

# **Abschlussbericht**

## **Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) unter transienten Lastbedingungen**

Projektleitung: Ellen Ivers-Tiffée

Bearbeitung:  
André Weber, Bernd Rüger, Dino Klotz, Michael Korne

Universität Karlsruhe  
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE)  
Institut für Regelungs- und Steuerungssysteme (IRS)

**Förderkennzeichen ZO4B 26019**

**Laufzeit: 1.10.2006 bis 31. 7.2009**

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Brennstoffzelle“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Oktober 2009



## Inhaltsverzeichnis

1	Organisatorisches .....	5
1.1	Zeitplan und Meilensteine .....	5
2	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.....	6
3	Statische und dynamische Temperatur der SOFC unter transientser Belastung .....	7
3.1	in situ Temperaturmessung.....	7
3.2	Statische Temperaturbestimmung durch Impedanzspektroskopie .....	8
3.2.1	Theorie .....	9
3.2.2	Praxis .....	10
3.2.3	Ergebnisse und Diskussion .....	14
3.3	Dynamische Temperaturbestimmung durch Impedanzspektroskopie .....	16
3.3.1	Umsetzung .....	16
3.3.2	Messergebnisse .....	17
3.3.3	Diskussion .....	19
4	Leistungsabgabe und Degradation unter transientser Belastung.....	20
4.1	Degradation.....	20
4.1.1	Degradationsmechanismen Anode .....	20
4.1.2	Degradationsmechanismen Kathode .....	21
4.1.3	Relevante Degradationsmechanismen unter transientser Belastung .....	21
4.1.4	Erweiterung des Gaskanalmodells.....	23
4.1.5	Simulationsergebnisse .....	26
4.2	Leistungsabgabe .....	30
4.2.1	Betriebsführungsstrategie für Leistungsoptimierung .....	30
4.2.2	Nichtlinearität.....	31
4.2.3	Leistungseinbußen durch zyklische Belastung .....	37
5	Umsetzung und Verifikation der Betriebsführungsstrategie.....	39
6	Zusammenfassung der erzielten Forschungsergebnisse .....	40
7	Anhang .....	42
7.1	Literatur .....	42



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schnittzeichnung des keramischen Housings mit kathodenseitigem Thermoelement .....	8
Abbildung 2: Prinzipieller Verlauf der Impedanzortskurve einer SOFC .....	8
Abbildung 3: Ersatzschaltbild aus [4] .....	9
Abbildung 4: Frequenzuntersuchung für steigende Stromdichten .....	10
Abbildung 5: Referenzmessung 590 bis 870 °C Betriebstemperatur .....	12
Abbildung 6: Lastkurve bei 800 °C Betriebstemperatur .....	13
Abbildung 7: Inverse der Referenzkurve und schematische Darstellung zur Berechnung der Temperaturüberhöhung .....	144
Abbildung 8: Temperaturänderung unter Last bei 800 °C Betriebstemperatur .....	14
Abbildung 9: Temperaturänderung unter Last bei 700 °C Betriebstemperatur .....	15
Abbildung 10: Lastsprung von 0 A auf 2 A .....	17
Abbildung 11: Ausschnitt aus Abbildung 10 .....	18
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Nickel-Agglomeration .....	20
Abbildung 13: Schema des dynamischen Gaskanalmodells .....	24
Abbildung 14: Simulation eines 100 Hz-Rippels mit dem dynamischen Gaskanalmodell .....	26
Abbildung 15: Schwankung des Wasserdampfanteils im Brenngas bei der Simulation aus Abbildung 14 um den Mittelwert .....	27
Abbildung 16: maximale Schwankungsbreite des Wasserdampfanteils im Brenngas in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit im Kanal .....	28
Abbildung 17: Anzahl der Knoten bei der Schwingung in der Simulation aus Abbildung 14 abhängig von der Gasgeschwindigkeit im Kanal .....	29
Abbildung 18: Hydroboy – Netzwechselrichter Firma SMA AG für Brennstoffzellenanwendungen .....	29
Abbildung 19: Spezifikationen von Hydroboy .....	30
Abbildung 20: UIß-Kennfeld einer Einzelzelle mit 1 cm <sup>2</sup> aktiver Zellfläche bei 800 °C .....	31
Abbildung 21: Abweichung des Kennfeldes in Abbildung 20 von der gefitteten linearen Ebene .....	32
Abbildung 22: schematische Darstellung einer UI-Kennlinie einer SOFC-Einzelzelle .....	34
Abbildung 23: DRT bei 800 °C im Arbeitspunkt bei 0,7 V .....	34
Abbildung 24: sinusförmige Anregung im Arbeitspunkt .....	35
Abbildung 25: dynamische Messung bei 100 Hz und statische Kennlinie .....	36
Abbildung 26: Fourier-Transformierte der Messung bei 100 Hz aus Abbildung 24 .....	36
Abbildung 27: Oszillation um den Arbeitspunkt bei 30 Hz .....	37
Abbildung 28: Oszillation um den Arbeitspunkt bei 1 Hz .....	37
Abbildung 29: Vergleich statische und transiente Messung .....	37



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeitspakete und Zeitplan des Projekts.....	5
Tabelle 2: Meilensteine .....	5
Tabelle 3: Parameter und physikalischer Ursprung der Verlustprozesse .....	10
Tabelle 4: Zeitkonstanten der gemessenen Temperaturerhöhung .....	18
Tabelle 5: Simulationsparameter der in Abbildung 14 dargestellten Simulation .....	26



# 1 Organisatorisches

## 1.1 Zeitplan und Meilensteine

Tabelle 1: Arbeitspakete und Zeitplan des Projekts

Arbeitspaket	Projektmonat																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
1. Adaption Messtechnik						M1																									
2. Identifikation transientes Zellverhaltens															M2										M3						
3. Auswertung und Datenanalyse																M4 A1									M5						M6
4. Modellbildung						M7										M8								M9							
5. Prozessführungsstrategien																							M10							M11	
6. Umsetzung																															M12

Tabelle 2: Meilensteine

Nr.	Meilenstein (zuständiges Institut)	fällig	Ergebnisse
M1	Messtechnik adaptiert und qualifiziert (IWE)	PM06 (03.07)	siehe Jahresbericht 2006 und 2007
M2	Einfluss transienter Lastwechsel auf die Leistungsfähigkeit untersucht (IWE)	PM15 (12.07)	siehe Jahresbericht 2007
M3	Einfluss transienter Lastwechsel auf die Degradation der Zelle untersucht (IWE)	PM24 (09.08)	siehe Jahresbericht 2007
M4	Leistungsmessung ausgewertet und analysiert (IWE&IRS)	PM16 (01.08)	siehe Jahresbericht 2007
M5	Degradationsmessungen ausgewertet und analysiert (IWE&IRS)	PM25 (10.08)	siehe Jahresbericht 2008
M6	Definition signifikanter Prozesse abgeschlossen (IRS)	PM06 (03.07)	siehe Jahresbericht 2007
M7	Black-Box Modell erstellt und verifiziert (IRS)	PM16 (01.08)	siehe Jahresbericht 2008
M8	Grey-Box Modell erstellt und verifiziert (IRS)	PM27 (12.08)	siehe Jahresbericht 2008
M9	Betriebsführungsstrategie für Leistungsmaximierung entworfen (IWE&IRS)	PM21 (06.08)	siehe Kapitel 4
M10	Betriebsführungsstrategie für Degradationsminimierung entworfen (IWE&IRS)	PM27 (12.08)	siehe Kapitel 4
M11	Betriebsführungsstrategien umgesetzt und verifiziert (IWE&IRS)	PM30 (03.09)	wurde innerhalb des Projektes nicht durchgeführt (siehe Erklärung dazu in Kapitel 5)

Zu Projektende sind bis auf M11 alle Meilensteine erfüllt.



## 2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

In diesem Projekt wurde die Leistungsminimierung und Degradation von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) unter transienten Lastbedingungen untersucht.

Im Jahresbericht 2007 sind wurde anhand von Messungen an Einzelzellen gezeigt, dass für den Betrieb von Brennstoffzellensystemen relevante Betriebsarten unter transienter Last existieren, in denen zum Einen die Leistungsabgabe signifikant ( $> 10\%$ ) abnimmt. Weiterhin ist in diesem transienten Betrieb eine stark erhöhte Degradation der Zellen zu beobachten, so dass die Zelle in den letzten 50 Stunden der Messung eine Degradationsrate von über  $10\%$  pro 1000 Stunden zeigte.

Weiterhin wurde im Jahresbericht 2007 eine statische Temperaturuntersuchung unter Last durchgeführt, um die thermischen Auswirkungen von statischen und transienten Lasten zu untersuchen. Diese war zunächst jedoch nur statisch möglich. Da jedoch vor allem der dynamische transiente Betrieb für diese Arbeit von Interesse ist, wurde die Methode weiterentwickelt, so dass nun auch eine dynamische Temperaturuntersuchung möglich ist. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3 zu finden.

In Kapitel 4 wird das im Jahresbericht 2008 vorgestellte Gaskanalmodell erweitert, so dass nun auch eine dynamische Simulation der Gasverteilung entlang des Kanals möglich ist. Auf Basis der neu erhaltenen Simulationsergebnisse zusammen mit den bisherigen Simulationen und Messungen wird die Leistungsabgabe und Degradation unter transienter Belastung diskutiert, und es werden konkrete Empfehlungen für eine Betriebsführungsstrategie gegeben.

Die Ergebnisse des gesamten Projekts werden in Kapitel 5 zusammengefasst.



### **3 Statische und dynamische Temperatur der SOFC unter transienter Belastung**

Da viele bereits abgeschlossene Studien in der Vergangenheit gezeigt haben, dass die Degradation der einzelnen Zellkomponenten sehr stark temperaturabhängig ist [1], bekommt die Betrachtung der Betriebstemperatur der Zelle eine starke Relevanz.

Zunächst ist es wichtig, die Temperatur genau an den elektrochemisch aktiven Grenzflächen zu kennen. Im Messplatz lässt sich dies im Leerlauf über Thermoelemente im Messaufbau mit der geforderten Genauigkeit durchführen. Die elektrochemischen Reaktionen laufen im Leerlauf nur bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands ab. In diesem Gleichgewichtszustand herrscht im Messaufbau auch eine konstante Temperaturverteilung. Da nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustands keine Wärmequellen und Wärmesenken an der Zelle aktiv sind, kann man nach einer gewissen Wartezeit also eine statische Temperaturverteilung annehmen, die sich mit Thermoelementen adäquat bestimmen lässt.

Unter elektrischer Belastung im Wasserstoffbetrieb steigt die Temperatur der Zelle an. Dies lässt sich an den Thermoelementen im Messaufbau beobachten und es folgt auch aus der exothermen Gesamtreaktion, die in der Brennstoffzelle unter Belastung abläuft. Außerdem entsteht im Elektrolyt durch die Ionenleitung Joulesche Wärme.

#### **3.1 in situ Temperaturmessung**

Die daraus resultierende Temperaturerhöhung ist messtechnisch sehr schwer zu erfassen, weil sie im Elektrolyten und an den Grenzflächen zu den Elektroden entsteht. Ein Anbringen von Thermoelementen in diesem Bereich ist schlecht möglich, weil die untersuchten anodengestützten Zellen über einen Dünnschicht-Elektrolyten mit einer Dicke von etwa 10 µm verfügen. Der Durchmesser eines Standard-Thermoelements (siehe Abbildung 1) ist um ein Vielfaches größer.

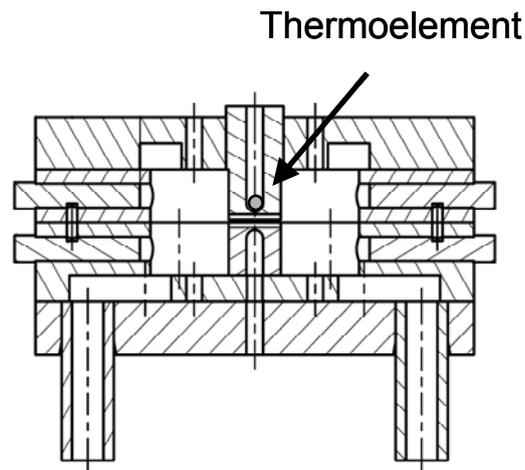


Abbildung 1: Schnittzeichnung des keramischen Housings mit kathodenseitigem Thermoelement

Optische Verfahren kommen für die hier getätigten Versuche nicht infrage, weil dafür der aktive Bereich des Elektrolyten freigelegt werden müsste, um hier mit einem Laser ansetzen zu können. Dies ist aber ein Widerspruch in sich, weil ein freigelegter Teil des Elektrolyten nicht mehr elektrochemisch aktiv sein kann. Eine Messung durch die poröse Struktur von Anode oder Kathode ist mit optischen Verfahren leider nicht möglich.

### 3.2 Statische Temperaturbestimmung durch Impedanzspektroskopie

Der Ansatz, der deshalb in diesem Projekt erfolgte, war, über die elektrischen Kenndaten des Elektrolyten die tatsächliche Temperatur zu bestimmen. Dies soll mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie geschehen.

Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Verlauf eines Impedanzspektrums.

