

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Online-Monitoring Methoden zur Analyse von SOFC Degradationsmechanismen

Verfasser:

Philipp Harter
(Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau)

Betreuerin:

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.
Vanja Subotić

Beurteiler:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.
Christoph Hochenauer

eingereicht im Juni 2019 an der
Technischen Universität Graz

Eidesstattliche Erklärung

AFFIDAVIT

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

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

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Kurzfassung

Titel: Online-Monitoring Methoden zur Analyse von SOFC Degradationsmechanismen

Autor: Philipp Harter

1. Stichwort: Festoxidbrennstoffzelle
2. Stichwort: Online-Monitoring
3. Stichwort: THD (Total Harmonic Distortion)

Festoxidbrennstoffzellen sind effizient, können mit einer Vielzahl von Brenngasen umgehen und werden dabei auch noch schadstoffarm betrieben. Deswegen können sie optimal für die direkte Umwandlung von chemisch gebundenen Energien in Form von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen in elektrische und thermische Energie eingesetzt werden. Durch die steigende Nachfrage an nachhaltige bzw. wirtschaftlichen Speichersystemen werden auch die Anforderungen an energiewandelnde Systeme unter anderem bei Festoxidbrennstoffzellen immer größer. Eine wichtige Anforderung dabei ist eine möglichst lange Lebensdauer des Brennstoffzellensystems zu gewährleisten. Um diese zu optimieren müssen Degradationsmechanismen frühzeitig erkannt und minimiert werden. Dahingehend werden Online-Monitoring-Systeme benötigt, welche Vorhersagen über die Betriebsbedingungen und den Zellzustand liefern.

Bei solchen Online-Monitoring-Vorgängen müssen Messgeräte und -zeiten sowie deren Einfluss auf die Zellen optimiert werden. Aufgrund dessen wurde der Fokus in dieser Arbeit auf die Untersuchung und Anwendung unterschiedlicher Online-Monitoring-Tools zur Früherkennung von Degradationsmechanismen gelegt. Dabei wurden einzelne Frequenzen aus den THD-Messungen auf ihre Aussagekraft bezüglich des Zellzustandes bzw. der Degradation untersucht. Diese Frequenzuntersuchungen könnten für weitere Versuche und für die Validierung von sicheren Betriebsparametern herangezogen werden.

Außerdem wurde in der Arbeit die Messmethodik auf den Prüfstand abgestimmt. Somit konnte der Einfluss der Betriebsschwankungen möglicherweise verringert werden.

Abstract

Title: Online monitoring methods for the analysis of SOFC degradation mechanisms

Author: Philipp Harter

1st keyword: solid oxide fuel cell

2nd keyword: online monitoring

3rd keyword: THD (Total Harmonic Distortion)

Solid oxide fuel cells are low emission energy conversion units, which have great fuel flexibility and are very efficient. Therefore, they can be optimally used for the direct conversion of chemically bound energies in form of hydrogen or hydrocarbons into electrical and thermal energy. Due to the increasing demand for sustainable and economical storage systems, the requirements for energy-conversion systems like the solid oxide fuel cell are also increasing. One requirement is the extension of the lifetime and reliability of the fuel cell systems. To fulfill these requirements, degradation mechanisms must be identified and inhibited at an early stage. For this reason, online monitoring systems are needed to predict the state of the fuel cell systems.

In such online monitoring processes, measuring devices and times as well as their influence on the cells must be optimized. Therefore, the focus of this thesis is on the investigation and application of different online monitoring tools for the early detection of degradation mechanisms. Individual frequencies from the THD measurements were examined for their application in identification of the cell state and degradation. These frequency investigations could be used for further experiments and the validation of safe operating parameters.

In addition, the measurement methodology was adapted to the test bench, in order that the influence of the operating fluctuations could be reduced.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die Übernahme der Beurteilung.

Besonders möchte ich mich bei meiner Betreuerin, Frau Ass.Prof. Dr.techn. Vanja Subotić, für ihre stete Bereitschaft, die wertvollen Anregungen und unzähligen Stunden der Betreuung bedanken. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ich bedanke mich auch beim Forschungszentrum Jülich für die Bereitstellung der anodengestützten Zellen, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Bei meinen Kollegen und Freunden möchte ich mich für die bereichernden Gespräche bedanken, die den Studienalltag erleichtert haben.

Ein außergewöhnlicher Dank gilt meiner Schwester Stefanie, die mich und unsere Familie stets mit allen Kräften unterstützt hat. Du wirst immer einen besonderen Platz in meinem Herzen haben. Auch meinem Schwager Christoph möchte ich für seine tatkräftige Unterstützung im Familienbetrieb danken.

Abschließend möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mich sowohl finanziell als auch moralisch bei meinem Studium unterstützt haben. Durch ihren selbstlosen Einsatz haben sie mir das Studium ermöglicht und gezeigt, welche Werte im Leben wichtig sind. Dafür bin ich ihnen ewig zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Motivation der Arbeit.....	2
1.2 Zielsetzung der Arbeit	2
1.3 Aufbau der Arbeit.....	3
2. Grundlagen	4
2.1 Festoxidbrennstoffzelle	5
2.1.1 Elektrolyt.....	6
2.1.2 Elektroden.....	6
2.1.3 Drei-Phasen-Grenze.....	8
2.2 Thermodynamik	9
2.2.1 Standardzustand.....	9
2.2.2 Elektrische Arbeit	9
2.2.3 Nernstspannung.....	10
2.2.4 Wirkungsgrad.....	11
2.3 Aktivierungsenergie.....	12
2.4 Elektrodenmodelle.....	13
2.4.1 Elektrische Doppelschicht.....	13
2.5 Überspannung	15
2.5.1 Reversible Überspannung.....	16
2.5.2 Nernstüberspannung.....	16
2.5.3 Ruheüberspannung η_0	17
2.5.4 Durchtrittsüberspannung η_D	17
2.5.5 Konzentrationsüberspannung η_K	21
2.6 Leistung.....	23
2.7 Reformierung	24
2.7.1 Reformierungsreaktionen.....	24
2.7.2 Gleichgewicht.....	25
2.8 Degradation	26
2.8.1 Kathode	26
2.8.2 Anode	27
2.9 Zellkonzepte:.....	31
3. Messverfahren	32
3.1 Allgemein.....	33
3.1.1 Potentiostat	33

3.1.2 Galvanostat.....	34
3.1.3 Aufgaben eines Potentiostaten	34
3.2 In-situ.....	35
3.2.1 Polarisationskennlinie (U/I).....	35
3.2.2 Elektrische Impedanzspektroskopie (EIS)	37
3.2.3 Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten (DRT).....	44
3.2.4 Total Harmonic Distortion (THD)	47
3.3 Ex-situ.....	49
3.3.1 Mikroskopische Untersuchung (Rasterelektronenmikroskop REM).....	49
4. Versuchsaufbau	51
4.1 Prüfstand.....	52
4.1.1 Gasflaschenlager	53
4.1.2 Gasregelstrecke.....	54
4.1.3 Befeuchtungsanlage	54
4.1.4 Prüfstand mit Hochtemperaturofen	55
4.1.5 Gasanalysator.....	57
4.1.6 Potentiostat/Galvanostat (Gamry)	58
4.1.7 Potentiostat/Galvanostat (Biologic).....	58
4.1.8 Elektronische Last	59
4.1.9 Steuerungssystem	59
4.2 Geometrie & Zelldaten.....	60
4.2.1 Zelldaten.....	60
4.2.2 Gehäuseform	60
4.3 Versuchsvorbereitung	62
4.3.1 Kalibrierung der Anlage.....	62
4.3.2 Zelleinbau	63
4.4 Versuchsdurchführung	66
5. Messergebnisse	70
5.1 Verwendete Symbole und Farben.....	71
5.1.1 Referenzzeiten der Zellen	73
5.2 Überprüfung des Zellzustandes (alle Zellen).....	74
5.3 Anodengestützte Zellen.....	77
5.3.2 Untersuchung ASC1	79
5.3.3 Untersuchung ASC2	81
5.4 Elektrolytgestützte Zellen.....	86
5.4.2 Untersuchung ESC3.....	87
5.4.3 Untersuchung der ESC4.....	94
5.4.4 Untersuchung der AESC6	101
5.5 Einfluss der Befeuchtungsanlage	107
5.5.1 Zusammenfassung des Befeuchtungsanlageneinflusses.....	110
5.6 Untersuchung des Frequenzbereiches.....	111
6. Schlussfolgerung	116

Symbolverzeichnis	120
Abkürzungsverzeichnis	122
Abbildungsverzeichnis	123
Tabellenverzeichnis	127
Literaturverzeichnis	128

1

Einleitung

Um was geht es?

In diesem Kapitel wird beschrieben, um was es grundsätzlich bei Brennstoffzellen und bei dieser Arbeit geht. Hier geht es um die Motivation, Zielsetzung und den Aufbau der Arbeit.

1.1 Motivation der Arbeit

Ein Problem, welches durch den steigenden Anteil an erneuerbaren Energiequellen entsteht, ist der Unterschied zwischen Energieerzeugungszeitpunkt und Verbrauchszeitpunkt. Diesbezüglich werden in Zukunft, wirtschaftliche und nachhaltige Speichersysteme benötigt, um die Energie, welche durch erneuerbare Energiequellen umgewandelt wird, besser zu verteilen. Dabei haben diese Systeme die Aufgabe die Versorgungssicherheit durch auftretende Spitzenbelastungen zu gewährleisten. Ein Teil eines solchen Systems könnte die Festoxidbrennstoffzelle (Englisch: Solid Oxide Fuel Cell SOFC) sein. Dabei könnte sie die Aufgabe übernehmen, chemisch gespeicherte Energie in elektrische Energie umzuwandeln. Die Festoxidbrennstoffzelle besitzt einen hohen elektrischen Wirkungsgrad und kann eine Vielzahl an Brennstoffen nutzen und eignet sich deswegen sehr gut für eine solche Anwendung. Zu den Brennstoffen zählen unter anderem Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak. Die SOFC stellt dabei ein Galvanisches-Element dritter Art dar. Deswegen hat sie ihren chemischen Energieträger außerhalb der Zelle und kann so problemlos für größere Energiemengen ausgelegt werden. Demzufolge stellt sie zusammen mit dem chemischen Speicher ein skalierbares System dar, welches außerdem ein gutes Teillastverhalten aufweist. Im Allgemeinen wandelt eine Festoxidbrennstoffzelle chemische Energie direkt in elektrische- und thermische Energie um. Dabei werden hohe Temperaturen von 600-1000°C benötigt, um die SOFC effizient betreiben zu können. Außerdem stellen Festoxidbrennstoffzellen ein komplexes System mit unzähligen Einflussparametern dar, welche noch erforscht werden müssen. Dabei ist eines der wichtigsten Augenmerke die Degradations- und Lebensdauerbetrachtung. Diesbezüglich wird versucht die Degradation und Lebensdauer der Zellen mit wirtschaftlich sinnvollen Mitteln abzuschätzen. Dabei kommt dem Gebiet des Online-Monitorings immer größere Bedeutung zu. Bei solchen Online-Monitoring-Vorgängen müssen Messgeräte und -zeiten sowie deren Einfluss auf die Zellen optimiert werden. Aufgrund dessen wurde der Fokus in dieser Arbeit auf die Untersuchung und Anwendung unterschiedlicher Online-Monitoring-Tools zur Früherkennung von Degradationsmechanismen gelegt. Außerdem wurden diese Tools optimiert und an die Betriebsbedingungen angepasst.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der Arbeit war es, anodengestützte und elektrolytgestützte Zellen auf ihre Degradationsmechanismen zu untersuchen. Es sollte auch der Einfluss der Befeuchtungsanlage auf die Messungen verbessert werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Identifizierung einzelner Frequenzen und die Untersuchung auf ihre Aussagekraft bezüglich des Zellzustandes bzw. der Degradation. Dabei sollte die Anzahl der Messpunkte verringert werden, um in Zukunft effizientere und schnellere Messungen durchführen zu können.

1.3 Aufbau der Arbeit

1.) *Einleitung*

Das gegenständliche Kapitel behandelt die Motivation und Zielsetzung der Arbeit.

2.) *Grundlagen*

Die wichtigsten Begriffe für die Festoxidbrennstoffzelle stellen den Inhalt des zweiten Kapitels dar. Dabei geht es beispielsweise um eingesetzte Materialien, ablaufende Reaktionen sowie Gesetzmäßigkeiten.

3.) *Messverfahren*

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Messverfahren und ihre Grundlagen behandelt. Neben den eingesetzten Messgeräten wird die elektrische Impedanzspektroskopie - mit ihren Unterkategorien Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten (DRT) sowie Total Harmonic Distortion (THD) - erläutert.

4.) *Versuchsdurchführung*

Im Kapitel der Versuchsdurchführung werden der Prüfstand und seine externen Komponenten beschrieben. Zudem werden die Zellen und deren Einbau in den Prüfstand sowie die Versuchsdurchführung (mit den groben Eckdaten wie Temperaturen und Messeinstellungen) erklärt.

5.) *Messergebnisse*

Die Untersuchung der Zellen auf ihre auftretenden Degradationen und Probleme stellen den Inhalt des fünften Kapitels dar. Dabei wird unter anderem auch der Einfluss der Befeuchtungsanlage bzw. die Änderung der Wasserdampfkonzentration im Gasgemisch auf die THD-Spektren geklärt. Außerdem werden einzelne Frequenzen der THD-Messungen auf ihre Aussagekraft bezüglich der Degradationsmechanismen untersucht.

6.) *Schlussfolgerung*

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst. Außerdem werden Handlungsempfehlungen für nachfolgende Messungen aufgezeigt.

2

Grundlagen

Basisverständnis

In diesem Kapitel werden alle benötigten Grundlagen für die nachfolgende Auswertung behandelt. Dabei werden Themen wie thermodynamische Grundlagen, Reaktionen, prinzipieller Aufbau, Materialien und weiteres erklärt.

2.1 Festoxidbrennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, das elektrochemische Energie in elektrische Energie umwandelt. Dabei besteht sie aus zwei Elektroden (Anode und Kathode) und einem Elektrolyten als Zwischenschicht, welche nur für Ionen durchlässig ist. Außerdem sind die Elektroden für den äußeren Ladungstransport miteinander elektrisch verbunden. (Abbildung 2-1).

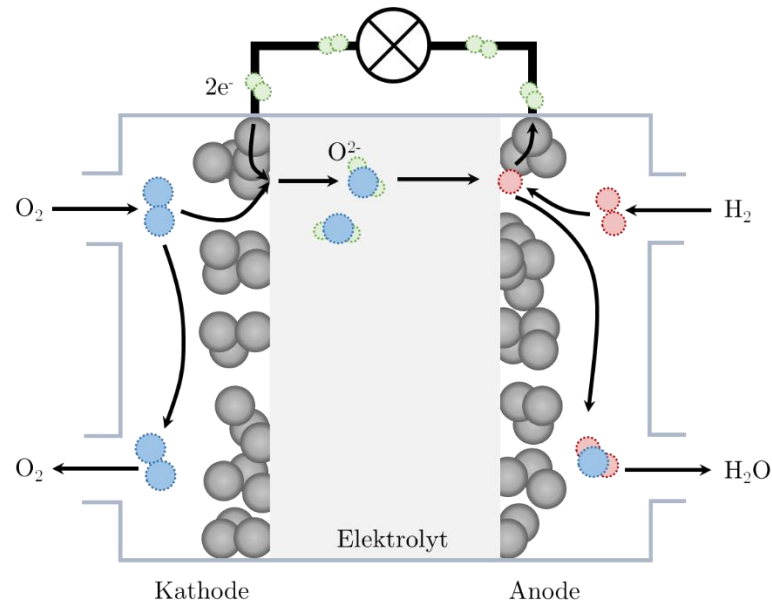


Abbildung 2-1 Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle [1]

Bei der normalen Verbrennung kommt es zu einer direkten Redoxreaktion, wobei die freie Gibbsche Energie (ΔG) in thermische Energie und nicht direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Bei der Brennstoffzelle wird diese direkte Redoxreaktion durch Trennung der Gasräume mittels eines ionenleitenden gasdichten Materials (Elektrolyten) in Teilreaktionen aufgeteilt. Somit ist es möglich die elektrische Energie direkt zu nutzen. Dabei sind beide Seiten des Elektrolyten mittels Elektroden kontaktiert. Hierbei ist es wichtig, dass die Elektroden porös (bzw. gasdurchlässig) und gleichzeitig elektrisch leitend sind (bzw. Elektronen leiten können). [1]

Definition Reduktion und Oxidation

Eine chemische Reaktion, bei der Elektronen aufgenommen werden, bezeichnet man als Reduktion. Werden bei der Reaktion Elektronen abgegeben, spricht man von einer Oxidation. [2]

Definition Anode und Kathode

Anoden und Kathoden können allgemein positiv oder negativ sein. Bei einer galvanischen Zelle (Zelle die Energie abgibt) ist die Anode negativ und die Kathode positiv. Bei einer elektrolytischen Zelle (Zelle die Energie benötigt) ist die Anode positiv und die Kathode negativ. Allgemein ist die Anode so definiert, dass dort die Oxidationsreaktion abläuft (Elektronen werden abgegeben) Im Gegensatz dazu läuft bei der Kathode die Reduktionsreaktion ab (Elektronen werden aufgenommen). [3]

Definition Produkte Edukte

Ein Ausgangsstoff einer chemischen Reaktion wird als Edukt bezeichnet im Fall der Brennstoffzelle wären dies z.B.: H₂ und O₂

Folglich bezeichnet man den entstandenen Stoff nach einer chemischen Reaktion als Produkt z.B.: H₂O [2]

2.1.2 Elektrolyt

Ein Elektrolyt muss gleichzeitig mehrere Funktionen erfüllen, um für die Brennstoffzellenanwendung geeignet zu sein. Einerseits muss das Material des Elektrolyten gasundurchlässig sein, um die direkte Reaktion der Gasströme zu vermeiden. Andererseits sollte die elektronische Leitfähigkeit möglichst gering sein, um Kurzschlussströme zu vermindern. Das Material des Elektrolyten muss dabei aber gleichzeitig auch eine äußerst gute Ionenleitfähigkeit besitzen. Außerdem muss die mechanische Festigkeit hoch genug sein, um den Temperaturunterschieden und den daraus folgenden Spannungen standzuhalten. Das am häufigsten eingesetzte Elektrolytmaterial ist 8 mol% Yttrium dotiertes Zirkonoxid (8YSZ). Die Dotierung hilft dabei den temperaturbedingten Phasenwechsel zu unterbinden und die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen. [4]

2.1.3 Elektroden

Für Anoden und Kathoden gelten sehr ähnliche Anforderungen. Hierbei sollten die Materialien eine möglichst hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen, um einen möglichst geringen elektrischen Widerstand zu besitzen. Außerdem müssen die Schichten eine hohe Porosität aufweisen, um den Stofftransport von und zu den aktiven Flächen zu gewährleisten. Da für die chemische Reaktion ein Katalysator benötigt wird, ist dies eine weitere wichtige Voraussetzung für das Elektrodenmaterial. Zusätzlich zu den soeben beschriebenen Anforderungen, muss das Material auch mit der Elektrolytschicht

kompatibel sein. Das bedeutet, dass Bestandteile der Elektroden nicht mit Bestandteilen des Elektrolyten chemisch reagieren dürfen und die Materialien ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen müssen, um thermische Spannungen in den Schichten zu vermeiden. [4]

Anode

Für Eigenschaften der Leitfähigkeit und der katalytischen Wirkung wird häufig das Anodenmaterial Nickel verwendet. Nickel hat im Vergleich zu YSZ einen um einiges größeren Ausdehnungskoeffizienten und ist somit nicht direkt kompatibel mit der Elektrolytschicht. Außerdem besitzt Nickel nur eine vernachlässigbar geringe ionische Leitfähigkeit. Dies führt ohne Zusatzmaßnahmen nur zu einer sehr kleinen aktiven Fläche, bei der die Reaktion ablaufen kann. Grund hierfür ist, dass die Reaktion nur an der im nachfolgenden Unterkapitel beschriebenen Drei-Phasen-Grenze abläuft und diese Gasphase, Ionisch leitende Phase sowie Elektronen leitende Phase benötigt. Deswegen wird zusätzlich zu Nickel ein Teil YSZ beigemischt um ein sogenanntes Cermet (Englisch: Ceramic-Metal) zu erhalten. Dadurch wird der Ausdehnungskoeffizient angepasst und gleichzeitig erhöht sich dabei die nutzbare aktive Fläche, da YSZ ionenleitend ist. [4]

Kathode

Für das Kathodenmaterial dient Lanthanmangan (LaMnO_3) als Ausgangsmaterial. Dies wird zusätzlich mittels Strontium dotiert, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen und so die elektrischen Verluste zu minimieren. Jedoch kommt es hier zu einem ähnlichen Problem wie bei der Anode, da die aktive Schicht durch eine geringe ionenleitende Phase zu klein ist. Abhilfe für dieses Problem ist das Benutzen einer Kompositkathode mit LSM und Ionenleiter. Dabei werden Mischleiter mit dotierten Lanthanferriten verwendet, welche eine hohe ionische und elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Somit kann die aktive Schicht weiter erhöht werden. Häufig eingesetztes Material ist hierbei $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF). Da jedoch Sr mit YSZ chemisch zu SZrO_3 reagiert, muss eine Zwischenschicht benutzt werden, welche Ionen leitet, aber mit beiden Materialien nicht chemisch reagiert. Häufig wird hier als Zwischenschicht $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ (CGO) verwendet. [4]

2.1.4 Drei-Phasen-Grenze

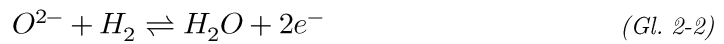
(Englisch: Triple phase boundary TPB)

An der TPB kommen Gasraum (Gasphase), Elektrolyt (Ionisch leitende Phase) und Elektrode (Elektronen leitende Phase) gemeinsam in Kontakt und ermöglichen so erst den Ablauf der Teilreaktionen. Die TPB ist in Abbildung 2-2 als strichlierter Bereich dargestellt.

An der kathodenseitigen TPB werden Sauerstoffmoleküle adsorbiert, dissoziiert und mittels der Aufnahme von zwei Elektronen ionisiert (Gl. 2-1) (Abbildung 2-2 links). [1]



Da an der Anode und der Kathode ein unterschiedlicher Sauerstoffpartialdruck vorherrscht, diffundieren daraufhin die Sauerstoffionen hin zur TPB der Anodenseite. An der Anodenseite läuft die zweite Teilreaktion ab, wobei Wasserstoff mit dem Sauerstoffion unter Abgabe von zwei Elektronen zu Wasserdampf reagiert (Gl. 2-2) (Abbildung 2-2 rechts). [1]



Nach Ablauf der Reaktion stehen nun freie Elektronen zur Verfügung, welche mittels eines elektrischen Leiters zurückgeführt werden können und dabei elektrische Arbeit verrichten. Wird dieser Stromkreis geöffnet so stellt sich nach einer kurzen Zeit die Leerlaufspannung (Englisch: Open circuit voltage OCV) ein.

