastung unter systemnahen Bedingungen sind Messungen an einem Stack mit mehreren Ebenen erforderlich. Um eine Leistungsklasse von 1 kW im Labormaßstab und mit einer verfügbaren aktiven Zellfläche von 84 cm<sup>2</sup> des eingesetzten CSZ8-Designs sicher abbilden zu können, sind insgesamt 26 aktive Zellebenen notwendig.

Für die Bestimmung eines flächendeckenden Temperaturfeldes über die Zellebenen aller Zellen müsste eine unendliche Anzahl an Messstellen in den Stack integriert werden, was jedoch nicht realisierbar ist. Möglich ist dagegen eine gezielte Positionierung einiger Thermoelemente innerhalb des Stacks an definierten, besonders relevanten Punkten (Abb. 4-12). Anhand dieser Stützstellen lassen sich die Temperaturdifferenzen  $\Delta T_a - \Delta T_h$  bilden (Abb. 4-7). Ausgehend von den, als signifikant bewerteten Temperaturdifferenzen und den daraus resultierenden thermomechanischen Belastungen, werden die Positionen der Mantelthermoelemente in der Bauteilebene in Abb. 4-10 definiert.



**Abb. 4-10 Messstellenplanung SOFC-Ebene**

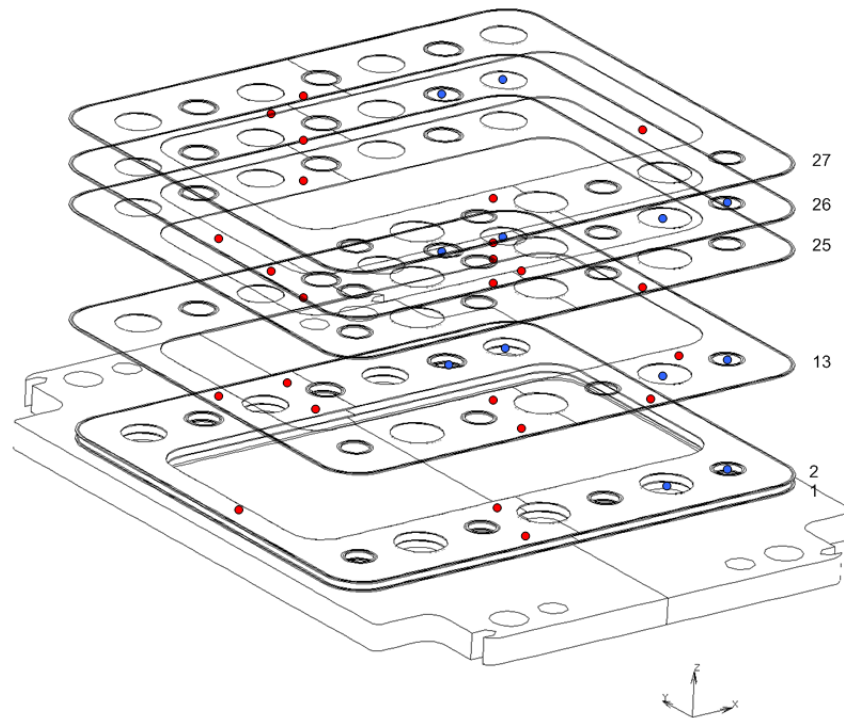
Die Bezeichnung der einzelnen Positionen in der Ebene erfolgt numerisch. Es wird zwischen Gas- und Materialmessstellen differenziert und für eine übersichtliche Darstellung farblich gekennzeichnet. Um elektrische Kurzschlüsse zwischen den Thermoelementen zu vermeiden, werden diese mit einem Glasseidenschlauch elektrisch isoliert. Abb. 4-11 zeigt den Anodenraum eines vollständig instrumentierten Interkonnectors.



**Abb. 4-11 Instrumentierter Interkonnectorkörper mit Mantelthermoelementen zur Material- und Gas-temperaturmessung**

Da alle Messstellen der Ebenen auf den gleichen x- und y-Koordinaten liegen, können zusätzlich Temperaturverläufe über die Höhe des Stacks bestimmt werden. Die Stacks werden aus Standardbauteilen, kombiniert mit instrumentierten Ebenen, aufgebaut. Die mögliche Anordnung der instrumentierten Ebenen im Stack ist in Abb. 4-12 dargestellt.





**Abb. 4-12 3D- Darstellung Stackaufbau mit potentiellen Messpositionen in CSZ8-Ebenen auf Anschlussplatte**

Für die Untersuchung von Temperatureinflüssen auf die Thermomechanik des SOFC-Stacks sowie die Entwicklung von Lösungsansätzen im Startfall ist ein robuster Stack erforderlich. Die elektrochemischen Prozesse der SOFC stellen in dieser Phase bezogen auf den Wärmeeintrag eine untergeordnete Größe dar und sind für die Untersuchungsergebnisse nicht relevant. Für die anschließenden Betriebsphasen ist ein Stack mit elektrochemisch aktiven Zellen erforderlich, da hier die Reaktionen die thermischen Verhältnisse im Stack signifikant beeinflussen.

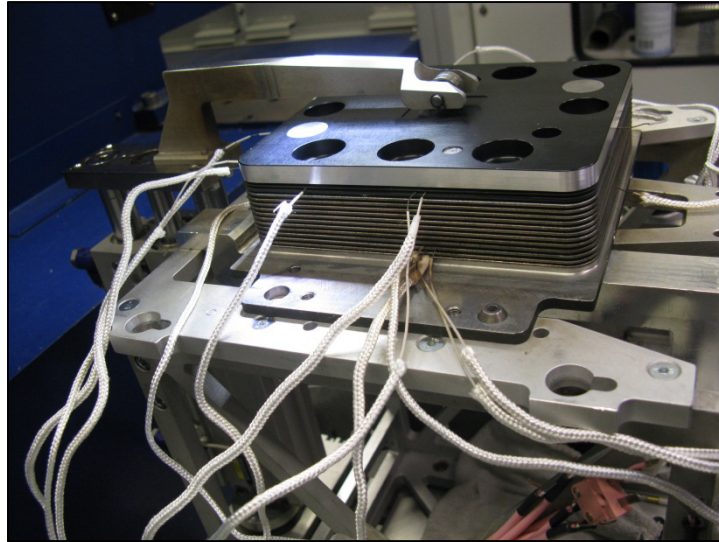
In einem ersten Schritt wird daher ein Stack ohne aktive Komponenten aufgebaut. Damit entfällt auch die Notwendigkeit einer metallischen Zellfüging. Ein Auftreten von Schadensbild I wird somit faktisch unterbunden (Kapitel 2.3.2, Abb. 2-20). Die Mantelthermoelemente stellen eine Behinderung der Schweißnaht entlang der Außenkontur dar. Eine Modifikation des Fertigungsprozesses ist hier ohne das Risiko eines Bruchs der keramischen Zellkomponenten möglich. Der zweite SOFC-Stack verfügt über aktive Zellen und kann somit für die experimentelle Untersuchung des gesamten Temperaturzyklus, inklusive der Betriebsphasen sowie der Charakterisierung thermodynamischer Prozesse, eingesetzt werden.

Ziel dieses Aufbaus ist die Erfassung einer Datenbasis für die Entwicklung eines Lösungsansatzes mit Schwerpunkt auf der thermomechanischen Entlastung. Ergebnisse aus vorangegangenen Systemtests haben gezeigt, dass die Ebenen im Randbereich eines Stacks ein niedrigeres Zellspannungsniveau als Ebenen in der Stackmitte unter identischen Betriebsbedingungen aufweisen. Eine mögliche Ursache wird in niedrigeren Temperaturen der betroffenen Ebenen vermutet. Um dies zu überprüfen, werden die Ebene 1, 3, 25 und 26 mit jeweils zwei Thermoelementen versehen. Die genaue Anzahl der Messstellen der beiden Stacks sowie die Anordnung über die Ebenen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

**Tabelle 4-1 Übersicht Instrumentierung der Stacks zur in-situ Temperaturmessung**

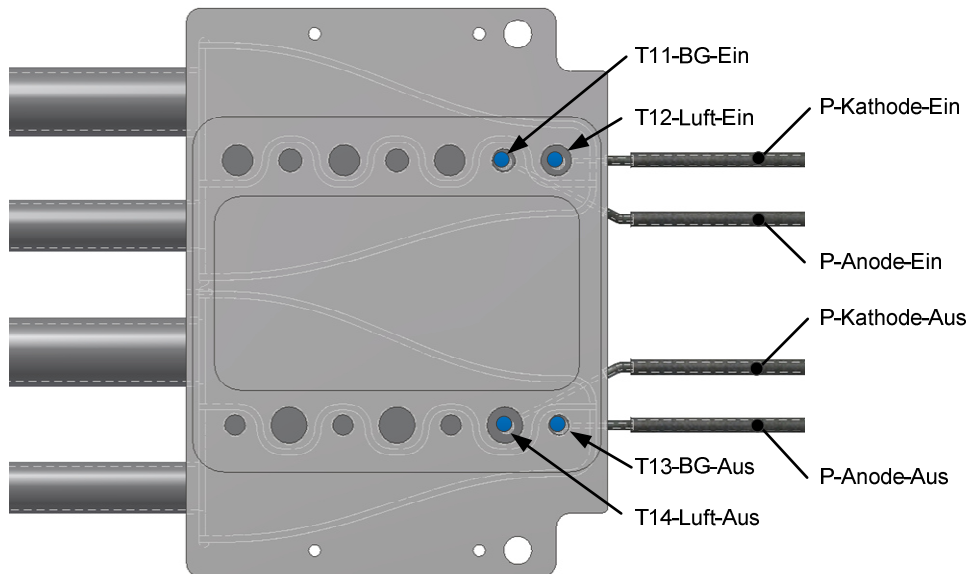
Elektrochemisch aktiver TMS		TMS ohne keramische Zellen	
Ebene	Messposition	Ebene	Messposition
27	2, 7		
26	1, 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14	26	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
25	2,7		
13	1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14	13	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
3	2, 7		
2	1, 2, 7, 8, 9, 10	2	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
1	2, 7		

Der rein metallische Stackaufbau, ohne aktive Komponenten, verfügt über insgesamt 27 Ebenen, von denen die Ebenen 2, 13 und 26, wie beschrieben, instrumentiert sind. Der aktive planare SOFC-Stack verfügt über 84 cm<sup>2</sup> aktive Zellfläche (Kapitel 2.2.1) und 26 aktive Ebenen. Die Ebene 27 wird aus fertigungstechnischen Gründen als vollmetallische Ebene ohne SOFC ausgeführt. Es werden die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen ASC Zellen eingesetzt. Abb. 4-13 zeigt den aktiven SOFC-Stack im Aufbau.



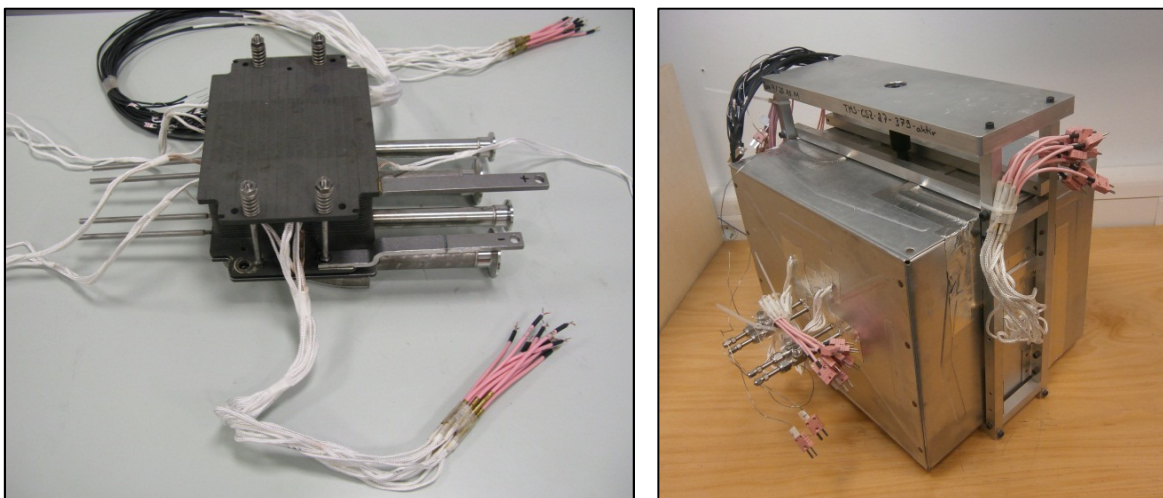
**Abb. 4-13 SOFC-Stack während des Fertigungsprozesses mit über die Kröpfung eingebrachten, isolierten Mantelthermoelementen**

Für einen Serieneinsatz können aus Kostengründen nicht alle SOFC-Stacks auf diese Art ausgerüstet werden. Ersatzweise werden daher vier Thermoelemente zur Ermittlung der Gastemperaturen in das Gasversorgungsmodul integriert. Diese werden als Standardmessstellen bezeichnet und sollen bei allen zukünftigen Stacks eingesetzt werden. Anhand der Messergebnisse sollen die dort gemessenen Werte mit den lokal gemessenen Temperaturen im Stack korreliert werden, um so Grenzwerte für diese Standardmessstellen definieren zu können und damit einen sicheren und stabilen Betrieb des SOFC-Stacks im APU-System zu ermöglichen. In den Ebene 13 und 26 werden weitere Gastemperaturen gemessen, welche als Stützstellen für eine spätere Korrelation mit den Kerntemperaturen und den Standardmessstellen dienen. Die Thermoelemente sind über Rohranschlüsse im Ein- und Auslassbereich der Gaskanäle positioniert. Neben den Temperaturen können über die Rohranschlüsse die im Betrieb auftretenden Drücke in Anoden- und Kathodenraum erfasst werden (Abb. 4-14).



**Abb. 4-14 Schematische Darstellung der Positionen zur Messung der Gastemperaturen im Gasversorgungsmodul**

Um den Wärmeverlust des SOFC-Stack im thermozyklischen Betrieb zu minimieren, wurde speziell für diese Anwendung eine thermisch isolierende Einhausung, im weiteren Isolationsbox genannt, eingesetzt. Für eine gasdichte Ankopplung des Stacks an das Gasversorgungsmodul wird eine Dichtung aus Glimmer eingesetzt. Abb. 4-15 links zeigt einen aufgebauten Stack mit integrierten Mantelthermoelementen (rosa Enden) und Zellspannungsabgriffen (schwarze Enden) vor dem Einbau in eine Isolationsbox. Abb. 4-15 zeigt den vollständig aufgebaute Testträger, bestehend aus dem instrumentierten SOFC-Stack, einem Gasverteilermodul und einer Isolationsbox.

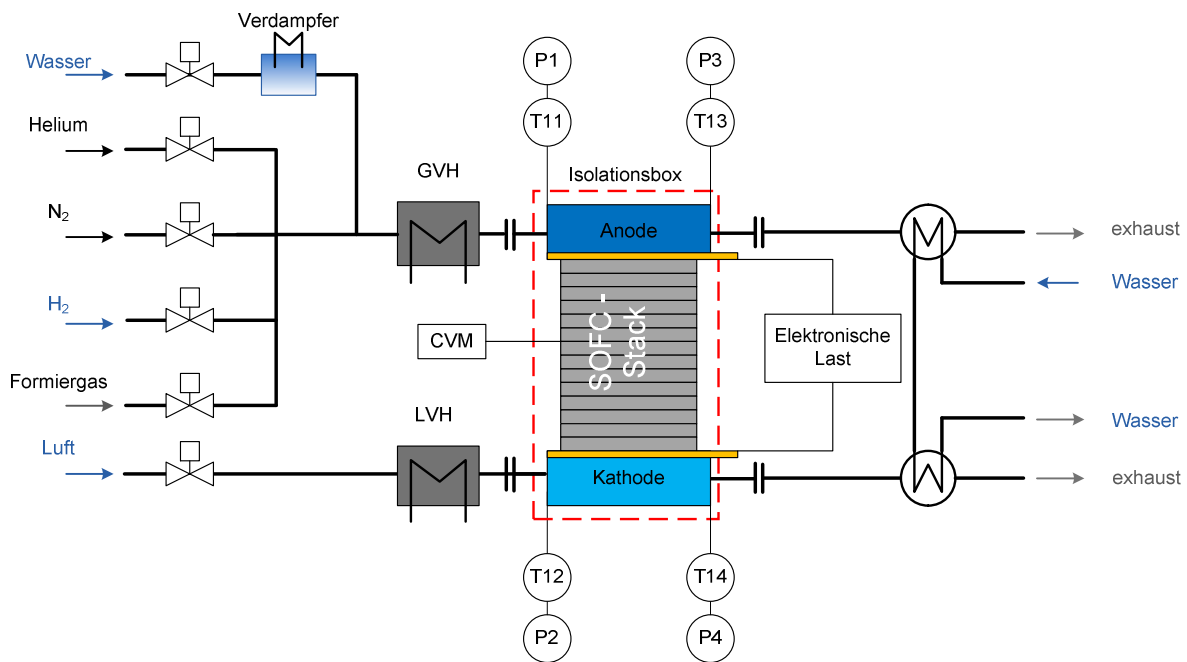


**Abb. 4-15 vollständig aufgebaute Testträger: links instrumentierter SOFC-Stack auf GVM; rechts: Isolationsbox mit eingebautem SOFC-Stack, Mantelthermoelementen und Zellspannungsabgriffen**

### 4.2.3 Spezifikation und Aufbau des verwendeten Teststands

Gemeinsam mit den instrumentierten SOFC-Stacks und einem systemnahen Teststand soll die thermomechanische und elektrochemische Charakterisierung des SOFC-Stacks durchgeführt werden. Zur thermomechanischen Charakterisierung werden die Systemkomponenten sowie systembedingte Einflussgrößen wie Schwefelvergiftung, Reoxidation und Rußbildung gezielt ausgeschlossen. Hierzu wird im Rahmen dieser Arbeit ein Teststand entwickelt, der die Funktion der Peripherie-Box des APU-Systems thermisch abbildet und einen systemnahen Betrieb des SOFC-Stacks ermöglicht. Die Auslegung der Prozesstechnik des Teststands richtet sich nach der Systemverschaltung der SOFC-APU (Abb. 2-17). Die Stackbox wird identisch zum APU-System über eine definierte Schnittstelle an den Teststand angekoppelt und mit Luft- und Brenngas versorgt (Kapitel 2.3). Die notwendigen hohen Aufheizgradienten eines Systemstarts von Raum- auf Betriebstemperatur müssen darstellbar sein (Abb. 2-18).

Die für den Betrieb der SOFC erforderliche Brenngaszusammensetzung orientiert sich an der Zusammensetzung eines Dieselreformats (Kapitel 2.3.1). Dabei werden die von der SOFC in elektrische Energie umsetzbaren Anteile durch reines  $H_2$  ersetzt, da der Einsatz von  $CO_2$  aus sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich ist. Die inerten Anteile im Reformat werden durch Stickstoff dargestellt. Die Abbildung von  $H_2O$  im Brenngas ist über eine Verdampfereinheit möglich. Hierzu wird deionisiertes Wasser in einem elektrisch beheizten System verdampft. Über Massenflussregler (MFC) für  $H_2$ ,  $N_2$  und  $H_2O$  können die einzelnen Gase dosiert werden, so dass eine Mischung mit definierter Zusammensetzung erreicht werden kann (Abb. 4-16). An der Anode ist ein Gesamtvolumenstrom von  $\dot{V}_{BG} = 200 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  und an der Kathode ein maximaler Volumenstrom von  $\dot{V}_{Luft} = 700 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  einstellbar. Die Aufheizung der Luft- und Brenngase erfolgt über elektrische Gasvorheizer. Als Grundlage für die Auslegung der erforderlichen Heizleistung dient die Berechnung aus Kapitel 3.1.1 zum Wärmeübertrag im Startfall. Die Abbildung der Startbrennereinheit erfolgt durch den Einsatz eines weiteren elektrischen Gasvorheizers. Über die Verdampfereinheit ist eine Brenngasbefeuchtung bis zu einem Wassergehalt von maximal 10% möglich. Ausgehend von der Betriebs- und Regelstrategie der SOFC-APU (Kapitel 2.3.1) können beide Vorheizer eine Heizrate von  $dT/dt = 30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  und eine maximale Arbeitstemperatur von  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  darstellen.



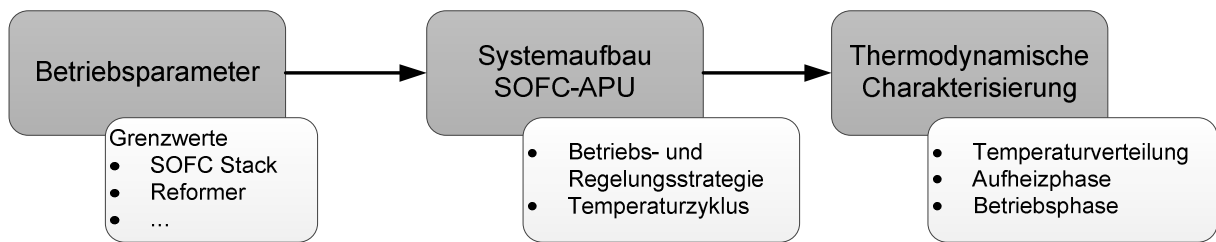
**Abb. 4-16 Technologieschema des systemnahen Teststands**

Der Teststand verfügt, neben internen Sensoren zur Druck- und Temperaturmessung, über Schnittstellen für externe Sensorik. Die Standardmessstellen zur Temperatur- (T11 - T14) und Druckerfassung (P1 - P4) werden für die Prozesskontrolle und -regelung verwendet. Der Stack wird über eine elektronische Last je nach Bedarf galvanostatisch oder potentiostatisch belastet. Einzelzellspannungen können mittels einer hochauflösenden Spannungsmesstechnik (engl. Cell Voltage Measurement, CVM) erfasst werden. Somit ist für jede Zelle die elektrochemische Charakterisierung mittels einer Kennlinienmessung möglich. Messdatenerfassung, Prozesssteuerung und Überwachung erfolgen über eine rechnergestützte Software, welche die Aufzeichnung und Abbildung der Messdaten sowie eine Steuerung der Prozesse ermöglicht.

### 4.3 Durchgeführte Experimente

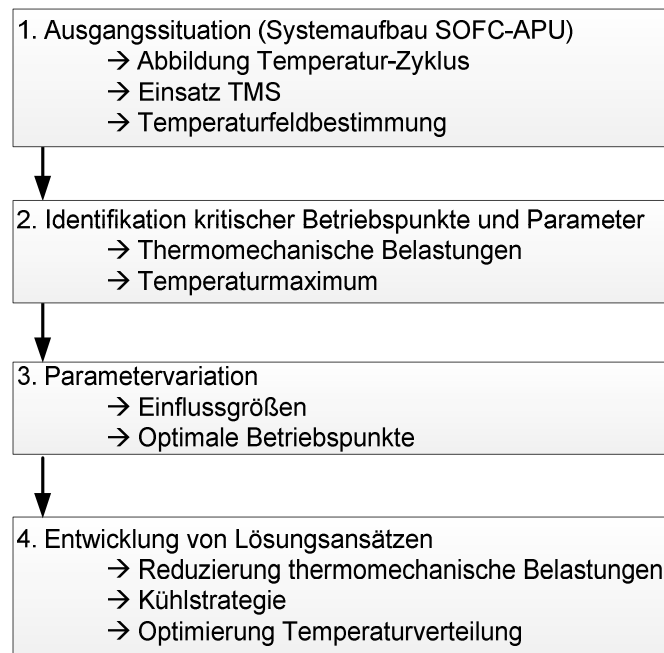
Aus dem Einsatz des SOFC-Stacks im APU-System und den spezifischen Anforderungen ergeben sich Betriebspunkte und Parameter. Diese sind die Ausgangsbasis für die thermodynamische Charakterisierung des Stacks in dieser Arbeit. Es ergeben sich Wechselwirkungen zwischen System und Stack. Anhand von Systemvorgaben sowie bisheriger Entwicklungsarbeiten wurden Betriebsparameter für den Stack defi-

niert (Kapitel 2.3.1). Die aktuelle Systemverschaltung sowie die Betriebs- und Regelungsstrategie richten sich nach diesen Parametern (Abb. 4-17). In der Vergangenheit wurden diese mit Hilfe von Daten aus Modell-Simulationen sowie Versuchsdaten aus Gesamtsystemtests bestimmt. Dabei werden die für den Stack kritischen Temperaturen als Nebenbedingungen angesetzt. Die Stack-Grenzwerte für den Systembetrieb leiten sich aus den zulässigen Betriebsparametern des Stacks ab und haben ihrerseits einen Einfluss auf den Systemaufbau.



**Abb. 4-17 Entwicklungsschritte bei der thermodynamischen Charakterisierung des SOFC-Stacks**

Nicht jede Grenzwertüberschreitung führt zwangsläufig zu einer sofortigen Schädigung des Stacks. Jedoch können längere Überschreitungen oder eine Kombination von Grenzwertverletzungen zu einem mechanischen Versagen des Stacks führen. Mit Hilfe der entwickelten Testträger (Kapitel 4.2) und den erarbeiteten Grundlagen zur Betriebs- und Regelstrategie (Kapitel 2.3) soll eine Temperaturverteilung im SOFC-Stack ermittelt werden, bei der es zu keiner Schädigung des Stacks kommt. Zulässige Parameter und Grenzwerte für den Einsatz in der SOFC-APU werden aus den gewonnenen Daten extrahiert und mit den bestehenden Werten abgeglichen. Schwerpunkt der Experimente ist die gezielte Untersuchung der Temperatureinflüsse auf die beschriebenen thermomechanischen Schädigungsmechanismen. Hierfür muss unter den gegebenen Systembedingungen eine Temperaturverteilung des SOFC-Stacks bestimmt werden. Da sich Degradationseffekte überlagern können, ist eine Zuordnung auftretender Schädigungen auf einen einzelnen Alterungs- bzw. Schädigungsmechanismus nur begrenzt möglich. Mit Hilfe nachstehender Versuchsplanung sollen diese Effekte weitestgehend separiert und so die gezielte Entwicklung von Lösungsansätzen ermöglicht werden. Die Planung gliedert sich dabei in die in Abb. 4-18 aufgeführten Punkte und ist auf die möglichen Ursachen für eine Schädigung des SOFC-Stacks ausgerichtet (Kapitel 2.3.2).



**Abb. 4-18 notwendige Schritte der Versuchsplanung**

### 4.3.1 Qualifizierung des instrumentierten oxidkeramischen Stacks

Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung ist eine Qualifizierung der entwickelten Testträger erforderlich, was zusammen mit der Fehlerbetrachtung (Kapitel 4.1.2), Grundlage für relevante experimentelle Arbeiten ist. Die Absicherung des systemnahen Teststands erfolgt im Rahmen einer technischen Abnahme. Diese wird mit einem aktiven SOFC-Stack, dessen Funktionsfähigkeit mittels einer U-j-Messung auf einem anderen Teststand bereits nachgewiesen ist, durchgeführt. Für die Qualifizierung der instrumentierten Stacks ist die Prüfung mehrerer Kriterien notwendig. Die Eingangskarakterisierung erfolgt dabei anhand einer U-j-Kennlinienmessung (Abb. 4-21). In nachstehender Tabelle 4-2 sind Fehler im Stack mit ihren möglichen Auswirkungen aufgelistet.

