

Fabian Rasinger, BSc

Design eines Messapparates für SOFC-Einzelzellen und Feststellung der Temperaturverteilung mittels CFD-Simulationen

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gernot Pottlacher
Institut für Experimentalphysik

in Kooperation mit
AVL List GmbH

Graz, März 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Die Festelektrolytbrennstoffzelle	12
2.1	Die ideale Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	12
2.2	Die reale Solid Oxide Fuel Cell	16
3	Materialien	19
3.1	Anode	20
3.2	Kathode	23
3.3	Elektrolyt	24
3.4	Interconnects	27
3.5	Dichtmaterial (engl. <i>sealing</i>)	28
4	Zell- und Stackdesign	29
5	SOFC Systeme	33
6	SOFC Systemapplikationen	37
7	Anforderungen und Beschreibung des Messapparats	39
7.1	CAD-Model	40
7.2	Materialauswahl und Auslegung	41
8	Grundlagen der Computational Fluid Dynamics CFD	47
8.1	Erhaltungsgrößen	47
8.2	Laminarer Fluss	50
8.3	Turbulenter Fluss	51
8.3.1	Modellierung des turbulenten Flusses	52
8.4	Weitere Grundgleichungen	55

8.5	SIMPLE-Algorithmus	56
8.6	Preprocessing	60
8.7	Solving	61
8.8	Postprocessing	67
9	Simulationen des Modells	68
9.1	Randbedingungen der Simulation	69
9.2	Wärmequellen auf der Zellebene	70
9.3	Materialeigenschaften	71
9.4	Anfangsbedingungen	71
9.5	Solving Parameter	72
10	Resultate	73
10.1	Vergleich laminarer und turbulenter Simulation	73
10.2	Betrieb des Messgehäuses mit und ohne zusätzlicher Heizung	77
10.3	Gasverteilungs- und Gasflussverhalten	83
10.4	Temperatur auf den Außenflächen	87
10.5	Aufheizung bei größeren Wärmequellen	87
10.6	Vergleich zwischen dynamischer und stationärer Simulation	89
11	Diskussion	93

Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Betreuer, Ao. Univ.-Prof. Dr. Gernot Pottlacher, an der technischen Universität Graz am Institut für Experimentalphysik bedanken. Er gab mir entscheidende Rückmeldungen für meine Diplomarbeit und half mir auch im Verwaltungsdschungel. Ebenso bedanke ich mich bei meinen Betreuern bei AVL List GmbH, nämlich Dr. Martin Hauth und Dipl.-Ing. Jörg Mathe. Sie ermöglichten mir einen unheimlich interessanten Einblick in die industrielle Entwicklung wie auch das Brennstoffzellenlabor. Nur so konnte meine Diplomarbeit zu dem werden, was nun hier geschrieben steht.

Danken möchte ich auch meiner Familie, die immer stärkend hinter mir steht und mich auch finanziell unterstützt. So bekomme ich stetig ausreichend Kraft um mich weiter zu entwickeln und ebenso die Mittel um mein Potential auszuschöpfen.

Fabian Rasinger, BSc am 22. Mai 2014

Abstract

Die ersten Abschnitt dieser Arbeit beinhalten Grundlagen zur Festelektrolytbrennstoffzelle, insbesondere die chemischen Gleichungen und die verwendeten Materialien. Dann wird auf die gängigen Zell- und Stackdesigns eingegangen, die nötig sind um SOFC-Systeme aufzubauen. Exemplarisch wird das SOFC-System des Kooperationspartners, AVL List GmbH, erklärt. Ebenso sind Grundlagen der Computational Fluid Dynamics beschrieben, um schließlich einen Messapparat für SOFC-Einzelzellen zu simulieren. Dieser Messapparat wurde als CAD-Model angefertigt und in ein rechenbares Netz konvertiert. Die Randbedingungen, die Materialparameter und Wärmequellen auf der Zellebene wurden in die Simulation hinzugefügt. Die Analyse umfasst den Vergleich laminaren mit turbulenten Fluss, das Gasverteilungs- wie auch das Gasflussverhalten und die Untersuchung der Temperatur an den Außenflächen. Zusätzlich wird der Einfluss der Wärmequellen auf Zellebene untersucht wie auch ein Vergleich zwischen dynamischer und stationärer Simulation erstellt, um die Aufheizdauer abschätzen zu können.

The first section of this work includes basics of solid oxide fuel cells, in particular the chemical equations and the necessary materials. It also addresses the state of the art of cell and stack designs that are used to build SOFC systems. As an example, the SOFC system of the cooperation partner, AVL List GmbH, is explained. Likewise, fundamentals of Computational Fluid Dynamics are described in order to simulate a measurement apparatus for SOFC single cells. This measuring apparatus was drawn in a CAD-software and converted into a computable mesh. The boundary conditions, the material parameters and heat sources at cell level have been added into the simulation. The analysis involves the comparison of turbulent in respect to laminar flow, the gas distribution as well as the gas flow pattern and the analysis of the temperature on the outer surfaces. In addition, the influence of heat sources at the cell level is studied, and a comparison between dynamic and stationary simulation is created in order to estimate the heating time.

Abkürzungsverzeichnis

AFC	Alkaline fuel cell
APU	Auxiliary power unit
ASC	Anode supported cell
ASR	Area specific resistance
AVL	AVL List GmbH
BHKW	Blockheizkraftwerke
CFD	Computational fluid dynamics
CGO	Gadolinium-dotiertes Ceriumoxid
CHP	Combined heat and power unit
CPOX	Catalytic partial oxidation
CSC	Cathode supported cell
CTE	Coefficient of thermal expansion
DMFC	Direct methanol fuel cell
ESC	Electrolyte supported cell
IT-SOFC	Intermediate temperature solid oxide fuel cells
LSCF	Lanthanum strontium cobalt ferrite
LSM	Lanthanum strontium manganite

- LSMG Lanthanum strontium manganite gallate
- MCFC Molten carbonate fuel cell
- MIEC Mixed ionic electronic conductor
- MPI Multiple processor interface
- MSC Metal supported cell
- PAFC Phosphoric acid fuel cell
- PDE Partial differential equation
- PEFC Polymere electrolyt fuel cell
- PEMFC Proton exchange fuel cell
- SECA Solid state energy conversion alliance
- SOFC Solid oxide fuel cell, Festelektrolytbrennstoffzelle
- TPB Triple phase boundary, Dreiphasengrenzfläche
- YSZ Yttrium stabilisiertes Zirconiumoxid

Kapitel 1

Einleitung

Die Ursprünge der Brennstoffzellen sind William Grove zugesprochen, der 1839 zum ersten Mal seine Versuche mit einer Brennstoffzelle, bestehend aus einem Elektrolyten mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung, einer Anode mit Wasserstoff und einer Kathode mit Sauerstoff, durchführte und diese erklärte [1]. Zunächst wurden Brennstoffzellen ausschließlich für praktische Anwendungen in der Raumfahrt in den 1960er realisiert. Durch weitere Forschungs- und Entwicklungsbemühungen wurde das Potential der Brennstoffzelle besonders in großen stationären Systemen, in dezentralen Kleinkraftwerken (auch Blockheizkraftwerke BHKW) und der Energieerzeugung zur Transportation oder in Stromaggregaten (engl. *auxiliary power units* APUs) genutzt [2]. Die wichtigsten Typen der Brennstoffzelle gelistet von hohen zu niedrigen Betriebstemperaturen sind heutzutage die Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), die Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), die Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC), die Alkaline Fuel Cell (AFC), die Proton Exchange Fuel Cell (PEMFC) und die Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) [3]. Die PEMFC Technologie ist für die Automobilindustrie besonders vielversprechend, diese ist jedoch im Moment mit hohen Kosten verbunden. Bei niedrigen Betriebstemperaturen wird insbesondere bei der PEMFC ein Katalysator wie Platin zwingend notwendig. Dabei ist zu beachten, dass auch in den nächsten zehn Jahren keine Preisreduktion von Platin zu erwarten ist [4]. Deshalb und wegen der fehlenden Infrastruktur der Wasserstofftankstellen wird für die PEMFC-Technologie ein Durchbruch in der Automobilindustrie sehr schwierig sein. Trotzdem gibt es bereits einige Bemühungen von großen Autofirmen, welche die PEMFC-Technologie bis zur Serienreife entwickeln. Wesentlich hoffnungsvoller sind die Aussichten bei Anwendung der SOFC-Technologie in stationären Systemen, die sich durch ihre hohe, gesamte Energieeffizienz wie auch durch hohe Zuverlässigkeit und vollkommene Stromnetzunabhängigkeit der Versorgung auszeichnen. Ein weiterer Vorteil der SOFC ist die vielfältige Brennstoffverwendung, da sowohl Wasserstoff als auch Methan -

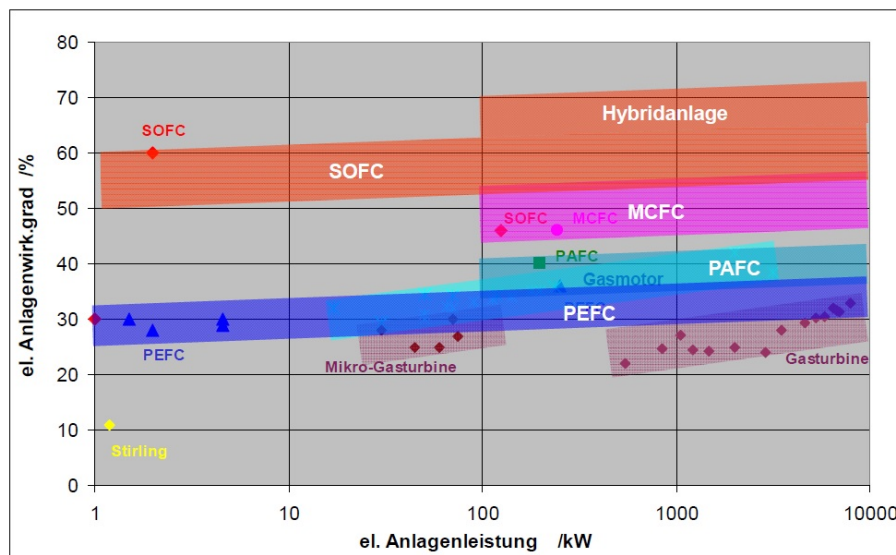


Abbildung 1.1: Elektrischer Wirkungsgrad in Relation zur elektrischen Anlagengröße von SOFC-Anlagen im Vergleich zu anderen Anlagen wie zum Beispiel Polymere Electrolyt Fuel Cells (PEFCs), Phosphoric acid fuel cell (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cells (MCFCs) oder Gasturbinen [6]

der Hauptbestandteil von Erdgas - und Kohlenmonoxid oxidiert werden können. Die hohe gesamte Systemeffizienz resultiert aus der direkten Stromerzeugung der Brennstoffzelle, aber auch aus der Möglichkeit die Abwärme der Zellen zur Stromproduktion zu nutzen. Zusätzlich kann die überschüssig produzierte Wärme als Fernwärme genutzt werden. Siehe dazu auch Abbildung 1.1, die den elektrischen Wirkungsgrad unterschiedlicher Energiesysteme miteinander vergleicht. Hierbei schneiden die Hybridanlagen, die eine SOFC Brennstoffzelle mit anschließender Dampfturbine verwenden, am besten ab. Dazu gibt es eine Reihe an unterschiedlicher Konzepte. Die höchste Effizienz versprechen Systeme bestehend aus SOFCs mit anschließendem Triple-Combined-Cycle [5].

Der größte Konkurrent für das Anwendungsfeld der stationären Systeme ist die Gasturbine mit Triple-Combined-Cycle, die bereits einen gesamten Wirkungsgrad von etwas über 60 % besitzt. Diese Obergrenze gilt es mit SOFC Systemen zu überbieten und dabei sollten die Kosten für Investition und Wartung nicht höher als 3000 *US\$/kW* sein, was ungefähr die Kosten eines Gasturbinensystems sind [2]. Im Vergleich dazu sind die Kosten pro kW von einem System gebaut von Siemens Westinghouse Power Co. noch enorm hoch, nämlich bei 100.000 *US\$/kW*. In Zukunft wird sehr viel Entwicklungsarbeit in die Herstellung preisgünstiger Stack- und Balancing-of-Plant-Technologie gesteckt. Große Hoffnung wird in die kundenindividuelle Massenproduk-

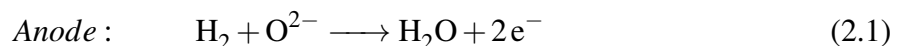
tion des planaren Zelldesigns gesetzt, womit Kundenwünsche erfüllt werden, aber auch die Vorteile wie Kostenreduktion durch Skaliereffekte eintreten [7]. Dieses Konzept beinhaltet die Entwicklung eines 3 – 10 kW SOFC-Kernsystems, das massenproduziert und zu unterschiedlichsten Gesamtsystemgrößen in stationäre oder mobile Systeme kombiniert werden kann. Dies wurde vom US Department of Energy's Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) in [8] vorgeschlagen. Dennoch gilt es noch immer einige Hindernisse zu überwinden, um die SOFC-Systeme marktfähig zu machen. Die größte Herausforderungen sind ein langlebiges Dichtungsmaterial zu finden und eine preisgünstige, oxidationsresistente Legierung für die Interconnects zu entwickeln. Auch die Zuverlässigkeit des SOFC-Gesamtsystems ist noch nicht in einem marktfähigen Ausmaß vorhanden, sodass es noch einiges an Entwicklungsarbeit zu tun gibt.

Kapitel 2

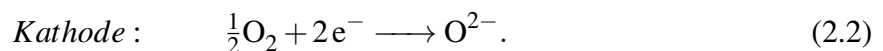
Die Festelektrolytbrennstoffzelle

2.1 Die ideale Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

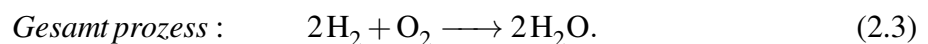
Die ideale, reversible SOFC ist ein Model für die Beschreibung der chemischen Vorgänge, die keine ohmschen Verluste mit einbezieht und die Produkte der chemischen Reaktion ungemischt aus dem System entlässt. Die Gase werden als ideal betrachtet. Da die Produkte der Reaktion ungemischt das System verlassen, was nicht der Realität entspricht, wird das Model als reversibel bezeichnet. Dies ist nur ein erstes Model um die chemischen Vorgänge der Brennstoffzelle zu verstehen. Bei Verwendung von Wasserstoff H_2 läuft folgender Reaktionsprozess auf der Anode ab



und folgender Prozess läuft auf der Kathode ab



Der Gesamtreaktionsprozess ist die Summe beider Teilprozesse, im Detail:



In Abbildung 2.1 kann der schematische Aufbau nachverfolgt werden. Es sind die kathodenseitigen und anodenseitigen Gasflüsse (durch Pfeile angezeigt), der Elektronenfluß e^- und die Sauerstoffionenleitung O^{2-} eingezeichnet. Die Kathode besteht meist aus Materialien wie *Lanthanum strontium manganite* (LSM) und *Lanthanum strontium cobalt ferrite* (LSCF) . Der Elektrolyt besteht aus Yttrium Y stabilisiertes Zirconiumoxid ZrO_2 auch YSZ genannt. Hier-

2.1. DIE IDEALE SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC)

zu wird eine Zusammensetzung zwischen 8 bis 10 mol% von Y_2O_3 in ZrO_2 als Stabilisierung verwendet. Dieses Material ist eine feste, nicht-poröse Keramik, die bei Temperaturen zwischen $800^\circ C - 1000^\circ C$ Sauerstoffionen-leitend ist. Die Anode besteht aus einem Nickel-Cermet Ni/YSC Material [9]. Mehr Information zu den verwendeten Materialien ist aus dem Kapitel 3 zu entnehmen.

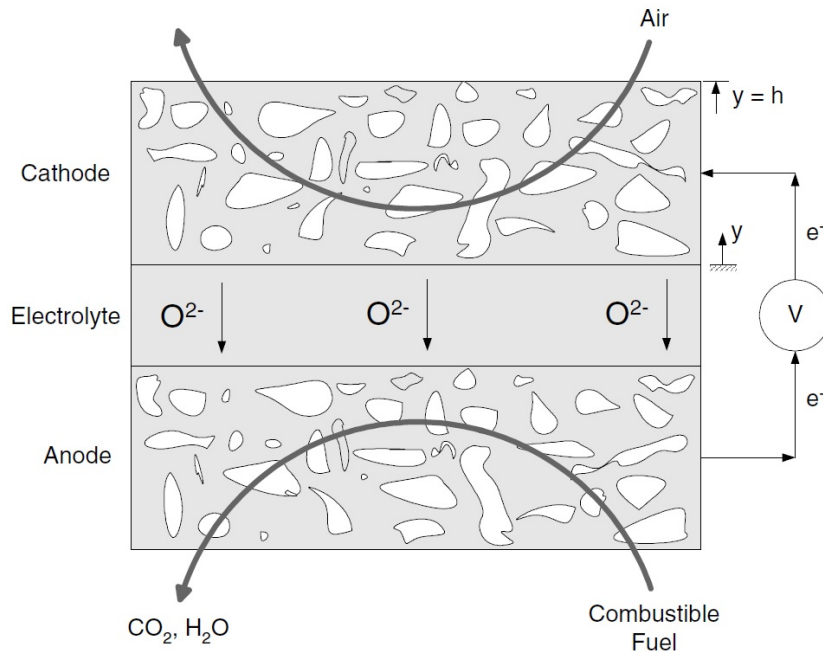


Abbildung 2.1: Schematisches Diagramm zur Darstellung der kathodenseitigen und anodenseitigen Gasflüsse (durch Pfeile angezeigt), des Elektronenflusses e^- und der Sauerstoffionenleitung O^{2-} [10]

Bei diesem Vorgang wird eine gewisse Gibbs-Enthalpie $\sum n_i G_i$ in Form von chemischen Produkten zugeführt und eine gewisse Gibbs-Enthalpie $\sum n_j G_j$ in Form von Edukten abgeführt. Durch die chemische Reaktion entsteht, wie es der 1. Hauptsatz der Thermodynamik erklärt, Wärme Q wie auch Arbeit W , nämlich in Form einer elektromotorischen Energie. Die elektrische Energie wird dem System entzogen und soll in einem Stromkreis genutzt werden, während die Wärme als Verlustenergie in die Wirkungsgradbilanz einer Brennstoffzelle negativ miteinfließt, jedoch zur Heizung genutzt werden kann (siehe auch SOFC-Systeme in Kapitel 5). Die elektromotorische Energie kann anhand der Nernst-Spannung V_{Nernst} berechnet werden und es gilt laut [11]:

$$V_{Nernst} = \frac{-\Delta G^o}{n_{el} * F} - \frac{R * T * \ln(K)}{n_{el} * F}. \quad (2.4)$$

Die Änderung der Gibbs-Enthalpie ΔG^o ist bei den Standardtemperatur- und Druckbedingungen ($p_0 = 1013.25 \text{ hPa}$) einzusetzen. Bei Betrieb herrscht eine Temperatur von ungefähr 1000°C und ein Standardluftdruck $p_0 = 1013.25 \text{ hPa} = 1 \text{ bar}$, woraus sich für bei der Verwendung von Wasserstoff ein $\Delta G^o = -185.33 \text{ kJ/mol}$ ergibt [12]. Die Faraday-Konstante wird mit F , die allgemeine Gaskonstante wird mit R und die Anzahl der Elektronen pro Brenngasmolekül wird mit n_{el} bezeichnet. Die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion K ist das Verhältnis der Konzentrationen aller Produkte multipliziert zu den Edukten potenziert mit den jeweiligen stöchiometrischen Faktoren. Es gilt folgende Gleichung bei Verwendung der Partialdrücke p_i des jeweiligen Moleküls der chemischen Gleichung [2.6 - 2.9] mit stöchiometrischen Koeffizienten ν_i :

$$K = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad (2.5)$$

Der Gesamtdruck des Gases, der bei idealen Gasen gleich der Summe der Partialdrücke ist, entspricht in unserem Fall gleich dem Standardluftdruck p_0 . Bei Verwendung von Wasserstoff als Brenngas wird anodenseitig der Molenbruch $\chi_{\text{H}_2}^2 = \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0} \right)^2$ sowie $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{-2} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \right)^{-2}$ und kathodenseitig der Molenbruch $\chi_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}$ zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante miteinander multipliziert.

Neben Wasserstoff H_2 können jedoch auch andere Brenngase wie Methan CH_4 oder Kohlenmonoxid CO in einer SOFC oxidiert werden. Die chemischen Gleichungen dafür lauten:

Die kontrollierte Wasserstoffoxidation, die exotherm ist und eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -571 \text{ kJ/mol}$ besitzt [13]:



Die Dampfreformierung von Methan, die ebenso endotherm ist und eine Enthalpieänderung von $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ besitzt [13]:



Weiters zu nennen ist die partielle Oxidation von Methan, die endotherm ist und eine Enthal-

pieänderung von $\Delta H = 36 \text{ kJ/mol}$ besitzt [14]:



Die Wassergas-Shift-Reaktion, die exotherm ist und eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$ besitzt [13]:



Zuletzt gibt es noch die Partielle Oxidation von Kohlenmonoxid zu nennen, die exotherm ist und eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -394 \text{ kJ/mol}$ besitzt [13]:



Die Energiebilanz bei der Verwendung von Methan CH_4 ist sowohl bei Dampfreformierung als auch bei partieller Oxidation und weiterer Verbrennung der Produkte positiv und somit exotherm. Ziel ist es die Brenngase möglichst vollständig in der Brennstoffzelle zu verbrennen, so dass am Ende nur Kohlendioxid CO_2 und Wasserdampf H_2O ausgestoßen werden. Vor allem der Ausstoß von CO soll vermieden werden, da Kohlenmonoxid ein farb-, geruchs- und geschmackloses Gas ist, das schon in geringen Konzentrationen von 100 ppm als gesundheitsgefährdend eingestuft wird. Als maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration (MAK) gelten 30 ppm [15]. Es ergeben sich nun für die unbelasteten Zellen folgende, anhand von Gleichung 2.4 berechneten Nernst-Spannungen bei 1000°C und Standardluftdruck [12]:

$$V_{Nernst, \text{H}_2} = 0.960 \text{ V} \quad (2.11)$$

$$V_{Nernst, \text{CH}_4} = 1.031 \text{ V} \quad (2.12)$$

$$V_{Nernst, \text{CO}} = 0.896 \text{ V} \quad (2.13)$$

Diese Spannungen sind jedoch in der Realität nicht messbare Größen, da sie von einem idealen System, ungemischten Abgasen und keinen ohm'schen Verlusten ausgehen.

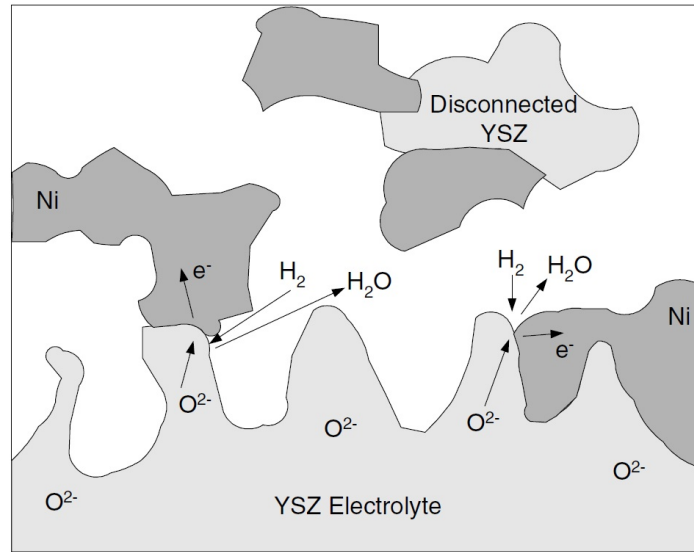


Abbildung 2.2: Schematisches Diagramm zur Darstellung der Elektrolyt-Anoden-Grenzfläche (TPB), die das Nickel-Cermet-Material Ni/YSZ von dem Elektrolytmaterial YSZ trennt [10]

2.2 Die reale Solid Oxide Fuel Cell

Untersucht man die Oxidation des Brenngases im Detail, so sind es vor allem Materialgrenzflächen - im speziellen Fall einer SOFC - die Elektrolyt-Anoden-Grenzfläche, die die Reaktion ermöglichen. Die Materialgrenzflächen insbesondere die Dreiphasengrenzfläche (TPB, triple phase boundary) ermöglicht ein Zusammentreffen von Wasserstoff H_2 mit dem Sauerstoffion O^{2-} und gleichzeitig auch die Abgabe von Elektronen e^- an das Anodenmaterial. In der Abbildung 2.2 wird die Dreiphasengrenzfläche schematisch dargestellt.

Die Dreiphasengrenzfläche ist nur eine dünne Schicht zwischen der Anoden- und der Elektrolytschicht, die ungefähr eine Dicke von $10 \mu m$ hat [16]. Aufwändigere Modelle der Festelektrolytbrennstoffzelle beziehen auch die ohm'schen Verluste η_{Ohm} wie auch die Konzentrations- und Aktivierungsverluste an Anode und Kathode mit ein. Somit ergibt sich für die Zellspannung V_{cell} laut [17] folgende Formel:

$$V_{cell} = V_{Nernst} - (\eta_{Ohm} + \eta_{conc,a} + \eta_{conc,c} + \eta_{act,a} + \eta_{act,c}) \quad (2.14)$$

Die Konzentrations- und die Aktivierungsverluste sind mit $\eta_{conc,a}$ an der Anode sowie mit $\eta_{conc,c}$ an der Kathode bzw. $\eta_{act,a}$ an der Anode sowie mit $\eta_{act,c}$ an der Kathode bezeichnet. Die Zellspannung hängt bei Verwendung von Wasserstoff im wesentlichen von den Partialdrücken

an der Dreiphasengrenzfläche des Wasserdampfs p_{H_2O} und des Wasserstoffs p_{H_2} anodenseitig sowie des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} kathodenseitig ab. Daraus ergibt sich aus Gleichung 2.14 die Nernst-Spannung in Abhängigkeit der Partialdrücke, der Leerlaufspannung V_{ocv} (engl. *open circuit conditions*) sowie der Temperatur T bei der die Brennstoffzelle betrieben wird.

$$V_{Nernst} = V_{ocv} - \frac{R * T}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} * p_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (2.15)$$

Die Spannungsverluste stehen im Zusammenhang mit den elektrochemischen Reaktionen an der Dreiphasengrenzfläche. Es gibt jedoch auch noch andere Ursachen wie zum Beispiel die Brennstoffzusammensetzung, das Elektroden/Kathodenmaterial, das Zelldesign. Diese sind beeinflusst von Temperatur, Druck und den Gasflussraten [17]. Da sowohl das Elektroden- als auch das Kathodenmaterial elektrisch sehr leitfähig sind, wird in vielen Modellen angenommen, dass sich die Zellenspannung örtlich auf der Zelle in x- oder y-Richtung nicht ändert [18]. In sehr realen Modellen ist die Temperaturverteilung wie auch die Stromdichteverteilung örtlich nicht konstant, nämlich $T(x, y)$ bzw. $j(x, y)$.

Die ohm'schen Verluste sind durch den elektrischen Widerstand insbesondere durch die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Elektrolyts, die Elektronenleitfähigkeit der Elektroden, die Leitfähigkeit der Stromkollektoren sowie durch den Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen Zellkomponenten verursacht. So kann der ohm'sche Verlust durch die Stromdichte i , die Fläche der Zelle A und den Gesamtwiderstand der Brennstoffzelle R ausgedrückt werden, nämlich als

$$\eta_{Ohm} = i * A * R_{Ohm} = i * ASR \quad (2.16)$$

Der Gesamtwiderstand der Zelle besteht hierbei aus den einzelnen Schichtwiderständen der Zelle plus den Kontaktwiderständen. Eine für den Vergleich neuer Zelltechnologien charakteristische Größe ist der flächenspezifische Widerstand ASR (*area specific resistance*), der folgendermaßen definiert wird:

$$ASR = A * R_{Ohm} \quad (2.17)$$

Die gebräuchlichste Einheit des ASR ist Ωcm^2 . Im Leerlauf gibt es keine Konzentrationsunterschiede zwischen Dreiphasengrenzfläche und dem Elektrodenmaterial. Bei Stromfluss durch die Zelle bauen sich jedoch Konzentrationsunterschiede auf, welche die Zellenspannung verringern. Diese treten vor allem bei großen Stromdichten auf. An der Dreiphasengrenzfläche herrscht hierbei eine niedrige Wasserstoffkonzentration anodenseitig und eine niedrige Sauerstoffkonzentration

tration kathodenseitig; im Gegenteil dazu ist die Wasserdampfkonzentration anodenseitig durch Reaktion 2.6 dort besonders hoch. Die Kathoden- und Anodenkonzentrationsverluste - $\eta_{conc,c}$ bzw. $\eta_{conc,a}$ - können laut [17] in folgender Form

$$\eta_{conc,c} = \frac{R * T}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2,air}}{p_{O_2,TPB}} \right) \quad (2.18)$$

$$\eta_{conc,a} = \frac{R * T}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O,TPB} * p_{H_2}}{p_{H_2O} * p_{H_2,TPB}} \right) \quad (2.19)$$

ausgedrückt werden. Durch die Konzentrationsunterschiede herrscht an der Dreiphasengrenzfläche ein anderer Partialdruck $p_{H_2O,TPB}$ bzw. $p_{H_2,TPB}$ als im restlichen Material.

Die Aktivierungsverluste treten vor allem wegen der Reaktionskinetik an den Elektroden auf. Bei niedrigen Stromdichten sind die Aktivierungsverluste im Vergleich zu den übrigen Verlusten besonders hoch. Dies kann zusammenfassend auch in Abbildung 2.3 abgelesen werden, in welcher die verminderte Zellspannung bei unterschiedlichen Stromdichten dargestellt ist. Zusätzlich sind auch Regime mit Pfeilen eingezeichnet, in denen einzelne Verluste vorherrschend sind. Bei geringen Stromdichten sind Polarisationsverluste besonders hoch. Die Steigung der Kurve in dieser Abbildung gibt außerdem direkt Rückschlüsse auf den ASR und somit über die Ohm'schen Verluste der Brennstoffzelle. Bei hohen Stromdichten sind die Konzentrationsverluste ausschlaggebend.

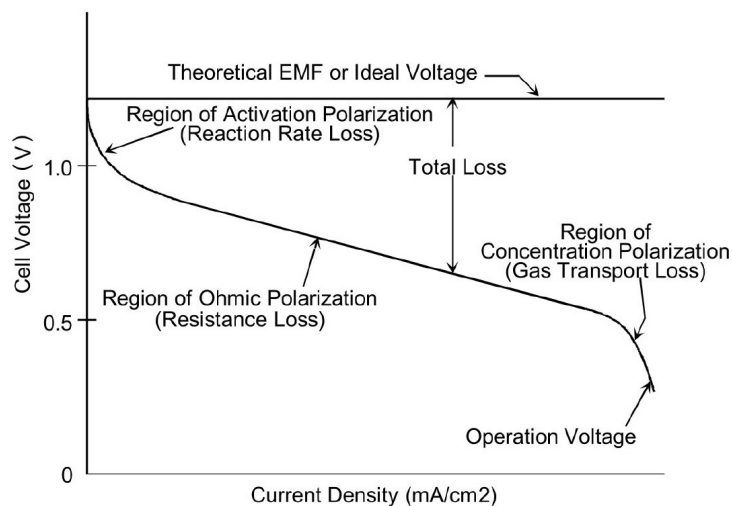


Abbildung 2.3: Diagramm der Zellenspannung in Abhängigkeit der Stromdichte mit den unterschiedlichen Verlustregimen eingezeichnet [19]

Kapitel 3

Materialien

Beim Aufbau einer SOFC-Zelle werden an die Materialien sehr hohe Ansprüche gestellt. Die Grundstruktur besteht aus einem dreischichtigen keramischen Verbund. Mehrschichtige oder Nanostrukturen gewinnen jedoch an Bedeutung, da sie eine deutlich höhere Effizienz aufweisen. Zunehmend werden auch neue Materialien getestet, um die Festigkeit der Zelle bei immer geringer werdenden Schichtdicken zu steigern, oder um einen besseren Katalysator bei immer schneller ablaufenden Reaktionen zu finden. Besonders die Schichtdicke des Elektrolyts wird verringert, da dieser die kleinste spezifische Leitfähigkeit aufweist und somit die größten ohm'schen Verluste verursacht. Die Abbildung 3.1 gibt einen Überblick zu Werkstofffragen, insbesondere zu den elektrischen und thermomechanischen Parametern, die zum Betrieb einer Brennstoffzelle benötigt werden.

Die Porosität der Kathode und der Anode ist als Grundvoraussetzung zu nennen, damit eine Gasdiffusion zur Elektrolytschicht gewährleistet ist. Brenngas (zum Beispiel: Wasserstoff) wie auch Sauerstoff müssen zuerst zur TPB gelangen, bevor eine chemische Reaktion stattfinden kann. Die Haftung zwischen den Schichten der Brennstoffzelle muss stark genug sein, damit bei mechanischer Spannung keine Delamination der Schichten auftritt. Mechanische Spannungen treten vor allem bei unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. *coefficient of thermal expansion* CTE) der einzelnen Schichten auf. Anode und Kathode sollen eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, um die Elektronen verlustarm abzutransportieren. Der Elektrolyt soll hingegen gasdicht, elektrisch nichtleitend und sehr gut Ionen-leitend sein, um ein Funktionieren der Brennstoffzelle sicher zu stellen. Derzeit sind vier unterschiedliche Zellde-signs realisiert, wie auch in Abbildung 3.2 zu sehen ist, nämlich kathodengestützte, elektrolyt-gestützte, anodengestützte und passiv gestützte Zellen (zum Beispiel: Metall-gestützte Zellen). Diese werden ins Englische übersetzt und mit CSC (engl. *cathode supported cell*), ESC (engl.