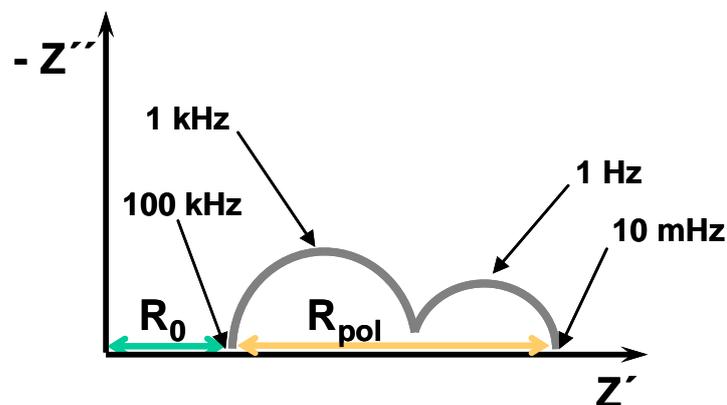


Abbildung 2: Prinzipieller Verlauf der Impedanzortskurve einer SOFC

### 3.2.1 Theorie

Für  $\omega \rightarrow 0$  strebt die Impedanz gegen den Gesamtwiderstand  $R_{\text{ges}}=R_0+R_{\text{pol}}$  der Zelle. Für  $\omega \rightarrow \infty$  strebt die Impedanz gegen den rein ohmschen Anteil  $R_0$  des Zellwiderstands, der maßgeblich den Elektrolytwiderstand widerspiegelt. Im Nyquist-Diagramm wird  $R_0$  durch den hochfrequenten Schnittpunkt der Ortskurve mit der Realteilachse bestimmt. In der Messung soll die Temperaturabhängigkeit des Elektrolytwiderstands ausgenutzt werden, um dessen Temperatur zu bestimmen.

In der Praxis hat man hier das Problem, nicht bei unendlich hohen Frequenzen messen zu können. Um dennoch  $R_0$  zu ermitteln, kann das Impedanzspektrum von niedrigen Frequenzen im Hertz-Bereich bis zu Frequenzen im Bereich mehrerer 100 kHz gemessen werden und in der Analyse der Messdaten der Schnittpunkt mit der Realteilachse angefitet werden, das heißt die Messdaten werden extrapoliert, indem das Verhalten bis zur Maximalfrequenz mit kapazitiven Halbkreisen fortgeführt wird mit der Annahme, dass keine weiteren hochfrequenten Prozesse bei noch höheren Frequenzen auftreten. Dies bedeutet aber einen nicht unerheblichen Aufwand und ist fehlerbehaftet. Bereits kleine Abweichungen und Unsicherheiten der Messdaten bzw. des Fitverfahrens können einen nicht zu vernachlässigenden Fehler bei der Bestimmung von  $R_0$  bewirken. Zu beachten ist dabei außerdem der Polarisationsprozess  $P_{3A}$ , dessen charakteristische Frequenz im Bereich mehrerer 10 kHz liegt und sich – zusammen mit dem Polarisationswiderstand – bei angelegter elektrischer Last verändert. Dadurch ändert sich die Form des Spektrums im hochfrequenten Bereich, was den Fit von  $R_0$  beeinflussen kann und somit das Ergebnis verfälscht. Die Veränderung dieses Prozesses hängt mit der elektrischen Last und den sich hierdurch ändernden Parametern Zellspannung und Gaskonzentrationen an den elektrochemischen Grenzflächen zusammen (siehe Tabelle 3).

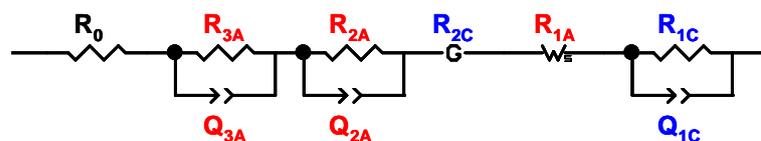


Abbildung 3: Ersatzschaltbild aus [4]

Tabelle 3: Parameter und physikalischer Ursprung der Verlustprozesse

Prozess	$f_r$ , ASR	Abhängigkeiten	Physikalischer Ursprung
P1C	0,3...10 Hz, 2...100 mΩcm <sup>2</sup>	p(O <sub>2</sub> ), T	Gasdiffusion in der Kathodenstruktur
P2C	10...500 Hz, 8...50 mΩcm <sup>2</sup>	p(O <sub>2</sub> ), T	Oberflächenaustausch und Diffusion von O <sup>2-</sup> -Ionen im LSCF-Festkörper
P1A	4...20 Hz, 30...150 mΩcm <sup>2</sup>	p(H <sub>2</sub> ), p(H <sub>2</sub> O), T	Gasdiffusion im Anodensubstrat
P2A	2...8 kHz, 10...50 mΩcm <sup>2</sup>	p(H <sub>2</sub> ), p(H <sub>2</sub> O), T	Elektrooxidation und Ladungstransport in der Ni/YSZ-Anodenstruktur
P3A	12...25 kHz, 10...130 mΩcm <sup>2</sup>	p(H <sub>2</sub> ), p(H <sub>2</sub> O), T	

Es gilt somit eine alternative Methode zur Betrachtung des Widerstandes im Hinblick auf das Temperaturverhalten zu erarbeiten. Der Ansatz besteht darin, die Messungen bei einer einzelnen geeigneten Frequenz durchzuführen und so eine genaue und einfache Untersuchung des Temperaturverhaltens zu ermöglichen.

### 3.2.2 Praxis

Zur Ermittlung einer solchen Frequenz wurden Impedanz-Messungen für variierende Last durchgeführt. In Abbildung 4 sind die Messergebnisse dargestellt. Es ist der Realteil der Impedanz für steigende Stromdichten über der Frequenz aufgetragen.

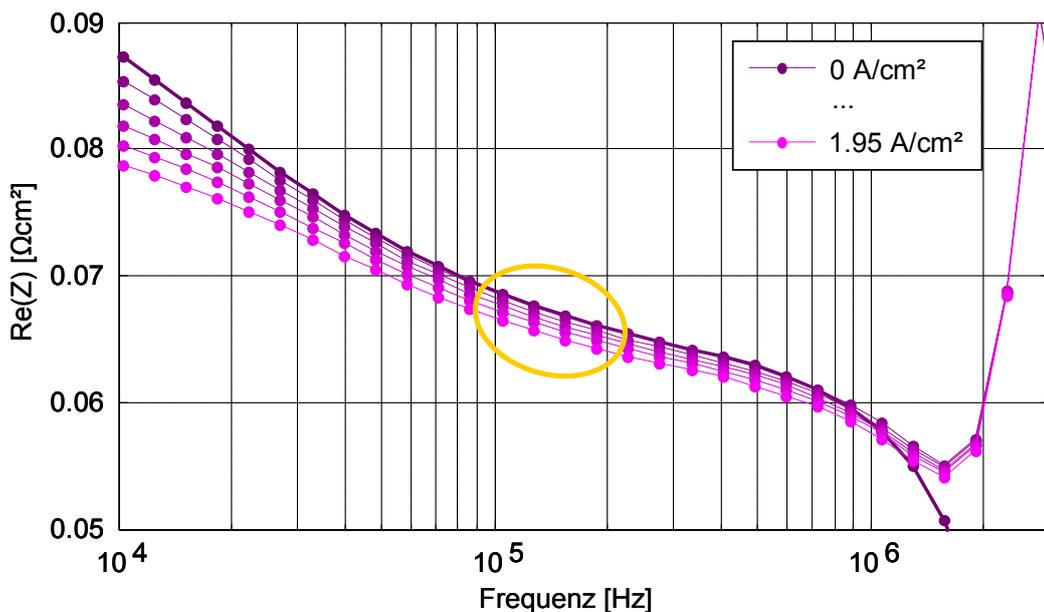


Abbildung 4: Frequenzuntersuchung für steigende Stromdichten



Für Frequenzen unterhalb von 100 kHz zeigen die Kurven einen stark voneinander abweichenden Verlauf. Ihre Steigung variiert lastabhängig. Die Ursache hierfür liegt wie oben bereits erwähnt bei den Polarisationsprozessen (speziell  $P_{3A}$ ).

Um sicher zu gehen, dass Einflüsse von Polarisationsprozessen abgeklungen sind, muss eine Frequenz größer 100 kHz gewählt werden.

Betrachtet man hohe Frequenzen, erkennt man ebenfalls abweichende Kurvenverläufe und Steigungen für die Lastvariation. Im Bereich dieser hohen Frequenzen sind die Ursachen allerdings bei Messfehlern zu suchen. Es machen sich die Induktivitäten des Messplatzes bemerkbar, welche sich vor allem wegen der sehr kleinen zu messenden Impedanzen stark auswirken.

Um Messungenauigkeiten zu vermeiden, sollte eine Frequenz kleiner 200 kHz bevorzugt werden.

Es ergibt sich ein geeigneter Frequenzbereich von 100 bis 200 kHz (in Abbildung 4 orange markiert). In diesem Bereich verlaufen die Kurven parallel. Eine Laständerung bewirkt somit eine Parallelverschiebung des Realteils. Es ist also möglich, sich auf eine einzelne Frequenz zu beschränken und die Untersuchungen hinsichtlich Last und Temperatur bei dieser durchzuführen.

Das Anfitzen des  $R_0$  wird unnötig, da die Änderung des Realteils bei einer festen Frequenz betrachtet wird. Diese Frequenz wird für die folgenden Untersuchungen bei 120 kHz festgelegt.

Der erste Schritt zur Ermittlung der Temperaturerhöhung unter Last ist das Erstellen einer Referenzkurve. Die Brennstoffzelle bleibt hierfür unbelastet.

Bei der in Abbildung 5 gezeigten Messung wurden Temperaturschritte von 10 K für die Impedanzmessungen gewählt. Der Ofen wird auf die jeweilige Betriebstemperatur aufgeheizt. Nach Abwarten der Haltezeit, die eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Ofen gewährleistet, wird die Impedanzmessung bei 120 kHz im Leerlauf an der Zelle durchgeführt. Aufbereitet und dargestellt werden die Messwerte mit Hilfe von MATLAB. Die Ergebnisse werden als Realteil der Impedanz über der Temperatur aufgetragen und bilden die Leerlauf- oder Referenzkurve.

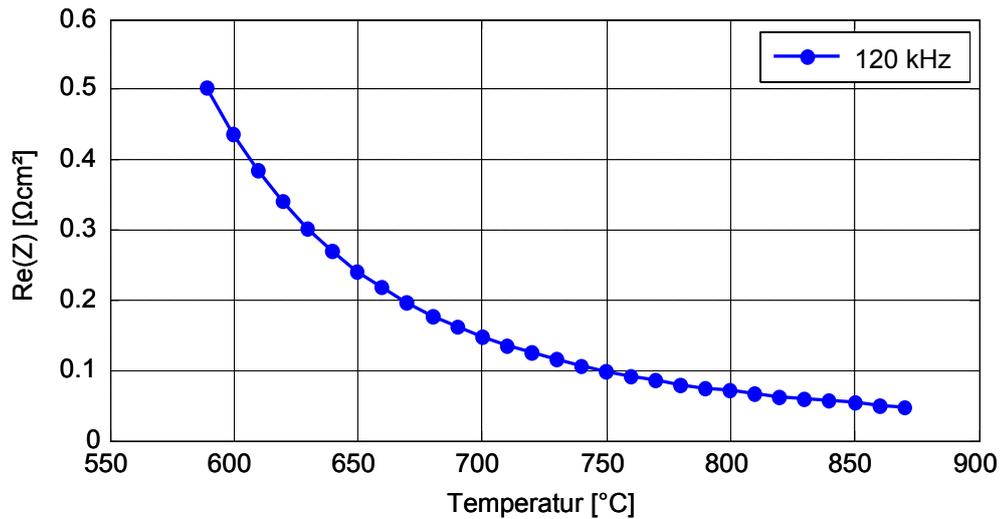


Abbildung 5: Referenzmessung 590 bis 870 °C Betriebstemperatur

Man sieht, wie für steigende Temperaturen der Widerstand der Zelle abnimmt. Dieser Zusammenhang zwischen Temperatur und Zellwiderstand wird bei der Betrachtung des Temperaturverhaltens unter Last ausgenutzt.

Im zweiten Schritt wird eine Lastkurve aufgezeichnet. Beginnend im Leerlauf werden für steigende Lasten Impedanzmessungen durchgeführt. Nach jeder Lasterhöhung muss eine kurze Haltezeit abgewartet werden, um sicher zu stellen, dass die durch die jeweilige Last verursachte Temperaturerhöhung ihren Endwert erreicht hat. Die maximale Last  $i_{\max}$  wird durch die minimale Zellspannung  $U_{\min}$  bestimmt.

$U_{\min}$  beträgt 0,7 V. Die Begrenzung dient dazu, die Zelle vor Schädigung zu schützen. Da die entsprechende Stromdichte  $i_{\max}$  im Voraus nicht bekannt ist, wird  $i_{\max}$  im Versuch durch schrittweise Erhöhen des Laststroms ermittelt und diesem Wert entsprechend die Schrittweite der Lastsprünge für die Messung bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Zellimpedanz spielt bei der Bestimmung des maximalen Laststroms eine große Rolle. So können bei höheren Temperaturen, welche kleinere Impedanzen bewirken, größere Lastströme erreicht werden.

In Abbildung 6 ist eine Lastkurve aufgetragen, die bei 800 °C Betriebstemperatur ermittelt wurde. Die Impedanzmessungen wurden wiederum bei einer Frequenz von 120 kHz durchgeführt.