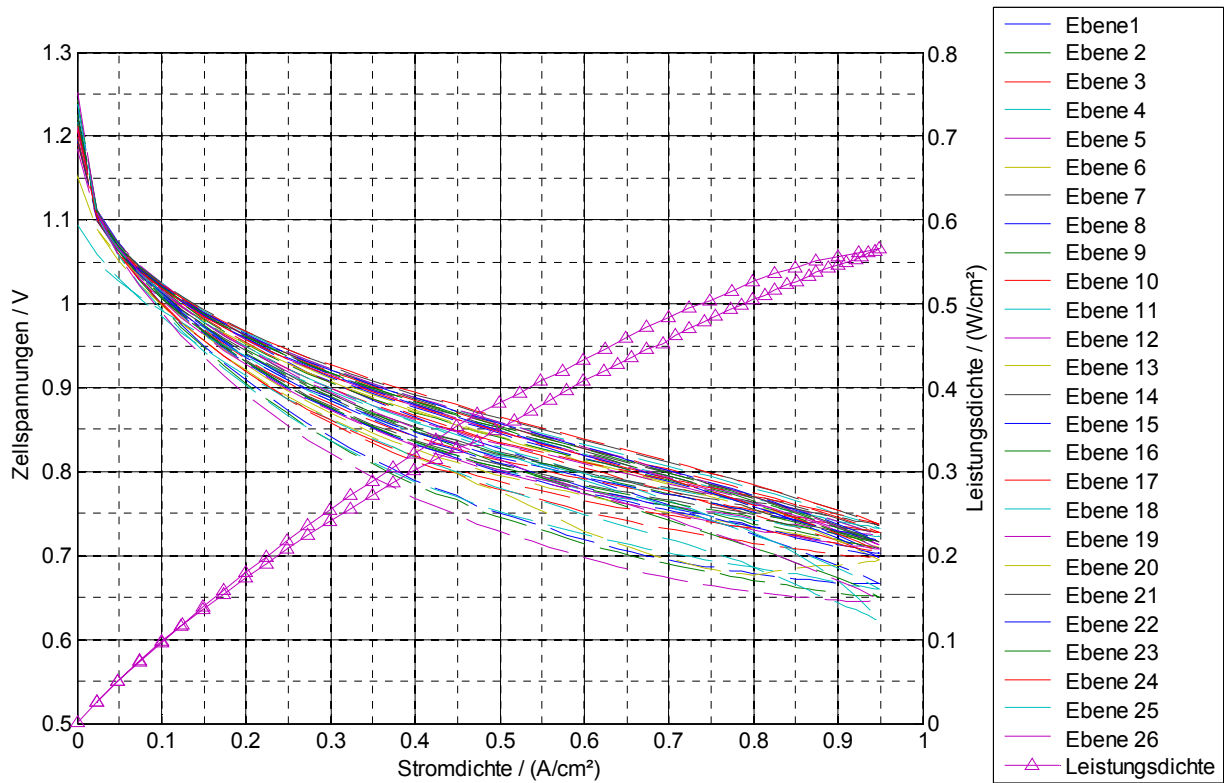
**Tabelle 4-2 Qualitätskriterien für Absicherung des instrumentierten SOFC-Stacks**

Qualitätskriterium	Auswirkung
Undichtigkeit	Leistungsabnahme, reduzierte Zellspannungen, Temperaturmessfehler, Temperaturerhöhung
Kurzschluss	Leistungsabnahme, reduzierte Zellspannungen, Temperaturmessfehler
Zellbruch	Leistungsverlust, Temperaturmessfehler



Undichtigkeiten entlang der Zellfügung oder der Lotabdichtung der Thermoelemente können ein Vermischen der Gase und damit die direkte Reaktion von Luftsauerstoff und  $H_2$  nach sich ziehen, was zu einem massiven lokalen Temperaturanstieg mit entsprechenden Schäden führt. Abhängig von der Position der Leckage kann durch den Brenngasverlust und der daraus resultierenden Unterversorgung des Bereichs die Spannung der betroffenen Zelle abnehmen. Eine Unterversorgung unter Strombelastung kann zu der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Nickeloxidation führen. Beide Effekte haben eine Leistungsabnahme der SOFC zur Folge.

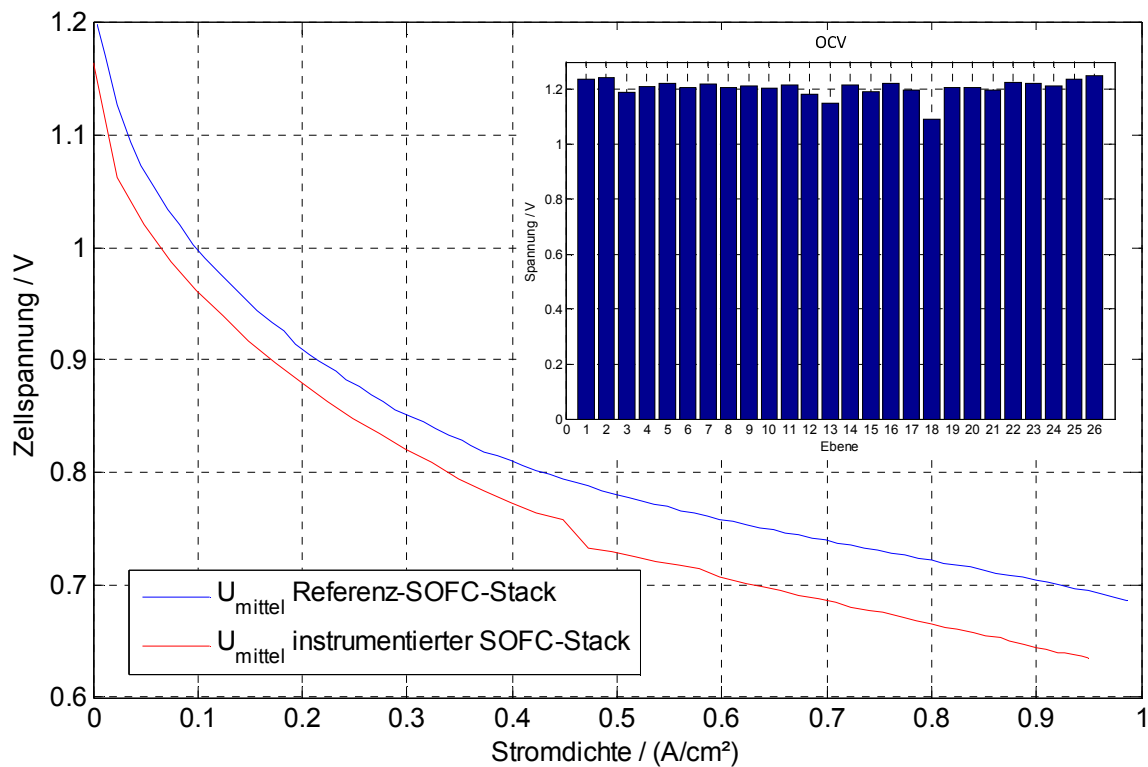
Durch die Art der Instrumentierung (Kapitel 4.2.1) besteht das Risiko eines elektrischen Kurzschlusses durch einen elektrischen Kontakt zwischen zwei Ebenen. Dies kann direkt oder durch die Berührung zweier Mantelthermoelemente erfolgen. In beiden Fällen führt ein Kurzschluss zu einer Absenkung der Zellspannung und somit zu einer Leistungsabnahme des SOFC-Stacks. Im schlimmsten Fall fließen hohe Ströme über die elektrische Verbindung und führen dort zu einem lokalen Temperaturanstieg, der eine Schädigung von Komponenten des Stacks zur Folge haben kann. Dabei können im betroffenen Bereich Thermoelemente oder Zellen zerstört werden. Daher muss im Vorfeld der experimentellen Tests geprüft werden, ob eine unzulässige leitende Verbindung besteht. Da der metallische Stackaufbau über keine keramischen Zellen verfügt und somit elektrochemisch inaktiv ist, reduziert sich hier die Qualitätsprüfung auf die Dichtigkeit und die Funktionsfähigkeit der Thermoelemente. Beide Kriterien werden beim Bau der Stacks geprüft. Der Schwerpunkt der Qualifizierung liegt auf der elektrochemischen Charakterisierung des aktiven SOFC-Stacks. Die Beurteilung des SOFC-Stacks erfolgt mittels einer U-j-Kennlinie. Hierbei werden die einzelnen Zellen anhand ihrer Klemmenspannungen bewertet (Kapitel 2.1). Eine Betrachtung der offenen Zellspannungen (OCV) ermöglicht eine Überprüfung der Dichtigkeit der Ebenen (Balkendiagramm Abb. 4-20). Im Falle von Leckagen liegen die Zellspannungen bei ca. 1,1 V was auf eine Änderung der Partialdrücke an der Zelle zurück zu führen ist. Aus Abb. 4-19 ist ersichtlich, dass die Ebene 20 des instrumentierten SOFC-Stacks eine deutlich geringe Zellspannung von ca. 100 mV aufweist.



**Abb. 4-19 U-j-Kennlinie zur Qualifizierung des instrumentierter SOFC-Stack ( $T_{Luft,ein} = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{BG,ein} = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\dot{V}_{H_2} = 27\text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{N_2} = 27\text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{Luft} = 54\text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ )**

Ein Kurzschluss durch Fehlkontaktierung kann aufgrund der Positionierung der Thermoelemente ausgeschlossen werden (Tabelle 4-1). Mögliche Ursachen für das niedrige Spannungsniveau können strukturelle Vorschädigungen der Zelle sein. Die durchschnittliche OCV liegt bei 1,19 V. Alleine aus dem U-j-Verlaufs des Stacks ist ein Einfluss des niedrigen Zellspannungsniveaus der Ebene 18 nicht zu erkennen (Abb. 4-19).

Die Kenndaten zeigen, dass die Art der Instrumentierung keinen messbaren negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des SOFC-Stacks hat. Auch unter Strombelastung treten keine Kurzschlüsse über die instrumentierten Ebenen auf. Die Streuung der Zellspannungen liegt innerhalb der normalen Variationen der derzeitigen Serienfertigung. Eine Gegenüberstellung der mittleren Zellspannung des instrumentierten SOFC-Stacks und der eines Referenz SOFC-Stacks ist in Abb. 4-20 dargestellt.



**Abb. 4-20 Vergleich des instrumentierten SOFC-Stacks mit einem Referenz Stack zur qualitativen Bewertung des U-j-Verlaufs** ( $T_{Luft, ein} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{BG, ein} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\dot{V}_{H_2} = 27\text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{N_2} = 27\text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{Luft, ein} = 54\text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ )

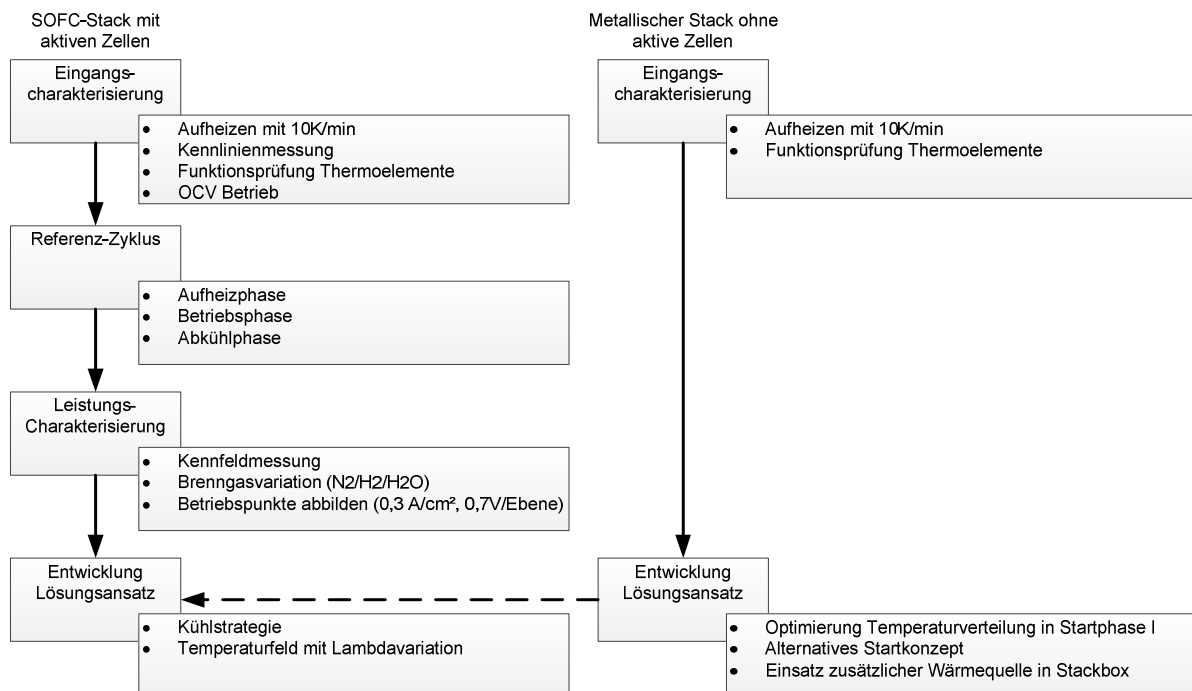
Beide Kennlinienmessungen erfolgen unter identischen Bedingungen. Die Kennlinie des Referenz Stacks dient als Basis für den Vergleich relevanter Größen wie Stromdichte, Leistungsdichte und Zellspannungsverläufe der einzelnen Ebenen. Die Kennlinie wird durch die definierte Grenzwertspannung von  $U_{KL} = 600\text{ mV}$  begrenzt, um eine Reoxidation der Zelle zu vermeiden. Die Spannungscharakteristik beider Stacks ist weitestgehend vergleichbar, wobei das Spannungsniveau des instrumentierten Stacks geringfügig unter dem des Referenz Stacks liegt. Diese Abweichung liegt im Rahmen der normalen Fertigungstoleranz der Zellen und des Stacks und ist nicht zwingend der Instrumentierungsmethode zuzuordnen.

#### 4.3.2 Versuchsplanung zur Temperaturfeldbestimmung

Ausgehend von dem Temperatur-Zyklus der Hauptkomponenten (Abb. 2-18) wird ein Referenz-Zyklus für die Erprobung des SOFC-Stacks auf dem systemnahen Teststand entwickelt (Abb. 4-22). Mit Hilfe dieses Referenz-Zyklus wird die Temperaturverteilung des SOFC-Stacks unter den aktuellen Betriebsbedingungen bestimmt und

als Ausgangssituation für die experimentellen Arbeiten definiert. Kritische Betriebspunkte und Parameter, welche im thermozyklischen Betrieb auftreten, sollen dabei erfasst und identifiziert werden. Anhand einer systematischen Parametervariation werden thermodynamische Größen hinsichtlich ihres Einflusses auf thermische Effekte im Stack untersucht. Diese Daten dienen als Basis für die Entwicklung von Lösungsansätzen zur Optimierung der Temperaturverteilung im SOFC-Stack. Zur Identifizierung der kritischen Betriebspunkte werden neben dem thermozyklischen Betrieb die Temperaturverteilung der SOFC unter Strombelastung separat untersucht.

Der Referenz-Zyklus sowie der Lastfall werden mittels des instrumentierten SOFC-Stacks mit elektrochemisch aktiven Zellen charakterisiert. Der Einsatz der Stacks sowie die durchgeführten Versuche sind in Abb. 4-21 dargestellt.



**Abb. 4-21 Versuchsplanung für die thermomechanische und thermodynamische Charakterisierung im thermozyklischen Betrieb**

Die Temperaturverteilung des SOFC-Stacks im thermozyklischen Betrieb wird mit Hilfe des instrumentierten aktiven SOFC-Stacks untersucht, welcher mit den in Tabelle 4-3 aufgeführten Parametern betrieben wird. Der Referenz-Zyklus (Abb. 4-22) dient als Ausgangsbasis für die Identifikation der Temperaturdifferenzen zwischen der Messstelle  $\Delta T_a$  und  $\Delta T_c$  (Abb. 4-7) in der Startphase I. Im thermozyklischen Betrieb sind, bedingt durch auftretenden hohen Temperaturtransienten, hohe thermo-

mechanischen Belastungen zu erwarten (Kapitel 2.3.2). Der Fokus liegt auf der thermischen Charakterisierung der Betriebsphasen und der gezielten Entwicklung von Lösungsansätzen beim Auftreten unzulässig hoher Temperaturen bzw. Temperaturgradienten. Zusätzlich wird eine elektrische Wärmequelle für die Bewertung erster Lösungsansätze, zur unterstützenden Stackaufheizung, mit dem Hintergrund der thermomechanischen Entlastung in der Startphase, in die Isolationsbox des vollmetallischen Stacks integriert.

Der Referenz-Zyklus ist in sieben Schritte gegliedert, welche den Phasen des späteren Systembetriebs entsprechen (Tabelle 4-3). Die Eintrittstemperaturen der Prozessgase dienen als Führungsgrößen und werden über Vorheizer im Prüfstand eingestellt. Als Stacktemperatur wird der arithmetische Mittelwert der Kathodenlufttemperatur am Ein- und Auslass des Stacks definiert. Die elektrische Belastung der SOFC erfolgt potentiostatisch.

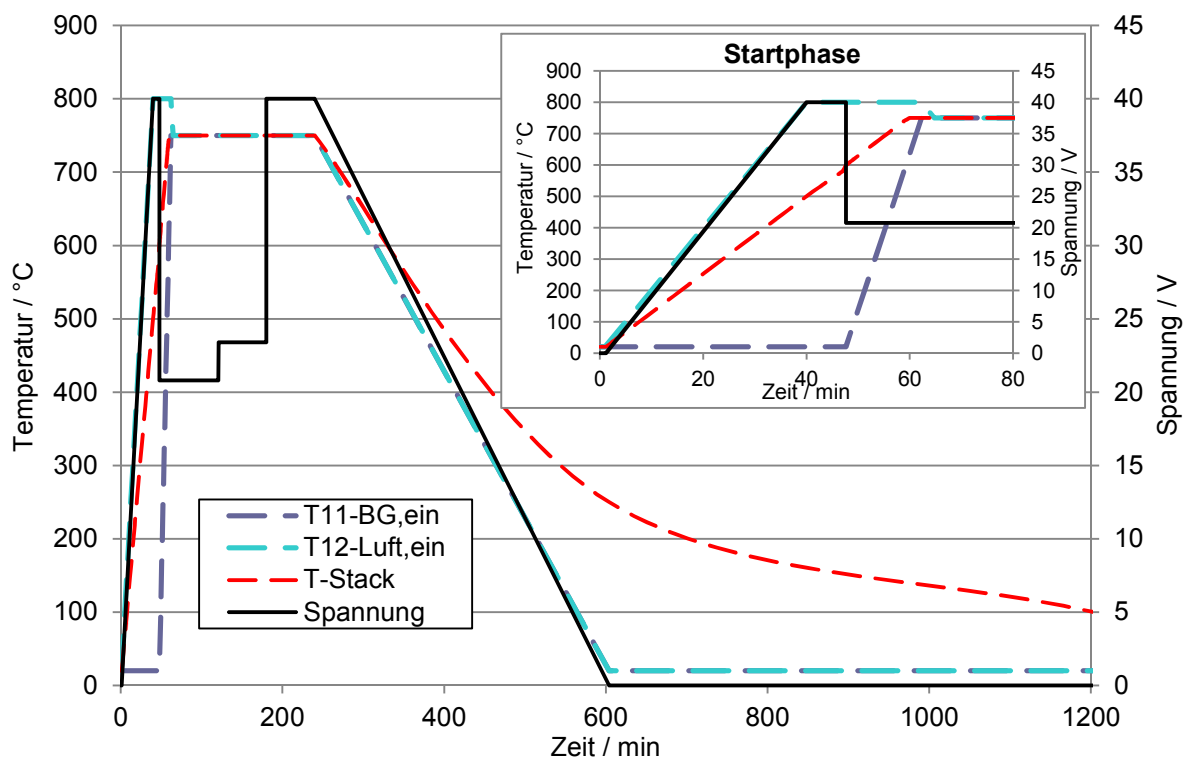


Abb. 4-22 Temperatur- und Spannungsverlauf für Referenz-Zyklus

In Schritt 1 wird der Stack über einen  $T_{Luft,ein} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  heißen Luftstrom von  $\dot{V}_{Luft} = 350\text{ } \text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgeheizt. Um eine Startzeit von weniger als 60 Minuten dar-

stellen zu können, sind Aufheizraten der Luft von  $dT/dt_{Luft,ein} = 25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  erforderlich. Die Anode wird mit einer Gasmischung, die einen geringen Anteil an reduzierendem Gas enthält ( $\text{N}_2$  95 Vol.-%,  $\text{H}_2$  5 Vol.-%),  $\dot{V}_{BG} = 10 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  vor Oxidation geschützt. Der Volumenstrom ist so gewählt, dass sein Einfluss auf die Wärmebilanz des Stacks vernachlässigbar ist. Sobald eine Temperatur von  $T_{BG,aus} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht ist, beginnt Schritt 2, in dem der Reformerstart simuliert wird. Das synthetische Brenngas wird über den Gasvorheizer mit einer Aufheizrate von  $dT/dt_{BG,ein} = 25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgeheizt. Die Betriebstemperatur von  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  wird unter diesen Bedingungen nach ca. 60 Minuten erreicht. Die Lastphase wird für die Experimente in mehrere Zeitabschnitte unterteilt. Die elektrische Belastung des Stacks erfolgt in zwei Stufen, wodurch unterschiedliche Lastfälle abgebildet werden. Der anschließende OCV-Betrieb dient der Bewertung der Dichtigkeit des Stacks nach den Hauptbelastungsphasen und repräsentiert einem möglichen System-Standby. In dieser Phase wird der Stack auf der Betriebstemperatur von ca.  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Die Dauer der einzelnen Schritte kann vom Referenzprogramm abweichen, da bestimmte Kriterien, wie bspw. das Erreichen der Betriebstemperatur von der Thermodynamik und den Wärmekapazitäten im Stack abhängen (Kapitel 2.2.2). Die Abkühlphase stellt den letzten Schritt des Referenz-Zyklus dar. Die Abkühldauer hängt dabei von der thermischen Abschirmung des Stacks gegenüber der Umgebung mittels der eingesetzten Isolationsbox ab. Der Stack wird in diesem Schritt minimal durchströmt, um die Abkühlung nicht künstlich zu beeinflussen. Die Durchströmung ist zudem notwendig, um eine unzulässige Erwärmung der elektrischen Gasvorheizer zu vermeiden und weiterhin die Anode vor einer Schädigung durch rückdiffundierenden Sauerstoff zu schützen. Ablauf und Versuchsparameter des Referenz-Zyklus sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3 Parameter Referenzprogramm

	Schritte	1	2	3	4	5	7
	Parameter	Startphase I	Startphase II	Betriebsphase I	Betriebsphase II	OCV-Betrieb	Abkühlphase
Gesamtdauer / min		55	65	155	215	275	1245
Dauer / min		55	10	90	60	60	970
Regelbedingung	T_Stack		750	750	750	750	100
Temperatur / °C	T13_BG-Aus	580					
Rampenraten / (K/min)	GVH		25				-2
	LVH	25	25				-2
Volumenstrom / (NI/min)	H2	1.75	20.00	20.00	20.00	20.00	1.75
	Luft	350.00	260.00	260.00	260.00	260.00	15.00
	Ar / N2	33.25	53.00	53.00	53.00	53.00	33.25
	H2O (g/min)	0.00	5.00	5.00	5.00	5.00	0.00
Stackspannung / V		---	20.8	20.8	23.4	---	---

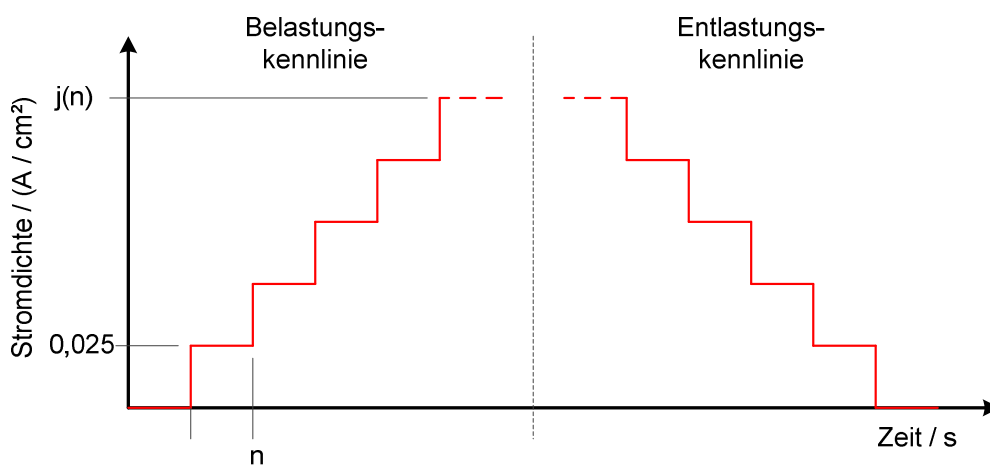
Der rein metallische Stack ohne keramische Zellen kann als reiner Wärmetauscher angesehen werden (vgl. Kapitel 4.2.2) und wird für die Entwicklung von Lösungsansätzen eingesetzt. Da kein Umsatz von H<sub>2</sub> erfolgen kann, wird die Anodenseite über die gesamte Versuchsreihe mit reinem N<sub>2</sub> temperiert. Die spezifische Wärmekapazität von N<sub>2</sub> liegt bei  $c_{p,N_2} = 1,038 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , die spezifische Wärmekapazität von H<sub>2</sub> beträgt  $c_{p,H_2} = 14,32 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , die durch Stickstoff eingebrachte Wärmemenge ist demnach um den Faktor 14 geringer, als die durch den gleichen H<sub>2</sub>-Volumenstrom eingebrachten Wärme. Wie die Modellbetrachtung der CFD-Simulation zeigt, wird der Aufheizprozess jedoch vom Wärmeübergang zwischen Gas und Festkörper dominiert. Somit spielen die stoffspezifischen Wärmekapazitäten der Gase nur eine untergeordnete Rolle.

#### 4.3.3 Versuchsplanung zur Optimierung der Kühlstrategie

Neben der Temperaturfeldbestimmung unter realen Betriebsbedingungen wird eine Leistungscharakterisierung des eingesetzten SOFC-Stacks durchgeführt. Diese dient der gezielten Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Temperatur, Medienströmen und der Leistung, mit dem Ziel, optimale Parameter für einen langzeitstabilen Betrieb des SOFC-Stacks zu ermitteln. Die Ergebnisse zur Temperaturentwicklung im Stack in Abhängigkeit der genannten Einflussgrößen dienen als Basis für die Entwicklung einer Kühlstrategie.

Basierend auf den zu erwartenden Temperaturen unter Strombelastung (Kapitel 3.1.2), wird mit Hilfe einer sogenannten U-j-Kennfeldmessung die Temperatur als Funktion der Stromdichte  $T = f(\dot{V}_{Luft}, j)$  näher untersucht. Das Kennfeld setzt sich

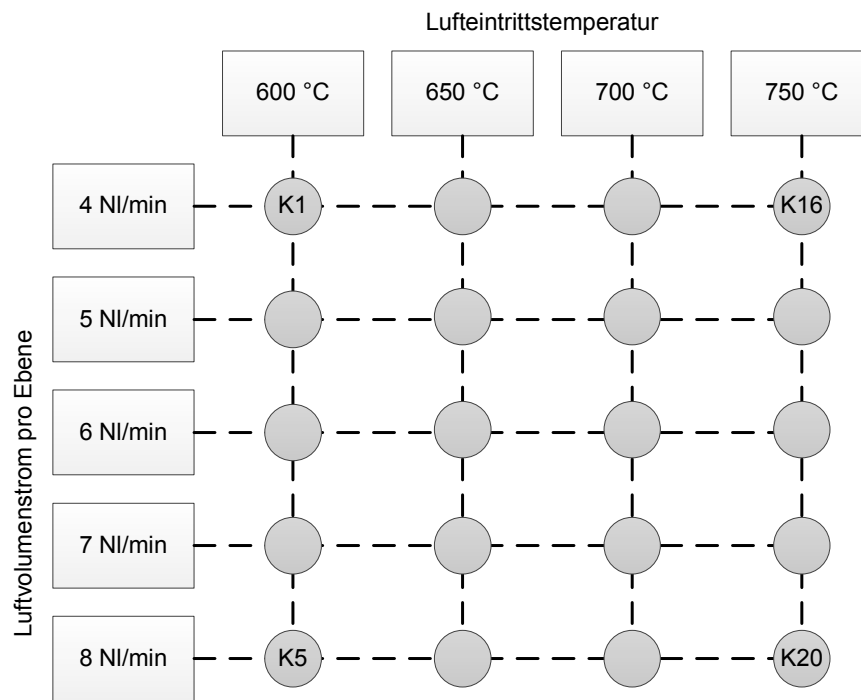
aus einzelnen Kennlinienmessungen zusammen. Während jeder Kennlinienmessung werden Massenströme und Eintrittstemperaturen der Gase konstant gehalten. Der Strom wird mit einer Rate von  $j(n) = 0,025 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  pro Zeiteinheit  $n$  erhöht. Die Haltezeit je Lastpunkt richtet sich nach dem Temperaturverlauf der Messstellen, sobald die Temperaturen konstant sind, wird der Strom erhöht, bis die erste Zellspannung eine kritische Spannung von  $U_{KI} = 600 \text{ mV}$  erreicht. Danach wird der Strom mit derselben Schrittweite bis auf 0 A reduziert (Abb. 4-23). Ein weiteres Abbruchkriterium bei der Kennlinienmessung stellt die Anodenauslasstemperatur des Stacks dar, erreicht diese einen Wert von  $T_{BG,aus} > 820 \text{ }^\circ\text{C}$ , wird der Strom ebenfalls schrittweise reduziert. Die Entlastungskennlinie dient der Absicherung der Werte aus der Belastungskennlinie, wobei aufgrund des Temperaturverhaltens eine Hysterese zu erwarten ist.



**Abb. 4-23 Versuchsplan U-j-Kennlinienmessung**

Bei der Versuchsplanung werden bestimmte Kombinationen von Luft-Eintrittstemperatur und Volumenstrom festgelegt. Diese Einflussgrößen werden in Stufen verändert, so dass insgesamt 20 Kennlinienmessungen erforderlich sind (Abb. 4-24).





