

**Instationäres Betriebsverhalten und thermomechanische
Beanspruchung tubularer Festoxidbrennstoffzellen**

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurin

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Katharina Fischer

geboren am 13.06.1979 in Hannover

2008

Schlagworte für die Dokumentation:

oxidkeramische Brennstoffzelle – Temperaturverteilung – thermomechanische Spannungen

Keywords:

solid oxide fuel cell – temperature distribution – thermomechanical stress

Referent: Prof. Dr.-Ing. Jörg Seume
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac

Tag der Promotion: 2. Oktober 2008

Kurzfassung

Oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC) zeichnen sich gegenüber konventionellen Energiewandlungstechnologien durch ihr hohes Wirkungsgradpotenzial im Leistungsbereich unter 1 MW und geringe Schadstoffemissionen aus. Eine wesentliche Voraussetzung für ihre erfolgreiche Markteinführung ist allerdings neben einer weiteren Senkung der Fertigungskosten die Erhöhung ihrer Lebensdauer. Diese wird häufig durch das mechanische Versagen der keramischen Zellkomponenten unter thermomechanischer Beanspruchung begrenzt. Bisherige SOFC-Berechnungsmodelle dienen jedoch vorwiegend der Optimierung von Systemwirkungsgrad und -leistung, und nur wenige erlauben die verlässliche Analyse thermomechanischer Spannungen.

Mit dem Ziel, das Verständnis für die Entstehungsursachen und Einflussfaktoren der thermomechanischen Belastung von SOFC zu vertiefen, werden daher in dieser Arbeit anhand der von Siemens Westinghouse (heute Siemens Power Generation) entwickelten Röhrenbrennstoffzelle Berechnungsmodelle und -methoden erarbeitet, die die Simulation ihres Betriebsverhaltens und ihrer thermomechanischen Beanspruchung im transienten Betrieb ermöglichen. Ein räumlich aufgelöstes, thermoelektrochemisches Modell dient der Berechnung des axialen und radialen Temperaturprofils in der Röhrenbrennstoffzelle im Betrieb. Zur Gewährleistung realistischer Simulationsbedingungen umfasst das Modell auch die Betriebsumgebung der SOFC in der Pilotanlage SFC200. Die Modellvalidierung erfolgt mittels Betriebsdaten dieser Anlage und bezieht über die elektrischen Größen hinaus auch Temperaturinformationen aus dem Zellstack mit ein. Mittels eines strukturmechanischen Modells der keramischen Membran-Elektroden-Einheit (MEA), das erstmalig auch das Kriechverhalten ihrer Komponenten berücksichtigt, lässt sich die unter dem Einfluss eines Temperaturprofils auftretende Verteilung der thermomechanischen Spannungen berechnen. Durch Anwendung der Weibullanalyse wird schließlich die resultierende Bruchwahrscheinlichkeit der MEA-Komponenten ermittelt, wobei sowohl die Streuung ihrer Festigkeit als auch der inhomogene, mehrachsige und zeitvariante Charakter der Spannungsverteilung berücksichtigt wird.

Es zeigt sich, dass entgegen der verbreiteten Einschätzung Temperaturgradienten als Ursache thermomechanischer Spannungen in der untersuchten Röhrenbrennstoffzelle eine untergeordnete Rolle spielen. Belastungen in einer versagensrelevanten Größenordnung treten lediglich infolge des unterschiedlichen Wärmeausdehnungsverhaltens der MEA-Komponenten bei einer Erwärmung oder Abkühlung aus dem spannungsfreien Zustand auf. Hinsichtlich des Bruchrisikos empfehlenswert sind daher Betriebsstrategien, die auf eine konstante mittlere MEA-Temperatur abzielen.

Bezüglich der verwendeten Untersuchungsmethoden ist festzustellen, dass eine Abschätzung des Bruchrisikos im transienten Betrieb röhrenförmiger SOFC auch mit einem vereinfachten, ausschließlich axial aufgelösten thermochemischen Modell möglich ist. Für eine fundierte Analyse der thermomechanischen Beanspruchung unverzichtbar ist hingegen die Berücksichtigung des Kriechverhaltens der Elektroden.

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) exceed conventional energy conversion technologies with their potential for high efficiencies at system powers below 1 MW and negligible pollutant emissions. But an important prerequisite for their successful introduction on the market is the further reduction of manufacturing cost and an improved durability. The latter is often limited by fracture of the ceramic cell components as a result of thermo-mechanical stress. However, previous SOFC models were mostly targeted on the optimisation of system efficiency and power. Only few permit a thorough analysis of thermally induced stress.

In order to provide an improved understanding of the causes and influencing factors of thermo-mechanical stress in SOFC, computational models and methods are developed which are based on the tubular SOFC by Siemens Westinghouse (today Siemens Power Generation). They permit the simulation of operating behaviour as well as thermo-mechanical stress in transient operation of the fuel cell.

A spatially discretised thermo-electrochemical model is used to calculate the axial and radial distribution of temperature. In order to simulate realistic operating conditions, the model also includes all ambient components of the pre-commercial system SFC200 affecting the SOFC tube. Model validation is accomplished based on operating data from this system and takes into account electrical data as well as stack temperatures.

With a mechanical model of the ceramic membrane-electrode assembly (MEA) that includes material creep, the distribution of thermo-mechanical stress can be calculated from the inducing temperature profile. Finally, the resulting risk of fracture failure in the ceramic components of the MEA is determined using a Weibull analysis. This accounts for the statistical variation of material strength as well as the inhomogeneous, multiaxial, and time-dependent character of the stress.

Contrary to the common perception, thermal gradients are found to have little impact on thermo-mechanical stress in the studied SOFC. Relevant stress levels with respect to failure arise merely due to thermal mismatch of the ceramic layers when the MEA temperature differs from the stress-free reference state. Thus it can be concluded that operating strategies aiming at a constant mean MEA temperature are advantageous in terms of lower probability of fracture failure.

Concerning the models and methods applied in the present work, it is shown that a simplified thermo-electrochemical model using only axial discretisation is sufficient for an estimate of the fuel cell's fracture probability during transient operation. In the mechanical analysis, the consideration of material creep in the electrodes is essential for a reliable analysis of thermo-mechanical stress and fracture.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Institut für Turbomaschinen und Fluidodynamik an der Leibniz Universität Hannover.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Seume, dem Leiter des Instituts, für die Betreuung und vielseitige Unterstützung meines akademischen Werdegangs aussprechen. Seine Anregungen, die geführten Diskussionen und der mir gewährte Freiraum bei der Gestaltung meiner Arbeit haben sehr zu ihrem Gelingen beigetragen.

Neben Herrn Prof. Seume möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd-Arno Behrens für die Übernahme des Vorsitzes und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Stephan Kabelac für die Übernahme des Korreferates in diesem Promotionsverfahren danken.

Für die gute Zusammenarbeit und wohlwollende Unterstützung meiner Forschungsarbeit bedanke ich mich bei Herrn Thomas Primke (Siemens Power Generation, Pittsburgh) sowie bei Herrn Christoph Kollenda und Herrn Wolfgang Domas (Stadtwerke Hannover).

Der Stiftung der Deutschen Wirtschaft möchte ich für die finanzielle Förderung der Arbeit im Rahmen des Promotionsstipendiums Dank sagen.

Meinen ehemaligen Kollegen, ganz besonders Lukas Barchewitz, Alexander Beil und Tom Steglich, danke ich dafür, dass sie für fachliche ebenso wie nicht-fachliche Gespräche ein offenes Ohr gehabt und zusammen mit Lena Lockmann als Sekretärin und „Seele“ des Instituts ganz wesentlich zu einer guten, lebendigen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Meinen Eltern Gesine und Axel Fischer bin ich sehr dankbar, dass sie mir durch die gute und oft spontan ermöglichte Betreuung unserer Tochter Hannah zusätzlichen zeitlichen Freiraum für meine Forschungsarbeit verschafft haben. Ganz besonders aber danke ich meinem Mann Martin für seine stete Unterstützung und den liebevollen, ruhigen Rückhalt in der Entstehungszeit dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Oxidkeramische Brennstoffzellen	4
2.1	Funktionsprinzip	4
2.2	Bauformen	5
2.2.1	Flachzellen	5
2.2.2	Röhrenzellen	7
2.3	Lebensdauer begrenzende Mechanismen	8
3	Die untersuchte tubulare Festoxidbrennstoffzelle	11
3.1	Aufbau und Funktionsweise	11
3.2	Zellkomponenten	12
3.2.1	Kathode	12
3.2.2	Elektrolyt	13
3.2.3	Anode	14
3.2.4	Interkonnektor	15
3.2.5	Fertigungsverfahren	15
3.3	Betriebsumgebung in der Pilotanlage SFC200	16
3.3.1	Zellstack	17
3.3.2	Brennstoffversorgung und -aufbereitung	18
3.3.3	Luftversorgung und -vorwärmung	19
3.3.4	Hilfssystemkomponenten	20
4	Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC	22
4.1	Klassifizierung von Modellen	22
4.2	Literaturüberblick	22
4.3	Modellierungsansatz, Schwerpunktsetzung und Annahmen	26
4.4	Vorüberlegungen zur dynamischen Modellierung	31
4.5	Modellgleichungen zur Simulation einer Einzelzelle	31
4.5.1	Elektrische Spannung und Verlustmechanismen	32
4.5.2	Stoffbilanzen	40
4.5.3	Leistungsbilanzen	43
4.5.4	Wärmequellen und ihre Verteilung	44
4.5.5	Wärmeübertragungsmechanismen	49
4.6	Modellerweiterung um Komponenten des SFC200-Systems	56
4.6.1	Zellstack	57
4.6.2	Brennstoffversorgung und -aufbereitung	58
4.6.3	Luftversorgung und -vorwärmung	60
4.7	Modellimplementierung	61
4.7.1	Realisierung des stationären Modells in MATLAB	61

4.7.2	Umsetzung des dynamischen Modells in MATLAB/Simulink.....	65
4.8	Modellanpassung und -überprüfung.....	67
4.8.1	Festlegung der Diskretisierung und Fehlerabschätzung.....	67
4.8.2	Modellanpassung und -validierung auf Basis von Messdaten.....	69
5	Strukturmechanische Analyse und bruchmechanische Bewertung ...	74
5.1	Literaturüberblick und Einordnung der Arbeit.....	74
5.2	Spannungsberechnung mittels eines Finite-Elemente-Modells	77
5.2.1	Modellierungsansatz und Annahmen.....	77
5.2.2	Modellgleichungen	78
5.2.3	Analysierte Geometrie und Randbedingungen	82
5.2.4	Implementierung in COMSOL.....	83
5.3	Spannungsbewertung mittels Weibullanalyse.....	85
5.3.1	Theoretischer Hintergrund und Annahmen.....	85
5.3.2	Implementierung	89
6	Ergebnisse und Diskussion.....	91
6.1	Stationäres und instationäres Betriebsverhalten.....	91
6.1.1	Reaktanden-, Temperatur- und Stromdichteverteilung im stationären Referenzbetriebspunkt	91
6.1.2	Elektrisches und thermisches Verhalten im transienten Betrieb...	94
6.2	Thermomechanische Beanspruchung.....	103
6.2.1	Spannungen und Bruchwahrscheinlichkeit im transienten Betrieb	103
6.2.2	Einfluss des Eingangsgrößensprungs auf das Versagensrisiko .	109
6.2.3	Einfluss der Eingangsgrößendynamik auf das Versagensrisiko .	110
6.2.4	Zur Entstehung thermomechanischer Spannungen	111
6.3	Auswirkung der Modellierungstiefe	117
6.3.1	Radiale Diskretisierung der MEA und getrennte Einbindung der Elektrodenteilreaktionen.....	117
6.3.2	Kriechverhalten der keramischen Komponenten	120
7	Schlussfolgerungen	122
7.1	Methodische Erkenntnisse	122
7.2	Betriebsverhalten und Beanspruchung der Brennstoffzelle	124
7.3	Ausblick	126
8	Literaturverzeichnis.....	129
A	Anhang.....	146
A-1	Ergänzende Modellgleichungen	146
A-2	Modellparameter.....	163
A-3	Abbildungen.....	180

Nomenklatur

Formelzeichen

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>definierende Gl.</u>
A	m ²	Fläche	
A	Pa ⁻ⁿ ·s ⁻¹	Vorfaktor zur Berechnung der Kriechrate	
a	-	Aktivität	
a	m	Risslänge bzw. -radius	
B	-	Hilfsgröße zur übersichtlicheren Darstellung	(Gl. 4.50)
B	m	Probenbreite	
b	m	Breite	
b	Pa	Weibullparameter	(Gl. A.38)
C	J/K	Wärmekapazität	(Gl. 4.35)
c	J/(kg·K)	spezifische isobare Wärmekapazität	
c _p	J/(mol·K)	molare isobare Wärmekapazität	(Gl. A.11)
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient	
d	m	Korngröße	
d _h	m	hydraulischer Durchmesser	(Gl. 4.47)
E	J	Energieinhalt	(Gl. 4.35)
E	N/m ²	Elastizitätsmodul	
E	V	elektromotorische Kraft	
E _A	J/mol	Aktivierungsenergie	
F	N	Kraft	
F	N/m ³	Volumenkraft	
F _{rec}	-	Rezirkulationsfaktor	(Gl. 4.63)
f	-	elektrochem. aktiver Anteil des Zellumfangs	
f _{rel}	-	relativer Fehler	
H	J/mol	molare Bildungsenthalpie	(Gl. 4.56)
h	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient	(Gl. 4.46)
h	J/kg	spezifische Enthalpie	
I	A	elektrische Stromstärke	
j	A/m ²	elektrische Stromdichte	
j ₀	A/m ²	Austauschstromdichte	(Gl. 4.16)
K	-	Gleichgewichtskonstante	(Gl. 4.27)

K_I	$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$	Spannungsintensitätsfaktor	(Gl. 5.12)
K_{Ic}	$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$	Risszähigkeit	
k	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Stoffübergangskoeffizient	(Gl. 4.8)
k_{Ref}	$\text{mol}/(\text{Pa}^2 \cdot \text{s})$	Vorfaktor z. Beschr. d. Reformierungskinetik	
k_0	m^2	intrinsische Permeabilität	
L	m	Länge	
M	kg/mol	Molmasse	
M	-	Hilfsgröße zur übersichtlicheren Darstellung	(Gl. 4.50)
m	-	Anzahl v. Rechenzellen in radialer Richtung	
m	-	Weibullmodul	
\dot{m}	kg/s	Massenstrom	
n	-	Elektrodenreaktionswertigkeit	
n	mol	Stoffmenge	
n	-	Anzahl	
n	-	Spannungsexponent	
n	-	Normaleneinheitsvektor	(Gl. 5.16)
\dot{N}	$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$	molare Stoffstromdichte	
\dot{n}	mol/s	Stoffstrom	
$\Delta \dot{n}$	mol/s	Reaktionsrate	(Gl. 4.31)
Nu	-	Nusselt-Zahl	
P	W	elektrische Leistung	(Gl. 4.34)
Pe	-	Peclet-Zahl	(Gl. 4.44)
P_f	-	Versagenswahrscheinlichkeit	(Gl. 5.20)
p	Pa	Druck	
p	-	Korngrößenexponent	
p_i	Pa	Partialdruck der Gasspezies i	
Q	J/mol	molare Reaktionswärme	
\dot{Q}	W	Wärmestrom	
\dot{Q}'	W/m	Wärmestrom pro Längeneinheit	
\dot{Q}''	W/m^2	Wärmestromdichte	
\dot{Q}'''	W/m^3	Wärmequellendichte	
Re	-	Reynolds-Zahl	(Gl. 4.48)
r	m	Radius, radiale Koordinate	
r_p	m	effektiver Porenradius	
\tilde{r}	-	Radienverhältnis	(Gl. 4.49)

S_i	J/(mol·K)	partielle molare Entropie der Gasspezies i	
S^*	J/mol·K)	transportierte Entropie	
S_1	m	Lastrollenabstand	
S_2	m	Stützrollenabstand	
s	m	Wanddicke	
s	Pa	Spannungsdeviator	(Gl. 5.8)
T	K	Temperatur	
\dot{T}	K/s	zeitliche Ableitung der Temperatur	
t	s	Zeit	
U	V	elektrische Spannung	
U	m	Umfang	
U_0	V	Nernst-Spannung	(Gl. 4.2)
u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit	
u, w	m	Verschiebungskoordinaten	
V	m ³	Volumen	
W	m	Probenhöhe	
x_i	-	Molanteil der Gasspezies i	
Y	-	Geometriefaktor eines Risses	(Gl. 5.13)
Z	-	Anzahl von Rechenzellen in Längsrichtung	
z	m	Längs- bzw. Vertikalkoordinate	
α	-	Durchtrittsfaktor	
α	K ⁻¹	Wärmeausdehnungskoeffizient	
γ	A/m ²	Vorfaktor zur Berechnung der Austauschstromdichte	
γ	-	Scherdehnung	
γ_{Ref}	-	Reformierungsgrad	(Gl. 4.64)
Δ	-	Differenz	
$\Delta_R G$	J/mol	freie molare Reaktionsenthalpie	
$\Delta_R H$	J/mol	molare Reaktionsenthalpie	
$\Delta_R S$	J/(mol·K)	molare Reaktionsentropie	
ε	-	Emissionsfaktor	
ε	-	Porosität	
ε	-	Verzerrung	
ζ	V/K	Seebeck-Koeffizient	(Gl. A.15)
η	V	Überspannung	
Θ	rad	Polarwinkel in Kugelkoordinaten	

λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit	
μ	N·s/m ²	dynamische Viskosität	
ν	-	Querkontraktionszahl, Poisson-Zahl	
ρ	kg/m ³	Massendichte	
σ	S/m	spezifische elektrische Leitfähigkeit	
σ	Pa	(mech.) Spannung	
σ_c	Pa	Festigkeit	(Gl. 5.14)
σ_{char}	Pa	charakteristische Spannung	(Gl. 5.23)
σ_D	Å	Stoßquerschnitt	
σ_{eq}	Pa	Äquivalenzspannung	(Gl. 5.15)
σ_0	Pa	„wahrer“ Weibullparameter	
σ^*	Pa	Bezugsspannung	
τ	N/m ²	Schubspannung	
τ	s	Zeitkonstante	
τ	-	Tortuosität oder Labyrinthfaktor	
Φ	rad	Azimutwinkel in Kugelkoordinaten	
Φ	-	Hilfsgröße zur übersichtlicheren Darstellung	(Gl. A.6)
φ	rad	Umfangswinkel in Zylinderkoordinaten	
χ	V/K	Thomson-Koeffizient	(Gl. A.19)
Ω	-	Rand einer Geometrie	
Ω	sr	Raumwinkel	
Ω_D	-	Kollisionsintegral	

Tiefgestellte Indizes

AFT	Wand des Luftzuführungsrohrs
a	Luft (<i>air</i>)
aAFT	Luft im Luftzuführungsrohr
act	durch den Ladungsdurchtritt bedingt; elektrochemisch aktiv
an	Anode
ax	axial, längsgerichtet
ca	Kathode
ce	Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche
cell	einzelne Brennstoffzellenröhre
conc	durch die Hemmung des Stofftransports bedingt
cond	Wärmeleitung

conv	konvektiver Wärmeübergang
cr	Kriechen
crit	kritisch
d	dicht
ea	Elektrolyt-Anoden-Grenzfläche
eff	effektiv
el	Elektrolyt
el	elastisch
e ⁻	Elektronen
F	Strömung, Fluid
FV	finites Volumen, Bilanzvolumen
f	Versagen (<i>failure</i>)
f	Brennstoff (<i>fuel</i>)
IIR	indirekter interner Reformer, Stackreformer
i	innen
ic	Interkonnektor
id	ideal
in	in das Bilanzvolumen hinein gerichtet
ina	elektrochemisch inaktiv
i,j	Gasspezies
K	Knudsen-Diffusion
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
m	Mittelwert
max	maximal
min	minimal
mix	Gasgemisch
mod	Brennstoffzellenmodul
NG	Erdgas (<i>natural gas</i>)
n	normal zu etw. gerichtet
O ²⁻	Sauerstoff-Ionen
o	außen
old	Wert aus dem vorherigen Iterationsschritt
out	aus dem Bilanzvolumen heraus gerichtet
R	Reaktion
Ref	Reformierungsreaktion

r	radial
rad	Wärmestrahlung
rad	radial gerichtet
reac	elektrochemische Reaktion
rec	rezirkuliert
ref	Referenz
Shift	Shiftreaktion
s	Feststoffphase (<i>solid</i>)
th	thermisch, temperaturbedingt
theor	theoretisch
W	Wand, Elektrodenoberfläche
WT	Wärmetauscher
z	vertikal gerichtet
Ω	Ohm'sch
+	nach außen gerichtet
-	nach innen gerichtet
0	Standard-
I	Modus-I-Belastung

Hochgestellte Indizes

an	Anode
ca	Kathode
b	in der Strömung
eff	effektiv
TPB	an der Dreiphasengrenze
0	Standard-

Konstanten

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bezeichnung</u>
F	C/mol	Faraday-Konstante, $F = 96485,3 \text{ C/mol}$
g	m/s ²	Erdbeschleunigung, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$
R	J/(mol·K)	molare Gaskonstante, $R = 8,3145 \text{ J/(mol·K)}$
V_0	m ³	Einheitsvolumen, $V_0 = 1 \text{ m}^3$
σ_B	W/(m ² ·K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma_B = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$

Abkürzungen

ADM	advektiv-diffusives Stofftransportmodell
AFT	Luftzuführungsrohr (<i>air feed tube</i>)
APS	atmosphärisches Plasmaspritzen
CFD	numerische Strömungssimulation (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
CSZ	Calcium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
DGM	Bezeichnung eines Stofftransportmodells (<i>Dusty Gas Model</i>)
EVD	elektrochem. Gasphasenabscheiden (<i>Electrochem. Vapour Deposition</i>)
FE	Finite Elemente
FEA	Finite-Elemente-Analyse
FEM	Finite-Elemente-Methode
FVM	Finite-Volumen-Methode
HPD	hohe Leistungsdichte (<i>High Power Density</i>)
IIR	indirekter interner Reformer, Stackreformer
IP-SOFC	„ <i>integrated planar solid oxide fuel cell</i> “
LCM	Lanthan-Calcium-Manganit
LSM	Lanthan-Strontium-Manganit
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (<i>Membrane Electrode Assembly</i>)
SFC200	SOFC-Pilotanlage
SOFC	oxidkeramische Brennstoffzelle (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
SOR	numerisches Verfahren (<i>Successive Over-Relaxation</i>)
SPG	Siemens Power Generation
TFD	Institut für Turbomaschinen und Fluidodynamik
TPB	Dreiphasengrenze (<i>Triple-Phase Boundary</i>)
WPC3	„Westinghouse Proprietary Compound 3“
WT	Wärmetauscher
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
0D, ..., 3D	null-, ..., dreidimensional

1 Einleitung

Der begrenzte Vorrat an fossilen Energieträgern und die aus Klimaschutzgründen notwendige Reduktion des CO₂-Ausstoßes stellen die Wissenschaft angesichts des weltweit steigenden Energiebedarfs vor eine wichtige Aufgabe: Es gilt, die noch bestehenden Ressourcen effizient einzusetzen sowie neue Technologien zur emissionsarmen Energiewandlung und -speicherung zu entwickeln.

Diesen Anforderungen genügt die Brennstoffzellentechnik, die bereits 1839 entdeckt und insbesondere in den 1960er Jahren für die Anwendung in der Raumfahrt intensiv untersucht wurde. In der jüngeren Vergangenheit ist sie angesichts großer Fortschritte im Bereich der Brennstoffzellenwerkstoffe erneut in den Blickpunkt von Industrie, Wissenschaft und Öffentlichkeit gerückt. Brennstoffzellen sind in der Lage, die chemische Energie eines Brennstoffs ohne Verbrennungsprozess effizient und emissionsarm in elektrische Energie zu wandeln. Besonders hohe Systemwirkungsgrade sind mit Festoxidbrennstoffzellen (*solid oxide fuel cells*, SOFC) zu erzielen, deren hohe Betriebstemperatur von 800-1000°C zu geringen Verlusten in der Zelle führt und eine thermisch integrierte Brennstoffreformierung ermöglicht. Auf Grund ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid, das für Niedertemperaturbrennstoffzellen ein Katalysatorgift darstellt, können SOFC nicht nur mit Wasserstoff, sondern unter vergleichsweise geringem Aufwand für die Gasaufbereitung auch mit Erdgas, Kohlegas oder Biogas betrieben werden.

Eines der dringlichsten Anliegen der Brennstoffzellenentwicklung ist neben der Senkung der Fertigungskosten gegenwärtig die Erhöhung ihrer Lebensdauer: Die Lebensduranforderungen liegen laut Garcke (2007) bei mindestens 40000 Betriebsstunden für stationäre Anlagen und 5000 Betriebsstunden für mobile Anwendungen. Diese Anforderungen werden derzeit, abgesehen von vereinzelten Ausnahmen, noch nicht erfüllt.

Im Fall der SOFC stellt die Rissbildung auf Grund thermomechanischer Spannungen einen wesentlichen, die Lebensdauer begrenzenden Faktor dar: Die keramischen Werkstoffe der Festoxidbrennstoffzelle machen diese anfällig für Versagen durch Bruch und für Leistungsdegradation infolge Mikrorissbildung (siehe bspw. Reifsnider und Huang (2001), Lin et al. (2007)). Das Ausmaß der thermomechanischen Beanspruchung wird wesentlich von ihrer Geometrie, dem Herstellungsprozess sowie den thermischen und mechanischen Eigenschaften ihrer Komponenten bestimmt. Die auftretenden Spannungen sind

außerdem entscheidend von der Temperaturverteilung in den keramischen Schichten abhängig, auf die mittels der Betriebsbedingungen der Zelle Einfluss genommen werden kann. Ein vertieftes Verständnis für die Entstehung thermomechanischer Spannungen ist daher ein wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Zuverlässigkeit und Lebensdauer oxidkeramischer Brennstoffzellen.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an: Sie zielt darauf ab, anhand der von Siemens Westinghouse entwickelten röhrenförmigen SOFC die Ursachen der thermomechanisch bedingten Rissbildung in den keramischen Zellkomponenten aufzuklären und so eine Basis für die Entwicklung von Gegenmaßnahmen zur Verfügung zu stellen. Die zu diesem Zweck erarbeiteten Modelle und Analysewerkzeuge sind in Abb. 1.1 dargestellt. Während die Gültigkeit der mit ihrer Hilfe erarbeiteten Ergebnisse in erster Linie auf die untersuchte Zellgeometrie beschränkt bleibt, lassen sich die in dieser Arbeit verwendeten Methoden prinzipiell auch auf andere Bauformen übertragen.

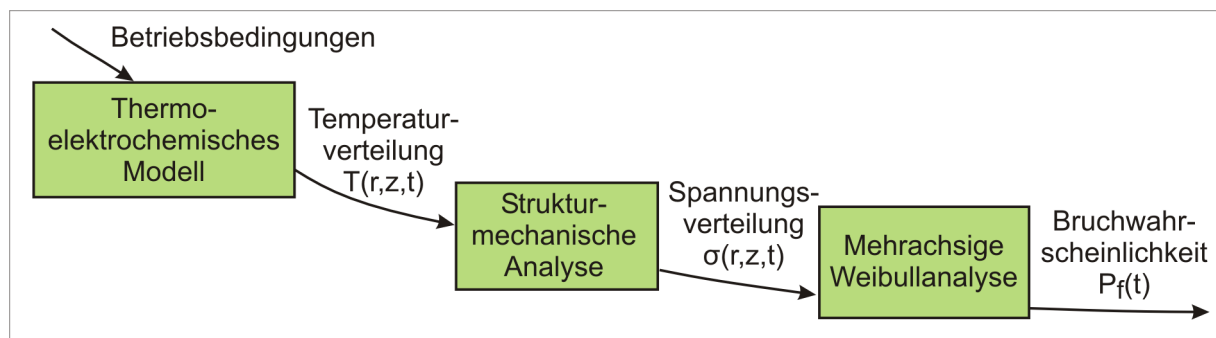


Abb. 1.1: Zusammenspiel der entwickelten Modelle und Analysewerkzeuge

Die Arbeit ist folgendermaßen strukturiert:

Kapitel 2 gibt zunächst eine allgemeine Einführung in das Funktionsprinzip, die unterschiedlichen Bauformen und die lebensdauerbegrenzenden Mechanismen oxidkeramischer Brennstoffzellen.

Die im Folgenden zu analysierende Röhrenbrennstoffzelle und ihre Betriebsumgebung in der seriennahen Pilotanlage SFC200 sind Gegenstand des 3. Kapitels.

In Kapitel 4 wird ein detailliertes thermoelektrochemisches Modell dieser SOFC und der relevanten Systemkomponenten entwickelt, das in der Lage ist, die räumliche Verteilung der Gasspezies, der elektrischen Stromdichte und der Temperatur in der Brennstoffzelle zu berechnen. Auf Grund der zentralen

Bedeutung des Temperaturprofils für die resultierende thermomechanische Beanspruchung der SOFC wird bei der Modellentwicklung die Beschreibung der Wärmeerzeugungs- und Wärmetransportmechanismen gegenüber bisherigen Arbeiten deutlich vertieft. Das erstellte Modell wird auf Basis umfangreicher Messdaten der SFC200-Anlage validiert.

Zur Berechnung der aus der Temperaturverteilung resultierenden thermomechanischen Spannungen in der Membran-Elektroden-Einheit der Zelle wird in Kapitel 5 ein strukturmechanisches Finite-Elemente-Modell erstellt. Erstmals wird dabei in dieser Arbeit auch das Kriechverhalten der keramischen Werkstoffe einbezogen.

Die Bewertung der Spannungsverteilung hinsichtlich der Bruchwahrscheinlichkeit erfolgt mit Hilfe der mehrachsigen Weibullanalyse, deren theoretischer Hintergrund und Implementierung ebenfalls Gegenstand des 5. Kapitels sind.

Die auf Basis dieser Modelle und Methoden erarbeiteten Ergebnisse werden in Kapitel 6 dargestellt und diskutiert.

Kapitel 7 fasst schließlich die bezüglich des Betriebsverhaltens und der thermomechanischen Beanspruchung der SOFC sowie der Analysemethodik ableitbaren Schlussfolgerungen und Empfehlungen zusammen.

2 Oxidkeramische Brennstoffzellen

2.1 Funktionsprinzip

Die Entwicklung der oxidkeramischen Brennstoffzelle geht auf Walther Nernst zurück, der um 1890 die ionenleitenden Eigenschaften von dotiertem Zirkonoxid bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C entdeckte. Dieses bis heute als Festelektrolyt eingesetzte Material bildet zusammen mit Kathode und Anode das Herzstück der SOFC, deren grundsätzlichen Aufbau und Funktionsprinzip Abb. 2.1 zeigt.

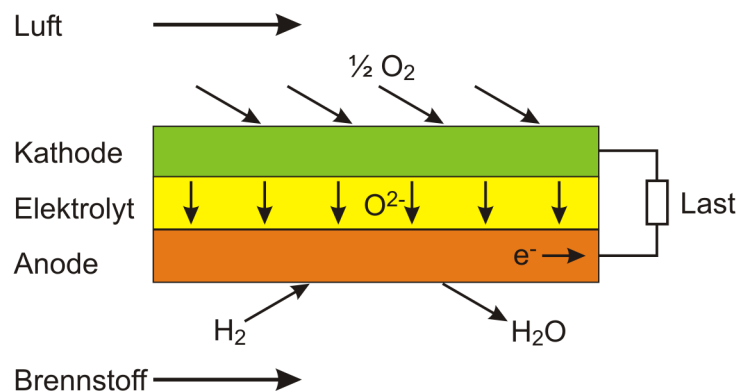


Abb. 2.1: Aufbau und Funktionsprinzip einer SOFC

Die den Energiewandlungsprozess in der SOFC treibende Reaktion



setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen: An der porösen Kathode wird molekularer Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen gemäß



zu Sauerstoff-Ionen reduziert. Diese diffundieren auf Grund des Konzentrationsgradienten durch den gasdichten, ausschließlich für O^{2-} -Ionen durchlässigen Festelektrolyten und reagieren an der porösen Anode entsprechend



mit molekularem Wasserstoff zu Wasserdampf. Die dabei freigesetzten Elektronen fließen auf Grund der Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden über einen äußeren Lastkreis zur Kathode. Wird die Ionenleitung im Elektrolyten oder die Elektronenleitung im äußeren Stromkreis unterbunden, kommt die chemische Reaktion zum Erliegen, sobald sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat.

Die im Zuge der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff freigesetzte molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, die bei 900°C gerade -249 kJ/mol beträgt, kann thermodynamisch bedingt nur teilweise in elektrische Arbeit gewandelt werden. Die maximale, im verlustfreien Idealfall gewinnbare Arbeit entspricht der freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S, \quad (2.4)$$

die bei einer SOFC-typischen Betriebstemperatur von 900°C und Standarddruck aller Reaktanden $\Delta_R G = -183 \text{ kJ}/(\text{mol H}_2)$ beträgt. Die Energiemenge ($-T \cdot \Delta_R S$) in Gl. 2.4, die auf der Entropieänderung bei der Reaktion basiert, ist nicht elektrisch nutzbar und wird in Form von Wärme an den Elektroden frei.

2.2 Bauformen

Die Betriebsspannung einer einzelnen oxidkeramischen Brennstoffzelle liegt im Allgemeinen unterhalb von 1 V. Zur Erzeugung technisch nutzbarer Spannungen wird daher eine große Zahl von Zellen elektrisch in Reihe geschaltet, indem sie mittels sogenannter Interkonnektoren und ggf. weiterer Verbindungs- und Dichtungselementen zu Stacks (Zellstapeln) zusammengefügt werden. Festoxidbrennstoffzellen verschiedener Hersteller unterscheiden sich sowohl in der Geometrie der Einzelzellen und ihrer Verschaltung im Stack als auch im Aufbau des elektrochemisch aktiven Mehrlagenverbundes aus Kathode, Elektrolyt und Anode (*membrane electrode assembly*, MEA).

Die Zellgeometrien von SOFC, auf die sich die heutigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten konzentrieren, lassen sich zwei Grundformen zuordnen: dem Flachzellen- und dem Röhrenkonzept. Sie werden in Anlehnung an die englischen Begriffe auch häufig als planare bzw. tubulare Bauformen bezeichnet. Im Folgenden sind die bekanntesten Varianten dieser Bauformen zusammenfassend dargestellt.

2.2.1 Flachzellen

Neben den am weitesten verbreiteten Flachzellen rechteckiger Bauform zählen hierzu auch die von Hexis entwickelte ringförmige Geometrie sowie die von Rolls-Royce aufgebrachte kaskadierte Form mit ebenem Elektrolyten. Eine Übersicht über die planaren Zellgeometrien zusammen mit einigen bedeutenden Entwicklern, den wesentlichen Vor- und Nachteilen sowie den bislang maximal demonstrierten elektrischen Leistungen gibt Tabelle 2.1.

Unterschiede bestehen neben der Form der MEA auch im Trägerkonzept, in der Art der Gasführung (im Kreuz- oder Gleichstrom, radial, mäander- oder

2. Oxidkeramische Brennstoffzellen

spiralförmig) sowie der Verschaltung bzw. Anordnung der Zellen im Stack (monopolar oder bipolar). Die Gasverteilungsstruktur bestimmt einerseits die Verteilung der Reaktanden in der Brennstoffzelle und den Druckverlust, andererseits besitzt sie großen Einfluss auf die Temperaturverteilung in der Zelle und damit auf ihre thermomechanische Beanspruchung im Betrieb.

Planare SOFC zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Leistungsdichte und ihre tendenziell geringeren Fertigungskosten aus. Allerdings stellt die Abdichtung im Betriebstemperaturbereich von SOFC eine Herausforderung dar, die die Entwicklung von Planarzellen mit Hochtemperaturdichtungen gegenüber dichtungslosen Bauformen um mehrere Jahre verzögert hat.

Vielversprechend erscheint das Konzept der kaskadierten IP-SOFC (vgl. Tabelle 2.1): Hierbei werden eine Vielzahl von Zellen nebeneinander auf eine keramische Trägerplatte aufgebracht. Diese werden elektrisch in Reihe

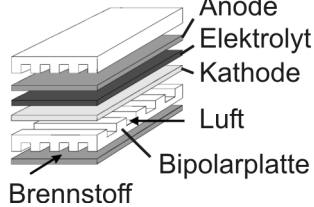
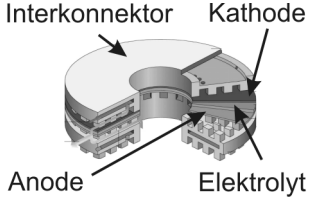
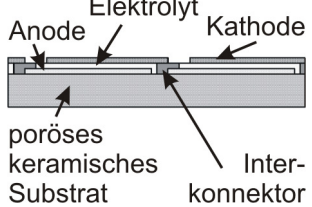
Geometrie	rechteckförmig	ringförmig	kaskadiert („IP-SOFC“)
Abb.			
Entwickler	CFCL, Delphi/BMW, DLR, FZJ, GE, Honeywell, Tokyo Gas, Webasto, Wärtsilä u. a.	Hexis (ehem. Sulzer Hexis)	Rolls-Royce
Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Leistungsdichte ($\leq 1,9 \text{ W/cm}^2$) + günstige Fertigung - z.T. hohe Alterungsraten - Hochtemperaturdichtungen erforderlich 	<ul style="list-style-type: none"> + interne Erdgasreformierung - geringe Leistungsdichte ($\leq 0,2 \text{ W/cm}^2$) 	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Brenngasausnutzung + günstige Fertigungsverfahren + keine Hochtemperaturdichtungen + druckaufgeladener Betrieb möglich - geringe Leistungsdichte ($\leq 0,3 \text{ W/cm}^2$)
max. demonstr. Leistung	13,2 kW (FZJ, H ₂ -Betrieb)	1,1 kW	1 kW

Tabelle 2.1: Planare SOFC-Bauformen; Quellen: Blum (2006), Braun (2002), Buchkremer (2006), Singhal und Kendall (2003), Weber (2002)

2. Oxidkeramische Brennstoffzellen

geschaltet und nacheinander von den Prozessgasen überströmt, was eine optimale Brenngasausnutzung ermöglicht. Auch der druckaufgeladene Betrieb dieser in der Fertigung kostengünstigen Brennstoffzelle wurde erfolgreich demonstriert (vgl. PIP-SOFC (2006)).

2.2.2 Röhrenzellen

Röhrenförmige Festoxidbrennstoffzellen werden als tubulare Zellen mit Durchmessern oberhalb von 15 mm oder als mikrotubulare Zellen mit Durchmessern von 1 bis 5 mm gebaut. Darüber hinaus existiert auch hier ein kaskadiertes Konzept, das von Mitsubishi Heavy Industries verfolgt wird. Tabelle 2.2 fasst die verschiedenen Geometrien und ihre wesentlichen Eigenschaften zusammen.

Geometrie	Röhrenzelle	Mikro-Röhrenzelle	kaskadierte Röhrenzelle
Abb.			
Entwickler	Siemens Westinghouse, Toto Ltd. Japan	Acumentrics	Mitsubishi Heavy Industries
Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> + keine Hochtemperaturdichtungen erforderlich + robustes Design + hohe Lebensdauer + druckaufgeladener Betrieb möglich - aufwändige Zell- und Stackfertigung - geringe Leistungsdichte ($\leq 0,2 \text{ W/cm}^2$) - empfindlich gegenüber Thermoschock 	<ul style="list-style-type: none"> + keine Hochtemperaturdichtungen erforderlich + sehr gute Thermoschockbeständigkeit, daher kurze Anfahrtzeit + breiter Einsatzbereich auf Grund geringer Baugröße + höhere Leistungsdichte als Tubularzellen großen Durchmessers - lange Strompfade - aufwändige Zell- und Stackfertigung 	<ul style="list-style-type: none"> + keine Hochtemperaturdichtungen erforderlich + hohe Brenngasausnutzung + druckaufgeladener Betrieb möglich - geringe Leistungsdichte ($\leq 0,18 \text{ W/cm}^2$)
max. demonstr. Leistung	250 kW	5 kW	21 kW

Tabelle 2.2: Tubulare SOFC-Bauformen; Quellen: Bessette (2005), Blum (2006), Buchkremer (2006), Greiner et al. (2006), Nakanishi et al. (2002), Singhal und Kendall (2003), Weber (2002)

2. Oxidkeramische Brennstoffzellen

Die Nachteile geringer volumetrischer Leistungsdichte und hoher Thermochockempfindlichkeit lassen sich mittels mikrotubularer Zellen umgehen, die laut Aussage von Singhal und Kendall (2003) eine Aufheizung auf 850 °C innerhalb von nur 5 s ohne mechanische Schädigung überstehen. Diese sind allerdings angesichts ihrer geringen Baugröße und aufwändigen Fertigung in erster Linie für kleine SOFC-Systeme geeignet.

Die bekannteste und zugleich am erfolgreichsten eingesetzte Festoxidbrennstoffzelle ist die von Siemens Westinghouse (heute Siemens Power Generation) entwickelte kathodengestützte Röhrenzelle mit einem Durchmesser von 22 mm, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Im Rahmen von Laborversuchen wurden laut Greiner et al. (2006) für vereinzelte Zellen Lebensdauern von 69000 Stunden und in Demonstrationsprojekten Anlagenbetriebsdauern von bis zu 20000 Stunden nachgewiesen, mit Degradationsraten unter 0,1% in 1000 Stunden. Bei ausreichend langsamer Aufheizung und Abkühlung werden laut Singhal und Kendall (2003) 100 thermische Zyklen zwischen Raumtemperatur und 1000 °C ohne Anzeichen mechanischer Schädigung oder Leistungsdegradation durchlaufen, während bei schnellen Temperaturänderungen die Gefahr von Rissbildung in der keramischen MEA besteht. Auf Grund des (hohtemperatur-)dichtungslosen Designs ist die tubulare SOFC insbesondere für den druckaufgeladenen Betrieb, z. B. in Kombination mit einer Kleingasturbine, geeignet. Laut Singhal (2000) wurden Betriebsdrücke bis zu 15 bar erfolgreich demonstriert, verbunden mit einer deutlichen Steigerung von Leistungsdichte und Wirkungsgrad der Brennstoffzelle.



Abb. 2.2: Innovative Zellgeometrien; Quelle: Singhal (2006)

Abbildung 2.2 zeigt von Siemens entwickelte innovative Zellgeometrien: Die links abgebildete HPD-SOFC (engl. *high power density*) kombiniert die Vorteile der tubularen Bauform mit einer höheren Leistungsdichte, indem mit Hilfe von Querstegen die elektrischen Strompfade verkürzt werden. Durch ihre abgeflachte Form lassen sich diese Zellen im Stack dichter stapeln. Mit dem in

Abb. 2.2 rechts gezeigten neusten Design „Delta9“ wird schließlich die aktive Zellfläche einer Einzelzelle weiter vergrößert und so ihre elektrische Leistung gesteigert.

2.3 Lebensdauer begrenzende Mechanismen

Wie eingangs erläutert, stellt die Lebensdauererhöhung derzeit eine der zentralen Herausforderungen bei der Brennstoffzellenentwicklung dar, da die bestehenden Lebensdaueranforderungen für mobile und stationäre Anwendungen in den meisten Fällen noch nicht erfüllt werden.

Das Lebensdauerende einer Brennstoffzelle muss nicht zwangsläufig mit dem spontanen Verlust ihrer Funktionalität einhergehen. Es ist ebenfalls erreicht, wenn die Leistungsdaten durch fortschreitende Zellalterung und damit verbundene Zellspannungsdegradation einen per Definition oder durch die Anwendung selbst festgelegten Grenzwert unterschreiten. Zu den die Lebensdauer begrenzenden Mechanismen zählen daher sowohl Versagens- als auch Alterungsmechanismen.

Zellalterung ist überwiegend durch die thermodynamischen, kinetischen und thermomechanischen Eigenschaften der Zellmaterialien bedingt. Zu den hierauf zurückzuführenden Alterungsmechanismen in SOFC zählen laut Bruijn (2005), Kusnezoff et al. (2007) und Weber et al. (2007):

- Degradation der Elektrolytleitfähigkeit
- Agglomeration von Nickel-Partikeln in der Anode
(→ Verringerung der elektrochemisch aktiven Reaktionszonen)
- Verdichtung der porösen Elektroden
- Oxidschichtbildung auf metallischen Interkonnektoren
- Verdampfung von Chrom aus metallischen Interkonnektoren und Ablagerung an der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche
(→ Deaktivierung der elektrochemisch aktiven Reaktionszonen)
- Erhöhte Kontaktwiderstände durch Grenzflächenreaktionen der funktionalen Schichten
- Delamination der Zellkomponenten

Die folgenden Alterungs- und Versagensmechanismen von SOFC sind demgegenüber vorwiegend auf Systemeigenschaften und Betriebsführung, aber auch auf unerwünschte Umgebungsbedingungen wie den Ausfall von Hilfsaggregaten oder die Trennung vom elektrischen Netz zurückzuführen (vgl. Rechenauer und Achenbach (1993), Singhal (1999), Weber et al. (2007)):

- Schwefelvergiftung der Anode
- Rußbildung an der Anode auf Grund eines unzureichenden Dampf-Kohlenstoff-Verhältnisses im Brenngas (→ Blockierung der Diffusionswege; Auflösung der Anode durch Bildung von Ni_3C)
- Reoxidation der Anode durch Kontakt mit Sauerstoff im heißen Zustand, elektrochemische Oxidation der Anode bei lokalem Brennstoffmangel (→ mechanische Zerstörung durch Rissbildung und/oder Delamination)
- Rissbildung auf Grund thermomechanischer Beanspruchung während Last- bzw. Temperaturzyklen

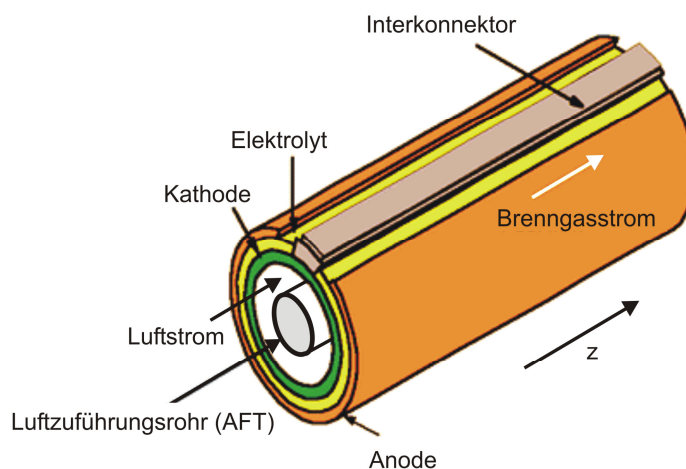
Insbesondere der letzte Punkt stellt im Fall der überwiegend aus spröden Keramikmaterialien bestehenden Festoxidbrennstoffzellen ein Problem dar. Abhängig vom Umfang der Schädigung und der betroffenen Komponente wirken sich Risse in den SOFC-Komponenten unterschiedlich stark aus: Während eine geringfügige Undichtigkeit des Elektrolyten zu Gasleckage und damit zur Leistungseinbuße führt, geht ein Bruch der tragenden Zellkomponente im Normalfall mit der mechanischen Zerstörung der Brennstoffzelle einher.

Den materialbedingten Alterungsmechanismen ist in erster Linie durch die Entwicklung alternativer bzw. die Verbesserung bestehender SOFC-Werkstoffe zu begegnen, d.h. durch die Veränderung der Zelle selbst. Die zweitgenannten Alterungs- und Versagensmechanismen sind hingegen durch geeignete Betriebsstrategien einzudämmen, die die verursachenden Belastungsfaktoren gezielt vermeiden. Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Sie soll anhand der im folgenden Kapitel detailliert erläuterten tubularen Festoxidbrennstoffzelle das Verständnis für die Entstehung thermomechanischer Spannungen und ihre Beeinflussung durch die Betriebsbedingungen der Zelle vertiefen und so eine Grundlage für die Entwicklung belastungsmindernder Betriebsstrategien schaffen.

3 Die untersuchte tubulare Festoxidbrennstoffzelle

3.1 Aufbau und Funktionsweise

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die von Siemens Westinghouse entwickelte röhrenförmige SOFC. Sie besteht aus einem einseitig geschlossenen, zylindrischen Rohr mit einer Gesamtlänge von 1,8 m. Tragende Komponente ist die 2,2 mm dicke Kathode, auf die der Elektrolyt, die Anode und ein Interkonnektorstreifen aufgebracht sind. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Tubularzelle. Die Abmessungen der Zelle sind in Tabelle 3.1 zusammenfasst.



**Abb. 3.1: Aufbau der tubularen Festoxidbrennstoffzelle;
Quelle: in Anlehnung an die Siemens-Website (2007)**

Im Betrieb wird durch ein im Innern der SOFC-Röhre befindliches keramisches Zuführungsrohr (engl. *air feed tube*, AFT) am geschlossenen Zellende Luft eingeblasen. Diese strömt durch den Ringspalt zwischen AFT und Kathode

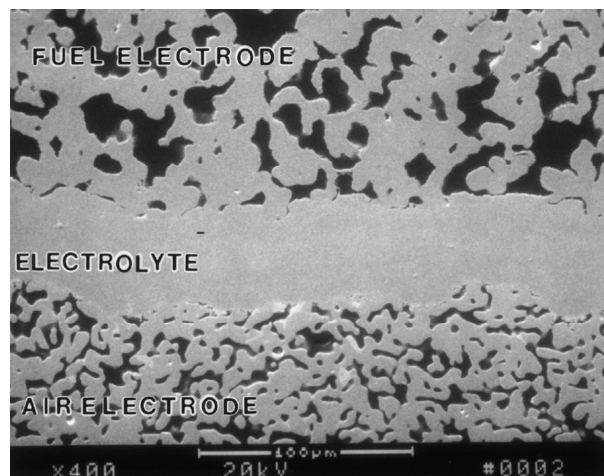
Zelllänge	1,80 m	Williams et al. (2004)
Elektrochemisch aktive Zelllänge	1,50 m	Veyo et al. (2003)
Elektrochemisch aktive Zellfläche	834 cm ²	Veyo et al. (2003)
Außendurchmesser der Anode	22,00 mm	Singhal (1999)
Anodendicke	100 µm	Huang (2006)
Elektrolytdicke	40 µm	Huang (2006)
Kathodendicke	2,20 mm	Veyo et al. (2003)
Interkonnektordicke	100 µm	Huang (2006)
Interkonnektorbreite	11 mm	Veyo et al. (2003)
Mittenabstand der SOFC-Röhren	26,42 mm	Flower (2006)

Tabelle 3.1: Abmessungen der röhrenförmigen SOFC

hindurch zum offenen Ende der Röhre. Das an der Außenseite der SOFC zugeführte Brenngas strömt im Gleichstrom an der Anode entlang und wird mit den durch den Elektrolyt hindurchtretenden Sauerstoff-Ionen oxidiert.

3.2 Zellkomponenten

Im Folgenden werden die funktionalen Komponenten der tubularen SOFC von Siemens mit ihren Haupteigenschaften, den zur Anwendung kommenden Materialien und den Fertigungsverfahren vorgestellt. Abbildung 3.2 zeigt die Mikrostruktur dieser Brennstoffzelle im Querschnitt durch Anode, Elektrolyt und Kathode.



**Abb. 3.2: Mikrostruktur der keramischen Tubularzelle;
Quelle: Singhal (2000)**

3.2.1 Kathode

In der tubularen Festoxidbrennstoffzelle kommen der Kathode zwei zentrale Aufgaben zu: Sie dient einerseits als tragende Komponente und stellt andererseits die Reaktionszentren für die Reduktion von Luftsauerstoff zu O^{2-} -Ionen bereit. Die Reaktion erfordert das Zusammentreffen von offener Porosität zur Bereitstellung des molekularen Sauerstoffs, von elektronenleitendem Kathodenmaterial zur Zuleitung der Elektronen und ionenleitendem Elektrolytmaterial für den Abtransport der entstehenden Ionen. Diese sogenannten Dreiphasengrenzen (engl. *triple phase boundaries*, TPB) finden sich an der Grenzfläche von Kathode und Elektrolyt.

Die Kathode muss daher neben ausreichender mechanischer Stabilität eine hohe Elektronenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus muss sie sowohl in oxidierender Atmosphäre (im Betrieb) als auch in reduzierender Umgebung (während der Fertigung) chemisch stabil sein.

Diesen Anforderungen genügen elektronisch leitende Perowskite. Während im Normalfall Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) als Kathodenmaterial in SOFC verwendet wird, kommt in der untersuchten Röhrenzelle Lanthan-Calcium-Manganit (LCM) zur Anwendung. Das auch als „WPC3“ („*Westinghouse Proprietary Compound 3*“) bezeichnete Keramikmaterial besteht laut Otschik et al. (2005) aus $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit Additiven. Bei ähnlicher elektronischer Leitfähigkeit weist es gegenüber LSM eine größere mechanische Steifigkeit und höhere Bruchfestigkeit auf und zeigt insbesondere nicht die für Brennstoffzellenanwendungen nachteilige, an LSM von Meixner et al. (2002a, 2002b) beobachtete plastische Verformung bei Raumtemperatur. Um die Bildung isolierender Phasen an der Grenzfläche von Kathode und Elektrolyt zu vermeiden, wird auf die äußere Oberfläche der Kathode eine ca. 1 μm dicke CeO_2 -Schicht aufgebracht (vgl. Vora (2005)).

Als tragende Komponente macht die Kathode über 90% des Zellgewichts und -volumens aus. Sie bestimmt damit wesentlich die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der gesamten Brennstoffzellenröhre. Aus diesem Grund ist ein an die übrigen Keramikschichten angepasster Wärmeausdehnungskoeffizient der Kathode von besonderer Wichtigkeit. Laut Angabe von Huang (2001) beträgt er für WPC3 im Temperaturbereich 25 bis 1200°C im Mittel $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3.2.2 Elektrolyt

Der Elektrolyt einer SOFC hat die Aufgabe, Sauerstoff-Ionen von der Kathode zur Anode zu leiten und gleichzeitig die beiden Elektrodenräume gasdicht voneinander zu trennen. Es wird daher eine hohe ionische (und zur Vermeidung eines internen Kurzschlusses möglichst geringe elektronische) Leitfähigkeit vom Elektrolytmaterial gefordert. Darüber hinaus muss es eine hohe chemische Beständigkeit sowohl unter oxidierenden als auch unter reduzierenden Bedingungen aufweisen.

Das am häufigsten eingesetzte Elektrolytmaterial ist yttriumdotiertes Zirkoniumoxid (YSZ), das durch die Zugabe von Y_2O_3 über den gesamten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt in der kubischen Phase stabilisiert wird. Die Dotierung mit Yttriumoxid bewirkt darüber hinaus die Leitfähigkeit des Zirkonoxids für Sauerstoff-Ionen oberhalb von 600°C: Durch Austausch des vierwertigen Zr^{4+} mit dreiwertigem Y^{3+} im Matrixgitter entstehen O^{2-} -Leerstellen, die für den Ionentransport zur Verfügung stehen (siehe auch Lang (2000), Stübner (2002)).

Siemens setzt in seiner tubularen SOFC laut Huang (2006) mit 8 mol% Y_2O_3 dotiertes Zirkonoxid (8YSZ) als Elektrolyt ein. Die ionische Leitfähigkeit ist bei diesem Dotierungsgrad maximal; sie ist jedoch stark temperaturabhängig, was den Betriebstemperaturbereich der SOFC nach unten begrenzt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von 8YSZ beträgt zwischen 25 und 1000 °C im Mittel $10,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und weicht damit nur geringfügig von dem des Kathodenmaterials ab.

3.2.3 Anode

Die Anode einer oxidkeramischen Brennstoffzelle stellt das Reaktionszentrum für die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser dar. Da sie den möglichst ungehinderten An- und Abtransport der Prozessgase gewährleisten und die bei der Reaktion freiwerdenden Elektronen ableiten soll, muss sie eine hohe Porosität sowie gute Elektronenleitfähigkeit besitzen.

Auf Grund der stark reduzierenden Bedingungen ist der Einsatz von Metallen als Brenngaselektrode möglich. Der derzeit gebräuchlichste Anodentyp besteht aus einem Gemisch aus katalytisch wirkendem Nickel und YSZ, für das die Bezeichnung Cermet (*ceramic / metal*) gebräuchlich ist. Die Kombination von Nickel und YSZ in der Anode ist in mehrfacher Hinsicht von Vorteil, wie Singhal (2000) erläutert: Der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient von reinem Nickel von etwa $16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ wird dem der übrigen Zellkomponenten angenähert; die YSZ-Matrix verhindert die Agglomerationsneigung von Nickel und verbessert die Haftung zwischen Anode und Elektrolyt; schließlich werden durch die Kombination von elektronenleitendem Nickel mit dem ionenleitenden YSZ eine große Zahl von Dreiphasengrenzen zwischen Elektrolyt, Nickel und Gasphase geschaffen. Abbildung 3.3 zeigt solche anodischen Dreiphasengrenzen, an denen O^{2-} -Ionen aus dem Elektrolyten mit H_2 aus der Gasphase zusammentreffen und gleichzeitig metallische, d.h. elektronisch leitende Pfade zur Aufnahme der Elektronen zugegen sind.

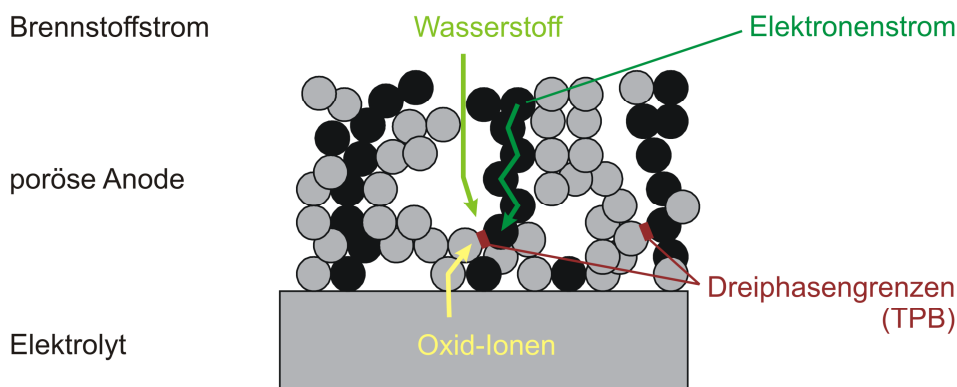


Abb. 3.3: Dreiphasengrenzen in der Anode

Der exakte Nickel-Gehalt im Anodencermet der untersuchten Röhrenzelle ist in der Literatur nicht veröffentlicht. Stübner (2002) macht jedoch detaillierte Angaben zu drei von Siemens in SOFC verwendeten Anodentypen, die sich geringfügig hinsichtlich ihres Nickel-Gehalts und ihrer Sintertemperatur unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wird derjenige der drei Anodentypen mit der niedrigsten angegebenen Sintertemperatur zugrunde gelegt, da diese aus fertigungstechnischer Sicht zu bevorzugen wäre. Im Folgenden wird daher von einer aus 65 gew% Nickel und 35 gew% YSZ (entsprechend 79 mol% Ni, 21 mol% YSZ) bestehenden Anode ausgegangen. Für diese lässt sich mit Hilfe der von Mori et al. (1997) veröffentlichten Daten ein mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient von $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Temperaturbereich 50-1000 °C ermitteln. Damit besitzt die Anode den höchsten Ausdehnungskoeffizienten im Dreischichtverbund aus Kathode, Elektrolyt und Anode.

3.2.4 Interkonnektor

Der Interkonnektor dient zusammen mit einem Nickelblech der elektrischen Verbindung von Kathode und Anode benachbarter SOFC-Röhren im Stack. Neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit sollte er möglichst keine Ionenleitfähigkeit besitzen und gasdicht sein, um die direkte Reaktion von O_2 und H_2 und den damit verbundenen Leistungsverlust zu vermeiden. Das Interkonnektormaterial muss in oxidierender ebenso wie in reduzierender Atmosphäre chemisch stabil sein (s. a. Singhal (2000), Veyo et al. (2003)). In der tubularen SOFC kommt dotiertes Lanthan-Chromat (LaCrO_3) als Interkonnektor zur Anwendung. Sein thermischer Ausdehnungskoeffizient wird von Bossel (1992) mit $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ angegeben.

3.2.5 Fertigungsverfahren

Die Herstellung der tubularen SOFC erfolgt in einem mehrstufigen Verfahren, das von Menzler (2006), Singhal und Kendall (2003) sowie Vora (2004, 2005) beschrieben wird.

Im ersten Schritt wird mittels Strangpressen das Kathodenrohr extrudiert, das anschließend in einem zweistufigen Prozess bei ca. 1300 °C und bei über 1500 °C gesintert wird. Das so gefertigte Kathodenrohr besitzt eine Porosität (Quotient aus Hohlraum- und Gesamtvolumen) von etwa 30%. Auf dieses wird durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) der Interkonnektorstreifen sowie mittels Vakuumschlickerguss die Ceroxid-Zwischenschicht aufgebracht.

Die Fertigung von Elektrolyt und Anode ist von Siemens in den vergangenen Jahren zugunsten eines kostengünstigeren, für die Massenproduktion tauglichen Herstellungsverfahrens grundlegend umgestellt worden: Bis zum

Jahr 2000 wurden Elektrolyt und Anode mittels elektrochemischen Gasphasenabscheidens (EVD) aufgebracht. Dieses sehr aufwändige und kostenintensive Verfahren ist durch atmosphärisches Plasmaspritzen ersetzt worden, das die Beschichtungszeit verkürzt und die Fertigungskosten verringert. Zur Gewährleistung der Gasdichtigkeit des so gefertigten Elektrolyten ist ein anschließender Verdichtungs- bzw. Sinterschritt bei 1200 bis 1250 °C erforderlich. Die Dichtigkeit über den gesamten Zellumfang wird durch eine leichte Überlappung von Elektrolyt und Interkonnektor sichergestellt. Ein geringer Abstand zwischen Interkonnektor und Anode sorgt für die elektrische Isolation der beiden Komponenten.

Die Anode wird zunächst aus Nickeloxid und YSZ gefertigt. Da das Nickel in oxidierter Form vorliegt, kann so der erforderliche thermische Behandlungsschritt in Luft erfolgen. Die Reduktion des Nickeloxids zu Nickel erfolgt erst bei der Inbetriebnahme der Brennstoffzelle. Die reduzierte Brenngaselektrode besitzt laut Angabe von Huang (2006) schließlich eine Porosität von etwa 30%.

3.3 Betriebsumgebung in der Pilotanlage SFC200

Die Demonstrationsanlage SFC200 ist das erste vorkommerzielle, auf der tubularen SOFC-Technologie basierende System von Siemens Power Generation seit der firmeninternen Umstellung des Zellfertigungsprozesses. Die wiederum erste Anlage dieser Art ist im Oktober 2006 an die Stadtwerke Hannover und E.ON ausgeliefert und auf dem Gelände des Kraftwerks Herrenhausen in Hannover installiert worden. Die bei Atmosphärendruck arbeitende Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlage mit einer elektrischen Spitzenleistung von 125 kW (Wechselstromleistung) und einer thermischen Leistung von bis zu 100 kW wird mit Erdgas gespeist und soll im Vollastbetrieb einen elektrischen Wirkungsgrad von 44-47% erreichen. Der erwartete Gesamtbrennstoffnutzungsgrad bei Wärmeauskopplung liegt bei ca. 80% (vgl. Siemens-Website (2007)). Betriebsdaten dieser Anlage werden im Verlauf der vorliegenden Arbeit zur Anpassung und Validierung der thermoelektrochemischen Modelle verwendet, um eine möglichst realitätsnahe Abbildung des Einzelzell-Betriebsverhaltens durch die Modelle zu gewährleisten. Im Folgenden werden zunächst die Komponenten und die Funktionsweise des Brennstoffzellenmoduls der Anlage vorgestellt, welche die unmittelbare Betriebsumgebung der SOFC-Röhrenzelle bilden. Abbildung 3.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Brennstoffzelleneinheit. Diese besteht neben dem Zellstack selbst im Wesentlichen aus zwei Strahlpumpen zur Brenngasrezirkulation mit jeweils nachgeschalteten Vorreformern, thermisch in den Stack integrierten Stackreformern, Rezirkulationsräumen, einem Nachverbrennungsraum und einem Abgaswärmetauscher.

3. Die untersuchte tubulare Festoxidbrennstoffzelle

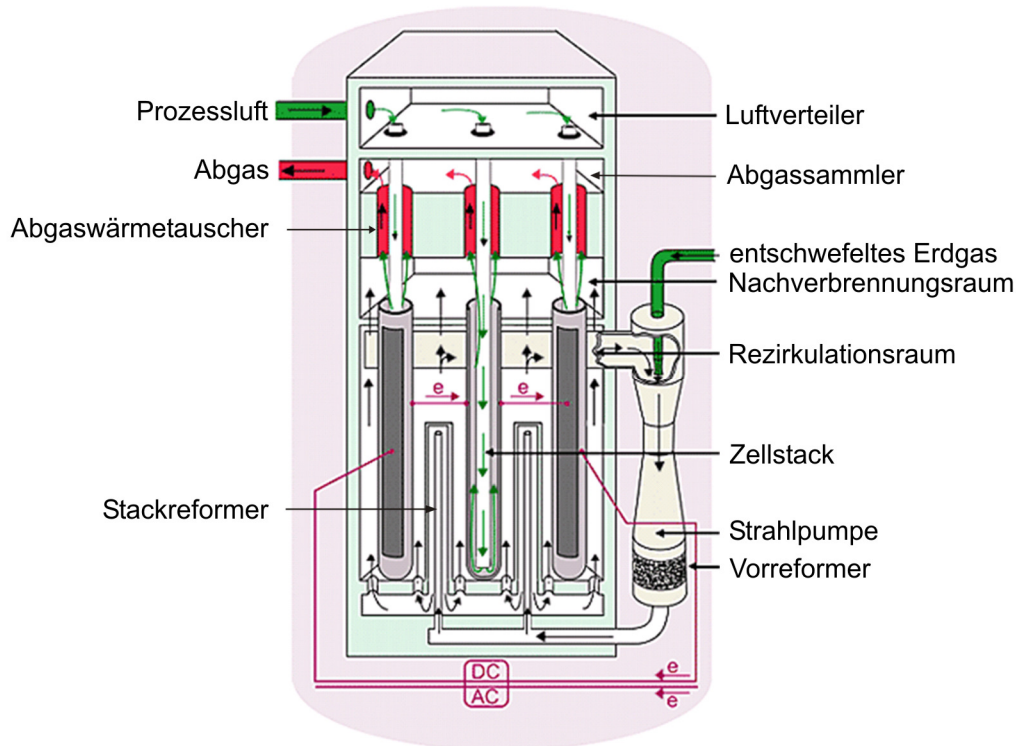


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau der Brennstoffzellenanlage SFC200 (in Anlehnung an die Siemens-Website (2007))

3.3.1 Zellstack

Der Zellstack der SFC200-Anlage besteht aus insgesamt 1140 Röhrenzellen. Diese sind zu Zellbündeln von typischerweise 3 x 8 Zellen zusammengefasst, die mittels Nickelblechstreifen fest verbunden sind und damit die kleinste austauschbare Einheit bilden. Wie Abb. 3.5 (links) zeigt, sind die Zellen innerhalb des Bündels elektrisch sowohl seriell als auch parallel verschaltet, was auf Grund der so eingeführten Redundanz der Strompfade die Störanfälligkeit des Stacks senkt. Im Bereich der Stromabnahmeschienen kommen in der SFC200

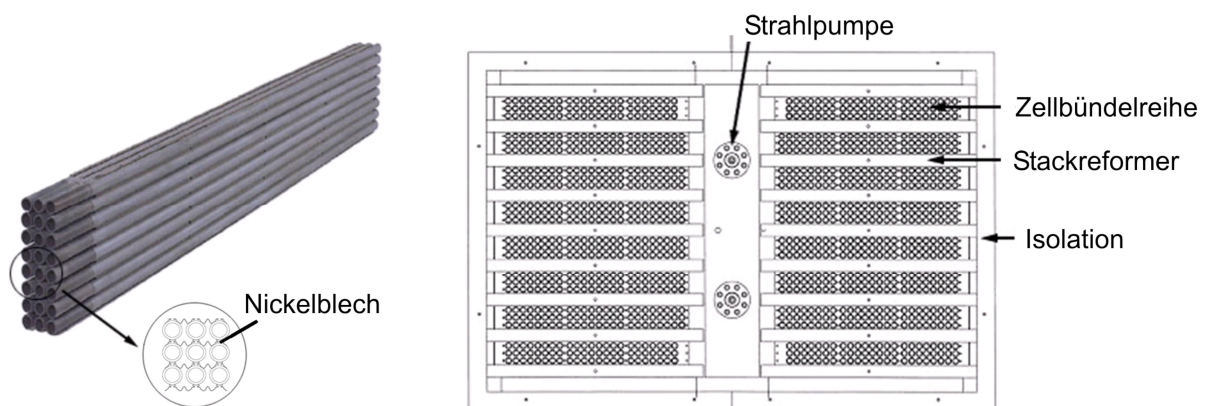


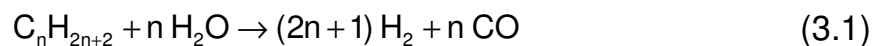
Abb. 3.5: Zellbündel aus 3 x 8 Röhrenzellen (links), Stackaufbau und Reformeranordnung im SFC200-System (rechts); Quellen: in Anlehnung an die Siemens-Website (2007) und Flower (2006)

auch verkürzte Zellbündel von 3 x 7 Röhrenzellen zur Anwendung. Abbildung 3.5 (rechts) zeigt die Anordnung der Bündel im Stack: Jeweils drei Bündel bilden eine Bündelreihe; die auf zwei Teilstacks verteilten Bündelreihen sind wiederum seriell verschaltet, so dass im Stack insgesamt 380 Zellen in Reihe und jeweils drei Zellen parallel verschaltet sind.

3.3.2 Brennstoffversorgung und -aufbereitung

Das an sich nahezu geruchlose Erdgas wird generell aus Sicherheitsgründen mit Schwefelverbindungen odoriert. Da Schwefel in der Festoxidbrennstoffzelle als Katalysatorgift wirkt, durchströmt das Erdgas vor Eintritt in das Brennstoffzellenmodul zunächst eine Entschwefelungsstufe.