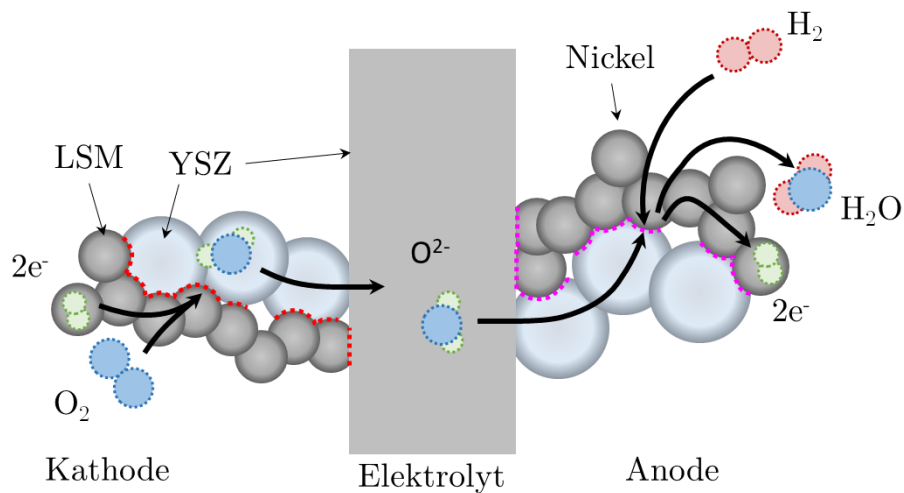


Abbildung 2-2 Teilreaktionen der Kathodenseite und Anodenseite [1]

2.2 Thermodynamik

Um eine Brennstoffzelle theoretisch betrachten zu können, wird häufig die Nernst-Spannung verglichen. Um auf diese Spannung zu gelangen, muss vorerst der ablaufende Prozess im System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck betrachtet werden.

2.2.1 Standardzustand

Der Standardzustand wird als Referenzpunkt für thermodynamische Größen verwendet und liegt bei $T = 298,15\text{K}$ (25°C) und $p = 1\text{bar}$. Größen bei Standardzustand sind mit einer 0 als Hochzahl gekennzeichnet (z.B.: H^0).

2.2.2 Elektrische Arbeit

Die elektrische Arbeit kann über den Ladungstransport dargestellt werden, wie in (Gl. 2-3) dargestellt. Dabei ist U die Spannung und Q die transportierte Ladung. [3]

$$W_{el} = U \cdot Q \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Wenn angenommen wird, dass die Ladung nur über Elektronen transportiert wird, kann Q über das Faraday'sche Gesetz (Stoffmenge proportional zur elektrischen Ladung) wie in (Gl. 2-4) beschrieben werden. Hierbei ist n die Stoffmenge in [mol], z die Ladungszahl in [-] und F die Faraday-Konstante in [As/mol] [3]

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F \quad (\text{Gl. 2-4})$$

Somit ergibt sich mit der realen Zellspannung U_Z und mit einer Stoffmenge von 1 die elektrische Arbeit zu (Gl. 2-5) [3]

$$W_{el} = -U_Z \cdot z \cdot F \quad (\text{Gl. 2-5})$$

Heizwertspannung

Setzt man statt der elektrischen Arbeit die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^0$ ein, so erhält man die Heizwertspannung (Gl. 2-6). Dabei gibt sie den theoretisch maximal zu erreichenden Wert an. Außerdem dient die Standardreaktionsenthalpie als Maß für den Energiegehalt des Brenngases. [3]

$$U_H^0 = -\frac{\Delta_R H_m^0}{z \cdot F} \quad (\text{Gl. 2-6})$$

Reversible Standardzellspannung U_{rev}^0

Die nachfolgenden Gleichungen sind nur für einen isobaren, isothermen Prozess bei Standardbedingungen gültig. Damit ist die Prozessführung reversibel - also umkehrbar. [3] Die Gesamtentropieänderung des Systems und der Umgebung kann in (Gl. 2-7) angegeben werden und umgeschrieben werden zu (Gl. 2-8) [5]

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_{sys} - \Delta S_{umg} \quad (Gl. 2-7)$$

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H}{T} \quad (Gl. 2-8)$$

Die Änderung der freien Enthalpie kann wie in (Gl. 2-9) angegeben werden. [3]

$$\Delta G = \Delta U - T \Delta S - S \Delta T + p \Delta V + V \Delta p \quad (Gl. 2-9)$$

Für ($\Delta T, \Delta p = 0$) kann die Gleichung vereinfacht werden zu (Gl. 2-10).

$$\Delta G = -T \Delta S_{ges} \quad (Gl. 2-10)$$

Durch einsetzen von (Gl. 2-8) in (Gl. 2-10) ergibt sich dann umgeschrieben für Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropie (Gl. 2-11). [5] [6]

$$\Delta_R G_m(T, p) = \Delta_R H_m(T, p) - T \Delta_R S_m(T, p) \quad (Gl. 2-11)$$

Setzt man statt der elektrischen Arbeit nun die freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ ein, so folgt damit die reversible Standardzellspannung U_{rev}^0 (Gl. 2-12) [3]

$$U_{rev}^0 = -\frac{\Delta_R G_m^0}{z \cdot F} \quad (Gl. 2-12)$$

2.2.3 Nernstspannung

Da die Brennstoffzelle üblicherweise nicht bei Standardzuständen betrieben wird, wurde die Nernstspannung eingeführt, welche auch bei nicht Standardzuständen gültig ist. Deswegen wird die freie Standardreaktionsenthalpie durch die freie Reaktionsenthalpie ersetzt (Gl. 2-13). Damit ist die Nernstspannung für ideale Gase - wie in (Gl. 2-14) dargestellt - gegeben. [6]

$$\Delta_R G_m(T, p) = \Delta_R G_m^0(T, p^0) + R_m \cdot T \cdot \ln \left(\prod_i \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_{st,i}} \quad (Gl. 2-13)$$

$$U_N = U_{rev}^0 - \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\prod_i \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_{st,i}} \quad (Gl. 2-14)$$

Dabei wird sowohl die Temperatur T als auch die Aktivitäten der Reaktionspartner p_i/p^0 mitberücksichtigt. Für den Anwendungsfall einer Brennstoffzelle mit Wasserstoff auf der Anodenseite und Sauerstoff an der Kathodenseite ergibt sich (Gl. 2-14) zu (Gl. 2-15) [2]

$$U_N = -\frac{\Delta_R G_m^0}{z \cdot F} - \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} * \ln \left(\frac{p_{H_2O_{An}} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2,An} \cdot \sqrt{p_{O_2,Kat}}} \right) \quad (Gl. 2-15)$$

2.2.4 Wirkungsgrad

Thermodynamischer-Wirkungsgrad

Allgemein definiert ein Wirkungsgrad den Nutzen je Aufwand. Bei der Brennstoffzelle ist der Nutzen die elektrische Arbeit und der Aufwand der zugeführte Brennstoff. Der thermodynamische (ideale) Wirkungsgrad ist wie in (Gl. 2-17) definiert. [7] [8]

$$\eta_{th} = \frac{\text{maximal gewinnbare el. Arbeit}}{\text{Reaktionsenthalpie des Brennstoffes}} = \frac{W_{el}}{\Delta_R H_m^0} = \frac{\Delta_R G_m^0}{\Delta_R H_m^0} \quad (Gl. 2-16)$$

$$\eta_{th} = \frac{\Delta_R H_m^0 - T \Delta_R S_m}{\Delta_R H_m^0} = 1 - \frac{T \Delta_R S_m}{\Delta_R H_m^0} = \frac{U_{rev}^0}{U_H^0} \quad (Gl. 2-17)$$

2.3 Aktivierungsenergie

Damit eine chemische Reaktion überhaupt erst ablaufen kann, muss diese eine Aktivierungsenergie überschreiten. Dabei muss die Energie in Form von z.B.: Wärme zur Verfügung gestellt werden, um die Moleküle aufzubrechen und so in einen energetisch schlechteren Übergangszustand zu bringen. Bei einer exothermen Reaktion läuft der Prozess danach selbstständig ab bei einer endothermen Reaktion muss nachfolgend immer weitere Wärme zugeführt werden damit die Temperatur nicht abfällt und der Prozess weiterlaufen kann. [9]

Um die Aktivierungsenergie abzusenken muss ein Katalysator verwendet werden. Mithilfe des Katalysators wird die Gesamtreaktion in Teilreaktionen mit günstigeren Übergangszuständen umgewandelt. Dabei kann der Katalysator wiederverwendet werden, da dieser bei der Reaktion nicht verbraucht wird. Durch das Herabsetzen der Aktivierungsenergie muss weniger Energie zugeführt werden und die Reaktion ist folglich auch schneller. [9]

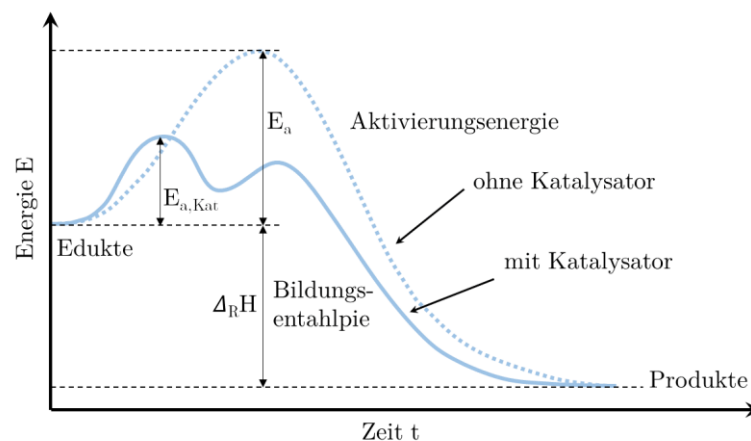


Abbildung 2-3 Darstellung der Aktivierungsenergie [6]

Die Aktivierungsenergie kann über den Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Dieser beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k . Dabei steht A für den temperaturabhängigen Frequenzfaktor und E_a für die Aktivierungsenergie [6]

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R_m \cdot T}} \quad (\text{Gl. 2-18})$$

Bei dieser Gleichung erkennt man, dass die Reaktion abhängig von der Temperatur schneller oder langsamer wird unabhängig davon ob der Prozess exotherm oder endotherm ist. [6]

2.4 Elektrodenmodelle

In diesem Unterkapitel wird die elektrische Doppelschicht, anhand der Reaktion zwischen Metall und flüssigem Elektrolyten beschrieben. Die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt der SOFC kann jedoch mit ähnlichen Mechanismen beschrieben werden.

2.4.1 Elektrische Doppelschicht

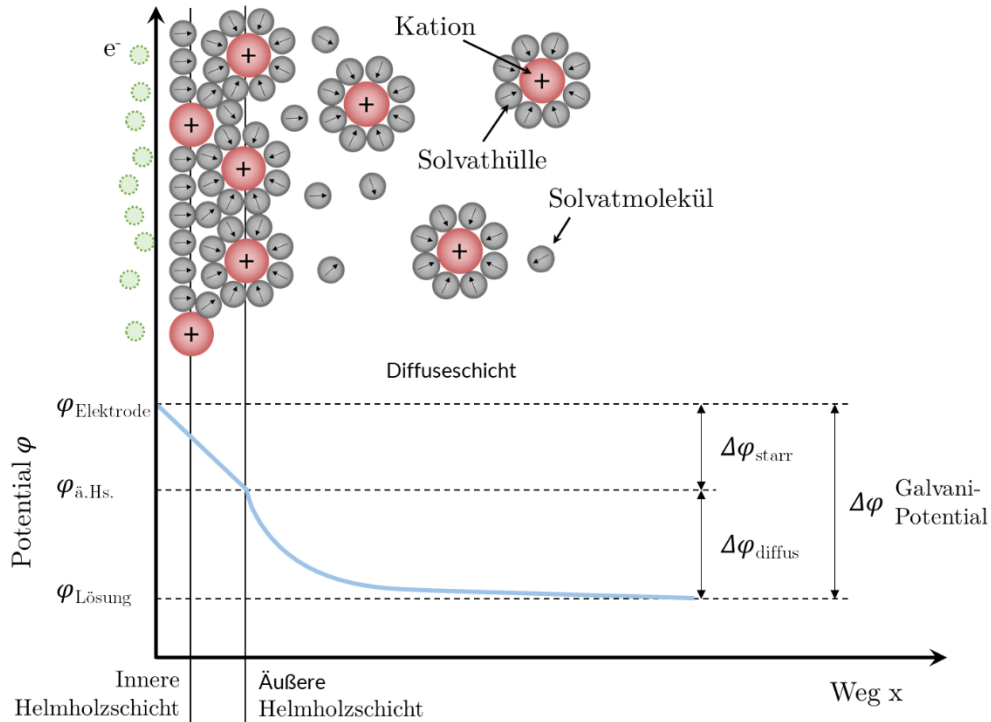


Abbildung 2-4 Grahame Modell [10] [11]

Taucht man ein Metall in eine elektrolytische Lösung, kommt es zu einer Hin- und Rückreaktion zwischen Metall und Lösung. Bei der Reaktion hin zur Lösung gibt ein Metallmolekül durch Überwinden der Gitteraktivierungsenergie Elektronen ab und wandert in die Lösung. In dieser Lösung werden dann Solvatmoleküle vom Kation angezogen und bilden um dieses Ion eine Solvathülle. Dadurch entsteht im Metall ein Elektronenüberschuss. Dieses Potential zieht sowohl Kationen als auch freie Solvatmoleküle aus der Lösung an. Somit werden die Kationen über elektrostatische Kräfte in der Nähe der Elektrodenoberfläche gehalten. Für die Rückreaktion muss die Solvathülle abgestreift werden, um Elektronen aufzunehmen (Gl. 2-19). [7]



Durch die räumliche Trennung der Ladungsträger stellt sich ein ladungsfreier Raum ohne Quellen und Senken ein. Dabei ergibt sich ein linearer Verlauf für das Potential. Dieser

Grundlagen

Verlauf kann über die Poisson-Gleichung beschrieben werden wobei ρ als 0 angenommen werden kann (Gl. 2-20). [10]

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (\text{Gl. 2-20})$$

Über den gesamten Verlauf der Doppelschicht fällt wegen dem Potentialunterschieden zwischen Elektrolyt und Elektrode die Galvani-Spannung ab (Gl. 2-21). [10]

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{Elektrode}} - \varphi_{\text{Elektrolyt}} \quad (\text{Gl. 2-21})$$

Zellpotential

Da man das Potential der einzelnen Elektrode nicht ohne Weiteres messen kann, benötigt man eine zweite Referenzelektrode. Zwischen diesen Elektroden stellt sich ein Zellpotential E ein (Gl. 2-22) Abbildung 2-5.

$$E = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 \quad (\text{Gl. 2-22})$$

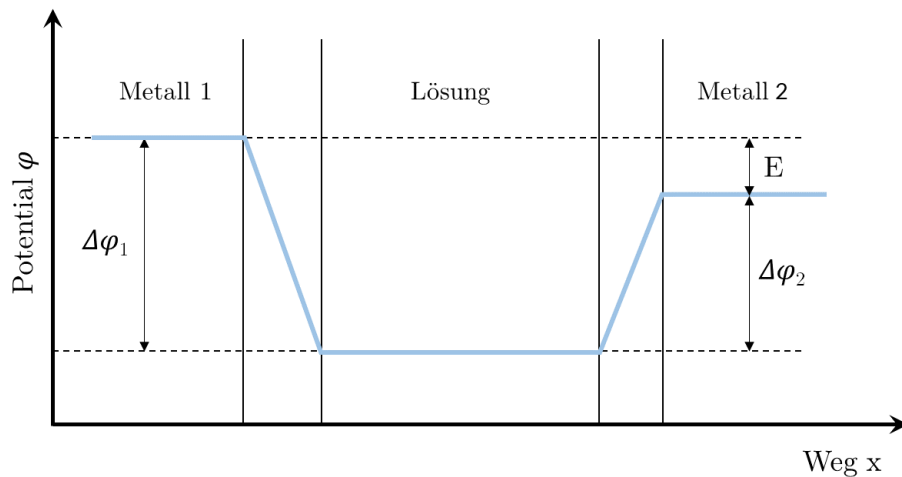


Abbildung 2-5 Standardzellpotential [11]

Um trotzdem Referenzwerte zu besitzen wird das Standardpotential E^0 der Elektrodenreaktionen mit der Normal-Wasserstoffelektrode angegeben. Die Normal-Wasserstoffelektrode hat dabei per definitionem ein Standardpotential von 0V. [7]

Tabelle 2-1 Standardpotential gemessen von der Normal-Wasserstoffelektrode [3]

Elektrodenreaktion	Standardpotential [V]
$2O^+ + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	+0.000
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.440

2.5 Überspannung

Da Reaktionen immer in beide Richtungen ablaufen können, findet an den Elektroden hin zum Elektrolyten ein ständiger Reduktions- und Oxidationsprozess statt. Dabei heben sich jedoch die Teilstromflüsse gegenseitig auf und es fließt kein Strom zwischen den Elektroden. Somit ergibt sich die Austauschstromdichte zu (Gl. 2-23). [9]

$$j_0 = j_{ox} = -j_{red} \quad (Gl. 2-23)$$

Je höher die Austauschstromdichte einer Elektrode ist, umso schneller kann dort die Reaktion ablaufen. Die Austauschstromdichte ist bei der Brennstoffzelle auf der Anodenseite anders als auf der Kathodenseite. Dabei läuft die Reaktion auf der Kathodenseite wesentlich langsamer ab als jene auf der Anodenseite. Kombiniert man nun die Oxidation und Reduktion zu einer Gesamtstromdichte so ergibt sich diese zu (Gl. 2-24) [9]

$$j = j_{ox} - j_{red} \quad (Gl. 2-24)$$

Dabei lässt sich erkennen, dass im Gleichgewichtszustand die Gesamtstromdichte gegen 0 geht. Die Überspannung hingegen ist so definiert, dass sie im Gleichgewichtspunkt, wenn es zu keinem Stromfluss kommt, gleich 0 ist (Abbildung 2-6). Kommt es nun zu einem Stromfluss, entsteht eine Abweichung des Potentials zum Gleichgewichtspotential und somit kommt es auch zu einer Überspannung. Mit φ_0 gleich dem Potential im Gleichgewichtszustand und φ gleich dem Potential ergibt sich die Überspannung η zu (Gl. 2-25). [9]

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (Gl. 2-25)$$

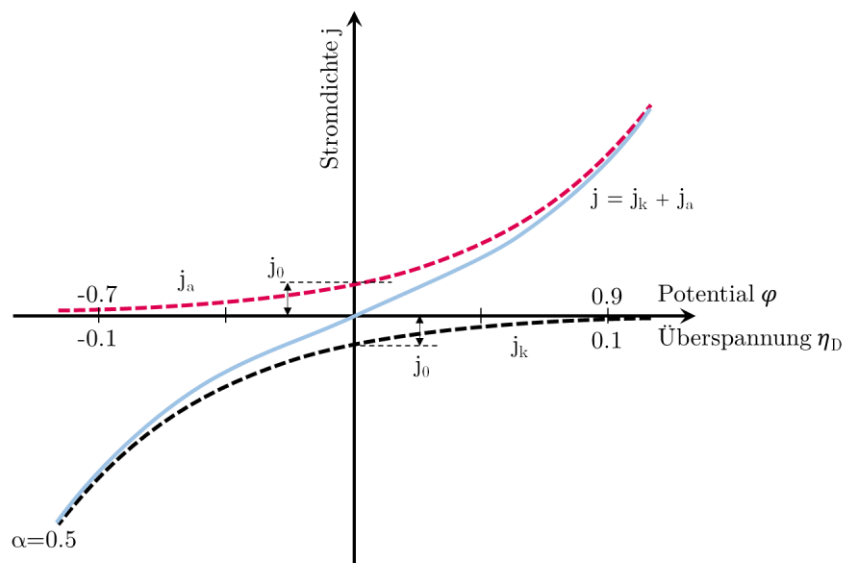


Abbildung 2-6 Stromdichteverlauf einer Elektrode [7] [12]

Die Überspannung kann dabei als Verlust angesehen werden und setzt sich in der Regel aus Ruhe-, Durchtritts- und Konzentrationsüberspannung zusammen. Außerdem gibt es die Reversible- und die Nernstüberspannung, welche beide von der Heizwertspannung abgezogen werden (Abbildung 2-7).

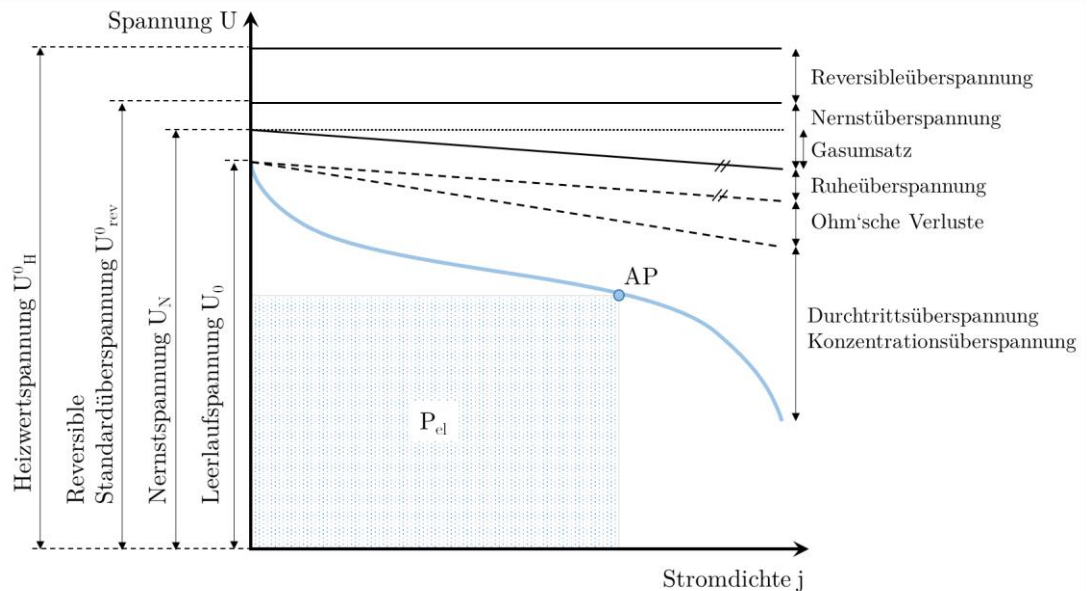


Abbildung 2-7 Spannungs-Stromdichte Kennlinie mit Überspannungen (Darstellung aufbauend auf [13])

2.5.1 Reversible Überspannung

Die Reversible Überspannung ergibt sich aus der Differenz zwischen reversibler Standardzellspannung und theoretischer Heizwertspannung.