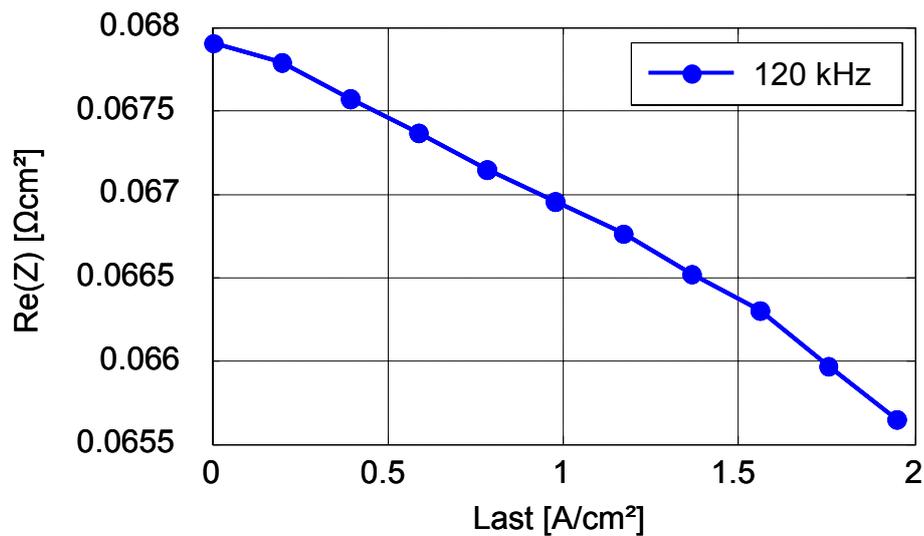


Abbildung 6: Lastkurve bei 800 °C Betriebstemperatur

Dass sich bei der Messung für steigende Lastwerte sinkende Widerstandswerte ergeben, weist qualitativ auf einen Anstieg der Temperatur in der Zelle hin.

Im dritten Schritt soll diese Temperaturerhöhung quantitativ bestimmt werden.

Um aus einer Änderung des Realteils eine Temperaturänderung zu berechnen, wird die inverse Referenzkurve bestimmt, bei der die Temperatur über dem Realteil der Impedanz aufgetragen ist.

In Abbildung 7 ist neben der Inversen der Referenzkurve schematisch dargestellt, wie sich die Temperaturerhöhung aus der Realteiländerung berechnen lässt.

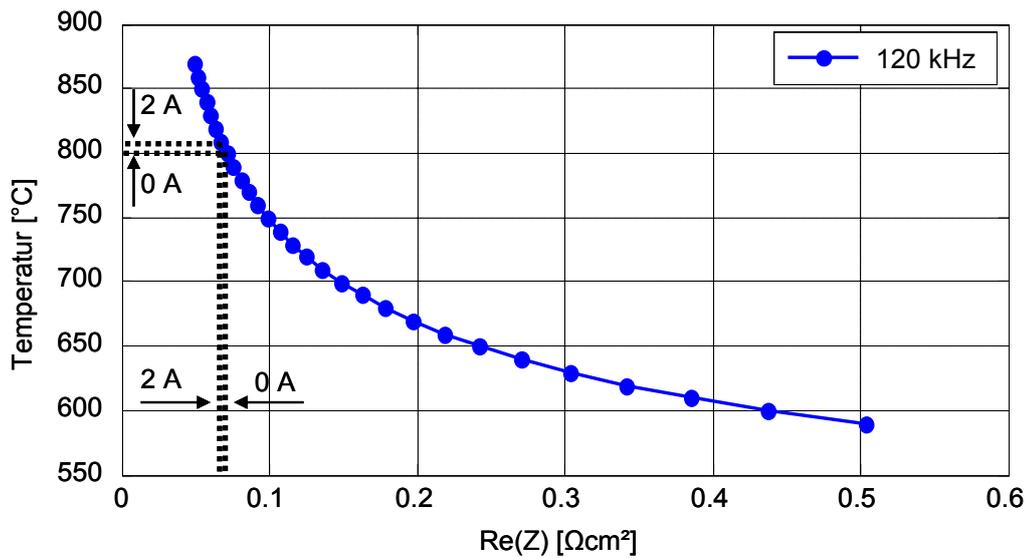


Abbildung 7: Inverse der Referenzkurve und schematische Darstellung zur Berechnung der Temperaturerhöhung

Die Berechnung und Darstellung erfolgt mittels MATLAB. Durch Interpolation der Inversen der Referenzkurve kann für die Laständerungen die jeweilige Temperaturerhöhung berechnet werden.

### 3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse der Auswertung des Lastversuchs bei 800 °C Betriebstemperatur aufgetragen. In blau dargestellt ist die mittels Referenz- und Lastkurve ermittelte Temperaturerhöhung. Zum Vergleich finden sich die Temperaturabweichungen, die vom kathodenseitigen Thermoelement gemessen wurden, in grün im Diagramm wieder.

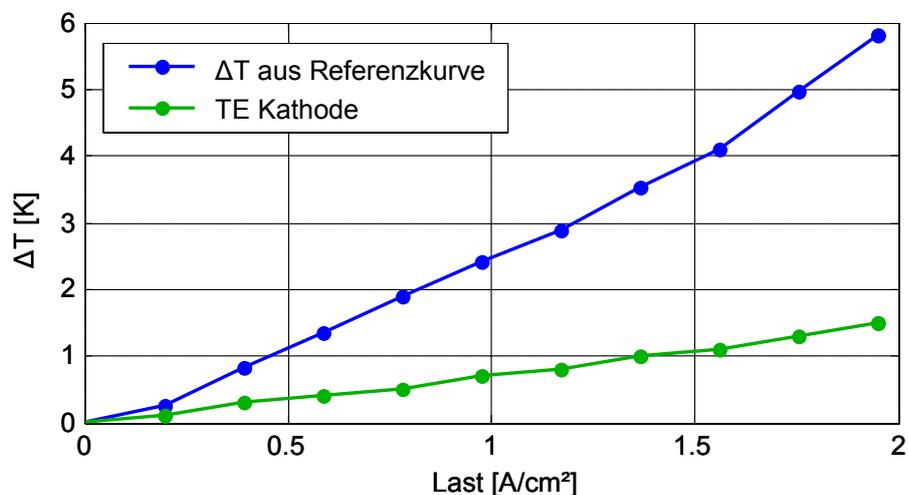


Abbildung 8: Temperaturänderung unter Last bei 800 °C Betriebstemperatur

Für eine maximale Last von knapp 2 A bei 800 °C Betriebstemperatur lässt sich eine Temperaturerhöhung von fast 6 K ablesen. Der Wert des Thermoelements beläuft sich dabei auf 1,5 K.

Die Erwärmung im Inneren der Zelle ist, wie zu erwarten war, größer als in ihrer direkten Umgebung. Allerdings zeigt diese Auswertung, dass es nicht zu dramatischen Temperaturerhöhungen kommt und sich somit auch keine großen Temperaturgradienten einstellen.

Zur Überprüfung der Ergebnisse bei 800 °C Betriebstemperatur wurde der Lastversuch analog bei 700 °C durchgeführt und ausgewertet (siehe Abbildung 9).

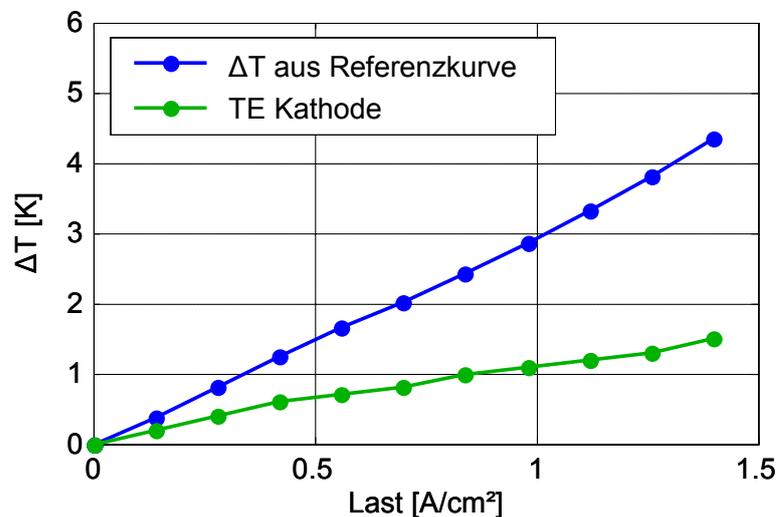


Abbildung 9: Temperaturänderung unter Last bei 700 °C Betriebstemperatur

Der Kurvenverlauf bestätigt sich in seiner Form. Es ist zu beachten, dass die maximale Last bei 700 °C bei ca. 1,4 A liegt. Für diesen Wert errechnet sich eine Temperaturerhöhung von 4,35 K.

Die Ursache für die geringere maximale Last liegt, wie in zuvor beschrieben wurde, bei der geringeren Betriebstemperatur und dem dadurch höheren Zellwiderstand, der bei begrenzter Mindestspannung den Stromwert bestimmt.

Betrachtet man die Temperaturerhöhungen bei gleicher Last, hier 1 A, so ergibt sich für 800 °C Betriebstemperatur ein Anstieg um 2,5 K, für 700 °C um knapp 3 K. Die stärkere Erwärmung bei niedrigerer Betriebstemperatur ist durch den hier größeren Zellwiderstand und die dadurch verursachten Verluste zu erklären.



Durch diese statische Betrachtung kann der Einfluss von Temperaturgradienten auf die Degradation abgeschätzt werden. Bei einer Betriebstemperatur von 800 °C wird eine Temperaturerhöhung  $< 10$  K als unkritisch angesehen. Zum Einen ist der Einfluss auf die temperaturaktivierte Degradation, wie sie für die Anode beschrieben wurde, zu vernachlässigen. Des Weiteren sind die thermischen Spannungen, die bei dieser Temperaturerhöhung der aktiven Zellfläche gegenüber der nicht-aktiven Bereich entstehen (im Randbereich des Substrats) gering in dem Sinn, dass sie nicht unmittelbar zu Rissen und zur Delamination aufgrund mechanischer Spannungen führen.

Auch für den Betrieb eines SOFC-Stacks werden Temperaturerhöhungen in diesem Bereich nicht als kritisch bewertet. Andere Ursachen wie geänderte Gaseingangstemperatur oder die Lage einer Zellebene im Stack können ebenso Temperaturvariationen in dieser Höhe auslösen und werden diesem Rahmen nicht als kritisch für die Degradation angesehen.

### **3.3 Dynamische Temperaturbestimmung durch Impedanzspektroskopie**

Periodische Temperaturänderungen der aktiven Elektrodenflächen stellen können auch bei kleineren Temperaturänderungen Langzeitfolgen für den Zellverbund darstellen. Wenn die Zelle einer Vielzahl an thermischen Zyklen ausgesetzt ist, kann die Haftung der verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sukzessive abnehmen, und es kann auf diese Weise zu einer Delamination der Elektroden kommen.

Um die Langzeitfolgen periodischer Thermozyklen zu bewerten, die bei periodischen Lastsignalen entstehen, wird noch eine dynamische Betrachtung der Temperaturerhöhung benötigt. Über die Kenntnis der Zeitkonstanten für das Erreichen der Endtemperatur nach Anlegen einer Last und dem Temperaturabfall beim Abschalten kann angegeben werden, ab welcher Periodendauer des Lastsignals man von einem Thermozyklus des Elektrolyten sprechen kann.

#### **3.3.1 Umsetzung**

Für eine solche Untersuchung ist die Standard-Konfiguration der Messplätze am IWE jedoch nicht geeignet. Es muss einerseits ein klar definierter Stromsprung in der Zelle eingepreßt werden. Andererseits muss sowohl vor als auch nach dem Sprung in zeitlich kurzen Abständen die Impedanz der Zelle bei der gewählten Frequenz von 120 kHz gemessen und aufgezeichnet werden. Dies gelang durch den Einsatz der kommerziellen Software zplot. Dadurch konnte die die Zeit, die benötigt wird, um einen Impedanz-Messpunkt bei 120 kHz aufzunehmen, von über 10 Sekunden mit der zuvor verwendeten Standard-Software auf einen Wert unter 2 Sekunden gesenkt werden.

### 3.3.2 Messergebnisse

In Abbildung 10 ist der Kurvenverlauf der Messwerte dargestellt. Die Messung erfolgte bei 120 kHz. Zum Zeitpunkt 317 s wurde ein Lastwechsel von 0 A auf 2 A durchgeführt. Die Abtastzeit beläuft sich auf ca. 1,8 s.

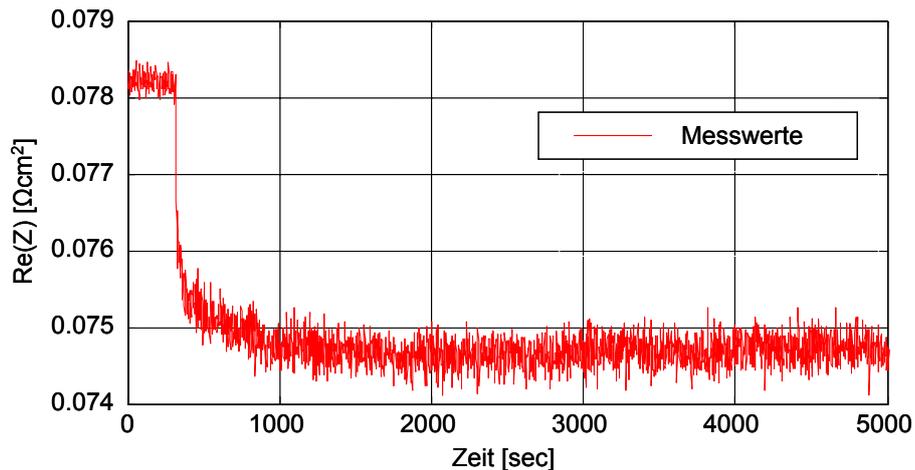


Abbildung 10: Lastsprung von 0 A auf 2 A

Die Messung des zeitlichen Verlaufs des Realteils der Impedanz macht den Zeitverlauf der Temperatur berechenbar. Die absolute Temperaturänderung, die bei der dynamischen Messung nach genügend langer Wartezeit erreicht wird, entspricht der aus der statischen Betrachtung im Abschnitt 3.2. Durch die verkürzte Abtastzeit konnten nun aber die Zeitkonstanten des Impedanz-Verlaufs im Zeitbereich bestimmt werden.