In der Brennstoffzelleneinheit wird der Eintrittsdruck des Erdgasstroms über die Strahlpumpen zur Zirkulation des Brennstoffs durch das Modul ausgenutzt: Ein Teil des abgereicherten, wasserdampfreichen Brenngases wird aus den Rezirkulationsräumen angesaugt, mit frischem Erdgas vermischt und den Vorreformern zugeführt. Dort werden die im Erdgas enthaltenen höherwertigen Kohlenwasserstoffe gemäß der Reaktionsgleichung



mit Wasserdampf reformiert, um die mit ihrem Zerfall verbundene Rußbildung an der Anode und in den Brennstoffleitungen zu verhindern. Sowohl die für die endotherme Reformierungsreaktion erforderliche Wärmeenergie als auch der Wasserdampf entstammen dem rezirkulierten Anodenabgas.

Das vorreformierte Erdgas verteilt sich nun auf die im unteren Bereich zwischen den Bündelreihen angeordneten Stackreformereinheiten (vgl. Abb. 3.4 rechts und 3.5). An ihren katalytisch beschichteten Wänden wird das im Brennstoff enthaltene Methan mit Wasserdampf gemäß



zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt, bevor es von unten dem Brennstoffzellenstack zugeführt wird. Diese als katalytische Dampfreformierung bezeichnete Reaktion läuft an Nickel-Katalysatoren ab einer Temperatur von etwa 700 °C ab. Die Ausbeute an Wasserstoff wird durch die weitere Umsetzung des hierbei erzeugten Kohlenmonoxids mit überschüssigem Wasserdampf in der Shiftreaktion noch erhöht:



Während die Shiftreaktion mit $\Delta_R H_{\text{Shift}} = -33,0 \text{ kJ/mol}$ schwach exothermen

3. Die untersuchte tubulare Festoxidbrennstoffzelle

Charakter besitzt, verläuft die Reformierungsreaktion mit $\Delta_R H_{\text{Ref}} = 227,1 \text{ kJ/mol}$ stark endotherm (Zahlenwerte für 900°C). Es muss den Stackreformern daher ein großer Wärmestrom zugeführt werden.

Ein Methanmolekül stellt also zusammen mit zwei Wassermolekülen insgesamt durch Reformierungs- und Shiftreaktion vier Wasserstoffmoleküle für den elektrochemischen Umsatz an der Brennstoffzelle zur Verfügung. Die bei der Oxidation dieser Wasserstoffmenge bei 900°C thermodynamisch bedingt frei werdende Wärmeenergie beträgt

$$4 \cdot T \cdot \Delta_R S = 4 \cdot 65,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 263,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (3.4)$$

Da diese Wärmemenge zur Deckung des Reaktionswärmebedarfs für die Reformierung ausreicht, kann der zur Reformierung benötigte Wärmestrom vollständig der Brennstoffzelle entzogen werden. Im SFC200-System erfolgt dies vorrangig durch Strahlungswärmeaustausch zwischen Röhrenzellen und Stackreformern.

Dieses von Leithner und Schlitzberger (2004) auch als „chemische Wärmepumpe“ bezeichnete Prinzip ist einer der zentralen Systemvorteile der von Siemens entwickelten Brennstoffzellenanlage: Die Abwärme der elektrochemischen Wasserstoffoxidation wird auf diese Weise in chemische Energie des Brennstoffs gewandelt. Gegenüber Systemen mit autothermer Reformierung, die den Reformierungswärmebedarf durch partielle Oxidation des Brennstoffs decken und zudem einen höheren Aufwand zur Zellkühlung erfordern, ergibt sich so ein deutlicher Effizienzvorteil.

Neben der in der SFC200-Anlage implementierten indirekten internen Reformierung in den Stackreformereinheiten ist auch die direkte interne Reformierung von Methan an der nickelhaltigen Brennstoffzellenanode möglich. Auf Grund der hohen katalytischen Aktivität der Anode erfolgt die Reformierung in diesem Fall auf wenigen Zentimetern der Zelllänge, was zu einem starken lokalen Wärmeentzug und damit zu hohen Temperaturgradienten am unteren Zellende führt. Aus diesem Grund wird in der SFC200-Anlage die vollständige Reformierung innerhalb der Stackreformer angestrebt und die direkte Reformierung an der Zelle gemieden.

3.3.3 Luftversorgung und -vorwärmung

Die Prozessluftversorgung des Brennstoffzellenmoduls erfolgt durch ein im Hilfssystemcontainer angeordnetes Gebläse. Die Vorwärmung der Luft erfolgt

ausschließlich innerhalb des in Abb. 3.4 dargestellten Moduls durch Ausnutzung der im Abgas enthaltenen thermischen Energie:

Nach Passieren der elektrochemisch aktiven Brennstoffzellenfläche wird ein Teil des abgereicherten Brenngases über die Strahlpumpen rezirkuliert. Der restliche Abgasstrom, der noch brennbare Bestandteile enthält, wird im Nachverbrennungsraum mit der am oberen Zellende austretenden (abgereicherten) Luft vermischt und vollständig oxidiert. Über einen keramischen Wärmetauscher und einen Abgassammler wird das heiße Abgas aus dem Modul herausgeführt.

Der Prozessluftstrom wird über einen Luftverteiler auf die keramischen Luftzuführungsröhren verteilt. Diese bis zum unteren inneren Brennstoffzellenende reichenden Röhren durchdringen sowohl den Abgassammler als auch den Wärmetauscher und den Nachverbrennungsraum. Auf diese Weise gewährleisten sie laut Draper et al. (2005) die Aufheizung der Luft auf mindestens 700 °C vor Eintritt in den Kathodenraum der SOFC.

Zur Aufheizung der Brennstoffzellenanlage während des Anfahrvorgangs befindet sich im oberen Bereich jedes Luftzuführungsrohres ein elektrisches Stabheizelement, das von oben in dieses hineinragt und über das die Lufttemperatur in den SOFC-Stack erhöht werden kann. Bei Trennung der Anlage vom elektrischen Netz übernehmen die Heizelemente darüber hinaus die Dissipation der elektrischen Energie (vgl. Flower (2006)).

3.3.4 Hilfssystemkomponenten

Für den Betrieb der Brennstoffzelle sind über die beschriebenen Modulkomponenten hinaus zahlreiche Hilfsaggregate erforderlich, die in der SFC200-Anlage getrennt vom Brennstoffzellenmodul in einem Hilfssystemcontainer zusammengefasst sind. Zu den Hilfsaggregaten zählen das bereits genannte Erdgasversorgungssystem mit Entschwefelungsstufe sowie Prozess- und Hilfsluftgebläse zur Luftversorgung des SOFC-Moduls; ein Anfahrtdampferzeuger dient der Bereitstellung von Wasserdampf für die Brennstoffreformierung bei noch unzureichender Restgasrezirkulation; das Spülgassystem stellt eine inerte oder reduzierende Umgebung der Brennstoffzellenanode beim An- und Abfahren der Anlage sicher und verhindert so eine Reoxidation, die bei Temperaturen oberhalb von 600 °C in Gegenwart von Sauerstoff erfolgen würde (vgl. auch Thorud (2005)); über ein Wärmeauskopplungssystem wird thermische Energie aus dem Abgas der Anlage zur Warmwassererzeugung genutzt und einem Fernwärmenetz zugeführt; das Wechselrichtersystem wandelt die von der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Gleichspannung in eine Wechselspannung und stellt die Anbindung an das Energieversorgungsnetz; die

3. Die untersuchte tubulare Festoxidbrennstoffzelle

Prozessleittechnik dient schließlich der Steuerung, Regelung und Überwachung des Anlagenbetriebs.

Nachdem mit den vorhergehenden Abschnitten ein Überblick über Aufbau und Funktion der Brennstoffzellenanlage vermittelt worden ist, wird im folgenden Kapitel ein thermoelektrochemisches Modell der SOFC-Röhren sowie der Modulkomponenten entwickelt, die die direkte Betriebsumgebung der Brennstoffzellen bilden.

4 Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

4.1 Klassifizierung von Modellen

Brennstoffzellenmodelle lassen sich sowohl hinsichtlich des betrachteten Maßstabs als auch nach ihrer räumlichen und zeitlichen Auflösung klassifizieren: Im ersten Fall wird zwischen Analysen im molekularen Maßstab, auf Elektroden-Ebene, von Einzelzellen, auf Stack-Ebene sowie des Gesamtsystems inklusive Peripheriekomponenten unterschieden.

Eine räumlich aufgelöste Modellierung geht mit einer Diskretisierung der betrachteten Komponente in einer, zwei oder allen drei Raumrichtungen einher (1D-, 2D- bzw. 3D-Modelle). Sie liefert einen Einblick in die räumlich verteilten Prozesse im Innern der Komponente und erlaubt so auch die Betrachtung versagenskritischer Mechanismen, die durch Inhomogenitäten wie z. B. Extrema der Temperatur oder hohe Temperaturgradienten bedingt sind. Nachteilig ist hierbei der mit dem Grad der Diskretisierung deutlich ansteigende numerische Aufwand auf Grund der Vielzahl zu berechnender Variablen.

Modelle ohne räumliche Auflösung werden als nulldimensional (0D) oder makroskopisch bezeichnet: Die Bilanzgleichungen werden dabei ausschließlich für die Systemgrenzen aufgestellt und Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung im Systeminneren im Allgemeinen als homogen verteilt angenommen. Alternativ wird auf eine Betrachtung der physikalischen Prozesse vollständig verzichtet und durch Interpolation experimenteller Daten ein sogenanntes parametrisches Modell erzeugt. In beiden Fällen ist der numerische Aufwand um ein Vielfaches geringer als bei räumlich aufgelösten Modellen. Erkauft wird dieser Vorteil jedoch durch einen beträchtlichen Verlust an Genauigkeit und an Informationen über die systeminternen Vorgänge.

Schließlich wird abhängig von der Eignung für zeitvariante Probleme zwischen stationären und instationären (auch dynamischen) Modellen unterschieden. Die Simulation des transienten Betriebsverhaltens spielt insbesondere bei der Betrachtung versagenskritischer Mechanismen in der Brennstoffzelle eine wichtige Rolle, da die Inhomogenitäten in einem System bei schnellen Transienten wie z. B. Lastwechseln oft besonders stark ausgeprägt sind.

4.2 Literaturüberblick

Seit Veröffentlichung der ersten Modellierungsarbeiten zu Festoxidbrennstoffzellen durch Dunbar (1983) sowie Vayenas und Debenedetti (1983) ist eine Fülle von SOFC-Modellen entwickelt worden, die sich in Aktualität und

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Detailierungsgrad jedoch stark unterscheiden. Dies ist nicht zuletzt auf den beträchtlichen Entwicklungsfortschritt der Brennstoffzellen- und der Computertechnologie in diesem Zeitraum zurückzuführen.

Angesichts der großen Modellvielfalt muss sich ein Literaturüberblick auf eine sinnvolle Auswahl von Arbeiten beschränken. Es werden daher in diesem Abschnitt ausschließlich Modellierungsarbeiten betrachtet, in denen wie in der vorliegenden Arbeit

- das elektrochemische und thermische Verhalten einer SOFC-Zelle oder eines SOFC-Stacks im Vordergrund steht und
- ein räumlich aufgelöster Modellierungsansatz zur Anwendung kommt.

Tabelle 4.1 liefert zunächst in kompakter Form einen Überblick über Arbeiten, die andere als die tubulare Zellgeometrie von Siemens beschreiben, sowie die darin verwendeten Modellierungsansätze. Beispielhaft sind dazu jeweils eine möglichst aktuelle Veröffentlichung sowie besonders relevante Arbeiten älteren Datums aufgeführt.

SOFC-Bauform	Autoren	Modellierungsansatz
Planarzellen mit Kreuzstrom-Gasführung	Karoliussen et al. (1993) Selimovic (2000,2002) Kemm (2006)	2D, stationär 2D, stationär 2D, dynamisch
Planarzellen mit Gegenstrom-Gasführung	Yakabe et al. (2001)	3D, stationär
Planarzellen mit Gleichstrom-Gasführung	Aguiar et al. (2004, 2005) Janardhanan u. Deutschmann (2007)	3D, dynamisch 2D, stationär
Planarzellen mit variablen Gasführungskonzepten	Rechenauer u. Achenbach (1993) Recknagle et al. (2003) Gemmen und Johnson (2005)	3D, dynamisch 3D (CFD), dyn. 1D-2D, dynamisch
IP-SOFC (Rolls-Royce-Konzept)	Costamagna (2004) Magistri et al. (2007)	1D, stationär 1D, stationär
HPD-SOFC (Siemens-Konzept)	Lu et al. (2005, 2006) Iyengar et al. (2006)	3D, stationär 3D (CFD), stationär
Kreisförmige Planarzellen (Hexis-Konzept)	Costamagna u. Honnegger (1998) Bedogni et al. (2007)	2D, stationär 2D (+CFD), stat.
Mikrotubularzellen verschiedener Bauart	Ota (2003) Xue et al. (2005) Nehter (2006)	1D, dynamisch 1D, dynamisch 2D, dynamisch

Tabelle 4.1: SOFC-Modellierungsarbeiten im Überblick

In detaillierterer Form sollen nun im Folgenden Veröffentlichungen behandelt werden, die ebenso wie die vorliegende Arbeit die von Siemens entwickelte,

röhrenförmige SOFC zum Gegenstand haben. Gegliedert nach Arbeitsgruppen werden die jeweiligen Modellierungsmethoden skizziert, Schwerpunkte, Stärken und Schwächen herausgestellt und ausgewählte repräsentative Veröffentlichungen aufgeführt. Auf diese Weise soll ein Eindruck vom Stand der Forschung im Bereich der modellgestützten Analyse dieser SOFC vermittelt und die Einordnung der vorliegenden Arbeit erleichtert werden.

Frühe Arbeiten zur Modellierung tubularer SOFC sind u. a. im Forschungszentrum der Osaka Gas Company durch Hirano et al. (1992), an der Universität von Kyoto durch Kanamura und Takehara (1993), am Georgia Institute of Technology in Atlanta durch Bessette et al. (1995) sowie bei Siemens-Westinghouse in Pittsburgh durch Hall und Colclaser (1999) durchgeführt worden. Diese basieren auf Vorgängergeometrien der heutigen Röhrenzelle, die über einen 1D-Ansatz mit Diskretisierung in Längsrichtung beschrieben worden sind. Die Arbeit von Kanamura und Takehara (1993) sticht hier durch eine zusätzlich radial aufgelöste Betrachtung der MEA und der hierin verteilten Wärmequellen heraus. Das von Hall und Colclaser (1999) entwickelte Modell bildet als erstes auch das instationäre Verhalten der SOFC ab. In allen hier genannten Arbeiten bleiben jedoch wesentliche Spannungsverlust- und Wärmetransportmechanismen in der Zelle noch unberücksichtigt oder werden stark vereinfacht modelliert.

In der Arbeitsgruppe um A. Massardo an der Universität von Genua ist von Magistri et al. (2004a) ein zunächst stationäres, in der Folge auch dynamisches 1D-Modell der tubularen SOFC realisiert worden. Dieses berücksichtigt die direkte interne Reformierung von Methan, vernachlässigt aber den diffusionsbedingten Spannungsverlust. Kritisch zu beurteilen ist jedoch insbesondere, dass die Modellierung des Strahlungswärmeaustauschs als bedeutendstem Wärmetransportmechanismus vereinfachend durch eine willkürliche Vertausendfachung der Wärmeleitfähigkeit aller SOFC-Komponenten ersetzt wird. Dies schränkt die Aussagekraft der berechneten axialen Temperaturprofile stark ein. Auf der Grundlage des 1D-Modells und der damit berechneten Dynamik ist anschließend ein makroskopisches 0D-Modell der SOFC entwickelt worden, das bei der dynamischen Simulation eines SOFC-Gasturbinen-Hybridsystems zum Einsatz kommt (vgl. Magistri et al. (2004b)). Wie aus Magistri et al. (2007) hervorgeht, konzentrieren sich die Forschungsarbeiten mittlerweile nicht mehr auf die Tubularzelle, sondern auf die von Rolls-Royce entwickelte IP-SOFC und ein hierauf basierendes Hybridsystem. Ein ähnliches, jedoch stationäres 1D-Modell der tubularen SOFC ist an der

Universität Mailand von Campanari und Iora (2004) entwickelt worden. Über eine umfangreiche Sensitivitätsanalyse wird hiermit die Auswirkung unterschiedlicher Modellparameter auf die Ergebnisgrößen untersucht. Bemerkenswert ist die Berechnung der Ohm'schen Verluste im Zellinnern über ein Netzwerk Ohm'scher Widerstände. Hervorzuheben ist außerdem die Analyse des konvektiven Wärmeübergangs zwischen Luftstrom und MEA an geschlossenen Zellende mit Hilfe eines kommerziellen CFD-Programms. Die hierüber ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten gehen in das 1D-Modell ein. Allerdings bleiben die Wärmestrahlung und die axiale Wärmeleitung als zwei wesentliche Wärmetransportmechanismen im Modell vollständig unberücksichtigt, was auch in diesem Fall die Aussagekraft der präsentierten Ergebnisse einschränkt. In jüngerer Zeit konzentrieren sich die Arbeiten dieser Arbeitsgruppe auf die Modellierung der von Hexis entwickelten kreisförmigen Planarzelle, siehe z. B. Bedogni et al. (2007).

An der Carnegie Mellon University in Pittsburgh ist von Bharadwaj et al. (2005) ein stationäres 1D-Modell der betrachteten Tubularzelle entwickelt worden. Dieses hebt sich von vergleichbaren Modellen durch eine räumlich aufgelöste Betrachtung der Stromdichteverteilung über den Zellumfang ab. Da die Modellierung jedoch unter der stark vereinfachenden Annahme erfolgt, dass die MEA eine einheitliche Temperatur besitzt, können die berechneten Gas- und Stromdichteverteilungen in Längsrichtung die Verhältnisse in einer realen SOFC nur eingeschränkt wiedergeben. Veröffentlichungen jüngerer Datums von Lu et al. (2005, 2006) zeigen, dass der Schwerpunkt der Modellierungsarbeiten in dieser Arbeitsgruppe mittlerweile auf die von Siemens entwickelten HPD-Zellen verlagert worden ist.

Das bislang umfassendste und am besten fundierte Modell der betrachteten Röhrenzelle ist von der Arbeitsgruppe um O. Bolland an der Norwegian University of Science and Technology (NTNU) in Trondheim entwickelt worden (vgl. u. a. Thorud et al. (2004), Stiller et al. (2005), Stiller (2006)). Es handelt sich dabei um ein quasi-zweidimensionales dynamisches Modell, das zur Simulation eines SOFC-Gasturbinen-Systems und zur Entwicklung hierfür geeigneter Regelstrategien eingesetzt wird. Zusätzlich zur axialen Diskretisierung wird die MEA auch in radialer Richtung räumlich aufgelöst modelliert, so dass u. a. die im Betrieb auftretenden Temperaturgradienten in beiden Raumrichtungen ermittelt werden können. Das Modell umfasst weitgehend die dem heutigen Stand der Forschung nach relevanten Spannungsverlust- und Wärmetransportmechanismen in der Brennstoffzelle; die mit dem Stofftransport

der Reaktanden durch die Zellmembran bedingten Verluste werden allerdings nur teilweise berücksichtigt. Es wird auch der thermische Einfluss von Stackreformern zwischen den Zellbündelreihen einbezogen, der das Temperaturprofil der Zellröhren im realen System stark beeinflusst. Das dynamische Modell der Brennstoffzelle berücksichtigt die thermische Trägheit der SOFC-Materialien ebenso wie die Wärmekapazität der Gasströme und die Massenspeicherwirkung der verschiedenen Gasräume. Die Gültigkeit der mit diesem Modell ermittelten Ergebnisse für ein reales System wird allerdings durch beträchtliche Unsicherheiten bei den Zell- und Reformersabmessungen, eine vergleichsweise grobe Längsdiskretisierung der Zellröhre (s. a. Abschnitt 4.8.1) und unzureichende Validierungsmöglichkeiten (vgl. Abschnitt 4.8.2) stark eingeschränkt.

Einen wichtigen Beitrag zum aktuellen Stand der Forschung bzgl. tubularer SOFC haben schließlich Qi et al. (2005, 2006) an der Universität von Alberta in Edmonton, Canada, erarbeitet. Ihr eindimensionales Modell eines einzelnen Bilanzvolumens der tubularen SOFC berücksichtigt erstmalig das Zusammenspiel aller dynamischen Prozesse im Zellinnern: Neben der Wärmekapazität von Feststoffen und Gasen wird der Einfluss der Diffusionsprozesse in den Elektroden, der Impedanz der Zellkomponenten (auf Grund begrenzter elektrischer Leitfähigkeiten und Doppelschichtkapazitäten), der Strömungsvorgänge in den Gaskanälen sowie der chemischen Reaktionen auf das dynamische Verhalten berücksichtigt. Dabei werden auch in diesem Fall alle relevanten Verlust- und Wärmeübertragungsmechanismen modelliert. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern eine wertvolle Basis für die Entscheidung, welche Prozesse in der Brennstoffzelle dynamisch zu modellieren sind und welche als quasi-stationär angesehen werden dürfen.

4.3 Modellierungsansatz, Schwerpunktsetzung und Annahmen

Zielsetzung bei der Entwicklung eines Modells ist die möglichst exakte Abbildung der realen Verhältnisse mit praktikablem numerischen Aufwand bzw. angemessener Rechenzeit für die Simulation. Die daraus resultierende Hauptaufgabe bei der Modellentwicklung wird treffend von Luyben (1990) zusammengefasst: *”Make as many simplifying assumptions as reasonable without throwing out the baby with the bath water.”* Die Wahl des Modellierungsansatzes muss sich somit in erster Linie am Bestimmungszweck des Modells orientieren, der z. B. in einer Systemanalyse, einer Zelloptimierung, einer Optimierung der Betriebsbedingungen oder dem Entwurf eines geeigneten Reglers bestehen kann.

Das im Folgenden dargelegte thermoelektrochemische Modell der tubularen SOFC soll unter Berücksichtigung der Stoff-, Ladungs- und Wärmetransportprozesse sowie der lokalen Reaktionsumsätze im Zellinnern das Verhalten der Zelle im stationären und instationären Betrieb beschreiben. Für gegebene Betriebsbedingungen sind die Verteilung der Gasspezies, der elektrischen Stromdichte und der Temperatur in der Brennstoffzelle zu ermitteln. Auf Grund der unmittelbaren Auswirkung des Temperaturprofils auf die thermomechanische Belastung der keramischen SOFC-Komponenten liegt der inhaltliche Schwerpunkt auf einer detaillierten Analyse ihres Wärmehaushalts. Bei der Modellentwicklung wird auf die umfangreichen veröffentlichten Modellbeschreibungen zurückgegriffen, die kritisch geprüft, ggf. unter Berücksichtigung der Röhrengometrie verändert und in einzelnen Punkten erweitert werden. Eine Vertiefung gegenüber dem bisherigen Stand der Forschung erfolgt insbesondere durch eine detaillierte Analyse der inhomogen in der MEA verteilten Wärmequellen; diese sind in bisherigen Arbeiten nur unzureichend differenziert behandelt worden, wie von Vandersteen et al. (2004) im Rahmen eines Review-Artikels zum Stand der SOFC-Modellierung hervorgehoben worden ist.

Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden ein quasi-zweidimensionales (2D-) Modell der Brennstoffzellenröhre entwickelt: Die nahezu zylindersymmetrische Zellgeometrie wird in Längsrichtung diskretisiert. Soweit möglich werden die Transportprozesse in radialer und tangentialer Richtung durch funktionale Zusammenhänge anstelle von Differential- bzw. integralen Bilanzgleichungen beschrieben. Zur Modellierung des Wärmehaushalts in der MEA ist diese Vorgehensweise angesichts der inhomogen verteilten Wärmequellen jedoch nicht geeignet. Wie in der Arbeit von Stiller (2006) wird die Elektroden-Elektrolyt-Einheit daher zusätzlich in radialer Richtung diskretisiert, um auch die in dieser Raumrichtung auftretenden Temperaturgradienten fundiert berechnen zu können. Auf diese Weise ist mit begrenztem numerischem Aufwand eine detaillierte Analyse der räumlich verteilten Prozesse in der Brennstoffzelle realisierbar.

Als Diskretisierungsverfahren kommt die Finite-Volumen-Methode (FVM) zum Einsatz, deren Überlegenheit gegenüber der Finite-Elemente-Methode bei der thermoelektrochemischen SOFC-Modellierung von Fiard (1994) gezeigt wurde. Hierbei wird das zu modellierende Gebiet in nicht überlappende Zellen eingeteilt, innerhalb derer eine homogene Verteilung der zu berechnenden Größen angenommen wird. Die zunächst kontinuierlich formulierten Modellgleichungen werden auf die diskreten Knoten des so erhaltenen Rechengitters

angewendet mit dem Ziel, ein lineares Gleichungssystem zu erhalten und dieses numerisch zu lösen. Das im Rahmen dieser Arbeit zur thermoelektrochemischen Modellierung der SOFC verwendete Rechengitter sowie die Zuordnung der zu berechnenden Variablen sind im Anhang A-1.5 dargestellt.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die detaillierte Analyse einer Einzelzelle. Die Verhältnisse in den einzelnen SOFC-Röhren einer realen Anlage wie der SFC200 werden jedoch entscheidend durch die Betriebsumgebung im Brennstoffzellenmodul beeinflusst: So ist bspw. keine realitätsgetreue Ermittlung des Temperaturprofils der SOFC möglich, wenn nicht der beträchtliche, durch Strahlung an die Stackreformer übertragene Wärmestrom berücksichtigt wird; die Brennstoffzusammensetzung und -temperatur bei Eintritt in den Anodengasraum ist abhängig vom dem Modul zugeführten Erdgasmassenstrom, aber auch von der rezirkulierten Brennstoffmenge und den Temperaturverhältnissen in den Stackreformern. Zur Gewährleistung realistischer Simulationsbedingungen für die Einzelzelle ist daher die Modellierung der Betriebsumgebung im Modul unverzichtbar, die eine Verknüpfung von Modul- und Einzelzellgrößen ermöglicht.

Zur Begrenzung des Rechenaufwands sollen im Gegensatz zur Brennstoffzellenröhre die Modulkomponenten lediglich makroskopisch oder eindimensional modelliert werden. Während für die Strahlpumpen, die Vorreformer und den Nachverbrennungsraum ein 0D-Ansatz ausreicht, werden die zwischen den Zellbündelreihen angeordneten Stackreformer und die als Wärmetauscher wirkenden Luftzuführungsrohre durch den Nachverbrennungsraum und den Abgaswärmeübertrager eindimensional räumlich aufgelöst, um den Wärmehaushalt richtig zu beschreiben.

Es werden somit ein hoch aufgelöster Modellierungsansatz für die einzelne Brennstoffzellenröhre und ein deutlich einfacherer Ansatz zur Modellierung des Zellstacks und der Peripheriekomponenten verwendet. Grund für diese bewusste Konzentration auf die Einzelzelle ist, dass die Komplexität des Stacks bzw. des Gesamtsystems von untergeordneter Bedeutung sind, solange – wie angesichts der bisherigen Aussagen in der Literatur im vorliegenden Fall – die primären Versagensmechanismen in der Zellröhre selbst zu vermuten sind.

Abbildung 4.1 gibt einen Überblick über die Eingabegrößen und die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Ausgabegrößen des erweiterten SOFC-Modells. Nicht aufgeführt sind hieraus direkt berechenbare Größen wie die elektrische

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Leistung, der Wirkungsgrad oder der Brennstoffnutzungsgrad von SOFC und Modul. Verzichtet wurde auch auf die Auflistung der darüber hinaus während des Simulationslaufes berechneten Stoffströme und Temperaturen in den übrigen Modulkomponenten.

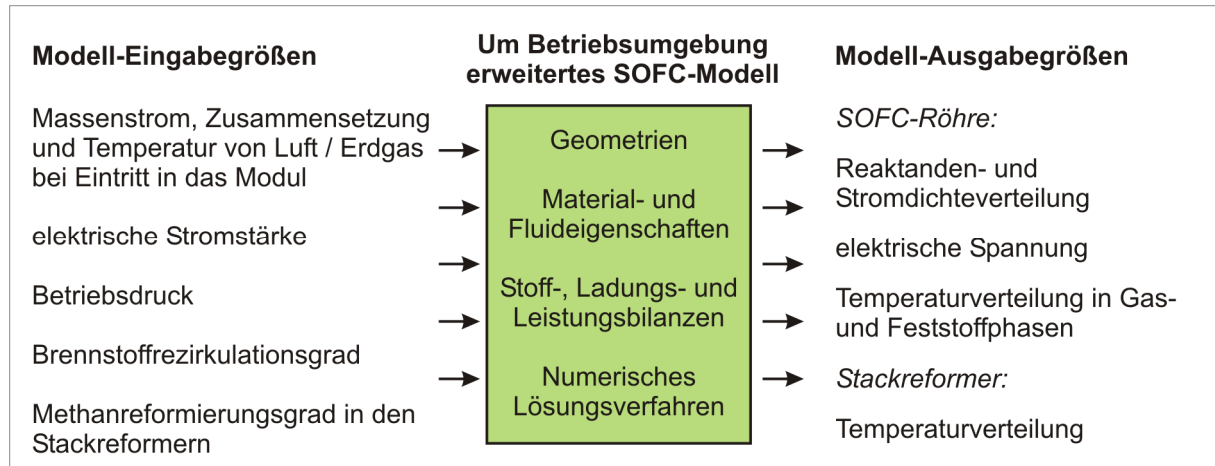


Abb. 4.1: Ein- und Ausgabegrößen des erweiterten SOFC-Modells

Im Folgenden sind die wesentlichen, dem Modell zugrunde liegenden Annahmen zusammengestellt:

Alle am Prozess beteiligten Gase werden unter den in der SOFC herrschenden Bedingungen als ideale Gase betrachtet. Dies ist laut Baehr und Kabelac (2006) bei Drücken < 5 bar eine zulässige und sinnvolle Näherung. Angesichts der hohen Betriebstemperatur der SOFC ist jedoch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazitäten zu berücksichtigen (vgl. Linnemann (2003)). Zudem wird auch die Wärmeleitfähigkeit der Gase temperaturabhängig modelliert, während die Wärmeleitfähigkeit und -kapazität der Feststoffe ebenso wie bspw. in den Arbeiten von Yakabe et al. (2001) und Stiller (2006) als konstant betrachtet wird.

Es liegen voll ausgebildete Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Temperaturprofile in den Gaskanälen vor.

Auf Grund der nahezu zylindersymmetrischen Zellgeometrie wird die homogene Verteilung der Gasspezies, des elektrochemischen Gasumsatzes und der Temperatur in Umfangsrichtung angenommen.

Stofftransport in den Elektroden findet ausschließlich in radialer Richtung statt. Diese Annahme ist angesichts der in radialer Richtung deutlich höheren Partialdruckgradienten gerechtfertigt.

Für alle das Brennstoffzellenmodul betreffenden Berechnungen wird angenommen, dass die thermischen, chemischen und elektrischen Betriebsbedingungen aller Röhrenzellen im Stack übereinstimmen; der zur Reformierung in den Stackreformern benötigte Wärmestrom wird daher allen Zellen in gleichem Maße und jeder Zelle homogen über den Umfang verteilt entzogen. Es werden keine Wärmeverluste an die Umgebung berücksichtigt.

Die Außenseite des Interkonnektors wird angesichts der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Nickel-Verbindungsbleche als Äquipotenzialfläche betrachtet. Der Elektrolyt besitzt ausschließlich ionische, jedoch keine elektronische Leitfähigkeit. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die elektronische Leitfähigkeit von YSZ bei den in der SOFC herrschenden Bedingungen um mindestens vier Größenordnungen unterhalb der ionischen Leitfähigkeit liegt, wie Singhal und Kendall (2003) zeigen.

Der elektrochemische Umsatz von CO an der MEA wird nicht berücksichtigt. Dies ist zulässig, da laut Khaleel et al. (2004) mindestens 98% des Stroms durch die Brennstoffzelle auf den elektrochemischen Umsatz von H₂ zurückzuführen sind.

Die Elektrodenreaktionen laufen innerhalb dünner Schichten an der Grenzfläche von Kathode und Elektrolyt bzw. Elektrolyt und Anode ab. Im Fall der ausschließlich elektronisch leitenden Kathode der tubularen SOFC ist dies klar zutreffend, da nur an der Grenzfläche zum Elektrolyten Dreiphasengrenzen vorliegen können. In der sowohl elektronen- als auch ionenleitenden Ni-YSZ-Anode gilt diese Einschränkung nicht, laut Ackmann et al. (2003) ist die elektrochemische Reaktion jedoch auch anodenseitig auf eine sehr dünne (< 20 µm) Schicht begrenzt.

Die mit der Luft- und Brennstoffströmung verknüpften Druckverluste werden auf Grund ihrer geringen Auswirkung auf die Zellspannung und die Temperaturverhältnisse in der Brennstoffzelle vernachlässigt. Ihre näherungsweise Berechnung ist über Druckverlustkoeffizienten prinzipiell einfach realisierbar. Die in diesem Fall erforderliche Druckberechnung entgegen der Strömungsrichtung (Randbedingung müsste sinnvoller Weise der Umgebungsdruck am Austritt aus dem Modul sein) würde allerdings die Modellkomplexität deutlich erhöhen, was angesichts des geringen Genauigkeitsgewinns nicht zweckmäßig ist.

4.4 Vorüberlegungen zur dynamischen Modellierung

Der numerische Aufwand zur Simulation instationärer Vorgänge hängt maßgeblich davon ab, ob die Dynamik sämtlicher interner Prozesse zu berücksichtigen ist oder ob eine Auswahl von ihnen als quasistationär angesehen werden kann. Eine fundierte Entscheidung ist auf Basis der Ergebnisse von Qi et al. (2005, 2006) zur Dynamik der verschiedenen Teilprozesse in der zu modellierenden Brennstoffzelle möglich:

Demnach liegen die mit der Wärmekapazität der Gase, dem Stofftransport durch die Elektroden, der zellinternen Impedanz, der Gasströmung und den Speichereffekten verknüpften Zeitkonstanten für einen 1 cm langen Abschnitt der Zellröhre unterhalb von 0,1 s; der durch die Wärmekapazität der festen SOFC-Komponenten bedingte Ausgleichsvorgang weist dagegen eine Zeitkonstante von etwa 100 s auf. Der Unterschied von drei Größenordnungen zeigt deutlich, dass sich das Gleichgewicht der elektrischen, chemischen, thermischen (gasseitig) und stofftransportbedingten Ausgleichsvorgänge innerhalb kürzester Zeit einstellt und die genannten Prozesse einer thermischen Zustandsänderung der Feststoffphase nahezu ohne zeitliche Verzögerung folgen. Das dynamische Verhalten der Brennstoffzelle wird daher klar von der thermischen Trägheit der festen SOFC-Materialien dominiert.

Da im Rahmen dieser Arbeit die Temperaturverteilung innerhalb der MEA und ihr zeitlicher Verlauf im Mittelpunkt des Interesses stehen, reicht es aus, wenn bei der dynamischen Modellierung ausschließlich die Wärmekapazität der Feststoffe berücksichtigt wird und alle übrigen Speichereffekte vernachlässigt werden.

4.5 Modellgleichungen zur Simulation einer Einzelzelle

Im Folgenden werden die zur Beschreibung der Brennstoffzelle erforderlichen elektrochemischen, chemischen und thermischen Zusammenhänge erläutert und durch Gleichungen ausgedrückt. Diese sind für das stationäre und das instationäre SOFC-Modell weitestgehend identisch, so dass eine getrennte Betrachtung der beiden Modelle erst bei der anschließenden Darstellung der Lösungsverfahren erforderlich wird.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen beschränken sich die folgenden Abschnitte auf eine Erläuterung der modellierten Prozesse und der sie beschreibenden Grundgleichungen, auf die zur Implementierung in einem Finite-Volumen-Modell erforderliche Diskretisierung der Gleichungen wird dabei verzichtet. Eine Zusammenstellung der Stoff- und Leistungsbilanzen in

diskretisierter Form findet sich im Anhang A-1.5. Die Werte sämtlicher Modellparameter sind im Anhang A-2 aufgeführt.

4.5.1 Elektrische Spannung und Verlustmechanismen

Die im reversiblen Idealfall zwischen den Elektroden einer Brennstoffzelle abgreifbare Spannung ergibt sich direkt aus der molaren freien Reaktionsenthalpie der O₂-H₂-Reaktion:

$$U_0 = -\frac{\Delta_R G}{2F} \quad (4.1)$$

Sie wird als Nernst-Spannung bezeichnet. Ihre Berechnung kann mit Hilfe von Gl. 2.4 aus der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und der molaren Reaktionsentropie $\Delta_R S$ erfolgen. Dabei ist die Abhängigkeit der thermodynamischen Größen von Temperatur und Partialdruck der involvierten Gasspezies zu berücksichtigen, die in Anhang A-1.1 dargestellt ist.

Mit Hilfe der Gln. 2.4 und 4.1 lässt sich somit die Nernst-Spannung der Brennstoffzelle als Funktion der Temperatur T und der Gaspartialdrücke p_i bzw. Molanteile x_i ermitteln:

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{-\Delta_R G(T, p_i)}{2F} = -\frac{\Delta_R G^0(T)}{2F} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{p_0}}{p_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \\ &= -\frac{\Delta_R G^0(T)}{2F} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{p_0}}{x_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{x_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{ca}}}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Sie steigt mit den Partialdrücken der Edukte H₂ und O₂ und nimmt mit zunehmendem Wasserdampfgehalt des Anodengases sowie mit steigender Temperatur ab. Die freie Reaktionsenthalpie der betrachteten Reaktion besitzt einen negativen Wert, so dass der erste Term in Gl. 4.2 einen positiven Betrag annimmt.

Die Spannung einer realen Brennstoffzelle wird bei Stromfluss auf Grund der verschiedenen irreversiblen Verlustmechanismen in der Zelle, die zur Reduzierung der elektrischen Leistung und zusätzlicher Wärmefreisetzung führen, immer unterhalb der Nernst-Spannung bleiben. Die sich ergebende Differenz zwischen der im stromlosen Fall vorliegenden Leerlaufspannung und der Arbeitsspannung wird gemäß Hamann und Vielstich (1998) in der Elektrochemie üblicherweise als Überspannung bezeichnet (engl. *overpotential*, *polarization*).

Abbildung 4.2 zeigt den prinzipiellen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie einer SOFC. Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden, die jeweils von einem Verlustmechanismus dominiert werden:

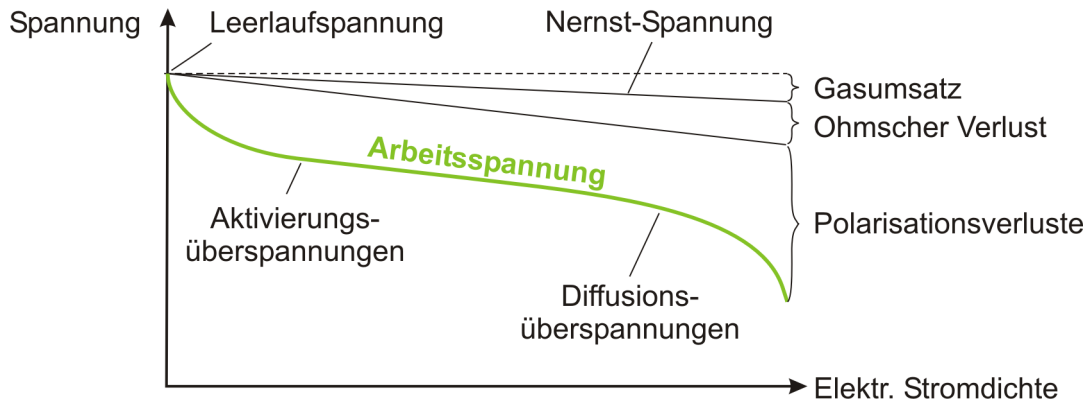


Abb. 4.2: Kennlinie einer oxidkeramischen Brennstoffzelle

Bei geringen Stromdichten ist zunächst ein starker Abfall der Zellspannung zu beobachten. In diesem Bereich wird das Verhalten der Brennstoffzelle vorwiegend durch die Kinetik der Elektrodenreaktionen bestimmt, die daraus resultierenden Durchtrittsüberspannungen stellen hier den größten Anteil an den Spannungsverlusten dar. Im linearen Teil der Kennlinie dominieren die Ohm'schen Verluste, die aus der endlichen Leitfähigkeit von Elektrolyt, Elektroden und Interkonnektor resultieren. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte nimmt die Arbeitsspannung schließlich rapide ab. In diesem Bereich stellt die Hemmung des Stofftransports zu den Reaktionszentren den limitierenden Faktor dar, die mittels der Diffusionsüberspannungen beschrieben wird.

Wird die Brennstoffzelle nicht mit hohem Brennstoff- und Luftüberschuss betrieben, ist die mittlere Nernst-Spannung selbst eine Funktion des elektrischen Stroms bzw. der mittleren elektrischen Stromdichte, da der Gasumsatz entlang der SOFC eine Abnahme von p_{O_2} und p_{H_2} sowie eine Zunahme von p_{H_2O} in Strömungsrichtung bewirkt. Dies zieht gemäß Gl. 4.2 ein Absinken der Nernst-Spannung nach sich und führt dazu, dass diese bei Stromfluss von der Leerlaufspannung abweicht.

Die Arbeitsspannung U_{cell} der SOFC lässt sich somit als Differenz aus der Nernst-Spannung und den Diffusionsüberspannungen η_{conc} (engl. *concentration polarizations*), den Durchtrittsüberspannungen η_{act} (engl. *activation polarizations*) sowie dem Ohm'schen Spannungsabfall η_{Ω} ausdrücken:

$$U_{\text{cell}} = U_0 - \eta_{\text{conc}}^{\text{ca}} - \eta_{\text{conc}}^{\text{an}} - \eta_{\text{act}}^{\text{ca}} - \eta_{\text{act}}^{\text{an}} - \eta_{\Omega} \quad (4.3)$$

Ihre physikalischen Hintergründe werden zusammen mit den beschreibenden Gleichungen in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.5.1.1 Diffusionsüberspannungen

Der Stofftransport der gasförmigen Reaktanden vom Gaskanal zur Dreiphasengrenze durch die porösen Elektroden hindurch ist mit einem Konzentrationsgradienten verknüpft: Je höher die elektrische Stromdichte durch die MEA, desto stärker weichen die Partialdrücke an den Reaktionszentren von denen in den Gaskanälen ab. Dies zieht gemäß Gl. A.3 (Anhang A-1.1) einen Anstieg der Reaktionsentropie und damit eine Absenkung der freien Reaktionsenthalpie nach sich. Bei Einsetzen der Gaspartialdrücke p_i^{TPB} an den Dreiphasengrenzen resultiert aus der Nernst-Gleichung (Gl. 4.2) eine Reduktion der Zellspannung gemäß

$$U = -\frac{\Delta_R G^0(T)}{2F} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{TPB}} \cdot \sqrt{p_0}}{p_{\text{H}_2}^{\text{TPB}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{TPB}}}} \quad (4.4)$$

Sie unterscheidet sich von der reversiblen, mit den in den Gaskanälen vorliegenden Partialdrücken p_i^b (b' : *bulk flow*) berechneten Nernst-Spannung im stromlosen Fall um die irreversiblen kathodischen und anodischen Diffusionsverluste $\eta_{\text{conc}}^{\text{ca}}$ und $\eta_{\text{conc}}^{\text{an}}$. Ihre Berechnungsgleichung folgt aus einer einfachen mathematischen Umformung:

$$\begin{aligned} U &= \underbrace{-\frac{\Delta_R G^0(T)}{2F} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^b \cdot \sqrt{p_0}}{p_{\text{H}_2}^b \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}^b}}}_{U_0(T, p_i^b)} - \underbrace{\frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{\text{O}_2}^b}{p_{\text{O}_2}^{\text{TPB}}}}_{\eta_{\text{conc}}^{\text{ca}}} - \underbrace{\frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{TPB}} \cdot p_{\text{H}_2}^b}{p_{\text{H}_2\text{O}}^b \cdot p_{\text{H}_2}^{\text{TPB}}}}_{\eta_{\text{conc}}^{\text{an}}} \quad (4.5) \\ &= U_0(T, p_i^b) - \eta_{\text{conc}}^{\text{ca}} - \eta_{\text{conc}}^{\text{an}} \end{aligned}$$

Bei der Berechnung der Diffusionsverluste werden in der vorliegenden Arbeit sowohl die Diffusionshemmung in den Gaskanälen als auch der diffusive und advective Transport durch die porösen Elektroden berücksichtigt. Die Diffusionshemmung auf Grund der Konzentrationsgrenzschicht im Gaskanal wird in einer Vielzahl von SOFC-Modellen vernachlässigt, stellt jedoch insbesondere bei geringer Elektrodendicke oft einen höheren Diffusionswiderstand als die Elektrode selbst dar.

Bei den in der betrachteten SOFC vorliegenden, gegenüber der Hauptströmungsrichtung niedrigen Stofftransportraten in radialer Richtung ist die Verzerrung des Geschwindigkeitsprofils durch den Stoffübergang vernachlässigbar, und es kann die Analogie zwischen Wärme- und diffusivem Stofftransport ausgenutzt werden, die in Abb. 4.3 veranschaulicht wird. Unter der vereinfachenden Annahme entkoppelter Transportprozesse wird der radial gerichtete Stofftransport in den Gaskanälen durch die Gleichung

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

$$\dot{N}_i - x_{i,W} \cdot \sum_j \dot{N}_j = k_i \cdot (x_{i,F} - x_{i,W}) \quad (4.6)$$

beschrieben, die – analog zum Newton'schen Gesetz im Fall konvektiven Wärmeübergangs (siehe Abschnitt 4.5.5.2) – die molare Stoffstromdichte \dot{N}_i der Gaskomponente i in radialer Richtung mit der Gaskonzentration in der Strömung ($_{,F}$) und an der Elektrodenoberfläche ($_{,W}$) in Beziehung setzt.

Eine detaillierte Ableitung der Analogiebeziehungen aus den zu Grunde liegenden Differentialgleichungen findet sich in Incropera und DeWitt (1996) und Bird et al. (2002). Sie führt auf den Zusammenhang

$$\frac{Nu}{Pr^n} = \frac{Sh}{Sc^n} \quad (4.7)$$

mit $n = 1/3$ zwischen der den Wärmetransport charakterisierenden Nusselt- bzw. Prandtl-Zahl und der den Stofftransport beschreibenden Sherwood- bzw. Schmidt-Zahl. Mit Hilfe von Gl. 4.7 lassen sich die Stoffübergangskoeffizienten k_i zu

$$k_i = \left(\frac{D_{i,j} \cdot p}{R \cdot T} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{d_h} \cdot Nu \quad (4.8)$$

bestimmen. Der Stoffübergangskoeffizient für die Spezies i ist abhängig vom molekularen Diffusionskoeffizienten der Komponente im Gasgemisch, von der Nusselt-Zahl, die im Zuge der SOFC-Modellierung auch zur Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs benötigt wird, sowie der Wärmeleitfähigkeit λ , dem Druck p , der Temperatur T und der molaren Wärmekapazität c_p des Gasgemisches.

Die in diesem Zusammenhang zu verwendende Nu-Zahl auf der Kathodenseite stimmt allerdings nicht mit der den Wärmeübergang beschreibenden Nu-Zahl überein, da Wärmeübergang an der Innen- und der Außenwand des

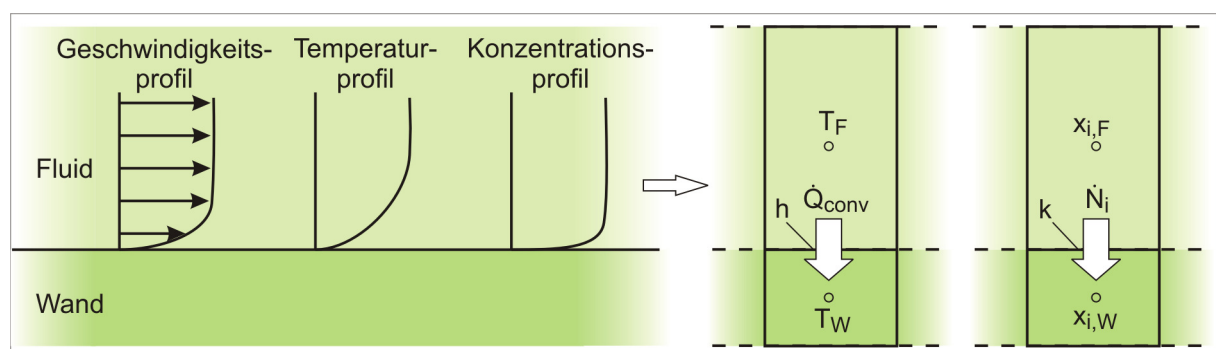


Abb. 4.3: Analogie von Wärme- und Stofftransport an einer Wand

ringförmigen Luftkanals auftritt, Stofftransport dagegen nur zur Außenwand. Als Nu-Zahlen werden die arithmetischen Mittelwerte der für die Grenzfälle konstanter Wandtemperatur und konstanten Wärmestroms an der Wand tabellierten Nu-Zahlen verwendet.

Der Stofftransport durch die porösen Elektroden wird in einem Großteil der vorliegenden Arbeiten über SOFC unter der vereinfachenden Annahme homogener Druckverteilung modelliert. Wie Ackmann (2003) zeigt, ist jedoch auch der advective Transport auf Grund eines Druckgradienten von Bedeutung und sollte daher berücksichtigt werden. Eine übersichtliche Analyse des Gastransports durch poröse Materialien findet sich darüber hinaus in einer Arbeit von Webb und Pruess (2003), in der die zwei gängigsten Modellierungsansätze für gekoppelte Diffusions-Advektions-Prozesse in porösen Materialien untersucht und miteinander verglichen werden: das aus einer linearen Addition eines Advektionsterms aus dem Darcy'schen Gesetz und eines Diffusionsterms aus dem Fick'schen Gesetz hervorgegangene *"Advective-Diffusive Model"* (ADM) und das auf der kinetischen Gastheorie beruhende *"Dusty Gas Model"* (DGM), welches das poröse Medium als im Raum fixierte große Moleküle (engl. *dust*) einbindet. Laut Angabe der Autoren haben Untersuchungen gezeigt, dass die mit dem DGM ermittelten Ergebnisse sehr viel besser experimentell bestätigt werden als die Ergebnisse des ADM. Die Beschreibung des Stofftransports durch die Elektroden erfolgt daher in der vorliegenden Arbeit auf Basis des DGM.

Diffusion und Advektion in den porösen Elektroden werden im Rahmen des DGM durch die Gleichung

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j \dot{N}_j - x_i \dot{N}_i}{D_{i,j}^{\text{eff}}} - \frac{\dot{N}_i}{D_{i,K}^{\text{eff}}} = \frac{p \cdot \nabla x_i}{RT} + \left(1 + \frac{k_0 \cdot p}{D_{i,K} \cdot \mu} \right) \cdot \frac{x_i \cdot \nabla p}{RT} \quad (4.9)$$

beschrieben. Hierin geben D_i die Diffusionskoeffizienten, k_0 die intrinsische Permeabilität der Elektroden und μ die dynamische Viskosität des Gasgemischs an. Der erste Term von Gl. 4.9 entstammt den Stefan-Maxwell-Gleichungen zur Diffusion in Mehrstoffgemischen und erfasst die Wechselwirkung der Gasmoleküle untereinander. Über den zweiten Term wird zusätzlich die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit den Porenwänden, die so genannte Knudsen-Diffusion, berücksichtigt. Die auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Gradienten der Molenbrüche und des Drucks stellen die Triebkräfte des diffusiven und advektiven Stofftransportes dar.

Die Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ (in m^2/s), die die molekulare Diffusion in einem binären Gasgemisch beschreiben, können mit Hilfe der Chapman-Enskog-Gleichung

$$D_{i,j} = 1,8345 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{p \cdot \sigma_{D,ij}^2 \cdot \Omega_D} \quad (4.10)$$

ermittelt werden, mit der Molmasse M_i der Gaskomponente i in der atomaren Masseneinheit u sowie dem Stoßquerschnitt $\sigma_{D,ij}$ und dem Kollisionsintegral Ω_D , die Reid et al. (1987) bzw. Bird et al. (2002) zu entnehmen sind. Die Diffusionskoeffizienten der Knudsen-Diffusion $D_{i,K}$ ergeben sich unter Verwendung des effektiven Porenradius der porösen Elektroden r_p zu

$$D_{i,K} = \frac{2}{3} r_p \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

Zur Berücksichtigung der begrenzten Porosität ε sowie der Tortuosität τ (auch Labyrinthfaktor genannt, Verhältnisquadrat aus mittlerer effektiver Strömungslänge und Dicke einer porösen Schicht) der Elektroden werden in Gl. 4.9 effektive Diffusionskoeffizienten verwendet:

$$D_{i,j}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{i,j} \quad \text{und} \quad D_{i,K}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{i,K} \quad (4.12)$$

Die radiale Variation der Diffusionskoeffizienten in den Elektroden ist marginal. Zur Begrenzung des Rechenaufwands werden daher im Rahmen des hier beschriebenen Modells unter Ausnutzung sinnvoller numerischer Vereinfachungen resultierende Diffusionskoeffizienten aus der lokalen Gaszusammensetzung im Gaskanal berechnet, die als konstant über der Dicke der jeweiligen Elektrode betrachtet werden.

4.5.1.2 Durchtrittsüberspannungen

Der ebenfalls irreversible Verlustmechanismus der Durchtrittsverluste ist bedingt durch die begrenzte Reaktionskinetik an den Dreiphasengrenzen bzw. die Hemmung des Ladungsdurchtritts an den Elektroden. Eine umfassende Erläuterung der zugrunde liegenden elektrochemischen Vorgänge und untenstehenden Gleichungen geben Hamann und Vielstich (1987).

Der Zusammenhang zwischen den kathodischen und anodischen Durchtrittsüberspannungen $\eta_{\text{act}}^{\text{ca}}$ und $\eta_{\text{act}}^{\text{an}}$ und der lokalen elektrischen Stromdichte wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

$$j = j_0^{\text{an,ca}} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} \cdot \eta_{\text{act}}^{\text{an,ca}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{RT} \cdot \eta_{\text{act}}^{\text{an,ca}}\right) \right] \quad (4.13)$$

Hierin bezeichnet $j_0^{\text{an,ca}}$ die anoden- bzw. kathodenseitige Austauschstromdichte, n die Elektrodenreaktionswertigkeit (Anzahl der pro Formelumsatz transportierten Elektronen) und α den sogenannten Durchtrittsfaktor. Laut Selimovic (2002) gilt für Brennstoffzellen in guter Näherung $\alpha \approx 0,5$.

Während im Bereich kleiner Durchtrittsüberspannungen so ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Gesamtstromdichte und Durchtrittsüberspannung gilt, der die Definition eines flächenspezifischen Durchtrittswiderstandes rechtfertigen würde, hängt im Bereich höherer Durchtrittsüberspannungen η_{act} näherungsweise logarithmisch von der Gesamtstromdichte ab. Für einen Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,5$ lässt sich Gl. 4.13 in die explizite Form

$$\eta_{\text{act}}^{\text{an,ca}} = \frac{2RT}{n \cdot F} \cdot \text{arsinh}\left(\frac{j}{2j_0^{\text{an,ca}}}\right) \quad (4.14)$$

bringen, so dass die Verwendung einer linearen oder logarithmischen Approximation umgangen werden kann.

Der kompakteren Darstellbarkeit wegen ist für die obigen Gleichungen die allgemeine Formulierung mit der elektrischen Stromdichte j gewählt worden. Bei der Modellimplementierung ist jedoch zu beachten, dass sich anders als in planaren SOFC in der betrachteten Röhrenzelle die elektrischen Stromdichten an der kathodischen und der anodischen Dreiphasengrenze auf Grund der verschiedenen Radien geringfügig voneinander unterscheiden. Da beide Grenzflächen vom gleichen Gesamtstrom durchflossen werden, stehen die zugehörigen Stromdichten über

$$j(r_{\text{ce}}) \cdot r_{\text{ce}} = j(r_{\text{ea}}) \cdot r_{\text{ea}} \quad (4.15)$$

in Beziehung.

Die an Anode und Kathode auftretenden Austauschstromdichten j_0 sowie ihre Abhängigkeit von den Gaspartialdrücken und der Temperatur werden durch den von Rechenauer und Achenbach (1993) angegebenen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$j_0^{\text{ca}} = \gamma_{\text{ca}} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}\right)^{0.25} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{A,ca}}}{RT}\right) \quad (4.16)$$

$$j_0^{\text{an}} = \gamma_{\text{an}} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0} \right)^{0,25} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{A,an}}}{RT} \right) \quad (4.17)$$

Eine Regressionsanalyse der für die Anode vorliegenden, von Huang (2006) experimentell bestimmten Durchtrittsverluste auf Basis dieser Gleichungen bestätigt, dass der Arrhenius-Ansatz die realen Verhältnisse gut wiedergibt.

4.5.1.3 Ohm'sche Spannungsverluste

Die begrenzte Elektronen- bzw. Ionenleitfähigkeit der stromführenden Zellkomponenten führt zu einer weiteren irreversiblen Reduzierung der elektrischen Nutzleistung. Unter der Annahme, dass der Ladungstransport im Elektrolyten und im Interkonnektor ausschließlich in radialer Richtung und in den Elektroden in guter Näherung nur in Umfangsrichtung erfolgt, lassen sich die Ohm'schen Spannungsverluste der SOFC-Komponenten analytisch ausdrücken:

$$\text{Elektrolyt:} \quad \eta_{\Omega,\text{el}} = \frac{j \cdot r_{\text{ea}}}{\sigma_{\text{el}}} \cdot \ln\left(\frac{r_{\text{ea}}}{r_{\text{ce}}} \right) \quad (4.18)$$

$$\text{Interkonnektor r:} \quad \eta_{\Omega,\text{ic}} = 2\pi \cdot f \cdot \frac{j \cdot r_{\text{ea}}}{\varphi_{\text{ic}} \cdot \sigma_{\text{ic}}} \cdot \ln\left(\frac{r_{\text{ic}}}{r_{\text{ce}}} \right) \quad (4.19)$$

$$\text{Kathode:} \quad \eta_{\Omega,\text{ca}} = (\pi \cdot f)^2 \cdot \frac{j \cdot r_{\text{ea}}}{2 \cdot \sigma_{\text{ca}} \cdot \ln\left(\frac{r_{\text{ce}}}{r_{\text{c}}} \right)} \quad (4.20)$$

$$\text{Anode:} \quad \eta_{\Omega,\text{an}} = (\pi \cdot f)^2 \cdot \frac{j \cdot r_{\text{ea}}}{2 \cdot \sigma_{\text{an}} \cdot \ln\left(\frac{r_{\text{a}}}{r_{\text{ea}}} \right)} \quad (4.21)$$

Hierin bezeichnet σ_i die elektrische Leitfähigkeit der Zellkomponente i und φ_{ic} die Ausdehnung des Interkonnektorstreifens in Umfangsrichtung in Radiant. Der Faktor f berücksichtigt die Tatsache, dass auf Grund der Breite des Interkonnektorstreifens nur ein Teil des Gesamtumfangs (der Anteil f) elektrochemisch aktiv ist. Die elektrische Stromdichte j ist, soweit nicht anders angegeben, hier und im Folgenden stets auf den Radius der Elektrolyt-Anodengrenzfläche r_{ea} bezogen.

Der Spannungsabfall der zur elektrischen Verbindung benachbarter Zellen verwendeten Nickelblechstreifen (vgl. Abb. 3.5; bei homogenen Verhältnissen im Stack führen nur die Kontaktstreifen seriell verschalteter Zellen einen elektrischen Strom) lässt sich aus ihrer Länge und ihrem leitenden Querschnitt abschätzen. Der durch die Nickelverbinder hervorgerufene Ohm'sche

Spannungsverlust liegt jedoch um zwei bis drei Größenordnungen unterhalb dessen der übrigen Zellkomponenten und ist damit vernachlässigbar.

4.5.2 Stoffbilanzen

Die der Brennstoffzellenkathode zugeführte Luft kann in guter Näherung als Gemisch aus 21 mol% O₂ und 79 mol% N₂ beschrieben werden. Der in den Anodengasraum der betrachteten SOFC eintretende Brennstoffstrom besteht aus den Gasen H₂, H₂O, CO, CO₂ sowie N₂ und enthält im Fall unvollständiger Reformierung im Stackreformer zusätzlich CH₄. Seine Zusammensetzung ist abhängig von der des Erdgases sowie von der rezirkulierten Brennstoffmenge und der Stackreformertemperatur im SOFC-Modul.

Die Stoffbilanz für die Gaskomponente *i* im Bilanzvolumen lautet in allgemeiner Form (vgl. Emig und Klemm (2005))

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{in} \dot{n}_i - \sum_{out} \dot{n}_i + \Delta \dot{n}_i, \quad (4.22)$$

d.h. die Änderung der Stoffmenge *n_i* im Bilanzraum entspricht der Differenz der ein- und austretenden Molenströme \dot{n}_i erhöht um die durch chemische Reaktionen im Bilanzraum pro Zeiteinheit gebildete Stoffmenge $\Delta \dot{n}_i$.

Im vorliegenden Fall bleiben Speichereffekte aus den in Abschnitt 4.4 erläuterten Gründen unberücksichtigt. Der Term $\Delta \dot{n}$ umfasst in der SOFC die auf Grund der elektrochemischen Reaktion gebildete (bzw. verbrauchte) Stoffmenge $\Delta \dot{n}_{reac}$ und die Umsätze durch Reformierungs- und Shiftreaktion $\Delta \dot{n}_{Ref}$ und $\Delta \dot{n}_{Shift}$. Gl. 4.22 vereinfacht sich damit zu

$$\sum_{in} \dot{n}_i - \sum_{out} \dot{n}_i + \Delta \dot{n}_{i,react} + \Delta \dot{n}_{i,Ref} + \Delta \dot{n}_{i,Shift} = 0. \quad (4.23)$$

Die folgenden Abschnitte widmen sich der Berechnung der elektrochemisch bzw. chemisch bedingten Reaktionsumsätze. Die resultierenden Stoffbilanzen für alle Gaskomponenten sind in Anhang A-1.5.2 zusammengefasst.

4.5.2.1 Elektrochemisch bedingter Gasumsatz

Der durch die O₂-H₂-Reaktion verursachte Gasumsatz an den kathodischen und anodischen Dreiphasengrenzen ergibt sich in Abhängigkeit von der lokalen Stromdichte aus dem Faraday'schen Gesetz: Der in einem Bilanzvolumen der Länge Δz an der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche erfolgende O₂-Umsatz berechnet sich demgemäß zu

$$\Delta \dot{n}_{O_2,react} = - \frac{j \cdot 2\pi r_{ea} \cdot \Delta z \cdot f}{4F}, \quad (4.24)$$

für den H₂-Umsatz an der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche gilt analog:

$$\Delta \dot{n}_{\text{H}_2, \text{reac}} = -\Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{reac}} = -\frac{j \cdot 2\pi r_{\text{ea}} \cdot \Delta z \cdot f}{2F} \quad (4.25)$$

In allen übrigen Bilanzvolumina der SOFC tritt kein elektrochemisch bedingter Gasumsatz auf.

4.5.2.2 Methanreformierung und Shiftreaktion

Sowohl die direkte als auch die indirekte interne Methanreformierung (vgl. Abschnitt 3.3.2) besitzt auf Grund des damit verbundenen Wärmeentzugs starken Einfluss auf den Wärmehaushalt der Brennstoffzelle. Ihre Berücksichtigung ist daher zur realitätsgetreuen Abbildung der Temperaturverhältnisse in der SOFC unverzichtbar.

Die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion



gibt das Verhältnis der Aktivitäten a_i der Reaktionsprodukte und -edukte an (vgl. Atkins und de Paula (2006)):

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (4.27)$$

Die Aktivität einer Gaskomponente entspricht im Fall idealer Gase dem Quotienten aus Partialdruck p_i und Standarddruck p_0 , so dass sich die Gleichgewichtskonstante der Reformierungsreaktion (vgl. Gl. 3.2) durch

$$K_{\text{Ref}} = \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_0^2} \quad (4.28)$$

und die der begleitenden Shiftreaktion (vgl. Gl. 3.3) durch

$$K_{\text{Shift}} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.29)$$

ausdrücken lässt.

Der Wert der Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion ist temperaturabhängig und berechnet sich aus der zugehörigen freien Standardreaktionsenthalpie über

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right). \quad (4.30)$$

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

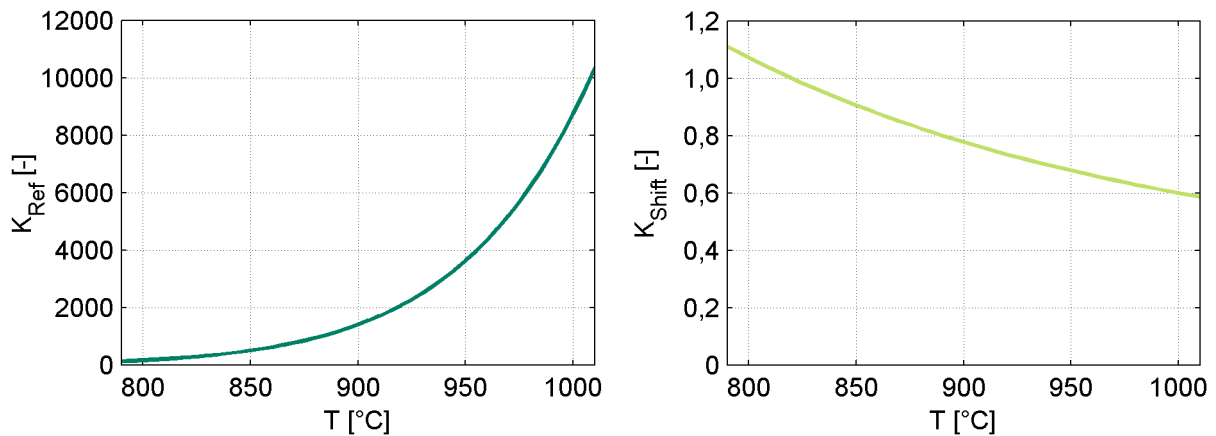


Abb. 4.4: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von Reformierungs- (a) und Shiftreaktion (b)

Abbildung 4.4 zeigt die Verläufe der Gleichgewichtskonstanten K_{Ref} und K_{Shift} über der Temperatur. Da im Betriebstemperaturbereich der SOFC das chemische Gleichgewicht der Reformierungsreaktion weit auf Seiten der Reaktionsprodukte liegt ($K_{\text{Ref}} \gg 1$), wird das im Brenngas enthaltene Methan nahezu restlos umgesetzt. Demgegenüber nimmt K_{Shift} in diesem Temperaturbereich Werte nahe Eins an, so dass die Shiftreaktion abhängig von den lokalen Bedingungen teils in Vorwärts-, teils in Rückwärtsrichtung ablaufen wird.

Die Kinetik der Reformierungsreaktion ist abhängig von der lokalen Temperatur und den Partialdrücken der Reaktanden. Sie lässt sich gemäß Leinfelder (2004) mit dem folgenden Ansatz beschreiben, in dem der Vorfaktor k_{Ref} und die Aktivierungsenergie $E_{A,\text{Ref}}$ experimentell zu bestimmende Parameter sind:

$$\Delta \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Ref}} = k_{\text{Ref}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{Ref}}}{RT}\right) \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_0^2} \cdot \frac{1}{K_{\text{Ref}}}\right). \quad (4.31)$$

Die Reaktionsrate $\Delta \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Ref}}$ (in mol/s) ist somit bei hohen Temperaturen und großer Abweichung vom chemischen Gleichgewicht K_{Ref} am höchsten, während sie bei Erreichen des Gleichgewichts erwartungsgemäß zu Null wird.

Bezüglich der Kinetik der Shiftreaktion finden sich in der Literatur widersprüchliche Aussagen: Während laut Rostrup-Nielsen (1984) im interessierenden Temperaturbereich die Reaktionsgeschwindigkeit der Shiftreaktion die der Reformierungsreaktion deutlich übersteigt, legen die Ergebnisse von Leinfelder (2004) eine langsamere Kinetik der Shiftreaktion nahe. Im Rahmen dieser Arbeit wird entsprechend der in SOFC-Modellierungsarbeiten üblichen Vorgehensweise auf Basis der Ergebnisse von Rostrup-Nielsen (1984) die Shiftreaktion als im Gleichgewicht befindlich angenommen. Der durch die Shiftreaktion bedingte lokale Reaktionsumsatz $\Delta \dot{n}_{\text{Shift}}$ (in mol/s) wird daher in jeder

Rechenzelle so bestimmt, dass nach Ablauf der elektrochemischen Reaktion und der Reformierungsreaktion die Gasspezies H_2 , H_2O , CO und CO_2 im Shift-Gleichgewicht vorliegen und somit Gl. 4.29 erfüllen.

4.5.3 Leistungsbilanzen

Die Leistungsbilanzierung erfolgt durch Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für offene Systeme auf jedes finite Volumen. In allgemeingültiger Form lautet dieser (vgl. Baehr und Kabelac (2006)):

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + P + \sum_{in} \dot{m} \cdot \left(h + \frac{u^2}{2} + g \cdot z \right) - \sum_{out} \dot{m} \cdot \left(h + \frac{u^2}{2} + g \cdot z \right) \quad (4.32)$$

Hierin bezeichnet E den Energieinhalt des Bilanzvolumens, \dot{Q} den resultierenden, in das Bilanzvolumen hinein gerichteten Wärmestrom und P die resultierende zugeführte mechanische und elektrische Leistung. Die Klammerterme beschreiben die mit einem Fluidstrom in das bzw. aus dem Bilanzvolumen tretenden Energieströme, die sich aus der Enthalpie, der kinetischen und der potenziellen Energie des Stoffstroms zusammensetzen.

Wie sich anhand überschlägiger Rechnungen zeigen lässt, sind die Änderungen der kinetischen und der potenziellen Energie gegenüber den Enthalpieänderungen vernachlässigbar gering, so dass die zugehörigen Terme entfallen können. Die Bedeutung von P beschränkt sich im Fall der SOFC auf die elektrische Leistung, die der Zelle entzogen wird und damit einen negativen Wert annehmen wird. Für das hier vorgestellte Modell vereinfacht sich die Leistungsbilanz damit bei Verwendung molarer statt massenspezifischer Größen zu

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + P + \sum_{in} (\dot{n}_i \cdot H_i) - \sum_{out} (\dot{n}_i \cdot H_i), \quad (4.33)$$

im Fall des stationären SOFC-Modells wird darüber hinaus die zeitliche Ableitung der Energie im Bilanzvolumen zu Null. Ferner ist zu beachten, dass auch die übrigen, in Gl. 4.33 auftretenden Terme nicht notwendigerweise von Null verschieden sein müssen. Ihre Implementierung ergibt sich aus der Lage des jeweils betrachteten Bilanzvolumens. So wird die elektrische Leistung

$$P = U_{cell} \cdot I_{FV} = U_{cell} \cdot j \cdot 2\pi r_{ea} \cdot \Delta z \cdot f \quad (4.34)$$

nur den Bilanzvolumina an der anodischen Dreiphasengrenze entzogen und nimmt in allen übrigen Bereichen den Wert Null an; in der Wand des Luftzuführungsrohrs findet hingegen keinerlei Stofftransport statt, so dass dort der stoffgebundene Enthalpietransport entfällt.