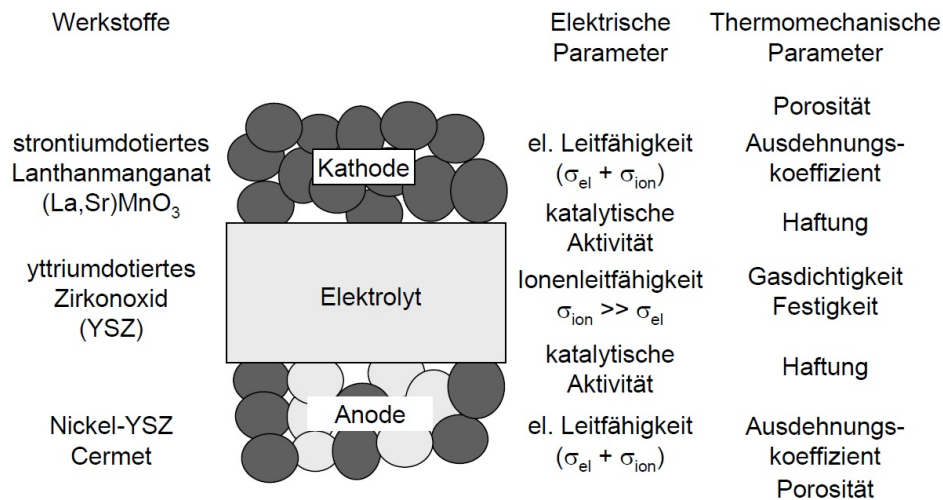


Abbildung 3.1: Werkstoffüberblick einer SOFC-Zelle dargestellt mit den einzelnen Schichten sowie den elektrischen und thermomechanischen Parametern [20]

electrolyte supported cell), ASC (engl. *anode supported cell*) bzw. mit MSC (engl. *metal supported cell*) abgekürzt. Es sind auch die ungefähren Schichtdicken der einzelnen Designs eingezeichnet. Die Brennstoffzellen können aufgrund ihrer mechanischen Stabilität nicht beliebig dünn gemacht werden. Sie benötigen eine Unterstützungsschicht (engl. *support*). Weiter Beispiele für Zellunterstützungen sind *Interconnect-supported* und durch poröses Substrat gestützte Zellen.

Die Vor- und Nachteile der einzelnen Zellbauarten sind in Tabelle 3.1 gegenübergestellt. Hervorzuheben sind ASC-Zellen, die wegen ihrer stark leitfähigen, dünnen Elektrolytschicht sehr zukunftsweisend für Betriebstemperaturen unter 800 °C sind. Die Nachteile sind die mögliche Anodenreoxidation und das Massentransportlimit durch die Dicke der Anodenschicht.

3.1 Anode

Das Anodenmaterial dient vor allem als Katalysematerial zur Oxidation des Brennstoffes. Es sollte stabil, elektronisch leitend und ausreichend porös sein um Gas von und zu der Anoden/Elektroden-Grenzfläche diffundieren zu lassen. Ebenso sollte der CTE nicht stark von der Elektrolytschicht abweichen, da sonst aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungen hohe innere mechanische Spannungen auftreten, die zur Delamination führen kann. Das Anodenmaterial sollte chemisch stabil im Bezug auf das Elektrolyt- und Interconnect-Material - jedoch vielfältig mit allen Brennstoffen und auch deren Unreinheiten insbesondere Schwefel verwendbar sein. Das

Features of single cell configurations

Cell configuration	Advantage
<i>Self-supporting</i>	
Electrolyte-supported	Relatively strong structural support from dense electrolyte Less susceptible to failure due to anode reoxidation (Ni/YSZ anode) and cathode reduction (LSM cathode)
Anode-supported	Highly conductive anode Lower operating temperature via use of thin electrolytes
Cathode-supported	No oxidation issues but potential cathode reduction Lower operating temperature via use of thin electrolyte
<hr/>	
Disadvantage	
Electrolyte-supported	Higher resistance due to low electrolyte conductivity Higher operating temperatures required to minimize electrolyte ohmic losses
Anode-supported	Potential anode reoxidation Mass transport limitation due to thick anodes
Cathode-supported	Lower conductivity Mass transport limitation due to thick cathodes

Tabelle 3.1: Vor- und Nachteile der Zellenbauarten ESC, ASC und CSC im Vergleich [22]

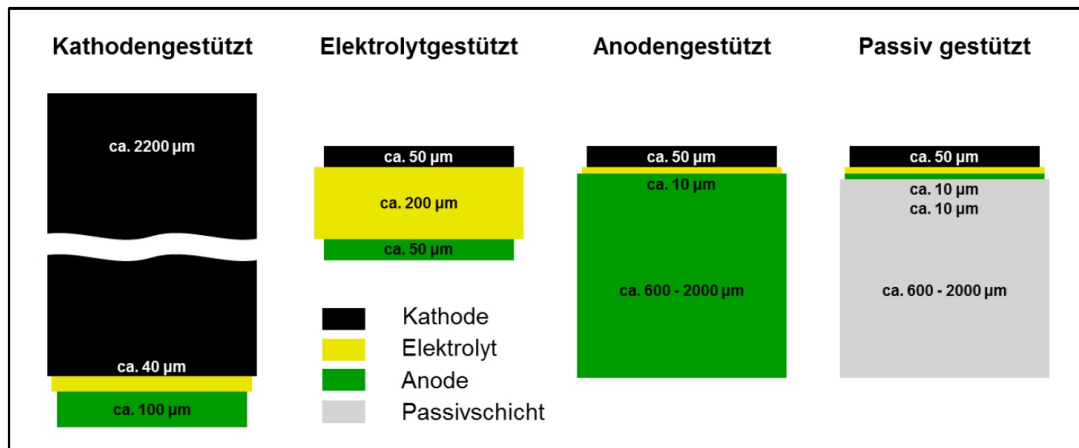


Abbildung 3.2: Zelldesigns im Vergleich [21]

am häufigsten verwendete Material, das diese Eigenschaften erfüllt, ist Ni-YSZ Cermet (engl. *Ceramic Metal*). Reines Nickel ist nicht verwendbar, da es einen zu großen CTE hat. Die Rolle des Nickels in Ni-YSZ Cermet ist zum einen die Katalyse der Wasserstoffreaktion und zum anderen die elektrische Stromabführung. Aber nicht nur die Wasserstoffreaktion wird erfolgreich katalysiert, sondern auch die Dampfreformierung von Methan ist auf einer Nickeloberfläche sehr aktiv. Typischerweise steht die Konzentration des Nickeloxids NiO zur YSZ-Konzentration im Verhältnis 50 *mass.%* zu 50 *mass.%*. Die Porösität des Ni-YSZ Cermets hat Werte in der Region zwischen 25 *vol.%* und 40 *vol.%* [23]. Sehr viel Zeit wurde auch in die Forschung von Oxid-basierten Anodenmaterialien investiert, weil erhofft wird, dass diese Materialien Ni-YSZ Cermet in einigen der obigen Eigenschaften übertreffen könnten.

Nickelanoden können auch die interne Reformierung von Methan katalysieren. Nicht gewünscht sind Kohlenstoffablagerungen, die im Betrieb einer Brennstoffzelle mit Methan ohne zusätzlichen Wasserdampf auftreten. Um dies zu verhindern, sollte die Reduktion von Methan immer mit einem großen Konzentrationsanteil an Wasserdampf einhergehen. So wurde in [24] bei einem Methan zu Wasserdampf Verhältnis CH_4/H_2O von weniger als 12 keine Kohlenstoffablagerungen entdeckt. Wird Methan direkt auf der Brennstoffzellenoberfläche oxidiert, spricht man auch von interner Reformierung. Eine weitere Möglichkeit wäre die katalytische Reformierung des Methans mittels partieller Oxidation (engl. *catalytic partial oxidation* CPOX) zu Wasserstoff und Kohlendioxid [25]. Der zusätzliche Wasserdampf transportiert die Kohlenstoffablagerungen von der Nickeloberfläche ab und stellt somit die katalytische Anodenaktivität wieder her. Andere fossile Brennstoffe insbesondere langkettigere Kohlenwasserstoffe neigen ebenfalls

zu einer starken Kohlenstoffablagerung. Deshalb ist ein Reformer für den Betrieb in einer SOFC notwendig. Dieser bricht die langkettigen Verbindungen auf und setzt den Wasserstoff mittels einer autothermen Reformierung frei [12]. Weiters verwendete Materialien sind Ni-ScSZ und Ni-CGO Cermet [26].

3.2 Kathode

Das Kathodenmaterial ist entscheidend, da die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff eine Reihe elementarer Reaktionen und den Transfer von mehreren Elektronen erfordert. Eine katalytische Aktivität des Materials ist erwünscht und dennoch sollte die chemische Stabilität des Kathodenmaterials hoch sein, sodass sich das Material langfristig nicht abnutzt. Nicht erwünscht sind jedoch Reaktionen des Kathodenmaterials mit anliegenden Interconnect- und Elektrolytmaterial. Die elektrische Leitfähigkeit sollte möglichst hoch sein um ein Abfließen der Elektronen zu erleichtern und somit die ohm'schen Verluste gering zu halten. Das Kathodenmaterial wird auf den Elektrolyten aufgetragen und sollte einen CTE besitzen, der ungefähr dem CTE des Elektrolyten gleicht. Mechanische Spannungen werden so auf ein Minimum reduziert. Ebenso wird an das Kathodematerial gefordert, dass es mechanisch stabil und zugleich porös mikrostrukturiert ist, um ein Diffundieren von gasförmigen Sauerstoff durch die Kathode zur Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche zu ermöglichen. Alle diese Einschränkungen limitieren die Anzahl an verwendbaren Materialien enorm [12].

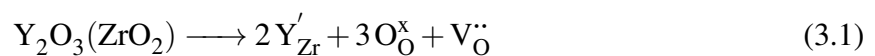
Ein häufig verwendetes Material ist *Ca*- oder *Sr*-dotiertes Lanthanum manganite $LaMnO_3$ - ein elektronisch leitfähiges Perowskit. Insbesondere *Sr*-dotiertes Lanthanum manganite mit der Abkürzung LSM wird aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften und der Kompatibilität mit YSZ industriell gerne verwendet. Die Dotierung kann die elektrische Leitfähigkeit wesentlich erhöhen, nämlich zu ungefähr 190 S/cm [27]. Im Vergleich dazu ist die Sauerstoffionenleitfähigkeit dieses Materials gering, nämlich in der Größenordnung von 10^{-7} S/m bei 800°C . Die katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion ist adäquat und die Übereinstimmung der CTEs ist gut. Für SOFCs, die im mittleren Temperaturregime (auch *intermediate temperature*, IT-SOFC genannt) betrieben werden, sind gemischte ionische und elektronische Leiter (MIEC, engl. *mixed ionic electronic conductor*) von großer Bedeutung. Diese sind Perowskite und man kann sich anhand der Elemente eine Vielzahl an möglichen Kombinationen vorstellen. Typischerweise bestehen sie aus *La* oder *Sr* und Übergangsmetallionen sowie *Co*, *Fe*, oder *Ni*, sodass Perowskite wie zum Beispiel $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$ entstehen - auch LSCF. Im Vergleich mit LSM sind diese Materialien wesentlich chemisch aktiver und besitzen höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit. Um

die Interdiffusion von LSM/LSCF in YSZ zu verhindern, wird meist eine Zwischenschicht von CeO_2 -basierten Materialien aufgetragen - zum Beispiel Gadolinium-dotiertes Ceriumoxid *CGO* [12].

3.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt in einer SOFC ist ein essenzieller Bauteil, der folgende Eigenschaften erfüllen sollte: (1) ausreichende Ionenleitfähigkeit, bei jedoch sehr niedriger Elektronenleitfähigkeit. Das ermöglicht den Sauerstoffionen O^{2-} die Elektrolytschicht zu durchqueren, den Elektronen jedoch nicht. Dies stellt eine getrennte Reaktion zum einen die Sauerstoffreduktion an der Kathode und zum anderen die Wasserstoffoxidation an der Anode sicher. Je höher die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten ist, umso geringer sind die ohm'sche Verluste der Zelle im Betrieb. (2) möglichst vollkommene Gasdichtheit, um ein direktes Zusammentreffen von Sauerstoff und Wasserstoff sowie in weiterer Folge eine unkontrollierte Knallgasreaktion zu vermeiden. (3) chemische Stabilität, da der Elektrolyt sowohl dem Brennstoff als auch der Luft bei Temperaturen bis zu $1000^\circ C$ ausgesetzt ist. Der Elektrolyt sollte auch katalytisch wirken und die Reaktion beschleunigen, darf sich dabei jedoch nicht auflösen [28].

Das häufigst genutzte Material, das diese Eigenschaften erfüllt, ist Yttrium stabilisiertes Zirconiumoxid ZrO_2 . Die meist benutzten Konzentrationen für die Dotierung von YSZ sind 3, 8 und $10\text{mol}\%$ Y_2O_3 in ZrO_2 auch 3YSZ, 8YSZ bzw. 10YSZ genannt. Sie werden vor allem bevorzugt, da sie leicht zu prozessieren sind und die höchste Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu anderen Materialien besitzen [19]. Die Dotierung von ZrO_2 führt zu Sauerstoffleerstellen im Zirconiumgitter. Es werden Zirconium(IV)-Ionen durch Yttrium(III)-Ionen ersetzt, so kann in Kröger-Vink Notation folgende Gleichung aufgestellt werden [3]:



Es fehlen nach dem Einbau zweier Yttriumionen genau zwei Bindungsarme, was dazu führt, dass eine zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle $V^{\bullet\bullet}_O$ im Gitter entsteht. Die Leerstelle kann nun von Sauerstoffionen O^{2-} aus der Umgebung bei ausreichend hoher Temperatur aufgefüllt werden, womit eine Sauerstoffionenleitung ermöglicht wird. Dennoch ist zu nennen, dass die Keramik dadurch keine Nettoladung bekommt. Durch die Dotierung wird die Sauerstoffionenleitfähigkeit σ_O stark erhöht und man bekommt somit:

$$\sigma_O = 2F * [V^{\bullet\bullet}_O] * u_{V^{\bullet\bullet}_O} \quad (3.2)$$

mit der Sauerstoffionenmobilität u_O , der molaren Konzentration der Sauerstoffleerstellen $[V_O]$ und der Faradaykonstante F . Hierbei ist zu nennen, dass die Sauerstoffionenmobilität u_O auch temperaturabhängig ist. Die hohen Betriebstemperaturen der SOFC sind vor allem durch die thermische Aktivierung der Sauerstoffionenmobilität hervorgerufen. Die Temperaturabhängigkeit folgt mit:

$$u_{V_O}(T) = u_{V_O}^0 * e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnet E_A die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Aktivierungsenergie kann sich durch Phasenumwandlung ändern und somit ein anderes Temperaturverhalten bedingen. Auch Fremdstoffe und Verunreinigungen, die während dem Herstellungsprozess eingebaut werden, können die Ionenleitfähigkeit in YSZ beeinflussen. Die Mikrostruktur - insbesondere die Korngrößenverteilung und die Poren, die vom Herstellungsprozess abhängen - ist entscheidend [20].

Weiters erforschte Materialien sind Gadolinium-dotiertes Ceriumoxid CeO_2 mit der Abkürzung CGO und andere Perowskitstrukturen wie $(La, Sr)(Mg, Ga)O_3$ (LSMG). CGO-Materialien sind große Hoffnungsträger für Brennstoffzellen, die bei niedrigen Temperaturen von ungefähr $600^\circ C$ betrieben werden können - untersucht in [29] und ausgenutzt von Ceres Power Inc. (UK). Besonders hervorzuheben ist die hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit von $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, die $0.025 \Omega^{-1}cm^{-1}$ bei $600^\circ C$ beträgt und im Vergleich dazu bei YSZ etwas kleiner als $0.005 \Omega^{-1}cm^{-1}$ ist. Die Perowskitstruktur LSMG besitzt ebenfalls eine vernünftige Sauerstoffionenleitfähigkeit. Sie ist sehr interessant, weil eine Vielzahl von wesentlich chemisch aktiveren Kathodenmaterialien an ihr aufgetragen werden können. Ein Nachteil dieser Perowskitstruktur ist jedoch die unsichere Preisfrage von Gallium in der Zukunft wie auch die mechanische und chemische Stabilität [28].

Elektrodenmaterialien werden häufig an der Sauerstoffionenleitfähigkeit gemessen. Bei niedrigen Temperaturen sinkt diese jedoch exponentiell ab, was auch in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Die gestrichelte Linie markiert den Grenzwert, der noch benötigten Ionenleitfähigkeit bei einer $15 \mu m$ dicken Elektrolytschicht. So ergibt sich für YSZ eine minimale Betriebstemperatur von ungefähr $700^\circ C$ und für CGO ein unteres Limit von $550^\circ C$. Jedes Material hat jedoch Vor- und Nachteile. So hat YSZ eine ausreichende Ionenleitfähigkeit und gute mechanische Eigenschaften bei Betriebstemperaturen. Es kommt jedoch zu ungewünschten Reaktionen mit Perowskitstrukturen, die Lanthanum enthalten, da eine hoch-ohmige Schicht bestehend aus $La_2Zr_2O_7$ gebildet wird [30].

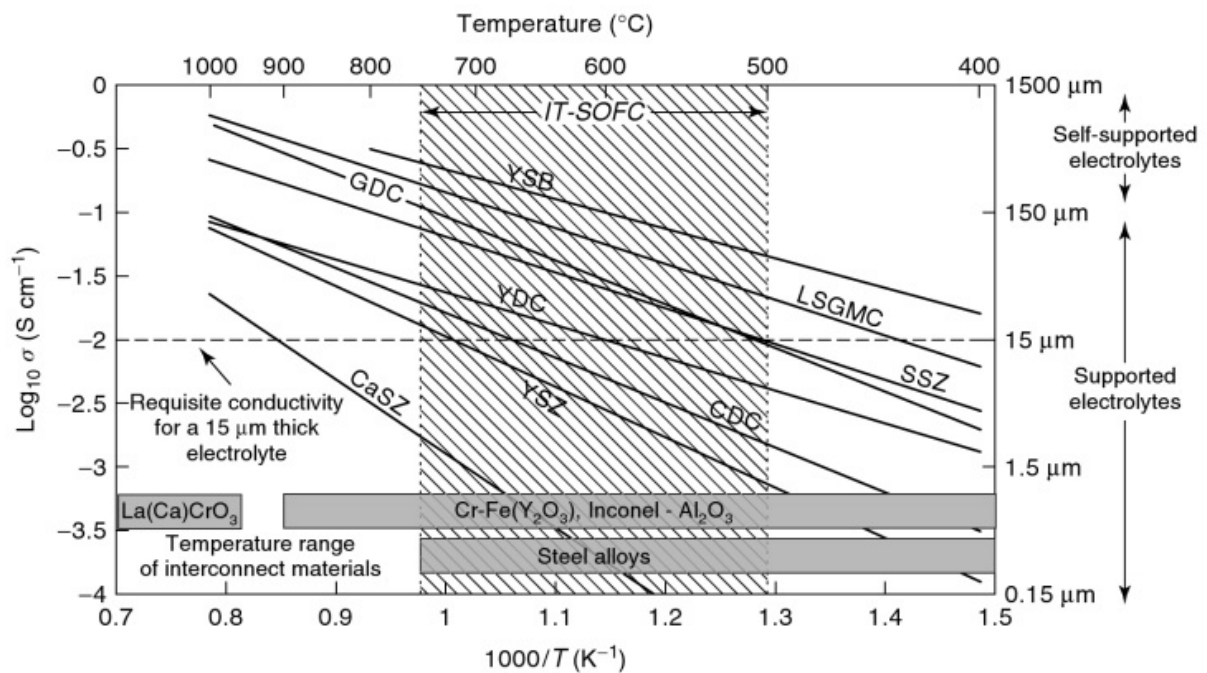


Abbildung 3.3: Unterschiedliche Elektrolytmaterialien werden anhand ihrer Sauerstoffionenleitfähigkeit σ verglichen. Der Temperaturbereich IT-SOFC (engl. *intermediate temperature solid oxide fuel cells*) ist eingezeichnet und wird als großer technologischer Fortschritt für die Zukunft gesehen. Die Materialien lauten: YSB ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$), LSGMC ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$; $x \approx 0.8$, $y \approx 0.8$, $z \approx 0.085$); CGO ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$); SSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$); YDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.96}$); CDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.8}$); YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$); CaSZ ($\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$) [31].

3.4 Interconnects

An Interconnect-Materialien werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollten folgende Eigenschaften haben:

- Hohe elektrische Leitfähigkeit, bei jedoch niedriger Sauerstoffionenleitfähigkeit
- Chemische Stabilität bei Brennstoff- und Luftkontakt
- Ein thermischer Ausdehnungskoeffizient (CTE), der mit den anderen Zellkomponenten abgeglichen ist.
- Hohe mechanische Festigkeit
- Hohe thermische Leitfähigkeit
- Chemische Stabilität im Kontakt mit anderen Zellkomponenten

Wenn nun auch an die Produktion gedacht wird, so ist eine einfache Herstellung des Interconnects sowie ein kostengünstiges Material wünschenswert [12]. Für Betriebstemperaturen bis zu 1000°C sind komplexe Oxidkeramiken mit Perowskitstruktur, die alle obigen Eigenschaften erfüllen - wie zum Beispiel Lanthanum cromite ($LaCrO_3$) - gefunden worden [32]. Besonders wegen der guten Übereinstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist dieses Material hervorzuheben. Es ist ein Löcherleiter (auch p-type Leiter genannt), dessen Leitfähigkeit mittels Dotierung von Elementen mit niedriger Valenz wie zum Beispiel Ca , Mg oder Sr auf Gitterplätzen von La^{3+} - oder Cr^{3+} -Plätzen erhöht werden kann [28]. Für Betriebstemperaturen unter 800°C sind besonders oxidationsfeste, metallische Materialien geeignet. Im Vergleich zu Lanthanum cromite Keramiken sind metallische Legierungen viel leichter verarbeitbar, erzeugen geringere Kosten sowohl beim Kauf des Rohmaterials als auch bei der Verarbeitung und besitzen höhere thermische sowie elektrische Leitfähigkeit. Insbesondere die chemische Stabilität bei oxidierender und reduzierender Umgebung muss gewährleistet sein. Edelmessing auf Eisenbasis sind ausgezeichnete Materialien für Interconnectoren. So ist auch Crofer 22 APU als Werkstoff für SOFC Interconnects speziell von der ThyssenKrupp Nirosta GmbH und dem Forschungszentrum Jülich entwickelt worden [33]. Insbesondere das Abdampfen von Cr wird durch eine Oxidationsschicht, die für Cr -Atome unpassierbar ist, verhindert, um einem massiven Abnehmen der elektrochemischen Leistung der SOFC entgegenzusteuern. Cr -Atome setzen sich an der Kathode fest, reagieren dort und hemmen die Reduktion von Sauerstoff [28].

3.5 Dichtmaterial (engl. *sealing*)

In einem SOFC Stack ist die Aufgabe des Dichtmaterials vor allem Luft wie auch Brenngas von der Umgebung abzudichten und eine Mischung von Luft mit dem Brenngas zu verhindern. Der stabile Betrieb sowie die Einsatzzeitdauer eines Stacks hängen sehr stark von der Zuverlässigkeit des Dichtmaterials ab. Neben der Langzeitstabilität werden auch noch Anforderungen wie thermochemische Stabilität bei Betriebstemperaturen, elektrische Isolation und Übereinstimmen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten CTEs erwartet. Eine Reihe von Dichtmaterialien wurde bereits entwickelt, darunter befinden sich feste, festhaftende Dichtmaterialien (Glaskeramiken und Hartlötmaterialien), fügsame Dichtmaterialien (viskose Gläser) und kompressive Dichtmaterialien (Kompositmaterial bestehend aus Schichtsilikaten, engl. *mica-based composites*). Eine große Anzahl an Gläsern und Glaskeramiken wurde entwickelt wie zu Beispiel Wasserglas (engl. *alkali silicate*), *alkaline earth silicate*, Borosilikatglas (engl. *borosilicate*), *aluminoborosilicate* etc. Gläser werden zwar sehr oft verwendet, bieten jedoch einen entscheidenden Nachteil, da sie unter der Glasübergangstemperatur sehr spröde sind und zu Rissbildung neigen. Ziel ist es eine Glaskomposition zu finden, die einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten passend zu den anderen Zellkomponenten hat. Zugleich muss jedoch das Benetzungsverhalten sowie die Viskosität bei der Betriebstemperatur zweckmäßig sein. Als vielversprechend haben sich hierbei Kompositionen aus Silikatglas entpuppt. Ein großer Vorteil von Gläsern, die Bariumoxid BaO enthalten ist, ist die Möglichkeit den CTE maßzuschneidern und somit an die übrigen Zellkomponenten anzupassen [28].

Kapitel 4

Zell- und Stackdesign

Im Zelldesign wird eine Unterscheidung nach der dicksten Schicht getroffen, welche die Zelle stützt und die mechanische Stabilität sicherstellt. Hierbei wurden in Abbildung 3.2 folgende Bauarten unterschieden:

- CSC: *Cathode Supported Cell* - Kathoden-gestützte Zelle
- ESC: *Electrolyt Supported Cell* - Elektrolyt-gestützte Zelle
- ASC: *Anode Supported Cell* - Anoden-gestützte Zelle
- MSC: *Metal Supported Cell* - Metall-gestützte Zelle (spezielle Form der passiv gestützten Zelle)

Ebenso können sich Zellen in der Größe und Form drastisch voneinander unterscheiden. In dieser Arbeit werden vor allem planare Zellen behandelt, da sie die geringeren ohm'schen Verluste und höheren volumetrischen Leistungsdichten erreichen [34]. Neben den planaren Zellen sind die tubularen Zellen zu nennen, die in unterschiedlichen Bauformen bereits realisiert wurden. Zu Beginn hatten die tubularen Zellen den Vorteil einfacher abdichtbar zu sein im Vergleich zu planaren Zellen, aber sie sind durch größere ohm'sche Verluste gekennzeichnet. Die Materialentwicklung in letzten Jahren hat vor allem die Abdichttechnik für Stacks bestehend aus planaren Zellen vorangetrieben, was den Grundstein für die heutige Stack-Technologie legte.

Im Stack wird folgende Schichtfolge - wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist - realisiert. Der Interconnect liegt auf dem anodische Kontaktnetz. Die weiteren Stackkomponenten sind Zelle, kathodischer Kontakt und der nächste Interconnect. An der Seite ist der Stack mittels Dichtmaterial von der Umgebung abgedichtet, womit Gasaustritt verhindert wird. Auch die hermetische

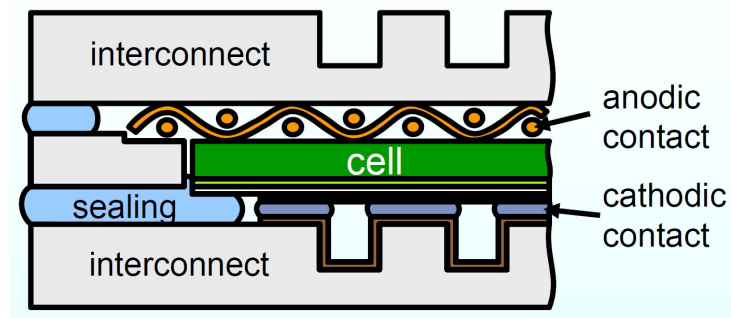


Abbildung 4.1: Schematisches Diagramm des Querschnitts einer Wiederholeinheit in einem SOFC-Stack in dem der Interconnect, das anodische Kontaktmaterial, das kathodische Kontaktmaterial, das Dichtmaterial und die Zelle hervorgehoben werden [34]

Abdichtung von Brenngas zu Luft ist sehr wichtig, da sonst eine unerwünschte Knallgasreaktion von Wasserstoff entfacht werden kann. Auch die Flowchannels der Luftzuführung sind sichtbar. Generell wird zwischen der unterschiedlichen Anordnung der Flowchannels von Luft- und Brenngaszuführung (auf der Unterseite bzw. der Oberseite der Zelle) differenziert. Folgende Anordnungen werden gebaut:

- *cross-flow* - Kreuzstrom Anordnung
- *counter-flow* - Gegenstrom Anordnung
- *co-flow* - Gleichstrom Anordnung

Insbesondere unterscheiden sich die genannten Anordnungen durch die entstehenden Temperaturgradienten auf der Brennstoffzelle.

Die Explosionsdarstellung eines Stacks in Abbildung 4.2 zeigt die Zusammensetzung eines Stacks mit den Interconnects, den Zellen und den Gasflüssen von Brennstoff und Oxidationsgas. Dieser Stack arbeitet bei einer *counter-flow* Anordnung der *Flowchannels*.

Die Abbildung 4.3 zeigt ein Foto einer Brennstoffzelle herausgelöst aus den darunterliegenden Interconnects. Die Bauart der Interconnects entspricht der oben beschriebenen Anordnung.

Die Abbildung 4.4 zeigt den gesamten Stack, der am Forschungszentrum Jülich entwickelt wurde und zum ersten Mal im Betrieb die 40000 h-Marke erreichte. Dies entspricht der Betriebszeit einer stationären Anlage von 5 Jahren. Der elektrische Wirkungsgrad des Stacks entsprach hierbei 64% [35].

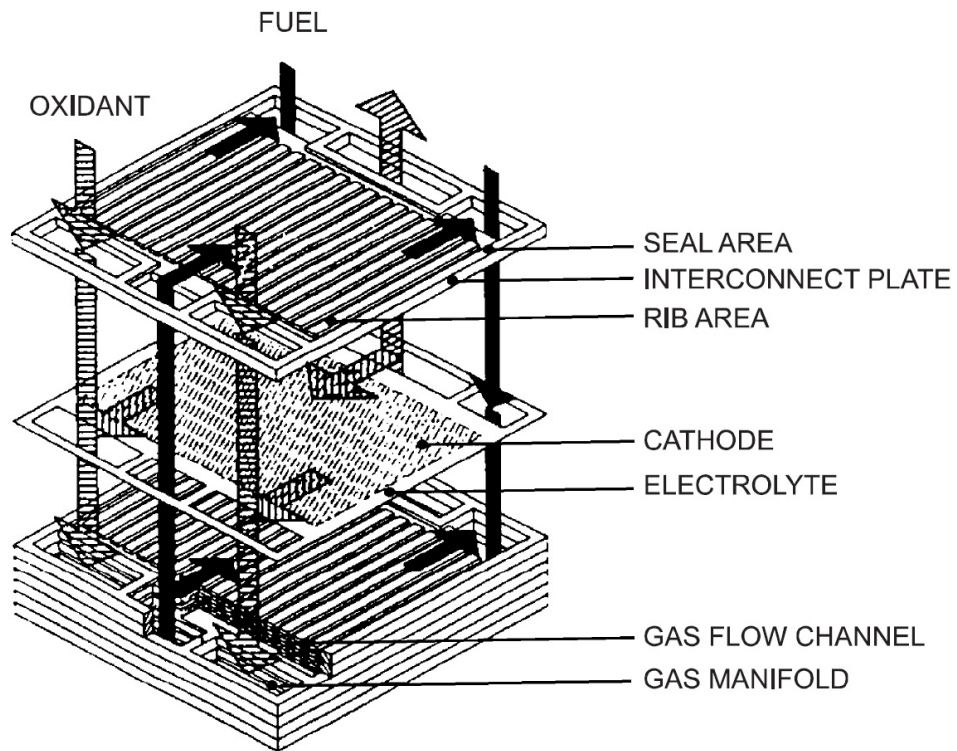


Abbildung 4.2: Explosionsdarstellung eines SOFC-Stacks mit den Interconnect-Platten, den Brennstoffzellen und den Zwischenplatten [22]

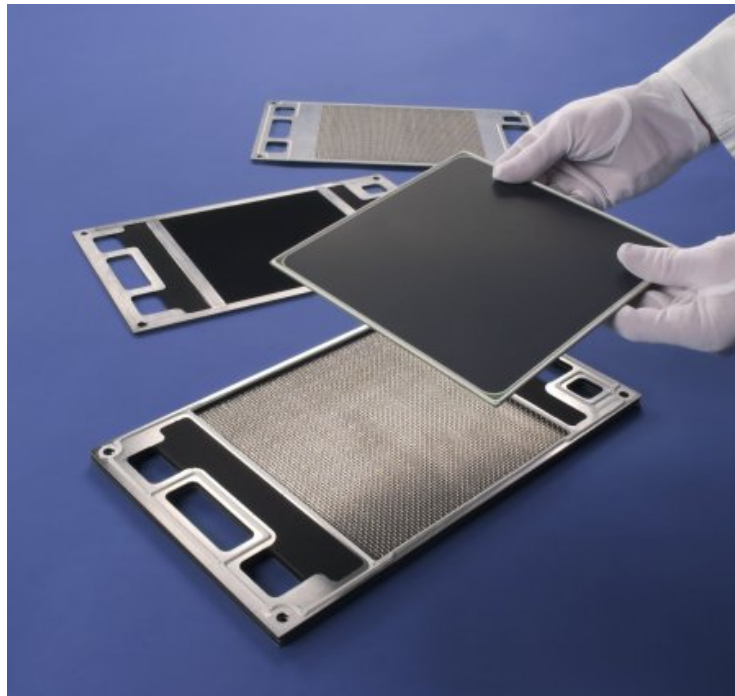


Abbildung 4.3: Foto einer aus dem Rahmen genommenen SOFC-Brennstoffzelle und den darunter liegenden Interconnects [35]



Abbildung 4.4: Foto eines SOFC-Stacks (Kugelschreiber als Größenvergleich), der eine Leistung von 5 kW erbringt [35]

Kapitel 5

SOFC Systeme

Für die Beschreibung und den Vergleich von SOFC Systemen sind vor allem die Wirkungsgrade (engl. *efficiencies*) von Bedeutung.

Wird nur die chemische Umsetzung eines Brennstoffes betrachtet, dann ist der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} ein Vergleichsmaß. Er ist das Verhältnis aus der Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie ΔG mit der Änderung der Reaktionsenthalpie ΔH und lautet:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (5.1)$$

Hierbei ist T die absolute Temperatur und ΔS die Entropieänderung der Gesamtreaktion. Es wird dabei von einem kompletten Brennstoffverbrauch ausgegangen. Dieser Wirkungsgrad geht nur von den thermodynamischen Größen aus. Sowohl ΔG als auch ΔH sind im Fall der Oxidation von Wasserstoff, Methan oder Kohlendioxid negative Größen, was eine exergone und exotherme Reaktion bedeutet.

