



Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Masterarbeit

Elektrochemische Charakterisierung von
elektrolytgestützten
Hochtemperaturbrennstoffzellen
hinsichtlich Leistungsfähigkeit und
Langzeitstabilität

Timothy Hofmann, BSc

Oktober 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 16.10.2019



Unterschrift Verfasser/in
Timothy Michael, Hofmann

KURZFASSUNG

Kernthema der gegenständlichen Masterarbeit ist die elektrochemische Charakterisierung von elektrolytgestützten Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs) hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität. Die Schwerpunkte der Arbeit liegen auf einer verbesserten Herstellung der Zellen und der Entwicklung von neuen Methoden für die Zustandsdiagnose.

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurde eine halbautomatische Siebdruckmaschine in Betrieb genommen. Ziel war es, sämtliche Schritte von der Fixierung der Zelle über die Siebjustierung bis hin zum Druck, sowie fundamentale Prozessparameter, wie z.B. den Rakeldruck, zu optimieren. Als wichtiges Ergebnis dieser Optimierung wurde festgestellt, dass das händische Fluten des Siebes prinzipiell für ein besseres Druckergebnis sorgt. Die Einstellung eines bestimmten Rakeldrucks ist vorteilhaft für die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke, die Druckqualität wird allerdings hauptsächlich von den Eigenschaften der Paste bestimmt.

Im Hinblick auf die *in-operando* Zustandsdiagnose von SOFCs wurde die Machbarkeit einer frühzeitigen Erkennung von nichtlinearen Artefakten in Form von Intermodulationsprodukten mittels Fast Fourier Transformation untersucht. Es wurde hierfür ein eigenes Programm mit der Entwicklungssoftware Matlab zur Auswertung von elektrochemischen Messungen an SOFC-Knopfzellen unter Verwendung des Prinzips der Intermodulationsanalyse (IMA) erstellt. Zunächst wurden Versuche unter Bedingungen der beschleunigten Alterung („Chrom-Vergiftung“ der Kathode) an einer symmetrischen Knopfzelle durchgeführt. Es wurde überprüft, inwieweit die Schädigungsdiagnose anhand von Nichtlinearitäten in der Systemantwort (Strom/Spannungs-Kennlinie) durch das Matlab-Skript möglich ist. Anhand dieser Versuche konnte die Differenzierung von Messbereichen in lineare und nichtlineare Abschnitte bestätigt werden. Die Daten des Experiments zur Chrom-Vergiftung zeigten, dass Intermodulationsprodukte am stärksten im niedrigen Frequenzbereich auftreten und somit als Indikator zur Erkennung von Störungen im Betrieb der Brennstoffzelle verwendet werden können.

Zusätzlich wurde ein neuer Prüfstand für SOFC-Knopfzellen aufgebaut, um an elektrolytgestützten Vollzellen den Effekt der kathodenseitigen Siliziumvergiftung mittels Impedanzspektroskopie und Strom-Spannungs-Kennlinien zu untersuchen. Auch für diesen Degradationsmechanismus sollte das Potential der Intermodulationsanalyse beurteilt werden. Im Zuge der Untersuchungen zur Siliziumvergiftung konnte der zeitliche Verlauf der Schädigung anhand von Strom/Spannungs-Kennlinien, Impedanzspektren und Intermodulationsanalysen verfolgt werden. Die Detektion von Betriebsabweichungen ist somit für verschiedene Schädigungsarten durch die IMA prinzipiell machbar.

ABSTRACT

The main topic of this master thesis is the electrochemical characterization of electrolyte supported single cell SOFCs in terms of performance and long-term stability, focusing on improved preparation of the cells and development of new methods for *in-operando* state diagnosis.

Within this thesis, a semi-automatic screen printing machine was put into operation. The optimal way of performing cell installation, screen adjustment and printing parameters, such as squeegee pressure, were determined. Flooding the screen manually provided better print results compared to automatic flooding. The adjustable squeegee pressure is important for reproducibility of the layer thickness, but the printing quality depends mainly on the properties of the paste.

One aim of this thesis was to evaluate the feasibility of early artefact detection using intermodulation products in fast Fourier transforms during continuous or intermittent intermodulation analysis, such that deviations in the operating state caused by degradation mechanisms or by suboptimal process management (i.e. fuel depletion) may be detected in time. For this purpose a separate program for the evaluation of electrochemical measurements on solid oxide single cells was developed, using the principle of intermodulation analysis with Matlab as computing environment. First, experiments were conducted under conditions of accelerated aging (“chromium poisoning” of the cathode) on a symmetrical button cell. Investigations were carried out to examine whether damage diagnosis based on nonlinearities in the system response (current/voltage characteristics) is possible by means of software algorithms. Linear and nonlinear regions were successfully identified in the I/V cell characteristics. Data obtained during chromium poisoning show that intermodulation products are most pronounced at low input signal frequencies and thus grounds the method for early detection of anomalies during fuel cell operation. In addition, a new test setup was built to investigate the influence of silicon species in the gas supply of the cathode using impedance spectroscopy and current/voltage measurements in combination with intermodulation analysis. During the silicon poisoning experiment, the influence of the time-dependent degradation on I/V-characteristics, impedance spectra and intermodulation analyses were investigated. In principle, the detection of operational deviations is feasible by means of IMA.

VORWORT

Die vorliegende Masterarbeit entstand am Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Montanuniversität Leoben unter der Leitung von Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Werner Sitte. Der nahe Bezug zur Sektorkopplung in der Energietechnik und spannende bereits absolvierte Projekte am Lehrstuhl für Physikalische Chemie im Bereich der Brennstoffzellentechnik bewegten mich dazu, meine Masterarbeit hier zu verfassen.

Ich möchte eine Danksagung aussprechen an alle MitarbeiterInnen des Lehrstuhls, insbesondere an jene, die mich während meiner Zeit als Diplomand unterstützt haben. Für die äußerst umfangreiche und immer unverzügliche Hilfestellung, sei es organisatorisch oder fachlich, geht mein Dank an Assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Edith Bucher. Das Ausmaß der Betreuung von Frau Bucher kann nicht als Selbstverständlichkeit angesehen werden und wird bei vielen StudentInnen dieser Universität geschätzt. Ich möchte Dipl.-Ing. Dr.mont. Andreas Egger herzlich danken für seine Unterstützung in Bezug auf die Intermodulationsanalyse und dem praktischen Teil meiner Arbeit, jedoch auch für seine Offenheit gegenüber sämtlichen Fragen die während dieser Zeit aufgekommen sind. Ich schätze die fachliche Kompetenz und das kollegiale Arbeitsklima, welches von Herrn Egger mitgebracht wird. Weiters möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Christian Berger und Frau Karin Stanglauer bedanken, für ihre Hilfe beim Aufbau des Prüfstandes bzw. bei den Analysen am Rasterelektronenmikroskop, wie auch für viele Tipps und Anregungen im Labor.

Teile dieser Arbeit wurden finanziell durch das Projekt SOFC-SALT (Projektnr. 853626) unterstützt, gefördert vom Österreichischen Klima- und Energiefonds und AVL List GmbH im Rahmen des Energieforschungsprogramms 2015.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Familie, die mir während meines Studiums immer Unterstützung und Verständnis geboten hat.

INHALTSVERZEICHNIS

Nomenklatur	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung.....	2
3 Grundlagen	3
3.1 Brennstoffzelle.....	3
3.1.1 Festoxidbrennstoffzelle (SOFC).....	10
3.2 Siebdruckverfahren.....	16
3.2.1 Prinzip.....	17
3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	19
3.4 Intermodulationsanalyse	23
3.5 Schädigungsmechanismus: Chromvergiftung der Lufterlektrode	26
3.6 Schädigungsmechanismus: Siliziumvergiftung an der Lufterlektrode.....	27
4 Experimentelle Durchführung.....	29
4.1 Siebdruckmaschine	29
4.2 Betriebszustandsdiagnose mittels IMA	31
4.2.1 Messprogramm	32
4.2.2 Auswerteprogramm	35
4.3 Prüfstand zur elektrochemischen Charakterisierung von Knopfzellen unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit und einer Siliziumquelle.....	39
4.3.1 Aufbau	40
5 Ergebnisse.....	46
5.1 Elektrochemische Charakterisierung und Betriebszustandsüberprüfung mittels IMA..	46
5.1.1 Messergebnisse Chrom-Vergiftungs-Prüfstand	46
5.1.2 Messergebnisse Siliziumvergiftungs-Prüfstand	50

Inhaltsverzeichnis

6	Zusammenfassung und Ausblick	58
7	Literaturverzeichnis	61
8	Anhang	65

NOMENKLATUR

Abkürzungen

ASR	flächennormierter Widerstand (area specific resistance)
Cermet	ceramic metal composite
DFT	Diskrete Fourier Transformation
EFM	Elektrochemische Frequenzmodulation (electrochemical frequency modulation)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK bzw EMF	elektromotorische Kraft (electromotive force)
FFT	Fast Fourier Transformation
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
I/P	Strom/Leistung
I/U	Strom/Spannung
IM	Intermodulation
IMA	Intermodulationsanalyse
MIEC	gemischt ionisch-elektronischer Leiter (mixed ionic-electronic conductor)
OCV	Leerlaufspannung (open-circuit voltage)
POT/GAL	Potentiostat/Galvanostat
ScSZ	Scandium-stabilisiertes Zirkonoxid
SDC	Samarium-dotiertes Ceroxid
SOEC	Festoxidelektrolysezelle (solid oxide electrolysis cell)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
SP	Siebdruck (screen printing)
THDA	total harmonic distortion analysis

Nomenklatur

TPB	Dreiphasengrenze (triple phase boundary)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 3-1 – Prinzip einer Brennstoffzelle mit kationenleitendem Elektrolyten [3]	4
Abb. 3-2 – Typische Anwendungen und Vorteile unterschiedlicher Brennstoffzellentypen [2].....	7
Abb. 3-3 – Wirkungsgradmaximum (reversibel) einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle und einer Wärme­kraft­ma­sch­ine (Carnot’scher Kreisprozess mit unterem Temperaturniveau von 273,15 K) [6].....	10
Abb. 3-4 – Prinzip einer Brennstoffzelle mit anionenleitendem Elektrolyten [3].....	11
Abb. 3-5 – I/U-Kennlinie einer typischen Festoxidbrennstoffzelle betrieben bei ungefähr 800°C, nach [2].....	16
Abb. 3-6 – Schichtherstellungsverfahren am Forschungszentrum Jülich [10].....	17
Abb. 3-7 - Schematische Darstellung des Siebdruckvorgangs [11]	17
Abb. 3-8 – Beschichtung mit fotosensitiver Emulsion für 10 cm x 10 cm-SOFC auf einem Polyester- Gewebe der Firma KOENEN	18
Abb. 3-9 – Einflussgrößen auf die Schichtqualität [11]	19
Abb. 3-10 – Prinzip der Impedanzmessung [18]	20
Abb. 3-11 – Amplitude und Phasenrelation zwischen Spannung und Strom für die Impedanzmessung [18].....	20
Abb. 3-12 – Links die Vektordarstellung von $Z(\omega)$ in der komplexen Zahlenebene, und rechts die Zeiger für ideale Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten [18].....	21
Abb. 3-13 – Beispiel eines Nyquist-Diagramms einer symmetrischen elektrolytgestützten SOFC/SOEC bei unterschiedlichen Messanordnungen	22
Abb. 3-14 – Beispiel eines Ersatzschaltbildes für eine vermessene Zelle	23
Abb. 3-15 – Prinzip der THDA anhand des Vergleichs der U/I-Kennlinien vom normalen und abweichenden Betrieb [20]	25
Abb. 3-16 – Darstellung von Spannungs-Antwort auf ein Strom-Eingangssignal: links: Eingangssignal und entsprechendes FFT-Spektrum (Fast Fourier Transform); rechts: Ausgangssignal und entsprechendes FFT-Spektrum bei nichtlinearem System; nach [21]	25
Abb. 4-1 – Siebdruckmaschine mit Zubehör	29
Abb. 4-2 – Vakuumtisch mit Saugnoppen	30
Abb. 4-3 – Vakuumtisch mit Metapor-Vakuumspanntechnik.....	30
Abb. 4-4 – Bedruckte 10x10 cm ² -Zelle	31
Abb. 4-5 – Bedruckte Ø2 cm Knopfzelle.....	31
Abb. 4-6 – Fließschema zum Ablauf der Zustandsüberwachung mittels IMA	32
Abb. 4-7 – Sinus-Signale mit f_1 und f_2 ($f_1: f_2 \in \mathbb{N}$)	33
Abb. 4-8 – Summe der Signale 1 und 2 ($f_1: f_2 \in \mathbb{N}$)	33

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-9 – Beispiel eines vom POT/GAL an der Probe angelegten Signals: Summe der Signale 1 und 2, dargestellt für fünf Perioden ($f_1: f_2 \in \mathbb{N}$). Zur Erzeugung wurde eine Waveform für eine einzelne Periode programmiert und fünfmal aneinandergereiht. Durch das ganzzahlige Frequenzverhältnis kommt es dabei zu keinen unstetigen Übergängen zwischen den Waveforms und damit zu keiner Kontamination mit Frequenzartefakten.	34
Abb. 4-10 – Sinus-Signale mit f_1 und f_2 ($f_1: f_2 \notin \mathbb{N}$).....	35
Abb. 4-11 – Summe der Signale 1 und 2 ($f_1: f_2 \notin \mathbb{N}$)	35
Abb. 4-12 – Beispiel eines vom POT/GAL an der Probe angelegten Signals: Summe der harmonischen Schwingungen 1 und 2, fünfmal aneinander gereiht ($f_1: f_2 \notin \mathbb{N}$). Nach jeder Basis-Periode kommt es zu einem Sprung im Signal (z.B. nach jeweils 100 ms sind zwei generierte Datenpunkte vorhanden). Dieses Artefakt führt dazu, dass bereits im Eingangssignal Oberschwingungen zu sehen sind und daher das Antwortsignal selbst bei einem perfekt linearen System Oberschwingungen aufweisen würde. THDA (bei einer einzelnen harmonischen Schwingung) bzw. IMA der Probe wären in diesem Fall nicht aussagekräftig.	35
Abb. 4-13 – Beispiel einer FFT-Analyse der Spannungsantwort einer Intermodularen-Messung ($f_1 = 316$ mHz, $f_2 = 79$ mHz). Die erste Oberschwingung der 79 mHz-Grundschiwingung ist blau markiert, Intermodulare 2. Ordnung sind orange gekennzeichnet.....	36
Abb. 4-14 – Messaufbau für Chromvergiftung in feuchter Atmosphäre (39% relative Feuchte) an symmetrischer ESC bei 825°C.	37
Abb. 4-15 – Effekt der Chromvergiftung auf Strom/Spannungs-Kennlinien einer symmetrischen ESC.	37
Abb. 4-16 – Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Eingangssignal bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen. Die Qualität des Eingangssignals muss gegeben sein, um keine ungewollten Artefakte in das Antwortsignal zu übertragen (d.h. Peaks an den Stellen der IM-Produkte 2. Ordnung praktisch 0).....	38
Abb. 4-17 – Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Antwortsignals einer chromvergifteten symmetrischen Zelle bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen; links 150 mA/cm ² Bias, rechts 400 mA/cm ² Bias; Amplituden in allen Fällen 50 mA pro Einzelschwingung.	39
Abb. 4-18 – OCV-Messung beim Reduktionsvorgang der Anode von Zelle 04 durch schrittweise Anhebung des Wasserstoffgehaltes.	40
Abb. 4-19 – Schematisches Beispiel eines Knopfzellen-Einbaus im Probostat (Fa. NorECs) [38]	41
Abb. 4-20 – Prüfstand zur elektrochemischen Charakterisierung von Knopfzellen unter Einfluss von sauerstoffseitiger Luftfeuchtigkeit und einer Siliziumquelle.	42
Abb. 4-21 – Schematische Darstellung des Prüfstands zur elektrochemischen Charakterisierung von Knopfzellen unter Einfluss von sauerstoffseitiger Luftfeuchtigkeit und einer Siliziumquelle.	42
Abb. 4-22 – Next-Cell Architektur der Fa. Fuel Cell Materials [39]	44

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-23 – Schnitt einer dünnen Scheibe vom Stützrohr des Probostaten zur Erzeugung einer glatteren stirnseitigen Oberfläche.....	44
Abb. 5-1 – I/U-Kennlinien einer symmetrischen ESC bei 825°C: Anfangs mit Messungen ohne Chrom-Quelle, anschließend mit Chrom-Quelle und 39% relative Feuchtigkeit und zum Schluss mit Chrom-Quelle und trockenem Gasstrom. Spannungsmessung bei vorgegebener Stromstärke/Stromdichte.	47
Abb. 5-2 – I/U-Kennlinien einer symmetrischen ESC bei 825°C nach Vergiftung: Trockener Gasstrom mit Chrom-Quelle. Spannungsmessung bei vorgegebener Stromstärke/Stromdichte.	47
Abb. 5-3 – Elektrochemische Impedanzspektroskopie einer symmetrischen ESC bei 825°C.	48
Abb. 5-4 – Gemessen 4 Tage vor Abschalten der Gasstrombefeuchtung: Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Antwortsignals bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen, aufgetragen gegen die Frequenz des Signals 1.....	49
Abb. 5-5 – Gemessen 52 Tage nach Abschalten der Gasstrombefeuchtung: Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Antwortsignals bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen, aufgetragen gegen die Frequenz des Signals 1.....	49
Abb. 5-6 – Zellbruch der Zelle 02: Im eingebauten Zustand nach Messversuch.....	50
Abb. 5-7 – Zellbruch der Zelle 02: Ausgebaut, nach Messversuch.....	50
Abb. 5-8 – I/U-Kennlinie und I/P-Kennlinie der Zelle 02 (LSM LSM-GDC ScSZ NiO-GDC NiO-YSZ) gemessen bei 800°C: Abfall der Leerlaufspannung von Messung 2 (blau) auf Messung 3 (schwarz) durch Zellbruch.....	51
Abb. 5-9 – I/U- und I/P-Kennlinien von Zelle 04 bei Si-Vergiftung.....	52
Abb. 5-10 – Impedanzspektren Zelle 04 bei Si-Vergiftung.....	53
Abb. 5-11 – IMA am zweiten Tag der Inbetriebnahme: Messung (Nr. 05) der Flächensumme der IM-Produkte 2. Ordnung bei trockenem Kathodengas	54
Abb. 5-12 – IMA am 22. Tag nach Inbetriebnahme: Messung (Nr. 45) der Flächensumme der IM-Produkte 2. Ordnung 9 Tage nach Beginn der Befeuchtung des Kathodengases	55
Abb. 5-13 – Vergleich der größten Peakflächen der Intermodulationsprodukte 2. Ordnung aller IMA-Messungen vor und nach Befeuchtung des Kathodengases. Der zeitliche Verlauf der Messreihe beginnt mit blau gefärbten Datenpunkten und endet mit rot gefärbten Datenpunkten.	56
Abb. 5-14 – IMA am 22. Tag der Inbetriebnahme: Messung (Nr. 45-2) der Flächensumme der IM-Produkte 2. Ordnung 9 Tage nach Beginn der Befeuchtung des Kathodengases. Amplitudenwert der beiden Strom-Sinussignale von jeweils 10 mA (statt 50 mA).	57

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1 – Brennstoffzellentypen, nach [1, 2]	6
Tabelle 2 – Partialdruck von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (g) bei $p_{\text{O}_2} = 0,10$ bar als Funktion der Temperatur und rel. Feuchtigkeit der Gasphase. Die Näherungswerte basieren auf thermodynamischen Daten aus [25–27]	27
Tabelle 3 - Partialdruck von CrO_3 (g) bei $p_{\text{O}_2} = 0,10$ bar als Funktion der Temperatur in trockener Atmosphäre. Die Näherungswerte basieren auf thermodynamischen Daten aus [25–27] ..	27
Tabelle 4 – Partialdruck von $\text{Si}(\text{OH})_4$ in oxidierender Atmosphäre als Funktion der Temperatur und rel. Feuchtigkeit der Gasphase. Die Näherungswerte basieren auf thermodynamischen Daten aus [31, 32]	28
Tabelle 5 – Prüfstandkomponenten Luftfeuchte mit Silizium.....	43
Tabelle 6 – Messablauf der Zelle 04 am Prüfstand zur Untersuchung von Siliziumvergiftung.....	76
Tabelle 7 – Sättigungsdampfdrucktafel Wasser [41]	79

1 EINLEITUNG

Hochtemperaturbrennstoffzellen (engl.: Solid Oxide Fuel Cells, kurz: SOFCs) stellen eine Zukunftstechnologie mit enormem Potential zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie mit hohem Wirkungsgrad dar. Im Gegensatz zu Niedertemperaturbrennstoffzellen können SOFCs nicht nur mit Wasserstoff, sondern auch effizient mit anderen Brennstoffen, wie beispielsweise „grünem“ Methan, Bioethanol, Biogas etc., betrieben werden. Durch diesen flexiblen Brennstoffeinsatz besteht die Möglichkeit der Nutzung erneuerbarer Energieträger. Im Betrieb von SOFCs fallen nur sehr geringe Emissionen an, so dass ein großflächiger Einsatz dieser Technologie sich vorteilhaft auf die Ökosysteme und letztlich auf die Lebensqualität auswirken würde. Ein wesentlicher limitierender Faktor für den erfolgreichen Einsatz von SOFCs ist allerdings deren eingeschränkte Lebensdauer, insbesondere bedingt durch die Degradation der Kathoden.

Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit einer SOFC bzw. eines SOFC-Stacks sind anhand von elektrochemischen Untersuchungen wie der Strom/Spannungs-Analyse erkennbar. Durch Abweichungen vom optimalen Betrieb kommt es zu einem nichtlinearen Charakter in bestimmten Bereichen der Strom/Spannungs-Kennlinie. Polarisierungseffekte wie diese können auf eine Degradation der Zelle hinweisen und bilden einen Ansatzpunkt zur Überwachung des Zellzustandes. Im laufenden Betrieb jedoch erweist sich die Aufnahme von I/U-Kennlinien (Strom/Spannungs-Kennlinien) oder Impedanzspektren als unvorteilhaft, da dabei gewünschte Betriebsbereiche verlassen werden und die Zelle irreversibel geschädigt werden kann. Um eine rasche und einfache Diagnose des Betriebszustandes der Zelle durchzuführen, wurde in den letzten Jahren neben der THDA der wissenschaftliche Fokus auf die Messmethodik der Intermodulationsanalyse gesetzt. Eine Analyse dieser Art zielt darauf ab, den typischen Betriebsbereich einer Brennstoffzelle nicht zu verlassen und Abweichungen vom Sollzustand unverzüglich für das Überwachungssystem erkennbar zu machen. Die Lebensdauer kann durch rechtzeitiges Unterbinden der Schadensursache verbessert werden. Für eine effektive Sektorkopplung in der Energietechnik ist eine echtzeitnahe Regelung und Überwachung aller Systemmodule unverzichtbar.

2 AUFGABENSTELLUNG

Am Lehrstuhl für Physikalische Chemie wird im Rahmen des FFG-geförderten Forschungsprojektes „SOFC-SALT“ an der Entwicklung von beschleunigten Tests und Diagnoseverfahren zur Schädigungsanalyse von Festoxidbrennstoffzellen gearbeitet. Im Sinne dieser Kernthemen richtet sich die gegenständliche Masterarbeit auf die Präparation und Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität aus, wobei neue beschleunigte Testverfahren entwickelt bzw. angewendet werden.

Weiters sollen erste Versuche unternommen werden, den bisher manuell durchgeführten Siebdruckprozess zur Applikation von keramischen Elektroden auf ein semi-automatisches Siebdruckverfahren umzustellen, um damit die Qualität und Reproduzierbarkeit der Elektrodenschichten und somit die Leistung der Zellen zu verbessern.

Das Hauptaugenmerk der Masterarbeit wird auf die elektrochemische Charakterisierung von SOFC-Vollzellen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Strom/Spannungskennlinien gelegt. Zusätzlich ist für die Diagnose von Schädigungseffekten die Untersuchung durch Intermodulationsanalyse durchzuführen. Im Zuge dieser Methodik soll an Programm-Modulen zur Datenaufnahme und Auswertung dieser Messungen gearbeitet werden. Konkret sind diese Untersuchungsmethoden an einem Prüfstand zur Ermittlung der Einflüsse von Feuchtigkeit in Kombination mit einer Siliziumquelle im Kathodengas auf die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Zellen durchzuführen.

3 GRUNDLAGEN

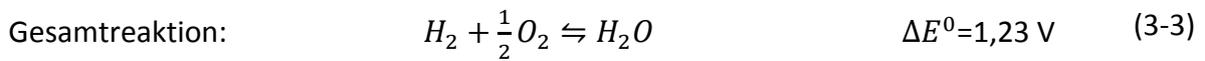
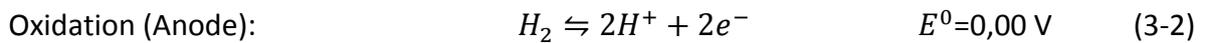
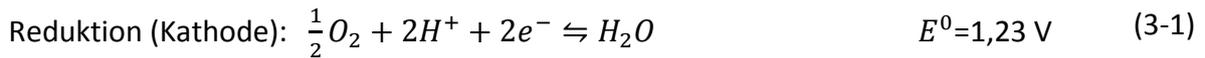
3.1 Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle dient der Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie. Anders als es der Name vermuten ließe, geschieht die Umsetzung des Brennstoffes elektrochemisch und somit gegengleich zur Verbrennungskraftmaschine, welche den Umweg über die mechanische Arbeit einschlagen muss. Im Gegensatz zur Batterie werden der Brennstoffzelle die Edukte kontinuierlich zugeführt und dabei kontinuierlich in elektrische Energie umgewandelt.

Die Komponenten einer Brennstoffzelle setzen sich zusammen aus zwei Elektroden, der Brenngas- und der Sauerstoffelektrode, sowie dem Elektrolyten. Die Elektroden sind entweder rein elektronische Leiter oder Mischleiter und somit im letzteren Fall sowohl ionisch als auch elektronisch leitend. Im Brennstoffzellenbetrieb entspricht die Sauerstoffelektrode der Kathode, im Elektrolysebetrieb wird sie zur Anode. Bei der Brennstoffelektrode ist die Zuordnung dementsprechend umgekehrt. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich der Elektrolyt, welcher bei den Niedertemperatur-Brennstoffzellen eine Säure oder Lauge sein kann. [1] Der Elektrolyt ist ein reiner ionischer Leiter und besitzt somit eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit.

Die grundlegende Funktionsweise einer wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle ist einfach zu erläutern. Der entgegengesetzte Prozessablauf der Elektrolyse wurde erstmals von William Grove 1839 mithilfe einer sauren Elektrolytlösung (Schwefelsäure) und zwei Platinelektroden entdeckt, indem ein elektrischer Strom durch die Zelle geführt wurde. Beim Tausch der Spannungsquelle mit einem Verbraucher oder Amperemeter werden die beiden Reaktionsgase wieder vereint und es entsteht ein elektrischer Strom. [2]

Um den genauen Ablauf in der Brennstoffzelle zu verstehen, werden die einzelnen Elektrodenreaktionen näher betrachtet. Für den Fall der von Grove verwendeten Versuchsanordnung, bei der Wasserstoffionen aufgrund des sauren Elektrolyten transportiert werden, sind folgende Halbreaktionen anzuschreiben:



→
Brennstoffzelle

←
Elektrolysezelle

In Abb. 3-1 wird schematisch dargestellt, wie in einer Brennstoffzelle mit kationenleitendem Elektrolyten der Strom von Kationen und Elektronen abläuft.