**Abb. 4-24 Versuchsmatrix zur thermodynamischen Charakterisierung des SOFC-Stacks**

### 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die relevanten Ergebnisse im Hinblick auf die auftretenden Degradationseffekte im Betrieb der SOFC vorgestellt und diskutiert. Für die Validierung der Simulationsergebnisse werden die Volumenströme des Teststands in Massenströme umgerechnet. Die Änderung einer Temperatur über den Weg  $x$  wird als örtlicher Gradient  $dT/dx$  definiert. Als Transient  $dT/dt$  gilt eine Temperaturänderung über die Zeit  $t$  und beschreibt einen instationären Zustand.

Die Temperaturverteilung innerhalb des SOFC-Stacks im thermozyklischen Betrieb dient als Grundlage für die weitere Ergebnisbetrachtung. Die Modellbetrachtung des Wärmeeintrags im Startfall sowie die Wärmeentwicklung im Betrieb der SOFC geben erste Hinweise auf kritische Größen (Kapitel 3.1). Die Berechnung der Aufheizraten in der Startphase, als Funktion von thermischer Masse und Zeit, lässt Temperaturgradienten von  $> 20 K \cdot \text{min}^{-1}$  im Stack erwarten (Abb. 3-4). Die beim Betrieb anfallende Verlustwärme führt nach den Berechnungsergebnissen zu einem starken Temperaturanstieg über die Zelle (Abb. 3-6). Neben der Überprüfung dieser Ergebnisse ermöglichen die experimentell ermittelten Temperaturdaten die Definition von Führungsgrößen zur Temperaturregelung des SOFC-Stacks. Dabei können sich die Funktionen der Führungsgrößen in Abhängigkeit der Betriebspunkte und der daraus resultierenden kritischen Temperaturgrößen ändern. Der Fokus der Ergebnisdiskussion liegt auf der Identifizierung von Betriebsparametern, die zu einer akzeptablen thermomechanischen Belastung im Betrieb führen. Dies kann bspw. durch eine Limitierung der Aufheizrate der Prozessgase und / oder einer Reduzierung der Temperaturgradienten im Stack erreicht werden. Sollte sich die berechnete starke Temperaturerhöhung unter Strombelastung im Experiment bestätigen, muss ein Lösungsansatz zur Reduktion der Temperaturen unter Berücksichtigung der elektrischen Leistung entwickelt werden. Hierzu werden Temperaturdifferenzen und -maxima im Stack unter der gegebenen Betriebs- und Regelungsstrategie (Kapitel 2.3.1) ausgewertet und einander gegenüber gestellt.

#### 5.1 Ergebnisse der Temperaturmessung im thermozyklischen Betrieb

Ausgehend von einem definierten Referenz-Programm (Abb. 4-22) ergeben sich die in Abb. 5-1 dargestellten Verläufe der Prozessgrößen. Die Temperaturverläufe der Vorheizer bilden die thermische Situation unter der aktuellen Betriebsstrategie des

bestehenden APU-Systems sehr gut ab. Als erste Führungsgröße für die Stacktemperatur wird die mittlere Gastemperatur der Kathodenluft angesetzt (rote Linie). Die Volumenströme sind gestrichelt abgebildet. Diese Prozessdaten liefern den Nachweis, dass das Referenz-Programm (Tabelle 4-3) korrekt abgelaufen ist.

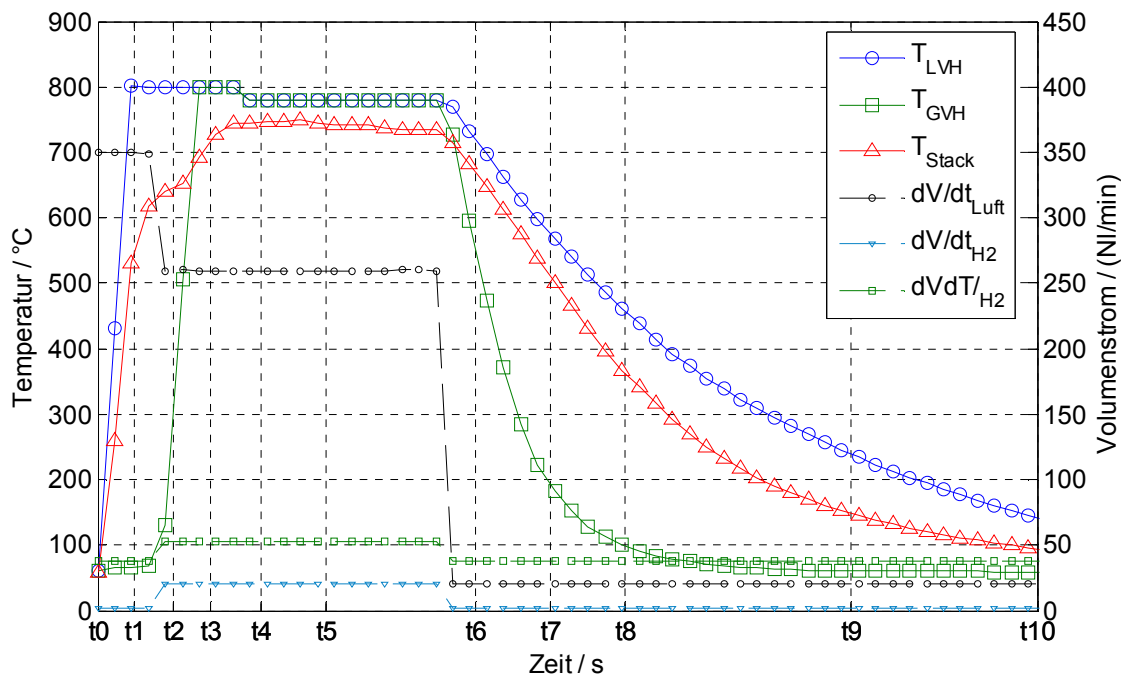


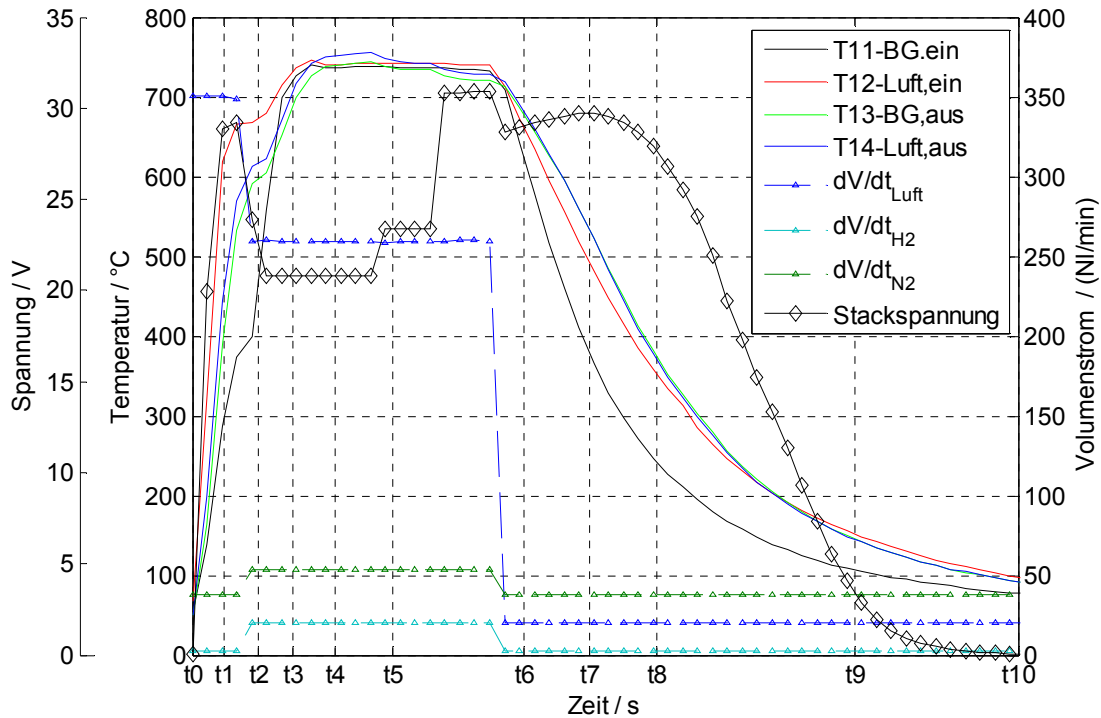
Abb. 5-1 Experimentelle Daten der Temperatur und Volumenströme des Referenz-Zyklus

Für die Standardmessstellen ergeben sich die in Abb. 5-2 dargestellten Temperaturverläufe. Neben den vier Temperaturen sind die Massenströme der Gase und die Leistungsdichte des SOFC-Stacks über die Zeit aufgetragen. Die Temperaturmessstellen der Gastemperaturen unterliegen den in Kapitel 4.1.2 diskutierten Fehlereinflüssen. Aufgrund der identischen Lage der Messstellen in den Gaskanälen kann die Messungengenauigkeit bei der Betrachtung der Temperaturdifferenzen zwischen den Messstellen vernachlässigt werden. Bei der absoluten Temperaturbetrachtung muss der systematische Messfehler dagegen berücksichtigt werden. Über den gesamten thermozyklischen Betrieb kann die gemessene Gastemperatur von der tatsächlichen Gastemperatur in den Kanälen abweichen (vgl. 4.1.2). Es ist zu beachten, dass es sich bei den gemessenen Temperaturen um Mischtemperaturen aus Wärmestrahlung und Wärmeleitung handelt und von mehreren Faktoren wie bspw. der Strömungsgeschwindigkeit des Mediums und der Wandungstemperatur abhängt. Der

Vergleich der gemessenen Temperaturen im Stack mit den Werten der Standard-Temperaturmessstellen kann einen Aufschluss über die tatsächlich auftretenden Abweichungen geben.

### 5.1.1 Thermodynamische Charakterisierung der Betriebsphasen

Der Zeitpunkt  $t_0$  beschreibt den Startzeitpunkt ausgehend von der Umgebungstemperatur. In der Startphase I ( $t_0 - t_2$ ) erfolgt die Aufheizung des Stacks rein über die Kathodenluft. Die erforderliche thermische Energie wird über eine Startbrennereinheit erzeugt und soll die Kohlenstoffablagerung aufgrund von Rußbildung durch den CPOX-Reformer unterbinden (Kapitel 2.3.2). Dies führt zu einer Aufheizrate von  $dT/dt_{Luft, ein} = 17,6 K \cdot min^{-1}$  der Kathodenluft. Über den Stack wird das heiße Kathodengas abgekühlt. Die abgegebene Wärme geht zum Teil auf das Anodengas über und ist anhand der geringeren Auslasstemperaturen zu erkennen. Aufgrund der Bauteilgeometrie des Gasversorgungsmoduls findet ein Wärmeübertrag zwischen Brenngas und Luft statt. Dies führt zu einer Aufheizrate des Brenngases von  $dT/dt_{BG, ein} = 11,5 K \cdot min^{-1}$ . Mit dem Erreichen einer Brenngasaustrittstemperatur von  $600\text{ °C}$  beginnt Startphase II ( $t_2 - t_4$ ). In dieser Phase wird ein Reformerstart simuliert und der Anode heißes Brenngas mit  $T_{BG, ein} = 800\text{ °C}$  und einem Volumenstrom von  $\dot{V}_{BG} = 75\text{ Nl} \cdot min^{-1}$  zugeführt. Zeitgleich wird der Luftvolumenstrom auf  $\dot{V}_{Luft} = 260\text{ Nl} \cdot min^{-1}$  abgesenkt. Dies ist erforderlich, um die Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode in einem für die mechanische Belastung der Fügeverbindungen unkritischen Bereich zu halten. Hohe Druckdifferenzen bauen über die Fläche der Zelle Kräfte auf, welche zu einer Überbeanspruchung der Metallkeramischen Zellfügung führen können. Die Absenkung des Luftmassenstroms hat einen Temperatureinbruch zum Zeitpunkt  $t_2$  zur Folge. Die Strombelastung des SOFC-Stacks mit dem Reformerstart ist anhand des Verlaufs der Stackspannung zu erkennen. Die Startphase endet, sobald der Stack auf die definierte Stacktemperatur von  $T = 750\text{ °C}$  aufgeheizt ist. Der weitere Verlauf der Stackspannung ab  $t_2$  bis  $t_6$  resultiert aus der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Betriebsführung des Stacks und bildet zwei elektrische Lastfälle (Voll- / Teillastbetrieb) sowie einen lastfreien Betrieb (OCV-Phase) ab.

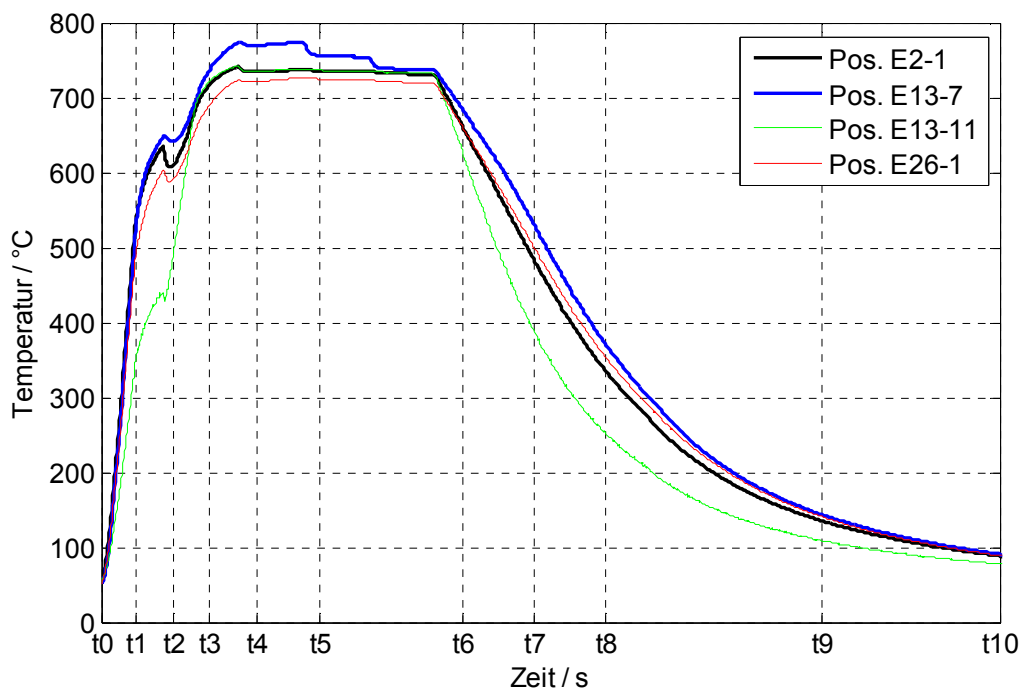


**Abb. 5-2 Temperaturverlauf Standard-Messstellen, Massenströme und Leistung des Referenz-Zyklus**

Mit dem Beginn der Lastphase ( $t_4 - t_5$ ) verlaufen die Temperaturen nahezu parallel. Eine Korrelation zwischen der Leistungsdichte und den Auslasstemperaturen (T13 und T14) ist anhand der Temperaturverläufe erkennbar. Mit der Absenkung der Strombelastung sinkt die Leistungsdichte und in Folge die Temperaturen. Die Abkühlphase ( $t_6 - t_{10}$ ) beginnt nach dem Ende der Lastphasen. Dabei werden im System die Zufuhr von Brenngas und Luft gestoppt und damit auch keine weitere thermischer Energie zugeführt. Der Stack kühlt nun hauptsächlich über freie Konvektion ab, wobei im Betrieb auf dem Teststand noch ein geringer Wärmeanteil über die Prozessgase abgeführt wird. Um die elektrischen Vorheizser im Moment der Deaktivierung vor Überhitzung zu schützen, werden diese weiterhin mit reduzierten Volumenströmen durchströmt. Der Volumenstrom der Luft beträgt  $\dot{V}_{Luft} = 10 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  und an der Anode beträgt  $\dot{V}_{BG} = 30 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ . Der gegenüber der Kathode erhöhte Volumenstrom des Brenngases hat eine abweichende Abkühlkurve zur Folge. Um die Anode vor einer Sauerstoffrückdiffusion über die Abgasleitung des Teststands zu schützen, wird dem  $\text{N}_2$  ein  $\text{H}_2$ -Anteil von 5 % beigemischt. Dies führt zu dem charakteristischen Spannungsverlauf ab dem Zeitpunkt  $t_6$ .

### 5.1.2 Ergebnisse der in-situ Temperaturmessung

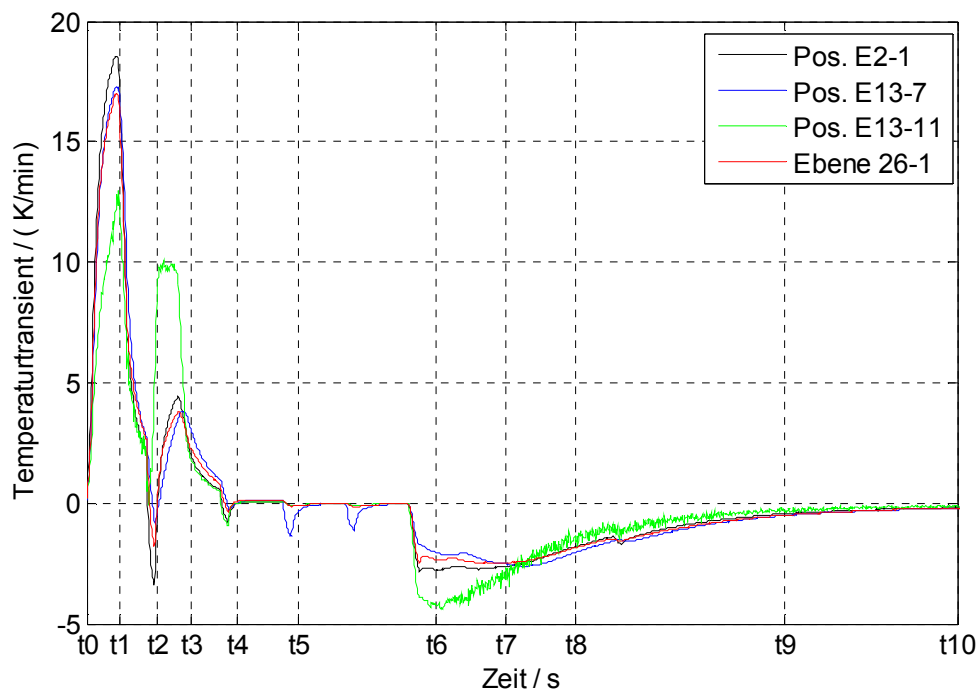
Die in-situ Messstellen der instrumentierten Ebenen zeigen die gleiche Charakteristik wie die Gastemperaturen der Standard-Messstellen (Abb. 5-2). Die Darstellung exemplarisch ausgewählter Messpositionen der Ebene 2, 13 und 26 über die Zeit zeigen, dass Unterschiede zwischen den einzelnen Temperaturverläufen auftreten (Abb. 5-3). Zwischen dem Zeitpunkt  $t_0$  und  $t_1$  liegen die Festkörpertemperaturen der Ebenen 2 und 13 (Pos.1 und Pos.7) auf demselben Temperaturniveau. Die Temperatur des Anodengases, gemessen in der Ebene 26 Pos.11, liegt bis zum Zeitpunkt  $t_3$  unterhalb der Festkörpertemperatur. Dies resultiert aus dem Aufheizkonzept, bei dem der SOFC-Stack bis zu  $t_2$  rein über die Kathodenluft aufgeheizt wird. Der zeitliche Verlauf der experimentell bestimmten Temperaturen weicht von den Berechnungsergebnissen zur Stackaufheizung ab (Abb. 3-3). In der Realität auftretende Wärmeverluste des Stacks an die Umgebung werden in dem, als adiabat angesetzten Modell, nicht berücksichtigt und sind ein möglicher Grund für die Abweichungen zwischen den experimentellen und simulierten Ergebnissen.



**Abb. 5-3 Temperaturverläufe exemplarisch ausgewählter in-situ Messstellen des SOFC-Stack**

Die erste Ableitung der Temperaturen nach der Zeit gibt einen Rückschluss auf die Temperaturgradienten (Abb. 5-4). Die höchsten Änderungsraten treten dabei in der

Startphase ( $t_0 - t_3$ ) auf. Wie die Ergebnisse der Modellberechnung zur Aufheizrate (Abb. 3-4) zeigen, ergibt sich für den in Strömungsrichtung liegenden letzten Massenpunkt 5 (Abb. 3-2) die niedrigste Aufheizrate. Position 1 der Ebene 26 stellt in Abb. 5-3 dabei den kühlfsten Punkt mit dem geringsten Transienten dar und deckt sich mit den Ergebnis der Modellberechnung (Kapitel 3.1.1). Die maximale zeitliche Temperaturänderung tritt an Ebene 2 Position 1 auf. Der bei der Modellbetrachtung angesetzte Ortsvektor über die fünf Punktmassen entlang der Strömungsrichtung lässt sich nicht direkt einer Messposition im Stack zuordnen. Für einen qualitativen Vergleich können die Daten dennoch genutzt werden.



**Abb. 5-4 Temperaturtransienten exemplarisch ausgewählter in-situ Messstellen des SOFC-Stack (Intervall  $t_0 - t_{10}$ , Tabelle 3-1)**

Durch die Absenkung des Massenstroms der Kathodenluft zum Zeitpunkt  $t_2$  ergeben sich negative Gradienten mit Ausnahme von Position 11 der Ebene 13. Diese Messstelle beschreibt die Eintrittstemperatur des Brenngases und charakterisiert den zusätzlichen Wärmeeintrag des simulierten Reformerstarts. Mit Beginn der Lastphase ( $t_4$ ) reduzieren sich die Transienten auf ein Minimum, da die Betriebstemperatur von  $750\text{ °C}$  erreicht ist und keine weitere Aufheizung über die Kathodenluft erfolgt. Die Lastreduzierung und die daraus resultierende Temperaturabsenkung in der SOFC ist

anhand der negativen Spitzen der Gradienten zu den Punkten t4 und t5 abzulesen. Die Gegenüberstellung der kältesten und der heißesten in-situ Messstellen zu den definierten Zeitpunkten zeigt, dass die größten örtlichen Temperaturdifferenzen in der Startphase auftreten (Tabelle 5-1). Der Maximalwert liegt im Intervall t1 und ist auf eine inhomogene Temperaturverteilung im Stack zurückzuführen. Die Wärmetransportvorgänge von Gas auf Festkörper werden durch das spezifische Stackdesign, die co-flow Durchströmung und das Startkonzept beeinflusst und wirken sich entsprechend auf die Temperaturverteilung aus. Die Festkörpertemperaturen der Messpositionen nähern sich zum Zeitpunkt t5 aneinander an, so dass nur noch geringe Transienten und lokale Temperaturdifferenzen auftreten.

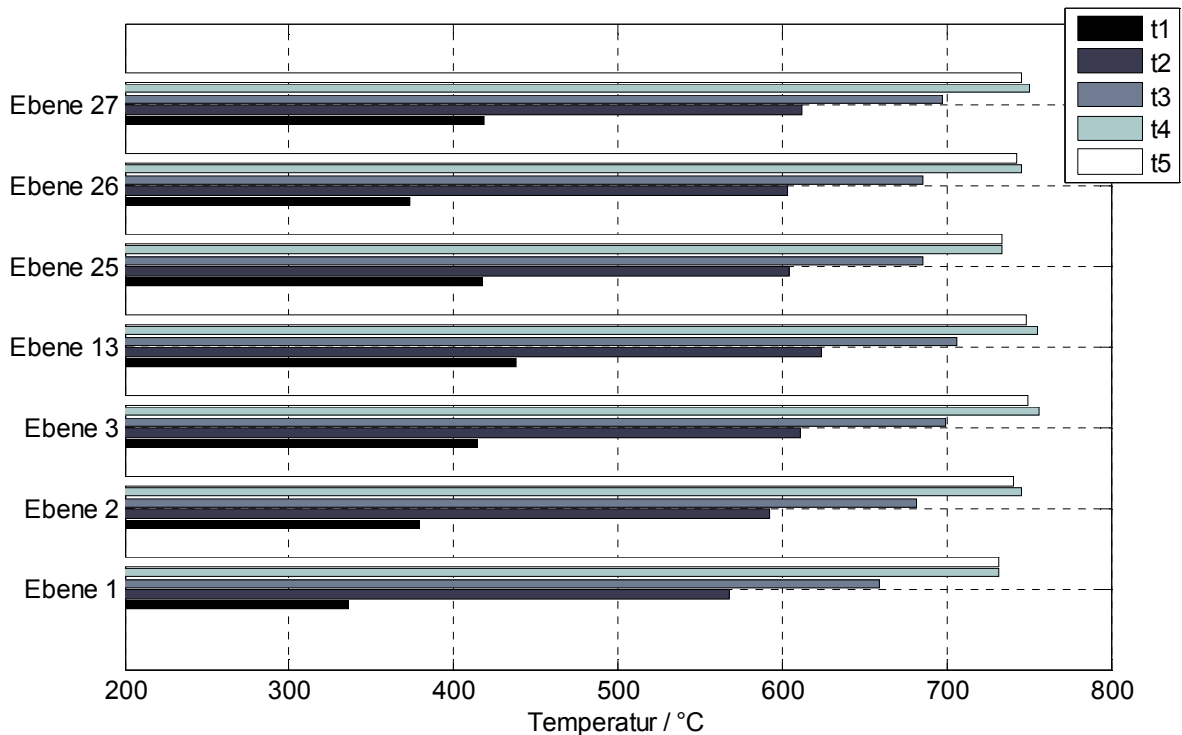
**Tabelle 5-1 Temperaturdifferenzen- und Transienten im thermozyklischen Betrieb**

	$\Delta T_{max-min}$	$\varnothing \delta T_{max}$
t1	293,9 K	17,1 K/min
t2	240,2 K	8,3 K/min
t3	91,2 K	3,4 K/min
t4	52,5 K	0,3 K/min
t5	37,2 K	-0,5 K/min
t6	55,5 K	-4,2 K/min
t7	151,9 K	-3,1 K/min
t8	135,8 K	-2,0 K/min
t9	41,9 K	-0,5 K/min
t10	16,8 K	-0,22 K/min

Der Vergleich  $\Delta T_{max-min}$  mit  $\varnothing \delta T_{max}$  aus Tabelle 5-1 zeigt, dass zu den Zeitpunkten mit den höchsten lokalen Temperaturdifferenzen die durchschnittliche Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur am höchsten ist und offenbar ein kausaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht. Temperaturunterschiede innerhalb, zwischen und in den einzelnen Ebenen wirken sich negativ auf die Stromdichtenverteilung aus. Grund hierfür ist die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit der eingesetzten ASC (Kapitel 2.2.1) [41]. Für eine hohe elektrische Leistung des Stacks ist somit eine möglichst homogene Temperaturverteilung über den gesamten Stack erforderlich. Der Effekt der Temperaturverteilung auf die Leistungsfähigkeit kommt besonders über die Stackhöhe entlang der z-Achse zum Tragen und resultiert aus der Strömungs- und Temperaturverteilung über den Einlassbereich der Gasversor-



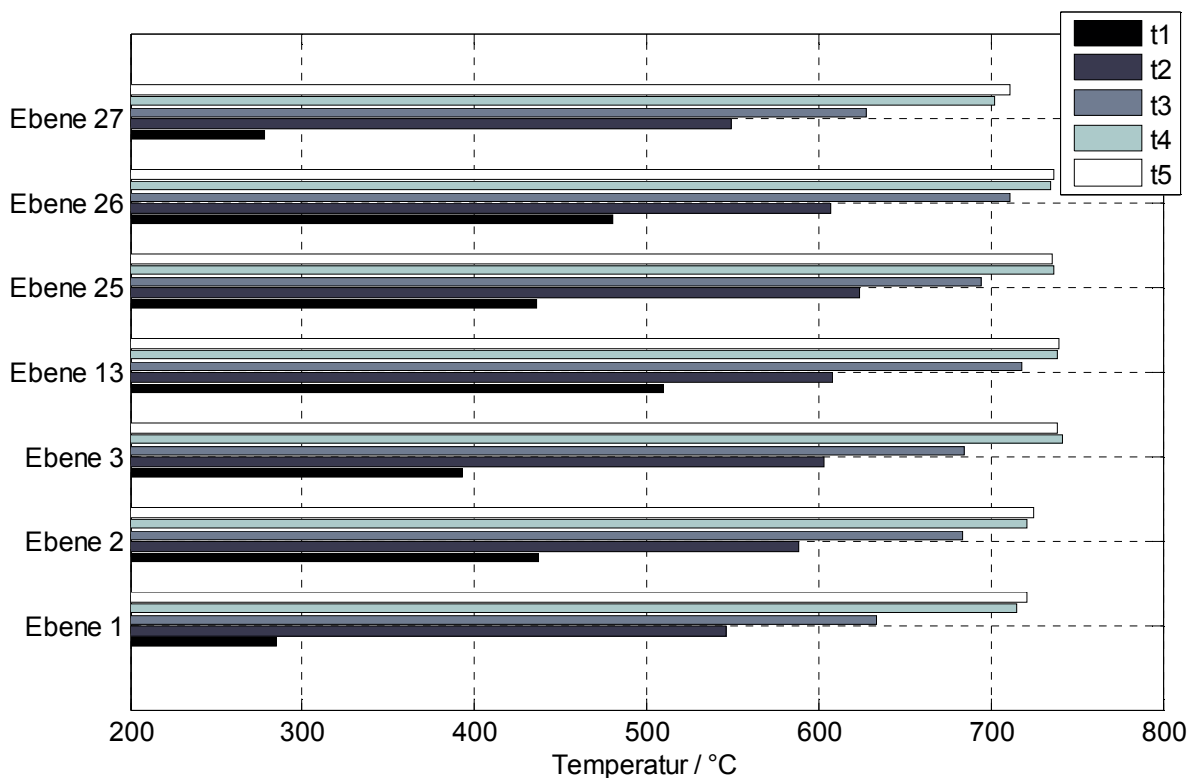
gung. Neben der Leistungsbeeinträchtigung durch einen erhöhten Widerstand des Elektrolyten kann eine inhomogene Temperaturverteilung zu thermomechanischen Spannungen über die Höhe des Stacks führen. Die Temperaturentwicklung über die z-Achse des Stacks im thermozyklischen Betrieb wird über die Messstellen 2 und 7 betrachtet. Die Aufheizraten betragen für  $dT/dt_{Luft, ein} = 17,6 K \cdot min^{-1}$  und  $dT/dt_{BG, ein} = 11,5 K \cdot min^{-1}$ . Die gewählten Messpunkte geben die Temperatur am Eintritt (Pos.2) und Austritt (Pos.7) einer SOFC in der Ebene wieder (Abb. 4-10). Der Wärmeeintrag über die Zelle durch die Verlustleistung der SOFC bei Strombelastung ist anhand dieser Messpositionen gut erkennbar. Für die Temperaturverteilung über die Stackhöhe ergibt sich für den Zelleintritt der Ebenen im Intervall t1 - t5 den in Abb. 5-5 dargestellten Verlauf.