Der elektrische Wirkungsgrad der Zelle stellt die Energie der Zellspannung U_{cell} in Relation zu der umgesetzten freien, Gibbs'schen Enthalpie ΔG . n ist die Zahl der umgesetzten Elektronen je Brennstoffmolekül und F ist die Faraday-Konstante, die gleich der Avogadro-Konstante multipliziert mit der Elementarladung e entspricht. Somit erhält man folgende Gleichung:

$$\eta_{el} = \frac{U_{cell}}{U_{Nernst}} = -\frac{nFU_{cell}}{\Delta G} \quad (5.2)$$

Die Nernst-Spannung ist mit U_{Nernst} bezeichnet und eine Abschätzung ergibt das oben stehende Ergebnis. Der genaue funktionelle Zusammenhang ist aus Gleichung 2.4 zu entnehmen. Der messbare Wirkungsgrad der gesamten SOFC-Zelle η_Z wird gerne wie folgt angegeben:

$$\eta_Z = \eta_{el} * \eta_{th} = \frac{P_z}{\dot{m} * \Delta H} \quad (5.3)$$

wobei P_z die gemessene Zelleistung wiedergibt und \dot{m} steht für den umgesetzten Molenstrom des Brennstoffes. Ebenso wichtig zur Charakterisierung von SOFC Systemen ist die Brennstoffnutzung β_f (engl. *fuel utilization*), die den verbrauchten Brennstoff mit dem verfügbaren Brennstoff in einem SOFC System vergleicht. Es gilt nach [11] folgendes:

$$\beta_f = \frac{\text{umgesetzte Energie des Brennstoffs pro Zeit}}{\text{verfügbare Energie des Brennstoffs pro Zeit}} = \frac{\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out}}{\dot{Q}_{in}} \quad (5.4)$$

Die zugeführte chemische Energie pro Zeit, die in dem Brennstoff steckt, wird mit \dot{Q}_{in} und die abgeführte chemische Energie pro Zeit wird mit \dot{Q}_{out} bezeichnet. Die umgesetzte chemische Leistung bildet die Differenz beider Größen. Sowohl die zugeführte als auch die abgeführte chemische Leistung können durch den Molenstrom $\dot{m}_{f,in}$ bzw. $\dot{m}_{f,out}$ mit $\dot{Q}_{in} = \dot{m}_{f,in} * \Delta H$ bzw. $\dot{Q}_{out} = \dot{m}_{f,out} * \Delta H$ ausgedrückt werden [11].

Die Reformereffizienz η_{ref} ist das Verhältnis aus der im Reformier hergestellten Enthalpiedifferenz ΔH , die anschließend in der Brennstoffzelle zur Verfügung steht, im Vergleich zur gesamten zugeführten Enthalpie in Form von Brennstoff ΔH_{fuel} :

$$\eta_{ref} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{fuel}} \quad (5.5)$$

Die elektrische Systemeffizienz η_{eLS} beinhaltet sämtliche Verluste des Wirkungsgrades, die aufgrund von zusätzlichen Verbrauchern anfallen wie zum Beispiel am Gebläse oder Verluste des Inverters bei Einspeisung in das öffentliche Stromnetz. Die gewonnene elektrische Leistung des Systems wird mit $P_{el} = \dot{m} * W_{el}$ errechnet, wobei W_{el} die gewonnene elektrische Energie pro Mol bezeichnet:

$$\eta_{eLS} = \frac{W_{el}}{nFU_{cell}} \quad (5.6)$$

Der totale elektrische Systemwirkungsgrad $\eta_{electrical}$ setzt alle der oben genannten elektrischen Wirkungsgrade zusammen und es folgt somit das Verhältnis aus produzierter elektrischer Energie zur umgesetzten chemischen Energie.

$$\eta_{electrical} = \eta_{th} * \eta_{el} * \beta_f * \eta_{ref} * \eta_{eLS} = \frac{\text{produzierte elektrische Energie}}{\text{umgesetzte chemische Energie}} \quad (5.7)$$

Zusätzlich zur elektrischen Energie wird auch die Abwärme genutzt und es folgt somit ein

thermischer Wirkungsgrad $\eta_{thermal}$ von

$$\eta_{thermal} = \frac{\text{verwendete Abwärme}}{\text{umgesetzte chemische Energie}} \quad (5.8)$$

Die totale Systemeffizienz ist weiters die Summe aus elektrischer und thermischer Systemeffizienz.

$$\eta_{tot} = \eta_{electrical} + \eta_{thermal} \quad (5.9)$$

SOFC Systeme zeichnen sich besonders durch eine hohe totale Systemeffizienz, die zwischen 85 – 90% liegt, aus [12]. Zur Nutzung der thermischen Energie ist ein vollautomatisches thermisches Management nötig. Beim Start-up wird im Nachbrenner Wärme durch direkt eingespritzten Brennstoff erzeugt, um den Reformer und den Wärmetauscher luftseitig aufzuheizen. Der aufgeheizte Luftstrom und Brenngasstrom sorgt nun für die nötige Betriebstemperatur im Brennstoffzellenstack. Bei Erreichen der Betriebstemperatur im Reformer kann dort die chemische Umsetzung des zugeführten Brennstoffs zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid erfolgen. Im Stack kann nun die elektrochemische Reaktion stattfinden und schließlich die elektrische Leistung in externen Verbrauchern genutzt werden. Die Anodengasrezirkulation erhöht die Brenngasnutzung indem das Brenngas mehrmals den Stack durchströmt. Der Wärmetauscher im Anodenrezirkulationsstrom heizt das Brenngas vor dem Eintritt in den Stack auf. Der Oxidationskatalysator sorgt für eine kontrollierte chemische Umsetzung des restlichen Brenngases und der Nachbrenner schließlich für eine 100%-ige Verbrennung des im System zugeführten Brennstoffes. Wie in der Abbildung zu sehen 5.1 wird als Brennstoff Erdgas (engl. *natural gas* NG) verwendet. Die Massflowcontroller steuern die Gasflüsse und regeln somit auch den thermischen Haushalt des Systems. Jeweils ein Gebläse luftseitig und brenngasseitig sorgt für das Ansaugen von atmosphärischer Luft zur Kathode bzw. für die Zirkulation des Brenngases auf der Anode. Siehe auch Abbildung 5.1, in der ein Flowchart des gesamten Systems abgebildet ist.

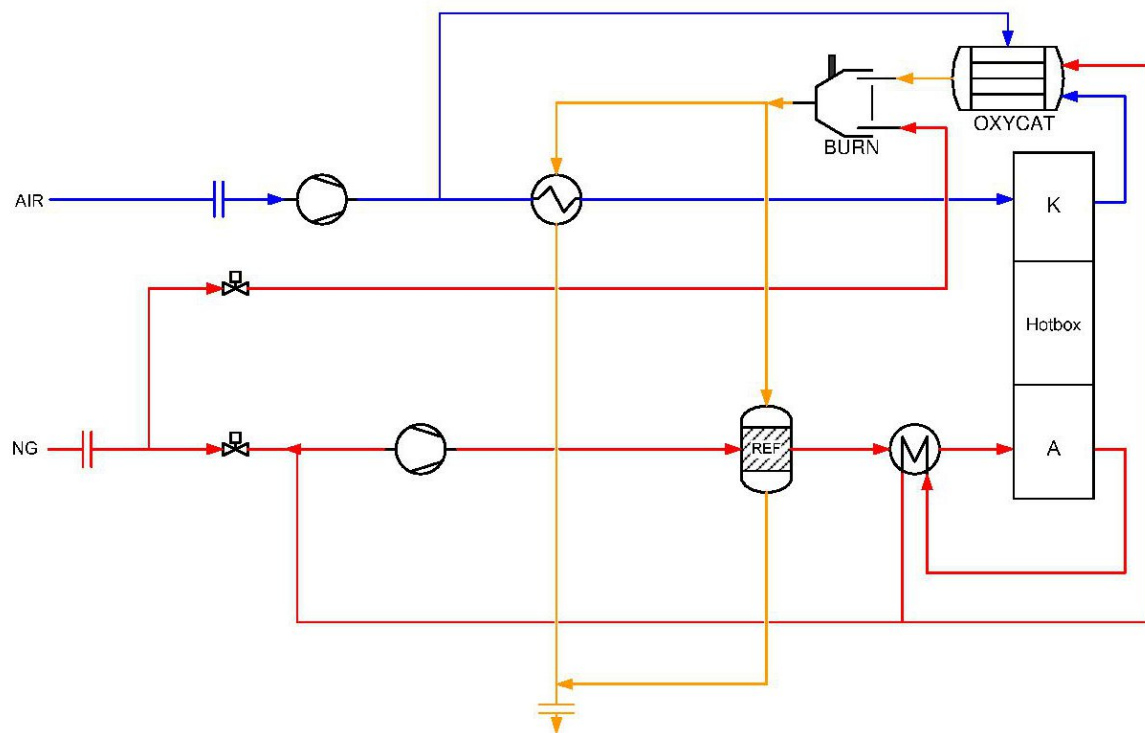


Abbildung 5.1: Flowchart eines stationären SOFC Systems mit Gebläse für Luft (AIR) und Erdgas (NG), Wärmetauschern, Nachbrenner (BURN), Oxidationskatalysator (OXYCAT) und SOFC Stack verpackt in einer Hotbox (beschriftet mit Anode und Kathode) [36].

Kapitel 6

SOFC Systemapplikationen

Die SOFC Systemapplikationen reichen von kleinen Systemen mit nur 10 W bei mini auxiliary power units (mini APUs) bis zu großen Kraftwerken mit bis zu 1 GW. Die Anwendungsfelder sind zum Beispiel: stationäre Systeme (combined heat and power units CHP-units für Einfamilienhäuser bis zu industriellen oder zentralen CHP-Anwendungen), transportierbare Systeme für Militäranwendungen und sämtliche Anwendungen von mobilen Stromaggregaten sowie auch Automobilanwendungen oder Verwendung von SOFC Systemen in Schiffen, Zügen und Yachten. Die besonderen Stärken von SOFC Systemen liegen neben der hohen totalen Systemeffizienz in folgenden Punkten [12]:

- **Zuverlässigkeit der Stromproduktion.** Besonders Serverfarmen von Firmen mit hohen Kosten von Start-up oder Shut-down der Computer brauchen sehr zuverlässige Stromquellen zum Betrieb. Diese Firmen sind zum Beispiel Email-Verteilerzentren, Kreditkartenfirmer, Banken, online-Softwarefirmen und viele mehr. Die Zuverlässigkeit von SOFC Systemen ist bei Betrachtung der Gasversorgungszuverlässigkeit mit Offline-Zeit von nur 30 Sekunden bis zu 5 Minuten pro Jahr einzustufen. Das Stromnetz besitzt im Vergleich dazu eine Zuverlässigkeit zwischen 99,9% – 99,99%, das bedeutet eine Offline-Zeit von 1-9 Stunden pro Jahr. Große Computerzentren verlangen jedoch eine Zuverlässigkeit von 99,9999999% – 99,99999999%, das ist eine Offline-Zeit von nur 3 – 30 ms pro Jahr. Diese Zuverlässigkeit kann mit SOFC-Systemen und zusätzlicher Gasspeicherung zur Versorgungssicherheit dieser erreicht werden.
- **Hohe Qualität des Stroms.** Das öffentliche Stromnetz kann Überträger von Störsignalen für elektrische Geräte sein, da es unkontrolliert Spannungsspitzen an den Verbraucher weiterleitet. Dies wird durch die Verwendung von SOFC Systeme verhindert, da die Span-

nungsversorgung durch moderne Inverter im System sehr stabil und hochqualitativ ist. In der Halbleiterindustrie insbesondere der Chip-herstellenden Industrie ist die hohe Stromqualität besonders wichtig.

- **Stromnetzunabhängigkeit.** Dies ist vor allem in Gegenden ohne Möglichkeit zur Anbindung an das Stromnetz wichtig. Hier ist eine stationäre, unabhängige Lösung die einzige Möglichkeit Strom zu gewinnen.

Erstaunlicherweise passen die Eigenschaften von SOFC-Systemen sehr gut zu den zukünftigen Vorstellungen einer nachhaltigen Energieversorgung. Neben den sehr schwankenden Energielieferanten wie Photovoltaik und Windkraft werden auch konstante Energielieferanten benötigt, die den Grundbedarf bei Nacht bzw. Windstille decken. Dennoch bleibt die unsicher Kostenfrage der SOFC Technologie im Vergleich zu anderen stromproduzierenden Technologien wie Gasturbine, Dampfturbine und kombinierte Systeme. Vor allem die *Start-up* Zeit ist eine Nachteil des SOFC Systems. Ein Vorteil ist der geringe Ausstoß von Stickoxiden NO_x im Abgas im Vergleich zu Verbrennungsanlagen, der typischerweise erst ab einer Prozesstemperatur von 1000°C beginnt.

Die totale Effizienz von SOFC Systemen ist generell sehr hoch. Die elektrische Effizienz liegt zwischen 45 – 50% und die totale Effizienz, welche die elektrische und die thermische Effizienz miteinbezieht, wird mit 85 – 90% geschätzt [12]. Besonders sinnvoll sind hierbei die Umwandlung der hochwertigen chemischen Energie in elektrische Energie, die sehr vielfältig verwendet werden kann, und die Nutzung der Abwärme. Diese Technologie unterscheidet sich zu den bisherigen Kraftwerkstechnologien vor allem durch die dezentrale Standorte und kleinkraftwerksartigen Charakter. Es gibt bereits einige Demonstrationsanlagen, die einen langzeitstabilen Betrieb der SOFC Brennstoffzellensysteme beweisen, dennoch lässt der Marktdurchbruch aufgrund der höheren Investitionskosten noch auf sich warten. Beispiele für Demonstrationsanlagen sind bei AVL List GmbH zu finden. Kommerzielle Anlagen werden zum Beispiel von Bloom Energy Corporation, einer der wichtigsten Hersteller von SOFC Systemen aus den Vereinigten Staaten, hergestellt. Die erste Demonstrationsanlage wurde von Siemens Westinghouse Power Corporation im Jahre 1995 mit bereits 16000 h Betriebszeit gebaut.

Kapitel 7

Anforderungen und Beschreibung des Messapparats

Die Messungen sollen an SOFC-Einzelzellen bei realitätsnahen Bedingungen durchgeführt werden. Diese sollen Grundlage für das in weiterer Folge simulierte Stackmodell, das auch die Berechnung der Elektrochemie und des Wärmemanagements beinhaltet, sein. In Zukunft soll eine Simulation der thermomechanischen Belastung des gesamten Stacks durchgeführt werden. Die elektrische Kontaktierung der SOFC-Zellen soll so gleichmäßig wie möglich sein. Insbesondere Materialien wie Nickel anodenseitig und Platin kathodenseitig sind aufgrund ihrer chemischen Verträglichkeit mit dem Anoden- bzw. Kathodenmaterial vorzuschlagen. Die Dicke der Drähte der Stromabnehmer muss ausreichend sein; sie ist ungefähr 2 mm , um den fast einen Ampere starken Strom abzuführen. Die Kontaktierung zur Spannungsmessung kann mit einem sehr dünnen Drahtnetz erfolgen, das nur 0.5 mm dick ist, da zur Spannungsmessung einer elektrischen Vierpunktmessung nur sehr wenig Strom benötigt wird. Die Kontaktierung der Zelloberfläche erfolgt mit Netzen sowohl anodenseitig als auch kathodenseitig aus den oben genannten Materialien mit einer Dicke von 0.4 mm und einer Maschenweite von 0.5 mm für das grobe Netz bzw. 0.08 mm für das feine Netz. Die Zelle hat Abmessungen von $120 \times 120\text{ mm}^2$ mit 4 segmentierten aktiven Flächen (kathodenseitig), die etwa eine Größe von $40 \times 40\text{ mm}^2$ haben. Diese vier Zellflächen sollen unabhängig voneinander gemessen werden können, sodass die Anodenseite geerdet und die Kathodenseite viermal unabhängig voneinander kontaktiert wird. Die elektrische Vierpunktmessung erfolgt mit einem E-Last Modul N3302A von Agilent. Die Messung soll unter Vollast-, Teillast- und Open-circuit-Bedingung durchgeführt werden.

Das Brenngas besteht aus Wasserstoff, Stickstoff und Wasserdampf. In Summe werden 20 Nl/h an Brenngas für eine $40 \times 40\text{ mm}^2$ Brennstoffzelle im Einzeltest benötigt. Ein Norm-

liter Nl ist die Gasmenge von einem Liter bei Standardbedingungen, nämlich Standardluftdruck und Standardtemperatur. Die Zusammensetzung ist 40 vol.% H_2 , 55 vol.% N_2 und 5 vol.% H_2O . Diese Zusammensetzung wird auch in [37] für Langzeittests empfohlen, in welchen die gemessene Spannung an der SOFC über lange Zeit konstant geblieben ist. Die Flüsse werden in Normliter pro Stunde an den Massflowcontrollern eingestellt und berechnen sich nach obigen Prozentangaben sich zu 8 Nl/h , 11 Nl/h bzw. 1 Nl/h . Kathodenseitig wird gefilterte Luft alternativ auch reiner Sauerstoff verwendet. Die Gasflüsse im Messapparat sollen gleichmäßig über die Zelloberfläche an Anode wie auch Kathode verteilt sein. Alternativ soll statt Wasserstoff auch Methan als Brenngas verwendet werden.

Insbesondere ist auf eine möglichst gute Abdichtung des Brenngasstromes der Zellen zu achten. Dies wird mittels einer Schicht aus Glaslot der Firma *Schott Electronic Packaging GmbH* zwischen der Anodenseite und der Oberfläche des Messapparates erreicht, die eine Dicke von 0.2 mm besitzt. Das Glaslot wird in flüssiger Form aufgetragen und wird bei einer Aufheizprozedur mit bis zu 850°C kristallisiert. Die Glasübergangstemperatur dieses Materials befindet sich bei 614°C [38].

Die Temperatur im Messgehäuse soll von 550°C – 850°C mittels am Boden angebrachten Heizelemente veränderbar sein, sodass sehr rasch eine elektrische Charakterisierung der Brennstoffzelle in diesem Temperaturbereich stattfinden kann.

Weiters ist geplant die Kinetik der internen Reformierung bei Methan zu untersuchen. Dazu ist es nötig, Gasproben vom Inlet wie auch vom Outlet und idealerweise an 3 Stellen entlang der Flusslinie direkt von der Oberfläche der Brennstoffzelle zu entnehmen. An diesen Stellen soll dann Gas entnommen werden und im Gaschromatographen auf die Zusammensetzung analysiert werden. Diese Untersuchungen geben einen tieferen Einblick in das Ablaufen der chemischen Reaktion von Methan an der Anodenoberfläche, auch interne Reformierung genannt, liefern.

7.1 CAD-Model

Das CAD-Model wurde in PTC Creo[®] angefertigt und zeigt die Hauptkomponenten des geplanten Messaufbaus. Diese sind die Keramikkomponenten aus Al_2O_3 , nämlich der Hauptrahmen mit Kathodengaszuführung, der Fügerrahmen und vier Stempel mit Flowchannelprägung. Die weitere Komponenten sind zwei Netze (eines aus Ni anodenseitig und eines aus Pt kathodenseitig), der Boden aus hochtemperaturfesten, für die SOFC-Brennstoffzelle ungiftigen Stahl, dem Keramikboden mit den vier Heizelementen, den Dichtungen zwischen den Komponenten und natürlich die Brennstoffzelle. Die folgende Abbildung 7.1 zeigt den Messaufbau von der Übersicht mit

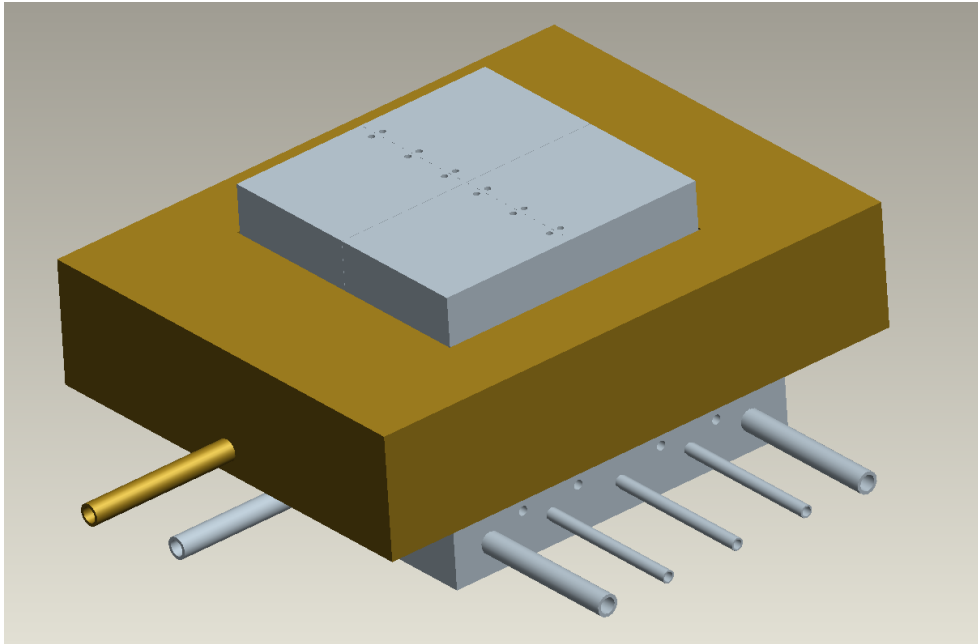


Abbildung 7.1: CAD-Zeichnung des Messapparates von der Obersicht. Sämtliche Komponenten oberhalb der Brennstoffzelle sind aus Al_2O_3 -Keramik; alle Komponenten unterhalb sind aus temperaturfesten Stahl (Crofer 22 APU). Die Gaszu- und Gasabführungen sind vorne sichtbar und seitlich befinden sich die fünf Gasentnahmestellen, die mit den Gaschromatographen verbunden werden.

den Gaszu- und den Gasabführungen (oberhalb) sowie den 5 Gasentnahmestellen (seitlich).

Die nächste Abbildung 7.2 zeigt den Messaufbau von der Untersicht. Die grün eingezeichnete Ebene ist die Dichtung und trennt die Brennstoffzelle von dem Stahlboden. Die Einkoppelung der Heizleistung erfolgt an den rot markierten Flächen. Diese Flächen zeigen auch die Größe der Heizelemente im Vergleich zu dem Messaufbau.

Die Detailansicht ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Die SOFC-Brennstoffzelle liegt hierbei genau zwischen den beiden braunen Schichten, welche die Netze an der Anode und der Kathode schematisch darstellen sollen. Der Schnitt erfolgte entlang der Symmetrieebene $y = 0$ und geht direkt durch die Anodengasabführung, die im unteren Teil des Bildes zu sehen ist.

7.2 Materialauswahl und Auslegung

Die Konstruktion befindet sich in einem Ofen bei einer Temperatur von 600°C , der eine Heizleistung von 15 kW besitzt und isoliert zur Umgebung ist. Die Stempel, der Hauptrahmen und der Fügerahmen sollen aus Aluminiumoxid-/ Al_2O_3 -Keramik gefertigt werden. Das Keramik-

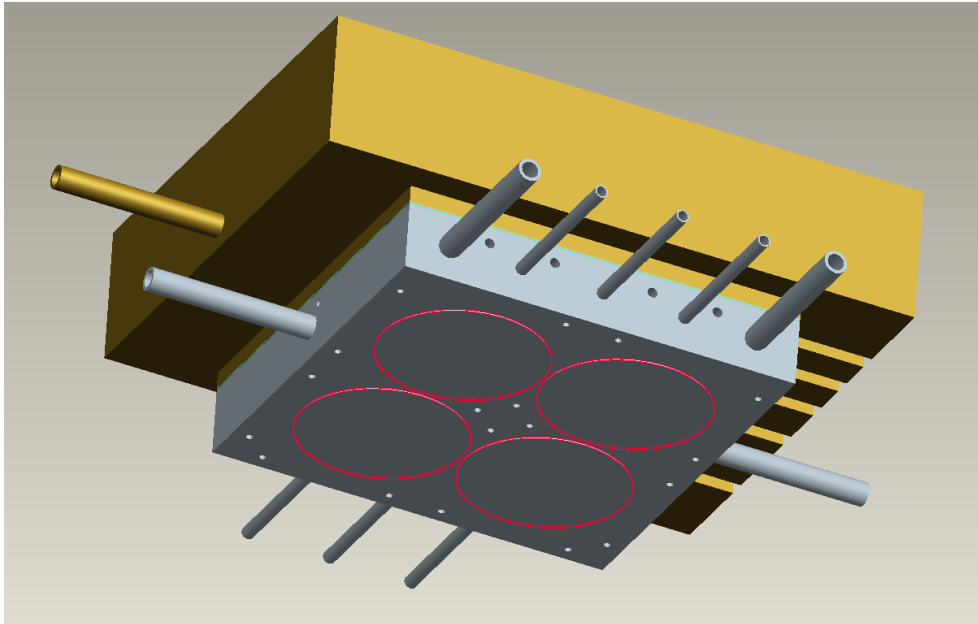


Abbildung 7.2: CAD-Zeichnung des Messapparates von der Untersicht. Die Brennstoffzelle ist direkt oberhalb der Dichtung, die als grüne dünne Schicht gekennzeichnet ist. Des weiteren sind die Flächen, die zur Einkopplung der Heizelemente genutzt werden, rot eingezeichnet.

material soll leicht bearbeitbar und insbesondere bei reduzierender Atmosphäre chemisch nicht reaktiv sein. Besonders bei sehr komplizierten Strukturen eignet sich die Keramik Macor[®], eine Mischung aus mehreren Keramiken wie SiO , Al_2O_3 und weiteren Keramiken, da sie sehr gut bearbeitbar ist. Eine Keramik aus Siliziumnitrid SiN bietet vor allem Verträglichkeit gegen thermische Schocks. Zusätzlich bietet sich auch die Eigenschaft einer schwachen thermischen Leitfähigkeit der Keramik an, um die Wärme besser im Messgehäuse zu halten. Weiters ist das Material Alsint[®] zu nennen, das zu 99.7% aus Al_2O_3 und sonst aus MgO und SiO_2 besteht, das im Paper [39] des Forschungszentrums Jülich als SOFC-verträgliche Keramik genannt wurde.

Der Boden soll aus Chrom-Nickel-Stahl gefertigt werden. Dies hat vor allem den Vorteil einer hohen thermischen Leitfähigkeit, damit die Wärme von den Heizelementen, die sich unter dem Boden befinden, optimal eingekoppelt werden kann. Darunter wird sich ein zweiter Boden aus Keramik befinden, um die Heizelemente zu halten, und um über den Boden nicht zu viel Wärme zu verlieren. Die Heizelemente der Firma Micropyretics Heaters International, Inc. (MHI) sind außerdem nicht elektrisch isoliert. Deshalb sollte nach oben zum Metallgehäuse Abstand gelassen werden, da es sonst zu einem Kurzschluss durch eine Überbrückung am Metallgehäuse kommen kann. Um den Abstand zum Metallgehäuse einzuhalten und einen Kurzschluss zu verhindern, ist es möglich ein Quarzglas, das zwischen Metallboden und Keramikboden ge-

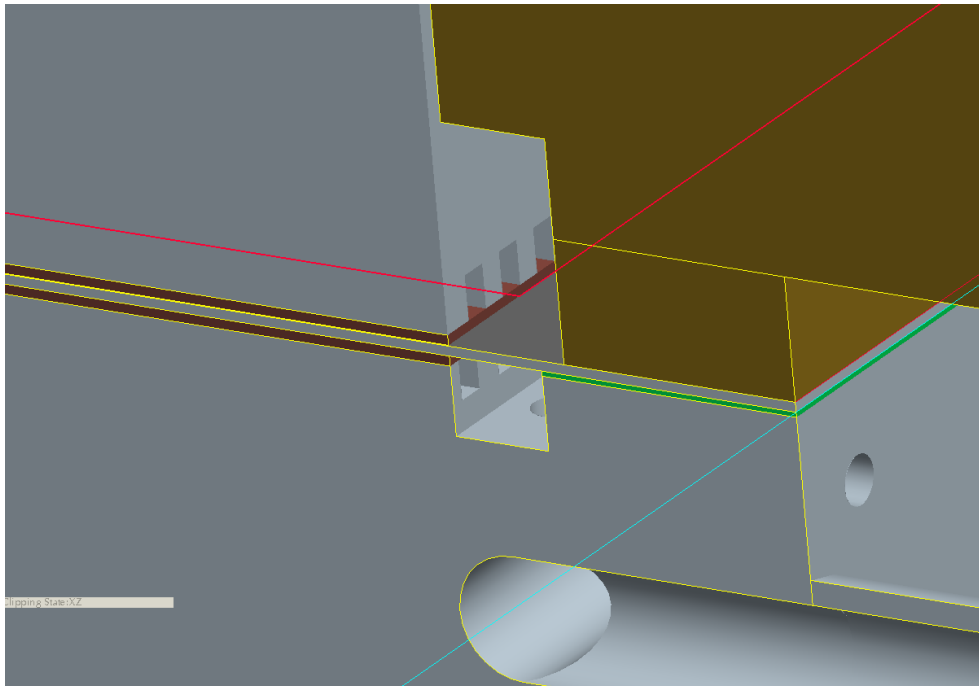


Abbildung 7.3: CAD-Zeichnung des Messapparates im Detail. Die Brennstoffzelle befindet sich direkt über der Dichtung (grün eingezeichnet) zwischen den Keramikteilen oberhalb und dem Stahlboden unterhalb. Ebenso sind die Flowchannels an der Anode wie auch an der Kathode und die Anodengasabführung zu sehen.

legt wird, passend zu fertigen. Der Chrom-Nickel-Stahl darf jedoch nicht zu einer Schädigung der Brennstoffzelle führen, die vor allem bei *Cr*- oder *S*-Vergiftung auftritt. Deshalb werden spezielle Stähle verwendet, die eine Oxidschicht bilden und somit das Abdampfen von Chrom verhindern. Dazu gehört zum Beispiel auch Crofer[®] 22 APU [40]. Crofer[®] 22 APU zeichnet sich auch durch einen niedrigeren Kontaktwiderstand aufgrund einer leitenden Oxidschicht auf der Oberfläche aus. In den Boden sind mehrere Löcher gebohrt um die Temperatur an diesen Stellen mittels K-Typ Thermoelemente auslesen zu können.

Die Wärmekapazität, die Dichte und die thermische Leitfähigkeit von hochtemperaturfesten Stahl wie auch von der technischen Keramik wurden aus [40] bzw. aus [41] für die Simulation entnommen.

Zur Abdichtung der Zellen kann anodenseitig Glaslot und kathodenseitig Goldfolie oder gar keine Dichtung verwendet werden. Sind die Keramikbauteile sehr plan geschliffen und ist die Zelle komplett bis zu den Rändern mit Elektrolyt beschichtet, dann kann auf eine zusätzliche Dichtmasse verzichtet werden. Zum einen da die Dichtung zwischen zwei plan geschliffenen Keramikteilen ausreichend ist, zum anderen da eine völlige Abdichtung kathodenseitig nicht essenziell ist.

Die Belastung der Zellen erfolgt anhand der Erfahrungswerte des vorhandenen Messapparats. In diesem sind $50 \times 50 \text{ mm}^2$ Zellen ($40 \times 40 \text{ mm}^2$ aktive Fläche) mit 8 kg belastet worden, was einer mechanischer Spannung von 0.03 N/mm^2 auf aktive Fläche wie auch Dichtfläche entspricht. Im vorhanden Messapparat wurde die gesamte Zelle mit einem Stempel belastet. Dies soll im neuen Messapparat nicht mehr so sein. Der Belastungswert wurde verwendet, um auf die Mindestbelastung, die sich aus dem Gewicht des Keramikrahmens plus dem etwaigen zusätzlichen Gewicht ergibt, zu schließen. Das Gesamtgewicht des Rahmens ist 2.5 kg . Deshalb werden weitere 13.5 kg auf der Dichtfläche zur ausreichenden Belastung benötigt. Dies ist jedoch aufgrund von Erfahrungswerten zu viel, deshalb wird das Gewicht der Dichtfläche halbiert. Das Gewicht der Stempel alleine reicht noch nicht aus, um die notwendige Belastung zur Kontaktierung aufzubringen. Deshalb werden die Stempel noch jeweils zusätzlich mit 7.5 kg an temperaturfesten Gewichten beschwert. Die minimale Belastung wurde anhand der Quelle [39] für eine aktive Fläche von $40 \times 40 \text{ mm}^2$ zu 3.2 kg berechnet. Dies entspricht einer mechanischen Spannung von 20000 Pa , was umgerechnet gleich 0.02 N/mm^2 ergibt.

Die Kontaktierung der Brennstoffzelle erfolgt auf der Kathodenseite entweder durch Platin oder Gold und auf der Anodenseite durch Nickel. Zunächst sorgt ein Netz mit kleiner Maschenweite für eine gleichmäßige flächige Stromabnahme, ein zusätzliches grobes Netz zur Stromweiterleitung und drei an das Netz angeschweißte Drähte führen den Strom schließlich aus dem

Messgehäuse. Der Metallboden wie auch die Anodenfläche ist geerdet und die vier segmentierten Kathodenflächen werden unabhängig voneinander kontaktiert. Die Auslegung der stromabführenden Drähte erfolgt anhand der Formel

$$\frac{\Delta R}{\Delta l} = \frac{\rho}{A} \quad (7.1)$$

zur Berechnung des elektrischen Widerstands ΔR pro Länge des Drahtes Δl . Der spezifische Widerstand des Drahtes ρ wird bei einer Temperatur von 800°C nachgeschlagen. Dieser ist für Platin gleich $\rho_{Pt} = 0.42 \text{ } \Omega\text{mm}^2/\text{m}$, für Gold $\rho_{Gold} = 0.089 \text{ } \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ und für Nickel $\rho_{Ni} = 0.43 \text{ } \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ [42]. Daraus folgt für den Widerstand pro Längeneinheit bei einem Draht mit 4 mm Durchmesser

$$\left(\frac{\Delta R}{\Delta l}\right)_{Pt} = 0.033 \text{ } \Omega/\text{m} \quad \left(\frac{\Delta R}{\Delta l}\right)_{Gold} = 0.007 \text{ } \Omega/\text{m} \quad \left(\frac{\Delta R}{\Delta l}\right)_{Ni} = 0.034 \text{ } \Omega/\text{m} \quad (7.2)$$

Intakte Brennstoffzellen besitzen üblicherweise einen *Area Specific Resistance ASR* von $10 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ [43], daraus folgt ein Widerstand von $0.63 \text{ m}\Omega$ bei einer aktiven Fläche von $40 \times 40 \text{ mm}^2$. Im Vergleich dazu hat 10 cm Draht aus Nickel oder Platin ungefähr einen Widerstand von $3 \text{ m}\Omega$ bei einer Temperatur von 800°C . Mittels einer Vierpunktmessung werden jedoch Leitungswiderstände der stromzuführenden und stromabführenden Drähte bis zu den Vierpunktkontakten eliminiert. Dennoch ist es wichtig die Vierpunktkontakte der Spannungsmessung möglichst nahe an die Zelloberfläche zu bringen.