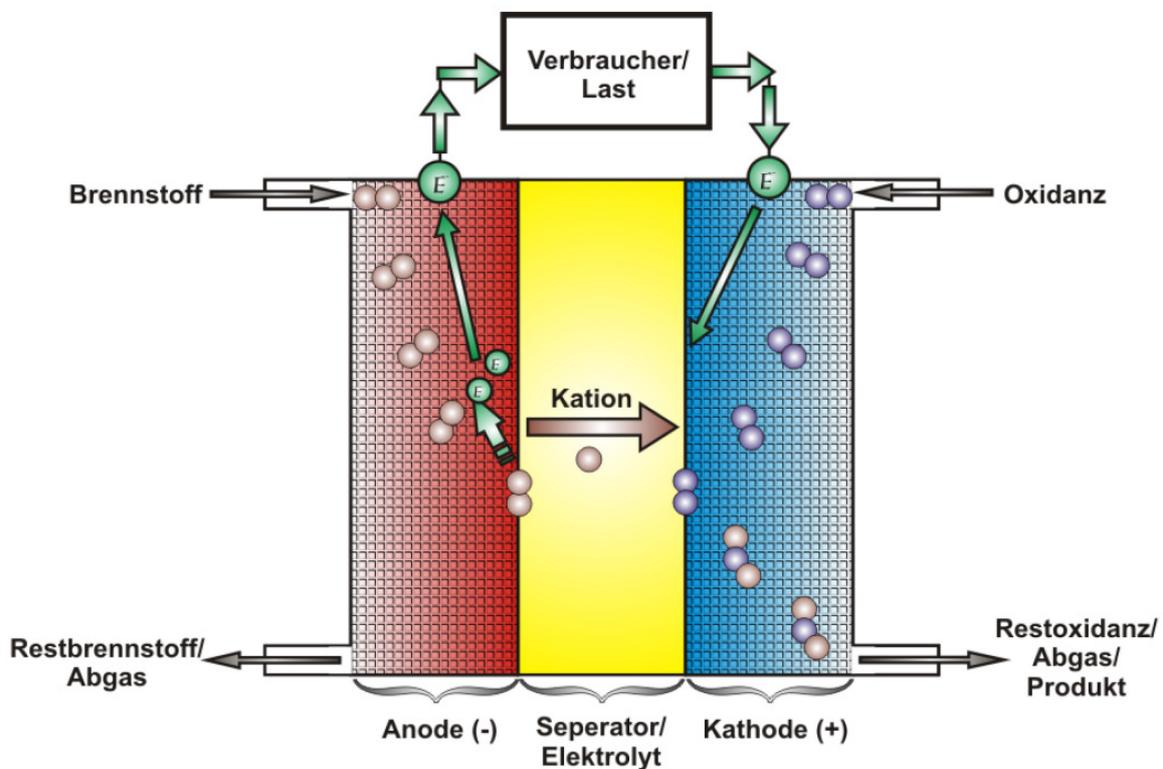


Abb. 3-1 – Prinzip einer Brennstoffzelle mit kationenleitendem Elektrolyten [3]

Die Tendenz der Elemente, in wässriger Lösung Ionen zu bilden, wird mit dem elektrochemischen Standardpotential E^0 angegeben. Der Zahlenwert gilt für Standardbedingungen (25°C und 1,01325 bar, alle Aktivitäten 1). Die Leerlaufspannung einer unbelasteten Zelle wird mittels der Differenz der Standardpotentiale der Elektrodenreaktionen berechnet. [1]

$$\Delta E^0 = E_{Kathode}^0 - E_{Kathode}^0 = 1,23 \text{ V} - 0 \text{ V} > 0 \text{ V} \quad (3-4)[1]$$

Ist $\Delta E^0 > 0 \text{ V}$, laufen die Elektrodenreaktionen spontan entsprechend der Reaktionsgleichung von links nach rechts ab. Sie brauchen somit keine extern zugeführte Energie um in dieser Richtung abzulaufen, sondern geben Energie nach außen ab. Die Zelle erzeugt Strom. Bei der Zellreaktion $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$ werden je Wasserstoffmolekül zwei Elektronen übertragen. Die Freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 ist die maximal nutzbare Energie je Mol Brenngas: [1]

$$\Delta G^0 = -zF\Delta E^0 \quad (3-5)[1]$$

F ... Faraday-Konstante

z ... Elektrodenreaktionswertigkeit bzw. Anzahl der übertragenen Ladungsträger

Sie stellt die maximale elektrische Energie dar, welche durch die Reaktion in der Zelle bei konstantem Druck und konstanter Temperatur genutzt werden kann. In Bezug auf die Brennstoffzellen-Redoxreaktion (je Mol H_2 werden zwei Elektronen übertragen: $z = 2$), kann die reversible Zellspannung auch als EMF (Elektromotorische Kraft, engl.: electromotive force oder OCV – open circuit voltage) nach Nernst angeschrieben werden:

$$EMF = -\frac{\Delta G}{2F} = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{1/2} p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (3-6)[4]$$

Polarisationseffekte

Die Zellspannung U unter Last wird unter Beachtung aller Verluste (Polarisationseffekte), als Funktion der Stromdichte i , folgendermaßen beschrieben:

$$U(i) = EMF - i r - \Delta V_c - \Delta V_a \quad (3-7)[4]$$

i ... Stromdichte [$A \text{ cm}^{-2}$]

r ... flächennormierter Widerstand [$\Omega \text{ cm}^2$] bzw. ASR (area specific resistance)

$i r$... Ohmsche Verluste [V], großteils vom Elektrolyt

ΔV_c ... Polarisationsverluste an der Kathode [V]

ΔV_a ... Polarisationsverluste an der Anode [V]

Arten von Brennstoffzellen

Die Einteilung der heute üblichen Brennstoffzellen wird oft nach den jeweiligen Betriebstemperaturen durchgeführt. So wird zwischen Nieder- (< 100°C), Mittel- (100-200°C) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (> 200°C) unterschieden. [3] Die unterschiedlichen Elektrolytmaterialien deklarieren den Typ der jeweiligen Brennstoffzelle.

Tabelle 1 – Brennstoffzellentypen, nach [1, 2]

Kurz- bezeichnung	Brennstoffzellentyp	Betriebstemperatur	Mobiles Ion
AFC	Alkalische Brennstoffzelle <i>alkaline fuel cell</i>	50-200°C	OH ⁻
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle <i>phosphoric acid fuel cell</i>	~200°C	H ⁺
PEFC bzw. PEMFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle <i>polymer electrolyte fuel cell</i> bzw. Protonenaustauschmembran- Brennstoffzelle <i>proton exchange membrane fuel cell</i>	30-100°C	H ⁺
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle <i>direct methanol fuel cell</i>	20-90°C	H ⁺
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle <i>molten carbonate fuel cell</i>	~650°C	CO ₃ ²⁻
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle <i>solid oxide fuel cell</i>	600-1000°C	O ²⁻

Vorteile und Anwendungen

Die größten Nachteile der Brennstoffzelle sind derzeit noch die hohen Herstellungskosten, sowie die unzureichende Lebensdauer. Dennoch können Brennstoffzellen je nach Typ mehrere Vorteile vorweisen und sind daher in verschiedenen Anwendungen nutzbar. Die grundlegenden Vorteile sind: [2]

- Wirkungsgrad: Grundsätzlich sind Brennstoffzellen aufgrund der direkten Energieumwandlung von chemischer in elektrische Energie effizienter als Verbrennungskraftmaschinen, unabhängig davon ob diese als Kolben- oder Strömungsmaschine ausgeführt sind.
- Einfachheit: Die wesentlichen Funktionen einer Brennstoffzelle sind sehr einfach. Das System benötigt kaum bzw. keine bewegten Teile und ist folge dessen sehr wartungsarm.
- Emissionsarm: Wird die Brennstoffzelle mit Wasserstoff betrieben, so ist das Nebenprodukt der Oxidation reines Wasser. Der Betrieb ist somit frei von schädlichen Emissionen wie z.B. NO_x. Dies macht sie insbesondere als Alternativantrieb im Automobilbereich interessant. Es ist jedoch anzumerken, dass die Herstellung von Wasserstoff nach gängigen Verfahren so gut wie immer mit CO₂-Emissionen verbunden ist. Wenn die Brennstoffzelle mit Kohlenwasserstoffen betrieben wird, entstehen natürlicherweise auch CO₂-Emissionen als Produkt der elektrochemischen Reaktion.
- Geräuscharm: Brennstoffzellen sind sehr leise, auch in Verbindung mit peripheren Brennstoffaufbereitungseinrichtungen. Dies ist sowohl vorteilhaft bei mobilen Applikationen wie auch bei stationären Ausführungen mit Kraft-Wärme-Kopplung.

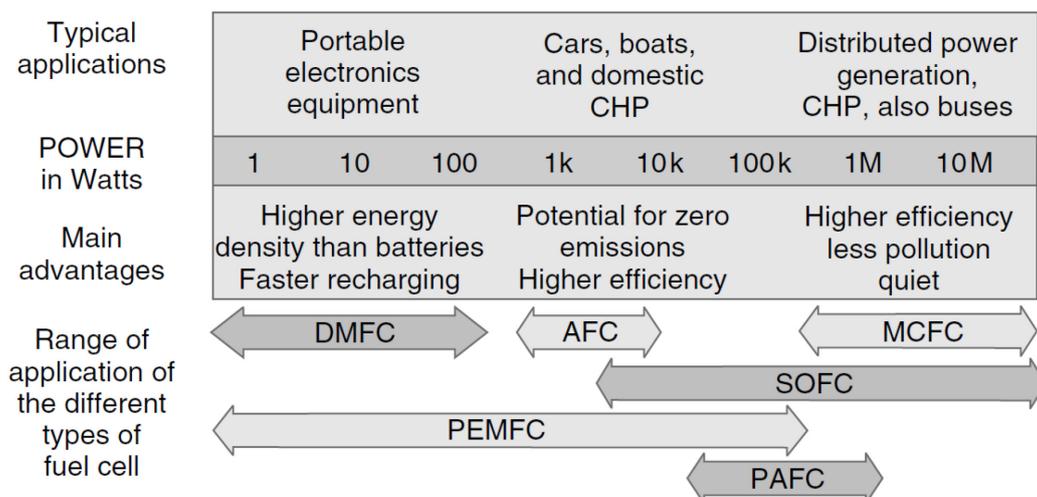


Abb. 3-2 – Typische Anwendungen und Vorteile unterschiedlicher Brennstoffzellentypen [2]

Wirkungsgrad

Im Allgemeinen wird der Wirkungsgrad eines Energieumwandlungs-Prozesses als die Menge an nutzbarer Energie, welche dem System entnommen werden kann, im Verhältnis zur insgesamt zugeführten Energie definiert.

Idealer Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

Die maximal verfügbare elektrische Energie ist gleich der Änderung der freien Gibbs-Energie. Die freie Gibbs-Energie ist definiert als $G = U + pV - TS$ und kann mit $H = U + pV$ folgendermaßen angeschrieben werden: [5]

$$G = H - TS \quad (3-8)$$

bzw. in differenzieller Form:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (3-9)$$

Wird die Temperatur während der Reaktion als konstant angenommen, erhält man den Zusammenhang:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (3-10)$$

Setzt man diese Energiemenge mit dem oberen Heizwert (Brennwert) oder unteren Heizwert des zugeführten Brennstoffs in Verhältnis, so erhält man den maximal erreichbaren Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 1 - \frac{T\Delta_r S}{\Delta_r H} = 1 + \frac{T\Delta_r S}{|\Delta_r H|} \quad (3-11)$$

wobei $\Delta_r G < 0$ und $\Delta_r H < 0$.

$\Delta_r G$ Freie Reaktionsenthalpie [J mol^{-1}]

$\Delta_r H$... Reaktionsenthalpie [J mol^{-1}]

$\Delta_r S$... Reaktionsentropie [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

Idealer Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

Die obere Grenze des thermischen Wirkungsgrades wird mit dem Carnot-Faktor beschrieben. Er basiert auf dem Verhältnis der geleisteten Arbeit W und der zugeführten Wärme \dot{Q}_{zu} im

reversiblen Kreisprozess und kann über die Entropieänderung auf die Temperaturniveaus der zu- und abgeführten Wärme umgerechnet werden: [5]

$$\eta = \frac{W}{\dot{Q}_{zu}} = \frac{\dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab}}{\dot{Q}_{zu}} < 1 \quad (3-12)$$

$$dS_{ges} = dS_1 + dS_0 \geq 0 \quad (3-13)$$

System 1: $dS_1 = \frac{dQ_{zu}}{T_{zu}}$

System 0 (Umgebung): $dS_0 = \frac{dQ_{ab}}{T_{ab}}$

Im idealen Fall (reversible Zustandsänderungen) gilt:

$$\frac{dQ_{zu}}{T_{zu}} + \frac{dQ_{ab}}{T_{ab}} = 0 \quad (3-14)$$

Wird die Glg. (3-14) in Glg. (3-12) eingesetzt, kann der Carnot-Faktor (Carnot-Wirkungsgrad) angeschrieben werden als:

$$\eta_{Carnot} = \frac{\dot{Q}_{zu} - \frac{T_{ab}}{T_{zu}} \dot{Q}_{zu}}{\dot{Q}_{zu}} = 1 - \frac{T_{ab}}{T_{zu}} \quad (3-15)$$

Es ist sofort ersichtlich, dass Wärmekraftmaschinen bei höheren Betriebstemperaturen T_{zu} einen höheren Wirkungsgrad erreichen können. Das theoretische Effizienzmaximum der Brennstoffzelle sinkt hingegen mit höheren Temperaturen, wie aus Glg. (3-11) ersichtlich (für $\Delta_r S < 0$) und in Abb. 3-3 dargestellt. Es ist jedoch anzumerken, dass bei der Brennstoffzelle viele thermisch aktivierte Prozesse, wie der Ionentransport durch den Elektrolyten oder die Elektrodenreaktionen, von erhöhten Temperaturen profitieren, besonders bei Hochtemperaturbrennstoffzellen wie der SOFC.

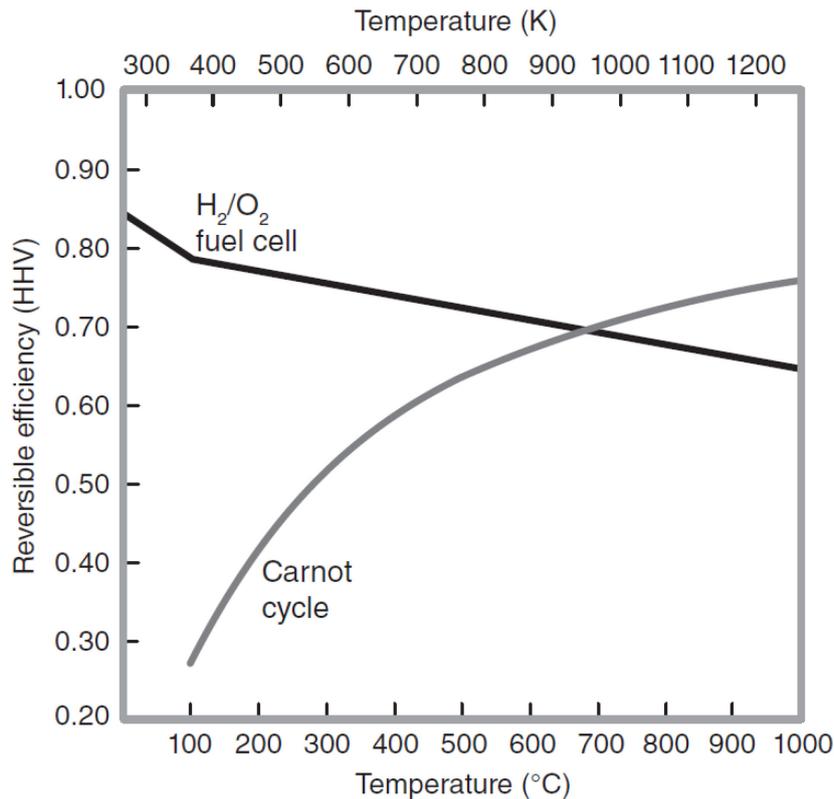
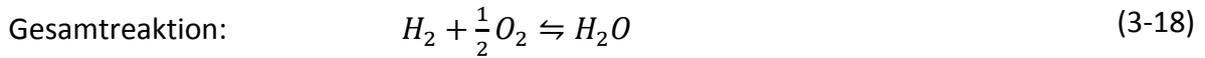
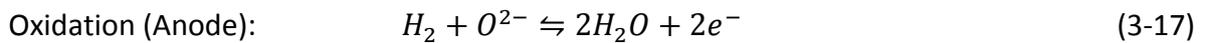
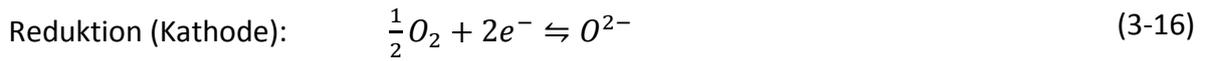


Abb. 3-3 – Wirkungsgradmaximum (reversibel) einer H₂/O₂-Brennstoffzelle und einer Wärmekraftmaschine (Carnot'scher Kreisprozess mit unterem Temperaturniveau von 273,15 K) [6]

3.1.1 Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)

In diesem Abschnitt wird näher auf die Festoxidbrennstoffzelle eingegangen, welche auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde. Die Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell, SOFC), besteht gänzlich aus festen Komponenten und wird bei hohen Temperaturen zwischen 600 und 1000°C betrieben. Der Elektrolyt ist eine gasdichte Sauerstoffionen-leitende Keramik. Aufgrund dieses Aufbaues sind die aktiv beteiligten Medien in gasförmiger oder fester Phase vorhanden. Das Konzept der SOFC erweist sich daher als einfacher als bei anderen Brennstoffzellentypen. Die zugeführten Gase können durch die porös ausgeführten Elektroden bis zum Elektrolyten vordringen. Weitere Vorteile der hohen Betriebstemperaturen sind, dass katalytisch wirkende Edelmetalle bei SOFCs nicht zum Einsatz kommen müssen, und dass auch Kohlenwasserstoffe als Brennstoff eingesetzt werden können. Letzteres hat zur Folge, dass als Abgas auch CO₂ entsteht. Die Reformierung des Brennstoffes kann intern erfolgen und erspart in diesem Fall den Einsatz eines zusätzlichen Reformers.



→
Brennstoffzelle

←
Elektrolysezelle

Die Übertragung der Ladungen durch den Elektrolyten erfolgt durch Sauerstoffionen O^{2-} , welche durch die Reduktion des zugeführten Sauerstoffs erzeugt werden und in den Elektrolyten übergehen, siehe Glg. (3-16) und Abb. 3-4. Im Gegensatz zu Zellen mit kationenleitenden Elektrolyten reagieren die O^{2-} -Ionen anodenseitig mit H_2 , wo demzufolge Wasserdampf als Reaktionsprodukt entsteht und mit dem Gasstrom abgeführt wird. Im Fall von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen fällt auch CO_2 an.

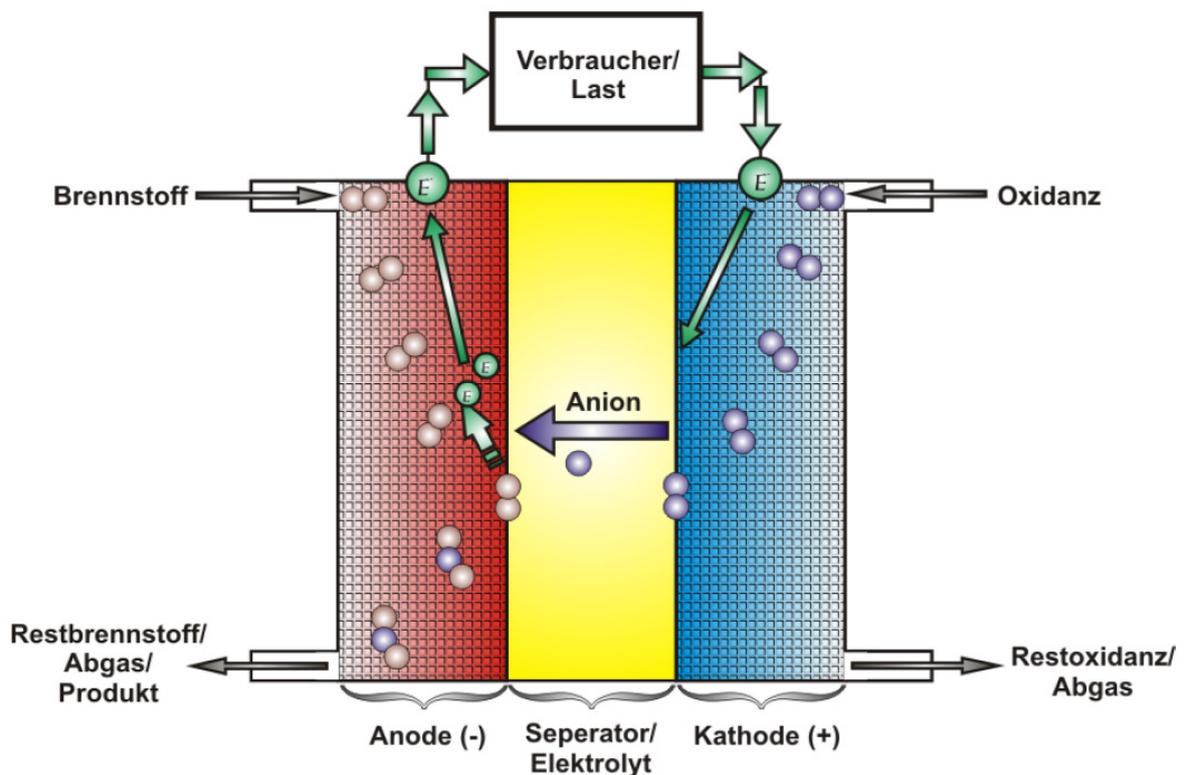


Abb. 3-4 – Prinzip einer Brennstoffzelle mit anionenleitendem Elektrolyten [3]

Festelektrolyt

Wie in Abb. 3-4 ersichtlich, ist der Festelektrolyt einer SOFC sowohl reduzierenden (Brennstoffseite) als auch oxidierenden Bedingungen (Sauerstoffseite) bei Temperaturen bis zu 1000°C ausgesetzt. Dementsprechend muss der Elektrolyt eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen. Ein langfristiger Betrieb der SOFC erfordert, dass der Elektrolyt eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit und gleichzeitig eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit aufweist, um einen hohen Wirkungsgrad der Energieumwandlung zu erreichen. Aufgrund der notwendigen Gasdichtheit des Elektrolyten stellt die Herstellung in Form von dünnen, aber mechanisch stabilen Schichten eine besondere Herausforderung dar. Die Zellen werden nach dem Stand der Technik in anoden- (ASC) oder elektrolytgestütztem (ESC) Design gefertigt, wobei im Fall der ESC der Elektrolyt etwas dicker ausgeführt wird. Die Fertigung von kathodengestützten Zellen wird gegenwärtig nicht mehr durchgeführt. [4, 7]

Derzeit ist Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) das State-of-the-art-Material für den Einsatz als Elektrolyt in einer Festoxidbrennstoffzelle. Alternative Materialien sind Sc_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 (ScSZ), Gd- oder Sm-dotiertes CeO_2 (GDC, SDC), oder $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM). YSZ, GDC, SDC und ScSZ besitzen eine Fluorit-Struktur, LSGM besitzt eine Perowskit-Struktur. Jedes dieser Elektrolytmaterialien erhält durch Substitution des ursprünglichen Kations mit einem niederwertigeren Kation eine Sauerstoffnichtstöchiometrie, da sich Sauerstoffleerstellen bilden. Mit Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration steigt in einem gewissen Konzentrationsbereich die Sauerstoffionenleitfähigkeit. Dieser Effekt ist allerdings begrenzt, da es mit steigender Sauerstoffleerstellenkonzentration zu Defektassoziationen bzw. Defektordnung kommen kann. Weitere kritische Faktoren für den Elektrolyten sind Segregation von Dotierelementen bzw. Verunreinigungen und Interdiffusion mit den Elektroden. [4, 7]

Anode

Bei der SOFC entspricht die brennstoffseitige Elektrode der Anode und ist somit für die Oxidation des Brennstoffes zuständig. Sie muss dementsprechend eine katalytische Funktion für die Oxidationsreaktion besitzen und eine hohe Porosität aufweisen, um das Zu- und Ableiten des Brenngases bzw. des Verbrennungsproduktes zum bzw. vom Anoden/Elektrolyt-Interface zu gewährleisten. Die Anode muss reduzierenden Bedingungen standhalten und eine ausreichend hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Zusätzliche Voraussetzungen stellen die chemische Stabilität sowie der angepasste thermische Ausdehnungskoeffizient

zum Elektrolyten dar. Besonders durch die Hochtemperaturanwendung der SOFC und ihre daraus folgende Flexibilität in der Brennstoffwahl (inklusive auftretender Verunreinigungen wie z.B. Schwefel), ist die Abstimmung des Anodenmaterials entscheidend für die Leistung der Zelle. In frühen Entwicklungsstadien der SOFC wurden Edelmetalle wie Gold und Platin, oder auch Übergangmetalle wie Eisen und Nickel als Anode verwendet. Die Metalle konnten jedoch nicht alle oben genannten Forderungen erfüllen. Nach dem Stand der Technik wird heutzutage ein Ni-YSZ-Komposit verwendet, um einerseits die hohe katalytische Aktivität des Nickels für die Brennstoffoxidation zu nutzen, und andererseits den Porositätsverlust, welcher aufgrund von Kornwachstum des Metalls auftreten würde, zu unterbinden. Dies wird dadurch erreicht, indem das Sintern der Nickel-Partikel durch das YSZ verhindert wird. Ein weiterer Vorteil des Nickels im Komposit ist die hohe Umsetzung bei der internen Reformierung von Methan. Hierbei ist allerdings Wasserdampfzugabe notwendig. Das YSZ bildet die ionisch leitende Phase und erhöht damit die Länge der Dreiphasengrenze (TPB - Triple Phase Boundary). Daher ist dieser Cermet-Werkstoff (ceramic metal compound) derzeit das meistverwendete Anoden-Material. Der Betrieb mit länger-kettigen Kohlenwasserstoffen ist allerdings mit diesem Anodentyp aufgrund von Kohlenstoffablagerungen (Coking) nur mit dedizierter, vorgeschalteter Reformierung möglich. Alternativen zu Ni-YSZ sind Ni-GDC-Komposite oder MIECs (gemischt ionisch-elektronische Leiter wie Perowskite oder Wolfram-Bronzen), welche jeweils bestimmte Vorteile aufweisen, aber im Gegensatz zum State-of-the-art Material Ni-YSZ geringere Leistungsdichten und höhere Herstellungskosten besitzen. [4, 7, 8]

Kathode

Die sauerstoffseitige Elektrode ist bei der SOFC für die Reduktion des dissoziierten Sauerstoffs zuständig und fungiert somit als Kathode. Die mobilen Sauerstoffionen werden durch die von der Anode über den Verbraucher zur Kathode geleiteten Elektronen gebildet. Die Kathode muss unter oxidierenden Bedingungen bei 600-1000°C ähnliche Anforderungen wie die Anode erfüllen. Sie muss elektronisch wie auch ionisch leitend sein, chemisch und mechanisch stabil sein, und einen auf die restlichen Zellbauteile angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Das Kathodenmaterial muss eine hohe katalytische Aktivität für die Dissoziation und Reduktion der Sauerstoffmoleküle besitzen. In Analogie zur Anode ist auch bei der Kathode eine ausreichende Porosität des Materials entscheidend für die Gasdiffusion zum Elektrolyt/Elektroden-Interface. Diese Anforderungen beschränken die Anzahl an anwendbaren Kathodenmaterialien stark. Auch auftretende Verunreinigungen durch Cr, CO₂, H₂O, SO₂ und Si beeinflussen die Wahl des Materials. Anfangs wurde Platin als Kathode verwendet, da es bei der Einführung der SOFC keine passenden Alternativen gab. Aufgrund

des hohen Preises von Platin ist damit ein kosteneffektiver Betrieb einer Festoxidbrennstoffzelle schwer möglich. Die preislich günstigeren Materialien mit Perowskit-Struktur (ABO_3) stießen auf Interesse, da diese ebenfalls die Anforderungen erfüllen. Die derzeit meist untersuchten Kathodenmaterialien sind Verbindungen vom Perowskit-Typ, Komposite aus Perowskit- und Fluorit-Typ und Oxide mit K_2NiF_4 -Struktur (auch Ruddeldsen-Popper-Phasen 1. Ordnung genannt – kurz RP1). Komposite aus strontiumdotiertem Lanthanmanganat $(La,Sr)MnO_{3\pm\delta}$ und YSZ sind derzeit die meistverwendeten Kathodenmaterialien für Betriebstemperaturen im Bereich 800-1000°C. Alternativen für den Betrieb bei 600-800°C sind $(La,Sr,Ba,Ca)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ (Perowskite) und $(La,Nd)_2NiO_{4+\delta}$ (RP1). [4, 7, 8]

Keramische Kathoden werden in Form von Pulvern hergestellt und verarbeitet. Pulver mit Partikelgrößen im Bereich von 1 μm können mithilfe von Mahlvorgängen erreicht werden. Je nach Zell-Design sind zahlreiche Methoden möglich, um das Kathodenmaterial weiterzuverarbeiten. Bei planaren anoden- oder elektrolytgestützten Festoxidzellen wird die Kathode in der Regel auf das bereits vorgefertigte Anoden/Elektrolyt-Substrat abgeschieden. Die überwiegend angewandten Verfahren hierfür sind der Siebdruck (welcher in Kapitel 3.2 näher erläutert wird), das Foliengießen und das Nassspritzverfahren.

I/U-Kennlinie einer SOFC

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle ist nach oben durch die OCV (open-circuit voltage) begrenzt. Dieser Spannungswert ist der elektromotorischen Kraft gleichzusetzen (Glg. (3-6)). Aufgrund der auftretenden Polarisierungseffekte wird die Kennlinie einer SOFC grundsätzlich in drei Bereiche unterteilt [9]:

- **Aktivierungspolarisation:**
Dieser Spannungsverlust ist vor allem bei niedrigen Stromdichten dominant. Er entsteht aufgrund der Reaktionskinetik an den Elektroden. Beispielsweise können bei der Kathode die verschiedenen Reaktionsschritte (Adsorption, Dissoziation, Diffusion, etc.) des gasförmigen Sauerstoffs je nach Kathodenmaterial und Mikrostruktur unterschiedlich leicht bzw. schnell ablaufen. Schlussendlich limitiert der langsamste Reaktionsschritt die Rate des Gesamtprozesses. Die Stromdichte ist dabei direkt proportional zur Reaktionsrate. Aufgrund dieser Aktivierungspolarisation entsteht in weiterer Folge ein Spannungsverlust, auch Überspannung genannt. Dieser Verlust ist abhängig von der Temperatur, der Stromdichte, den Materialeigenschaften und der Mikrostruktur der Elektrode. Der Zusammenhang zwischen Aktivierungspolarisation und der Stromdichte ist nichtlinear, wie in Abb. 3-5 ersichtlich.

- Ohmsche Verluste:

Jedes Material besitzt einen gewissen Widerstand für den Transport von elektrischer Ladung. Im einfachsten Fall kann dieser mithilfe des Ohmschen Gesetzes beschrieben werden. Der lineare Zusammenhang zwischen Spannungsverlust und Stromdichte wird vorwiegend durch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten verursacht. Analog bestimmt die elektronische Leitfähigkeit der Elektroden den Elektronentransport. Aufgrund dieser Ohmschen Widerstände kann ein Spannungsverlust angeschrieben werden als:

$$\Delta V_{Ohm} = i r = i(\rho_e l_e + \rho_c l_c + \rho_a l_a + R_{contact}) \quad (3-19), \text{ nach [9]}$$

ρ_x ... spez. Widerstand [Ω cm]

l_x ... Dicke [cm]

(Index x : e Elektrolyt, c Kathode, a Anode)

$R_{contact}$... Widerstand der Elektrodenkontaktierung

ΔV_{Ohm} ... Ohmsche Verluste der Zelle [V]

Der Elektrolyt macht den größten Teil des Ohmschen Widerstandes aus. Aus diesem Grund wird bei der Produktion der Zelle versucht, den Elektrolyt möglichst dünn zu gestalten. Besonders bei ASCs ist diese Fertigung möglich. Alternativ können auch Elektrolyte mit höherer Leitfähigkeit eingesetzt werden wie beispielsweise Sc-dotiertes Zirkonoxid oder dotiertes Ceroxid.