**Abb. 5-5 Temperaturprofil Stackhöhe – Einlassbereich SOFC-Ebenen (Pos.2) (Intervall t1 – t5, Tabelle 3-1)**

Zum Zeitpunkt t1 treten die größten lokalen Temperaturdifferenzen zwischen den instrumentierten Ebenen auf. Dabei nimmt die Temperatur, ausgehend von Ebene 1 bis Ebene 13 zu. Die Temperatur der Ebenen 25, 26 und 27 liegen unter dem Temperaturniveau der Ebene 13, welche das Maximum darstellt. Die zugeführte Wärme-

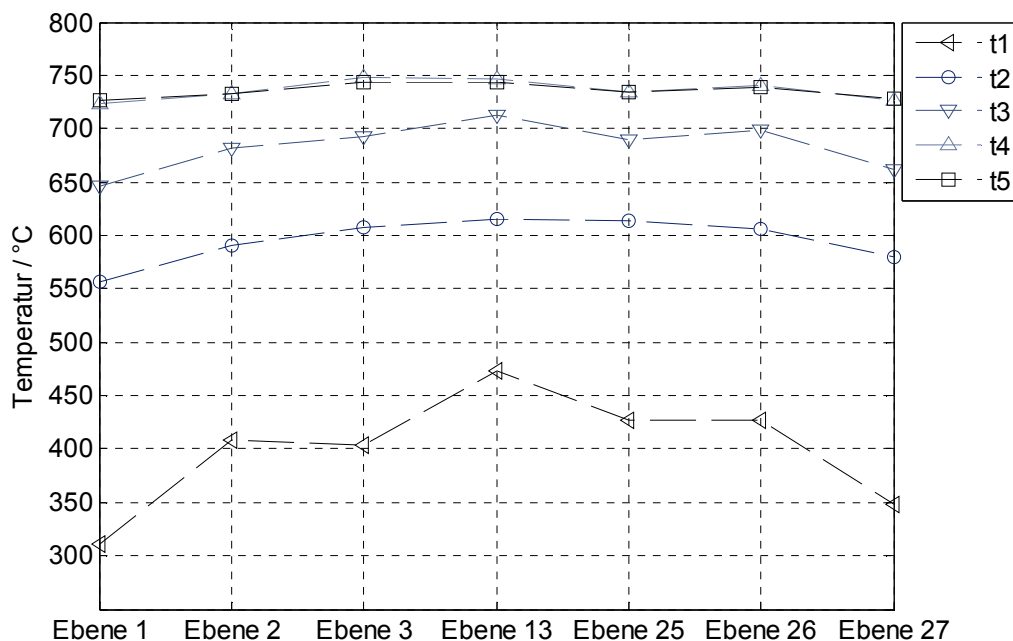
energie wird durch den hohen Volumenstrom der Kathodenluft im ersten Moment an den untersten Ebenen vorbei transportiert. Am Ende des vertikalen Strömungskanal wird der Massenstrom zurück geleitet und heizt so die obersten Ebenen stärker auf. Für die Ebenen 25, 26 und 27 ergibt sich durch den direkten Kontakt mit der oberen Endplatte ein erhöhtes Massenverhältnis zwischen Endplatte und angrenzenden Ebenen und führt zu einer Temperaturabsenkung in diesen Ebenen. Durch die Wärmeleitung im Material und die Strömungsverteilung wird dieser Effekt überlagert. Die lokalen Temperaturunterschiede über die Ebene 1 bis Ebene 27 bleiben bis  $t_3$  bestehen und reduzieren sich in der Lastphase (Intervalle  $t_4$  und  $t_5$ ) auf  $\Delta T_{Ebene\ 1-13} = 20\ K$  zwischen den Positionen 2 der Ebene 1 und 13. Den höchsten lokalen Temperaturwert weist Ebene 13 im Intervall  $t_5$  aufgrund der Wärmeentwicklung im elektrochemischen Betrieb auf.



**Abb. 5-6 Temperaturprofil Stackhöhe – Auslassbereich SOFC-Ebenen (Pos.7) (Intervall  $t_1$  –  $t_5$ , Tabelle 3-1)**

An der Messstelle 7 ergeben sich zu jedem Zeitpunkt größere Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Ebenen (Abb. 5-6). Die maximale Abweichung tritt ebenfalls in Ebene 13 zum Zeitpunkt  $t_5$  auf und beträgt  $\Delta T_{Ebene\ 1-13} = 42\ K$ . Der Einfluss der

Abschlussplatte ist anhand der Temperatur in der Ebene 27 bis  $t_3$  deutlich zu erkennen. Ab dieser Phase ist auch der vermutete Einfluss der Strömungsverteilung auf die Temperaturentwicklung in den ersten Ebenen zu erkennen. Insgesamt sind die Temperaturen aller Messpunkte an Pos.2 entlang der Strömungsrichtung geringer als an Pos.7. Dies kann auf den Wärmeübertrag von Gas auf Festkörper zurückgeführt werden. Die Prozessgase geben Wärmeenergie über die gesamte Breite der Zelle an den Festkörper ab. Ein Temperaturanstieg an Pos.7, verursacht durch die thermische Leistung der SOFC, ist zu erkennen und am deutlichsten in Ebene 13 messbar. In der Lastphase II ( $t_5$ ) wird die elektrische Leistung auf  $P_{el} = 10,1 W$  pro Ebene abgesenkt, was zu einer Temperaturabnahme im Zellauslass über den gesamten Stack führt. Die homogenste Temperaturverteilung über die Stackhöhe sowie zwischen den einzelnen Messstellen der Ebenen liegt im Intervall  $t_4$  vor. Zu diesem Zeitpunkt erfolgt keine Strombelastung des Stacks und die zugeführten Prozessgase werden auf einem konstanten Temperaturniveau gehalten (Abb. 5-2).



**Abb. 5-7 lokale Temperaturgradienten über den arithmetischen Mittelwert der Messpunkte Pos.2 + 7 in den Ebenen (Intervall  $t_1$  -  $t_5$ , Tabelle 3-1)**

Die Darstellung der mittleren Temperaturen der einzelnen Ebenen zu den definierten Zeiten gibt Rückschluss auf die lokalen Temperaturgradienten über die Stackhöhe. Abb. 5-7 zeigt die Temperaturen der arithmetisch gemittelten Temperaturen über die

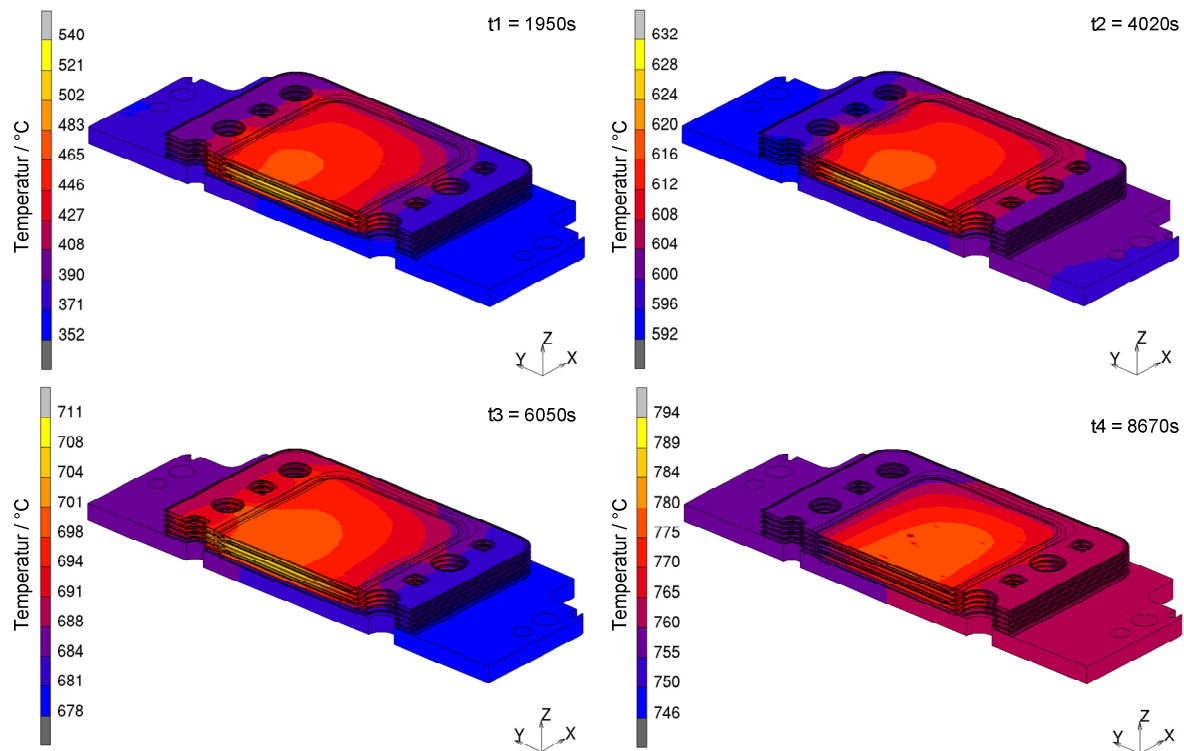
Messstellen 2 und 7 der instrumentierten Ebenen. Es ist zu beachten, dass die Messpunkte in Ebene 13 in Bezug auf die Messpunkte in den anderen Ebenen einen räumlich größeren Abstand voneinander aufweisen. Die größte Steigung der Temperatur findet im Intervall  $t_1$  zwischen Ebene 1 und Ebene 2 statt. Mit zunehmender Betriebsdauer nehmen die Gradienten über die Stackhöhe ab, bis bei  $t_5$  nur noch Unterschiede von weniger als 25 K zwischen den Ebenen auftreten.

### 5.1.3 Validierung der Strömungssimulation

Die Validierung der Ergebnisse der CFD-Simulation des thermozyklischen Betriebs erfolgt anhand der Temperaturdaten des instrumentierten SOFC-Stacks (vgl. Kapitel 4.2.2). Hierfür werden die Messpunkte des aktiven SOFC-Stacks mit den entsprechenden Knotenpunkten des CFD-Netzes verglichen. Es werden die Messdaten der Ebene 13 des instrumentierten SOFC-Stacks der Ebene 3 gegenüber gestellt. Bei den gewählten Ebenen handelt es sich um die jeweils im Zentrum liegenden Ebenen der beiden Stacks. Aufgrund der zentralen räumlichen Lage ist eine vergleichbare Temperaturentwicklung zu erwarten. Die Messpositionen 1 und 2 werden auf die gegenüberliegende Bauteilseite projiziert, da die halbsymmetrische Geometrie des Stackmodells dies erfordert. Da die Temperaturdifferenz zwischen Messstelle 9 und 10 über die Bauteillänge gering ist und die Strecke im Einströmungsbereich im Vergleich deutlich kürzer ist, ist dies zulässig.

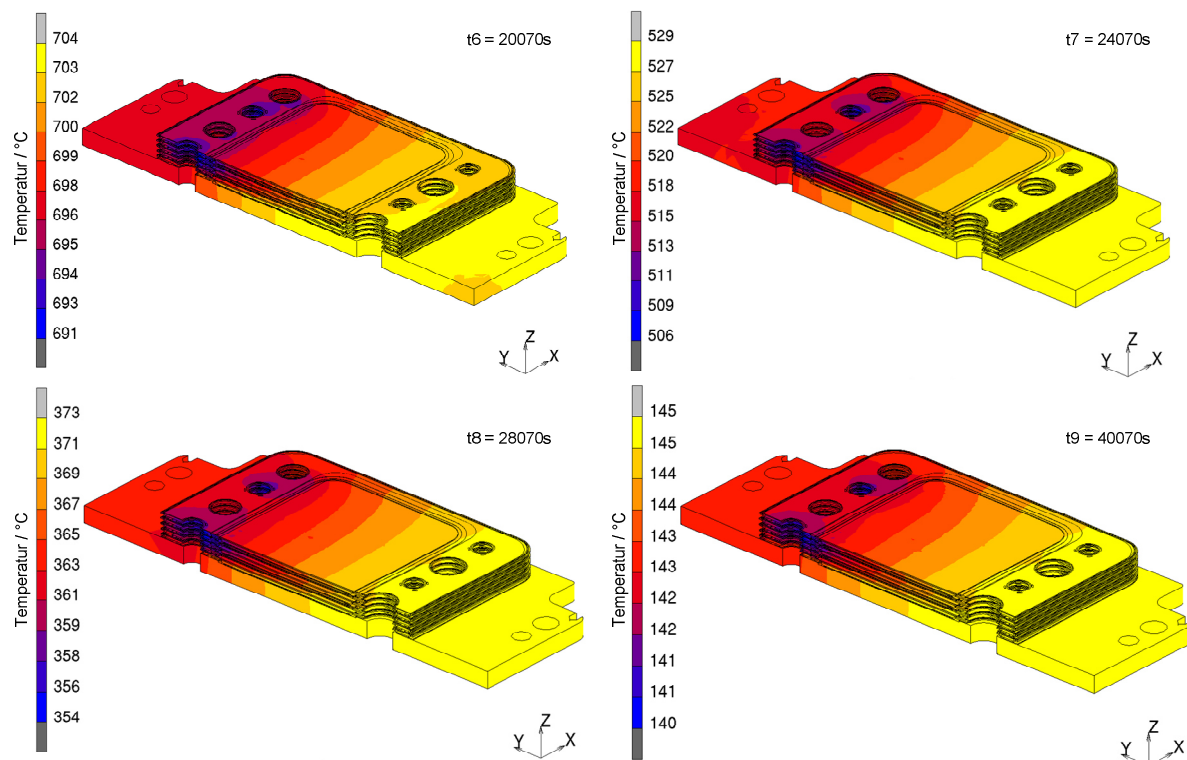
Die Simulationsergebnisse geben Aufschluss über die Temperaturverteilung und erlauben aufgrund der gewählten Diskretisierung eine hochauflösende Darstellung der Temperaturverteilung in den Ebenen des Stacks zu den definierten Zeitpunkten. In Abb. 5-8 ist das berechnete Temperaturfeld des SOFC-Stacks während der Start- und elektrischen Lastphase dargestellt. Der Wärmeverlust über die Oberfläche des Stacks an die Umgebung, trotz thermischer Isolation, führt dazu, dass der Randbereich der Ebenen kühler ist als der Bereich unmittelbar an der Zelle. Durch das Einströmen von heißen Gasen ist der Einlassbereich des Manifolds über die Dauer der Aufheizphase ( $t_1 - t_3$ ) heißer als der Auslassbereich. Der lokale Temperaturunterschied an den Löchern für Brenngas- und Lufteinlass (Manifoldbereich) entlang der x-Achse resultiert aus der Aufheizung zum Zeitpunkt  $t_1$  über die Kathodenluft. Nach 2070 Sekunden Betrieb sind die Temperaturdifferenzen bereits deutlich reduziert, was auf eine hohe Wärmeleitfähigkeit im Bauteil schließen lässt. Mit der elektrischen

Belastung des Stacks zum Zeitpunkt  $t_2$ , die mit Hilfe einer Wärmequelle  $P_{th} = 51,8 \text{ W}$  simuliert wird, steigt die Temperatur im Zentrum der Ebenen (vgl. Kapitel 3.2.2). Die Temperaturentwicklung verläuft dabei entlang der Strömungsrichtung vom Manifold-Einlass (links) zum Manifold-Auslass (rechts). Die lokalen Gradienten sind im Vergleich zum Aufheizvorgang jedoch gering.



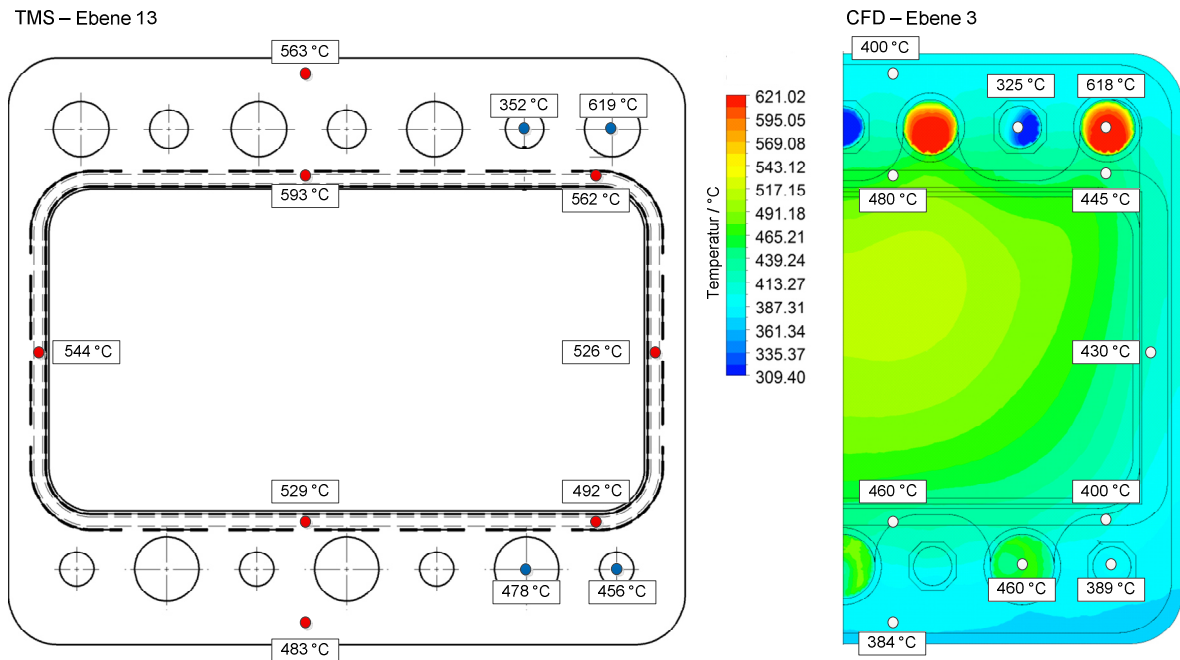
**Abb. 5-8** Ergebnis der CFD-Simulation zur Temperaturverteilung eines 5-Ebenen SOFC-Stacks in der Start- und Lastphase (Intervall  $t_1 - t_4$ , Tabelle 3-1)

In der Abkühlphase wird die im Stack gespeicherte thermische Energie primär über die Oberfläche an die Umgebung abgegeben. Aufgrund der dann nur geringen Massenströme, die zum Schutz der Vorheizer und der Anode des Stacks erforderlich sind (vgl. Kapitel 4.3.2), stellt sich ein Temperaturverlauf entlang der Strömungsrichtung ein. Dabei ist die Temperaturverteilung zu jedem Zeitpunkt nahezu identisch. Die maximalen lokalen Temperaturgradienten liegen im linken Bereich der Ebenen und sind bezogen auf die Start- und Lastphase geringer. Die Abkühlphase weist gegenüber der Aufheizphase eine deutlich homogenere Temperaturverteilung auf (Abb. 5-9). Unter thermomechanischen Gesichtspunkten stellt diese Phase einen weniger kritischen Betriebsphase dar und wird in der folgenden Ergebnisdiskussion nicht weiter betrachtet.



**Abb. 5-9 Simulation der Temperaturverteilung eines 5-Ebenen SOFC-Stacks in der Abkühlphase (Intervall t5 - t9, Tabelle 3-1)**

In Abb. 5-10 bis Abb. 5-13 sind die Temperaturen für die Zeitschritte t1 - t4 aller Messstellen dargestellt. Zum Zeitpunkt t1 liegen die Temperaturwerte der CFD-Simulation unter den experimentellen Werten (Abb. 5-10). Die größten Temperaturdifferenzen liegen in der Startphase (Abb. 5-10) nahe des Einströmungsbereichs. Der Betrag der Temperaturdifferenzen nimmt dabei mit der Zeit ab.

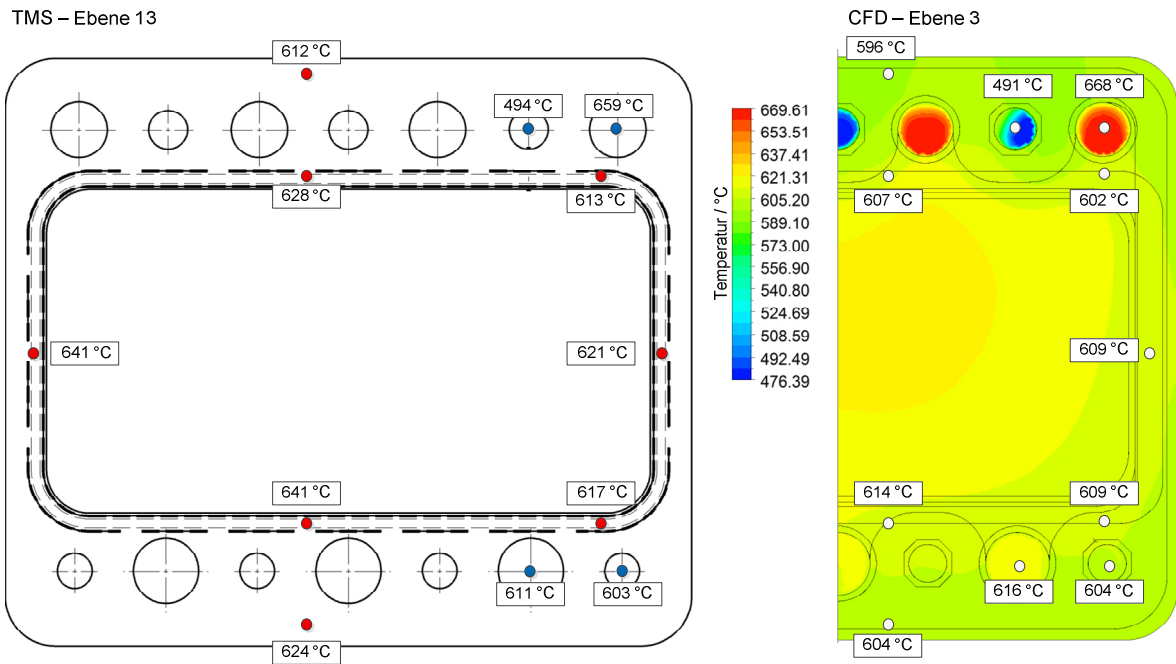


**Abb. 5-10 Gegenüberstellung Temperaturdaten Ebene 13 TMS / Ebene 3 CFD [105] bei  $t_1 = 1950s$**

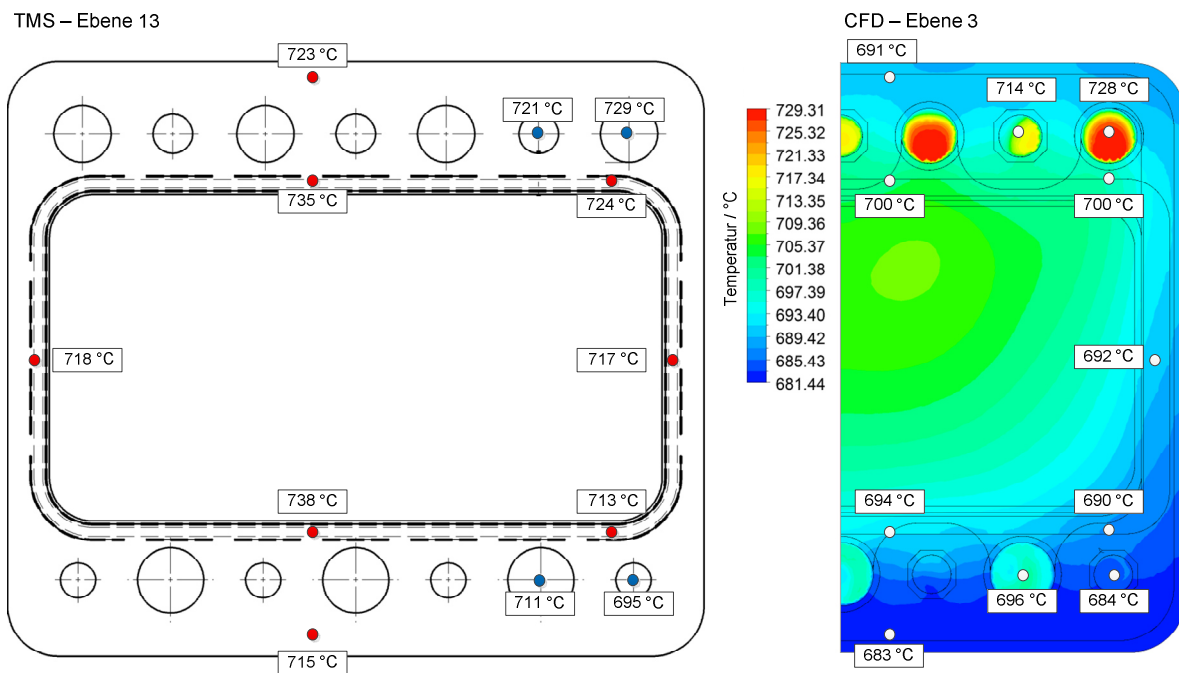
Eine eindeutige Identifikation der Ursachen für die Abweichungen ist dabei nur begrenzt möglich. Geringfügige zeitliche Differenzen zwischen experimentellen und simulierten Daten können aufgrund der hohen Änderungsraten der Temperaturen Abweichungen im betrachteten Intervall zur Folge haben. Weitere Abweichungen können aus Ungenauigkeiten der Modell-Parameter resultieren. Diese stellen eine wesentliche Einflussgröße dar.