Wie aus der Vergrößerung in Abbildung 11 zu sehen ist, liegt die kleinste Zeitkonstante der Temperaturveränderung im einstelligen Sekundenbereich.

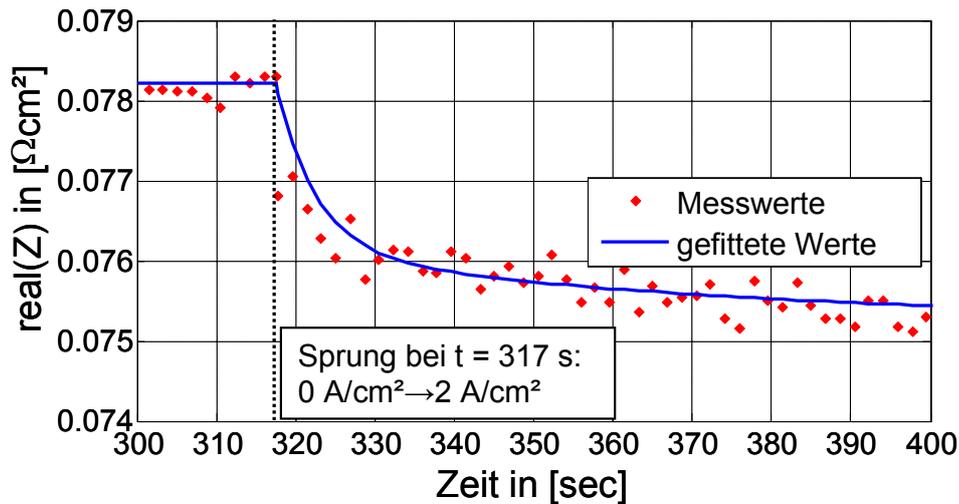


Abbildung 11: Ausschnitt aus Abbildung 10

Um eine befriedigende Näherung an die Messwerte zu erreichen, mussten drei Zeitkonstanten für die Fit-Funktion angenommen werden. Diese sind in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Zeitkonstanten der gemessenen Temperaturerhöhung

	Sprung (0 A → 2 A)	Sprung (2 A → 0 A)
$T_1$	5 s	5 s
$T_2$	40 s	40 s
$T_3$	400 s	600 s

Die deutliche Abweichung bei der Zeitkonstante  $T_3$  folgt aus der geringen Gewichtung dieser Zeitkonstanten. Das heißt, die Gesamtänderung, die sich mit dieser Zeitkonstanten ergibt, ist im Vergleich zur restlichen Temperaturänderung sehr gering.

Eine physikalische Deutung dieser aus der Messung erhaltenen Zeitkonstanten liegt auf der Hand. Es war a priori anzunehmen, dass sich die dünne Elektrolytschicht sehr schnell erwärmt ( $T_1$ ). Weiterhin besitzt das  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  große Substrat eine im Vergleich hierzu viel größere Wärmekapazität. Die Erwärmung des Substrats kann die zweite Zeitkonstante ( $T_2$ ) erklären. Letztendlich wird eine wesentlich längere Wartezeit benötigt – wie auch schon aus den Messwerten der Thermoelemente zu ersehen war – bis sich der gesamte Messaufbau mit dem keramischen Housing im thermischen Gleichgewicht befindet, was als Grund für die relativ große Zeitkonstante  $T_3$  angesehen wird.



### 3.3.3 Diskussion

Als Ergebnis dieser Untersuchung geht jedoch hervor, dass die Temperaturänderung in der Zelle relativ träge stattfindet. Vergleicht man die kleinste Zeitkonstante von 5 Sekunden mit der Periodendauer eines 100 Hz-Rippels (10 ms) ist offensichtlich, dass sich in dieser Geschwindigkeit keine ausgeprägten Thermozyklen einstellen können. Diese Resultate der dynamischen Temperaturschätzung lassen auf eine nahezu konstante Temperaturverteilung innerhalb der Brennstoffzelle bei allen transienten Lastsignalen mit Frequenzen unterhalb von 1 Hz schließen. Damit wird nicht vermutet, dass eine durch den Wechselrichter-Rippel verursachte Temperatur-Zyklisierung für eine beschleunigte Alterung von SOFC-Systemen verantwortlich ist.

## 4 Leistungsabgabe und Degradation unter transientser Belastung

### 4.1 Degradation

Da Leistungsabgabe und Degradation einzelner Zellkomponenten stark von den lokalen Betriebsbedingungen abhängen, die über einen SOFC-Stack stark variieren, wurde ein dynamisches Stack-Modell erstellt. Dieses Modell berechnet die Gaszusammensetzung und die Stromdichte entlang des Gaskanals als kleinstes Wiederholelement im SOFC-Stack in Abhängigkeit von der zeitabhängigen Arbeitsspannung für bestimmte Randbedingungen. Als Randbedingungen muss die Gaszusammensetzung des Brenngases am Gasein- und Gasauslass vorgegeben werden (siehe dazu Jahresbericht 2008).

Anhand der Ergebnisse für die Brenngas- und Stromdichteverläufe wurden bereits für die Degradation kritische Betriebszustände identifiziert und in Langzeit-Einzelzelltest mit den entsprechenden Lastsignalen beaufschlagt. Die Ergebnisse wurden in den Jahresberichten von 2007 und 2008 diskutiert, sollen an dieser Stelle jedoch noch einmal kurz zusammengefasst werden.

#### 4.1.1 Degradationsmechanismen Anode

Auf der Anodenseite ist seit längerem bekannt [2], dass ein hoher Wasserdampfanteil im Brenngas und hohe Betriebstemperaturen zu einer verstärkten Agglomeration von Nickel-Partikeln führen. Da diese Agglomerate eine weitaus geringere Oberfläche als fein verteilte Nickel-Partikel aufweisen, wird dadurch auch die elektrochemisch aktive Drei-Phasen-Grenzlänge verringert und Katalysatoroberfläche verloren geht, wie in Abbildung 12 schematisch dargestellt ist.

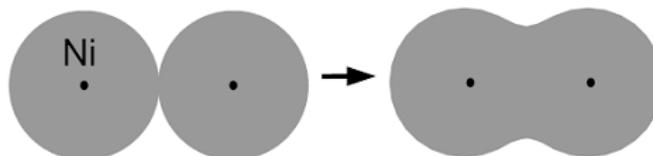


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Nickel-Agglomeration

Die Zelleistung sinkt dadurch signifikant. Neuste Erkenntnisse gehen davon aus, dass sich bei hohem Wasserdampfanteil im Brenngas Nickelhydroxid-Moleküle bilden, die zum Teil ausgetragen werden und sich zum anderen an anderen Stellen als Agglomerate wieder festsetzen.



Aus diesem Grund wird versucht zu vermeiden, dass an Zellregionen im Stack Betriebszustände mit Wasserdampfanteilen über 80 % vorherrschen. Ein Ansatz, der versucht, diesem Degradationsmechanismus entgegenzusteuern, ist die Herstellung von nano-strukturierten Anoden, was in der Literatur von mehreren Gruppen versucht wird. Die Ergebnisse sind jedoch bisher noch fragwürdig, eben weil das metallische Nickel zur Agglomeration neigt, was die Nano-Strukturierung nach einer gewissen Betriebsdauer wieder zunichte macht. Bei niedrigeren Betriebstemperaturen ist es allerdings denkbar, ein solches System dauerhaft stabil zu betreiben. Allerdings sind noch einige Probleme im Hinblick auf die Entwicklung von SOFCs für den Betrieb bei deutlich abgesenkter Betriebstemperatur (etwa 600°C) notwendig, weil die Verluste noch zu hoch sind, um eine effektive Stromerzeugung zu gewährleisten.

#### 4.1.2 Degradationsmechanismen Kathode

Über die Degradationseigenschaften des Kathodenmaterials LSCF, das hier untersucht wird, weil es momentan als leistungsfähigstes Standard-Kathodenmaterial angesehen wird [3], ist weit weniger bekannt. Degradationsuntersuchungen am IWE zeigten eine deutliche Erhöhung des ASR in den ersten 500...1000 Betriebsstunden. Anhand von SIMS-Analysen konnte gezeigt werden, dass Strontium aus der Kathode abdampft. Dies führt zu einer veränderten Stöchiometrie des Kathodenmaterials LSCF, die eine Beeinträchtigung der elektrischen Eigenschaften der Kathode nach sich zieht. Eine detaillierte Untersuchung dieser Degradationsprozesse wird derzeit am IWE durchgeführt.

Wie im Jahresbericht 2008 beschrieben wurde, zeigt die Kathode bei transienten Lastsignalen gegenüber dem statischen Betrieb keine quantifizierbar höhere Degradation. Vielmehr zeigten weitere Untersuchungen, dass die Betriebstemperatur ein wesentlicher Parameter für die Degradationsrate ist. Da eine thermisch aktivierte Degradation jedoch nicht Bestandteil dieses Projektes war und der Anteil der Kathode an den Gesamtverlusten der Zelle auch im stark degradierten Zustand noch unter 10 % liegen, wurde hier der Fokus auf die Degradationsvorgänge in der Anode gelegt.

#### 4.1.3 Relevante Degradationsmechanismen unter transienter Belastung

Wie bereits in der Literatur und in den Jahresberichten von 2007 und 2008 beschrieben und in Abschnitt 4.1.1 zusammengefasst wurde, führt ein hoher Wasserdampfpartialdruck zu einer Nickelagglomeration in der Anodenfunktionsschicht und kann so in einer signifikanten Degradation der Zelle resultieren. Deshalb wird bei SOFC-Stacks darauf geachtet, dass der Wasserdampfanteil am Gasauslass einen Wert von 80 % nicht übersteigt. Wird jedoch ein kleinerer Wert angesetzt, entweicht aus dem Stack mehr ungenutztes Brenngas (Wasserstoff), das nicht mehr zur Stromerzeugung genutzt werden kann und höchstens zur Wärmegewinnung verbrannt werden kann. Dadurch reduziert sich



direkt der elektrische Systemwirkungsgrad. Deshalb muss ein Kompromiss gefunden werden aus Systemwirkungsgrad (dafür wird ein hoher Wasserdampfanteil im Anoden-Abgas benötigt) und Langzeitstabilität der Zellen (dafür wird ein niedriger Wasserdampfanteil im Anoden-Abgas benötigt).

Die Regelung des Wasserdampfanteils im Anoden-Abgas ist Aufgabe der Betriebsführungsstrategie. Denn zum Einen muss wie bereits erwähnt für den Langzeitbetrieb ein optimaler Wert für den Wasserdampfanteil gewählt werden, andererseits muss dieser Wert von der Prozessführung auch korrekt eingeregelt werden – auch, wenn der SOFC-Stack keine konstante Last sondern einen realen Verbraucher mit einem transienten Lastsignal versorgt.

Die Regelstrecke für die Regelung des Wasserdampfanteils im Anoden-Abgas besitzt jedoch eine gewisse Totzeit, welche die Regelung erschwert. Die Totzeit ist für diese Regelstrecke diejenige Zeit, die das Brenngas benötigt, um vom Stellglied – dem Ventil – bis zum Gasauslass zu gelangen, wo die momentane Wasserdampfkonzentration gemessen werden kann. Während dieser Zeit gibt es nur eine Möglichkeit für die Prozessführung, eine drohende Brenngasverarmung zu erkennen. Dies kann nur durch eine Messung der Stackspannung und des Laststroms geschehen, die dem Stack entnommen werden. Ein entsprechendes Diagnosesystem kann über die mit einem Modell zu vergleichenden Werte von Strom und Spannung Aussagen darüber treffen, ob das System sich noch in einem günstigen Betriebspunkt befindet. Allerdings bedeutet ein solches Diagnosesystem einen Aufwand an Messtechnik und Vorwissen und wird zum heutigen Kenntnisstand noch nicht eingesetzt. Eine einfachere Möglichkeit besteht in einer Begrenzung des Ausgangsstroms, wenn davon ausgegangen werden kann, dass das dem Stack zugeführte Brenngas den Vorgaben entspricht.

Wenn man die Zeitkonstanten beim Betrieb eines Brennstoffzellen-Stacks betrachtet – genauer die Aufenthaltsdauer des Brenngases im Anodengaskanal, wird klar, dass bei einer drohenden Brenngasverarmung nur wenig Zeit zur Verfügung steht, um Gegenmaßnahmen einzuleiten. Denn die Regelung der Gaszufuhr ist auch einer gewissen Trägheit unterworfen.

Bei einem Beispiel mit realistischen Zahlen für einen SOFC-Stack kommt man bei der Berechnung der Aufenthaltsdauer des Gases im Gaskanal mit 100 mm Zelllänge und einer Geschwindigkeit des Gases von 3 m/s auf 33 ms. Der 100 Hz-Rippel eines angeschlossenen Wechselrichters hat eine Periodendauer von 10 ms. Das heißt, das Gas befindet sich länger im Gaskanal als die dreifache Periodendauer des 100 Hz-Rippels. Eine Regelung des Wasserdampfanteils am Gasauslass, die eine solch hochfrequente Störung ausregeln kann, ist in einem kommerziellen System beim heutigen Stand der Technik nicht möglich.