- Konzentrationspolarisation:

Wenn der Transport der Reaktionsgase zum Elektrolyt/Elektroden-Interface ein limitierender Faktor für die Zellreaktion wird, macht sich dieser Verlust insbesondere bei höheren Stromdichten bemerkbar. H_2 muss durch die Poren der Anodenschicht diffundieren, um bei der Grenzfläche zum Elektrolyten mit den O^{2-} -Ionen zu Wasser zu reagieren. Das anodenseitig anfallende H_2O muss ebenfalls durch das poröse Material diffundieren bis es die Ableitung des Brenngases/Wasserdampfes erreicht. Durch den physikalischen „Widerstand“ den die Gase beim Transport durch die Anode erfahren, entsteht ein Spannungsabfall, die Konzentrationspolarisation. Dieser Spannungsverlust wird beeinflusst durch die Diffusionskoeffizienten und Partialdrücke von H_2 und H_2O , sowie der Mikrostruktur der Anode und der Stromdichte. Bei steigender Stromdichte erhöht sich der Spannungsabfall nichtlinear.

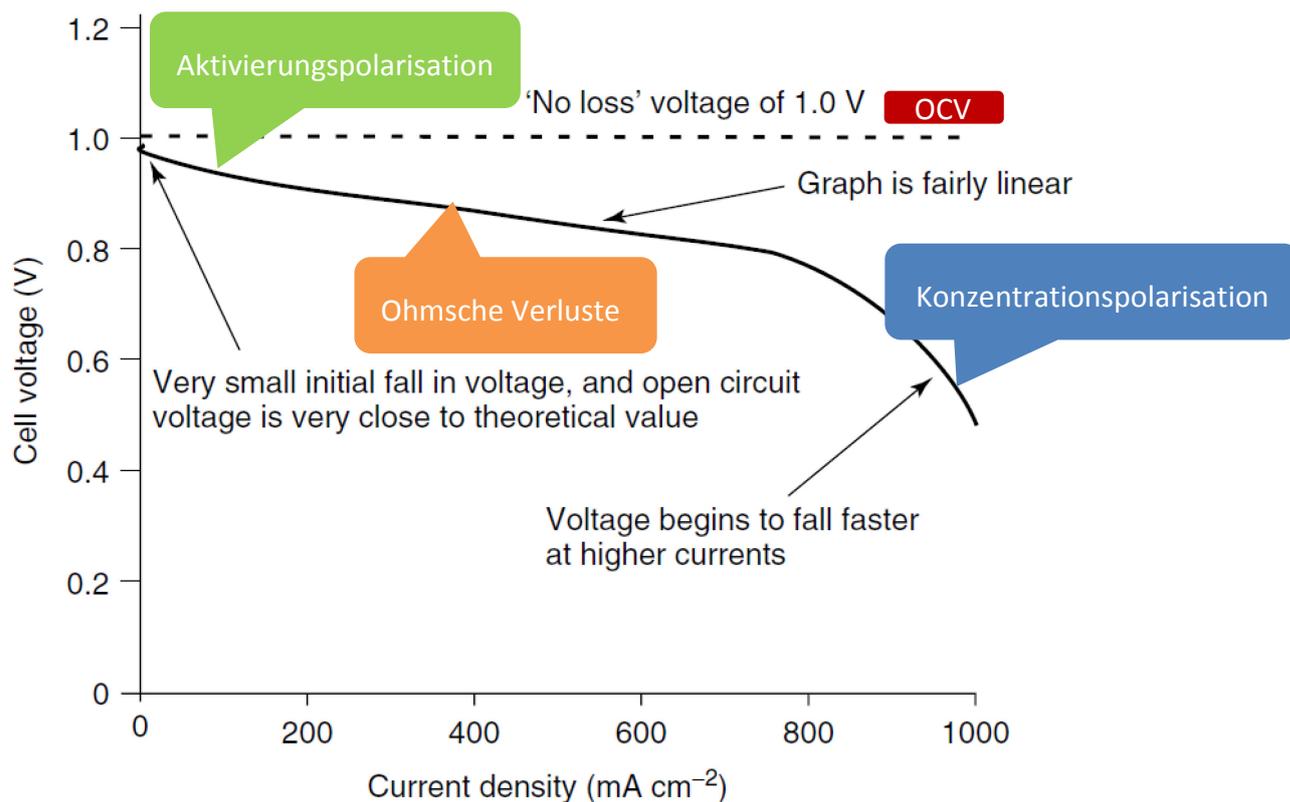


Abb. 3-5 – I/U-Kennlinie einer typischen Festoxidbrennstoffzelle betrieben bei ungefähr 800°C, nach [2]

3.2 Siebdruckverfahren

Der Siebdruck (engl. screen printing, SP) zählt zu den Verfahren der Dickschichtproduktion bzw. nasschemischen Formgebung. Es können keramische und metallische Schichten sowohl auf dichten als auch auf porösen Substraten aufgetragen werden. Typische Dicken reichen von ca. 10 bis 100 μm (Abb. 3-6). [10]

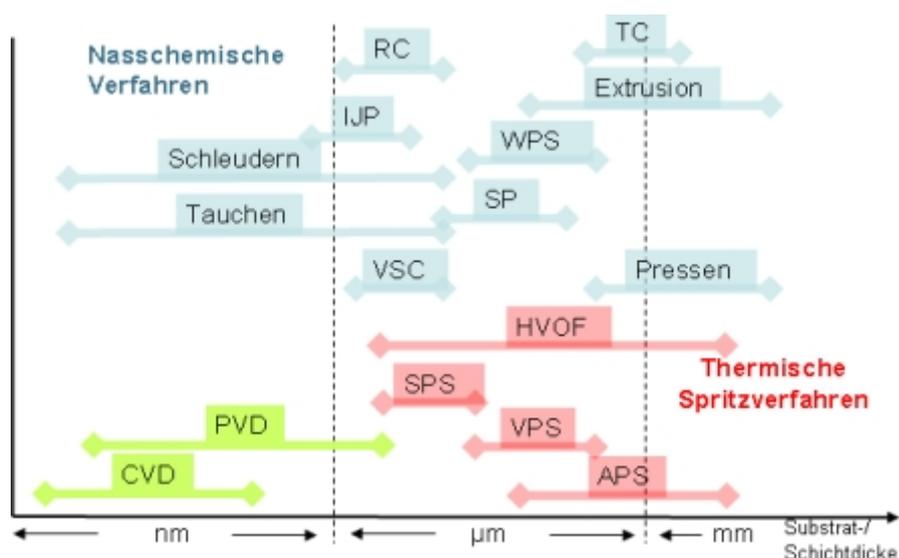


Abb. 3-6 – Schichtherstellungsverfahren am Forschungszentrum Jülich [10]

3.2.1 Prinzip

Beim Siebdruck werden ein gespanntes Sieb und eine Rakel verwendet, um eine viskose Paste auf das zu bedruckende Material – das Substrat – aufzutragen. Flächen, welche keine Druckschicht erhalten sollen, werden mithilfe einer Beschichtung auf dem Sieb maskiert. In Abb. 3-7 ist eine schematische Darstellung der Dickschichtauftragung mittels Siebdruck gezeigt. Die Siebe bestehen hauptsächlich aus Polyester-, Polyamid- oder Edelstahl Drahtgewebe.

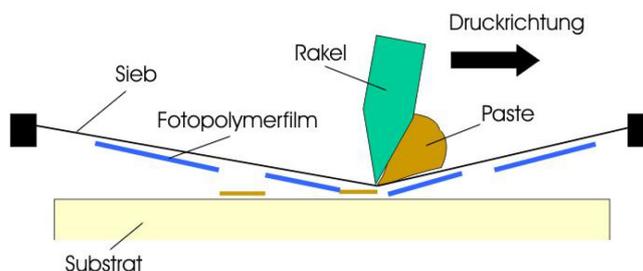


Abb. 3-7 - Schematische Darstellung des Siebdruckvorgangs [11]

Das Druckverfahren wird vor allem in den Bereichen Stoffdruck und Mikroelektronik eingesetzt. Bei letzterem reichen die Anwendungsbereiche von Dielektrika, Widerständen und Leiterbahnen bis hin zu Lötstellen. [12] Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf den Siebdruck von Elektrodenmaterialien, welche bei der Herstellung von Hochtemperaturbrennstoffzellen zum Einsatz kommen. Die hierfür verwendeten Pasten bestehen aus einem Vehikel und einem anorganischen Pulver. Unter „Vehikel“ sind Lösungsmittel, Harze und Additive zu verstehen. Die anorganischen Pulver sind bei SOFC-Anwendungen Funktionskeramiken. Beim Druck

keramik-basierter Pasten sind Edelstahldrahtgewebe vorzuziehen. Diese besitzen im Vergleich zu den Kunststoffgeweben höhere Verschleißfestigkeit und Zugfestigkeit, höhere Druckpräzision durch weniger Dehnung, und Resistenz gegenüber punktuellen Beschädigungen. [12] Durch diese Eigenschaften ist beim Stahlgewebe ein Abstand zwischen Substrat und Sieb, auch Absprung genannt, von ungefähr einem Millimeter zu wählen. Außerdem löst die aufzutragende Paste im Vergleich zu den Kunststoffgeweben besser aus den Maschen des Stahlgewebes aus. Das Stahlsieb ist andererseits teurer und ist weniger für häufiges Ent- und Beschichten geeignet. Polyestergerewebe brauchen einen höheren Absprung von zwei bis vier Millimetern und weisen dadurch beim Druck einen größeren Verzug auf. Der Vorgang des Ent- und Beschichtens ist beim Kunststoffsieb einfacher. [13]

Die Beschichtung des Gewebes wird z.B. mithilfe einer lichtempfindlichen Emulsion durchgeführt. Alternativ dazu kann auch ein fotosensitiver Film verwendet werden, was zu gleichmäßigeren Schichtdicken führt. Der Film wird mit Druck auf das Sieb aufgetragen und die Trägerfolie abgezogen. Die Strukturierung erfolgt bei beiden Beschichtungsmethoden mit UV-Belichtung und anschließendem Auswaschen. [13]

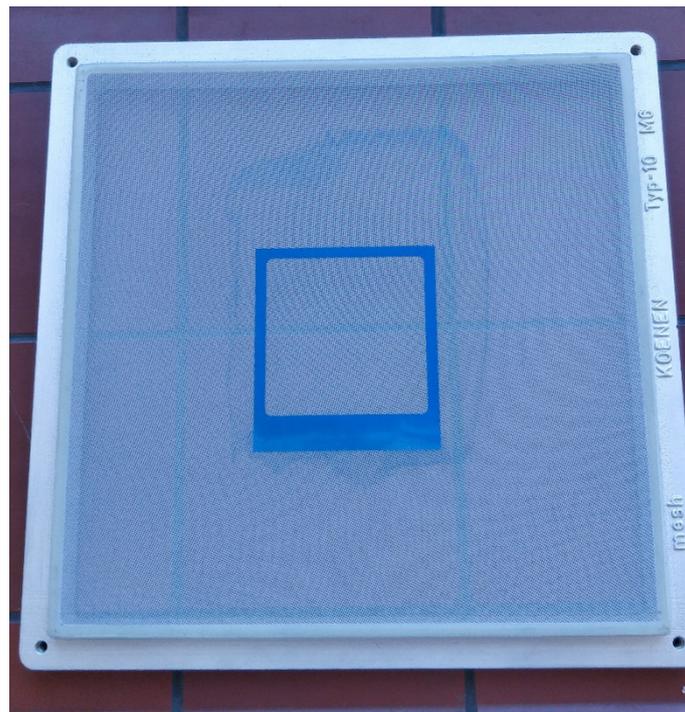


Abb. 3-8 – Beschichtung mit fotosensitiver Emulsion für 10 cm x 10 cm-SOFC auf einem Polyester-Gewebe der Firma KOENEN

Verschiedenste Parameter, wie in Abb. 3-9 dargestellt, beeinflussen die Qualität der Siebdruckschicht. Die Schichtdicke, Schichtebenheit, Linienbreite und physikalischen Eigenschaften sind Indikatoren für die Schichtqualität. [11]

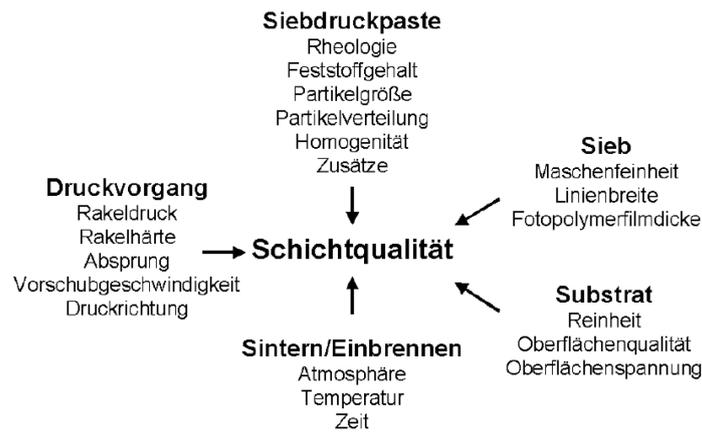


Abb. 3-9 – Einflussgrößen auf die Schichtqualität [11]

Vor allem das Siebgewebe beeinflusst – neben dem Rakeldruck, der Pastenrheologie und dem Feststoffgehalt der Paste – die Schichtdicke. Gleichung (3-20) beschreibt die theoretische Nassschichtdicke δ , welche sich aus der Gewebedicke D , dem Draht- bzw. Fadendurchmesser d und der Maschenweite w ergibt. [14]

$$\delta = \left(\frac{w}{w + d} \right)^2 D \quad (3-20)$$

Für die Anwendung der Paste zur Herstellung einer SOFC-Elektrode ist die Schichtdicke von besonderer Bedeutung.

In der Industrie ist der Siebdruck aufgrund der guten Automatisierbarkeit im Vorteil gegenüber anderen Verfahren, die händisch durchgeführt werden, wie z.B. dem Vakuumschlickergießen (VCS – vacuum slurry coating). [15] Darüber hinaus können Einflussgrößen für die Schichtqualität (Abb. 3-9) während des Druckvorganges besser kontrolliert werden.

3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In den I/U-Kennlinien sind Überspannungen aufgrund von Polarisierungseffekten nur summarisch erkennbar. Weiterführende elektrochemische Untersuchungen durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) sind hilfreich um diese Spannungsverluste einzelnen Zellkomponenten bzw. -prozessen zuzuordnen. Charakteristisch für diese Analyse ist, dass die individuellen Verlustmechanismen im Allgemeinen verschiedene Zeitkonstanten besitzen und daher bei unterschiedlichen Frequenzen auftreten. Daher werden Impedanzmessungen meist in einem weiten Frequenzbereich durchgeführt. Bei SOFC-EIS ist es üblich ein Frequenzband von 10 mHz bis 1 MHz zu wählen. [16] Vorwiegend werden

Messungen und Analysen an Materialien vorgenommen, bei denen die ionische Leitfähigkeit dominiert. Diese können flüssige oder feste Elektrolyte, Salzschnmelzen, Polymere etc. sein. Hierdurch ist die EIS ein äußerst gängiges Verfahren bei der Charakterisierung von Batterien, Brennstoffzellen und Korrosionsprozessen. [17]

Die Definition der Impedanz ist abgeleitet aus dem elektrischen Widerstand einer Schaltung mit Gleichspannungsquelle. [18] Bei letzterer beschreibt der Widerstand das Verhältnis U/I , wobei U und I zeitkonstant sind. Bei einer Impedanzmessung wird jedoch eine Wechselspannung $u(t)$ (bzw. ein Wechselstrom $i(t)$) mit bestimmter Frequenz angelegt. Ziel der Impedanzspektroskopie ist es, die elektrischen Eigenschaften der Schaltung oder des Materials mit der Funktion $\underline{Z}(\omega)$ zu charakterisieren. Diese Impedanzfunktion wird definiert durch das Verhältnis der angelegten Wechselspannung bzw. deren komplexen Effektivwert \underline{U} zwischen den beiden elektrischen Anschlüssen der Probe und dem Strom bzw. dessen komplexen Effektivwert \underline{I} der hierdurch resultiert (Glg. (3-25)). Bei linearen Systemen entspricht die Frequenz des resultierenden Wechselstromes der Frequenz der aufgeprägten Wechselspannung. Grundsätzlich wird sich eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung einstellen, welche als Phasenverschiebungswinkel φ oder auch φ_{UI} bezeichnet wird, da er der Differenz der Phasenwinkel $\varphi_U - \varphi_I$ entspricht. [18] Bei einer Probe mit linearem Übertragungsverhalten ist die Impedanz unabhängig von der Amplitude des Signals.

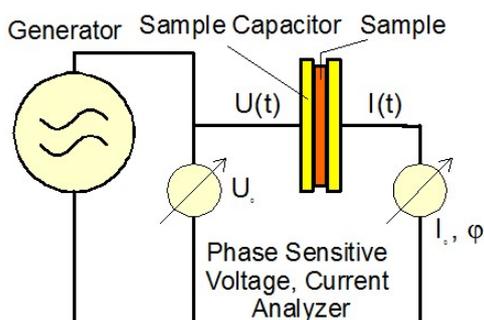


Abb. 3-10 – Prinzip der Impedanzmessung [18]

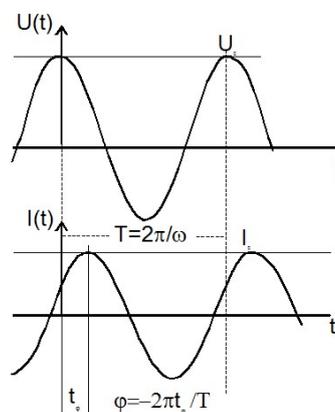


Abb. 3-11 – Amplitude und Phasenrelation zwischen Spannung und Strom für die Impedanzmessung [18]

Für die Berechnung und Darstellung der Impedanz ist es hilfreich die komplexe Darstellung anzuwenden:

$$u(t) = \hat{U} * \cos(\omega t) = \text{Re}(\hat{U} * e^{i\omega t}) \quad (3-21)$$

$$i(t) = \hat{I} * \cos(\omega t + \varphi) = \text{Re}(\hat{I} * e^{i\omega t + \varphi}) \quad (3-22)$$

mit

$$\underline{U} = U' + jU''; \hat{U} = |\underline{U}| = \sqrt{U'^2 + U''^2} \quad (3-23)$$

und

$$\underline{I} = I' + jI''; \hat{I} = |\underline{I}| = \sqrt{I'^2 + I''^2}; \tan(\varphi) = \frac{I''}{I'} \quad (3-24)$$

$$\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = \frac{U}{I} \quad (3-25)$$

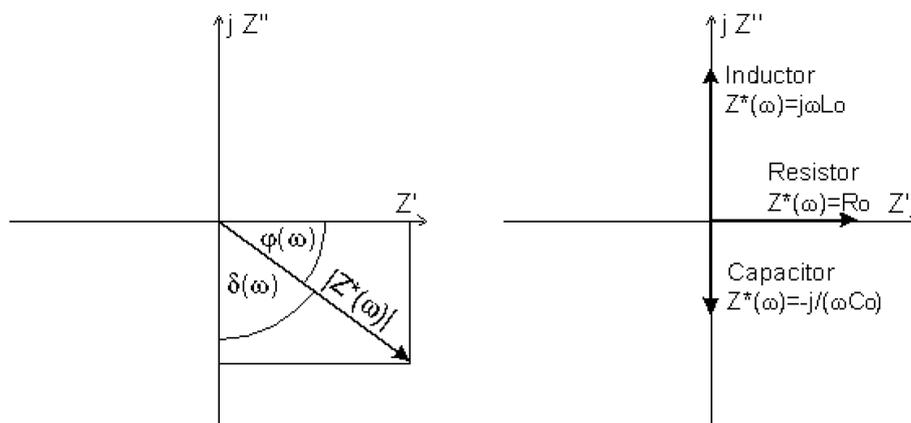


Abb. 3-12 – Links die Vektordarstellung von $\underline{Z}(\omega)$ in der komplexen Zahlenebene, und rechts die Zeiger für ideale Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten [18]

Für die Darstellung der Impedanzmessungen werden hauptsächlich zwei Diagramme verwendet. Bei einem wird die negative Reaktanz $-Im(Z) = -Z''$ auf der Ordinate und der ohmsche Widerstand $Re(Z) = Z'$ auf der Abszisse aufgetragen. Diese Darstellung wird als Nyquist-Diagramm bezeichnet. Der sogenannte Bode-Plot hingegen stellt $\log(|Z|)$ und φ gegen $\log(f)$ dar und hat somit den Vorteil, dass gemessene Impedanzwerte direkt den korrespondierenden Frequenzen zugeordnet werden können. [16]

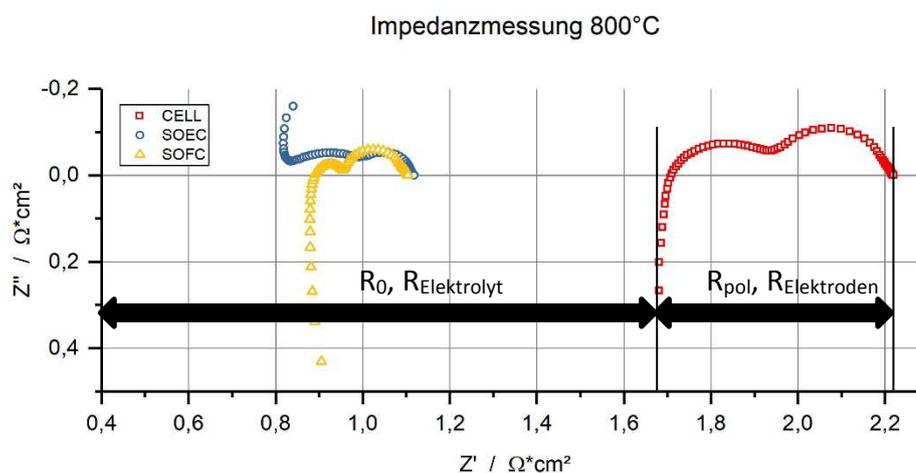


Abb. 3-13 – Beispiel eines Nyquist-Diagramms einer symmetrischen elektrolytgestützten SOFC/SOEC bei unterschiedlichen Messanordnungen

Interpretation der Messdaten

Zu Beginn ist es ratsam, die Daten in graphischer Form auf Ausreißer zu untersuchen, um somit eine fehlerhafte Messung bzw. beschädigte Zellen/Proben auszuschließen. Im Fall des Nyquist-Diagrammes wird der Verlauf des Impedanzspektrums untersucht. Einzelne Bereiche des Spektrums können bei einem bereits gut charakterisierten System den zugrundeliegenden physikalischen Prozessen zugeordnet werden. Sobald ein Ionentransfer stattfindet, können prinzipiell fünf Prozesse ablaufen: [16, 17]

1. ohmsche und kapazitive Effekte im Bulk
2. Reaktionen an den Elektroden
3. Adsorption an den Elektroden
4. Rekombination im Bulk (z.B. Assoziation der Ionen)
5. Diffusion

Generell werden im Bereich der EIS Prozesse, welche elektrische Energie in Wärme umwandeln, als elektrische Widerstände identifiziert und Energiespeicher als Kapazitäten oder Induktivitäten. Es wird häufig versucht, die Impedanz des Systems durch eine Kombination von einfachen Elementen (R, C, L, CPE, ...) als elektrisches Ersatzschaltbild darzustellen. [17]

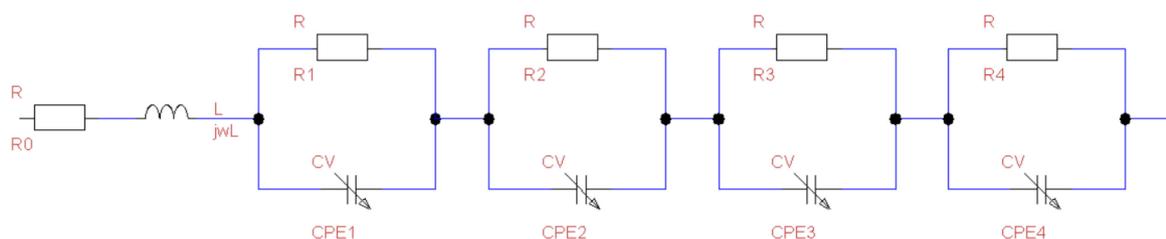


Abb. 3-14 – Beispiel eines Ersatzschaltbildes für eine vermessene Zelle

Bei Brennstoffzellen entspricht der serielle Widerstand R_0 in der Regel dem Widerstand bzw. ASR des Elektrolyten. Die Widerstände bzw. ASRs der restlichen Zelle sind den Elektroden zuzuschreiben und werden in Summe als Polarisationswiderstand R_{pol} bezeichnet. [16] Im Beispiel der Abb. 3-14 entsprechen diese Widerstände R_1 , R_2 , R_3 und R_4 . In Kombination mit einer parallelgeschalteten Kapazität bzw. allgemeiner einem CPE (constant phase element) bilden sie charakteristische Halbkreise, welche im Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle oft beobachtet werden (siehe z.B. Nyquist-Plot in Abb. 3-13). CPEs bilden nicht-ideale Kapazitäten ab, es existiert darüber hinaus in der Elektrochemie aber noch eine Reihe anderer Komponenten wie z.B. Gerischer- oder Warburg-Elemente, welche unterschiedliche Prozesse beschreiben.

3.4 Intermodulationsanalyse

Für die erfolgreiche kommerzielle Einführung der Brennstoffzellen- bzw. Elektrolysezellen-Technologie ist es unabdingbar Diagnose-Methoden und Monitoring-Tools zu implementieren, welche zum effizienten Betrieb und einer Erhöhung der Lebensdauer des Zellsystems und der unterstützenden Komponenten beitragen. Der Betriebszustand einer Brennstoffzelle kann durch unterschiedliche Systemfehler, wie z.B. Brennstoffmangel, Coking, Cr-Vergiftung und vielen anderen Degradationsmechanismen beeinflusst werden, welche möglicherweise kurzfristig nicht feststellbar sind. Das bedeutet, dass Untersuchungen des Zustandes der Zelle durch EIS (elektrochemische Impedanzspektroskopie) aufgrund der Messdauer nicht in Echtzeit realisierbar sind, da Impedanzmessungen je nach Frequenzbereich bis zu 30-60 Minuten dauern können. Des Weiteren basiert die Auswertung der EIS auf dem Modell einer elektrischen Ersatzschaltung und ist daher nur so genau wie das gewählte Modell. Durch den kontinuierlichen Betrieb innerhalb eines definierten Spannungsbereichs ist die Aufnahme einer I/U-Kennlinie ebenfalls nicht praktikabel. Ein aktuelles Patent [19] beschreibt effektive und rasche Überwachungsmethoden von Brennstoffzellen mithilfe der THDA (total harmonic distortion analysis) und IMA (Intermodulationsanalyse). Die Intermodulationsanalyse ist ein zerstörungsfreies Verfahren welches bei Brennstoffzellen eingesetzt werden kann um kritische Betriebszustände zu

ermitteln. Wie schon im Abschnitt 3.1.1 erläutert hat jede Brennstoffzelle eine charakteristische I/U-Kennlinie. Die Kennlinie der Hochtemperaturbrennstoffzelle besitzt im Allgemeinen sowohl nichtlineare als auch (quasi-)lineare Bereiche. Diese Bedingung bildet den Ausgangspunkt dieser Methodik, da der Betriebspunkt der Brennstoffzelle normalerweise im linearen Bereich liegt. Durch ungewollte Abweichungen vom Sollzustand durch z.B. Degradation der Elektroden oder Unterversorgung des Stacks ist eine zunehmende Krümmung der I/U-Kennlinie zu erkennen. Der Betriebspunkt der Brennstoffzelle verlagert sich dadurch in den nichtlinearen Bereich, was durch die Analyse des Antwortsignals auf ein angelegtes Sinussignal oder eine Linearkombination solcher Sinussignale erkannt werden kann. Indikatoren für ein nichtlineares Übertragungsverhalten des Zellsystems sind einerseits Oberschwingungen im gemessenen Antwortsignal bei einer einzelnen eingepprägten harmonischen Schwingung (THDA; siehe Abb. 3-15) und andererseits das zusätzliche Auftreten von Intermodulationsprodukten mittels IMA bei Einprägung zweier oder mehrerer harmonischer Signale. Das Auftreten von Oberschwingungen bzw. Intermodulationsprodukten kann dabei mithilfe der diskreten Fourier-Transformation erkannt werden. Das Spektrum der Fourier-Transformation weist infolgedessen nicht ausschließlich die Signale der Input-Frequenzen auf, sondern enthält zusätzlich Frequenz-Komponenten (Abb. 3-16) bei der Summe, der Differenz und dem ganzzahlig Vielfachen der zwei Input-Frequenzen. Vorzugsweise wird dieses Signal galvanostatisch generiert und die Signalantwort als Spannung gemessen. [19] Das angelegte Signal für die IMA besteht meist aus zwei kombinierten Sinus-Signalen unterschiedlicher Frequenz. Ein Beispiel hierzu ist in Abb. 3-16 ersichtlich.