2.5.2 Nernst Überspannung

Die Nernst Überspannung stellt den Anteil dar, der verloren geht, wenn man die Brennstoffzelle bei keinen Standardbedingungen betreibt. Außerdem ändert sich die Nernst Überspannung auch abhängig von der Belastung falls keine ideale Gasversorgung und kein idealer Gasabtransport angenommen wird. Somit kommt ein Anteil hinzu, der von dem Gastransport und folglich vom Gasumsatz abhängt. Das zugeführte Gas (z.B.: Sauerstoff) wird von der Brennstoffzelle von der Kathodenseite zur Anodenseite transportiert. Daraufhin ändert sich die Konzentration an der Kathode und die Partialdrücke ändern sich. Dasselbe gilt auch für die Anodenseite, wo Wasserstoff zugeführt wird. Jedoch muss hier zusätzlich noch Wasserdampf abtransportiert werden, dies läuft wiederum nicht ideal ab. Durch diese Mechanismen steigt der Wasserdampfpartialdruck und der Sauerstoffpartialdruck zusammen mit dem

Wasserstoffpartialdruck sinkt. Je höher die Gasflussraten eingestellt werden umso geringer wird dieser Verlust. [14]

2.5.3 Ruheüberspannung η_0

Alle Verluste die belastungsunabhängig sind, werden unter dem Begriff Ruheüberspannung oder nur Überspannung vereint. Durch diese Verluste entsteht ein Unterschied zwischen der theoretischen Zellspannung U_{th} und der Leerlaufspannung OCV. Belastungsunabhängige Verluste entstehen z.B.: durch Undichtheiten des Gehäuses und des Elektrolyten die zur direkten Umsetzung des Brenngases führen, durch die elektrische Restleitfähigkeit des Elektrolyten, was wiederum die Zelle zusätzlich belastet, oder durch die Fremdbestandteile der Reaktionsgase, welche die jeweiligen Konzentrationen senken bzw. /erhöhen. [9]

2.5.4 Durchtrittsüberspannung η_D

Die Elektrodenreaktionen sind kinetisch gehemmt (d.h. laufen nur endlich schnell ab) und erzeugen so einen Spannungsverlust (Durchtrittsüberspannung η_D), um die Aktivierungsenergie zu überwinden und so die Reaktion voranzutreiben. Dabei geht es um die Reaktion beim Durchtritt von Elektronen über die Phasengrenze. Diese Überspannung wird mit der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben. [9]

Um diese Gleichung herleiten zu können muss als erstes die Reaktion an der Elektrode betrachtet werden. Da die Reaktionen an der Elektrode über einen Abstand verteilt ablaufen und sich das Potential über diesen Weg verändert, ändert sich auch die benötigte Aktivierungsenergie für die Reaktion (je nachdem an welchem Ort sie stattfindet). In der Abbildung 2-8 ist zu erkennen, dass durch das positive Potential (aufgrund der linearen Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt) die anodische Reaktion (Hinreaktion) begünstigt und die kathodische Reaktion (Rückreaktion) benachteiligt wird. (Abbildung 2-8) Um zu beschreiben bei welchem Potential dies passiert, wird der Durchtrittsfaktor α eingeführt. Somit ergeben sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion zu (Gl. 2-26) [7]

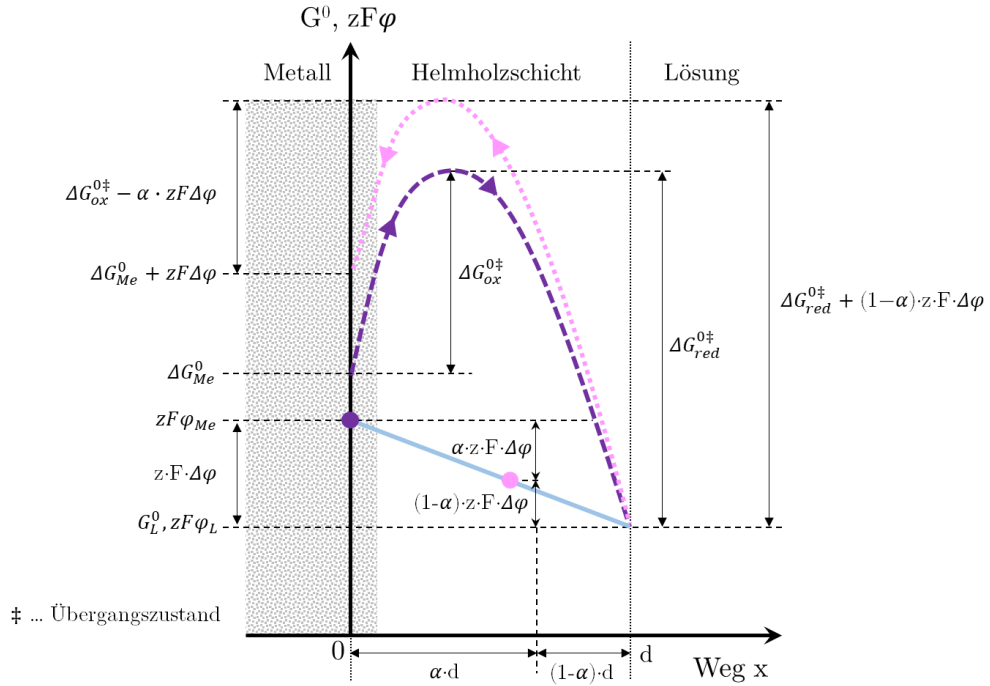


Abbildung 2-8 Unterschied der Aktivierungsenergien durch Potentialdifferenz [7]

$$k_a = k'_a e^{\frac{\Delta G_{ox}^{0\ddagger} - \alpha z F \Delta \varphi}{RT}} = k_a^0 e^{\frac{\alpha z F \Delta \varphi}{RT}} \quad (Gl. 2-26)$$

$$k_k = k'_k e^{\frac{\Delta G_{ox}^{0\ddagger} + (1-\alpha) z F \Delta \varphi}{RT}} = k_k^0 e^{\frac{-(1-\alpha) z F \Delta \varphi}{RT}} \quad (Gl. 2-27)$$

Wie vorhin beschrieben wird hier mit der Stromdichte anstatt des Stromes gearbeitet. Diese kann allgemein zu (Gl. 2-28) angegeben werden. Dabei steht k für den Geschwindigkeitskoeffizienten, z für die Ladungszahl, F für die Faraday-Konstante und Γ für die Flächenkonzentration. [7]

$$j = zF \Gamma k \quad (Gl. 2-28)$$

Die Gesamtstromdichte kann aber für den allgemeinen Fall nicht direkt angegeben werden, da $\Delta\varphi$ nur mit einem Referenzpunkt gemessen werden kann. Deswegen nutzt man das Gleichgewichtspotential als Referenzpunkt. Somit ergeben sich die Gleichungen (Gl. 2-23)(Gl. 2-26)(Gl. 2-27)(Gl. 2-28) (Gl. 2-29) zu (Gl. 2-30)(Gl. 2-31) [7]

$$j_0 = k_a^0 zF \Gamma_{ox} e^{\frac{\alpha z F \Delta \varphi_0}{RT}} = -k_k^0 zF \Gamma_{red} e^{\frac{-1-\alpha z F \Delta \varphi_0}{RT}} \quad (Gl. 2-29)$$

$$j_{ox} = zF \Gamma_{ox} k_a^0 e^{\frac{\alpha z F \Delta \varphi}{RT}} - zF \Gamma_{ox} k_a^0 e^{\frac{\alpha z F \Delta \varphi_0}{RT}} \quad (Gl. 2-30)$$

Grundlagen

$$j_{red} = zF \Gamma_{red} k_k^0 e^{\frac{-(1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT}} - zF \Gamma_{red} k_k^0 e^{\frac{-(1-\alpha)zF\Delta\varphi_0}{RT}} \quad (Gl. 2-31)$$

Zusammen mit der Durchtrittsüberspannung (Gl. 2-25) vereinfachen sich die Gleichungen zu: (Gl. 2-32)(Gl. 2-33) [7]

$$j_{ox} = j_0 e^{\frac{\alpha z F \eta_D}{RT}} \quad (Gl. 2-32)$$

$$j_{red} = j_0 e^{\frac{-(1-\alpha)zF\eta_D}{RT}} \quad (Gl. 2-33)$$

Die Gesamtstromdichte kann folglich mittels der Buttler-Volmer-Gleichung zu (Gl. 2-34) angegeben werden. [7]

$$j = j_{ox} - j_{red} = j_0 \left(e^{\frac{\alpha z F \eta_D}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)zF\eta_D}{RT}} \right) \quad (Gl. 2-34)$$

- j Stromdichte
- j_0 Austauschstromdichte
- z Ladungszahl
- α Symmetriefaktor
- F Faraday-Konstante
- η_D Durchtrittsüberspannung
- R Universelle Gaskonstante
- T Temperatur

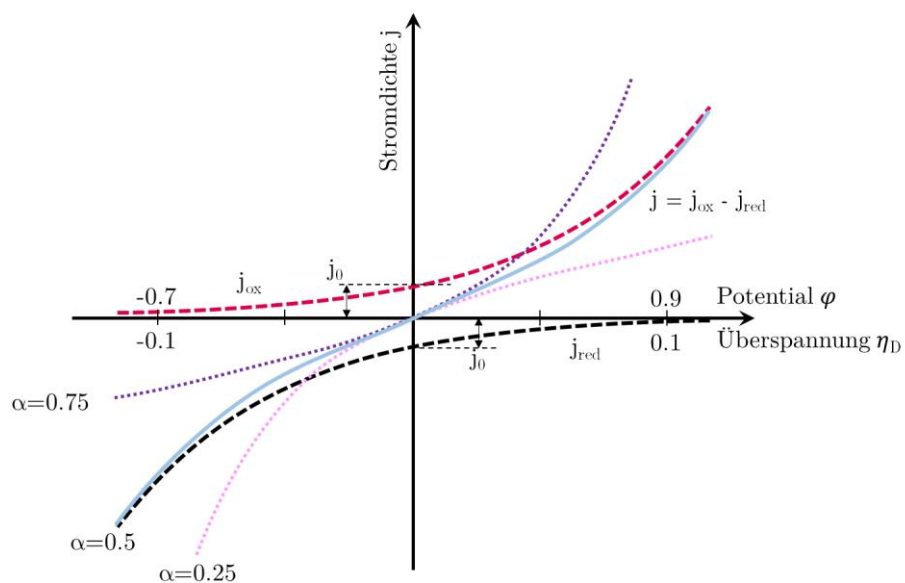


Abbildung 2-9 Stromdichteverlauf einer Elektrode [7] [12]

Linearer Bereich

Im linearen Bereich Abbildung 2-10 vereinfacht sich die Gleichung und kann wie folgt angegeben werden zu (Gl. 2-35) [12]

$$j \approx j_0 \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \eta_D \quad (\text{Gl. 2-35})$$

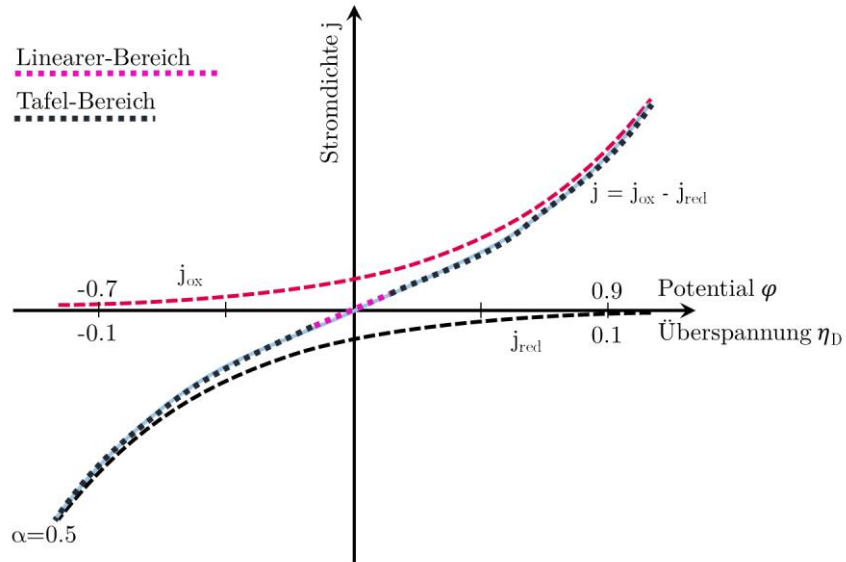


Abbildung 2-10 Elektrodenpotential Ohm'scher-Bereich und Tafel-Bereich [7] [12]

Tafel-Bereich

Da bei der Anode die Oxidationsreaktion und bei der Kathode die Reduktionsreaktion überwiegt können die jeweiligen Gegenreaktionen ab einer gewissen Überspannung vernachlässigt werden (Gl. 2-36)&(Gl. 2-37). [9]

$$j_{Anode} = j_{ox} = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta_{D, Anode}}{(R \cdot T)}} \quad (\text{Gl. 2-36})$$

$$j_{Kathode} = j_{red} = -j_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot \eta_{D, Kathode}}{(R \cdot T)}} \quad (\text{Gl. 2-37})$$

Diese Gleichungen können nun auf beiden Seiten logarithmiert werden und man erhält so die Tafel-Gleichungen (Gl. 2-38)&(Gl. 2-39). [9] Diese sind außerhalb des Ohm'schen Bereichs gültig, jedoch stellen sie nur eine Annäherung dar.

$$\ln(j_{Anode}) = \ln j_0 + \frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta_{D, Anode}}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 2-38})$$

$$\ln |j_{Kathode}| = \ln j_0 - \frac{(1 - \alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot \eta_{D, Kathode}}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 2-39})$$

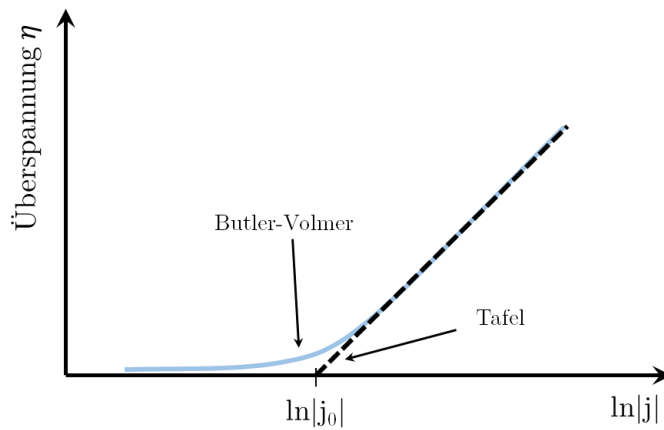


Abbildung 2-11 Tafel-Diagramm [15]

2.5.5 Konzentrationsüberspannung η_K

Da bei den Reaktionen bei den porösen Elektroden die Edukte zugeführt und die Produkte abgeführt werden müssen, entsteht hier ein weiterer Verlust, da die Gasmoleküle nicht unendlich schnell diffundieren können. Dabei sinkt der Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2, \text{Kat}}$ auf der Kathodenseite, da dort die Sauerstoffionen in das Elektrolyt wandern. Auf der Anodenseite hingegen steigt der Wasserdampfpartialdruck $p_{H_2O, \text{An}}$ an, da die Produkte nicht schnell genug abtransportiert werden können. Ein ähnlicher Effekt tritt auch im Gasraum auf, jedoch ist dort die Porosität quasi unendlich und somit werden die Stoffe wesentlich schneller ohne große Verluste transportiert. Durch die Änderungen der Partialdrücke wird im Betrieb die Nernst-Spannung zusätzlich verringert. In der Abbildung 2-12 ist dies graphisch für die Stoffkonzentration dargestellt die sich ähnlich verhält wie die Partialdrücke. Dabei steht C_0 für die Ausgangskonzentration und C_s für die Stoffkonzentration, welche sich bei dem Umsatz des Reaktionsgases bildet. [9]

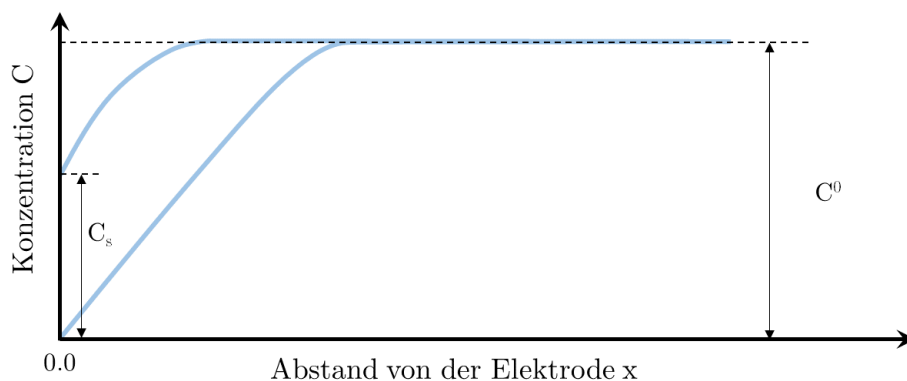


Abbildung 2-12 Konzentrationsverlauf einer Elektrode [9]

Ohm'sche Verluste

Ein äußerer Ladungstransport ist mit dem inneren Diffusionsstrom von O^{2-} und dem Elektronenstrom in den Elektroden im Gleichgewicht. Durch den resultierenden Strom i kommt es durch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit, den Geometrien des durchströmten Materials und des sich ergebenden Ohm'schen Widerstandes zu einem Spannungsabfall η_{Ohm} . Dieser ist linear vom durchfließenden Strom i abhängig wie (Gl. 2-40) zeigt. Da der Widerstand in den Elektroden viel kleiner ist als der des Elektrolyten, kommt es durch den Diffusionsstrom zu den größten Verlusten. Der Widerstand des Elektrolyten lässt sich aus (Gl. 2-41) berechnen. [1]

$$\eta_{Ohm} = R_{Ohm} \cdot i \quad (Gl. 2-40)$$

$$\sigma_{el} = \frac{1}{R_{Ohm}} \cdot \frac{l}{A} \quad (Gl. 2-41)$$

2.6 Leistung

Die vorhin beschriebenen Überspannungen können in eine U-I Kennlinie als Verluste eingetragen werden (wie in Abbildung 2-13 ersichtlich). Außerdem kann diese Darstellung auch verwendet werden, um die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle zu vergleichen.

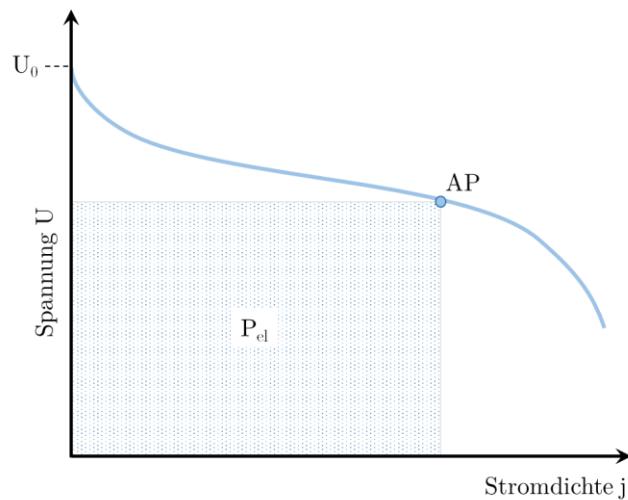


Abbildung 2-13 Spannungs-Stromdichte Kennlinie mit Überspannungen (Darstellung aufbauend auf [13])

Hierbei ist die Spannung über die Stromdichte aufgetragen und nicht gegenüber dem Strom, da es so leichter ist unterschiedlich große Zellgrößen miteinander zu vergleichen. Um die Stromdichte zu erhalten, wird der Strom auf die elektrochemisch aktive Fläche bezogen. Bei einer realen Brennstoffzelle wird die Spannung geringer je höher die Belastung ist. Folglich wird die abgegebene Leistung limitiert, da die Leistung über (Gl. 2-42) definiert ist. [3]

$$P = U \cdot I \quad (\text{Gl. 2-42})$$

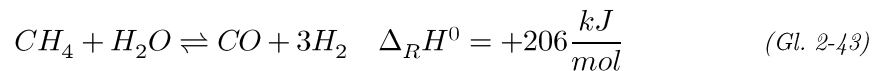
Darüber hinaus ist der abgegebene Strom der Brennstoffzelle direkt proportional dem verbrauchten Brennstoff. (Jedes mol an Brennstoff stellt n mol Elektronen zur Verfügung). Somit gibt die Brennstoffzellenspannung Auskunft über die Effizienz der Brennstoffzelle. [3]

2.7 Reformierung

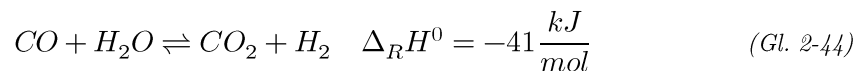
Eine Brennstoffzelle benötigt, um Leistung zu erzeugen ein elektrochemisch schnell umsetzbares Gas. Deswegen werden Brennstoffe in der Regel zu Wasserstoff H_2 umgewandelt da hier die elektrochemische Umwandlung sehr schnell von statten geht. Dieser Vorgang wird als Reformierung bezeichnet und findet meist bei hohen Temperaturen von $700-1000^\circ\text{C}$ statt. Dabei lässt sich zwischen interner und externer Reformierung unterscheiden, je nachdem ob die Reaktion durch die Brennstoffzelle (intern) oder von einem Reformer (extern) durchgeführt wird. Dabei besitzt die interne Reformierung den Vorteil, dass keine externen Geräte benötigt werden und die Wärme der Wasserstoffoxidation direkt für die endothermen Reaktionen genutzt werden kann. Der Grund hierfür ist, dass die Anoden aus Ni/YSZ besteht und Nickel für diese Reaktion als Katalysator dient. [4]

2.7.1 Reformierungsreaktionen

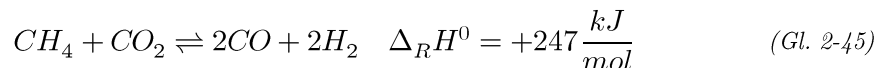
Nachfolgend werden die einzelnen Reaktionswege für die Umwandlung von Methan CH_4 zusammen mit Wasserdampf H_2O beschrieben. Die Wasserdampf-Reformierung wird in (Gl. 2-43) definiert und läuft nur endotherm ab. [4]



Sobald eine ausreichende Anzahl an Wasserdampfmolekülen zur Verfügung steht, kann Kohlenmonoxid CO , welches durch die eben beschriebene Hauptreaktion entsteht, mit dem überschüssigen Wasserdampf H_2O über die Wassergas-Shift-Reaktion zu CO_2 und H_2 reagieren. Dieser Vorgang läuft dabei exotherm ab. [4]

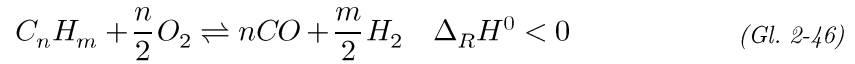


Bei der Anwesenheit von CO_2 z.B.: aus der Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 2-44) kann die trockene Reformationsreaktion nach (Gl. 2-45) wiederum endotherm ablaufen. [4]



Als weitere Möglichkeit zur Reformierung kann auch eine partielle Oxidation des Gases verwendet werden. Hierbei wird anstelle von Wasserdampf Sauerstoff verwendet (Gl. 2-46). Dies hat den Vorteil, dass die Reaktion exotherm abläuft und somit keine zusätzliche Wärmequelle benötigt wird. Des Weiteren ist keine Zugabe von Wasserdampf notwendig, jedoch muss Sauerstoff über eine Luftzerlegungsanlage aufbereitet werden.