Das heißt, dass es bei sehr dynamischen Lastsignalen zwangsläufig zu kurzfristigen Brenngasverarmungen kommen wird. Da aufgrund der schnellen Dynamik eine Ausregelung seitens der Gaszufuhr als nicht adäquat angesehen wird, ist dies mit geeigneten Stromspeichern wie Batterien oder Superkondensatoren zu puffern. Alternativ kann wie bereits erwähnt durch eine Begrenzung des Laststroms eine Schädigung der Zellen verhindert werden, wobei dann das System keine dauerhafte Stromversorgung der Verbraucher mehr garantieren kann, was je nach Anwendung problematisch werden kann.

Das heißt, für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen unter transients Last werden besonders dynamische Lastspitzen als kritisch für die Langzeitstabilität angesehen, auf die die Peripherie-Geräte, die das System mit Brenngas versorgen, nicht rechtzeitig reagieren können. Es kommt dabei zu kurzzeitigen Brenngasverarmungen auf der Anodenseite, die dazu führen können, dass das Nickel in der Anode kurzzeitig oberflächlich oxidiert. Auch wenn diese Oxidation nur oberflächlich und kurzzeitig ist, führt eine wiederholte Oxidation des Nickels langfristig zur dessen Agglomeration, wie bereits ausführlich im Jahresbericht 2008 beschrieben wurde.

#### 4.1.4 Erweiterung des Gaskanalmodells

Aus diesen Überlegungen wurde klar, dass das im Jahresbericht 2008 vorgestellte Gaskanal-Modell noch erweitert werden muss, so dass kein vorgegebener statischer Verlauf des Wasserdampfanteils des Brenngases mehr vorliegt und eine dynamische Simulation von Strom, Spannung und Brenngasverteilung möglich wird. Mit einem solchen Gaskanalmodell kann die Auswirkung des 100 Hz-Rippels auf den Brenngasverlauf entlang des Gaskanals veranschaulicht werden.

Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung des erweiterten Gaskanalmodells.

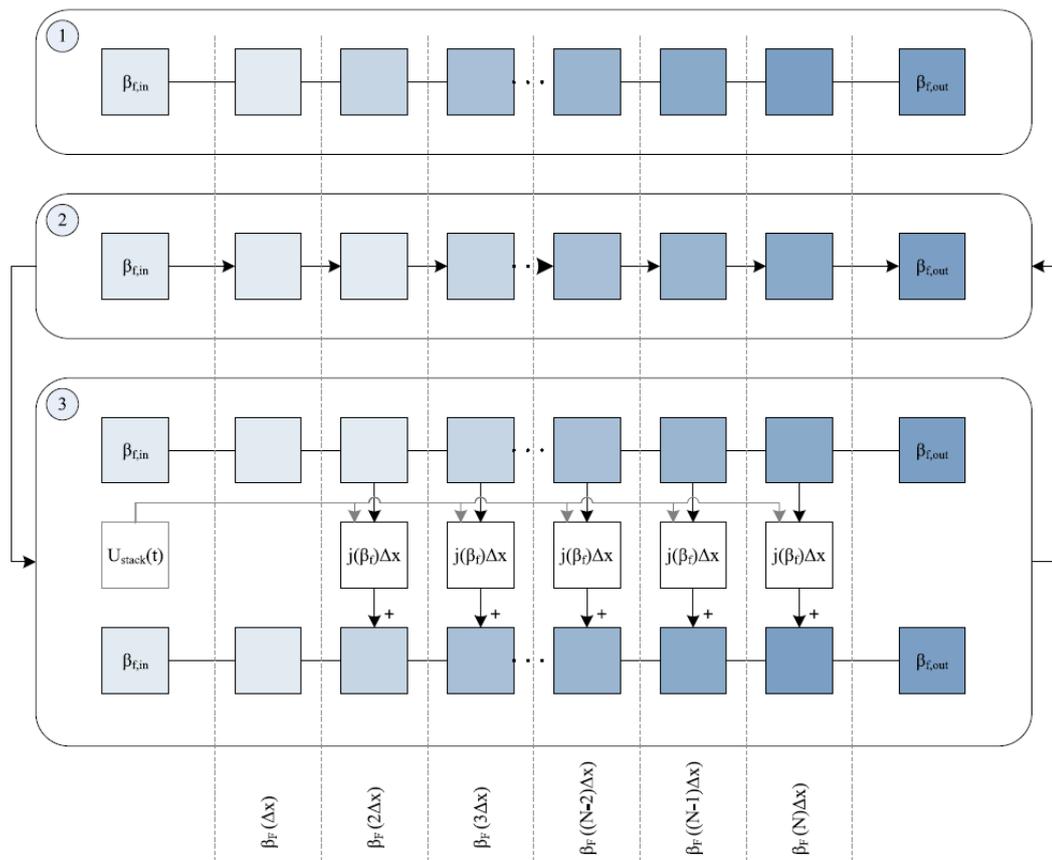


Abbildung 13: Schema des dynamischen Gaskanalmodells

Alle zuvor getroffenen Annahmen zum Gaskanal bleiben bestehen, es soll also weiterhin von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Die Brenngasverteilung wird über die Lösung der folgenden Gleichung berechnet,

$$\beta_f(n\Delta x) = k_{guf} \cdot \Delta x \sum_{n=1}^N j(\beta_f(n\Delta x))$$

die die lokale Stromdichte mit dem Gasumsatz über das Gasäquivalent des Laststroms verknüpft. Als Ergebnis erhält man den statischen Verlauf der Brenngaszusammensetzung entlang des Gaskanals  $\beta_f(x)$  und den so genannten Gasumsatzfaktor  $k_{guf}$ , der je nach Kanalgeometrie und Betriebsbedingungen variiert. Der statische Verlauf der Brenngaszusammensetzung ist wie zuvor die Grundlage für den entworfenen Algorithmus für das dynamische Gaskanalmodell. Dabei wird, wie in Abbildung 13 (Schritt 1) dargestellt, der Vektor für  $\beta_f(x)$  mit der stationären Lösung für die Spannung im Arbeitspunkt initialisiert. Anschließend wird für jeden Zeitschritt der Inhalt des Vektors  $\beta_f$  um eine Position verschoben (siehe Abbildung 13 Schritt 2). Der letzte Wert wird verworfen und der erste Wert mit dem Eingangswert der BGA  $\beta_{f,in}$  überschrieben, der vorgegebenen Wasserdampfkonzentration am Gaseinlass.



Nachfolgend werden alle Elemente, ausgenommen den ersten, mit dem zuvor berechneten Gasumsatzfaktor  $k_{\text{guf}} \times \Delta x$  multipliziert, wie in Abbildung 13 (Schritt 3) dargestellt ist.

Soweit entspricht dies dem Vorgehen für den Fall einer konstanten Zellspannung. Die Modulation der Zellspannung mit der Frequenz  $f_{\text{AC}}$  wird nun durch einen zu subtrahierenden Term eingebracht, welcher die Stromdifferenz berücksichtigt, die durch Auslenkung der Zellspannung aus dem Arbeitspunkt um  $\Delta U$  hervorgerufen wird. Die lokale Stromdichte wird um  $\Delta I = \Delta U \times \text{Re}(Z(f_{\text{AC}}))$  erhöht oder verringert und ist somit abhängig von der Frequenz.

Es ist zu beachten, dass diese Näherung die Phasenlage der Stromdichtedifferenz  $\Delta I$  nicht berücksichtigt und auch nur für die sinusförmige Modulation der Zellspannung zu verwenden ist. Die Vernachlässigung der Phasenlage ist, wegen des niedrigen Imaginärteils der Impedanz, bei der in dieser Arbeit betrachteten Frequenz von  $f_{\text{AC}} \approx 100$  Hz, problemlos möglich ( $\text{Re}(Z(100 \text{ Hz})) > 10 \times \text{Im}(Z(100 \text{ Hz}))$ ). Um den Algorithmus zu verifizieren, wurde eine konstante Zellspannung  $U_{\text{Stack}}(t) = \text{konst}$  angenommen und der Verlauf von  $\beta_i(x)$  über der Zeit simuliert. Dabei entsprach der Verlauf dem mit den Methoden aus dem Jahresbericht 2008 erhaltenen Verlauf und blieb über der Zeit ebenfalls konstant. Der Algorithmus wird somit als erfolgreich verifiziert angenommen.

Es wird für die weitere Simulation davon ausgegangen, dass ein Spannungswechselrichter oder Gleichspannungswandler mit Wechselspannungszwischenkreis Verwendung findet. Die Welligkeit des Wandlereingangstroms wird als sinusförmig angenommen und hat die doppelte Frequenz der wechselgerichteten Spannung  $f_{\text{AC}}$ . Um ein sinusförmiges Signal der Frequenz  $f_{\text{AC}}$  simulieren zu können, muss zuerst ein Zusammenhang zwischen einem Shift-Vorgang, dem Verschieben der Vektorelemente als Nachbildung des Gastransports, und der entsprechend verstrichenen Zeit  $\Delta t$  hergestellt werden:

$$\Delta t = \Delta x v_g.$$

Wobei  $\Delta x$  die Schrittweite der Diskretisierung für  $\beta_i(x)$  und  $v_g$  die Geschwindigkeit des Gases im Anodenkanal ist. Die Gasgeschwindigkeit  $v_g$  kann im Modell entweder vorgegeben werden oder aus dem Gasumsatzfaktor  $k_{\text{guf}}$ , unter Annahme einer speziellen Kanalgeometrie, berechnet werden. Es ist allerdings zu beachten, dass die Gasgeschwindigkeit bei fest eingestelltem  $k_{\text{guf}}$  nur in bestimmten Grenzen variiert werden sollte, da sonst die Gaskanalhöhe unrealistische Größen annimmt und auch Voraussetzungen des Modells verletzt werden:

- Um bei konstantem Gesamtstrom (entspricht konstantem Gasumsatzfaktor) die Gasgeschwindigkeit zu erhöhen, muss die Kanalhöhe verringert werden. Dabei muss beachtet werden, dass

bei sehr hohen Geschwindigkeiten und niedrigen Kanalhöhen nicht mehr von einer laminaren Strömung ausgegangen werden kann.

- Bei sehr langsamen Gasgeschwindigkeiten kann die Diffusion im Gaskanal entlang der Zelle nicht mehr vernachlässigt werden. Zudem muss bei konstantem Gesamtstrom die Gaskanalhöhe vergrößert werden, wobei bei einem sehr hohen Gaskanal keine konstanten Partialdrücke orthogonal zur Zelloberfläche mehr angenommen werden können.

#### 4.1.5 Simulationsergebnisse

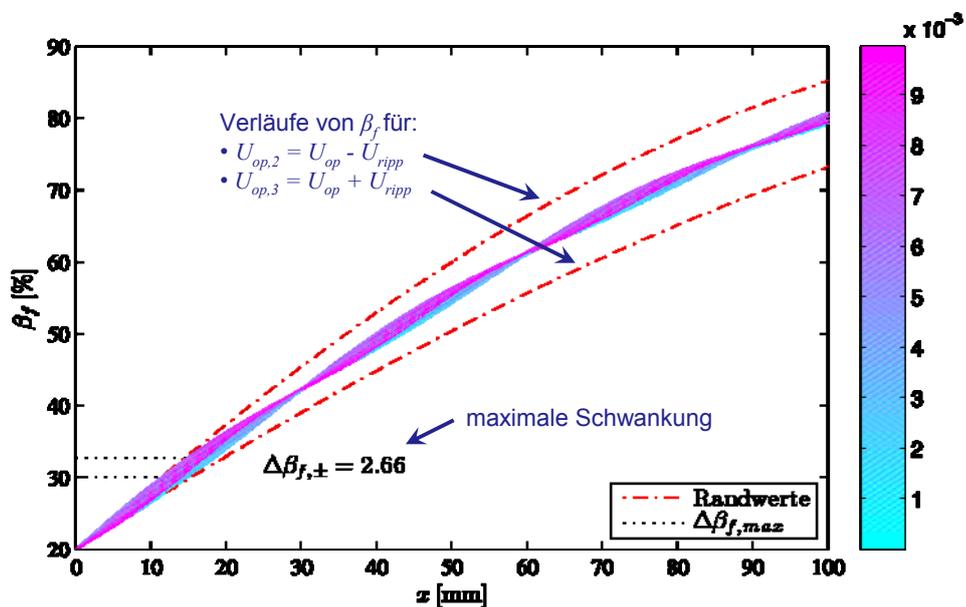


Abbildung 14: Simulation eines 100 Hz-Rippels mit dem dynamischen Gaskanalmodell

Tabelle 5: Simulationsparameter der in Abbildung 14 dargestellten Simulation

Simulationsparameter	
$U_{op}$	0,725 V
$U_{ripp}$	70 mV
$f_{AC}$	50 Hz
$L$	100 mm
$v_{gas}$	3 m/s
$\beta_{f,in}$	20 %
$\beta_{f,out}$	80 %

Die Simulation in Abbildung 14 zeigt, dass der Wasserdampfpartialdruck eine Zeitabhängigkeit aufweist. Es bilden sich Bereiche mit größerer Schwankung (Bäuche) und solche mit einer nur sehr geringen (Knoten) aus.

In Abbildung 15 ist explizit die zeitabhängige Schwankung des Wasserdampfpartialdrucks um den Mittelwert aufgetragen.