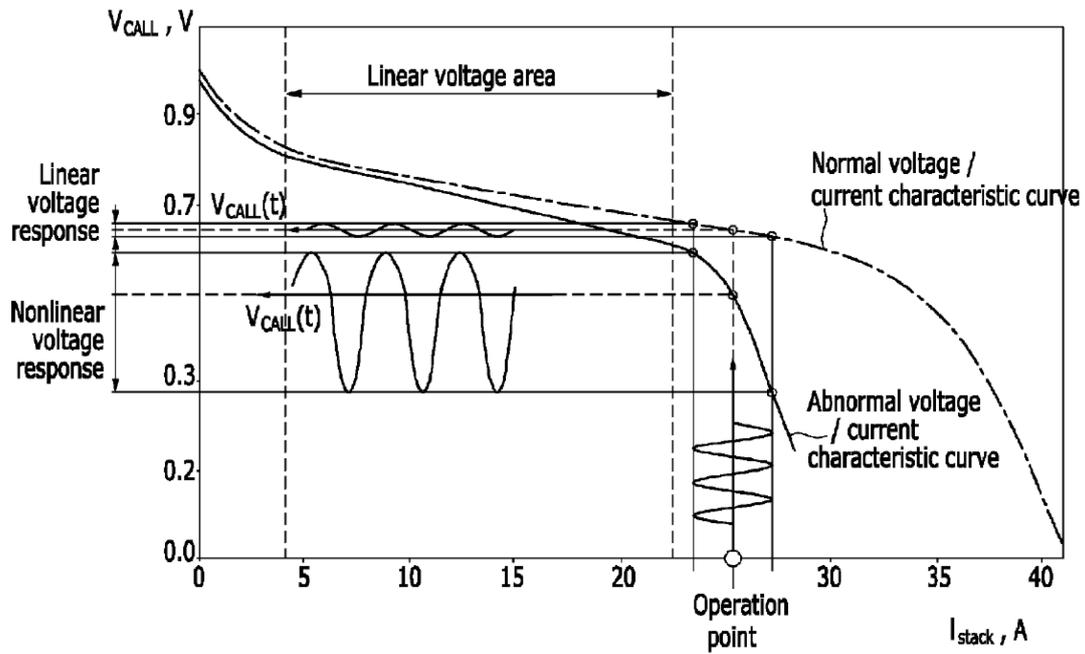


Abb. 3-15 – Prinzip der THDA anhand des Vergleichs der U/I-Kennlinien vom normalen und abweichenden Betrieb [20]

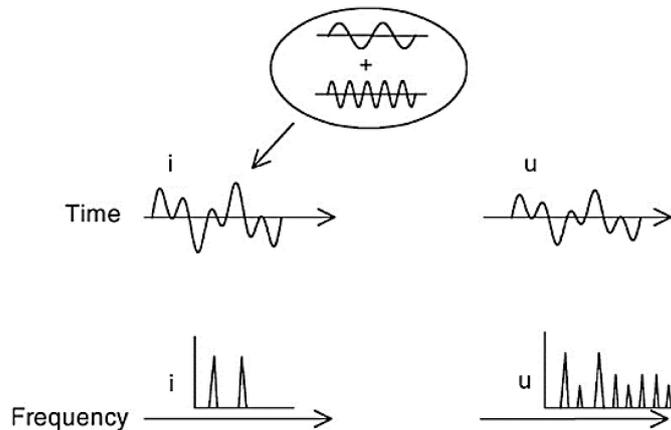


Abb. 3-16 – Darstellung von Spannungs-Antwort auf ein Strom-Eingangssignal:
links: Eingangssignal und entsprechendes FFT-Spektrum (Fast Fourier Transform);
rechts: Ausgangssignal und entsprechendes FFT-Spektrum bei nichtlinearem System; nach [21]

Die Intermodulationsprodukte treten bei definierten Frequenzen auf:

$$k_1 \cdot f_1 + k_2 \cdot f_2 \tag{3-26}$$

wobei $k_1, k_2 \in \mathbb{Z}$ sind.

Die Ordnung der Intermodulationsprodukte entspricht der Summe von $|k_1|$ und $|k_2|$.

$$0 = |k_1| + |k_2| \quad (3-27)$$

Nach Eichberger et al. [19] ist es in vielen Fällen ausreichend und zeitsparend, die Signalantwort bei den Frequenzen der Intermodulationsprodukte 2. Ordnung zu überprüfen. Dementsprechend bei $f_1 + f_2$ und bei $|f_1 - f_2|$.

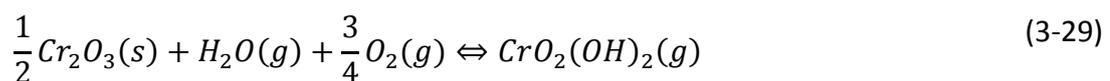
3.5 Schädigungsmechanismus: Chromvergiftung der Lufterlektrode

Eine häufige kathodenseitige Degradationsart in SOFCs ist die Chrom-Vergiftung. Durch hochtemperaturbeständige und korrosionsfeste Interkonnektoren oder auch Leitungsrohre aus Stahl, welche in der Regel Chrom als Legierungsbestandteil enthalten, kann es zum Abdampfen von flüchtigen Chrom-Spezies kommen. Der Transport über die Gasphase bewirkt eine Akkumulation dieser Chrom-Spezies an der SOFC-Kathode. [22, 23] Besonders bei den erhöhten Betriebstemperaturen der SOFC von 600 - 1000°C bildet sich eine chromhaltige Oxidschicht auf dem jeweiligen metallischen Bauteil (Chromoxid in Form von Cr_2O_3), welche je nach Zusammensetzung des Gaststroms zu volatilen Chrom-Spezies reagieren kann.

Ist eine trockene, oxidierende Atmosphäre gegeben so reagiert das Cr_2O_3 zu gasförmigem CrO_3 : [24]



Enthält die Atmosphäre zusätzlich Feuchtigkeit dann dominiert die Reaktion: [24]



Die Partialdrücke der chromhaltigen, gasförmigen Spezies können für die Reaktionen (3-28) und (3-29) durch thermodynamische Daten abgeschätzt werden. Auffällig ist, dass der Partialdruck der Chrom-Spezies in feuchter Atmosphäre ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) drei bis vier Größenordnungen über jenem in trockenen Atmosphären (CrO_3) liegt.

Tabelle 2 – Partialdruck von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (g) bei $p_{\text{O}_2} = 0,10$ bar als Funktion der Temperatur und rel. Feuchtigkeit der Gasphase. Die Näherungswerte basieren auf thermodynamischen Daten aus [25–27]

T/°C	$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{bar}$	rel. Feuchtigkeit bezogen auf 25°C/%	$p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}/\text{bar}$
600	$9,4 \cdot 10^{-3}$	30	$4,9 \cdot 10^{-9}$
700			$1,1 \cdot 10^{-8}$
800			$1,9 \cdot 10^{-8}$
600	$2,3 \cdot 10^{-2}$	75	$1,2 \cdot 10^{-8}$
700			$2,6 \cdot 10^{-8}$
800			$4,7 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 3 - Partialdruck von CrO_3 (g) bei $p_{\text{O}_2} = 0,10$ bar als Funktion der Temperatur in trockener Atmosphäre. Die Näherungswerte basieren auf thermodynamischen Daten aus [25–27]

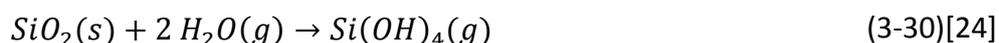
T/°C	$p_{\text{CrO}_3}/\text{bar}$
600	$1,4 \cdot 10^{-12}$
700	$3,9 \cdot 10^{-11}$
800	$5,7 \cdot 10^{-10}$

Von Bucher et al. [28, 29] durchgeführte experimentelle Untersuchungen an $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) und $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) mit einer externen Chromquelle zeigten nach 1000 Stunden bei 600°C und trockenen Bedingungen keine chromhaltigen Spezies an der Oberfläche der Probe. Wurde der Gasstrom jedoch unter sonst identen Bedingungen befeuchtet, konnten signifikante Mengen an Cr an den Probenoberflächen detektiert werden. Post-Test-Analysen wurden mittels XPS (X-ray photoelectron spectroscopy – Röntgenphotoelektronenspektroskopie) durchgeführt und bestätigen die Ansammlung von Cr auf der Probe durch die höhere Flüchtigkeit von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Weitere Messungen bei 825°C (Abb. 5-1 in Abschnitt 4.2.2) belegen durch elektrochemische Untersuchungen (I/U-Kennlinien, Impedanzspektroskopie) den schädlichen Einfluss von Feuchtigkeit im Gasstrom in Kombination mit einer Chromquelle.

3.6 Schädigungsmechanismus: Siliziumvergiftung an der Luftelektrode

Eine weitere bekannte Art der kathodenseitigen Degradation in SOFCs ist die Siliziumvergiftung. In feuchten Atmosphären – z.B. bei Versorgung der Zelle mit feuchter Luft – kommt es im Langzeitbetrieb zu einer Abnahme der Sauerstoffaustauschrate an der Kathode. [24, 30] SOFC-Systeme können Silizium in Form von Glasdichtungen, thermischen

Isolatoren wie Glasfaserstoffen oder als Legierungsbestandteil in Stahlkomponenten einbringen. Wie auch bei Chrom, entsteht bei Silizium bei hohen Temperaturen und oxidierender Atmosphäre das Oxid in der höchsten Oxidationsstufe des Halbmetalls (SiO_2). In H_2O -haltigen Atmosphären bildet Siliziumoxid das Hydroxid $\text{Si}(\text{OH})_4$. Eine Abschätzung der Partialdrücke von $\text{Si}(\text{OH})_4$ bei verschiedenen Temperaturen und Feuchtigkeiten sind in Tabelle 4 angeführt.



Im Labor wird die Kathode meist mit trockenem Prüfgas beaufschlagt um Verunreinigungen auszuschließen. In der Praxis wird eine Brennstoffzelle allerdings mit Umgebungsluft betrieben und ist somit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt.

Tabelle 4 – Partialdruck von $\text{Si}(\text{OH})_4$ in oxidierender Atmosphäre als Funktion der Temperatur und rel. Feuchtigkeit der Gasphase. Die Näherungswerte basieren auf thermodynamischen Daten aus [31, 32].

T/°C	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ /bar	rel. Feuchtigkeit bezogen auf 25°C/%	$p_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ /bar
600			$1,4 \cdot 10^{-11}$
700	$9,3 \cdot 10^{-3}$	30	$3,1 \cdot 10^{-11}$
800			$5,8 \cdot 10^{-11}$
600			$8,5 \cdot 10^{-11}$
700	$2,3 \cdot 10^{-2}$	75	$1,8 \cdot 10^{-10}$
800			$3,5 \cdot 10^{-10}$

Der Partialdruck des flüchtigen $\text{Si}(\text{OH})_4$ steigt mit steigender Temperatur und mit steigender Feuchtigkeit. In Übereinstimmung mit diesem Verhalten wurde am Beispiel von $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ eine Abnahme der Sauerstoffaustauschkinetik an der Kathode durch Siliziumvergiftung beobachtet. [28, 30, 33]

4 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

4.1 Siebdruckmaschine

Ein Ziel dieser Arbeit war die Inbetriebnahme einer halbautomatischen Siebdruckmaschine der Fa. Mechatronic Systems, mit welcher der Druckvorgang reproduzierbar durchgeführt werden kann. Abgesehen von der Beschaffenheit des Siebgewebes und seiner Beschichtung, den Parametern des Druckvorgangs und weiteren Einflussfaktoren hat die Rheologie der Paste einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Druckergebnisses. [34] Da Strukturviskosität und Thixotropie der verwendeten Pasten in dieser Arbeit weder eingestellt noch überprüft wurden, wird auf die Eigenschaften der Pasten jedoch nicht näher eingegangen.

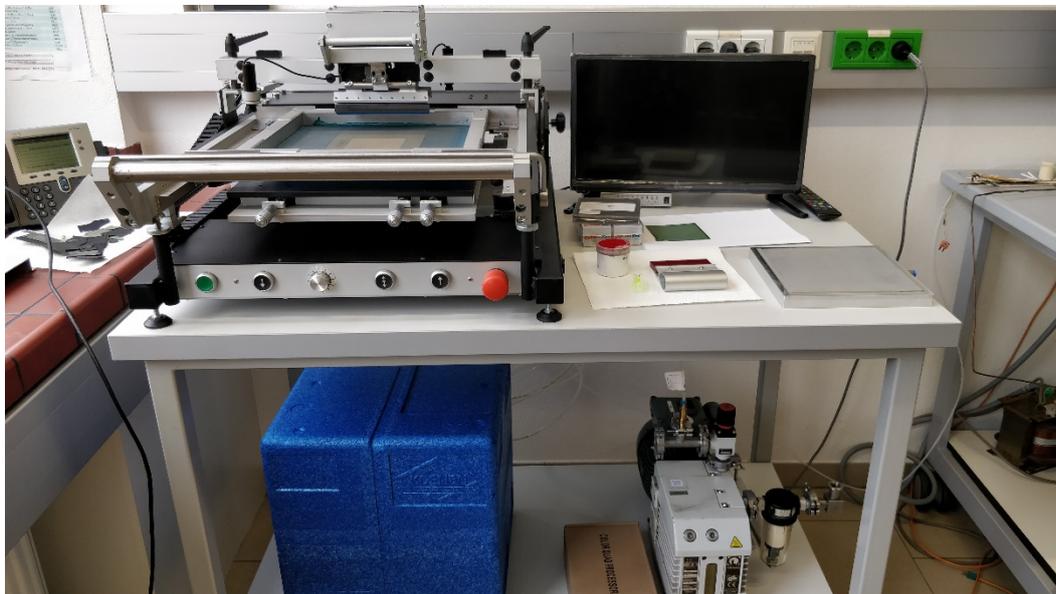


Abb. 4-1 – Siebdruckmaschine mit Zubehör

Vom Hersteller der Siebdruckmaschine wurde eine Venturi-Düse verbaut, welche Druckluft nutzt um einen Unterdruck zur Ansaugung der Zellen zu erzeugen. Die Saugkraft der Düse erwies sich allerdings als zu gering um eine zuverlässige Fixierung der Proben zu gewährleisten (ca. 130 mbar). Weiters saugt der Tisch die Zelle nur im angehobenen Zustand an, was für die Probenfixierung äußerst unpraktisch ist. Im Sinne der Flexibilität und der deutlich besseren Ansaugung (ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde die Saugleitung an eine Drehschieberpumpe angeschlossen (Abb. 4-1). Das Vakuum wird zur Fixierung der zu bedruckenden Probe verwendet. Vakuumentische mit Saugnoppen, (Abb. 4-2) bzw. mit Metapor-Vakuumsanpanntechnik (Abb. 4-3) saugen die Probe fest und sind über Magnete am darunterliegenden Tisch fixiert. Der Vakuumentisch aus „MF-METAPOR“-Verbundwerkstoff

ergab trotz Verwendung der Drehschieberpumpe und Abdeckung der offenen Fläche mit Papier eine unzureichende Fixierung der Probe.

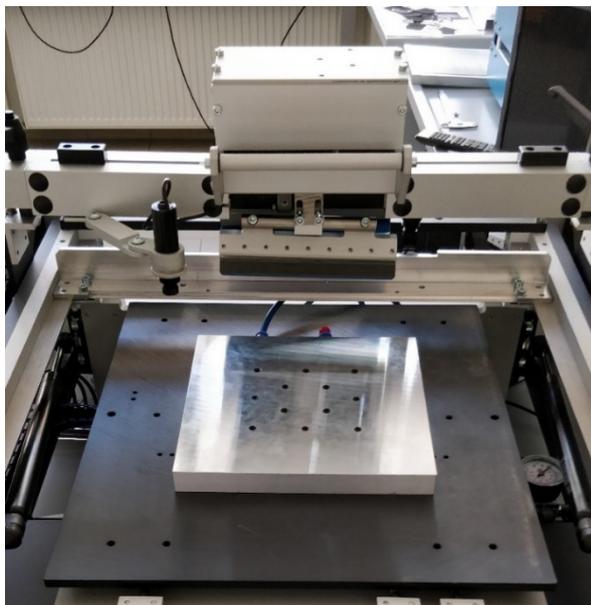


Abb. 4-2 – Vakuumtisch mit Saugnapfen

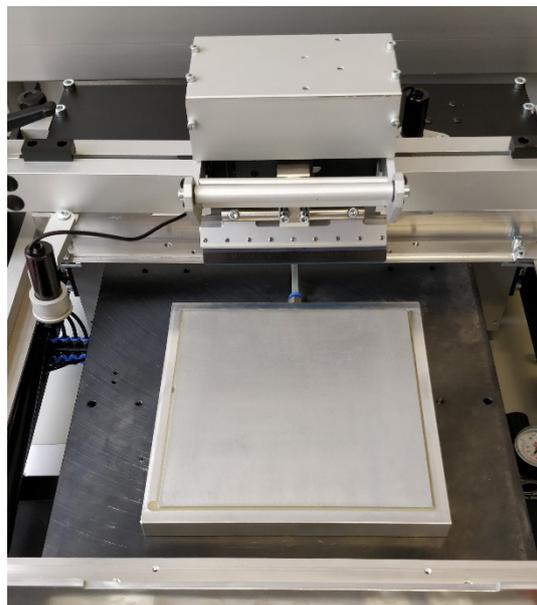


Abb. 4-3 – Vakuumtisch mit Metapor-Vakuumspanntechnik

Der Einspann-Rahmen ist in der Größe verstellbar und kann somit für Siebe verschiedenster Hersteller verwendet werden. Bisher haben sich die Metallsiebe von KOENEN GmbH als zufriedenstellend herausgestellt. Wie in Abschnitt 3.2.1 geschildert, sind bei keramischen Pasten Edeldstahlgewebe den Kunststoffgeweben vorzuziehen.

Beim Druckvorgang kann der Absprung (Abstand zwischen Sieb und Probenoberfläche) je nach Siebgewebe und Probenhöhe mittels Stellschrauben justiert werden. Nach einigen ersten Druckversuchen stellte sich heraus, dass das händische Fluten des Druckbereiches am Sieb mit einer Rakel meistens zu besseren Druckergebnissen führte. Das Absenken der Rakel und der eigentliche Druckvorgang erfolgen automatisch auf Knopfdruck und werden mit einstellbarer Geschwindigkeit durchgeführt. Der abzufahrende Pfad wird im Vorhinein vom Benutzer einprogrammiert. In Abb. 4-4 und Abb. 4-5 sind bedruckte Zellen in unterschiedlichen Formaten zu sehen.

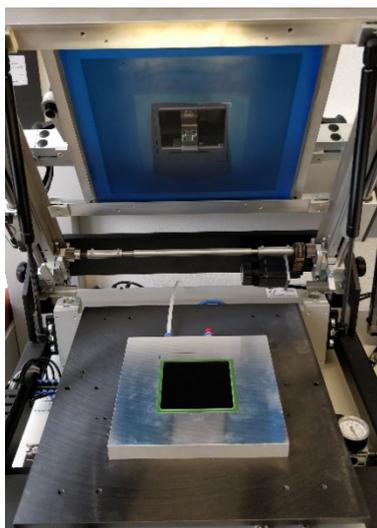


Abb. 4-4 – Bedruckte 10x10 cm²-Zelle

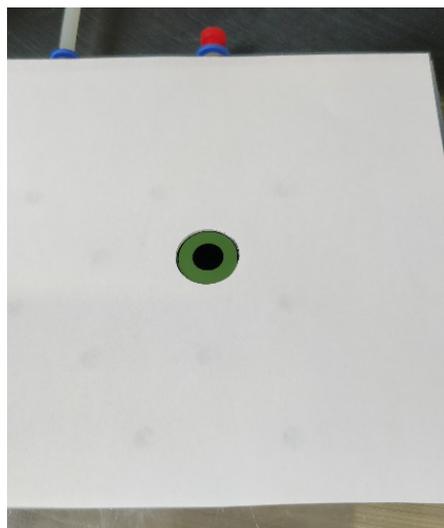


Abb. 4-5 – Bedruckte Ø2 cm Knopfzelle

4.2 Betriebszustandsdiagnose mittels IMA

Durch die Maßnahmen zur Erreichung der aktuellen globalen Klimaziele rückt der Brennstoff Wasserstoff, und somit die Brennstoffzelle, immer weiter in den Fokus verschiedenster Wirtschaftsbranchen, wie z.B. Automobilbau, Stahlproduktion und Energieversorgung. Eine echtzeitnahe Überwachung des Betriebszustandes von Brennstoffzellen ist zukünftig unumgänglich. In dieser Arbeit wird deshalb die Anwendbarkeit der Intermodulationsanalyse für SOFCs untersucht. Der entwickelte Diagnose-Algorithmus könnte dabei in einem preiswerten Stand-Alone-Gerät zur Diagnose des Zellzustandes eingesetzt werden, wie es beispielsweise im Patent von Eichberger [19] vorgestellt wird.

Ein Ziel dieser Arbeit war – neben der Evaluierung und Verbesserung des Messprogramms zur Durchführung von Intermodulationsmessungen an Brennstoffzellen – die Entwicklung eines Skripts zur automatisierten Auswertung in Bezug auf Detektion und graphischer Darstellung der Intermodulationsprodukte. Zuerst wurde anhand von Messungen an einer symmetrischen Zelle kontrolliert, ob das Messprogramm und die Auswerteskripte ordnungsgemäß laufen. Anschließend wurde die IMA zur Detektion eines konkreten Degradationsmodus an einer Vollzelle angewendet. Folgender Ablauf schildert die in der Arbeit durchgeführten Schritte:



Abb. 4-6 – Fließschema zum Ablauf der Zustandsüberwachung mittels IMA

4.2.1 Messprogramm

Zur Datenaufnahme wurde ein in C geschriebenes Messprogramm verwendet, welches die Parametrierung des Potentiostaten/Galvanostaten (POT/GAL) der Firma Novocontrol bewerkstelligt. Das Programm ist als Konsolenanwendung konzipiert, wobei Messparameter wie Messmodus, Bias, Amplitude, Frequenzbereich etc. zweier überlagerter Sinussignale in Form von Kommandozeilen-Parametern übergeben werden. Jeder der beiden Frequenzbereiche wird dabei über die entsprechende Maximal- und Minimalfrequenz definiert, innerhalb derer die Frequenzen vom Programm mit parametrierbarer Auflösung logarithmisch interpoliert werden.

Aufgrund hardwareseitiger Limitierungen des POT/GALs werden vom Programm einige Korrekturen vorgenommen. Die Limitierung betreffen zum einen die maximale Sampling-Rate zur Signalerzeugung und Datenaufnahme, welche bei den verfügbaren Geräten bei 10 kHz (entsprechend einem minimalen Sampling-Intervall von 100 μ s) liegt. Zum anderen beschränkt die Größe des internen Speichers die Definition der Waveform (d.h. des Strom- bzw. Spannungsprofils) laut Handbuch [35] auf maximal 3640 Punkte. In der Praxis wurden aber leichte Abweichungen von diesem Wert in beide Richtungen festgestellt.

Eine direkte Konsequenz daraus ist, dass zur Programmierung einer sinusförmigen Waveform mit 10 Punkten pro Periode (wird als Minimalauflösung zur ausreichenden Approximation einer Sinusschwingung angesehen) eine maximale Schwingungsfrequenz von 1 kHz darstellbar ist. Weniger offensichtlich ist eine weitere Konsequenz im Falle der Intermodulation, bei der zwei Sinusschwingungen mit unterschiedlichen Frequenzen addiert werden. Hier wird die Sampling-Rate durch die Schwingung mit der höheren Frequenz fixiert (um diese mit ausreichender Auflösung darzustellen). Die Anzahl der Punkte wird aber durch die niederfrequente Schwingung vorgegeben (um eine vollständige Periode derselben zu erfassen). Dadurch kann bei einem relativ großen Frequenzverhältnis der beiden Schwingungen die Programmierung der Waveform in die oben erwähnte Beschränkung von

3640 Punkten [35] laufen. Soll beispielsweise eine 1 kHz-Schwingung mit einer 1 Hz-Schwingung kombiniert werden, beläuft sich die Anzahl der nötigen Punkte auf $1\text{ kHz} / 1\text{ Hz} \cdot 10 = 10000$ Punkte, was nicht möglich ist. Daher ist das maximale Frequenzverhältnis der beiden Schwingungen 1:364. Dazu kommt, dass eine Messung mit einer Einzelperiode der Waveform aus verschiedenen Gründen (schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, fehlende Mittelwertbildung, geringe Auflösung des Fourierspektrums) als nicht ausreichend angesehen wird. Stattdessen werden zehn Perioden verlangt, was das maximale Frequenzverhältnis auf 1:36,4 verringert. Zwar bietet der POT/GAL die Möglichkeit, eine Waveform mehrmals hintereinander anzulegen, wodurch man sich bei der Programmierung der Waveform auf eine Periode beschränken kann. Allerdings setzt dies voraus, dass die beiden Frequenzen in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen, da es ansonsten zu einem periodischen Abbrucheffekt bei Wiederholung derselben Waveform kommt, was dann bereits im Eingangssignal zusätzliche Frequenzen im Frequenzspektrum erzeugt. Ganzzahlige Frequenzverhältnisse der Schwingungen haben allerdings den Nachteil, dass insbesondere bei kleinen Frequenzverhältnissen die Grundschwingung bzw. ihre Oberschwingungen bei derselben Frequenz wie die Intermodularen liegen und daher nicht mehr voneinander unterschieden werden können. Generell ist die Qualität der Eingangsschwingung von äußerster Wichtigkeit.

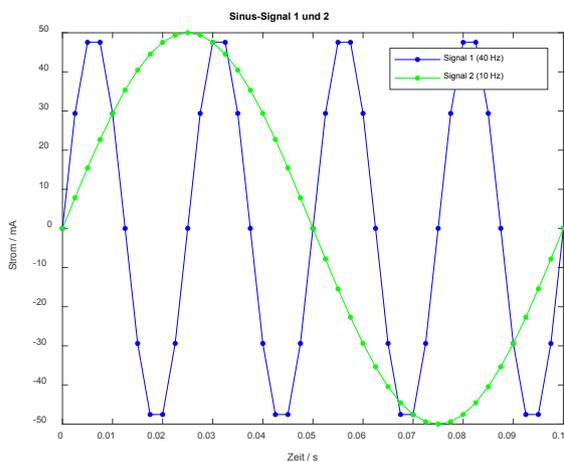


Abb. 4-7 – Sinus-Signale mit f_1 und f_2 ($f_1, f_2 \in \mathbb{N}$)

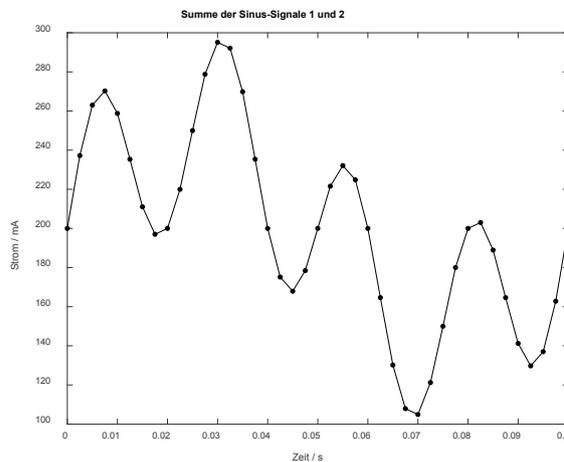


Abb. 4-8 – Summe der Signale 1 und 2 ($f_1, f_2 \in \mathbb{N}$)

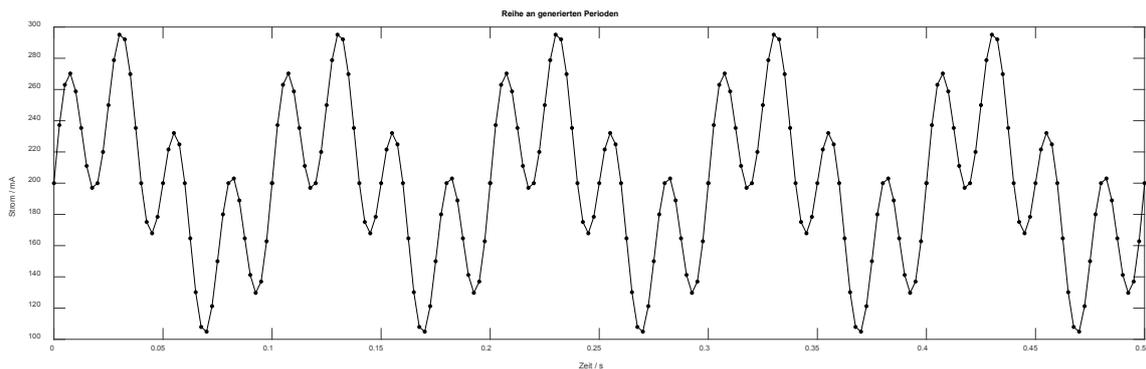


Abb. 4-9 –Beispiel eines vom POT/GAL an der Probe angelegten Signals: Summe der Signale 1 und 2, dargestellt für fünf Perioden ($f_1: f_2 \in \mathbb{N}$). Zur Erzeugung wurde eine Wavform für eine einzelne Periode programmiert und fünfmal aneinandergereiht. Durch das ganzzahlige Frequenzverhältnis kommt es dabei zu keinen unstetigen Übergängen zwischen den Waveforms und damit zu keiner Kontamination mit Frequenzartefakten.