Die Gleichmäßigkeit der Gasverteilung und die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzelle wird in der Simulation in Kapitel 9 überprüft. Ebenso wird besonderes Augenmerk auf die zeitliche Entwicklung des Aufheizprozesses gelegt.

Als Heizelemente wurden spiralförmige Plattenheizelemente MC-GAXP-130 der Firma Micropyretics Heaters International, Inc. (MHI) ausgesucht. Diese sind bis zu einer Temperatur von 1400°C beständig und erreichen eine Heizleistung von 750 W . Deren Abmessungen sind aus der Abbildung 7.4 zu entnehmen. Geliefert werden die Heizelemente auf einer Keramikplatte mit Anschlussstangen der Länge $H = 2.25''$.

Aus diesen Daten lässt sich eine maximale Heizleistung $\dot{Q}_{Heizung}$ pro Fläche $A_{Heizung}$ (bei Abstrahlung nach oben und unten zu jeweils 50% und einem Wirkungsgrad der Einkopplung ins Material von 95%) zu

$$\frac{\dot{Q}_{Heizung}}{A_{Heizung}} = 175000 \text{ W}/\text{m}^2 \quad (7.3)$$

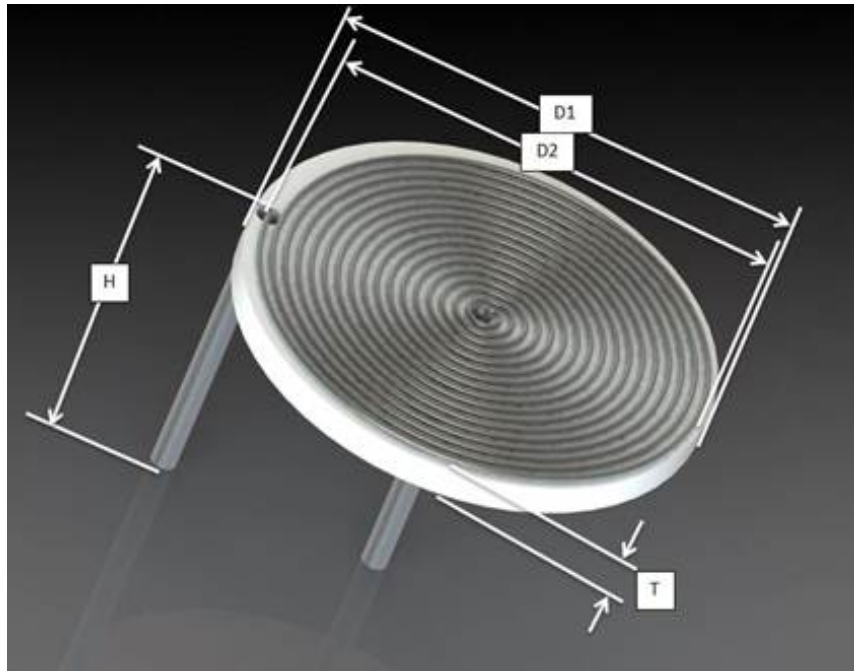


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Heizplatten MC-GAXP-130 mit den Abmessungen: $D1 = 2.1''$, $D2 = 2.0''$, $H = 2.25''$, $T = 0.25''$. [44]

berechnen.

Kapitel 8

Grundlagen der Computational Fluid Dynamics CFD

8.1 Erhaltungsgrößen

Die folgenden Erhaltungsgrößen sind in allen Fluidströmungen gültig und stellen fundamentale physikalische Gesetze dar. Diese lauten Massenerhaltung, Impulserhaltung in allen Koordinatenrichtungen und Energieerhaltung. Es gilt die Massenerhaltung:

$$\boxed{\text{Änderungsrate der Masse in einem Fluidelement}} = \boxed{\text{Nettorate des Massenflusses in das Fluidelement}}$$

Genauso gilt in Formelschreibweise:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (8.1)$$

Analog dazu gilt für die Impulserhaltung und die Energieerhaltung mit u , v und w , den Geschwindigkeiten in x -, y - und z - Koordinate und der Dichte ρ :

$$\boxed{\text{Änderungsrate des Impulses in einem Fluidelement}} = \boxed{\text{Summe der angreifenden Kräfte an dem Fluidelement}}$$

für die x -Koordinate

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \frac{\partial(-p + \tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + S_{M_x} \quad (8.2)$$

für die y-Koordinate

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial(-p + \tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + S_{M_y} \quad (8.3)$$

für die z-Koordinate

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial(-p + \tau_{zz})}{\partial z} + S_{M_z} \quad (8.4)$$

Hierbei bezeichnet τ den Spannungstensor der Viskosität, p den Druck und S_M die Kräfte, die auf das gesamte Fluidelement angreifen wie zum Beispiel die Schwerkraft oder andere Kräfte. Beide Seiten der oben genannten Gleichung sind in Einheiten von N/m^3 gerechnet, deshalb sind angreifende Kräfte in jeder Zelle auf das Zellvolumen zu normieren. Das totale Differential, das die Änderungsrate zeitlich als auch örtlich miteinbezieht, da auch der Ort des Fluidelements eine Funktion der Zeit $x(t)$ ist, wird mit $\frac{D}{Dt}$ bezeichnet. Wegen der Energieerhaltung gilt:

Änderungsrate der Energie in einem Fluidelement	=	Nettorate des Wärmetransports in das Fluidelement
	+	Nettorate der Kraft verrichtet an dem Fluidelement

$$\rho \frac{DE}{Dt} = \text{div}(k * \text{grad}(T)) - \text{div}(p\mathbf{u}) + \left[\frac{\partial(u\tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial(u\tau_{yx})}{\partial y} + \frac{\partial(u\tau_{zx})}{\partial z} + \frac{\partial(u\tau_{xy})}{\partial x} + \frac{\partial(u\tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial(u\tau_{zy})}{\partial z} + \frac{\partial(u\tau_{xz})}{\partial x} + \frac{\partial(u\tau_{yz})}{\partial y} + \frac{\partial(u\tau_{zz})}{\partial z} \right] + S_E \quad (8.5)$$

Hierbei steht k für die Wärmeleitfähigkeit, T für die absolute Temperatur und S_E für zusätzliche Energiequellen pro Einheitsvolumen pro Zeiteinheit. Die Energie E wurde durch die Formel $E = i + 1/2(u^2 + v^2 + w^2)$ ausgedrückt, wobei i die innere Energie pro Einheitsmasse ist [45].

Die Bewegung des Fluids ist nun durch 5 partielle Differentialgleichungen beschrieben. Unter den thermodynamischen Variablen befindet sich auch ρ , p , i und T . Die Zustandsgleichungen stellen nun die Verbindung zwischen den Variablen her. Werden zum Beispiel ρ und T als Zustandsvariablen definiert, dann gilt für den Druck p und die innere Energie i folgendes:

$$p = p(\rho, T) \quad \text{und} \quad i = i(\rho, T) \quad (8.6)$$

Für das ideale Gas folgt das allgemeine Gasgesetz und der bekannte Zusammenhang der inneren Energie mit der Wärmekapazität C_V :

$$p = \rho * R * T \quad \text{und} \quad i = C_V * T \quad (8.7)$$

Die allgemeine Gaskonstante R ist in den passenden Einheiten zu wählen. In kompressiblen Medien gibt es eine Verbindung zwischen der Energieerhaltungs- und der Massenerhaltungs- oder Impulserhaltungsgleichung. In diesen Medien ändert sich die Dichte lokal aufgrund von Temperatur- oder Druckänderungen. In inkompressiblen Medien gibt es keine örtliche Dichteänderung, deshalb gibt es auch keine Verbindung zwischen der Energiegleichung und anderen Erhaltungsgleichungen. Die Energiegleichung muss somit nicht zwingend benutzt werden, um das Vektorfeld des Flusses zu errechnen. Um zusätzlichen Informationen zu Temperaturgradienten mittels einer 'Heat Transfer'-Analyse zu erhalten, ist jedoch die Lösung der Energiegleichung unerlässlich.

In einem Newton'schen Fluid sind die viskosen Spannungen τ proportional zu den Dehnungsraten ε . Hierbei ist sowohl die ('erste') dynamische Viskosität μ , die im Bezug zu linearen Deformationen steht, als auch die 'zweite' Viskosität λ , die sich auf die Deformationen des Volumens bezieht, berücksichtigt. Die 'zweite' Viskosität ist bei Flüssigkeiten generell sehr klein und bei Gasen wird als Approximation gerne $\lambda = -2/3\mu$ genommen [46]. So ergeben sich für die viskosen Spannungen die folgenden Zusammenhänge mit den Geschwindigkeiten u , v und w :

$$\begin{aligned} \tau_{xx} &= 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} + \lambda \operatorname{div}(\mathbf{u}) & \tau_{yy} &= 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} + \lambda \operatorname{div}(\mathbf{u}) & \tau_{zz} &= 2\mu \frac{\partial w}{\partial z} + \lambda \operatorname{div}(\mathbf{u}) \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} &= \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \tau_{xz} = \tau_{zx} &= \mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) & \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (8.8)$$

Werden die viskosen Spannungen in die Impulsgleichungen 8.2 - 8.4 eingesetzt, erhält man die **Navier-Stokes-Gleichungen**. Diese lauten in der kürzesten Schreibweise, die für die Entwicklung einer finiten Volumen Methode am handlichsten ist, folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
\rho \frac{Du}{Dt} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \operatorname{div}(\mu * \operatorname{grad}(u)) + S'_{M_x} \\
\rho \frac{Dv}{Dt} &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \operatorname{div}(\mu * \operatorname{grad}(v)) + S'_{M_y} \\
\rho \frac{Dw}{Dt} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \operatorname{div}(\mu * \operatorname{grad}(w)) + S'_{M_z}
\end{aligned} \tag{8.9}$$

Hierbei sind in den Quelltermen S'_M auch vernachlässigbare, viskose Terme zusammengefasst. Bei einem kompressiblen Fluid/Gas gibt es nun 7 Gleichungen mit 7 Unbekannten, was bedeutet, dass dieses Gleichungssystem geschlossen und somit lösbar ist. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass genügend Rand- und Anfangsbedingungen vorgegeben sind [45].

Diese Gleichungen sind jedoch nur für laminaren Fluss in dieser Form anwendbar. Hierbei werden Flüsse vor allem nach ihrer Reynoldszahl unterschieden, die ein relatives Verhältnis zwischen den Trägheitskräften und den viskosen Kräften, die an jedem Fluidelement herrschen, herstellt. Ist die Reynoldszahl unterhalb einer gewissen kritischen Grenze Re_{krit} , dann ist der Fluss laminar. Übersteigt die Reynoldszahl diese Grenze dann spricht man von turbulenten Strömungen. Bei Rohrströmungen wird die kritische Reynoldszahl gerne mit $Re_{krit} \approx 2300$ abgeschätzt [47]. Die dimensionslose Reynoldszahl wird folgendermaßen abgeschätzt

$$Re = \frac{\rho * V * D}{\mu} \tag{8.10}$$

mit der charakteristischen Strömungsgeschwindigkeit V und der charakteristischen Länge D des Problems. Alle oben genannten Grundgleichungen werden in dimensionslose Gleichungen umgewandelt, dadurch entstehen dimensionslose Größen wie die Reynoldszahl und unzählige andere wie die Prandtl-Zahl und die Nusselt-Zahl. Sie drücken immer ein Verhältnis zwischen unterschiedlichen Kräften aus. Strömungsmechanische Probleme unterschiedlichster Größenordnung verhalten sich äquivalent, wenn die Reynoldszahl übereinstimmt.

8.2 Laminarer Fluss

Eine laminare Strömung zeichnet sich besonders durch die Eigenschaft aus, dass das Fluid in Schichten strömt, die sich nicht miteinander vermischen. Aussagekräftig für die Bewertung der Strömung ist die Reynoldszahl. Diese sollte unter einem kritischem Limit Re_{krit} liegen, um von laminarer Strömung ausgehen zu können. Alle erwähnten Erhaltungsgleichungen (siehe 8.1, 8.5

sowie 8.9) inklusive der Modellierung eines Newton'schen Fluids sind gültig.

8.3 Turbulenter Fluss

Viele der technischen Anwendungen beinhalten jedoch turbulenten Fluss. Dieses Fließverhalten ist durch eine zufällige und chaotische Bewegung der Fluidelemente gekennzeichnet. Die Bewegung wird intrinsisch dynamisch, auch wenn konstante Randbedingungen herrschen. Sämtliche Strömungsgrößen wie $u(t)$, $v(t)$, $w(t)$ und $p(t)$ fluktuieren zeitlich um einen gewissen mittleren Wert U , V , W und P . Es ergibt sich

$$\begin{aligned} u(t) &= U + u'(t) \\ v(t) &= V + v'(t) \\ w(t) &= W + w'(t) \end{aligned} \tag{8.11}$$

Deshalb folgt eine Beschreibung des Flusses vor allem durch die zeitlich gemittelten Werte der Strömungsgrößen. So werden aus den Navier-Stokes-Gleichungen bei Verwendung von 8.11 die Reynolds-gemittelten Gleichungen für kompressible Medien [45]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \text{div}(\rho U \mathbf{U}) &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \text{div}(\mu * \text{grad}(U)) + \left[-\frac{\partial(\overline{\rho u'^2})}{\partial x} - \frac{\partial(\overline{\rho u'v'})}{\partial y} - \frac{\partial(\overline{\rho u'w'})}{\partial z} \right] + S_{M_x} \\ \frac{\partial(\rho V)}{\partial t} + \text{div}(\rho V \mathbf{U}) &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \text{div}(\mu * \text{grad}(V)) + \left[-\frac{\partial(\overline{\rho u'v'})}{\partial x} - \frac{\partial(\overline{\rho v'^2})}{\partial y} - \frac{\partial(\overline{\rho v'w'})}{\partial z} \right] + S_{M_y} \\ \frac{\partial(\rho W)}{\partial t} + \text{div}(\rho W \mathbf{U}) &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \text{div}(\mu * \text{grad}(W)) + \left[-\frac{\partial(\overline{\rho u'w'})}{\partial x} - \frac{\partial(\overline{\rho v'w'})}{\partial y} - \frac{\partial(\overline{\rho w'^2})}{\partial z} \right] + S_{M_z} \end{aligned} \tag{8.12}$$

Es gilt für kompressible Medien, dass die Dichte eine Funktion des Ortes und der Zeit ist, nämlich $\rho(\mathbf{x}, t)$. Außerdem sind die Reynolds-Spannungen hervorzuheben, die in den eckigen Klammern als örtliche Ableitungen zu finden sind. Um ein Gefühl für die Größenordnung der zeitlichen Fluktuationen zu bekommen wird in diverser Literatur [45] meist ein Wert von 20% genannt.

Besonders kennzeichnend für turbulenten Fluss sind dreidimensionale, rotierende Flussstrukturen - auch Wirbel genannt, die unterschiedlichste Größen haben können. Daraus resultiert ein

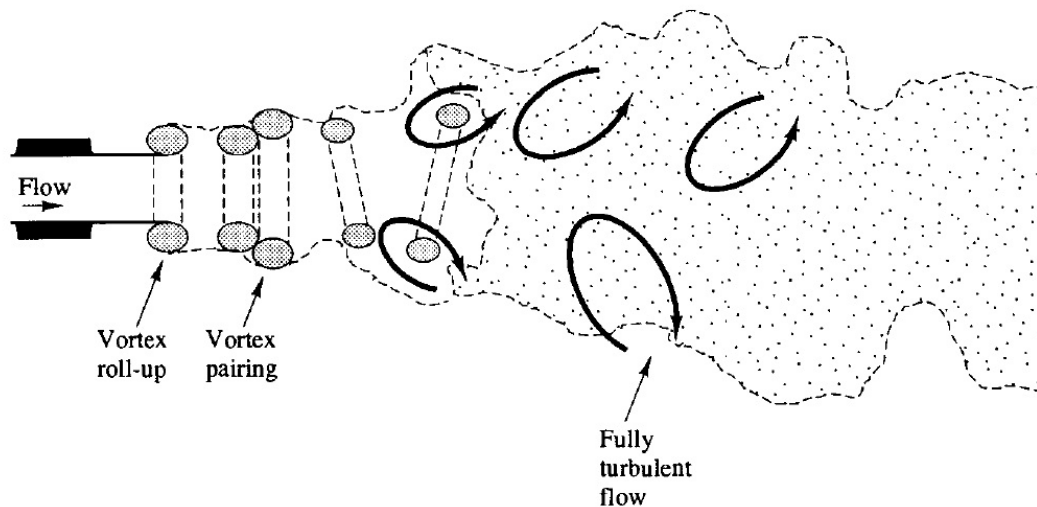


Abbildung 8.1: Turbulenter Fluss eines Jets mit der Entstehung 2 gegenläufiger Wirbel, danach folgt eine Paarung dieser Wirbel und anschließend entsteht ein komplett chaotischer Fluss [46]

sehr effektiver Austausch an Masse, Impuls und Wärme zwischen den Schichten, die im laminaren Fluss kaum durchmischt werden. Das effektive Durchmischen erhöht die Diffusionskoeffizienten des Massen-, Impuls- und Wärmetransports. Dadurch wird unter anderem Wärme zwischen den Fluidschichten in höheren Maße als bei laminarer Strömung ausgetauscht.

Beispiele für freie turbulente Strömungen sind durchmischende Schichten, Jets oder Nachlaufströmungen; Beispiele für Randschichten, die Turbulenzen aufweisen können sind Rohrströmungen oder flache Randschichtströmungen. In Abbildung 8.1 ist eine Jet-Strömung zu sehen, die nach erster Wirbelbildung einen vollkommen turbulenten Fluss zeigt. Des Weiteren ist im Übergangsbereich zu der vollkommen turbulenten Strömung eine Wirbelpaarung von gegenläufigen Wirbeln zu erkennen.

8.3.1 Modellierung des turbulenten Flusses

Insbesondere das k - ϵ -Modell findet in sehr vielen technischen Anwendungen Gebrauch. Es ist das simpelste, jedoch zuverlässigste Modell bei dem nur Rand- und Anfangsbedingungen zur Verfügung gestellt werden müssen. Zusätzlich bietet es exzellente Performance für viele industrielle Anwendungen und das Modell ist eines der am meist-bestätigten Simulationsverfahren. Es erfordert einen zusätzlichen Computeraufwand, nämlich der Lösung zweier weiterer partieller Differenzialgleichungen jeweils eine Gleichung für k und eine für ϵ . Die Variable $k(t)$ ist hierbei

die momentane kinetische Energie des turbulenten Flusses, im Detail

$$k'(t) = K + k \quad (8.13)$$

mit der mittleren kinetischen Energie des Flusses $K = 1/2 * (U^2 + V^2 + W^2)$ und der dynamischen, kinetischen Energie der Turbulenzen k in J/m^3 . Die zweite Variable ist die Dissipation der Turbulenz ε . Diese ist ein Maß für die Rate der Vernichtung an turbulenter kinetischer Energie pro Einheitsmasse und wird in m^2/s^3 angegeben. Die Dissipation wird verursacht durch Verrichten von Arbeit der kleinen Wirbel aufgrund der viskosen Kräfte. Es folgt

$$k = 1/2 * (\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \quad (8.14)$$

$$\varepsilon = 2\nu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j}\right) \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j}\right)} = 2\nu \overline{e'_{ij} * e'_{ij}} \quad (8.15)$$

mit der kinematischen Viskosität $\nu = \mu/\rho$, in Worten gefasst, ist es die dynamische Viskosität μ dividiert durch die Dichte ρ . Die Dissipation der Turbulenz ist immer der bestimmende Teil in der Gleichung der turbulenten kinetischen Energie. Er ist außerdem von der gleichen Größenordnung wie der Produktionsterm der turbulenten kinetischen Energie und nie vernachlässigbar. Es ist auch üblich den Tensor der Deformationsrate e_{ij} in folgender Weise nach [45] abgekürzt zu schreiben:

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (8.16)$$

Nun kann die zeitliche Änderung der Deformationsrate sehr prägnant geschrieben werden als

$$e_{ij}(t) = E_{ij} + e'_{ij} \quad (8.17)$$

und weiters gilt

$$e_{ij}|_{i=j=x} = \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial u'}{\partial x} \quad (8.18)$$

$$e_{ij}|_{i \neq j, ij=xy} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right] + \left[\frac{\partial u'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial x} \right]$$

um zwischen der gemittelten Deformationsrate E_{ij} , die nicht zeitabhängig ist, und der zusätzlichen turbulenten Deformationsrate e'_{ij} , die zeitabhängig ist, zu unterscheiden. Vom *Mixing Length Model* ausgehend wird die Wirbelviskosität μ_t (auch turbulente Viskosität genannt) ausgedrückt als

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (8.19)$$

mit C_μ einer dimensionslosen Konstante. Die Gleichungen des Standardmodells des k- ε -Modells sind folgende

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \text{div}(\rho k \mathbf{U}) = \text{div} \left[\frac{\mu_t}{\sigma_k} * \text{grad}(k) \right] + 2\mu_t E_{ij} * E_{ij} - \rho \varepsilon \quad (8.20)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \text{div}(\rho \varepsilon \mathbf{U}) = \text{div} \left[\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} * \text{grad}(\varepsilon) \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} 2\mu_t E_{ij} * E_{ij} - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}. \quad (8.21)$$

Hierbei stehen σ_k , σ_ε , $C_{1\varepsilon}$ und $C_{2\varepsilon}$ für dimensionslose Konstanten, die im Standardmodell durch die Auswertung einer Fülle unterschiedlichen technische Probleme angepasst worden sind. Diese lauten nach [45]

$$C_\mu = 0.09; \quad \sigma_k = 1.00; \quad \sigma_\varepsilon = 1.30; \quad C_{1\varepsilon} = 1.44; \quad C_{2\varepsilon} = 1.92; \quad (8.22)$$

In Worten gefasst sind die Gleichungen des Standardmodells folgendermaßen erklärt

Änderungsrate von k oder ε	+	Transport von k oder ε durch Konvektion	=	Transport von k oder ε durch Diffusion
			+	Produktionsrate von k oder ε
			-	Vernichtungsrate von k oder ε

Zusätzlich kann das k- ε -Modell für hohe und niedrige Reynoldszahlen angepasst werden. Auch eine Multiplikation der Konstanten C_μ , $C_{1\varepsilon}$ und $C_{2\varepsilon}$ mit den Wanddämpfungsfaktoren f_μ , f_1 bzw. f_2 ist eine offensichtliche Modifikation des k- ε -Modells, die universell machbar ist [45].

Das k- ε -Modell ist eines der weit verbreiteten und am häufigsten validierten Modelle zur Simulation turbulenter Flüsse. Es müssen zwar zwei zusätzliche partielle Differentialgleichungen (PDE) gelöst werden, nämlich 8.20 und 8.21, aber das Modell hat gute Übereinstimmung in vielen

industriellen Anwendungen. Aufgrund der zusätzlichen PDEs sind auch die Randbedingungen für k und ε anzugeben [45].

8.4 Weitere Grundgleichungen

Wird das Modul *Species Transport* in AVL Fire [®] aktiviert, erhält man die Möglichkeit Gasgemische zu simulieren. Es wird eine zusätzliche Transportgleichung für jede Komponente k des Gasgemisches (mit in Summe K_{spec} Komponenten) gelöst. Diese Gleichung lautet [48]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho y_k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho(U_i - U_{\delta i})y_k) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\Gamma_{y_k} \frac{\partial y_k}{\partial x_i}\right) + S_{y_k} \quad (8.23)$$

mit den Massenprozent y_k der k -ten Gaskomponente, mit dem Transportkoeffizienten Γ_{y_k} und mit dem Quellterm der Masse S_{y_k} (in Einheiten von kg/m^3s), der nur bei Stattfinden einer chemischen Reaktion aktiv ist. Der Transportkoeffizient ist folgendermaßen definiert [48]:

$$\Gamma_{y_k} = \left(\rho D_{k,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \quad (8.24)$$

mit der Dichte ρ , dem Diffusionskoeffizienten $D_{k,m}$ und der turbulenten Schmidt-Nummer Sc_t , die in der Default-Einstellung gleich $Sc_t = 0.7$ ist. Die Schmidt-Nummer Sc ist ein dimensionsloser Parameter und beschreibt das Verhältnis zwischen der Diffusion des Impulses und der Diffusion der Masse in einem Fluid. Er ist definiert als die kinematische Viskosität ν dividiert durch die Diffusivität der Masse δ [49]:

$$Sc = \frac{\nu}{\delta} \quad (8.25)$$

Ebenso wird das *Multiphase* Modul in den Simulationen verwendet. Dies ist ein Modul, das sehr mächtig ist, da es multiphasen Strömungen berechnen kann. In dieser Anwendung liegt das Hauptaugenmerk auf der Berechnung der Temperaturverteilung im Solid. Um dies zu berechnen ist auch der Wärmeübergang zwischen Festkörper und Gas an den Wänden entscheidend. Hier tritt erzwungene Konvektion auf, da das Gas an der heißen Außenwand vorbei strömt und sich dabei erwärmt. Im gleichen Moment strömt das erwärmte Gas an einer anderen Stelle entlang der kalten Wand und kühlt sich dabei ab. Hierbei kommt es zu einem Wärmeübergang von Solid zu Gas oder umgekehrt. Eine charakteristische Größe dafür ist die Nusselt-Zahl Nu , die nach Churchill und Chu folgend definiert ist [50]:

$$Nu = \frac{0.825 + 0.387 * Ra^{1/6}}{\left(\left(1 + \left(\frac{0.4}{Pr} \right)^{9/16} \right)^{8/27} \right)} \quad (8.26)$$

wobei Pr die Prandtl-Nummer und Ra die Rayleigh-Nummer ist. Die Nusselt-Zahl ist ein dimensionsloser Parameter, der den konvektiven Wärmeübergang beschreibt. Sie ist definiert als:

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda} \quad (8.27)$$

wobei α der Wärmeübergangskoeffizient, L ein dimensionsloser Parameter und λ der Koeffizient der Wärmeleitung ist. Somit ist die Nusselt-Zahl ein Maß für das Verhältnis zwischen Wärmeübergang und Wärmeleitung, charakterisiert durch α bzw. λ [51]. Die Rayleigh-Nummer Ra ist gegeben durch $Ra = Gr * Pr$, mit der Berechnung der Grashof-Nummer Gr

$$Gr = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2} \quad (8.28)$$

Hierbei steht g für die Gravitationskonstante, β für den Ausdehnungskoeffizienten des Gases, ΔT für die Temperaturdifferenz zwischen Wand und Gas, L für die charakteristische Länge und ν für die kinematische Viskosität. Die Grashof-Nummer ist ein dimensionsloser Parameter und gibt an wie das Verhältnis zwischen Auftriebskraft, die aufgrund des örtlichen Dichtunterschiedes (wegen des Temperaturunterschieds) entsteht, zur zurückhaltenden Kraft der Viskosität ist. Sie beschreibt die natürliche Konvektion [52]. Die Prandtl-Nummer ist ein dimensionsloser Parameter, der die Diffusion von Impuls im Verhältnis zur Diffusion der Wärme in einem Fluid beschreibt. Es gilt

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} \quad (8.29)$$

wobei κ die thermische Diffusivität ist. Nur bei Flüssigkeiten ist die Prandtl-Nummer charakteristisch. Gase besitzen alle eine Prandtl-Nummer von ungefähr 0.7 [53].

8.5 SIMPLE-Algorithmus

Der SIMPLE-Algorithmus ist eine guess-and-correct Prozedur, um den Druck mit Hilfe der Druckkorrekturgleichung zu berechnen. Zu Beginn wird ein Druck p^* wie auch eine Geschwindigkeit u^* und v^* bei 2 Dimensionen intelligent abgeschätzt. Anschließend werden die Korrek-

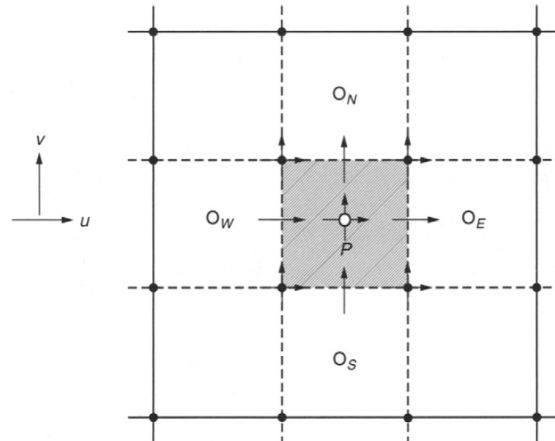


Abbildung 8.2: Zweidimensionales, einfaches Netz zur bildlichen Darstellung der Orte mittels Pfeile, an denen die Geschwindigkeit gespeichert wird: Nord, Süd, Ost, West und im Zellmittelpunkt \mathbf{P} [54]

turen, die durch Gleichungen eindeutig bestimmt werden können, berechnet und danach erst alle übrigen Größen wie die turbulente Größen oder die Temperatur. Der SIMPLE-Algorithmus ist eine iterative und sehr robuste Methode, um das Druck- und Geschwindigkeitsfeld bei inkompressiblen Medien zu berechnen.

Ein Überblick über alle Stufen im SIMPLE-Algorithmus wird in Abbildung 8.3 gegeben.

STEP 1: Zunächst wird das Druckfeld p^* wie auch das Geschwindigkeitsfeld für x - und y -Koordinate in 2D, u^* bzw. v^* , zielgerichtet abgeschätzt. Die diskretisierten Impulsgleichungen werden nun in einem iterativen Prozess mittels des geratenen Druckfeldes gelöst. Die Finite Volumen Methode angewendet auf die Gleichungen für den Impuls in x - und y -Richtung ergibt

$$\begin{aligned} a_P^u u_P^* &= \sum_{nb} a_{nb}^u u_{nb}^* - \frac{\partial p^*}{\partial x} \Delta V + b' \\ a_P^v v_P^* &= \sum_{nb} a_{nb}^v v_{nb}^* - \frac{\partial p^*}{\partial y} \Delta V + b'. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Hierbei entspricht ΔV dem finiten Volumen der berechneten Zelle, a_P und a_{nb} sind die Koeffizienten der Impulsgleichung der Zentrums- bzw. der Nachbarzellen und b' steht für dem Quellterm bei dem der Term des Druckgradienten herausgehoben worden ist. Siehe auch Abbildung 8.2, in der eine einfache Zelle des Netzes in zwei Dimensionen herausgehoben wurde, um die Positionen der Fluss-relevante Größen hervorzuheben [54].