Mit zunehmender Aufheizdauer ergibt sich eine Gleichverteilung der Temperatur über die Ebene und in beiden Manifoldbereichen (Abb. 5-11, Abb. 5-12). In diesem Betriebspunkt weist das Temperaturfeld die geringsten lokalen Gradienten auf und die Temperaturverteilung kann als homogen betrachtet werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 5-11** Gegenüberstellung Temperaturdaten Ebene 13 TMS / Ebene 3 CFD [105] bei  $t_2 = 4020s$

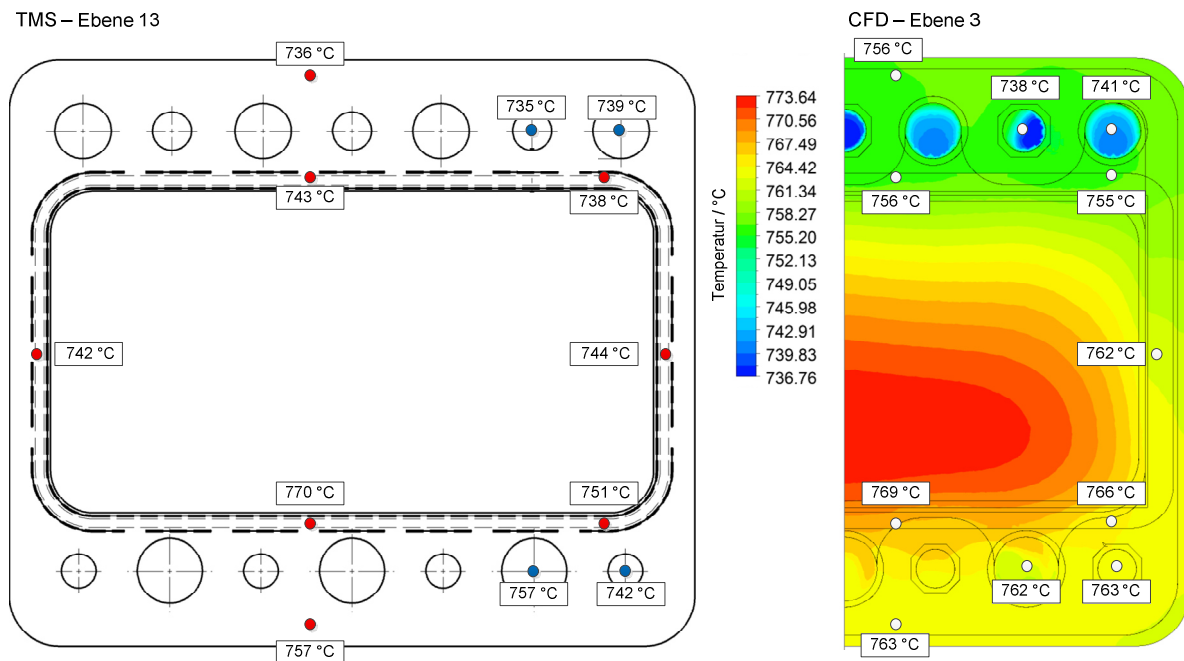


**Abb. 5-12** Gegenüberstellung Temperaturdaten Ebene 13 TMS / Ebene 3 CFD [105] bei  $t_3 = 6050s$

Mit dem Beginn der Lastphase steigt die Temperatur in der Ebene stark an. Dieser Temperaturanstieg resultiert aus der thermischen Leistung, welche im Modell durch eine Wärmequelle abgebildet wird (Abb. 5-13). Dabei verschiebt sich das Tempera-



turmaximum in Richtung des Auslassbereichs der Zelle und führt zu einem örtlichen Gradienten ausgehend vom Einströmbereich über die Ebene.



**Abb. 5-13 Gegenüberstellung Temperaturdaten Ebene 13 TMS / Ebene 3 CFD [105] bei  $t_4 = 8670s$**

Die Übereinstimmung der Gastemperaturen (Pos. 11-14) des instrumentierten SOFC-Stacks und dem CFD-Modell zu allen Zeitpunkten (Abb. 5-10 bis Abb. 5-13) ist auf die eingesetzte Optimierungstechnik zurückzuführen (Gl. 3-14) [105]. Abweichungen ergeben sich bei den Materialtemperaturen, wobei sich diese mit zunehmender Betriebszeit und steigenden Temperaturen reduzieren. Dies ist auf den veränderten Wärmetransport über die reduzierten Massenströme in der CFD-Simulation zurückzuführen und kann mittels einer entsprechenden mathematischen Ausgleichsfunktion kompensiert werden. Die geringsten Abweichungen treten im Intervall  $t_4$  auf und betragen  $< 5\%$  (Abb. 5-13). Das von A. Masri aufgebaute CFD-Modell weist zu bestimmten Betriebsphasen Abweichungen auf, kann jedoch aufgrund der qualitativen Ergebnisse als hinreichend genau angesehen werden.

### 5.2 Identifikation kritischer Betriebspunkte im thermozyklischen Betrieb

Die Ergebnisse der thermodynamischen Charakterisierung des thermozyklischen Betriebs zeigen, dass sich die Temperaturverteilung im Stack über die Betriebszeit ändert. Anhand der ermittelten Temperaturverteilung werden Betriebspunkte identifiziert, in denen ein Versagen des Stacks unter den in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Faktoren begünstigt wird. Die thermomechanische Belastung stellt dabei die Hauptausfallursache dar und kann zur Primärschädigung des SOFC-Stacks führen (Kapitel 2.3.2). Die Temperaturtransienten der gemessenen Temperaturen in den Ebenen 2, 13 und 26 geben einen ersten Überblick über die größten Änderungsraten im Stack (Abb. 5-14). Die höchsten Temperaturänderungen treten in der Startphase zum Zeitpunkt  $t_1$  auf und weisen in allen drei Ebenen eine ähnliche Ausprägung auf.

Über die Höhe des Stacks ist eine Abnahme der Temperaturtransienten zu beobachten. Der Wendepunkt bei  $t_1$  charakterisiert das Erreichen der Zieltemperatur des Gasvorheizers von  $T_{GVH} = 800\text{ °C}$  (Abb. 5-1). Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung nimmt ab diesem Punkt stark ab. Die auftretenden negativen Gradienten einiger Messstellen ergeben sich aus der Volumenstromabsenkung an der Kathode und der sich daraus ergebenden Temperaturabsenkung zum Zeitpunkt  $t_2$  (Abb. 5-2). Die zeitgleiche Aufheizung des Brenngases in diesem Intervall führt zu einer positiven Zunahme der Temperaturgradienten. Diese Änderungen resultieren aus dem Transienten der Brenngastemperatur (Position 11). Die Materialtemperaturen der Ebenen erfahren in diesem Intervall eine geringere Änderung. Mit Beginn der Lastphase I ( $t_4$ ) erfolgt keine zeitliche Änderung der Temperaturen mehr. Erst die Absenkung der Strombelastung in der Lastphase II führt zu geringen Gradienten. Der Vergleich der experimentellen Gradienten und der simulierten Transienten im Startfall (Kapitel 3.1.1) weisen eine ähnliche Charakteristik auf. Abweichungen ergeben sich im Betrag der Gradienten (Abb. 3-4).

Für eine Verbesserung des angesetzten vereinfachten numerischen Gleichungsmodells müssten die thermischen Massen des Stacks sowie die Wärmetransportvorgänge im Stack detaillierter beschrieben werden. Für eine Simulation der Temperaturentwicklung im Startfall ist das aufgestellte Modell dennoch geeignet.

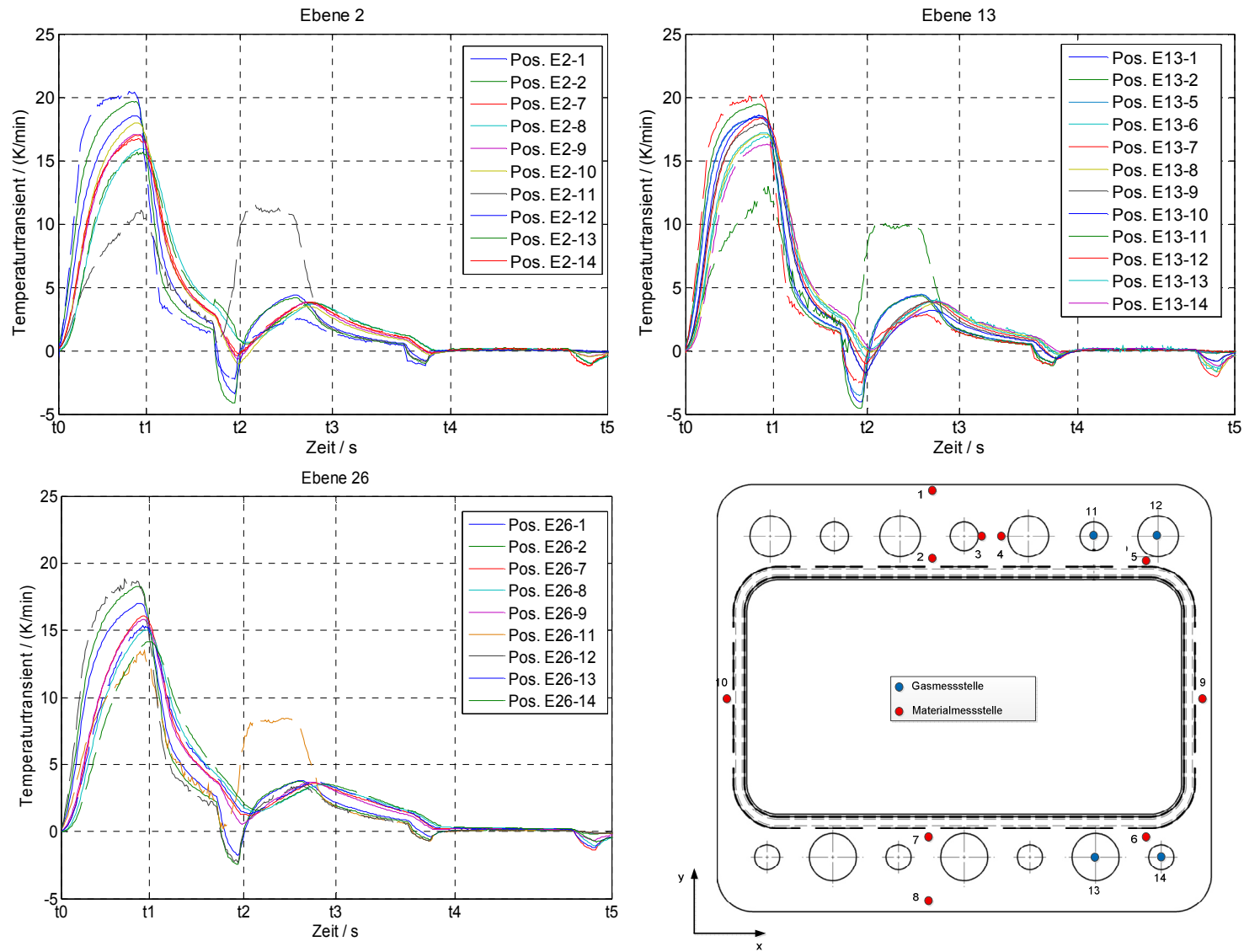


Abb. 5-14 Temperaturtransienten der Ebenen 2, 13 und 26 (Intervall t0 - t5, Tabelle 3-1)

Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, treten in der Start- und Lastphase die größten örtlichen und zeitlichen Temperaturänderungen auf. Anhand der Ergebnisse können erste Rückschlüsse auf die maximalen thermische Belastungen sowie die kritischen Betriebspunkte gezogen werden. Unter diesen Aspekten stellen der Start und der Betrieb die kritischsten Phasen im thermozyklischen Betrieb dar und werden nachfolgend näher untersucht.

### 5.2.1 Thermodynamische Charakterisierung der Startphase

Aufgrund der Strömungsrichtung der Prozessgase und des Wärmeverlustes im Randbereich des Bauteils sind die Temperaturen entlang der Schweißnaht geringer als direkt im Fügebereich der Zelle. Dies führt zu einer größeren thermischen Ausdehnung des inneren Bauteilbereichs, als des äußeren Bereichs und damit zu mechanischen Spannungen im Bauteil, die eine Verformung des Fensterblechs nach sich ziehen [9]. Dieser Vorgang kann auf den Bereich der Gaslöcher im Auslass übertragen werden. Die aus thermomechanischer Sicht kritischen Temperaturdifferenzen sind entlang der Strömungsrichtung über die Zelle und im Manifold am stärksten ausgebildet (Abb. 5-15). Um lokale Temperaturunterschiede bestimmen zu können, werden die in Kapitel 4.2 beschriebenen Temperaturdifferenzen der relevanten Ebenen ermittelt (Abb. 5-15). Anhand dieser Darstellung kann auf die thermische Ausdehnung und die daraus resultierenden thermischen Spannungen geschlossen werden. Eine direkte Korrelation zwischen thermomechanischen Spannungen und den Gradienten ist zweckmäßig mit einem mathematischen Modell möglich. Um eine quantitative Aussage über die thermomechanischen Spannungen treffen zu können, muss auf Basis der Temperaturdaten eine strukturmechanische FEM-Simulation durchgeführt werden. Die Ergebnisse zur Strömungs- und Temperaturverteilung des validierten CFD-Modells können dabei als Eingangsgröße für die FEM-Berechnung herangezogen werden.

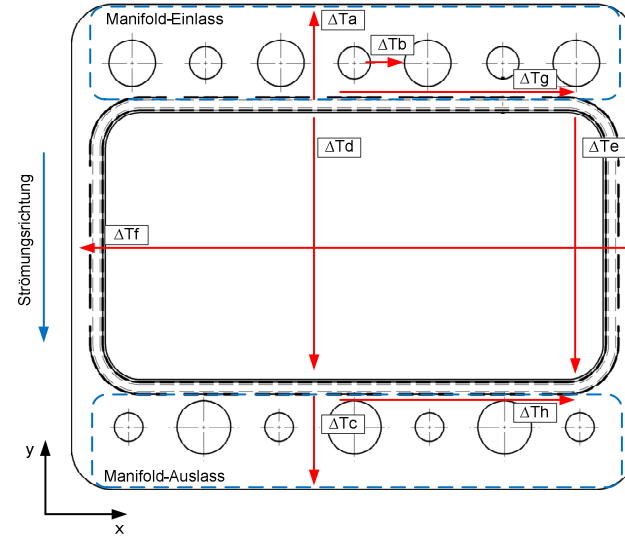
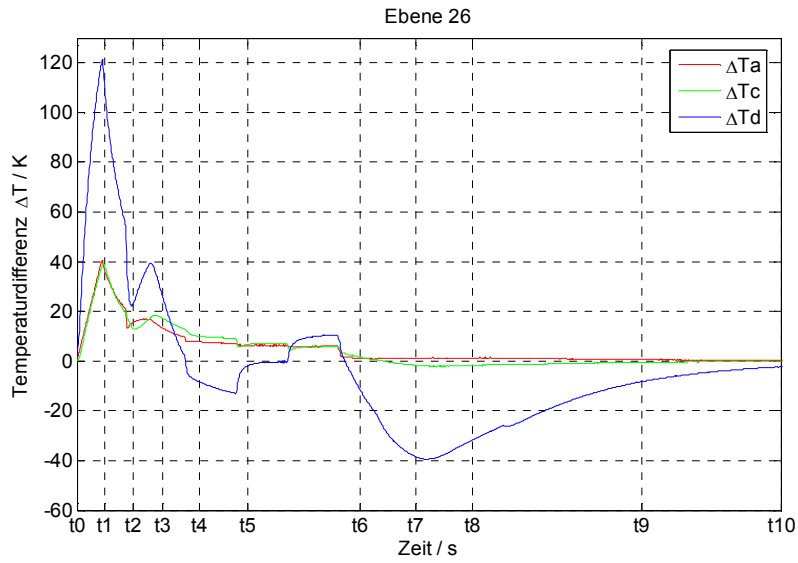
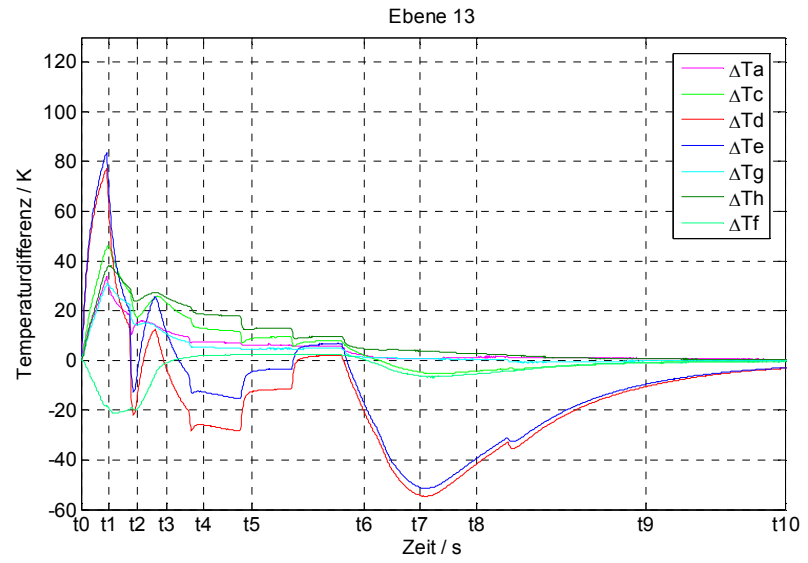
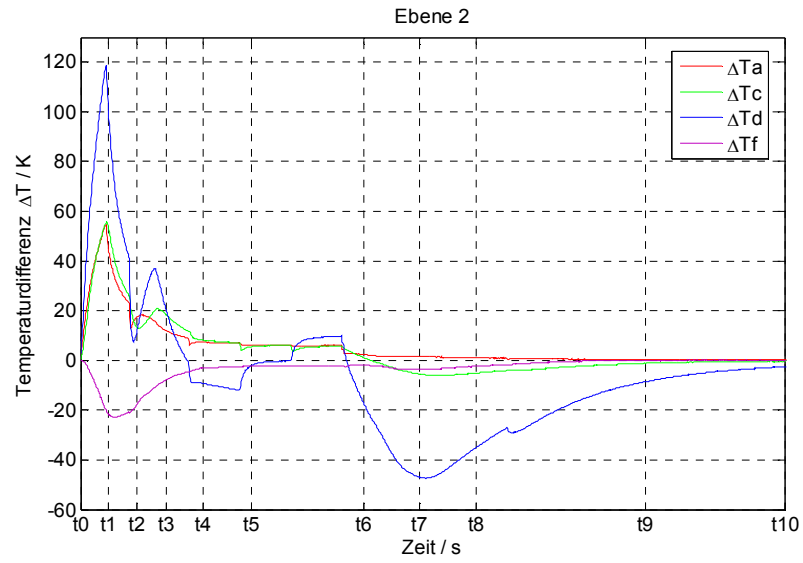


Abb. 5-15 örtliche Temperaturdifferenzen in den Ebenen 2, 13 und 26 (Intervall  $t_0 - t_5$ )

Der Vergleich der drei Ebenen zeigt, dass sich die Verläufe erneut in ihrer Charakteristik entsprechen. Die Temperaturdifferenzen weisen von  $t_0$  bis  $t_2$  die höchsten Beträge auf und die Gradienten  $\Delta T_d$  und  $\Delta T_e$  dominieren in diesem Zeitraum. Durch die Absenkung des Massenstroms der Kathodenluft kommt es im Intervall  $t_2$  zu einer Änderung des räumlichen Temperaturvektors in Ebene 13. Zu diesem Zeitpunkt liegt die Temperatur an der Messposition 7 höher als die Temperatur an Position 2 und es ergibt sich so ein negativer Temperaturverlauf. Die für die thermomechanische Belastung relevanten Differenzen  $\Delta T_a$  und  $\Delta T_c$  weisen ebenfalls in der Startphase ihr lokales Maximum in allen drei Ebenen auf. In der Lastphase reduzieren sich die Temperaturunterschiede zwischen den Messpunkten. Die untersuchten Temperaturtransienten (Abb. 5-14) weisen eine hohe Korrelation zu den räumlichen Temperaturdifferenzen (Abb. 5-15) auf. Die Untersuchung der örtlichen Temperaturgradienten in der Schnittebene mit Hilfe des CFD-Modells (Abb. 5-16, Abb. 5-17) gibt weitere Aufschlüsse über lokale Maxima im Manifold.

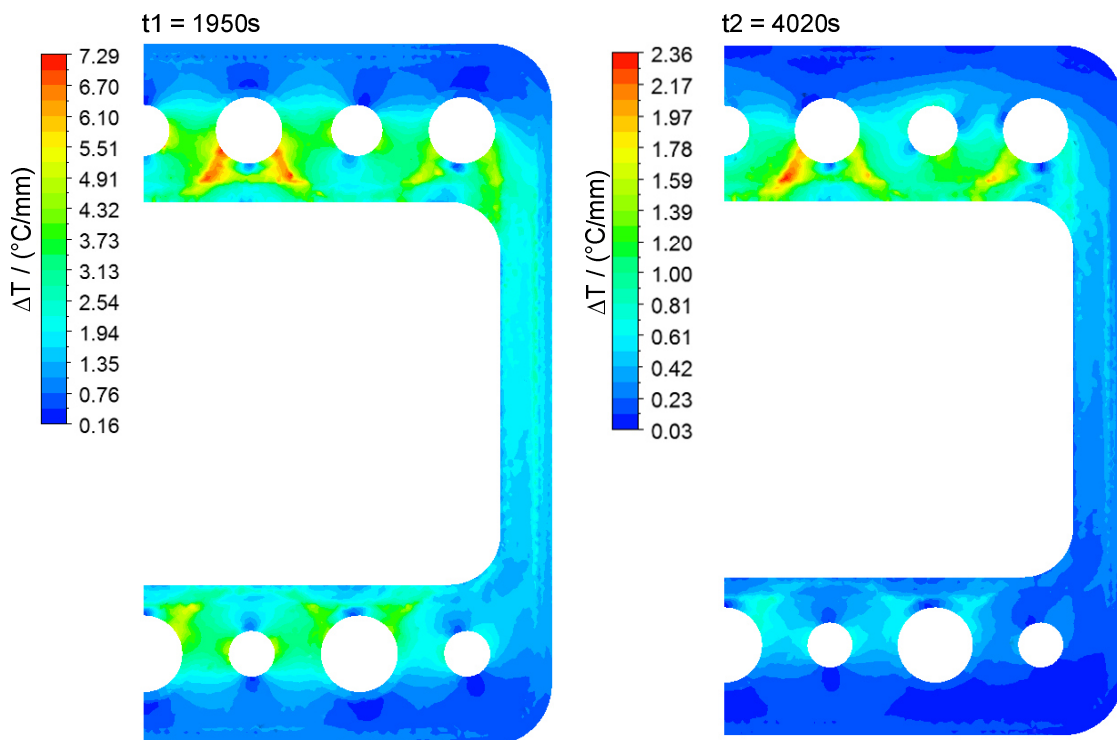


Abb. 5-16 Temperaturgradienten im Festkörper bei  $t_1$  und  $t_2$  [105]

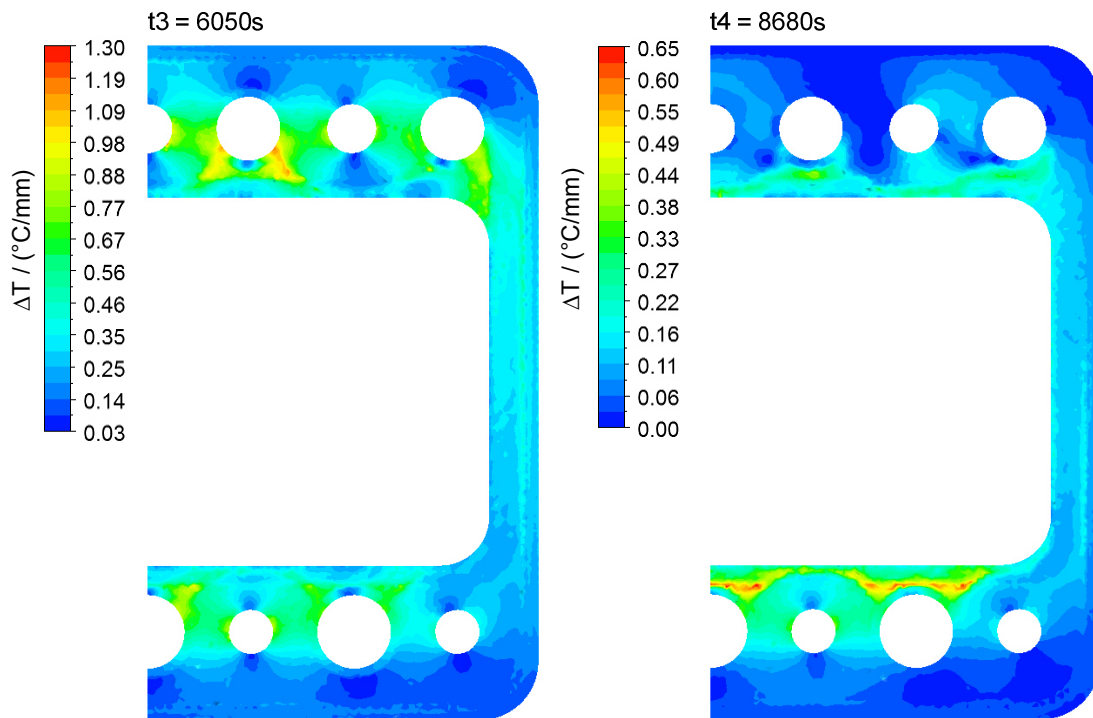
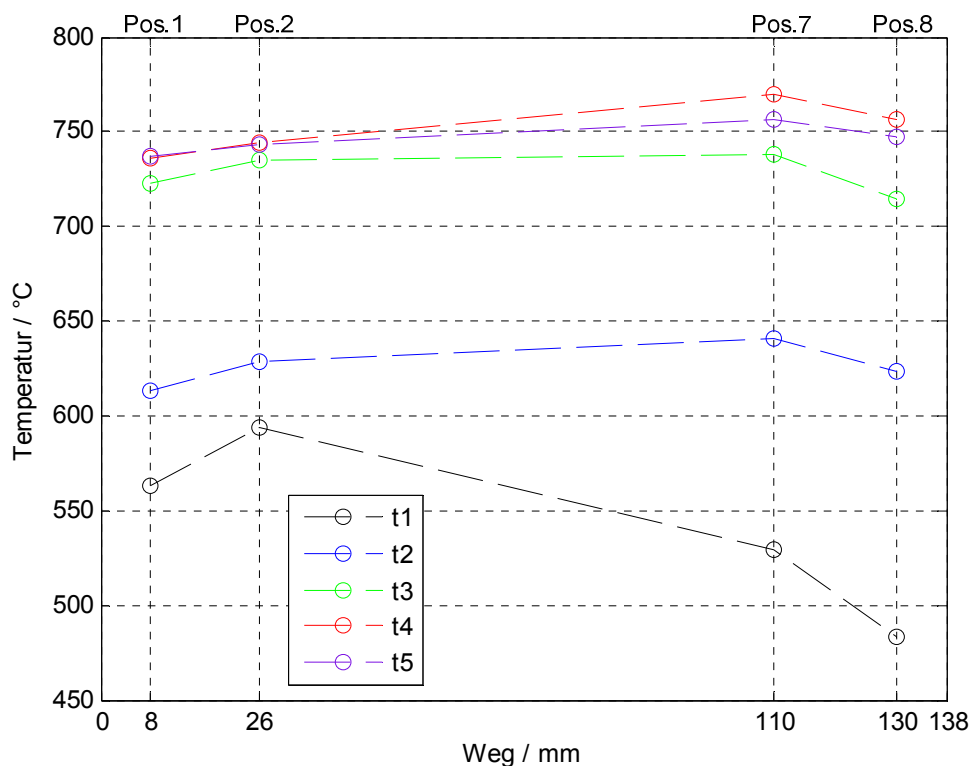


Abb. 5-17 Temperaturgradienten im Festkörper bei t3 und t4 [105]

Die Darstellung der örtlichen Gradienten zu den Zeitpunkten t1 - t4 beschreibt die lokale Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen zwei Punkten im Abstand von einem Millimeter im Bauteil. Die Schnittebene wurde so gewählt, dass nur der Strömungsbereich des Manifolds dargestellt ist. Der Zellbereich wird nicht abgebildet.

Die größten lokalen Temperaturgradienten bilden sich im Lufteinlass. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich zwischen dem Einlassbereich und der Außenkontur des Bauteils große Temperaturunterschiede ergeben. Dies deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen aus Abb. 5-15. In der Startphase im Intervall t3 treten die geringsten Temperaturunterschiede auf. In der Folge sind die räumlichen Temperaturgradienten am geringsten. Ein Temperaturanstieg aufgrund der Verlustmechanismen der SOFC unter Strombelastung führt zu lokalen Temperaturgradienten im Auslassbereich der Ebene. Dabei fallen diese geringer als in der Startphase aus. Eine quantitative Aussage über die Temperatur als Funktion des Weges über die Ebene ist anhand der Messstellen in Strömungsrichtung möglich (Abb. 5-18). Im Sinne einer einfachen Darstellung wird der Weg über die Zelle als Gerade dargestellt. Beginnend am linken Rand des Bauteils (0 mm) sind die genauen Positionen der Messstellen 1, 2, 7 und 8 als Wegkoordinate auf der x-Achse angegeben. Für diese Stützstellen wird die Temperatur zu den Zeitpunkten t1 - t5 über den Weg aufgetragen. Die größten örtlichen

Temperaturgradienten zwischen den einzelnen Messstellen treten zum Zeitpunkt t1 auf. Maximalwerte die zwischen zwei Stützstellen liegen, werden nicht erfasst. Die Linearinterpolation zwischen jeweils zwei Punkten zeigt aber in welcher vektorieller Ausrichtung die größten thermischen Spannungen zu erwarten sind. Die heißeste Messstelle befindet sich zu allen Zeitpunkten im Einlassbereich vor der Zelle (Pos. 2). Wie anhand der CFD-Ergebnisse zu erkennen ist, tritt das Gas mit der höchsten Temperatur in die Ebenen ein und gibt über die Fläche Wärme an den Festkörper ab. Zum Randbereich der Ebenen nehmen die Temperaturen durch den Wärmeverlust an die Umgebung ab. Mit zunehmender Aufheizzeit reduziert sich der örtliche Gradient über die Zelle ( $\Delta T_c$ ). Zum Zeitpunkt t3 verläuft die Temperatur über die Zelle nahezu konstant. Die Zeitpunkte t4 und t5 stellen den stationären Betrieb dar und es ergibt sich eine nahezu homogene Temperaturverteilung.