Im Fall der dynamisch modellierten Feststoffe lässt sich die Energieänderung im Bilanzvolumen durch seine (wiederum von der Dichte ρ , der Porosität ε und der spezifischen Wärmekapazität c abhängigen) Wärmekapazität C_{FV} und die zeitliche Ableitung der Temperatur ausdrücken:

$$\frac{dE}{dt} = C_{FV} \cdot \frac{dT}{dt} = (\rho_{\text{comp}} \cdot V_{FV} \cdot \varepsilon_{\text{comp}} \cdot c_{\text{comp}}) \cdot \frac{dT}{dt} \quad (4.35)$$

Der Term \dot{Q} in Gl. 4.33 umfasst einerseits die über die Grenzen des Bilanzvolumens transportierten Wärmeströme. Darüber hinaus sind in ihm die Wärmefreisetzungsraten auf Grund von Wärmequellen oder -senken im Bilanzvolumen zusammengefasst. Zu beachten ist, dass durch die Verwendung von Bildungsenthalpien in Gl. 4.33 der Reaktionswärmeeintrag durch chemische Reaktionen bereits berücksichtigt wird und daher nicht in \dot{Q} eingeht.

Da der Ermittlung des Temperaturprofils in der SOFC im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zukommt, sind die folgenden Abschnitte einer detaillierten Betrachtung der Wärmefreisetzungs- und Wärmeübertragungsmechanismen in der Brennstoffzelle gewidmet.

4.5.4 Wärmequellen und ihre Verteilung

Im Betrieb der Brennstoffzelle führen verschiedene Prozesse zur lokalen Freisetzung bzw. Absorption von Wärme: Neben der reversiblen Wärmeproduktion an Kathode und Anode durch Sauerstoffreduktion und Wasserstoffoxidation tragen die irreversiblen Diffusions-, Durchtritts- und Ohm'schen Verluste zur Wärmeerzeugung in der SOFC bei. Darüber hinaus sind die chemisch bedingten Wärmequellterme auf Grund von Methanreformierungs- und Shiftreaktion zu berücksichtigen.

4.5.4.1 Thermische Auswirkung der Elektrodenteilreaktionen

Eine weit verbreitete Vorgehensweise bei der räumlich aufgelösten Modellierung von SOFC ist die Zuordnung der gesamten Reaktionswärme der elektrochemischen Sauerstoff-Wasserstoff-Reaktion zur anodenseitigen Dreiphasengrenze. Ist jedoch nicht nur die Temperaturverteilung in der zum Elektrolyten parallelen Ebene, sondern auch in der dazu senkrechten Ebene von Interesse, sind die Elektrodenteilreaktionen und die damit verbundenen Wärmequellterme getrennt zu betrachten. Dieser Aspekt ist im Fall der SOFC erstmals in Modellierungsarbeiten von Kanamura und Takehara (1993) berücksichtigt und später von Nishida et al. (2003) übernommen worden. Untersuchungen der analogen Phänomene in Schmelzkarbonatbrennstoffzellen wurden von Yoshida (2004) veröffentlicht.

Die Wärmefreisetzungsraten an den anodischen und den kathodischen Reaktionszentren sind bestimmt durch die mit den beiden Elektrodenteilreaktionen (vgl. Gl. 2.2 und 2.3) verknüpften Entropieänderungen $\Delta_R S^{ca}$ und $\Delta_R S^{an}$. Unter der Annahme, dass die Elektrodenreaktionen auf die Grenzflächen der Elektroden mit dem Elektrolyten beschränkt sind, lassen sich die Wärmequellterme als Wärmestrom pro Flächeneinheit ausdrücken:

$$\dot{Q}_{\text{reac}}^{\prime ca} = \frac{j(r_{ce})}{2F} \cdot (-T \cdot \Delta_R S^{ca}), \quad \dot{Q}_{\text{reac}}^{\prime an} = \frac{j(r_{ea})}{2F} \cdot (-T \cdot \Delta_R S^{an}) \quad (4.36)$$

Hierbei beziehen sich $\Delta_R S^{ca}$ und $\Delta_R S^{an}$ auf den Umsatz von 1 mol Wasserstoff bzw. $\frac{1}{2}$ mol Sauerstoff.

Die getrennte Betrachtung der Elektrodenteilreaktion bzw. der mit ihnen verbundenen Entropieänderungen wird allerdings durch die Tatsache erschwert, dass thermodynamische Größen nur für elektrisch neutrale Teilchen, nicht jedoch für Protonen oder Ionen definiert sind. Während die Reaktionsentropie der gesamten H_2 - O_2 -Reaktion in einfacher Weise aus den molaren Entropien der beteiligten Gasspezies ermittelt werden kann (vgl. Gl. A.3), ist dies für die Elektrodenteilreaktionen nicht möglich.

Ito et al. (1982, 1984) haben jedoch zeigen können, dass ein Zusammenhang zwischen den Entropieänderungen $\Delta_R S^{ca}$ bzw. $\Delta_R S^{an}$ und den experimentell bestimmbaren Seebeck-Koeffizienten der Anordnung besteht. Durch Weiterführung eines von Førlund und Ratkje (1980) entwickelten Ansatzes aus der Nichtgleichgewichtsthermodynamik und Ausnutzung früherer Arbeiten von Ruka et al. (1968) zum Seebeck-Koeffizienten entwickelten diese Autoren eine Methode zur Berechnung der gesuchten Entropieänderungen und damit der Wärmefreisetzungsraten an den Elektroden elektrochemischer Zellen.

Die umfangreiche Ableitung des Zusammenhangs zwischen dem Seebeck-Koeffizienten und der reversiblen Entropieänderung findet sich in den Arbeiten der oben genannten Autoren und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Sie stellt die theoretische Basis der Methode dar, ist jedoch für ihre Anwendung auf die SOFC von untergeordneter Bedeutung. Diese wird erst durch eine Reihe von Ratkje und Tomii (1993) durchgeführter, experimenteller Untersuchungen zum Seebeck-Koeffizienten möglich, die seine Abhängigkeit von den Elektrolyteigenschaften, der Temperatur sowie der Gaszusammensetzung klären. Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit die folgende Gleichung für die gesuchte

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Entropieänderung an der kathodenseitigen Dreiphasengrenze der SOFC abgeleitet worden:

$$\Delta_R S^{ca}(T, p_{O_2}) = -89,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + \frac{R}{2} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_0}\right) \quad (4.37)$$

Wie hieraus ersichtlich, ist im für SOFC-Anwendungen relevanten Temperaturbereich kein Temperatureinfluss, sondern ausschließlich eine logarithmische Abhängigkeit vom lokalen Sauerstoffpartialdruck erkennbar. Die für die Entwicklung dieses Zusammenhangs relevanten Erkenntnisse und Messdaten aus der Literatur sowie die ihr zugrunde liegenden Gleichungen und Überlegungen sind im Anhang A-1.6 dargestellt.

Da die Reaktionsentropie der Gesamtreaktion $\Delta_R S(T, p_i)$ gemäß Gl. A.3 aus tabellierten Daten berechenbar ist, erlaubt die Kenntnis von $\Delta_R S^{ca}$ auch die Bestimmung der noch fehlenden, mit der anodischen Teilreaktion verknüpften Entropieänderung $\Delta_R S^{an}$:

$$\Delta_R S^{an} = \Delta_R S(T, p_i) - \Delta_R S^{ca} \quad (4.38)$$

Abbildungen 4.5a und b stellen beispielhaft für ein Temperaturniveau von 1000°C und einen Betriebsdruck von 1,013 bar die insgesamt durch die H₂-O₂-Reaktion freigesetzte Reaktionswärme sowie ihre Aufteilung auf die kathodische und anodische Teilreaktion bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen dar. Abbildung 4.5a zeigt die freigesetzte Wärmemenge bei konstantem Sauerstoffgehalt von 21% (Luft) an der Kathode und variablem Wasserstoff- und Wasserdampfgehalt (mit $x_{H_2} + x_{H_2O} = 1$) an der Anode. Im Gegensatz dazu liegen Abb. 4.5b ein konstanter Wasserstoff- und Wasserdampfanteil von jeweils 50% an der Anode und ein variabler Sauerstoffgehalt an der Kathode zugrunde.

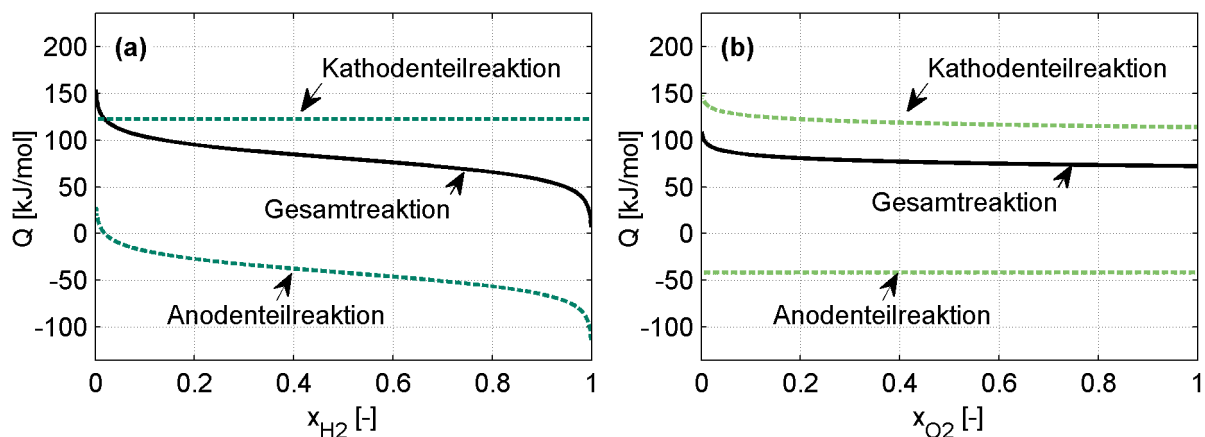


Abb. 4.5: Durch Kathoden- und Anodenteilreaktion freigesetzte Reaktionswärme in Abhängigkeit von der Luft- und Brennstoffzusammensetzung

Wie direkt aus den Abbildungen ersichtlich ist, handelt es sich nur bei der kathodenseitigen Teilreaktion um eine exotherme Reaktion. Die anodenseitige Teilreaktion hingegen ist für einen anodenseitigen Wasserstoffanteil von über 2% stets endotherm. Die Gesamtreaktion besitzt exothermen Charakter, die insgesamt freigesetzte Wärmemenge steigt jedoch zu geringen Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentrationen hin an. Dies ist plausibel, da mit sinkenden Partialdrücken der Edukte H_2 und O_2 ein immer geringerer Anteil der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ als Nutzarbeit zur Verfügung steht und somit die freigesetzte Wärmemenge gemäß Gl. 2.4 ansteigen muss.

Es ist daher festzuhalten, dass im Gegensatz zur gängigen Praxis bei der Modellierung von SOFC die Reaktionswärme nicht an der Anode, sondern in erster Linie an der Kathode anfällt und sogar ein Teil der kathodenseitig freigesetzten Wärme anodenseitig absorbiert wird.

4.5.4.2 Weitere Wärmeerzeugungsmechanismen

Auch für die Einbindung der übrigen genannten Wärmefreisetzungsmechanismen in das räumlich aufgelöste Modell ist es erforderlich zu ermitteln, in welcher Menge und an welchen Stellen Wärme in der Brennstoffzelle freigesetzt bzw. entzogen wird.

Die Hemmung des Stofftransports zu den Dreiphasengrenzen führt dazu, dass die gasförmigen Reaktanden O_2 und H_2 dort mit geringerem Partialdruck als im Gaskanal vorliegen. Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, bedingt dies eine zusätzliche Wärmeerzeugung an den kathodischen und anodischen Reaktionszentren (bzw. anodenseitig eine verminderte Wärmeabsorption). Die resultierenden, pro Flächeneinheit freigesetzten Wärmeströme lassen sich entweder aus der Entropieänderung oder aber einfacher aus den elektrischen Größen Stromdichte und Diffusionsüberspannung gemäß

$$\dot{Q}_{\text{conc}}^{\text{ca}} = j(r_{\text{ce}}) \cdot \eta_{\text{conc}}^{\text{ca}} \quad \text{und} \quad \dot{Q}_{\text{conc}}^{\text{an}} = j(r_{\text{ea}}) \cdot \eta_{\text{conc}}^{\text{an}} \quad (4.39)$$

berechnen. Ganz analog ergeben sich die aus den Durchtrittsverlusten an den beiden Dreiphasengrenzen resultierenden Wärmeströme pro Flächeneinheit aus

$$\dot{Q}_{\text{act}}^{\text{ca}} = j(r_{\text{ce}}) \cdot \eta_{\text{act}}^{\text{ca}} \quad \text{und} \quad \dot{Q}_{\text{act}}^{\text{an}} = j(r_{\text{ea}}) \cdot \eta_{\text{act}}^{\text{an}} \quad (4.40)$$

Zu einer räumlich verteilten Erwärmung führen demgegenüber die Ohm'schen Verluste in den stromdurchflossenen Zellkomponenten. Sie wird als Joule'sche Erwärmung bezeichnet. Der pro Volumeneinheit freigesetzte Wärmestrom ist bestimmt durch die lokale Stromdichte j und die elektronische bzw. ionische

Leitfähigkeit σ des Materials:

$$\dot{Q}_{\Omega}''' = \frac{1}{\sigma} \cdot j^2 \quad (4.41)$$

Die endotherme Reformierungsreaktion von Methan führt im Fall direkter interner Reformierung zu einem lokal begrenzten Wärmeentzug. Sie wird durch Nickel katalysiert und ist somit an das nickelhaltige Anodenmaterial gebunden. Da das Methan über den Brenngaskanal zugeführt wird und die Dampfreformierung laut Lehnert et al. (2000) um ein Vielfaches (Faktor 42 bei 900 °C) schneller als die H₂-O₂-Reaktion abläuft, wird die Reformierungsreaktion und der damit verbundene Wärmeentzug im Modell der Außenseite der Anode zugewiesen. Die Shiftreaktion wird hingegen angesichts ihrer schnellen Reaktionskinetik und der Unabhängigkeit von einem Katalysatormaterial im Modell dem Brenngaskanal zugeordnet.

Durch die Verwendung von Bildungsenthalpien in der Leistungsbilanz jedes Bilanzvolumens ist im Gegensatz zu den oben aufgeführten Wärmequelltermen der durch die Reformierungs- und Shiftreaktion resultierende Wärmeein- bzw. -austrag nicht explizit zu berechnen.

Abbildung 4.6 vermittelt einen Eindruck von der unterschiedlichen Relevanz der in der MEA wirkenden Wärmeerzeugungsmechanismen; sie zeigt die freigesetzte Wärmemenge pro Längeneinheit der modellierten Tubularzelle über der Temperatur bei Werten der elektrischen Stromdichte von 500 bzw. 3000 A/m². Wie hieraus hervorgeht, dominieren die durch die Elektrodenreaktionen bedingten Wärmequellterme \dot{Q}'_{reac} deutlich über \dot{Q}'_{act} , \dot{Q}'_{conc} und \dot{Q}'_{Ω} .

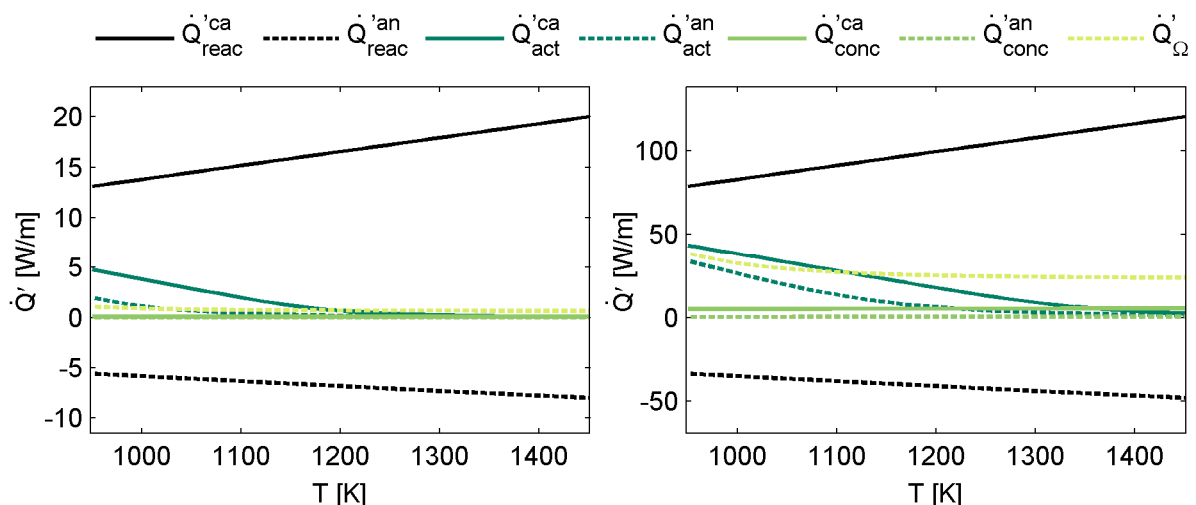


Abb. 4.6: Anteil der verschiedenen Verlustmechanismen an der Wärmefreisetzung bei einer Stromdichte von 500 A/m² (links) bzw. 3000 A/m² (rechts)

Während die irreversiblen Verluste und damit auch die resultierende Wärmeerzeugung mit steigender Temperatur abnehmen, wächst der Einfluss der exothermen Kathodenteilreaktion und der endothermen Anodenteilreaktion mit steigender Temperatur noch an. Der Anteil der Diffusionsverluste an der Wärmefreisetzung in der MEA bleibt marginal. Bemerkenswert ist der starke Anstieg der Joule'schen Wärmeerzeugung bei Erhöhung der Stromdichte, der dadurch bedingt ist, dass die Ohm'schen Verluste dem Quadrat der elektrischen Stromdichte proportional sind.

Die Dominanz der Elektrodenreaktionen legt nahe, dass diese wesentlichen Einfluss auf das radiale Temperaturprofil besitzen und ihre räumlich getrennte Modellierung für eine exakte Bestimmung erforderlich ist.

4.5.5 Wärmeübertragungsmechanismen

Das erarbeitete SOFC-Modell berücksichtigt alle relevanten Wärmetransportmechanismen: Wärmeleitung, konvektiven Wärmeübergang zwischen Gasströmen und Kanalwänden, Wärmestrahlung sowie den an Stoffströme gebundenen (konvektiven) Enthalpietransport.

4.5.5.1 Wärmeleitung

Die Wärmeleitung beschreibt den Energietransport durch atomare oder molekulare Wechselwirkungen unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten. Der Wärmetransport durch Leitung in einem homogenen, isotropen Medium wird durch den Fourier'schen Wärmeleitungssatz (siehe auch Merker und Eiglmeier (1999))

$$\vec{Q}''_{\text{cond}} = -\lambda \cdot \nabla T \quad (4.42)$$

beschrieben, der die Wärmestromdichte über die Wärmeleitfähigkeit λ des Materials mit dem dreidimensionalen Temperaturfeld in Beziehung setzt.

Zur Beschreibung der tubularen SOFC ist der Vektor der Wärmestromdichte in Gl. 4.42 in Zylinderkoordinaten auszudrücken. Auf Grund der zugrunde gelegten Annahme eines zylindersymmetrischen Temperaturfeldes setzt er sich nur aus einer r- und einer z-Komponente zusammen, da der Gradient in Umfangsrichtung Null ist:

$$\begin{bmatrix} \dot{Q}_r'' \\ \dot{Q}_\phi'' \\ \dot{Q}_z'' \end{bmatrix}_{\text{cond}} = -\lambda \cdot \begin{bmatrix} (\partial T / \partial r) \\ 0 \\ (\partial T / \partial z) \end{bmatrix} \quad (4.43)$$

Im Rahmen des hier beschriebenen Modells wird der Mechanismus der Wärmeleitung in den keramischen SOFC-Komponenten in axialer und in radialer

Richtung berücksichtigt. Die Bedeutung der Wärmeleitung in den Gasräumen der SOFC lässt sich mit Hilfe der Peclet-Zahl einschätzen, die den konvektiven Wärmetransport in Strömungsrichtung zu dem durch Wärmeleitung ins Verhältnis setzt (vgl. Bird et al. (2002)):

$$Pe_L = \frac{L \cdot \sum_i (\dot{n}_i \cdot c_{p,i})}{A \cdot \lambda} \quad (4.44)$$

Hierin geben L und A die Länge bzw. Querschnittsfläche der Gaskanäle an, λ beschreibt die Wärmeleitfähigkeit der hindurchströmenden Gasgemische. Im Fall der betrachteten SOFC nimmt die Pe-Zahl Werte in der Größenordnung 10^3 (brennstoffseitig) bis 10^5 (luftseitig) an. In den Gaskanälen ist daher der Einfluss der Wärmeleitung gegenüber dem des konvektiven Wärmetransports vernachlässigbar.

4.5.5.2 Konvektiver Wärmeübergang

Wärmeübertragung durch Konvektion beruht im Gegensatz zur Wärmeleitung auf einer makroskopischen Teilchenbewegung, die nur in Fluiden möglich ist. Als konvektiver Wärmeübergang wird die Wärmeübertragung zwischen einer festen Wand und einem strömenden Fluid bezeichnet. Er wird wesentlich beeinflusst von der Geschwindigkeits- und Temperaturgrenzschicht an der Wand (vgl. Abb. 4.3 in Abschnitt 4.5.1.1), die durch den Strömungszustand und die Eigenschaften des Fluids bestimmt sind.

In der röhrenförmigen SOFC tritt konvektiver Wärmeübergang in den drei Gasräumen auf (vgl. Abb. 4.7): (a) zwischen der Innenwand des Luftzuführungsrohres und der hindurchströmenden Luft; (b) zwischen dem kathodenseitigen Luftstrom, der Außenseite des Luftzuführungsrohres und der Innenseite der Kathode; sowie (c) zwischen dem Brennstoffstrom und der Außenseite der Anode.

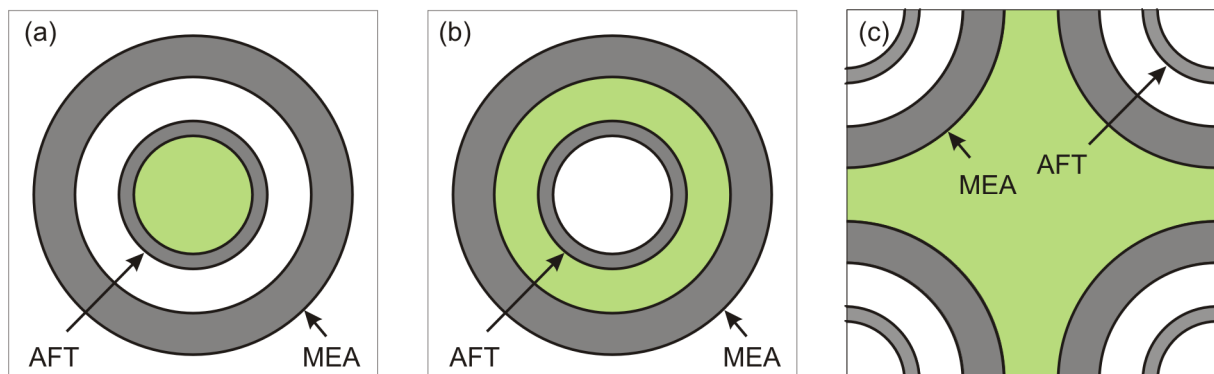


Abb. 4.7: Gasräume mit konvektivem Wärmeübergang in der SOFC: (a) Luft im Luftzuführungsrohr (AFT) , (b) Kathodengasraum, (c) Anodengasraum

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Der konvektive Wärmeübergang von einem Feststoff an ein angrenzendes Fluid wird durch das Newton'sche Abkühlungsgesetz

$$\dot{Q}_{\text{conv}}'' = h \cdot (T_W - T_F) \quad (4.45)$$

beschrieben, in dem \dot{Q}_{conv}'' den pro Flächeneinheit transportierten Wärmestrom, h den lokalen Wärmeübergangskoeffizienten und T_W , T_F die Wand- bzw. die mittlere Fluidtemperatur bezeichnen. Der Wärmeübergangskoeffizient h ist dabei über die Beziehung

$$h = \text{Nu} \cdot \frac{\lambda}{d_h} \quad (4.46)$$

mit dem durch die Nusselt-Zahl Nu charakterisierten, dimensionslosen Temperaturgradienten an der Wand, dem hydraulischen Durchmesser des Gaskanals d_h und der Wärmeleitfähigkeit λ des Gasgemischs verknüpft. Letztere ist in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Temperatur aus den im Anhang A-1.2 gegebenen Gleichungen zu berechnen. Der hydraulische Durchmesser eines Strömungsquerschnitts bestimmt sich aus seiner Fläche A und seinem Umfang U gemäß

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U}. \quad (4.47)$$

Voraussetzung für die Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten ist darüber hinaus die Kenntnis des Strömungszustands in den Gaskanälen der SOFC. Dieser lässt sich durch eine Betrachtung der Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot u \cdot d_h}{\mu} \quad (4.48)$$

aus der Dichte ρ , der Strömungsgeschwindigkeit u und der dynamischen Viskosität μ der Gasgemische ermitteln. Für den im Abschnitt 4.8.2 spezifizierten Referenzarbeitspunkt der Brennstoffzelle gibt Tabelle 4.2 die in den Gaskanälen vorliegenden Reynolds-Zahlen an. Zum Vergleich aufgeführt sind außerdem die Bossel (1992) entnommenen kritischen Reynolds-Zahlen Re_{crit} , unterhalb derer von laminarer Strömung ausgegangen werden kann. Diese sind abhängig von der Geometrie des jeweiligen Strömungsquerschnitts (siehe auch Abb. 4.7): Im Fall des Luftstroms in der AFT gilt daher gerade der Wert für den kreisförmigen, im Fall des Kathodengaskanals der für den ringförmigen Querschnitt. Der Brenngasströmungsquerschnitt zwischen den Brennstoffzellenröhren wird durch einen quadratischen Querschnitt angenähert, dessen hydraulischer Durchmesser mit dem des Zellzwischenraums übereinstimmt. Wie ein Vergleich der vorliegenden Re -Zahlen mit den kritischen Werten zeigt, liegt in allen Gasräumen der SOFC laminare Strömung vor.

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

SOFC-Gaskanal	Strömungsquerschnitt	Re	Re _{crit}
Luftstrom im Luftzuführungsrohr	kreisförmig	950	2100
Luftstrom entlang der Kathode	ringförmig	250	1800
Brennstoffstrom entlang der Anode	~ quadratisch	50	4300

Tabelle 4.2: In den Gaskanälen der SOFC vorliegende Reynolds-Zahlen und Grenzwerte für den laminaren Strömungszustand

Die Nusselt-Zahlen der gebräuchlichsten Strömungsquerschnitte werden üblicherweise für zwei Grenzfälle aus den zugrunde liegenden Impuls- und Energiebilanzen ermittelt und tabelliert: für den Fall eines in Strömungsrichtung konstanten Wärmestroms an der betrachteten Wand sowie für den Fall in Strömungsrichtung konstanter Wandtemperatur. Da in den Gaskanälen der zu modellierenden Brennstoffzelle weder der eine noch der andere Grenzfall in Reinform vorliegt, wird zur Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs der arithmetische Mittelwert der zugehörigen Nusselt-Zahlen verwendet, wie es in der SOFC-Modellierung gängige Praxis ist (siehe u. a. Rechenauer und Achenbach (1993), Reus (1996), Stiller (2006)).

Im Fall der Luftströmung im Innern der AFT und der Brenngasströmung im Zellaußenraum sind die Nusselt-Zahlen ausschließlich geometrieabhängig und liegen in tabellierter Form z. B. in Kays und Crawford (1993) vor.

Ein komplizierterer Fall liegt hingegen bei der Wärmeübertragung an den Wänden des ringförmigen Kathodengaskanals vor. Lundberg et al. (1972) haben den Wärmeübergang bei laminarer Strömung durch konzentrische ringförmige Querschnitte im Detail untersucht. Für die voll ausgebildete Strömung ergeben sich die Nusselt-Zahlen bei konstanter, an der Innen- und Außenwand jedoch möglicherweise unterschiedlicher Temperatur als Funktionen des Verhältnisses

$$\tilde{r} = \frac{r_i}{r_o} \quad (4.49)$$

von Innen- zu Außenradius. Unter Verwendung der Hilfsgrößen

$$B = \frac{\tilde{r}^2 - 1}{\ln \tilde{r}} \quad \text{und} \quad M = 1 + \tilde{r}^2 - B \quad (4.50)$$

berechnen sich die Nusselt-Zahlen an der Innen- bzw. Außenwand gemäß

$$Nu_{a,i} = \frac{M \cdot (1 - \tilde{r})}{\tilde{r} \cdot \left[\frac{B}{2} - \frac{7}{8} - \frac{3}{8} \tilde{r}^2 + \frac{1}{2 \cdot B} \right]} \quad \text{bzw.} \quad Nu_{a,o} = \frac{M \cdot (1 - \tilde{r})}{\left[\frac{3}{8} + \frac{7}{8} \tilde{r}^2 - \frac{B}{2} - \frac{\tilde{r}^4}{2 \cdot B} \right]} \quad (4.51)$$

Im Grenzfall konstanter Wärmeströme an den Wänden lassen sich die Nusselt-Zahlen hingegen nicht als Funktionen ausschließlich geometrischer Größen angeben. Die Wärmeströme an der Innen- und der Außenwand des Kanals stehen in diesem Fall miteinander in Wechselwirkung, so dass das Newton'sche Abkühlungsgesetz zur Beschreibung des Wärmetransportproblems nicht ausreicht. Für den ringförmigen Kathodengaskanal wurde daher im Rahmen dieser Arbeit eine erweiterte Gleichung aus den zugrundeliegenden Differenzialgleichungen abgeleitet, die die Wärmestromdichten an der Innen- und der Außenwand in Abhängigkeit von den Temperaturen beider Wände T_{W1} und T_{W2} sowie der mittleren Fluidtemperatur T_F beschreibt:

$$\dot{Q}_{\text{conv}}'' = h_1 \cdot T_{W1} + h_2 \cdot T_F + h_3 \cdot T_{W2} \quad (4.52)$$

Die Vorgehensweise zur Herleitung dieser erweiterten Gleichung und zur Ermittlung der je Kanalwand erforderlichen drei modifizierten Wärmeübergangskoeffizienten h ist im Anhang A-1.7 dargestellt.

4.5.5.3 Wärmestrahlung

Als Strahlungsaustausch bezeichnet man den Austausch von Energie zwischen zwei Systemen mittels elektromagnetischer Wellen. Im Gegensatz zum Wärmetransport durch Leitung und Konvektion ist Wärmestrahlung unabhängig von stofflichen Energieträgern und ist damit als einziger Wärmetransportmechanismus auch im Vakuum wirksam.

Die von einem optisch schwarzen Körper in Abhängigkeit von seiner Temperatur emittierte Wärmestromdichte wird durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$\dot{Q}_{\text{rad}}'' = \sigma_B \cdot T^4 \quad (4.53)$$

beschrieben, in dem $\sigma_B = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ die Stefan-Boltzmann-Konstante bezeichnet. Auf Grund der Proportionalität des Strahlungswärmestroms zur vierten Potenz der Temperatur besitzt die Wärmestrahlung bedeutenden Einfluss auf den Wärmehaushalt der auf hohem Temperaturniveau betriebenen SOFC, wie aus der im Anhang A-1.4 skizzierten Zerlegung der Strahlungsgleichung unmittelbar ersichtlich ist. Ihre Berücksichtigung im Modell ist damit unverzichtbar.

In der vorliegenden Arbeit wird Wärmetransport durch Strahlung zwischen dem Luftzuführungsrohr und der Kathodeninnenseite sowie zwischen der Anodenaußenseite und den Stackreformern einbezogen. Der von den Gasen in der Brennstoffzelle absorbierte Strahlungsanteil ist demgegenüber

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

unbedeutend, wie sich über eine Abschätzung der Gasabsorptionskoeffizienten für die vorliegende Geometrie nach Incropera und DeWitt (1996) zeigen lässt. Abbildung 4.8 stellt die im Strahlungsaustausch stehenden Oberflächen der SOFC und die im Folgenden zur Beschreibung verwendeten Indizes dar.

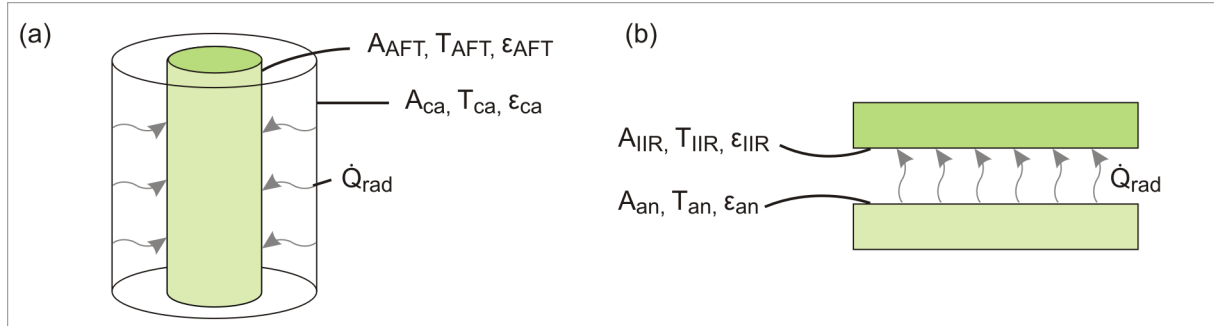


Abb. 4.8: Im Strahlungsaustausch stehende Oberflächen von Luftzuführungsrohr und Kathode (a) sowie Stackreformer und Anode (b)

Der in Längsrichtung variierende Strahlungswärmestrom zwischen dem Luftzuführungsrohr und der Innenseite der Kathode lässt sich mit Hilfe der Beziehungen für zwei lange, optisch graue Koaxialzylinder von Incropera und DeWitt (1996) berechnen:

$$\dot{Q}_{\text{rad}}(z) = \sigma_B \cdot \frac{T_{\text{AFT}}^4(z) - T_{\text{ca}}^4(z)}{\frac{1}{A_{\text{AFT}} \varepsilon_{\text{AFT}}} + \frac{1}{A_{\text{ca}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{ca}}} - 1 \right)}}. \quad (4.54)$$

Hierin bezeichnet ε den Emissions- bzw. Absorptionsgrad der Oberflächen. Die Beschreibung als Anordnung langer Koaxialzylinder impliziert, dass Strahlungswärmetransport ausschließlich in radialer Richtung erfolgt. Unberücksichtigt bleibt dabei ein geringer, bei axialen Temperaturunterschieden auftretender Strahlungsanteil in Längsrichtung der Brennstoffzellenröhre. Da eine physikalisch exakte Beschreibung unter Einbezug mehrerer, in axialer Richtung aufeinanderfolgender Bilanzvolumina einen hohen numerischen Aufwand erfordert und der axial gerichtete Strahlungsanteil auf Grund des geringen Abstands der Koaxialzylinder klein ist, wird in der vorliegenden Arbeit die in diesem Zusammenhang übliche Beschreibung durch Gl. 4.54 gewählt (vgl. Thorud (2005), Xue et al. (2005)) oder Qi et al. (2006)). Auf Grund der nivellierenden Wirkung axial gerichteter Strahlung können durch diese Vorgehensweise axiale Temperaturgradienten ausschließlich (hinsichtlich ihres Betrages) überschätzt, nicht jedoch unterschätzt werden.

Ein analoger Ansatz wird zur Modellierung des Strahlungswärmeaustauschs zwischen den Außenflächen der SOFC-Röhren und den Stackreformern

(indirekten internen Reformern: Index $_{\text{IRR}}$) verwendet:

Da, wie in Abschnitt 4.3 dargelegt, übereinstimmendes Verhalten aller Brennstoffzellenröhren im Stack angenommen wird, stehen der Gesamtheit von $n_{\text{cell}} = 1140$ Röhren, deren Temperaturen an der Anodenaußenseite nur in axialer Richtung variieren, insgesamt $(2 \cdot n_{\text{IRR}} - 4) = 32$ Stackreformerwände gegenüber, deren Temperatur ebenfalls in axialer Richtung variiert. Somit lässt sich der Strahlungsaustausch näherungsweise als der zweier optisch grauer, paralleler Platten der Fläche A beschreiben (vgl. Incropera und DeWitt (1996)). Der einer einzelnen SOFC-Röhre an der Anodenoberfläche entzogene Wärmestrom ergibt sich auf diese Weise zu

$$\dot{Q}_{\text{rad}}(z) = \frac{(2 \cdot n_{\text{IRR}} - 4)}{n_{\text{cell}}} \cdot A \cdot \sigma_B \cdot \frac{T_{\text{an}}^4(z) - T_{\text{IRR}}^4(z)}{\frac{1}{\epsilon_{\text{an}}} + \frac{1}{\epsilon_{\text{IRR}}} - 1} \quad (4.55)$$

4.5.5.4 Stoffgebundener Wärmetransport

Der an den Stofftransport gekoppelte, konvektive Wärmetransport wird in der Leistungsbilanz (Gl. 4.33) durch das Produkt der Molenströme mit den partiellen molaren Bildungsenthalpien der Gaskomponenten berücksichtigt. Letztere berechnen sich laut Atkins und de Paula (2006) gemäß

$$H_i(T) = H_i(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,i}(T') \cdot dT' \quad (4.56)$$

aus den für $T_{\text{ref}} = 298 \text{ K}$ tabelliert vorliegenden Werten der Standardbildungsenthalpie und der molaren Wärmekapazität $c_{p,i}$ des betrachteten Gases.

Bei der Modellierung des stoffgebundenen Wärmetransports drängt sich die Einschätzung auf, dass nicht nur mit dem axial und radial gerichteten Stoffstrom der Gase, sondern auch mit dem Strom von Sauerstoff-Ionen durch den Elektrolyten ein Transport von Wärme verbunden sein muss. Wie bereits in Abschnitt 4.5.4.1 erläutert, ist jedoch die partielle molare Enthalpie geladener Teilchen nicht definiert. Damit ist die Implementierung der den Enthalpietransport beschreibenden Terme zunächst formal nicht möglich.

Eine Lösung dieses Problems lässt sich auf Basis der Arbeit von Ito et al. (1982) entwickeln, die bereits für die Analyse der Wärmefreisetzung an den Elektroden auf Basis der Seebeck-Koeffizienten (vgl. Anhang A-1.6) eine zentrale Rolle gespielt hat: Mit Hilfe der Nichtgleichgewichtsthermodynamik haben die Autoren einen analytischen Ausdruck für das Temperaturprofil im Elektrolyten einer elektrochemischen Zelle entwickelt. Dieser lautet für einen ebenen

Elektrolyten unter der Annahme konstanter Wärmeleitfähigkeit λ_{el} und eindimensionalen Energietransports

$$\lambda_{el} \cdot \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{j^2}{\sigma_{el}} - j \cdot \chi_{O_2^-} \cdot \frac{dT}{dx} = 0. \quad (4.57)$$

Erwartungsgemäß ist zusätzlich zum Wärmetransport durch Leitung und zur Joule'schen Erwärmung ein mit dem Wärmehalt der Sauerstoff-Ionen verknüpfter Term zu berücksichtigen. Mit Hilfe der im Anhang A-1.6.4 abgeleiteten Beziehung zwischen dem Thomson-Koeffizienten der Sauerstoff-Ionen $\chi_{O_2^-}$ und der isobaren Wärmekapazität gasförmigen Sauerstoffs c_{p,O_2} (vgl. Gl. A.20) lässt sich der interessierende Term in der obigen Gl. 4.57 durch die folgende Näherung ersetzen:

$$j \cdot \chi_{O_2^-} \cdot \frac{dT}{dx} \approx \frac{j}{4F} \cdot c_{p,O_2} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (4.58)$$

Somit lässt sich der von Sauerstoff-Ionen durch den Elektrolyten transportierte Wärmestrom in einfacher Form durch einen äquivalenten Molenstrom von Sauerstoffmolekülen modellieren, deren partielle molare Enthalpie bekannt ist.

4.6 Modellerweiterung um Komponenten des SFC200-Systems

Mit Abschluss des vorangegangenen Abschnittes sind die zur Modellierung der SOFC-Röhre benötigten physikalischen Zusammenhänge nun vollständig dargelegt. Um den Betrieb der Brennstoffzelle in einer realen Anlage simulieren zu können, wird das Einzelzellmodell im Folgenden noch um die Beschreibung der wichtigsten Modulkomponenten des SFC200-Systems erweitert.

Abbildung 4.9 zeigt die relevanten Modulkomponenten sowie die zwischen ihnen ausgetauschten Prozessgasströme und verdeutlicht die unterschiedlich detaillierten Ansätze der Modellierung. Überdies geht hieraus hervor, welche Komponenten im stationären Modell Berücksichtigung finden, das vorwiegend der Modellanpassung und -prüfung dient, und welche Auswahl von „Kernkomponenten“ auf Grund ihres unmittelbaren Einflusses auf das instationäre Betriebsverhalten der SOFC-Röhren auch im dynamischen Modell enthalten ist.

Nachdem die Funktionsweise der Modulkomponenten bereits im Abschnitt 3.3 und alle erforderlichen physikalischen Zusammenhänge in den vorangegangenen Abschnitten 4.5.1 bis 0 erläutert worden sind, beschränken sich die folgenden Abschnitte auf eine kurze Darstellung der Überlegungen und Gleichungen, die der Modellerweiterung zugrunde liegen.

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

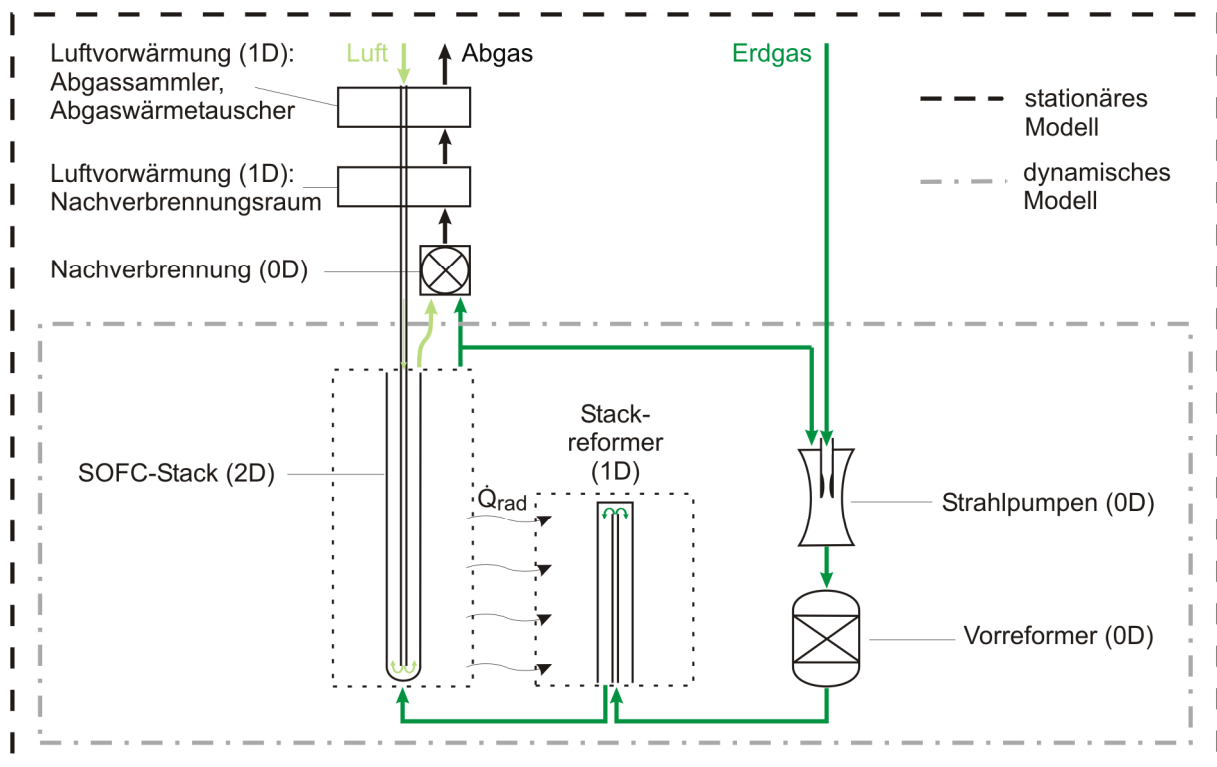


Abb. 4.9: Fließbild des SFC200-Moduls und gewählte Modellierungstiefe

4.6.1 Zellstack

Unter der in Abschnitt 4.3 getroffenen Annahme, dass sich alle 1140 Röhrenzellen im SOFC-Stack in gleicher Weise verhalten und identischen Betriebsbedingungen ausgesetzt sind, lassen sich die Modulgrößen in einfacher Weise mit denen der Einzelzelle verknüpfen.

Auf Grund der in Abschnitt 3.3.1 dargestellten elektrischen Verschaltung der SOFC-Röhren im Modul besteht zwischen der elektrischen Gesamtspannung des Moduls U_{mod} und der Spannung einer Einzelzelle U_{cell} der Zusammenhang

$$U_{mod} = 380 \cdot U_{cell} \quad (4.59)$$

Jede Zelle wird dabei von einem Drittel des Modulstroms I_{mod} durchflossen:

$$I_{mod} = 3 \cdot I_{cell} \quad (4.60)$$

Infolge der obigen Annahme muss sich der dem SOFC-Stack zugeführte Luft- und Brennstoffstrom gleichmäßig auf die Einzelzellen verteilen. Für die Stoffströme \dot{n}_i im Modul und an der Einzelzelle gilt daher der Zusammenhang

$$\dot{n}_{i,mod} = 1140 \cdot \dot{n}_{i,cell} \quad (4.61)$$

Direkt ersichtlich ist auch, dass der in der horizontalen Ebene von den Brennstoffzellenanoden an die Gesamtheit aller Stackreformer übertragene

Strahlungswärmestrom $\dot{Q}_{\text{rad,IR}}$ gemäß

$$\dot{Q}_{\text{rad,IR}}(z) = 1140 \cdot \dot{Q}_{\text{rad,cell}}(z) \quad (4.62)$$

mit dem von einer Einzelzelle abgestrahlten Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{rad,cell}}$ verknüpft ist. Wie bereits in Abschnitt 4.5.5.3 angemerkt, variiert der Betrag des übertragenen Wärmestroms dabei in Längsrichtung der Zelle.

4.6.2 Brennstoffversorgung und -aufbereitung

Die zur Brennstoffversorgung des SOFC-Stacks dienenden Komponenten sind die zwei Strahlpumpen, die beiden Vorreformer und die 18 in direkter Nachbarschaft der Zellbündelreihen angeordneten Stackreformer (vgl. Abschnitt 3.3.1). Unter Ausnutzung eines von Veyo et al. (2003) angegebenen Rezirkulationsfaktors F_{rec} kann die von den Strahlpumpen rezirkulierte Menge abgereicherten Brennstoffs $\dot{n}_{i,\text{rec}}$ aus dem SOFC-Stack gemäß

$$\dot{n}_{i,\text{rec}} = F_{\text{rec}} \cdot (1140 \cdot \dot{n}_{i,\text{cell,out}}) \quad (4.63)$$

ermittelt werden, ohne dass die Druckverhältnisse im Brennstoffzellenmodul berechnet werden müssen. Die Funktionalität der adiabatisch angenommenen Strahlpumpen beschränkt sich damit auf die ideal isolierten Mischkammern, in denen der frische Erdgasstrom (bestehend aus CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CO_2 und N_2 , vgl. Tabelle A.14 im Anhang A-2.2) mit dem rezirkulierten Brennstoffstrom vermischt wird. In den anschließend durchströmten Vorreformern, die ebenfalls adiabatisch modelliert werden, erfolgt die vollständige Reformierung der höheren Kohlenwasserstoffe zu H_2 und CO gemäß Gl. 3.1.

Innerhalb der Stackreformereinheiten zwischen den Zellbündelreihen erfolgt die anteilige oder vollständige Dampfreformierung von Methan. Informationen über die exakte Geometrie und die katalytische Beschichtung im Reformierern sind allerdings nicht öffentlich zugänglich. Daher wird der Reaktionsumsatz an Methan in diesem Fall wie in der Arbeit von Stiller (2006) nicht kinetisch kontrolliert beschrieben, sondern der Gesamtmethanumsatz $\Delta\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Ref,IR}}$ aus einem im Modell vorgegebenen Reformierungsgrad γ_{Ref} gemäß

$$\Delta\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Ref,IR}} = \gamma_{\text{Ref}} \cdot \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{IR,in}} \quad (4.64)$$

bestimmt. Die parallel ablaufende Shiftreaktion wird wie im Fall der SOFC-Röhre als im temperaturabhängigen Gleichgewicht befindlich angenommen.

Wie in Abschnitt 4.3 erwähnt, sind die im Strahlungsaustausch mit den SOFC-Röhren stehenden Stackreformereinheiten in vertikaler Richtung aufgelöst zu modellieren, um eine unrealistische Verzerrung des brennstoffzellenseitigen

Temperaturprofils zu vermeiden. In Anbetracht der unsicheren Geometrieverhältnisse in den Stackreformern und zur Begrenzung der Modellkomplexität wird jedoch auf eine detaillierte Modellierung des Wärmeübergangs im Inneren der Reformereinheiten verzichtet. Vielmehr wird angenommen, dass durch die intern ablaufenden Reformierungs- und Shiftreaktionen allen Bilanzvolumina der Stackreformer in gleichem Maße Wärme entzogen wird. Hiermit geht einher, dass nicht lokale Stoffbilanzen für jede Rechenzelle formuliert werden, sondern die Stoffbilanzierung makroskopisch für die Gesamtheit der Stackreformer erfolgt.

Im Sinne einer einfacheren Modellimplementierung und eines reduzierten Rechenaufwands ist es anzustreben, nicht jede Komponente des SOFC-Moduls einzeln zu modellieren, sondern mehrere Komponenten zusammengefasst zu beschreiben, wenn es physikalisch sinnvoll ist. Dies ist im Fall der Strahlpumpen, Vorreformer und Stackreformer gegeben. Die resultierenden, zusammengefassten Stoffbilanzen sind in Tabelle A.3, Anhang A-1.5.2 aufgeführt.

Nicht nur die Stoffbilanzierung, sondern auch die Leistungsbilanzierung kann in kompakter Form erfolgen: Da die Strahlpumpen und Vorreformer adiabat angenommen werden und ihre Wärmespeicherwirkung gegenüber der der Stackreformer und des Zellstacks vernachlässigbar ist (vgl. auch Stiller (2006)), bleibt die Enthalpie des Brennstoffstroms bei Durchtritt durch Strahlpumpe und Vorreformer unverändert, denn die allgemeine Leistungsbilanz reduziert sich für diese Komponenten mit $\dot{Q} = 0$ und $P = 0$ auf

$$\sum_{\text{in}} (\dot{n}_i \cdot H_i) - \sum_{\text{out}} (\dot{n}_i \cdot H_i) = 0. \quad (4.65)$$

Der den Strahlpumpen zugeführte Enthalpiestrom stimmt also mit dem in die Stackreformer eintretenden Enthalpiestrom überein. Unter Berücksichtigung der vertikal gerichteten Wärmeleitung in den Stackreformerwänden (\dot{Q}_{cond}) und des lokalen Strahlungswärmeeintrags von Seiten der SOFC-Röhren (\dot{Q}_{rad}) ergibt sich die dynamische Leistungsbilanz für eine Rechenzelle der Stackreformer damit zu

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}_{\text{cond}} + \dot{Q}_{\text{rad}} + \frac{\Delta z}{L_{\text{IR}}} \cdot \dot{Q}_{\text{IR}}. \quad (4.66)$$

Hierin beschreibt

$$\dot{Q}_{\text{IR}} = \sum_{\text{IR,in}} (\dot{n}_i \cdot H_i) - \sum_{\text{IR,out}} (\dot{n}_i \cdot H_i) \quad (4.67)$$

den Wärmestrom, der den Stackreformern insgesamt durch die chemischen

Reaktionen und die Temperaturänderung des Brennstoffstroms im Reformier zugeführt (bzw. in diesem Fall auf Grund des sich ergebenden negativen Vorzeichens entzogen) wird. Die Gasaustrittstemperatur entspricht im Modell der des untersten, d.h. zuletzt durchströmten, Stackreformer-Bilanzvolumens.

4.6.3 Luftversorgung und -vorwärmung

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Komponenten des Brennstoffkreislaufs besitzen die oberhalb des SOFC-Stacks angeordneten Nachverbrennungszonen, der Abgaswärmetauscher und der Abgassammler weit geringeren Einfluss auf den Wärmehaushalt der Zelle. Sie bestimmen ausschließlich die Temperatur, welche die Luft im Inneren der AFT auf Höhe des oberen Brennstoffzellenendes besitzt. Aus diesem Grund wird auf die Einbindung dieser Modulkomponenten in das dynamische Modell verzichtet. Stattdessen wird die Lufteintrittstemperatur als Eingabegröße für die dynamische Simulation verwendet. Daher genügt an dieser Stelle die Formulierung der Modellgleichungen für den stationären Fall.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erfolgt die Modellierung auch in diesem Fall nicht streng komponentenweise. Vielmehr orientiert sie sich an der Funktionalität der Modulkomponenten. So erfolgt in den Nachverbrennungszonen sowohl die Verbrennung des abgereicherten Restbrennstoffs als auch ein Wärmeaustausch zwischen Luft und Brenn- bzw. Abgas durch die Wände der Luftzuführungsrohre. Im Modell sind diese Funktionen entkoppelt zu beschreiben, d.h. die Nachverbrennungszonen werden als Reihenschaltung eines adiabaten Verbrennungsreaktors und eines Wärmetauschers modelliert. Die darüberliegenden Komponenten Abgaswärmetauscher und -sammler besitzen ausschließlich Wärmetauscherfunktionalität.

Im Verbrennungsreaktor erfolgt die vollständige Oxidation des im Restbrennstoff noch enthaltenen H_2 und CO zu H_2O bzw. CO_2 . Da die Brennstoffzelle üblicherweise mit einem Luftüberschuss von 4-6 betrieben wird (d.h. vier- bzw. sechsmal mehr Luftsauerstoff zugeführt als im SOFC-Stack elektrochemisch umgesetzt wird), steht jederzeit ausreichend Sauerstoff für die Oxidationsreaktionen zur Verfügung. Die den Nachverbrennungsvorgang beschreibenden Stoffbilanzen gemäß Gl. 4.23 sind in Tabelle A.4 im Anhang A-1.5.2 zusammengestellt. Die Leistungsbilanzierung für den Verbrennungsreaktor vereinfacht sich wie im Fall der adiabaten Strahlpumpen und Vorreformer (vgl. Gl. 4.65), d.h. der austretende Enthalpiestrom ist mit dem eintretenden Enthalpiestrom identisch.

Die Berechnung von Wärmetauschern erfolgt üblicherweise über die sie charakterisierende Wärmedurchgangszahl und die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz. Die für diese Vorgehensweise benötigten Gleichungen, die eine rein makroskopische Betrachtung des Wärmetauschers erlauben, werden u. a. von Incropera und DeWitt (1996) abgeleitet. Voraussetzung für eine solche Beschreibung ist jedoch, dass die spezifische Wärmekapazität der Gase in guter Näherung als konstant angesehen werden kann. Damit ist ihre Anwendung auf die Wärmetauscher im SOFC-Modul nicht möglich: Auf Grund der starken Temperaturänderung der Gase wäre die so berechnete Lufteintrittstemperatur mit einem beträchtlichen Fehler behaftet.

Die Modellierung der Wärmetauscher erfolgt daher räumlich aufgelöst mit einem 1D-Ansatz. Dabei wird angenommen, dass zwischen den verschiedenen Komponenten des Moduls keine Wärmeleitung über das Material des Luftzuführungsrohres erfolgt. Innerhalb eines Wärmetauschers wird sowohl die Wärmeleitung in der Wand des Luftzuführungsrohres als auch der konvektive Wärmeübergang zur Luft an der Innenseite und zum Abgas an der Außenseite des Rohres berücksichtigt. Die resultierende Leistungsbilanz in diskretisierter Form ist im Anhang A-1.5.3 aufgeführt.

4.7 Modellimplementierung

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Gleichungen mit den im Anhang A-2 aufgeführten Parametern charakterisieren das stationäre und instationäre Verhalten der Brennstoffzellenröhre und der sie direkt beeinflussenden Modulkomponenten. Werden diese Gleichungen für sämtliche Bilanzvolumina des Systems aufgestellt, bilden sie ein umfangreiches nichtlineares Gleichungssystem. Auf Grund der räumlichen Diskretisierung besteht dies im stationären Fall ausschließlich aus algebraischen Gleichungen, im instationären Fall darüber hinaus auch aus gewöhnlichen Differenzialgleichungen mit Ableitungen nach der Zeit. Zur Lösung der Gleichungssysteme kommen daher im stationären und instationären Modell unterschiedliche numerische Verfahren zum Einsatz, die in MATLAB (Version 7.4) bzw. MATLAB/Simulink implementiert worden sind.

4.7.1 Realisierung des stationären Modells in MATLAB

Die Programmier- und Simulationsumgebung MATLAB der Firma The MathWorks stellt umfangreiche Funktionen für mathematische Berechnungen, Datenanalysen und zur Visualisierung bereit (vgl. MathWorks (2007)). Dabei steht eine große Zahl vorgefertigter Algorithmen zur Verfügung, so dass der für die Implementierung eines Modells erforderliche Programmumfang deutlich

geringer als bspw. in C oder C++ ausfällt. Auf Grund der matrixbasierten Struktur ist MATLAB insbesondere für die im vorliegenden Fall erforderliche Handhabung großer linearer Gleichungssysteme geeignet.

Das im Folgenden dargelegte Lösungsverfahren ist im Rahmen dieser Arbeit für den speziellen Zweck der SOFC-Simulation entwickelt worden. Gegenüber der Nutzung kommerzieller Modellierungsumgebungen wie z. B. COMSOL und der darin zur Verfügung stehenden Lösungsalgorithmen führt dies zu einem deutlichen Geschwindigkeitsvorteil bei der Simulation (vgl. Wächter (2004)).

Abbildung 4.10 zeigt den zur Lösung des stationären Modells verwendeten Algorithmus in Form eines Ablaufdiagramms. Wie daraus ersichtlich ist, lassen sich die Prozesse in der Brennstoffzelle und den benachbarten Modulkomponenten durch zwei weitgehend voneinander entkoppelte Teilmodelle beschreiben, die vereinfachend als elektrochemisches und thermisches Modell bezeichnet werden sollen. Diese u. a. von Rechenauer und Achenbach (1993) sowie Selimovic (2000, 2002) bei der Modellierung von Planarzellen praktizierte Unterteilung ermöglicht die Anwendung der jeweils effizientesten Lösungsstrategie für die den Stoff- und Ladungstransport beschreibenden Gleichungen einerseits und die Leistungsbilanzgleichungen andererseits.

Wie in Abb. 4.10 dargestellt, werden nach der Parameter- und Variableninitialisierung in einem ersten Berechnungsschritt auf Basis der Modelleingangsgrößen (vgl. Abb. 4.1) und der angenommenen Temperaturverteilung sämtliche zwischen den Modulkomponenten ausgetauschten Stoffströme ermittelt. Auf Grund der Kreislaufstruktur der Brennstoffversorgung ist hierzu ein geschlossenes Gleichungssystem erforderlich. Denn über die Brennstoffrezirkulation wirkt die Brennstoffzusammensetzung bei Austritt aus dem SOFC-Stack auf die am Eintritt in den Stack zurück, was eine einfache sequentielle Berechnung unmöglich macht. Durch die Vorgabe des elektrischen Stroms als Modelleingangsgröße ist die Austrittszusammensetzung bereits berechenbar, noch bevor die Gasverteilung im Zellinnern bestimmt wurde.

Aus den nun bekannten, in die Gasräume der SOFC eintretenden Stoffströmen werden mit Hilfe des elektrochemischen Modells für jede axiale Rechenzelle einer Brennstoffzellenröhre die elektrische Stromdichte, die chemischen Umsatzraten und die resultierenden Molenströme berechnet. Da die Luftzusammensetzung bei Eintritt in den Kathodengasraum noch exakt der bei Eintritt in die AFT entspricht, kann die Berechnung sequentiell in Richtung der

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Brennstoffströmung (d.h. von $z = 0$ bis $z = L$) erfolgen, was eine wichtige Vereinfachung bedeutet. Die Hauptschwierigkeit an dieser Stelle liegt im stark nichtlinearen und darüber hinaus von Temperatur und Gaszusammensetzung abhängigen Zusammenhang zwischen der Zellspannung und der elektrischen Stromdichte. Zur Stromdichteberechnung kommt daher das für die Lösung

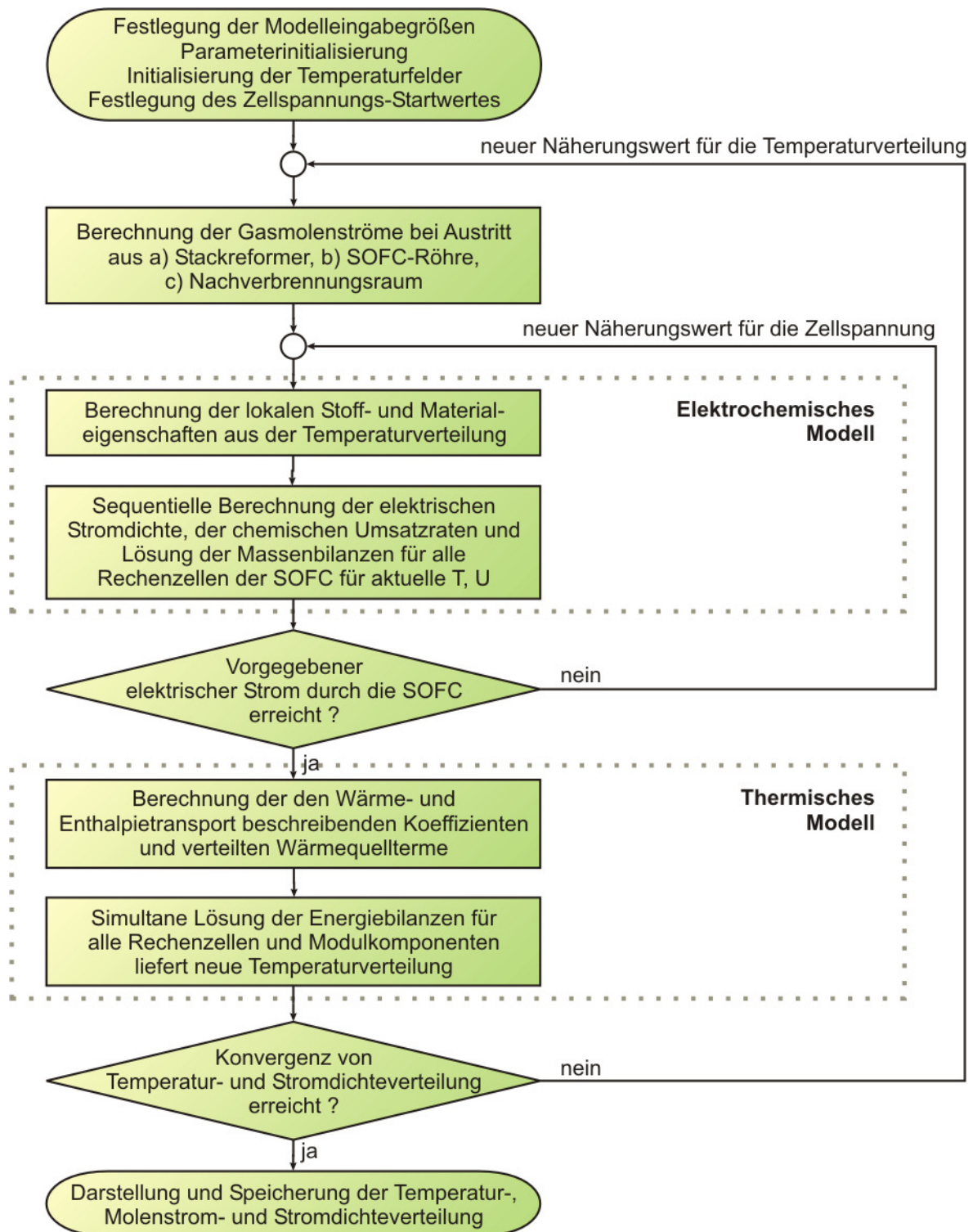


Abb. 4.10: Lösungsalgorithmus des stationären SOFC-Modells

nichtlinearer Gleichungssysteme geeignete Newton-Raphson-Verfahren zur Anwendung (siehe z. B. Constantinides und Mostoufi (1999)).

Durch mehrfaches Ausführen des elektrochemischen Modells wird iterativ die Zellspannung bestimmt, für die das Integral über die Stromdichteverteilung gerade der vorgegebenen Zellstromstärke entspricht. Damit sind nunmehr die Stromdichte- und Molenstromverteilungen in der SOFC-Röhre sowie die zwischen den Modulkomponenten ausgetauschten Stoffströme bekannt. Hieraus wird mit Hilfe des thermischen Modells im Folgenden die resultierende Temperaturverteilung in der SOFC und den Modulkomponenten ermittelt.

Anders als im Fall des elektrochemischen Modells kann die Berechnung dabei nicht sequentiell erfolgen, da als thermische Randbedingungen u. a. die Luft- und die Erdgaseintrittstemperatur zu erfüllen sind, die an ganz unterschiedlichen Stellen im Modul vorgegeben werden. Stattdessen werden sämtliche Leistungsbilanzen in ein lineares Gleichungssystem überführt und in Form einer Matrixgleichung simultan gelöst. Die thermischen Randbedingungen gehen dabei direkt ins Gleichungssystem ein und werden so durch das in einem einzigen Rechenschritt ermittelte Temperaturfeld auf Anhieb erfüllt.

Im Gegensatz zu den Gleichungen des elektrochemischen Modells besitzen die Leistungsbilanzgleichungen bereits überwiegend linearen Charakter. Ausnahmen bilden diesbezüglich die den stoffgebundenen Enthalpietransport und den Strahlungswärmeaustausch beschreibenden Terme, welche nichtlineare Abhängigkeiten von der Temperatur enthalten. Wie diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit linearisiert werden, ohne dass hieraus ein systematischer Fehler in der vom Modell berechneten Temperaturverteilung erwächst, ist im Anhang A-1.4 erläutert.

Wie aus Abb. 4.10 ersichtlich ist, werden zur Lösung des stationären Modells solange abwechselnd das elektrochemische Modell (mehrfach) und das thermische Modell (einmalig) ausgeführt, bis das Konvergenzkriterium erfüllt ist. Dies ist bei gleichzeitiger Einhaltung der Konvergenzgrenzen $|\Delta j|_{\max} < 0,3 \text{ A/m}^2$ und $|\Delta T|_{\max} < 0,02 \text{ K}$ der Fall. Für ein verbessertes Konvergenzverhalten kommt im stationären Modell das *SOR(Successive Over-Relaxation)*-Verfahren zum Einsatz: Die neue Näherungslösung für das Temperaturfeld wird dabei als gewichteter Mittelwert aus dem Ergebnis der thermischen Modells und der vorherigen Näherungslösung berechnet, was eine hilfreiche numerische Dämpfung bewirkt.

Bei der in dieser Form umgesetzten Modellimplementierung ist bewusst auf eine modulare, komponentenorientierte Programmstruktur zugunsten eines schnellen und stabilen Lösungsverfahrens verzichtet worden. Denn die simultane Berechnung aller Leistungsbilanzgleichungen, die eine zentrale Stärke des Verfahrens ausmacht, wäre in einer streng modularen Modellstruktur nicht realisierbar.

4.7.2 Umsetzung des dynamischen Modells in MATLAB/Simulink

Zur Implementierung des dynamischen Modells der SOFC und ihrer Betriebsumgebung wird MATLAB mit Simulink kombiniert: Simulink ist ein Modul der MATLAB-Entwicklungsumgebung, das zur Simulation dynamischer Systeme dient. Im Unterschied zur textbasierten Programmierung in MATLAB werden die das System beschreibenden Gleichungen in Simulink grafisch in Form eines Blockdiagramms implementiert.

Die Modellgleichungen des stationären und des instationären Modells stimmen mit Ausnahme der Leistungsbilanzgleichungen der Feststoffe vollständig überein. Es ist daher möglich, große Teile des zur stationären Simulation entwickelten MATLAB-Codes auch im dynamischen Modell zu nutzen. Zu diesem Zweck wird der MATLAB-Programmcode mit Hilfe der als „S-Funktionen“ bezeichneten Schnittstellenfunktionen in die Simulationsumgebung eingebunden. Eine erneute Implementierung der Modellgleichungen in grafischer Form kann damit entfallen.

Abbildung 4.11 veranschaulicht die Implementierung des dynamischen Modells in Simulink und zeigt im Detail den in der S-Funktion verwendeten Lösungsalgorithmus: Sämtliche algebraischen Modellgleichungen werden innerhalb der S-Funktion berechnet; Simulink wird demgegenüber ausschließlich zur Lösung der dynamischen Leistungsbilanzen der Feststoffe bzw. zur Ermittlung der zeitlich veränderlichen Temperaturverteilung in diesen Komponenten eingesetzt.