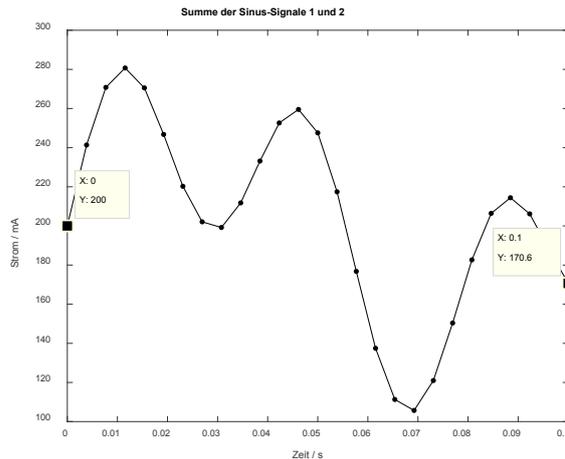
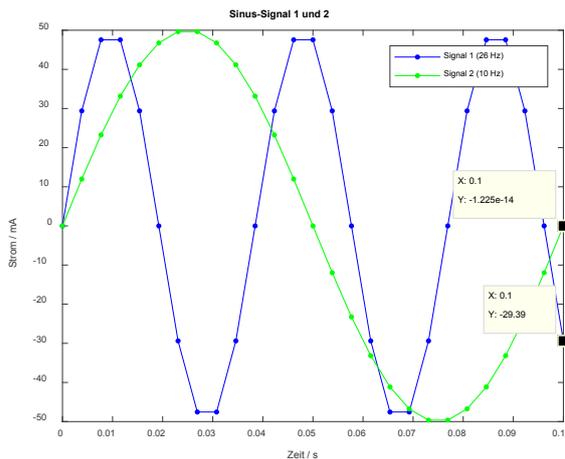


Abb. 4-10 – Sinus-Signale mit f_1 und f_2 ($f_1, f_2 \notin \mathbb{N}$) **Abb. 4-11 – Summe der Signale 1 und 2 ($f_1, f_2 \notin \mathbb{N}$)**

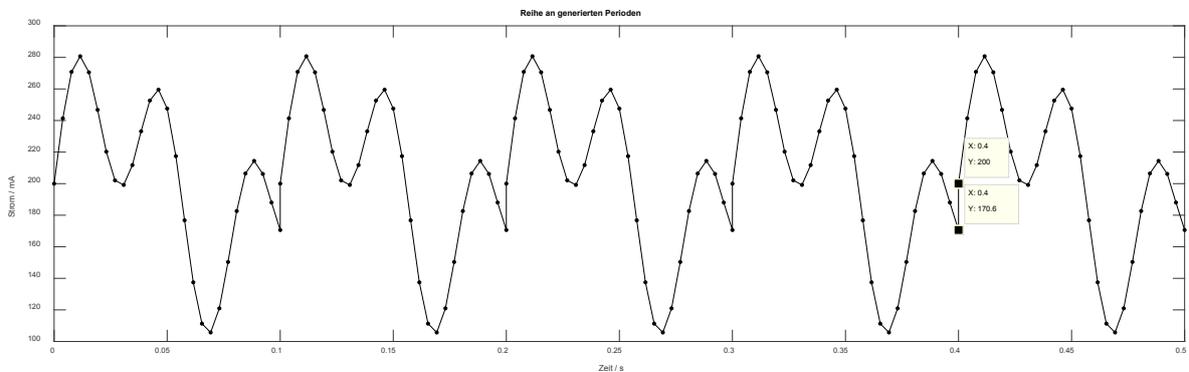


Abb. 4-12 – Beispiel eines vom POT/GAL an der Probe angelegten Signals: Summe der harmonischen Schwingungen 1 und 2, fünfmal aneinander gereiht ($f_1, f_2 \notin \mathbb{N}$). Nach jeder Basis-Periode kommt es zu einem Sprung im Signal (z.B. nach jeweils 100 ms sind zwei generierte Datenpunkte vorhanden). Dieses Artefakt führt dazu, dass bereits im Eingangssignal Oberschwingungen zu sehen sind und daher das Antwortsignal selbst bei einem perfekt linearen System Oberschwingungen aufweisen würde. THDA (bei einer einzelnen harmonischen Schwingung) bzw. IMA der Probe wären in diesem Fall nicht aussagekräftig.

4.2.2 Auswerteprogramm

Die Erkennung von Oberschwingungen bzw. Intermodulationsprodukten in der Signalantwort einer bzw. mehrerer angelegter harmonischer Schwingungen wird mit einer diskreten Fourier-Transformation, implementiert als FFT (Fast Fourier-Transformation), durchgeführt. Dafür wurde Matlab als Entwicklungssoftware verwendet. Zu Beginn wurde ein Ansatz gewählt, bei welchem Positionen möglicher IM-Produkte 2. Ordnung (d.h. bei $f_1 + f_2$ und $|f_1 - f_2|$) im frequenzbasierten Spektrum der FFT mit den Messpunkten links und rechts vom Signalpeak höherer Frequenz (in dieser Anwendung immer f_1) verglichen wurden. Sind die betrachteten Stellen größer als jene der unmittelbar niedrigeren und höheren Frequenzen, kann angenommen werden, dass es sich um einen Peak durch Nichtlinearitäten des Input-Signals

handelte. Um jedoch das Ausmaß der nichtlinearen Verzerrung darzustellen und in Verhältnis zu bringen, wurde die Methodik geändert. Ähnlich zur THDA wird die Peakfläche auf der Flanke des Spektrums bei den Stellen der IM-Produkte 2. Ordnung summiert (in Abb. 4-13 orange markiert).

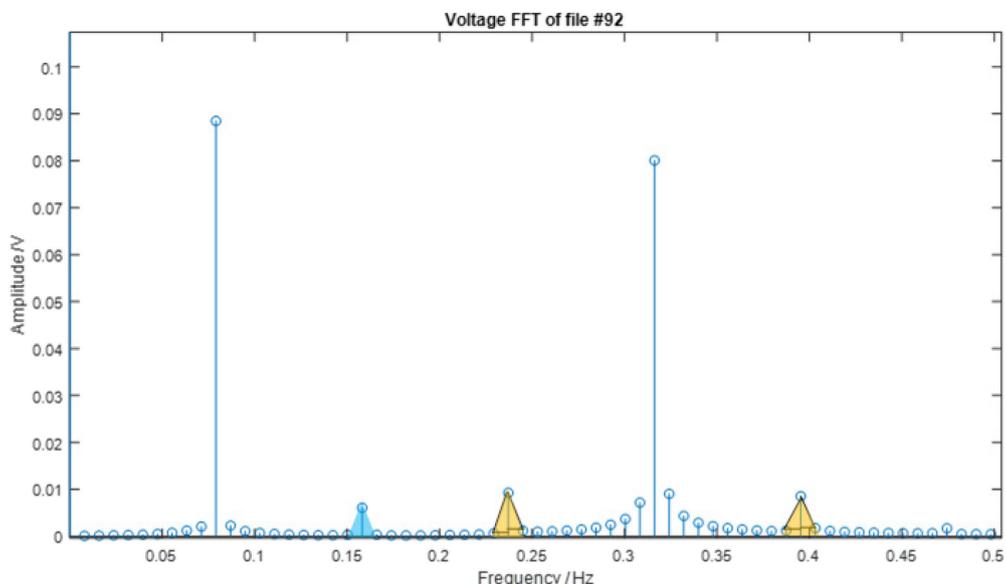


Abb. 4-13 – Beispiel einer FFT-Analyse der Spannungsantwort einer Intermodularen-Messung ($f_1 = 316$ mHz, $f_2 = 79$ mHz). Die erste Oberschwingung der 79 mHz-Grundschiwingung ist blau markiert, Intermodulare 2. Ordnung sind orange gekennzeichnet.

Im Sinne der einfacheren Kontrolle und Evaluierung des Auswerteprogrammes, wurde eine Reihe an Messungen unterschiedlicher Frequenzkombinationen durchgeführt. Hierfür wurde ein Messstand für Untersuchungen an chromvergifteten Zellelektroden herangezogen. Die Einprägung zweier überlagerter harmonischer Schwingungen wurde mit einem Potentiostaten/Galvanostaten mit programmierbarem Funktionsgenerator bewerkstelligt, siehe Abb. 4-14. Dieser Aufbau lief zu diesem Zeitpunkt bereits knapp ein Jahr und hat den Degradationsverlauf einer symmetrischen, elektrolytgestützten Einzelzelle durch Chromvergiftung an der Lufterlektrode dokumentiert. Als Chromquelle wurden Cr-Pellets (99,996% Reinheit) verwendet, welche sich im Reaktor stromaufwärts von der Probe (Prüfgas aus 20% O₂ in Ar) ohne direkten physischen Kontakt mit dieser befinden. Zusätzlich wird der Gasstrom über einen Kältethermostat mit Gaswaschflasche (Bubbler) befeuchtet. Durch die Reaktion des Chromoxids (Cr₂O₃) an der Oberfläche der Pellets mit Wasser zum Chromoxidhydroxid (CrO₂(OH)₂) wird das Chrom mobil und kann über Gasphasentransport zu den Elektroden der symmetrischen Zelle transportiert und auf diesen abgeschieden werden. Abb. 4-15 zeigt die zeitliche Veränderung der I/U-Kennlinie durch den Schädigungsmechanismus der Chromvergiftung. Bei normalem Betrieb weist die Kennlinie

einen linearen Verlauf auf (durchgezogene Linien). Sobald der Chromvergiftungsprozess einsetzt, ist – neben dem Anstieg des Elektrodenwiderstands – eine zunehmende Krümmung in den I/U-Kennlinien zu erkennen (strichlierte Linien). Der rote Pfeil an der rechten Seite des Diagramms kennzeichnet den zeitlichen Verlauf der Messungen bei Beaufschlagung mit $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$.

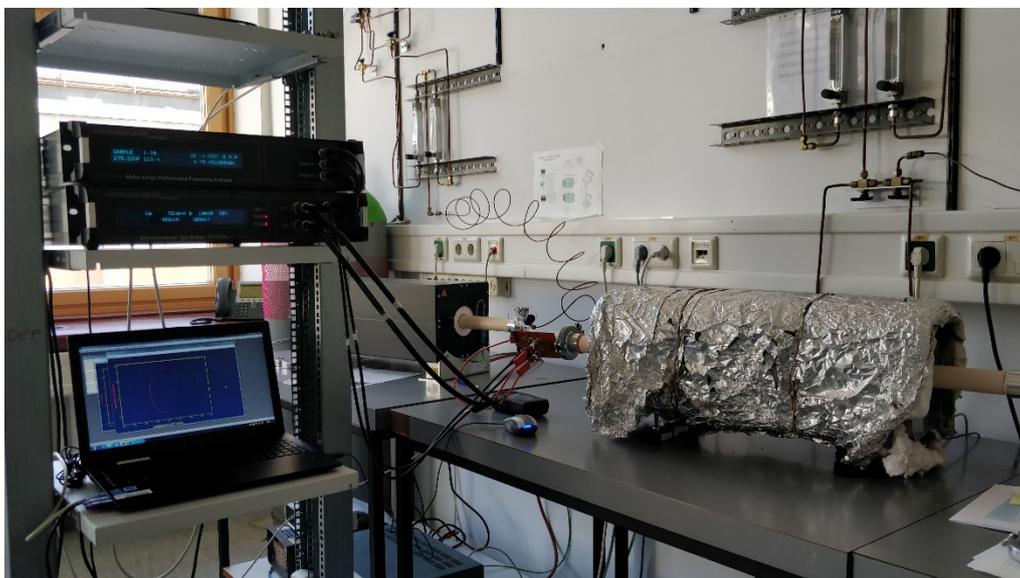


Abb. 4-14 – Messaufbau für Chromvergiftung in feuchter Atmosphäre (39% relative Feuchte) an symmetrischer ESC bei 825°C.

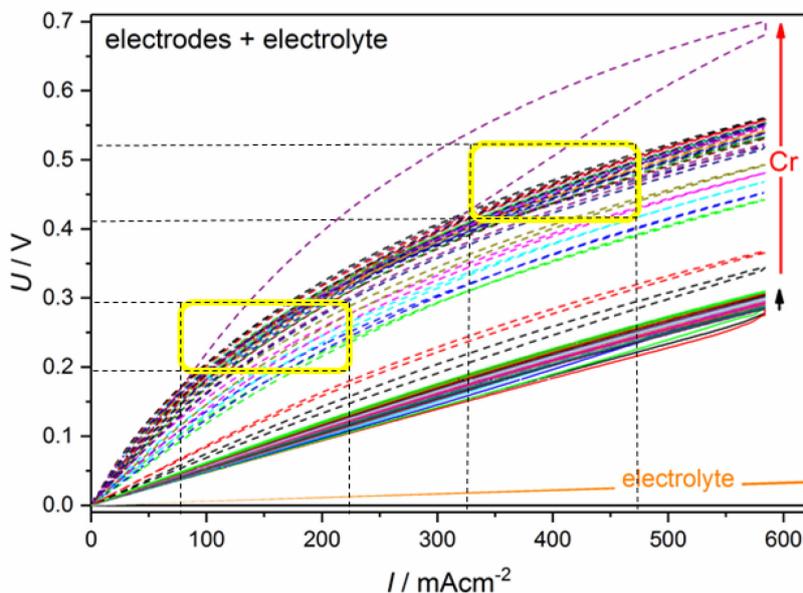


Abb. 4-15 – Effekt der Chromvergiftung auf Strom/Spannungs-Kennlinien einer symmetrischen ESC.

Das Messprogramm erstellt logarithmisch verteilte Frequenzen in zwei unabhängig voneinander einstellbaren Frequenzbereichen, welche miteinander kombiniert werden und dadurch periodische Eingangssignale für die IMA generieren. Da das Eingangssignal bei

präziser Generierung nur aus den zwei gewählten Sinussignalen besteht, sind in dessen FFT nur die Peaks der eingprägten Frequenzen sowie gegebenenfalls auch des Bias (0 Hz-Peak) ersichtlich. Keinesfalls dürfen im FFT-Spektrum des Eingangssignals Oberschwingungen oder IM-Produkte ersichtlich sein (Abb. 4-16). Die Qualität des Anregungssignals ist von entscheidender Bedeutung, da ein unsauberes Eingangssignal in jedem Fall Oberschwingungen bzw. IM-Signale in der Systemantwort erzeugt und damit durch die THDA bzw. IMA keine Rückschlüsse auf die Linearität bzw. Nichtlinearität des Systems mehr möglich sind. In Abschnitt 4.2.1 wurde nher auf die Generierung des Eingangssignals eingegangen.

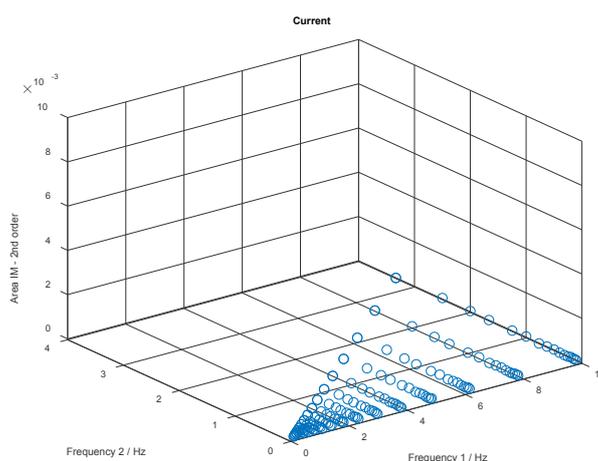


Abb. 4-16 – Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Eingangssignal bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen. Die Qualität des Eingangssignals muss gegeben sein, um keine ungewollten Artefakte in das Antwortsignal zu übertragen (d.h. Peaks an den Stellen der IM-Produkte 2. Ordnung praktisch 0).

Erste Ergebnisse der IMA zeigen deutlich den Einfluss der gewählten Frequenzkombinationen auf die Ausprägung der IM-Produkte, wie auch den Unterschied von Messungen im nichtlinearen und (quasi-)linearen Bereich (in Abb. 4-15 gelb gekennzeichnet). Abb. 4-17 zeigt das Systemverhalten bei IM-Messungen mit einem Bias von 150 mA/cm² und 400 mA/cm², wobei ersteres ein System mit stark nichtlinearem Übertragungsverhalten darstellt, welches durch größere Peakflächen bestätigt wird. Bei beiden Messbereichen ist klar ersichtlich, dass IM-Produkte vorwiegend bei niedrigeren Frequenzen auftreten.

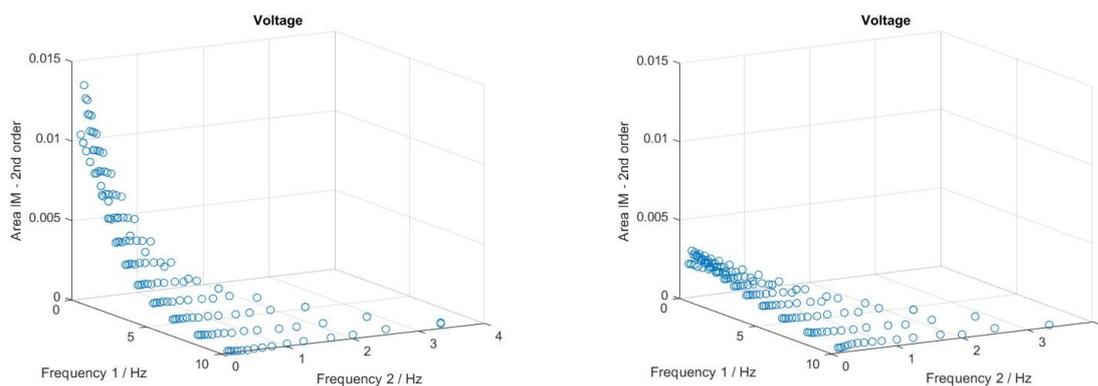


Abb. 4-17 – Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Antwortsignals einer chromvergifteten symmetrischen Zelle bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen; links 150 mA/cm² Bias, rechts 400 mA/cm² Bias; Amplituden in allen Fällen 50 mA pro Einzelschwingung.

Die Messungen in den Abb. 4-16 und Abb. 4-17 wurden im Frequenzbereich von 0,2-10 Hz für Signal 1 und von 0,1-5 Hz für Signal 2 durchgeführt. Der galvanostatische Betrieb mit Amplituden von 50 mA pro Einzelschwingung lässt IM-Produkte gut erkennen. Bei Versuchen mit Amplituden von 4 mA zeigte sich, dass dieser Amplitudenwert zu gering ist um Intermodulare eindeutig identifizieren zu können.

Um weitere Messungen mit Schädigungsmechanismen und deren Einfluss auf die Zellperformance durchzuführen, wurde ein zusätzlicher Prüfstand für die Untersuchung von Vollzellen gebaut. Auch hier war das Ziel das Mess- und Auswerteprogramm der IMA anzuwenden und die Ergebnisse auf charakteristische Merkmale aufgrund der vorliegenden Betriebszustandsabweichung zu überprüfen.

4.3 Prüfstand zur elektrochemischen Charakterisierung von Knopfzellen unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit und einer Siliziumquelle

Teil dieser Arbeit war es die Auswirkungen von Feuchtigkeit im Gasstrom der Luftelektrode zu untersuchen. Durch Verwendung eines Steigrohrs aus Quarzglas wird angenommen, dass die Bildung von Si(OH)₄ zu einer Siliziumvergiftung an der Elektrode führt. In erster Linie wurde das Verhalten von elektrolytgestützten Zellen mittels Aufzeichnung von I/U-Kennlinien und Impedanzspektroskopie gemessen. Des Weiteren wurde der Schädigungsmechanismus genutzt um den Einsatzbereich der Betriebszustandsdiagnose durch Intermodulationsanalyse zu ermitteln. Es wurde hierfür ein eigener Prüfstand aufgebaut, bei welchem der Gasfluss

luftseitig und brennstoffseitig einstellbar ist (Abb. 4-20). Für die Gasbefeuchtung wird ein Kältethermostat mit Gaswaschflasche (Bubbler) eingesetzt. Auf Seiten der Brennstoffelektrode (im Zustand nach der Herstellung üblicherweise ein Nickeloxid/Elektrolyt-Cermet), kann zum graduellen Reduzieren des Nickeloxids (NiO) zu metallischem Nickel der Wasserstoffanteil durch Verdünnen mit Argon geregelt werden.

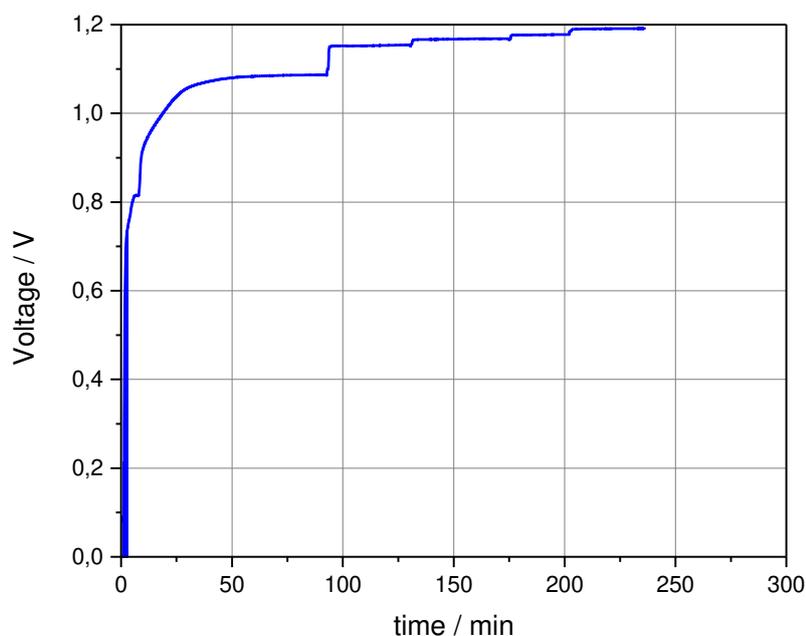


Abb. 4-18 – OCV-Messung beim Reduktionsvorgang der Anode von Zelle 04 durch schrittweise Anhebung des Wasserstoffgehaltes.

Dabei wird der Wasserstoffanteil im Anodengas schrittweise erhöht, bis am Ende des Reduktionsvorganges nur mehr reiner Wasserstoff über die Brennstoffelektrode geleitet wird. Dieser Vorgang wird durchgeführt, um Mikrorisse in der Elektrode durch Volumsabnahme des Cermet-Materials im Zuge der NiO-Reduktion zu verhindern. [36, 37] Das sofortige Zuführen von reinem Wasserstoff könnte eine solche Schädigung hervorrufen. Das OCV-Monitoring in Abb. 4-18 zeigt die stufenweise Erhöhung der Leerlaufspannung, welche mit der Erhöhung des Wasserstoffanteils in der Brennstoffzuleitung einhergeht.

4.3.1 Aufbau

Die zu untersuchende Zelle wird in den Probostat (Abb. 4-20 (6)) eingebaut. Dieser besitzt zwei koaxial verlaufende Gasräume, welche in diesem Messaufbau den Brennstoff innen und die Luft (20% O₂ in Ar) außen zuströmen lassen. Sollte die Zelle mit der Brennstoffelektrode nach oben (äußerer Gasraum) eingebaut werden, müssen entsprechend an der Basis der Vorrichtung die Gasanschlüsse getauscht werden. Wie in Abb. 4-19 dargestellt, werden die

Gaszu- und -ableitungen (transparentes Rohr entspricht der Si-haltigen Gaszuführung des O₂/Ar-Gemisches) und die Kontaktierung der Elektroden mit dem Probostat bewerkstelligt. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement vom Typ S.

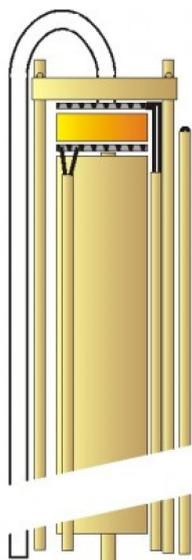


Abb. 4-19 – Schematisches Beispiel eines Knopfzellen-Einbaus im Probostat (Fa. NorECs) [38]

Die Zelle ist in der Abb. 4-19 gelb dargestellt und wird mit einer Spannvorrichtung fixiert. Alle notwendigen Anschlüsse werden durch die Basis-Einheit des Probostaten geführt. Der obere Teil des Probostaten wird mit einem vertikal ausgerichteten, tubulären Ofen (Abb. 4-20 (7)) umschlossen. Dieser sorgt für Temperaturen bis zu 1200°C und kann mittels Regeleinheit gewünschte Rampen bzw. Programme abfahren. In Bezug auf die Gasversorgung der SOFC wurden drei Gasflaschen installiert. Eine Gasflasche (blau) enthält ein Prüfgas, welches aus 20% Sauerstoff in Argon besteht und die Lufterlektrode versorgt. Für die Einstellung der Feuchte im Sauerstoff/Argon-Gemisch wurde eine mit deionisiertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche zwischengeschaltet, welche mittels Kältethermostat (Abb. 4-20 (2)) den Gasstrom mit Wasserdampf, entsprechend dem Sättigungsdampfdruck bei der jeweiligen Temperatur, befeuchtet. Anodenseitig bzw. brennstoffseitig werden Wasserstoff (rot) und Argon (grün) angeschlossen, welche als Gemisch für die stufenweise Reduktion der Anode zuständig sind. Im Betrieb wird das Argon vollständig weggeschaltet, womit reiner Brennstoff zur Anode gelangt. Die Gasmischung kann mit zwei computergesteuerten Massendurchflussreglern (Abb. 4-20 (3)) eingestellt werden. Der Frequenzgenerator/-analysator von Novocontrol in Kombination mit dem Impedanz-Interface (Abb. 4-20 (11)) wird ebenfalls über den Computer bedient. Mit der vom Hersteller verfügbaren Software „WinDETA“ werden die Impedanzmessungen durchgeführt.

Die Abb. 4-20 zeigt nicht den vollständigen Prüfstand. Alle relevanten Komponenten werden im schematischen Aufbau in Abb. 4-21 dargestellt bzw. sind in Tabelle 5 aufgelistet.

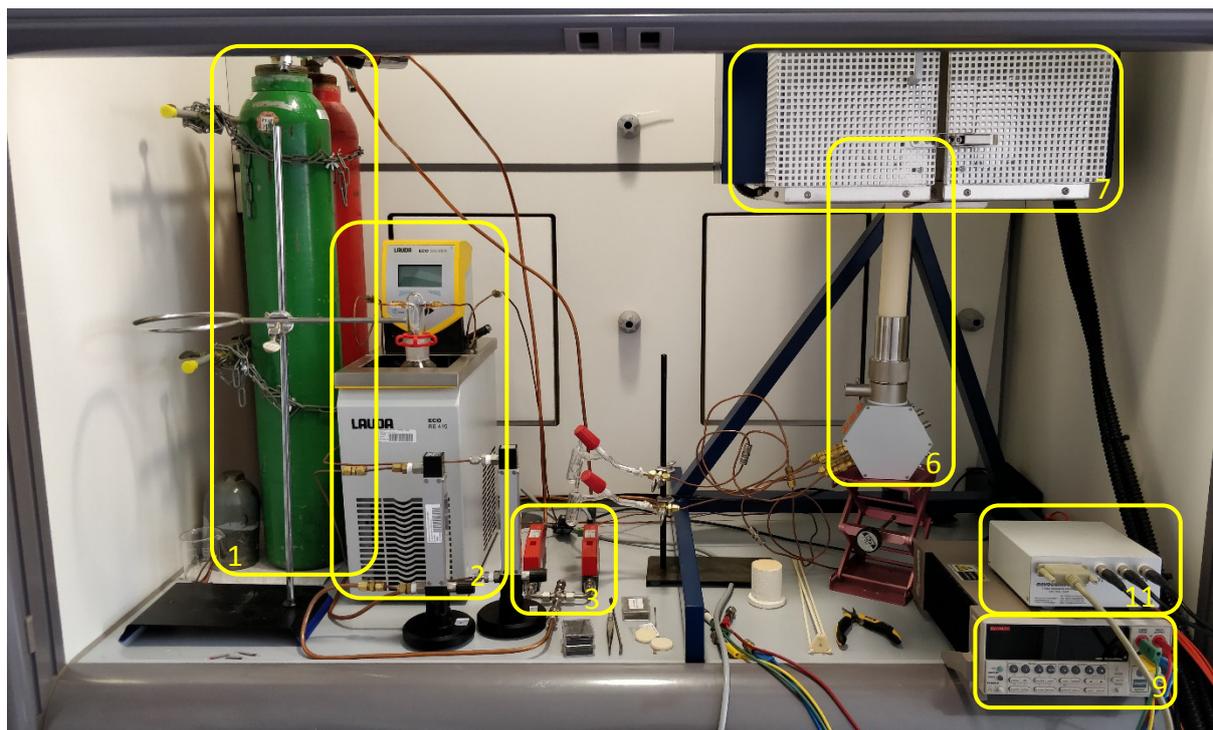


Abb. 4-20 – Prüfstand zur elektrochemischen Charakterisierung von Knopfzellen unter Einfluss von sauerstoffseitiger Luftfeuchtigkeit und einer Siliziumquelle.

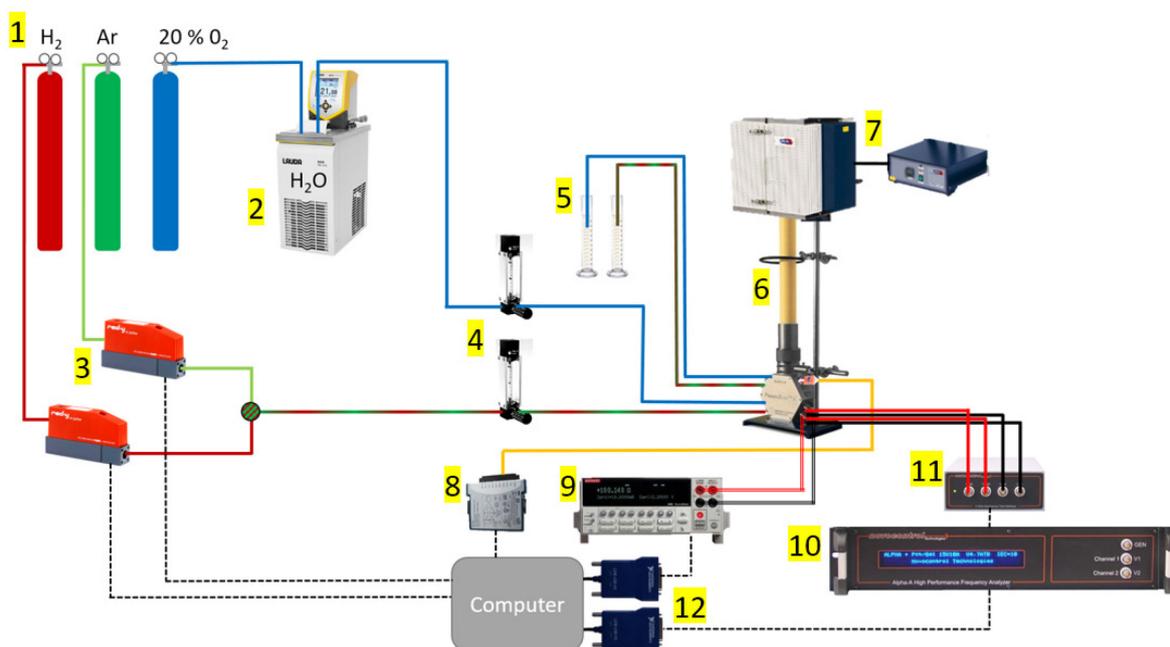


Abb. 4-21 – Schematische Darstellung des Prüfstands zur elektrochemischen Charakterisierung von Knopfzellen unter Einfluss von sauerstoffseitiger Luftfeuchtigkeit und einer Siliziumquelle.