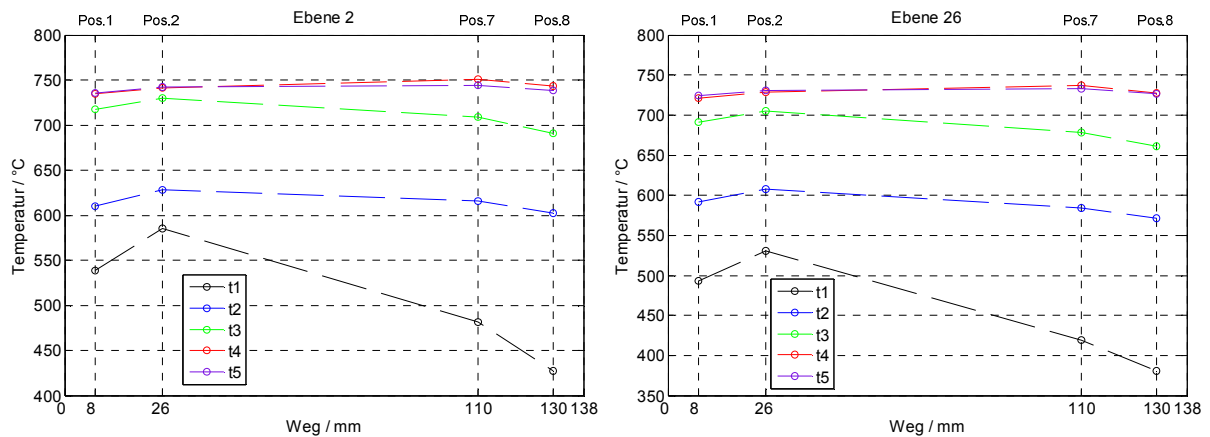


**Abb. 5-18 Temperaturverlauf entlang Strömungsrichtung (Pos.1-8) Ebene 13 des instrumentierten SOFC-Stacks**

Zwischen Pos. 1 und 2 (Einlassbereich) ergibt sich bei t1 in der Ebene 13 (Abb. 5-18) eine Steigung von  $\Delta T_{1-2} = 1,6 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Über die Zelle zwischen Pos. 2 und 7 beträgt die Steigung  $\Delta T_{2-7} = 0,75 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$  und im Auslass  $\Delta T_{8-7} = 2,3 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Die weiteren instrumentierten Ebenen des SOFC-Stacks zeigen über die Aufheiz-



und Betriebsphase eine vergleichbare Charakteristik (Abb. 5-19). In Ebene 26 ist Pos. 7 im Vergleich zu den anderen Ebenen am kältesten. Dies resultiert aus dem Verhältnis zwischen Oberfläche und thermische Masse. An diese Ebene grenzt über die gesamte Fläche die obere Endplatte mit einer hohen thermischen Masse an, die zu dem Zeitpunkt noch kühl ist und der Ebene eine große Wärmemenge entzieht. Insgesamt liegt das Temperaturniveau in der Startphase ca. 50 K unter der mittleren Ebene.



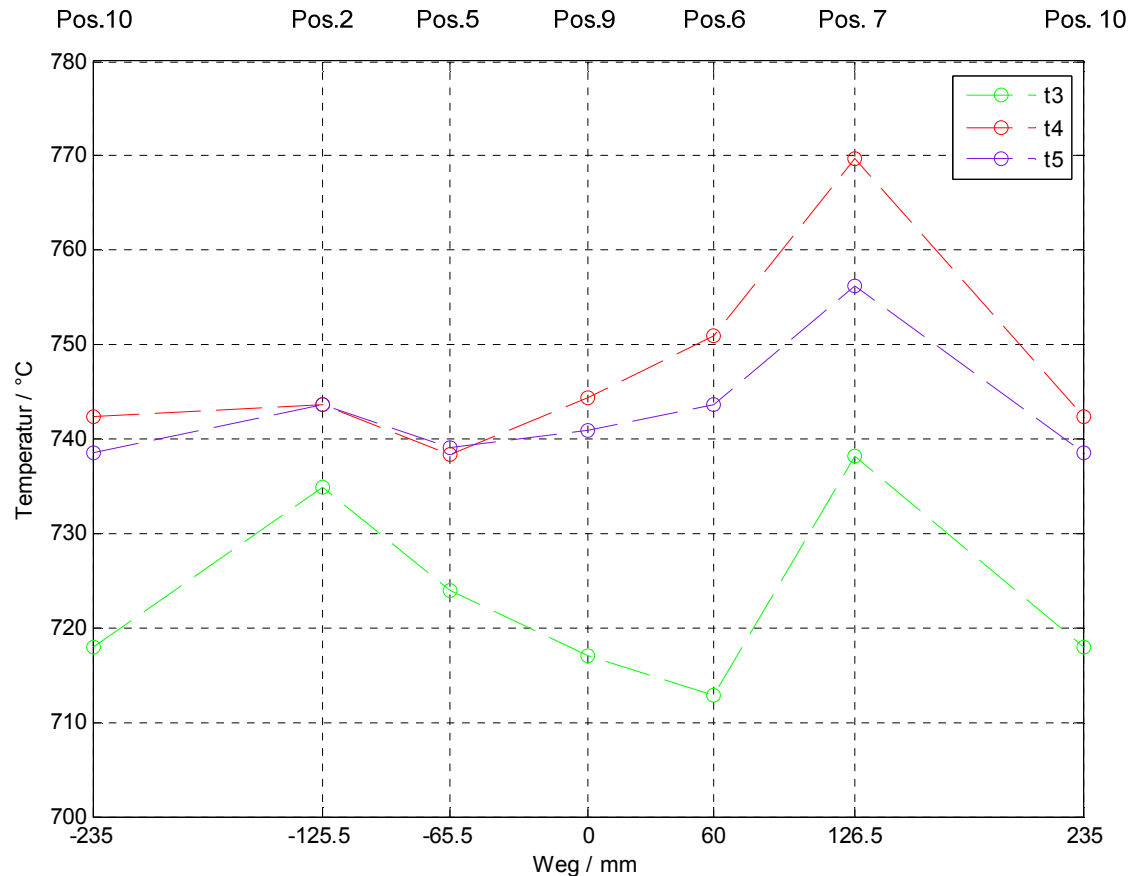
**Abb. 5-19 Temperaturverlauf entlang Strömungsrichtung (Pos.1-8) Ebene 2 / 26 des instrumentierten SOFC-Stacks**

Die Ergebnisse zeigen, dass zwischen dem Außenbereich und der Zellfügung die größten örtlichen Temperaturgradienten über den gesamten Betrieb auftreten. Dies lässt auf hohe thermomechanische Spannungen in diesem Bereich schließen. Im stationären Fall reduzieren sich die Gradienten über die Zelle. Wie in der Modellbetrachtung (Kapitel 3.1.2 Wärmebetrachtung unter Strombelastung) gezeigt, ist bei höheren Stromdichten mit einem deutlichen Temperaturanstieg über die Zelle zu rechnen (Abb. 3-6). Die Temperatur an Position 7 wird sich in der Folge erhöhen, was zu einer Zunahme der örtlichen Gradienten im Auslassbereich der Ebene führen könnte.

### 5.2.2 Thermodynamische Charakterisierung der Lastphase

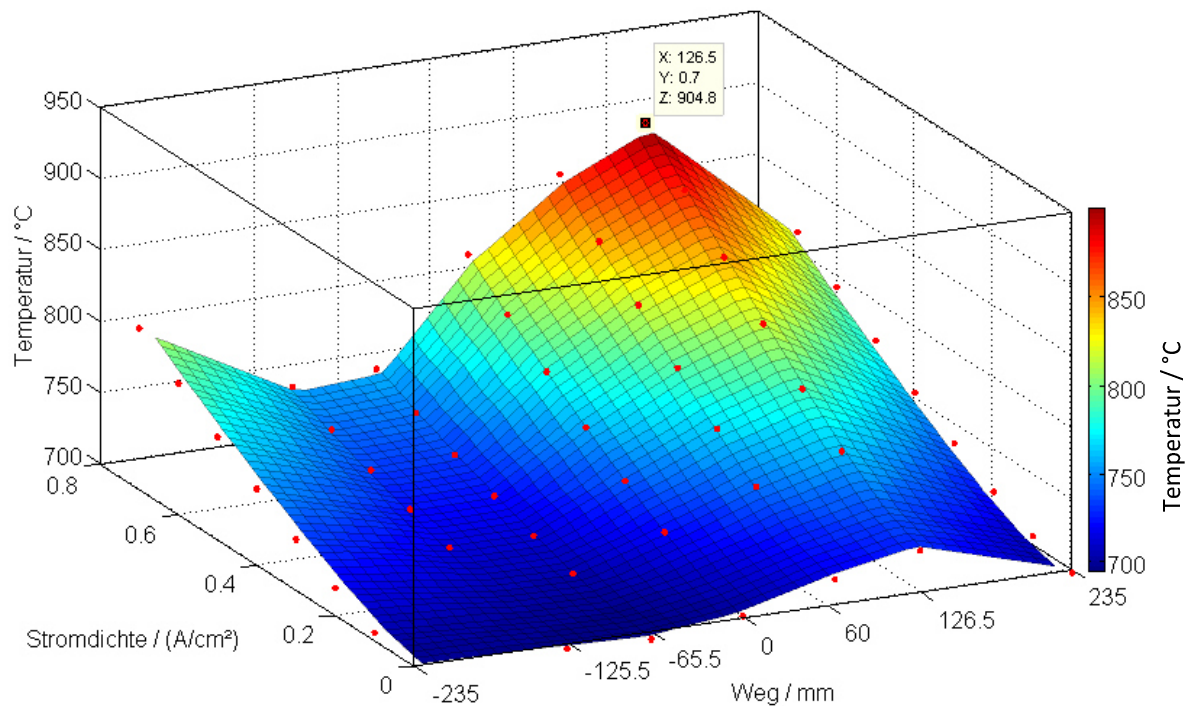
Neben den thermomechanischen Spannungen im Bauteil kann eine Annäherung an oder Überschreitung der Schmelztemperatur des Ag-Lotes zu einem Versagen der Fügung und in deren Folge zu einer Zerstörung des Stacks führen. Ab einer Temperatur von mehr als 800 °C an der Zellfügung kann es zur Oxidbildung an der

Grenze zwischen Stahl und Lot kommen. Dies führt zu einer mechanischen Schwächung des Lotes, wobei die Schädigung exponentiell zunimmt (vgl. Kapitel 2.3.2) [52]. Die Festigkeit des Ag-Lotes wird zudem bei diesem Temperaturbereich aufgrund der Schmelztemperatur von ca. 820 °C weiter geschwächt. In Kombination mit der Lotschwächung können möglicherweise geringe thermische Spannungen bei Temperaturen über 800 °C im Betrieb die gleiche Auswirkung haben wie hohe thermische Spannungen im Startfall bei geringeren Temperaturen. Anhand der experimentellen Daten wird die Temperaturentwicklung im Bereich der Zellfügung im elektrochemischen Betrieb untersucht. Für die Auflösung der lokalen Temperaturen entlang der Zellfügung werden die Messstellen 2, 5, 6, 7, 9 und 10 der Ebene 13 über den Weg aufgetragen. Wie die vorangegangenen Ergebnisse zeigen, weist diese Ebene über den gesamten Betrieb die höchsten gemessenen Temperaturwerte auf (Abb. 5-6). Analog zur Darstellungsform in Abb. 5-18 wird die Lotspur an der Position 10 gedanklich aufgetrennt und über die laufende Fügelänge als Gerade dargestellt. Die genauen Positionen sind ebenfalls als Weg auf der x-Achse aufgetragen (Abb. 5-20). Pos.10 wird dabei durch die gedankliche Trennung zweimal aufgetragen (– 235mm, 235 mm). In der Startphase II (t3) sind die Temperaturen zwischen Pos.2 und Pos.7 nahezu identisch. Die lokalen Extremwerte treten zum Zeitpunkt t4 an Pos.7 auf, da in diesem Betriebspunkt die höchste elektrische und thermische Energie erzeugt wird. Im Einströmungsbereich in die Zelle (Pos.2 und Pos.5) liegen die Materialtemperaturen unter den Temperaturen im Ausströmungsbereich (Pos.7 und Pos.6). Die kritische Temperatur an der Fügung liegt beim Referenz-Zyklus zu jedem Zeitpunkt unter dem kritischen Temperaturwert von 800 °C.



**Abb. 5-20 Temperaturverlauf entlang Zellfügung (Pos.2-10) der Ebene 13 im potentiostatischen Betrieb (Intervall t3 - t5 Tabelle 3-1)**

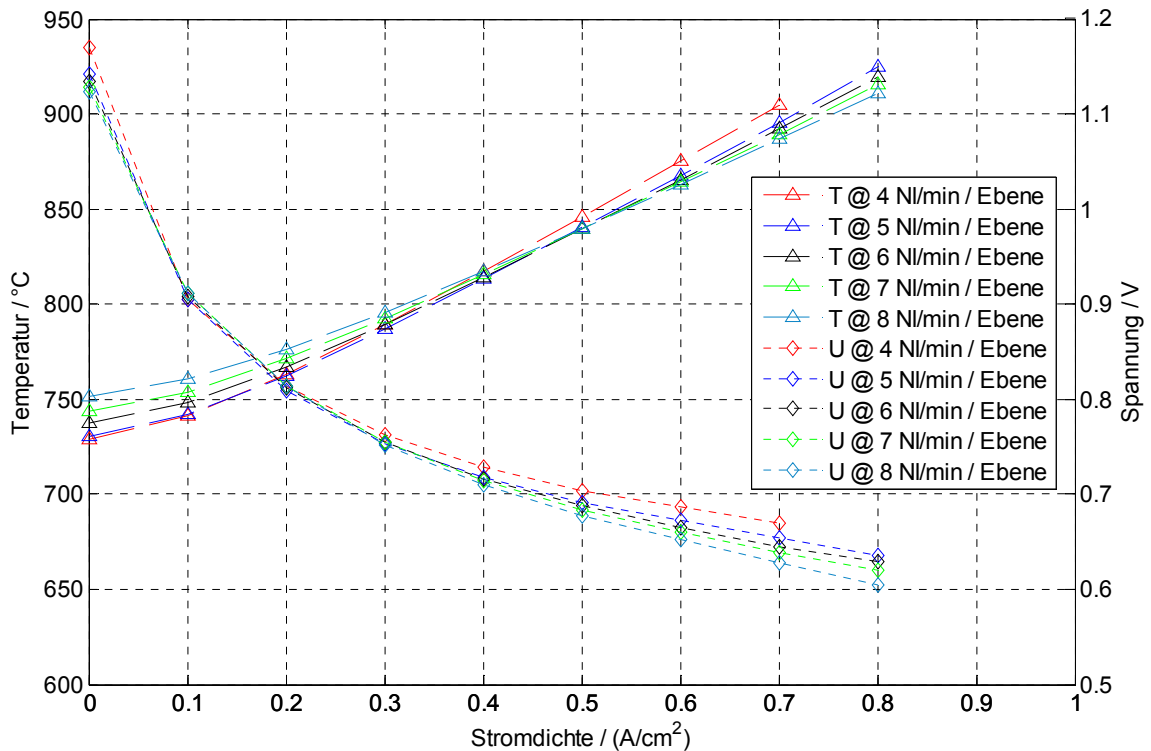
Die definierten Lastpunkte im Referenz-Zyklus (Tabelle 4-3) bilden nur zwei Betriebspunkte der Lastphase ab. Über eine Kennlinienmessung kann der gesamte Leistungsbereich der SOFC abgebildet werden. Die Aufnahme der Kennlinie erfolgt mit den in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Parametern. Die Kennlinienmessung zur Qualifizierung des instrumentierten SOFC-Stacks zeigt, dass die Auslasstemperaturen der Prozessgase mit steigender Stromdichte zunehmen. Den Maximalwert weist die Anodenauslasstemperatur mit  $T_{BG,aus} = 850\text{ °C}$  auf. Im Stack sind die Temperaturen dabei deutlich höher. Abb. 5-21 zeigt die Temperaturentwicklung entlang der Zellfügung bei dieser Kennlinienmessung mit einer konstanten Eintrittstemperatur und einem konstanten Luft- und Brenngasvolumenstrom.



**Abb. 5-21 Temperaturverlauf entlang der Zellfügung über die Messstellen der Ebene 13 bei einer Kennlinienmessung ( $\dot{V}_{Luft} = 4 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}/\text{Ebene}$ ;  $T_{Luft,ein} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{BG,ein} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

Die roten Punkte markieren die Positionen der Temperaturmessung bei den einzelnen Stromdichten. Die diskreten Daten werden für die Darstellung einer Temperaturverteilung interpoliert. Zur Vermeidung der bei einer Polynominterpolation auftretenden Oszillation wird die Spline-Interpolation angewandt [141]. Mit zunehmender Strombelastung steigen die Temperaturen entlang der Zellfügung an, wobei das lokale Maximum dabei an Position 7 (126,5 mm) mit 904,8 °C bei einer Stromdichte von  $j = 0,7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  erreicht wird. Die kritische Lottemperatur von 800 °C wird bei der Kennfeldmessung überschritten. Die geringsten Temperaturen ergeben sich im Einlassbereich (-125,5 mm – 0 mm) im unbelasteten Fall. Die durchschnittliche Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur als Funktion der Stromdichte beträgt  $dT/dx = 0,7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die größten Steigerungsraten der Temperatur treten dabei im ersten Drittel der Belastungsstufe auf. Um die Temperaturentwicklung über die Zelle als Funktion der Stromdichte und Luftvolumenstrom experimentell bestimmen zu können, wird ein Kennfeld aufgenommen. Die Parameter werden nach der Versuchsmatrix zur Leistungscharakterisierung (Abb. 4-24) variiert. Jede Kennlinienaufnahme wird mit dem Erreichen der definierten Abbruchkriterien ( $T_{BG,aus} > 820 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_{KL} < 600 \text{ mV}$ ) beendet. Die Temperatur- und Zellspannungsdaten der Ebene 13

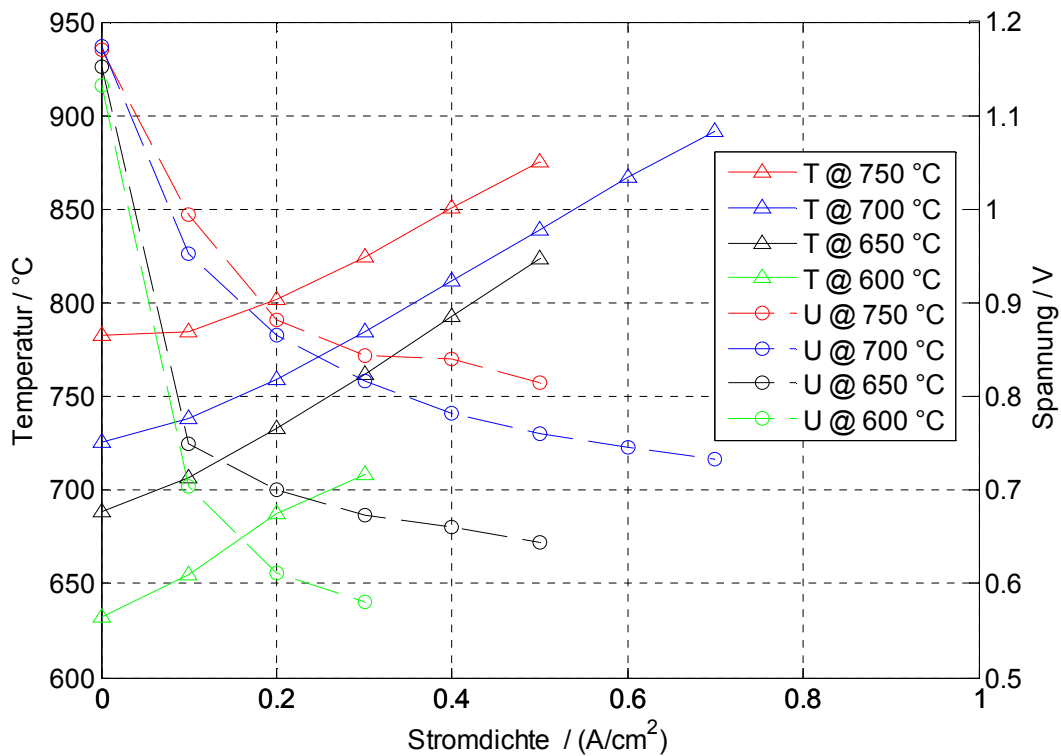
Pos.7 werden als Ergebnisse der Kennlinienmessungen über die Stromdichte aufgetragen und verglichen (Abb. 5-22). Die Gaseintrittstemperatur der dargestellten Kennlinien liegt bei  $T_{Luft,ein} = 700\text{ °C}$ . Die Zellspannung der Kennlinienmessung mit  $\dot{V}_{Luft} = 8\text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  pro Ebene (hellblauer Verlauf) erreicht die minimale Zellspannung bevor die Grenze der Auslasstemperatur überschritten wird.



**Abb. 5-22** Temperaturentwicklung der Messstelle E13-7 als Funktion der Stromdichte bei variierten Luftvolumenströmen und konstantem Brenngasvolumenstrom ( $\dot{V}_{BG} = 2\text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_{BG,ein} = 750\text{ °C}$ ;  $T_{Luft,ein} = 700\text{ °C}$ )

Die experimentellen Ergebnisse stützen das Ergebnis der Modellberechnung in Kapitel 3.1.2. Es ergeben sich jedoch quantitative Abweichungen aufgrund nicht berücksichtigter Wärmeleitung und Strömungsverteilung im Stack. Die Temperaturverläufe der einzelnen Kennlinienmessungen weisen einen deutlich geringeren Abstand auf. Die Versuchsreihe zeigt, dass mit Hilfe einer Luftkühlung eine erste Temperaturabsenkung erzielt wird. Für eine Absenkung unter die kritische Temperatur an der Zellfü gung reicht der gewählte Luftvolumenstrom nicht aus. Eine weitere Erhöhung ist jedoch aufgrund der maximal zulässigen Druckdifferenz im Stack nicht möglich. Der Einfluss einer Temperaturabsenkung des Luftvolumenstroms auf die Leistungsfähig-

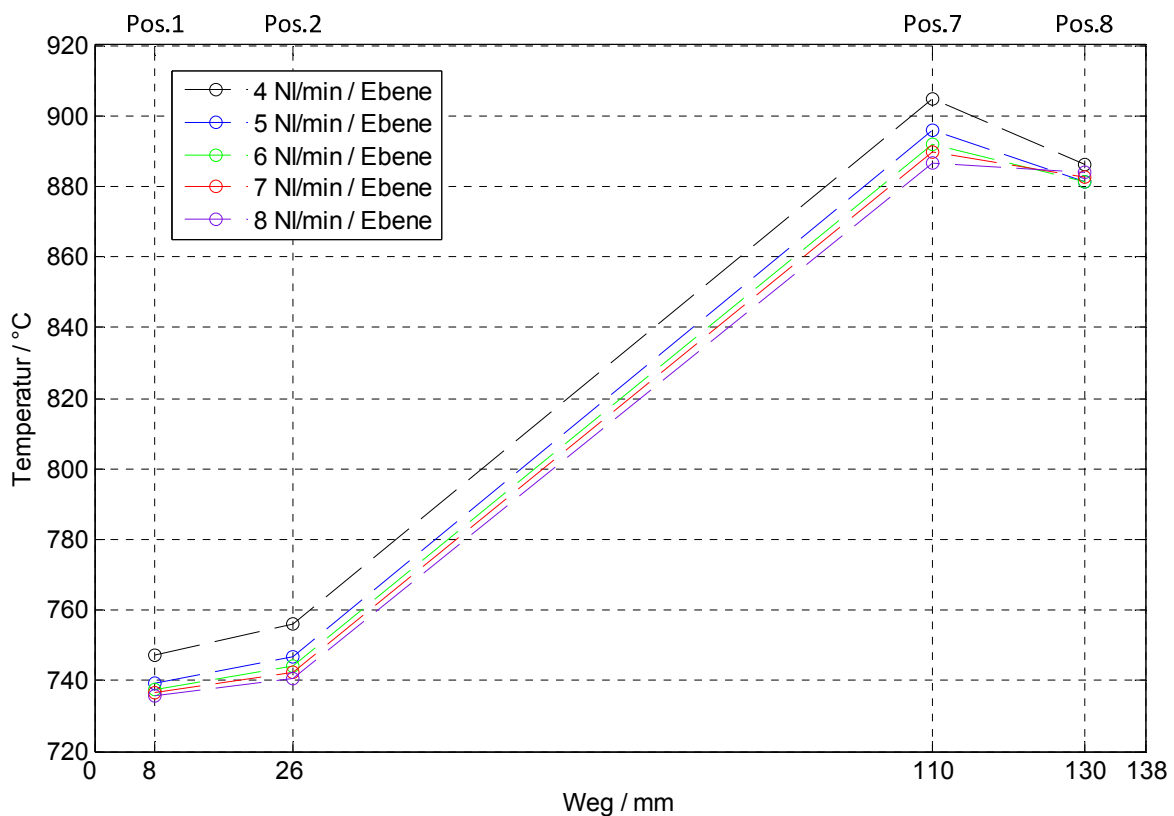
keit und die Temperatur an der Zellfügung in Ebene 13 Position 7 ist in Abb. 5-23 dargestellt.



**Abb. 5-23** Temperaturentwicklung an der Messstelle E13- 7 als Funktion der Eintrittstemperatur und der Stromdichte ( $\dot{V}_{Luft} = 6,5 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}/\text{Ebene}$ ;  $\dot{V}_{BG} = 2 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}/\text{Ebene}$ ;  $T_{BG, \text{ein}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Die Charakteristik der Temperaturverläufe ist identisch mit den in Abb. 5-22 dargestellten Verläufen. Bei der Kennlinienmessung mit abgesenkter Lufteintrittstemperatur auf  $T_{Luft, \text{ein}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  begrenzt die Ionenleitfähigkeit der eingesetzten ASC die maximal erzielbare Stromdichte auf  $j = 0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Die höchste Leistungsfähigkeit wird unter den gewählten Parametern mit einer Eintrittstemperatur von  $T_{Luft, \text{ein}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Die Absenkung der Eintrittstemperatur führt dabei zu einer größeren Temperaturabsenkung als dies bei einer Erhöhung des Luftvolumenstroms der Fall ist. Dies wirkt sich auch auf die Entwicklung der örtlichen Temperaturgradienten entlang der Strömungsrichtung aus, wie in Abb. 5-24 dargestellt ist. Im Randbereich der Ebene 13 zwischen Position 7 und Position 8 liegt der größte Temperaturgradient vor. Über die Zelle beträgt die Steigung  $dT/dx = 1,76 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$  bei  $\dot{V}_{Luft} = 4 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$  pro Ebene. Die Menge der Luft muss so eingestellt werden, dass keine zu

große Temperaturdifferenz zwischen Stack Einlass und -Auslass auftritt, um die als kritisch definierten Temperaturdifferenz über die Zelle von  $\Delta T_b = 300\text{ K}$  nicht zu überschreiten [7]. Dies hätte einen Bruch der keramischen Zelle zur Folge. Die Temperatur im Randbereich der Ebene an Position 8 wird dabei nicht beeinflusst. Dies führt dazu, dass eine Erhöhung des Kühlstroms den örtlichen Gradienten im Auslass über  $\Delta T_d$  aufgrund der Abkühlung an Position 7 auf null reduziert. Die Steigung über die Zelle des Gradienten  $\Delta T_c$  bleibt unverändert. Dies ist auf die konstante Brenngaszufuhr und die daraus resultierende konstante Wärmeentwicklung über die SOFC zurückzuführen. Die Temperatur an Position 2 sinkt mit zunehmendem Luftvolumenstrom und führt ebenfalls zu einer Abnahme des Gradienten an  $\Delta T_a$ .