Die Lösung der algebraischen Modellgleichungen in der S-Funktion erfolgt mit Hilfe der im vorigen Abschnitt erläuterten Verfahren. Im Unterschied zur stationären Simulation werden im thermischen Teilmodell jedoch nur die Gastemperaturen berechnet. Die Feststofftemperaturen sind hingegen Zustandsgrößen des dynamischen Systems und stehen der S-Funktion so als Eingangsgröße zur Verfügung. Ist innerhalb der S-Funktion für die aktuelle Temperaturverteilung in den Feststoffen (T_s) die Verteilung der elektrischen Stromdichte und der Molenströme sowie der Betrag der Zellspannung ermittelt,

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

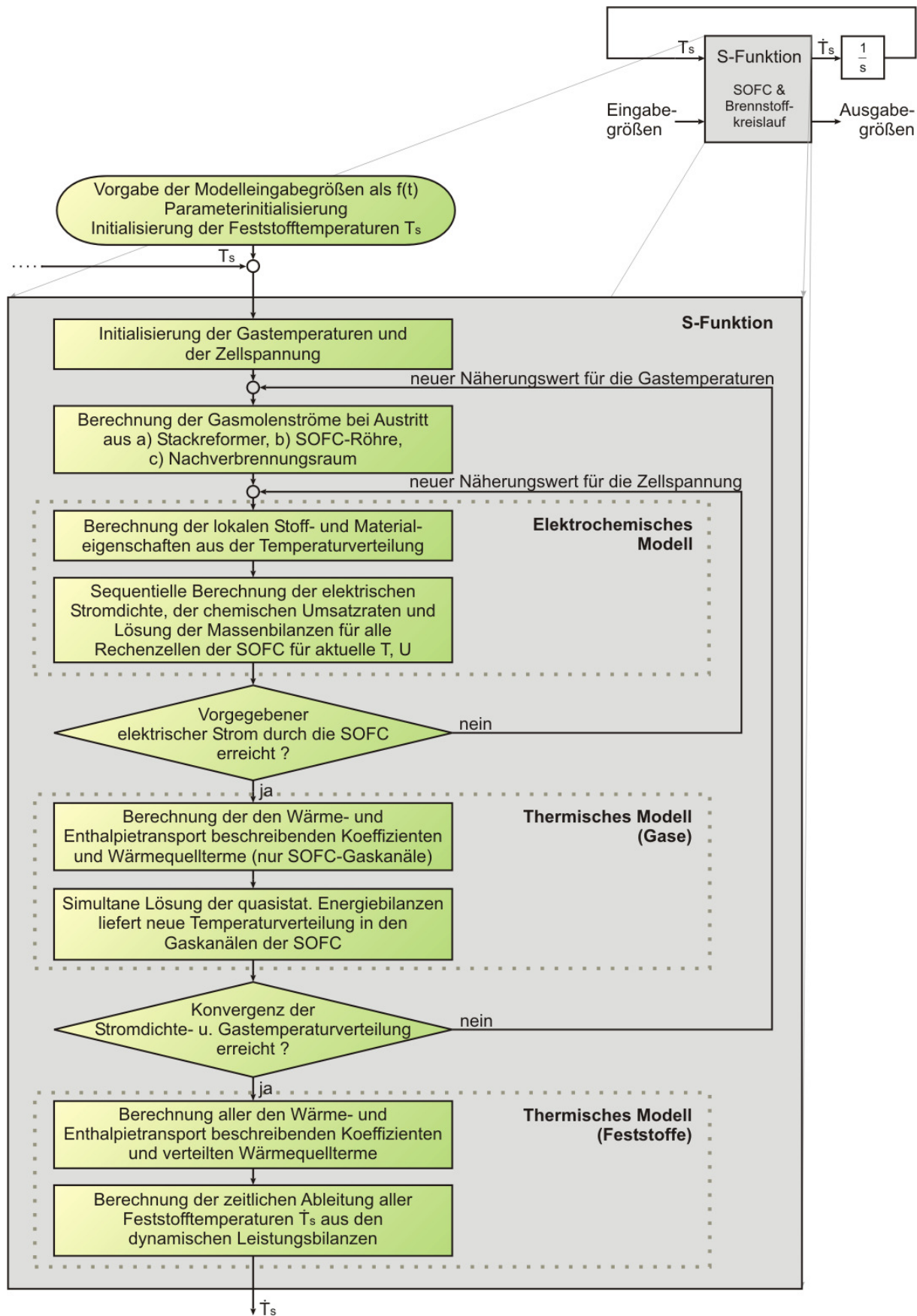


Abb. 4.11: Lösungsalgorithmus des dynamischen SOFC-Modells

werden im folgenden Schritt aus den dynamischen Energiebilanzen die resultierenden zeitlichen Ableitungen der Feststofftemperaturen (\dot{T}_s) berechnet. Dieses Feld der zeitlichen Temperaturgradienten nutzt der in Simulink verfügbare Differenzialgleichungslöser zur Berechnung der Temperaturverteilung im nächsten Zeitschritt (vgl. Abb. 4.11). Für die hier beschriebene Anwendung hat sich der Löser „ode15s“, ein implizites Mehrschrittverfahren für steife Differenzialgleichungen, als am besten geeignet erwiesen. Der Simulationslauf endet, wenn das Ende der vorgegebenen, zu simulierenden Zeitspanne erreicht ist.

4.8 Modellanpassung und -überprüfung

4.8.1 Festlegung der Diskretisierung und Fehlerabschätzung

In jedem räumlich aufgelösten Modell resultiert ein systematischer Fehler aus der Diskretisierung der Geometrie bzw. der Übertragung der ursprünglich kontinuierlichen Modellgleichungen auf das diskrete Rechengitter (vgl. Anhang A-1.5.1): Je feiner die Diskretisierung gewählt wird, desto exakter werden die physikalischen Zusammenhänge abgebildet, desto höher ist jedoch auch der numerische Aufwand und damit die Rechenzeit des Modells. Diese Aussage gilt uneingeschränkt nur für die eindimensional diskretisierten Modulkomponenten, im Fall der zweidimensional modellierten SOFC ist eine differenzierte Betrachtung erforderlich; denn zusätzlich zur Gesamtzahl der Rechenzellen bestimmt hier auch ihre Verteilung auf die radiale (r -) und axiale (z -) Raumrichtung die Exaktheit der Simulationsergebnisse entscheidend mit.

Im Folgenden wird daher zunächst der Einfluss der räumlichen Auflösung auf die Ergebnisse des thermoelektrochemischen Modells betrachtet, bevor auf dieser Grundlage eine sinnvolle Diskretisierung festgelegt wird. Die feinste, auf dem im Rahmen dieser Arbeit zur Simulation eingesetzten Rechner noch berechenbare Diskretisierung der MEA liegt bei $Z = 405$ Rechenzellen in axialer Richtung und $m = 13$ Rechenzellen in radialer Richtung ($m_{ca} = 5$, $m_{el} = 4$, $m_{an} = 4$). Sie ist angesichts der während des Simulationslaufs zu berechnenden, sehr umfangreichen Matrixgleichungen durch den verfügbaren Arbeitsspeicher des Rechners (2 GB) begrenzt. Die Rechenzeit des stationären Modells liegt in diesem bestaufgelösten Fall bei 25 min, so dass eine solch feine Diskretisierung für die dauerhafte Verwendung und insbesondere für die dynamische Simulation nicht geeignet ist. Sie liefert jedoch eine Referenzlösung, die zur Bewertung der gröberen Diskretisierungsfälle herangezogen werden kann.

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Um die Auswirkung der räumlichen Auflösung zu ermitteln, wird die axiale Diskretisierung der MEA zwischen 135 und 405, die radiale Diskretisierung zwischen 2 und 5 Rechenzellen pro Keramiksicht (Kathode, Elektrolyt, Anode) variiert. Als Vergleichsgrößen werden die elektrische Zellspannung, das Temperaturmaximum und -minimum sowie die Extremwerte der axialen und radialen Temperaturgradienten in der MEA verwendet. Abbildung 4.12 zeigt beispielhaft die Werte der Zellspannung U_{cell} und des Temperaturminimums $T_{\text{MEA,min}}$ in der MEA, die sich bei Variation von Z und m_{ca} ergeben: Während U_{cell} bereits bei der größten betrachteten Diskretisierung mit guter Genauigkeit berechnet wird, wird $T_{\text{MEA,min}}$ entscheidend von der axialen Diskretisierung Z beeinflusst. Eine vollständige Darstellung aller genannten Größen in Abhängigkeit von der Diskretisierung findet sich im Anhang A-3.1.

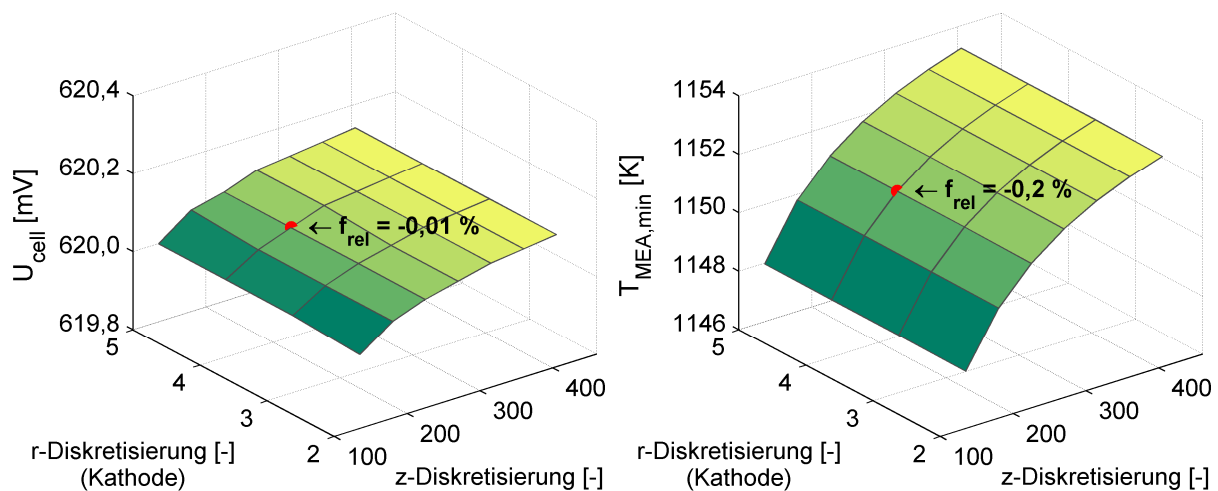


Abb. 4.12: Auswirkung der Diskretisierung auf ausgewählte Simulationsergebnisse (hier radiale Auflösung von Elektrolyt und Anode in jeweils vier Bilanzvolumina)

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird die Diskretisierung für die folgenden Untersuchungen auf $Z = 225$, $m_{\text{ca}} = 4$, $m_{\text{el}} = 3$ und $m_{\text{an}} = 3$ festgelegt. Sie ist in Abb. 4.12 durch einen roten Punkt gekennzeichnet. Die Rechenzeit zur Berechnung der stationären Lösung beträgt in diesem Fall 3 min. Die prozentuale Abweichung vom bestaufgelösten Referenzfall, die in den Abbildungen neben der gewählten Diskretisierung angetragen ist, bleibt auf diese Weise für die Zellspannung $< 0,01\%$, für die Temperaturen in der MEA $< 0,2\%$, im Fall der axialen Temperaturgradienten $< 2,3\%$ und im Fall der radialen Temperaturgradienten $< 4,3\%$. Spannung und Temperaturverteilung werden somit mit guter Genauigkeit ermittelt, während die Temperaturgradienten mit einem etwas größeren Fehler behaftet sind.

Abschließend ist festzuhalten, dass die hier gewählte Diskretisierung der MEA gegenüber den von Stiller (2006) und Nakajo et al. (2005) zur Detailmodellierung der tubularen SOFC verwendeten räumlichen Auflösungen ($Z = 41$, $m = 4$ bzw. $Z = 41$, $m = 15$) auf einen erheblich geringeren Modellierungsfehler führt, wie aus den hier und im Anhang A-3.1 dargestellten Abbildungen ersichtlich ist.

Neben der zweidimensionalen Auflösung der MEA ist auch die axiale Diskretisierung der Stackreformer und der Wärmetauscher festzulegen: Für die Stackreformer ist diese identisch mit der axialen Diskretisierung der SOFC-Röhre, d.h. die Länge einer Rechenzelle beträgt 8 mm. Zur Modellierung des Wärmeaustauschs zwischen Luft und Brenngas im Nachverbrennungsraum und dem darüber befindlichen Abgaswärmetauscher/-sammler genügt eine Elementlänge von 1 cm, um den relativen Fehler der Lufttemperatur im Zuführungsrohr $T_{\text{aAFT,in}}(z = 1,8 \text{ m})$ auf $< 1\%$ zu begrenzen.

Es ist zu betonen, dass die in diesem Abschnitt genannten Fehler ausschließlich die systematischen Fehler auf Grund der begrenzten räumlichen Auflösung der modellierten Komponenten angeben. Da sie bspw. die Unsicherheiten der Modellparameter nicht berücksichtigen, können sie jedoch letztlich keine Auskunft über die Verlässlichkeit der Simulationsergebnisse geben. Zu diesem Zweck ist der Vergleich mit realen Messdaten unverzichtbar, welcher Gegenstand des folgenden Abschnitts ist.

4.8.2 Modellanpassung und -validierung auf Basis von Messdaten

Die Qualität eines jeden Modells misst sich in allererster Linie daran, wie gut dieses das tatsächliche Verhalten der modellierten Komponente annähert. Die Modellvalidierung durch einen Vergleich der Ergebnisse von Simulation und Experiment ist daher ein wichtiger Bestandteil einer jeden Modellierungsarbeit. Die übliche Vorgehensweise in den bisher veröffentlichten Arbeiten zur Modellierung der tubularen SOFC ist die Validierung auf Basis von Strom-Spannungs-Kennlinien aus der Literatur. Sind neben den integralen elektrischen Größen der Brennstoffzelle wie in dieser Arbeit auch die Temperaturverhältnisse im Zellinnern von Interesse, ist dieses Vorgehen jedoch unzureichend; denn durch eine Anpassung der Modellparameter ist praktisch für beliebige (und damit auch ggf. grob fehlerbehaftete) Temperaturverteilungen in der Zelle eine gute Annäherung der Strom-Spannungs-Kennlinie präsentierbar.

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Im Rahmen dieser Arbeit können erstmalig zusätzlich zu den elektrischen Größen auch Temperaturmessdaten aus dem Zellstack einer realen Anlage zur Modellanpassung und -validierung verwendet werden. Die dazu genutzten Messdaten wurden im Dezember 2006 während des Probebetriebs der SFC200-Anlage am Standort Hannover-Herrenhausen aufgezeichnet und dem Institut für Turbomaschinen und Fluidodynamik (TFD) vom Hersteller sowie den Betreibern der Anlage zur Verfügung gestellt.

Um die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen des stationären Modells zu gewährleisten, ist aus den Messdaten ein Betriebsintervall von 60 min ausgewählt worden, in dem die Messgrößen (insbesondere die Stacktemperaturen und damit der thermische Energieinhalt des Systems) zeitlich nahezu konstant bleiben. Die Zeitverläufe der verwendeten Größen im betrachteten Intervall sind im Anhang A-3.2 dargestellt. An dieser Stelle werden hingegen der besseren Übersichtlichkeit wegen ausschließlich ihre zeitlichen Mittelwerte angegeben.

Der ausgewählte stationäre Betriebspunkt ist durch

- einen elektrischen Strom von $I_{\text{cell}} = 167,5 \text{ A}$ pro SOFC-Röhre,
- die ins Modul eintretenden Luft- und Erdgasmolenströme ($\dot{n}_{\text{a,in}}$, $\dot{n}_{\text{NG,in}}$),
- ihre Zusammensetzung x_i (vgl. Tabelle A.14) und
- ihre Eintrittstemperaturen $T_{\text{a,in}} = 41 \text{ °C}$ und $T_{\text{NG,in}} = 25 \text{ °C}$ (Schätzwert) eindeutig beschrieben.

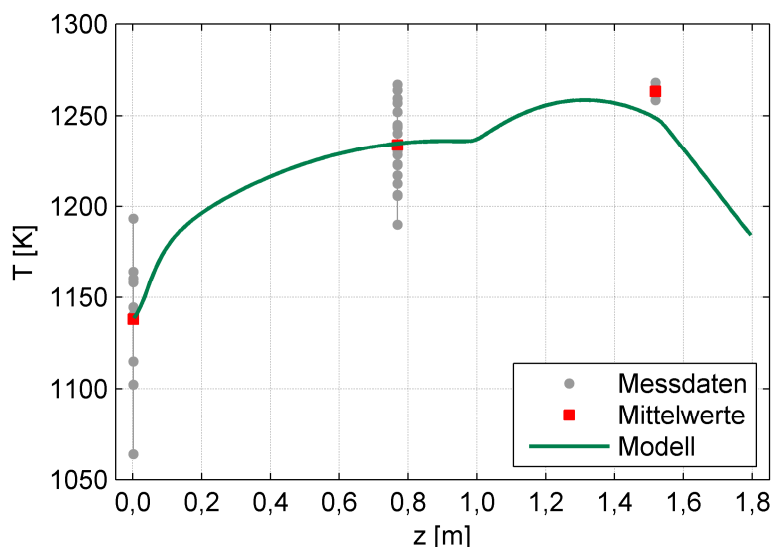


Abb. 4.13: Temperaturmessdaten und berechneter Temperaturverlauf im Vergleich

4. Thermoelektrochemische Modellierung der SOFC

Abbildung 4.13 zeigt den mit Hilfe des stationären Modells berechneten Verlauf der Brenngastemperatur entlang der Röhrenzelle (s. a. Abschnitt 6.1.1) sowie zum Vergleich die in drei horizontalen Ebenen im Zellstack der SFC200-Anlage gemessenen Gastemperaturen. Wie hieraus ersichtlich ist, streuen die Temperaturen im Zellstack innerhalb der unteren und der mittleren Messebene beträchtlich; für die obere Messposition ist eine entsprechende Aussage nicht möglich, da in diesem Fall nur zwei Temperaturmesswerte für die Auswertung zur Verfügung stehen. Um trotz dieser Streuung eine Bewertung der Modellergebnisse zu ermöglichen, wird für alle Messebenen der Mittelwert aus den verfügbaren Temperaturmesswerten gebildet (vgl. „Mittelwerte“ in Abb. 4.13). Tabelle 4.3 stellt diese sowie die weiteren für die Modellanpassung und -validierung genutzten Größen den Ergebnissen der Simulation gegenüber und gibt Auskunft über die prozentualen Abweichungen.

Die Gegenüberstellung zeigt, dass das entwickelte Modell nicht nur das elektrische Verhalten, sondern auch die Temperaturverhältnisse in der Brennstoffzellenanlage gut abbildet. Die größte Diskrepanz zwischen Simulation und Messung ergibt sich mit 14 K bzw. 1,1% für die Brenngastemperaturen in der oberen Messebene. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die zwei verfügbaren Temperaturmesswerte an dieser Stelle ggf. nicht repräsentativ für die Temperaturverteilung in dieser Ebene des Stacks sind.

Vergleichsgröße	Messdaten (Mittelwert)	Ergebnis der Simulation	prozentuale Abweichung
Zellspannung U_{cell}	0,620 V	0,620 V	< 0,1%
Brenngastemperatur an der unteren Messposition	1138,0 K	1138,7 K	< 0,1%
Brenngastemperatur an der mittleren Messposition	1234,0 K	1234,7 K	< 0,1%
Brenngastemperatur an der oberen Messposition	1263,4 K	1249,4 K	1,1%
Abgastemperatur bei Austritt aus dem Nachverbrennungsraum	1223,4 K	1220,8 K	0,2%
Abgastemperatur bei Austritt aus dem Modul	668,4 K	665,5 K	0,4%

Tabelle 4.3: Messdaten und Simulationsergebnisse im Vergleich

Um die gezeigte gute Übereinstimmung von Simulationsergebnissen und Messdaten zu erreichen, sind vier Parameter des thermoelektrochemischen Modells angepasst worden:

- der Grad der Methanreformierung in den Vorreformern (γ_{Ref}),
- die den Wärmeübergang im Nachverbrennungsraum charakterisierende Nu-Zahl (Nu_6),
- die den Wärmeübergang im Abgaswärmetauscher und -sammler beschreibende Nu-Zahl (Nu_7) und
- die kathodenseitige Austauschstromdichte (bzw. der zugehörige Vorfaktor γ_{ca}).

Diese induktive Vorgehensweise steht im Widerspruch zu der ansonsten rein deduktiven Modellbildung in dieser Arbeit. (Ein deduktiv abgeleitetes Modell basiert auf Vorwissen über die naturwissenschaftlichen Grundgesetzmäßigkeiten, während ein durch Induktion hergeleitetes Modell auf Beobachtungen des gemessenen Verhaltens eines Systems basiert, vgl. Finkenrath (2005).) Dass die ermittelten Parameterwerte dennoch physikalisch plausibel sind, soll im Folgenden kurz gezeigt werden:

Der tatsächliche Methanreformierungsgrad in den Vorreformern ist nicht bekannt. Wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert, wird angestrebt, dass der Methangehalt bei Eintritt in den Anodengasraum verschwindend gering ist. Der gemessene Temperaturverlauf in der unteren Zelhälfte ist jedoch nur mit der Reformierung einer geringen Methanmenge im Bereich des geschlossenen Zellendes zu erklären. Der erforderliche Reformierungsgrad γ_{Ref} ergibt sich zu 93%. Der Methananteil im Brenngas bei Eintritt in den Anodengasraum liegt damit unterhalb von 1 mol%.

Die den Wärmeübergang im Nachverbrennungsraum charakterisierende Nusselt-Zahl Nu_6 ist induktiv bestimmt worden, da die Strömungsverhältnisse im Außenraum der AFT nicht bekannt sind. Eine voll ausgebildete laminare Strömung ist jedoch auf Grund der geringen Höhe der Nachverbrennungszonen und der Volumenänderung im Zuge der Verbrennungsreaktion auszuschließen. Der ermittelte Wert von $\text{Nu}_6 = 65$ bestätigt dies und weist auf eine turbulente Strömung im Bereich der Nachverbrennungszonen hin.

Die den konvektiven Wärmeübergang im Bereich des Abgaswärmetauschers und -sammlers beschreibende Nusselt-Zahl Nu_7 ist angepasst worden, da die Annahme einer laminaren Strömung in der AFT den zwischen Abgas und Luft übertragenen Wärmestrom gegenüber den gemessenen realen Verhältnissen unterschätzen würde. Eine gute Annäherung an die Messdaten ergibt sich für $\text{Nu}_7 = 6,1$. Der gegenüber dem Fall der voll ausgebildeten Laminarströmung verbesserte Wärmeübergang kann durch das Vorliegen eines fluiddynamischen

schen und thermischen Einlaufbereiches und den Einfluss der (zwar stromlosen, aber den Strömungsquerschnitt verengenden) Heizstäbe bedingt sein. Schließlich ist über den Vorfaktor γ_{ca} die kathodenseitige Austauschstromdichte und damit der Durchtrittsverlust an der kathodischen Dreiphasengrenze angepasst worden. Experimentell belegte Parameter sind für die Kathode der betrachteten Tubularzelle nicht verfügbar; die Verwendung von Durchtrittsparametern einer Planarzelle ist nicht sinnvoll, da diese von der Materialpaarung und der Elektrodenstruktur abhängig sind. Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Wert von $\gamma_{ca} = 7,21 \cdot 10^9 \text{ A/m}^2$ führt jedoch auf überaus plausible Durchtrittswiderstände, wie ein Vergleich mit den von Huang (2006) experimentell untersuchten Durchtrittsverlusten von WPC3-YSZ-Komposit-Kathoden zeigt.

Die gute resultierende Annäherung an die Messgrößen der realen Brennstoffzellenanlage bestätigt die Eignung des in diesem Kapitel entwickelten thermoelektrochemischen Modells. Es ist jedoch anzumerken, dass trotz der gegenüber bisherigen Arbeiten deutlich ausgeweiteten Modellvalidierung streng genommen nur von einer Teilvalidierung des Modells die Rede sein kann, da die Temperaturmessdaten lediglich Rückschlüsse auf die axialen Temperaturverteilung, nicht jedoch auf das radiale Temperaturprofil in der MEA zulassen.

Die Validierung ist mit Hilfe des stationären Modells und eines stationären Betriebspunktes erfolgt. Da sich die Modellgleichungen des dynamischen Modells von denen des stationären Modells ausschließlich um die thermischen Speicherterme bzw. die zeitlichen Ableitungen der Feststofftemperaturen unterscheiden, kann jedoch über die stationäre Validierung auch die Validität weiter Teile des dynamischen Modells gefolgert werden.

5 Strukturmechanische Analyse und bruchmechanische Bewertung

5.1 Literaturüberblick und Einordnung der Arbeit

Verglichen mit der Zahl von Veröffentlichungen zur thermoelektrochemischen Modellierung widmen sich bislang deutlich weniger Arbeiten der Problematik thermomechanischer Spannungen in SOFC. Der Großteil hiervon befasst sich wiederum mit der thermomechanischen Belastung planarer SOFC.

Auf Grund der grundlegend verschiedenen Bauformen von Planar- und Tubularzellen sind die für eine Geometrie gewonnenen Erkenntnisse im Allgemeinen nicht auf die jeweils andere Geometrie übertragbar. Die Methodik ist jedoch weitestgehend identisch. Da nur eine sehr geringe Zahl von Arbeiten zu thermomechanischen Spannungen in tubularen SOFC vorliegt, sollen in diesen Literaturüberblick auch Arbeiten zu Planarzellen einbezogen werden, um eine breite Übersicht über die bislang verwendeten Methoden und die üblichen Annahmen zu vermitteln.

Tabelle 5.1 fasst die vorliegenden Arbeiten zur Analyse und Bewertung mechanischer Spannungen in Festoxidbrennstoffzellen in matrixartiger Form zusammen.

Da die räumliche Verteilung der Spannungen in den SOFC-Komponenten im Betrieb nicht messbar ist, werden diese üblicherweise über strukturmechanische Modelle mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) berechnet. Es bestehen jedoch Unterschiede bezüglich der zugrunde gelegten Materialmodelle, des verwendeten Spannungsreferenzzustands und der betrachteten Temperaturverhältnisse in der Zelle. Der deutlich einfacheren Implementierung wegen wird im Allgemeinen linear-elastisches Verhalten der keramischen MEA-Komponenten und Interkonnektoren angenommen. Schwab (1998), Laurencin et al. (2005) und Lin et al. (2007) modellieren zusätzlich auch die in Planarzellen erforderlichen keramischen Dichtungen, die sie im Betriebstemperaturbereich der SOFC als viskoelastisch beschreiben. Das Kriechen von MEA-Komponenten wird bislang ausschließlich in Arbeiten von Qu et al. (2004) am Georgia Institute of Technology in Atlanta, USA, berücksichtigt und bleibt in diesem Fall auf die Anode beschränkt.

Zur Berechnung der Spannungsverteilung bei einer gegebenen Temperaturverteilung muss neben den mechanischen Randbedingungen die Spannungsverteilung in einem Referenzzustand bekannt sein. Häufig wird die

5. Strukturmechanische Analyse und bruchmechanische Bewertung

Zell-geometrie	Referenz / Quelle	Spannungsberechnung	Materialmodell	Referenzspannung	Temperaturprofil	Spannungsbewertung	
planar	Montross et al. (2002)	math. Modell, Laminate Theorie	linear-elastisch	spannungsfreie Referenztemp. = Fertigungstemperatur	homogen	Weibullanalyse	
	Müller (2005)	FEM				k.A.	mittels Spannungsfaktoren für postulierte Risse
	Johnson (2004)	FEM (3D)	MEA: linear-el.; Dichtung: viskos	spannungsfreie Referenztemp. = Fertigungstemperatur	T(x,y,z,t)	Vergleich mit mittlerer Festigkeit (ohne statistische Betrachtung)	
	Lin et al. (2007)	FEM (3D)					k.A.
	Selimovic et al. (2005)	FEM (2D)	linear-elastisch	k.A.	T(x,y,t)	k.A.	
	Yakabe et al. (2004)						
	Fischer et al. (2005), Malzbender et al. (2005)	FEM + Exp.	k.A.	mittels Röntgendiffraktion gemessene Eigenspannungsverteilung bei Raumtemperatur	homogen	Weibullanalyse	
	Schwab (1998)	FEM (2D)	MEA: linear-el.; Dichtung: viskoelastisch	k.A.	T(x)	k.A.	
	Laurencin et al. (2005)	FEM	linear-elastisch, kriechende Anode	Eigenspannungen einer ähnlichen Zelle bei Raumtemperatur	T(r,z)	Weibullanalyse	
	Qu et al. (2004)	FEM		k.A.	homogen	k.A.	
	tubular (frühes Design)	Kanamura und Takehara (1993)	FEM (2D)	linear-elastisch	k.A.	T(r,z)	k.A.
	mikro-tubular	Van Herle et al. (2000)	FEM (2D)			T(z)	k.A.
tubular	Nakajo (2005), Nakajo et al. (2006)	FEM (2D)	spannungsfreie Referenztemp. = Fertigungstemperatur	T(r,z,t)	angelehnt an Weibullanalyse		

Tabelle 5.1: Arbeiten zur Analyse und Bewertung mechanischer Spannungen in SOFC (k.A.: keine Angabe)

Fertigungstemperatur als spannungsfreie Referenztemperatur angenommen, was allerdings rein elastisches Materialverhalten über den gesamten Temperaturbereich zwischen Raum- und Fertigungstemperatur voraussetzt. Alternativ bestimmen Yakabe et al. (2004) und Fischer et al. (2005) mittels Röntgendiffraktionsmessungen die Eigenspannungsverteilung in einer planaren SOFC bei Raumtemperatur (RT) und verwenden diese als Ausgangspunkt für die FE-Analyse.

Von zentraler Bedeutung für die Berechnung thermomechanischer Spannungen ist schließlich das zugrunde gelegte Temperaturprofil. Bei der einfachsten Vorgehensweise, der Annahme einer homogenen Temperaturverteilung, wird zwar der Einfluss des Temperaturniveaus und damit die Auswirkung der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Zellkomponenten, nicht jedoch der Einfluss von Temperaturgradienten berücksichtigt. Die Aussagekraft der Ergebnisse ist größer, wenn die verwendeten Temperaturprofile mit Hilfe eines thermoelektrochemischen Modells als Funktion des Ortes und ggf. der Zeit ermittelt werden und somit die Verhältnisse im realen Betrieb der Brennstoffzelle annähern.

Die Bewertung der berechneten Spannungsverteilungen erfolgt in der vorliegenden Literatur auf drei unterschiedliche Arten:

Der Vergleich der maximalen Zugspannungswerte mit der mittleren Festigkeit der SOFC-Komponenten ist hierunter die am wenigsten aussagekräftige Vorgehensweise, da hierbei die für Keramikbauteile charakteristische Streuung der Festigkeit und der Einfluss der Bauteilgröße unberücksichtigt bleiben. Bei der häufig angewendeten, jedoch zumeist in vereinfachter Form umgesetzten Bewertungsmethode der Weibullanalyse werden diese Faktoren miteinbezogen. Sie dient der Berechnung der Versagenswahrscheinlichkeit einer keramischen Komponente auf Grund von Volumen- oder Oberflächenrissen. Der von Müller (2005) und Johnson (2004) gewählte bruchmechanische Ansatz erlaubt schließlich die Einschätzung des Gefährdungspotenzials einzelner Risse (gegebener Größe, Lage und Orientierung) auf Basis der Spannungsintensitätsfaktoren an der Rissspitze.

Die in der vorliegenden Arbeit gewählte Vorgehensweise orientiert sich an der von Nakajo (2005) beschriebenen, geht jedoch in zentralen Punkten darüber hinaus. Nakajo erweiterte das von Thorud (2005) und Stiller (2006) entwickelte Modell der tubularen SOFC zur Untersuchung thermomechanischer Spannungen und nutzte zur Abschätzung des Versagensrisikos bei Raum-

temperatur und im Betrieb der Brennstoffzelle eine stark vereinfachte Form der Weibullanalyse. Dazu wurde Spannungsfreiheit bei einer homogenen Temperatur von 1400 K und linear-elastisches Materialverhalten angenommen. Eine eingehende Auseinandersetzung mit dieser Vorgehensweise im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat jedoch gezeigt, dass bei physikalisch korrekter Anwendung der Weibullanalyse unter diesen Umständen praktisch keine Überlebenswahrscheinlichkeit für die SOFC-Röhrenzelle bestünde. Die von Nakajo (2005) veröffentlichten Ergebnisse lassen diesen Effekt der äußerst geringen Überlebenswahrscheinlichkeit nur auf Grund eines im Zuge der Weibullanalyse geeignet festgelegten Parameters nicht erkennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird im Gegensatz dazu das Kriechverhalten der keramischen MEA-Komponenten der Tubularzelle im Betriebstemperaturbereich berücksichtigt, das eine Relaxation der mechanischen Spannungen bewirkt. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit anhand des Kriechverhaltens der keramischen Komponenten gezeigt wird, kann vor diesem Hintergrund statt bei Fertigungstemperatur nun bei der im stationären Referenzbetriebspunkt vorliegenden Temperaturverteilung von Spannungsfreiheit ausgegangen werden. Durch Kopplung des dynamischen thermoelektrochemischen Modells der Tubularzelle mit der Finite-Elemente-Analyse stehen für die Untersuchung der thermomechanischen Belastung realistische Temperaturprofile zur Verfügung. Die Bewertung der ermittelten Spannungsverteilungen erfolgt schließlich mit Hilfe der mehrachsigen Weibullanalyse und bezieht im Gegensatz zu den vorgestellten Arbeiten auch die Auswirkung zeitvariabler Belastungen auf die Versagenswahrscheinlichkeit ein.

5.2 Spannungsberechnung mittels eines Finite-Elemente-Modells

5.2.1 Modellierungsansatz und Annahmen

Die strukturmechanische Modellierung der betrachteten SOFC erfolgt mit Methoden der Kontinuumsmechanik und einem zweidimensional aufgelösten Ansatz, d.h. die Brennstoffzellenröhre wird durch eine axialsymmetrische Geometrie angenähert. Diese auch von Kanamura und Takehara (1993), Van Herle et al. (2000) und Nakajo (2005) zur mechanischen Analyse von Tubularzellen gewählte Vorgehensweise impliziert, dass Kathode, Anode und Elektrolyt geschlossene Zylinder sind, und lässt den schmalen Interkonnektorstreifen unberücksichtigt. Auf Grund der bereits im Zusammenhang mit der thermoelektrochemischen Modellierung getroffenen Annahmen ist zusätzlich zur Geometrie auch die Temperaturlast vollständig axialsymmetrisch.

Es werden die folgenden Annahmen getroffen:

- Die betrachteten Keramikkomponenten Kathode, Elektrolyt und Anode besitzen jeweils homogene, isotrope Materialeigenschaften und können kontinuumsmechanisch beschrieben werden.
- Abgesehen von der plastischen Verformung durch Kriechen liegt linear-elastisches Materialverhalten vor.
- Die Haftung zwischen den keramischen Schichten ist optimal.
- Im stationären Referenzbetriebspunkt herrscht auf Grund von Kriechrelaxation mechanische Spannungsfreiheit.

5.2.2 Modellgleichungen

5.2.2.1 Rotationssymmetrischer Spannungszustand

Im rotationssymmetrischen Spannungs- bzw. Verzerrungszustand treten ausschließlich Verschiebungen in radialer und axialer Richtung (Verschiebungskoordinaten u , w), nicht jedoch in Umfangsrichtung des zylindrischen Koordinatensystems auf. Die unter diesen Bedingungen von Null verschiedenen Spannungs- und Verzerrungskomponenten sind in Abb. 5.1 dargestellt und lassen sich in Vektorschreibweise zu

$$\sigma = [\sigma_r \quad \sigma_\varphi \quad \sigma_z \quad \tau_{rz}]^T \quad (5.1)$$

und

$$\varepsilon = [\varepsilon_r \quad \varepsilon_\varphi \quad \varepsilon_z \quad \gamma_{rz}]^T \quad (5.2)$$

zusammenfassen. Dabei geben σ und τ eine Normal- bzw. Schubspannung, ε und γ eine Dehnung (Längenänderung) bzw. Scherung (Winkeländerung) an. Alle Spannungs- und Verzerrungskomponenten sind in Umfangsrichtung konstant (vgl. Deger (2004), Hibbeler (2006)). Entsprechend der üblichen Vorzeichenkonvention besitzen Zugspannungen ein positives, Druckspannungen hingegen ein negatives Vorzeichen.

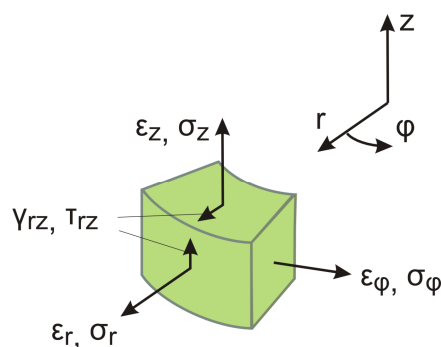


Abb. 5.1: Spannungs- und Verzerrungskomponenten im rotationssymmetrischen Spannungszustand

Die z. B. von Deger (2004) angegebenen Verzerrungs-Verschiebungs-Beziehungen für diesen Fall lauten gemäß der Theorie kleiner Verzerrungen

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r}, \varepsilon_\varphi = \frac{u}{r}, \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} \text{ und } \gamma_{rz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r}. \quad (5.3)$$

Für infinitesimale Verzerrungen ist es laut Naumenko (2006) zulässig und üblich, die Gesamtverzerrung ε als Summe einer thermischen Dehnung ε_{th} sowie einer elastischen (ε_{el}) und plastischen Verzerrung durch Kriechen (ε_{cr}) auszudrücken:

$$\varepsilon = \varepsilon_{th} + \varepsilon_{el} + \varepsilon_{cr} \quad (5.4)$$

5.2.2.2 Thermische Dehnung

Die thermische Dehnung ε_{th} in einem Punkt der MEA ist abhängig von der lokalen Temperatur T , der spannungsfreien Referenztemperatur T_{ref} in diesem Punkt und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten α gemäß

$$\varepsilon_{th} = \alpha \cdot (T - T_{ref}) \cdot [1 \quad 1 \quad 1 \quad 0]^T. \quad (5.5)$$

Wie Gl. 5.5 impliziert, führt die thermische Ausdehnung ausschließlich zu einer Längenänderung in r -, φ - und z -Richtung. Die Scherkomponente im zugehörigen Verzerrungsvektor ist hingegen gleich Null.

5.2.2.3 Kriecheinfluss

Unter Kriechen wird die zeitabhängige, plastische Verformung eines unter mechanischer Spannung stehenden Bauteils verstanden. Abbildung 5.2 zeigt den prinzipiellen Verlauf einer Kriechkurve, der sich unter konstanter Zugspannung und bei konstanter Temperatur ergibt. Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden: Nach einer unmittelbar zum Zeitpunkt der Lastaufbringung auftretenden elastischen Dehnung ε_0 nimmt die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ zunächst ab (primäres Kriechen); anschließend bleibt sie über einen weiten Bereich konstant (sekundäres oder stationäres Kriechen) und nimmt erst kurz vor dem Bruch der Probe wieder zu (tertiäres Kriechen).

In der Literatur finden sich wiederholt Hinweise darauf, dass Kriechverformung angesichts der hohen Betriebstemperatur auch in SOFC auftritt: So weisen Lara-Curzio et al. (2006) auf Kriecheffekte in Ni-YSZ-Anoden hin. Lowrie und Rawlings (2000) haben Kriechen des Elektrolytmaterials 8YSZ im interessierenden Temperaturbereich nachgewiesen. An der in dieser Arbeit untersuchten Tubularzelle sind außerdem Kriechverformungen der kathodengestützten MEA beobachtet worden.

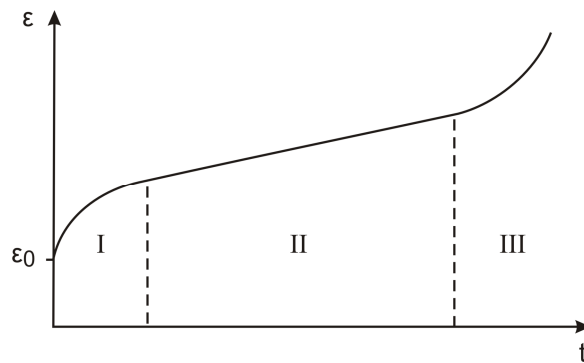


Abb. 5.2: Kriechkurve mit primärem, sekundärem und tertiärem Kriechbereich

Die Berücksichtigung des Kriecheinflusses bei der mechanischen Analyse der SOFC wird jedoch dadurch erschwert, dass für die interessierenden MEA-Werkstoffe mit Ausnahme des Elektrolytmaterials bislang keine Kriechparameter in der Literatur vorliegen. Um dennoch eine Abschätzung des Kriecheinflusses auf die mechanische Beanspruchung der SOFC zu ermöglichen, werden im Rahmen dieser Arbeit aus der Literatur ermittelte Kriechparameter von Materialien verwendet, deren Zusammensetzungen denen der SOFC-Elektrodenmaterialien am nächsten kommen (vgl. Tabelle A.16, Anhang A-2.4). Dabei wird in Kauf genommen, dass die zugrunde liegenden Kriechversuche bei Temperaturen zwischen 1000 und 1300°C durchgeführt worden sind und somit eine Extrapolation in den Betriebstemperaturbereich der SOFC erfolgen muss.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird in Ermangelung primärer und tertiärer Kriechparameter ausschließlich sekundäres Kriechen berücksichtigt: ab dem Moment der Lastaufbringung wird sekundäres Kriechen angenommen. Laut Munz und Fett (1989) ist dies jedoch selbst bei vollständig bekanntem Kriechverhalten auf Grund der damit verbundenen rechnerischen Vereinfachung eine übliche Vorgehensweise.

Sekundäres Kriechen wird durch ein auf Norton und Bailey zurückgehendes Potenzgesetz beschrieben. Im einachsigen Belastungsfall gilt demnach für die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur

$$\dot{\epsilon}_{cr} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,cr}}{RT}\right), \quad (5.6)$$

wobei n den Spannungsexponenten, $E_{A,cr}$ die Aktivierungsenergie des Kriechprozesses und A den zugehörigen Proportionalitätsfaktor bezeichnen (vgl. bspw. Evans und Wilshire (1993)). Sekundäres Kriechen unter mehrachsiger

Spannungsbelastung wird laut Naumenko (2006) durch die Vektorgleichung

$$\dot{\epsilon}_{cr} = \frac{3}{2} \cdot A \cdot \sigma_{Mises}^{n-1} \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,cr}}{RT}\right) \quad (5.7)$$

mit der von-Mises-Vergleichsspannung σ_{Mises} und dem Spannungsdeviator s beschrieben. Letzterer bezeichnet den um den hydrostatischen Anteil reduzierten Spannungsvektor gemäß

$$s = \sigma - \frac{\sigma_r + \sigma_\phi + \sigma_z}{3} \cdot [1 \ 1 \ 1 \ 0]. \quad (5.8)$$

Während eine Kriechkurve in der Regel den zeitlichen Verlauf der Dehnung bei konstanter Spannung abbildet, ist im vorliegenden Fall der oxidkeramischen Brennstoffzelle vielmehr von Interesse, innerhalb welcher Zeit eine mechanische Spannung durch Kriechen abgebaut wird. Dieser sogenannte Relaxationsverlauf lässt sich unmittelbar aus der Kriechgleichung (Gl. 5.6) ableiten, wie in Anhang A-2.4.2 gezeigt ist.

Abbildungen 5.3a und b zeigen das Relaxationsverhalten der keramischen SOFC-Materialien, das für einachsige Belastung aus den verwendeten Kriechparametersätzen resultiert: Für eine konstante Gesamtdehnung und zwei verschiedene Temperaturniveaus ist die durch den Kriechprozess bedingte Abnahme der (auf den Anfangswert bezogenen) Spannung über der Zeit dargestellt. Für die zum Zeitpunkt $t = 0$ s aufgebrachten Spannungen σ_0 wurden dabei mit 0,5 MPa für die Kathode und 5 MPa im Fall von Elektrolyt und Anode typische, im Betrieb der SOFC auftretende Werte gewählt.

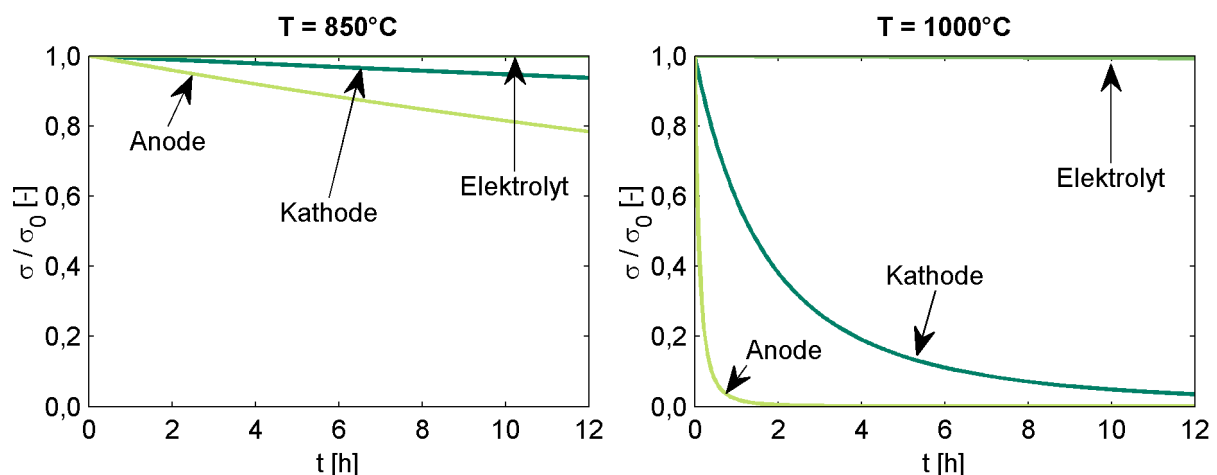


Abb. 5.3: Kriechbedingtes Relaxationsverhalten der MEA-Komponenten im Betriebstemperaturbereich der SOFC

Wie aus den Relaxationsverläufen ersichtlich ist, werden mechanische Spannungen in Kathode und Anode im Betriebstemperaturbereich der SOFC inner-

halb weniger Stunden durch Kriechen abgebaut. Auch im Elektrolyten tritt Kriechrelaxation auf, allerdings mit deutlich niedrigerer Geschwindigkeit.

Hieraus lässt sich folgern, dass die eingangs getroffene Annahme mechanischer Spannungsfreiheit im stationären Referenzbetriebspunkt in guter Näherung zutrifft und als Basis für die strukturmechanische Analyse deutlich besser geeignet ist als die übliche Annahme von Spannungsfreiheit bei Fertigungstemperatur. Bezüglich der Einbindung des Kriecheinflusses in das FE-Modell der SOFC lässt sich aus den Relaxationsverläufen folgern, dass ausschließlich das Kriechverhalten von Kathode und Anode zu berücksichtigen ist. Die Kriechverformung des Elektrolyten bleibt im interessierenden Zeitraum von etwa 10 h nach Verlassen des Referenzbetriebspunktes demgegenüber vernachlässigbar gering.

5.2.2.4 Elastische Verzerrung

Der elastische Anteil der Verzerrung ε_{el} ist laut Naumenko (2006) durch das verallgemeinerte Hooke'sche Gesetz (in Matrixform) mit dem Spannungsvektor σ verknüpft:

$$\sigma = D \cdot \varepsilon_{el} = D \cdot (\varepsilon - \varepsilon_{th} - \varepsilon_{cr}) \quad (5.9)$$

Die Elastizitätsmatrix D besitzt im vorliegenden Fall isotroper, homogener Materialien unter rotationssymmetrischer Belastung die Form (siehe auch De-ger (2004)):

$$D = \frac{E \cdot \nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1-\nu}{\nu} & 1 & 1 & 0 \\ 1 & \frac{1-\nu}{\nu} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & \frac{1-\nu}{\nu} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2\nu} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Hierin geben E den Elastizitätsmodul und ν die Poisson-Zahl des Materials an.

5.2.3 Analysierte Geometrie und Randbedingungen

Die mit Hilfe des strukturmechanischen Modells analysierte Geometrie setzt sich aus den konzentrisch angeordneten Komponenten Kathode, Elektrolyt und Anode zusammen. Wie in Abb. 5.4 dargestellt, umfasst sie neben der elektrochemisch aktiven Länge der MEA auch den inaktiven Teil im unteren Bereich der Brennstoffzellenröhre einschließlich des geschlossenen Endes. Nicht modelliert wird hingegen der inaktive Abschnitt am oberen Zellende, da keine Informationen zur exakten Geometrie der MEA in diesem Bereich vorlie-

gen. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass die thermomechanischen Spannungen in diesem Teil der Zelle maßgeblich durch den Wärmeeintrag aus dem Nachverbrennungsraum oberhalb der Zellen bestimmt sind, der nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

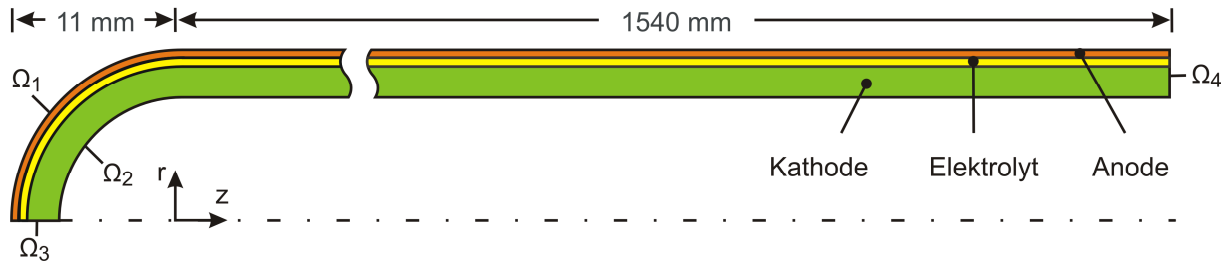


Abb. 5.4: Rotationssymmetrische Modellgeometrie für die Finite-Elemente-Analyse

An der Außenseite der Anode (Rand Ω_1) sowie an der Innenseite der Kathode (Ω_2) unterliegt die Ausdehnung der Brennstoffzelle keiner Beschränkung. Ω_3 befindet sich auf der Symmetrieachse, woraus für die radiale Verschiebungscoordinate $u = 0$ resultiert. Der obere Rand der modellierten Geometrie Ω_4 ist nicht identisch mit der Oberkante der Brennstoffzellenröhre, sondern bildet einen (theoretischen) horizontalen Schnitt durch die MEA am Übergang vom elektrochemisch aktiven zum inaktiven Zellbereich. Die Beschreibung von Ω_4 als ebene Schnittfläche, d.h. mit konstanter Verschiebung w , stellt daher die beste Näherung dar.

Gegenüber der von Nakajo et al. (2006) gewählten Vorgehensweise besitzt die Einbindung des geschlossenen Brennstoffzellenendes und die geschilderte Festlegung der Randbedingungen den Vorteil, dass numerisch bedingte Singularitäten vermieden und die realen Verhältnisse im modellierten Teil der SOFC bestmöglich abgebildet werden.

5.2.4 Implementierung in COMSOL

Die mechanische Modellierung der SOFC erfolgt mit Hilfe des Strukturmechanik-Moduls der FE-basierten Simulationsumgebung COMSOL Multiphysics, Version 3.3 (s. a. COMSOL (2007)). Über die Erweiterung einer Spannungs-Verzerrungs-Analyse um benutzerdefinierte Gleichungen erlaubt es die Berechnung der zeitabhängigen mechanischen Spannungen in der SOFC unter Temperatur- und Kriecheinfluss. Die kombinierte Ausführung von COMSOL und MATLAB mittels einer Skriptsprache erlaubt den direkten Import der mit Hilfe des thermoelektrochemischen SOFC-Modells berechneten Temperaturverteilung in das strukturmechanische Modell und vereinfacht die Weiterverar-

beutung und Darstellung der resultierenden Ergebnisse.

Das zur Berechnung verwendete FE-Netz ist in Abb. 5.5 dargestellt: Es besteht aus 6555 viereckigen Elementen und ist im Bereich des geschlossenen Zellendes feiner, im darüberliegenden zylindrischen Bereich gröber strukturiert. Darüber hinaus nimmt in radialer Richtung die Elementgröße innerhalb der Kathode zum Elektrolyten hin ab, um der geringeren Dicke dieser Schichten Rechnung zu tragen. Wie eine Konvergenzprüfung gezeigt hat, reicht das verwendete Netz trotz seiner vergleichsweise groben Struktur und der in weiten Bereichen langgestreckten Elementform zur Spannungsberechnung und -bewertung im Fall der tubularen SOFC aus. Dies ist auf die Abwesenheit von Spannungssingularitäten zurückzuführen.

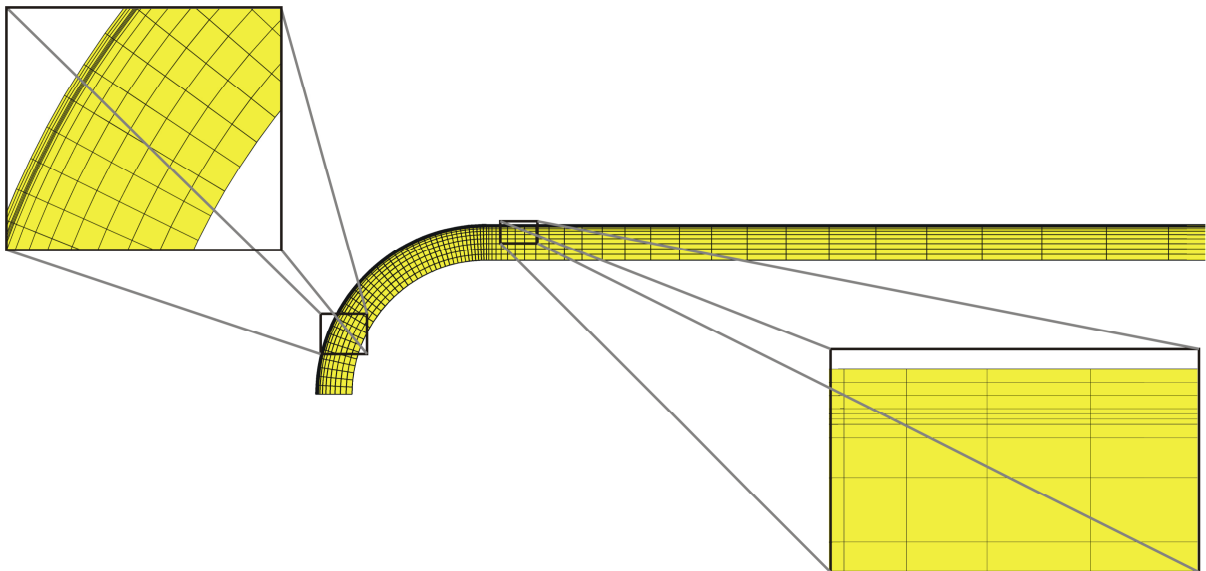


Abb. 5.5: Zur strukturmechanischen Analyse verwendetes Finite-Elemente-Netz

Die zur Modellimplementierung verwendeten Materialparameter E , ν und α sind der Literatur entnommen und im Anhang A-2.3 zusammengestellt.

Die in den vorhergehenden Abschnitten erläuterten Modellgleichungen werden in COMSOL wahlweise unter Ausnutzung der Gleichgewichtsbeziehungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_r - \sigma_z}{r} + F_r &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{zr}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\tau_{zr}}{r} + F_z &= 0 \end{aligned} \quad (5.11)$$

oder mit Hilfe des Prinzips der virtuellen Verschiebungen gelöst. Das letztere Verfahren, das u. a. von Hibbeler (2006) eingehend erläutert wird, hat sich im vorliegenden Fall als das speichereffizientere und damit besser geeignete erwiesen.

5.3 Spannungsbewertung mittels Weibullanalyse

Das Versagen spröder keramischer Werkstoffe wird durch im Bauteil vorhandene Fehlstellen verursacht. Der Bruchursprung liegt dabei an der Stelle, an der die ungünstigste Kombination von Fehler und Belastung auftritt. Da Fehlergröße und -orientierung zufällig verteilte Größen sind, müssen zur Bewertung der Zuverlässigkeit keramischer Bauteile statistische Methoden herangezogen werden.

Im Gegensatz zu metallischen Bauteilen kann daher keine Bauteilfestigkeit angegeben werden, sondern nur eine Wahrscheinlichkeit, mit der ein keramisches Bauteil bei einer gegebenen Belastung versagt. Das zur Ermittlung der Versagenswahrscheinlichkeit und damit zur Bewertung einachsiger und mehrachsiger Spannungszustände üblicherweise eingesetzte Verfahren ist die mehrachsige Weibullanalyse. Sie geht auf Batdorf und Crose (1974) zurück und basiert auf einer Erweiterung der von Weibull (1939) begründeten Theorie des Sprödbruchs mit Hilfe der linear-elastischen Bruchmechanik.

Eine ausführliche Erläuterung des theoretischen Fundaments und Hinweise zur numerischen Umsetzung der mehrachsigen Weibullanalyse finden sich in der Arbeit von Ziegler (1998). Die Darstellung im Folgenden soll sich demgegenüber auf eine Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte beschränken, die für das Verständnis der hier gewählten Vorgehensweise erforderlich sind.

5.3.1 Theoretischer Hintergrund und Annahmen

Der mehrachsigen Weibullanalyse liegen die folgenden Annahmen zugrunde:

- Das Material enthält natürliche Fehler unterschiedlicher Fehlergröße, deren Lage und Orientierung zufällig verteilt ist und die sich gegenseitig nicht beeinflussen.
- Entsprechend der Weibull'schen Theorie des schwächsten Gliedes (engl. *theory of weakest link*) bestimmt der Bruch des schwerwiegendsten (d.h. größten bzw. am ungünstigsten orientierten) Fehlers das Versagen des gesamten Bauteils.
- Der Bruch geht von Volumen- oder Oberflächenfehlern aus. Die Delamination von Komponenten infolge der instabilen Ausbreitung von Grenzflächenrissen bleibt damit als Versagensmechanismus unberücksichtigt. Während in planaren SOFC die Delamination der funktionalen Schichten ein häufiges Problem darstellt (siehe z. B. Reifsnider und Huang (2001)), finden sich in der Literatur keine Hinweise auf diesen Versagensmechanismus bei tubularen SOFC.

5. Strukturmechanische Analyse und bruchmechanische Bewertung

- Das Versagen von Fehlern wird gemäß der linear-elastischen Bruchmechanik durch die Größe des Spannungsintensitätsfaktors vor der Risspitze bestimmt.
- Die kritische Spannung ergibt sich als eine einachsige Vergleichsspannung mit Hilfe eines Versagenskriteriums.

Über diese Punkte hinaus werden für die Bewertung des Bruchrisikos der SOFC weitere Annahmen getroffen:

In Ermangelung geeigneter Materialparameter wird angenommen, dass kein unterkritisches Risswachstum auftritt. Die Erweiterung der Weibullanalyse für diesen Fall ist jedoch bei Kenntnis der Risswachstumsparameter prinzipiell möglich und wird bspw. durch Ziegler (1998) beschrieben. Es wird unterstellt, dass die Kriechverformung der SOFC-Komponenten ausschließlich eine Spannungsrelaxation bzw. -umlagerung bewirkt, jedoch keinen Einfluss auf die Fehlerpopulation besitzt. Der von Munz und Fett (1989) beschriebene Kriechbruch, der durch die Bildung, Vergrößerung und Zusammenlagerung von Poren bedingt ist, wird somit nicht betrachtet.

Die Weibullanalyse erfolgt unter der Annahme, dass ausschließlich Volumenfehler zum Versagen führen. Auf die Betrachtung von Oberflächenfehlern, deren Bewertung eine weitestgehend analoge Vorgehensweise erfordert (vgl. Heger (1993)), wird hier verzichtet, da diese lediglich Aussagen zum Versagensrisiko der Kathodeninnenfläche und der Anodenaußenfläche zuließe. Die Volumenfehler werden mit dem Rissmodell des kreisförmigen Risses (engl. *penny shaped crack*, vgl. Abb. 5.6 links) beschrieben.

Die Weibullanalyse nutzt die Tatsache, dass unter den genannten Bedingungen die Streuung der Festigkeit unmittelbar mit der Streuung der Fehlergröße verknüpft ist: So versagt ein Fehler der Größe a durch instabile Rissausbreitung, wenn der Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze

$$K_I = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{a} \quad (5.12)$$

die Risszähigkeit K_{Ic} übersteigt. Diese ist eine Werkstoffkenngröße und kann experimentell ermittelt werden. Der Index I kennzeichnet die als Modus-I-Belastung bezeichnete Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene (vgl. Munz und Fett (1989)). σ bezeichnet in dieser Gleichung die am Riss anliegende Spannung und Y den vom Rissmodell abhängigen Geometriefaktor, der im Fall des Kreisrisses durch

$$Y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (5.13)$$

gegeben ist. Als Festigkeit eines Risses ist diejenige einachsige Spannung definiert, die bei senkrechter Orientierung zum Fehler Versagen verursacht und deren Betrag aus Gl. 5.12 hervorgeht:

$$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot \sqrt{a}} \quad (5.14)$$

Bei mehrachsiger Belastung des Risses wird mit einem geeigneten Versagenskriterium eine der reinen Modus-I-Belastung äquivalente Beanspruchung berechnet. Zu diesem Zweck wird ein äquivalenter Spannungsintensitätsfaktor bzw. eine Äquivalenzspannung σ_{eq} eingeführt. Diese berechnet sich aus dem lokalen Spannungsvektor und der Orientierung der Rissnormalen im Raum.

Es finden sich eine Vielzahl von Versagenskriterien in der Literatur, siehe z. B. Munz und Fett (1989) sowie Heger (1993). Die Vorgehensweise in dieser Arbeit orientiert sich an der von Ziegler (1998) gewählten: Dieser verweist in seiner Arbeit auf experimentelle Untersuchungen, die die relative Unempfindlichkeit natürlicher Fehler gegenüber Schubbelastungen zeigen, und verwendet als Äquivalenzspannung allein die Normalspannung auf der Rissfläche σ_n . Unter Berücksichtigung der Aussage von Munz und Fett (1989), dass Versagen nur von den unter Zugbelastung stehenden Bereichen ausgeht, berechnet sich die Äquivalenzspannung zu:

$$\sigma_{eq} = \begin{cases} \sigma_n & \text{für } \sigma_n > 0 \\ 0 & \text{für } \sigma_n \leq 0 \end{cases} \quad (5.15)$$

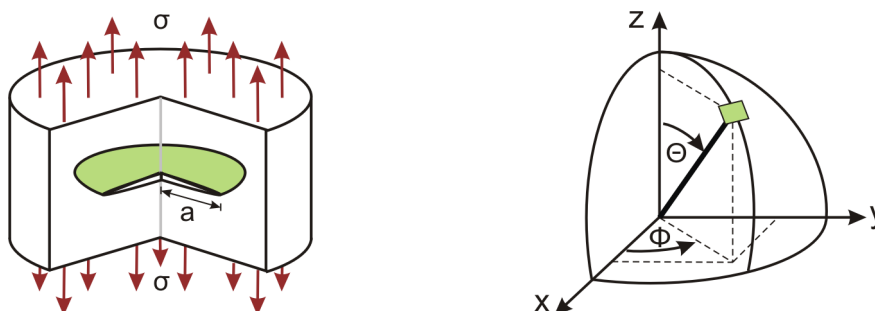


Abb. 5.6: Ebener Kreisriss mit Radius a (links); Definition des Polar- und Azimutwinkels (Θ , Φ) in Kugelkoordinaten (rechts)

Die Äquivalenzspannung ist nicht zu verwechseln mit der üblicherweise bei metallischen Werkstoffen verwendeten Vergleichsspannung: Während letztere an einem bestimmten Ort eine richtungsunabhängige Größe ist, ist die Äquiva-

lenzspannung an einem Punkt zusätzlich eine Funktion der Rissorientierung. Wird diese gemäß Abb. 5.6 (rechts) durch den senkrecht zur Rissfläche gerichteten Normaleneinheitsvektor

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin\Theta \cos\Phi \\ \sin\Theta \sin\Phi \\ \cos\Theta \end{bmatrix} \quad (5.16)$$

beschrieben, der gegenüber dem lokalen Koordinatensystem der Spannung um den Polar- bzw. Azimutwinkel Θ und Φ verdreht ist, berechnet sich die gesuchte Normalspannung laut Gross et al. (1998) gemäß

$$\sigma_n = t_1 \cdot n_1 + t_2 \cdot n_2 + t_3 \cdot n_3. \quad (5.17)$$

Für einen beliebigen mehrachsigen Spannungszustand gilt dabei

$$\begin{aligned} t_1 &= \sigma_{11} \cdot n_1 + \sigma_{21} \cdot n_2 + \sigma_{31} \cdot n_3 \\ t_2 &= \sigma_{21} \cdot n_1 + \sigma_{22} \cdot n_2 + \sigma_{32} \cdot n_3 \\ t_3 &= \sigma_{31} \cdot n_1 + \sigma_{32} \cdot n_2 + \sigma_{33} \cdot n_3. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Im rotationssymmetrischen Fall vereinfacht sich die Berechnung zu

$$\begin{aligned} t_1 &= \sigma_r \cdot n_1 + \tau_{rz} \cdot n_3 \\ t_2 &= \sigma_\varphi \cdot n_2 \\ t_3 &= \tau_{rz} \cdot n_1 + \sigma_z \cdot n_3. \end{aligned} \quad (5.19)$$

5.3.1.1 Versagenswahrscheinlichkeit bei statischer Belastung

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Bauteil unter einer mehrachsigen, inhomogen verteilten, jedoch zeitlich konstanten Belastung versagt, berechnet sich mit Hilfe der Gleichung

$$P_f = 1 - \exp \left\{ - \frac{1}{V_0} \int_V \frac{1}{4\pi} \int_\Omega \left(\frac{\sigma_{\text{eq}}}{\sigma_0} \right)^m d\Omega dV \right\}, \quad (5.20)$$

wie Ziegler (1998) gezeigt hat. Hierin geben m den Weibullmodul und σ_0 den sogenannten „wahren“ Weibullparameter an. V_0 bezeichnet das Einheitsvolumen (1 m^3). Die im vorhergehenden Abschnitt eingeführte Äquivalenzspannung bezieht die Mehrachsigkeit des Spannungsfeldes ein. Durch die Integration über den Raumwinkel Ω bzw. die Oberfläche der Einheitskugel gemäß

$$\int_\Omega (...) d\Omega = \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{\Phi=0}^{2\pi} (...) \cdot (\sin\Theta) d\Phi d\Theta \quad (5.21)$$

wird die Gleichverteilung der Rissorientierung im isotropen Material berücksichtigt. Die Integration über das gesamte Bauteilvolumen trägt dem Einfluss

der im Allgemeinen inhomogenen Belastungsverteilung und der Bauteilgröße Rechnung. Bemerkenswert ist die ausgeprägte Abhängigkeit der Versagenswahrscheinlichkeit keramischer Bauteile von ihrer Größe. Vor dem Hintergrund, dass mit dem Volumen einer Probe auch die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen eines größeren Fehlers (mit dementsprechend geringerer Festigkeit, vgl. Gl. 5.14) steigt, wird dieser Einfluss jedoch begreiflich.

5.3.1.2 Versagenswahrscheinlichkeit bei zeitabhängiger Belastung

Ändert sich die Spannungsverteilung im betrachteten Bauteil mit der Zeit, wie es im transienten Betrieb der SOFC der Fall ist, wird die Versagenswahrscheinlichkeit nicht mehr ausschließlich von der momentanen Spannungsverteilung, sondern auch von der Belastungsgeschichte bestimmt. Ziegler (1998) hat die Weibullanalyse für diesen Fall erweitert. Ohne Berücksichtigung von unterkritischem Risswachstum, d.h. für rein spontanes Versagen durch instabile Rissausbreitung, wird die Zeit t_f bis zum Versagen ausschließlich durch das zeitliche Maximum der Äquivalenzspannung $\sigma_{eq}(r,z,\Phi,\Theta,t)$ bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Bauteil zum Zeitpunkt t bereits versagt hat, berechnet sich daher gemäß

$$P_f(t) = P(t_f < t) = 1 - \exp \left\{ - \frac{1}{V_0} \int_V \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \left(\frac{\max_{\tau \in [0,t]} \{ \sigma_{eq}(\tau) \}}{\sigma_0} \right)^m d\Omega dV \right\}. \quad (5.22)$$

Im vorliegenden Fall ist die genaue Belastungsgeschichte der SOFC, die über den stationären und dynamischen Betrieb hinaus auch Zyklen der Abkühlung auf Raumtemperatur und Wiederaufheizung umfasst, nicht bekannt. Vereinfachend wird daher im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich der Zeitraum der Systemantwort auf ein transientes Ereignis betrachtet und somit dem Einsetzen des transienten Betriebs der Zeitpunkt $t = 0$ zugewiesen. Trotz dieser Einschränkung ist die zeitabhängige Weibullanalyse zur Bewertung des transienten Brennstoffzellenbetriebs der (quasi-) statischen Analyse nach Gl. 5.20 vorzuziehen: Einerseits berücksichtigt nur die zeitabhängige Weibullanalyse den Einfluss einer variablen Belastung auf den Verlauf der Versagenswahrscheinlichkeit in physikalisch korrekter Weise; und andererseits liefert sie als Ergebnis einen kumulativen, den gesamten betrachteten Zeitraum umfassenden Wert, der sich damit zur Bewertung transients Vorgänge und zum Vergleich unterschiedlicher Szenarien gut eignet.

5.3.2 Implementierung

Die Implementierung von Gl. 5.22 erfordert die Kenntnis der Weibullparameter m und σ_0 für die in der SOFC als Kathode, Anode und Elektrolyt eingesetzten

Werkstoffe. Ihre Ermittlung aus in der Literatur veröffentlichten, auf Biegeversuchen basierenden Festigkeitsverteilungen ist im Anhang A-2.5 dargestellt.

Die programmtechnische Umsetzung der Weibullanalyse erfolgt in MATLAB: Die aus der Finite-Elemente-Analyse resultierende Spannungsverteilung in der SOFC wird über ein geeignetes Interpolationsnetz in MATLAB importiert. Mit Hilfe des Normalspannungskriteriums (Gl. 5.15) wird in jedem Punkt die Äquivalenzspannung berechnet und über alle Rissorientierungen sowie über das gesamte Volumen der MEA-Komponenten integriert, um die Bruchwahrscheinlichkeit zu bestimmen. Die Verteilung der Stützstellen sowie die Exaktheit der numerischen Integration wird dazu auf Basis einer Konvergenzanalyse festgelegt, um den Rechenaufwand zu minimieren und gleichzeitig die Glaubwürdigkeit der errechneten Versagenswahrscheinlichkeiten zu gewährleisten.

Da die Äquivalenzspannung auf Grund ihrer Winkelabhängigkeit zur Veranschaulichung von Spannungsverteilungen ungeeignet ist, wird zu diesem Zweck die von Heger (1993) definierte, charakteristische Spannung

$$\sigma_{\text{char}}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \sigma_{\text{eq}}^m d\Omega \right)^{1/m} \quad (5.23)$$

berechnet, die analog zur Vergleichsspannung bei metallischen Werkstoffen nur eine Funktion des Ortes ist. Diese sowohl bruchmechanische als auch statistische Gesichtspunkte beinhaltende Größe wird zur Darstellung der berechneten Spannungsverteilungen im nun folgenden Ergebnisteil verwendet.