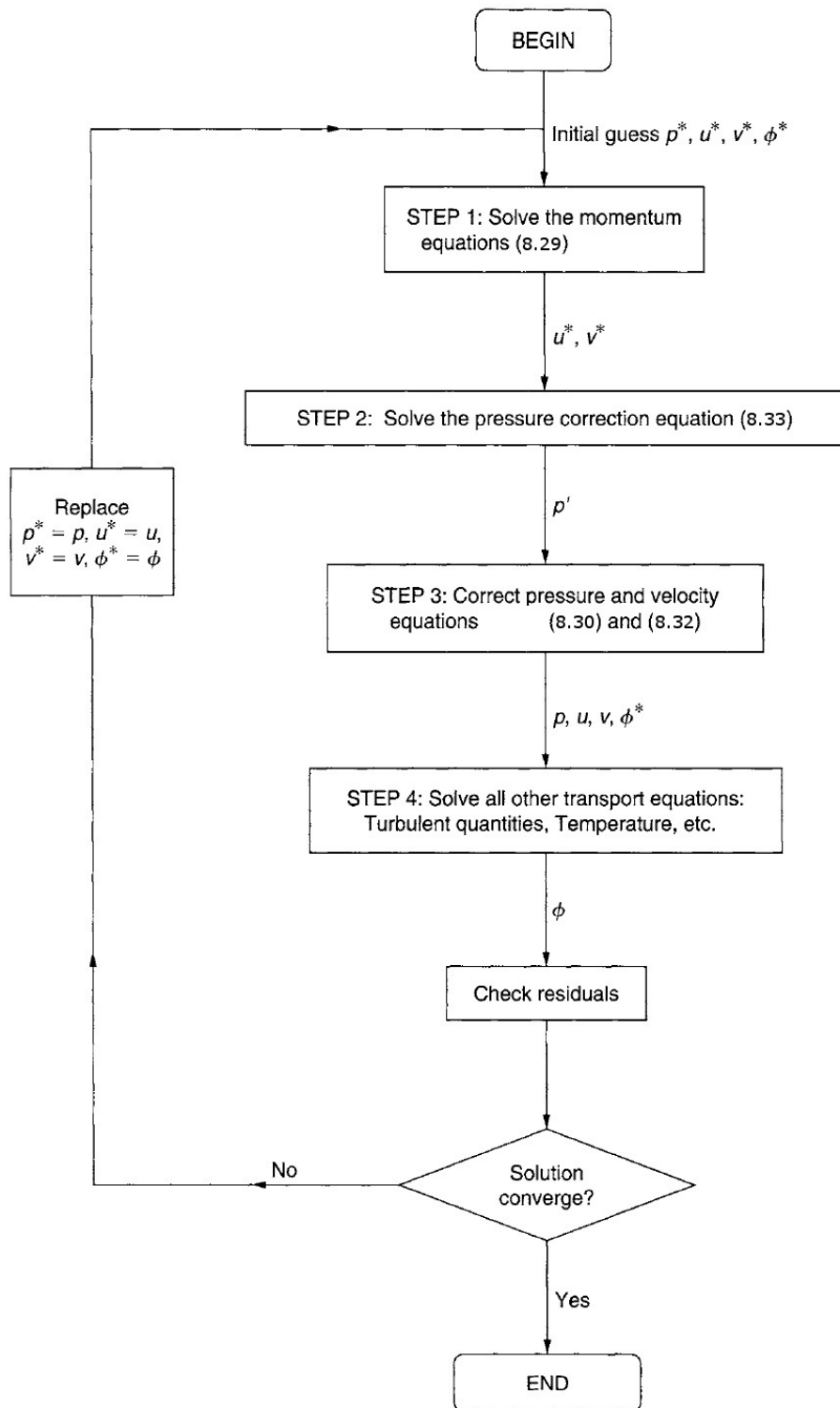


Abbildung 8.3: Blockdiagramm des SIMPLE-Algorithmus. Φ steht in diesem Zusammenhang für eine beliebige Variable der Transportgleichung wie zum Beispiel eine Turbulenzgröße [54]

STEP 2: Die Druckkorrektur p' wird in Relation zu dem korrekten Druckfeld p und zum abgeschätzten Druckfeld p^* gebracht, daher folgendermaßen definiert

$$p = p^* + p' \quad (8.31)$$

In ähnlicher Weise wird auch die Geschwindigkeitskorrektur u' und v' mit den korrekten Geschwindigkeiten u bzw. v wie auch den geratenen Geschwindigkeiten u^* bzw. v^* wie folgt berechnet

$$\begin{aligned} u &= u^* + u' \\ v &= v^* + v'. \end{aligned} \quad (8.32)$$

Durch weiteres Umformen und Benutzen der Gleichungen 8.30 - 8.32 wird eine generelle Formel, die auf jeden beliebigen Punkt im Gitternetz anwendbar ist, herausgearbeitet. Diese Formel lautet in zwei Dimensionen

$$\begin{aligned} u &= u^* - \frac{\Delta V}{a^u} \frac{\partial p'}{\partial x} \\ v &= v^* - \frac{\Delta V}{a^v} \frac{\partial p'}{\partial y}. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Beide Gleichungen können zusammengefasst werden, um eine Formel zu erhalten, in der die Druckkorrektur p' implizit enthalten ist. Ist auch die Kontinuitätsgleichung anwendbar, erhält man den Ausdruck

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D^u \frac{\partial p'}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D^v \frac{\partial p'}{\partial y} \right) = \left(\frac{\partial u^*}{\partial x} + \frac{\partial v^*}{\partial y} \right) \quad (8.34)$$

Diese Gleichung beschreibt einen stationären Diffusionsprozess in zwei Dimensionen und ist im Wesentlichen eine Poisson-Gleichung. Die Lösung dieser für die Variable p' ist die Aufgabe in STEP 2 [54].

STEP 3: Nach der Berechnung der Druckkorrektur p' wird der Druck und die Geschwindigkeit mit der Korrekturformeln 8.32 und 8.33 in jedem Iterationsschritt auf den neusten Stand gebracht. Wird das zu lösende Problem mit laminaren Fluss berechnet, kann direkt im SIMPLE-Algorithmus ein Check der Konvergenz erfolgen. Es werden die Residuen analysiert und fallen diese im Laufe der Iterationsschritte unter einen Wert von typischerweise 10^{-6} , dann wird die

Iteration abgebrochen und die Lösung gilt als aus-konvergiert. Alternativ kann auch nach einer maximalen Zahl an Iterationen zum Beispiel nach 2000 abgebrochen werden und die Lösung als hinreichend genau angesehen werden. Dabei wird die Druckkorrektur p' wie auch die Geschwindigkeitskorrekturen u' bzw. v' gegen null gehen und das abgeschätzte Druck- und Geschwindigkeitsfeld weicht nicht mehr wesentlich von dem korrekten Feldern ab. Bei Konvergenz gilt $p^* = p$, $u^* = u$ und $v^* = v$ [54].

8.6 Preprocessing

Zu Beginn jeder Simulation soll zunächst das Modell definiert werden. Dies geschieht anhand der Anforderungen die an den Messapparat im Vorhinein gestellt wurden sind, siehe auch Kapitel 7. Das Modell wird mit Hilfe von *PTC Creo/ProEngineer* detailgenau gezeichnet. Die Oberfläche des CAD-Modells wird mit der größtmöglichen Genauigkeit als .stl-File vernetzt, um es anschließend in die CFD-Software, nämlich *AVL Fire* [®], einzulesen. Hierzu wird in *Pro-Engineer* das Binary Format ausgewählt und eine Chord Height von 0.01 mm und eine Angle Control von 1.00 eingestellt. Nachdem das Oberflächennetz des Körpers eingelesen wurde, wird in der Fire-Software eine Kantendefinition durchgeführt. Hierbei gilt es zu beachten, dass alle strömungsrelevanten Kanten hinzugefügt worden sind. Strömungsrelevante Kanten sind jene Kanten, an denen die Strömung abreißen kann und wo es in weiterer Folge zu Turbulenzen kommen kann. Von Fire werden die Oberflächen- und Kantendefinitionen anschließend in .flm-Files in ../Meshes-Ordner gespeichert. Sowohl die Oberflächen- als auch die Kantendefinition dienen in weiterer Folge als Input für das Meshing mittels *FAME Hexa* [®], das ein automatisches Meshing Programm zur Erzeugung eines hexaeder-basierten Meshes ist. Hierbei werden folgende Einstellungen zur Mesh-Generierung gewählt:

- **Trimming method:** Stair filling. Dies stellt sicher, dass sich die Struktur der Oberfläche aufgrund von ausgelassenen Zellen nicht ändert.
- **Domain recognition:** Enclosed Material. Diese Einstellung erkennt automatisch ein komplett umschlossenes Gebiet in dem Oberflächennetz (.flm-File) und macht ein zusammenhängendes Mesh aus dem gewünschten Model. Das umschlossene Gebiet - in weiterer Folge als Fluid bezeichnet - und das in CAD als Solid erstellte Gebiet werden hierbei als 2 unterschiedliche Selections ausgegeben. Dies ist vor allem für die nachfolgende Berechnung wichtig, da hier jeder Zelle die Information, ob diese ein Solid oder ein Fluid ist, gegeben werden muss.

- **Mesh resolution:** Minimal cell size: 0.0004 m, No. of refinement to max. cell size: 4 und Max. cell size 0.0048 m. Als zusätzliche Option wird **Autorefinement** gewählt, um das Model mit Zellen in unterschiedlicher Größe zu vernetzen. Die gewählte Größe der Zellen wird anhand der Nähe der Zelle zu den Außenflächen/Innenfläche bestimmt. Umso näher die Zelle an einer kleinen Außenflächen/Innenfläche ist umso kleiner ist die Zelle.
- **Boundary layers:** No. of boundary layers = 1.
- **Boundary layer optimization:** Jacobian optimizer & volume optimizer.
- **Smoothing:** Jacobian optimizer.

Auf die zusätzliche Option *preserve model details* wird verzichtet, da diese enorme zusätzliche Rechenzeit erzeugt wie auch Zellfehler nachträglich ins Mesh einbaut.

Nach der Generierung des Meshes ist es möglich, dass Zellen mit negativem oder teilweise negativem Volumen erzeugt wurden. Deshalb ist es sehr wichtig einen Cell Check durchzuführen, da jede Zelle mit negativem Volumen zur Divergenz des Solvers führen kann. Dazu gibt es eine Reihe von *required checks*, die alle null ergeben sollten. Unter den *required checks* gibt es Checks für negatives Volumen, negative Normaldistanz, teilweise negatives Volumen, Duplikatzellen, identischen Eckpunkte und irreguläre Verbindungen. Unter den *recommended checks* gibt es unter anderen Checks für Schiefe (engl. *skewness*), Verkrümmung (engl. *warpage*) und Seitenverhältnis (engl. *aspect ratio*). Sind sehr viele dieser Zellen im Model, können sie vor allem die Konvergenzgeschwindigkeit erhöhen. Weiters gibt es *additional checks*. Hierbei ist vor allem der Check der *independent region* hervorzuheben, da dieser Check immer eins ergeben sollte. Ein Wert von ungleich eins ist ein Hinweis auf Zellregionen, die nicht zusammenhängend sind. Diese Prozedur wird für den oberen und den unteren Teil des Volumens unabhängig durchgeführt. So werden zwei Meshes generiert, die anschließend mit der Funktion *Hybrid Connect* im *Fire Workflowmanager*® zusammengefügt werden. Diese Funktion lässt zwei Meshes an den jeweiligen planparallelen Flächen dieser mittels dem Einbau von Tetraeder-Zellen an diesen verschmelzen. Das gesamte vernetzte Model wie auch ein Detailausschnitt ist in Abbildung 8.4 zu sehen.

8.7 Solving

Um den Solver mit Eingabedaten zu füttern wird der *Fire Workflowmanager*® geöffnet. Das erzeugte Mesh wird hineingeladen und es werden die Randbedingungen jeder Außenfläche und Anfangsbedingungen jedes Volumenelement definiert. Wird einer Fläche keine Randbedingung

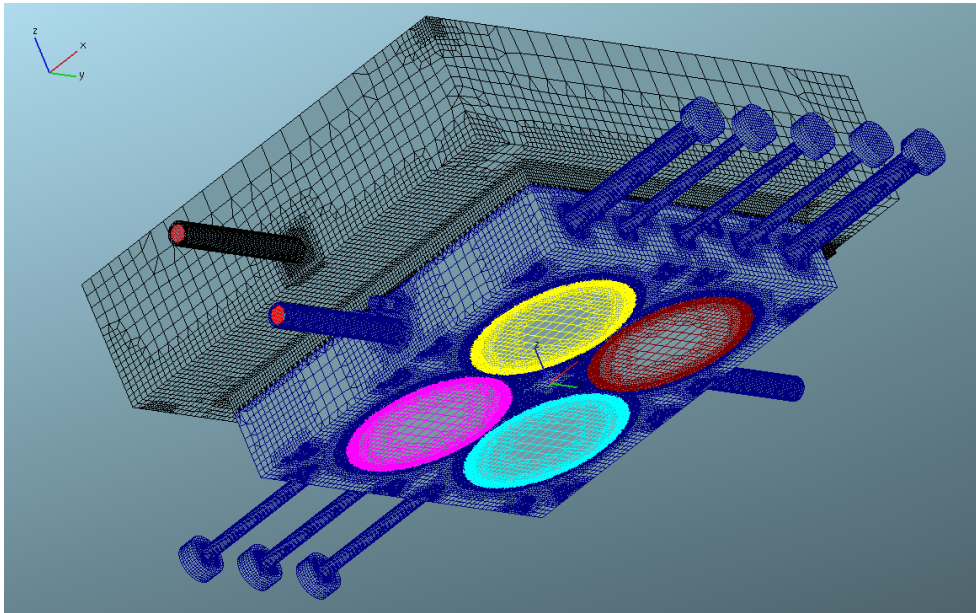


Abbildung 8.4: Das vernetzte Model des Messapparates, das anodenseitig und kathodenseitig mittels Fame Hexa [®] getrennt vernetzt wurde, ist anschließend mit der Funktion *Hybrid Mesh* zusammengefügt worden. Der schwarz markierte Teil ist die Kathodenseite; der blaue Teil ist die Seite der Anode.

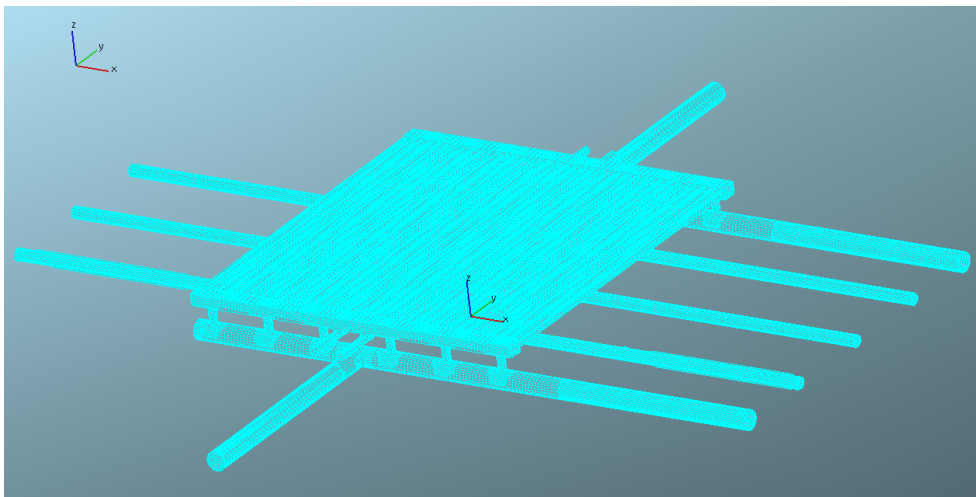


Abbildung 8.5: Dieses Bild zeigt das vernetzte Model des Brenngasstromes, das mittels der in Fame Hexa [®] eingebauten Funktion *Enclosed Material* erstellt wurde.

zugewiesen, dann nimmt die Software automatisch Standardbedingungen an, nämlich Umgebungsdruck p_0 , Umgebungstemperatur T_0 und ein stillstehendes Fluid. Eine genaue Beschreibung aller Parameter für eine physikalisch möglichst realitätsnahe Simulation folgt im Kapitel 9.

Anschließend wird ein Case aufgesetzt und es werden die Solverdaten des Modells eingegeben. Dies sind der Run Mode, die Module Activation, die Boundary Conditions, die Fluid Properties, die Initial Conditions, die Solver Control mit der Equation Control, die Output Control und zuletzt die Einstellungen der zusätzlich aktivierten Module. Alle Daten werden im *ssf*-File (Solver Steering File) im .../Case-Ordner gespeichert. Ein typisches Solver Steering File besitzt folgende Informationen:

- *Run Mode*: steady state oder alternativ timestep.
Im 'steady state'-Modus errechnet eine stationäre Lösung der Temperatur und Flussverteilung des Modells. Alternativ kann auch die zeitliche Entwicklung des Aufheizprozesses untersucht werden.
- *Module Activation*: Multiphase, Species Transport und User Functions. Multiphase wird aktiviert, da 2 Phasen in dem Model simuliert werden sollen, und eine Temperaturverteilung des Festkörpers und des Gases bestimmt werden soll. Species Transport implementiert die Möglichkeit eine Gasmischung zu simulieren. Dadurch wird die Species Transport Gleichung (siehe auch 8.23) aktiviert und die Massenprozent oder Molprozent der Gas-komponenten des Gasgemisches können definiert werden. User functions ermöglichen das beeinflussen aller Flussvariablen nach jeder Iteration durch einen FORTRAN-Code.
- *Boundary Conditions*: In diesem Fenster kann jeder Selection eine Randbedingung zugewiesen werden. Mögliche Bedingungen sind Inlet/Outlet, Wall und Symetry.
- *Fluid Properties*: Hier werden die Eigenschaften das Gases wie auch des Solids definiert.
- *Initial Conditions*: Die Anfangsbedingungen für Gas und Solid werden definiert. Hierbei muss vor allem auf die unterschiedliche Gaszusammensetzung im Anoden- und Kathodenstrom geachtet werden.
- *Solver Control*: Diese beinhaltet jede Menge Einstellungen zur Diskretisierung, zu den aktiven Gleichungen, zu den Unterrelaxationsfaktoren, zu den Differentiationsschemata und zu den Abbruch-/Konvergenzkriterien.

- **Output Control:** Die Output Control regelt die Intervallschritte und die Ausgabewerte der 2D/3D-Files sowie der Backup-, Restart- und Log-Files.
- **Modules:** Hier werden die Einstellungen des *Multiphase* und des *Species Transport* Modules getätigt. Insbesondere die Anzahl der Phasen bzw. die Anzahl der Gaskomponenten sind wichtige Einstellungsparameter.

Die Einstellungen einer Simulation des **ganzen** Models sind wie folgt:

- **Run mode:** Steady
- **Module activation:** Multiphase, Species Transport, User functions
- **Boundary conditions:**

INLET_FUEL: Mass Flow = 60 g/h, Mass Fraction: 4.6 mass.% H₂, 5.2 mass.% H₂O, 90.2 mass.% N₂. Fixed Temperatur 600°C.

OUTLET_FUEL: Static Pressure = 100000 Pa, Mass Fraction: 4.6 mass.% H₂, 5.2 mass.% H₂O, 90.2 mass.% N₂. No fixed Temperatur.

INLET_AIR: Mass Flow = 60 g/h, Mole Fraction: 22 vol.% O₂, 78 vol.% N₂. Fixed Temperatur 600°C.

OUTLET_AIR: Static Pressure = 100000 Pa, Mole Fraction: 22 vol.% O₂, 78 vol.% N₂. No fixed Temperatur.

TGIVEN: Wall, zero velocity in xyz-Richtung; Convection: 25 W/m²K bei 600°C, Radiation: External wall emissivity = 0.85 und Environment radiation temperature = 600°C.

TGIVEN_noRad: Wall, zero velocity in xyz-Richtung; Convection: 5 W/m²K bei 600°C, no Radiation.

HEATING: Wall, zero velocity in xyz-Richtung; Heat Flux = 175000 W/m²

Jede Heizfläche kann auch separat angesteuert werden und der Heizleistungsstrom kann von der maximalen Heizleistung, die 175000 W/m² beträgt, auch zu einem beliebigen Prozentsatz herunter geregelt werden.
- **Fluid properties:** Phase_1 = Ideales Gas, Phase_2 = Solid mit thermal conductivity $\lambda_{steel} = 40 \text{ W/mK}$ und $\lambda_{keramik} = 7 \text{ W/mK}$.
Zusätzlich werden bei dynamischen Untersuchungen auch die Dichte $\rho_{steel} = 7760 \text{ kg/m}^3$ bzw. $\rho_{keramik} = 3700 \text{ kg/m}^3$ und die spezifische Wärme $C_{p,steel} = 580 \text{ J/kgK}$ bzw. $C_{p,keramik} = 1000 \text{ J/kgK}$ benötigt.

- **Initial conditions:**

fuel: nur Phase 1, Pressure = 100000 Pa, Temperature = 600°C, zero velocity in xyz-Richtung, uniform initialization, Mass Fraction: 4.6 *mass.%* H₂, 5.2 *mass.%* H₂O, 90.2 *mass.%* N₂.

air: nur Phase 1, Pressure = 100000 Pa, Temperature = 600°C, zero velocity in xyz-Richtung, uniform initialization, Mole Fraction: 22 *vol.%* O₂, 78 *vol.%* N₂.

Material solid: nur Phase 2, Temperature = 600°C, zero velocity in xyz-Richtung, uniform initialization.

- **Discretisation:** Für die Berechnung der Randwerte wurde Extrapolation verwendet. Die Ableitungen wurden mit Least Squares Fit berechnet. Die Cell face adjustment - equation wie auch - geometry wurde eingeschaltet.

Zur Lösung der Gleichungen wurde der SIMPLE-Algorithmus benutzt (siehe dazu auch Abschnitt 8.5).

- **Activate equation:** Momentum & Continuity Equation. Turbulence Model ist einstellbar zu Laminar- oder k-ε-Model. Energy, viscous heating & pressure work equation. Compressibility ist weakly compressible. Hybrid Wall Treatment. Heat Transfer wurde mit Standard Wall Function modelliert.

- **Underrelaxation factors:**

Phase 1

Momentum: 0.6

Pressure: 0.1

Turbulent kinetic energy: 0.4

Turbulent dissipation rate: 0.4

Energy: 1

Mass source: 1

Viscosity: 1

Species transport: 0.8

Volume fraction: 0.8

Phase 2

Momentum: 0.6

Turbulent kinetic energy: 0.4

Turbulent dissipation rate: 0.4

Energy: 1

Viscosity: 1

Volume fraction: 0.8

- **Differencing Scheme**

Momentum: Minimod Relaxed with Blending Factor = 0.5

Continuity: Central Differencing with Blending Factor = 1

Turbulence, Energy & Volume Fraction: Upwind

- **Linear Solver Type**

Momentum, Turbulence, Energy & Volume Fraction: GSTB mit maximal 50 Iterationen und einer Toleranz von 0.1.

Continuity: AMG mit maximal 500 Iterationen und einer Toleranz von 0.005.

- **Convergence criteria:**

Minimum number of iteration: 500

Maximum number of iteration: 3000

Normalized residuals of

Pressure: 10^{-6}

Momentum: 10^{-6}

Energy: 10^{-6}

Volume fraction: 10^{-4}

- **Multiphase:** 2 Phasen.

- **Species Transport:** eingeschalten für Phase 1 mit 4 unterschiedlichen Spezies an Gasen, nämlich H_2 , H_2O , O_2 und N_2 . Multi-Komponenten Diffusion ist nicht aktiviert.

- **User functions:** Die *activation* wurde gleich 2 gesetzt, um den zweiten Teil des programmierten FORTRAN-Codes zu aktivieren.

8.8 Postprocessing

Im Postprocessing werden die Resultate durch Schnitte durch das dreidimensionale Model dargestellt. Hierbei können x-y-Plots, Vektor Plots, Contour-Plots oder Streamline Plots an jeder beliebigen Stelle erstellt werden, um Flussgrößen darzustellen und auszuwerten.

Abbildungen mit x-y-Plots werden am häufigsten genutzt um experimentelle Daten mit den Simulationen zu vergleichen. Experimentelle Daten können meist nur linear entlang der Flussrichtung oder senkrecht darauf bestimmt werden. So können durch Staudruckmessungen Geschwindigkeiten in Fließrichtung zum Beispiel in einem Venturi-Rohr bestimmt werden oder ganze Geschwindigkeitsprofile senkrecht zur Fließrichtung ausgewertet werden.

Vector-Plots sind hervorragend zur Darstellung dreidimensionaler Fließstrukturen. Hierbei wird für jede Finite-Elemente-Zelle einer Selektion ein Vektor gezeichnet, wodurch dreidimensionales Fließverhalten besonders gut darstellbar und analysierbar ist. Die Richtung des Geschwindigkeitsvektors ist immer tangential auf die Stromlinie und die Größe des Vektors ist ein Maß für die Geschwindigkeit in diesem Punkt. Zusätzlich können sich die Vektoren auch farblich nach Größe zum Beispiel der Geschwindigkeit abheben.

Contour-Plots sind eine sehr effektive und gebräuchliche Methode um CFD Resultate zu präsentieren. Eine Contourlinie, auch als Isolinie bezeichnet, ist im Wesentlichen eine Linie mit konstanter physikalischer Größe. Diese Größe kann zum Beispiel Druck, Temperatur oder Geschwindigkeit in einem Fluid sein. Hierbei geht es nicht darum exakte Werte der Flussgrößen darzustellen, sondern um den Fluss zu charakterisieren und besondere Flussstrukturen wie Shocks, Wirbel oder Nachlaufströmungen aufzustoßern. Insbesondere die *flooded* Contour-Plots werden häufig verwendet, in welchem Flussgrößen durch sich kontinuierlich ändernden Farben dargestellt werden.

Zusätzlich können auch noch Streamline-Plots erstellt werden, welche die Bewegung masseloser Partikel im Flussfeld verdeutlichen. Stromlinien (engl. *streamlines*) sind parallel zur mittleren Geschwindigkeit. Des Weiteren gibt es auch die Möglichkeit *stream traces* (auch *streak lines* oder *path lines* genannt) in einem Plot aufzutragen. Diese treten in komplexen multiphase Strömungen auf, wo diskrete Partikel eines gewissen Durchmessers in das Fluid injiziert werden. Ein *stream trace* zeichnet den Weg eines dieser Partikel nach. Auch in diesem Plot kann die dreidimensionale Flussstruktur wie zum Beispiel ein Wirbel analysiert werden, im Detail werden die Aufenthaltsdauer und die Größe der Geschwindigkeit der Partikel üblicherweise für Vergleiche herangezogen.

Kapitel 9

Simulationen des Modells

Nachdem die verwendeten Parameter im Unterkapitel Solving im Abschnitt 8.7 schon aufgelistet wurden, wird nun etwas genauer darauf eingegangen.

Aus dem Abschnitt 7.2 sind auch die Parameter der Wärmequellen der Heizelemente am Boden des Messaufbaus zu entnehmen.

Das Mesh des ganzen Modells besitzt im Summe eine Anzahl von insgesamt 6719331 Zellen. Davon sind 1856706 Tetraeder-, 3767915 Hexaeder-, 674168 Pyramiden- und 420542 Prismenzellen. Das gesamte Volumen des Modells beträgt 1.526 dm^3 . Die Oberfläche ist 11.23 dm^2 . Für die Simulation des Flusses der Luft wurden 680417 Zellen und für den Brenngasstrom wurden 493084 Zellen genommen, was zusammen eine Gesamtzahl von 1173501 Zellen an Fluid ergibt. Die Anzahl der Zellen des Solids sind 5545830, wovon 2783209 Zellen als Keramik und 2762621 Zellen als Stahl modelliert wurden. Eine Zusammenfassung ist aus Tabelle 9 zu entnehmen.

Das Model wurde auf einer Workstation Dell Precision T5600 mit 24 Prozessoren der Marke Intel Xeon mit einer Taktung von je 2.90 GHz unter Linux Betriebssystem durchgeführt. Bei

Tabelle 9.1: Aufstellung der Zellanzahl des Modells und einzelner Selektionen

Selection	Anzahl der Zellen
SOLID	5545830
keramik	2783209
steel	2762621
FLUID	1173501
air	680417
fuel	493084
GESAMTANZAHL der Zellen im Model	6719331

den Simulationen wurde ein Multiple Processor Interface (MPI) benutzt, bei dem 20 CPUs parallel an einer Simulation rechneten. Der Arbeitsspeicher dieser Workstation ist 15.6 GB und ein zusätzlicher Auslagerungsdateienspeicher von 16 GB steht zur Verfügung. Beide wurden ungefähr bis zu 95% genutzt.

9.1 Randbedingungen der Simulation

Als Randbedingung der Simulation wird abgesehen von den Heizelementen am Boden des Messaufbaus Konvektion und Wärmestrahlung auf den Außenflächen vorgegeben. Dadurch kann die Oberflächentemperatur des Messapparats größer als 600°C, was der Raumtemperatur im Ofen entspricht, sein.

Dazu wird eine Temperatur der Umgebung von 600°C und eine natürliche Konvektion von $25 \text{ W/m}^2\text{K}$ vorgegeben [55]. Diese *Selections* werden TGIVEN genannt. Auf den "versteckten" Außenflächen des Modells, wie den Bohrlöchern, wird ebenfalls eine Temperatur von 600°C, jedoch eine verringerte natürliche Konvektion von $5 \text{ W/m}^2\text{K}$ gesetzt, der als Minimum der natürlichen Konvektion aus [55] entnommen wurde. Diese Selection wird mit TGIVEN_noRad bezeichnet. Bei diesen Flächen wird außerdem die Wärmestrahlung ausgeschaltet, da es der Strahlung nicht möglich ist das Bohrloch zu verlassen und die Energie an die Umgebung zu übertragen. Zur Modellierung der Wärmestrahlung wurde eine Emissivität ϵ von 0.85, ein über alle Wellenlängen gemittelter Wert für Stahl wie auch für Keramik, für TGIVEN angenommen. Die Emissivität ist üblicherweise wellenlängenabhängig $\epsilon(\lambda)$. Dies wird jedoch durch einen gemittelten Wert angenähert.

Randbedingung wurden auch bei den Gaszu- und Gasabflüssen (engl. *Inlets* bzw. *Outlets*) gesetzt. Die Inlets sind mit einem konstanten Massenstrom belegt. Die Outlets haben konstanten Druck nämlich Umgebungsdruck p_0 als Randbedingung. So kann der Massenstrom durch den Messapparat vorgegeben werden und zugleich kann sich eine Druckdifferenz aufgrund des Reibungsverhaltens der Wände zwischen Inlet und Outlet einstellen. Die Temperatur an den Inlets ist konstant auf 600°C gesetzt. Bei den Outlets herrscht keine fixe Temperatur. Der Massenanteil oder der Volumensanteil des Gasgemisches wird in mass% bzw. vol% an den Inlets wie auch den Outlets vorgegeben.

Den vier Heizflächen am Boden des Messapparates, wo die Heizelemente sitzen, werden 4 Selections zugewiesen, nämlich HEATING 1 bis HEATING 4. Diesen Selections wird ein Wärmestrom in W/m^2 anhand der Rechnung 7.3 zugewiesen.

9.2 Wärmequellen auf der Zellebene

Um die thermische Simulation des Messgehäuses zu komplettieren, werden auch Wärmequellen, die aufgrund der chemischen Reaktionen, aufgrund der Irreversibilität dieser (sowie auch das Mischen der Gase nach der Reaktion mit eingeschlossen) und aufgrund des Joule-Effekts entstehen (siehe auch [56]), berücksichtigt. Hierzu wird die Energiebilanz in Form von

$$\dot{Q}_{in} = P_Z + \dot{Q}_{loss} + \dot{Q}_{out} \quad (9.1)$$

mit der zugeführten und der abgeführten chemischen Leistung \dot{Q}_{in} bzw. \dot{Q}_{out} sowie der erzeugten elektrischen Leistung P_Z und der Verlustwärmeleistung \dot{Q}_{loss} verwendet. Die Verlustwärmeleistung kann mittels den Gleichungen 5.3 und 5.4 folgendermaßen

$$\dot{Q}_{loss} = \beta_f(1 - \eta_Z) * \dot{Q}_{in} \quad (9.2)$$

vereinfacht und anschließend abgeschätzt werden. Die Verlustwärmeleistung wird nun gleichmäßig auf die aktive Zelloberfläche A verteilt. Die Brennstoffeffizienz β_f wie auch der Zellwirkungsgrad η_Z variiert je nach verwendeten Materialien in der Brennstoffzelle. Deshalb wird ein Model einer Partnerfirma hergenommen, um diese Größen abzuschätzen. Im Model wird die Zellspannung ausgegeben, woraus anhand von Gleichung 5.2 der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{el} und in weiterer Folge der Zellwirkungsgrad berechnet werden kann. Die Brennstoffeffizienz β_f wie auch der Zellwirkungsgrad η_Z wird nun mit 16.9% bzw. 64.7% aus dem Model entnommen. Ein weiterer aus dieser Simulation resultierender Parameter ist die Stromdichte j von 0.2 A/cm^2 , die gleichmäßig über die Zelle verteilt ist. Daraus lässt sich eine flächenbezogene Verlustwärmeleistung zu

$$\frac{\dot{Q}_{loss}}{A} = 2100 \text{ W/m}^2 \quad (9.3)$$

errechnen. Die flächenbezogene Verlustwärme wird gleichmäßig auf die aktive Fläche der Zelle verteilt. Dazu wird ein Fortran-Code geschrieben, der in die Simulation eingebaut wird und nach jedem Iterationsschritt der Simulation ausgeführt wird. Dieser Fortran-Code wird als User-Function in die Simulation eingebunden. Um mehr Details zu diesem Thema zu erhalten, verweise ich auf die AVL Dokumentation zu User-functions [57]. Dadurch wird in der Energiegleichung 8.5 der Term S_E aktiv beeinflusst. Aufgerufen wird der Quellterm der Energiegleichung mit $SU1(NCELL) = \dots$, worauf die Wärmequellen in *Watt* für alle Zellen $NCELL = N_{start}, \dots, N_{stop}$ mittels einer Schleife deklariert wird. Es wird eine Selection erstellt, die sich auf Zellebene be-

findet, um die Finiten-Volumen-Zellen mit Wärmequellen in der Schleife ansprechen zu können. Diese wird "CHEM_REACTION_F" genannt. Mittels drei IF-Funktionen wird die aktive Fläche ausgewählt und jede Zelle wird mit jener der Zellfläche entsprechenden Wärmequelle \dot{Q} beaufschlagt, sodass die flächenbezogene Verlustwärmeleistung homogen verteilt ist. Siehe dazu auch den Fortran Code im Anhang 11.

Eine weitere Möglichkeit die Verlustwärmeleistung pro Einheitsfläche zu berechnen ist durch Berechnung der Differenz zwischen der Nernst-Spannung U_{Nernst} und der Zellspannung U_{cell} . Diese Differenz wird dann anschließend mit der Stromdichte in A/cm^2 multipliziert, um so die entstehende Wärme in W/cm^2 zu erhalten.

9.3 Materialeigenschaften

Die Materialeigenschaften wurden je nach Bauteil angepasst. Die keramischen Bauteile sind der Fügerahmen, der Hauptrahmen und die vier Stempel. Das einzige Bauteil aus hochtemperaturfesten Stahl ist der Boden inklusive der Stahlrohre, die mit dem Boden fest verschweißt sind. Um die Materialeigenschaften zuzuweisen wurde ein Skript geschrieben. Dies ist dem Anhang 11 zu entnehmen. Darin wurden die physikalischen Eigenschaften wie thermische Leitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte mittels Selections zugewiesen. Sie betragen bei Stahl $19 W/mK$, $500 J/kgK$ bzw. $7900 kg/m^3$ [58]. Bei Keramik betragen diese $12.5 W/mK$, $880 J/kgK$ bzw. $3850 kg/m^3$ [41].

Phase 1 wird als ideales Gas und Phase 2 wird als Solid modelliert. Die Gaseigenschaften werden aus der AVL Fire Datenbank abgerufen. Der Solid wird wie oben beschrieben in Keramik und Stahl aufgeteilt.

Die physikalischen Eigenschaften der Gase wird aus der AVL Fire [®] Datenbank ausgelesen. Sie werden als ideal modelliert. Der Wärmetransport zwischen Fluid und Solid wird mittels des Modells der *Standard Wall Function* ermöglicht.

9.4 Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen der Phase 1 werden als Umgebungsluftdruck bei $600^\circ C$ gesetzt. Dabei steht das Gas still und somit ist die Geschwindigkeit in xyz-Richtung gleich null. Auch die Massenprozent des Gasgemisches wird in der Zusammensetzung für Luft in der Selection "air" und Brenngas "fuel" an den jeweiligen Zellen gesetzt. Die Anfangsbedingungen der Phase 2 - des Solids - werden als uniforme Temperatur von $600^\circ C$ gesetzt.