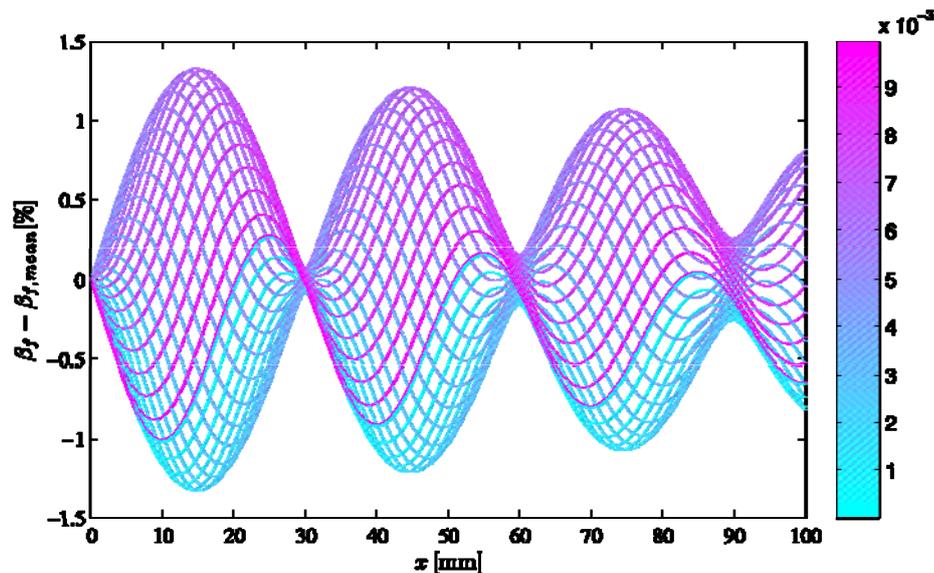


Abbildung 15: Schwankung des Wasserdampfanteils im Brenngas bei der Simulation aus Abbildung 14 um den Mittelwert

Für die Daten aus Tabelle 5 lag die größte Schwankung des lokalen Wasserdampfpartialdrucks bei 2.66 Prozentpunkten und es trat der Fall ein, dass ein Schwingungsbauch am Ende der Zelle lag. Für die Regelung der Brenngasausnutzung ist dies ein ungünstiger Fall, da der Wasserdampfpartialdruck am Ausgang genau die Größe ist, die durch Regelung auf einen festen Wert gehalten werden soll, wie bereits oben erwähnt wurde. Im betrachteten Fall wird dieser Wert jedoch auch im stationären Zustand bei Verwendung eines Wechselrichters mit ausgeprägtem Rippel stets periodisch abweichen und kann somit die Regelung instabil werden lassen. Daher ist diese Situation möglichst zu vermeiden.

Eine dringende Empfehlung für die Betriebsführung eines Brennstoffzellen-Stacks ist es deshalb, das Verhältnis von Kanallänge und Gasgeschwindigkeit auf die Periodendauer des zu erwartenden Rippels anzupassen. Der Quotient aus Kanallänge und Gasgeschwindigkeit sollte ein ganzzahliges Vielfaches der Periodendauer des Rippels sein, so dass am Gasauslass ein Schwingungsknoten entsteht. Dies

vereinfacht die Regelung des Wasserdampfpartialdrucks am Gasauslass und verhindert, dass dort temporär größere Wasserdampfpartialdrücke als gewünscht entstehen, was die Degradation der Zellen beschleunigen würde. Diese Abstimmung ist deshalb grundlegend für die Auslegung eines Brennstoffzellen-Stacks mit nachgeschaltetem Wechselrichter.

Weiterhin wurde der Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf die maximale Schwankungsbreite des Wasserdampfpartialdrucks und die Knotenanzahl untersucht. In Abbildung 16 wird die maximale Schwankung des Wasserdampfpartialdrucks in Prozentpunkten angegeben.

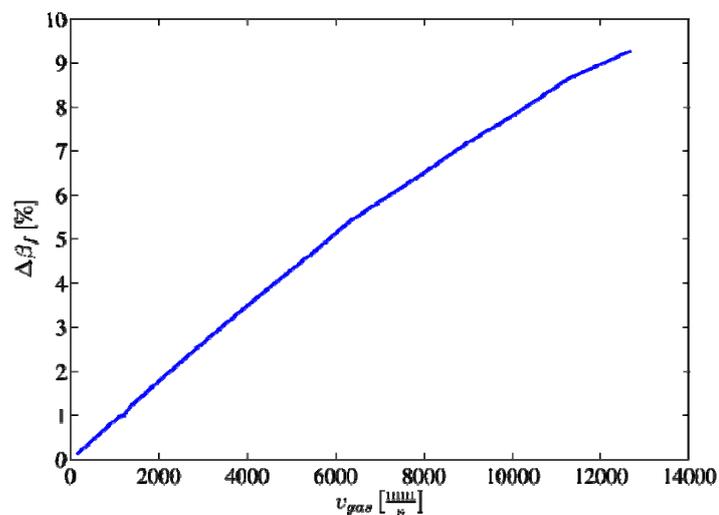


Abbildung 16: maximale Schwankungsbreite des Wasserdampfanteils im Brenngas in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit im Kanal

Diese nimmt mit der Gasgeschwindigkeit ungefähr linear zu. Die Anzahl der Knoten im Wasserdampfpartialdruckverlauf, siehe Abbildung 17, kann nur eine ganze Zahl sein, daher ist der Verlauf stufenförmig.

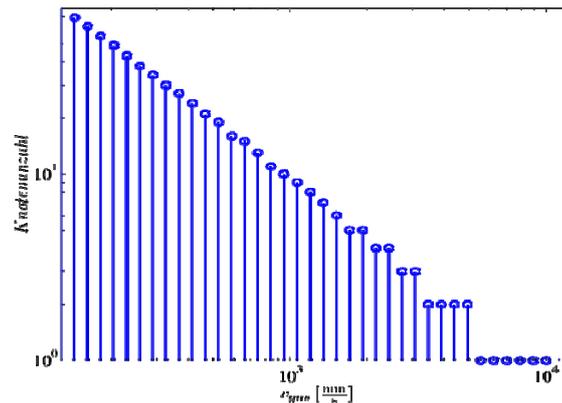


Abbildung 17: Anzahl der Knoten bei der Schwingung in der Simulation aus Abbildung 14 abhängig von der Gasgeschwindigkeit im Kanal

Da der Wasserdampfpartialdruck am Einlass stets konstant gehalten wurde, wird dieser Punkt als erster Knoten aufgefasst. Somit ist die Anzahl der mindestens enthaltenen Knoten gerade eins. Die Anzahl der Knoten steigt bei einer Verringerung der Gasgeschwindigkeit, wobei der Zusammenhang in der doppelt logarithmischen Darstellung nahezu linear ist.

Die verwendeten Daten für die Simulationen in Abbildungen 14 und 15 stammen von dem Produkt „hydroboy“ von der Firma SMA AG. Das Produkt ist in Abbildung 18 zu sehen, die Spezifikationen sind in Abbildung 19 aufgeführt.



Abbildung 18: Hydroboy – Netzwechselrichter Firma SMA AG für Brennstoffzellenanwendungen



### Input variables

Max. input voltage	$U_{DC \max}$	90 V DC
Input voltage	$U_{DC}$	42 ... 90 V DC
Max. input current	$I_{DC \max}$	120 A
Nominal input power	$P_{DC \text{ nom}}$	4500 W at 40° C
Max. input power	$P_{DC \max}$	5000 W
Max. voltage ripple	$U_{PP \max}$	< 10 % at $U_{DC \max}$

Abbildung 19: Spezifikationen von Hydroboy

Es lässt sich zusammenfassen, dass niedrige Gasgeschwindigkeiten zwar zu mehr Schwingungsknoten und -bäuchen entlang des Gaskanals führen, jedoch nimmt für kleine Gasgeschwindigkeiten die maximale Amplitude in den Schwingungsbäuchen ab, das heißt die Oszillation des Wasserdampfpartialdrucks zeigt eine kleinere Amplitude, welche besonders am Gasauslass anzustreben ist. Weiterhin sollten Gasfluss und Gasgeschwindigkeit so gewählt werden, dass am Gasauslass kein Schwingungsbau der Wasserdampfpartialdruck-Oszillation entsteht.

## 4.2 Leistungsabgabe

### 4.2.1 Betriebsführungsstrategie für Leistungsoptimierung

In einem statischen Arbeitspunkt kann von einem SOFC-Stack eine gewisse Leistung geliefert werden. Dies wurde mithilfe des in Kapitel 4.1 vorgestellten Modells berechnet. Es ergeben sich folgende Eckdaten für Wasserstoffbetrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) der neusten Generation bei 800 °C, wobei der Wasserdampfanteil im Brenngas am Gaseinlass auf 20 % und am Gasauslass auf 80 % als Randbedingungen festgelegt wurde: bei 0,75 V Zellspannung liefert der Stack eine mittlere Stromdichte von 1,3 A/cm<sup>2</sup>. Dies resultiert in einer mittleren Leistungsdichte von 0,975 W/cm<sup>2</sup>.

Mit dem dynamischen Modell wurden nun transiente Lastsignale simuliert, die aus einem offset mit überlagertem Sinus verschiedener Frequenzen und verschiedener Amplituden bestanden. Dabei fällt vor allem auf, dass sich ein sehr charakteristischer dynamischer Brenngasverlauf ergibt. Am Gaseinlass liegen immer 20 % Wasserdampf vor, wie dies per Randbedingung vorgegeben wurde. Über den Verlauf des Stacks bilden sich wie im vorigen Abschnitt beschrieben Bereiche mit größerer zeitlicher Schwankung und solche mit einer nur sehr geringen aus.

Da das Modell jedoch auf den linearen Impedanzdaten der Messungen beruht, kann damit keine Aussage über das Strom-Spannungs-Verhalten und die Leistungsabgabe bei Verlassen des linearen

Bereichs getroffen werden. Hierzu ist eine spezielle Betrachtung der möglichen Nichtlinearitäten beim Betrieb eines Brennstoffzellen-Stacks vonnöten.

Jedoch lässt sich a priori die Aussage treffen, dass die Leistungsabgabe bei periodischer elektrischer Belastung der Brennstoffzelle dem statischen Mittelwert entspricht, so lange die Zelle im linearen Bereich betrieben wird. Deshalb ist die erste grundlegende Empfehlung, um eine Leistungsabsenkung unter transienter Belastung zu vermeiden, der lineare Bereich der Brennstoffzelle nicht verlassen werden sollte. Eine genauere Betrachtung der möglichen Nichtlinearitäten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) folgt im nächsten Abschnitt.

#### 4.2.2 Nichtlinearität

Bereits im Jahresbericht 2006 wurden Ergebnisse der Impedanzspektroskopie an SOFC-Einzelzellen mit extrem hohen Amplituden gezeigt. Wird die Amplitude bei der Impedanzspektroskopie so gewählt, dass bei der Messung der lineare Bereich um den Arbeitspunkt verlassen wird, besteht die Spannungsantwort eines galvanostatischen Anregungssignals nicht mehr aus nur einer Frequenz, sondern zeigt außerdem höherfrequente Oberwellen, die so genannten Harmonischen. Dies kann in der Fourier-Transformierten der Spannungsantwort analysiert werden.

Es zeigt sich im Experiment bei 800 °C, dass sich die Hochtemperatur-Brennstoffzelle über einen großen Betriebsbereich linear verhält (siehe Abbildung 20).

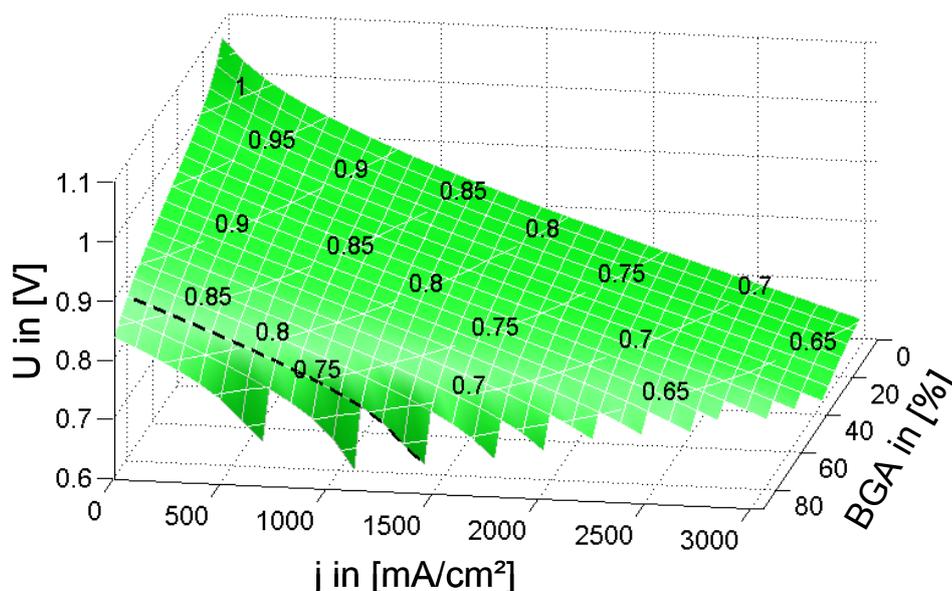


Abbildung 20:  $U$ - $j$ -Kennfeld einer Einzelzelle mit  $1 \text{ cm}^2$  aktiver Zellfläche bei  $800 \text{ °C}$

Wie das UI $\beta$ -Kennfeld in Abbildung 20 zeigt, ist die statische Spannungsantwort auf eine Veränderung des Laststroms und der Brenngaszusammensetzung in weiten Teilen des technisch nutzbaren Bereichs linear. Zur Veranschaulichung wurde in Abbildung 21 die Abweichung der Spannungsantwort zu der gefitteten linearen Ebene im UI $\beta$ -Kennfeld aufgetragen.