6 Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der entwickelten Modelle lässt sich der stationäre und instationäre Betrieb der tubularen Festoxidbrennstoffzelle simulieren und die daraus resultierende Beanspruchung ihrer keramischen Komponenten ermitteln. Das elektrische und thermische Verhalten der Zelle sowie ihre dynamischen Eigenschaften sind Gegenstand des ersten Abschnitts in diesem Kapitel. Abschnitt 6.2 widmet sich den im transienten Betrieb der SOFC auftretenden thermomechanischen Spannungen, ihren Entstehungsmechanismen und den durch sie verursachten Bruchwahrscheinlichkeiten von Kathode, Elektrolyt und Anode. Im Gegensatz zu diesen beiden auf das Betriebsverhalten und die Beanspruchung der Brennstoffzelle ausgerichteten Abschnitten befasst sich der letzte Abschnitt 6.3 mit methodischen Aspekten. Unter Verwendung der in dieser Arbeit entwickelten, hochaufgelösten Modelle wird aufgezeigt, welche Auswirkung die Modellierungstiefe auf die Simulationsergebnisse besitzt und an welchen Stellen demzufolge eine Reduzierung der Modellkomplexität möglich ist.

6.1 Stationäres und instationäres Betriebsverhalten

Ausgangspunkt für die Analyse des stationären und instationären Betriebsverhaltens der oxidkeramischen Röhrenzelle ist der zur Validierung des thermoelektrochemischen SOFC-Modells verwendete Referenzbetriebspunkt. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelten transienten Szenarien verwenden diesen stationären Betriebspunkt als Startzustand.

Im folgenden Abschnitt wird daher zunächst der stationäre Referenzbetriebspunkt betrachtet: Die Verteilung der Reaktanden, der Temperatur und der elektrischen Stromdichte in der Zelle wird veranschaulicht und die Wechselwirkung der unterschiedlichen Prozesse verdeutlicht. Dieser Abschnitt bildet somit die Grundlage für das Verständnis des im Anschluss dargestellten instationären Betriebsverhaltens.

6.1.1 Reaktanden-, Temperatur- und Stromdichteverteilung im stationären Referenzbetriebspunkt

Der stationäre Referenzbetriebspunkt ist durch die in Abschnitt 4.8.2 gegebenen Stoffströme und -temperaturen sowie die Stromstärke von $I_{\text{cell}} = 167,5 \text{ A}$ je Brennstoffzellenröhre charakterisiert. Bei einer resultierenden elektrischen Spannung von $U_{\text{cell}} = 0,62 \text{ V}$ liefert eine Einzelzelle somit eine elektrische Leistung von $P_{\text{cell}} = 103,9 \text{ W}$.

Abbildung 6.1 veranschaulicht die Verhältnisse in bzw. entlang der Brennstoffzelle im o.g. Betriebspunkt. Abbildung 6.1a zeigt die Verteilung der

6. Ergebnisse und Diskussion

Reaktanden (ausgedrückt durch die Molanteile x_i) im anodenseitigen Gasraum: Wie hieraus ersichtlich ist, wird der geringe, bei $z = 0$ m in den Anodengasraum eintretende CH_4 -Anteil entlang weniger Zentimeter vollständig reformiert. Die noch im elektrochemisch inaktiven Bereich ($z < 4$ cm) der MEA ablaufende Reformierungsreaktion führt zum Verbrauch von H_2O bei gleichzeitiger Freisetzung von H_2 und CO . Entlang der aktiven Zelllänge ($4 \text{ cm} \leq z \leq 154 \text{ cm}$) wird H_2 elektrochemisch zu H_2O umgesetzt, was einen kontinuierlichen Abfall des H_2 -Partialdrucks in Strömungsrichtung bedingt. Dieser wird jedoch teils durch die im Gaskanal ablaufende Shiftreaktion kompensiert, die unter den gegebenen Bedingungen in Richtung der Produktseite (vgl. Gl. 3.3) abläuft und damit zur Umwandlung von CO und H_2O in H_2 und CO_2 führt. Die Shiftreaktion leistet auf diese Weise einen wesentlichen Beitrag zur Vergleichmäßigung der Brennstoffverteilung und damit auch der Nernst-Spannung entlang der Zelle.

Abbildung 6.1b zeigt die in den Gasräumen ebenso wie in den Keramikkomponenten herrschende Temperaturverteilung in Zelllängsrichtung: Die im

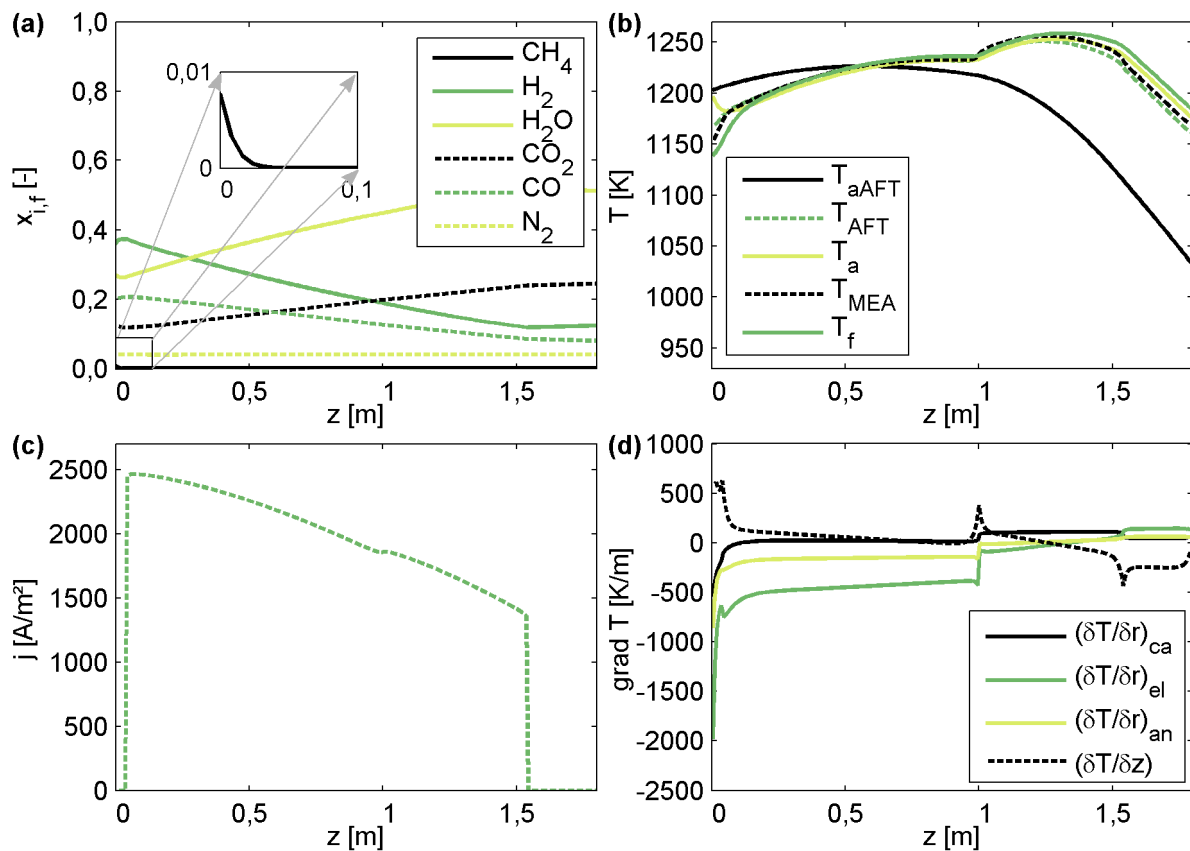


Abb. 6.1: Simulationsergebnisse im stationären Referenzbetriebspunkt, Verteilungen in Längsrichtung der (a) Gaszusammensetzung, (b) Temperaturen, (c) elektrischen Stromdichte und (d) Temperaturgradienten

Abgaswärmetauscher und Nachverbrennungsraum vorgewärmte Prozessluft tritt innerhalb der Luftzuführungsröhre (AFT) mit einer Temperatur von $T_{aAFT,in} = 1030 \text{ K}$ in den Bereich der Brennstoffzelle ein und wird auf ihrem Weg zum geschlossenen Zellende konvektiv weiter aufgeheizt. Bei Eintritt in den Kathodengasraum bei $z = 0 \text{ m}$ trifft der heiße Luftstrom auf die hier auf Grund der endothermen Reformierungsreaktion deutlich kühlere MEA (siehe radial gemittelte Temperatur T_{MEA}) und gibt einen Teil seiner thermischen Energie an diese ab. Der Luftstrom hat daher einen ausgleichenden Einfluss auf das axiale Temperaturprofil der SOFC.

Das vorreformierte Brenngas strömt mit einer Temperatur von nur 1137 K aus dem Stackreformer in den Anodengasraum ein und trägt so über die Reformierungsreaktion hinaus zur Abkühlung der MEA auf 1151 K am unteren Zellende bei. Der Verlauf der Brenngastemperatur T_f über der Zelllänge ist bereits in Abschnitt 4.8.2 dargestellt und zur Validierung des thermoelektrochemischen SOFC-Modells herangezogen worden, vgl. Abb. 4.13.

Deutlich erkennbar im Temperaturprofil der Brennstoffzelle ist der starke Wärmeentzug durch die Stackreformer im Bereich $z \leq 1 \text{ m}$. Das Maximum der MEA-Temperatur von 1256 K stellt sich daher im aktiven Teil der MEA oberhalb der Stackreformer ein. Eine enge Strahlungskopplung besteht darüber hinaus zwischen MEA und AFT, so dass die Temperaturdifferenz dieser Komponenten entlang der gesamten Zelllänge gering bleibt.

Die in Abb. 6.1c dargestellte Verteilung der elektrischen Stromdichte entlang der Zelllänge lässt unmittelbar die aktiven und inaktiven Bereiche der MEA erkennen: Nur auf der mit dem Interkonnektorstreifen versehenen aktiven Länge ist Stromfluss möglich. Die inaktiven Abschnitte der MEA tragen demgegenüber nichts zur Stromerzeugung bei, haben aber Wärmetauscher- und Reaktorfunktion, wie Abb. 6.1a und b zu entnehmen ist. Die mit der axialen Position abnehmende Stromdichte ist durch die Abreicherung von H_2 und O_2 sowie die Anreicherung von H_2O in den Gasströmen bedingt, die sich unmittelbar in einer Abnahme der Nernst-Spannung, aber auch einer Zunahme der Durchtrittsverluste auswirken. Neben den Partialdrücken der Reaktanden besitzen überdies die Temperaturverhältnisse in der MEA wesentlichen Einfluss auf die Stromdichte: Je höher die lokale Temperatur, desto geringer sind die irreversiblen Verluste und desto größer ist somit der Stromfluss in diesem Bereich. Interessant ist, dass das in Längsrichtung ansteigende Temperaturniveau auf diese Weise zur Vergleichmäßigung der Stromdichteverteilung beiträgt.

Da Temperaturgradienten eine wichtige Rolle bei der Entstehung thermo-mechanischer Spannungen zugeschrieben wird, stehen im Rahmen dieser Arbeit neben der Verteilung der Temperatur insbesondere ihre räumlichen Ableitungen im Blickpunkt. Abbildung 6.1d zeigt die betragsmaximalen radialen Temperaturgradienten in Kathode, Elektrolyt und Anode sowie den betragsmaximalen axialen Temperaturgradienten über der Zelllänge: Der steilste radiale Temperaturgradient tritt mit -1980 K/m im Elektrolyten am unteren Zellende auf. Auch in den übrigen Zellkomponenten wird in diesem Bereich der Extremwert erreicht, was auf den großen reformierungsbedingten Wärmestrom von der Kathoden- zur Anodenseite zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu liegt der betragsgrößte axiale Temperaturgradient, der ebenfalls am unteren Ende der SOFC auftritt, bei nur 635 K/m . Besonders hohe axiale Wärmeströme sind an den Übergängen zwischen inaktiven und aktiven Bereichen der MEA ($z = 4 \text{ cm}$, $z = 1,54 \text{ m}$) sowie am oberen Ende der Stackreformer ($z = 1 \text{ m}$) erkennbar, was auf die starke Änderung der radialen Wärmeströme an diesen Stellen zurückzuführen ist.

6.1.2 Elektrisches und thermisches Verhalten im transienten Betrieb

Im Rahmen dieser Arbeit sind eine Vielzahl transienter Szenarien simuliert worden, um das Verhalten und die thermomechanische Belastung der Zelle unter unterschiedlichsten Betriebsbedingungen zu ermitteln. Ausführlich behandelt werden sollen hiervon nur zwei ausgewählte Fälle, an denen sich das dynamische Verhalten der SOFC gut erläutern lässt. Diese sind, ausgehend vom Referenzbetriebspunkt, durch die folgenden Eingangsgrößenänderungen zum Zeitpunkt $t = 0$ gekennzeichnet:

- Absenkung des Luftstroms \dot{n}_a um 20% bei unveränderter Lufteintrittstemperatur $T_{\text{aAFT,in}}(z = 1,8 \text{ m})$, konstantem Zellstrom I_{cell} sowie konstantem Erdgasstrom \dot{n}_{NG}
- Absenkung des Zellstroms I_{cell} und des Erdgasstroms \dot{n}_{NG} um 20% bei konstantem Luftstrom \dot{n}_a und unveränderter Lufteintrittstemperatur $T_{\text{aAFT,in}}(z = 1,8 \text{ m})$

In einem dritten Szenario wird anhand einer Lastreduktion auf 50% schließlich beispielhaft die Auswirkung einer Betriebsstrategie aufgezeigt, die auf eine konstante mittlere MEA-Temperatur abzielt.

6.1.2.1 Szenario I: Reduktion des Luftstroms um 20%

Abbildung 6.2 zeigt den Verlauf ausgewählter thermischer und elektrischer Größen nach dem sprunghaften Absenken des Luftstroms:

6. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 6.2a veranschaulicht die zeitliche Entwicklung des axialen Temperaturprofils in der MEA. Darüber hinaus sind die Extremwerte sowie der Mittelwert der MEA-Temperatur über der Zeit noch einmal gesondert in Abb. 6.2b dargestellt.

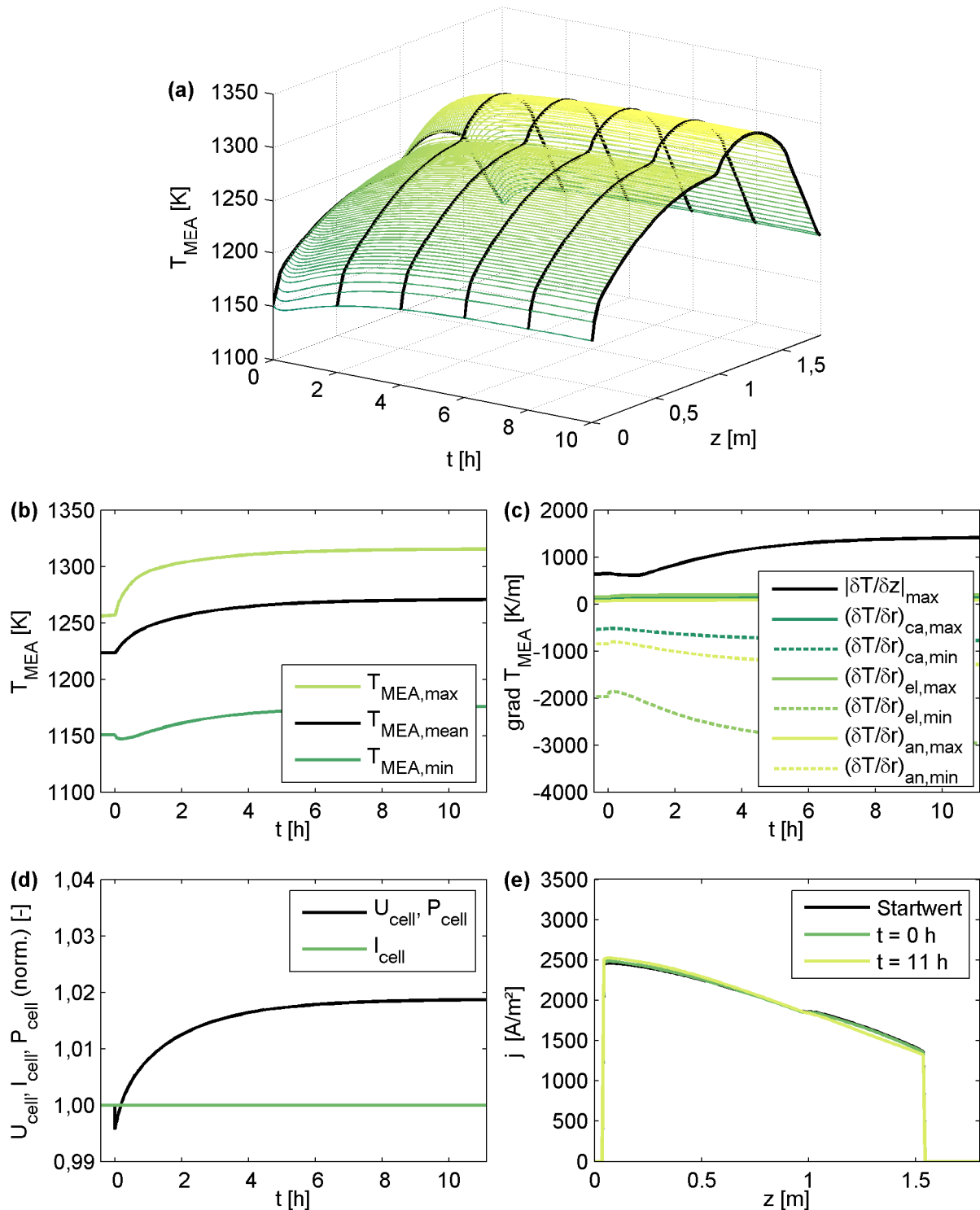


Abb. 6.2: Sprungantwort thermischer und elektrischer Größen bei Reduktion des Luftstroms um 20% (Szenario I)

Bis zum Erreichen des neuen, stationären Zustands nach rd. 10 Stunden ist ein Anstieg der mittleren Zelltemperatur um 47 K zu beobachten, das Temperaturmaximum in der MEA wächst dabei auf einen Wert von 1315 K.

Die Aufheizung der Brennstoffzelle ist wie folgt zu erklären: Die Wärmeabfuhr aus dem Brennstoffzellenstack erfolgt ausschließlich über den am oberen Zellende austretenden Luft- und Brennstoffstrom. (Der an die stackinternen Reformer abgestrahlte Wärmestrom wird teils in der Reformerwand gespeichert, teils auf den vorreformierten Brennstoffstrom übertragen, und trägt daher nicht zum Wärmeaustrag aus dem System bei.) Da der Prozessluftstrom \dot{n}_a ein Vielfaches des Erdgasstroms \dot{n}_{NG} bzw. des in den Anodengasraum eintretenden Brennstoffstroms \dot{n}_f beträgt, spielt er für die Zellkühlung die entscheidendere Rolle. Bei einer Verringerung des Luftstroms steigt die Zelltemperatur daher solange an, bis sich der durch die Gasströme aus der Zelle ausgetragene Enthalpiestrom mit der in bzw. an der SOFC freigesetzten Wärmeleistung wieder im Gleichgewicht befindet.

Parallel zum Anstieg der mittleren Zelltemperatur ist eine Verungleichmäßigung des axialen Temperaturprofils feststellbar, d.h. die Temperaturdifferenz zwischen dem Temperaturminimum am unteren Zellende und dem oberhalb der Stackreformer auftretenden Maximum nimmt zu. Auch dieser Effekt ist unmittelbar durch die Verringerung des Luftstroms bedingt: Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, wirkt sich der Luftstrom ausgleichend auf die axiale Temperaturverteilung in der SOFC aus. Wird er verringert, so gleicht sich die Lufttemperatur gegenüber dem in Abb. 6.1b dargestellten Fall entlang einer kürzeren Strecke der Temperatur der Kanalwände an, was die ausgleichende Wirkung auf die Temperaturverteilung vermindert. So ist zu erklären, dass es am unteren Zellende zunächst lokal zur Abkühlung kommt, bevor die Aufheizung der gesamten Zelle auch hier zu einer Erwärmung führt.

Abbildung 6.2c zeigt, wie sich die Extremwerte der Temperaturgradienten im betrachteten Zeitraum verändern. Der Maximalbetrag des axialen Temperaturgradienten steigt an und die betragsgrößten negativen (d.h. mit einem Wärmestrom von innen nach außen verknüpften) radialen Gradienten nehmen mit der Zeit an Steilheit zu. Das Anwachsen der Gradienten geht mit der Aufheizung des unteren Zellendes einher: Je höher hier die Temperatur ist, desto schneller läuft die Reformierungsreaktion ab und desto konzentrierter erfolgt der Wärmeentzug in diesem Bereich. Die in Abb. 6.2c dargestellten betragsmaximalen Gradienten treten gerade in diesem Bereich auf.

Der resultierende Verlauf der elektrischen Größen Spannung, Strom und Leistung ist in normierter Form in Abb. 6.2d dargestellt. Da der Zellstrom im Szenario I konstant gehalten wird, stimmen die Verläufe von Spannung und Leistung überein. Nach Absenken des Luftstroms ist zunächst eine sprunghafte, geringfügige Abnahme der Spannung zu beobachten, die auf die Abnahme des O_2 -Partialdrucks an der Kathode zurückzuführen ist. Dieser nur schwach ausgeprägte Effekt wird bereits nach 10 min durch den Anstieg der MEA-Temperatur kompensiert, der eine Verringerung der Zellverluste und damit einen Anstieg der Spannung bewirkt. Die Änderung von Zellspannung bzw. -leistung bleibt jedoch in diesem Szenario mit $< 2\%$ gering.

Nahezu unverändert bleibt auch die Verteilung der elektrischen Stromdichte über der Zelllänge, wie Abb. 6.2e zeigt: Bedingt durch den konstanten Zellstrom muss auch die mittlere Stromdichte konstant sein. Die Variation der Stromdichteverteilung mit Veränderung des Temperaturprofils bleibt marginal.

6.1.2.2 Szenario II: Reduktion des Stroms und Erdgasstroms um 20%

Abbildung 6.3 zeigt analog zum vorigen Abschnitt die Reaktion der Brennstoffzelle auf die gleichzeitige sprunghafte Reduktion des Zellstroms und des Erdgasstroms um 20%. Die stromproportionale Änderung des Erdgasstroms führt (einen konstanten Rezirkulationsfaktor, wie in dieser Arbeit verwendet, vorausgesetzt) zu einem konstanten Brennstoffnutzungsgrad in der SOFC und ist eine verbreitete Betriebsstrategie für Brennstoffzellen (vgl. Mueller et al. (2006, 2007)). Sie beugt einer lokalen Brennstoffunterversorgung vor, die zur Schädigung der Anode durch Reoxidation führen könnte, und stellt die Ausnutzung der gesamten aktiven Zelllänge für den Energiewandlungsprozess sicher. Eine zeitliche Variation der Reaktandenverteilung entlang der Anode ist so ausschließlich durch die Temperaturabhängigkeit des Shift-Gleichgewichts möglich und bleibt vernachlässigbar gering.

Im Gegensatz zum zuvor betrachteten Szenario kommt es in diesem Fall zu einer Abkühlung der Brennstoffzelle, wie Abb. 6.3a und b erkennen lassen: Die mittlere MEA-Temperatur nimmt im betrachteten Zeitraum um 48 K ab, das Temperaturminimum in den keramischen Komponenten sinkt auf 1124 K. Die Abkühlung der Zelle ist dadurch bedingt, dass mit der Reduktion des Zellstroms die in der MEA freigesetzte Wärmeleistung sinkt; zwar sinkt auch die aus der Zelle abgeführte elektrische Leistung P_{cell} , wie ein Blick auf Abb. 6.3d zeigt, jedoch in geringerem Maße als der mit dem Brennstoffstrom zugeführte Enthalpiestrom. Gleichzeitig bleibt der Luftstrom durch die Zelle mit seiner bereits erläuterten Kühlwirkung in diesem Szenario unverändert. Die

6. Ergebnisse und Diskussion

Zelltemperatur und infolgedessen der Enthalpieaustrag aus der Zelle sinken daher ab, bis nach etwa 10 h der neue Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Auch in diesem Szenario ist zu beobachten, dass sich die Temperatur am unteren Ende der Zelle zunächst gegenläufig zum allgemeinen Trend der

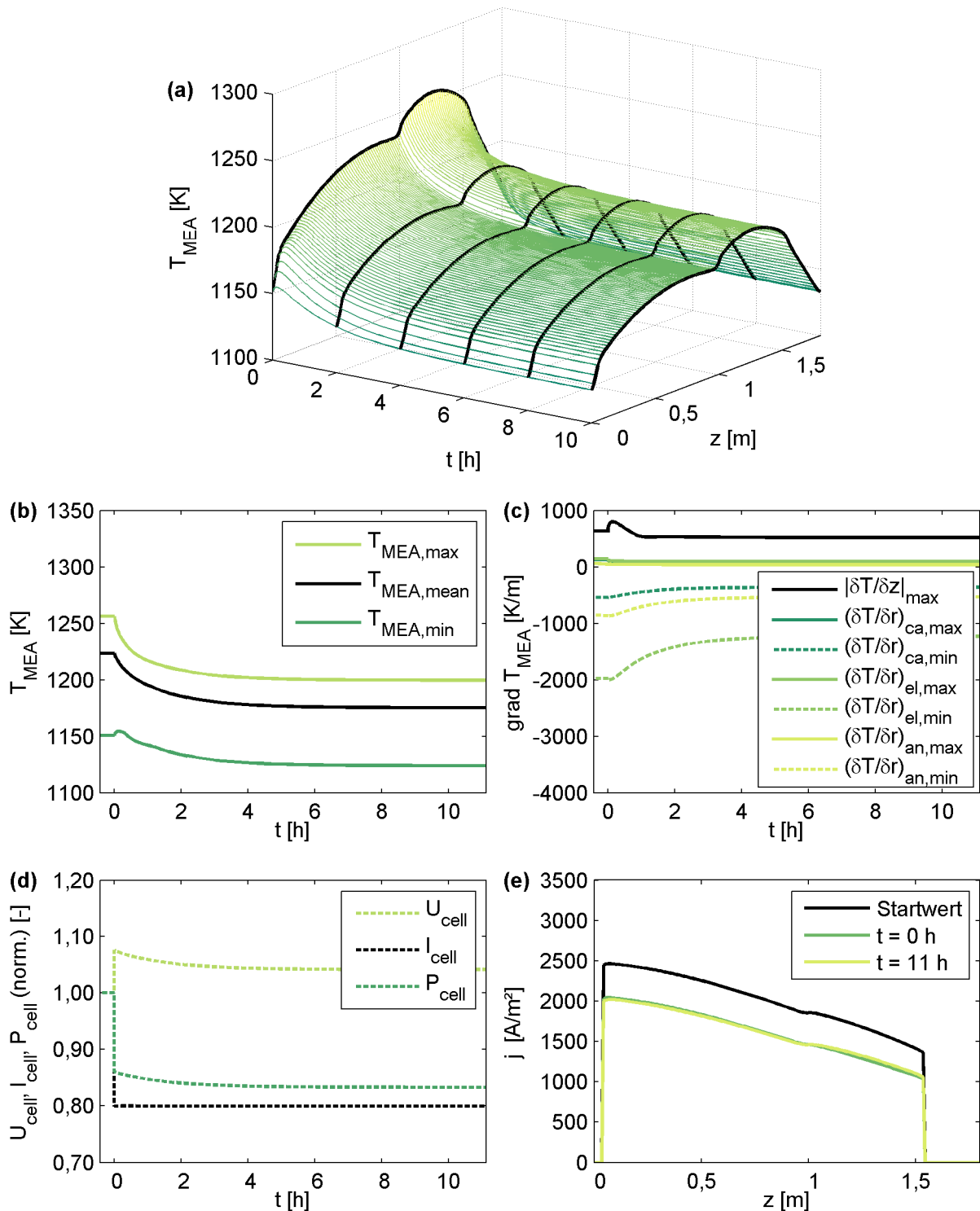


Abb. 6.3: Sprungantworten thermischer und elektrischer Größen nach Reduktion von Strom und Erdgasstrom um 20% (Szenario II)

Temperatur verhält; die Ursache ist jedoch eine andere als im Szenario I: Mit dem um 20% reduzierten Brennstoffstrom sinkt in gleichem Maße der in den Anodengasraum eintretende Methanstrom und damit der Wärmeentzug durch die direkte Reformierung an der Anode. Die MEA-Temperatur am unteren Zellende steigt daher zunächst an. Auf Grund des geringeren, bei $z = 0$ auf die Anode treffenden Methanstroms bleibt die Reformierungsreaktion jedoch noch stärker örtlich begrenzt, so dass ein größerer axialer Wärmestrom und somit ein größerer axialer Temperaturgradient auftritt (vgl. Abb. 6.3c). Mit Absinken der Zelltemperatur nimmt anschließend auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierung deutlich ab, die Reaktion läuft wieder auf einem längeren Anodenabschnitt ab und der maximale axiale Temperaturgradient sinkt, wie es Abb. 6.3c zeigt. Das aus derselben Abbildung ersichtliche Abnehmen der positiv ebenso wie der negativ gerichteten radialen Gradienten weist darauf hin, dass der Wärmestrom durch die MEA (von innen nach außen im Bereich der Stackreformer, von außen nach innen im oberen Teil der MEA) während dieses Szenarios kleiner wird.

Abbildung 6.3d zeigt den Verlauf der elektrischen Größen über der Zeit. Die Zellspannung steigt mit der Reduktion der Stromstärke zunächst sprunghaft um 8% an. Der Grund hierfür ist, dass die Nernst-Spannung entlang der MEA auf Grund des konstanten Brennstoffnutzungsgrades unverändert bleibt, die Überspannungen und Ohm'schen Verluste in der Zelle hingegen mit I_{cell} schlagartig abnehmen. Gemäß Gl. 4.3 muss U_{cell} daher ansteigen. Bedingt durch das Absinken der Zelltemperatur nehmen die Verluste in der Zelle im weiteren Verlauf trotz der konstanten Stromstärke wieder zu, was die Zellspannung wiederum reduziert. Im neuen stationären Zustand liegt U_{cell} damit nur 4% oberhalb der Zellspannung im Referenzzustand. Die elektrische Leistung der Zelle ergibt sich aus dem Produkt von I_{cell} und U_{cell} und sinkt auf 83% des Ausgangswertes.

Da diese elektrische Leistung mit nur 80% des ursprünglichen Erdgasstroms erzeugt wird, liegt eine Wirkungsgradsteigerung der Brennstoffzelle gegenüber dem Referenzzustand vor. Der höhere Wirkungsgrad ist einerseits auf die bei niedrigerer Temperatur größere Nernst-Spannung und andererseits auf die durch den abgesenkten Strom reduzierten Spannungsverluste in der Zelle zurückzuführen.

Die in Abb. 6.3e dargestellte Verteilung der elektrischen Stromdichte ist unmittelbar an den Zellstrom geknüpft: Die Absenkung von I_{cell} impliziert die Reduktion der mittleren Stromdichte und damit die Verschiebung in Richtung

niedrigerer Werte. Da die Reaktandenverteilung auf Grund der stromproportionalen Brennstoffzufuhr praktisch unverändert bleibt, ändert sich der qualitative Kurvenverlauf kaum.

6.1.2.3 Szenario III: Lastreduktion um 50% bei konstanter MEA-Temperatur

Während im Fall der beiden ersten Szenarien bewusst nur einzelne Eingangsgrößen variiert worden sind, um die Deutung der Systemantworten zu erleichtern, stellt das im Folgenden beschriebene ein realitätsnahes Lastwechselszenario dar: Ziel ist die Halbierung der elektrischen Leistung bei unveränderter mittlerer MEA-Temperatur und konstantem Brennstoffnutzungsgrad der Zelle. Die zur Einstellung des anvisierten Betriebspunktes erforderlichen Eingangsgrößen sind mithilfe des stationären Systemmodells der SFC200-Anlage ermittelt worden: demzufolge sind I_{cell} und \dot{n}_{NG} auf 41 %, der Luftstrom \dot{n}_{a} auf 53 % des Ausgangswertes zu reduzieren; $T_{\text{aAFT, ein}}(z = 1,8 \text{ m})$ ergibt sich in diesem Fall zu 1125,6 K. Es sei angemerkt, dass durch die Änderung der Eingangsgrößen in dieser Form eine zwischenzeitliche Variation der mittleren MEA-Temperatur nicht unterbunden wird; sie bewirkt jedoch, dass diese nach Erreichen des neuen stationären Zustands mit der im Ausgangszustand übereinstimmt. Wie Abb. 6.4a und b zeigen, sinkt die mittlere MEA-Temperatur während des Lastwechsel-Szenarios jedoch lediglich um 3 K ab, bevor sie sich wieder dem stationären (Ausgangs- und) Endwert annähert.

Auf eine detaillierte Diskussion der miteinander in der SOFC wechselwirkenden Abläufe soll in diesem Fall verzichtet werden, zumal eine eindeutige Klärung der kausalen Zusammenhänge bei gleichzeitiger Änderung derart vieler Einflussgrößen schwierig ist. Hervorzuheben ist jedoch der in diesem Szenario ersichtliche Vorteil einer Betriebsstrategie mit konstanter mittlerer MEA-Temperatur: die elektrischen Größen erreichen ihren Zielwert innerhalb kürzester Zeit, da sich die Auswirkungen der thermischen Ausgleichsvorgänge entlang der Zelle im Mittel kompensieren.

Anders als der optische Eindruck vermitteln mag, wird jedoch der thermische Gleichgewichtszustand und damit der neue stationäre Zustand nach 10 h noch nicht erreicht. Auf die Ursache dieser im vorliegenden Szenario auffallend großen thermischen Trägheit, wird im folgenden Abschnitt noch detaillierter eingegangen.

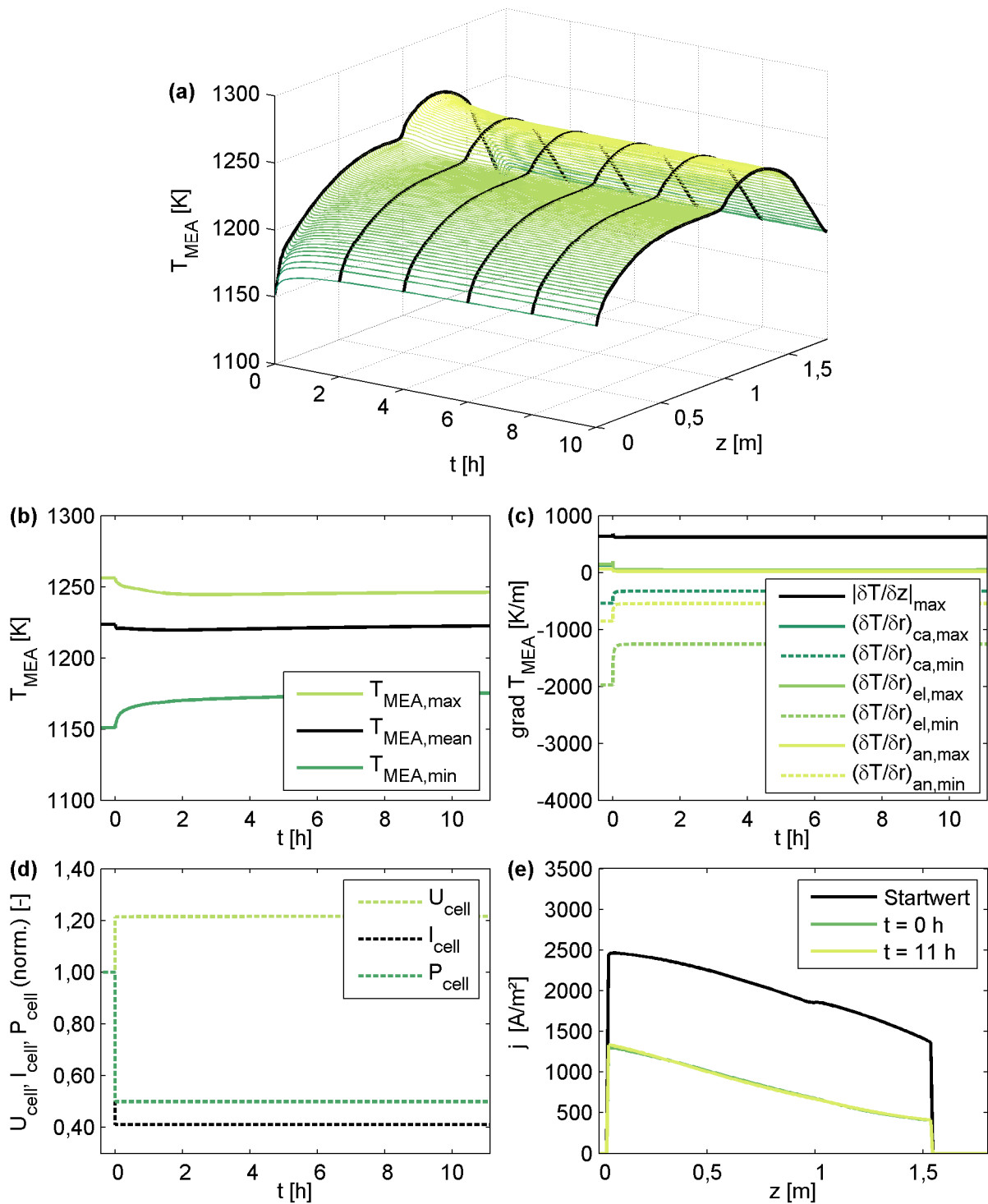


Abb. 6.4: Sprungantworten thermischer und elektrischer Größen nach Lastreduktion um 50% bei konstanter MEA-Temperatur (Szenario III)

6.1.2.4 Überlegungen zur thermischen Zeitkonstanten

Die dynamischen Eigenschaften eines Systems werden häufig mit Hilfe von Zeitkonstanten charakterisiert. Im vorliegenden Fall sind ausschließlich thermische Speichervorgänge berücksichtigt worden, so dass aus den Ergebnissen auch lediglich Aussagen zur thermischen Zeitkonstanten τ_{th} ableitbar sind.

Lässt der Zeitverlauf der Temperatur nach einem Eingangsgrößenprung wie in den Szenarien I und II eine exponentielle Annäherung an den stationären Endwert (und damit aus regelungstechnischer Sicht sogenanntes PT_1 -Verhalten) erkennen, ist der Wert der thermischen Zeitkonstanten hieraus direkt ablesbar: Er entspricht in diesem Fall dem Zeitraum, innerhalb dessen sich die Temperatur nach dem Eingangsgrößenprung um 63,2% dem neuen stationären Endwert angenähert hat.

Ebenso ist es möglich, mit Hilfe der (im Referenzbetriebspunkt linearisierten) Leistungsbilanz des SOFC-Systems und unter der vereinfachenden Annahme einer homogenen MEA-Temperatur die thermische Zeitkonstante theoretisch abzuschätzen: Mit der den Stack ebenso wie die Stackreformer umfassenden Gesamtwärmekapazität C und den aus allen 1140 Brennstoffzellen austretenden Luft- bzw. Brenngasströmen \dot{n}_i sowie den zugehörigen molaren Wärmekapazitäten c_p ergibt sich diese zu

$$\tau_{\text{theor}} = \frac{C}{\sum_{a,\text{out}} c_{p,i} \cdot \dot{n}_i + \sum_{f,\text{out}} c_{p,i} \cdot \dot{n}_i} \quad (6.1)$$

Die für den stationären Referenzbetriebspunkt einzusetzenden Werte führen auf einen Wert von $\tau_{\text{theor}} \approx 2900 \text{ s}$.

Tabelle 6.1 fasst beispielhaft die Werte der Zeitkonstanten zusammen, die aus den Simulationsergebnissen der im Detail behandelten Szenarien I und II sowie der im Anhang A-3.3 dargestellten Szenarien I* und II* hervorgehen.

Szenario I:	$\dot{n}_a - 20\%$; $T_{\text{aAFT,in}} = \text{konst.}$; $I = \text{konst.}$; $\dot{n}_{\text{NG}} = \text{konst.}$	$\tau_{\text{th}} \approx 6000 \text{ s}$
Szenario I*:	$\dot{n}_a + 20\%$; $T_{\text{aAFT,in}} = \text{konst.}$; $I = \text{konst.}$; $\dot{n}_{\text{NG}} = \text{konst.}$	$\tau_{\text{th}} \approx 3350 \text{ s}$
Szenario II:	$I - 20\%$; $\dot{n}_{\text{NG}} - 20\%$; $\dot{n}_a = \text{konst.}$; $T_{\text{aAFT,in}} = \text{konst.}$	$\tau_{\text{th}} \approx 4200 \text{ s}$
Szenario II*:	$I + 20\%$; $\dot{n}_{\text{NG}} + 20\%$; $\dot{n}_a = \text{konst.}$; $T_{\text{aAFT,in}} = \text{konst.}$	$\tau_{\text{th}} \approx 4150 \text{ s}$

Tabelle 6.1: Zeitkonstanten transienter Szenarien im Vergleich

Die aus den Simulationsergebnissen resultierenden Zeitkonstanten liegen somit in der zu erwartenden Größenordnung von etwa 1 h, jedoch tendenziell oberhalb des theoretisch abgeschätzten Wertes. Eine naheliegende Erklärung für diese Diskrepanz ist die im realen System auf Grund der begrenzten Wärmeleitfähigkeit der Keramikkomponenten stark inhomogene Temperaturverteilung entlang der Zelle, die bei einer Abschätzung nach Gl. 6.1 keine Berücksichtigung findet.

Dass diese Abschätzung das tatsächliche Systemverhalten nur grob wiedergeben kann, zeigt sich darüber hinaus in der beobachteten Variation der Zeitkonstanten in Tabelle 6.1: Während das Gl. 6.1 zugrunde liegende, linearisierte System einen einheitlichen (nur vom Startzustand abhängigen) Wert der Zeitkonstanten für alle Szenarien in Tabelle 6.1 erwarten ließe, zeigen die Simulationsergebnisse des nichtlinearen Systems eine deutliche Abhängigkeit von den veränderten Eingangsgrößen. Je mehr Luft und je mehr Brennstoff durch die Brennstoffzelle strömen, desto kleiner ist - angesichts des verbesserten konvektiven Wärmeübergangs (und der somit erhöhten Biot- und Fourier-Zahlen) erwartungsgemäß - ihre thermische Zeitkonstante.

Im Fall des Szenarios III ist aufgrund des nicht-monotonen Verlaufs der MEA-Temperatur keine thermische Zeitkonstante nach der obigen Definition angebar. Die besonders langsame Annäherung an den neuen Gleichgewichtszustand bestätigt jedoch, dass verglichen mit den übrigen Szenarien eine noch größere thermische Trägheit vorliegt, wie infolge der in diesem Fall auf etwa die Hälfte abgesenkten Prozessgasströme zu erwarten ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Wärmehaushalt des betrachteten SOFC-Systems sehr langsam auf Änderungen der Betriebsbedingungen reagiert und bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustands mehrere Stunden vergehen. Örtlich begrenzt treten hingegen auch deutlich schnellere Temperaturänderungen auf, wie die temporäre Abkühlung bzw. Aufheizung des unteren Zellendes in Abb. 6.2b und Abb. 6.3b zeigt. Die zugehörigen Zeitkonstanten sind durch den lokalen konvektiven Wärmeübergang zwischen Gas- und Feststoffphase geprägt und liegen in der Größenordnung von 100 s.

Diese deutliche Diskrepanz zwischen dem lokalen und dem integralen thermischen Verhalten der Brennstoffzelle bestätigt noch einmal die Wichtigkeit der räumlich aufgelösten Herangehensweise für die Untersuchung thermisch bedingter Versagensmechanismen.

6.2 Thermomechanische Beanspruchung

6.2.1 Spannungen und Bruchwahrscheinlichkeit im transienten Betrieb

Für die im vorigen Abschnitt behandelten transienten Szenarien wird mit Hilfe des FE-Modells und der mehrachsigen Weibullanalyse die Verteilung der thermomechanischen Spannungen und das damit verbundene Bruchrisiko ermittelt.

6.2.1.1 Szenario I

Abbildung 6.5a bis c zeigt die Ergebnisse im Fall der Absenkung des Luftmolenstroms um 20%. Zum besseren Verständnis ist darüber hinaus ein Rückblick auf den zugehörigen, in Abb. 6.2a dargestellten Temperaturverlauf sinnvoll: Nach einer kurzzeitigen Abkühlung der MEA im unteren Bereich der Brennstoffzelle heizt sich die gesamte Zelle gegenüber dem spannungsfreien Referenzzustand um etwa 50 K auf.

Die Auswirkung des räumlichen und zeitlichen Temperaturverlaufs ist unmittelbar in der Verteilung der thermomechanischen Spannungen erkennbar: Abbildung 6.5a zeigt die Verteilung der in Abschnitt 5.3.1 definierten charakteristischen Spannung σ_{char} über der Längskoordinate der Brennstoffzelle. (Es sei angemerkt, dass σ_{char} definitionsgemäß nur Zugspannungen berücksichtigt und daher stets positiv ist.) Dargestellt ist jeweils der radiale Mittelwert dieser Größe nach einem Zeitraum von 0,25 h bzw. 10 h. Zum Zeitpunkt $t = 0,25$ h ist gerade das zeitliche Minimum der Zelltemperatur am unteren Zellende erreicht, während der übrige Teil der MEA bereits eine gegenüber

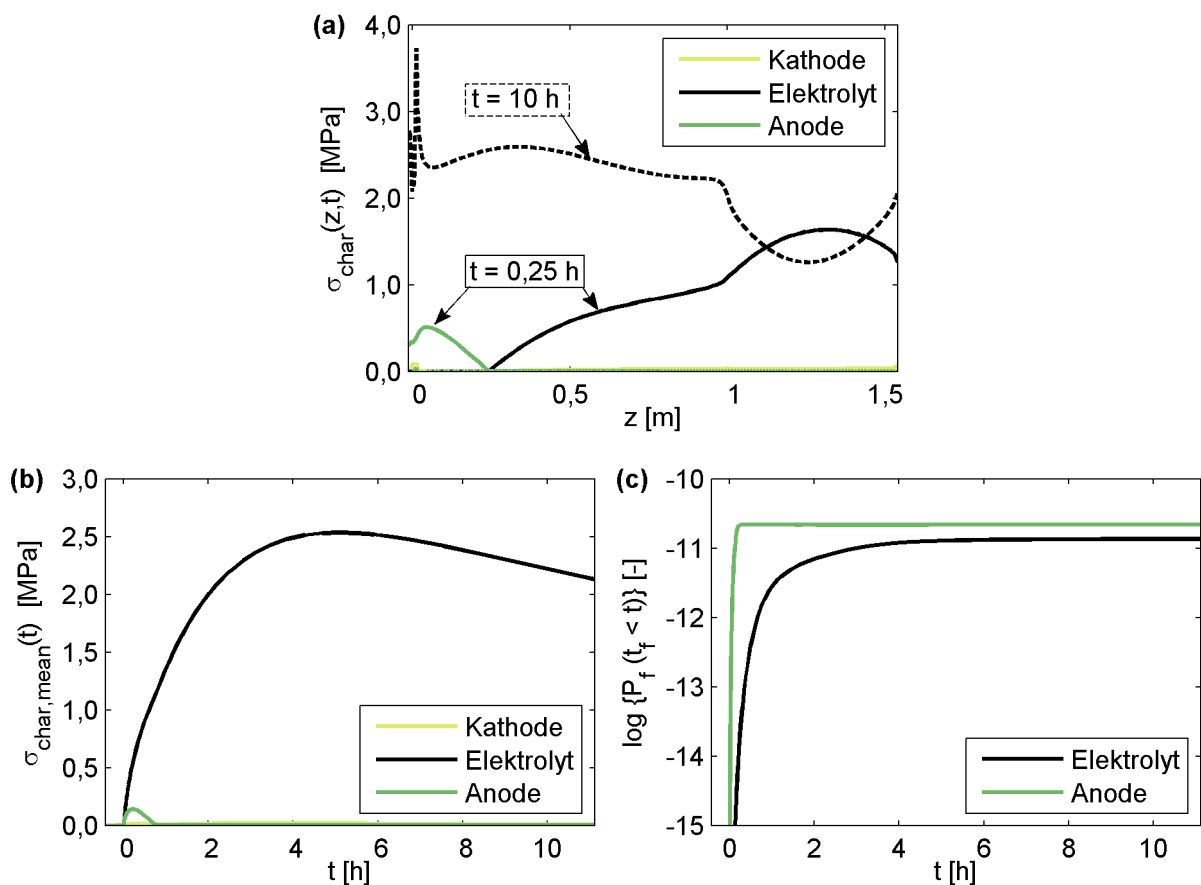


Abb. 6.5: Verlauf der charakteristischen Spannung und der Versagenswahrscheinlichkeit (Szenario I)

dem Referenzzustand höhere Temperatur angenommen hat. Da die Anode den größten Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Komponenten besitzt, hat sie bei Abkühlung das stärkste Kontraktionsbestreben. Sie gerät daher während der temporären Temperaturabnahme im unteren Bereich der MEA unter Zugspannung (vgl. Abb. 6.5a). Bei Erwärmung gegenüber dem Referenzzustand wird hingegen der Elektrolyt als Komponente mit dem kleinsten Ausdehnungskoeffizienten zugbelastet, wie im Bereich $z > 0,25$ m in Abb. 6.5a erkennbar ist.

Erwartungsgemäß verschwindet die Zugspannung in der Anode nach Überschreiten des Referenztemperaturniveaus und die Zugbelastung des Elektrolyten steigt mit zunehmender Erwärmung der Brennstoffzelle an, wie der Verlauf des räumlichen Mittelwertes $\sigma_{\text{char,mean}}$ über der Zeit in Abb. 6.5b zeigt. Nachdem sich die Zelltemperatur dem neuen Gleichgewichtszustand nach 5 h bereits weit angenähert hat und anschließend nahezu konstant bleibt, nimmt die charakteristische Spannung im Elektrolyten jedoch wieder ab. Dieser Effekt ist durch das Kriechen des Kathoden- und Anodenmaterials bedingt, dessen Auswirkung auch in der Spannungsverteilung in Abb. 6.5a erkennbar ist: Hohe Temperaturen begünstigen die Kriechrelaxation von Kathode und Anode; es kommt daher entlang der elektrochemisch aktiven Zelllänge zu einer (negativen) Kriechdehnung dieser Komponenten und damit verbunden zum Spannungsabbau im Elektrolyten. Besonders ausgeprägt ist die Spannungsreduktion im Abschnitt $1 \text{ m} < z < 1,5 \text{ m}$, in dem die höchsten Temperaturen auftreten. Am unteren inaktiven Zellende bleibt der Kriecheinfluss bedingt durch die rund 150 K niedrigere Temperatur hingegen gering. Hier kommt es auf Grund des mit der Zeit zunehmenden axialen Temperaturgradienten zu lokalen Spannungsüberhöhungen in allen Komponenten, insbesondere in der Elektrolytschicht.

Abbildung 6.5c zeigt den Verlauf der Wahrscheinlichkeit, mit der es im betrachteten Szenario bis zum Zeitpunkt t zum Versagen durch Bruch kommt. Die Versagenswahrscheinlichkeit der Kathode bleibt mit $P_{f,ca} < 10^{-15}$ verschwindend gering und ist daher nicht dargestellt. Das Risiko von Elektrolyt und Anode, innerhalb des betrachteten Zeitraums zu versagen, liegt jeweils in der Größenordnung von 10^{-11} und ist damit ebenfalls äußerst gering. Bemerkenswert ist, dass die Anode bedingt durch ihre geringe mittlere Festigkeit mit dem größten Ausfallrisiko behaftet ist, obwohl sie einer deutlich niedrigeren Zugspannung als der Elektrolyt ausgesetzt ist (vgl. Abb. 6.5b).

6.2.1.2 Szenario II

Abbildung 6.6a bis c zeigt die Verläufe der charakteristischen Spannung und der Versagenswahrscheinlichkeit nach einer sprunghaften Absenkung von Zellstrom und Erdgasmolstrom um 20%. Es kommt in diesem Fall nach einer kurzzeitigen lokalen Aufheizung des unteren Zellendes zur Abkühlung der SOFC (vgl. Abb. 6.3a bis c).

Abbildung 6.6a veranschaulicht wiederum exemplarisch die Verteilung von σ_{char} entlang der MEA nach 0,25 h und 10 h: Die kurzzeitige Erwärmung und der zeitweilige Anstieg des axialen Temperaturgradienten führen zur vorübergehenden Ausbildung leichter Zugspannungen im Elektrolyten. Hingegen liegt in allen Bereichen, deren Temperatur unterhalb der spannungsfreien Referenztemperatur liegt, Druckspannung im Elektrolyten und Zugspannung in der Anode vor, was abermals durch das unterschiedliche Wärmeausdehnungsverhalten der Komponenten bedingt ist. Die mittlere charakteristische Spannung in der Anode erreicht nach 3,5 h ihr Maximum und nimmt anschließend durch Kriechrelaxation ab. Das Spannungsniveau in der Kathode als tragender Komponente bleibt auch in diesem Szenario niedrig.

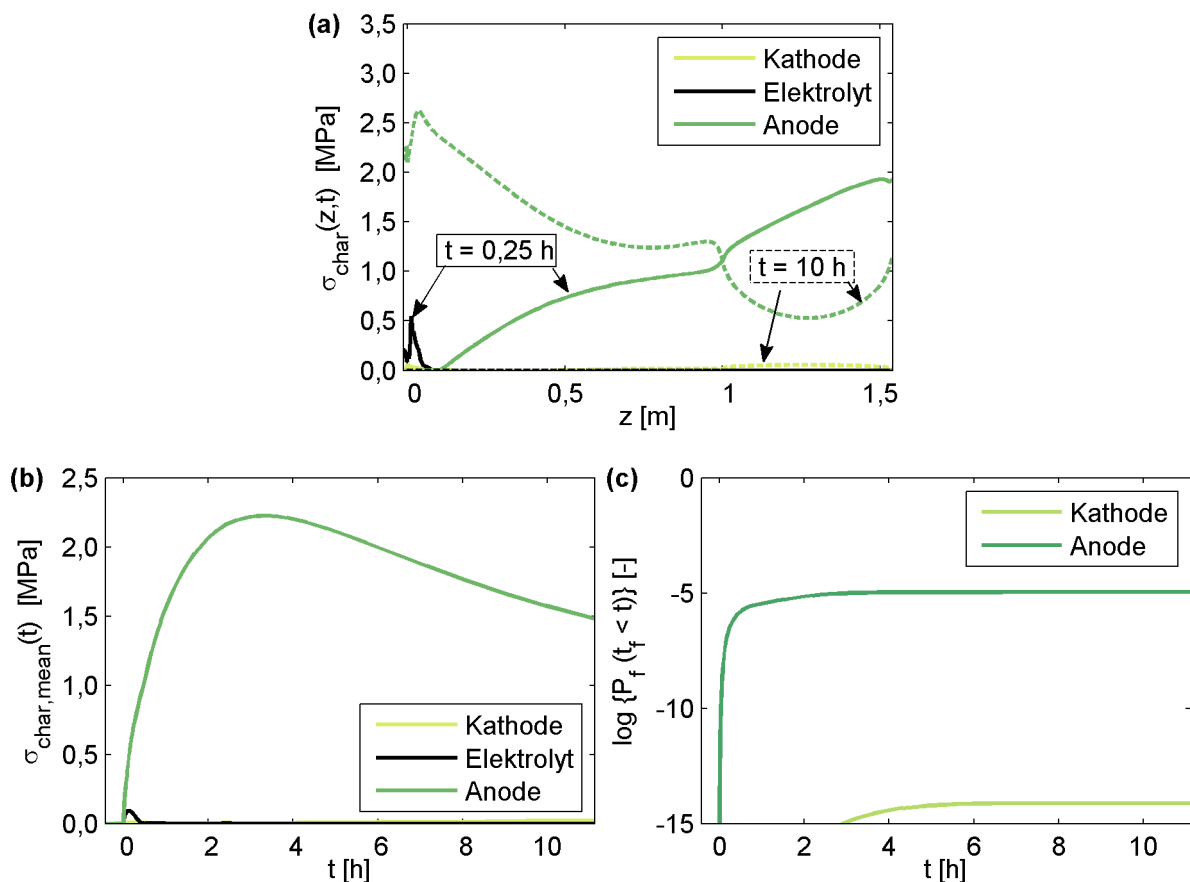


Abb. 6.6: Verlauf der charakteristischen Spannung und der Versagenswahrscheinlichkeit (Szenario II)

Die resultierende Versagenswahrscheinlichkeit der Kathode liegt mit 10^{-14} erneut in einer praktisch nicht relevanten Größenordnung. Ebenso führen die innerhalb der ersten Stunde nach Veränderung der Betriebsbedingungen auftretenden Zugspannungen im Elektrolyten zu keiner nennenswerten Versagenswahrscheinlichkeit. Seitens der Anode trifft hingegen in diesem Fall das höchste auftretende Zugspannungsniveau auf die mechanisch schwächste Komponente, was für diese zu einer Versagenswahrscheinlichkeit von 10^{-5} führt.

Ein Blick auf industrielle Anforderungen an die Versagenswahrscheinlichkeit erleichtert die Einordnung der hier berechneten Werte. Nach Angaben von Nakajo (2005) liegen typische Grenzwerte für die Versagenswahrscheinlichkeit bei 10^{-4} in der Automobilindustrie, bei 10^{-5} in der Luftfahrtindustrie und bei 10^{-6} im Fall kerntechnischer Anlagen. Berechnete Bruchwahrscheinlichkeiten ab dieser Größenordnung sind daher als relevant ansehen.

6.2.1.3 Szenario III

Im Fall des dritten vorgestellten Szenarios wird durch simultane Reduktion von Strom und Erdgaszufuhr sowie eine gezielte Absenkung des Luftmassenstroms ein Betriebspunkt mit halber elektrischer Leistung, jedoch gleicher mittlerer MEA-Temperatur angefahren (vgl. Abschnitt 6.1.2.3). Abbildung 6.7a bis c veranschaulichen die mit diesem Lastwechsel verbundene Belastung der MEA und die resultierende Versagenswahrscheinlichkeit.

Die in diesem Fall zu einer Zugbelastung der MEA-Komponenten führenden Mechanismen entsprechen den bereits in den vorigen Abschnitten erläuterten: In Bereichen, deren Temperatur gegenüber dem Referenzzustand erhöht ist, wird der Elektrolyt als Komponente mit der geringsten Wärmeausdehnung zugbelastet, während eine Abkühlung gegenüber dem spannungsfreien Zustand zur Zugbelastung von Kathode und Anode führt. Am unteren Zellende sind darüber hinaus Spannungsüberhöhungen zu beobachten, die durch die starke Änderung des axialen Temperaturgradienten in diesem Abschnitt bedingt sind.

Die maximale, mit dem beschriebenen Lastwechsel verbundene Versagenswahrscheinlichkeit tritt in der Anode auf, bleibt jedoch mit einer Größenordnung von 10^{-10} verschwindend niedrig. Hervorzuheben ist, dass im Fall von Szenario II bereits eine deutlich geringere Lastreduktion zu einer um etliche Größenordnungen höheren Bruchwahrscheinlichkeit in der Brennstoffzelle geführt hat. Diese war vorwiegend durch die mit der Lastreduktion verbundene

Abkühlung der MEA bedingt. Die im Szenario III umgesetzte gleichzeitige Verringerung des Luftstroms verhindert hingegen die Auskühlung der Zelle. Eine Betriebsstrategie, die auf eine konstante mittlere MEA-Temperatur abzielt, kann somit die Beanspruchung der keramischen MEA deutlich reduzieren.

In den vorangegangenen Abschnitten sind beispielhaft drei transiente Szenarien vorgestellt und zur Erläuterung der Wechselwirkungen zwischen elektrochemischen, thermischen und mechanischen Größen herangezogen worden. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl lokale Änderungen der Temperatur als auch der räumlichen Temperaturgradienten Einfluss auf die Spannungsverhältnisse in der SOFC-Keramik besitzen. Vor diesem Hintergrund ist zu erwarten, dass sich sowohl die Höhe eines Eingangsgrößensprungs, aber auch die Änderungsgeschwindigkeit der Eingangsgrößen auf das Versagensrisiko auswirkt, mit dem ein transientes Szenario behaftet ist. Einer differenzierteren Untersuchung dieser Einflussfaktoren mit Hilfe der entwickelten Modelle widmen sich die beiden folgenden Abschnitte.

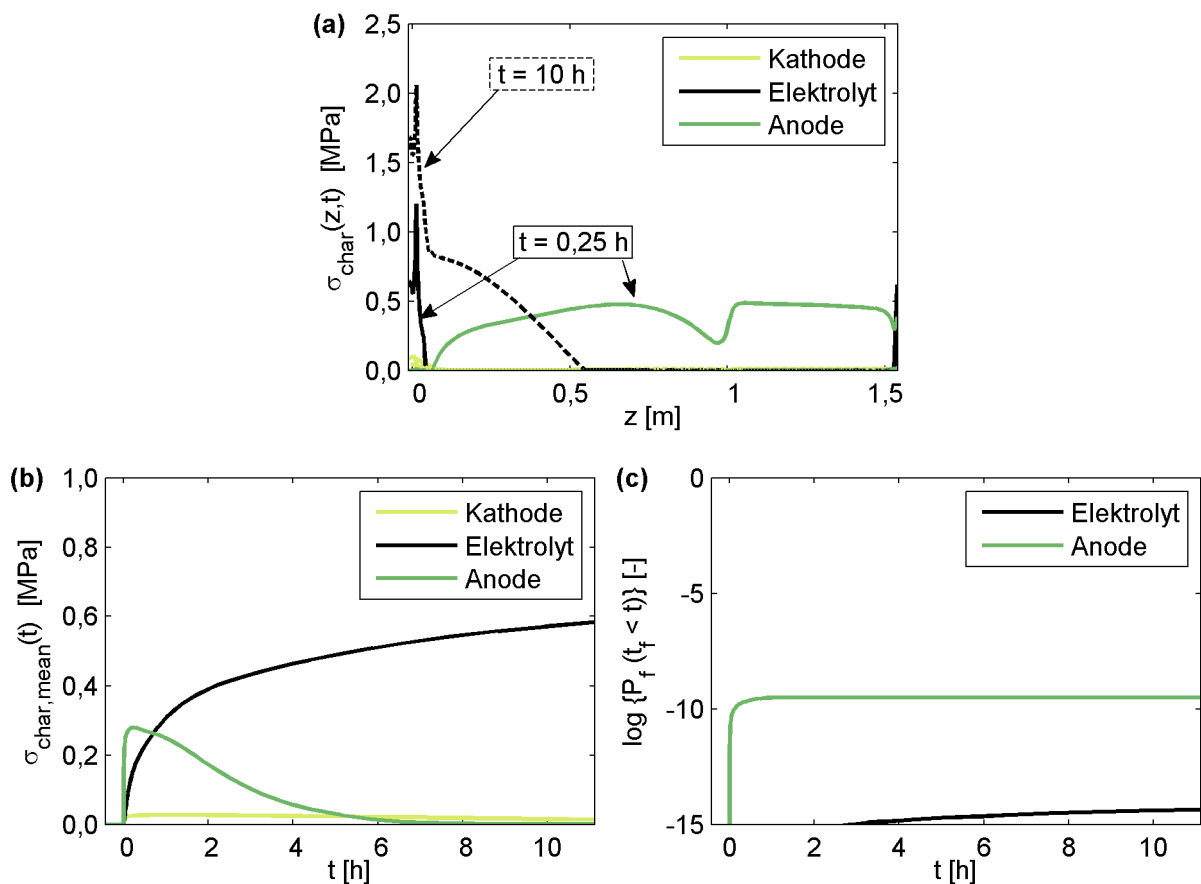


Abb. 6.7: Verlauf der charakteristischen Spannung und der Versagenswahrscheinlichkeit (Szenario III)

6.2.2 Einfluss des Eingangsgrößensprungs auf das Versagensrisiko

Im Rahmen der vorgestellten Szenarien I und II sind mit dem Luftstrom bzw. der elektrischen Stromstärke und dem Erdgasstrom wichtige Eingangsgrößen des SOFC-Systems variiert worden. Die sprunghafte Änderung dieser Betriebsparameter betrug dabei jeweils -20%.

Für die folgende Untersuchung werden dieselben Eingangsgrößen in größerem Umfang verändert und die resultierenden Versagenswahrscheinlichkeiten berechnet. Die Änderung der Eingangsgrößen erfolgt auch in diesem Fall sprunghaft. Betrachtet werden Eingangsgrößensprünge, in deren Folge die Temperaturen der MEA in einem realistischen Betriebstemperaturbereich von 800 bis 1050 °C bleiben.

Abbildung 6.8a zeigt, mit welcher Wahrscheinlichkeit es bei Änderungen des Luftstroms \dot{n}_a um -20% ... +50% in den keramischen Komponenten der SOFC zum Bruch kommt; Abb. 6.8b verdeutlicht die analogen Verhältnisse bei einer Variation von Stromstärke I_{cell} und Erdgasmolenstrom \dot{n}_{NG} im Bereich -50% ... +20%. Versagenswahrscheinlichkeiten unterhalb von 10^{-15} sind nicht dargestellt.

Unabhängig davon, welche Eingangsgröße variiert wird, wächst das Bruchrisiko mit dem Betrag des Eingangsgrößensprungs, d.h. mit der Abweichung vom spannungsfreien Referenzbetriebspunkt (100% bzw. 1 auf der Abszisse). Szenarien, die zu einer Aufheizung der Brennstoffzelle führen (Reduktion des Luftstroms, Anhebung von Strom und Erdgasstrom), sind nur mit einem sehr geringen Versagensrisiko von $<10^{-10}$ behaftet. In bruchmechanischer Hinsicht deutlich kritischer sind die dargestellten Abkühlungsszenarien, die (aus den in Abschnitt 6.2.1 dargelegten Gründen) eine starke Beanspruchung der Anode und infolgedessen eine hohe Bruchwahrscheinlichkeit von bis zu $3,2 \cdot 10^{-2}$ in dieser Komponente verursachen.

Die mit Hilfe der vorgestellten Modelle und Materialparameter ermittelten Versagenswahrscheinlichkeiten von Kathode und Elektrolyt bleiben bei sämtlichen hier betrachteten Szenarien vernachlässigbar gering. Im Fall der Kathode ist dies auf die stets nur geringe Zugbelastung zurückzuführen (vgl. Abschnitt 6.2.1); im Elektrolyten treten dagegen um ein Vielfaches größere Zugspannungen auf, die jedoch angesichts der hohen Festigkeit des Zirkonoxids nicht versagensrelevant sind.

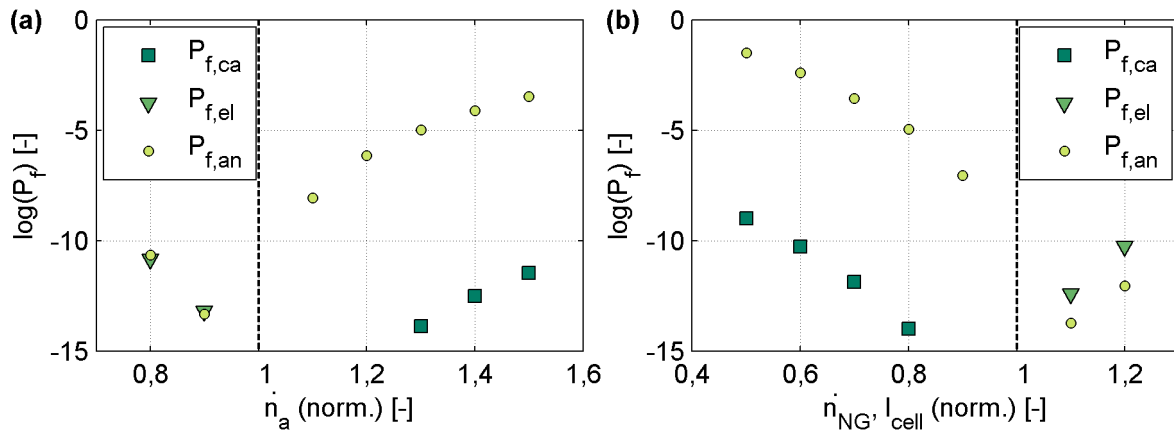


Abb. 6.8: Versagenswahrscheinlichkeit bei sprunghafter Variation des Luftstroms (a) bzw. des Stroms und der zugeführten Erdgasmenge (b)

6.2.3 Einfluss der Eingangsgrößendynamik auf das Versagensrisiko

Eine interessante Frage bezüglich der Betriebsführung der SOFC ist, inwieweit sich durch eine kontinuierliche und gezielt verlangsamte Änderung der Eingangsgrößen die Bruchwahrscheinlichkeit während eines transienten Vorgangs beeinflussen lässt. Hintergrund ist, dass hohe räumliche Gradienten häufig durch schnelle zeitliche Änderungen der Randbedingungen verursacht werden, wie es z. B. bei Thermoschock der Fall ist. Eine langsamere Eingangsgrößenänderung sollte daher die in der SOFC auftretenden Temperaturgradienten verringern. Darüber hinaus können im verzögerten Fall Kriechprozesse zur Senkung der Beanspruchung beitragen.

Um die Auswirkung der Eingangsgrößendynamik zu untersuchen, wird die sprunghafte Änderung von Eingangsgrößen durch einen kontinuierlichen Anstieg bzw. Abfall auf den neuen Wert ersetzt: Ab dem Zeitpunkt $t = 0$ werden diese innerhalb der Anstiegszeit linear vom Ausgangs- auf den Zielwert verändert. Um den größtmöglichen Effekt zu erzielen, werden gerade die Szenarien zugrunde gelegt, für die sich bei sprunghafter Änderung der Eingangsgrößen die größte Bruchwahrscheinlichkeit ergeben hat (vgl. Abschnitt 6.2.2), d.h. die Steigerung des Luftstroms um 50% und die Senkung von Strom und Erdgasstrom um 50%. Die in Abhängigkeit von der Anstiegs-/ Abfallzeit der Eingangsgrößen ermittelten Versagenswahrscheinlichkeiten sind in Abb. 6.9 dargestellt.

Wie der Verlauf der (in diesem Fall nicht logarithmisch aufgetragenen) Versagenswahrscheinlichkeit der MEA-Komponenten zeigt, führt eine langsamere Änderung der betrachteten Eingangsgrößen tatsächlich zu einer Reduktion des Bruchrisikos.