Tabelle 5 – Prüfstandkomponenten Luftfeuchte mit Silizium

Nr.	Komponente	Produktbezeichnung
1	Gasflaschen Ar (grün), H ₂ (rot) und 20% O ₂ in Ar (blau)	
2	Kältethermostat mit Gaswaschflasche	LAUDA ECO RE 415
3	Massendurchflussregler	Vögtlin Instruments red-y smart controller
4	Schwebekörperdurchflussmesser	Vögtlin Instruments V100
5	Messzylinder	
6	Messapparatur mit getrennten Gasräumen	NorECs Probostat A
7	Labor-Elektroofen	Elite Thermal Systems TSVH12/45/305 mit Eurotherm 3216 Regler
8	Temperaturmessmodul mit 4 Eingängen	National Instruments NI-9211
9	kombinierte Stromquelle/Voltmeter	Keithley 2400 Sourcemeter
10	Frequenzgenerator/-analysator	Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer
11	Interface für Impedanzmessung	Novocontrol 4 Wire Impedance Interface ZG 4
12	GPIB/USB Controller-Modul	National Instruments GPIB-USB-HS

Um die Funktionstüchtigkeit des aufgebauten Prüfstandes zu testen, wurden ESCs der Firma Fuel Cell Materials eingebaut und vermessen. Diese Test-Zellen bestehen aus einer LSM-GDC Komposit-Kathode mit LSM Stromsammler und einer Anode aus einem NiO-GDC Komposit und NiO-YSZ. Der Elektrolyt wurde aus Scandiumdioxid-stabilisiertem Zirkonoxid (ScSZ) hergestellt. [39]

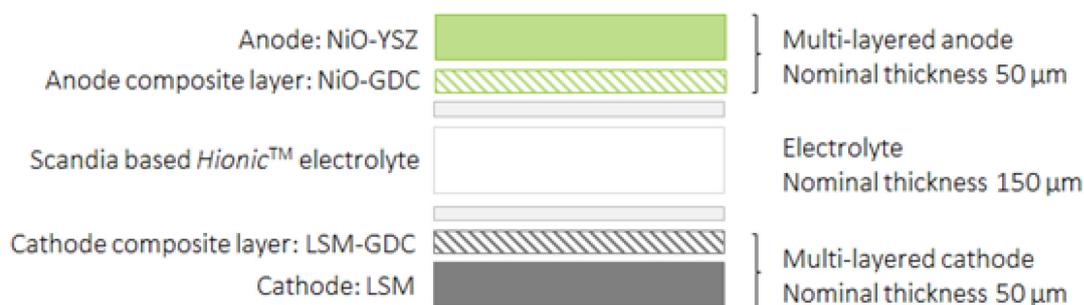


Abb. 4-22 – Next-Cell Architektur der Fa. Fuel Cell Materials [39]

Da hierfür luftseitig noch keine Feuchte nötig war, wurde ein Bypass um die Gaswaschflasche gelegt. Aufgrund von Problemen mit der Dichtheit wurde die erste Testzelle nach der Messung ausgebaut und auf Schädigung untersucht. Kondensiertes Wasser auf der Seite der luftseitigen Gasableitung wies darauf hin, dass es im heißen Bereich eine Leckage von Wasserstoff gab, welcher auf der Kathodenseite zu Wasser oxidiert wurde. Die Zelle war unversehrt und somit nicht Grund der Leckage. Die zweite Zelle dieser Art wurde anschließend verbaut um weitere Messungen durchzuführen. Auch hier war Wasser in der Luftabfuhr entstanden und es gab nach fünf Tagen weitere Anzeichen der Undichtigkeit aufgrund des Abfalls der OCV. Die ausgebaute Testzelle 2 wies einen Bruch durch den gesamten Elektrolyten auf, worauf die entstandene Undichtigkeit zurückzuführen ist. Bevor eine weitere Testzelle eingebaut wurde, wurde die Stirnfläche des Stützrohres, auf der die Zelle samt Golddichtung aufliegt, mit einer Diamant-Kreissäge (Buehler ISOMET 1000) plan geschliffen, um so H₂-Leckagen entlang der Rillen zu vermindern und ein vollständiges Aufliegen der Golddichtung zu erreichen.

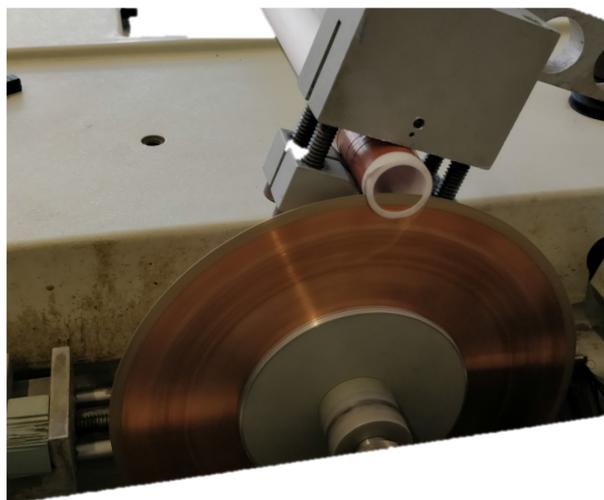


Abb. 4-23 – Schnitt einer dünnen Scheibe vom Stützrohr des Probostaten zur Erzeugung einer glatteren stirnseitigen Oberfläche.

Die Bearbeitung der Stirnfläche war mit freiem Auge gut vom Zustand vor dem Schnitt unterscheidbar. Die Oberfläche erwies sich planer und glatter als im gelieferten Zustand. Die Dichtheitstests der eingebauten Zellen nach Bearbeitung des Stützrohres fielen wesentlich besser aus als jene zuvor.

Einstellung von relativer Feuchte bei luftseitigem Gasstrom

Eine mit deionisiertem Wasser befüllte Gaswaschflasche sorgt im Kältethermostat für einen Wasserpartialdruck im durchgeleiteten Gasstrom. Unter der Annahme, dass sich das Gleichgewicht zwischen dem Wasser und der Dampfphase rasch genug einstellt, entspricht die Feuchtigkeit dem H₂O-Sättigungsdampfdruck und ist damit über die Temperatur des Kältemittelbades definiert einstellbar.

Der Begriff Feuchtigkeit bezieht sich auf die Präsenz von gasförmigem Wasser. Dementsprechend verhält sich Wasserdampf in einem Gasgemisch entsprechend den Gasgesetzen. Der von ihm ausgeübte Druck wird gemäß dem Dalton-Gesetz über den Partialdruck der Wasserdampfkomponente im Gasgemisch definiert. Ist das Gas, z.B. Luft, vollständig mit Wasser gesättigt, entspricht der vom Wasserdampf ausgeübte Druck dem Sättigungsdampfdruck p_{ws} . Dieser Sättigungsdampfdruck ist eine Funktion der Temperatur, siehe Tabelle 7. Im gesättigten Zustand herrscht die maximal mögliche absolute Luftfeuchtigkeit bzw. 100% relative Luftfeuchtigkeit r.h. (engl.: relative humidity). Die relative Luftfeuchtigkeit wird als Verhältnis des Wasserdampfpartialdruckes zum Sättigungsdampfdruck bei einer bestimmten Temperatur bestimmt. [40]

$$\text{relative Luftfeuchtigkeit } r.h. = \frac{p_w}{p_{ws}} * 100\% \quad (4-1), \text{ nach [40]}$$

Für die Untersuchungen an der SOFC-Kathode wird durch Abkühlen des Wassers in der Gaswaschflasche ein Wasserdampfpartialdruck eingestellt, welcher dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei 10°C entspricht. Bezogen auf 25°C wurde daher eine relative Luftfeuchtigkeit von 39% simuliert, siehe hierfür Tabelle 7.

5 ERGEBNISSE

5.1 Elektrochemische Charakterisierung und Betriebszustandsüberprüfung mittels IMA

Am Prüfstand für Chrom-Vergiftungsversuche wurden experimentelle Untersuchungen mittels I/U-Kennlinien, Impedanzspektroskopie und Intermodulationsanalyse durchgeführt. Die Zellschädigung war zu diesem Zeitpunkt praktisch vollständig abgeschlossen. Die Messungen wurden im befeuchteten Gasstrom durchgeführt und anschließend wieder auf trockene Bedingungen gewechselt. Im Gegenzug starteten die Untersuchungen am Prüfstand für Siliziumvergiftung im Zuge dieser Arbeit kurz nach dem Einbau der Zelle. Es konnte so im zweiten Fall der komplette zeitliche Verlauf der I/U-Kennlinien, der Impedanzspektren und der IMA aufgezeichnet werden.

5.1.1 Messergebnisse Chrom-Vergiftungs-Prüfstand

Unabhängig von der Entwicklung der IMA für Festoxidbrennstoffzellen wurde der Chrom-Vergiftungs-Prüfstand zusätzlich genutzt um das Ausmaß der Regeneration zu messen, welche beim Wegschalten des feuchten Gasstromes auftritt. Sobald das lauffähige Matlab-Skript erstellt war, wurde die Befeuchtung abgeschaltet und trockenes Gas (20% O₂ in Ar) an der Chrom-Quelle vorbei zur Zelle geleitet. In Abb. 5-1 sind mit durchgezogenen Linien die I/U-Messungen dargestellt, welche ohne Anwesenheit einer Chromquelle aufgenommen wurden. Diese Messungen reichen von Tag 0 bis Tag 37. Am Tag 38 wurde eine Chromquelle in den Reaktor eingebracht und das Prüfgas auf 39% relative Feuchte (bezogen auf 25°C) eingestellt. Die in Kapitel 3.5 beschriebene höhere Flüchtigkeit von CrO₂(OH)₂ führt zu einem Gasphasentransport der Chromspezies von der Quelle zur Probe und bewirkt dort die Vergiftung der Lufterlektrode. Die Schädigung macht sich bei den Messungen kurz nach Einbringen der Chromquelle und Gasbefeuchtung bis Tag 353 stark bemerkbar, siehe die strichlierten Linien in Abb. 5-1 (der chronologische Verlauf ist mit einem roten Pfeil hervorgehoben). Besonders bei niedrigeren Stromdichten bis 200 mA ist die erhöhte Steigung der I/U-Kennlinie stark ausgeprägt, sodass bei 100 mA bereits ein ΔU von ungefähr 150 mV zwischen Beginn und Ende der Vergiftungsphase erreicht wird. Zwischen den letzten zwei Messungen der Chromvergiftung (Tag 351 und 353) und der Messung davor (Tag 226) wurden über 4 Monate keine Kennlinien aufgenommen, welches den abrupten Sprung zu den beiden obersten strichlierten Linien im Diagramm erklärt. Die erste Messung nach Wegschalten der Gasbefeuchtung (Tag 354) ist im Diagramm als oberste gepunktete Linie ersichtlich. Der Trend der nachfolgenden Messungen wurde mit einem grünen Pfeil („Cr dry“) gekennzeichnet. Es ist

eine signifikante Regeneration der Schädigung eingeleitet worden, indem der Transport der Chrom-Spezies $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ unterbunden wurde. Die Degradation konnte dabei aber nicht vollständig rückgängig gemacht werden. Nach weiteren 23 Tagen war kein Fortschritt in der Regeneration mehr zu beobachten.

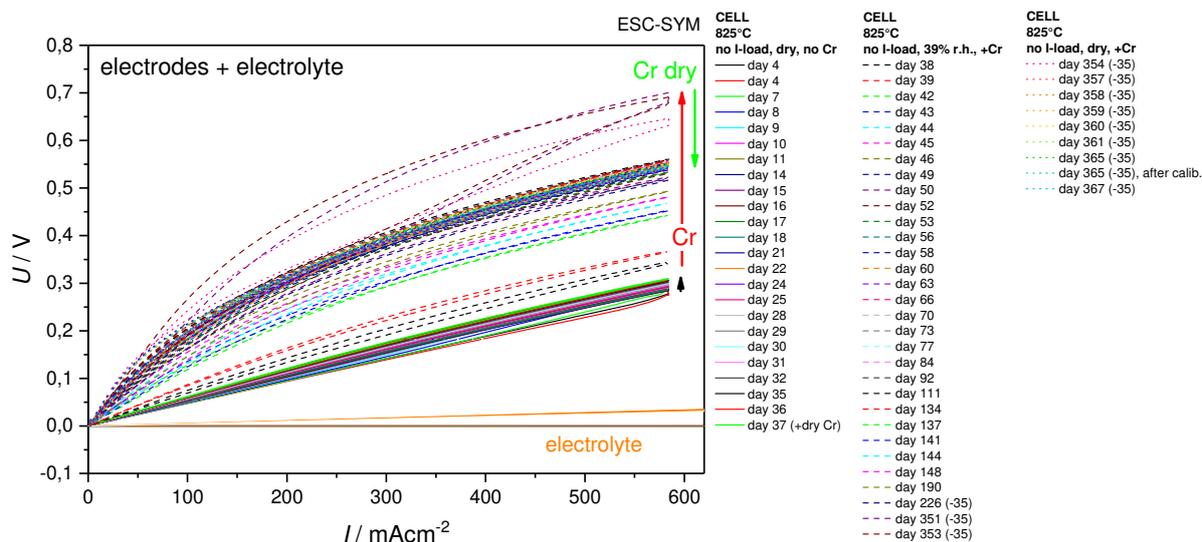


Abb. 5-1 – I/U-Kennlinien einer symmetrischen ESC bei 825°C: Anfangs mit Messungen ohne Chrom-Quelle, anschließend mit Chrom-Quelle und 39% relative Feuchtigkeit und zum Schluss mit Chrom-Quelle und trockenem Gastrom. Spannungsmessung bei vorgegebener Stromstärke/Stromdichte.

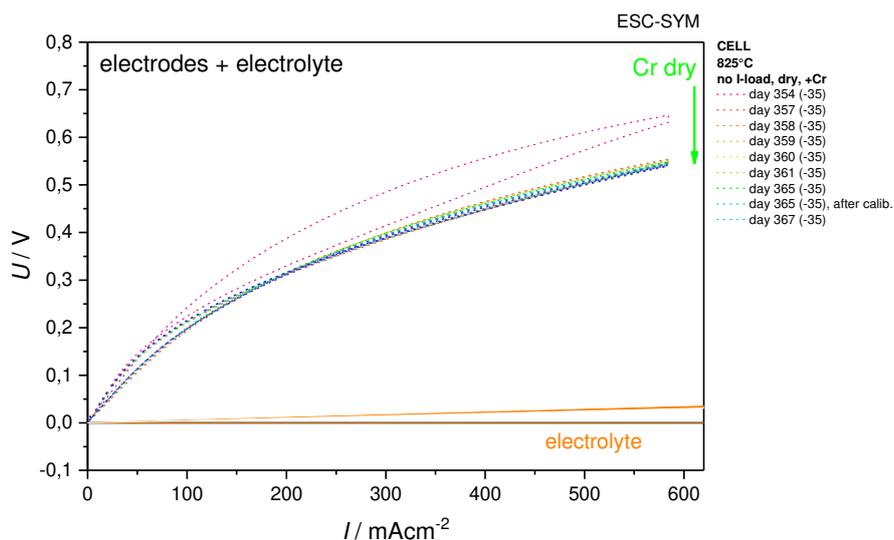


Abb. 5-2 – I/U-Kennlinien einer symmetrischen ESC bei 825°C nach Vergiftung: Trockener Gastrom mit Chrom-Quelle. Spannungsmessung bei vorgegebener Stromstärke/Stromdichte.

An den gleichen Messtagen wurde jeweils eine Impedanzspektroskopie durchgeführt, siehe Abb. 5-3. Auch hier ist die Degradation durch Chrom-Vergiftung anhand der Vergrößerung des niederfrequenten rechten Halbkreises erkennbar. Da die Summe der Halbkreisdurchmesser (Z' -Anteil) dem Polarisationswiderstand der Elektroden entspricht, zeigen die Impedanzmessungen, dass im Zuge der Chromvergiftung die Elektrodenaktivität stark beeinträchtigt wird, was aufgrund des vorherrschenden Degradations-Mechanismus plausibel ist.

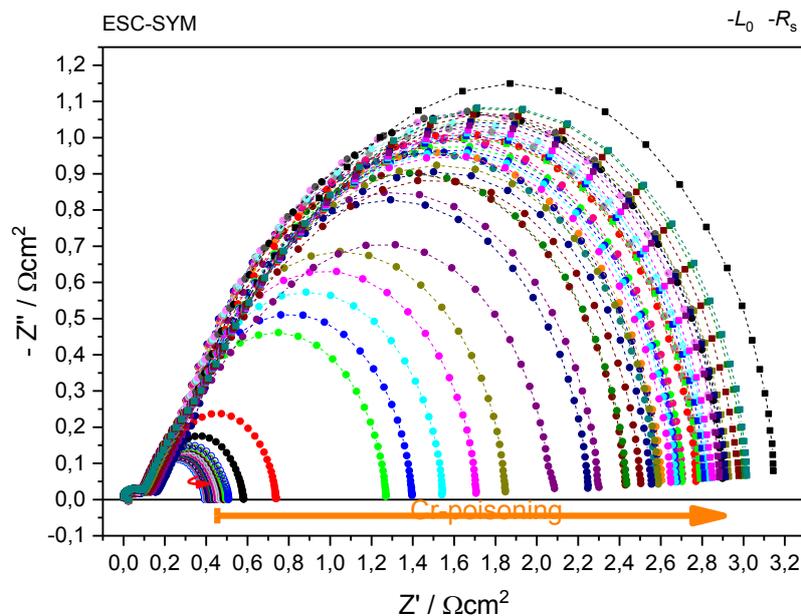


Abb. 5-3 – Elektrochemische Impedanzspektroskopie einer symmetrischen ESC bei 825°C.

Die letzte Intermodulationsanalyse in feuchter Atmosphäre wurde 4 Tage vor Abschalten der Gastrombefeuchtung bei einem Bias-Wert von 150 mA durchgeführt. Um im Rahmen der IMA ebenfalls Messwerte für den Betrieb ohne Befeuchtung mit Messergebnissen während der Beaufschlagung mit $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ zu vergleichen, wurde 52 Tage später eine Messung mit identen Parametern (150 mA Bias, jeweils 50 mA Amplitude, $f_1 = 0,2-10$ Hz, $f_2 = 0,1-5$) gestartet. Die Auftragung der Peakflächen von IM-Produkten zweiter Ordnung gegen die Frequenz des Sinus-Signals 1 vereinfacht den Vergleich zwischen den Ergebnissen vor und nach Ende der Befeuchtung.

Bei niedrigen Frequenzen, bei denen die Ausprägung der Oberschwingungen bzw. Intermodulationsprodukte am stärksten ausfällt, ist ein Rückgang der Peak-Intensität zu beobachten. Als Beispiel kann in den Diagrammen der Abb. 5-4 und Abb. 5-5 der Flächenwert der Frequenzkombination $f_1 = 0,39820$ Hz / $f_2 = 0,09956$ Hz (im Diagramm auch als X bzw. Y bezeichnet) verglichen werden, welcher von 0,01361 V/s auf 0,00974 V/s (-28%) abfällt. Der Rückgang korreliert mit der Zunahme der Linearität des Systems im Bereich 150 mA \pm 50 mA

Ergebnisse

und bildet somit ein weiteres Indiz der teilweisen Regeneration der chromvergifteten Elektrode.

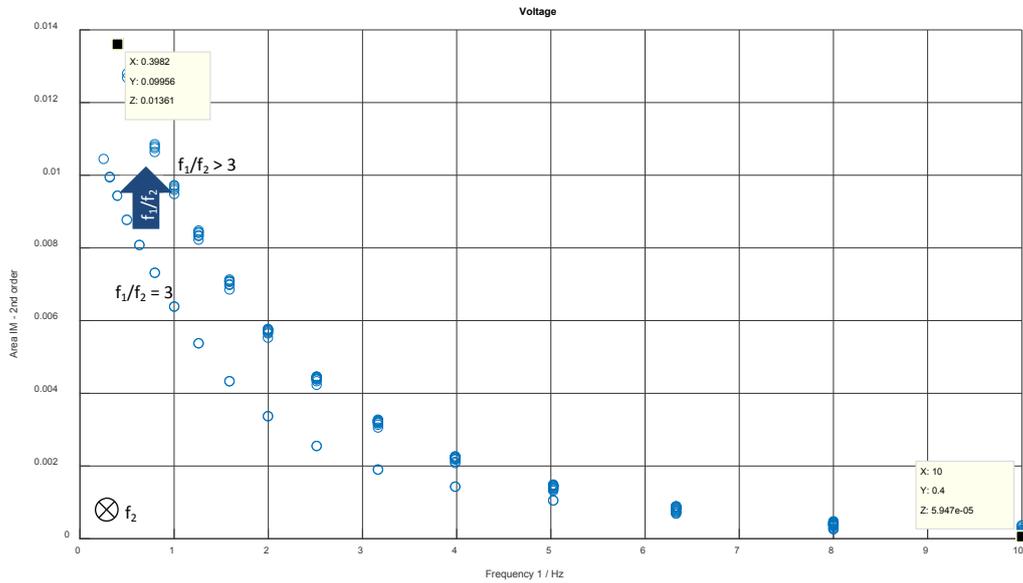


Abb. 5-4 – Gemessen 4 Tage vor Abschalten der Gasstrombefeuchtung: Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Antwortsignals bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen, aufgetragen gegen die Frequenz des Signals 1.

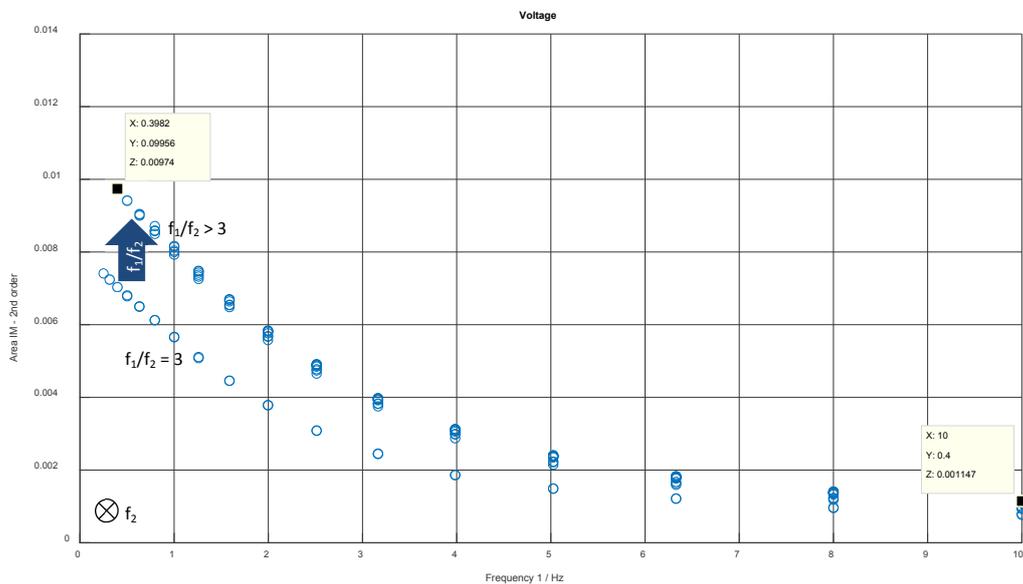


Abb. 5-5 – Gemessen 52 Tage nach Abschalten der Gasstrombefeuchtung: Flächensummen der IM-Produkte 2. Ordnung des Antwortsignals bei unterschiedlichen Frequenzkombinationen, aufgetragen gegen die Frequenz des Signals 1.

5.1.2 Messergebnisse Siliziumvergiftungs-Prüfstand

Die Funktionstüchtigkeit des Prüfstandes zur Untersuchung der Siliziumvergiftung wurde mit drei Zellen (LSM|LSM-GDC|ScSZ|NiO-GDC|NiO-YSZ) untersucht:

Zelle 01, Zelle 02 und Zelle 03

Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben war bei allen drei Zellen eine Undichtigkeit innerhalb des Probostaten erkennbar, was sich in einer starken Produktion von Wasser auf Seiten der Luftelektrode äußerte, sei es aufgrund nicht vollständig schließender Golddichtungen oder dem Bruch der Zelle. Abb. 5-6 und Abb. 5-7 zeigen den Bruch der Zelle 02, welcher sich als Spannungs- und Leistungsabfall in der I/U- bzw. I/P-Kennlinie (Strom/Leistungs-Kennlinie) bemerkbar macht (Abb. 5-8). Im Diagramm sind drei Messungen dargestellt. Die erste Messung (orange) war aufgrund der hohen Steigung im Vergleich zu den folgenden zwei Messungen nicht repräsentativ für die Leistung dieser Zelle. Der Bruch der Zelle ist ersichtlich durch Reduktion der OCV von Messung 2 (blau) auf Messung 3 (schwarz), welche durch den Pfeil hervorgehoben wird.



Abb. 5-6 – Zellbruch der Zelle 02: Im eingebauten Zustand nach Messversuch

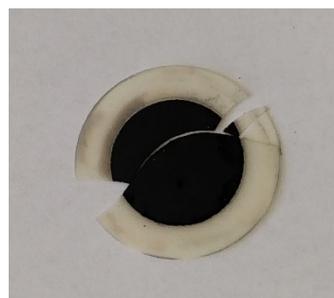


Abb. 5-7 – Zellbruch der Zelle 02: Ausgebaut, nach Messversuch

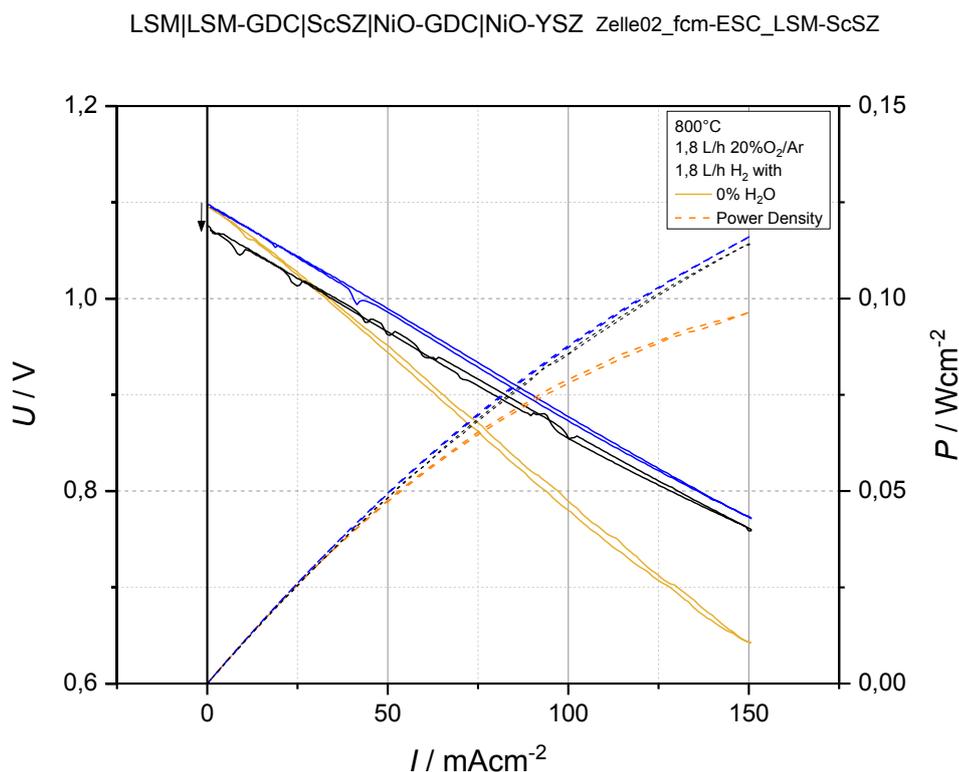


Abb. 5-8 – I/U-Kennlinie und I/P-Kennlinie der Zelle 02 (LSM|LSM-GDC|ScSZ|NiO-GDC|NiO-YSZ) gemessen bei 800°C: Abfall der Leerlaufspannung von Messung 2 (blau) auf Messung 3 (schwarz) durch Zellbruch.

Zelle 04

Die Auswirkungen der Betriebszustandsänderung bei Betrieb mit feuchtem Kathodengas wurden anschließend mit einer nicht kommerziell erhältlichen weiteren ESC-Vollzelle (Zelle 04) untersucht. Um eine Vergleichsbasis zu schaffen, wurde die Zelle die ersten 13 Tage mit trockenem Gas betrieben und charakterisiert. Anschließend wurde der O₂/Ar-Gasstrom befeuchtet und die Untersuchungen der Zelle weiter fortgesetzt.

Der Messaufbau wurde für die Vermessung der Zelle 04 modifiziert. Es wurde die Keithley 2400 Stromquelle (9) und das Novocontrol ZG4 Impedanz-Interface (11) durch ein Potentiostat/Galvanostat-Interface (Novocontrol) ersetzt. Dieser Umbau ermöglichte die Durchführung der IMA, und auch die I/U-Messung konnte nun mit dem Alpha-A Mainframe erfolgen. Das Umstecken der Messleitungen beim Wechseln zwischen I/U- und Impedanzmessungen war folglich nicht mehr notwendig.

Weiters wurde der Wasserstoff-Volumenstrom aufgrund des hohen Gasverbrauches von ungefähr 20 ml/min auf 15 ml/min abgesenkt. In Abb. 5-9 ist die Reduktion der OCV aufgrund der reduzierten Wasserstoffversorgung von ungefähr 1,22 V auf 1,20 V erkennbar (blau). Die

schwarzen Linien stellen den regulären Betrieb bei trockener Luftzufuhr dar. Am Tag 13 wurde mit der Befeuchtung von 39% relativer Feuchte bei 25°C begonnen. I/U-Messungen ab diesem Zeitpunkt sind im Diagramm rot gefärbt. Ungewöhnlich erscheint die verstärkte Krümmung im Bereich der Leerlaufspannung, sowohl bei den Messungen ohne als auch mit Befeuchtung des Kathodengases, wie auch die starke Steigung der I/U-Kennlinien welche auf einen ungewöhnlich hohen Spannungsabfall bzw. Widerstand hinweisen. Hintergrund hierfür ist möglicherweise eine schlechte Kontaktierung an den Elektroden oder reaktorbedingte Einflüsse.