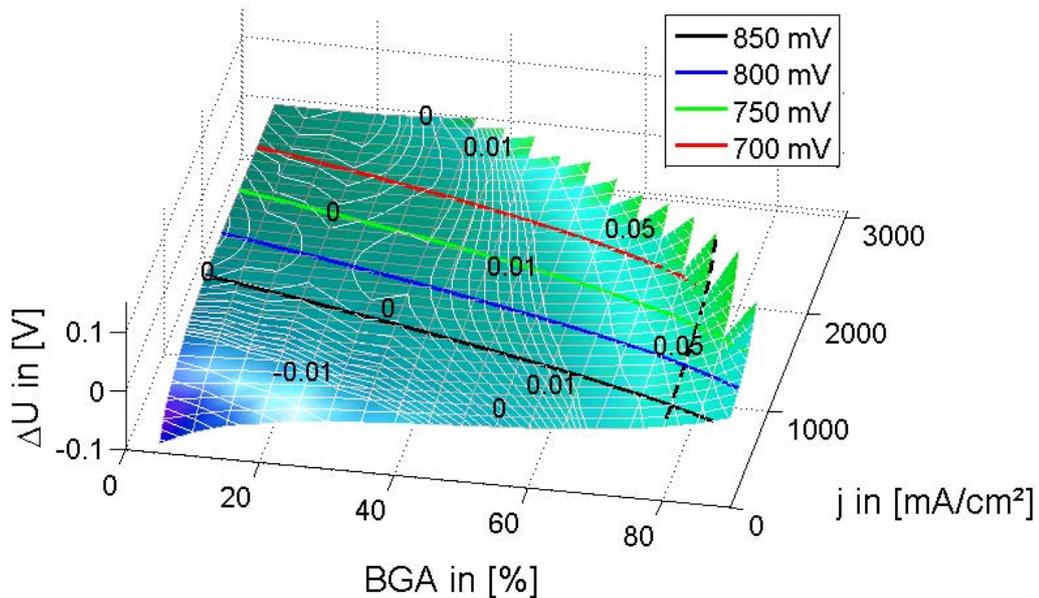


Abbildung 21: Abweichung des Kennfeldes in Abbildung 20 von der gefitteten linearen Ebene

Die Abweichungen von der linearen Ebene sind durch logarithmisch skalierte Äquipotentiallinien verdeutlicht. Die Zahlenwerte an den Äquipotentiallinien geben die Abweichung vom linearen Bereich in mV an. Die farbigen Linien geben die Arbeitspunkte an, von den einzelnen Segmenten der Zelle entlang des Gaskanals bei der entsprechenden Zellspannung annehmen. Der lineare Bereich wird erst in der Nähe der gestrichelten Linie verlassen, die den zu erzielenden Wasserdampfanteil von 80 % am Gasauslass symbolisiert.

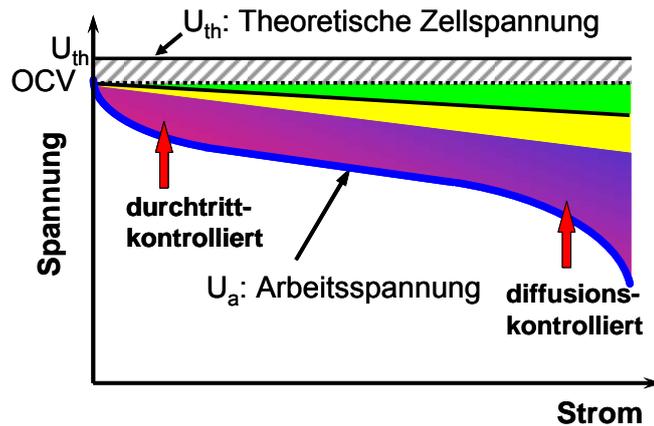


Abbildung 22: schematische Darstellung einer UI-Kennlinie einer SOFC-Einzelzelle

Für diese Nichtlinearität ist ausschließlich das in Abbildung 22 schematisch dargestellte Abknicken im rechten Bildbereich bei hohen Stromdichten verantwortlich, das als diffusionskontrolliert bezeichnet wird. Die Nichtlinearität im linken Bildbereich tritt nur bei sehr kleinen Lastströmen und sehr niedrigen Wasserdampfanteilen auf, was während des realen Betriebs keinen relevanten Arbeitspunkt darstellt.

Dabei ist zu beachten, dass dieser nichtlineare Effekt beim Betrieb der Brennstoffzelle ausschließlich von der Diffusion im Anodensubstrat ( $P_{1A}$ , siehe Jahresbericht 2008 oder Tabelle 3) herrührt. Die charakteristische Frequenz dieses Diffusionsprozesses liegt bei 4 bis 20 Hz, wie in der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten [4] in Abbildung 23 zu sehen ist.

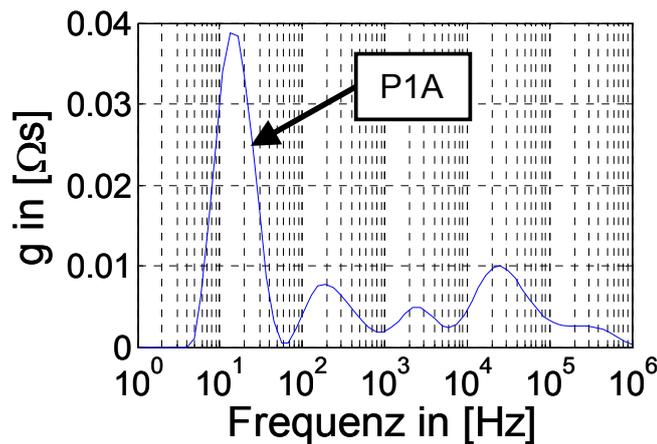


Abbildung 23: DRT bei 800 °C im Arbeitspunkt bei 0,7 V

Das heißt, bei der Wechselrichterfrequenz von 100 Hz kann dieser Prozess gar nicht vollständig angeregt werden. Folglich ist bei einer 100 Hz-Schwingung im Laststrom keine Nichtlinearität in der Spannungsantwort zu erwarten.

Dies wurde in einer Messung gezeigt, deren Strom- und Spannungsverlauf über der Zeit in Abbildung 24 zu sehen ist.

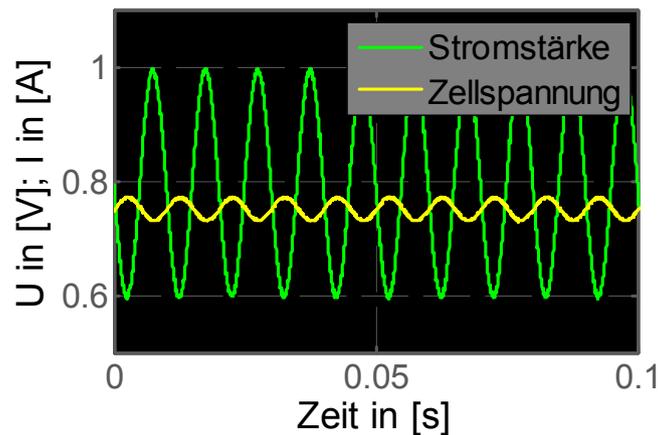


Abbildung 24: sinusförmige Anregung im Arbeitspunkt

Die Amplitude des Laststroms betrug 200 mA, was einem sehr großen Rippel von 25 % entspricht (offset war 800 mA). In Abbildung 25 ist in schwarz die gemessene Oszillation um den Arbeitspunkt zusammen mit der entsprechenden UI-Kennlinie (grün) dargestellt.

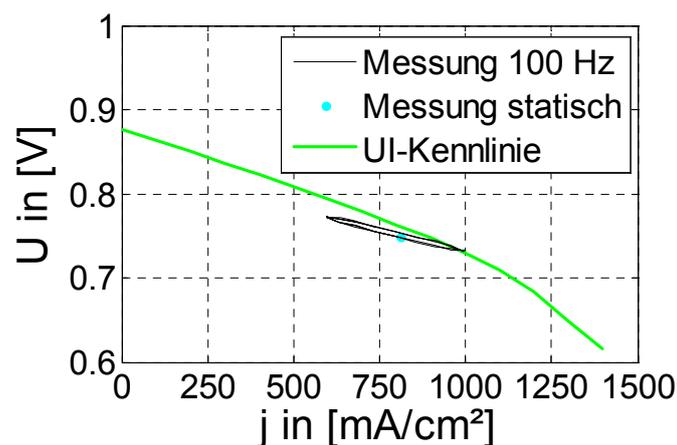


Abbildung 25: dynamische Messung bei 100 Hz und statische Kennlinie

Die Abweichung der statischen Messung (cyan) und der Oszillation von der an derselben Zelle gemessenen UI-Kennlinie ist dabei durch den Einsatz zweier verschiedener Messgeräte zu erklären und beträgt weniger als 10 mV.

Um die Linearität der Spannungsantwort auf dieses Stromsignal zu demonstrieren, wurde die Fourier-Transformierte zur Spannungsantwort berechnet. Diese ist in Abbildung 26 dargestellt.

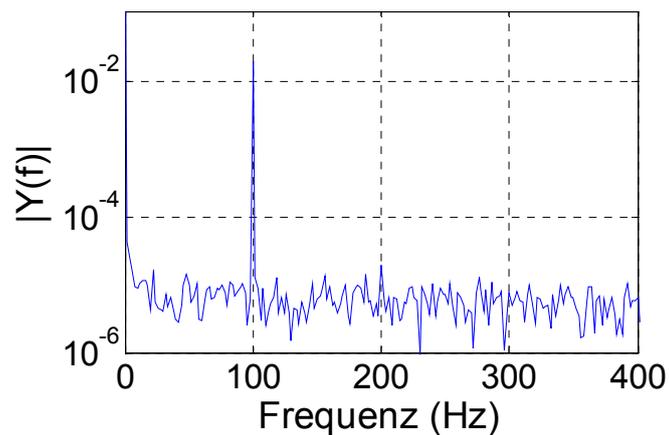


Abbildung 26: Fourier-Transformierte der Messung bei 100 Hz aus Abbildung 24

Es zeigt sich lediglich ein Peak bei 0 Hz, der vom Offset her stammt und ein deutlich ausgeprägter Peak bei der Anregungsfrequenz von 100 Hz. Die Harmonischen, an deren Stelle sich ein Peak aufgrund einer Nichtlinearität bilden müsste, sind bei 200 Hz und 300 Hz zu suchen. Dort ist aber außer des über den ganzen Frequenzbereich vorhandenen Rauschens kein deutlicher Peak zu identifizieren.

Das bedeutet, dass selbst bei sehr großen Rippelamplituden im realen Betrieb nicht mit einer nichtlinearen Spannungsantwort auf einen Stromrippel zu rechnen ist.

Demonstriert werden kann dieser Sachverhalt durch Messungen mit großer Amplitude bei verschiedenen Einzelfrequenzen. In Abbildung 27 ist eine Oszillation um den Arbeitspunkt bei 30 Hz zu sehen.

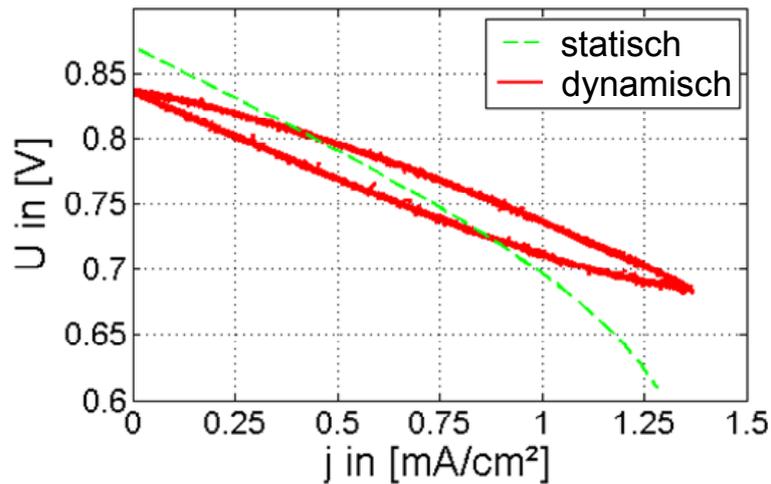


Abbildung 27: Oszillation um den Arbeitspunkt bei 30 Hz

Obwohl die Anregungsamplitude mit über 600 mA verhältnismäßig groß ist und der lineare Bereich der UI-Kennlinie (grün gestrichelte Linie) verlassen wird, ist durch die symmetrische Form, die sich durch den Verlauf von Strom und Spannung (rot) bei einer Anregungsfrequenz von 30 Hz ergibt, zu erkennen, dass die Spannungsantwort linear ist.

Wird die Frequenz des Anregungssignals auf 1 Hz verringert, zeigt sich der Verlauf in Abbildung 28.

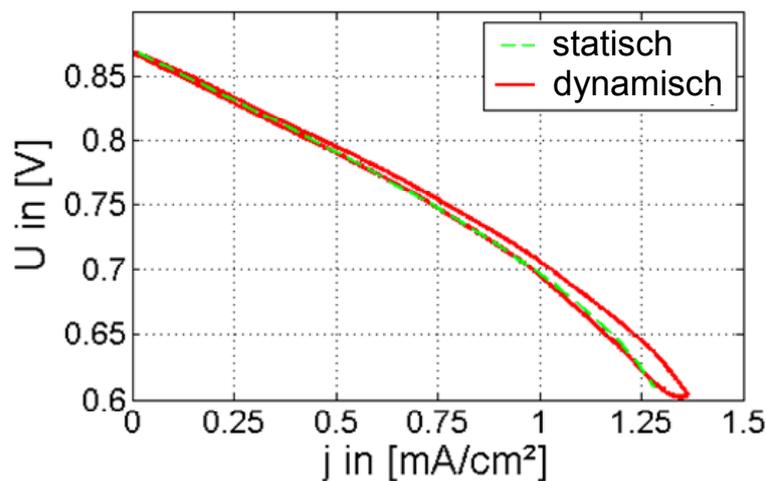


Abbildung 28: Oszillation um den Arbeitspunkt bei 1 Hz

Hier ist durch das Abknicken der Spannungsantwort im dynamischen Betrieb (rot) das nichtlineare Verhalten klar zu konstatieren.