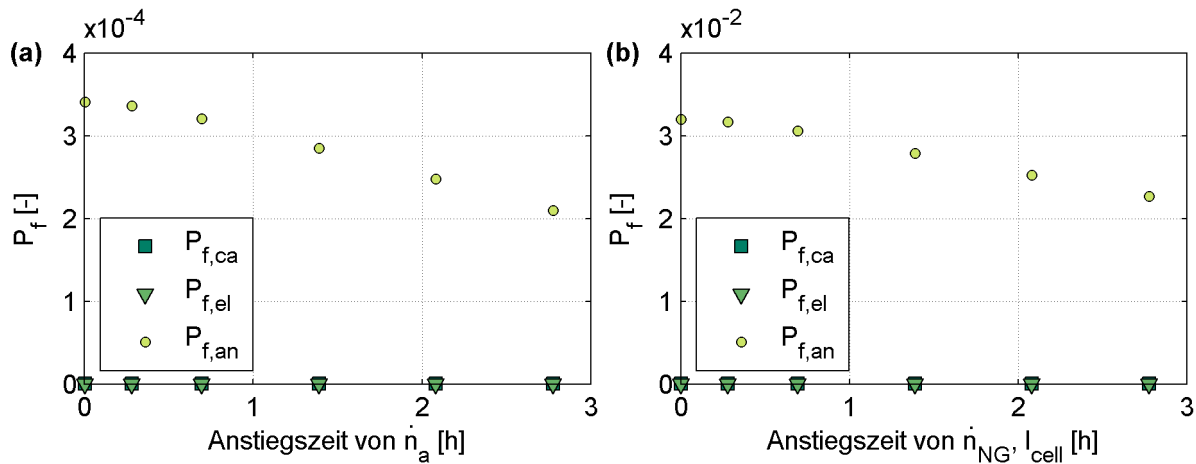


Abb. 6.9: Bruchwahrscheinlichkeit bei linearem Anstieg des Luftstroms (a) bzw. linearer Absenkung des Zellstroms und der zugeführten Erdgasmenge (b) um jeweils 50%

Diese erfolgt allerdings nur in geringem Maße; die Größenordnung der Versagenswahrscheinlichkeit bleibt selbst bei einer über 2 bis 3 h gestreckten Eingangsgrößenänderung nahezu unverändert.

6.2.4 Zur Entstehung thermomechanischer Spannungen

Die bislang in dieser Arbeit behandelten thermomechanischen Belastungen sind durchweg unter Verwendung inhomogener Temperaturprofile ermittelt worden, die im realen Betrieb der SOFC auftreten können. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sowohl Temperaturdifferenzen zum spannungsfreien Referenzzustand als auch die Änderung der Temperaturgradienten zur Entstehung thermomechanischer Spannungen beitragen.

Die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der unterschiedlichen Relevanz dieser spannungsverursachenden Mechanismen ist gleichwohl begrenzt. Dabei ist gerade ein vertieftes Verständnis der Mechanismen und ihrer Gewichtung erforderlich, um die Beanspruchung der keramischen Komponenten in SOFC (bspw. durch konstruktive Änderungen oder geeignete Wahl der Betriebsbedingungen) systematisch reduzieren zu können.

Aus diesem Grund wird im Folgenden die prinzipielle Auswirkung von Änderungen der Temperatur und der Temperaturgradienten gegenüber dem spannungsfreien Referenzzustand untersucht. Dazu wird mit Hilfe des strukturellen Modells der SOFC die Belastung der MEA durch unterschiedliche, angenommene Temperaturprofile analysiert.

Schlüssel für die getrennte Untersuchung der beiden genannten Belastungsmechanismen ist dabei die Ausnutzung des Superpositionsprinzips. Dessen

Anwendbarkeit im vorliegenden Fall und die dazu erforderlichen Annahmen sollen zunächst betrachtet werden:

Ganz allgemein gilt das Superpositionsprinzip für zwei voneinander abhängige Größen x und y , sofern sie die Gleichung

$$y(x_1 + x_2) = y(x_1) + y(x_2) \quad (6.2)$$

erfüllen. Die lineare Verknüpfung der Größen gemäß $y = m \cdot x + b$ allein ist also keine hinreichende Bedingung für die Anwendbarkeit des Superpositionsprinzips; vielmehr muss zusätzlich der Verlauf durch den Ursprung ($b = 0$) gewährleistet sein. Im vorliegenden Fall muss dementsprechend für die Temperaturdifferenzen ΔT zur spannungsfreien Referenztemperatur und die vier Komponenten des Spannungsvektors σ die Bedingung

$$\sigma(\Delta T_1 + \Delta T_2) = \sigma(\Delta T_1) + \sigma(\Delta T_2) \quad (6.3)$$

erfüllt sein.

Wird der Kriecheinfluss und die leichte Temperaturabhängigkeit der E-Moduli vernachlässigt, so besitzen die Gleichungen des mechanischen Modells alleamt linearen Charakter in ΔT und σ (vgl. Abschnitt 5.2.2). Darüber hinaus ist durch die Festlegung der spannungsfreien Referenztemperatur mit $\sigma(\Delta T = 0) = 0$ auch der Verlauf durch den Ursprung gewährleistet. Das Superpositionsprinzip ist somit unter den genannten Voraussetzungen gültig. So entspricht das Spannungsfeld, das durch die Überlagerung einer homogenen Temperaturänderung und eines Temperaturgradienten hervorgerufen wird, gerade der Summe der Spannungsverteilungen, die aus der getrennten Einwirkung dieser beiden Temperaturprofile resultieren.

Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden die Auswirkung fünf verschiedener Temperaturprofile in der MEA untersucht:

- (i) die homogene Aufheizung gegenüber dem spannungsfreien Zustand um 150 K,
- (ii) die homogene Abkühlung um 150 K,
- (iii) ein positiver radialer Temperaturgradient von +1500 K/m (Abb. 6.10 links),
- (iv) ein negativer radialer Temperaturgradient von -1500 K/m (Abb. 6.10 links) sowie
- (v) ein axialer Temperaturgradient von 1000 K/m (Abb. 6.10 rechts).

Die Beträge der Temperaturdifferenzen und -gradienten sind in Anlehnung an die Ergebnisse der berechneten transienten Szenarien gewählt worden und entsprechen den dabei beobachteten maximalen Änderungen lokaler Temperaturen bzw. Temperaturgradienten. Die Betrachtung eines negativen axialen Temperaturgradienten kann aus Symmetriegründen entfallen. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse sind ausschließlich mit Hilfe des strukturellen SOFC-Modells ermittelt worden, dessen FE-Netz zu diesem Zweck im betrachteten Abschnitt der MEA deutlich verfeinert worden ist. Dabei sind temperaturunabhängige E-Moduli (Berechnung mit $E(T = 900^\circ\text{C})$) zugrunde gelegt und Kriecheffekte unberücksichtigt gelassen worden.

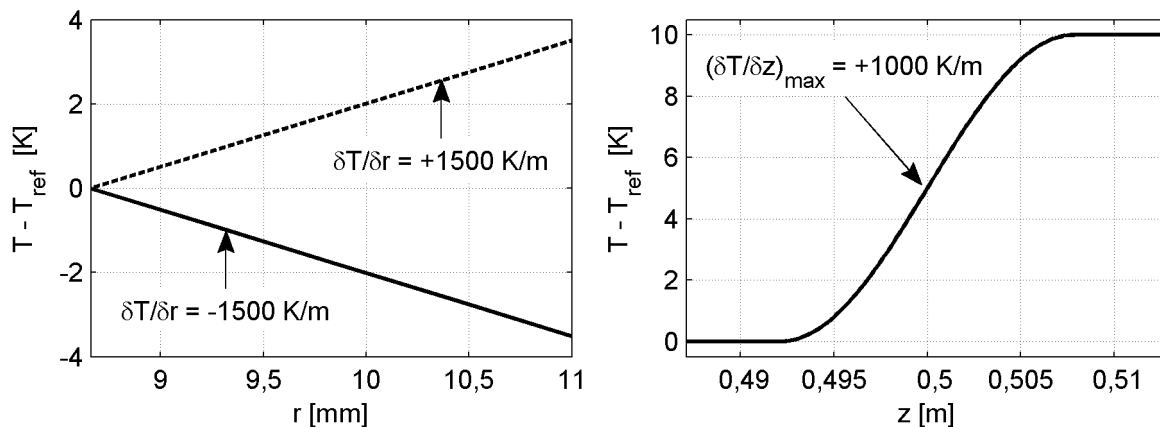


Abb. 6.10: Zur Implementierung der radialen (links) und des axialen Temperaturgradienten (rechts) verwendete Temperaturverläufe

Diese Vereinfachungen führen zwar dazu, dass das mechanische Verhalten der SOFC weniger genau beschrieben wird, ermöglichen aber wie erläutert erst die Anwendung des Superpositionsprinzips und damit die getrennte Betrachtung der spannungsverursachenden Faktoren.

Die durch Aufprägung einer homogenen Erwärmung (Fall i) bzw. eines axialen Temperaturgradienten (Fall v) hervorgerufenen thermomechanischen Spannungen in einem 4 cm langen Abschnitt der MEA ($0,48 \text{ m} < z < 0,52 \text{ m}$) zeigen Abb. 6.11 und 6.12. Eine vollständige Darstellung aller durch die Temperaturprofile (i) bis (v) verursachten Spannungsverteilungen ist im Anhang A-3.3 zu finden. Abgebildet sind jeweils die Verteilungen der r -, φ - und z -Spannungskomponenten sowie die daraus ermittelte charakteristische Spannung. Auf die Darstellung der Schubspannung τ_{rz} ist angesichts ihres vernachlässigbar geringen Betrags verzichtet worden.

Im Fall (i) der homogenen Erwärmung aller MEA-Komponenten resultieren die thermomechanischen Spannungen unmittelbar aus dem unterschiedlichen

6. Ergebnisse und Diskussion

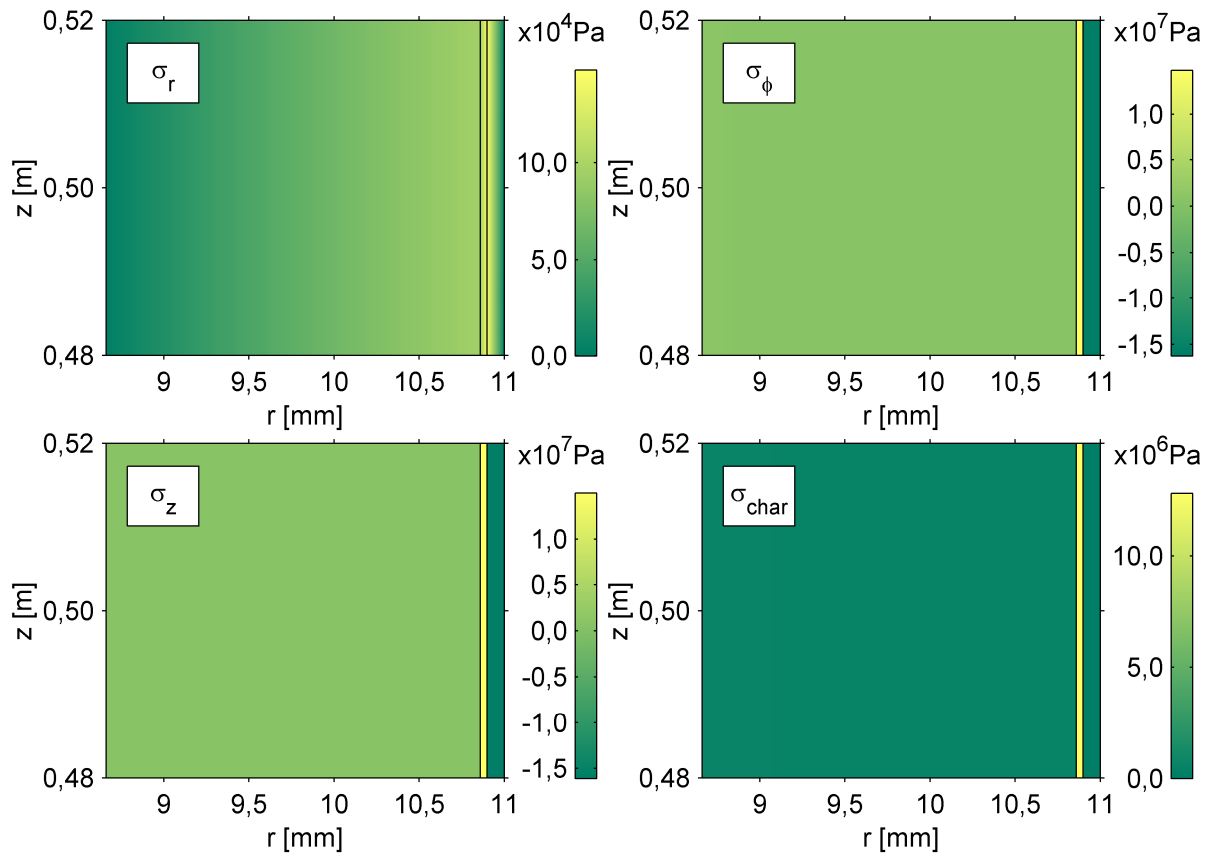


Abb. 6.11: Spannungsverteilung bei homogener Erwärmung der MEA (Fall i)

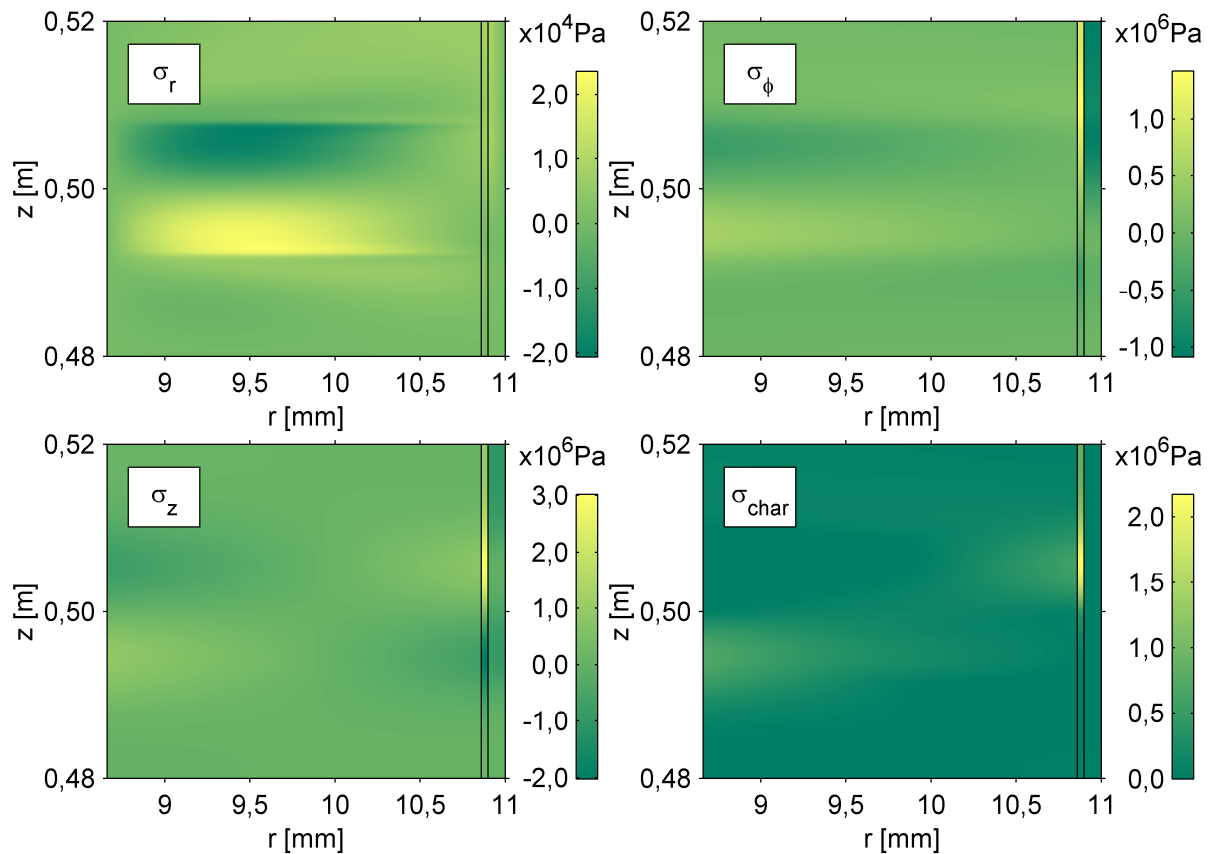


Abb. 6.12: Spannungsverteilung unter dem Einfluss eines axialen Temperaturgradienten (Fall v)

Wärmeausdehnungsverhalten der keramischen Schichten: Dabei wird das thermomechanische Verhalten der MEA auf Grund ihrer großen räumlichen Ausdehnung vorwiegend durch die Kathode bestimmt. Aus diesem Grund bleibt das Spannungsniveau in der Kathode niedrig, während im Elektrolyten mit dem niedrigsten Wärmeausdehnungskoeffizienten hohe Zugspannungen und in der Anode mit dem stärksten Ausdehnungsbestreben hohe Druckspannungen auftreten. Innerhalb der Komponenten sind die Spannungen überwiegend homogen verteilt.

Im Gegensatz zu einer einheitlichen Erwärmung oder Abkühlung führen Temperaturgradienten selbst in Bauteilen mit völlig homogenem Wärmeausdehnungsverhalten zu Spannungen. Innerhalb der SOFC-Komponenten bewirken Temperaturgradienten inhomogen verteilte Spannungen, wie es auch am Beispiel des axialen Temperaturgradienten in Abb. 6.12 ersichtlich ist: In allen keramischen Schichten treten sowohl zug- als auch druckbelastete Bereiche auf.

Ein besonders stark ausgeprägtes Zugspannungsmaximum findet sich unter dem Einfluss axialer Temperaturgradienten im Elektrolyten, wie die Verteilung der charakteristischen Spannung in Abb. 6.12 zeigt. Dies bestätigt, dass die bei der strukturmechanischen Analyse transienter Betriebsszenarien am unteren Zellende beobachteten Spannungsüberhöhungen (vgl. bspw. Abb. 6.5a und 6.6a) nicht etwa auf die Geometrie des geschlossenen Zellendes, sondern auf starke Änderungen des axialen Temperaturgradienten in diesem Bereich zurückzuführen sind.

Abbildung 6.13 fasst die durch die Temperaturprofile (i) bis (v) verursachten maximalen Spannungen zusammen. Die getrennte Darstellung der r -, φ - und z -Spannungskomponenten macht zunächst deutlich, dass der Spannungszustand in den keramischen Schichten der MEA in allen Fällen praktisch äquibiaxial ist: σ_φ und σ_z sind nahezu betrags- und stets orientierungsgleich und dominieren deutlich über σ_r und τ_{rz} . Einzig unter dem Einfluss axialer Temperaturgradienten ist eine gewisse Abweichung vom äquibiaxialen Spannungszustand erkennbar.

Hauptintention der in Abb. 6.13 gewählten Darstellung ist jedoch, einen unmittelbaren Vergleich der durch die Temperaturprofile (i) bis (v) bedingten Spannungsniveaus zu ermöglichen. Von Interesse sind dabei ausschließlich die Zugspannungen, da gemäß den in Abschnitt 5.3.1 dargelegten Annahmen nur diese versagensrelevant sind.

6. Ergebnisse und Diskussion

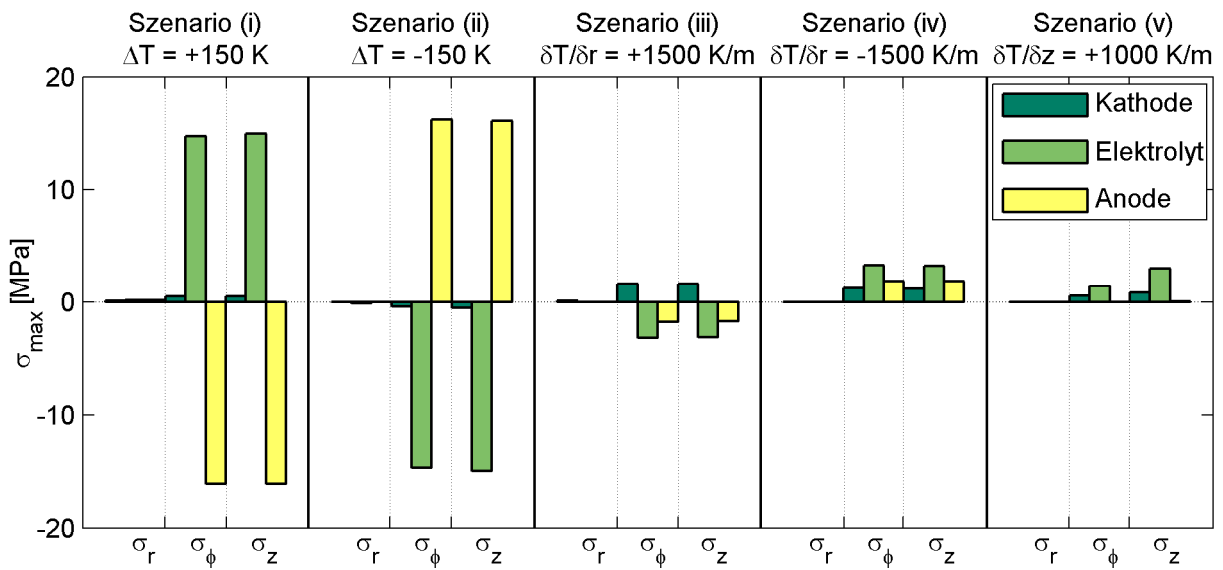


Abb. 6.13: Unter dem Einfluss unterschiedlicher Temperaturprofile auftretende Maximalspannungen im Vergleich

Es ist festzustellen, dass das Spannungsniveau stark mit den verursachenden Temperaturprofilen variiert: Insbesondere ist die thermomechanische Belastung infolge einer Temperaturänderung von 150 K deutlich größer als die durch die betrachteten Temperaturgradienten bedingten. So verursachen die maximalen, im Zuge der transienten Betriebszenarien auftretenden Änderungen von Temperaturgradienten nur rund ein Fünftel des Spannungsniveaus, das durch $\Delta T = \pm 150 \text{ K}$ hervorgerufen wird. Anders formuliert bedeutet dies: Eine homogene Temperaturänderung von nur 30 K erzeugt thermomechanische Spannungen etwa desselben Betrags in der MEA wie ein radialer Temperaturgradient von 1500 K/m oder ein axialer Temperaturgradient von 1000 K/m. Dabei ist allerdings zu beachten, dass auch die Festlegung der verwendeten Temperaturprofile einen gewissen Einfluss auf die ermittelten Spannungen besitzt; so steigt bspw. die von einem bestimmten axialen Temperaturgradienten verursachte Belastung mit seiner Ausdehnung in Längsrichtung geringfügig an.

Dennoch ermöglicht die in diesem Abschnitt beschriebene Methode, die unterschiedliche Wichtigkeit von Temperaturniveau und Temperaturgradienten für die Entstehung thermomechanischer Spannungen abzuschätzen. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Erwärmung bzw. Abkühlung der MEA gegenüber Temperaturgradienten eine deutlich größere Rolle spielt.

Zwar können gradientenbedingte Spannungen die temperaturbedingten durchaus zeitweise übersteigen, wie bspw. die im Szenario II nach 0,25 h vorliegenden Verhältnisse gezeigt haben. Praktisch relevante Versagenswahrscheinlichkeiten sind jedoch auch in den untersuchten

Betriebsszenarien ausschließlich in Fällen aufgetreten, in denen es zu einer starken Abkühlung der Brennstoffzelle gekommen ist; für die insgesamt resultierende Bruchwahrscheinlichkeit haben auch dabei Temperaturgradienten nur eine untergeordnete Rolle gespielt.

Die in diesem Abschnitt festgestellte vergleichsweise geringe Relevanz der Temperaturgradienten für die Entstehung thermomechanischer Spannungen macht schließlich im Nachhinein verständlich, weshalb die in Abschnitt 6.2.3 untersuchte verlangsamte Änderung der Betriebsbedingungen keine deutliche Senkung der Bruchwahrscheinlichkeit bewirkt hat. Die in der Literatur (vgl. z. B. Singhal und Kendall (2003), Stiller (2006)) verbreitete Einschätzung, dass schnelle thermische Gradienten bzw. dadurch bedingte hohe räumliche Temperaturgradienten die mechanische Integrität der Tubularzelle gefährden, kann vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse nicht bestätigt werden.

6.3 Auswirkung der Modellierungstiefe

Über die Analyse des Betriebsverhaltens und der thermomechanischen Beanspruchung der SOFC hinaus lassen sich die in dieser Arbeit entwickelten, detaillierten Modelle dazu nutzen, die Auswirkung der Modellierungstiefe auf die Simulationsergebnisse zu untersuchen und so methodische Anhaltspunkte für Folgearbeiten auf diesem Themengebiet bereitzustellen. Im Folgenden sollen dazu drei Aspekte betrachtet werden, in denen diese Arbeit über den bisherigen Stand der Forschung bzw. die übliche Modellierungspraxis hinausgeht.

6.3.1 Radiale Diskretisierung der MEA und getrennte Einbindung der Elektrodenteilreaktionen

Um eine fundierte Untersuchung der thermomechanischen Spannungen zu ermöglichen, ist bei der Entwicklung des thermoelektrochemischen SOFC-Modells in dieser Arbeit insbesondere Wert auf die detaillierte Beschreibung der Wärmetransportprozesse und Wärmequellen gelegt worden. Im Gegensatz zur weit verbreiteten Praxis, die gesamte Reaktionswärme der H_2 - O_2 -Reaktion vereinfachend der anodischen Dreiphasengrenze zuzuweisen, werden die mit den Elektrodenteilreaktionen verknüpften Wärmequellterme hier getrennt berücksichtigt (vgl. Abschnitt 4.5.4.1).

Abbildung 6.14 verdeutlicht anhand des stationären Referenzbetriebspunkts, wie sich die vereinfachend zusammengefasste Beschreibung der Elektrodenteilreaktionen auf das radiale Temperaturprofil in der MEA auswirkt; durchgezogene Linien kennzeichnen dabei die Ergebnisse der exakten, gestrichelte Linien die der vereinfachten Rechnung.

6. Ergebnisse und Diskussion

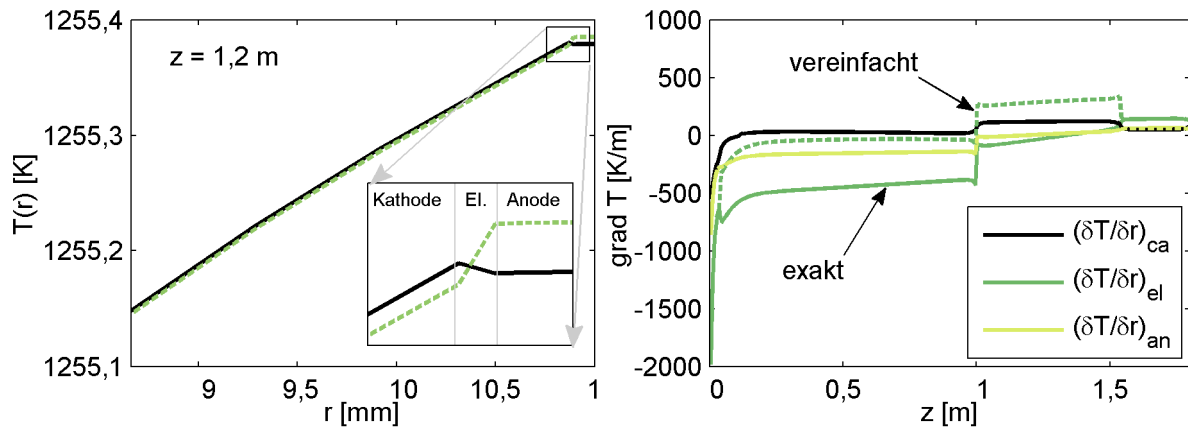


Abb. 6.14: Radiales Temperaturprofil und radiale Temperaturgradienten in der MEA bei getrennter (—) und zusammengefasster (---) Berücksichtigung der Elektrodenreaktionen

Abbildung 6.14 (links) zeigt den Verlauf der Temperatur über dem Radius r auf einer Höhe von $z = 1,2$ m: Wie hieraus ersichtlich ist, stimmen die in den beiden Fällen ermittelten Temperaturverläufe weitestgehend überein. In der vergrößerten Ansicht wird im Bereich des Elektrolyten dennoch der Einfluss der Elektrodenreaktionen deutlich: Wie in Abschnitt 4.5.4.1 erläutert, besitzt die kathodische Teilreaktion exothermen, die anodische Teilreaktion dagegen endothermen Charakter. Bei exakter Modellierung ergibt sich daher das lokale Temperaturmaximum an der Grenzfläche von Kathode und Elektrolyt, während im vereinfachten Fall ein Temperaturanstieg von der Kathoden-Elektrolyt- zur Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche ermittelt wird.

Dass sich die getrennte Berücksichtigung praktisch nur auf den Temperaturverlauf im Elektrolyten auswirkt, bestätigt Abb. 6.14 (rechts). Dargestellt ist hier die Verteilung der betragsmaximalen radialen Temperaturgradienten entlang der gesamten Zelllänge, wiederum für den exakten und den vereinfachten Fall. Ein deutlicher Unterschied ergibt sich einzig in den elektrochemisch aktiven Bereichen der MEA und nur für den Temperaturgradienten im Elektrolyten, der im vereinfachten Fall rund 400 K/m zu groß bestimmt wird. Dies ist vor dem Hintergrund der exothermen Kathodenreaktion und der endothermen Anodenreaktion einleuchtend.

Wie die Temperaturskala des $T(r)$ -Verlaufs in Abb. 6.14 (links) erkennen lässt, variiert die Temperatur im Innern der MEA in radialer Richtung kaum: Die Temperaturdifferenz zwischen Kathodeninnen- und Anodenaußenseite bleibt entlang der gesamten Zellröhre unterhalb von 1,5 K. Es liegt daher die Frage nahe, ob auf die radiale Diskretisierung der MEA zugunsten eines geringeren Implementierungs- und Simulationsaufwandes sogar ganz verzichtet werden kann.

Um diese Frage zu klären, werden im Folgenden drei Fälle unterschieden:

- (a) die radial aufgelöste Modellierung der MEA mit getrennter Berücksichtigung der Elektrodenreaktionen (Referenzfall)
- (b) die radial aufgelöste Modellierung der MEA mit zusammengefasster Beschreibung der Elektrodenreaktionen
- (c) die nur axial, jedoch nicht radial aufgelöste Modellierung der MEA, bei der diese in radialer Richtung durch ein einziges Bilanzvolumen mit homogenisierten Eigenschaften beschrieben wird.

Tabelle 6.2 verdeutlicht beispielhaft für das in den Abschnitten 6.1.2.2 und 6.2.1.2 vorgestellte Szenario II, wie sich die Vereinfachungen (b) und (c) auf die Ergebnisse des thermoelektrochemischen und des strukturemechanischen Modells auswirken. Die aufgeführten Zahlenwerte geben jeweils die maximale Abweichung der Größen vom Referenzfall (a) an.

Szenario II: I - 20%, \dot{n}_{NG} - 20%	Fall (b): radial und axial diskr. MEA, zusammengef. Elektrodenreaktionen	Fall (c): nur axial aufgelöste MEA	
$ \Delta U _{\max}$	<0,1 mV	<0,1 mV	
$ \Delta T _{\max}$	<0,1 K	1,1 K	
$ \Delta \text{grad} T_{\text{ax}} _{\max}$	1,2 K/m	56 K/m	
$ \Delta \text{grad} T_{\text{rad}} _{\max}$ {	Kathode	0,4 K/m	545 K/m
	Elektrolyt	437 K/m	2007 K/m
	Anode	4 K/m	869 K/m
$ \Delta \sigma_{\text{char}} _{\max}$ {	Kathode	4,3 kPa	30 kPa
	Elektrolyt	3,5 kPa	0,19 MPa
	Anode	10 kPa	0,22 MPa

Tabelle 6.2: Auswirkung vereinfachter Modellierungsansätze auf die Simulationsergebnisse

Im Fall (b) ist auf Basis der hier dargestellten ebenso wie der darüber hinaus erhaltenen Ergebnisse eine eindeutige Aussage möglich: Die häufig praktizierte, zusammengefasste Beschreibung der Elektrodenreaktionen führt auf keinen nennenswerten Fehler. Sowohl das elektrische und thermische Verhalten der Zelle als auch ihre resultierende thermomechanische Beanspruchung werden trotz dieser Vereinfachung mit guter Genauigkeit abgebildet.

Keine derart eindeutige Aussage erlauben die mit rein axialer Auflösung der Zelle im Fall (c) ermittelten Ergebnisse: Während die Zellspannung und die Temperatur der MEA auch in diesem Fall mit guter Genauigkeit berechnet

werden, weicht der axiale Temperaturgradient um bis zu 56 K/m vom Referenzfall (a) ab. Noch beträchtlich größer ist Diskrepanz der radialen Temperaturgradienten, die unmittelbar aus der homogenisierten Modellierung der MEA im Fall (c) resultiert, in Folge derer sich der radiale Gradient zu Null ergeben muss.

Trotz der in den Fällen (a) und (c) deutlich unterschiedlichen Temperaturgradienten stimmen die mittels des Finite-Elemente-Modells berechneten Spannungsverteilungen jedoch verhältnismäßig gut überein. Zwar weicht die charakteristische Spannung mit 0,22 MPa (entsprechend 10%) lokal beträchtlich von der im Referenzfall ermittelten ab; die auf Basis der Spannungsverteilungen berechneten Versagenswahrscheinlichkeiten aller Komponenten sind dennoch nahezu identisch.

Wie stark ein Fehler in der Verteilung der thermomechanischen Spannungen das Bruchrisiko beeinflusst, ist grundsätzlich stark von der Festigkeitsverteilung eines Materials abhängig. Es kann daher aus den hier aufgeführten Ergebnissen nicht geschlussfolgert werden, dass eine radiale Diskretisierung der MEA prinzipiell unnötig ist. Auf Basis der in dieser Arbeit angenommenen Materialeigenschaften und der hier untersuchten Szenarien lässt sich jedoch aussagen, dass auch mit einem nur axial aufgelösten Modell die Bruchwahrscheinlichkeit der tubularen MEA im transienten Betrieb in guter Näherung bestimmt werden kann.

6.3.2 Kriechverhalten der keramischen Komponenten

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmalig das Kriechverhalten der Elektroden bei der strukturmechanischen Analyse der Tubularzelle einbezogen. Angesichts der in Abb. 5.3 dargestellten zügigen Kriechrelaxation im Betriebstemperaturbereich der Zelle wird nicht nur auf Spannungsfreiheit im stationären Referenzzustand geschlossen; vielmehr wird der Kriecheinfluss auch während der untersuchten Transienten berücksichtigt.

Abbildung 6.15 verdeutlicht am Beispiel von Szenario II, wie sich die Kriechrelaxation der SOFC-Komponenten auf ihre thermomechanische Beanspruchung und die berechnete Bruchwahrscheinlichkeit auswirkt.

Wie der räumliche und der zeitliche Verlauf der charakteristischen Spannung (Abb. 6.15a und b) zeigen, wirkt sich das Kriechverhalten der SOFC-Komponenten gravierend auf ihre thermomechanische Belastung aus. In diesem Fall beträgt die mittlere charakteristische Spannung in der Anode ohne Kriecheinfluss nach 10 h das 2,5-fache des Wertes, der sich mit Berücksichtigung der Kriechrelaxation ergibt. Wie bereits im Abschnitt 6.2.1 erläutert, ist

der kriechbedingte Spannungsabbau in Bereichen hoher Zelltemperatur ($1\text{ m} < z < 1,5\text{ m}$) besonders stark ausgeprägt.

Auch der in Abb. 6.15c gezeigte Verlauf der Versagenswahrscheinlichkeit lässt den Einfluss der Kriechrelaxation deutlich erkennen. Anders als in dem hier dargestellten Fall führt das Kriechen der Elektrodenmaterialien nicht zwangsläufig zur Spannungsreduktion in allen Komponenten. Ebenso kann es durch Spannungsumlagerung zur Ausbildung von Zugspannungen in einer sonst druckbelasteten Schicht kommen. Eine Vernachlässigung der Kriechdehnung würde also nicht in allen Fällen eine konservative Abschätzung der Beanspruchung liefern. Die Berücksichtigung des Kriechverhaltens ist daher als eine wichtige Voraussetzung für die verlässliche Analyse der thermomechanischen Beanspruchung von SOFC anzusehen.

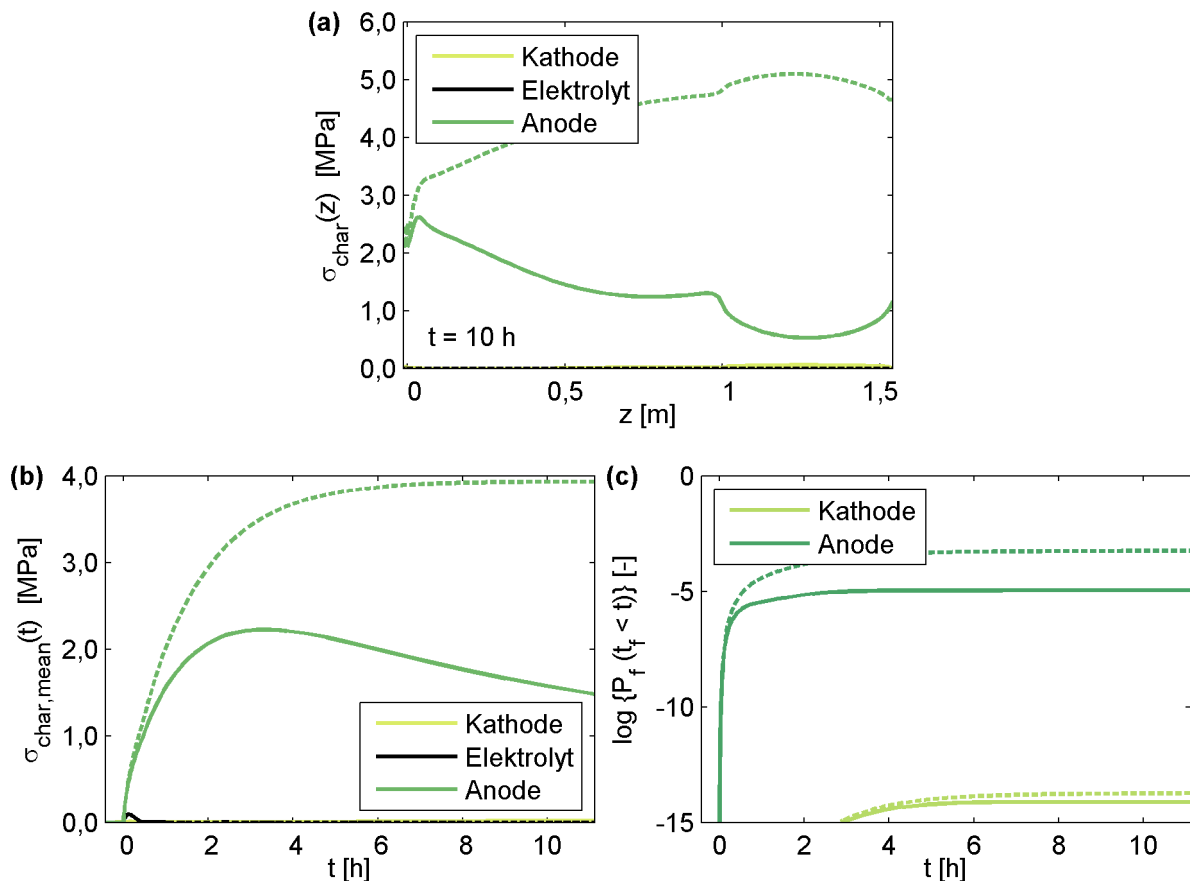


Abb. 6.15: Verlauf der charakteristischen Spannung und der Versagenswahrscheinlichkeit mit (—) und ohne (---) Berücksichtigung des Kriecheinflusses

7 Schlussfolgerungen

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen lassen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Betriebsverhaltens und der Beanspruchung der untersuchten tubularen Festoxidbrennstoffzelle, aber auch hinsichtlich der verwendeten Methodik zu.

7.1 Methodische Erkenntnisse

Mit dem Ziel, die primären Ursachen mechanischen Versagens in der tubularen SOFC aufzuklären, ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein räumlich aufgelöstes, thermoelektrochemisches Modell dieser Brennstoffzelle erstellt worden, das sowohl das stationäre als auch das dynamische Betriebsverhalten beschreibt. Zur Gewährleistung realistischer Simulationsbedingungen ist in einem Systemmodell neben der einzelnen Brennstoffzellenröhre auch ihre Betriebsumgebung in der Pilotanlage SFC200 abgebildet worden. Dabei ist zur Begrenzung der Modellkomplexität die Modellierungstiefe der Anlagenkomponenten entsprechend ihrem Einfluss auf die Einzelzellen gewählt worden. Die Beschreibung des Zellstacks ist unter der Annahme einheitlicher Betriebsbedingungen für alle SOFC-Röhren erfolgt. Zur Modellanpassung und -validierung konnten in dieser Arbeit erstmalig neben den elektrischen Größen auch Temperaturmessdaten aus dem Stack der o.g. realen Anlage verwendet werden.

Aufgrund ihrer zentralen Bedeutung für die thermomechanische Beanspruchung der Zellkeramik stehen im Rahmen dieser Arbeit die Temperaturverteilung innerhalb der MEA und ihr zeitlicher Verlauf im Mittelpunkt des Interesses. Für die realistische Beschreibung des Wärmehaushalts hat sich insbesondere die Berücksichtigung des Strahlungswärmetransports zwischen Kathode und Luftzuführungsrohr im Innern der Zellröhren, aber auch zwischen den Röhren und den benachbarten Reformereinheiten als unverzichtbar erwiesen. Zur dynamischen Modellierung war es in diesem Zusammenhang ausreichend, die Wärmespeicherwirkung der keramischen Komponenten im System zu berücksichtigen, während alle übrigen Speichereffekte auf Grund ihrer deutlich kürzeren Zeitkonstanten vernachlässigt werden konnten.

Durch Kopplung des thermoelektrochemischen Modells mit einem strukturellen Finite-Elemente-Modell der Tubularzelle sind für die Untersuchung der thermomechanischen Belastung realistische Temperaturprofile ermittelt worden. Die Bewertung der berechneten Spannungsverteilungen ist mit Hilfe der mehrachsigen Weibullanalyse erfolgt. Im Gegensatz zu bisherigen

7. Schlussfolgerungen

Arbeiten ist dabei auch die Kriechrelaxation der Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und die Auswirkung zeitvariabler Belastungen auf die Versagenswahrscheinlichkeit einbezogen worden.

Darüber hinaus ist die modellbasierte Analyse der SOFC in weiteren Punkten vertieft worden:

Zur fundierten Ermittlung der im Betrieb auftretenden Temperaturprofile und der resultierenden thermomechanischen Belastung ist über die verbreitete axiale Diskretisierung der Röhrenzelle hinaus ihre Membran-Elektroden-Einheit auch in radialer Richtung aufgelöst modelliert worden. Die dabei auf Basis der Arbeiten von Ito et al. (1982, 1984) sowie Førlund und Ratkje (1980) umgesetzte, getrennte Berücksichtigung der Teilreaktionen hat aufgezeigt, dass die Reaktionswärme der Sauerstoff-Wasserstoff-Reaktion nicht wie üblicherweise angenommen an der Anode, sondern in erster Linie an der Kathode anfällt und sogar ein Teil der kathodenseitig freigesetzten Wärme anodenseitig absorbiert wird. Diese Aussage gilt für oxidkeramische Brennstoffzellen im Allgemeinen, unabhängig von ihrer Bauform. Wie mit Hilfe der hochaufgelösten Modelle in dieser Arbeit gezeigt worden ist, wirkt sich die getrennte Betrachtung der Elektrodenreaktionen in der hier analysierten, tubularen SOFC jedoch nur marginal auf das ermittelte Betriebsverhalten und nahezu nicht auf die thermomechanische Belastung der Brennstoffzelle aus; die aus Gründen der Einfachheit häufig praktizierte zusammengefasste Beschreibung von Anoden- und Kathodenreaktion ist daher in diesem Fall zulässig.

Bemerkenswert ist, dass für die untersuchte Brennstoffzelle selbst ohne die radiale Diskretisierung der MEA und somit auch ohne die in dieser Arbeit vorgenommene Berücksichtigung radialer Temperaturgradienten eine Abschätzung der Versagenswahrscheinlichkeit im Betrieb mit akzeptabler Genauigkeit möglich ist. Zwar ist infolge dieser Vereinfachung die berechnete Spannungsverteilung in den keramischen Komponenten lokal teils mit einem Fehler in der Größenordnung von 10% behaftet. Die Auswirkung auf die ermittelte Versagenswahrscheinlichkeit bleibt im vorliegenden Fall jedoch begrenzt. Eine Abschätzung des Bruchrisikos scheint somit auch mit deutlich geringem Modellierungs- und Berechnungsaufwand auf Basis eines nur axial diskretisierten (1D-)Modells möglich zu sein. Die mindestens eindimensionale räumliche Diskretisierung der Röhrenbrennstoffzelle ist hingegen angesichts der deutlichen Diskrepanzen zwischen ihrem lokalen und ihrem integralen thermischen Verhalten für die Untersuchung thermisch bedingter Versagensmechanismen unverzichtbar.

Eine zentrale methodische Erkenntnis dieser Arbeit ist darüber hinaus, dass das Kriechverhalten der keramischen Komponenten – vor dem Hintergrund der dieser Arbeit zugrunde gelegten Kriechparameter aus der Literatur – ein wichtiger Einflussfaktor bei der strukturmechanischen Analyse der SOFC ist. Unter der bislang verbreiteten Annahme von Spannungsfreiheit bei Fertigungstemperatur würden sich für die tubulare Brennstoffzelle unrealistisch hohe Versagenswahrscheinlichkeiten ergeben. Erst die aus dem Kriechverhalten der MEA-Komponenten ableitbare Spannungsfreiheit nach längerem stationärem Betrieb führt auf plausible Bruchwahrscheinlichkeiten im üblichen Betriebstemperaturbereich der SOFC.

7.2 Betriebsverhalten und Beanspruchung der Brennstoffzelle

Das dynamische Betriebsverhalten der untersuchten SOFC wird von der großen thermischen Trägheit ihrer keramischen Komponenten dominiert. So vergeht nach einer Änderung der Betriebsbedingungen eine Zeitspanne von sechs bis zehn Stunden bis zum Erreichen des neuen stationären Zustands. Die thermische Zeitkonstante variiert mit den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle: Je größer die in das System eintretenden Prozessgasströme (Luft und Erdgas) bzw. der aus dem System austretende Abgasmassenstrom sind, desto kleiner ist des verbesserten konvektiven Wärmeübergangs wegen die thermische Zeitkonstante und desto schneller wird somit der neue Gleichgewichtszustand erreicht. Während die thermische Trägheit einer Brennstoffzelle eindeutig von ihrer Geometrie und Baugröße abhängt, ist die Variation der Zeitkonstante mit den Prozessgasströmen prinzipieller Natur und daher ebenso bei SOFC anderer Bauformen zu erwarten.

Der Luftstrom durch die Röhrenbrennstoffzelle dient über die Sauerstoffversorgung hinaus vorwiegend der Einstellung der Betriebstemperatur und besitzt zudem ausgleichende Wirkung auf die axiale Temperaturverteilung in der Zelle: Je mehr Luft entlang der Kathode durch die Zelle strömt, desto niedriger ist auf Grund des erhöhten Wärmeaustrags die resultierende Zelltemperatur und desto homogener ist wegen des verbesserten konvektiven Wärmetransports das Temperaturprofil in Längsrichtung der SOFC. Den gegenteiligen Effekt bewirkt eine Erhöhung des dem Brennstoffzellenmodul zugeführten Erdgasstroms zusammen mit einer proportionalen Anhebung des elektrischen Zellstroms: Bedingt durch die vermehrte Wärmeproduktion in der MEA steigt in diesem Fall die mittlere Zelltemperatur an, und es kommt durch die Vergrößerung der am unteren Zellende reformierten Methanmenge zu einer Verungleichmäßigung des Temperaturprofils.

Die thermomechanische Belastung der zylindrischen MEA hat stets äquibiaxialen Charakter: In jeder Komponente des keramischen Mehrlagenverbundes stimmen die Spannungskomponenten in Längs- und Umfangsrichtung näherungsweise überein und dominieren deutlich über die Radial- und Schubspannungen. Dies ist unabhängig von der spannungsverursachenden Temperaturlast der Fall; einzig unter dem Einfluss steiler axialer Temperaturgradienten, die im Betrieb insbesondere am unteren Zellende auf Grund der dort ablaufenden Methanreformierung auftreten, ist eine nennenswerte Differenz zwischen Längs- und Umfangsspannung zu beobachten.

Der Betrag der auftretenden thermomechanischen Spannungen ist hingegen stark von der verursachenden Temperaturlast abhängig. Die betragsgrößte Belastung tritt in der untersuchten Zelle unter dem Einfluss einer Temperaturdifferenz zum spannungsfreien Referenzzustand auf und resultiert aus dem unterschiedlichen Wärmeausdehnungsverhalten der MEA-Komponenten. Die auftretenden radialen und axialen Temperaturgradienten bzw. ihre Änderungen gegenüber dem Referenzzustand verursachen demgegenüber eine deutlich geringere thermomechanische Belastung. Anders als in der Literatur üblicherweise angenommen spielen Temperaturgradienten als Ursache thermomechanischer Spannungen in der tubularen Festoxidbrennstoffzelle somit nur eine untergeordnete Rolle.

Das aus einer Spannungsbelastung resultierende Bruchrisiko ist zum einen von ihrer Wirkungsrichtung abhängig, da unter der hier getroffenen Annahme, dass keine Delamination der Elektroden auftritt, nur Zugspannungen als versagensrelevant anzusehen sind. Zum anderen wird es von der Festigkeitsverteilung der belasteten Komponente bestimmt.

So geht eine Aufheizung der untersuchten Brennstoffzelle gegenüber dem (infolge Kriechrelaxation spannungsfreien stationären) Referenzzustand mit einer Zugbeanspruchung des Elektrolyten einher, der den kleinsten Wärmeausdehnungskoeffizienten der drei funktionalen Schichten besitzt. Auf Grund seiner hohen Festigkeit ergibt sich hieraus jedoch keine relevante Versagenswahrscheinlichkeit. Kritischer hinsichtlich der Integrität der Zelle ist ihre Abkühlung: Diese führt zur Zugbelastung der Anode, die das stärkste Wärmeausdehnungsbestreben hat. Bedingt durch ihre geringe Festigkeit resultieren hieraus für die Anode teils beträchtliche Bruchwahrscheinlichkeiten.

Die Kathode dominiert als tragende Komponente das thermomechanische Verhalten der gesamten Brennstoffzellenröhre. Aus diesem Grund führt weder

eine Aufheizung noch eine Abkühlung der SOFC gegenüber dem spannungsfreien Zustand zu einer nennenswerten Belastung der Kathode. Angesichts der festgestellten geringen Relevanz der Temperaturgradienten für die thermomechanische Belastung und dank der Festigkeitsverteilung des Kathodenwerkstoffs bleibt die Versagenswahrscheinlichkeit der tragenden Komponente daher in allen untersuchten Szenarien vernachlässigbar niedrig.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich folgende Empfehlungen für die Betriebsführung der betrachteten SOFC ableiten:

Hinsichtlich der Beanspruchung der keramischen Komponenten ist eine Betriebsstrategie empfehlenswert, die auf Konstanz der mittleren MEA-Temperatur abzielt, da in diesem Fall nur räumlich begrenzt und nur in geringem Maße Temperaturänderungen gegenüber dem spannungsfreien Zustand auftreten. Ein Lastwechselszenario, bei dem die elektrische Leistung der Zelle um 50% reduziert, die mittlere Zelltemperatur jedoch durch gleichzeitige Absenkung des Luftmassenstroms konstant gehalten wird, ist in den Abschnitten 6.1.2.3 und 6.2.1.3 dargestellt. Erwartungsgemäß bleiben in diesem Fall die thermomechanische Belastung und die resultierende Versagenswahrscheinlichkeit gering.

Werden die Betriebsbedingungen (Eingangsgrößen) der Brennstoffzelle verändert, spielt es für das aus dem anschließenden Ausgleichsvorgang erwachsende Bruchrisiko eine untergeordnete Rolle, ob die Änderung sprunghaft oder kontinuierlich über einen längeren Zeitraum erfolgt. Selbst bei einer über drei Stunden gestreckten Eingangsgrößenänderung sinkt die Versagenswahrscheinlichkeit der MEA (durch eine Reduktion der auftretenden Temperaturgradienten sowie Kriechrelaxation) nur um etwa ein Drittel gegenüber der sprunghaften Eingangsgrößenänderung. Die verbreitete Einschätzung, dass insbesondere schnelle thermische Gradienten zu einer Gefährdung der untersuchten Brennstoffzelle führen, kann vor diesem Hintergrund nicht bestätigt werden.

7.3 Ausblick

Wie in Abschnitt 4.3 dargelegt, ist in dieser Arbeit bewusst ein hoch aufgelöster Modellierungsansatz für die einzelne Brennstoffzellenröhre und ein deutlich einfacherer Ansatz zur Modellierung des Zellstacks und der Peripheriekomponenten verwendet worden. Grund für diese Konzentration auf die Einzelzelle ist, dass die Komplexität des Stackes bzw. des Gesamtsystems von untergeordneter Bedeutung sind, solange die kritischen Versagensmechanismen in der Zelle selbst zu vermuten sind.

7. Schlussfolgerungen

Erst die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass entgegen der bisher in der Literatur vertretenen Einschätzung Temperaturgradienten in der Zellkeramik für die thermomechanische Beanspruchung der untersuchten Röhrenzelle wenig relevant sind, sondern hierfür vielmehr das Zelltemperaturniveau und seine zeitliche Variation während des Betriebs von Bedeutung sind. Um das thermomechanisch bedingte Versagens der tubularen SOFC weiter aufzuklären und auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse Gegenmaßnahmen entwickeln zu können, ist daher die Betrachtung von Inhomogenitäten im Zellstack (d.h. nicht einheitlicher Betriebsbedingungen der Röhren im Stack) ein sinnvoller nächster Schritt. Dabei kann von den in dieser Arbeit ermittelten, zulässigen Modellvereinfachungen Gebrauch gemacht werden, um die Komplexität des resultierenden Modells sinnvoll zu begrenzen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht darüber hinaus in der Frage, ob und ggf. unter welchen Bedingungen die in dieser Arbeit nicht betrachtete Delamination in der Tubularzelle versagensrelevant ist. Zur Untersuchung dieses bei Planarzellen häufig auftretenden Versagensmechanismus ist die in der vorliegenden Arbeit verwendete Weibullanalyse jedoch ungeeignet. Vielmehr ist zu diesem Zweck eine Betrachtung des Rissintensitätsfaktors und der Rissausbreitungsenergie interlaminaer Fehler nötig, wie sie z. B. von Johnson (2004) für eine Planarzelle durchgeführt worden ist.

Thermomechanische Spannungen sind nicht nur in den hier untersuchten röhrenförmigen, sondern auch in Festoxidbrennstoffzellen anderer Bauform eine wesentliche Versagensursache. Es ist jedoch zu betonen, dass die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum thermomechanisch bedingten Versagen und den verursachenden Mechanismen ausschließlich für die untersuchte Röhrenzelle gelten. Insbesondere sind die ermittelte geringe Relevanz von Temperaturgradienten sowie die relative Bedeutung von Temperaturgradienten in und senkrecht zur MEA-Ebene geometriespezifisch und somit für anders eingespannte Tubularzellen oder Planarzellen gänzlich neu zu prüfen. Zu diesem Zweck bietet sich eine Übertragung der in dieser Arbeit entwickelten Analysemethodik auf andere Zellgeometrien an.

Dabei ist zu beachten, dass auch die im obigen Abschnitt 7.1 formulierten Schlussfolgerungen hinsichtlich der erforderlichen Modellierungstiefe zunächst nur für die untersuchte Tubularzelle gültig sind. An dieser Stelle ergibt sich vor dem Hintergrund dieser Arbeit weiterer Forschungsbedarf: So ist für planare SOFC, deren Temperatur senkrecht zur MEA-Ebene bislang üblicherweise vereinfachend als homogen angenommen wird, zunächst unter Berücksichtigung der inhomogenen Wärmequellenverteilung das tatsächliche

7. Schlussfolgerungen

Temperaturprofil innerhalb der MEA zu ermitteln. Nur falls sich dies als irrelevant für die thermomechanische Beanspruchung der Zelle herausstellt, sind auch hier Modellvereinfachungen zu rechtfertigen.

Weiterer Forschungsbedarf resultiert schließlich aus der in dieser Arbeit festgestellten Relevanz der Kriechrelaxation für die thermomechanische Beanspruchung: Vor dem Hintergrund des bedeutenden Einflusses in der Tubularzelle sollte das Kriechverhalten der keramischen Zellkomponenten von SOFC grundsätzlich geprüft und ggf. in ihre strukturmechanische Analyse einbezogen werden. Zu diesem Zweck ist dringend die experimentelle Ermittlung verlässlicher Kriechparameter erforderlich, da diese in der Literatur für SOFC-Werkstoffe nur vereinzelt und für den interessierenden Betriebstemperaturbereich im Allgemeinen nicht verfügbar sind.

8 Literaturverzeichnis

Ackmann, T. (2003): Mikromodellierung einer keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle. Dissertation, RWTH Aachen, Bericht des Forschungszentrums Jülich (JÜL-4119)

Ackmann, T.; de Haart, L.G.J.; Lehnert, W.; Stolten, D. (2003): Modeling of mass and heat transport in planar substrate type SOFCs. *Journal of the Electrochemical Society* 150 (6), S. A783-A789

Aguiar, P.; Adjiman, C.S.; Brandon, N.P. (2004): Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. *Journal of Power Sources* 138, S.120-136

Aguiar, P.; Adjiman, C.S.; Brandon, N.P. (2005): Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell: II. Model-based dynamic performance and control, *Journal of Power Sources* 147 (1-2), S. 136-147

Atkins, P.W.; de Paula, J. (2006): *Physikalische Chemie*. 4. Auflage
Weinheim: Wiley-VCH 2006.

Atkinson, A.; Selcuk, A. (2000): Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes. *Solid State Ionics* 134, S. 59-66

Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2006): *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen*. 13. Auflage
Berlin, Heidelberg: Springer 2006.

Batdorf, S.B.; Crose, J.G. (1974): A statistical theory for the fracture of brittle structures subjected to nonuniform polyaxial stress. *Journal of Applied Mechanics*, 41, S. 459-465

Bauer, Ch.; Greiner, H.; Landes, H.; Leinfelder, R.; Roosen, A.; Schillig, C. (2005): Development of SOFC anodes for internal reforming of methane. *Electrochemical Society Proceedings 2005-07*, S. 1304-1308

Bedogni S.; Campanari, S.; Iora, P.; Montelatici, L.; Silva, P. (2007): Experimental analysis and modeling for a circular-planar type IT-SOFC. *Journal of Power Sources* 171, S. 617-625

Bessette, N.F.; Wepfer, W.J.; Winnick, J. (1995): A mathematical model of a solid oxide fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society* 142 (11), S. 3792-3800

Bessette, N. F. (2005): Status of the Acumentrics SOFC program. SECA Annual Workshop, 18. April 2005, Pacific Grove, CA, USA

Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. (2002): *Transport Phenomena*. 2. Auflage
New York: John Wiley & Sons 2002

Bharadwaj, A.; Archer, D.H.; Rubin, E.S. (2005): Modeling the performance of a tubular solid oxide fuel cell. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 2, S. 38-44

Blum, L. (2006): SOFC Benchmark weltweit. Beitrag zum Seminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, 26.-28. April 2006, Forschungszentrum Jülich

Bossel, U.G. (1992): Facts and Figures, Final report on SOFC data. International Energy Agency Report, Bern, Schweiz

Braun, R.J. (2002): Optimal design and operation of solid oxide fuel cell systems for small-scale stationary applications. Dissertation, University of Wisconsin, USA

Bruijn, F. de (2005): The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. *Green Chemistry, Journal of the Royal Society of Chemistry* 7, S. 132-150

Buchkremer, H.P. (2006): Planare SOFC-Konzepte. Beitrag zum Seminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, 26.-28. April 2006, Forschungszentrum Jülich

Campanari, S.; Iora, P. (2004): Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry. *Journal of Power Sources* 132, S. 113-126

COMSOL (2007): Website der COMSOL AB, Schweden, www.comsol.de

Constantinides, A.; Mostoufi, N. (1999): Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications.

Upper Saddle River: Prentice-Hall 1999

Costamagna, P.; Honegger, K. (1998): Modeling of solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization. Journal of the Electrochemical Society 145 (11), S. 3995-4007

Costamagna, P.; Selimovic, A.; Del Borghi, M.; Agnew, G. (2004): Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC), Chemical Engineering Journal 102 (1), S. 61-69

Deger, Y. (2004): Die Methode der Finiten Elemente – Grundlagen und Einsatz in der Praxis. 3. Auflage

Renningen: expert verlag 2004

DiGiuseppe, G.; Draper, R. (2005): Optimal design of current take off bus bars for tubular solid oxide fuel cells. Proceedings of the 1st European ASME Fuel Cell Conference, 14.-16. Dezember 2006, Rom, Italien

Draper, R.; Jaszcar, M.P.; Zafred, P.R.; Gillett, J.E.; Riggle, M.W. (2005): Integral air preheater and startup heating means for solid oxide fuel cell power generators.

US-Patent Nr. 20050123808, www.freepatentsonline.com/20050123808.pdf

Dunbar, W.R. (1983): Computer simulation of solid electrolyte fuel cells. Masters Thesis, Marquette University, Wisconsin, USA

Emig, G.; Klemm, E. (2005): Technische Chemie – Eine Einführung in die chemische Reaktionstechnik. 5. Auflage

Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 2005

Evans, R.W.; Wilshire B. (1993): Introduction to Creep.

London: The Institute of Materials 1993

Fiard, J.-M. (1994): Modélisation mathématique et simulation numérique des piles au gaz naturel à oxyde solide. Dissertation, Université de Savoie, Frankreich

Finkenrath, M. (2005): Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC). Dissertation, RWTH Aachen

Finkenwirth, O. (2005): Einfluss des Fertigungsprozesses auf die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften plasmagespritzter Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC). Dissertation, Universität Stuttgart

Fischer, W.; Malzbender, J.; Blass, G.; Steinbrech, R. W. (2005): Residual stresses in planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 150, S. 73-77

Flower, T. (2006): Bringing Siemens SOFC products to market – an update. *Proceedings of the Lucerne Fuel Cell Forum 2006*, 3.-7. Juli 2006, Luzern, Schweiz

Førland, T.; Ratkje, S.K. (1980): Entropy production by heat, mass, charge transfer and specific chemical reactions. *Electrochimica Acta* 25, S. 157-163

Garche, J. (2007): Brennstoffzellen – Stand der Technik, Problemkreise in Bezug auf Alterung und Lebensdauer. Beitrag zum Seminar „Lebensdauerprognose von Brennstoffzellen“, 30.-31. Januar 2007, Ulm

Gemmen, R.S.; Johnson, C.D. (2005): Effect of load transients on SOFC operation – current reversal on loss of load. *Journal of Power Sources* 144, S. 152-164

Greiner, H.; Große, J.; Landes, H. (2006): Tubulare SOFC-Konzepte. Beitrag zum Seminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, 26.-28. April 2006, Forschungszentrum Jülich

Gross, D.; Hauger, W.; Schnell, W.; Wriggers, P. (1998): *Technische Mechanik Bd. 4 – Hydromechanik, Elemente der Höheren Mechanik, Numerische Methoden*. 3. Auflage
Berlin, Heidelberg: Springer 1998

Gutierrez-Mora, F.; Ralph, J.M.; Routbort, J.M. (2002): High-temperature mechanical properties of anode-supported bilayers. *Solid State Ionics* 149, S. 177-184

Hall, D.J.; Colclaser, R.G. (1999): Transient modeling and simulation of a tubular solid oxide fuel cell. *IEEE Transactions on Energy Conversion* 14 (3), S. 749-753

Hamann, C.H.; Vielstich, W. (1998): *Elektrochemie*. 3. Auflage
Weinheim: Wiley-VCH 1998

Heger, A. (1993): Bewertung der Zuverlässigkeit mehrachsiger belasteter keramischer Bauteile. Dissertation, Institut für Zuverlässigkeit und Schadenskunde im Maschinenbau, Universität Karlsruhe

Hibbeler, R.C. (2006): *Technische Mechanik 2 – Festigkeitslehre*. 5. Auflage
München: Pearson Education Deutschland GmbH 2006

Hirano, A.; Suzuki, M.; Ippomatsu, M. (1992): Evaluation of a new solid oxide fuel cell system by non-isothermal modelling. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (10), S. 2744-2751

Hirschenhofer, J.H.; Stauffer, D.B.; Englemann, R.R.; Klett, M.G. (1996): *Fuel Cell Handbook*. 5. Auflage, U.S. Department of Energy, EG&G Services
Parsons

Hu, W.; Guan, H.; Sun, X.; Li, S.; Fukumoto, M.; Okane, I. (1998): Electrical and thermal conductivities of nickel-zirconia cermets. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (8), S. 2209-2212

Huang, K. (2001): Lower temperature electrolyte and electrode materials. Semiannual Technical Report of DOE Project No. DE-AC26-99FT40709, Siemens, Pittsburgh, USA

Huang, K. (2004): Gas-diffusion process in a tubular cathode substrate of a SOFC, Part II: Identification of gas-diffusion process using AC impedance method. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (5), S. H117-H121

- Huang, K. (2006): Cell power enhancement via materials selection. Proceedings of the 7th European SOFC Forum, 3.-7. Juli 2006, Luzern, Schweiz
- Incropera, F.P.; DeWitt, D.P. (1996): Fundamentals of Heat and Mass Transfer. 4. Auflage
New York: John Wiley & Sons 1996
- Ito, Y.; Foulkes, F.R.; Yoshizawa, S. (1982): Energy analysis of a steady-state electrochemical reactor. Journal of the Electrochemical Society 129 (9), S. 1936-1943
- Ito, Y.; Kaiya, H.; Yoshizawa, S.; Ratkje, S.K.; Førlund, T. (1984): Electrode heat balances of electrochemical cells. Journal of the Electrochemical Society 131 (11), S. 2504-2509
- Ivers-Tiffée, E. (2006): Leistungsfähigkeit von SOFC-Einzelzellen. Beitrag zum Seminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, 26.-28. April 2006, Forschungszentrum Jülich
- Iyengar, A.K.S.; DiGiuseppe, G.; Desai, N.A.; Vora, S.D.; Shockling, L.A. (2006): Computational modeling of thermal and electrical fields of a high power density solid oxide fuel cell, Proceedings of the 4th Int. Conference on Fuel Cell Science and Technology (FUELCELL06), 19.-21. Juni 2006, Irvine, USA
- Jäckle, J. (1998): Über die Ursache der Thermospannung. Fakultät für Physik, Universität Konstanz. Online verfügbarer Aufsatz: www.uni-konstanz.de/FuF/Physik/Jaeckle/papers/thermospannung
- Janardhanan, V.M.; Deutschmann, O. (2007): Numerical study of mass and heat transport in solid-oxide fuel cells running on humidified methane. Chemical Engineering Science 62, S. 5473-5486
- Johnson, J.B. (2004): Fracture failure of solid oxide fuel cells. Masters thesis, School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, GA, USA
- Kanamura, K.; Yoshioka, S.; Takehara, Z.-I. (1991): Dependence of entropy change of single electrodes on partial pressure in solid oxide fuel cells. Journal of the Electrochemical Society 138 (7), S. 2165-2167

Kanamura, K., Takehara, Z. (1993): Temperature and thermal stress distribution in a tubular solid oxide fuel cell. Bulletin of the Chemical Society of Japan 66(10), S. 2797-2803

Kays, W.M.; Crawford, M.E. (1993): Convective heat and mass transfer. 3. Auflage
New York: McGraw-Hill 1993

Karoliussen H.; Nisancioglu, K.; Solheim, A.; Odegard, R. (1993): Mathematical modelling of cross plane SOFC with internal reforming. Proceedings of the 3rd Int. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 16.-21. Mai 1993, Honolulu, Hawaii, Vol. 93 (4), S. 868-877

Kemm, M. (2006): Dynamic solid oxide fuel cell modelling for non-steady state simulation of system applications. Dissertation, Lund University, Schweden

Khaleel, M.A.; Lin, Z.; Singh, P.; Surdoval, W.; Collin, D. (2004): A finite element analysis modelling tool for solid oxide fuel cell development: coupled electrochemistry, thermal and flow analysis in MARC. Journal of Power Sources 130, S.136-148

Kusnezoff, M.; Michaelis, A.; Trofimenko, N.; Megel, S.; Rost, A. (2007): Übersicht zum Stand SOFC – typische Alterungserscheinungen. Beitrag zum Seminar „Lebensdauerprognose von Brennstoffzellen“, 30.-31. Januar 2007, Ulm

Lakki, A.; Herzog, R.; Weller, M.; Schubert, H.; Reetz, C.; Görke, O.; Kilo, M.; Borchardt, G. (2000): Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO₂-8mol% Y₂O₃ polycrystals. Journal of the European Ceramic Society 20, S. 285-296

Lang, M. (2000): Entwicklung und Charakterisierung von vakuumplasma-gespritzten ZrO₂/Ni-Anoden für oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC).

Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6 - Energietechnik, Nr. 435, VDI Verlag, 2000

Lara-Curzio, E.; Radovic, M.; Trejo, R.M. (2005): Reliability and durability of materials and components for solid oxide fuel cells. FY 2005 Annual Report, Office of Fossil Energy Fuel Cell Program, Department of Energy, USA

Lara-Curzio, E.; Radovic, M.; Trejo, R.M.; Cofer, C.; Watkins, T.R.; More, K.L. (2006): Effect of thermal cycling and thermal aging on the mechanical properties of, and residual stresses in, Ni-YSZ/YSZ bi-layers. Proceedings of the 30th Annual Int. Conf. on Advanced Ceramics and Composites, 23.-27. Januar 2006, Cocoa Beach, FL, USA

Laurencin, J., Morel, B., Bultel, Y., Lefebvre-Joud, F. (2005): Thermomechanical model of solid oxide fuel cell fed with methane. Fuel Cells 06, No.1, S. 64-70

Lehnert, W.; Meusinger, J.; Thom, F. (2000): Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes. Journal of Power Sources 87, S.57-63

Leinfelder, R. (2004): Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden oxidkeramischer Brennstoffzellen. Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Leithner, R.; Schlitzberger, C. (2004): Strom aus Biomasse – Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) mit integrierter Biomassevergasung. 5. Forschungskreis Solar-energie Symposium „Nachhaltige Energiewirtschaft und Klimaschutz in der Region“, 17.-18. Juni 2004, Braunschweig

Lin, C.-K., Chen, T.-T., Chyou, Y.-P., Chiang, L.-K. (2007): Thermal stress analysis of a planar SOFC stack. Journal of Power Sources 164, S. 238-251

Linnemann, C. (2003): Thermodynamic analysis of fuel cells. Dissertation, Institut für Thermodynamik, Universität Hannover
Aachen: Shaker Verlag 2003

Lowrie, F.L.; Rawlings, R.D. (2000): Room and high temperature failure mechanisms in solid oxide fuel cell electrolytes. Journal of the European Ceramic Society 20, S. 751-760

Lu, Y.; Schaefer, L.; Li, P. (2005): Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell, Part I. Heat/mass transfer and fluid flow. Journal of Power Sources 140 (2), S. 331-339

Lu, Y.; Schaefer, L. (2006): Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell, Part II: Cell performance and stack optimization. *Journal of Power Sources* 153 (1), S. 68-75

Lundberg, R.E.; Reynolds, W.C. ; Kays, W.M. (1972): Heat transfer with laminar flow in concentric annuli with constant and variable wall temperature with heat flux. NASA-TN, Stanford University, CA, USA

Luyben, W.L. (1990): Process modelling, simulation, and control for chemical engineers. 2. Auflage
New York: McGraw-Hill 1990

Magistri, L.; Bozzo, R.; Costamagna, P.; Massardo, A.F. (2004a): Simplified versus detailed SOFC reactor models and influence on the simulation of the design point performance of hybrid systems. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 126, S. 516-523

Magistri, L.; Trasino, F.; Costamagna, P. (2004b): Transient analysis of solid oxide fuel cell hybrids, Part A: Fuel cell models. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2004*, Paper-No. GT2004-53842, 14.-17. Juni 2004, Wien, Österreich

Magistri, L.; Bozzolo, M.; Tarnowsky, O.; Agnew, G.; Massardo, A.F. (2007): Design and off-design analysis of a MW hybrid system based on Rolls-Royce integrated planar solid oxide fuel cells, *Journal of Gas Turbines and Power* 129, S. 792-797

Malzbender, J., Steinbrech, R.W., Singheiser, L. (2005): Failure probability of solid oxide fuel cells. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 26 (4), S. 293-298

MathWorks (2007): Website von The MathWorks, www.mathworks.de

Meixner, D.L.; Brengel, D.D.; Henderson, B.T.; Abrardo, J.M.; Wilson, M.A.; Taylor, D.M.; Cutler, R.A. (2002a): Electrochemical oxygen separation using solid electrolyte ion transport membranes. *Journal of the Electrochemical Society* 149 (9), S. D132-D136

Meixner, D.L.; Cutler, R.A. (2002b): Low-temperature plastic deformation of a perovskite ceramic material. *Solid State Ionics* 146, S. 285-300

Menzler, N.H. (2006): Fertigung von Komponenten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFCs). Beitrag zum Seminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, 26.-28. April 2006, Forschungszentrum Jülich

Merker, G.P.; Eiglmeier, C. (1999): Fluid- und Wärmetransport, Wärmeübertragung.

Stuttgart, Leipzig: B.G. Teubner 1999

Mills, K.F. (1995): Heat and Mass Transfer

Chicago: Richard D. Irwin 1995

Montross, C.S.; Yokokawa, H.; Dokiya, M. (2002): Thermal stresses in planar solid oxide fuel cells due to thermal expansion differences. *British Ceramic Transactions* 101 (3), S. 85-93

Mori, M.; Yamamoto, T.; Itoh, H. (1997): Considerations on thermal expansion of Ni-Zirconia anode in SOFC during fabrication and operation. *Proceedings of the 5th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, The Electrochemical Society, S. 869-878

Müller, Axel (2005): Analyse und Bewertung von Fügungen am Beispiel keramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Dissertation, Universität Siegen

Mueller, F.; Brouwer, J.; Jabbari, F.; Samuelsen, S. (2006): Dynamic simulation of an integrated solid oxide fuel cell system including current-based fuel flow control. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 3, S. 144-154

Mueller, F.; Jabbari, F.; Gaynor, R.; Brouwer, J. (2007): Novel solid oxide fuel cell system controller for rapid load following. *Journal of Power Sources* 172, S. 308-323

Munz, D.; Fett, T. (1989): Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Berlin, Heidelberg: Springer 1989

Nakajo, A. (2005): Simulation of thermal stresses in tubular SOFC. Masters thesis, Institute of Energy Sciences, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Schweiz

Nakajo, A.; Stiller, C.; Härkegard, G.; Bolland, O. (2006): Modelling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC. *Journal of Power Sources* 158, S. 287-294

Nakanishi, A.; Hattori, M.; Sakaki, Y.; Miyamoto, H.; Aiki, H.; Takenobu, K.; Nishiura, M. (2002): Development of MOLB type SOFC. *Proceedings of the 5th European SOFC Forum*, 1.-5. Juli 2002, Luzern, Schweiz

Naumenko, K. (2006): Modeling of high-temperature creep for structural analysis applications. Habilitationsschrift, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, elektronisches Dokument: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Aagbv%3A3-000010187>

Nehter, P. (2006): Two-dimensional transient model of a cascaded micro-tubular solid oxide fuel cell fed with methane. *Journal of Power Sources* 157 (1), S. 325-334

Nishida, K.; Takagi, T.; Kinoshita, S. (2003): Analysis of electrochemical performance and exergy loss in solid oxide fuel cell. *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2003*, Paper Nr. GT2003-38094, 16.-19. Juni 2003, Atlanta, GA, USA

Ota, T.; Koyama, M.; Wen, C.-J.; Yamada, K.; Takahashi, H. (2003): Object-based modeling of SOFC system: dynamic behavior of micro-tube SOFC. *Journal of Power Sources* 118 (1), S. 430-439

Otschik, P.; Kuznezoff, M.; Trofimenko, N.; Ziesche, S.; Eichler, K.; Lucke, K. (2005): Cofiring-Technologie zur Realisierung tubularer SOFC-Zellen mit Pulver-Dispersionen. Abschlussbericht des BMWi-geförderten Projekts Nr. 0326873, Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Dresden

PIP-SOFC (2006): Pressurization of IP-SOFC Technology for Second Generation Hybrid Application PIP-SOFC. Zusammenfassung zum EU-geförderten Projekt PIP-SOFC Nr. NNE5-2001-00791, elektronisches Dokument: www.ec.europa.eu/energy/res/sectors/doc/polygeneration/pipsofc_summary.pdf

Qi, Y.; Huang, B.; Chuang, K.T. (2005): Dynamic modelling of solid oxide fuel cell: The effect of diffusion and inherent impedance, *Journal of Power Sources* 150, S. 32-47

Qi, Y.; Huang, B.; Luo, J. (2006): Dynamic modelling of a finite volume of solid oxide fuel cell: The effect of transport dynamics. *Chemical Engineering Science* 61, S. 6057-6076

Qu, J., Fedorov, A., Haynes, C., Graham, S. (2004): An integrated approach to modeling and mitigating SOFC failure. FY 2004 Annual Report, Office of Fossil Energy Fuel Cell Program, Department of Energy, USA

Radovic, M.; Lara-Curzio, E. (2004): Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen. *Acta Materialia* 52, S. 5747–5756

Radovic, M.; Lara-Curzio, E.; Trejo, R.M.; Wang, H.; Porter, W.D. (2006): Thermophysical properties of YSZ and Ni/YSZ as a function of temperature and porosity. *Proceedings of the 30th Annual International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, 23.-27. Januar 2006, Cocoa Beach, FL, USA

Ratkje, S.K.; Tomii, Y. (1993): Transported entropy in zirconia with 3 to 12 mole percent yttria. *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1), S. 59-66

Rechenauer, Ch.; Achenbach, E. (1993): Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Dissertation, RWTH Aachen, Bericht des Forschungszentrums Jülich (JÜL-2752)

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

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. (1987): *The Properties of Gases and Liquids*. 4. Auflage
New York: McGraw-Hill 1987

Reifsnider, K.; Huang, X. (2001): Thermal stress and long-term behaviour of layered ceramic thin film composites – A foundation for solid oxide fuel cell technology. 16th Annual Conference of the American Society for Composites, 9.-12. September 2001, Blacksburg, VA, USA

Reus, U. (1996): Mathematische Simulation einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Dissertation, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich (JÜL-3297)

Römpp, H.; Falbe, J.; Regitz, M. (1999): Römpp Lexikon Chemie, 10. Auflage Stuttgart / New York: Georg Thieme Verlag 1999

Rostrup-Nielsen, J.R. (1984): Catalytic Steam Reforming, in: Catalysis – Science and Technology, Hrsg. Anderson, J.R.; Boudart, M. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1984

Routbort, J.L.; Wolfenstine, J.; Goretta, K.C.; Cook, R.E.; Armstrong, T.R.; Clauss, C.; Dominguez-Rodriguez, A. (1996): Diffusion-controlled creep in mixed-conducting oxides. Proceedings of the International Conference on Complex Diffusive Process in Silicon Materials, 5.-9. August 1996, Nordkirchen

Ruka, R.J.; Bauerle, J.E.; Dykstra, L. (1968): Seebeck coefficient of a $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{CaO})_{0.15}$ electrolyte thermocell. Journal of the Electrochemical Society 115 (5), S. 497-501

Samuelsen, S. (2000): Analyses and technology transfer for fuel cell systems. Consultant Report, California Energy Commission, 2000

Schwab, K. (1998): Rechnerische und experimentelle Untersuchungen zur Mechanik geschichteter oxidkeramischer Hochtemperaturbrennstoffzellen unter thermischer und chemischer Beanspruchung. Dissertation, Institut für Flugzeugbau, Universität Stuttgart

Selcuk, A.; Atkinson, A. (2000): Strength and toughness of tape-cast yttria-stabilized zirconia, Journal of the American Ceramic Society 83 (8), S. 2029-2035

Selimovic, A. (2000): Solid oxide fuel cell modelling for SOFC/gasturbine combined cycle simulations. Licentiate Thesis, Institute of Technology, Lund University, Schweden

Selimovic, A. (2002): Modelling of solid oxide fuel cells applied to the analysis of integrated systems with gas turbines. Dissertation, Lund University, Schweden

Selimovic, A., Kemm, M., Torisson, T., Assadi, M. (2005): Steady-state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 145, S.463-469

Siemens (2007): Persönliche Kommunikation mit Siemens Power Generation, Pittsburgh, USA

Siemens-Website (2007): Website von Siemens Power Generation, www.powergeneration.siemens.de/products-solutions-services/products-packages/fuel-cells

Singhal, S.C. (1999): Progress in solid oxide fuel cell technology. Electrochemical Society Proceedings Vol. 99-19, S. 39-51

Singhal, S.C. (2000): Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics 135, S. 305-313

Singhal, S.C.; Kendall, K. (2003): High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, Design and Applications
Oxford: Elsevier 2003

Singhal, S.C. (2003): Solid oxide fuel cells – Fundamentals and applications. Vortrag am Pan-American Advanced Studies Institute, 21. Oktober 2003, Rio de Janeiro, Brasilien

Singhal, S.C. (2006): Solid Oxide Fuel Cells – State of the Art. Presentation at the International Conference and Trade Fair on Hydrogen and Fuel Cell Technologies, 25.-26. Oktober 2006, Hamburg

Stadtwerke (2005): Persönliche Kommunikation mit Stadtwerke Hannover AG, Hannover

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

Stiller, C. (2006): Design, operation and control modeling of SOFC/GT hybrid systems, Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norwegen

Stübner, R. (2002): Untersuchungen zu den Eigenschaften der Anode der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC). Dissertation, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden

Takehara, Z.-I.; Kanamura, K.; Yoshioka, S. (1989): Thermal energy generated by entropy change in solid oxide fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society* 136 (9), S. 2506-2511

Tanaka, K.; Wen, C.; Yamada, K. (2000): Design and evaluation of combined cycle system with SOFC and gas turbine. *Journal of Fuel* 79, S. 1493-1507

Thorud, B.; Stiller, C.; Weydahl, T.; Bolland, O.; Karoliussen, H. (2004): Part-load and load change simulation of tubular SOFC systems. *Proceedings of the 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 28. Juni - 2. Juli 2004, Luzern, Schweiz

Thorud, B. (2005): Dynamic modelling and characterization of a solid oxide fuel cell integrated in a gas turbine cycle. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norwegen

Vandersteen, J.D.J.; Kenney, B.; Pharoah, J.G.; Karan, K. (2004): Mathematical modelling of the transport phenomena and the chemical/electrochemical reactions in solid oxide fuel cells: a review. *Proceedings of the Canadian Hydrogen and Fuel Cells Conference*, 25.-28. September 2004, Toronto, Kanada

Van Herle, J., Ihringer, R., Sammes, N.M., Tompsett, K., Kendall, K., Yamada, K., Wen, C., Kawada, T., Ihara, M., Mizusaki, J. (2000): Concept and technology of SOFC for electric vehicles. *Solid State Ionics* 132, S. 333-342

Vayenas, C.G.; Debenedetti, P.G. (1983): Steady-state analysis of high temperature fuel cells. *Chemical Engineering Science* 38 (11), S. 1817-1829

Veyo, S.E.; Fukuda, S.; Shockling, L.A.; Lundberg, W.L. (2003): SOFC fuel cell systems. Handbook of fuel cells – Fundamentals, technology and applications, Edited by Vielstich, W.; Gasteiger, H.A.; Lamm, A.; Vol. 4
John Wiley & Sons 2003

Vora, S. D. (2004): Power enhancement in seal-less SOFCs. 2004 Fuel Cell Seminar – Technology, Markets, and Commercialization, 2.-5. November 2004, San Antonio, Texas, USA

Vora, S. D. (2005): Advances in solid oxide fuel cell technology (SOFC) at Siemens Westinghouse. Proceedings of the Risø International Energy Conference (Risø-R-1517(EN)), 23.-25. Mai 2005, Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark, Online-Dokument: <http://www.risoe.dk/rispubl/SYS/syspdf/ris-r-1517.pdf>

Wächter, C. (2004): Bewertung der Software FEMLAB 3.0 hinsichtlich der Simulationseigenschaften von Hochtemperaturbrennstoffzellen. Diplomarbeit, Laboratorium für Strömungsmaschinen, Universität der Bundeswehr Hamburg

Webb, S.W.; Pruess, K. (2003): The use of Fick's law for modeling trace gas diffusion in porous media. *Transport in Porous Media* 51, S. 327-341

Weber, A. (2002): Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Universität Fredericiana Karlsruhe, Karlsruhe

Weber, A.; Heneka, M.; Becker, M.; Ivers-Tiffée, E. (2007): Beschleunigte Lebensdauertests für die SOFC. Beitrag zum Seminar „Lebensdauerprognose von Brennstoffzellen“, 30.-31. Januar 2007, Ulm

Weibull, W. (1939): A statistical theory of the strength of materials. *Ingeniors Vetenskaps Akad. Handl.* 151, S. 1-45

White, R.E. (2004): Computational mathematics – models, methods, and analysis with MATLAB and MPI.
Boca Raton: Chapman & Hall / CRC 2004

Williams, M.C.; Strakey, J.P.; Singhal, S.C. (2004): U.S. distributed generation fuel cell program. *Journal of Power Sources* 131, 2004, S. 79-85

Xue, X.; Tang, J.; Sammes, N.; Du, Y. (2005): Dynamic modeling of single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects. *Journal of Power Sources* 142, S. 211-222

Yakabe, H.; Ogiwara, T.; Hishinuma, M.; Yasuda, I. (2001): 3-D model calculation for planar SOFC. *Journal of Power Sources* 102(1-2), S. 144-154

Yakabe, H., Baba, Y., Sakurai, T., Yoshitaka, Y. (2004): Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs. *Journal of Power Sources* 135, S. 9-16

Yoshiba, F. (2004): Numerical analysis of the single electrode heat effect in molten carbonate fuel cells: Temperature analysis of the electrolyte plate by applying irreversible thermodynamics. *International Journal of Energy Research* 28, S. 1361-1377

Ziegler, C. (1998): Bewertung der Zuverlässigkeit keramischer Komponenten bei zeitlich veränderlichen Spannungen und bei Hochtemperaturbelastung. Dissertation, Institut für Zuverlässigkeit und Schadenskunde im Maschinenbau, Universität Karlsruhe

A Anhang

A-1 Ergänzende Modellgleichungen

A-1.1 Reaktionsenthalpie und -entropie idealer Gase

Unter der Annahme idealer Gase ist die molare Reaktionsenthalpie eines Gasgemischs ausschließlich abhängig von der Temperatur, jedoch unabhängig von der Gaszusammensetzung. Sie lässt sich aus tabellierten Daten mit Hilfe des Kirchhoffschen Satzes

$$\Delta_R H(T) = \Delta_R H(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \Delta c_p(T') \cdot dT' \quad (\text{A.1})$$

berechnen, in dem

$$\Delta c_p = c_{p,\text{H}_2\text{O}} - c_{p,\text{H}_2} - \frac{1}{2} c_{p,\text{O}_2} \quad (\text{A.2})$$

die Summe der mit den stöchiometrischen Koeffizienten gewichteten isobaren Wärmekapazitäten beschreibt (vgl. Atkins und de Paula (2006), Baehr und Kabelac (2006)).

Die molare Reaktionsentropie idealer Gase bzw. Gasgemische ist sowohl eine Funktion der Temperatur als auch der Partialdrücke p_i der beteiligten Gasspezies. Für die Sauerstoff-Wasserstoff-Reaktion ergibt sie sich zu

$$\Delta_R S(T, p_i) = \Delta_R S^0(T, p_0) - R \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{p_0}}{p_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}, \quad (\text{A.3})$$

wobei

$$\Delta_R S^0(T, p_0) = \Delta_R S^0(T_{\text{ref}}, p_0) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta c_p(T')}{T'} \cdot dT' \quad (\text{A.4})$$

die molare Standardreaktionsenthalpie bei der Temperatur T und Standarddruck der beteiligten Gaskomponenten angibt (vgl. Baehr und Kabelac (2006)).

A-1.2 Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches

Die Koeffizienten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Gasspezies in Abhängigkeit von der Temperatur sind in tabellarischer Form in Reid et al. (1987) zu finden. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemischs λ_{mix} aus denen der reinen Gasspezies λ_i ist mit Hilfe der semiempirischen Gleichungen

$$\lambda_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot \Phi_{ij}} \quad (\text{A.5})$$

und

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (\text{A.6})$$

aus Bird et al. (2002) zu ermitteln. Hierin bezeichnet x_i den Molenanteil, M_i die Molmasse und μ_i die dynamische Viskosität der Gaskomponente i .

A-1.3 Dynamische Viskosität eines Gasgemisches

Die Berechnung der dynamischen Viskosität eines Gasgemisches erfolgt laut Bird et al. (2002) analog zur oben angegebenen Berechnung der Wärmeleitfähigkeit:

$$\mu_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot \Phi_{ij}} \quad (\text{A.7})$$

Hierin gibt μ_i die dynamische Viskosität der Gaskomponente i an. Die Hilfsgröße Φ_{ij} ergibt sich gemäß Gl. A.6.

A-1.4 Linearisierung von Modellgleichungen

Die Leistungsbilanzgleichungen des modellierten SOFC-Systems besitzen überwiegend linearen Charakter; einzig die den stoffgebundenen Enthalpietransport und den Strahlungswärmeaustausch beschreibenden Terme enthalten nichtlineare Abhängigkeiten von der Temperatur. Um auf die Lösungsverfahren für lineare Gleichungssysteme zurückgreifen zu können, werden diese Terme wie folgt linearisiert:

Der Strahlungswärmestrom zwischen gegenüberliegenden Oberflächen der Temperaturen T_1 und T_2 kann verallgemeinernd durch

$$\dot{Q}_{\text{rad}} = f(A, \epsilon) \cdot \sigma_B \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (\text{A.8})$$

ausgedrückt werden. Der Klammerterm lässt sich mit Hilfe der ersten binomischen Formeln in mehrere Faktoren zerlegen:

$$(T_1^4 - T_2^4) = (T_1^2 + T_2^2) \cdot (T_1 + T_2) \cdot (T_1 - T_2) \quad (\text{A.9})$$

Werden die ersten beiden Faktoren aus den Temperaturwerten des vorherigen Iterationsschrittes bestimmt, können sie als Konstante in die Berechnung der

neuen Näherungslösung für die Temperatur eingehen:

$$(T_1^4 - T_2^4) = k_{\text{rad}} \cdot (T_1 - T_2) \quad (\text{A.10})$$

Im Fall des stoffgebundenen Enthalpietransports resultiert die Nichtlinearität aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Bildungsenthalpie $H_i(T)$, die sich aus Gl. 4.56 bestimmen lässt.

Die molare Wärmekapazität wird dabei gemäß Reid et al. (1987) durch ein Polynom dritten Grades beschrieben:

$$c_{p,i}(T) = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3 \quad (\text{A.11})$$

Für die Temperaturabhängigkeit der molaren Bildungsenthalpie ergibt sich somit ein Polynom vierten Grades. Um die Übertragung dieser Nichtlinearität in die Leistungsbilanzgleichungen zu vermeiden, wird der Enthalpieverlauf um den vorherigen Näherungswert der Temperatur gemäß

$$H_i(T) = H_i(T_{\text{old}}) + \left[\frac{dH(T)}{dT} \right]_{T_{\text{old}}} \cdot (T - T_{\text{old}}) = H_i(T_{\text{old}}) + c_{p,i}(T_{\text{old}}) \cdot (T - T_{\text{old}}) \quad (\text{A.12})$$

linearisiert. Aus dieser Gleichung kann der Zusammenhang

$$H_i(T) = c_{p,i}(T_{\text{old}}) \cdot T + f_i(T_{\text{old}}) \quad (\text{A.13})$$

mit

$$f_i(T_{\text{old}}) = H_i(T_{\text{ref}}) - A_i \cdot T_{\text{ref}} - \frac{B_i}{2} (T_{\text{ref}}^2 + T_{\text{old}}^2) - \frac{C_i}{3} (T_{\text{ref}}^3 + 2T_{\text{old}}^3) - \frac{D_i}{4} (T_{\text{ref}}^4 + 3T_{\text{old}}^4) \quad (\text{A.14})$$

abgeleitet werden, der sich auf einfache Weise implementieren lässt.

Konvergiert die Lösung des stationären Modells, so geht bei dieser Vorgehensweise sowohl im Fall der Wärmestrahlung als auch im Fall des Enthalpietransports der durch die Linearisierung eingeführte Fehler gegen Null.

A-1.5 Stoff- und Leistungsbilanzgleichungen in diskretisierter Form

A-1.5.1 Diskretisierung der SOFC und Zuordnung der Variablen

Die SOFC-Röhrenzelle wird in Längsrichtung in Z Rechenzellen unterteilt, die fortlaufend von links nach rechts nummeriert werden. Tabelle A.1 fasst die zur Modellierung verwendeten Variablen zusammen, Abb. A.1 zeigt die ihnen zugeordneten Positionen im Rechengitter.

Variable	Beschreibung	Position im Rechengitter
\dot{n}_z	Molenströme in SOFC-Längsrichtung	Grenzflächen der Rechenzellen
x_i	Molanteil der Gaskomponente i	Mittelpunkt der Rechenzelle
j	elektrische Stromdichte	Mittelpunkt der Rechenzelle
T	mittlere Temperatur i. d. Rechenzelle	Mittelpunkt der Rechenzelle

Tabelle A.1: Diskrete Variablen und ihre Position im Rechengitter

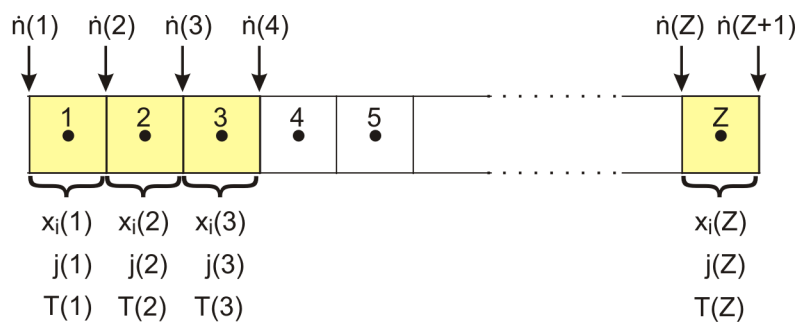


Abb. A.1: Längsdiskretisierung der SOFC-Röhre

Das für die radial aufgelöste Modellierung der MEA verwendete Rechengitter ist wie in Abb. A.2 gezeigt strukturiert. Mit einer radialen Diskretisierung der Kathode in m_{ca} , des Elektrolyten in m_{el} und der Anode in m_{an} Rechenzellen wird die Temperaturverteilung in der MEA durch eine Gesamtzahl von $((m_{ca}+m_{el}+m_{an}) \cdot Z)$ Temperaturknoten beschrieben.

Der Anordnung der Temperaturknoten liegen dabei folgende Überlegungen zugrunde: Zur exakten Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs zwischen der MEA und den benachbarten Gasströmen, der Wärmeleitung innerhalb der MEA und des Strahlungswärmestroms an der Kathoden- bzw. Anodenoberfläche werden direkt auf den Oberflächen Temperaturknoten platziert. Eine solche Vorgehensweise, die zur Verwendung „halber“ Rechenzellen an den Elektrodenwänden führt, wird u. a. in White (2004) zur numerischen Simulation eines Wärmeleitungsproblems angewendet. In Längsrichtung der SOFC reicht hingegen die Verwendung ganzer Rechenzellen aus, da das obere und

untere Ende der MEA im Rahmen dieser Arbeit als adiabat angenommen werden und somit an diesen Stellen keine axialen Wärmeströme vorliegen.

Die variable Anzahl von Rechenzellen in axialer und radialer Richtung ermöglicht die Auswahl einer geeigneten Diskretisierung mit Hilfe des fertig implementierten Modells unter Berücksichtigung des Konvergenzverhaltens.

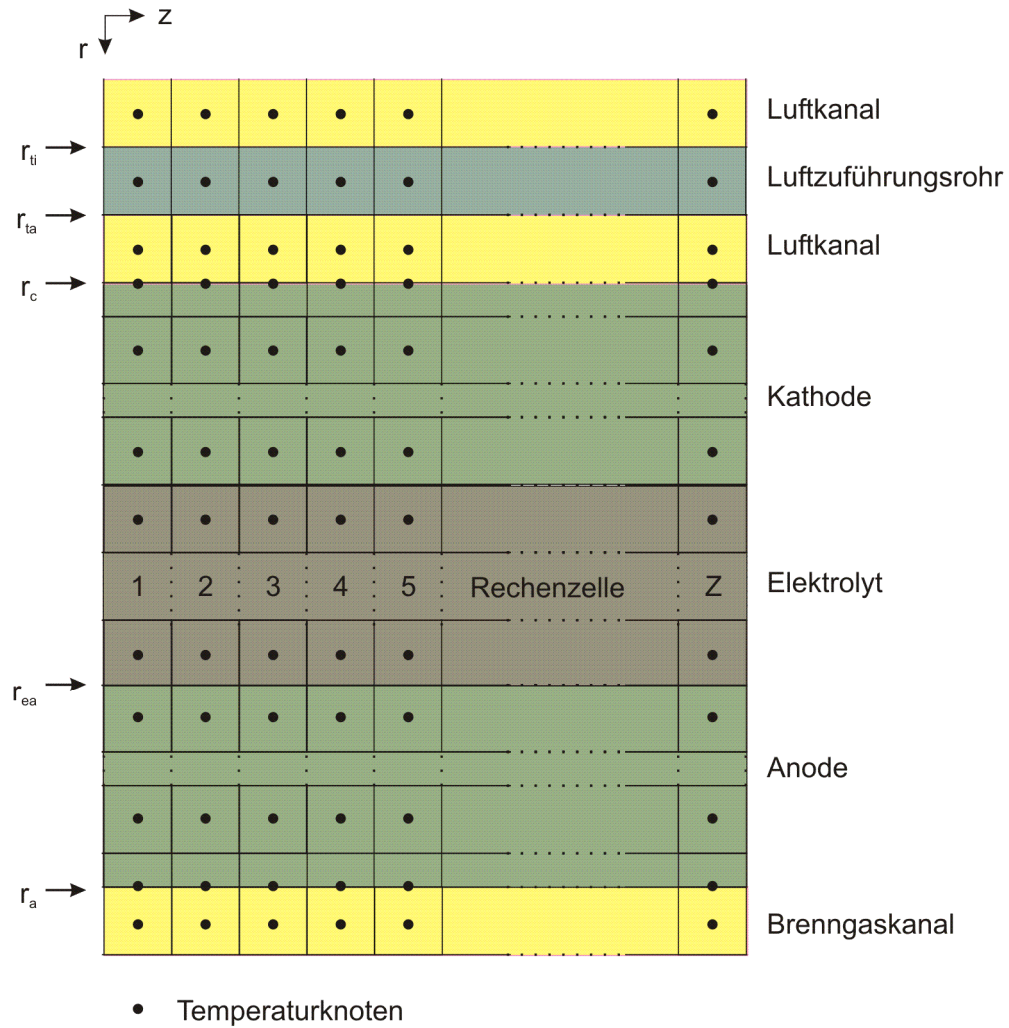


Abb. A.2: Axiale und radiale Diskretisierung der SOFC-Röhre

A-1.5.2 Stoffbilanzen

Aus den in den Abschnitten 4.5.2, 4.6.2 und 4.6.3 erläuterten Reaktionsum-
sätzen ergeben sich die in den folgenden Tabellen dargestellten Stoffbilanzen:

Luftseite:

$$\sum_{in} \dot{n}_{O_2} - \sum_{out} \dot{n}_{O_2} = 0$$

$$\sum_{in} \dot{n}_{N_2} - \sum_{out} \dot{n}_{N_2} = 0$$

Brenngasseite:

$$\sum_{in} \dot{n}_{H_2} - \sum_{out} \dot{n}_{H_2} + 3 \cdot \Delta \dot{n}_{CH_4,Ref} + \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0 \quad \sum_{in} \dot{n}_{H_2O} - \sum_{out} \dot{n}_{H_2O} - \Delta \dot{n}_{CH_4,Ref} - \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0$$

$$\sum_{in} \dot{n}_{CO} - \sum_{out} \dot{n}_{CO} + \Delta \dot{n}_{CH_4,Ref} - \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0 \quad \sum_{in} \dot{n}_{CO_2} - \sum_{out} \dot{n}_{CO_2} + \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0$$

$$\sum_{in} \dot{n}_{CH_4} - \sum_{out} \dot{n}_{CH_4} - \Delta \dot{n}_{CH_4,Ref} = 0 \quad \sum_{in} \dot{n}_{N_2} - \sum_{out} \dot{n}_{N_2} = 0$$

**Tabelle A.2: Stoffbilanzen im Kathoden- und Anodengasraum der SOFC
(gültig für ein Bilanzvolumen)**

$$\dot{n}_{H_2,in} - \dot{n}_{H_2,out} + 3 \cdot \gamma_{Ref} \cdot \dot{n}_{CH_4,in} + 5 \cdot \dot{n}_{C_2H_6,in} + 7 \cdot \dot{n}_{C_3H_8,in} + 9 \cdot \dot{n}_{C_4H_{10},in} + \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0$$

$$\dot{n}_{H_2O,in} - \dot{n}_{H_2O,out} - \gamma_{Ref} \cdot \dot{n}_{CH_4,in} - 2 \cdot \dot{n}_{C_2H_6,in} - 3 \cdot \dot{n}_{C_3H_8,in} - 4 \cdot \dot{n}_{C_4H_{10},in} - \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0$$

$$\dot{n}_{CO_2,in} - \dot{n}_{CO_2,out} + \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0$$

$$\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO,out} + \gamma_{Ref} \cdot \dot{n}_{CH_4,in} + 2 \cdot \dot{n}_{C_2H_6,in} + 3 \cdot \dot{n}_{C_3H_8,in} + 4 \cdot \dot{n}_{C_4H_{10},in} - \Delta \dot{n}_{CO,Shift} = 0$$

$$\dot{n}_{CH_4,in} \cdot (1 - \gamma_{Ref}) - \dot{n}_{CH_4,out} = 0$$

$$\dot{n}_{N_2,in} - \dot{n}_{N_2,out} = 0$$

**Tabelle A.3: Zusammengefasste Stoffbilanzen für Strahlpumpen, Vor- und
Stackreformer (Index „in“: in die Strahlpumpen eintretende Stoffströme,
Index „out“: aus den Stackreformern austretende Stoffströme)**

$$\dot{n}_{O_2,in} - \dot{n}_{O_2,out} - 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2,in} - 0,5 \cdot \dot{n}_{CO,in} = 0$$

$$\dot{n}_{H_2,out} = 0$$

$$\dot{n}_{H_2O,in} - \dot{n}_{H_2O,out} + \dot{n}_{H_2,in} = 0$$

$$\dot{n}_{CO_2,in} - \dot{n}_{CO_2,out} + \dot{n}_{CO,in} = 0$$

$$\dot{n}_{CO,out} = 0$$

$$\dot{n}_{CH_4,out} = \dot{n}_{CH_4,in} = 0$$

$$\dot{n}_{N_2,in} - \dot{n}_{N_2,out} = 0$$

**Tabelle A.4: Stoffbilanzen zur Beschreibung der Nachverbrennung (Indizes „in“
und „out“ bezeichnen die in den Nachverbrennungsraum
ein- bzw. aus diesem austretenden Stoffströme)**

A-1.5.3 Leistungsbilanzen

Im Folgenden sind die stationären Leistungsbilanzen für ein Bilanzvolumen an der Position (k,l) im Rechengitter zusammengestellt. Abbildung A.3 veranschaulicht die dabei verwendete Indizierung der angrenzenden Bilanzvolumina.



Abb. A.3: Indizierung benachbarter Bilanzvolumina im Rechengitter

Brennstoffzelle

Luft im Luftzuführungsrohr:

$$\sum_i \dot{n}_i \cdot [H_i(T_{\text{aAFT}}(l+1)) - H_i(T_{\text{aAFT}}(l))] + 2\pi r_{\text{AFT},i} \cdot h_1 \cdot (z_{k+1} - z_k) \cdot [T_{\text{AFT}}(l) - T_{\text{aAFT}}(l)] = 0$$

Luftzuführungsrohr:

$$\begin{aligned} & h_{2,W1} \cdot T_{\text{AFT}}(l) + h_{2,F} \cdot T_a(l) + h_{2,W2} \cdot T_{\text{ca},i}(l) + 2\pi r_{\text{AFT},i} \cdot h_1 \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot [-T_{\text{AFT}}(l) + T_{\text{aAFT}}(l)] \\ & + 2\pi r_{\text{AFT},o} \cdot \sigma_B \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot \frac{[T_{\text{ca},i,\text{old}}^2(l) + T_{\text{AFT},\text{old}}^2(l)] \cdot [T_{\text{ca},i,\text{old}}(l) + T_{\text{AFT},\text{old}}(l)]}{\frac{1}{\epsilon_{\text{AFT}}} + \frac{r_{\text{AFT},o}}{r_c} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{ca}}} - 1 \right)} \cdot (T_{\text{ca},i}(l) - T_{\text{AFT}}(l)) \\ & + \lambda \cdot \pi (r_{\text{AFT},o}^2 - r_{\text{AFT},i}^2) \cdot \left[\frac{T_{\text{AFT}}(l+1) - T_{\text{AFT}}(l)}{(z_{l+2} - z_l)} - \frac{T_{\text{AFT}}(l) - T_{\text{AFT}}(l-1)}{(z_{l+1} - z_{l-1})} \right] = 0 \end{aligned}$$

Luft an der Kathode:

$$\begin{aligned} & \sum_i \dot{n}_{i,\text{in}}(l) \cdot H_i(T_a(l-1)) - \sum_i \dot{n}_{i,\text{out}}(l) \cdot H_i(T_a(l)) \\ & - h_{2,W1} \cdot T_{\text{AFT}}(l) - h_{2,F} \cdot T_a(l) - h_{2,W2} \cdot T_{\text{ca},i}(l) - h_{3,W1} \cdot T_{\text{AFT}}(l) - h_{3,F} \cdot T_a(l) - h_{3,W2} \cdot T_{\text{ca},i}(l) = 0 \end{aligned}$$

MEA:

$$\begin{aligned}
 & \sum_i \dot{n}_{r^+,in} \cdot H_i(T(k-1,l)) - \sum_i \dot{n}_{r^+,out} \cdot H_i(T(k,l)) + \sum_i \dot{n}_{r^-,in} \cdot H_i(T(k+1,l)) - \sum_i \dot{n}_{r^-,out} \cdot H_i(T(k,l)) \\
 & + h_{3,W1} \cdot T_{AFT}(l) + h_{3,F} \cdot T_a(l) + h_{3,W2} \cdot T_{ca,i}(l) + 2\pi r_a \cdot h_4 \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot [T_f(l) - T_{an,a}(l)] \\
 & + 2\pi \cdot r_{AFT,o} \cdot \sigma_B \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot \frac{[T_{ca,i,old}(l) + T_{AFT,old}(l)] \cdot [T_{ca,i,old}(l) + T_{AFT,old}(l)]}{\frac{1}{\epsilon_{AFT}} + \frac{r_{AFT,o}}{r_c} \left(\frac{1}{\epsilon_{ca}} - 1 \right)} \cdot (T_{AFT}(l) - T_{ca,i}(l)) \\
 & + \frac{(2 \cdot n_{IIR} - 4)}{n_{cell}} \cdot \sigma_B \cdot b_{IIR} \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot \frac{[T_{an,a,old}(l) + T_{IIR,old}(l)] \cdot [T_{an,a,old}(l) + T_{IIR,old}(l)]}{\left(\frac{1}{\epsilon_{IIR}} + \frac{1}{\epsilon_{an}} - 1 \right)} \cdot (T_{IIR}(l) - T_{an,a}(l)) \\
 & + 2\lambda \cdot \pi \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot \left[\frac{T(k+1,l) - T(k,l)}{\ln \frac{(r_{k+1} + r_{k+2})}{(r_k + r_{k+1})}} \right] - 2\lambda \cdot \pi \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot \left[\frac{T(k,l) - T(k-1,l)}{\ln \frac{(r_k + r_{k+1})}{(r_{k-1} + r_k)}} \right] \\
 & + \lambda \cdot \pi (r_{k+1}^2 - r_k^2) \cdot \left[\frac{T(k,l+1) - T(k,l)}{\frac{(z_{l+2} - z_l)}{2}} \right] - \lambda \cdot \pi (r_{k+1}^2 - r_k^2) \cdot \left[\frac{T(k,l) - T(k,l-1)}{\frac{(z_{l+1} - z_{l-1})}{2}} \right] \\
 & + \dot{Q}_\Omega + \dot{Q}_{conc} + \dot{Q}_{act} + \dot{Q}_{reac} = 0
 \end{aligned}$$

Brennstoff im Anodengasraum:

$$\begin{aligned}
 & \sum_i \dot{n}_i(l) \cdot H_i(T_f(l-1)) - \sum_i \dot{n}_i(l+1) \cdot H_i(T_f(l)) + \sum_i \dot{n}_{ir^+,in}(l) \cdot H_i(T_{an,a}(l)) - \sum_i \dot{n}_{ir^-,out}(l) \cdot H_i(T_f(l)) \\
 & + 2\pi \cdot r_a \cdot h_4 \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot [T_{an,a}(l) - T_f(l)] = 0
 \end{aligned}$$

Stackreformer:

$$\lambda_{\text{IIIR}} \cdot n_{\text{IIIR}} \cdot 2 \cdot s_{\text{IIIR}} \cdot b_{\text{IIIR}} \cdot \left[\frac{T_{\text{IIIR}}(l+1) - T_{\text{IIIR}}(l)}{(z_{l+2} - z_l)} - \frac{T_{\text{IIIR}}(l) - T_{\text{IIIR}}(l-1)}{(z_{l+1} - z_{l-1})} \right]$$

$$+ (2 \cdot n_{\text{IIIR}} - 4) \cdot \sigma_B \cdot b_{\text{IIIR}} \cdot (z_{l+1} - z_l) \cdot \frac{[T_{\text{an,a,old}}^2(l) + T_{\text{IIIR,old}}^2(l)] \cdot [T_{\text{an,a,old}}(l) + T_{\text{IIIR,old}}(l)]}{\left(\frac{1}{\epsilon_{\text{IIIR}}} + \frac{1}{\epsilon_{\text{an}}} - 1 \right)} \cdot (T_{\text{an,a}}(l) - T_{\text{IIIR}}(l))$$

$$+ \frac{\Delta z}{L_{\text{IIIR}}} \cdot \left[\sum_i (\dot{n}_{i,\text{NG,in}} \cdot H_i(T_{\text{NG,in}})) + n_{\text{cell}} \cdot F_{\text{rec}} \cdot \sum_i (\dot{n}_{i,\text{cell,out}} \cdot H_i(T_{f,\text{cell,out}})) - \sum_i (\dot{n}_{i,\text{IIIR,out}} \cdot H_i(T_{\text{IIIR,out}})) \right] = 0$$

Wärmetauscher

(durch den Nachverbrennungsraum und den Abgaswärmetauscher führende AFT):

Luft im Luftzuführungsrohr:

$$\sum_i \dot{n}_i(l) \cdot H_i(T_{F1}(l+1)) - \sum_i \dot{n}_i(l) \cdot H_i(T_{F1}(l)) + 2\pi \cdot r_{\text{AFT},j} \cdot h_{5,7} \cdot \Delta z \cdot [T_{\text{AFT}}(l) - T_{F1}(l)] = 0$$

Luftzuführungsrohr:

$$2\pi \cdot r_{\text{AFT},j} \cdot h_{5,7} \cdot \Delta z \cdot [T_{F1}(l) - T_{\text{AFT}}(l)] + 2\pi \cdot r_{\text{AFT},o} \cdot h_{6,8} \cdot \Delta z \cdot [T_{F2}(l) - T_{\text{AFT}}(l)]$$

$$+ \frac{\lambda \cdot \pi \cdot (r_{\text{AFT},o}^2 - r_{\text{AFT},j}^2)}{\Delta z} \cdot [T_{\text{AFT}}(l+1) - 2 \cdot T_{\text{AFT}}(l) + T_{\text{AFT}}(l-1)] = 0$$

Abgas außerhalb des Luftzuführungsrohres

$$\sum_i \dot{n}_i(l) \cdot H_i(T_{F2}(l-1)) - \sum_i \dot{n}_i(l) \cdot H_i(T_{F2}(l)) + 2\pi \cdot r_{\text{AFT},o} \cdot h_{6,8} \cdot \Delta z \cdot [T_{\text{AFT}}(l) - T_{F2}(l)] = 0$$

A-1.6 Zur Ermittlung der kathodenseitigen Entropieänderung aus dem Seebeck-Koeffizienten

Die auf Seebeck-Koeffizienten basierende Methode zur Bestimmung der Entropieänderungen an den Dreiphasengrenzen ist im Hauptteil dieser Arbeit der besseren Lesbarkeit wegen nur in aller Kürze skizziert worden: Die Darstellung beschränkt sich im Wesentlichen auf die Vorstellung und Veranschaulichung von Gl. 4.37, die unmittelbar zur Berechnung der Entropieänderung an der Kathode der SOFC bzw. der damit verbundenen Wärmefreisetzung dient.

Im Folgenden werden die relevanten, mit der Seebeck-Koeffizienten-basierten Analyse in Zusammenhang stehenden Ergebnisse und Erkenntnisse aus der Literatur dargestellt, auf deren Basis im Rahmen dieser Arbeit die Entwicklung von Gl. 4.37 und somit die Übertragung auf die SOFC erfolgt ist. Der besseren Verständlichkeit wegen wird diesem Teil eine kurze Übersicht über die verschiedenen thermoelektrischen Effekte vorangestellt.

A-1.6.1 Thermoelektrische Effekte im Überblick

Zu den thermoelektrischen Effekten zählen laut Römpp et al. (1999) die nach den Herren Seebeck, Benedicks, Peltier und Thomson benannten Erscheinungen:

Der Seebeck-Effekt beschreibt das Auftreten einer Spannung zwischen den offenen Enden eines aus zwei verschiedenen Metallen, Legierungen oder Halbleitern bestehenden Stromkreises, dessen Kontaktstellen unterschiedliche Temperaturen besitzen: Wie Jäckle (1998) beschreibt, kommt es unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten zur Thermodiffusion der Ladungsträger. Diese verursacht die Ausbildung einer elektrischen Spannung zwischen dem kälteren und dem wärmeren Ende des Leiters. Sie wächst an, bis sich der Ladungstransport auf Grund der Potenzialdifferenz und auf Grund der Thermodiffusion im Gleichgewicht befinden. Die am weitesten verbreitete technische Anwendung des Seebeck-Effektes stellt die Temperaturmessung mittels Thermoelementen dar. Auf Grund desselben Mechanismus bildet sich auch an homogenen Leitern in Gegenwart hoher Temperaturgradienten eine elektrische Spannung aus, deren Auftreten als Benedicks-Effekt bezeichnet wird.

Der Umkehrung des Seebeck-Effektes entspricht der sogenannte Peltier-Effekt: Wird der oben beschriebene, aus zwei verschiedenen Leitern bestehende Stromkreis mit einem elektrischen Strom beaufschlagt, bildet sich zwischen den Kontaktstellen eine Temperaturdifferenz aus.

Besteht schließlich längs eines stromdurchflossenen elektrischen Leiters ein Temperaturgefälle, so tritt neben der Joule'schen Erwärmung eine Tempera-

turänderung auf Grund des Thomson-Effektes auf: Ist der elektrische Strom in Richtung des Temperaturgefälles gerichtet, wird eine diesem proportionale Erwärmung beobachtet, im Fall der umgekehrten Stromflussrichtung eine entsprechende Abkühlung.

A-1.6.2 Messung des Seebeck-Koeffizienten

Experimentelle Untersuchungen an Proben aus YSZ zwischen zwei Platin-Elektroden haben einen linearen Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft E (Potentialdifferenz der Elektroden im stromlosen Fall) und der Temperaturdifferenz der Elektroden aufgezeigt. Ein von Ratkje und Tomii (1993) gemessener $E(\Delta T)$ -Verlauf ist beispielhaft in Abb. A.4 dargestellt. Zu seiner Ermittlung ist eine Elektrode auf konstantem Temperaturniveau $T_1 = 1000^\circ\text{C}$ gehalten, die andere auf eine Temperatur T_2 aufgeheizt oder abgekühlt worden. Die sich einstellende Potentialdifferenz E wurde sowohl für die beidseitige Beaufschlagung mit Luft als auch mit reinem Sauerstoff gemessen und über dem Betrag der Temperaturdifferenz $\Delta T = (T_1 - T_2)$ aufgetragen. Der Seebeck-Koeffizient ζ entspricht dem Quotienten

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta T}. \quad (\text{A.15})$$

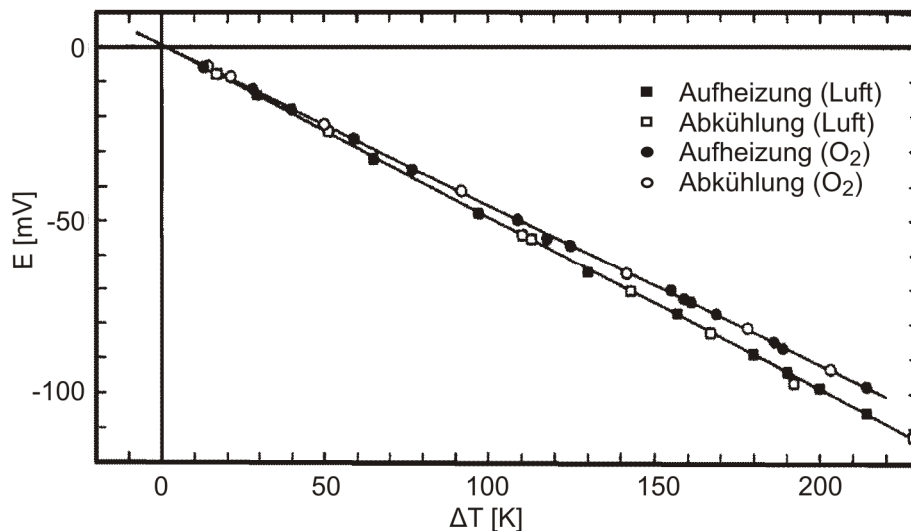


Abb. A.4: Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten gemessener Verlauf der elektromotorischen Kraft über der Temperaturdifferenz der Elektroden; Quelle: Ratkje und Tomii (1993)

Unter Ausnutzung der Nichtgleichgewichtsthermodynamik lässt sich dieser Quotient mit der reversiblen Entropieänderung einer Einzelelektrode in Beziehung bringen. Für die Reduktion gasförmigen Sauerstoffs zu Sauerstoff-Ionen an der Grenzfläche von Kathode und YSZ-Elektrolyt kann dieser

Zusammenhang in der Form

$$\zeta = \frac{\Delta_R S^{ca}}{2F} = \frac{1}{2F} \cdot \left(-\frac{1}{2} S_{O_2} - 2S_{e^-}^* + S_{O_2^-}^* \right) \quad (\text{A.16})$$

ausgedrückt werden. Dabei gibt $\Delta_R S^{ca}$ die zur Berechnung der lokalen Wärmerfreisetzungsrates benötigte reversible Entropieänderung an der Kathode an, die auf einen Reaktionsumsatz von 0,5 mol O_2 bezogen ist. S_{O_2} bezeichnet die partielle molare Entropie des molekularen Sauerstoffs, während $S_{e^-}^*$ und $S_{O_2^-}^*$ die von Elektronen bzw. Ionen transportierte Entropie angeben (vgl. Takehara et al. (1989) sowie Ratkje und Tomii (1993)). Das Produkt von Temperatur und transportierter Entropie kann als die Wärmemenge verstanden werden, die vom jeweiligen Ladungsträger im Zuge seiner elektrisch bedingten Bewegung transportiert wird. Im Fall der oxidkeramischen Brennstoffzelle ist der Wärmetransport auf Grund von Elektronenleitung von untergeordneter Bedeutung. Der an den Ionenstrom gekoppelte Wärmetransport durch den Elektrolyten ist jedoch bei der Ermittlung des radialen Temperaturprofils in der SOFC zu berücksichtigen (vgl. Ratkje und Møller-Holst (1993)).

In einer Reihe von experimentellen Untersuchungen wurden die Einflüsse von Elektrolyteigenschaften, Temperatur und Gaszusammensetzung auf den Seebeck-Koeffizienten untersucht und hinsichtlich ihrer Aussagen über den gekoppelten Ladungs- und Wärmetransport ausgewertet. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

A-1.6.3 Auswirkung der Elektrolyteigenschaften

In einer umfangreichen experimentellen Studie haben Ratkje und Tomii (1993) die Seebeck-Koeffizienten unterschiedlicher YSZ-Proben bestimmt, um den Einfluss der Elektrolytzusammensetzung und -struktur auf den Seebeck-Koeffizienten zu klären. Bei einer Variation des Y_2O_3 -Gehalts im YSZ-Elektrolyten von 3 bis 12 mol% wurde weder eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung noch von der Kristallstruktur oder Korngröße des Elektrolyten festgestellt. Auf Grund von Gl. A.16 muss selbiges für die transportierte Entropie der Sauerstoff-Ionen gelten.

A-1.6.4 Temperatureinfluss

Wie aus den in Abb. A.4 aufgetragenen Ergebnissen derselben Autoren hervorgeht, ist die Beziehung zwischen der Potenzialdifferenz E und der Temperaturdifferenz der Elektroden linear. Der Seebeck-Koeffizient ist daher im dargestellten Temperaturbereich zwischen 770 und 1230 °C als konstant anzusehen. Diese Beobachtung wurde zuvor bereits von Ruka et al. (1968) an

Elektrolytproben aus Calcium-stabilisiertem Zirkonoxid (engl. *calcia stabilized zirconia*, CSZ) gemacht.

Aus dem linearen Zusammenhang von E und ΔT lässt sich eine quantitative Aussage über die Temperaturabhängigkeit der von den Sauerstoff-Ionen transportierten Entropie $S_{O_2}^*$ ableiten:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{1}{2F} \cdot \left[-\frac{1}{2} S_{O_2} - 2S_{e^-}^* + S_{O_2}^* \right] = \text{const.} \quad (\text{A.17})$$

Die Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Entropie einer elektrisch neutralen Komponente ist durch die Standardbeziehungen der Thermodynamik beschrieben. Dabei soll der Einfachheit halber in den folgenden Überlegungen eine konstante isobare Wärmekapazität c_{p,O_2} von gasförmigem Sauerstoff im betrachteten Temperaturbereich angenommen werden. In diesem Fall gilt

$$S_{O_2}(T) = S_{O_2}(T_{\text{ref}}) + c_{p,O_2} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right) \quad (\text{A.18})$$

Die Temperaturabhängigkeit der von einem Ladungsträger transportierten Entropie S_i^* wird von Ito et al. (1982) sowie Ratkje und Tomii (1993) mit Hilfe des Thomson-Koeffizienten χ_i beschrieben:

$$S_i^*(T) = S_i^*(T_{\text{ref}}) + 2F \cdot \chi_i \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right) \quad (\text{A.19})$$

Die isobare Wärmekapazität der Sauerstoffmoleküle allein würde zu einer deutlichen Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten führen. Da sich dieser im Experiment jedoch als unbeeinflusst von der Temperatur zeigt, muss der Temperatureinfluss gerade durch den Thomson-Koeffizienten in Gl. A.20 kompensiert werden. Der mit der Elektronenleitung in den Platinelektroden verbundene Thomson-Koeffizient ist laut Ratkje und Tomii (1993) vernachlässigbar. Der Thomson-Koeffizient der Sauerstoff-Ionen im YSZ-Elektrolyten lässt sich daher zu

$$\chi_{O_2} \approx \frac{1}{4F} \cdot c_{p,O_2} \quad (\text{A.20})$$

abschätzen. Dieser geht zwar in die Berechnung der reversiblen Entropieänderung und der damit verbundenen Wärmefreisetzung an den Elektroden nicht ein. Er ist jedoch zur Modellierung des stoff- bzw. ladungsträgergebundenen Wärmetransports durch den Elektrolyten erforderlich (vgl. Abschnitt 4.5.5.4).

A-1.6.5 Rolle der Gaszusammensetzung

Der Wert des Seebeck-Koeffizienten variiert deutlich mit dem Sauerstoffpartialdruck an den Elektroden. Diese Abhängigkeit von p_{O_2} lässt sich jedoch vollständig auf die der partiellen molaren Entropie des gasförmigen Sauerstoffs zurückführen, die durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$S_{O_2}(T_{ref}, p_{O_2}) = S_{O_2}^0(T_{ref}) - R \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_0}\right) \quad (A.21)$$

Die von den Sauerstoff-Ionen transportierte Entropie $S^*_{O_2}$ ist somit vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Dies wurde bereits von Ruka et al. (1968) aus ihren Untersuchungen an CSZ-Elektrolyten gefolgert und später von Takehara et al. (1989) sowie Ratkje und Tomii (1993) für YSZ-Elektrolyten bestätigt.

A-1.6.6 Auswahl des Seebeck-Koeffizienten aus der Literatur

Experimentell ermittelte Seebeck-Koeffizienten für YSZ-Elektrolyten sind von Takehara et al. (1989), Kanamura et al. (1991) sowie Ratkje und Tomii (1993) veröffentlicht worden. Die teils unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen gemessenen Werte lassen sich mittels der Gleichung

$$\zeta(T, p_{O_2}) = \zeta(T_{ref}, p_{O_2,ref}) + \frac{R}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,ref}}\right) \quad (A.22)$$

miteinander vergleichen: Diese aus den bislang dargestellten Beziehungen resultierende Gleichung erlaubt die Berechnung des Seebeck-Koeffizienten für beliebige Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} und Temperaturen T aus den bei $p_{O_2,ref}$ und T_{ref} gemessenen Werten. Trotz Umrechnung auf übereinstimmende Versuchsbedingungen verbleibt jedoch eine gewisse Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der o.g. Autoren. Im Vergleich der genannten Arbeiten sticht die Publikation von Ratkje und Tomii (1993) durch eine sehr detaillierte Beschreibung des Messaufbaus und den Hinweis auf eine hohe Reproduzierbarkeit der gemessenen Daten hervor. Die Analyse der Wärmefreisetzung an den Elektroden im Rahmen der vorliegenden Arbeit baut daher auf den von diesen Autoren bestimmten Seebeck-Koeffizienten auf. Der Mittelwert der von ihnen an 8YSZ-Elektrolyten mit Platin-Elektroden bei $p_{O_2} = 1,013$ bar und $T_{ref} = 1000$ °C gemessenen Seebeck-Koeffizienten ergibt sich zu

$$\zeta = -0,463 \frac{mV}{K}. \quad (A.23)$$

Im Gegensatz zum Messaufbau kommen in der oxidkeramischen Brennstoffzelle keine Platin-Elektroden zum Einsatz. Ito et al. (1982), Ratkje und

Tomii (1993) sowie Ratkje und Møller-Holst (1993) zeigen jedoch, dass die von Elektronen transportierte Entropie S_e^* sowohl in Platin als auch in den SOFC-Elektrodenmaterialien Ni-YSZ und LaSrMnO₃ gegenüber der der Sauerstoff-Ionen klein ist. Hieraus lässt sich folgern, dass der Einfluss des Elektrodenmaterials auf den Seebeck-Koeffizienten vernachlässigbar ist. Somit ist die Übertragbarkeit des von Ratkje und Tomii (1993) ermittelten Seebeck-Koeffizienten auf die oxidkeramische Brennstoffzelle gewährleistet.

Vor dem Hintergrund der in diesem Kapitel zusammengefassten Ergebnisse ergibt sich unter Verwendung des in Gl. A.23 angegebenen Seebeck-Koeffizienten und der Gln. A.16 und A.21 für die kathodenseitige Entropieänderung in der SOFC die Berechnungsvorschrift

$$\Delta_R S^{ca}(T, p_{O_2}) = -89,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + \frac{R}{2} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_0}\right), \quad (\text{A.24})$$

auf deren Anwendung zur Modellierung oxidkeramischer Brennstoffzellen in Abschnitt 4.5.4.1 eingegangen wird.

A-1.7 Konvektiver Wärmeübergang im ringförmigen Kathodengaskanal

Wie in Abschnitt 4.5.5.2 erläutert, reicht im Grenzfall konstanter Wärmeströme an den Wänden eines ringförmigen Strömungskanals das Newton'sche Abkühlungsgesetz zur Beschreibung des Wärmetransportproblems nicht aus, da in diesem Fall die Wärmeströme an der Innen- und Außenwand miteinander in Wechselwirkung stehen. Eine Lösung lässt sich unter Verwendung der zugrundeliegenden, von Kays und Crawford (1993) angegebenen Impuls- und Energiebilanzen ableiten.

Aus der differentiellen Impulsbilanz für die voll ausgebildete Strömung

$$\frac{\mu}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \cdot \frac{du}{dr} \right) = \frac{dp}{dz} \quad (\text{A.25})$$

lässt sich das Geschwindigkeitsprofil $u(r)$ im Strömungsquerschnitt zwischen dem Innenradius r_i und dem Außenradius r_o zu

$$u(r) = \frac{2u_m}{M} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_o} \right)^2 + B \cdot \ln \frac{r}{r_o} \right] \quad (\text{A.26})$$

bestimmen. u_m bezeichnet darin die mittlere Strömungsgeschwindigkeit (in z-Richtung). Die Hilfsgrößen M und B sind gemäß Gl. 4.50 definiert und nur vom Radienverhältnis r_i/r_o abhängig.

Die differentielle Energiebilanz bei konstantem Wärmestrom in das Fluid und voll ausgebildetem Geschwindigkeits- und Temperaturprofil lautet

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{u}{a} \cdot \frac{dT_F}{dz}, \quad (\text{A.27})$$

wobei a die Temperaturleitfähigkeit des Fluids beschreibt, T_F die über den Strömungsquerschnitt gemittelte Fluidtemperatur entsprechend

$$T_F = \frac{2}{(r_o^2 - r_i^2) \cdot u_m} \int_{r_i}^{r_o} u(r) \cdot T(r) \cdot r \cdot dr \quad (\text{A.28})$$

angibt und der Temperaturgradient in Strömungsrichtung (dT_F/dz) konstant ist. Das aus den Gln. A.26 bis A.28 gebildete Differenzialgleichungssystem kann z. B. mit Hilfe der Symbolic Math Toolbox in MATLAB analytisch gelöst werden, wobei die Wandtemperaturen T_{W1} und T_{W2} als Integrationsgrenzen in Gl. A.27 einfließen. Die Wärmestromdichten an der Innen- bzw. Außenwand ergeben sich aus dem so ermittelten Temperaturprofil $T(r)$ gemäß

$$\dot{Q}_{\text{conv},j}'' = -\lambda_a \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{Q}_{\text{conv},o}'' = -\lambda_a \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r_o} . \quad (\text{A.29})$$

Der resultierende Zusammenhang zwischen der Wärmestromdichte, den Wandtemperaturen und der Fluidtemperatur lässt sich in die Form

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{conv},j}'' &= h_{i,W1} \cdot T_{W1} + h_{i,F} \cdot T_F + h_{i,W2} \cdot T_{W2} \quad \text{bzw.} \\ \dot{Q}_{\text{conv},o}'' &= h_{o,W1} \cdot T_{W1} + h_{o,F} \cdot T_F + h_{o,W2} \cdot T_{W2} \end{aligned} , \quad (\text{A.30})$$

bringen. Die Vorfaktoren h sind dabei als modifizierte Wärmeübergangskoeffizienten zu verstehen und sind wie diese ausschließlich von der Geometrie des Strömungsquerschnitts und der Wärmeleitfähigkeit des Fluids bzw. der Luft im Kathodengaskanal λ_a abhängig.

Die aus der Mittelung der Grenzfälle konstanter Wandtemperatur und konstanten Wärmestroms hervorgegangenen Koeffizienten h , die den konvektiven Wärmeübergang zwischen AFT, Luftstrom und Kathode der SOFC beschreiben, sind in Tabelle A.12 im Anhang A-2.2 aufgeführt.

A-2 Modellparameter

Neben der Berücksichtigung aller relevanten physikalischen Prozesse bestimmt auch die Auswahl der Modellparameter entscheidend mit, wie gut ein Simulationsmodell das reale Verhalten einer Anlage abbilden kann. Der Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Modellparameter ist direkt der Literatur entnommen oder aus veröffentlichten Messdaten ermittelt worden. Sofern Parameter für die modellierte Tubularzelle verfügbar waren, ist diesen bei der Auswahl stets der Vorzug gegeben worden. Die Werte dieser explizit für die Röhrenbrennstoffzelle gültigen Parameter sind in den folgenden Tabellen durch Kursivdruck gekennzeichnet. Annahmen und abgeschätzte Größen sowie im Zuge der in Abschnitt 4.8.2 beschriebenen Modellanpassung festgelegte Parameter werden als solche ausgewiesen.

A-2.1 Abmessungen von SOFC und Modulkomponenten

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
L_{cell}	Gesamtlänge der SOFC	1,8 m	Williams et al. (2004)
L_{act}	elektrochemisch aktive Länge der SOFC	1,5 m	Veyo et al. (2003)
L_{ina}	elektrochemisch inaktive Länge am unteren Ende der SOFC	0,04 m	abgeschätzt
r_a	Radius der Anodenoberfläche	11,00 mm	Singhal (1999)
r_{ea}	Radius der Grenzfläche von Elektrolyt und Anode	10,90 mm	Huang (2006)
r_{ce}	Radius der Grenzfläche von Kathode und Elektrolyt	10,86 mm	Huang (2006)
r_c	Radius der Kathodeninnenfläche	8,66 mm	Veyo et al. (2003)
r_{ic}	Außenradius des Interkonnektorstreifens	10,96 mm	Huang (2006)
φ_{ic}	Ausdehnung des Interkonnektors in Umfangsrichtung	$0,32 \cdot \pi$	Veyo et al. (2003)
f	elektrochemisch aktiver Anteil des Zellumfangs; berechnet aus der in dieser Literaturquelle angegebenen aktiven Zellfläche	0,8118	Veyo et al. (2003)
$r_{\text{AFT,o}}$	Außenradius der AFT	5,5 mm	Siemens (2007)
$r_{\text{AFT,i}}$	Innenradius der AFT	4,0 mm	Siemens (2007)
s_p	Mittenabstand der SOFC-Röhren (engl. <i>pitch</i>)	26,42 mm	Flower (2006)
L_{IIR}	vertikale Länge der Stackreformereinheiten	1 m	abgeschätzt
b_{IIR}	Breite der Stackreformereinheiten	0,65 m	Siemens (2007)
s_{IIR}	Wandstärke der Stackreformereinheiten	2 mm	abgeschätzt
L_{WT1}	wirksame Länge für den konv. Wärmeaustausch im Nachverbrennungsraum	0,15 m	abgeschätzt
L_{WT2}	wirksame Länge für den konv. Wärmeaustausch im Abgaswärmetauscher und -sammler	0,8 m	abgeschätzt

Tabelle A.5: Geometrieparameter

A-2.2 Parameter des thermoelektrochemischen Modells

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
ϵ_{ca}	Porosität der Kathode	0,3	Huang (2004)
ϵ_{an}	Porosität der Anode	0,3	Huang (2006)
τ_{ca}	Tortuosität der Kathode	5	DiGuiseppe und Draper (2005)
τ_{an}	Tortuosität der Anode	3	DiGuiseppe und Draper (2005)
$r_{p,ca}$	Porenradius der Kathode; abgeschätzt aus Schnittbild der tubularen MEA (vgl. Abb. 3.2 in dieser Arbeit)	2,5 μm	Singhal (2000)
$r_{p,an}$	Porenradius der Anode; abgeschätzt aus Abb. 3.2 wie oben	5 μm	Singhal (2000)
Nu_3^*	Nu-Zahl zur Beschreibung des Stofftransports zur Kathodeninnenseite (Mittelwert aus Grenzfällen für konstante Wandtemperatur und konstanten Wärmestrom bei isolierter Innenwand, vgl. in Abschnitt 4.5.1.1 erläuterte Analogie von Stoff- und Wärmetransport)	4,39	Kays und Crawford (1993), Lundberg et al. (1972)
Nu_4^*	Nu-Zahl zur Beschreibung des Stofftransports zur Anodenaußenseite (Mittelwert s.o.)	3,30	Kays und Crawford (1993)

Tabelle A.6: Strukturparameter der Elektroden und Stofftransportparameter

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
γ_{ca}	Vorfaktor zur Berechnung der Austauschstromdichte	$7,21 \cdot 10^9 A/m^2$	* angepasst, vgl. Abschnitt 4.8.2
γ_{an}	Vorfaktor zur Berechnung der Austauschstromdichte; ermittelt durch Regressionsanalyse experimentell bestimmter Durchtrittswiderstände aus der rechts genannten Literaturquelle	$3,16 \cdot 10^8 A/m^2$	Huang (2006)
$E_{A,ca}$	Aktivierungsenergie der Kathode	160000 J/mol	Rechenauer und Achenbach (1993)
$E_{A,an}$	Aktivierungsenergie der Anode; ermittelt durch Regressionsanalyse experimentell bestimmter Durchtrittswiderstände aus der rechts genannten Literaturquelle	105190 J/mol	Huang (2006)
α_{ca}	kathodenseitiger Durchtrittsfaktor	0,5	Selimovic (2002)
α_{an}	anodenseitiger Durchtrittsfaktor	0,5	Selimovic (2002)

Tabelle A.7: Parameter zur Beschreibung des Ladungsdurchtritts an den Elektroden

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
σ_{el}	temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten: $\sigma_{el}(T) = \frac{7,667 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{K}}{T} \cdot \exp\left(-\frac{10474\text{K}}{T}\right),$ ermittelt per Regressionsanalyse aus Ergebnissen von Huang (2006)	800 °C: 4,1 S/m 900 °C: 8,7 S/m 1000 °C: 16,1 S/m	Huang (2006)
σ_{ca}	elektronische Leitfähigkeit der Kathode (WPC3 nach >500 h bei 900 °C)	4000 S/m	Huang (2006)
σ_{an}	elektronische Leitfähigkeit der Anode; berechnet als Funktion der Anodenzusammensetzung und -porosität mittels empirischer Gleichung von Hu (1998)	$1,66 \cdot 10^6 \text{ S/m}$	Hu (1998)
σ_{ic}	elektronische Leitfähigkeit des Interkonnektors	100 S/m	Hirschenhofer et al. (1996)

Tabelle A.8: Parameter zur Berechnung der Ohm'schen Verluste

Leinfelder (2004) hat die Kinetik der Methanreformierung an einer Reihe von Anoden unterschiedlicher Zusammensetzung, Porosität und Dicke untersucht. Zur Verwendung in dieser Arbeit wurden die kinetischen Parameter der Anode ausgewählt, deren Eigenschaften (70 Gew% Ni, 30 Gew% YSZ, 45% Porosität, 30-45 µm Dicke) denen der zu modellierenden Anode am ähnlichsten sind.

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
k_{Ref}	Vorfaktor zur Berechnung der Reformierungskinetik	55 mol/(s·m ² ·Pa ²)	Leinfelder (2004)
$E_{A,Ref}$	Aktivierungsenergie	236000 J/mol	Leinfelder (2004)

Tabelle A.9: Kinetische Parameter der Methanreformierungsreaktion

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
λ_{ca}	Wärmeleitfähigkeit der Kathode (unter Berücksichtigung der Porosität)	$9,60 \text{ W}/(m \cdot K)$	Bessette et al. (1995)
λ_{an}	Wärmeleitfähigkeit der Anode (unter Berücksichtigung der Porosität)	$6,23 \text{ W}/(m \cdot K)$	Bessette et al. (1995)
λ_{el}	Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten	$2,70 \text{ W}/(m \cdot K)$	Bessette et al. (1995)
λ_{ic}	Wärmeleitfähigkeit des Interkonnektors	$10,00 \text{ W}/(m \cdot K)$	Bessette et al. (1995)
λ_{AFT}	Wärmeleitfähigkeit der AFT	$6,04 \text{ W}/(m \cdot K)$	Bessette et al. (1995)
λ_{IIR}	Wärmeleitfähigkeit der Stackreformer- wände (Annahme: ebenso wie AFT aus Al_2O_3)	$6,04 \text{ W}/(m \cdot K)$	s.o.