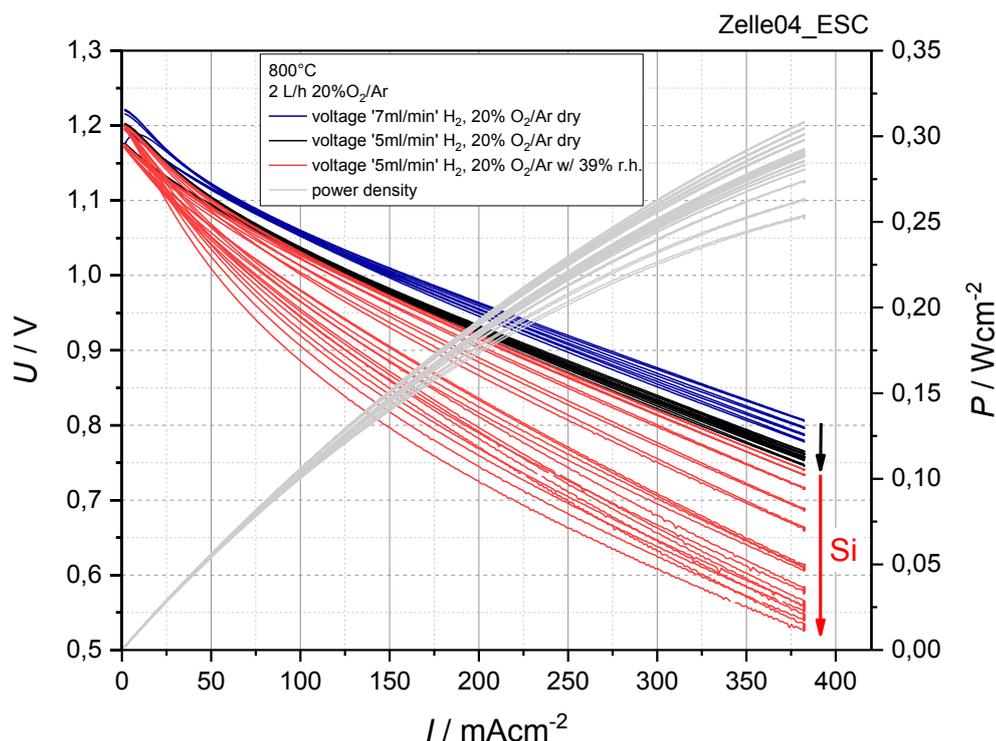


Abb. 5-9 – I/U- und I/P-Kennlinien von Zelle 04 bei Si-Vergiftung

Bei trockener Gasversorgung blieben die I/U-Kennlinien (schwarz) im betrachteten Zeitraum relativ konstant, was ein Indiz für den degradationsfreien Betrieb der Zelle ist und so die Vergleichsbasis zur Si-Vergiftung bildet. Schon bei den ersten Messungen nach Start der Befeuchtung ist der erhöhte Spannungsabfall erkennbar. Analog zur I/U-Charakteristik verhält sich die Impedanz der Probe. Auch hier sind Messungen nach Start der Befeuchtung rot gekennzeichnet (Abb. 5-10) und stellen die Degradation durch Siliziumvergiftung deutlich dar. Mit jeder folgenden Messung nahm der Polarisationswiderstand in feuchter Atmosphäre weiter zu.

Zusätzlich wurden Impedanzspektren (noch mit ungefähr 20 ml/min O₂/Ar) aufgenommen, bei welchen die eingepprägten Spannungs-Sinussignale so eingestellt wurden, dass diese exakt

um die OCV schwingen, d.h. dass der Spannungs-Bias der OCV entspricht. Das Ergebnis sind gemessene Impedanzen mit mehr als doppelt so hohen Niederfrequenzanteilen im Vergleich zu Messungen unterhalb der OCV. Durch das Einprägen von Sinusfrequenzen um die Leerlaufspannung wird die Zelle für eine Halbschwingung im SOFC-Modus und in der darauf folgenden Halbschwingung im SOEC-Modus betrieben. Da trockener Wasserstoff als Brenngas zugeführt wurde, kann im SOEC-Intervall nur der Wasserdampf elektrolysiert werden, der in der vorherigen SOFC-Halbperiode erzeugt wurde. Dies ist bei hohen Frequenzen eventuell möglich, bei niedrigen Frequenzen wird das an der Anode entstandene Wasser aber zunehmend mit dem Gasstrom abtransportiert und steht dadurch für die Elektrolyse nicht mehr zur Verfügung. Dies ist eine mögliche Erklärung für die enorme Steigerung der Impedanzbeiträge bei niedrigen Frequenzen. Die restlichen Messungen wurden bei einem Gleichspannungsanteil von 100 mV unterhalb der OCV durchgeführt. Für alle Messungen wurde ein Amplitudenwert von 50 mV und ein Frequenzband von 1 MHz bis 10 mHz gewählt. Die Induktivität wurde mittels Fit bestimmt und für die Auswertung abgezogen.

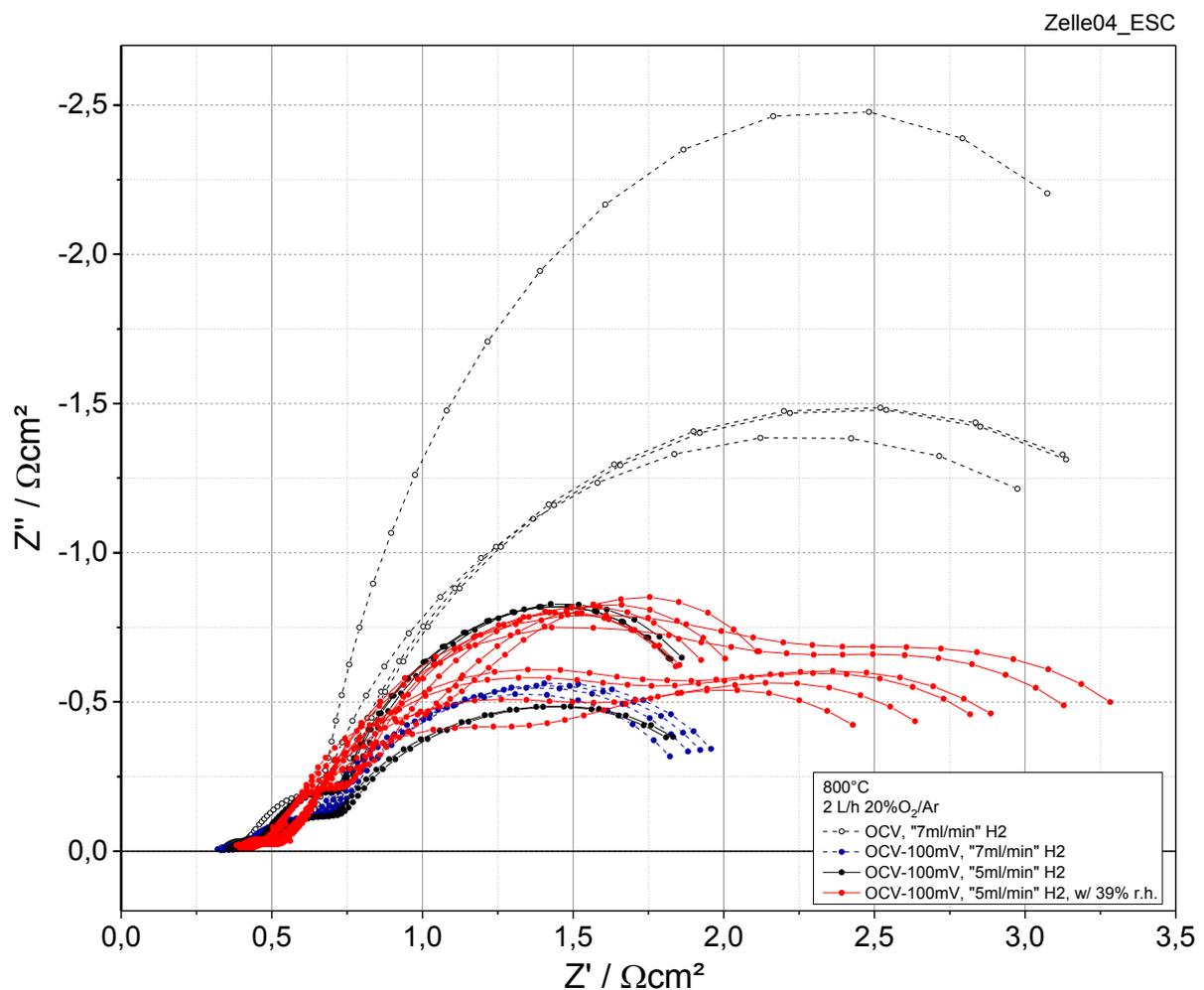


Abb. 5-10 – Impedanzspektren Zelle 04 bei Si-Vergiftung

Im Zuge der Intermodulationsanalyse wurden idente Parameter eingestellt wie bei der Untersuchung am Prüfstand der Chromvergiftung. I/U-Kennlinien, EIS und Intermodulationsanalyse wurden jeweils am selben Tag kurz aufeinanderfolgend durchgeführt. Um den Anstieg der Peakflächen anhand des Intermodulationsproduktes 2. Ordnung in der FFT zu beschreiben, werden diese von Messung „05“ und Messung „45“ (9 Tage nach Zuschalten der rel. Feuchtigkeit von 39%) verglichen, siehe Abb. 5-11 und Abb. 5-12. Die auftretenden Nichtlinearitäten sind wie auch bei der Messung zur Chromvergiftung erkennbar und im Bereich niedriger Frequenzen am stärksten ausgeprägt.

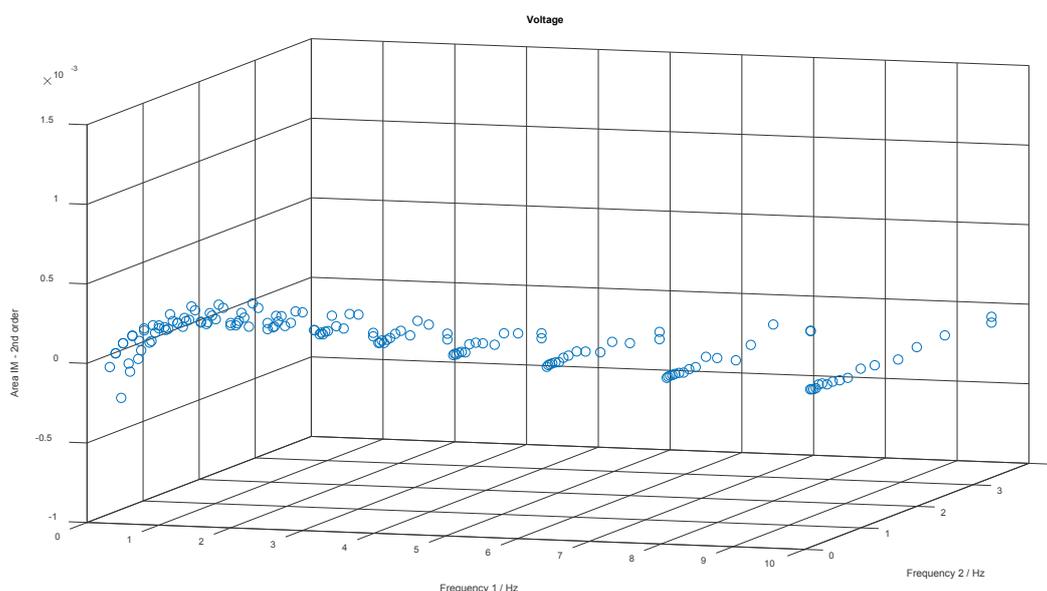


Abb. 5-11 – IMA am zweiten Tag der Inbetriebnahme: Messung (Nr. 05) der Flächensumme der IM-Produkte 2. Ordnung bei trockenem Kathodengas

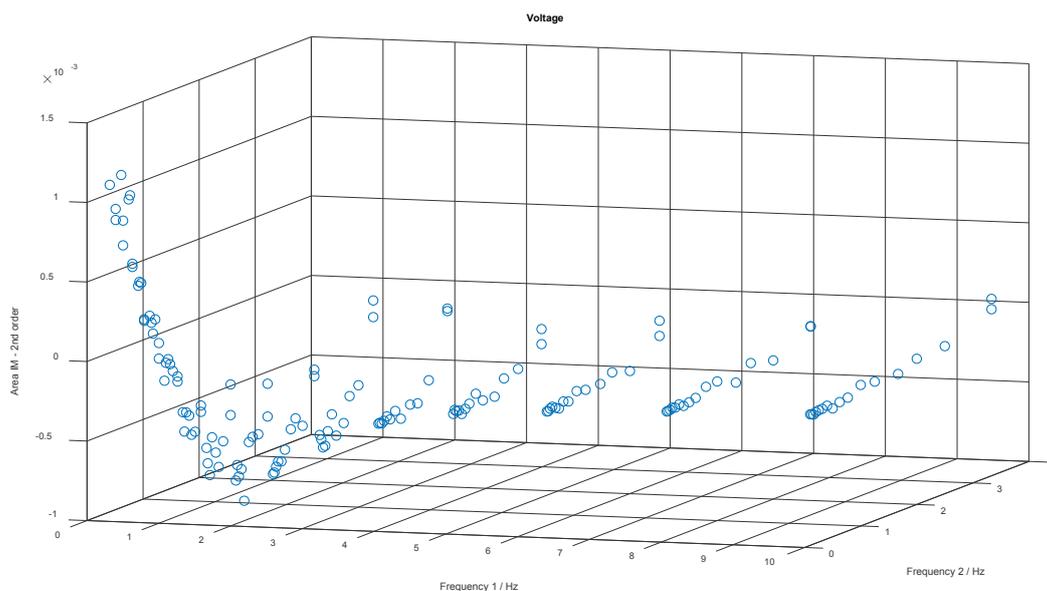


Abb. 5-12 – IMA am 22. Tag nach Inbetriebnahme: Messung (Nr. 45) der Flächensumme der IM-Produkte 2. Ordnung 9 Tage nach Beginn der Befeuchtung des Kathodengases

Zusätzlich sind in Abb. 5-13 die maximalen Peakflächen aller IMA-Messungen gegen ihre jeweiligen Frequenzpaare aufgetragen. Hier zeigt sich ab Messung „45“ eine Abweichung des annähernd linearen Übertragungsverhaltens der I/U-Kennlinie im untersuchten Bereich ($150 \text{ mA} \pm 2 \cdot 0 \text{ mA}$). Das bedeutet, dass nach Beginn der Befeuchtung ungefähr eine Woche lang die Degradation nicht eindeutig erkennbar war. Die ersten Messdaten nach Befeuchtung des Kathodengases beginnen in Abb. 5-13 mit „File 30“. Ab dem Zeitpunkt, ab welchem die Degradation deutlich erkennbar ist („File 45“), zeigen alle IMA-Messungen die Auswirkungen der Silizium-Vergiftung am deutlichsten bei ein und derselben Frequenzkombination, nämlich bei $f_1=0,39820 \text{ Hz}$ und $f_2=0,00956 \text{ Hz}$. Vor diesem Zeitpunkt, d.h. vor bzw. kurz nach der Befeuchtung des Kathodengases, bewegen sich die Frequenzkombinationen maximaler IM-Peakflächen im Bereich von $f_1=0,20-2,50 \text{ Hz}$ und $f_2=0,05-0,50 \text{ Hz}$.

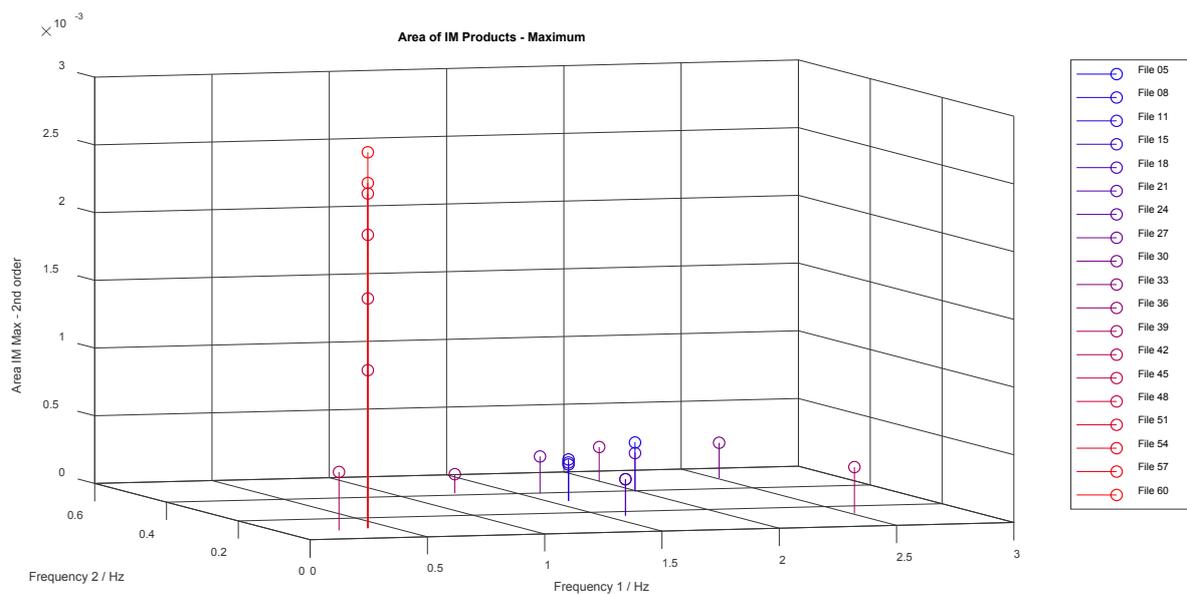


Abb. 5-13 – Vergleich der größten Peakflächen der Intermodulationsprodukte 2. Ordnung aller IMA-Messungen vor und nach Befeuchtung des Kathodengases. Der zeitliche Verlauf der Messreihe beginnt mit blau gefärbten Datenpunkten und endet mit rot gefärbten Datenpunkten.

Es wurde ein Versuch mit verringerten Amplituden durchgeführt um zu überprüfen ob die IMA auch bei Eingangs-Amplitudenwerten beider Signale von 10 mA möglich ist, und somit im Strombereich von 150 ± 20 mA funktioniert. Das Ergebnis ist in Abb. 5-14 dargestellt und zeigt dass bei zu geringem Anregungssignal Nichtlinearitäten im System nicht erkannt werden können (vergleiche mit Abb. 5-12).

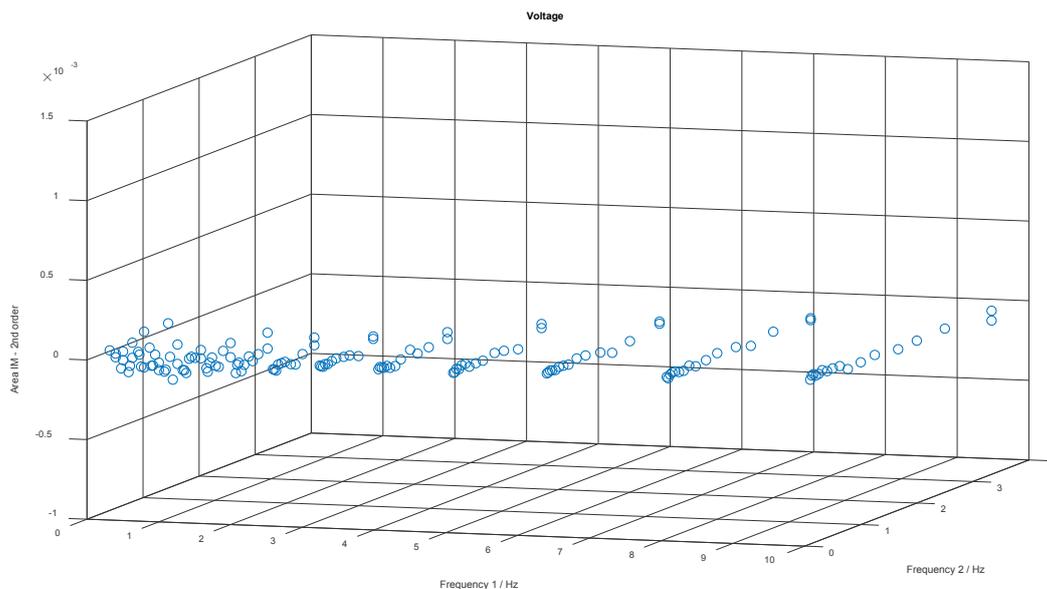


Abb. 5-14 – IMA am 22. Tag der Inbetriebnahme: Messung (Nr. 45-2) der Flächensumme der IM-Produkte 2. Ordnung 9 Tage nach Beginn der Befeuchtung des Kathodengases. Amplitudenwert der beiden Strom-Sinussignale von jeweils 10 mA (statt 50 mA).

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Beginnend mit der Inbetriebnahme der Siebdruckmaschine wurde in dieser Arbeit ein weiterer Bereich des typischen Präparations- und Testzyklus einer SOFC am Lehrstuhl für Physikalische Chemie behandelt. Die Inbetriebnahme bzw. die Justierung der Siebdruckmaschine erwies sich als aufwändiger als erwartet. Besonders die Vakuum-Fixierung der Substrate hat sich als unbrauchbar herausgestellt. Erst mit dem Umbau der Anlage war ein vernünftiger Siebdruck möglich und anwendungsfreundlich durchführbar. Für eine Optimierung des Siebdrucks können nun weitere Erfahrungswerte gesammelt werden (Anpressdruck, Stellwinkel, Vorschubgeschwindigkeit und Art der Rakel, Siebtyp und Siebbeschichtung, etc.). Offensichtlich ist, dass die Qualität des Druckes entscheidend von den Eigenschaften der Siebdruckpaste abhängt. Die experimentelle Durchführung einer Reihe von Siebdrucken unter Variation der oben genannten Parameter wäre hilfreich, wichtiger wäre allerdings die Aneignung von Know-How für die Präparation von Siebdruckpasten.

Die ersten Tests zur Intermodulationsanalyse eröffneten neuartige und interessante Untersuchungsmöglichkeiten von SOFCs, mit dem Ziel schnell und mit geringer Störung den Betriebszustand der Zelle zu diagnostizieren. Mithilfe von Programmen wie z.B. Matlab-Skripten kann die Auswertung von Messreihen relativ schnell und unkompliziert automatisiert werden. Im Zuge der gegenständlichen Experimente wurde ein entsprechendes Skript erstellt und erfolgreich für die Erkennung von Intermodulationsprodukten 2. Ordnung angewendet. Die graphische Darstellung ermöglicht die schnelle Identifizierung von Frequenzpaaren der Eingangs-Sinussignale für die Detektion von suboptimalen oder schädlichen Betriebszuständen. Um einen potentiellen Vorteil der IMA zu nutzen, Signale bei hohen Frequenzen einzuprägen und Intermodulationsprodukte bei geringen Frequenzen zu detektieren, müssen Mess- und Auswerteprogramm noch erweitert werden. Hierbei muss die Differenz der Frequenzpaare auf ein geringes Maß gesenkt werden (wie z.B.: 101 Hz / 100 Hz). Dafür muss allerdings auch die Periodenanzahl angepasst werden um die Frequenzpaardifferenz im FFT-Spektrum auflösen zu können, ohne jedoch bei der Programmierung des Frequenzgenerators die hardwareseitigen Limitierungen wie die maximal speicherbare Anzahl an Samplingdaten von 3640 Punkten zu überschreiten. Weiters sind Untersuchungen im kHz- bzw. MHz-Bereich von Interesse, können aber aufgrund der derzeitig vorhandenen Hardware nur für die THDA durchgeführt werden. Die Umsetzung dieser Herangehensweisen sollte in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Der Prüfstand zur Chrom-Vergiftungsmessung wurde in dieser Masterarbeit hauptsächlich zur Entwicklung des Auswerteprogrammes in Matlab und zur Optimierung des Messprogrammes

für den Potentiostaten/Galvanostaten verwendet. Die starke Degradation an der verbauten Zelle war für die Überprüfung der Messparameter vorteilhaft. Nach Abschalten der Befeuchtung des Kathodengases konnte eine Regeneration beobachtet werden, eine vollständige Rücksetzung auf den Ausgangszustand war jedoch – wie erwartet – nicht möglich. Schließlich wurde die Siliziumvergiftung als ein weiterer Degradationsmechanismus untersucht. Der benötigte Messaufbau funktionierte zu einem großen Teil problemlos, es mussten allerdings brenngasseitig Undichtigkeiten in zwei Leitungsanschlüssen behoben werden. Die größte Schwierigkeit stellte jedoch die Leckage im Bereich der Golddichtung zwischen Zelle und Stützrohr des Probostaten dar. Nach mehreren Fehlversuchen konnte die Ursache identifiziert und behoben werden. Nicht plane Flächen und Rillen durch einen unsauberen Schnitt am Stützrohr verursachten den Durchtritt von Wasserstoff zum Sauerstoff, wo sich folglich Wasser bildete und in der luftseitigen Ableitung auskondensierte. Es ist zu empfehlen, das obere Ende alle neu zugekauften Rohre mit der Diamantkreissäge abzuschneiden, ohne diese dabei zu stark zu kürzen. Zelle 04 wurde mit einem bearbeiteten Rohr verbaut und wies auch nach mehreren Wochen keine Undichtigkeiten auf, im Gegensatz zu den davor getesteten Zellen, welche bereits nach einem Tag Undichtigkeit zeigten. Zu überlegen ist, ob der Aufbau bzw. der Zelleinbau noch weiter optimiert werden kann. Ein wichtiger Punkt wäre beispielsweise die Verbesserung der Kontaktierung zu den Elektroden, wobei die Verwendung einer Platinpaste eine Verringerung der Kontaktwiderstände bringen könnte. Die Frequenzkombination $f_1=0,39820$ Hz $f_2=0,00956$ Hz zeigte für die Si-Vergiftung die höchsten Peak-Flächenwerte bei IM-Produkten 2. Ordnung und sind für diese Art der Degradation und Zelle möglicherweise charakteristische Messparameter bei zukünftigen Untersuchungen. Unabhängig davon fallen die Peaks bei niedrigeren Frequenzen immer höher aus. Daher kann in der praktischen Anwendung eine einzelne Messung im Bereich $f_1=0-0,5$ Hz $f_2=0-0,2$ Hz durchgeführt werden und damit in einem Zeitraum von einer bis drei Sekunden abgeschlossen sein. Wird das Auswerteprogramm auf eine einzelne Messung angepasst und im Messprogramm implementiert, kann ein Vergleichswert, wie z.B. die Peakfläche, ebenfalls innerhalb einer Sekunde errechnet werden. Wichtig ist anzumerken, dass eine eindeutige Erkennung der Degradation bzw. der Nichtlinearität erst eine Woche nach Beginn der Befeuchtung des Kathodengases möglich war. Unklar ist, ob dies auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der volatilen Si-Spezies zurückzuführen ist, und ob nicht schnellere und reversible Degradationsprozesse eher vom Prinzip der IMA profitieren würden. Jedenfalls erscheint der beobachtete Zeitraum für eine echtzeitnahe Diagnose zu lange. Ob die Verwendung der IMA sinnvoll ist, wenn ein relativ weites Band beim Strom abgefahren muss, ist fraglich und hängt vom konkreten Einsatzbereich ab. Bei einer *in-operando* IM-Analyse können keine so hohen Amplituden wie in dieser Arbeit eingepreßt werden, um den

Betrieb der Zelle nicht zu sehr zu stören. Für Anwendungen, die eine zwischenzeitliche Unterbrechung des Betriebs zur Durchführung eines Diagnoselaufs erlauben, wäre die IMA hingegen verwendbar. Bei den Untersuchungen der Chrom- und Siliziumvergiftung konnten nach einer deutlichen Verringerung der Amplituden im Eingangs-Sinussignales keine Intermodulationsprodukte mehr erkannt werden. Schlussendlich ist die Methode rascher als jene der Messung der I/U-Kennlinie oder EIS, aber die Detektion von Nichtlinearitäten ist stark vom Kennlinienbereich abhängig und somit sehr systemspezifisch. Der Vollzellen-Prüfstand befindet sich weiterhin in Betrieb, um die Langzeitauswirkungen der Si-Vergiftung auf die Zelle zu untersuchen. Anschließend könnte auch hier die Reversibilität der Vergiftung durch Abschalten der Befeuchtung untersucht werden. Am Ende werden Post-Test-Analysen durchgeführt um den Einfluss der Si-Vergiftung auf die Zusammensetzung und Mikrostruktur der Lufterlektrode näher zu betrachten.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] KURZWEIL, Peter: *Brennstoffzellentechnik : Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. 2. Aufl. Wiesbaden : Springer, 2013
- [2] LARMINIE, James ; DICKS, Andrew: *Fuel Cell Systems Explained*. 2. Aufl. Chichester : Wiley, 2003
- [3] MITZEL, Jens: *Gasdiffusionselektroden für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen mittels elektrochemischer Abscheidungsverfahren*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften. Dissertation. 2012
- [4] BUCHER, Edith: *Ionenleitende Keramiken*. Vorlesung 2018/19 (480.062). Montanuniversität Leoben
- [5] KIENBERGER, Thomas: *Thermische Energietechnik : Vorlesung 540.011*. Leoben, 27.09.2017
- [6] O'HAYRE, Ryan P. ; CHA, Suk-Won ; COLELLA, Whitney G. ; PRINZ, F. B.: *Fuel cell fundamentals*. Third edition. Hoboken New Jersey : John Wiley & Sons Inc, 2016
- [7] ZHOUS, X. D. ; SINGHAL, Subhash C.: *FUEL CELLS - SOLID OXIDE FUEL CELLS : Overview*. Principle of Solid Oxide Fuel Cells. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009), S. 1–16
- [8] GALLOWAY, K. V. ; SAMMES, N. M.: *FUEL CELLS - SOLID OXIDE FUEL CELLS : Anodes*. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009), S. 17–24
- [9] SINGHAL, Subhash C. ; KENDALL, Kevin: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals, Design and Applications*. Oxford : Elsevier, 2003
- [10] JÜLICH FORSCHUNGSZENTRUM: *Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren : Pulvertechnologie*. URL <https://www.fz-juelich.de/iek/iek-1/DE/Leistungen/HerstellungsverfahrenGeraete/Pulvertechnologie.html>. – Aktualisierungsdatum: 2019-06-19
- [11] STOLZ, Stefan: *Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten*. Freiburg im Breisgau, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Fakultät für Angewandte Wissenschaften. Dissertation. 2002
- [12] *Processing of Materials : Ceramic Thick Film Processing*. Lecture MC7 - Screen Printing Process. St. Andrews, 2015