Außerdem besitzt das Produktgas einen geringeren Heizwert als der Einsatzstoff und verringert somit zusätzlich den Wirkungsgrad. Diese Reaktion wird daher oft nur bei schweren Kohlenwasserstoffen eingesetzt. [4]



2.7.2 Gleichgewicht

Die Reformierungsreaktion ist allgemein endotherm. Somit stellt sich der Methanumsatz mittels eines thermodynamischen Gleichgewichts ein. Erhöht man dabei die Temperatur für die Reaktion, kommt es zu einer Methanumsatzzunahme. Reaktionen befinden sich immer im Gleichgewicht und können in beide Richtungen ablaufen. Bei niedrigen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Edukte. Folglich kommt es zu einem geringeren Methanumsatz (Abbildung 2-14). Bei höheren Temperaturen und durch die Zugabe von zusätzlichem Wasserdampf (Erhöhung der Edukte), kann das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschoben und so der Methanumsatz erhöht werden. [4]

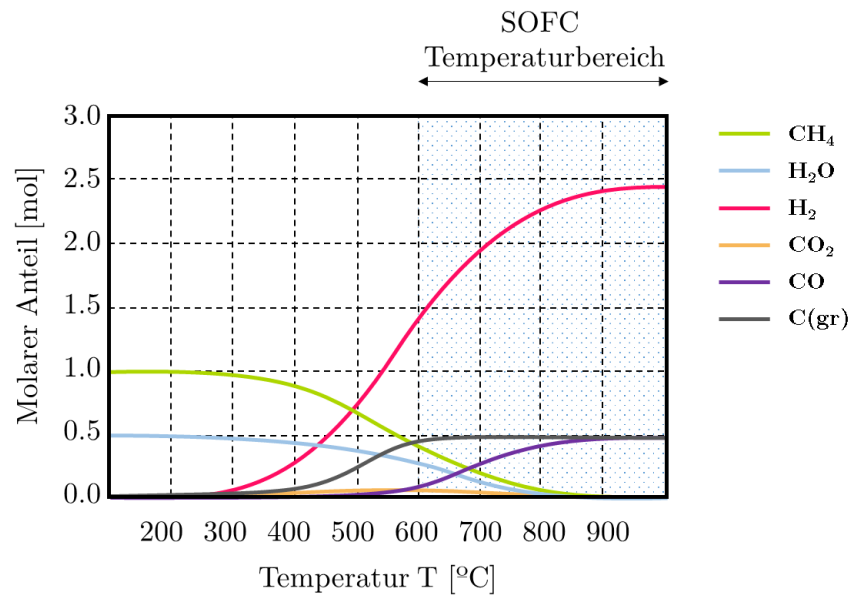


Abbildung 2-14 Gleichgewichtsberechnungen bei CH₄/H₂O Gasgemisch [16]

2.8 Degradation

Die Degradation steht für eine Verschlechterung eines Kennwertes über die Zeit. Dabei kann sie unterschiedliche Werte, wie z.B. Zellspannung, Leistung oder Temperaturen beeinflussen. Es können aber auch Strukturen und Oberflächen degradieren. Diese Änderungen wirken sich auf die vorhin beschriebenen Betriebsparameter aus. Die Degradation ist somit auch ausschlaggebend für die maximale Lebensdauer einer Zelle. In der Regel wird die Degradation über eine Degradationsrate angegeben. Dies ist schematisch für die Leistung in (Gl. 2-47) angegeben. Dabei ist die Leistungsdegradationsrate mit ΔP , die Leistung zum vorangegangenen Zeitpunkt mit $P(t_1)$ und die Leistung zum aktuellen Zeitschritt mit $P(t_2)$ angegeben. [1]

$$\Delta P = P(t_1) - P(t_2) \quad (\text{Gl. 2-47})$$

Da die Degradation oft mehrere Komponenten betrifft (wie Anode, Kathode und Elektrolyt) und diese oft von der Betriebsumgebung und den Betriebsbedingungen abhängt, kommt bei den Untersuchungen häufig eine Gesamtdegradationsrate zustande. Um einzelne Degradationsmechanismen zu untersuchen, muss das Experiment so ausgelegt werden, dass man einzelne Verluste voneinander trennen und somit auf die Mechanismen rückschließen kann. [1]

2.8.1 Kathode

Bei der Kathode können im Wesentlichen folgende Degradationsmechanismen entstehen: die Cr-Vergiftung, die Delamination und das Nachsintern.

Cr-Vergiftung

Die Cr-Vergiftung ist eines der häufigsten auftretenden Phänomene bei dem Einsatz von Cr-haltigen Stählen. Diese werden z.B. bei den MIC eingesetzt. Hierbei kommt es durch hohe Temperaturen zu einer Oxidschichtbildung auf der Oberfläche des Konnektors. Diese Oxidschicht besitzt eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit als das Ausgangsmaterial und verschlechtert somit die Kontaktierung. Kommt diese Oxidschicht mit Sauerstoff auf der Kathodenseite oder Wasserdampf auf der Anodenseite in Kontakt, reagiert diese zu einer gasförmigen Cr-Spezies. Diese Gasmoleküle gelangen zur Kathode und werden dort über eine elektrochemischen- oder einer chemischen Reaktion abgeschieden. [1]

Delamination

Bei der Delamination kommt es zur Ablösung der Kathodenschicht von dem Elektrolyten. Dies wird oft durch starke Temperaturschwankungen verursacht, da hier die Schärkräfte aufgrund von Temperaturunterschieden stark ansteigen und das Gefüge diese Kräfte durch plastische Verformungen ausgleicht. Dabei kommt es zu einer Rissbildung, die in das Innere der jeweiligen Schicht reicht. Folglich entsteht dadurch eine Trennung dieser zwei Bereiche. [1]

Nachsintern

Das Nachsintern tritt nur bei sehr hohen Temperaturen $>900^{\circ}\text{C}$ auf und führt zu einer Verkleinerung der aktiven Oberfläche, indem die Partikel der Kathode miteinander verschmelzen (Abbildung 2-15). [1]

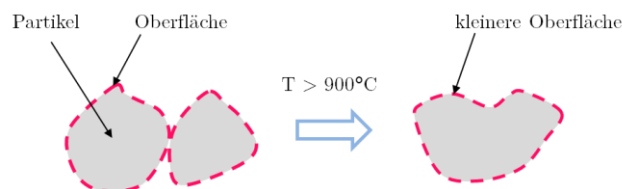


Abbildung 2-15 Nachsintern von Partikeln

2.8.2 Anode

Auf der Anodenseite gibt es eine größere Anzahl an Degradationsmechanismen, worunter vor allem die Nickel Agglomeration, Nickeloxidation, Kohlenstoffablagerung, Schwefelvergiftung und Chlorvergiftung zählen. [1]

Nickel-Agglomeration/Sintern

Die Ni-Agglomeration zählt bei den Ni-YSZ Anoden zu einem der häufigsten Degradationsmechanismen. Da Partikel immer eine möglichst geringe Oberflächenspannung besitzen wollen, kommt es bei sehr hohen Temperaturen ab 800°C mit einer hohen Brenngasausnutzung und hohen Stromdichten zu einer treibenden Kraft. Diese Kraft sorgt dafür, dass sich die Partikel verbinden, wodurch eine geringere Oberflächenspannung entsteht. Da die Partikel nun aber größer sind, verringert sich die aktive Oberfläche. Außerdem sind die Partikel nun schlechter verteilt und besitzen einen schlechteren Zusammenhalt. Daraus ergibt sich auch eine schlechtere Leistungsfähigkeit. [1]

Nickeloxidation

Bei der Nickeloxidation wird Ni bei hohen Temperaturen mittels Sauerstoffs oxidiert (Abbildung 2-16). Die Zellen sind nach der Produktion in einem Zustand in dem das Nickel als Nickeloxid vorkommt (Abbildung 2-16 Grundzustand). Durch den Betrieb mit Wasserstoff wird das Nickeloxid zu Ni reduziert. Dabei besitzt Ni ein geringeres Volumen als Ni-Oxid (Abbildung 2-16 Nach dem Ni-Reduzieren). Kommt das metallische Ni jedoch während oder nach dem Betrieb in Kontakt mit Sauerstoff, oxidiert dieses. Da das Ni-Oxid ein größeres Volumen besitzt als das metallische, tritt ein starker Volumenanstieg ein, welcher Schärkräfte induziert und folglich zu Rissen führt (Abbildung 2-16 Ni-Oxidation). [1]

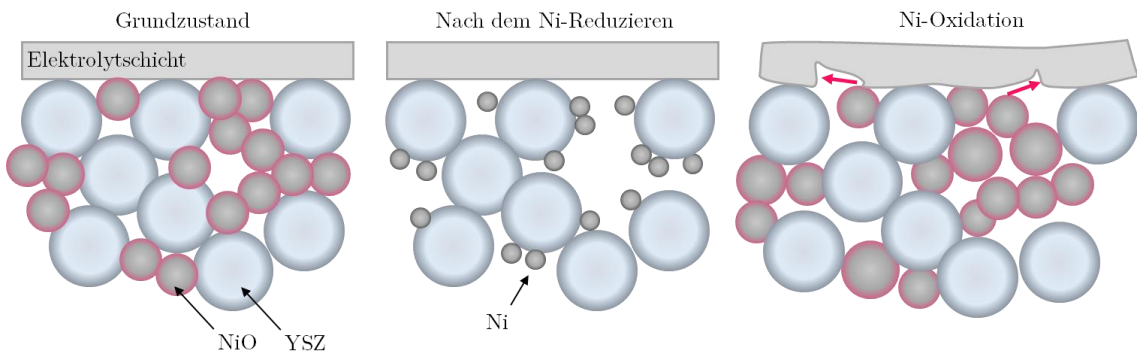


Abbildung 2-16 Darstellung der Nickeloxidation [17]

Kohlenstoffablagerung

Da bei SOFC auch kohlenstoffhaltige Brennstoffe benutzt werden können, kann es bei ungünstigen Betriebsbedingungen zu Kohlenstoffablagerungen kommen. Dabei blockiert der Kohlenstoff die Poren und führt so zu einer schlechteren Verfügbarkeit des Brennstoffes (Abbildung 2-17 Mitte). Dies tritt allgemein bei niedrigen Temperaturen $<500^{\circ}\text{C}$ auf und ist außerdem vom Kohlenstoffgehalt des Brenngases abhängig. Bei höheren Temperaturen $>600^{\circ}\text{C}$ kann sich der Kohlenstoff durch Pyrolyse auf der Oberfläche des Nickelpartikels ansammeln und führt so zu einer Verschlechterung der Katalysatoroberfläche (Abbildung 2-17 Mitte). Bei Temperaturen $>450^{\circ}\text{C}$ kann der Kohlenstoff unter das Nickelpartikel diffundieren und bildet dort einen Keim, der dann zu sogenannten Whiskern anwächst und dadurch zum Ablösen des Nickelpartikels führt (Abbildung 2-17 Rechts). Dieser Vorgang ist im Gegensatz zu den vorhin genannten Reaktionen irreversibel. Die Koksbildung ist allgemein vom Anodenmaterial, der Mikrostruktur, dem Brennstoff und der Temperatur abhängig. [4]

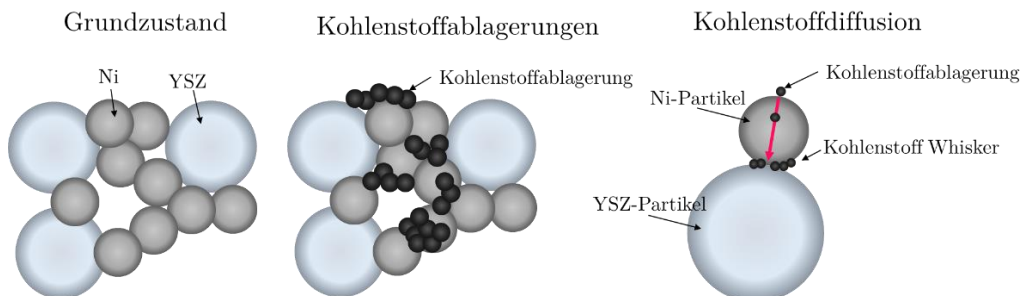
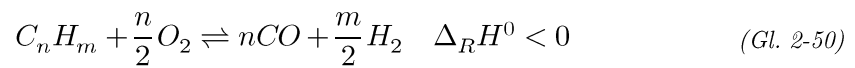
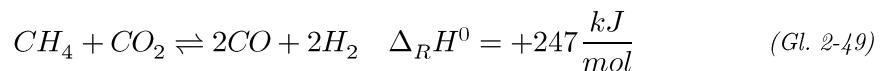
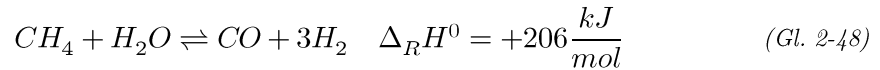


Abbildung 2-17 Darstellung der Kohlenstoffablagerungsvorgänge

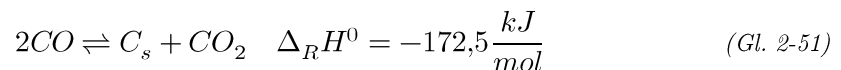
Koksbildung

Da bei labortechnischen Messungen oft Methan als Brennstoff eingesetzt wird, wird nachfolgend die Koksbildung von Methan beschrieben.

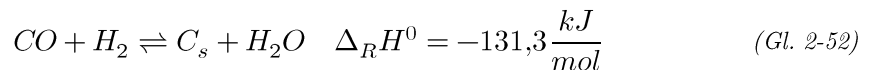
Hierzu werden die Gleichungen aus dem Kapitel der Reformierung herangezogen, um alle Reaktionen aufzulisten, bei welchen Kohlenmonoxid entsteht. [4]



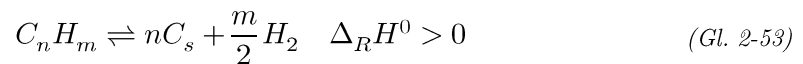
Über die Boudouard-Reaktion (Gl. 2-51) wird aus Kohlenmonoxid direkt Koks gebildet. Dabei entsteht zusätzlich auch Kohlendioxid. [4]



Eine ähnliche Reaktion läuft beim Vorhandensein von Wasserstoff ab und führt zu einer Koksbildung. Dabei entsteht zusätzlich Wasserdampf. [4]



Als dritte Reaktion können Kohlenwasserstoffe direkt zu Grafit oder Graphen gecrackt werden. (Gl. 2-53) [4]



Die beiden Reaktionen (Boudouard und die des Methan-Cracken) sind genau bei gegensätzlichen Temperaturen begünstigt. Dies ist in der Abbildung 2-18 dargestellt [18]

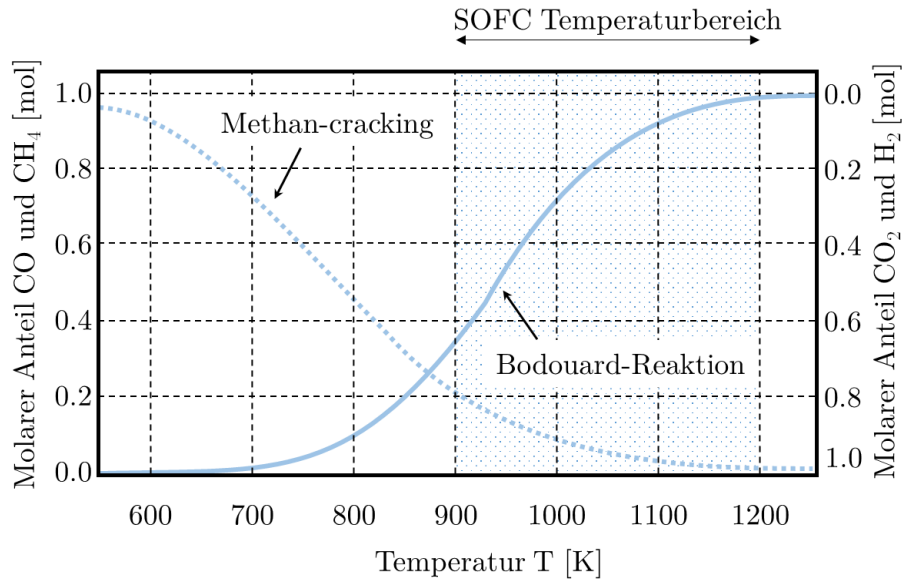
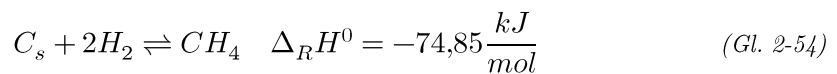


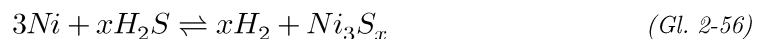
Abbildung 2-18 Schematische Darstellung Boudouard Reaktion und Methan-cracking Reaktion [18]

Um das abgelagerte Koks wieder zu lösen, können die Rückreaktionen der vorhin beschriebenen Gleichungen verwendet werden - Vergasung mittels H_2O (Gl. 2-52) oder mittels CO_2 (Gl. 2-51). Des Weiteren kann auch Wasserstoff das Koks zu Methan vergasen (Gl. 2-54). [4]



Schwefelvergiftung

Wenn schwefelhaltige Brennstoffe bei dem Betrieb der Brennstoffzelle benutzt werden kann es durch die Schwefelvergiftung zur Degradation kommen. Üblicherweise liegt Schwefel in Form von H_2S vor und verursacht bereits bei einigen ppm eine Degradation. Dabei interagiert H_2S mit der Ni-YSZ Anode und blockiert sowohl die Zufuhr von O^2 als auch jene des Brennstoffes zur TPB. Dabei beschädigt H_2S die Anode durch physikalische Adsorption (Gl. 2-55), Sulfidierung (Gl. 2-56) und Chemisorption (Gl. 2-57) [1]



Chlorvergiftung

Bei der Chlorvergiftung kommt es zur Verbindung zwischen Ni und Cl zu $NiCl_2$ und folglich zu einer Verringerung des zur Verfügung stehenden Nickels als Katalysator in der Anode. [1] Chlor kommt dabei oft in der Form von HCl vor, da dies z.B. bei der Vergasung von Kohle entsteht.

2.9 Zellkonzepte:

Die Bauform einer Zelle wird im Englischen auch „Membrane electrode assembly“ (kurz MEA) genannt und ist eine wichtige Klassifizierung des Zelltyps. Je nach Material und Herstellungsverfahren werden unterschiedliche MEA Ansätze gewählt. Dazu zählen:

- ASC (Englisch: Anode supported cell)
- CSC (Englisch: Cathode supported cell)
- ESC (Englisch: Electrolyte supported cell)
- MSC (Englisch: Metal substrate supported cell)

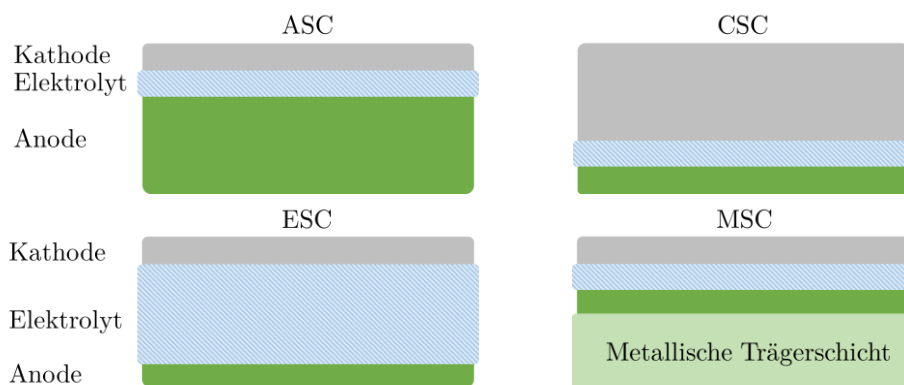


Abbildung 2-19 Zellkonzepte [13]

Jede Ausführungsart hat ihre jeweiligen Vor- bzw. Nachteile. ASC und CSC haben eine dünne Elektrolytschicht. Deswegen sind alle Verluste, welche den Elektrolyten betreffen, geringer. Diese Zelltypen sind jedoch mechanisch nicht so stabil wie die ESC. Folglich kommt es leicht zu Rissen und die Schichten tendieren sich schneller abzulösen. ASC erzielen im Gegensatz zu CSC eine bessere Leistung da durch die dickere Anodenschicht die Umwandlung von Brennstoff besser ist und dieser meist an der Anode in einer höheren Konzentration (100%) vorhanden ist als der Sauerstoff (21%) auf der Kathode. Allgemein erbringt die ASC die beste Leistung unter den drei Typen. Als Spezialfall ist die MSC zu nennen. Da ASC, CSC und ESC größtenteils auf keramischen Materialien aufbauen, sind sie für schnelle thermische Lastwechsel schlechter geeignet. Deswegen hat sich in letzter Zeit der Trend hin zu MSC entwickelt. Bei diesem Zelltyp wird eine metallische Trägerschicht verwendet und dadurch verbessert sich das Verhalten bei Temperaturänderungen stark. Dies ist bei Anwendungen mit hohem Lastwechsel und schnellen Anfahrzeiten unabdingbar (wie es beispielsweise bei Kraftfahrzeugen der Fall ist). [3]

3

Messverfahren

Welche Charakterisierungsmethoden?

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der eingesetzten Messverfahren zur Charakterisierung der Brennstoffzelle erklärt. Dabei wird zwischen In-Situ- und Ex-Situ-Messungen unterschieden. Die U-I Messung, die elektrische Impedanzspektroskopie (EIS) und deren Unterkategorien die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten (DRT) und Total Harmonic Distortion (THD) stellen weitere Inhalte dieses Kapitels dar.