**Abb. 5-24 Temperaturverlauf entlang Zellfügung in Ebene 13 ( $\dot{V}_{BG} = 2\text{ NL} \cdot \text{min}^{-1} / \text{Ebene}$ ;  $T_{Luft, ein} = 700\text{ °C}$ ;  $T_{BG, ein} = 750\text{ °C}$ ;  $j = 0,7\text{ A/cm}^2$ )**

Die örtlichen Gradienten über den Weg im Ein- und Ausströmungsbereich der betrachteten Ebene stellen sich durch den Wärmetransport über das Blech ein. Die Messergebnisse zeigen, dass der Kühleffekt des Luftvolumenstroms nicht so stark ausfällt, wie es die Daten der Modellberechnung vermuten lassen (Abb. 3-6). Die

Abweichungen zwischen den Ergebnissen des 1D-Modells und der experimentellen Daten sind auf Abgabe von Wärme an die Umgebung des SOFC-Stacks zurückzuführen, die bei einem kleinen Stack aufgrund seiner großen massen- und volumenspezifischen Oberfläche besonders stark ins Gewicht fällt. Im Modell sind sowohl die thermische Masse der Ebenen, als auch Wärmeverluste über das Fensterblech nicht berücksichtigt. Zudem hat auch der ebenfalls nicht berücksichtigte Anodenstrom einen Kühleffekt. Das eingesetzte Brenngas besitzt einen inerten Anteil von 50 %, über den zusammen mit den Reaktionsprodukten sowie unverbrauchtem Wasserstoff zusätzlich Wärmeenergie abgeführt wird. Das Ziel des aufgestellten Modells, also die näherungsweise Bestimmung der Temperaturentwicklung über die SOFC, ist dennoch erreicht und kann für zukünftige thermodynamische Betrachtungen herangezogen werden.

### 5.3 Lösungsansätze zur thermischen Entlastung des Stacks

Der Schädigung der SOFC im thermozyklischen Betrieb kann durch die Begrenzung der lokal auftretenden Maximaltemperaturen sowie auftretender Temperaturgradienten gezielt entgegen gewirkt werden. Neben der Optimierung des Temperatur-Zyklus der Hauptkomponenten (Abb. 2-18) kann eine Änderung bzw. Erweiterung des Systemaufbaus sowie der Betriebsstrategie die Lebensdauer des SOFC-Stacks steigern. Hierzu sollen nachstehend erste Lösungsansätze betrachtet und die Möglichkeiten einer Umsetzung im System diskutiert werden. Die bisherige Temperaturregelung des SOFC-Stacks im APU-System erfolgt auf die mittlere Kathodentemperatur der Standardmessstellen. Wie die Ergebnisse der Temperaturmessung zeigen, gibt diese Führungsgröße die Kerntemperaturen nicht in jedem Betriebspunkt korrekt wieder. Für eine optimierte Temperaturregelung ist daher eine teilweise Änderung bzw. Neudefinition der Führungsgröße(n) erforderlich. Anhand der experimentellen Daten zur Temperaturverteilung des instrumentierten SOFC-Stacks ist eine Bestimmung von Führungsgrößen möglich. Die Korrelation zwischen den Standardmessstellen zur Temperaturmessung und den in-situ Temperaturmessstellen zeigt Abb. 5-25. Wie die Ergebnisse der thermischen Charakterisierung zeigen (vgl. Kapitel 5.2.1), stellen in der Startphase ( $t_1 - t_3$ ) die auftretende Temperaturdifferenzen und -transienten die kritische Größe dar. Der Vergleich der Temperaturdifferenzen von  $t_0 - t_5$  (Abb. 5-25 oben) zeigt, dass diese im Stack nicht über den Transienten der Standardmessstellen liegen. Somit ist die Regelung auf den arithmetischen Mittelwert der Kathodenluft



in dieser Phase zulässig. Für den Betrieb unter Strombelastung ergibt sich eine andere Situation, siehe Abb. 5-25 unten. Die Korrelation der Messstellen in der Lastphase wird anhand der Kennlinienmessung diskutiert und bezieht sich auf Ebene 13 Pos.7 als heißesten Punkt entlang der Zellfügung (vgl. Kapitel 5.2.2).

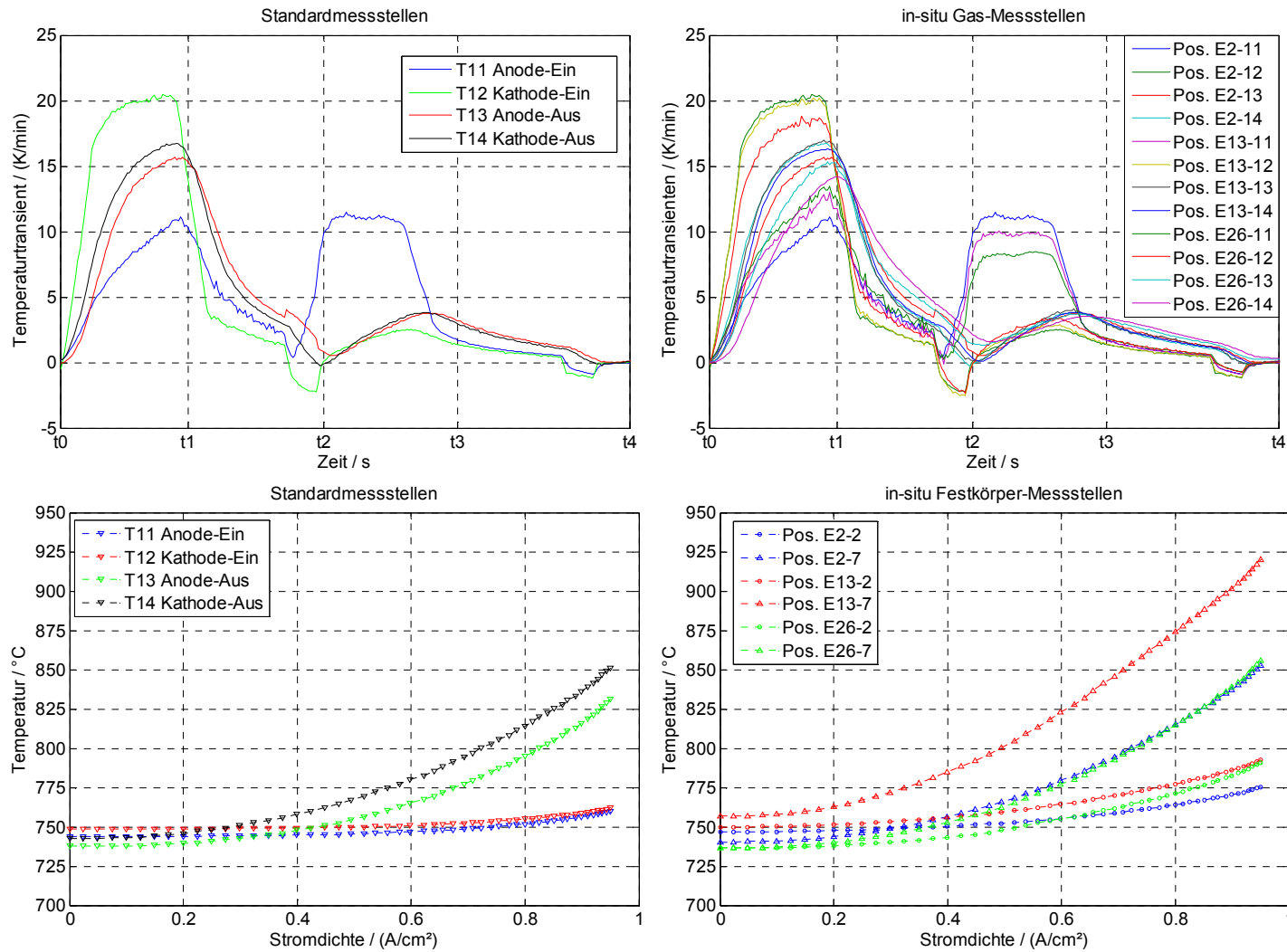


Abb. 5-25 Korrelation Standardmessstellen (oben links) und in-situ Gasmessstellen aller Ebenen des instrumentierten SOFC-Stacks (oben rechts, Intervall t1 - t4, Tabelle 3-1); Korrelation Standardmessstellen(unten links) und in-situ Festkörpermessstellen der instrumentierten Ebene 13 des SOFC-Stacks bei Kennlinienmessung (unten rechts)

Eine arithmetische Mittelwertbildung über die Ein- und Austrittstemperatur der Kathodenluft führt zu einem falschen Ergebnis, da lokale Extremwerte im Fügebereich nicht erfasst werden. Die Einführung eines Korrekturfaktors bezogen auf die Messwerte einer definierten Standardmessstelle macht die dort gemessene Temperatur zu einer geeigneteren Führungsgröße in der Lastphase, wofür insbesondere die Auslasstemperatur der Luft geeignet ist. Die Auslasstemperatur des Brenngases kann dabei als Überwachungselement genutzt werden.

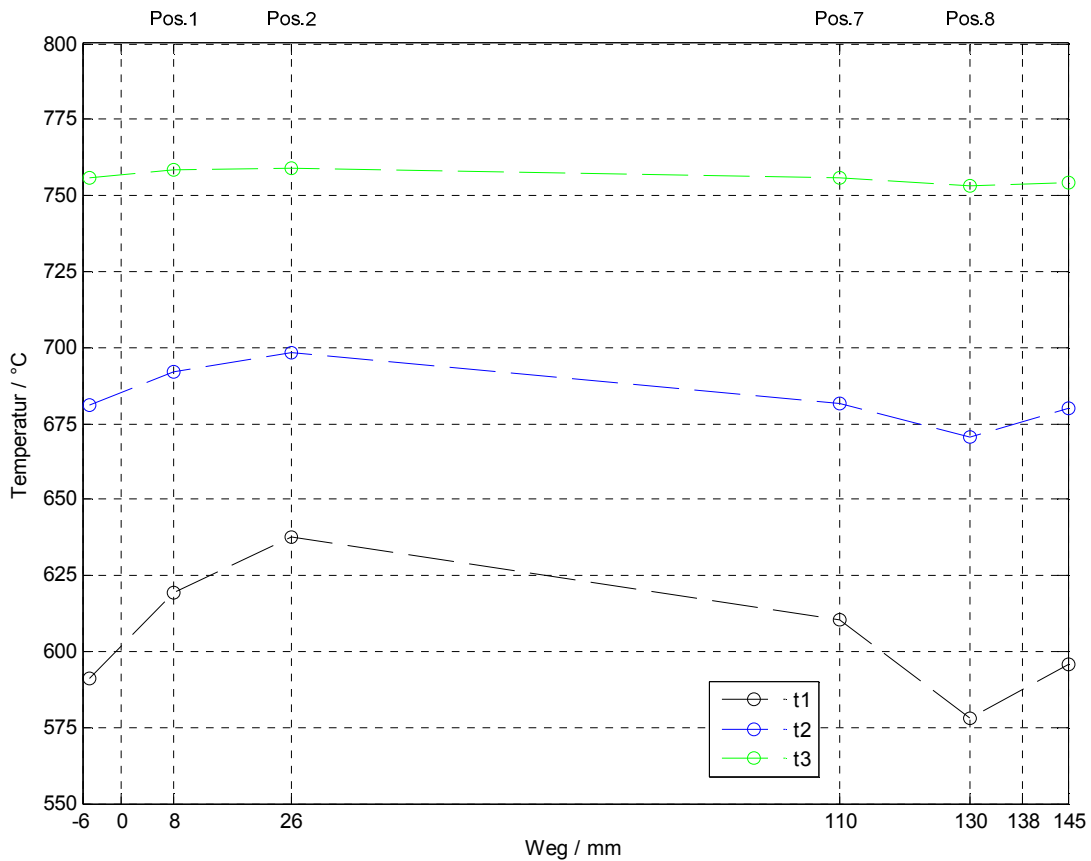
Durch die Einführung von Korrekturfaktoren und die damit verbundene Zugänglichkeit der Maximaltemperaturen im Fügebereich können temperaturbedingte Ereignisse wie bspw. das Starten der Strombelastung des SOFC-Stacks zu einem früheren Zeitpunkt erfolgen. Die Abwärme der Zellreaktionen verbessert die Aufheizung zusätzlich, die Zeit bis zum Erreichen der Betriebstemperatur kann also mit dem beschriebenen Vorgehen reduziert werden. Eine Absenkung der Betriebstemperatur wirkt sich positiv auf die thermomechanischen Spannungen aus, da die räumlichen Temperaturdifferenzen und -gradienten in der Startphase gesenkt werden.

### 5.3.1 Homogenisierung der Temperaturverteilung in der Startphase

Die Primärschädigung, verursacht durch das Schadensbild I, ist vorrangig auf die örtlichen Temperaturgradienten im Ein- und Auslassbereich ( $\Delta T_a, \Delta T_c$ ) der Ebenen zurückzuführen (Abb. 4-7) [9]. Wie die experimentellen Daten belegen, ist die Außenseite (Pos.1, 8) des Stacks zu jedem Zeitpunkt kühler als die Temperaturen an der Zellfügung (Pos.2, 5, 6, 7). Eine Verbesserung der Isolation der Box kann den Wärmeverlust an die Umgebung und somit die örtlichen Gradienten ( $\Delta T_a, \Delta T_c$ ) reduzieren. In der Betriebsphase kann sich die Verbesserung einer thermischen Isolation negativ auf die Temperatursituation an der Zellfügung auswirken. Die Abgabe von Wärme an die Umgebung über den SOFC-Stack wird reduziert, was zu einer lokalen Überhitzung führen kann.

Zur Homogenisierung der Temperaturverteilung im Stack ist eine gezielte Wärmeeinkopplung in der Startphase durch eine externe Wärmequelle in der Isolationsbox möglich. Ein zusätzliches, unabhängiges Heizelement im Außenbereich des Stacks stellt einen Weg zur gezielten Zuheizung dar. Für erste Untersuchungen, die sich so ergebenden Temperaturverteilungen, werden elektrische Heizdrähte mit einer Gesamtleistung von  $P_{el} = 1,0 \text{ kW}$  an der Außenseite des rein metallischen Stacks an-

gebracht. Die Temperaturregelung erfolgt über zwei zusätzliche Thermoelemente an der Einlass- und Auslassseite des Stacks. Der Lösungsansatz wird anhand der Temperaturgradienten entlang der Strömungsrichtung bewertet (Abb. 5-26) und um die Messstellen der Umgebung, Einlass (-6 mm) und Auslass (145 mm), erweitert.



**Abb. 5-26 Temperaturverlauf entlang der Strömungsrichtung (Pos.1-8) Ebene 13 TMS mit externer Wärmequelle zur Optimierung der Startphase (Intervall t1 - t3, Tabelle 3-1)**

Der Temperaturverlauf entlang der Strömungsrichtung über die Zelle zeigt, dass die örtlichen Temperaturunterschiede im Einlass zum Zeitpunkt t1 auf  $\Delta T a = 1 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$  abgesenkt wird. Das bedeutet eine Reduktion von  $\Delta T a = 0,6 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$  bezogen auf die Ausgangssituation, wie sie in Abb. 5-18 dargestellt ist. Das Temperaturniveau wird durch diese Maßnahme insgesamt deutlich erhöht und es liegt zu t3 eine homogenere Temperaturverteilung über die Zelle vor. Die Betriebstemperatur von  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  ist bereits zu diesem Zeitpunkt erreicht, was sich positiv auf die Startzeit auswirkt. Dieser Lösungsansatz stellt eine erste Variante zur thermomechanischen Entlastung des SOFC-Stacks in der Startphase dar. Für eine belastbare und fundierte Aussage sind weitere Untersuchungen der thermischen Vorgänge mittels CFD- und FEM-

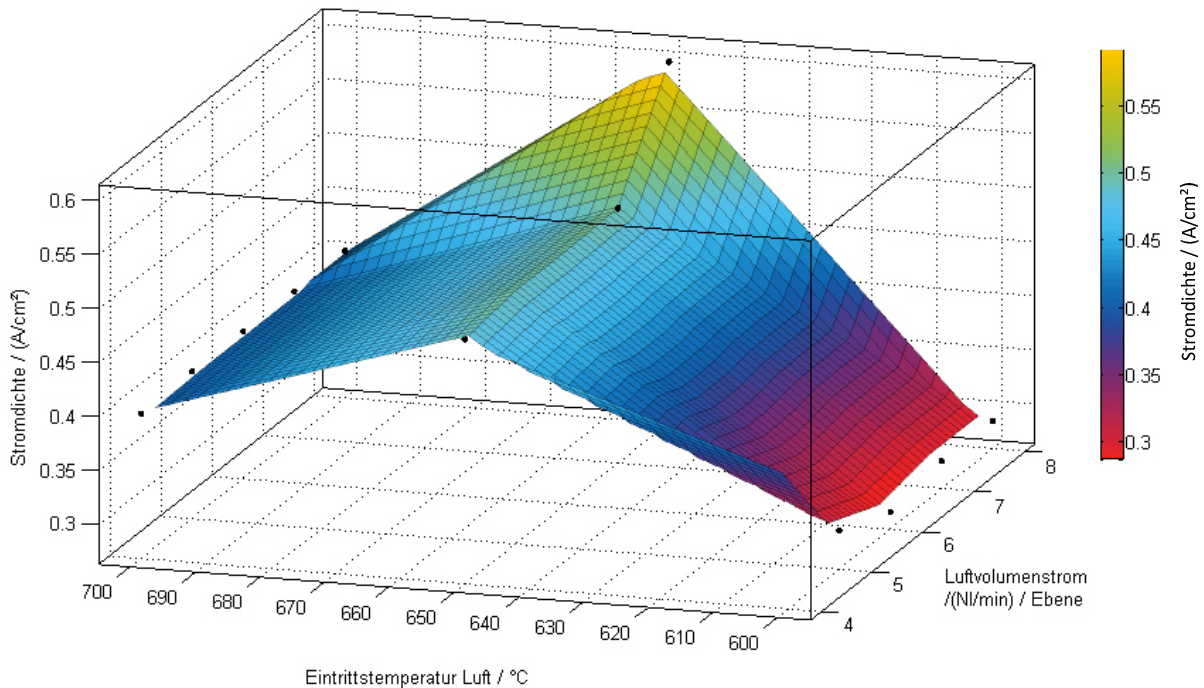
Simulation erforderlich. Speziell die lokalen Wärmetransportvorgänge und die daraus resultierenden thermomechanischen Spannungen bei einem externen Wärmeeintrag müssen in weiteren Arbeiten behandelt werden.

### 5.3.2 Absenkung lokaler Temperaturen in der Lastphase

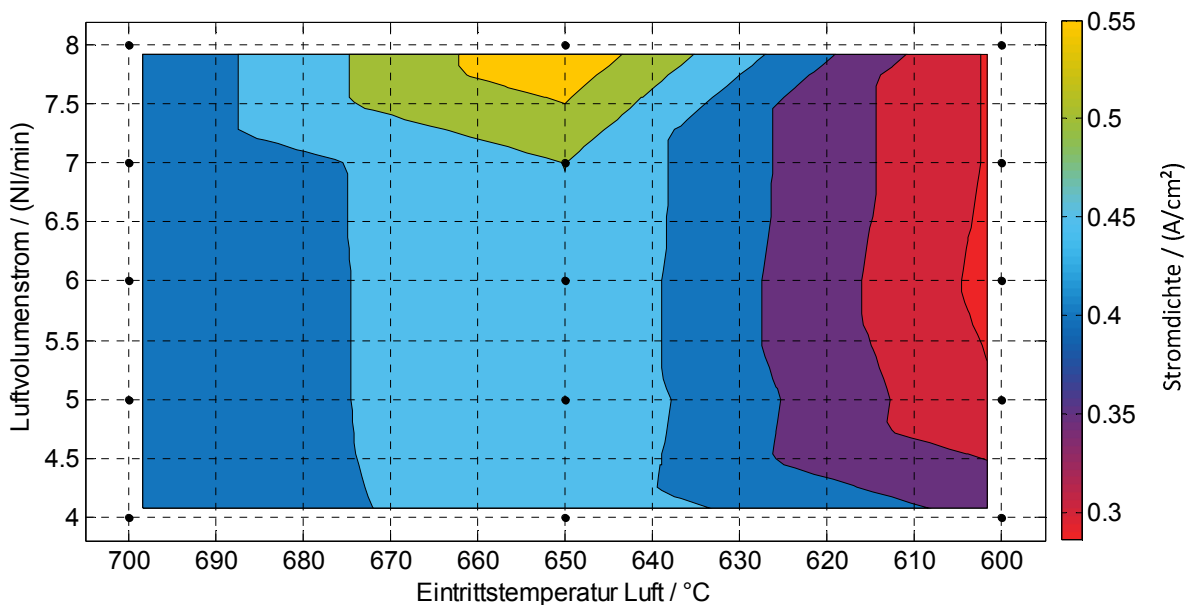
Wie die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.2 zeigen, führt die Belastung der SOFC mit Strom zu einem deutlichen Temperaturanstieg über die Zelle und im Stack. Für einen stabilen Betrieb und eine hohe Lebensdauer müssen geeignete Parameter zur gezielten Kühlung des SOFC-Stacks im elektrochemischen Betrieb entwickelt werden. Die Entwicklung einer Kühlstrategie erfolgt dabei unter Berücksichtigung einer Wechselwirkung mit thermomechanischen Effekten sowie der elektrischen Leistungsfähigkeit der eingesetzten ASC. Die durchgeführten U-j-Kennlinienmessungen geben einen Rückschluss auf die Dynamik der elektrochemischen Prozesse der SOFC (vgl. Kapitel 5.2.2).

Eine plötzliche Änderung der Stromdichte, wie bspw. bei einem elektrischen Lastwechsel, kann aufgrund des resultierenden Temperaturanstiegs zu einer Schädigung der Metall-keramischen Zellfügung führen. Um eine Schädigung im Betrieb verhindern zu können, muss die thermische Verlustleistung abgeführt bzw. reduziert werden, um so die Temperatur an der Zellfügung im akzeptablen Bereich zu halten. Wie die Ergebnisse aus der Kennfeldmessung zeigen, kann dies über eine Erhöhung des Luftvolumenstroms oder eine Absenkung der Lufteintrittstemperatur erreicht werden. Allerdings kann die anfallende Wärme nur begrenzt über die Kathode abgeführt werden, da ein hoher Luftvolumenstrom und damit einhergehend eine hohe Druckdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenraum eine Schädigung der keramischen Zelle verursachen kann [9]. Die Absenkung der Eintrittstemperatur der Kathodenluft sorgt für eine niedrige Temperatur über die gesamte Zelle, wie aus Abb. 5-23 deutlich wird. In jedem Fall führt eine Absenkung der Temperatur aber zu einem Leistungsverlust an der SOFC. Eine Kühlung im Betrieb ist somit nur bedingt möglich ohne die minimale Zellspannungen von 600 mV zu unterschreiten. Anhand der gewonnenen Daten aus der thermodynamischen Charakterisierung der SOFC wird ein Kennfeld für einen Betrieb des SOFC-Stacks unterhalb des definierten kritischen Grenzwerts von 800 °C bestimmt. Hierfür wird aus den Kennlinienmessungen die maximal erzielbare Stromdichte zum Zeitpunkt des Erreichens der zulässigen Zellfügungstemperatur an

Pos.7 ermittelt. Die Darstellung dieser Werte, als Funktion der Eintrittstemperatur und des Luftvolumenstroms, ergibt ein dreidimensionales Flächendiagramm (Abb. 5-27, Abb. 5-28). Die Interpolation der Bereiche zwischen den Stützstellen aus den experimentellen Werten (schwarze Punkte) erfolgt mittels einer Spline-Interpolation.



**Abb. 5-27 3D-Darstellung der Stromdichte unter Einhaltung der Grenztemperatur von 800 °C an Messposition E13-7 als Funktion der Lufteintrittstemperatur und des Luftvolumenstroms**



**Abb. 5-28 Profil der Stromdichte unter Einhaltung der Grenztemperatur von 800 °C an Messposition E13-7 als Funktion der Lufteintrittstemperatur und des Luftvolumenstroms**

Im gesamten dargestellten Bereich des Kennfeldes ist ein sicherer Betrieb des SOFC-Stacks ohne Risiko einer thermischen und mechanischen Schädigung der Metall-keramischen Zellfügung möglich. Das Profil über die Fläche des U-j-Kennfeldes (Abb. 5-28) gibt Aufschluss über die erzielbare Stromdichte in Abhängigkeit der Eintrittstemperatur und des Luftvolumenstroms. Im Bereich unterhalb einer Eintrittstemperatur von  $T_{Luft, ein} < 630 \text{ }^\circ\text{C}$  reduziert sich die maximal erreichbare Stromdichte auf  $j < 0,35 \text{ A/cm}^2$ , da die Ionenleitfähigkeit der eingesetzten ASC in diesem Temperaturbereich relativ niedrig ist [41]. Ein Betrieb bei einer Lufteintrittstemperatur von  $T_{Luft, ein} > 690 \text{ }^\circ\text{C}$  führt selbst bei einem maximal zulässigen Luftvolumenstrom von  $\dot{V}_{Luft} = 8 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  pro Ebene nur zu einer mittleren Stromdichte von  $j = 0,4 \text{ A/cm}^2$ . Eine Erhöhung der Stromdichte über diesen Wert führt zu einer Überschreitung der definierten Grenztemperatur von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  an Messposition E13-7. Unter Berücksichtigung der thermischen Belastungsgrenzen der eingesetzten Werkstoffe, ist eine Stromdichte von  $j > 0,55 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  erzielbar. Dieser Betriebspunkt kann mit einer Eintrittstemperatur von  $T_{Luft, ein} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V}_{Luft} = 7,5 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$  je Ebene erreicht werden. Der Betrieb des SOFC-Stacks innerhalb des in Abb. 5-27 dargestellten U-j-Kennfeldes ermöglicht so eine Steigerung der thermozyklischen Beständigkeit des SOFC-Stacks.

Wie die Berechnung der Wirkungsgradkette des APU-Systems zeigt (vgl. Abb. 2-15), ist eine elektrische brutto Stackleistung von  $P_{el, brutto} = 3500 \text{ W}$  erforderlich. Bei einer Spannung von  $24 \text{ V}$  fließt ein elektrischer Strom von  $145,83 \text{ A}$  und es ist so eine gesamte aktive Zellfläche von mindestens  $265 \text{ cm}^2$  notwendig. Die Ebenenspannung würde dabei jedoch nahe der, für eine Reoxidation, kritischen Spannung von  $U_{Kl} = 0,6 \text{ V}$  liegen. Der Leistungspunkt des SOFC-Stacks muss daher so gewählt werden, dass die durchschnittliche Zellspannung bei  $U_{Kl} = 0,7 \text{ V}$ , also deutlich oberhalb des Reoxidationspotentials der Anode, liegt.

### **6 Zusammenfassung**

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Projektes zur Entwicklung eines SOFC-Stacks für den Einsatz in einem mobilen Stromerzeuger (engl. Auxiliary Power Unit, APU). Dieses System soll einen LKW während der Stillstandszeiten mit elektrischer Energie versorgen. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur der SOFC von 750 °C und einer erforderlichen kurzen Startzeit ergeben sich hohe thermische Anforderungen an den SOFC-Stack. Eine inhomogene Temperaturverteilung im Stack führt in Verbindung mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Werkstoffe zu thermomechanischen Spannungen, die einen Stack bis hin zur Zerstörung schädigen können. Das Versagen durch thermomechanische Überbeanspruchung ist dabei die aktuell dominierende Ausfallursache im Betrieb. Um die Lebensdauer des SOFC-Stacks im thermozyklischen Betrieb steigern zu können, müssen Lösungen zur thermomechanischen Entlastung erarbeitet werden. Die Temperaturverteilung innerhalb des Stacks stellt dabei eine wichtige Eingangsgröße für alle Entwicklungsansätze dar.

Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Bestimmung einer Temperaturverteilung unter Berücksichtigung der thermodynamischen Prozesse des SOFC-Stacks. Der Schwerpunkt lag auf der Identifikation von Gradienten und Transienten sowie maximalen Temperaturen im thermozyklischen Betrieb. In der Literatur fanden sich bereits erste Ansätze zur in-situ Temperaturbestimmung. Jedoch beschränkten sich diese auf SOFC-Einzelebenen oder SOFC-Stacks im Labormaßstab. Für belastbare Ergebnisse hinsichtlich der im APU-Betrieb auftretenden Temperaturverteilung war die Instrumentierung eines leistungsstarken Stacks mit entsprechenden Temperatursensoren erforderlich. In dieser Arbeit ist es gelungen, eine abgesicherte in-situ Messmethode zu entwickeln, die es ermöglicht, Temperaturen im Betrieb des SOFC-Stacks zu messen. Der instrumentierte SOFC Leichtbau Stack wurde auf einem speziell entwickelten systemnahen Teststand thermozyklisch belastet und die Temperaturverteilung im Stack experimentell bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass im Innern deutlich höhere Temperaturen auftreten, als bisher angenommen. So konnten anhand zeitlicher und örtlicher Temperaturänderungen kritische Betriebsphasen identifiziert werden. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse wurde ein bestehendes CFD-Modell validiert. Die Validierung erfolgte dabei anhand der in-situ Werte, nachdem die Berechnung auf Basis ausgewählter Randbedingungen durchgeführt wurde.