9.5 Solving Parameter

In den Solving Parametern sind neben den Einstellungen zu den verwendeten Gleichung insbesondere die Änderung von laminaren auf turbulenten Fluss durchzuführen sowie auch die Konvergenzkriterien dafür zu finden. Die Simulation wird abgebrochen wenn die Residuen unter 10^{-6} fallen oder die maximale Anzahl an Iterationen, nämlich 3000 an der Zahl, erreicht sind.

Kapitel 10

Resultate

Besonderes Augenmerk ist auf den Vergleich zwischen laminaren und turbulenten Fluss, den Betrieb des Messgehäuses mit und ohne Heizung wie auch das Gasverteilungsverhalten gelegt. Die Flussrichtung für den Luft- wie auch den Brenngasstrom ist in positive y-Richtung. Untersucht wurde auch der Einfluss der Wärmequellen auf Zellebene und das dynamische Verhalten des Apparates.

Das ganze CAD-Modell im Ofen mit einer Veranschaulichung der Verrohrung ist in Abbildung 10.1 zu sehen. Keramische Bauteile sind farblich mit ocker und metallische Bauteile mit grau hervorgehoben. Die Ofenabmessungen sind durch drei weinrote Flächen verdeutlicht.

10.1 Vergleich laminarer und turbulenter Simulation

In diesem Abschnitt wird die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene analysiert. Es wird ein Vergleich zwischen einer laminaren und einer turbulenten Simulation, damit ist das $k-\varepsilon$ -Modell gemeint, herausgearbeitet. Es wurden alle Heizelemente mit 100% Leistung aktiviert.

Die Darstellung der Temperaturverteilung ist in Abbildung 10.2 für laminare bzw. in Abbildung 10.3 für turbulente Strömung jeweils in einem farbigen Plot zu sehen.

Dabei beträgt der Temperaturunterschied zwischen der Mitte und dem Rand der Zelle bei laminarer Strömung gleich 136°C . Bei turbulenter Strömung ist dieser auch 136°C . Das ist besonders interessant, da turbulente Strömungen einen höheren Durchmischungsgrad zwischen den Schichten des Gases besitzen und dadurch die Wärme besser den Gasraum überbrücken kann, wodurch sich die Brennstoffzelle mehr erwärmt. Solch ein Effekt ist in diesen Simulationen jedoch nicht im Temperaturfeld merkbar. Der Temperaturunterschied zwischen dem Rand der aktiven Fläche und der Zellmitte beträgt sowohl bei laminarer als auch bei turbulenter Strömung

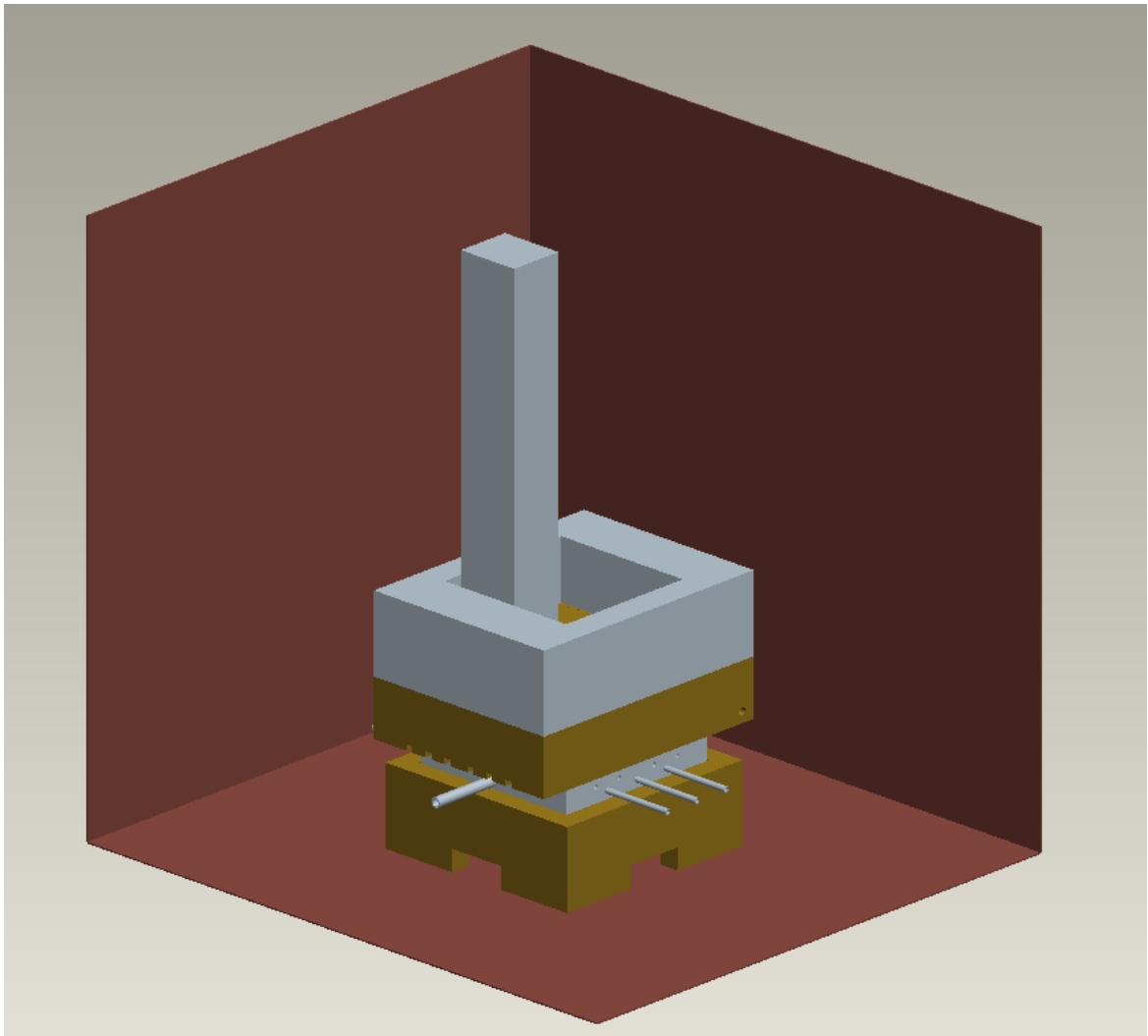


Abbildung 10.1: CAD-Model des Messaufbaus mit den Ofenabmessungen und einer Veranschaulichung der Verrohrung.

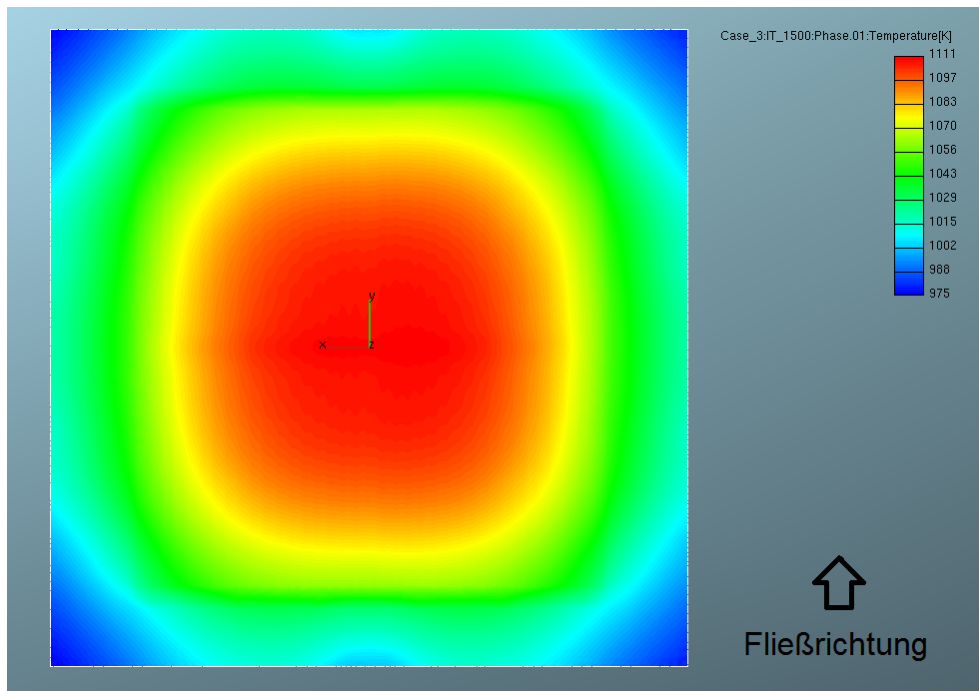


Abbildung 10.2: Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf Brennstoffzellenebene mit Heizung aller Heizelemente in einem farbigen Plot **bei laminarer Strömung**.

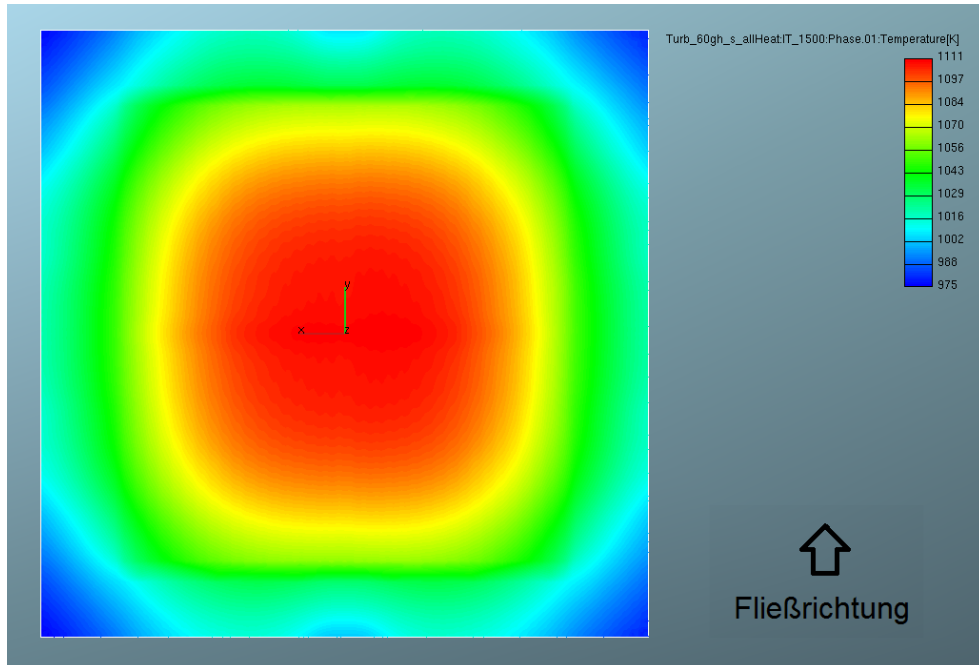


Abbildung 10.3: Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf Brennstoffzellenebene mit Heizung aller Heizelemente in einem farbigen Plot **bei turbulenter Strömung**, die mit dem k- ϵ -Model simuliert wurde.

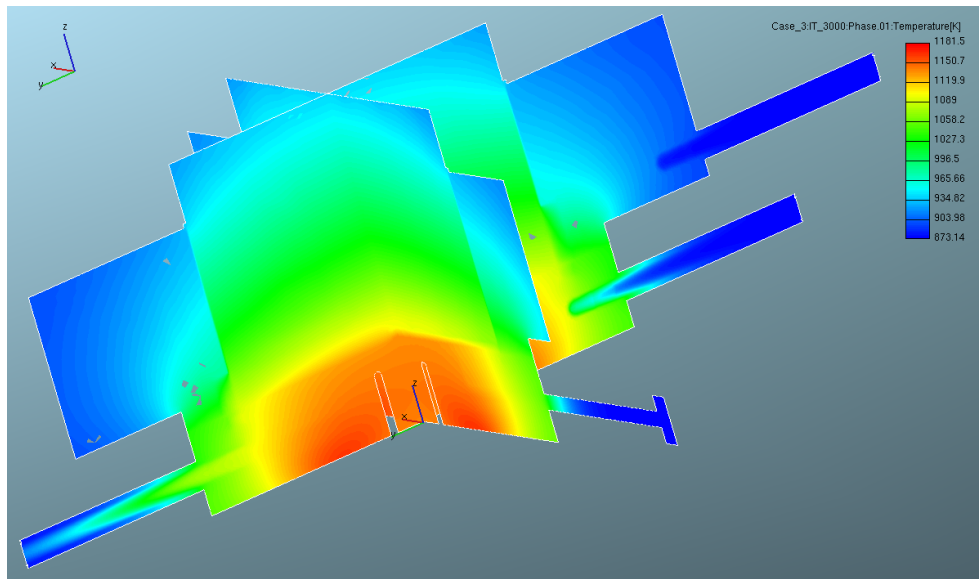


Abbildung 10.4: Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene mit Heizung aller Heizelemente in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.

gleich 68°C . Die Temperatur der Zellmitte ist hierbei 838°C und der Rand der aktiven Fläche hat eine Temperatur von 770°C . Die Anfangsbedingungen gaben eine Temperatur von 600°C vor, was bedeutet, dass die Heizelemente eine Aufheizung der Zellmitte um 238°C bewirkten. Dies deckt nicht den in den Auslegungen des Messgehäuses gewünschten Temperaturbereich von $550^{\circ}\text{C} - 850^{\circ}\text{C}$ ab, ist diesem jedoch schon sehr nahe und zufriedenstellend. Es werden in weiterer Folge nur mehr Simulationen mit laminarer Strömungssimulation durchgeführt, da hierbei die Lösung von zwei zusätzlichen PDEs und somit Simulationszeit eingespart wird. Zusätzlich ist ein Schnittbild der Temperaturverteilung des Messgehäuses in der xz- und yz-Ebene erstellt worden, die in Abbildung 10.4 dargestellt ist. Die Inlets der Gasströme sind rechts oben im Bild zu sehen, wo die Gastemperatur 600°C ist und schließlich erwärmt wird. Die Outlets der Gasströme sind links unten im Bild zu sehen, wo sie durch die Umgebungstemperatur von 600°C wieder abgekühlt werden. Das Gas verlässt den Simulationskörper durch die Outlets etwas wärmer als es durch die Inlets eingetreten ist. Ein Temperaturunterschied auf der Brennstoffzellenebene ist jedoch nicht merkbar. Das Gas transportiert aufgrund der geringen Wärmeleitung und der geringen Wärmekapazität im Vergleich zum Festkörper nicht genug Energie, um einen Temperaturgradienten auf der Zelle zu bewirken.

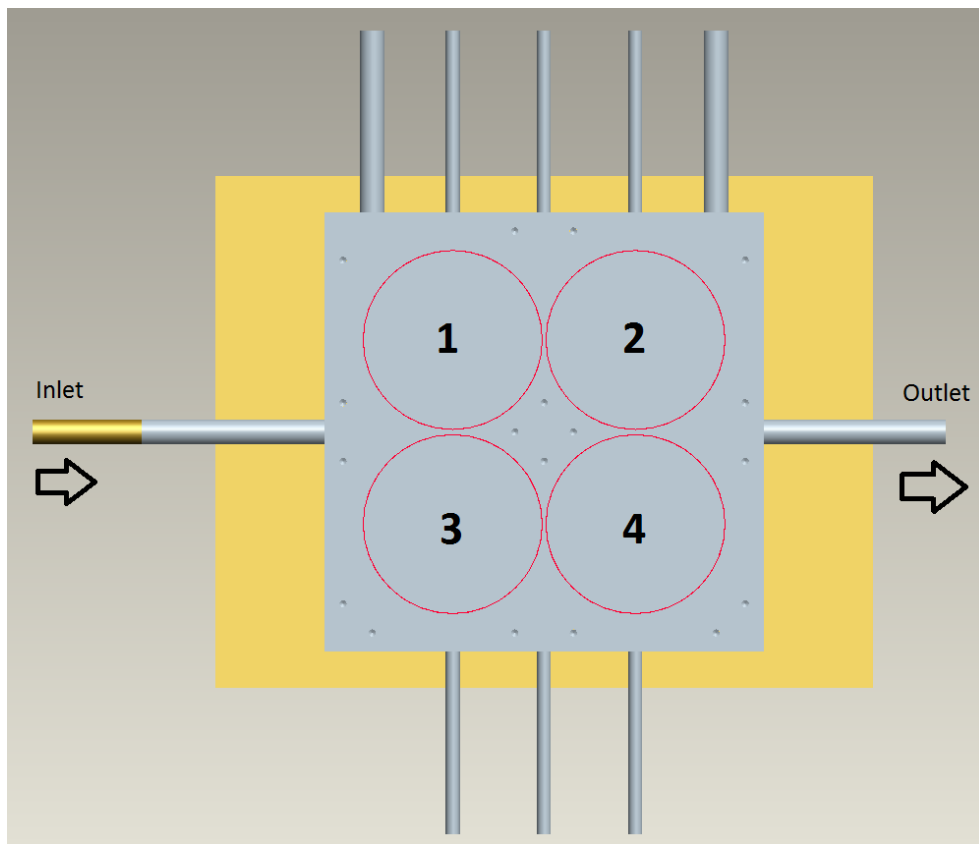


Abbildung 10.5: Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Ansicht des Bodens mit Nummerierung, um die Heizelemente eindeutig zuzuordnen.

10.2 Betrieb des Messgehäuses mit und ohne zusätzlicher Heizung

Alle Heizelemente sind zu- und wegschaltbar. Um diese besser eindeutig zuordnen zu können wurden sie in Tabelle 10.1 mit einer durchlaufenden Nummerierung versehen.

Folgende Simulationen, die sich nur durch die Variation der Heizung der vier Heizelemente unterscheiden, wurden durchgeführt. Die Massflows für Anode und Kathode, die Randbedingungen von T_GIVEN wie auch T_GIVEN_noRad und die Wärmequellen auf Brennstoffzellenebene sind gleich geblieben.

Die Simulation 1 ist bereits im Abschnitt 10.1 bei laminarem Fluss abgebildet. Schließlich werden der Reihe nach alle Simulationsergebnisse dargestellt, um sie auszuwerten und zu vergleichen.

Simulation 2 zeigt einen Temperaturunterschied zwischen Zellmitte einer segmentierten Zel-

10.2. BETRIEB DES MESSGEHÄUSES MIT UND OHNE ZUSÄTZLICHER HEIZUNG

Tabelle 10.1: Überblick der durchgeführten Variationen in den Simulationen der Heizeinkopplung

Simulationsnummer	Art der Simulation
1	alle Heizelemente auf 100% Leistung
2	Heizelement 2 und 3 auf 100%
3	Heizelement 3 und 4 auf 100%
4	Heizelement 3 auf 100% Leistung
5	alle Heizelemente ausgeschaltet

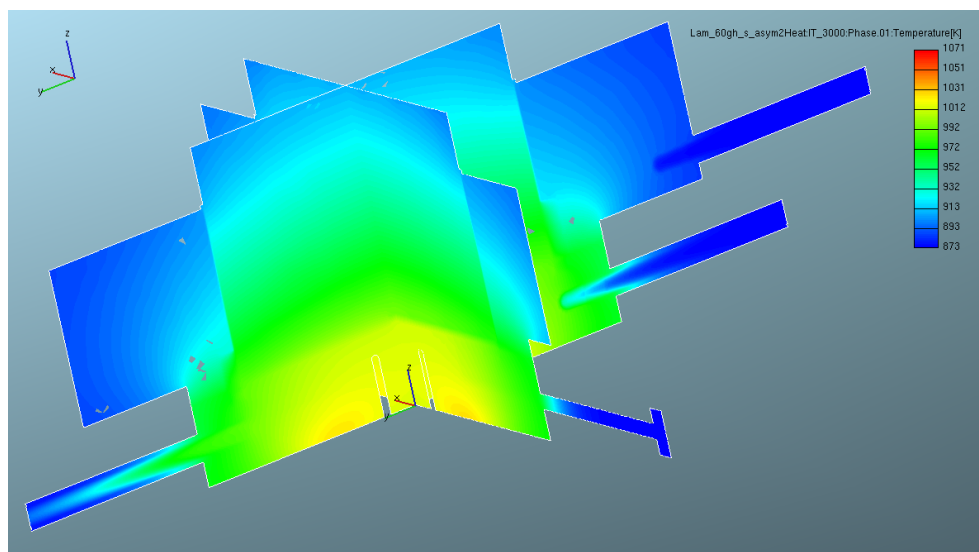


Abbildung 10.6: Simulation 2. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene bei eingeschalteten Heizelement 2 & 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

10.2. BETRIEB DES MESSGEHÄUSES MIT UND OHNE ZUSÄTZLICHER HEIZUNG

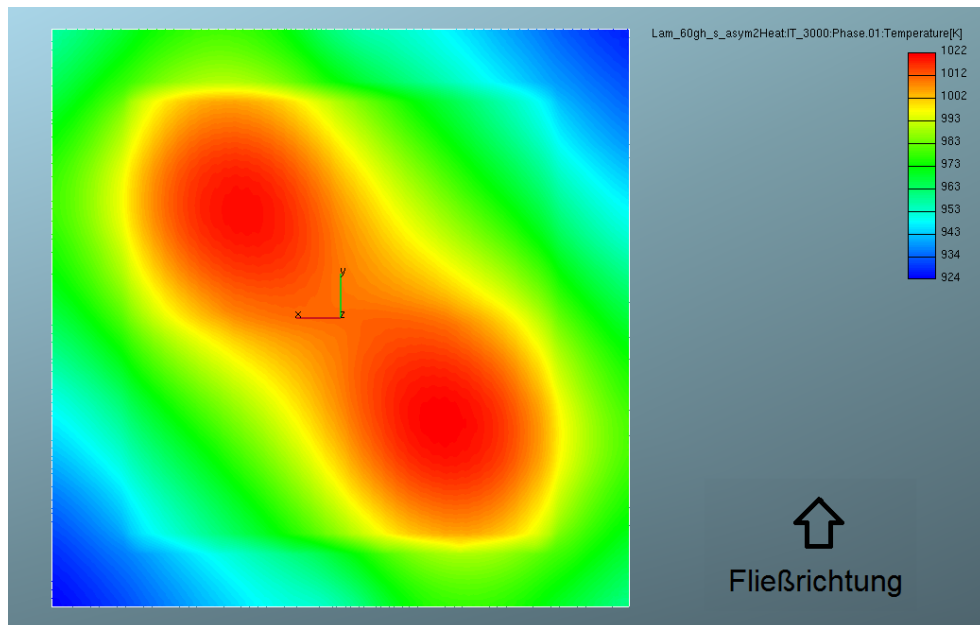


Abbildung 10.7: Simulation 2. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene bei eingeschalteten Heizelement 2 & 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

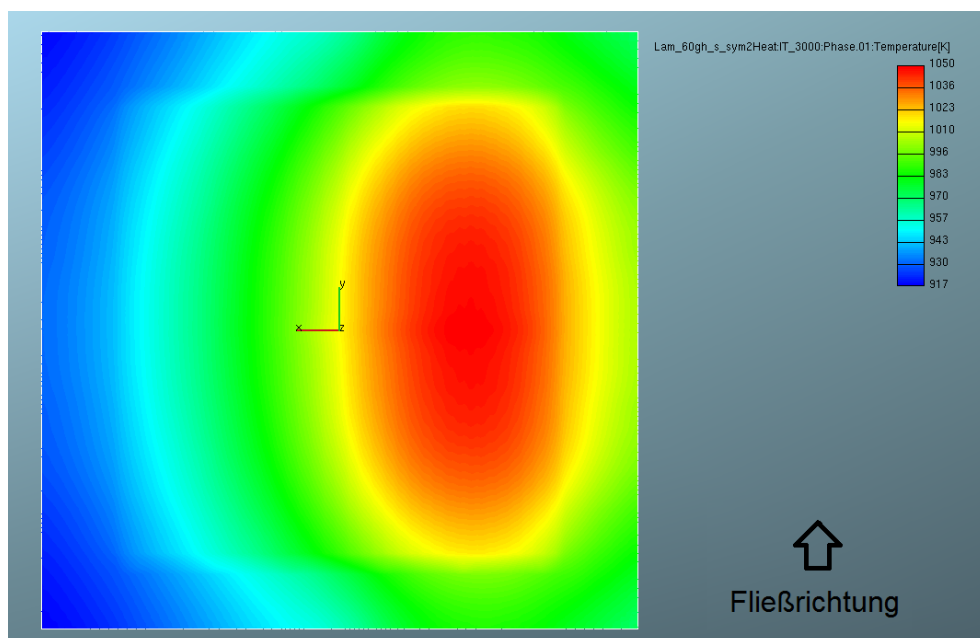


Abbildung 10.8: Simulation 3. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene bei eingeschalteten Heizelement 3 & 4 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

10.2. BETRIEB DES MESSGEHÄUSES MIT UND OHNE ZUSÄTZLICHER HEIZUNG

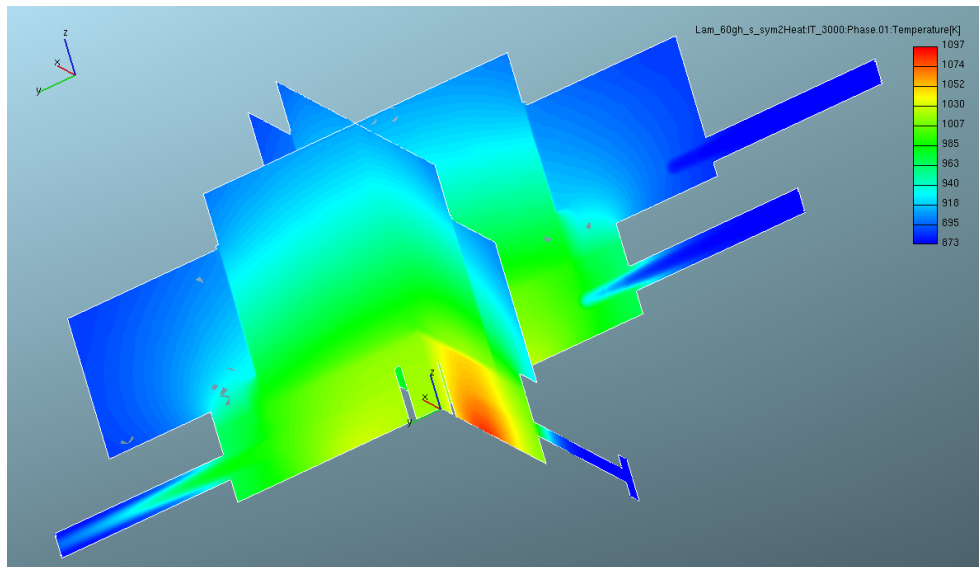


Abbildung 10.9: Simulation 3. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene bei eingeschalteten Heizelement 3 & 4 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.

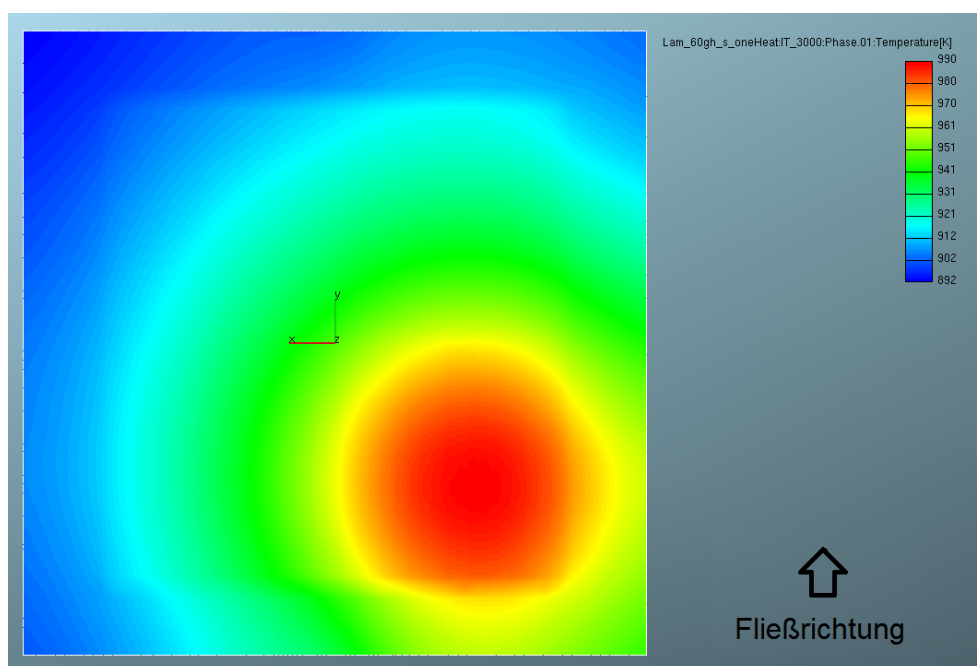


Abbildung 10.10: Simulation 4. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene bei eingeschalteten Heizelement 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

10.2. BETRIEB DES MESSGEHÄUSES MIT UND OHNE ZUSÄTZLICHER HEIZUNG

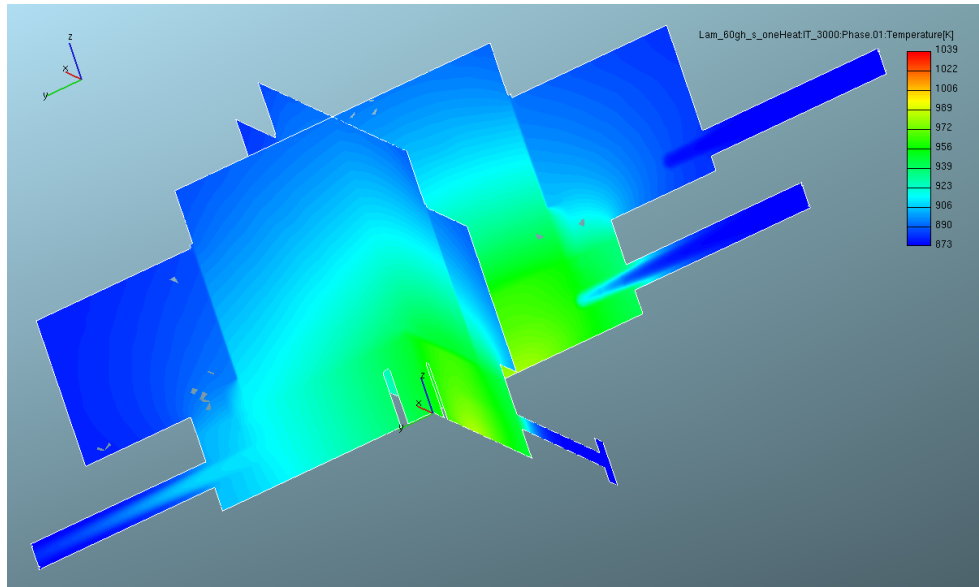


Abbildung 10.11: Simulation 4. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene bei eingeschalteten Heizelement 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.

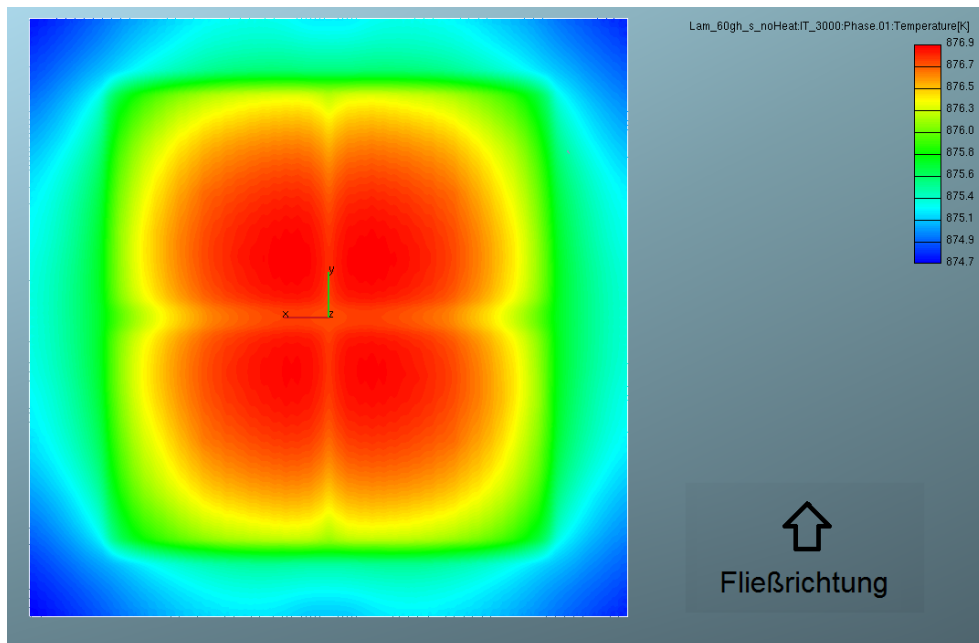


Abbildung 10.12: Simulation 5. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene ohne zusätzlicher Heizung in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

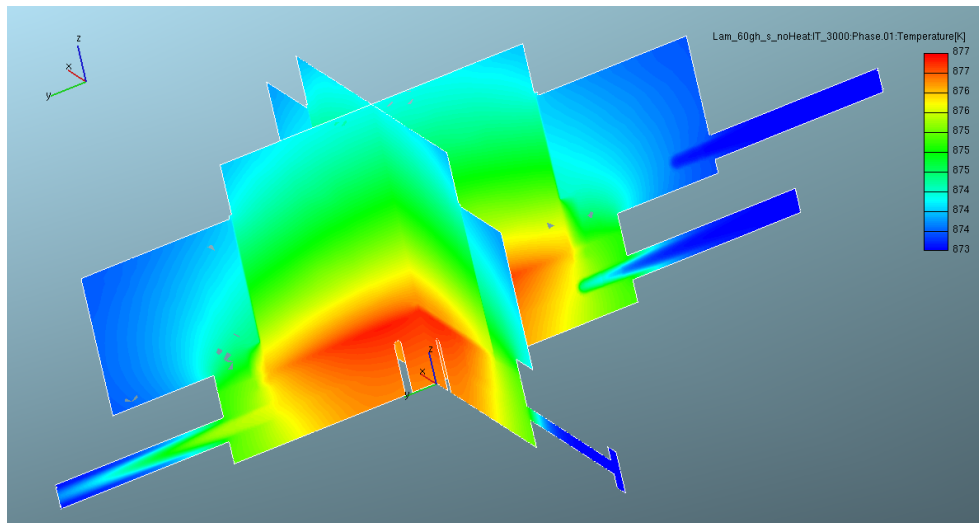


Abbildung 10.13: Simulation 5. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene ohne zusätzlicher Heizung in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.

le (dem Ort der maximalen Temperatur) und dem Rand von 98°C . Der Temperaturunterschied zwischen der Zellmitte und dem Rand der aktiven Fläche ist 49°C . In dieser Simulation ist eine eindeutige Punktsymmetrie an dem Schnittpunkt der z-Koordinatenachse mit der Brennstoffzellenebene erkennbar. Dies bedeutet jedoch, dass das Brenngas in Fließrichtung kaum zu der Erwärmung beiträgt. Erklärbar ist das durch die geringe Menge an Gas, das benötigt wird um die Brennstoffzelle zu betreiben, und der im Vergleich dazu großen Wärmemenge in der Umgebung des Gasraums, die im Festkörper gespeichert ist.