3.1 Allgemein

3.1.1 Potentiostat

Das Hauptziel eines Potentiostaten ist es das Potential zwischen der Arbeitselektrode AE (Englisch: Working electrode WE) und der Referenzelektrode REF (Englisch: Reference electrode REF) konstant zu halten. Dabei liefert der Operationsverstärker den benötigten Strom über die Gegenelektrode GE (Englisch: Counter electrode CE), um das erwünschte Potential zwischen AE und REF zu erzielen (siehe Abbildung 3-1). Ein Potentiostat sollte zusätzlich auch den Strom messen können. Dies gelingt durch den Aufbau mittels Operationsverstärker und Widerständen - entweder direkt über eine Spannungsmessung an einem Messwiderstand oder durch einen Null-Ohm-Ammeter (Englisch: Current follower). In der Regel werden Null-Ohm-Ammeter eingesetzt, da es bei der Messung zu fast keinem Spannungsabfall kommt und so das Potential an der Arbeitselektrode nicht verfälscht wird. [19]

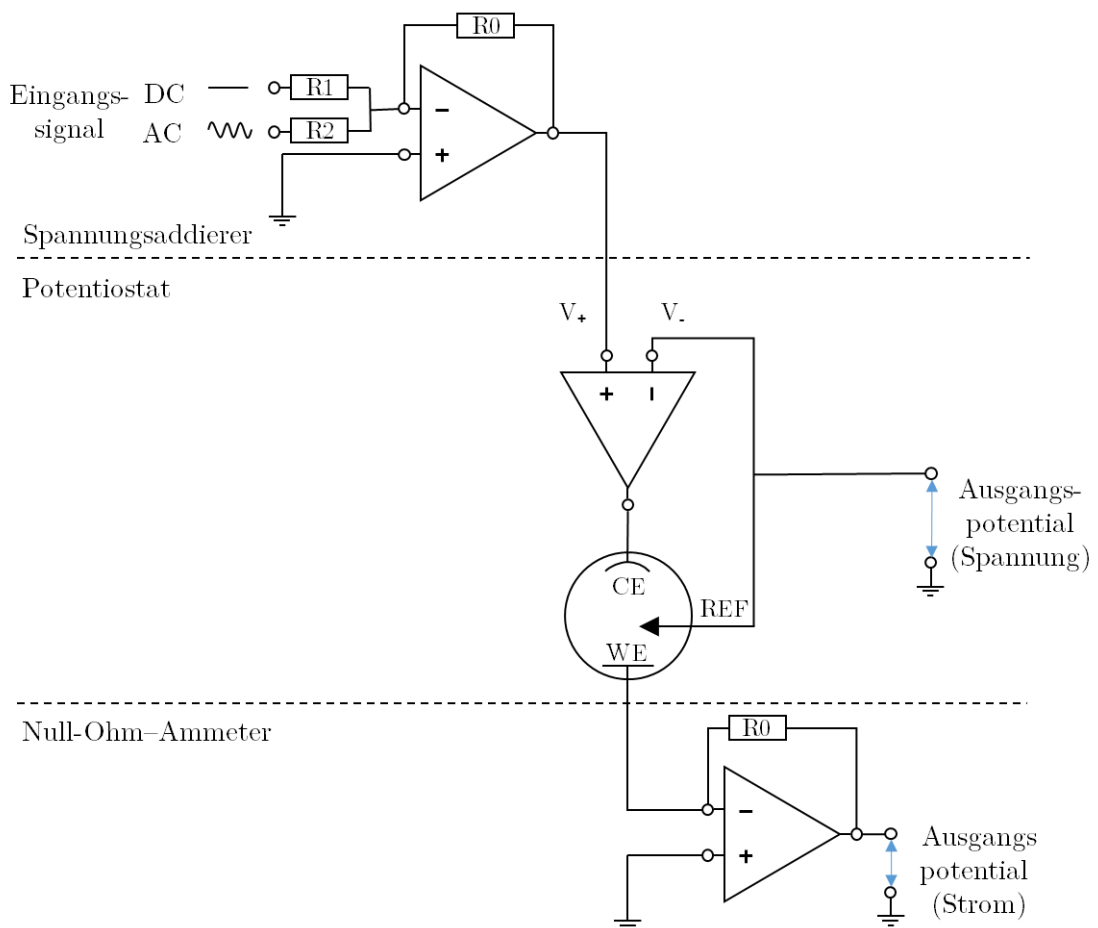


Abbildung 3-1 Schematische Darstellung eines Potentiostaten [19]

3.1.2 Galvanostat

Bei einem Galvanostaten ist das Hauptziel das Konstanthalten des Stromes. Diesen kann man entweder über einen Widerstand oder über die angelegte Spannung V einstellen. Zusätzlich kann das Potential über die WE (Englisch: Working electrode) und REF (Englisch: Reference electrode) gemessen werden. [19]

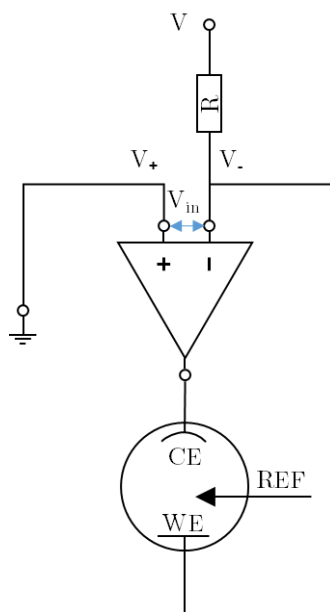


Abbildung 3-2 Schematische Darstellung eines Galvanostaten [19]

3.1.3 Aufgaben eines Potentiostaten

Ein Potentiostat weist folgende essenzielle Aufgaben auf:

- Bereitstellen oder Abnehmen der Leistung (Laden / Entladen) einer Zelle.
- Bereitstellen der konstanten Gleichstromeigenschaften für eine Wechselstrom-Impedanzanalyse.
- Kontrollschleife für das konstante Halten der benötigten Spannung (potentiostatischer Modus) oder des benötigten Stromes (galvanostatischer Modus).

Je nach Messvorgabe wird zwischen den Modi gewechselt. Entweder möchte man bei einer konstanten Spannung (z.B. OCV - open circuit voltage) oder einem konstanten Strom (z.B. bei einer Belastung von -4A) messen. Wichtig dabei ist, dass diese Messungen in einem linearen Bereich und unter konstanten Bedingungen vorgenommen werden. Schwanken die Bedingungen zu stark, kommt es zwischen Beginn und Ende der Messung zu Unregelmäßigkeiten, da häufig von hoher zu niedriger Frequenz gemessen wird. [19]

3.2 In-situ

Bei der In-situ-Analyse wird ein System unter Betriebsbedingungen vermessen. Dies hat den Vorteil, dass Prozesse genau dann gemessen werden können, wenn sie gerade ablaufen. Jedoch können nicht alle Messmethoden durchgeführt werden, da Messgeräte entweder für die Betriebsbedingungen nicht ausgelegt sind oder man - wie bei der mikroskopischen Untersuchung - den direkten Zugang zu dem Messobjekt benötigt.

3.2.1 Polarisationskennlinie (U/I)

Die Polarisationskennlinie - oder auch U/I-Kennlinie genannt - ist eine der häufigsten Messmethoden in der Brennstoffzellentechnik, da sie meist schon mit den für den Betrieb benötigten Messgeräten durchgeführt werden kann. Die U/I-Messung gibt über die Leistungsfähigkeit der Zelle eine grobe Auskunft. Sollen jedoch Verluste oder Prozesse einzeln betrachtet werden, so stößt diese Messmethode an ihre Grenzen. Für derartige Betrachtungen werden Wechselstrommessungen eingesetzt (wie die Impedanzspektroskopie, welche im nachfolgenden Unterkapitel beschrieben ist).

Messung

Um eine Polarisationskennlinie aufnehmen zu können, wird eine Gleichspannungsmessung durchgeführt. Dem System wird mittels eines Galvanostaten der Strom vorgegeben und dabei wird die dazugehörige Spannung gemessen. Umgekehrt ist dies auch möglich - dem System wird mittels eines Potentiostaten die Spannung vorgegeben und der sich einstellende Strom wird gemessen. Für Systeme mit einer niedrigen Impedanz - wie dies bei der Brennstoffzelle der Fall ist - wird die Stromvorgabe und für Systeme mit einer hohen Impedanz wird die Spannungsvorgabe bevorzugt, um Messfehler gering zu halten. Allgemein ist wichtig, dass das System während der Messung quasi stationär ist. Dadurch wird für die Messungsdurchführung eines einzelnen Punktes eine nicht zu vernachlässigende Zeit benötigt. Um eine Kennlinie aufzunehmen, werden mehrere derartige Punkte gemessen, indem man die Belastung schrittweise erhöht. Dabei erhöht sich die Messdauer mit der Anzahl der zu messenden Punkte erheblich (bis zu 30min). Deswegen muss in diesem Zeitraum auf konstante Betriebsbedingungen geachtet werden, um potenzielle Verfälschungen zu vermeiden.

Darstellung

Um verschieden große Zellen miteinander besser vergleichen zu können, werden die Ströme auf Stromdichten umgerechnet, indem sie durch die aktive Zellfläche dividiert werden. In Abbildung 3-3 ist eine solche Polarisationskennlinie schematisch dargestellt. Bei dieser Darstellung wird die Leistungsdichte häufig auf einer zweiten Achse zusätzlich mitaufgetragen.

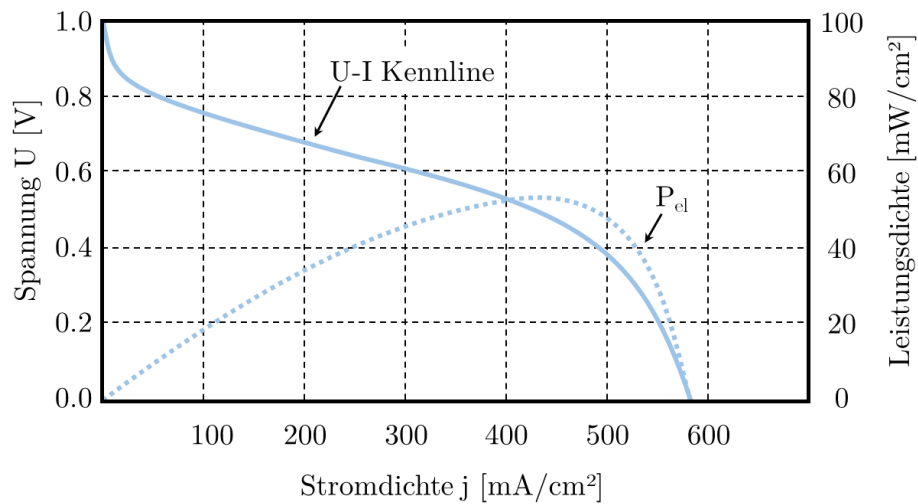


Abbildung 3-3 Schematische Darstellung Polarisationskennlinie [20]

3.2.2 Elektrische Impedanzspektroskopie (EIS)

Grundlagen zur Impedanz

Die Impedanz kann als Widerstand eines Wechselstromkreises angesehen werden, der anders als bei dem idealen Widerstand frequenzabhängig ist. Dabei sind die Wechselstromsignale ($u(t)$ & $i(t)$) in der Regel nicht in Phase miteinander. Eilt der Strom der Spannung vor (also eine negative Phasenverschiebung), so ist die Impedanz kapazitiv, umgekehrt ist die Impedanz induktiv. In Abbildung 3-4 ist dies bildlich dargestellt. [21]

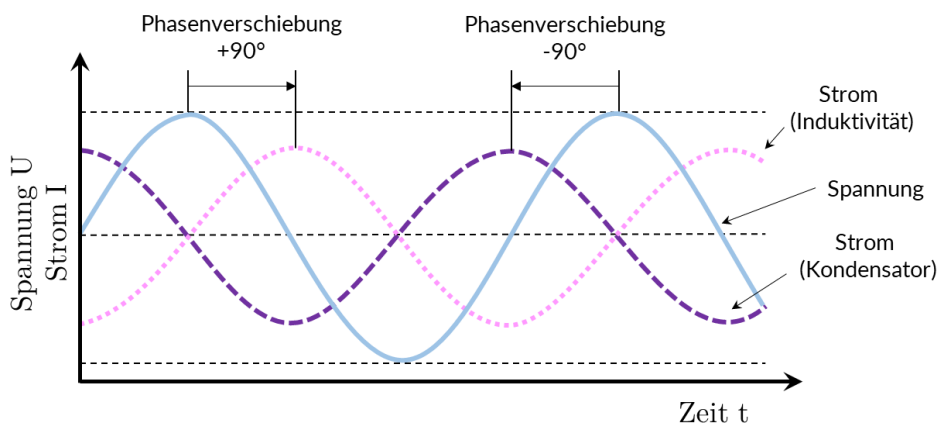


Abbildung 3-4 Schematische Darstellung der Phasenverschiebung [22]

In einer anderen Betrachtungsweise kann man zwischen Wirk- und Blindwiderständen unterscheiden, wobei Wirkwiderstände Wärme freisetzen und Blindwiderstände keine Wärmefreisetzung verursachen. Ohm'sche-Widerstände sind folglich Wirkwiderstände (Elektrolyt, Elektrodenmaterial, Kontakte, Zuleitungen etc.) und Induktivitäten zusammen mit Kapazitäten gelten als Blindwiderstände (Elektrodenreaktionen, etc.). Ist der Blindwiderstand negativ, so ist die Impedanz kapazitiv (Strom eilt vor) - umgekehrt ist die Impedanz induktiv (Strom eilt nach). [15]

Mit fallender Frequenz nähert sich die Impedanz dem Gleichstrom-Polarisationswiderstand R_p an. Dabei ist R_p maßgeblich für die reale Zellspannung der Brennstoffzelle. Des Weiteren, bildet der Polarisationswiderstand zusammen mit dem Elektrolytwiderstand den Innenwiderstand R_i der Zelle. Die elektrochemische Aktivität der Elektroden wird mit der Polarisationskapazität $C_p(\omega)$ beschrieben. Dabei werden alle Werte häufig auf die Elektrodenfläche bezogen, um Zellen besser miteinander vergleichen zu können. [15]

In nachfolgender Tabelle 3-1 werden die Schaltelemente als Übersicht bezüglich ihrer Äquivalenz im System dargestellt.

Tabelle 3-1 Schaltelemente der Impedanzspektroskopie [22]

Schaltelement	Impedanz	Äquivalent im System
R, Widerstand	R	Ohm'scher-, Polarisations-, Korrosions-, Durchtrittswiderstand
C, Kapazität	$1/(j\omega C)$	Elektrochemische Doppelschicht, nichtleitende (Deck-) Schichten, Luftspalte
L, Induktivität	$j\omega L$	Kabelschleife (Spule)
CPE, Element mit konstanter Phase	$1/(j\omega C)^{\alpha}$	Beschreibung eines nicht idealen kapazitiven Verhaltens aufgrund von Inhomogenität
W, Warburg-Impedanz	$KDiff/\sqrt{\omega}$	Beschreibung eines diffusionskontrollierten elektrochemischen Prozesses

Impedanzmessung

Bei der Impedanzmessung wird der gesamte elektrische Widerstand des zu messenden Systems untersucht. Dabei wird dem zu untersuchenden System ein bekanntes Wechselspannungssignal aufgeprägt. Dem Wechselspannungssignal kann auch ein Gleichspannungsanteil superpositioniert werden, um bei verschiedenen Belastungen messen zu können (Abbildung 3-5).

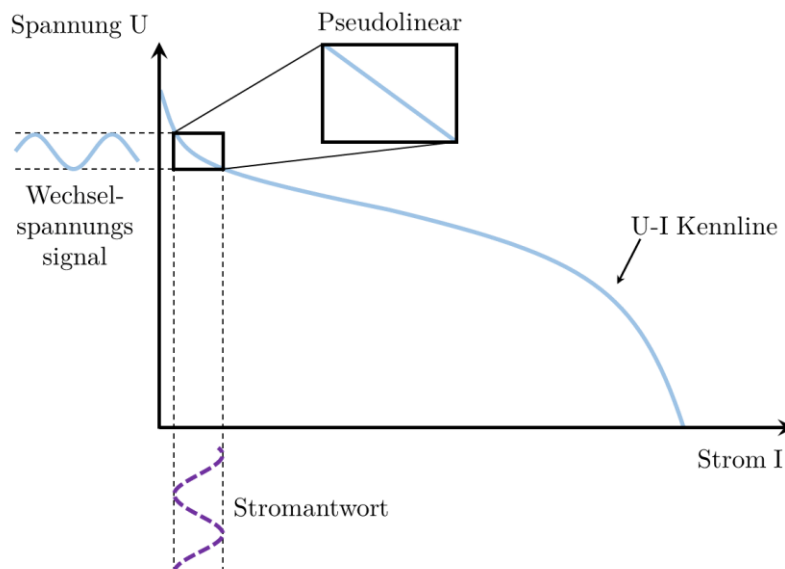


Abbildung 3-5 Schematische Darstellung einer Impedanzmessung [21]

Durch das Messen von mehreren Frequenzen und der daraus folgenden Stromantwort kann man nach (Gl. 3-1) das Impedanzspektrum bestimmen. Für die Messung wird dabei

meist ein Potentiostat verwendet, da dieser nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Messung hat und dabei auch noch sehr genau misst. [21]

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0(t)}{i_0(t)} \cdot e^{j\varphi(\omega)} = |\underline{Z}(\omega)| \cdot e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

mit der Kreisfrequenz $\omega=2\pi f$ und der frequenzabhängigen Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$

Validierung

Um die Impedanzmessung validieren zu können, wird oft die Kramer-Kronig-Beziehung angewandt. Dabei werden folgende Kriterien geprüft: Linearität, Stabilität, Kausalität und Endlichkeit. Die KK-Beziehung muss jedoch über den gesamten Frequenzbereich $0 < f < \infty$ angewandt werden. Da aber die Messdaten praktisch nicht über diesen Bereich gemessen werden können wird dazu ein Model verwendet, welches an die Messdaten angepasst wird. Die beiden Gleichungen (Gl. 3-2)&(Gl. 3-3) beschreiben den Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil des Spektrums. Dieser Zusammenhang ist nur gültig wenn die vorhin beschriebenen Kriterien eingehalten werden. [23]

$$Z_{Re}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \cdot Z_{Im}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (\text{Gl. 3-2})$$

$$Z_{Im}(\omega) = \frac{-2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \cdot Z_{Re}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Linearität

Ein lineares System ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine Superposition ermöglicht. Dies bedeutet, wenn mehrere Signale am Eingang eines Systems gewichtet summiert werden, ist der Ausgang die gewichtete Summe der einzelnen Ausgangssignale. [21]

$$x_1(t) + x_2(t) \Rightarrow y_1(t) + y_2(t) \quad (\text{Gl. 3-4})$$

$$ax_1(t) \Rightarrow ay_1(t) \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Die Impedanzmessung wird üblicherweise nur für lineare bzw. pseudo-lineare Verläufe eingesetzt. Bei nichtlinearen Verläufen beinhaltet die Stromantwort die Harmonischen der Eingangsfrequenz. Bei einer Brennstoffzelle sind einige Bereiche der U/I-Kennlinie nicht linear. Um auch dort eine Impedanzmessung durchzuführen, muss das Wechselspannungssignal eine sehr geringe Amplitude aufweisen (1-10 mV). Dadurch wird der Messbereich pseudo-linear. Folglich kann auch ein nichtlinearer Verlauf vermessen werden. [21]

Stabilität / Konstanter Betriebspunkt

Misst man ein Impedanzspektrum benötigt dies eine längere Zeit (min-h). Dabei ist es wichtig, dass der Betriebspunkt des zu prüfenden Systems recht konstant bleibt. Ansonsten kommt es zu einer Verfälschung der Messung. In der Praxis ist es jedoch sehr schwierig konstante Betriebsbedingungen zu halten, da sehr viele Parameter einen Einfluss auf den Betriebspunkt ausüben. Als Gegenmaßnahme kann die Messdauer so gering wie möglich gehalten werden, um wenig Abweichungen mitzumessen. [21]

Kausalität

Die Antwort des Systems muss vollständig von dem eingebrachten Störsignal abhängen. Die gemessene Impedanz darf also keine Zeitabhängigkeit besitzen, sondern soll nur von der Frequenz abhängen. [24]

Endlichkeit

$\text{Re}(Z)$ und $\text{Im}(Z)$ müssen endlich über dem gesamten Frequenzbereich sein ($0 < \omega < \infty$) [24]

Nyquist-Darstellung

Um die Impedanzmessung darstellen zu können kann man zwischen Nyquist- und Bode-Darstellungen wählen. Bei dem Nyquist-Diagramm wird der Realteil $\text{Re}(Z)$ dem Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ gegenübergestellt. Häufig wird dabei zusätzlich die Imaginärachse invertiert, da die Werte negativ sind und dadurch das Diagramm leichter zu lesen ist. Des Weiteren sollten bei dieser Darstellung die Achsen eine gleiche Skalierung aufweisen, um Verzerrungen zu vermeiden und verschiedene Messungen vergleichen zu können. Aus dem Nyquist Diagramm kann man Prozesse bezüglich des Elektrolyten, der Elektroden und des Stofftransportes auslesen. [18]

Der allgemeine Fall zeigt, dass das Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle aus drei Kreisbögen besteht – den Elektrolyt-, den Elektroden- und dem Stofftransportbogen (Abbildung 3-6). [15]

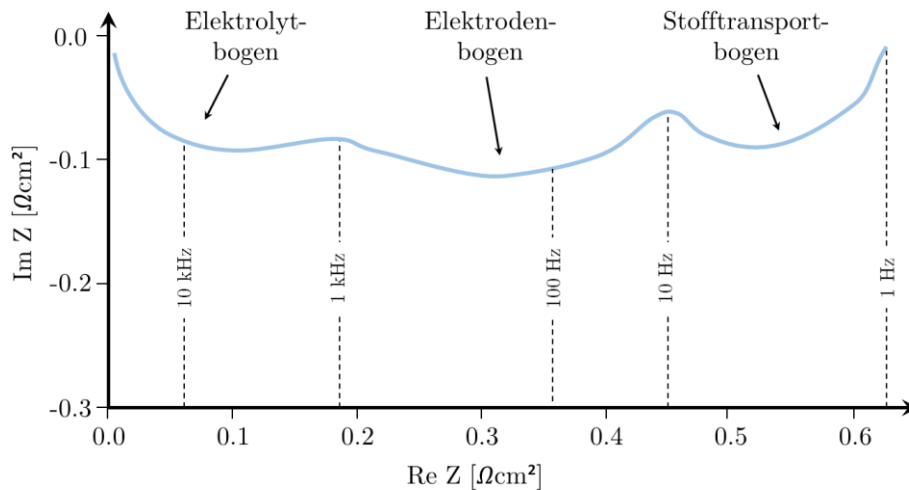


Abbildung 3-6 Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle [15]

Elektrolytbogen ($>1\text{kHz}$)

Der Elektrolytbogen zeigt sich erst bei höheren Stromdichten und Frequenzen (links in der Nyquist-Darstellung Abbildung 3-6). Er gibt Auskunft über die ohm'schen und kapazitiven Eigenschaften des Elektrolyten. [15]

Elektrodenbogen (1kHz – 1Hz)

Dieser Bogen bildet die Geschwindigkeit der Elektrodenvorgänge ab - (vor allem den Durchtrittsvorgang) - und ist im mittelfrequenten Bereich ausgeprägt. Bei der SOFC überlagern sich die Anoden- und Kathodenimpedanzen, dabei hat die LSM Kathode ungefähr den doppelten Widerstand im Vergleich zur Ni/YSZ Anode. Bei steigender Temperatur fällt der Durchtrittswiderstand (Hauptteil von der Kathodenseite), jedoch steigt dieser bei Erhöhung der Stromdichte (Hauptteil von der Anodenseite). Durch feuchtes Brenngas und Wasseragglomeration wird der Durchtrittswiderstand weiter verringert. [15]

Stofftransportbogen ($<1\text{Hz}$)

Beim Stofftransportbogen werden Transportprozesse von und zur Elektrode abgebildet. Diese Prozesse sind sehr langsam und entstehen daher im niederfrequenten Bereich. In gewissen Applikationen kann es sein, dass dieser Bogen nur eine Gerade bildet (Warburg-Impedanz). Bei der SOFC bildet der Sauerstofftransportprozess die maßgeblichen Diffusionsimpedanzen ab. Bei niedrigen Strömen und Temperaturen kann es bei feuchtem Brenngas zu einem Diffusionsast kommen. [15]

Ohm'scher-Widerstand und Polarisations-Widerstand

Um den Ohm'schen und Polarisationswiderstand aus dem Nyquist-Diagramm ablesen zu können, muss die Messung frei von parasitären Induktivitäten sein (z.B durch Induktivitäten der Messleitungen) und ein rein kapazitives Element darstellen. Ist dies gegeben, kann der Ohm'sche Widerstand am Schnittpunkt des hochfrequenten Endes abgelesen werden und der Polarisationswiderstand am Schnittpunkt im tieffrequenten Bereich (Abbildung 3-7). [1]