- [13] SCHULZ, Claus: *Siebdruck*. Telefonat. 2017-07-20. Egger Andreas (Adressat)
- [14] KOENEN GMBH: *Siebdrucktechnik*. URL
<https://www.koenen.de/d/siebdruck/produkte/index.html>
- [15] SCHAFBAUER, Wolfgang: *Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen*. Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2009. Jülich : Forschungszentrum Jülich, 2010 (Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt 66)
- [16] HUANG, Qiu-An ; HUI, Rob ; WANG, Bingwen ; ZHANG, Jiujun: *A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis*. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 28, S. 8144–8164
- [17] MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy*. In: *Annals of Biomedical Engineering* (1992), Nr. 20
- [18] NOVOCONTROL TECHNOLOGIES: *Impedance Measurement*. URL
https://www.novocontrol.de/php/intro_imp_spectr.php. – Aktualisierungsdatum: 2019-08-14
- [19] EICHBERGER, Bernd: *Verfahren zum Überwachen des Betriebszustandes von Brennstoffzellen*. AVL List GmbH, Österreich. 23.02.2017. Veröffentlichungsnr. WO 2017/029355 A1
- [20] JEONG, Kwi Seong: *Apparatus for diagnosing fault of fuel cell stack*. Hyundai Motor Company. Anmeldenr. 14/102,663, Korea. 23.08.2016. Veröffentlichungsnr. US 9,425,472 B2
- [21] BOSCH, R. ; HUBRECHT, J. ; BOGAERTS, W. ; SYRETT, B.: *Electrochemical Frequency Modulation : A New Electrochemical Technique For Online Corrosion Monitoring*. In: *Corrosion* (2001), Nr. 57, S. 60–70
- [22] WEBER, A.: *FUEL CELLS - SOLID OXIDE FUEL CELLS : Life-Limiting Considerations*. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009), S. 120–134
- [23] FERGUS, J.: *Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), Nr. 16, S. 3664–3671
- [24] BUCHER, Edith: *Defect chemistry and oxygen exchange kinetics of mixed conducting perovskites for solid oxide fuel cell cathodes : Habilitationsschrift*. Leoben,

Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Physikalische Chemie. Habilitationsschrift.
2013

- [25] OPILA, Elizabeth J. ; JACOBSON, Nathan S. ; MYERS, Dwight L. ; COPLAND, Evan H.: *Predicting oxide stability in high-temperature water vapor*. In: *JOM* 58 (2006), 58 // 1, S. 22
- [26] HUANG, Kevin ; GOODENOUGH, John Bannister: *Solid oxide fuel cell technology : Principles, performance and operations*. Boca Raton, Fa., Oxford : CRC Press; WP, Woodhead Publ, 2009 (Woodhead Publishing in energy 11)
- [27] OPILA, Elizabeth J. ; MYERS, Dwight L. ; JACOBSON, Nathan S. ; NIELSEN, Ida M. B. ; JOHNSON, Dereck F. ; OLMINSKY, Jami K. ; ALLENDORF, Mark D.: *Theoretical and Experimental Investigation of the Thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (g)*. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), Nr. 10, S. 1971–1980
- [28] BUCHER, Edith: *Surface-related effects limiting the performance of solid oxide fuel cell cathodes*. In: *BMH: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* (2011), Nr. 156, S. 423–428
- [29] BUCHER, Edith ; YANG, Min ; SITTE, Werner: *In Situ Investigations of the Chromium-Induced Degradation of the Oxygen Surface Exchange Kinetics of IT-SOFC Cathode Materials $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$* . In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), Nr. 5, B592-B596
- [30] BUCHER, Edith ; GSPAN, Christian ; HOFER, Ferdinand ; SITTE, Werner: *Post-test analysis of silicon poisoning and phase decomposition in the SOFC cathode material $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ by transmission electron microscopy*. In: *Solid State Ionics* 230 (2013), S. 7–11
- [31] OPILA, Elizabeth J. ; JACOBSON, Nathan S. ; MYERS, Dwight L. ; COPLAND, Evan H.: *Predicting oxide stability in high-temperature water vapor*. In: *JOM* 58 (2006), Nr. 1, S. 22–28
- [32] JACOBSON, Nathan S. ; OPILA, Elizabeth J. ; MYERS, Dwight L. ; COPLAND, Evan H.: *Thermodynamics of gas phase species in the Si–O–H system*. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 37 (2005), Nr. 10, S. 1130–1137
- [33] BUCHER, Edith ; SITTE, Werner ; KLAUSER, Frederik ; BERTEL, Erminald: *Impact of humid atmospheres on oxygen exchange properties, surface-near elemental composition, and surface morphology of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$* . In: *Solid State Ionics* 208 (2012), S. 43–51
- [34] LIN, Hung-Wen ; CHANG, Chang-Pin ; HWU, Wen-Hwa ; GER, Ming-Der: *The rheological behaviors of screen-printing pastes*. In: *Journal of Materials Processing Technology* 197 (2008), S. 284–291

- [35] NOVOCONTROL TECHNOLOGIES: *Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System : USER's Manual*. 3.3. Aufl., 2012
- [36] FOUQUET, D. ; MÜLLER, A. C. ; WEBER, A. ; IVERS-TIFFÉE E.: *Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermets*. In: *Ionics* (2003), Nr. 8, S. 103–108
- [37] MALZBENDER, J. ; WESSEL, E. ; STEINBRECH, R.: *Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells*. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), 29-30, S. 2201–2203
- [38] NORECS: *NorECs Probostat*. URL <http://www.norecs.com/index.php?page=ProboStat>. – Aktualisierungsdatum: 2019-08-22
- [39] SEABAUGH, Matt: *NextCell Versus NextCell-HP: Comparing Performance Data*. URL <https://fuelcellmaterials.com/nextcell-versus-nextcell-hp-comparing-performance-data/#prettyPhoto>
- [40] YEO, T. L. ; SUN, T. ; GRATTAN, K.T.V.: *Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement*. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 144 (2008), Nr. 2, S. 280–295
- [41] DAVID R. LIDE (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics* : CRC Press

8 ANHANG

Haupt-Skript zum Einlesen und Vorverarbeiten der Messdateien, sowie für die Durchführung einer FFT und die Erkennung von IM-Peaks vom Antwortsignal wie auch vom Eingangssignal – „Auswertung_IMA.m“:

```
%% Clear variables
clear

%% Get result file
filename = 'C:\Users\*****.dat';
n = strfind(filename, "\"); n = (n(end)); d = filename(1:n);
n = filename(n-5:n); n = extractBetween(filename, n, ".dat"); n =
n{1,1};
% d...directory
% n...filename
%% Read data file, string format
% Open file for reading ('r')
fileID = fopen(filename, 'r');
% Define delimiter of input file
delimiter = ' ';
% Define no. of columns read and digit format
h_formatSpec = '%s%s%s%s%s%s%s%s';
formatSpec = '%.2s%.2s%.2s%.2s%.2s%.2s%.2s%.2s';
% Create array of string data read - For more information, see
the TEXTSCAN documentation.
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter',
delimiter, 'MultipleDelimsAsOne', true, 'ReturnOnError',
false);
%% Identify type of analysis
% Check if mode is galvanostatic, potentiostatic or direct
voltage
% Check if input signal is generated from two sine signals
(for IMA)
[mode, IMA] = func_identifyTypeAnalysis(dataArray);
%% Get no of all rows, no of datarows per file, maximum no of
datarows per file, no of files
[totalrows, datarows, maxrows, files, f_Fmax] =
func_getRowAndFileInfo(dataArray, IMA);
```

```
% Get header info and data for every file, create matrix for
header, time, voltage and current

% Set variables
ii = 1; file = 0; dd = 0;

% Preallocate matrices
header = NaN(files,7); time = NaN(maxrows,files); voltage =
NaN(maxrows,files); current = NaN(maxrows,files);

[freq1, ampl1, freq2, ampl2, bias, freqsamp, np] =
func_getHeaderInfo(mode,dataArray,IMA,1);

uffts = NaN(10*f_Fmax*np/2+1,files); iffts =
NaN(10*f_Fmax*np/2+1,files); fs = NaN(10*f_Fmax*np/2+1,files);
usumhar = NaN(1,files); isumhar = NaN(1,files);

% Check all rows of the full file
while ii <= totalrows
    % Check if row is a header ("m": first letter of "mode")
    if dataArray{1,1}{ii,1}(1) == 'm'
        file = file+1
        % Get header info and create matrix of all headers
        [freq1, ampl1, freq2, ampl2, bias, freqsamp, np] =
func_getHeaderInfo(mode,dataArray,IMA,ii);
        header(file,:) =
[freq1,ampl1,freq2,ampl2,bias,freqsamp,np];
        ii = ii+2;
        dd = 0;
        %Set extraction if wanted
        extraction = [];
    else
        dd = dd+1;
        % Get time, voltage and current and create matrix
        % Residual cells are left with NaNs
        [t, u, i] =
func_getData(dataArray,ii,datarows,file,extraction);
        if isempty(extraction) == true
            time(1:datarows(file),file) = [t];
            voltage(1:datarows(file),file) = [u];
            current(1:datarows(file),file) = [i];
        else
```

```
    time(1:length(extraction),file) = [t];
    voltage(1:length(extraction),file) = [u];
    current(1:length(extraction),file) = [i];
end
ii = ii + datarows(file);
% FFT of current file and create matrix
% Residual cells are left with NaNs
[f,ufft] = func_runFFT(u,freq1,freq2,np,extraction);
[f,ifft] = func_runFFT(i,freq1,freq2,np,extraction);
l_fft(file) = length(ufft);
uffts(1:l_fft(file),file) = ufft;
iffts(1:l_fft(file),file) = ifft;
fs(1:length(f),file) = f;
% Set no of freq1-harmonics to be analyzed
nhar1 = 1;
if IMA == true
    f_F = round(freq1/freq2);
    if f_F > 2
        [usumAhar,uA_har,loc_h] =
func_sumHAR(ufft,nhar1,f_F,np,IMA);
        [isumAhar,iA_har,loc_h] =
func_sumHAR(ifft,nhar1,f_F,np,IMA);
        usumhar(file) = sum(usumAhar);
        isumhar(file) = sum(isumAhar);
    end
else
    f_F = NaN;
    [usumAhar,uA_har,loc_h] =
func_sumHAR(ufft,nhar1,f_F,np,IMA);
    [isumAhar,iA_har,loc_h] =
func_sumHAR(ifft,nhar1,f_F,np,IMA);
    usumhar(file) = sum(usumAhar);
    isumhar(file) = sum(isumAhar);
    %u_har(:,file-1+nhar1) = uA_har;
    %i_har(:,file-1+nhar1) = iA_har;
end
```

```
    end
end
ii = ii-1
%% Save area of harmonics as .txt according to their input
frequencies freq1 and freq2
Output = [header(1:file,1), header(1:file,3),usumhar'];
fid = fopen(sprintf('%s%s_Result.txt',d,n),'wt');
for ll = 1:size(Output,1)
    fprintf(fid,'%g\t',Output(ll,:));
    fprintf(fid,'\n');
end
fclose(fid);
%% Visualize summed up harmonics in a 3D-Scatter Plot
according to their input frequencies freq1 and freq2
if IMA == true
    figure('Name',"Area IM 2nd order - Voltage");
    scatter3(header(1:file,1),header(1:file,3),usumhar);
    title("Voltage"); xlabel("Frequency 1 / Hz");
ylabel("Frequency 2 / Hz"); zlabel("Area IM - 2nd order");
    figure('Name',"Area IM 2nd order - Current");
    scatter3(header(1:file,1),header(1:file,3),isumhar);
    title("Current"); xlabel("Frequency 1 / Hz");
ylabel("Frequency 2 / Hz"); zlabel("Area IM - 2nd order");
else
    figure('Name',"Area IM 2nd order - Voltage");
    plot(header(1:file,1),usumhar,'x');
    figure('Name',"Area IM 2nd order - Current");
    plot(header(1:file,1),isumhar,'x');
end
%% Set numeric format to long
format long
%% Stem plot FFT of file #X

X = 129;
yy = rmissing(uffts(:,X));
xx = (0:header(X,3)/np:(length(yy)-1)*header(X,3)/np);
```

```
figure
stem(xx,yy)
title(sprintf('Voltage FFT of file #%d: f1=%f,
f2=%f',X,header(X,1),header(X,3))); xlabel("Frequency / Hz");
ylabel("Amplitude / V");
%% Clear unnecessary variables
clear delimiter formatSpec h_formatSpec
clear hh dd
display(sprintf('Computed - %s', n))
```

Funktion zur Erkennung des Messverfahrens und ob zwei Sinussignale (welches einer IMA entspricht) angelegt wurden oder nicht – „func_identifyTypeAnalysis.m“:

```
function [mode,IMA] = func_identifyTypeAnalysis(data)
% Identifies if it's a GAL, POT or DRV measurement
mode = extractAfter(data{1,1}{1,1}, "mode=");
switch mode
    case "G"
        mode = "galvanostatic";
    case "P"
        mode = "potentiostatic";
    case "D"
        mode = "direct voltage";
    otherwise
        mode = "Unknown";
end
% Identifies if the input signal is a simple sine or a double
sine (IMA)
IMA = data{1,6}{1,1};
if IMA(1) == '#'
    % column 6 is number of periods, no info about frequency 2
--> one sine
    IMA = false;
else
    % parameters of sine 2 where given
    % so result file hast 8 instead of 6 columns -> IMA
analysis
```

```
    IMA = true;
end
end
```

Funktion zur Erkennung relevanter Metadaten wie Reihen-, Spaltenanzahl und maximale Anzahl an Zeilen. Zusätzlich wird der maximale Faktor zwischen f_1 und f_2 ermittelt, sowie die Menge an Messdateien – „func_getRowAndFileInfo.m“:

```
function [totalrows, datarowsArray, maxrows, file, f_Fmax] =
func_getRowAndFileInfo(data, IMA)

%% Get no of all rows, no of datarows per file, maximum no of
datarows per file, no of files
totalrows = length(data{1,1});
maxrows = 0;
f_Fmax = 0; % if IMA is false: f_Fmax stays 0
datarows = 0;
ii = 1;
file = 0;
while ii <= totalrows
    if data{1,1}{ii,1}(1) == 'm'
        % compare datarows of previous file with current max
of datarows
        if datarows > maxrows
            maxrows = datarows;
        end
        % gets highest factor between frequency 1 and
frequency 2
        if IMA == true
            freq1 =
str2double(extractBetween(data{1,2}{ii,1}, "freq1=", "Hz"));
            freq2 =
str2double(extractBetween(data{1,4}{ii,1}, "freq2=", "Hz"));
            f_F = freq1/freq2;
            if f_F > f_Fmax
                f_Fmax = round(f_F);
            end
        end
        file = file+1;
    end
end
```

```
    % get no of datarows of previous file
    datarowsArray(file) = datarows;
    ii = ii+2;
    datarows = 0;
else
    datarows = datarows+1;
    ii = ii+1;
end
end
% compare datarows of last file
if datarows > maxrows
    maxrows = datarows;
end
% get no of datarows of last file
datarowsArray(file+1) = datarows;
datarowsArray=datarowsArray(2:file+1);
end
```

Funktion zum Auslesen der eingestellten Parameter der jeweiligen Messdatei. Durch die gesammelte Aufzeichnung mehrerer Messungen in einem File, müssen nachträglich die Header ausgelesen werden – „func_getHeaderInfo.m“:

```
function [freq1, ampl1, freq2, ampl2, bias, freqsamp, np] =
func_getHeaderInfo(mode,data,IMA,ii)
%% Get header information of given file:
% Get freq1 and ampl1 according to mode
freq1 =
str2double(extractBetween(data{1,2}{ii,1},"freq1=","Hz"));
switch mode
    case "galvanostatic"
        ampl1 =
str2double(extractBetween(data{1,3}{ii,1},"ampl1=","A"));
    case "potentiostatic" | "direct voltage"
        ampl1 =
str2double(extractBetween(data{1,3}{ii,1},"ampl1=","V"));
    otherwise
```

```
        ampl1 = NaN;
end
% Get freq2 and ampl2 if IMA was activated
% Get bias and freq2 according to mode, sampling freq and no
of periods
if IMA == true
    switch mode
        case "galvanostatic"
            bias =
str2double(extractBetween(data{1,6}{ii,1}, "bias=", "A"));
            ampl2 =
str2double(extractBetween(data{1,5}{ii,1}, "ampl2=", "A"));
        case "potentiostatic" | "direct voltage"
            bias =
str2double(extractBetween(data{1,6}{ii,1}, "bias=", "V"));
            ampl2 =
str2double(extractBetween(data{1,5}{ii,1}, "ampl2=", "V"));
        otherwise
            bias = NaN;
            ampl2 = NaN;
    end

    freqsamp =
str2double(extractBetween(data{1,7}{ii,1}, "sampling_freq=", "Hz
"));
    freq2 =
str2double(extractBetween(data{1,4}{ii,1}, "freq2=", "Hz"));
    np = str2double(extractAfter(data{1,8}{ii,1}, "periods="));
else
    switch mode
        case "galvanostatic"
            bias =
str2double(extractBetween(data{1,4}{ii,1}, "bias=", "A"));
        case "potentiostatic" | "direct voltage"
            bias =
str2double(extractBetween(data{1,4}{ii,1}, "bias=", "V"));
        otherwise
            bias = NaN;
    end
end
```

```
    freq2 = NaN; ampl2 = NaN;
    freqsamp =
str2double(extractBetween(data{1,5}{ii,1}, "sampling_freq=", "Hz
"));
    np = str2double(extractAfter(data{1,6}{ii,1}, "periods="));
end
end
```

Funktion um Messdaten der jeweiligen Messungen auszulesen – „func_getData.m“:

```
function [time, voltage, current] =
func_getData(data, ii, datarows, file, extraction)
%% Get data
% Get time, voltage and current
time = str2double(data{1,1}(ii:ii+datarows(file)-1));
voltage = str2double(data{1,2}(ii:ii+datarows(file)-1));
current = str2double(data{1,3}(ii:ii+datarows(file)-1));
if isempty(extraction) == true
    %display("Nothing extracted");
else
    time = time(extraction);
    voltage = voltage(extraction);
    current = current(extraction);
end
```

Funktion zur Durchführung einer FFT. Abszisse wird an die Eingangsfrequenz angepasst – „func_runFFT.m“:

```
function [f, fft1] =
func_runFFT(signal, freq1, freq2, periods, extr)
%% Runs FFT of given signal
% Check if extracted periods of the signal are used
if length(extr) > 0
    L = length(extr);
else
    L = length(signal);
end
```

```

dft = fft(signal); %DFT: Transformation von
diskretes endliches Zeitsignal auf diskretes periodisches
Frequenzsignal (Bildbereich)
fft2 = abs(dft/L); %double-sided spectrum
fft1 = fft2(1:floor(L/2)+1); %compute double-sided
spectrum to one-sided spectrum
fft1(2:end-1) = 2*fft1(2:end-1);
% Creates frequency x-axis according to input frequency and no
of periods
f=min(freq1,freq2)/periods*(0:floor(L/2));
end

```

Funktion welche aufgrund des angelegten Frequenzpaares die IM-Peakflächen einer gewünschten Ordnung ausliest. Die ausgelesenen Flächen ergeben sich aus den Trapezflächen (trapz) der Peaks minus den Trapezflächen der Spektrumsflanke auf welcher die Peaks „aufliegen“. – „func_sumHAR.m“:

```

function [sumhar,A_har,loc_h] =
func_sumHAR(fft_har,nhar1_set,f_F,periods,IMA)
%% Get summed up area of IM left and right of the peak of
freq1 and its harmonics if nhar1_set > 1
% Get location (index) of Freq1 and its harmonics,
% then get IM left and right placed away as many indices as no
of periods
l_fft = length(fft_har);
nhar1 = floor(l_fft/periods); % possible no of harmonics to be
    if (nhar1_set <= nhar1) && (nhar1_set > 0)
        nhar = nhar1_set;
        if IMA == true
            for nn = 1:nhar
                for jj = 1:2 %IM left of Freq1 (jj=1), IM
right of Freq1 (jj=2)
                    loc_h(nn,jj) = round(1+periods*f_F*nn+((-
1)^jj)*periods);
                    A_har(nn,jj) = trapz(fft_har(loc_h(nn,jj)-
1:loc_h(nn,jj)+1)) - (trapz([loc_h(nn,jj)-1, loc_h(nn,jj)+1],
[fft_har(loc_h(nn,jj)-1), fft_har(loc_h(nn,jj)+1)]));
                end
            end
        end
    end
end

```

```
        nhar2 = nhar1*f_F;
        nhar = nhar2;
    else
        for nn = 1:nhar
            loc_h(nn) = round( periods+1+periods*nn);
            A_har(nn) = trapz(fft_har(loc_h(nn)-
1:loc_h(nn)+1)) - (trapz([loc_h(nn)-1, loc_h(nn)+1],
[fft_har(loc_h(nn)-1), fft_har(loc_h(nn)+1)]));
            end
            nhar = nhar1;
        end
        sumhar = sum(A_har);
    else
        error("Number of harmonics has to be set lower");
    end
end
```

Tabelle 6 – Messablauf der Zelle 04 am Prüfstand zur Untersuchung von Siliziumvergiftung

file	type	date	day	inductivity	I _{max}
--	--	--	--	H	mA
01- 2_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_SOFC_300MA	IU	10.09.2019	1	--	300
02_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV	EIS	10.09.2019	1	2,880E-7	--
02- 2_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV-100mV	EIS	10.09.2019	1	2,880E-7	--
03_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_SOFC_300MA	IU	11.09.2019	2	--	300
04_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV	EIS	11.09.2019	2	2,881E-7	--
04- 2_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV-100mV	EIS	11.09.2019	2	2,880E-7	--
05_Zelle04_ESC_800C_H2_2002_IMA	IMA	11.09.2019	2	--	--
06_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV	EIS	13.09.2019	4	2,880E-7	--
06- 2_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV-100mV	EIS	13.09.2019	4	2,881E-7	--
07_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_SOFC_300MA	IU	13.09.2019	4	--	300
08_Zelle04_ESC_800C_H2_2002_IMA	IMA	13.09.2019	4	--	--
09_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_SOFC_300MA	IU	16.09.2019	7	--	300
10_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV	EIS	16.09.2019	7	2,883E-7	--
10- 2_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV-100mV	EIS	16.09.2019	7	2,881E-7	--
11_Zelle04_ESC_800C_H2_2002_IMA	IMA	16.09.2019	7	--	--
12_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_SOFC_300MA	IU	16.09.2019	7	--	300
13_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_SOFC_300MA	IU	17.09.2019	8	--	300
14_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_OCV-100mV	EIS	17.09.2019	8	2,890E-7	--
15_Zelle04_ESC_800C_H2_2002_IMA	IMA	17.09.2019	8	--	--
16_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002_SOFC_300MA	IU	18.09.2019	9	--	300

17_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_OCV-100mV	EIS	18.09.2019	9	2,888E-7	--
18_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _IMA	IMA	18.09.2019	9	--	--
19_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_SOFC_300MA	IU	19.09.2019	10	--	300
20_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_OCV-100mV	EIS	19.09.2019	10	2,890E-7	--
21_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _IMA	IMA	19.09.2019	10	--	--
22_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_SOFC_300MA	IU	20.09.2019	11	--	300
23_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_OCV-100mV	EIS	20.09.2019	11	2,889E-7	--
24_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _IMA	IMA	20.09.2019	11	--	--
25_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_SOFC_300MA	IU	23.09.2019	14	--	300
26_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_OCV-100mV	EIS	23.09.2019	14	2,889E-7	--
27_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _IMA	EIS	23.09.2019	14	--	--
Start der Befeuchtung des Kathodengases: 39% r.h.					
28_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_SOFC_300MA	IU	23.09.2019	14	--	300
29_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	23.09.2019	14	2,891E-7	--
30_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	EIS	23.09.2019	14	--	--
31_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_SOFC_300MA	IU	24.09.2019	15	--	300
32_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	24.09.2019	15	2,890E-7	--
33_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	24.09.2019	15	--	--
34_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	25.09.2019	16	--	300
35_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	25.09.2019	16	2,903E-7	--
36_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	25.09.2019	16	--	--
37_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	26.09.2019	17	--	300
38_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	26.09.2019	17	2,899E-7	--
39_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	26.09.2019	17	--	--
40_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	27.09.2019	18	--	300

Anhang

41_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	27.09.2019	18	2,903E-7	--
42_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	27.09.2019	18	--	--
43_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	01.10.2019	22	--	300
43- 2_ZELLE04_ESC_800C_H2_2002 _39RH_SOFC_300MA	IU	01.10.2019	22	--	300
44_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	01.10.2019	22	2,906E-7	--
45_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	01.10.2019	22	--	--
46_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	04.10.2019	25	--	300
47_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	04.10.2019	25	2,906E-7	--
48_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	04.10.2019	25	--	--
49_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	08.10.2019	29	--	300
50_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mV	EIS	08.10.2019	29	2,907E-7	--
51_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	08.10.2019	29	--	--
52_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	11.10.2019	32	--	300
53_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mA	EIS	11.10.2019	32	2,908E-7	--
54_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	11.10.2019	32	--	--
55_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	15.10.2019	36	--	300
56_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mA	EIS	15.10.2019	36	2,905E-7	--
54_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	15.10.2019	36	--	--
58_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39RH_SOFC_300MA	IU	22.10.2019	43	--	300
59_ZELLE04_ESC_800C_H2_200 2_39rH_OCV-100mA	EIS	22.10.2019	43	2,904E-7	--
60_Zelle04_ESC_800C_H2_2002 _39rH_IMA	IMA	22.10.2019	43	--	--

Tabelle 7 – Sättigungsdampfdrucktafel Wasser [41]

VAPOR PRESSURE OF WATER FROM 0 TO 370° C

This table gives the vapor pressure of water at intervals of 1° C from the melting point to the critical point.

REFERENCE

Haar, L., Gallagher, J.S., and Kell, G.S., *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1984.

$t/^\circ\text{C}$	P/kPa	$t/^\circ\text{C}$	P/kPa	$t/^\circ\text{C}$	P/kPa	$t/^\circ\text{C}$	P/kPa
0	0.61129	53	14.303	106	125.03	159	602.11
1	0.65716	54	15.012	107	129.39	160	617.66
2	0.70605	55	15.752	108	133.88	161	633.53
3	0.75813	56	16.522	109	138.50	162	649.73
4	0.81359	57	17.324	110	143.24	163	666.25
5	0.87260	58	18.159	111	148.12	164	683.10
6	0.93537	59	19.028	112	153.13	165	700.29
7	1.0021	60	19.932	113	158.29	166	717.83
8	1.0730	61	20.873	114	163.58	167	735.70
9	1.1482	62	21.851	115	169.02	168	753.94
10	1.2281	63	22.868	116	174.61	169	772.52
11	1.3129	64	23.925	117	180.34	170	791.47
12	1.4027	65	25.022	118	186.23	171	810.78
13	1.4979	66	26.163	119	192.28	172	830.47
14	1.5988	67	27.347	120	198.48	173	850.53
15	1.7056	68	28.576	121	204.85	174	870.98
16	1.8185	69	29.852	122	211.38	175	891.80
17	1.9380	70	31.176	123	218.09	176	913.03
18	2.0644	71	32.549	124	224.96	177	934.64
19	2.1978	72	33.972	125	232.01	178	956.66
20	2.3388	73	35.448	126	239.24	179	979.09
21	2.4877	74	36.978	127	246.66	180	1001.9
22	2.6447	75	38.563	128	254.25	181	1025.2
23	2.8104	76	40.205	129	262.04	182	1048.9
24	2.9850	77	41.905	130	270.02	183	1073.0
25	3.1690	78	43.665	131	278.20	184	1097.5
26	3.3629	79	45.487	132	286.57	185	1122.5
27	3.5670	80	47.373	133	295.15	186	1147.9
28	3.7818	81	49.324	134	303.93	187	1173.8
29	4.0078	82	51.342	135	312.93	188	1200.1
30	4.2455	83	53.428	136	322.14	189	1226.9
31	4.4953	84	55.585	137	331.57	190	1254.2
32	4.7578	85	57.815	138	341.22	191	1281.9
33	5.0335	86	60.119	139	351.09	192	1310.1
34	5.3229	87	62.499	140	361.19	193	1338.8
35	5.6267	88	64.958	141	371.53	194	1368.0
36	5.9453	89	67.496	142	382.11	195	1397.6
37	6.2795	90	70.117	143	392.92	196	1427.8
38	6.6298	91	72.823	144	403.98	197	1458.5
39	6.9969	92	75.614	145	415.29	198	1489.7
40	7.3814	93	78.494	146	426.85	199	1521.4
41	7.7840	94	81.465	147	438.67	200	1553.6
42	8.2054	95	84.529	148	450.75	201	1586.4
43	8.6463	96	87.688	149	463.10	202	1619.7
44	9.1075	97	90.945	150	475.72	203	1653.6
45	9.5898	98	94.301	151	488.61	204	1688.0
46	10.094	99	97.759	152	501.78	205	1722.9
47	10.620	100	101.32	153	515.23	206	1758.4
48	11.171	101	104.99	154	528.96	207	1794.5
49	11.745	102	108.77	155	542.99	208	1831.1
50	12.344	103	112.66	156	557.32	209	1868.4
51	12.970	104	116.67	157	571.94	210	1906.2
52	13.623	105	120.79	158	586.87	211	1944.6