Es zeigt sich, dass selbst bei Amplituden von  $2 \text{ A/cm}^2$  ist erst weit unterhalb von  $100 \text{ Hz}$  eine bezifferbare Nichtlinearität zu identifizieren. Der einzige Prozess, der in diesem Frequenzbereich im Bereich der Polarisation ist, ist die Gasdiffusion im Anodensubstrat (P1A). Folgerichtig treten Nichtlinearitäten in der Frequenzanalyse nur auf, wenn eine signifikante Verarmung an Brenngas an der Anode vorliegt.

Wird die Einzellzelle mit einem höherfrequenten Signal größer Amplitude angeregt, so werden nur Ladungen mit der Anregungsfrequenz reversibel zyklisch verschoben. Die aufgebaute Doppelschichtkapazität reicht bei Frequenzen um  $100 \text{ Hz}$  schon aus, um den Bedarf an Ladungsträgern, der für die untere Halbwelle der Anregungsamplitude benötigt wird, bereitzustellen. Demzufolge ist die Spannungsantwort bei dieser Frequenz selbst bei einer sehr hohen Amplitude noch linear.

#### 4.2.3 Leistungseinbußen durch zyklische Belastung

Zu Leistungseinbußen durch transiente Lastsignale kann es im Betrieb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle kommen, wenn ein zyklisches Anregungssignal eine sehr hohe Amplitude aufweist. Dies wurde bereits im Jahresbericht 2007 an einem Beispiel verdeutlicht.

Die damaligen Messergebnisse werden an dieser Stelle noch einmal aufgeführt und sind in Abbildung 29 zu sehen.

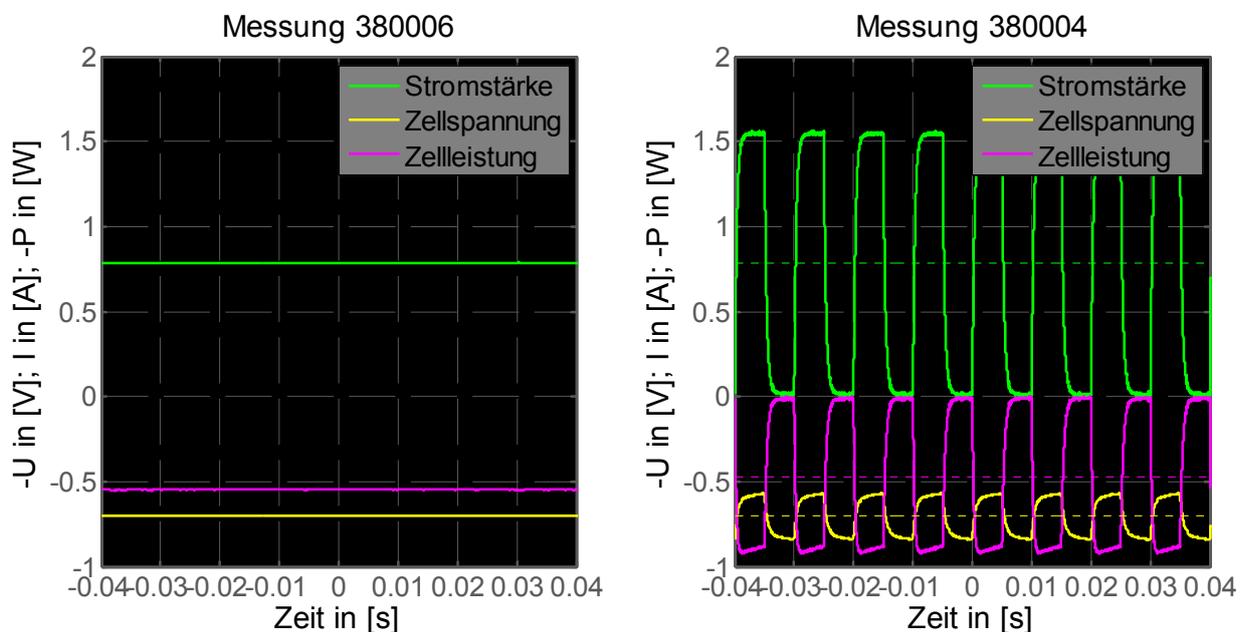


Abbildung 29: Vergleich statische und transiente Messung

Die Leistungsabnahme im transienten Betrieb betrug  $\approx 14 \%$ . An dem nicht symmetrischen Leistungssignal ist zu erkennen, dass die Zelle hier außerhalb des linearen Bereichs betrieben wurde.



Ebenfalls im Jahresbericht 2007 wurde die Degradation einer Einzelzelle unter einer vergleichbaren transienten Belastung gezeigt. Diese Messergebnisse decken sich nun mit den seitdem erzielten Ergebnissen:

- Die Zelle wurde zyklisch außerhalb des linearen Bereichs betrieben.
- Eine Degradation an der Anode ist durch Nickel-Agglomeration zu erwarten, wenn eine deutliche zyklische Brenngasverarmung auftritt.
- Eine nichtlineare Spannungsantwort deutet auf eine deutliche zyklische Brenngasverarmung hin.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass der zyklische Betrieb der Brennstoffzelle im nichtlinearen Bereich zu:

1. einer Leistungsminimierung führt und
2. die Degradation signifikant beschleunigt.

Aus diesem Grund muss eine Prozessführungsstrategie auf jeden Fall den dynamischen Betrieb der Zellen im linearen Arbeitsbereich gewährleisten.

Deshalb wird als konkrete Empfehlung für Hersteller von kombinierten Systemen aus Brennstoffzellen-Stacks mit angekoppeltem Wechselrichter eine Überprüfung der Linearität der Strom- und Spannungssignale im realen Betrieb gegeben. Ist diese für alle Betriebspunkte gegeben, ist nach den in diesem Projekt erzielten Ergebnissen keine erhöhte Degradation zu erwarten.

Da die Linearität des Zusammenhangs von Strom und Spannungsdaten mit geringem Aufwand überprüft werden kann, wird dieser Empfehlung zur Betriebsführung von Brennstoffzellensystemen eine besondere Relevanz beigemessen.



## 5 Umsetzung und Verifikation der Betriebsführungsstrategie

Während der dieses Projektes hat sich herausgestellt, dass für eine Aussage über die Langzeitdegradation nicht auf Langzeitmessungen verzichtet werden kann. Der Ansatz des „Accelerated life testing“ (ALT) ist für transiente Belastung mit dem heutigen Wissensstand nicht möglich.

Das ALT basiert darauf, dass die für die Degradation relevanten Abweichungen vom Normalbetrieb verstärkt werden und somit eine beschleunigte Alterung beobachtbar ist, welche es ermöglicht, die Langzeitfolgen von bestimmten Degradationsmechanismen in verkürzter Messzeit zu erfassen.

Im Fall von transienten Lastsignalen hieße das, die Frequenz oder die Amplitude der transienten Belastung signifikant zu erhöhen. Allerdings zeigen die Ergebnisse aus Kapitel 4, dass eine Erhöhung der Frequenz für eine solche Untersuchung nicht geeignet ist, weil die erhöhte Degradation nicht von der Häufigkeit des Auftretens eines bestimmten Betriebszustands abhängt, sondern explizit nur bei tiefen Frequenzen durch Brenngasverarmung auftritt. Die Erhöhung der Amplitude der transienten Belastung bewirkt, dass sich neben einer gezielten verstärkten Ausprägung der Brenngasverarmung auch die Zellspannung ändert. Die Zellspannung ist für die Bildung von Nickeloxid an der Grenzfläche der Anode zum Elektrolyt ein entscheidender Parameter (siehe Jahresbericht 2008). Aus diesem Grund ergibt sich bei einer Erhöhung der Amplitude der transienten Belastung nicht nur eine erhöhte Degradation, sondern eine Degradation einer anderen Ausprägung, weil sich dadurch der Oxidationsgrad des Nickels verändert. Dadurch wird zwar eine nochmals erhöhte Degradationsrate erreicht. Die Ergebnisse lassen sich jedoch nicht direkt vergleichen. Es liegt keine Beschleunigung des Degradationseffekts sondern lediglich eine Verstärkung vor.

Ohne die Möglichkeit des ALT ist eine Umsetzung und Verifikation der vorgeschlagenen Betriebsführungsstrategie nur durch sehr umfangreiche Langzeitexperimente zu realisieren, die im Rahmen dieses Projekts leider nicht möglich waren.



## 6 Zusammenfassung der erzielten Forschungsergebnisse

In diesem Projekt wurden Degradation und Leistungsabgabe von Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systemen unter transienten Lastbedingungen untersucht.

Zunächst wurde die Betriebstemperatur als Auslöser für erhöhte Degradation betrachtet. Es wurde davon ausgegangen, dass eine statische elektrische Belastung der Zellen im Betrieb die Temperatur an den elektrochemisch aktiven Grenzflächen in einem Maß erhöht, das zu einer erhöhten Degradationsrate führt. Ferner wurde vermutet, dass zyklische elektrische Belastung eines 100 Hz-Rippels zu schnellen Thermozyklen führen kann. Beides konnte, wie in Kapitel 3 in diesem Bericht ausführlich beschrieben wird, widerlegt werden.

Zum Einen sind die Temperaturerhöhungen, die durch eine elektrische Belastung entstehen, durch ein neuartiges Verfahren bestimmt worden. Die erhaltenen Werte für die Temperaturerhöhung wurden mit  $> 10$  K als nicht kritisch für eine signifikant erhöhte Degradationsrate eingestuft.

Zum anderen sind die durch eine dynamische Messung der Zelltemperatur während eines Stromsprungs ermittelten Zeitkonstanten für die Temperaturerhöhung am Elektrolyten mit  $\geq 5$  s so groß, dass die Zelltemperatur bei einem angelegten 100 Hz-Rippel dem oszillierenden Strom nicht folgen kann und so gedämpft wird, dass kein ausgeprägter Thermozyklus entstehen kann, der eine Schädigung des Zellverbunds bewirken könnte.

Als weitere mögliche Ursache für eine erhöhte Degradationsrate und für eine Leistungsminimierung unter transienter Belastung wurde eine temporäre Brenngasverarmung an der Anodenseite identifiziert. Dies wird in Kapitel 4 genau beschrieben.

Grundsätzlich kommt es bei hohen Temperaturen und hohen Wasserdampfpartialdrücken – Bedingungen, wie sie speziell am Gasauslass eines Brennstoffzellenstacks entstehen, zu einer Nickelagglomeration, was zu einer Verringerung von Dreiphasengrenzfläche und Katalysatoroberfläche und damit zur Degradation führt. Bei zyklischer Belastung kann durch inadäquate Regelung des Wasserdampfpartialdrucks durch die Periferiegeräte am Gasauslass kurzzeitig ein kritisch hoher Wert erreicht werden.

Eine erhöhte Degradation durch solch kritisch hohe kurzzeitige Wasserdampfpartialdrücke wurde bereits im Jahresbericht 2007 anhand von Zellmessungen gezeigt. Für die systematische Untersuchung wurde ein Simulationsmodell aufgestellt, das in seiner letzten Entwicklungsstufe in Kapitel 4 beschrieben wird.



Mithilfe dieses Modells konnten die Verläufe von Stromdichte, Spannung und Wasserdampfpartialdruck über die kleinste Wiederholeinheit eines SOFC-Stacks, dem Gaskanal, simuliert und analysiert werden. Mit der am IWE entwickelten Möglichkeit der Aufschlüsselung der physikalischen Prozesse in der Brennstoffzelle konnte die Brenngasversorgung an der Anode als kritische Betriebsgröße identifiziert werden.

Eine zentrale Rolle spielt dabei die Nichtlinearität der Spannungsantwort auf ein Stromsignal, die mit der Ausprägung der Brenngasverarmung an der Anode stark korreliert. Da die weiteren Prozesse im relevanten Betriebsfenster weitestgehend linear reagieren, kann die zentrale Aussage getroffen werden, dass beim Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen unter transients Last darauf geachtet werden sollte, dass der lineare Strom-/Spannungsbereich nicht verlassen werden sollte, das sich durch eine überproportionales (nichtlineares) Absinken der Betriebsspannung in diesem Bereich die mittlere Leistungsabgabe verringert und ebenso mit einer stark erhöhten Degradationsrate zu rechnen ist.



## 7 Anhang

### 7.1 Literatur

- [1] M. Becker, *Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (2004).
- [2] A. C. Müller, *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH) (2004).
- [3] F. Tietz, V. A. C. Haanappel, A. Mai, J. Mertens and D. Stöver, "Performance of LSCF cathodes in cell tests", *Journal of Power Sources* **156**, pp. 20-22 (2006).
- [4] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, "Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells", *J. Electrochem. Soc.* **155**, p. B36-B41 (2008).
- [5] J. Van herle, "Modeling and experimental validation of solid oxide fuel cell materials and stacks", *J. of the European Ceramic Society* **25**, pp. 2627–2632, (2005)
- [6] L. Gasse, *Stabilitätsuntersuchung von LSCF*, Studienarbeit Universität Karlsruhe (TH) (2007).