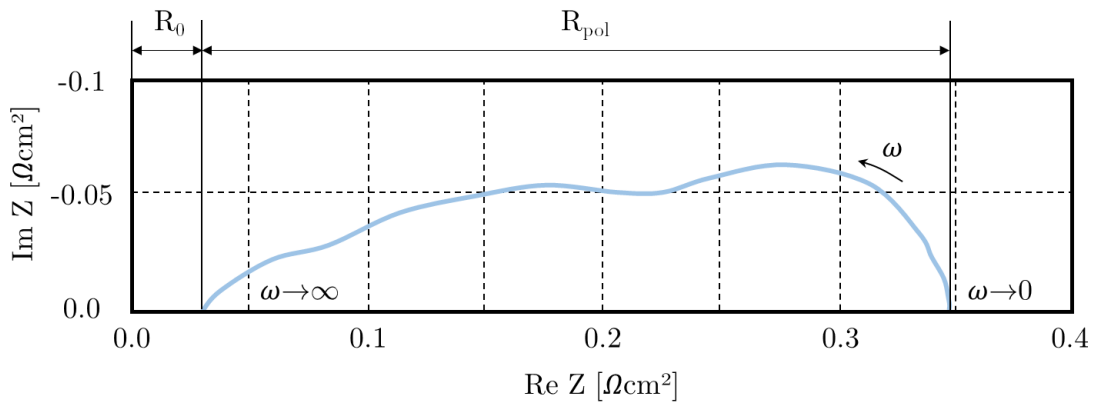


Abbildung 3-7 Darstellung des Nyquist-Diagramms mit Ohm'schen Widerstand und Polarisations Widerstand [1]

Bode-Darstellung

Da bei der Nyquist-Darstellung die Frequenzinformation in den Hintergrund rückt, wird häufig zusätzlich eine Bode-Darstellungsart benutzt. Dabei werden zwei Diagramme erstellt, bei denen einmal die Amplitude und einmal die Phasenverschiebung über die Frequenz aufgetragen werden (Abbildung 3-8). [21]

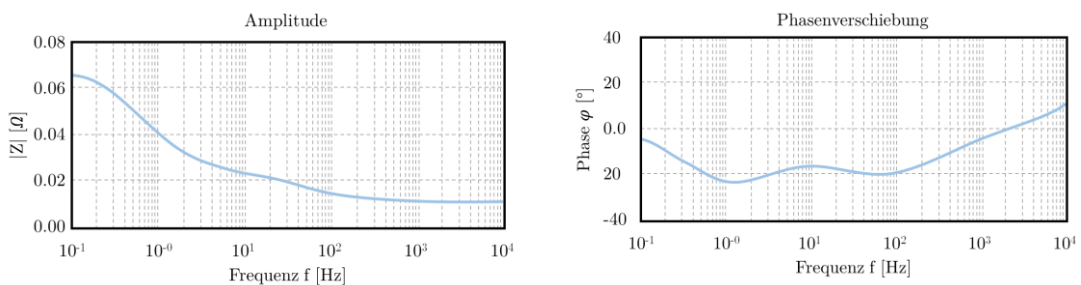


Abbildung 3-8 Schematische Darstellung eines Bode-Diagramms [18]

Grenzen der Impedanzmessung

Es müssen stets mehrere Impedanzmessungen durchgeführt werden, um Aussagen über die zu messenden Eigenschaften treffen zu können. Die Impedanzmessung ist in der Regel eine sehr genaue und empfindliche Messung. Folglich muss auf Schwankungen des Systems geachtet werden (wie Betriebsbedingungen, gleicher Aufbau etc.) - da sich diese Änderungen ansonsten in der Messung widerspiegeln. Vor allem ist dabei auch die Messdauer zu berücksichtigen. Je niedriger die zu messende Frequenz ist, desto länger dauert die Messung und desto wichtiger wird die Stabilität des Systems. [22]

3.2.3 Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten (DRT)

Bei der normalen Darstellung der Impedanz mittels Nyquist-Diagramm bzw. Bode-Darstellung lassen sich einzelne Verlustprozesse schlecht oder nur grob auslesen. Die DRT-Darstellung hat im Gegensatz zur Bode-Darstellung eine wesentlich größere Auflösung. Somit können individuelle Verlustprozesse leichter voneinander unterschieden werden. Die Impedanz wird aus einer Verschaltung von seriellen RC-Glieder dargestellt. Dabei hat jedes einzelne RC-Element eine eigene charakteristische Relaxationszeit $\tau=R \cdot C$. [25]

Vorgehensweise

In (Gl. 3-6) wird die Impedanz als die Summe von dem Ohm'schen-Widerstand bei $f \rightarrow \infty$ und den einzelnen Widerständen der RC-Glieder dargestellt. Dabei beschreibt die Verteilungsfunktion $g(\tau)$ die kontinuierliche Verteilung von RC-Gliedern als Funktion der Relaxationszeit τ . Mit $\omega=2\pi f$ ergibt sich: [25]

$$Z_{DRT}(\omega) = R_{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Da die Frequenz oft logarithmisch gemessen wird und die Gleichungen mit den experimentellen Messungen übereinstimmen müssen, kann die (Gl. 3-6) umgeschrieben werden, wobei $\gamma(\ln(\tau))=\tau g(\tau)$ ist. [25]

$$Z_{DRT}(\omega) = R_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma \ln \tau}{1 + j\omega\tau} d(\ln(\tau)) \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Um die neue Verteilungsfunktion $\gamma(\ln(\tau))$ finden zu können, werden experimentelle Daten benötigt. Da die experimentellen Daten nur eine endliche Anzahl an Punkten besitzen, muss die vorhin beschriebene Gleichung diskretisiert werden. Die Diskretisierung wird in den beiden nachfolgenden Gleichungen (Gl. 3-8) & (Gl. 3-9) beschrieben. [25]

Diskretisierung mit DIRAC Funktion von $\gamma(\ln(\tau))$

$$\gamma(\ln(\tau)) = \sum_{m=1}^M x_m \phi_m(\ln(\tau)) \quad (\text{Gl. 3-8})$$

$$Z_{DRT}(\omega) = R_{\infty} + \sum_{m=1}^M \frac{x_m}{1 + j\omega\tau_m} \quad (\text{Gl. 3-9})$$

x_m sind hierbei die unbekanntes Gewichte, die durch Versorgen von experimentellen Daten bestimmt werden müssen. τ_m steht hierbei für die Mitte der Relaxationszeit.

Da die meisten elektronischen Systeme einen kontinuierlichen Verlauf von $\gamma(\ln(\tau))$ aufweisen und nicht aus einzelnen DIRAC-Spitzen bestehen, wird $\gamma(\ln(\tau))$ mittels kontinuierlicher Funktionen genähert. $\phi_\mu(|\ln(\tau)-\ln(\tau_m)|)$ statt $\phi_m(\ln(\tau))$. In den nachfolgenden Gleichungen (Gl. 3-10)&(Gl. 3-11) wird dies mit einer Gaussian Radial Basic Funktion ϕ_μ (RBF) vorgenommen. [25]

$$\gamma(\ln(\tau)) = \sum_{m=1}^M x_m \phi_\mu(|\ln(\tau) - \ln(\tau_m)|) \quad (Gl. 3-10)$$

$$\phi_\mu(x) = e^{-(\mu x)^2} \quad (Gl. 3-11)$$

Dabei steht $\ln(\tau_m)$ für die Mitte der Funktion und μ dient als Skalierungsfaktor.

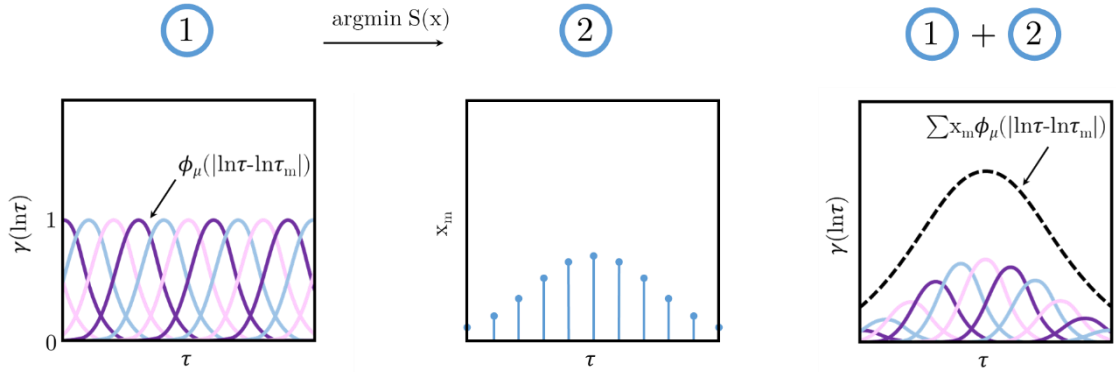


Abbildung 3-9 Darstellung der Verteilungsfunktion aus RBF und Gewichtung [25]

Um nun die Verteilungsfunktion $\gamma(\ln(\tau))$ zu bekommen (siehe Abbildung 3-9), werden die Gewichte x_m aus (Gl. 3-12) bzw. (Gl. 3-13) bestimmt. Hierzu werden die experimentellen Daten Z_{exp} mit dem Modell Z_{DRT} verknüpft. [25]

$$S = \sum_{n=1}^N [w'_n (Z'_{DRT}(\omega_n) - Z'_{exp}(\omega_n))^2 + w''_n (Z''_{DRT}(\omega_n) - Z''_{exp}(\omega_n))^2] \quad (Gl. 3-12)$$

Mit der Diskretisierung und Umformung von Z_{DRT} folgt die (Gl. 3-13). Die Einzelheiten zu den Matrizen und den Umformungen kann man in der Arbeit von Wan et al. (Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution [25]) nachlesen.

$$S(x) = \left\| \bar{\bar{\Omega}}' (R_\infty 1 + \bar{\bar{A}}' x - \bar{\bar{Z}}'_{exp}) \right\|^2 + \left\| \bar{\bar{\Omega}}'' (\bar{\bar{A}}'' x - \bar{\bar{Z}}''_{exp}) \right\|^2 + \lambda x^T \bar{\bar{M}} x \quad (Gl. 3-13)$$

Diese Gleichung stellt ein Tikhonov-Regularisierungsproblem dar und kann gelöst werden. Durch Finden des Minimums von $S(x)$ erhält man den Vektor x (x_m) welcher in (Gl. 3-10) eingesetzt wird und so zu den Werten von $\gamma(\ln(\tau))$ führt. [25]

Für eine sinnvolle Lösung muss jedoch die Wahl des Regularisierungsparameter (λ) berücksichtigt werden. Dieser Parameter ist für die Glattheit der Lösung (Krümmung der Kurve) entscheidend. Somit kann damit eingestellt werden wie fein Prozesse aufgelöst werden, jedoch kann es dabei zu nicht physikalisch sinnvollen Prozessen kommen. Dies muss mit geeigneten Experimenten validiert werden, indem gewisse Betriebsparameter systematisch geändert werden. Beispielsweise darf sich der Gasdiffusionsverlust bei einer Temperaturänderung nicht ändern, bei einer Gaszusammensetzungsänderung jedoch schon. Somit können folglich physikalische von nicht physikalischen Verlustprozessen unterschieden und ein geeigneter Regularisierungsparameter bestimmt werden. [26]

Das Ergebnis einer solchen Berechnung wird in Abbildung 3-10 veranschaulicht. Dabei wird die Verteilungsdichtefunktion über die Frequenz oder der Relaxationszeit aufgetragen. Die Fläche unter einem Bogen entspricht dabei dem Polarisationswiderstand des Verlustprozesses.

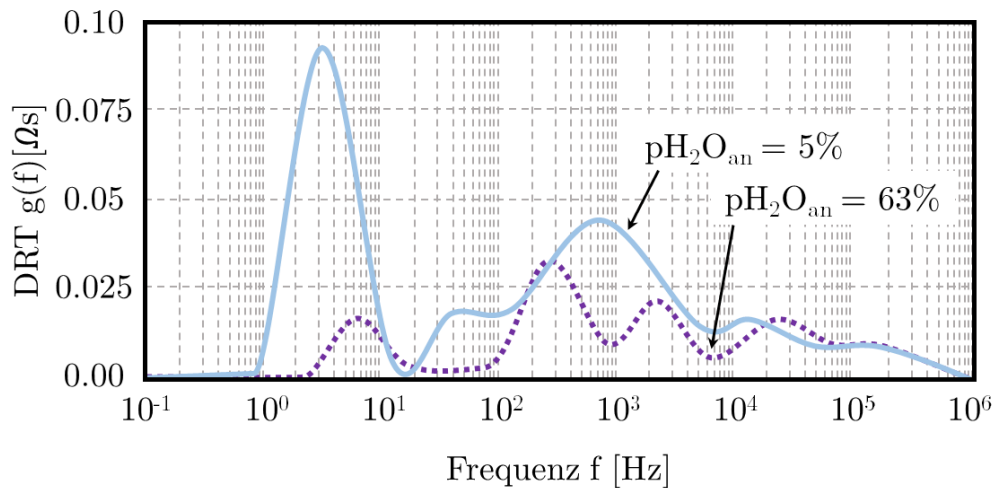


Abbildung 3-10 Schematische Darstellung eines DRT-Diagramms [1]

3.2.4 Total Harmonic Distortion (THD)

Der Messvorgang ist bei THD und EIS sehr ähnlich, jedoch ist die nachfolgende Auswertung in beiden Fällen unterschiedlich. Wie bei der EIS-Messung wird auch bei der THD-Messung ein Wechselspannungssignal dem System aufgeprägt und dabei wird die Stromantwort gemessen (THD_i). Dies ist auch umgekehrt mit Wechselstromsignal und Spannungsantwort (THD_U) möglich. Bei der Auswertung wird aber anstelle der Impedanzberechnung eine schnelle Fourier-Transformation (Englisch: Fast Fourier Transformation FFT) durchgeführt. Die FFT wandelt das zeitabhängige Signal in ein frequenzabhängiges Signal um. Diese Spitzen werden dann mit (Gl. 3-14) zu einem Parameter zusammengeführt. Üblicherweise werden dabei Berechnungen bis zur zehnten Ordnung durchgeführt ($n=10$). Dieser Parameter ist umso größer, je größer die Oberschwingungen im Vergleich zur Grundschwingung sind und folglich auch je nichtlinearer das Signal ist. [27]

$$THD(\omega) = \frac{\sqrt{\sum_{n=2}^{10} Y_n^2(\omega)}}{Y_1} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 3-14})$$

Hierbei steht Y_n für die „root mean square“ RMS (Amplitude) der Oberschwingungen und Y_1 für die RMS (Amplitude) der Grundschwingung [27]

Frequenzanalyse

Bei der Frequenzanalyse macht man es sich zu Nutzen, dass jedes periodische Signal in der Praxis mit endlich vielen Sinusschwingungen modelliert werden kann. Dabei gibt es eine Grundwelle und die dazugehörigen harmonischen Oberwellen, welche ein Ganzzahliges der Grundfrequenz darstellen. In der Abbildung 3-11 ist dies für ein periodisches Signal schematisch dargestellt. [27]

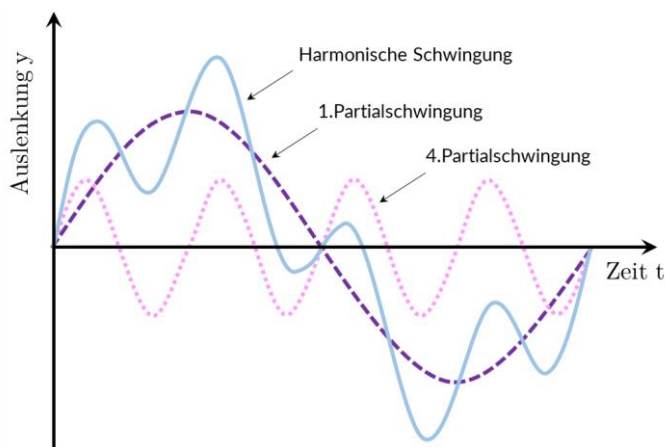


Abbildung 3-11 Schematische Darstellung Oberwellen [28]

Fensterfunktion

In der Praxis muss das zu analysierende Signal erst unterteilt und aufbereitet werden bevor es in der Frequenzanalyse verwendet werden kann. Dies wird mittels einer Fensterfunktion vorgenommen, welche über das Signal gelegt wird und so nur einen Ausschnitt des Signals der Berechnung übergibt. Falls man eine rechteckige Fensterfunktion verwendet oder ohne Fensterfunktion arbeitet, kommt es an den Grenzen, bei welchen das Signal unterteilt wird, zu scharfen Übergängen. Diese Sprungstellen bringen zusätzliche künstliche Frequenzen in das Signal ein. Deswegen wird im Allgemeinen eine Hann-Funktion verwendet - wie dies in Abbildung 3-12 dargestellt wird. [29]

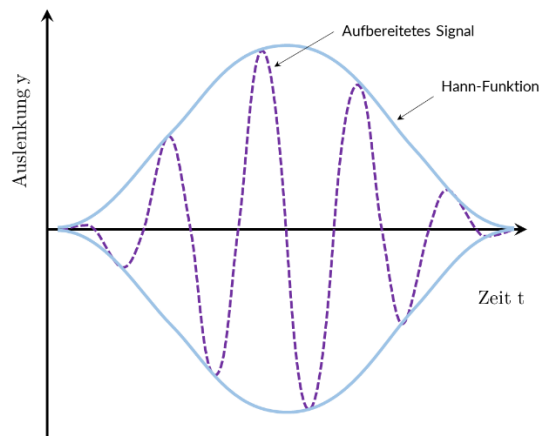


Abbildung 3-12 Schematische Darstellung Hann-Funktion [29]

Bei der THD-Analyse werden die Eigenschaften der Frequenzanalyse verwendet, um zu erkennen, ob ein lineares oder nichtlineares Signal vorliegt. Ein lineares Signal besitzt keine Oberschwingungen und weist folglich nur eine Spitze in der Frequenzanalyse auf (wie in Abbildung 3-13 dargestellt). Sobald das Signal aber nichtlinear wird, entstehen Oberschwingungen (Abbildung 3-14) und durch diese lässt sich auf das Eingangssignal zurückschließen. Schlussendlich kann man dadurch auf Veränderungen im Prozess zurückschließen. [27]

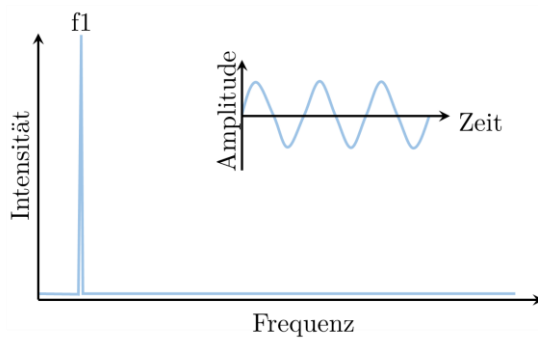


Abbildung 3-13 Schematische Darstellung lineares Signal [27]

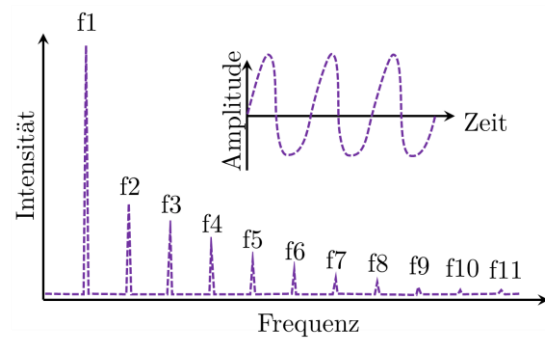


Abbildung 3-14 Schematische Darstellung nichtlineares Signal [27]

3.3 Ex-situ

Bei der Ex-situ-Analyse wird die Probe nach der Messung untersucht, da gewisse Messmethoden (wie die mikroskopische Untersuchung) während dem Betrieb nicht möglich sind.

3.3.1 Mikroskopische Untersuchung (Rasterelektronenmikroskop REM)

Das REM wird für die Untersuchung von Oberflächeneigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Probe eingesetzt. Dabei sind Auflösungen bis in den Nanometerbereich möglich. Um dies zu ermöglichen, wird eine Wolframkathode verwendet mittels derer eine Elektronenwolke erzeugt wird. Diese Elektronen werden mittels elektromagnetischer Spulen beschleunigt und zu einem fokussierten Primärelektronenstrahl gebündelt. Dieser wird rasterförmig mittels eines XY-Ablenkungssystems über die Objektoberfläche geführt. Dabei werden Sekundärelektronen, Rückstreuerelektronen und charakteristische Röntgenstrahlen freigesetzt. [30]

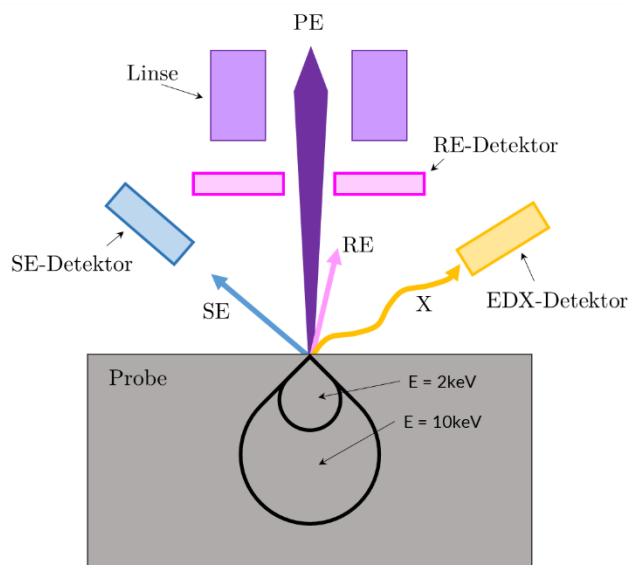


Abbildung 3-15 Darstellung des REM-Aufbaues [31]

Sekundärelektronen SE

SE sind niederenergetische Elektronen und stammen aus der oberflächennahen Schicht. Durch diese Eigenschaft kann die beste Auflösung erzielt werden, jedoch wird der Kontrast des endgültigen Bildes hauptsächlich von der Oberflächentopografie und nicht vom Material bestimmt. Um ein plastisches Bild zu bekommen, werden Elektronen von einem Detektor seitlich über der Probe angesaugt. Die Intensität, die vom Detektor aufgefangen wird, hängt von der Oberflächenneigung ab und somit entsteht schlussendlich ein Abbild der Oberfläche. [31]

Rückstreuelektronen RE

RE sind im Gegensatz zu SE höher energetisch und werden von einem Detektor über der Probe detektiert. Dabei hängt die Intensität von der mittleren Kernladungszahl des gemessenen Bereiches ab. Folglich ist der Bildkontrast stark von dem untersuchten Material abhängig. Je höher die mittlere Kernladungszahl des Bereichs ist, desto mehr RE werden freigesetzt und desto heller wird das Objekt. [31]

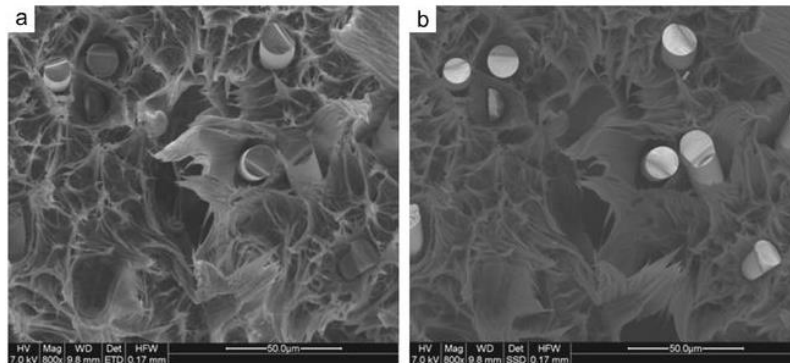


Abbildung 3-16 Sekundärelektronen (Bild links) Rückstreuelektronen (Bild rechts) [31]

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

(Englisch: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy EDXS*)

Um die chemischen Eigenschaften der untersuchten Probe zu erhalten wird häufig ein zusätzlicher Detektor am REM angebracht mittels welchem Röntgenstrahlung detektiert werden kann. Trifft der Primärelektronenstrahl auf ein Element, werden Röntgenstrahlen freigesetzt, welche nachfolgend gemessen werden können. Diese Röntgenstrahlen sind charakteristisch für die jeweiligen Elemente und somit kann eine chemische Analyse des gemessenen Bereiches erfolgen. [32]

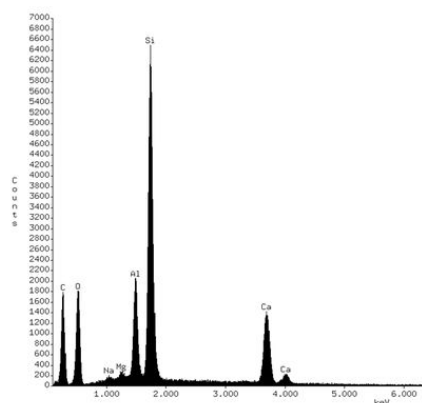


Abbildung 3-17 EDX-Spektrum [32]

4

Versuchsaufbau

Wie wurde gemessen?