Tabelle A.10: Wärmeleitfähigkeiten der keramischen SOFC-Komponenten

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
ϵ_{ca}	Emissionsgrad der Kathode	$0,8$	Stiller et al. (2005)
ϵ_{an}	Emissionsgrad der Anode	$0,8$	Stiller et al. (2005)
ϵ_{AFT}	Emissionsgrad der AFT	$0,8$	Stiller et al. (2005)
ϵ_{IIR}	Emissionsgrad der Stackreformer	$0,8$	Stiller et al. (2005)

Tabelle A.11: Parameter zur Berechnung des Strahlungswärmetransports

Anhang

Par.	Beschreibung	Wert	Quelle
Nu ₁	Nu-Zahl an der AFT-Innenseite in der SOFC (Mittelwert der Grenzfälle konstanten Wärmestroms und konstanter Wandtemperatur)	4,01	Kays und Crawford (1993)
Nu ₄	Nu-Zahl an der Anodenaußenseite der SOFC (Mittelwert, s.o.)	3,30	Kays und Crawford (1993)
Nu ₅	Nu-Zahl an der AFT-Innenwand im Wärmetauscher-Modell (Nachverbr.raum, Annahme: konst. Wärmestrom an der Wand)	4,36	Kays und Crawford (1993)
Nu ₆	Nu-Zahl an der AFT-Außenwand im Wärmetauscher-Modell (Nachverbr.raum)	65	* angepasst, vgl. Abschnitt 4.8.2
Nu ₇	Nu-Zahl an der AFT-Innenwand im Wärmetauscher-Modell (Abgas-WT)	6,01	* angepasst, vgl. Abschnitt 4.8.2
Nu ₈	Nu-Zahl an der AFT-Außenwand im Wärmetauscher-Modell (Abgas-WT, ringförmiger Strömungsquerschnitt, Annahme: konst. Wärmestrom an der Wand)	22	Lundberg et al. (1972)
d _{h1}	hydraulischer Durchmesser der AFT	8 mm	aus Gl. 4.47
d _{h23}	hydraulischer Durchmesser des Ringspalts zwischen AFT und Kathode	6,3 mm	aus Gl. 4.47
d _{h4}	mittlerer hydraulischer Durchmesser des Anodenaußenraums	18,4 mm	abgeschätzt mit Gl. 4.47
d _{h6}	hydraulischer Durchmesser des AFT-Außenraums im Nachverbrennungsraum	48,9 mm	abgeschätzt mit Gl. 4.47
h _{2,W1}	Faktor zur Berechnung des konvektiven Wärmeübergangs an der AFT-Außenseite	$(-881 \text{ m}^{-1}) \cdot \lambda_a$	vgl. Anhang A-1.7; Lundberg et al. (1972)
h _{2,F}	Faktor zur Berechnung des konvektiven Wärmeübergangs an der AFT-Außenseite	$(1091 \text{ m}^{-1}) \cdot \lambda_a$	vgl. Anhang A-1.7; Lundberg et al. (1972)
h _{2,W2}	Faktor zur Berechnung des konvektiven Wärmeübergangs an der AFT-Außenseite	$(-210 \text{ m}^{-1}) \cdot \lambda_a$	vgl. Anhang A-1.7; Lundberg et al. (1972)
h _{3,W1}	Faktor zur Berechnung des konvektiven Wärmeübergangs an der Kathodenoberfläche	$(-134 \text{ m}^{-1}) \cdot \lambda_a$	vgl. Anhang A-1.7; Lundberg et al. (1972)
h _{3,F}	Faktor zur Berechnung des konvektiven Wärmeübergangs an der Kathodenoberfläche	$(882 \text{ m}^{-1}) \cdot \lambda_a$	vgl. Anhang A-1.7; Lundberg et al. (1972)
h _{3,W2}	Faktor zur Berechnung des konvektiven Wärmeübergangs an der Kathodenoberfläche	$(-748 \text{ m}^{-1}) \cdot \lambda_a$	vgl. Anhang A-1.7; Lundberg et al. (1972)

Tabelle A.12: Parameter zur Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs

Anhang

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
c_{ca}	spezifische Wärmekapazität der Kathode (noch ohne Porositätseinfluss)	400 J/(kg·K)	Bossel (1992)
c_{an}	spezifische Wärmekapazität der Anode (noch ohne Porositätseinfluss)	300 J/(kg·K)	Bossel (1992)
c_{el}	spezifische Wärmekapazität des Elektrolyten	500 J/(kg·K)	Bossel (1992)
c_{ic}	spezifische Wärmekapazität des Interkonnektors	400 J/(kg·K)	Bossel (1992)
c_{AFT}	spezifische Wärmekapazität der AFT (Al ₂ O ₃)	1167 J/(kg·K)	Mills (1995)
c_{IIR}	spezifische Wärmekapazität der Stackreformer-Wände (Annahme: ebenso wie AFT aus Al ₂ O ₃)	1167 J/(kg·K)	siehe c_{AFT}
ρ_{ca}	Dichte der Kathode (ohne Porositätseinfluss)	5300 J/(kg·K)	Tanaka (2000)
ρ_{an}	Dichte der Anode (ohne Porositätseinfluss); berechnet in Abhängigkeit von der Zusammensetzung mit 65 gew% Ni, 35 gew% YSZ	7885 J/(kg·K)	Tanaka (2000)
ρ_{el}	Dichte des Elektrolyten	6000 J/(kg·K)	Tanaka (2000)
ρ_{ic}	Dichte des Interkonnektors	6600 J/(kg·K)	Bossel (1992)
ρ_{AFT}	Dichte des AFT-Materials (Al ₂ O ₃)	3970 J/(kg·K)	Mills (1995)
ρ_{IIR}	Dichte des Wandmaterials der Stackreformer (Annahme: ebenso wie AFT aus Al ₂ O ₃)	3970 J/(kg·K)	siehe ρ_{AFT}

Tabelle A.13: Parameter zur Beschreibung der Wärmespeichereigenschaften

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
x_{O_2} x_{N_2}	Luftzusammensetzung	21% 79%	
x_{CH_4} $x_{C_2H_6}$ $x_{C_3H_8}$ $x_{C_4H_{10}}$ x_{CO_2} x_{N_2}	Erdgaszusammensetzung	86,7% 1,0% 0,1% 0,1% 1,0% 11,1%	Stadtwerke (2005)
F_{rec}	rezirkulierter Anteil des anodenseitigen Volumenstroms	65%	Veyo et al. (2003)
γ_{Ref}	Reformierungsgrad im Vorreformer	93%	* angepasst, vgl. Abschnitt 4.8.2

Tabelle A.14: Betriebsparameter

A-2.3 Thermomechanische Materialeigenschaften

Zur Berechnung der thermomechanischen Spannungen in Kathode, Elektrolyt und Anode sind über die gesondert aufgeführten Kriechparameter hinaus der Elastizitätsmodul E , die Poisson-Zahl ν und der Wärmeausdehnungskoeffizient α jeder Komponente erforderlich. Ihre Werte bzw. Berechnungsgleichungen sind in Tabelle A.15 zusammengefasst.

Der Elastizitätsmodul wird auf Grund seiner ausgeprägten Temperaturabhängigkeit als Funktion der Temperatur beschrieben. Für das Kathodenmaterial WPC3 geben Bauer et al. (2005) umfangreiche Messdaten $E(T)$ im Temperaturbereich 25...1000 °C an, deren Verlauf im Rahmen dieser Arbeit durch zwei Regressionsfunktionen angenähert wird. Die aus den Messdaten ersichtliche Absenkung des E-Moduls im hier nicht relevanten Temperaturbereich von 300...600 °C wird dabei vernachlässigt, um die Übersichtlichkeit der Regressionsfunktionen zu erhalten.

Im Fall des Elektrolytmaterials liegen der (linearen) Regressionsfunktion ausschließlich zwei von Selcuk und Atkinson (2000) für 25 °C und 900 °C experimentell bestimmte Werte zu Grunde.

Radovic und Lara-Curzio (2004) sowie Radovic et al. (2006) haben den Einfluss von Porosität und Temperatur auf den Elastizitätsmodul von Cermet-Proben aus 75 mol% Ni, 25 mol% YSZ untersucht. Die Regressionsfunktion zur Beschreibung des E-Moduls der Anode folgt aus den von diesen Autoren veröffentlichten Ergebnissen für die in der Tubularzelle vorliegende Anodenporosität von 30%.

Die Poisson-Zahlen ν der keramischen Materialien werden über den gesamten Temperaturbereich als konstant angenommen. Während für Elektrolyt- und Anodenmaterial in den angegebenen Literaturquellen experimentell bestimmte Werte vorliegen, existieren keine Angaben zur Poisson-Zahl des Kathodenmaterials WPC3. Diese wird daher wie folgt abgeschätzt: Laut Finkenwirth (2005) gilt für dichte Keramiken in guter Näherung $\nu_d = 0,3$. Mit Hilfe der von Atkinson und Selcuk (2000) angegebenen empirischen Gleichung für den Zusammenhang zwischen der Poisson-Zahl des ideal dichten Materials ν_d und der Porosität ε

$$\nu(\varepsilon) = 0,25 \cdot \frac{4\nu_d + 3\varepsilon - 7\nu_d \cdot \varepsilon}{1 + 2\varepsilon - 3\nu_d \cdot \varepsilon} \quad (\text{A.31})$$

lässt sich für die Kathodenporosität der Tubularzelle von 30% der gesuchte Wert der Poisson-Zahl bestimmen.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient α ist unabhängig von der Porosität und nimmt im Fall von Elektrolyt- und Anodenmaterial mit der Temperatur zu, wie Mori et al. (1997) und Radovic et al. (2006) zeigen. Während für diese Komponenten α als Funktion der Temperatur angegeben werden könnte, liegt für den Wärmeausdehnungskoeffizient des Kathodenmaterials lediglich ein über den Temperaturbereich 25...1200 °C gemittelter Wert vor. Da jedoch eine einheitliche, d.h. entweder temperaturabhängige oder gemittelte Beschreibung aller Komponenten zur Vermeidung unphysikalischer Ergebnisse unerlässlich ist, werden in der vorliegenden Arbeit für alle drei keramischen Materialien temperaturgemittelte und somit konstante Wärmeausdehnungskoeffizienten verwendet.

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
E_{ca}	temperaturabhängiger Elastizitätsmodul der Kathode: $E(T) = \begin{cases} -\frac{1}{310} \frac{\text{GPa}}{\text{K}} \cdot T + 65,96 \text{ GPa} & \text{für } 25 \dots 800^\circ\text{C} \\ -0,045 \frac{\text{GPa}}{\text{K}} \cdot T + 110,79 \text{ GPa} & \text{für } 800 \dots 1000^\circ\text{C} \end{cases}$	25 °C: 65 GPa 800 °C: 62 GPa 1000 °C: 53 GPa	Bauer et al. (2005)
E_{el}	temperaturabhängiger Elastizitätsmodul des Elektrolyten: $E(T) = -\frac{61}{875} \frac{\text{GPa}}{\text{K}} \cdot T + 236,78 \text{ GPa}$	25 °C: 216 GPa 900 °C: 155 GPa	Selcuk und Atkinson (2000)
E_{an}	temperaturabhängiger Elastizitätsmodul der Anode: $E(T) = 214,3 \text{ GPa} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-0,1709}$	25 °C: 81 GPa 900 °C: 64 GPa	Radovic und Lara-Curzio (2004), Radovic et al. (2006)
ν_{ca}	Poisson-Zahl der Kathode	0,28	aus Gl. A.31
ν_{el}	Poisson-Zahl des Elektrolyten	0,32	Selcuk und Atkinson (2000)
ν_{an}	Poisson-Zahl der Anode	0,25	Radovic et al. (2006)
α_{ca}	mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient der Kathode	25...1200 °C: $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Huang (2001)
α_{el}	mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient des Elektrolyten	23...1000 °C: $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Mori et al. (1997), Finkenwirth (2005)
α_{an}	mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient der Anode; bestimmt durch graphische Interpolation für Cermet aus 79 mol% Ni, 21 mol% YSZ	50...1000 °C: $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Mori et al. (1997)

Tabelle A.15: Mechanische und thermomechanische Materialeigenschaften

A-2.4 Kriechverhalten der SOFC-Materialien

A-2.4.1 Kriechparameter

Kathode:

Routbort et al. (1996) haben das sekundäre Kriechen von LCM-Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ bei 1150...1300 °C und einachsigen Druckspannungen von $\sigma = 3...30$ MPa in Luft untersucht.

Die zur Auswertung verwendete, u. a. von Evans und Wilshire (1993) angegebene Gleichung

$$\dot{\epsilon}_{\text{cr}} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,cr}}}{RT}\right) = \frac{A^*}{d^p} \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,cr}}}{RT}\right) \quad (\text{A.32})$$

beschreibt die sekundäre Kriechrate in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur und berücksichtigt über Gl. 5.7 hinaus den Einfluss der Korngröße d : Je kleiner die Korngröße, desto höher ist die Kriechgeschwindigkeit eines Materials.

Aus den von Routbort et al. (1996) für eine Korngröße von $d = 7,5 \mu\text{m}$ veröffentlichten Ergebnissen und dem in derselben Quelle angegebenen Korngrößenexponenten $p = 2$ ergibt sich für eine aus Abb. 3.2 abgeschätzte Korngröße von $4 \mu\text{m}$ der SOFC-Kathode der in Tabelle A.16 zusammengefasste Parametersatz.

Elektrolyt:

Lakki et al. (2000) haben das Kriechverhalten von polykristallinen 8YSZ-Proben unterschiedlicher Korngröße bei 1100...1290 °C und $\sigma = 20...90$ MPa im Vierpunktbiegeversuch ermittelt. Unter Verwendung von Gl. A.32 ist im Rahmen dieser Arbeit eine Regressionsanalyse in den Variablen σ , T und d erfolgt. Für eine in Anlehnung an die Untersuchungen von Lowrie und Rawlings (2000) abgeschätzte mittlere Korngröße in 8YSZ-Elektrolyten von $5 \mu\text{m}$ und $p = 2,5$ (vgl. Lakki et al. (2000)) ergibt sich daraus der unten angegebene Kriechparametersatz.

Anode:

Gutierrez-Mora et al. (2002) haben Kriechversuche an Proben aus einer 8YSZ-Dünnschicht auf Anoden-Cermet mit 40 vol% Ni, 60 vol% YSZ (entsprechend 66 mol% Ni, 34 mol% YSZ) durchgeführt. Wie die Autoren zeigen, ist der Einfluss der 8YSZ-Schicht auf die mechanischen Eigenschaften der Probe vernachlässigbar, so dass das gemessene Kriechverhalten allein dem Anodenmaterial zugeschrieben werden kann. Die gute Übereinstimmung mit den

Kriechigenschaften reinen Nickels lässt wiederum den Schluss zu, dass das Kriechverhalten von Cermet-Anoden praktisch allein durch das in ihnen enthaltene metallische Nickel bestimmt wird.

Eine Regressionsanalyse der bei 1150...1200 °C unter Druckbelastung gemessenen Kriechraten auf Basis von Gl. 5.7 liefert die in der folgenden Tabelle für die Anode aufgeführten Kriechparameter.

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
n_{ca}	Spannungsexponent (Kathode)	1,4	Routbort et al. (1996)
$E_{A,cr,ca}$	Aktivierungsenergie des Kriechprozesses (Kathode)	380000 J/mol	
A_{ca}	Proportionalitätsfaktor (Kathode)	$0,0626 \text{ s}^{-1}(\text{N/m}^2)^{-1,4}$	
n_{el}	Spannungsexponent (Elektrolyt)	1,1	Lakki et al. (2000)
$E_{A,cr,el}$	Aktivierungsenergie des Kriechprozesses (Elektrolyt)	372000 J/mol	
A_{el}	Proportionalitätsfaktor (Elektrolyt)	$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}(\text{N/m}^2)^{-1,1}$	
n_{an}	Spannungsexponent (Anode)	1,4	Gutierrez-Mora et al. (2002)
$E_{A,cr,an}$	Aktivierungsenergie des Kriechprozesses (Anode)	483000 J/mol	
A_{an}	Proportionalitätsfaktor (Anode)	$5605,2 \text{ s}^{-1}(\text{N/m}^2)^{-1,4}$	

Tabelle A.16: Kriechparameter der keramischen MEA-Komponenten

A-2.4.2 Ableitung des Relaxationsverlaufs

Um einen Eindruck von dem durch die obigen Parametersätze charakterisierten Kriechverhalten zu gewinnen, ist insbesondere der zeitliche Verlauf der Spannungsrelaxation bei konstanter Gesamtdehnung von Nutzen. Dieser lässt sich unmittelbar aus der Kriechgleichung ableiten:

Im einachsigen Belastungsfall reduziert sich die Spannungs-Verzerrungs-Beziehung auf die einfache Form

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_{el} = E \cdot (\varepsilon - \varepsilon_{cr}). \quad (\text{A.33})$$

Die Ableitung dieser Gleichung nach der Zeit führt auf

$$\dot{\sigma} = E \cdot (\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}_{cr}). \quad (\text{A.34})$$

Für eine zeitlich konstante Gesamtdehnung ($\dot{\varepsilon} = 0$) ergibt sich hieraus unter Verwendung von Gl. 5.6 die Differenzialgleichung

$$\dot{\sigma} = -E \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,cr}}{RT}\right) \cdot \sigma^n. \quad (\text{A.35})$$

Mit der Anfangsbedingung $\sigma(t = 0) = \sigma_0$ bestimmt sich der gesuchte Relaxationsverlauf der Spannung somit zu:

$$\sigma(t) = \begin{cases} \sigma_0 \cdot \exp\left[-E \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,cr}}{RT}\right) \cdot t\right] & \text{für } n=1 \\ \left[\sigma_0^{(1-n)} + E \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,cr}}{RT}\right) \cdot (n-1) \cdot t\right]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)} & \text{für } n \neq 1 \end{cases} \quad (\text{A.36})$$

Dieser ist für die keramischen Komponenten der untersuchten Brennstoffzelle in Abb. 5.3 graphisch dargestellt.

A-2.5 Festigkeitsparameter

A-2.5.1 Ermittlung aus experimentell bestimmten Festigkeitsverteilungen

Die Weibullparameter m und σ_0 der keramischen SOFC-Komponenten sind von zentraler Bedeutung für die Bewertung der mechanischen Spannungen. Ihre Bestimmung erfolgt üblicherweise im Vierpunkt- oder Doppelringbiegeversuch, deren prinzipieller Aufbau in Abb. A.5 gezeigt ist. Während die Belastung der rechteckförmigen Proben im Vierpunktbiegeversuch näherungsweise einachsig ist, dominieren in den scheibenförmigen Proben im Doppelringbiegeversuch Radial- und Tangentialspannung und erzeugen einen quasi-äquibiaxialen Spannungszustand.

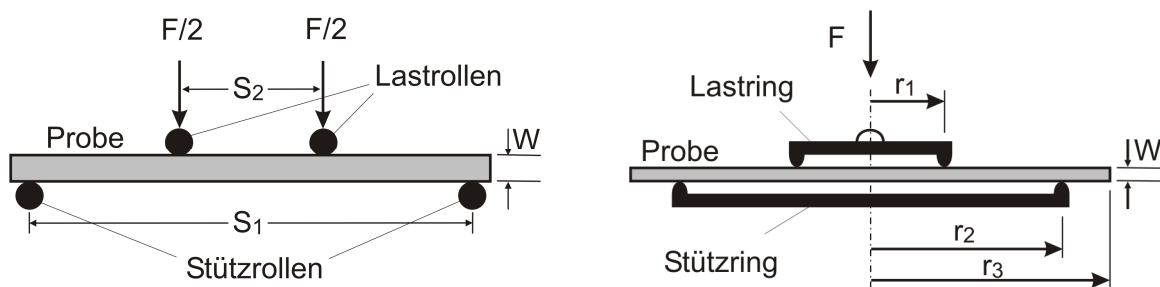


Abb. A.5: Versuchsanordnung zur Festigkeitsmessung im Vierpunktbiegeversuch (links) und Doppelringbiegeversuch (rechts)

Zur Messung der Weibullparameter wird eine für die Werkstoffprobe charakteristische Bezugsspannung σ^* definiert, bspw. im Fall des Vierpunktbiegeversuchs die maximale Randfaserspannung. Mit dieser lässt sich der in Gl. 5.20 formulierte Zusammenhang zwischen der Verteilung der Äquivalenzspannung σ_{eq} und der Versagenswahrscheinlichkeit P_f wie folgt umformen:

$$\begin{aligned}
 P_f &= 1 - \exp \left\{ - \frac{1}{V_0} \int_V \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \left(\frac{\sigma_{eq}}{\sigma^*} \right)^m d\Omega dV \cdot \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^m \right\} \\
 &= 1 - \exp \left\{ - \frac{V_{eff}}{V_0} \cdot \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^m \right\} \\
 &= 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma^*}{b} \right)^m \right\}
 \end{aligned}
 \tag{A.37}$$

mit dem neuen Parameter

$$b = \sigma_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V_{eff}} \right)^{\frac{1}{m}}
 \tag{A.38}$$

Die Größe V_{eff} wird als effektives Volumen bezeichnet und entspricht im Allgemeinen nur einem Bruchteil des Probenvolumens.

Die im Biegeversuch ermittelten Ergebnisse, d.h. die Verteilung der Versagenhäufigkeit über der im Moment des Versagens vorliegenden Bezugsspannung, werden in einem Weibulldiagramm aufgetragen, wie in Abb. A.6 dargestellt ist.

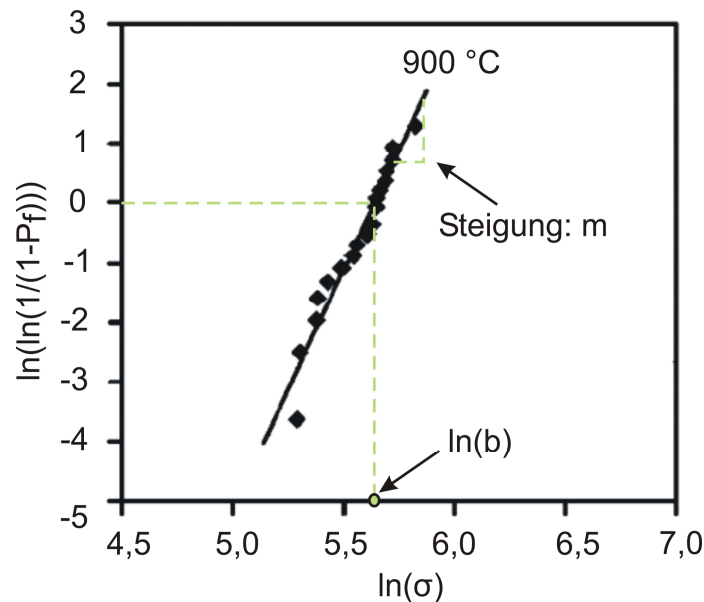


Abb. A.6: Logarithmische Auftragung der Bruchwahrscheinlichkeit über der Spannung im Weibulldiagramm; Quelle: Selcuk und Atkinson (2000)

Wie nach einer weiteren Umformung von Gl. A.37 zu

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_f(\sigma^*)} \right) \right) = m \cdot (\ln \sigma^* - \ln b)
 \tag{A.39}$$

ersichtlich wird, lassen sich die Parameter m und b unmittelbar aus dem Weibulldiagramm ablesen: Der Weibullmodul m entspricht der Steigung der Regressionsgeraden, während sich b aus deren Schnittpunkt mit der Nulllinie der Ordinatenachse ergibt.

Mit Hilfe einer FE-Analyse wird die Spannungsverteilung und über das Versagenskriterium die Verteilung der Äquivalenzspannung σ_{eq} berechnet. Durch Integration über alle möglichen Fehlerorientierungen und über das Probenvolumen gemäß Gl. A.37 ergibt sich das effektive Volumen der Probe, das zur Bestimmung der Werkstoffkenngröße σ_0 aus dem vom Biegeversuchsaufbau und Probenvolumen abhängigen Parameter b dient.

A-2.5.2 Temperatureinfluss

Die aufwändige Ermittlung der Festigkeitsverteilung im Biegeversuch erfolgt im Normalfall nur für ausgewählte Werte der Temperatur. Ist das hinsichtlich des Bruchrisikos zu bewertende Bauteil deutlich davon abweichenden Temperaturen ausgesetzt, ist die Temperaturabhängigkeit der Weibullparameter zu beachten.

Wie Ziegler (1998) ausgeführt hat, charakterisiert der Weibullmodul m die Verteilung der Fehlergröße im Material und ist daher unabhängig von der Temperatur. Für den „wahren“ Weibullparameter σ_0 , der u. a. von der Risszähigkeit K_{Ic} des Werkstoffs abhängt, gilt dies nicht; bei bekanntem Verlauf der Risszähigkeit über der Temperatur lässt sich der gesuchte Werte von σ_0 über

$$\sigma_0(T) = \frac{K_{Ic}(T)}{K_{Ic}(T_{ref})} \cdot \sigma_0(T_{ref}) \quad (\text{A.40})$$

aus dem für T_{ref} vorliegenden Wert berechnen.

A-2.5.3 Auswahl der verwendeten Datensätze und Versuchsbedingungen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Weibullparameter sind aus Festigkeitsverteilungen ermittelt, die der Literatur entnommenen wurden. Die Auswahl der Literaturquellen ist nach den folgenden Kriterien erfolgt:

- bestmögliche Übereinstimmung von Materialzusammensetzung und Porosität der Proben mit den Verhältnissen in der untersuchten SOFC,
- ausreichend großer Probenumfang im Biegeversuch,
- möglichst einheitliche Quelle für thermomechanische Materialeigenschaften und Festigkeitsparameter,

- exakte Angabe der Versuchsbedingungen zur Berechnung des effektiven Volumens.

Tabelle A.17 gibt die verwendeten Literaturquellen an und fasst die für die Ermittlung der Weibullparameter relevanten Informationen zusammen.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, liegen sowohl für das Kathoden- als auch für das Elektrolytmaterial Festigkeitsdaten im Betriebstemperaturbereich der SOFC vor. Im Fall des Anodenmaterials sind jedoch ausschließlich bei Raumtemperatur gemessene Daten verfügbar.

Mit Hilfe von Gl. A.40 und des von Lara-Curzio et al. (2005) gemessenen Verlaufs der Risszähigkeit über der Temperatur, der für eine Porosität von 30% durch die Regressionsfunktion

$$K_{Ic}(T) = (-0,0013 \cdot \frac{T}{K} + 3,56) \text{MPa}\sqrt{\text{m}} \quad (\text{A.41})$$

beschrieben werden kann, wird daher der „wahre“ Weibullparameter σ_0 auf eine Bezugstemperatur von 900 °C umgerechnet.

Die resultierenden, zur Bewertung des Bruchrisikos von Kathode, Elektrolyt und Anode der SOFC herangezogenen Weibullparameter sind in Tabelle A.18 angegeben.

Komponente	Kathode	Elektrolyt	Anode
Quelle	Bauer et al. (2005)	Selcuk u. Atkinson (2000)	Radovic und Lara-Curzio (2004)
untersuchter Werkstoff	WPC3 (LCM)	8YSZ	Ni-8YSZ-Cermet aus 75 mol% Ni, 25 mol% 8YSZ
Versuchsaufbau	Vierpunktbiegeversuch (an rechteckförm. Proben)	Doppelringbiegeversuch (an scheibenförmigen Proben)	Doppelringbiegeversuch (an scheibenförmigen Proben)
	Lastrollenabstand $S_1 = 20$ mm	Radius des Lastrings $r_1 = 1,7$ mm	Radius des Lastrings $r_1 = 2,75$ mm
	Stützrollenabstand $S_2 = 40$ mm	Radius des Stützrings $r_2 = 8,5$ mm	Radius des Stützrings $r_2 = 10,0$ mm
	Probenlänge $L = 50$ mm	Probenradius $r_3 = 10,5$ mm	Probenradius $r_3 = 12,7$ mm
	Probenbreite $B = 4$ mm	-	-
	Probenhöhe $W = 3$ mm	Probenhöhe $t = 0,15$ mm	Probenhöhe $t = 0,91$ mm
Bezugsspannung σ^*	Randfaser- spannung $\sigma^* = \frac{3 \cdot (S_1 - S_2) \cdot F}{2 \cdot B \cdot W^2}$	zugseitiger Radialspannungsmittelwert (Randfaser) innerhalb des Lastrings $\sigma^* = \frac{1}{\pi r_1^2} \int_0^{r_1} 2\pi \cdot r \cdot \sigma_r \cdot dr$	zugseitige Radialspannung innerhalb des Lastrings $\sigma^* = \sigma_r = \frac{3 \cdot (1 + \nu) \cdot F}{2 \cdot \pi \cdot W^2} \cdot \left[\ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2 \cdot r_3^2} \right]$
Temperatur	950 °C	900 °C	25 °C
Exp. ermitt. Parameter d. Weibullvert.	$b = 54,7$ MPa $m = 11,9$	$b = 282,0$ MPa $m = 8,0$	$b = 101,9$ MPa $m = 6,4$ (aus Regressionsfunktion für Porosität von 30%)
Verfahren zur V_{eff} -Bestimmung	FEA u. numerische Integration, analytische Überprüfung	FEA unter Berücksicht. d. Nichtlinearitäten durch große Verformungen u. numerische Integration	FEA und numerische Integration
Resultierendes V_{eff}	$V_{\text{eff}} = 4,16 \cdot 10^{-10}$ m ³	$V_{\text{eff}} = 4,00 \cdot 10^{-11}$ m ³	$V_{\text{eff}} = 7,85 \cdot 10^{-10}$ m ³

Tabelle A.17: Zur Ermittlung der Weibullparameter verwendete Datensätze inklusive Versuchsbedingungen

Par.	Kommentar	Wert	Quellenangabe
m_{ca}	Weibullmodul der Kathode	11,86	Bauer et al. (2005)
m_{el}	Weibullmodul des Elektrolyten	8,00	Selcuk und Atkinson (2000)
m_{an}	Weibullmodul der Anode; ermittelt durch lineare Interpolation aus Messdaten von Cermet-Proben unterschiedlicher Porositäten	6,40	Radovic und Lara-Curzio (2004)
$\sigma_{0,ca}$	„wahrer“ Weibullparameter der Kathode	8,86 MPa	Bauer et al. (2005)
$\sigma_{0,el}$	„wahrer“ Weibullparameter des Elektrolyten	14,14 MPa	Selcuk und Atkinson (2000)
$\sigma_{0,an}$	„wahrer“ Weibullparameter der Anode	3,85 MPa	Radovic und Lara-Curzio (2004)

Tabelle A.18: Weibullparameter der keramischen MEA-Komponenten

A-3 Abbildungen

A-3.1 Auswirkung der räumlichen Diskretisierung auf die Simulationsergebnisse

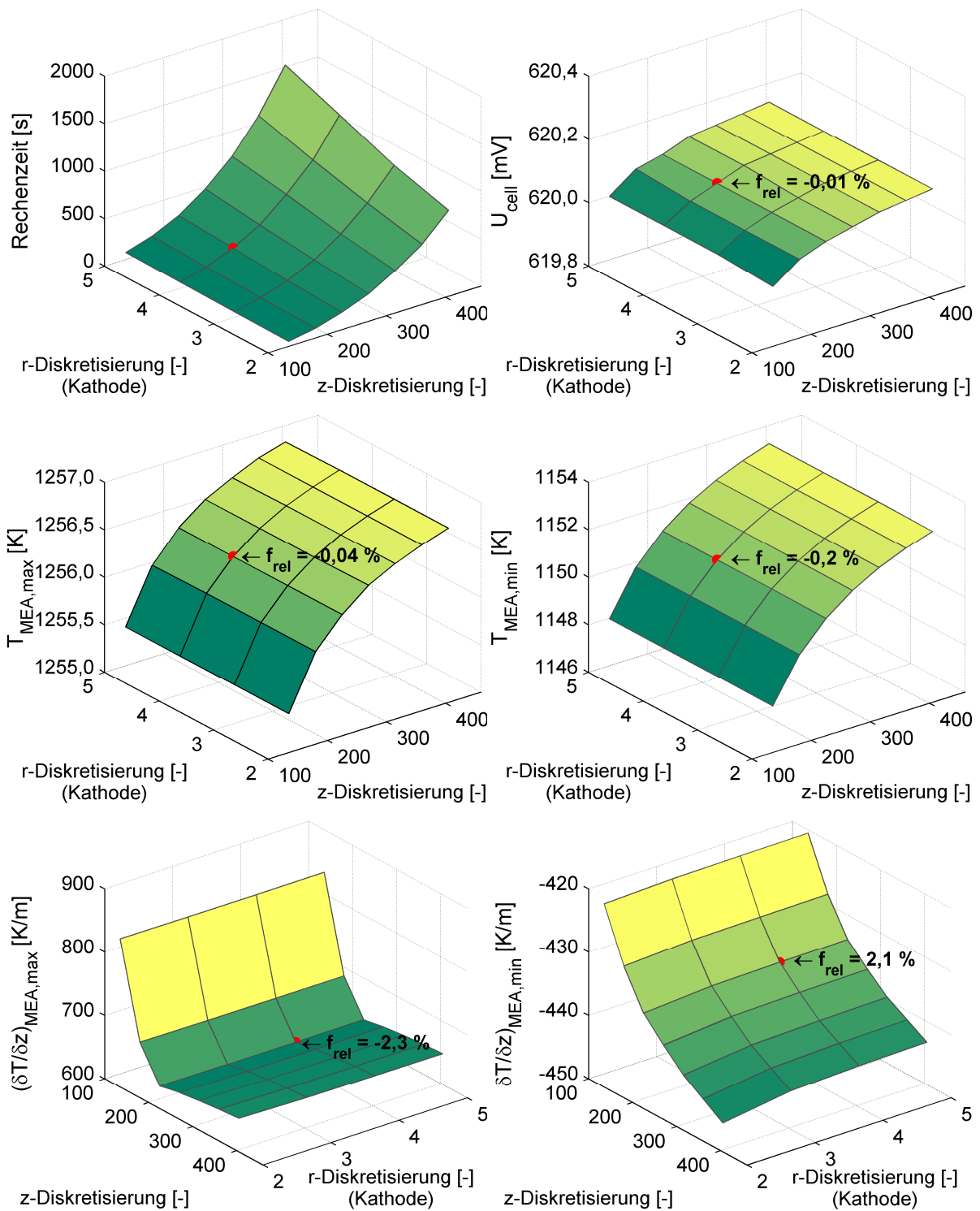


Abb. A.7a: Relativer Fehler ausgewählter Simulationsergebnisse in Abhängigkeit von der Diskretisierung

Anmerkung: Neben der axialen ist nur die radiale Diskretisierung jeweils einer Schicht – Kathode, Elektrolyt oder Anode – variiert worden, die übrigen Schichten werden in radialer Richtung in jeweils vier Rechenzellen aufgeteilt.

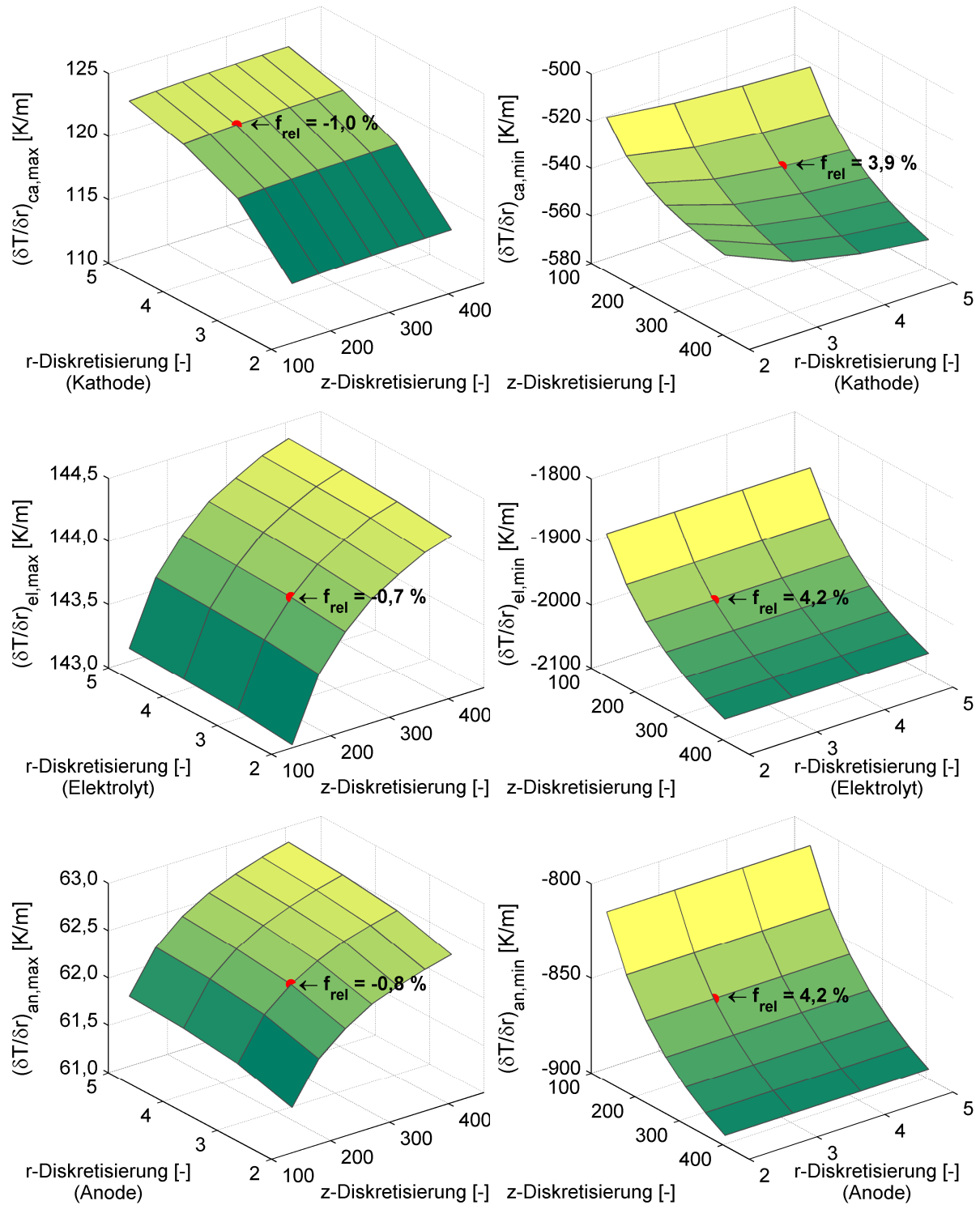


Abb. A.7b: Relativer Fehler ausgewählter Simulationsergebnisse in Abhängigkeit von der Diskretisierung

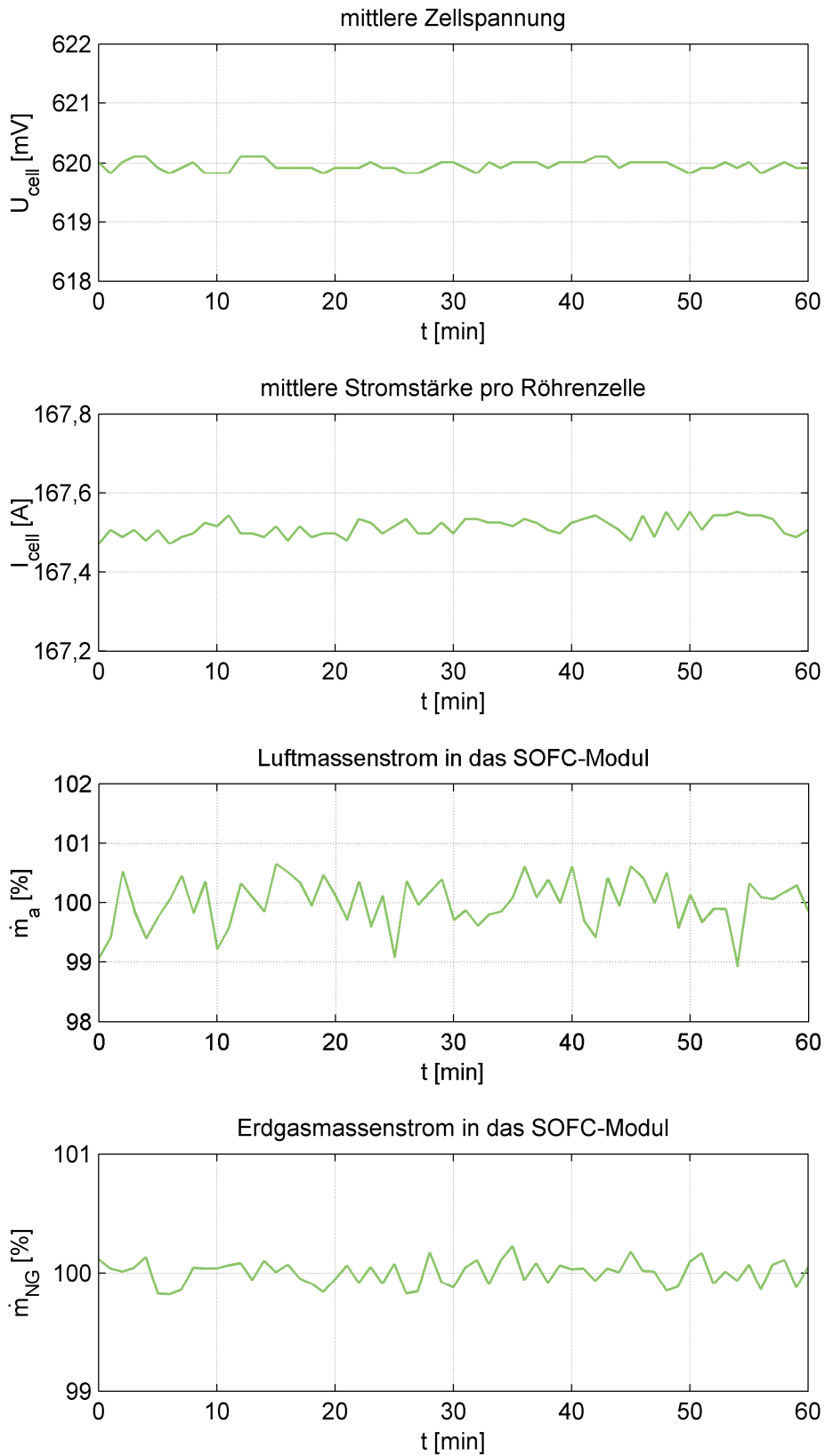
A-3.2 Betriebsdaten der SFC200-Anlage im Referenzbetriebspunkt

Abb. A.8: Zeitlicher Verlauf der elektrischen Größen und der Prozessgasmassenströme im 60-minütigen Referenzbetriebsintervall der SFC200-Anlage

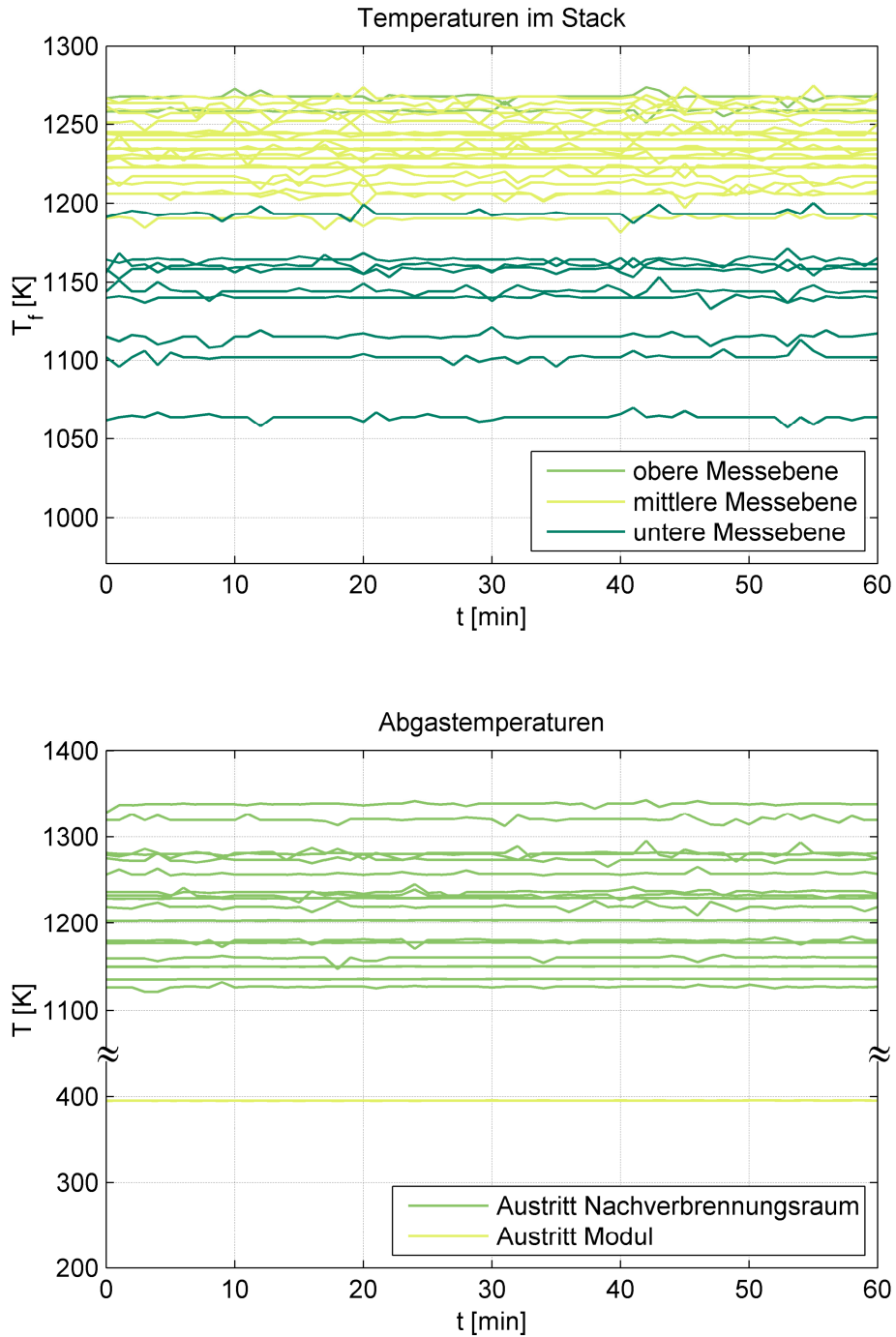


Abb. A.9: Zeitlicher Verlauf der Stack- und Abgastemperaturen im 60-minütigen Referenzbetriebsintervall der SFC200-Anlage

A-3.3 Betriebsverhalten und thermomechanische Beanspruchung der SOFC

Szenario I*: Steigerung des Luftmolenstroms um 20%

Eingangsgrößensprünge: $\dot{n}_a + 20\%$, $T_{aAFT,in} = \text{konst.}$, $I = \text{konst.}$, $\dot{n}_{NG} = \text{konst.}$

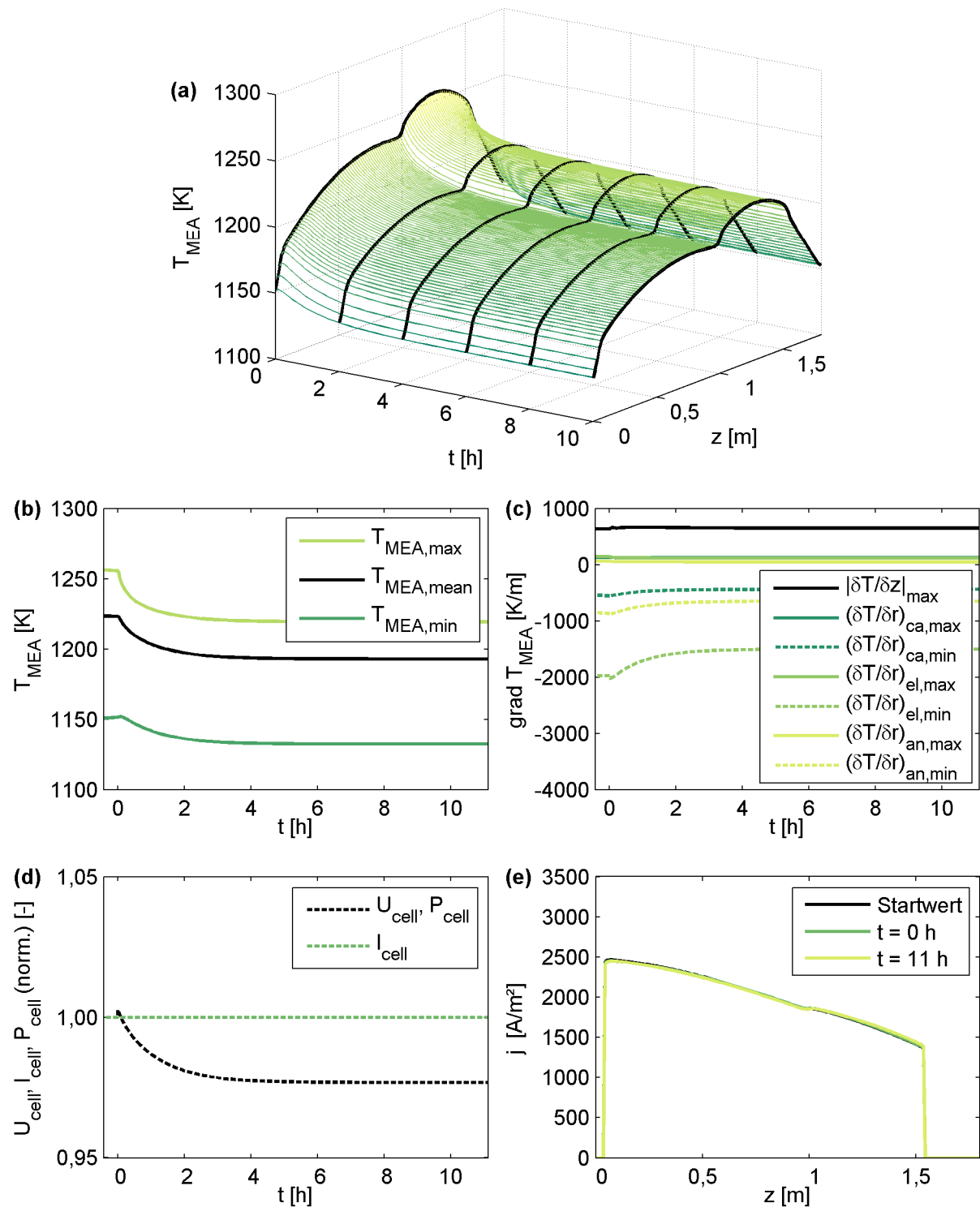


Abb. A.10: Sprungantwort thermischer und elektrischer Größen bei Anhebung des Luftstroms um 20% (Szenario I*)

Szenario II*: Steigerung von Strom und Erdgasmolenstrom um 20%

Eingangsgrößenprünge: $I + 20\%$, $\dot{n}_{NG} + 20\%$, $\dot{n}_a = \text{konst.}$, $T_{aAFT,in} = \text{konst.}$

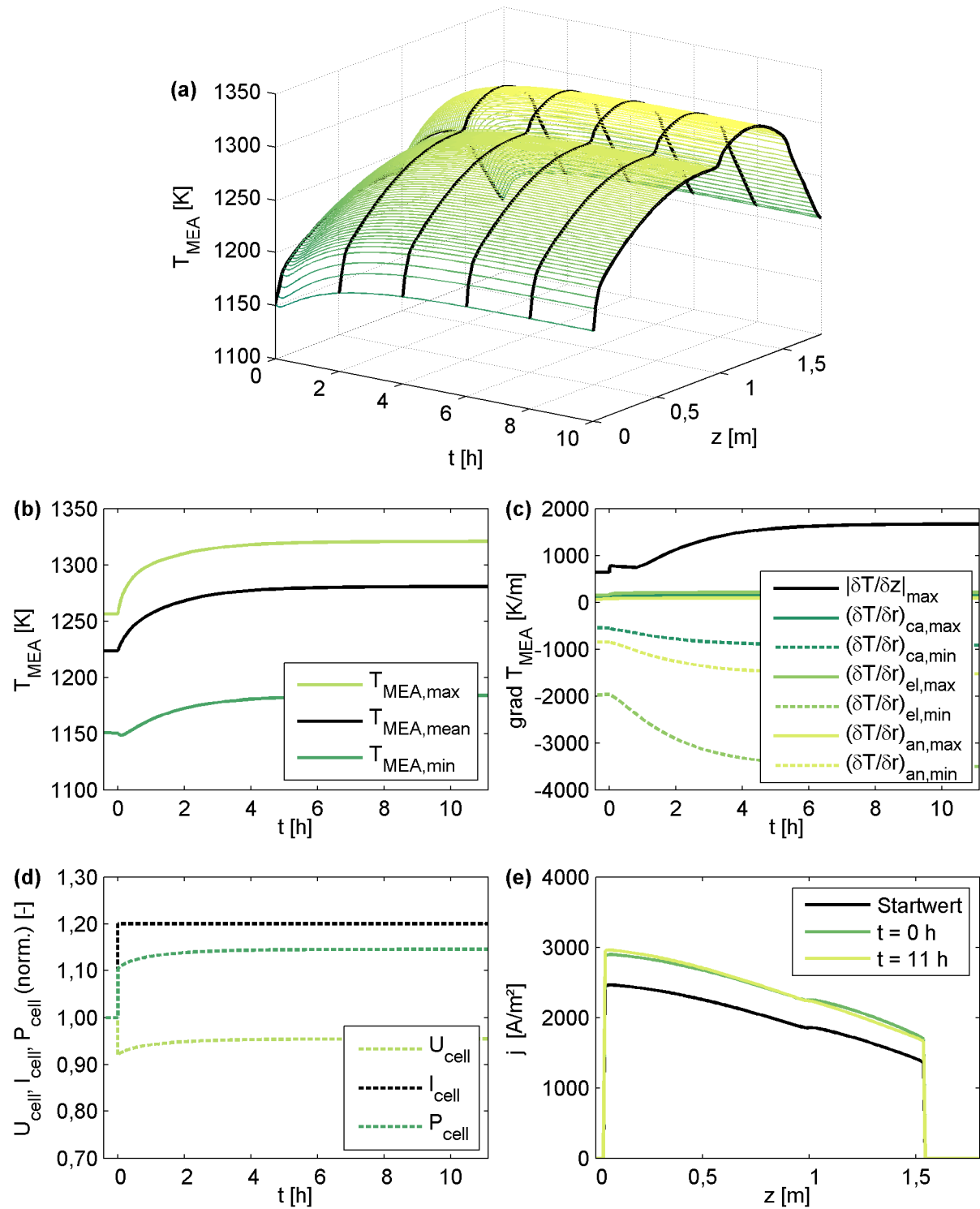


Abb. A.11: Sprungantwort thermischer und elektrischer Größen bei Anhebung des Stroms und des Erdgasmassenstroms um 20% (Szenario II*)

A-3.4 Spannungsverteilungen unter dem Einfluss angenommener Temperaturprofile

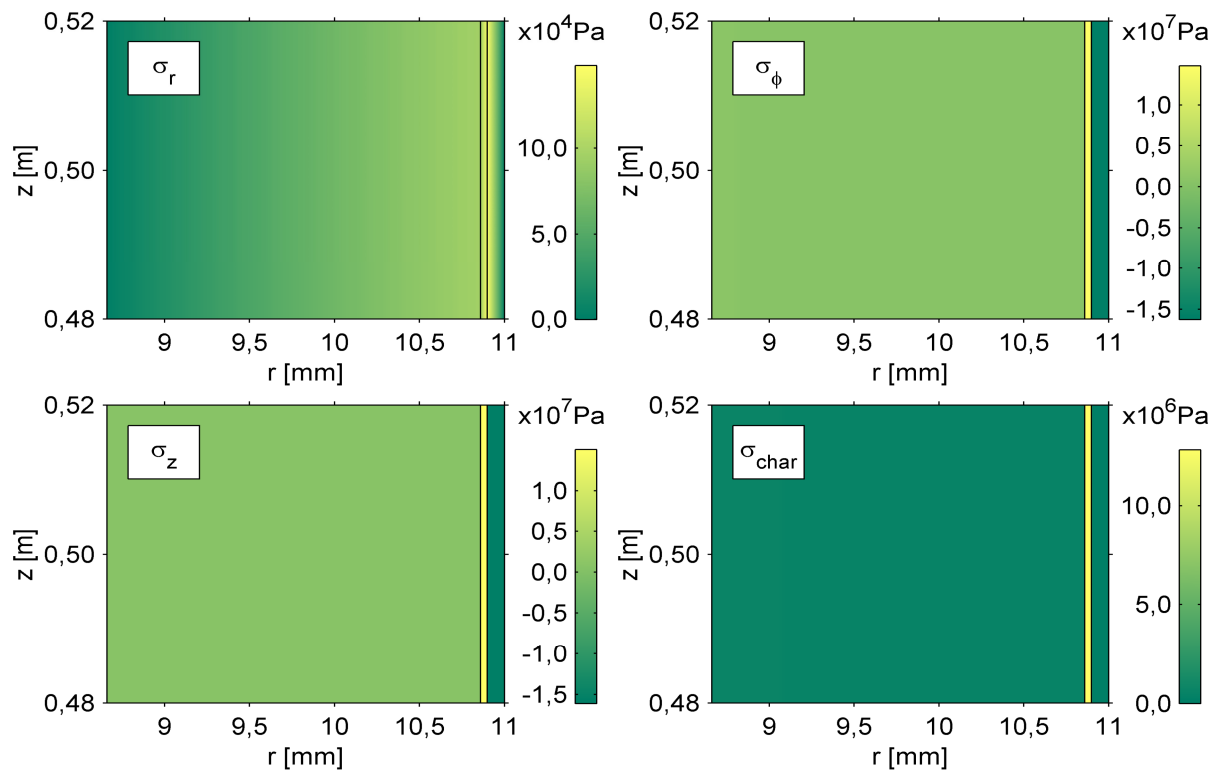


Abb. A.12: Thermomechanische Spannungsverteilung bei Erwärmung der MEA um $\Delta T = +150$ K gegenüber dem spannungsfreien Referenzzustand (Fall i)

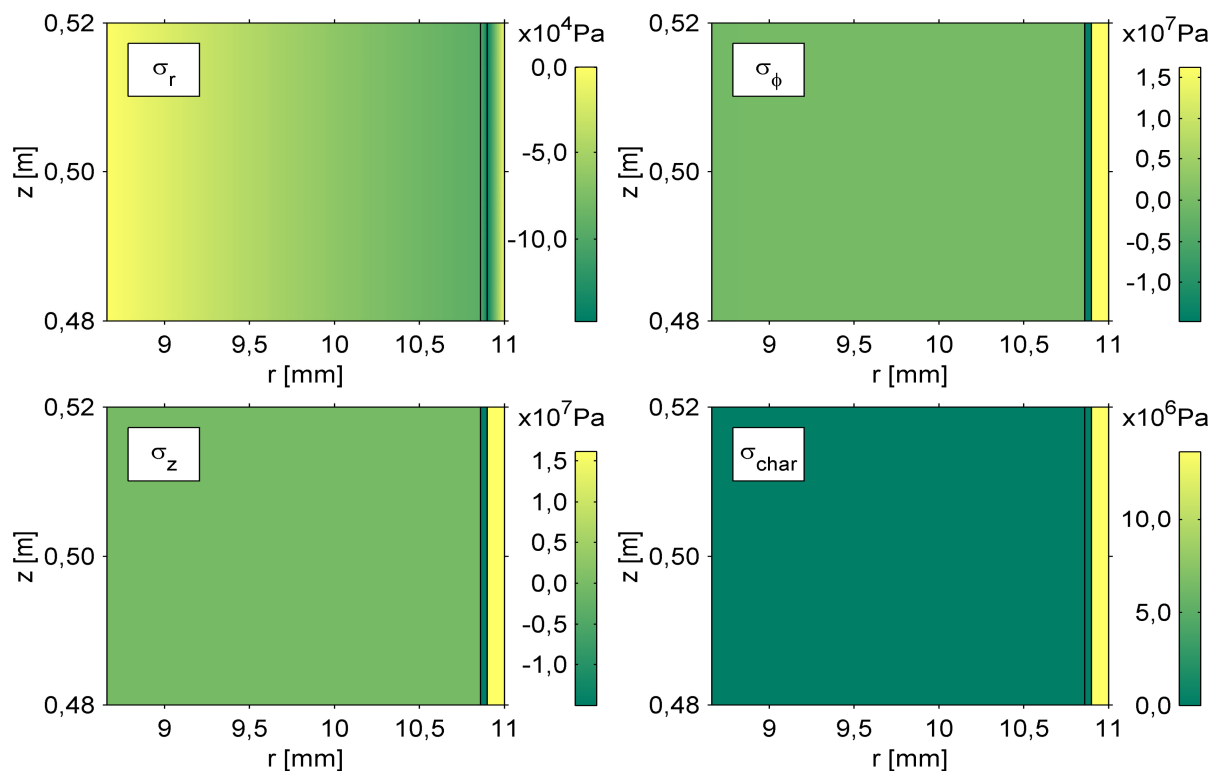
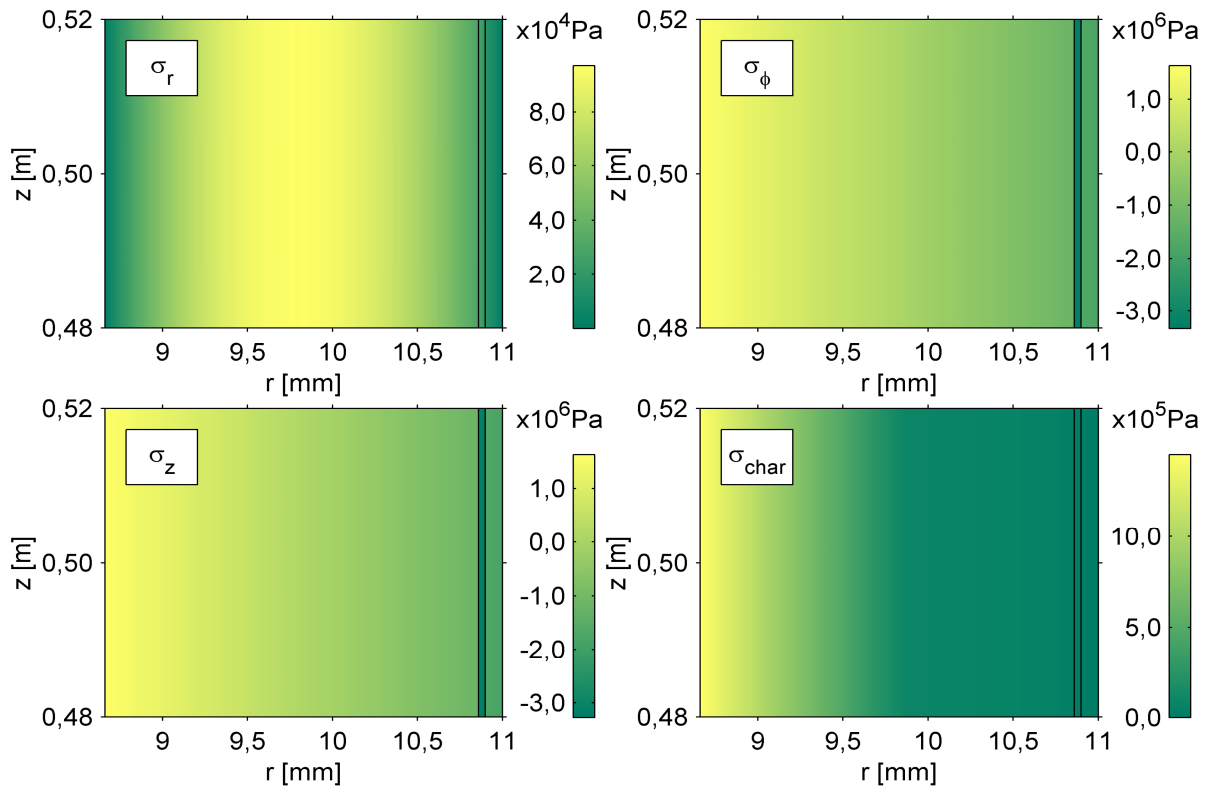
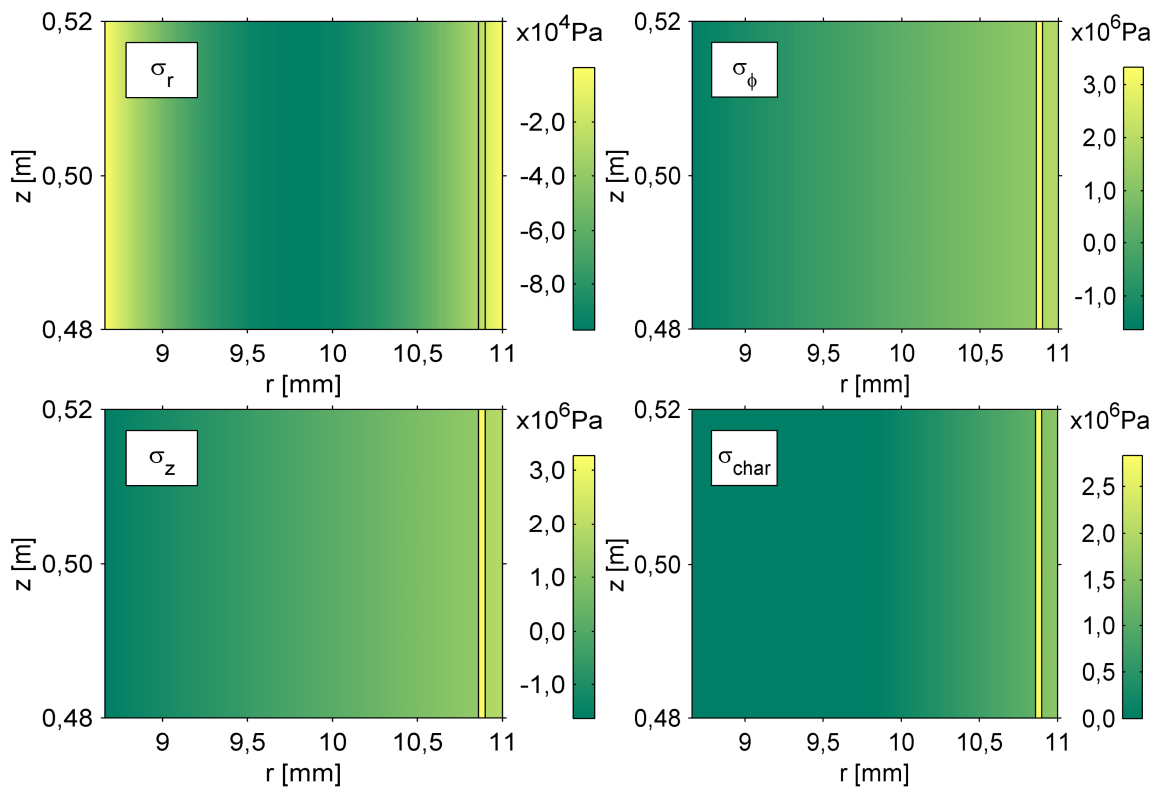


Abb. A.13: Thermomechanische Spannungsverteilung bei Abkühlung der MEA um $\Delta T = -150$ K gegenüber dem spannungsfreien Referenzzustand (Fall ii)

Anhang



**Abb. A.14: Thermomechanische Spannungsverteilung in der MEA unter dem Einfluss eines positiven radialen Temperaturgradienten;
 $\delta T/\delta r = +1500 \text{ K/m}$ (Fall iii)**



**Abb. A.15: Thermomechanische Spannungsverteilung in der MEA unter dem Einfluss eines negativen radialen Temperaturgradienten;
 $\delta T/\delta r = -1500 \text{ K/m}$ (Fall iv)**

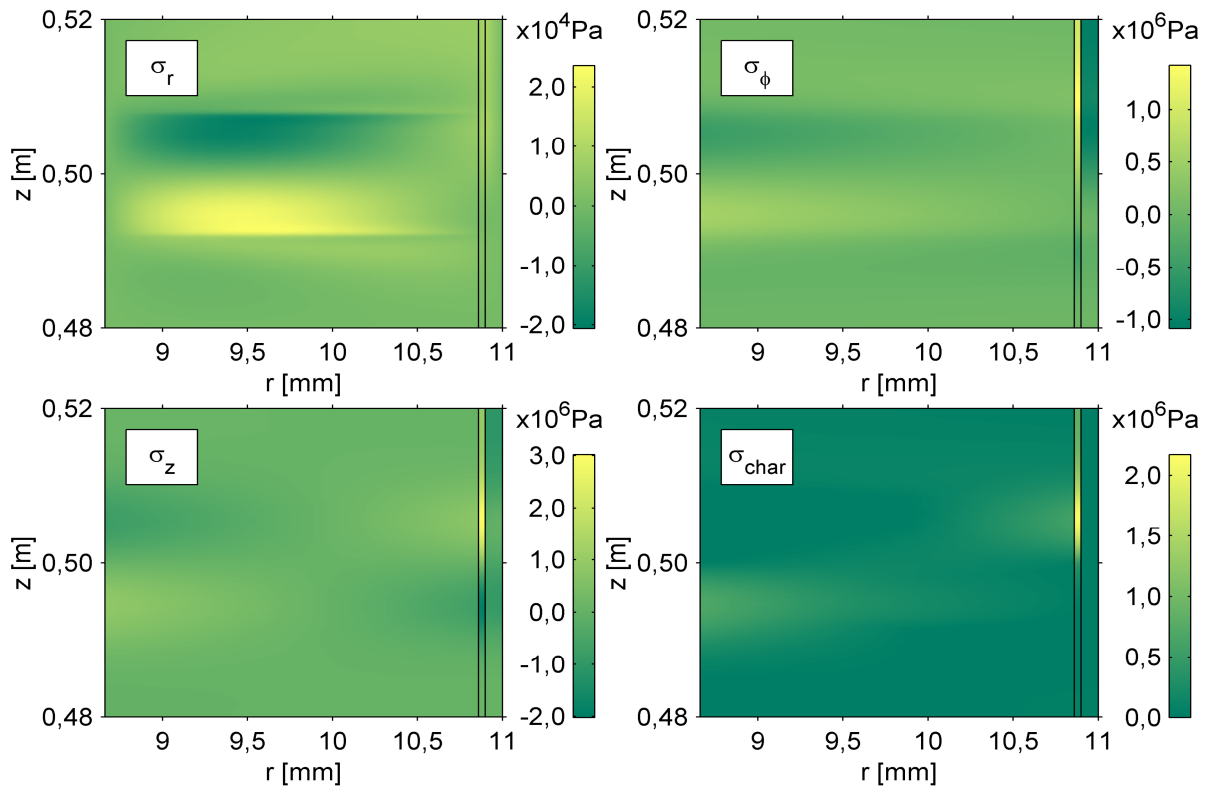


Abb. A.16: Thermomechanische Spannungsverteilung in der MEA unter dem Einfluss eines axialen Temperaturgradienten; $\delta T/\delta z = +1000$ K/m (Fall v)

Lebenslauf

Name: Katharina Fischer
Geburtsdatum: 13. Juni 1979
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

1985 – 1988 Grundschule Bergen/D.
1988 – 1990 Orientierungsstufe Lucas-Backmeister-Schule
Uelzen
1990 – 1997 Herzog-Ernst-Gymnasium Uelzen

Studium

10 / 1997 – 11 / 2002 Elektrotechnikstudium an der Universität
Hannover,
Studienschwerpunkt „Mess- und
Regelungstechnik“
10 / 2000 – 03 / 2001 Studienarbeit an der University of York, UK

Praktika

06 / 1997 – 10 / 1997 Teutonia Zementwerk AG, Hannover
11 / 2001 – 03 / 2002 AMI GE International, Monterrey, Mexiko

Promotion

01 / 2003 – 02 / 2004 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und
sowie Promotionsstipendiatin am Institut für
01 / 2005 – 10 / 2007 Turbomaschinen und Fluidodynamik (TFD), Leibniz
Universität Hannover