Die Ergebnisse der CFD-Simulation dienen als wichtige Eingangsgröße für ein ebenfalls vorhandenes strukturmechanisches FEM-Modell. Es wurde ein Modell entwickelt, welches es erlaubt, von lokalen Temperaturen im Stack auf Gastemperaturen am Stackein- und -austritt zu schließen. Neben den thermomechanischen Spannungen im Stack kann die Überschreitung der kritischen Temperatur von 800 °C des eingesetzten Ag-Lotes zu einem Versagen der Fügung führen. In Folge dessen kommt es zu einer Schädigung des Stacks. In Abhängigkeit der Strombelastung entsteht aufgrund von Verlustprozessen Wärme in der SOFC, was örtlich zu Temperaturen von über 900 °C führt. Mit Hilfe gezielter U-j-Kennfeldmessungen konnten Bereiche mit maximaler Temperatur identifiziert und die thermodynamischen Prozesse des SOFC-Stacks charakterisiert werden. Die Ergebnisse wurden im Vorfeld durch ein eindimensionales numerisches Modell näherungsweise bestimmt. Dabei ist es gelungen, Betriebspunkte anhand eines Kennfeldes zu definieren, die es erlauben, den SOFC-Stack unter Berücksichtigung der thermischen Belastungsgrenzen der eingesetzten Werkstoffe zu betreiben.

Durch konstruktive Maßnahmen lassen sich die Bauteilgeometrien dahin gehend ändern, dass bspw. ein Aufwölben des Fensterblechs in den kritischen Bereichen der Zellfügung durch eine mechanische Abstützung reduziert wird. Auch die Weiterentwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen und die Festigkeitssteigerung von Loten stellen einen möglichen Weg zur Lösung des Problems dar. Die Werkstoffanforderungen richten sich dabei nach dem Temperaturbereich. Unter Berücksichtigung der erforderlichen Betriebstemperatur der eingesetzten Zellen und des Anwendungsfalls (Einsatz in einem APU-System) sind diese Lösungsansätze jedoch nur bedingt umsetzbar. Die Ergebnisse dieser Arbeit beziehen sich auf experimentell gewonnene Daten, welche durch Modellansätze abgesichert wurden. Diese geben einen sehr guten Überblick über die Temperaturverteilung des untersuchten CSZ8-Designs mit anodengestützten Zellen im thermozyklischen H<sub>2</sub>-Betrieb und dienen so als wichtige Grundlage für zukünftige Entwicklungsarbeiten.

Die Betriebsstrategie stellt eine Möglichkeit dar, um kritische Betriebspunkte durch eine aktive Kühlung ,realisierbar durch höhere oder kältere Reaktionsgasströme, gezielt zu entschärfen. Auf Systemebene kann eine entsprechende Betriebsstrategie für den SOFC-Stack zu einer Verbesserung der thermischen Situation führen. Die Auswirkung auf den Betrieb des SOFC-Stacks unter Berücksichtigung der thermo-

mechanischen Beanspruchung im APU-System muss in weiteren Arbeiten untersucht werden. Zudem müssen designspezifische Einflüsse wie bspw. veränderte thermische Masse, Strömungsverteilung im Stack sowie größere Zellflächen hinsichtlich einer Temperaturverteilung näher bestimmt werden. Der Betrieb des SOFC-Stacks mit kohlenstoffhaltigen Brenngasen wie bspw. eines Dieselreformats führt, aufgrund der Thermodynamik der SOFC, zu einer veränderten Stromdichtenverteilung und in der Folge zu einer entsprechenden Temperaturverteilung. Der Betrieb der SOFC mit einem entsprechenden Reformat hat so einen direkten Einfluss auf die Betriebsführung.

Im Ausblick kann die Integration eines Energiespeichers in das APU-System zu einer zusätzlichen Entlastung des SOFC-Stacks im elektrischen Lastfall beitragen. Dabei kann die SOFC dauerhaft die für einen Ladeerhalt erforderliche elektrische Nennlast liefern, während der Akkumulator große Lastfälle kompensiert und so eine hohe thermische Wechselbelastung für den Stack kompensiert. Hierbei werden die spezifischen Vorteile, konstante Zuführung von Reaktanden bei der SOFC und die Energiespeicherfähigkeit von Akkumulatoren optimal kombiniert. Durch die entsprechende Auslegung der Akkukapazität kann ein, für den SOFC-Stack optimaler Betriebspunkt gewählt werden. Die erforderliche elektrische Maximalleistung des Stacks wird zudem reduziert. Die gewichtsspezifischen Vorteile der Li-Ionen-Technologie (siehe Kapitel 2.1.1) sowie die hohe Zyklenlebensdauer [28] machen Li-Ionen-Batterien für den Einsatz im APU-System interessant. Die im Vergleich zu kommerziellen Bleibatterien verhältnismäßig hohen Kosten können durch die hohen erzielbaren Leistungs- und Energiedichten kompensiert werden. Der Fokus liegt dabei auf der Leistungsdichte und weniger auf der Energiedichte, da im Betrieb Rekuperationsphasen über das APU-System möglich sind.

## 7 Literatur

- [1] Umwelt Bundesamt (Hrsg.): Daten zur Umwelt: Aktuelle Daten, Trends und Bewertungen zur Umweltsituation in Deutschland, URL: <http://www.umweltbundesamt.de/daten/umweltdaten/> (Abrufdatum 20.08.2013).
- [2] International Energy Agency (Hrsg.): 2013 Edition - CO2 Emissions from fuel combustion , URL: <http://www.iea.org/statistics/topics/co2emissions/> (Abrufdatum 20.08.2013).
- [3] Umwelt Bundesamt (Hrsg.): Kyoto-Protokoll, URL: <http://www.bmu.de/P204> (Abrufdatum 20.08.2013).
- [4] EPA, U. S.: Compilation of State, County, and Local Anti-Idling Regulations (2006).
- [5] Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, 2. Auflage, Springer-Verlag, Wiesbaden (2013).
- [6] Karamanolis, S.: Brennstoffzellen: Schlüsselemente der Wasserstofftechnologie, 1. Auflage, Vogel-Verlag, Würzburg (2003).
- [7] Diegelmann, C. B.: Potenzial einer SOFC-APU bei der Verbrauchsoptimierung von Kraftfahrzeugen, Technische Universität München (2007).
- [8] Angermann, H.-H.; Brenner, M.; Wiebelt, A.: Entwicklung Nebenaggregate SOFC-APU (ENSA) (Abschlussbericht), Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Hrsg.), Technische Informationsbibliothek (2008).
- [9] Pausch, M.: Strukturmechanische FEM-Simulation des thermozyklischen Verhaltens planarer SOFC-Stacks, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2012).
- [10] Eichlseder, H.; Klell, M.: Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik, 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2010).
- [11] Pischinger, R.; Klell, M.; Sams, T.: Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine, 3. Auflage, Springer-Verlag, Wien, New York (2009).
- [12] Geller, W.: Thermodynamik für Maschinenbauer, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2005).
- [13] Meschede, D.: Gerthsen Physik, 24. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Dordrecht, London, New York (2010).
- [14] Larminie, J.; Dicks, A.: Fuel cell systems explained, 2. Auflage, John Wiley & Sons Verlag, Chichester (2009).
- [15] Hamann, C. H.; Vielstich, W.: Elektrochemie, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2005).
- [16] Milles, U.; Horenburg, P.: Strom aus Gas und Kohle , FIZ Karlsruhe (Hrsg.), Karlsruhe (2011).
- [17] Mayer, J. (Hrsg.); Volta, A.: Schriften über die tierische Elektrizität, Bei Johann Gottfried Calve, Prag (1793).

- [18] Du Bois-Reymond, E. H. (Hrsg.): Reden von Emil du Bois-Reymond in zwei Bänden, Veit & Comp. Verlag, Leipzig (1912).
- [19] Heilbron, J. L.: Electricity in the 17th and 18th Centuries, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London (1979).
- [20] Crastan, V.: Elektrische Energieversorgung 2, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2012).
- [21] Ivers-Tiffée, E.: Vorlesungsskript "Brennstoffzellen und Batterien", Universität Karlsruhe (2005).
- [22] Friedrich, K. A.: Vorlesungsskript "Brennstoffzellentechnik 1", Universität Stuttgart (2012).
- [23] Sauer, D. U.; Kowal, J.: 7. Batterietechnik Grundlagen und Übersicht, MTZ - Motortechnische Zeitschrift 73 (12), S. 1000–1005 (2012).
- [24] Schmidt, V. M.: Elektrochemische Verfahrenstechnik, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2012).
- [25] Kiehne, H.-A.: Battery technology handbook, 2. Auflage, Marcel Dekker Verlag, New York (2003).
- [26] Kiehne, H.-A.: Batterien: Grundlagen und Theorie, aktueller technischer Stand und Entwicklungstendenzen, 5. Auflage, Expert-Verlag, Renningen (2003).
- [27] Kampker, A.; Vallée, D.; Schnettler, A. (Hrsg.); Schnettler, A.; Vallée, D.: Elektromobilität - Grundlagen einer Zukunftstechnologie, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2013).
- [28] Ecker, M.; Sauer, D. U.: 8. Batterietechnik Lithium-Ionen-Batterien, MTZ - Motortechnische Zeitschrift (1), S. 66–69 (2013).
- [29] Friedrich, K. A.; Wagner, N.; Bessler, W.: Entwicklungsperspektiven von Li-Schwefel und Li-Luft-Batterien. In: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (Hrsg.), Energiespeichersymposium, Stuttgart (2012).
- [30] Schönbein, C. F.: Über das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff, Annalen der Physik 114 (7), S. 492–498 (1836).
- [31] Grove, W. R.: LXXII. On a gaseous voltaic battery 21 (140), S. 417–420 (1842).
- [32] Geitmann, S.: Wasserstoff und Brennstoffzellen - Die Technik von morgen, 1. Auflage, Grin-Verlag, Norderstedt (2011).
- [33] EG&G Technical Services, Inc. (Hrsg.): Fuel Cell Handbook, 7. Auflage, Morgantown, West Virginia (2004).
- [34] Blum, L.; Deja, R.; Peters, R., et al.: Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell systems, International Journal of Hydrogen Energy 36 (17), S. 11056–11067 (2011).
- [35] Hauth, M.; Karl, J.: Entwicklungsstand innovativer SOFC Systeme zur dezentralen Energiebereitstellung. In: Bachhiesl, U. (Hrsg.), 11. Symposium Energieinnovation, Graz (2010).

- [36] Tsipis, E. V.; Kharton, V. V.: Electrodes for High-Temperature Electrochemical Cells: Novel Materials and Recent Trends. In: Kharton, V. V. (Hrsg.). Alcántara, R.; Chen, A.; Dai, W., et al.: Solid State Electrochemistry 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2011).
- [37] Hauler, F.: Zusammenfassung der (Mikrostruktur-) Analyse (interner Bericht), Dettingen / Erms (2013).
- [38] Kiefer, T.: Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, Universität Bochum (2007).
- [39] Kosacki, I.; Rouleau, C. M.; Becher, P. F., et al.: Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films, Solid State Ionics 176 (13-14), S. 1319–1326 (2005).
- [40] Nernst, W.: Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik, 15. Auflage, F. Enke-Verlag, Stuttgart (1926).
- [41] Ivers-Tiffée, E.: Solid: Oxygen Ions. In: Garcke, J. (Hrsg.). Dyer, C. D.; Moseley, P. T.; Zempachi, O., et al.: Encyclopedia of electrochemical power sources, Elsevier Science & Technology, Amsterdam (2009).
- [42] Minh, N. Q.: Ceramic Fuel Cells, Journal of the American Ceramic Society 76 (3), S. 563–588 (1993).
- [43] Chen, X. J.; Khor, K. A.; Chan, S. H., et al.: Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte, Materials Science and Engineering: A 335 (1), S. 246–252 (2002).
- [44] Blum, L.: Vorlesungsskript "Brennstoffzellen - die Zukunft der dezentralen Energieversorgung !?", Fachhochschule Aachen (2012).
- [45] Pasel, J.; Samsun, R. C.; Schmitt, D., et al.: Test of a water-gas-shift reactor on a 3kWe-scale - design points for high- and low-temperature shift reaction, Journal of Power Sources 152, S. 189–195 (2005).
- [46] Rebhan, E. (Hrsg.): Energiehandbuch: Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2002).
- [47] Blum, L.; Riensche, E.: Fuel Cells - Solid Oxide Fuel Cells: Systems. In: Garcke, J. (Hrsg.). Dyer, C. D.; Moseley, P. T.; Zempachi, O., et al.: Encyclopedia of electrochemical power sources, Elsevier Science & Technology, Amsterdam (2009).
- [48] Singh, P.; Minh, N. Q.: Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status, International Journal of Applied Ceramic Technology 1 (1), S. 5–15 (2004).
- [49] Hassmann, K.: SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach, Fuel Cells 1 (1), S. 78–84 (2001).
- [50] Wang, G.; Yang, Y.; Zhang, H., et al.: 3-D model of thermo-fluid and electrochemical for planar SOFC, Journal of Power Sources 167 (2), S. 398–405 (2007).
- [51] Recknagle, K. P.; Williford, R. E.; Chick, L. A., et al.: Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC-Stacks, Journal of Power Sources 113 (1), S. 109–114 (2003).

- [52] Brandenburg, J.: Thermomechanisches Verhalten von metall-keramischen Verbundsystemen für den Einsatz in Hochtemperaturbrennstoffzellen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2012).
- [53] Diamond Power Systems (Hrsg.): The Diamond Power Systems APU, URL: <http://www.diamondpowersystems.com> (Abrufdatum 12.03.2013).
- [54] Thermo King (Hrsg.): TriPac, URL: <http://www.thermoking.com/tripac> (Abrufdatum 12.03.2013).
- [55] Stan, C.: Thermodynamik des Kraftfahrzeugs, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2012).
- [56] Robert Bosch GmbH: Bosch-Generatoren - sichere Energieversorgung bei hoher Effizienz (Datenblatt), Robert Bosch GmbH (Hrsg.), Stuttgart (2009).
- [57] Shaffer, S.: Solid Oxide Fuel Cell Development for Transportation and Stationary Applications (Firmenpräsentation), Delphi Corporation (Hrsg.), Fuel Cell Seminar Ohio (2009).
- [58] Eberspach, G.; Kaupert, A.; Kiefer, T., et al.: Brennstoffzellensystem zur Klimatisierung und Bordstromversorgung von Nutzfahrzeugen, Eberspächer Climate Control Systems GmbH & Co. KG (Hrsg.), 4. VDI-Tagung: "Baden-Baden Spezial 2010 - Elektrisches Fahren machbar machen" (2010).
- [59] Blum, L.: SOFC-Diesel APU - Wirkungsgradpotential (unveröffentlichter Projektbericht), Jülich (2009).
- [60] Mulot, J.; Niethammer, M.; Mukerjee, S., et al.: Development update on Delphi's solid oxide fuel cell systems. In: Lapicque, F. (Hrsg.), FDFC 2008, Nancy, Frankreich (2008).
- [61] Tachtler, J.; Zweimüller, T.; Höppler, R.: Potenziale der Brennstoffzellen-APU für zukünftige Bordnetze, Automobil Elektronik (6), S. 38–41 (2007).
- [62] Hirn, G.: Emissionsarme Energieversorgung auf dem Rastplatz, FIZ Karlsruhe GmbH Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur (Hrsg.), Jülich (2013).
- [63] Hartmann, L.; Lucka, K.; Köhne, H.: Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies, Journal of Power Sources 118 (1-2), S. 286–297 (2003).
- [64] Gobal Yaji, S.; Diarra, D.: ENSA II Gesamtsystemsimulation - Berechnung der Referenzzustände Demonstrator (unveröffentlichter Projektbericht), Öl Wärme Institut (OWI) (Hrsg.) (2011).
- [65] Kim, J.-W.; Virkar, A. V.; Fung, K.-Z., et al.: Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society 146 (1), S. 69–78 (1999).
- [66] Kornely, M.: Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks, Universität Karlsruhe (2012).
- [67] Stanislawski, M.; Wessel, E.; Hilpert, K., et al.: Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys, Journal of the Electrochemical Society 154 (4), S. A295-A306 (2007).
- [68] Stehlík, K.: Zur Degradation oxidkeramischer Brennstoffzellen, Technische Universität München (2009).

- [69] Guan, W.; Jin, L.; Wu, W., et al.: Effect and mechanism of Cr deposition in cathode current collecting layer on cell performance inside stack for planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 245 , S. 119–128 (2014).
- [70] Ivers-Tiffée, E.; Weber, A.; Herbstritt, D.: Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (10-11), S. 1805–1811 (2001).
- [71] Bause, T.: Thermomechanische Eigenschaften und Schädigungsverhalten keramischer Werkstoffverbunde in der Hochtemperaturbrennstoffzelle, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2012).
- [72] Ettl, M.; Timmermann, H.; Malzbender, J., et al.: Durability of Ni anodes during reoxidation cycles, *Journal of Power Sources* 195 (17), S. 5452–5467 (2010).
- [73] Ettl, M.: Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Jülich (2009).
- [74] Malzbender, J.; Wessel, E.; Steinrech, R. W.: Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 176 (29-30), S. 2201–2203 (2005).
- [75] Dubbel, H.: 9 Plastizitätstheorie. In: Grote, K.-H.; Feldhusen, J. (Hrsg.): *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*. 22. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2007).
- [76] Weil, K. S.; Coyle, C. A.; Darsell, J. T., et al.: Effects of thermal cycling and thermal aging on the hermeticity and strength of silver-copper oxide air-brazed seals, *Journal of Power Sources* 152 , S. 97–104 (2005).
- [77] Kuhn, B.: Bruchmechanische Untersuchung von Metall/Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC), Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Jülich (2009).
- [78] Kuhn, B.; Wessel, E.; Malzbender, J., et al.: Effect of isothermal aging on the mechanical performance of brazed ceramic/metal joints for planar SOFC-stacks, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (17), S. 9158–9165 (2010).
- [79] Tipler, P. A.; Mosca, G.: *Physik : für Wissenschaftler und Ingenieure*, 6. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2012).
- [80] Elgeti, K.; Hahne, E.; Elgeti, E., et al.: E Wärmeleitung. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 10. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2006).
- [81] Kleiber, M.; Joh, R.: D Stoffwerte und Zustandsgrößen. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 10. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2006).
- [82] Peters, R.; Blum, L. (persönliche Mitteilung) (2011).
- [83] Herwig, H.: *Strömungsmechanik - Eine Einführung in die Physik und die mathematische Modellierung von Strömungen*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2006).

- [84] Schwarze, R.: CFD-Modellierung - Grundlagen und Anwendungen bei Strömungsprozessen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2013).
- [85] Liu, L.; Kim, G.-Y.; Chandra, A.: Modeling of thermal stresses and lifetime prediction of planar solid oxide fuel cell under thermal cycling conditions, *Journal of Power Sources* 195 (8), S. 2310–2318 (2010).
- [86] Anandakumar, G.; Li, N.; Verma, A., et al.: Thermal stress and probability of failure analyses of functionally graded solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (19), S. 6659–6670 (2010).
- [87] Laurencin, J.; Morel, B.; Bultel, Y., et al.: Thermo-Mechanical Model of Solid Oxide Fuel Cell Fed with Methane, *Fuel Cells* 6 (1), S. 64–70 (2006).
- [88] Lin, C.-K.; Chen, T.-T.; Chyou, Y.-P., et al.: Finite Element Analysis of Thermal Stress Distribution in Planar SOFC, *Journal of Power Sources* 164 (1), S. 1977–1986 (2007).
- [89] Malzbender, J.; Fischer, W.; Steinbrech, R. W.: Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 182 (2), S. 594–598 (2008).
- [90] Kuebler, J.; Vogt, U. F.; Haberstock, D., et al.: Simulation and Validation of Thermomechanical Stresses in Planar SOFCs, *Fuel Cells* 10 (6), S. 1066–1073 (2010).
- [91] Weil, K. S.; Hardy, J. S.; Koepfel, B. J.: New Sealing Concept for Planar Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Materials Engineering and Performance* 15 (4), S. 427–432 (2006).
- [92] Jiang, W.; Tu, S. T.; Li, G. C., et al.: Residual stress and plastic strain analysis in the brazed joint of bonded compliant seal design in planar solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 195 (11), S. 3513–3522 (2010).
- [93] Yakabe, H.; Baba, Y.; Sakurai, T., et al.: Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs, *Journal of Power Sources* 135 (1-2), S. 9–16 (2004).
- [94] Lin, C.-K.; Chen, T.-T.; Chyou, Y.-P., et al.: Thermal stress analysis of a planar SOFC-Stack, *Journal of Power Sources* 164 (1), S. 238–251 (2007).
- [95] Chyou, Y.-P.; Chung, T.-D.; Chen, J.-S., et al.: Integrated thermal engineering analyses with heat transfer at periphery of planar solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 139 (1-2), S. 126–140 (2005).
- [96] Chyou, Y.-P.; Chen, J.-S.; Chung, T.-D.: A Methodology for Optimizing the Start-Up Scenario of Solid Oxide Fuel Cell Utilizing Transient Analyses, *Journal of the Electrochemical Society* 155 (7), S. B650-B659 (2008).
- [97] Danilov, V. A.; Tade, M. O.: A CFD-based model of a planar SOFC for anode flow field design, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (21), S. 8998–9006 (2009).
- [98] Qu, Z.; Aravind, P. V.; Dekker, N. J., et al.: Three-dimensional thermo-fluid and electrochemical modeling of anode-supported planar solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 195 (23), S. 7787–7795 (2010).



- 
- [99] Kvesić, M.: Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Jülich (2012).
- [100] Atkinson, A.; Sun, B.: Residual stress and thermal cycling of planar solid oxide fuel cells, *Materials Science and Technology* 23 (10), S. 1135–1143 (2007).
- [101] Fischer, W.; Malzbender, J.; Blass, G., et al.: Residual stresses in planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 150 (4), S. 73–77 (2005).
- [102] Al-Masri, A.: Ermittlung der Temperaturverteilung im 5-Zeller-Stack mit Hilfe der 3D Conjugate Heat Transfer CFD Simulation (unveröffentlichter Projektbericht), Forschungszentrum Jülich (Hrsg.), Jülich (2011).
- [103] Peksen, M.: Strömungsverteilung Gasverteilerplatte (interner Projektbericht), Forschungszentrum Jülich (Hrsg.), Jülich (2011).
- [104] Bundschuh, N.; Spiller, M.: Simulation der Brenngas- und Luftverteilung im Gasverteiler eines 27-Ebenen SOFC-Stacks im CSZ Design (unveröffentlichtes Protokoll), Dettingen / Erms (2011).
- [105] Al-Masri, A.: Gekoppelte 3D fluiddynamische Analyse im 5-Zeller-Stack zur Ermittlung der Temperaturverteilung (unveröffentlichter Projektbericht), Forschungszentrum Jülich (Hrsg.), Jülich (2013).
- [106] Parthier, R.: Messtechnik - Grundlagen und Anwendungen der elektrischen Messtechnik für alle technischen Fachrichtungen und Wirtschaftsingenieure, 5. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2010).
- [107] Grote, K.-H.; Feldhusen, J. (Hrsg.): *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*, 22. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2007).
- [108] Hering, E.; Schönfelder, G.: *Sensoren in Wissenschaft und Technik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2012).
- [109] Lindner, H.; Siebke, W.: *Physik für Ingenieure*, 17. Auflage, Carl-Hanser-Verlag, München (2006).
- [110] Bernhard, F.: *Technische Temperaturmessung*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2004).
- [111] Huhnke, D.: *Temperaturmesstechnik*, Oldenbourg Industrieverlag, München (2006).
- [112] Haltiner Jr., K. J.; Grieve, M. J.; Keegan, K. R.; Faville, M. T.: Method and device for controlling temperature in several zones of a solid oxide fuel cell auxiliary power unit, Patent EP 1231659 A3 (2002).
- [113] Haltiner Jr., K. J.; Kelly, S. M.: Solid-oxide fuel cell system having a heat exchanger regulating the temperature of the cathode air feed, Patent EP1387427B1 (2003).
- [114] Acker, W. P.; Gottesfeld, S.; Dailey, W. W.: Cold start and temperature control method and apparatus for fuel cell system, Patent US20020122966A1 (2001).
- [115] Reinert, A.; Lawrence, J.: Steuerung / Regelung der Temperatur einer Brennstoffzelle, Patent WO2010/083787 A3 (2009).

- [116] Wilkinson, M.; Blanco, M.; Gu, E., et al.: In Situ Experimental Technique for Measurement of Temperature and Current Distribution in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (11), S. A507-A511 (2006).
- [117] Kim, D.; Lee, J.; Lim, T.-H., et al.: Operational characteristics of a 50 W DMFC stack, *Journal of Power Sources* 155 (2), S. 203–212 (2006).
- [118] Lee, S.-K.; Ito, K.; Ohshima, T., et al.: In Situ Measurement of Temperature Distribution across a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Electrochemical and Solid-State Letters* 12 (9), S. B126-B130 (2009).
- [119] He, S.; Mench, M. M.; Tadigadapa, S.: Thin film temperature sensor for real-time measurement of electrolyte temperature in a polymer electrolyte fuel cell, *Sensors and Actuators A: Physical* 125 (2), S. 170–177 (2006).
- [120] Brett, D. J. L.; Kucernak, A. R.; Aguiar, P., et al.: What Happens Inside a Fuel Cell? Developing an Experimental Functional Map of Fuel Cell Performance, *European Journal of chemical physics and physical chemistry* 11 (13), S. 2714–2731 (2010).
- [121] Inman, K.; Wang, X.: In-Situ Temperature Measurement on Cathode GDL in a PEMFC Using an Optical Fiber Temperature Sensor, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (6), S. F496-F500 (2013).
- [122] Inman, K.; Wang, X.; Sangeorzan, B.: Design of an optical thermal sensor for proton exchange membrane fuel cell temperature measurement using phosphor thermometry, *Journal of Power Sources* 195 (15), S. 4753–4757 (2010).
- [123] Hu, Y. L.; Zhang, Z. Y.; Grattan, K. T. V., et al.: Ruby-based decay-time thermometry: effect of probe size on extended measurement range (77–800 K), *Sensors and Actuators A: Physical* 63 (2), S. 85–90 (1997).
- [124] Grattan, K. T. V.; Palmer, A. W.; Zhang, Z.: Development of a high-temperature fiber-optic thermometer probe using fluorescent decay, *Review of Scientific Instruments* 62 (5), S. 1210 (1991).
- [125] Wang, M.; Guo, H.; Ma, C.: Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed, *Journal of Power Sources* 157 (1), S. 181–187 (2006).
- [126] Leonide, A.: SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2010).
- [127] Haschka, M. S.: Online-Identifikation fraktionaler Impedanzmodelle für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC, Universität Karlsruhe (2008).
- [128] Metzger, P.: Ortsaufgelöste Charakterisierung von Festelektrolyt-Brennstoffzellen, Universität Stuttgart (2010).
- [129] Metzger, P.; Friedrich, K. A.; Müller-Steinhagen, H., et al.: SOFC characteristics along the flow path, *Solid State Ionics* 177 (19-25), S. 2045–2051 (2006).
- [130] Schulze, M.; Gülzow, E.; Schönbauer, S., et al.: Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks, *Journal of Power Sources* 173 (1), S. 19–27 (2007).

- 
- [131] Wunderlich, C.: Status Staxera SOFC-Stack Development , Staxera GmbH (Hrsg.), DGM Seminar Jülich (2009).
- [132] Lawrence, J.: SOFC-Stack modules for decentralized power generation (Firmenpräsentation), Staxera GmbH (Hrsg.), Dresden (2010).
- [133] Akhtar, N.; Decent, S. P.; Kendall, K.: Cell temperature measurements in micro-tubular, single-chamber, solid oxide fuel cells (MT–SC–SOFCs), *Journal of Power Sources* 195 (23), S. 7818–7824 (2010).
- [134] Guan, W. B.; Zhai, H. J.; Jin, L., et al.: Temperature Measurement and Distribution Inside Planar SOFC-Stacks, *Fuel Cells* 12 (1), S. 24–31 (2012).
- [135] Schüssler, M.; Ramschak, E.; Prenninger, P.: Set-up for Direct Manipulation of T-Distribution in an Operating SOFC Single Cell. In: Mogensen, M.; Bonanos, N. (Hrsg.), 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf (2006).
- [136] Brand, M.: Protokoll zum Schweißversuch einer Brennstoffzelle (unveröffentlichtes Protokoll), Dettingen / Erms (2007).
- [137] Papula, L.: *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2011).
- [138] Tsikonis, L.; Van herle, J.; Favrat, D.: The Error in Gas Temperature Measurements with Thermocouples: Application on an SOFC System Heat Exchanger, *Fuel Cells* 12 (1), S. 32–40 (2012).
- [139] Lessing, P. A.: A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells, *Journal of Materials Science* 42 (10), S. 3465–3476 (2007).
- [140] Fergus, J. W.: Sealants for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 147 (1-2), S. 46–57 (2005).
- [141] Burg, K.; Haf, H.; Wille, F.: *Höhere Mathematik für Ingenieure*, 8. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2008).

## 8 Anhang

Temperaturabhängige Stoffdaten [81]