In diesem Kapitel wird der Versuchsstand und der Messvorgang beschrieben. Dabei wird erläutert mit welchen Methoden, Einstellungen und Geräten gearbeitet wurde. Außerdem sind die Versuchsdurchführung und der Aufbau des Zellgehäuses Gegenstand dieses Kapitels.

4.1 Prüfstand

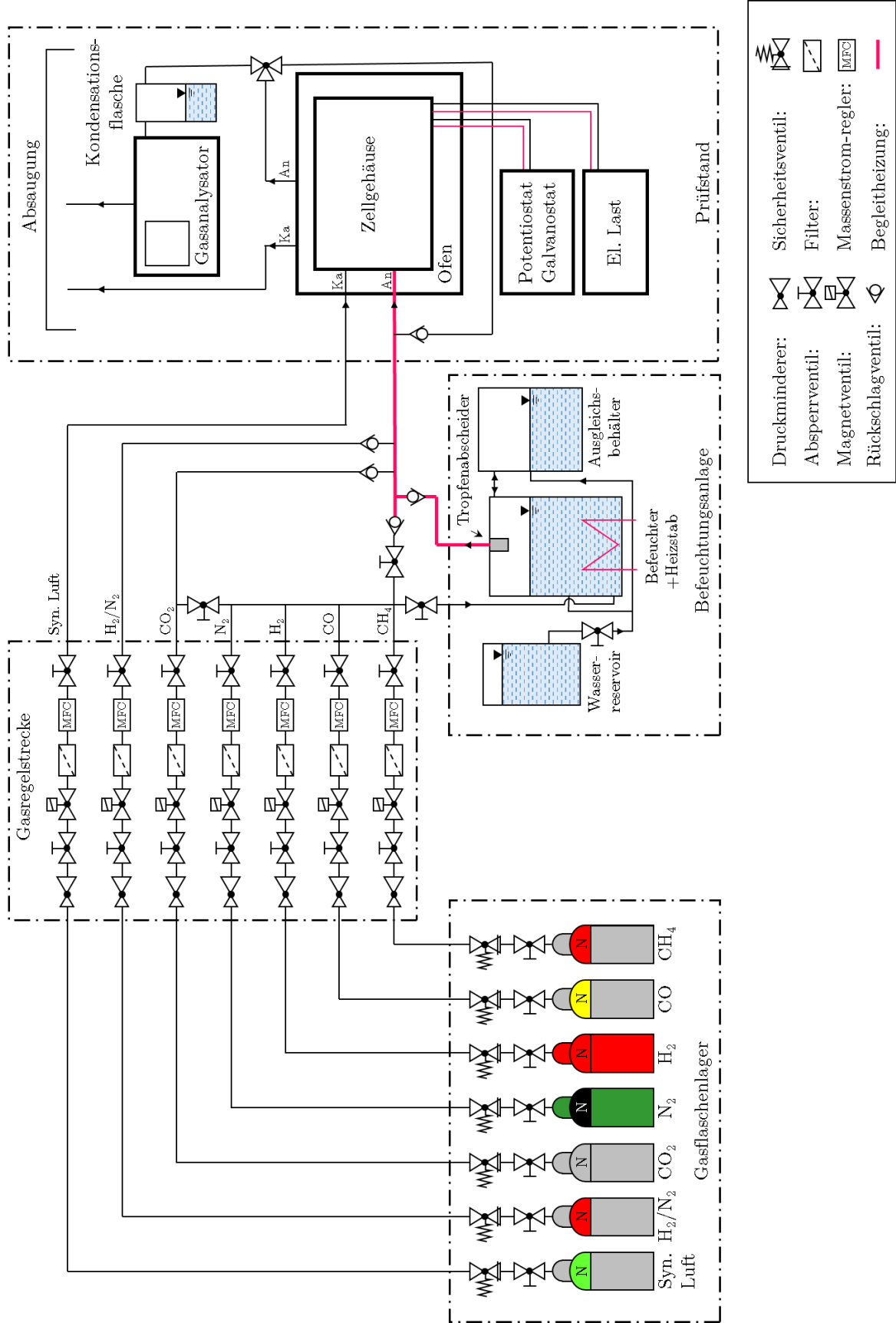


Abbildung 4-1 Versuchsanlagenschaltbild [33] [34]

Der verwendete Prüfstand wird für Einzelzellemessungen herangezogen. Dabei besteht das Gesamtsystem aus den nachfolgenden Komponenten.

- Gasflaschenlager
- Gasregelstrecke
- Befeuchtungsanlage
- Prüfstand mit Hochtemperaturofen
- Gasanalysator
- externe Messgeräte
- elektronische Last
- Steuerungssystem

Nachfolgend werden diese Komponenten genauer erläutert.

4.1.1 Gasflaschenlager

Das Gasflaschenlager befindet sich aus sicherheitstechnischen und logistischen Gründen im Freien außerhalb des Messlabors. Bevor das Gas zum Prüfstand gelang, wurde der Druck über einen Druckminderer von 200 bar auf 5 bar gedrosselt. Diese 5 bar wurden dann kurz vor der Gasregelstrecke nochmals auf 2.5 bar gedrosselt. Bei einem Gasalarm im Labor wird die Gaszufuhr – außer die Formiergasleitung (5% H_2 /95% N_2) - automatisch abgestellt. Dieses Gas diente als Schutzgas, solange die Zelle sich in einem abgedichteten Zustand befand.



Abbildung 4-2 Gasflaschenlager

4.1.2 Gasregelstrecke

Die Gasregelstrecke besteht aus den einzelnen Gasleitungen aus dem Gasflaschenlager mit jeweils einem manuellen Kugelhahnventil (A), einem stromlos geschlossenen Magnetventil (B), einem Filter (C) und einem Massenstromregler (D) (Englisch: Mass flow controller MFC) (Abbildung 4-3). Dabei werden CH_4 , CO , H_2 , CO_2 und N_2 zu einer Sammelleitung zusammengeführt, um nachfolgend direkt oder über die Befeuchtungsanlage zur Anodenseite zu gelangen. Da CO_2 sich im Wasser löst und somit nicht in die Befeuchtungsanlage gelangen soll, gibt es einen speziellen Bypass für CO_2 , der an der Befeuchtungsanlage vorbeiführt. Die synthetische Luft wurde direkt zur Kathodenseite geführt. Bei der Messung wurden alle Massenströme der Gasstrecken mittels der Steuereinheit über die MFC eingestellt. [33]



Abbildung 4-3 Gasregelstrecke [33]

4.1.3 Befeuchtungsanlage

Die eingesetzte Befeuchtungsanlage war von mehreren Einflussgrößen abhängig, wie Temperatur, Volumenstrom und Füllstand. Üblicherweise wurde der Befeuchter alle 12 Stunden nachgefüllt. Dabei kam es durch die starken Temperaturänderungen zu Schwankungen des Feuchtegrades. Außerdem nahm der Feuchtegrad über die Zeit ab, da der Wasserstand und somit die Verweildauer des Gases im Wasserbad geringer wurden.

Die nachfolgende Abbildung 4-4 veranschaulicht den schematischen Aufbau der Befeuchtungsanlage. Der Aufbau besteht aus dem Wasserreservoir, dem Kugelhahn, dem Ausgleichsbehälter, dem Befeuchter mit Heizstab und den Begleitheizungen. Der Befeuchter wird über einen Heizstab auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dabei wird angenommen, dass das zugeführte Gas, welches durch ein Wasserbad strömen muss, dieselbe Temperatur annimmt, die das Wasser besitzt. Der Sättigungszustand ist vom Volumenstrom der Temperatur und der Wasserstandshöhe abhängig. Um eine

Kondensation in den Leitungen zu vermeiden sind die Gasleitungen mit einer Wärmeisolierung und einer Begleitheizung ausgestattet, mit welcher man die gewünschte Temperatur über die Steuerung einstellen kann.

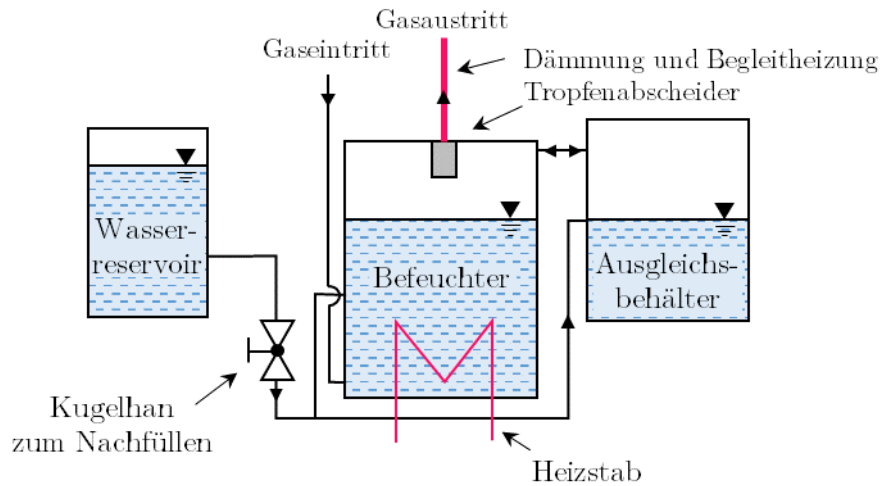


Abbildung 4-4 Schaltbild der Befeuchtungsanlage [33]

4.1.4 Prüfstand mit Hochtemperaturofen

Im Hochtemperaturofen (A) wurde die Zelle zusammen mit dem Zellgehäuse eingebaut. Für die Temperaturregelung im Innenraum wurden Thermo- und Heizelemente verwendet, welche in der Ofenwand integriert und im Innenraum befestigt waren. Bei der Regelung (B) musste die Änderungsrate der Temperatur beachtet werden, da es bei einer zu schnellen Temperaturänderung ($>1\text{K}/\text{min}$) zu großen thermischen Spannungen im Keramikgehäuse kommen kann. Um die Wärmeverluste gering zu halten, wurden die Thermolemente zusammen mit den Gasleitungen aus den oberen Ofenöffnungen geführt und mit Dämmmaterial abgedichtet. Des Weiteren befand sich über dem Ofen eine Absauganlage (C), welche sowohl das Abgas aus dem normalen Kreislauf als auch aus der Umgebung abtransportieren kann.

Versuchsaufbau

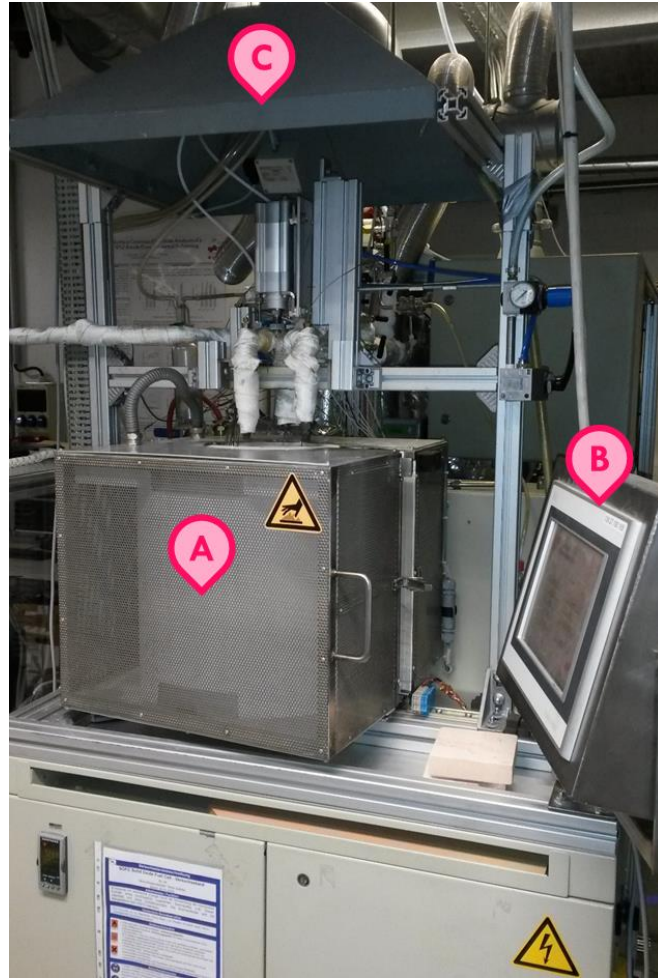


Abbildung 4-5 Prüfstand mit Hochtemperaturofen [33]

4.1.5 Gasanalysator

Um die Gaszusammensetzung zu messen, wurde ein Gasanalysator von ABB (ABB Advance Optima) verwendet. Bei der Messung wurde das Gas über eine Kondensationsflasche geleitet, um den größten Teil des Wasserdampfes abzuscheiden. Dabei saugt das Messgerät über eine spezielle Pumpe einen eingestellten Volumenstrom an. Da nach der Kondensationsflasche ein gewisser Feuchtigkeitsanteil im Gas überbleiben kann, wird dieses vom Gasanalysator auf 1,5°C herabgekühlt und der restliche Wasserdampf auskondensiert. Nachfolgend gelangt das Gas zu den verschiedenen Detektoren, bei welchen die unterschiedlichen Anteile gemessen werden. [33]



Abbildung 4-6 Gasanalysator ABB Advance Optima [35]

Tabelle 4-1 Komponenten des Gasanalysators [33]

Komponente	Verfahren	Gas
Kühlung / Kondensatfalle	-	H ₂ O
Pumpe	-	-
Detektoren	Thermische Leitfähigkeit (TCD)	H ₂
	Nicht-dispersiver Infrarotdetektor (NDIR)	CO CO ₂ CH ₄
	Elektrochemische Zelle	O ₂

4.1.6 Potentiostat/Galvanostat (Gamry)

Für die elektrochemische Analyse wurde das Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat zusammen mit dem Reference 30k Booster von Gamry verwendet. Da das Reference 3000 nur bis zu einer Belastung von $\pm 3\text{A}$ (bei $\pm 15\text{V}$) eingesetzt werden kann wurde zusätzlich das Reference 30k hinzugefügt um bis zu $\pm 30\text{A}$ (bei $+20$ oder -2.5V) messen bzw. belasten zu können. Darüber hinaus können diese Messgeräte eine EIS/THD-Messung von $10\mu\text{Hz}$ bis zu 20kHz durchführen.



Abbildung 4-7 Gamry (Reference 3000) [36]



Abbildung 4-8 Gamry (Reference 30k Booster) [37]

4.1.7 Potentiostat/Galvanostat (Biologic)

Da die Messgeräte für verschiedene Versuchsstände gebraucht werden, wurde für gewisse Einzelmessungen z.B. vor oder nach der Degradationsmessung das SP-150 mit dem VMP3B-80 Booster von BioLogic verwendet. Durch den Booster konnte der Strombereich auf bis zu $\pm 80\text{A}$ (bei $\pm 3\text{V}$) erweitert werden, jedoch kann mit dem Booster dann nur ein Frequenzband von $10\mu\text{Hz}$ bis 10kHz gemessen werden.



Abbildung 4-9 BioLogic (SP-150 & VMP3B-80)

4.1.8 Elektronische Last

Um eine Messung auch ohne Potentiostat bzw. Galvanostat durchführen zu können, ist der Prüfstand mit einer eigenen elektronischen Last ausgestattet, welche wiederum über die Steuerung eingestellt werden konnte. Diese wurde jedoch nur für einzelne Prüfmessungen und Anpassungen verwendet und nicht für die Messungen selber.

4.1.9 Steuerungssystem

Über das Steuerungssystem ließen sich alle relevanten Einstellungen des Prüfstandes vornehmen. Außerdem wurden auch die Werte des Gasanalysators und der Temperaturfühler dargestellt und aufgezeichnet. Alle Werte und Einstellungen wurden hierbei periodisch in ein Log-File ausgegeben und anschließend ausgewertet.

4.2 Geometrie & Zelldaten

4.2.1 Zelldaten

Für die Messung waren drei verschiedene Zelltypen vorhanden, welche in Tabelle 4-2 mit den wichtigsten Kerndaten aufgelistet sind. Es wurden dabei zwei ASC, drei ESC und eine asymmetrische ESC untersucht.

Tabelle 4-2 Eingesetzte Brennstoffzelltypen

Bezeichnung	ASC	ESC	AESC
Bereitsteller:	Forschungszentrum Jülich	Fraunhofer IKTS	Fraunhofer IKTS
Anode	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ
Kathode	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$
Elektrolyt	8YSZ	10Sc1CeSZ	10Sc1CeSZ
Außenabmessung	10 x 10 cm	10 x 10 cm	10 x 10 cm
Aktive Fläche	8,8 x 8,8 cm	8,8 x 8,8 cm	8,8 x 8,8 cm

4.2.2 Gehäuseform

Für den Einbau der Zellen wurden speziell gefertigte Gehäuseformen verwendet. Hierbei mussten leicht modifizierte Gehäuseaufbauten für die unterschiedlichen Zellen herangezogen werden. Außerdem wurde bei der ersten ESC für Testzwecke eine geteilte Kathodenplatte eingesetzt (Abbildung 4-10).

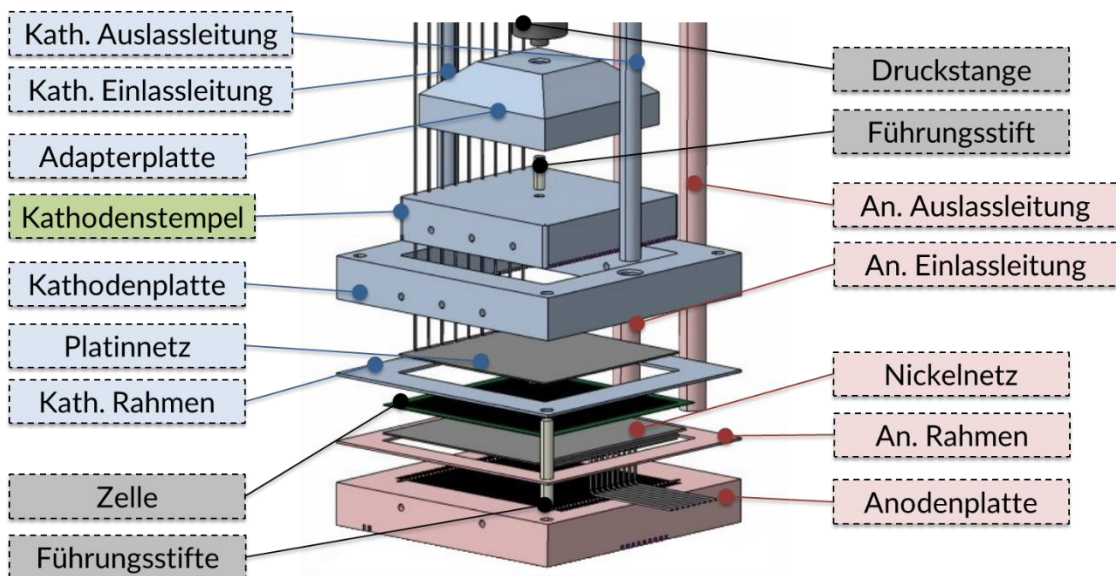


Abbildung 4-10 Gehäuseform (geteilte Kathodenplatte) [34]

Versuchsaufbau

Prinzipiell bestand der Aufbau für jede Elektrodenseite aus einem Rahmen, einer Platte, einem feinmaschigen Metallnetz (Anode: Ni & Kathode: Platin) und zwei Gasleitungen (Zu bzw. Abfuhr). Außerdem wurden 2-3 Keramikstifte und eine bzw. keine Aluminiumschaumdichtung verbaut, um den Aufbau zu zentrieren und abzudichten. Weiters beinhaltet der Aufbau eine Adapterplatte und eine Druckstange, welche für die Belastung benutzt wurden (Abbildung 4-11 & Abbildung 4-10).

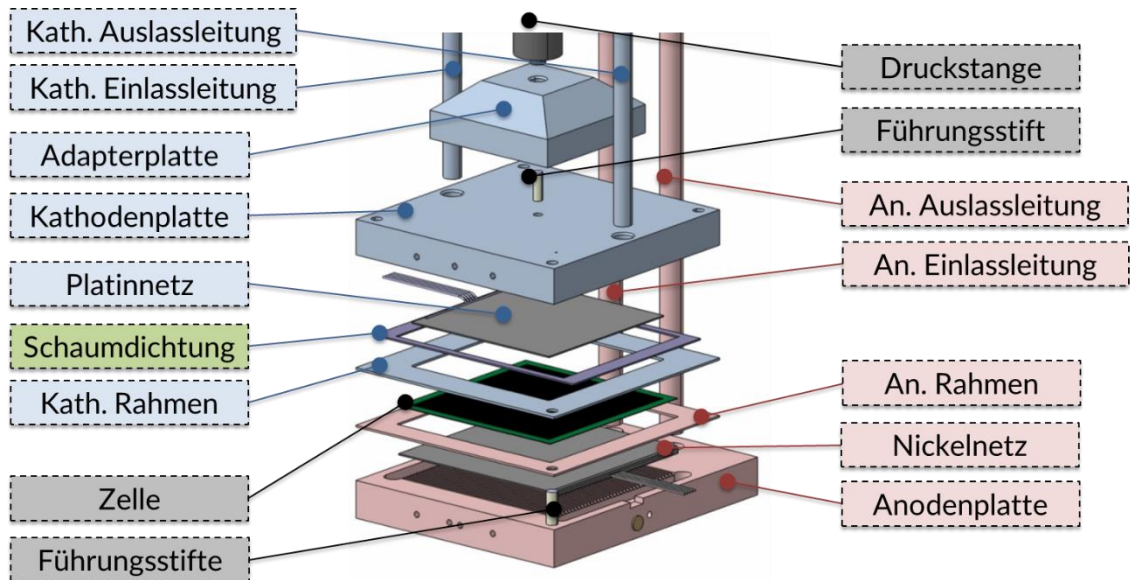


Abbildung 4-11 Gehäuseform (Einzelne Kathodenplatte) [34]

4.3 Versuchsvorbereitung

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Schritte der Kalibrierung und des Einbaus überblicksmäßig erläutert. Vor allem die Kalibrierung ist essenziell, da ansonsten Messungen mit falschen Werten durchgeführt werden.