Simulation 3 zeigt einen Temperaturunterschied zwischen dem Ort der maximalen Temperatur und dem Rand, dem Ort kleinster Temperatur, von 133°C . Die Differenz zwischen dem Ort der maximalen Temperatur und dem kältesten Punkt am Rand der aktiven Fläche ist 107°C .

Simulation 4 zeigt einen Temperaturunterschied zwischen dem Ort der maximalen Temperatur und dem Rand, dem Ort kleinster Temperatur, von 98°C . Der Temperaturunterschied zwischen dem Ort der maximalen Temperatur und dem kältesten Punkt am Rand der aktiven Fläche ist 88°C .

Simulation 5 zeigt einen Temperaturunterschied zwischen dem Ort der maximalen Temperatur und dem Rand von 2°C . Der Temperaturunterschied zwischen dem Ort der maximalen Temperatur und dem Rand der aktiven Fläche ist nur 1°C . Dies zeigt, dass die Wärmemenge der chemischen Reaktion sehr gering ist und somit nicht zu einer starken Temperaturänderung führt. Sehr gut sind jedoch die segmentierten Flächen der Zelle sowie die Flowchannels zu sehen.

Tabelle 10.2: Überblick der Temperaturunterschiede zwischen dem Ort der maximalen Temperatur auf der Zellebene und der geringsten Temperatur auf dem Rand der Zelle ΔT_{edge} bzw. auf dem Rand der aktiven Fläche ΔT_{active} . Zusätzlich dazu ist die Erwärmung der Zelle von 600°C ausgehend aufgelistet, nämlich unter $\Delta T_{heating}$.

Simulationsnummer	$\Delta T_{edge} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{active} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{heating} / ^{\circ}\text{C}$
1	136	68	238
2	98	49	149
3	133	107	177
4	98	88	117
5	2	1	4

Die Tabelle 10.2 zeigt eine Zusammenstellung aller Temperaturdifferenzen in den Simulationen 1 bis 5.

10.3 Gasverteilungs- und Gasflussverhalten

Das Gasverteilungsverhalten ist vor allem zur Sicherstellung einer gleichmäßigen chemischen Reaktionen auf der Brennstoffzelle zu untersuchen. Dazu wurde der Inlet-Kanal in einem Gasraum zur Verteilung geleitet, woraus 6 Kanäle schließlich zur Brennstoffzelle führen. Das Gas strömt anodenseitig wie auch kathodenseitig mit Hilfe von Flowchannels über die Zelle. Die Abmessung der Flowchannels sind $1.6\text{ mm} \times 1.8\text{ mm}$, was zu einer laminaren Strömung und sehr gleichmäßiger Verteilung beiträgt. Die Bohrungen des Gasraums sind im Vergleich dazu wesentlich größer, was die Verteilung des Gases erst ermöglicht. Die Geschwindigkeitsverteilung des Brenngases auf der Flowchannelebene sind in Abbildung 10.14 für die Outlets und in Abbildung 10.15 für die Inlets zu sehen. Weiters ist die Geschwindigkeitsverteilung des Luftstromes auf der Flowchannelebene in Abbildung 10.17 dargestellt. Beide Verteilungen zeigen ein gleichmäßiges Profil. Fest zu halten ist jedoch, dass die Geschwindigkeiten auf der Luftseite nur halb so groß sind im Vergleich zur Brenngasseite. Grund dafür ist, dass Luft zum Teil auch seitlich an den Stempeln vorbei strömt, wodurch weniger Gas durch die Flowchannels fließt.

Eine weitere Auswertung zeigt den Druckabfall des Brenngasflusses vom Inlet bis zum Outlet. Siehe dazu auch Abbildung 10.18. Hierbei ist der kontinuierlich Abfall des Druckes über die Oberfläche der Brennstoffzelle zu sehen, was ebenfalls auf eine gleichmäßige Gasverteilung hindeutet. Die Iso-Drucklinien sind geradlinig und verlaufen parallel entlang der Oberfläche, zu sehen an der Änderung von grün zu blau.

10.3. GASVERTEILUNGS- UND GASFLUSSVERHALTEN

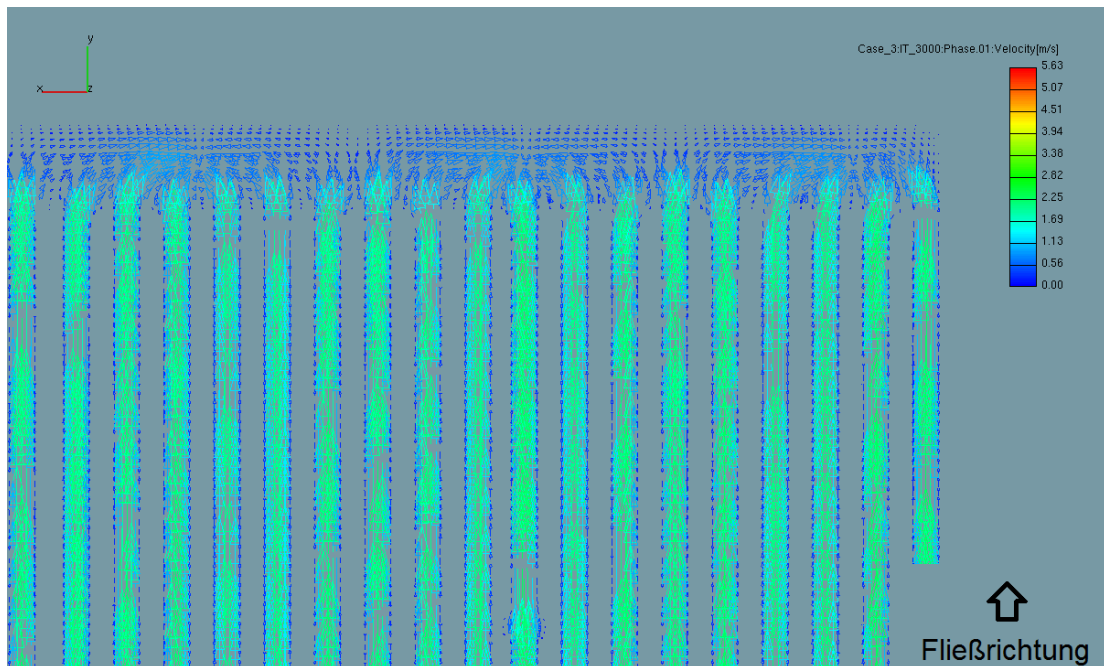


Abbildung 10.14: Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchanellebene der **Brennstoffseite** im Detail am Outlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

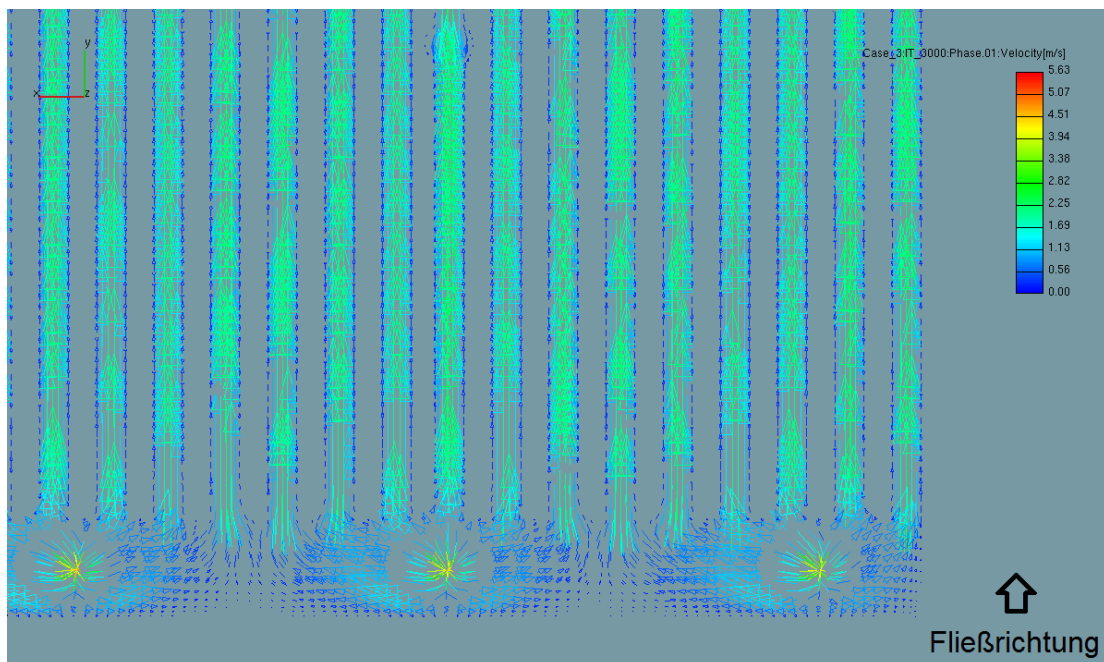


Abbildung 10.15: Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchanellebene der **Brennstoffseite** im Detail am Inlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

10.3. GASVERTEILUNGS- UND GASFLUSSVERHALTEN

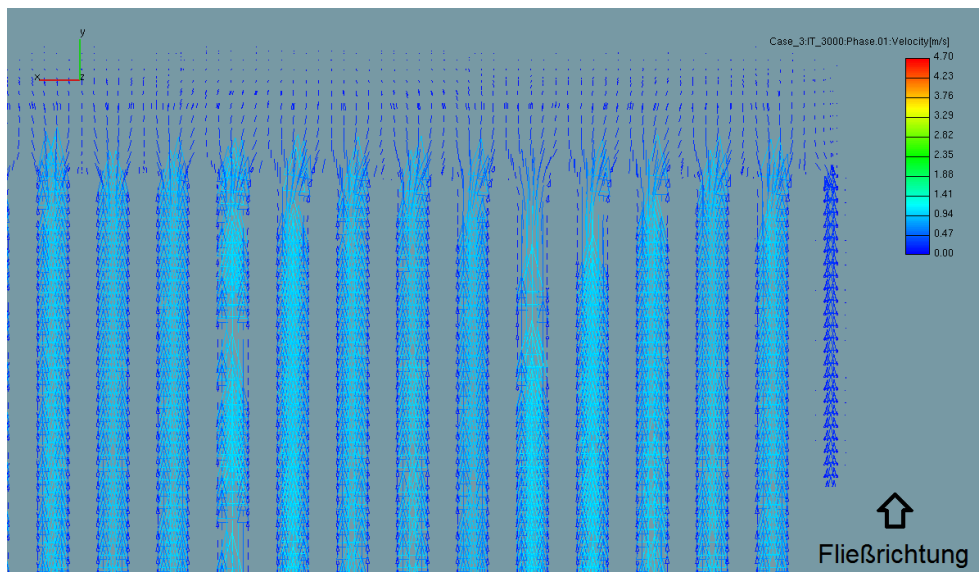


Abbildung 10.16: Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchannelebene **der Luftseite** im Detail am Outlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

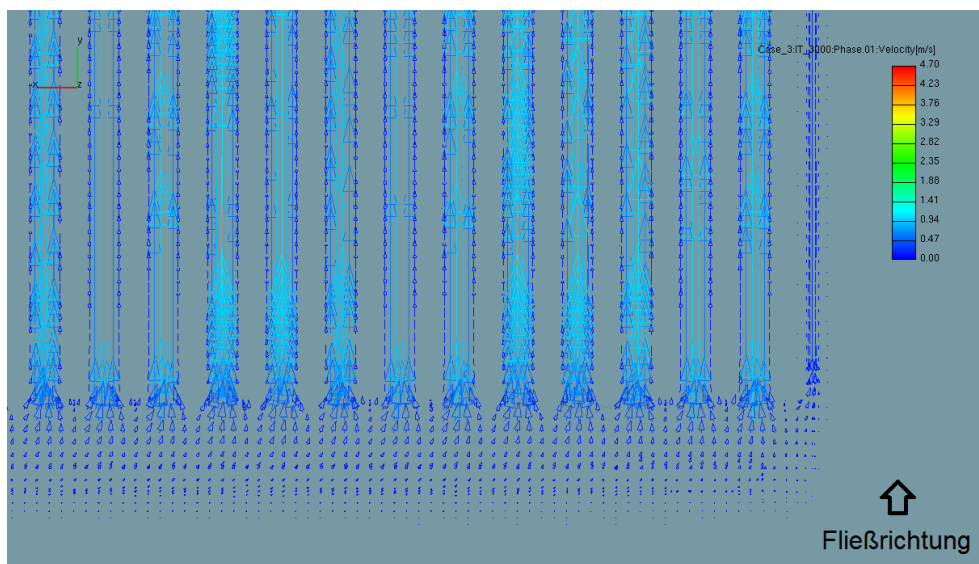


Abbildung 10.17: Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchannelebene **der Luftseite** im Detail am Inlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

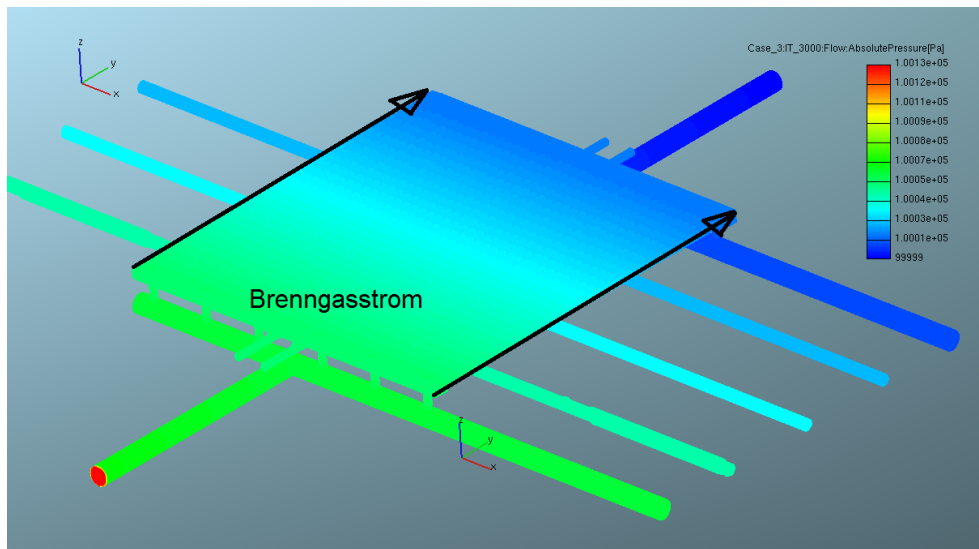


Abbildung 10.18: Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Druckverteilung auf der Außenfläche des Brenngasstromes der **Brennstoffseite** in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

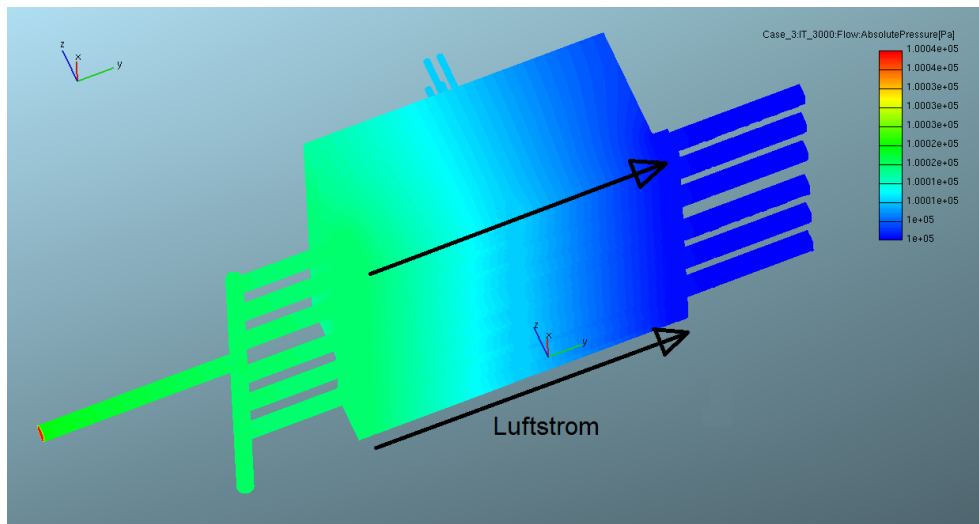


Abbildung 10.19: Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Druckverteilung auf der Außenfläche des **Luftstromes** von unten in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

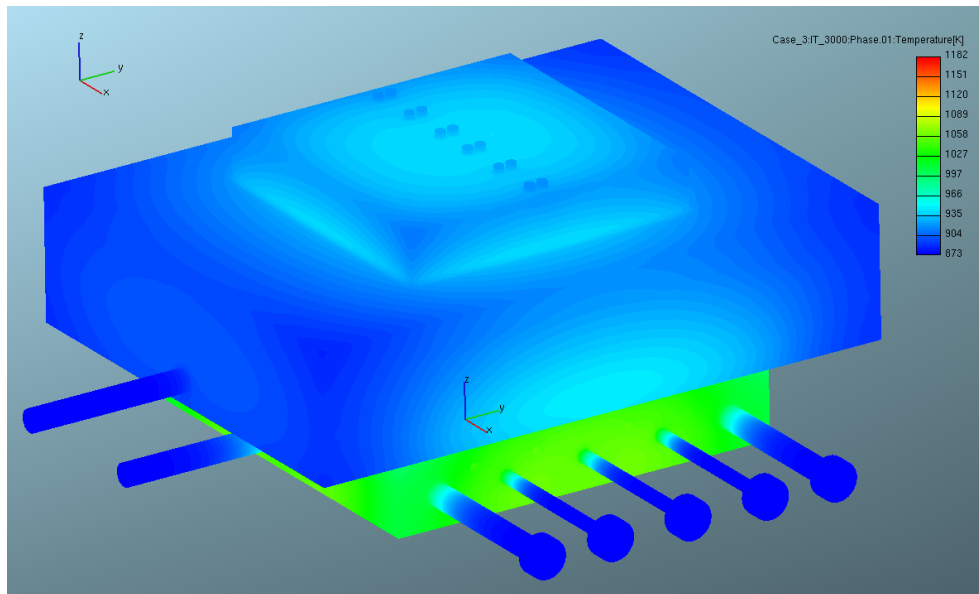


Abbildung 10.20: Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Temperaturverteilung auf der Außenfläche des Messapparates in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

10.4 Temperatur auf den Außenflächen

Die Randbedingungen, die durch Konvektion und Wärmestrahlung modelliert sind, erlauben, dass die Temperatur auf den Außenflächen größer ist als 600°C . In der Ansicht von oben in Abbildung 10.20 und in der Ansicht von unten in Abbildung 10.21 ist das ersichtlich. Der Metallboden besitzt bei Heizung aller 4 Elemente mit voller Leistung eine Außentemperatur von 754°C . Die Keramik besitzt eine Außentemperatur von 662°C . Der Boden insbesondere die Flächen direkt über den Heizelementen haben die höchste Temperatur, sie beträgt 909°C . Hierbei ist darauf zu achten, dass die maximale Betriebstemperatur der Heizelemente, die einen Wert von 1400°C hat, am Boden nicht erreicht oder gar überschritten wird.

10.5 Aufheizung bei größeren Wärmequellen

Um die Auswirkungen der Wärmequellen auf der Brennstoffzellenebene zu untersuchen, werden die Wärmequellen in der Simulation auf einen höheren Wert gesetzt. Er ist durch

$$\frac{\dot{Q}_{loss,2}}{A} = 9700 \text{ W/m}^2 \quad (10.1)$$

gegeben. Diese Abschätzung erfolgt aus [59] durch die gesamte zugeführte chemische Energie

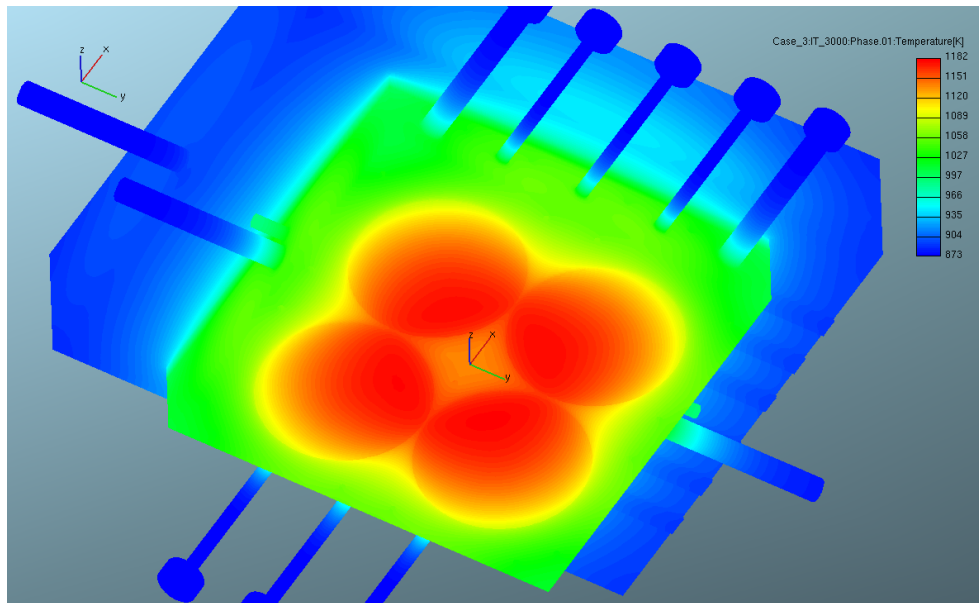


Abbildung 10.21: Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Untersicht der Temperaturverteilung auf der Außenfläche des Messapparates in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

Tabelle 10.3: Überblick der Temperaturunterschiede zwischen dem Ort der maximalen Temperatur auf der Zellebene und der geringsten Temperatur auf dem Rand der Zelle ΔT_{edge} bzw. auf dem Rand der aktiven Fläche ΔT_{active} bei unterschiedlich großen Wärmequellen. Zusätzlich dazu ist die Erwärmung der Zelle von 600°C ausgehend aufgelistet, nämlich unter $\Delta T_{heating}$.

Wärmequelle / Wm^{-2}	ΔT_{edge} / $^\circ\text{C}$	ΔT_{active} / $^\circ\text{C}$	$\Delta T_{heating}$ / $^\circ\text{C}$
2100	2	1	4
9700	11	6	17

pro Fläche von 38000 W/m^2 und eine 25%-ige Umsetzung zu Verlustwärme. Durch Multiplikation beider Werte berechnet sich der oben genannt Wert 10.1. Dieser ist ungefähr fünf Mal so groß wie der durch die erste Abschätzung einer Simulation einer Partnerfirma erhaltene Wert. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 10.22 in einem farbigen Temperaturplot dargestellt.

Hierbei ist zu erkennen, dass sich die Zelle um 17°C an der heißesten Stelle erwärmt. Der Unterschied zwischen dem Ort der höchsten Temperatur und dem Zellrand ist 11°C . Die Differenz im Vergleich zum Rand der aktiven Fläche ist 6°C . Die Tabelle 10.3 fasst die oben genannten Ergebnisse zusammen.

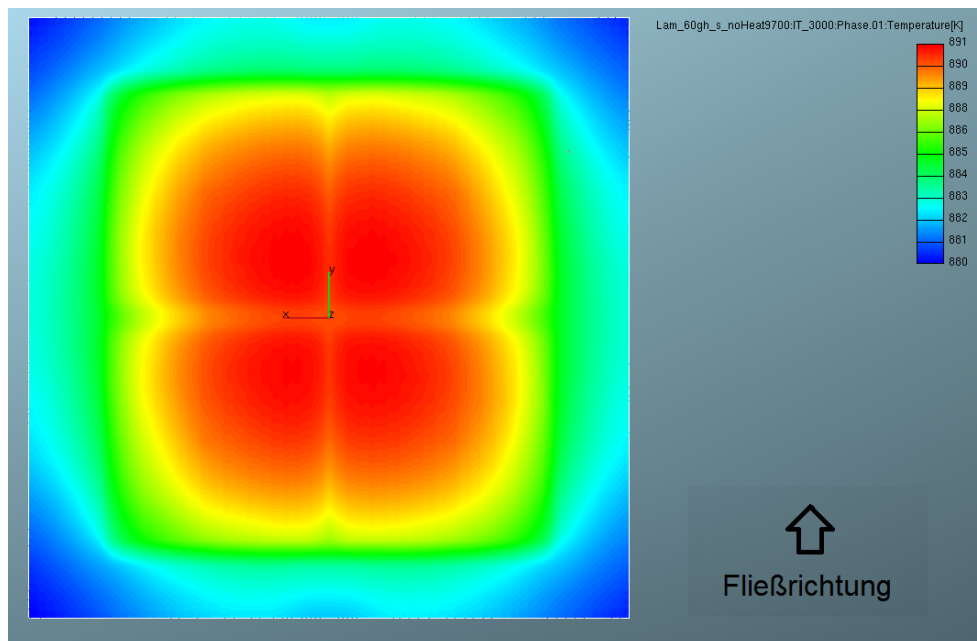


Abbildung 10.22: Simulation mit erhöhter Wärmequelle ohne Heizung. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

10.6 Vergleich zwischen dynamischer und stationärer Simulation

Um die Aufheizdauer abschätzen zu können, wird auch eine dynamische Simulation durchgeführt. Die partiellen Ableitungen in den Erhaltungsgleichungen werden nicht mehr null gesetzt, sondern durch eine Approximation 2. Ordnung genähert. Der *timestep* eines Simulationsschrittes betrug 0.2 s und nach allen 10 s wurde ein Ergebnisbild ausgegeben. In Abbildung 10.23 ist die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene nach $t = 150\text{ s}$ abgebildet. Darin unterscheidet sich die maximale Temperatur nur mehr um 46°C zu der stationären Simulation bei laminarem Fluss. Auch die Schnittbilder in Abbildung 10.24 zeigen bereits ein sehr gut ausgebildetes Simulationsergebnis nach $t = 160\text{ s}$. Das Profil bildet sich stetig von unten her aus. Die Heizflächen am Boden des Messapparates werde immer wärmer und durch Wärmeleitung verteilt sich die Wärme darin. Es ist auch erkennbar, dass das Endprofil nach einer Zeitdauer von 160 s noch nicht vollständig angenommen wurde. Es würde eine längere Simulation nötig sein, um die genaue Aufheizdauer festzustellen.

Da diese Simulation bereits einige Tage in Anspruch genommen hat, wird die weitere Abschätzung mittels einer Extrapolation durchgeführt. Dazu wird eine exponentielle Aufwärmung angenom-

10.6. VERGLEICH ZWISCHEN DYNAMISCHER UND STATIONÄRER SIMULATION

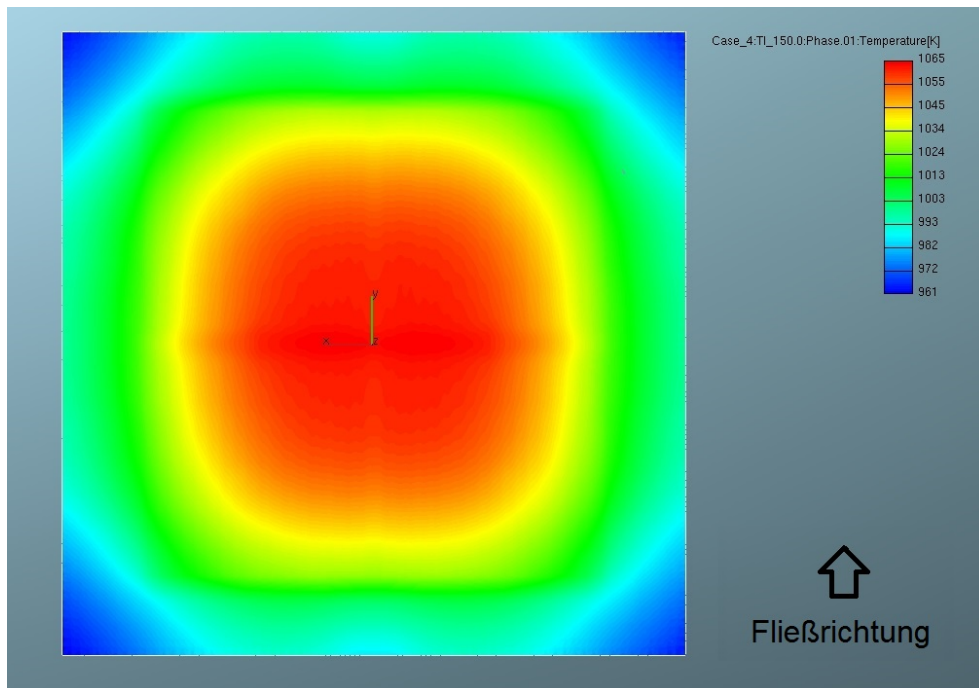


Abbildung 10.23: Dynamische Simulation bei Heizung aller Elemente nach $t = 150 \text{ s}$. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

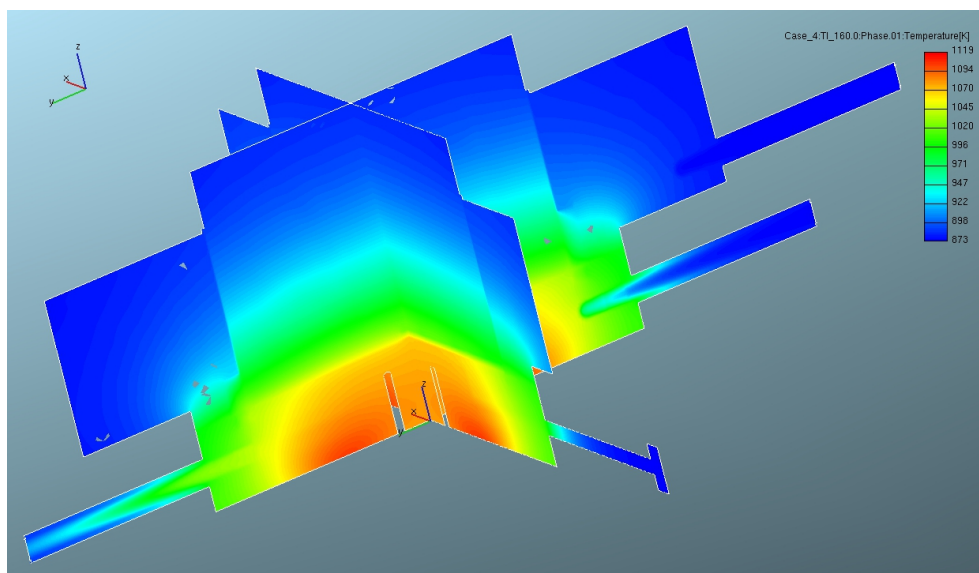


Abbildung 10.24: Dynamische Simulation bei Heizung aller Elemente nach $t = 160 \text{ s}$. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.

men, die folgenden funktionellen Zusammenhang der Temperatur T in Abhängigkeit der Zeit t aufweist:

$$T(t) = T_{end}(1 - e^{-b*t}) + T_0 \quad (10.2)$$

Die exponentielle Annäherungskonstante (Zerfallskonstante) ist b ; die Temperaturkonstante T_0 und T_{end} entsprechen der Temperatur zum Zeitpunkt $t = 0$ s bzw. dem Temperatursprung von T_0 zu $T(t \rightarrow \infty)$. Zur Auswertung wurde die maximale Temperatur auf der Zellmitte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen und mit der Funktion 10.2 gefittet. Die Temperatur T_0 wurde zum Zeitpunkt null genommen, nämlich die Ausgangstemperatur der Simulation von 600°C . Die übrigen Parameter wurden mit einem nicht linearen Fit angepasst. Die Annäherung der Aufheizkurve durch eine exponentielle Funktion ist wie die Abbildung zeigt durchaus plausibel. Es resultierten

$$T_{end} = 229.4 \text{ K} \quad \text{und} \quad b = 0.01203 \text{ K}^{-1} \quad (10.3)$$

Aus diesen Parametern lässt sich nun eine Extrapolation zu späteren Zeitpunkten anfertigen. Diese ist in Abbildung 10.25 dargestellt. Bei dem Zeitpunkt $t = 420$ s, was einer Aufheizdauer von 7 Minuten entspricht, beträgt die Temperatur der Zellmitte $T = (1100 \pm 3) \text{ K}$. Das ist bis zu einer absoluten Differenz von 11 K die Endtemperatur der stationären Simulation. Die Aufheizkurve kann aus der Abbildung entnommen werden.

In diesem Zusammenhang ist jedoch davon abzuraten die Heizelemente bei voller Leistung zu betreiben, da die in Betracht kommenden keramischen Materialien nur beschränkt thermisch schock-resistent sind. Das bedeutet, dass eine schnelle Aufheizung, wie in dieser Simulation geschehen ist, das Material brechen lässt. Werte zur thermischen Schockresistenz können aus den Datenblätter der Materialien entnommen werden, um schließlich die Geschwindigkeit der Aufheizung zu limitieren.

10.6. VERGLEICH ZWISCHEN DYNAMISCHER UND STATIONÄRER SIMULATION

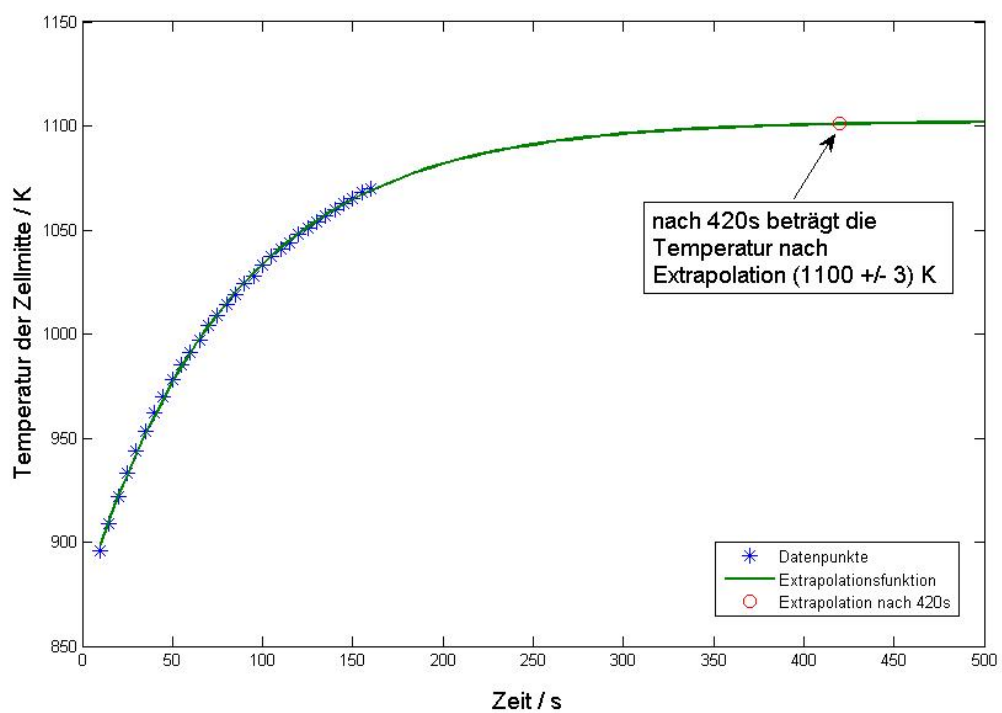


Abbildung 10.25: Extrapolation der dynamischen Simulation bei voller Heizung mittels einer Exponentialfunktion zur Abschätzung der Aufheizdauer.

Kapitel 11

Diskussion

Die Vorgaben der Partnerfirma waren Voraussetzung für die Konstruktion des Messaufbaus. Zusätzlich konnten anhand des in der AVL vorhandenen Messapparates und den damit verbundenen Erfahrungen in der Bedienung entscheidende Schlüsse für einen neuen Aufbau mit mehr Funktionalität gezogen werden. Wichtige Dimensionierungen sind zum Beispiel die Breite und Tiefe der Flowchannels, die Dicke der Netze, die Dicke des Dichtmaterials, die sich im Betrieb einstellt, und die Zellabmessungen. Die verwendbaren Materialien sind bei den hohen Temperaturen eingeschränkt, sodass im wesentlichen nur Crofer 22 APU und Alsint Aluminiumoxid mit 99,7% Reinheit für solch einen Aufbau verwendet werden können. Es wurden Gasentnahmestellen direkt von der Zelloberfläche durch Bohrungen in den Boden des Aufbaus realisiert, die durch Anschweißen von Rohren aus dem Ofen geführt werden. Dadurch ist eine Analyse der Zusammensetzung des Gases mittels Gaschromatograph während der Reaktion auf der Oberfläche der Brennstoffzelle möglich. Dies ist vor allem bei der Untersuchung der internen Reformierung unter Verwendung von Methan als Brennstoff ein wichtiger Parameter für weitere Simulationen, die auch das chemische Model enthalten. Die Vorgaben beinhalteten eine Einstellung der Temperatur über einen Bereich von 550°C – 850°C , der nicht komplett durch die zusätzlichen vier Heizelemente mit je einer Leistung von 750 W erreicht werden konnte, diesem jedoch sehr nahe kommt. Die maximale Temperaturdifferenz der Aufheizung in der Simulation betrug 238°C . In der Simulation ist jeder Betriebspunkt zwischen dieser Temperaturdifferenz und der Ausgangstemperatur von 600°C durch Anpassen der Heizleistung der vier Heizflächen möglich. In den Resultaten wird jedoch nur Wert auf die maximal mögliche Temperatursauslenkung gelegt, um zu wissen, welche Temperaturen und welche Temperaturgradienten bei Betrieb dieser Heizelemente möglich sind. Die einstellbaren Temperaturgradienten sind aus den farbigen Plots der Temperaturverteilung des Kapitels 10 zu entnehmen.

Die Stärken dieser Simulation sind, dass sowohl der Fluss der Luft wie auch des Brenngases in die Simulation mit eingeschlossen sind. Da beide Ströme mit nur 60 g/h also sehr gering sind, treten keine großen Temperaturgradienten ($< 3^\circ\text{C}$) in Flussrichtung in den Gasräumen oberhalb und unterhalb der Zelle auf.

Eine Schwäche des Modells ist die fehlende Simulation der chemischen Reaktionen, die auf der Brennstoffzelle ablaufen. Diese wurden jedoch mit Wärmequellen unter Zuhilfenahme einer Simulation einer Partnerfirma abgeschätzt und implementiert. In Zukunft soll jedoch auch eine chemische Simulation in das Modell hinzugefügt werden, die eine chemische Umwandlung der Gase, den elektrischen Stromfluss, die Sauerstoffionenleitfähigkeit wie auch die interne Wärmestrahlung durch die Gasräume berücksichtigt. Im Wesentlichen zielt diese Simulation jedoch auf die Dimensionierung der Bauteile des Messapparates und der Auslegung der Heizelemente ab. Dies ist durch sorgfältige Wahl der Randbedingungen gelungen.

Das Gasverteilungs- und Flussverhalten ist sehr zufriedenstellend, da sehr viele Bohrungen für die Gasverteilung vorgesehen worden sind.

Die Temperatur auf den Außenflächen ist durch einen Wärmestau zwar überhöht, sie überschreitet jedoch die maximale Betriebstemperatur der Heizelemente von 1400°C nicht.

Die Untersuchung der Wärmequellen auf der Zellebene hat ergeben, dass eine flächige Wärmequelle von 2100 W/m^2 eine Aufheizung um 4°C und eine Wärmequelle von 9700 W/m^2 eine Erhöhung der Temperatur um 17°C bewirkt. Die Temperaturprofile beider Verteilungen sind sehr ähnlich. Diese Untersuchung ist wichtig, um ein Gefühl für die Größenordnung der durch die Wärmequellen ausgelösten Erwärmung zu bekommen.

Die dynamische Simulation zeigt eine Aufheizdauer, die leicht realisiert werden kann. Die Temperaturdifferenz ist nach einer Zeitdauer von $t = 160 \text{ s}$ nur mehr 40°C von der stationären Lösung entfernt, was durch eine direkte Simulation festgestellt wurde. Weiters wurde eine Extrapolation mit einer exponentiellen Annäherungsfunktion durchgeführt. Dabei ist bei einem Zeitpunkt von $t = 420 \text{ s}$ eine Temperatur der Zellmitte von $T = (1100 \pm 3) \text{ K}$ ermittelt worden. Der Messaufbau ist somit nicht träge, was besonders durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Metalls am Boden direkt oberhalb der Heizelemente erklärt wird. Es muss jedoch auch auf Materialparameter wie die thermische Schockresistenz geachtet werden, da dies bei Keramik ein nicht zu unterschätzender Faktor ist.

Die Konstruktion befindet sich in einem Ofen bei einer Temperatur von 600°C . Der Ofen ist zur Umgebung thermisch isoliert und besitzt eine gewisse Trägheit, die nicht in die Simulation mit eingeflossen ist. Bei starker Heizung des Messapparats ist es möglich, dass die Ofentemperatur wesentlich über 600°C ansteigt und das nicht schnell genug von der Regelung des Ofens

korrigiert werden kann.

Bei jeglichen konstruktiven Änderungen kann ein neues *Mesh* aus dem CAD-Model generiert werden und eine neue Simulation erstellt werden. Die Temperaturverteilung kann danach mit diesem Model verglichen werden, um die konstruktiven Änderungen zu untersuchen und weitere Schlüsse zu ziehen.

Unsicherheitsanalyse

Die Unsicherheit einer CFD-Simulation kann generell nur abgeschätzt werden. Bei weiterer Verfeinerung des Rechnernetzes kann immer eine höhere Genauigkeit erzielt werden, somit gibt es immer eine bessere Lösung des Modells. Jedoch stößt man bei großen Modellen durch Verfeinerung sehr bald an die Grenze des Arbeitsspeichers oder auf eine astronomisch hohe Rechenzeit. Sind Lösungen der CFD-Simulation von zwei unterschiedlichen Rechnernetzen vorhanden, kann die Unsicherheit mittels der Richardson Extrapolation abgeschätzt werden. Diese besagt, dass die relative Unsicherheit, die auch *Grid Convergence Index* (GCI) genannt wird, wie nach [60] folgt, definiert ist als

$$GCI_{fine\ grid} = F_s \frac{|\varepsilon|}{H^p - 1}, \quad \varepsilon = \frac{f_2 - f_1}{f_1} \quad (11.1)$$

Dabei steht F_s für den Sicherheitsfaktor, der üblicherweise mit $F_s = 3$ angenommen wird. Weiters ist ε der relative Fehler der relevanten physikalischen Größe f , in unserem Fall die Temperatur zwischen den zwei Simulationen bei denen nur das Rechnernetz verändert wurde. H bezeichnet den Grad der Verfeinerung des Netzes und es gilt $H = h_{grob}/h_{fein}$ mit den charakteristischen Zellgrößen h_{grob} bzw. h_{fein} . Die Variable p ist die Ordnung der verwendeten Methode. Da in der Simulation unter anderen auch Näherungsverfahren erster Ordnung verwendet wurden, gilt $p = 1$ [61]. Es wurden zwei Netze mit $H = 2$ zum Abschätzen der Unsicherheit herangezogen und dabei betrug der relative Fehler der Temperatur $\varepsilon = 0.005$. Damit errechnete sich der GCI der Temperatur zu

$$GCI_{Temperatur} = 1.5\% \quad (11.2)$$

Dieser Wert gibt den relativen Fehler sämtlicher in den Resultaten genannter Temperaturen, da alle Ergebnisse auf dem selben Netz gerechnet wurden.

Die Unsicherheit der Extrapolation aus Abschnitt 10.6 wurde durch den nichtlinearen Fit errechnet.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Elektrischer Wirkungsgrad in Relation zur elektrischen Anlagengröße von SOFC-Anlagen im Vergleich zu anderen Anlagen wie zum Beispiel Polymere Electrolyt Fuel Cells (PEFCs), Phosphoric acid fuel cell (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cells (MCFCs) oder Gasturbinen [6]	10
Abb. 2.1	Schematisches Diagramm zur Darstellung der kathodenseitigen und anodenseitigen Gasflüsse (durch Pfeile angezeigt), des Elektronenflusses e^- und der Sauerstoffionenleitung O^{2-} [10]	13
Abb. 2.2	Schematisches Diagramm zur Darstellung der Elektrolyt-Anoden-Grenzfläche (TPB), die das Nickel-Cermet-Material Ni/YSZ von dem Elektrolytmaterial YSZ trennt [10]	16
Abb. 2.3	Diagramm der Zellenspannung in Abhängigkeit der Stromdichte mit den unterschiedlichen Verlustregimen eingezeichnet [19]	18
Abb. 3.1	Werkstoffüberblick einer SOFC-Zelle dargestellt mit den einzelnen Schichten sowie den elektrischen und thermomechanischen Parametern [20] . . .	20
Abb. 3.2	Zelldesigns im Vergleich [21]	22
Abb. 3.3	Unterschiedliche Elektrolytmaterialien werden anhand ihrer Sauerstoffionenleitfähigkeit σ verglichen. Der Temperaturbereich IT-SOFC (engl. <i>intermediate temperature solid oxide fuel cells</i>) ist eingezeichnet und wird als großer technologischer Fortschritt für die Zukunft gesehen.	26
Abb. 4.1	Schematisches Diagramm des Querschnitts einer Wiederholeinheit in einem SOFC-Stack in dem der Interconnect, das anodische Kontaktmaterial, das kathodische Kontaktmaterial, das Dichtmaterial und die Zelle hervorgehoben werden [34]	30
Abb. 4.2	Explosionsdarstellung eines SOFC-Stacks mit den Interconnect-Platten, den Brennstoffzellen und den Zwischenplatten [22]	31

Abb. 4.3	Foto einer aus dem Rahmen genommenen SOFC-Brennstoffzelle und den darunter liegenden Interconnects [35]	32
Abb. 4.4	Foto eines SOFC-Stacks (Kugelschreiber als Größenvergleich), der eine Leistung von 5 kW erbringt [35]	32
Abb. 5.1	Flowchart eines stationären SOFC Systems mit Gebläse für Luft (AIR) und Erdgas (NG), Wärmetauschern, Nachbrenner (BURN), Oxidationskatalysator (OXYCAT) und SOFC Stack verpackt in einer Hotbox (beschriftet mit Anode und Kathode) [36].	36
Abb. 7.1	CAD-Zeichnung des Messapparates von der Obersicht. Sämtliche Komponenten oberhalb der Brennstoffzelle sind aus Al_2O_3 -Keramik; alle Komponenten unterhalb sind aus temperaturfesten Stahl (Crofer 22 APU). Die Gaszu- und Gasabführungen sind vorne sichtbar und seitlich befinden sich die fünf Gasentnahmestellen, die mit den Gaschromatographen verbunden werden.	41
Abb. 7.2	CAD-Zeichnung des Messapparates von der Untersicht. Die Brennstoffzelle ist direkt oberhalb der Dichtung, die als grüne dünne Schicht gekennzeichnet ist. Des weiteren sind die Flächen, die zur Einkopplung der Heizelemente genutzt werden, rot eingezeichnet.	42
Abb. 7.3	CAD-Zeichnung des Messapparates im Detail. Die Brennstoffzelle befindet sich direkt über der Dichtung (grün eingezeichnet) zwischen den Keramikteilen oberhalb und dem Stahlboden unterhalb. Ebenso sind die Flowchannels an der Anode wie auch an der Kathode und die Anodengasabführung zu sehen.	43
Abb. 7.4	Schematische Darstellung der Heizplatten MC-GAXP-130 mit den Abmessungen: $D1 = 2.1''$, $D2 = 2.0''$, $H = 2.25''$, $T = 0.25''$. [44]	46
Abb. 8.1	Turbulenter Fluss eines Jets mit der Entstehung 2 gegenläufiger Wirbel, danach folgt eine Paarung dieser Wirbel und anschließend entsteht ein komplett chaotischer Fluss [46]	52
Abb. 8.2	Zweidimensionales, einfaches Netz zur bildlichen Darstellung der Orte mittels Pfeile, an denen die Geschwindigkeit gespeichert wird: Nord, Süd, Ost, West und im Zellmittelpunkt P [54]	57

Abb. 8.3	Blockdiagramm des SIMPLE-Algorithmus. Φ steht in diesem Zusammenhang für eine beliebige Variable der Transportgleichung wie zum Beispiel eine Turbulenzgröße [54]	58
Abb. 8.4	Das vernetzte Model des Messapparates, das anodenseitig und kathodenseitig mittels Fame Hexa [®] getrennt vernetzt wurde, ist anschließend mit der Funktion <i>Hybrid Mesh</i> zusammengesfügt worden. Der schwarz markierte Teil ist die Kathodenseite; der blaue Teil ist die Seite der Anode. . .	62
Abb. 8.5	Dieses Bild zeigt das vernetzte Model des Brenngasstromes, das mittels der in Fame Hexa [®] eingebauten Funktion <i>Enclosed Material</i> erstellt wurde.	62
Abb. 10.1	CAD-Model des Messaufbaus mit den Ofenabmessungen und einer Veranschaulichung der Verrohrung.	74
Abb. 10.2	Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf Brennstoffzellenebene mit Heizung aller Heizelemente in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung	75
Abb. 10.3	Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf Brennstoffzellenebene mit Heizung aller Heizelemente in einem farbigen Plot bei turbulenter Strömung , die mit dem k- ϵ -Model simuliert wurde.	75
Abb. 10.4	Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene mit Heizung aller Heizelemente in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.	76
Abb. 10.5	Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Ansicht des Bodens mit Nummerierung, um die Heizelemente eindeutig zuzuordnen.	77
Abb. 10.6	Simulation 2. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene bei eingeschalteten Heizelement 2 & 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	78
Abb. 10.7	Simulation 2. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene bei eingeschalteten Heizelement 2 & 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	79
Abb. 10.8	Simulation 3. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene bei eingeschalteten Heizelement 3 & 4 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	79

Abb. 10.9	Simulation 3. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene bei eingeschalteten Heizelement 3 & 4 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.	80
Abb. 10.10	Simulation 4. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene bei eingeschalteten Heizelement 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	80
Abb. 10.11	Simulation 4. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene bei eingeschalteten Heizelement 3 in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.	81
Abb. 10.12	Simulation 5. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene ohne zusätzlicher Heizung in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	81
Abb. 10.13	Simulation 5. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene ohne zusätzlicher Heizung in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung, die gleich der Temperaturverteilung bei turbulenter Simulation ist.	82
Abb. 10.14	Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchannelebene der Brennstoffseite im Detail am Outlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	84
Abb. 10.15	Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchannelebene der Brennstoffseite im Detail am Inlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	84
Abb. 10.16	Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchannelebene der Luftseite im Detail am Outlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	85
Abb. 10.17	Simulation 1. Dieses Schnittbild zeigt die Geschwindigkeitsverteilung auf der Flowchannelebene der Luftseite im Detail am Inlet in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	85
Abb. 10.18	Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Druckverteilung auf der Außenfläche des Brenngasstromes der Brennstoffseite in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung.	86

Abb. 10.19 Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Druckverteilung auf der Außenfläche des **Luftstromes** von unten in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung. 86

Abb. 10.20 Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Temperaturverteilung auf der Außenfläche des Messapparates in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung. 87

Abb. 10.21 Simulation 1. Diese Abbildung zeigt die Untersicht der Temperaturverteilung auf der Außenfläche des Messapparates in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung. 88

Abb. 10.22 Simulation mit erhöhter Wärmequelle ohne Heizung. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung. 89

Abb. 10.23 Dynamische Simulation bei Heizung aller Elemente nach $t = 150$ s. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung auf der Brennstoffzellenebene in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung. 90

Abb. 10.24 Dynamische Simulation bei Heizung aller Elemente nach $t = 160$ s. Dieses Schnittbild zeigt die Temperaturverteilung des Messgehäuses in xz- und yz-Ebene in einem farbigen Plot bei laminarer Strömung. 90

Abb. 10.25 Extrapolation der dynamischen Simulation bei voller Heizung mittels einer Exponentialfunktion zur Abschätzung der Aufheizdauer. 92

Tabellenverzeichnis

3.1	Vor- und Nachteile der Zellenbauarten ESC, ASC und CSC im Vergleich [22] . . .	21
9.1	Aufstellung der Zellanzahl des Models und einzelner Selektionen	68
10.1	Überblick der durchgeführten Variationen in den Simulationen der Heizeinkopplung	78
10.2	Überblick der Temperaturunterschiede zwischen dem Ort der maximalen Temperatur auf der Zellebene und der geringsten Temperatur auf dem Rand der Zelle ΔT_{edge} bzw. auf dem Rand der aktiven Fläche ΔT_{active} . Zusätzlich dazu ist die Erwärmung der Zelle von 600°C ausgehend aufgelistet, nämlich unter $\Delta T_{heating}$. .	83
10.3	Überblick der Temperaturunterschiede zwischen dem Ort der maximalen Temperatur auf der Zellebene und der geringsten Temperatur auf dem Rand der Zelle ΔT_{edge} bzw. auf dem Rand der aktiven Fläche ΔT_{active} bei unterschiedlich großen Wärmequellen. Zusätzlich dazu ist die Erwärmung der Zelle von 600°C ausgehend aufgelistet, nämlich unter $\Delta T_{heating}$	88

Literaturverzeichnis

- [1] Philosophical Magazine. Taylor & Francis., 1838.
- [2] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects,” Electrochimica Acta, vol. 45, pp. 2423–2435, May 2000.
- [3] R. Würschum, “Funktionswerkstoffe.” Präsentation.
- [4] “Platin-Preis trübt Aussichten für Wasserstoff-Autos.” http://www.handelsblatt.com/?home_teaser_ds=9324234. Aufgerufen am 21.1.2014.
- [5] L. Mitsubishi Heavy Industries. www.mhi.co.jp/technology/preview/2Fpdf%2F483%2F483009.pdf&ei=f5reUq6EIYTBswbx3YDwBw&usg=AFQjCNHT1qf6fnj-VSOB8NDry0BbV5Jm3w&sig2=XnbqieXh10LyLORaAn5yvQ&bvm=bv.59568121,d.Yms&cad=rja. Aufgerufen am 21.1.2014.
- [6] L. Blum, “Theoretisches Effizienzpotential von SOFC-Systemen.” Präsentation. Karlsruhe, Univ.
- [7] S. C. Singhal, “Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications,” Solid State Ionics, vol. 152–153, pp. 405–410, Dec. 2002.
- [8] S. C. Singhal and H. Yokokawa, Solid Oxide Fuel Cells VII (Sofc Vii): Proceedings of the Seventh International Symposium. Electrochemical society, Incorporated, 2001.
- [9] J. Mathé, “Sulfur poisoning of solid oxide fuel cells,” Master’s thesis, Technische Universität Wien, 2012.
- [10] N. M. Sammes, Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization. Springer, May 2006.

- [11] H. Zhu and R. J. Kee, “Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions,” Journal of Power Sources, vol. 161, pp. 957–964, Oct. 2006.
- [12] S. C. Singhal and K. Kendall, High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications. Elsevier, 2003.
- [13] D. S. II, J. J. Spivey, and D. A. B. I, Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing: Technologies for Fuel Processing. Elsevier, Mar. 2011.
- [14] R. B. Reimert, Erzeugung eines Reformatgases aus flüssigen Kohlenwasserstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC [Elektronische Ressource] / Walter Sawady. Betreuer: R. Reimert. Online-ressource, KIT-Bibliothek, Karlsruhe, 2011.
- [15] “Kohlenmonoxid.” <http://www.enius.de/schadstoffe/kohlenmonoxid.html>. Aufgerufen am 12.9.2013.
- [16] S. McIntosh and R. J. Gorte, “Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells,” Chemical Reviews, vol. 104, no. 10, pp. 4845–4866, 2004.
- [17] P. Aguiar, C. Adjiman, and N. Brandon, “Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. i: model-based steady-state performance,” Journal of Power Sources, vol. 138, pp. 120–136, Nov. 2004.
- [18] C. Haynes and W. J. Wepfer, “‘Design for power’ of a commercial grade tubular solid oxide fuel cell,” Energy Conversion and Management, vol. 41, pp. 1123–1139, July 2000.
- [19] G. T. Services, U. Contract, and N. De-am ft, Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By.
- [20] A. Weber, Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. PhD thesis, Karlsruhe, Univ., 2002.
- [21] P. Hassler, “Thermo-mechanische fe-analyse des aufheizprozesses einer sofc,” Master’s thesis, Technische Universität Graz, 2013.
- [22] N. Q. Minh, “Solid oxide fuel cell technology—features and applications,” Solid State Ionics, vol. 174, pp. 271–277, Oct. 2004.
- [23] S. M. Haile, “Fuel cell materials and components,” Acta Materialia, vol. 51, pp. 5981–6000, Nov. 2003.

- [24] P. Vernoux, J. Guindet, and M. Kleitz, "Gradual internal methane reforming in Intermediate Temperature Solid Oxide fuel cells," Journal of The Electrochemical Society, vol. 145, pp. 3487–3492, Jan. 1998.
- [25] S. S. Bharadwaj and L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas," Fuel Processing Technology, vol. 42, pp. 109–127, Apr. 1995.
- [26] E. Ivers-Tiffée, "Leistungsfähigkeit von SOFC-Einzelzellen." Präsentation. Karlsruhe, Univ.
- [27] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, and T. Hashimoto, "Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$," Solid State Ionics, vol. 129, pp. 163–177, Apr. 2000.
- [28] J. T. S. Irvine and P. Connor, Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures: Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies. Springer, Nov. 2012.
- [29] B. Steele, "Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C ," Solid State Ionics, vol. 129, pp. 95–110, Apr. 2000.
- [30] A. J. Jacobson, "Materials for solid oxide fuel cells†," Chemistry of Materials, vol. 22, pp. 660–674, Feb. 2010.
- [31] R. H. Crabtree, Energy Production and Storage: Inorganic Chemical Strategies for a Warming World. John Wiley & Sons, Feb. 2013.
- [32] W. Zhu and S. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells," Materials Science and Engineering: A, vol. 348, pp. 227–243, May 2003.
- [33] "Press release - ThyssenKrupp AG." http://www.thyssenkrupp.com/en/presse/art_detail.html&eid=tk_pnid930. Aufgerufen am 23.9.2013.
- [34] A. Weber, "Stack- und Zellkonzepte für die SOFC." Präsentation. Karlsruhe, Univ.
- [35] "Weltrekord: Jülicher Brennstoffzelle bricht 40.000-Stundenmarke." <http://www.windkraft-journal.de/2012/03/19/weltrekord-juelicher-brennstoffzelle-bricht-40-000-stunden-marke/>. Aufgerufen am 24.9.2013.
- [36] AVL List GmbH. AVL interne Grafik. Version 2013.

- [37] R. Barfod, S. Koch, Y. Liu, P. Larsen, and P. Hendriksen, “Long-term test of dk-sofc cells,” in Proceedings of the Internationsl Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VIII, vol. 2003, p. 07, 2003.
- [38] S. E. P. GmbH, “Glass and glass ceramic sealants for solid oxide fuel cells.” www.schott.com/epackaging/newsfiles/20091007052452_SCHOTT_DB_Solid_Oxide_Fuel_Cells_D.pdf. Aufgerufen am 16.12.2013.
- [39] V. A. C. Haanappel and M. J. Smith, “A review of standardising SOFC measurement and quality assurance at FZJ,” Journal of Power Sources, vol. 171, pp. 169–178, Sept. 2007.
- [40] “Crofer 22 APU.” http://www.thyssenkrupp-vdm.com/downloads/materialdatenblaetter/?no_cache=1&tx_newsdownloads_pi1%5BsendFile%5D=28&tx_ttnews%5Btt_news%5D=. Aufgerufen am 19.12.2013.
- [41] “Morgan Advanced Ceramics Alsint 99.7 >99% Alumina.” <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=5d9ecf987a474214a4218d10e23892e1&ckck=1>. Aufgerufen am 31.1.2014.
- [42] W. Demtröder, Experimentalphysik 2. Springer, 2008.
- [43] V.A.C. Haanappel, I.C. Vinke, L.G.J. de Haart, D. Stolten, “Evaluation of the electrical contact area at the SOFC cathode.” juser.fz-juelich.de/record/135347/files/FC4_2_Haanappel.pdf. Aufgerufen am 17.12.2013.
- [44] E-mail. Micropyretics Heaters International, Inc. Gesendet am 20. Jänner 2014.
- [45] H. K. Versteeg and W. Malalasekera, An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. Harlow, England; New York: Pearson Education Ltd., 2007.
- [46] H. Schlichting, Boundary-layer theory. McGraw-Hill, 1979.
- [47] W. M. G. Brenn, “Strömungslehre und Wärmeübertragung I.” Präsentation. Version 2010. Technische Universität Graz.
- [48] AVL List GmbH, “Species transport module.” Dokumentation Version 2013.
- [49] G. L. Shires, “SCHMIDT NUMBER,” in A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering, Begellhouse.
- [50] AVL List GmbH, “Multiphase module.” Dokumentation Version 2013.

- [51] G. L. Shires, "NUSSELT NUMBER," in A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering, Begellhouse.
- [52] G. L. Shires, "GRASHOF NUMBER," in A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering, vol. G, Begellhouse.
- [53] G. L. Shires, "PRANDTL NUMBER," in A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering, Begellhouse.
- [54] J. Tu, G. H. Yeoh, and C. Liu, Computational fluid dynamics a practical approach. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann c/o Elsevier, 2008.
- [55] "Convective heat transfer." http://www.engineeringtoolbox.com/convective-heat-transfer-d_430.html. Aufgerufen am 30.1.2014.
- [56] A. Hafsia, Z. Bariza, H. Djamel, B. M. Hocine, G. M. Andreadis, and A. Soumia, "SOFC fuel cell heat production: Analysis," Energy Procedia, vol. 6, pp. 643–650, 2011.
- [57] AVL List GmbH, "User-functions module." Dokumentation Version 2013.
- [58] "Nichtrostender austenitischer Stahl; 1.4841; X15CrNiSi25-21." www.mhi.co.jp/2Ftechnology/2Fpreview/2Fpdf/2Fe483/2Fe483009.pdf&ei=f5reUq6EITYTBSwbx3YDwBw&usg=AFQjCNHTlqf6fnj-VSOB8NDry0BbV5Jm3w&sig2=XnbqieXh10LyLORaAn5yvQ&bvm=bv.59568121,d.Yms&cad=rja. Aufgerufen am 30.1.2014.
- [59] N. H. Behling, "Chapter 6 - history of solid oxide fuel cells," in Fuel Cells (N. H. Behling, ed.), pp. 223–421, Elsevier, 2013.
- [60] L. Richardson, The Approximate Arithmetical Solution by Finite Differences of Physical Problems Involving Differential Equations, with an Application to the Stresses in a Masonry Dam. Royal Society of London, Jan. 1911.
- [61] "Examining spatial (grid) convergence." <http://www.grc.nasa.gov/WWW/wind/valid/tutorial/spatconv.html>. Aufgerufen am 15.4.2014.

Anhang

Der programmierte Fortran-Code 'useent.f', um die Wärmequellen auf Zellebene einzubinden, lautet:

```
!=====
!> @brief Special purpose routine to modify source terms in enthalpy equation
!> @details All user-specified expressions must be written in standard
!! Fortran 90 or in the Fortran version available on your machine. <br>
!! To activate the statements , please remove the 'c' from the
!! first column. <br>
!! This routine will be executed after each iteration. <br>
!! See the list of variables for the use of this routine.
      SUBROUTINE useent(iconv ,mph,mat)
!=====
!..... contact fire@avl.com
!-----
!-----
!-----
      USE comm0
      USE comm1
      USE cfd_mpi_mod , ONLY: CFD_MPLNELEMENTS_OF_SELECTION ,
&
      CFD_MPLELEMENT_OF_SELECTION
      IMPLICIT NONE
      INCLUDE 'SwiftIO_FortranFunctions.inc'
!-----parameter
      INTEGER ICONV, I
      INTEGER MPH, MAT
      CHARACTER *(80) STRIN
      INTEGER ISEL , ITYP , NELEM, NC , LEVELENT , MASSCELL , POWDEN , POWDENF , IDIR
!-----
!-----
!-----
!-----activation1
      IF (LUSEENT == 1) THEN
!-----
!-----activation2
      ELSE IF (LUSEENT == 2) THEN
!-----
      powdenf = 2100
!-----
      strin = 'CHEM_REACTION.F'
```

```

    isel=SwiftIO_Index_of_Selection(strin)
    IF(isel > 0) THEN
    ityp=SwiftIO_Type_of_Selection(isel)
    IF (NUMPRO < 1) THEN
    nelem=SwiftIO_Nelements_of_Selection(isel)
    ELSE
    nelem=CFD_MPI_Nelements_of_Selection(isel)
    END IF
!-----
    IF(ityp == 2) THEN
    DO i=1,nelem,2
    IF (NUMPRO < 2) THEN
    nc=SwiftIO_Element_of_Selection(isel,i)
    idir=SwiftIO_Element_of_Selection(isel,i+1)
    ELSE
    nc=CFD_MPI_Element_of_Selection(isel,i)
    idir=CFD_MPI_Element_of_Selection(isel,i+1)
    END IF
    IF((xp(1,nc) < -0.001).AND.(xp(1,nc) > -0.045)) THEN
    IF((xp(2,nc) > 0.0025).AND.(xp(2,nc) < 0.045)) THEN
    su1(nc)=powdenf*7.22/100000000
    END IF
    IF((xp(2,nc) < -0.0025).AND.(xp(2,nc) > -0.045)) THEN
    su1(nc)=powdenf*7.22/100000000
    END IF
    END IF
    END DO
    END IF
    END IF
!-----
    CALL exchng(hs,1,1)
!-----
    ELSE IF(LUSEENT == 99) THEN
    CALL USE_FORMULA('USEENT', 2, ICONV, MPH, 0)
    END IF
!-----
    RETURN
    END
!-----
    SUBROUTINE CVS_USEENT_F()
    CHARACTER(LEN=150) :: CVS_USEENT_F_ID
    DATA CVS_USEENT_F_ID
    1/'@(#)
#####1..$Revision:~1.12.uf..$
#####1..$ASTFile:~497c4f87e4fa6188..$
#####1..'/
    WRITE(*,*) CVS_USEENT_F_ID
    END SUBROUTINE CVS_USEENT_F

```

Quellcode 11.1: Ein Programm in FORTRAN zur Erstellung gleichmäßiger Wärmequellen auf Zellebene.

Ein weiterer, benutzter Code zur Veränderung der thermischen Leitfähigkeit der Keramik und des Stahls mittels Selections lautet:

```

int matDim;
char mat[1];

void set_mat(char selName[], char matIndex)
{
    int sel[3];
    if(SelInit(selName, sel) && SelType(sel) == 3){
        if(IAMPRO < 2) print "setting_formula_mat_index_in_selection", selName, ...
        "to", (int) matIndex;
        while(SelNext(sel)){
            mat[SelIndex(sel)] = matIndex;
        }
    } else {
        print "ERROR:_selection", selName, "does_not_exist_or_is_not_a_cell_selection!";
    }
}

$$init
if(ITER == 0){
    matDim = NCELL;
    resize(mat, matDim);
    mat = 0;
    set_mat("steel", 1);
    set_mat("keramik", 2);
}

$$formula
if(mat[index] == 1){
    return 40.0;
} else if (mat[index] == 2){
    return 7.0;
}

```

Quellcode 11.2: Ein Programm zur Veränderung der thermischen Leitfähigkeit von Keramik und Stahl, die gleich 40 W/mK bzw. 7 W/mK ist.