4.3.1 Kalibrierung der Anlage

Vor der Inbetriebnahme der Zellen mussten Kalibriervorgänge für die Befeuchtungsanlage, die MFCs und die eingesetzten Messgeräte (Gasanalysator, Potentiostat/Galvanostat etc.) vorgenommen werden.

Befeuchtungsanlage, MFC, Gasanalysator

Die Kalibrierung der Befeuchtungsanlage, der MFCs und des Gasanalysators wurde von den vorangegangenen Versuchen übernommen. Die Kalibrierung dieser Geräte kann in der Arbeit „Prozessanalyse eines SOFC Prüfstandes“ von Harald Hiebler [33] genauer nachgelesen werden. Für die Versuche konnten die Temperatur und die Volumenströme über eine berechnete Excel-Tabelle ermittelt werden.

Potentiostat / Galvanostat

Der Potentiostat/Galvanostat von Gamry und Biologic wurde mit einer jeweils mitgelieferten Testzelle eingestellt und kalibriert. Dabei wurden die Steuereinheiten und Booster einzeln und gemeinsam kalibriert. Außerdem wurden die Leitungen kalibriert. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Prüfstand nicht laufen darf, da die Leitungen ausgebaut werden müssen – dies ist aber während des Betriebs nicht möglich.

4.3.2 Zelleinbau

Da es mehrere Bauformen gab und der Zusammenbau der Gehäusearten ähnlich ablief, wird folglich nur die in dieser Arbeit am häufigste eingesetzte Bauform beschrieben.

Reinigung

Bevor die Teile eingebaut wurden, mussten diese gereinigt werden, da sich auf den Oberflächen der Keramikbauteile üblicherweise Reste des Keramikklebers und des Glaslotes befinden. Nach Entfernen dieser Reste wurden die Bauteile auch nochmals mittels Isopropanol gereinigt, um Fett und kleine Partikel zu entfernen.

Einbau der Anodenseite

Die gereinigte Anodenplatte wurde auf zwei feuerfesten Schamottsteinen platziert und mit den Anodenleitungen verbunden. Bevor die Zelle eingebaut werden konnte, musste ein Nickelnetz aus unterschiedlichen Netzgrößen gefertigt werden. Dieses wird so angepasst, dass die Elektrolytschicht der Zelle eben zu der Anodenrahmendichtfläche liegt. Auf dieses Netz wurden anschließend Platindrähte aufgeschweißt, um die elektrische Leitung nach außen zu gewährleisten. Danach wurde das Netz samt den Platindrähten und dem Anodenrahmen mit Führungsstiften in die Anodenplatte eingebaut. Hierbei wurde zusätzlich ein Platindraht eingeflochten, welcher als Messleitung diente. Anschließend wurde um die Anodenleitungen und den nach außenstehenden Drähten (Messleitung, Platindrähte) ein Keramikkleber zur Abdichtung aufgetragen.

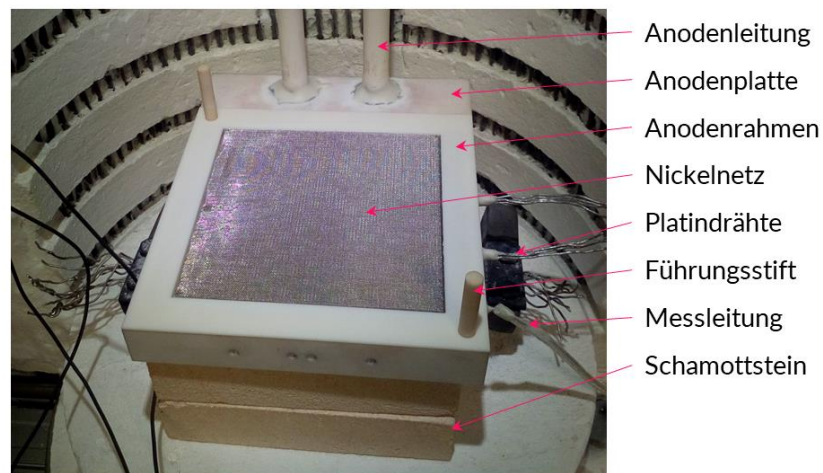


Abbildung 4-12 Zusammengebaute Anodenseite

Einbau der Zelle

Nun konnte die Zelle am Rand mit Glaslot versehen werden und auf das Netz gelegt werden.

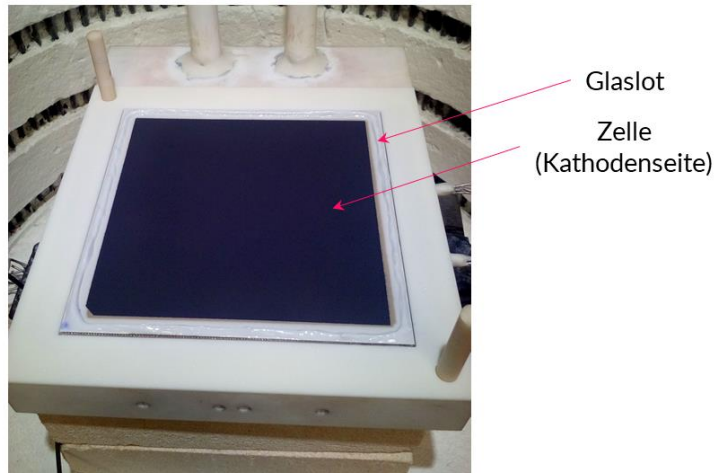


Abbildung 4-13 Eingebaute Zelle mit Glaslot

Einbau der Kathodenplatte

Vor dem Zelleinbau wurde das Platinnetz mit einer Messleitung in die Kathodenplatte eingebaut. Anschließend wurde der Kathodenrahmen und eine flache Aluminiumschaumdichtung zusammen mit der Kathodenplatte eingebaut. Auf die Kathodenplatte wurden anschließend die Kathodenleitungen und der Kathodenstempel aufgebracht. Auf dem Stempel wurde zusätzlich eine Druckstange montiert, die mittels eines Pneumatikzylinders leicht belastet wurde, damit sich die Stange nicht mehr lösen konnte. Anschließend wurden die Platindrähte des Platinnetzes und des Nickelnetzes mit den jeweiligen Anschlüssen verschweißt. Im nachfolgenden Schritt wurden alle Messleitungen nach außen geführt und angeschlossen. Dabei war es wichtig, dass diese Leitungen so kurz wie möglich waren und auch parallel verliefen, um etwaige Störeinflüsse zu minimieren. Danach wurden die Thermoelemente in die dafür vorgesehenen Bohrungen eingebracht und mittels Keramikklebeband an dem Gehäuse gesichert. (Abbildung 4-14)

Versuchsaufbau

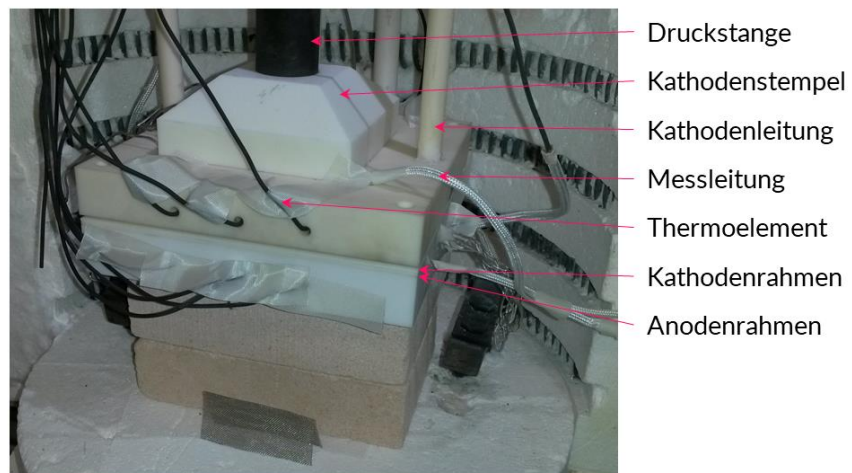


Abbildung 4-14 Vollständig eingebaute Zelle

Fertigstellen

Nach erfolgreicher Überprüfung wurde der Ofen geschlossen und mittels Dämmmaterials abgedichtet. Nachdem die Zelle nun eingebaut wurde, konnte mit dem Versuch gestartet werden.

4.4 Versuchsdurchführung

Bevor mit der Messung begonnen werden konnte, mussten einige Schritte durchlaufen werden, um die Zelle nicht frühzeitig zu beschädigen. In Abbildung 4-15 ist dies schematisch dargestellt. Nachfolgend werden diese Schritte kurz beschrieben.

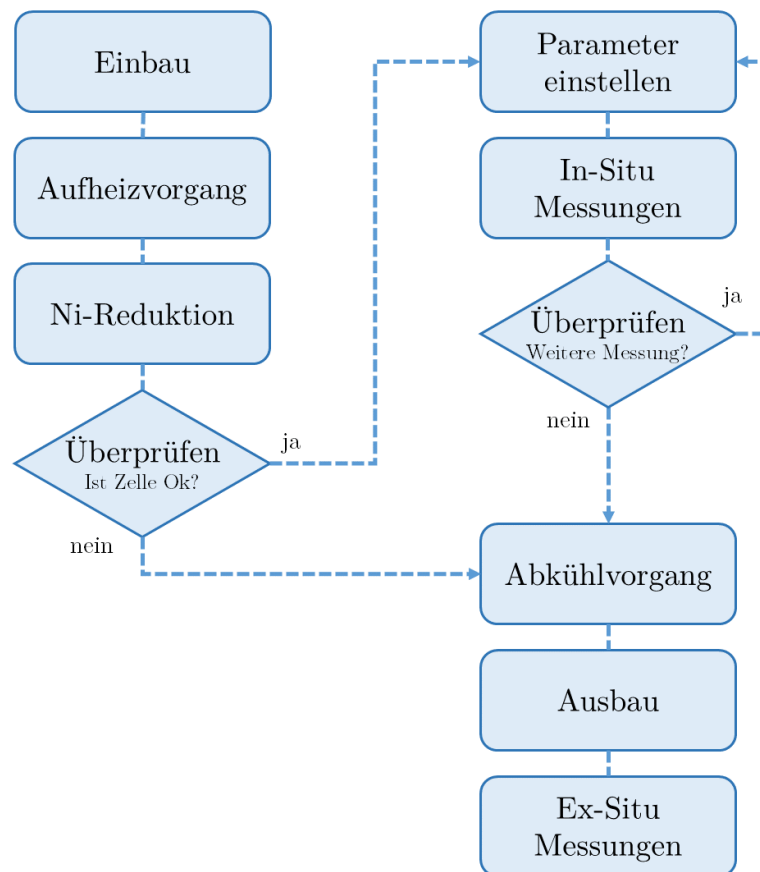


Abbildung 4-15 Flussdiagramm der Versuchsdurchführung

Aufheizvorgang

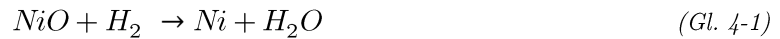
Der Ofen wurde mit einem Temperaturprofil langsam aufgeheizt. Das Aufheizen muss einerseits wegen dem Keramikklebern und Glaslot einer speziellen Anfahrkurve entsprechen und andererseits darf die Aufheizgeschwindigkeit wegen den Keramikbauteilen 1K/min nicht überschreiten. Generell nahm der Aufheizvorgang ca. 60 Stunden in Anspruch, um das gewünschte Temperaturniveau zu erreichen.

Tabelle 4-3 Temperaturniveaus der Messungen

Zelle	Temperatur [°C]
ASC 1	800
ASC 2	800
ESC 3	800
ESC 4	800-850
ESC 5	850
AESC 6	850

Ni-Reduzierung

Da in der Anode das Nickel in Form von NiO vorliegt, wird dies nach dem Aufheizvorgang bei 800-850°C zu Ni reduziert (Gl. 4-1). [33]



Es wurde dabei ein H₂N₂ Brenngasgemisch mit unterschiedlicher Konzentration für die verschiedenen Zellen verwendet. Grundlegend wurden die Werte der (Tabelle 4-4) verwendet.

Tabelle 4-4 Gaszusammensetzung (Ni-Reduzierung)

Zeit [h]	Anodenseite		Kathodenseite	
	\dot{V}_{ges} [ml/min]	Verhältnis [%]	\dot{V}_{ges} [ml/min]	Verhältnis [%]
		H₂ N₂		Syn. Luft
10h	1516,4	11 89	1047,98	100
1h	2412,9	46 54	1914,66	100

Überprüfen der Dichtigkeit

Die Zellen wurden durch den Abgleich mit bereits bekannten Vergleichswerten der Leerlaufspannungs- und U/I-Messungen auf Dichtigkeit überprüft. Dies ist im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

Einstellen der Parameter

In diesem Schritt wurden die Volumenströme und Temperaturen über das Bedienelement eingestellt. Die genauen Werte für die jeweiligen Zellen sind im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

In-Situ Messung

Allgemein wurden bei den Vorversuchen Leerlaufspannungsmessungen, U/I-Messungen, Messungen bei konstantem Strom (CC Constant Current) und EIS-Messungen durchgeführt. Die wichtigsten Einstellungen sind in (Tabelle 4-5) diesbezüglich aufgelistet.

Tabelle 4-5 Vorversuch Messeinstellungen

Messung	Einstellung
Leerlauf	OCV
U-I	OCV-0.7V 0.7V-OCV
CC	-4,-6,-8,-16,-32A
EIS	-4,-6,-8,-16,-32A 0.01Hz-10kHz 10 Punkte pro Dekade I(ac) = 60mA

Bei den Degradationsversuchen wurden sehr ähnliche Messeinstellungen wie bei den Vorversuchen verwendet. Dabei wurden hier Leerlaufspannungsmessungen, U/I-Messungen, Messungen bei konstantem Strom (CC Constant Current) und EIS/THD-Messungen durchgeführt (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6 Degradationsversuch Messeinstellungen

Messung	Intervall	Einstellung
Leerlauf	1h	OCV
U-I	1h	OCV-0.7V 0.7V-OCV
CC	0.25h	-4A
EIS/THD	0.25h	-4A 0.04Hz-20kHz 10 Punkte pro Dekade I(ac) = 113mA

Abkühlen

Wie auch schon beim Aufheizvorgang darf beim Abkühlen der Temperaturgradient nicht zu groß sein. Deswegen wurde beim Abkühlen eine Abkühlgeschwindigkeit von maximal 1 K/min verwendet.

Ausbauen

Der Ausbauvorgang ähnelt dem Einbauvorgang, jedoch musste hier darauf geachtet werden, dass die Zelle nicht unnötig beschädigt wird, da diese teilweise noch für die mikroskopische Untersuchung benötigt wurde.

Ex-Situ-Messung

Für die Ex-Situ-Messung mittels REM wurden die Zellen - so gut es möglich war - in neun ähnliche Bereiche unterteilt (Abbildung 4-16).



Abbildung 4-16 Aufbereitung einer Zelle für die mikroskopische Untersuchung

5

Messergebnisse

Was sagen die Daten?

In diesem Kapitel, welches den Kern der Arbeit bildet, werden die Messdaten gegenübergestellt. Es werden anodengestützte Zellen und elektrolytgestützte Zellen unter verschiedenen Betriebsbedingungen verglichen.

5.1 Verwendete Symbole und Farben

Für die chronologische Auflistung wurden spezielle Symbole und Farben verwendet, die in (Abbildung 5-1) dargestellt sind. Aus diesen Symbolen lässt sich die Messnummer oder Kurzbezeichnung ableiten.



Abbildung 5-1 Symbole Chronologische Auflistung

In gewissen Abbildungen sind Hilfslinien eingezeichnet, welche genau dem gerade beschriebenen Farbschema entsprechen (Abbildung 5-2 A).

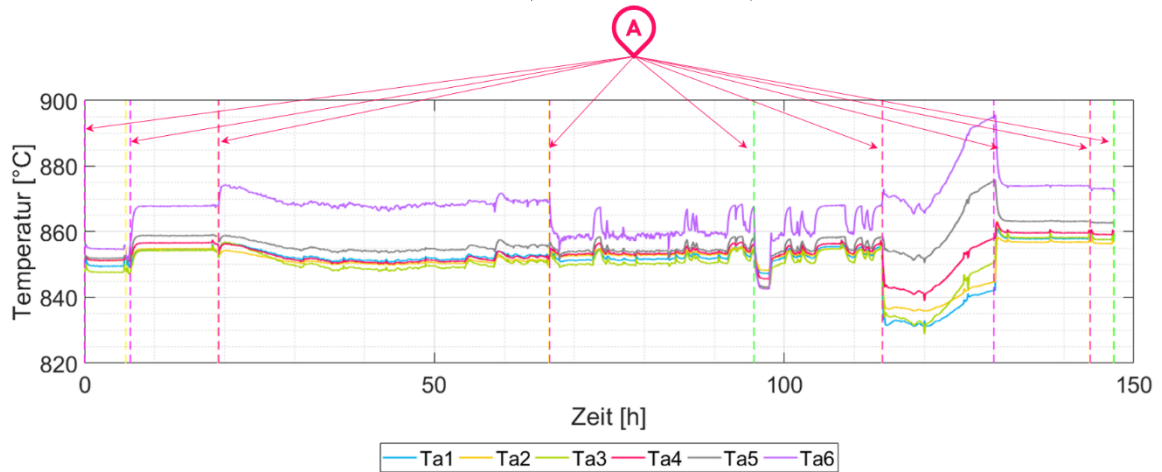


Abbildung 5-2 Hilfslinien der Abbildungen

Allgemein wurde jeder Zelle eine eigene Farbe zugeordnet. Die jeweiligen Farbcodes sind in (Tabelle 5-1) dargestellt.

Tabelle 5-1 Farbcodes der Zellen

Zelle	Farbe
ASC1	
ASC2	
ESC3	
ESC4	
ESC5	
AESC6	

Messergebnisse

Nachfolgend wird die Position der Thermoelemente veranschaulicht (Abbildung 5-3). Diese Nummerierung wird in vielen weiteren Abbildungen ebenfalls eingesetzt (beispielsweise in (Abbildung 5-2)).

Dabei ist zu beachten, dass die Werte innerhalb des eingezeichneten Bereiches linear interpoliert wurden. Außerhalb des Bereiches wurden die Werte des Randes kopiert. Die rot markierten Kreise sind die tatsächlichen Messwerte.

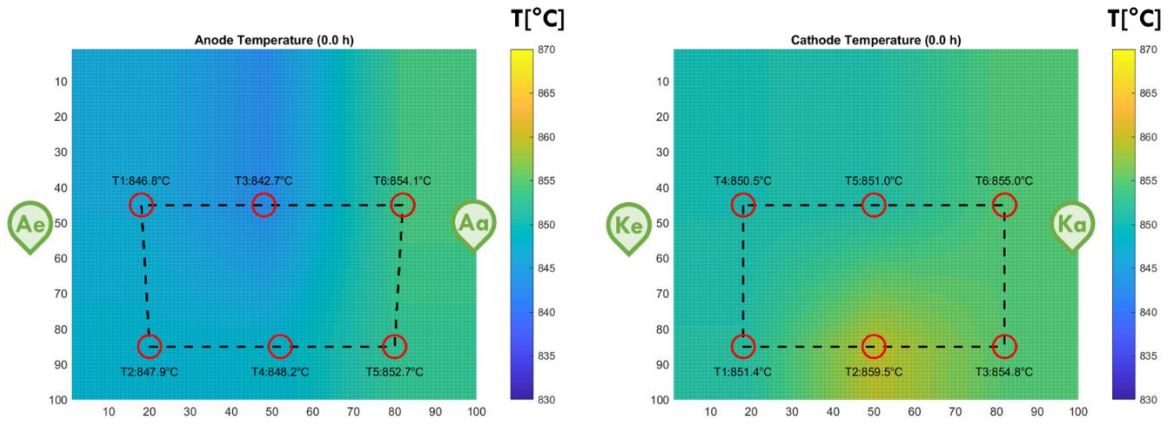


Abbildung 5-3 Darstellung der Messfühlerpositionen

Die Symbole stehen für:



Anodeneinlassseite



Anodenauslassseite



Kathodeneinlassseite



Kathodenauslassseite

5.1.1 Referenzzeiten der Zellen

Alle Zeiten der Abbildungen wurden auf die Ref1 Werte der jeweiligen Zelle bezogen.

Tabelle 5-2 Referenzzeiten ASC1


Bezeichnung ASC1 	Datum	Uhrzeit	t[h]
Ref 0 (Start Versuch)	14.01.2018	23:34:00	0.0
Ref 1 (Degradationsversuch1)	23.01.2018	10:26:09	202.9
E1 (Versuchsende)	23.01.2018	23:52:00	216.3

Tabelle 5-3 Referenzzeiten ASC2


Bezeichnung ASC2 	Datum	Uhrzeit	t[h]
Ref 0 (Start Versuch)	22.03.2018	15:30:00	0.0
Ref 1 (Degradationsversuch1)	26.03.2018	12:46:37	93.2
E1 (Versuchsende)	29.03.2018	15:59:00	144.5

Tabelle 5-4 Referenzzeiten ESC3


Bezeichnung ESC3 	Datum	Uhrzeit	t[h]
Ref 0 (Start Versuch)	17.05.2018	19:04:00	0.0
Ref 1 (Degradationsversuch2)	26.05.2018	14:40:33	211.6
E1 (Versuchsende)	30.05.2018	09:30:00	302.4

Tabelle 5-5 Referenzzeiten ESC4


Bezeichnung ESC4 	Datum	Uhrzeit	t[h]
Ref 0 (Start Versuch)	21.06.2018	21:14:00	0.0
Ref 1 (Degradationsversuch1)	27.06.2018	18:54:40	141.7
E1 (Versuchsende)	02.07.2018	09:30:00	252.3

Tabelle 5-6 Referenzzeiten ESC5



Bezeichnung ESC5 	Datum	Uhrzeit	t[h]
Ref 0 (Start Versuch)	28.08.2018	22:20:00	0.0
Ref 1 (Degradationsversuch1)	31.08.2018	13:53:42	63.6
E1 (Versuchsende)	06.09.2018	21:35:00	215.3

Tabelle 5-7 Referenzzeiten AESC6

Bezeichnung AESC6 	Datum	Uhrzeit	t[h]
Ref 0 (Start Versuch)	09.11.2018	08:30:00	0.0
Ref 1 (Degradationsversuch1)	13.11.2018	13:31:32	101.0
E1 (Versuchsende)	19.11.2018	16:40:00	248.2

5.2 Überprüfung des Zellzustandes (alle Zellen)

Nachfolgend sind die U/I-Messungen für den nicht degradierten Zustand dargestellt (Abbildung 5-4). Darunter befindet sich die Tabelle 5-8 mit den dafür eingestellten Gaszusammensetzungen.

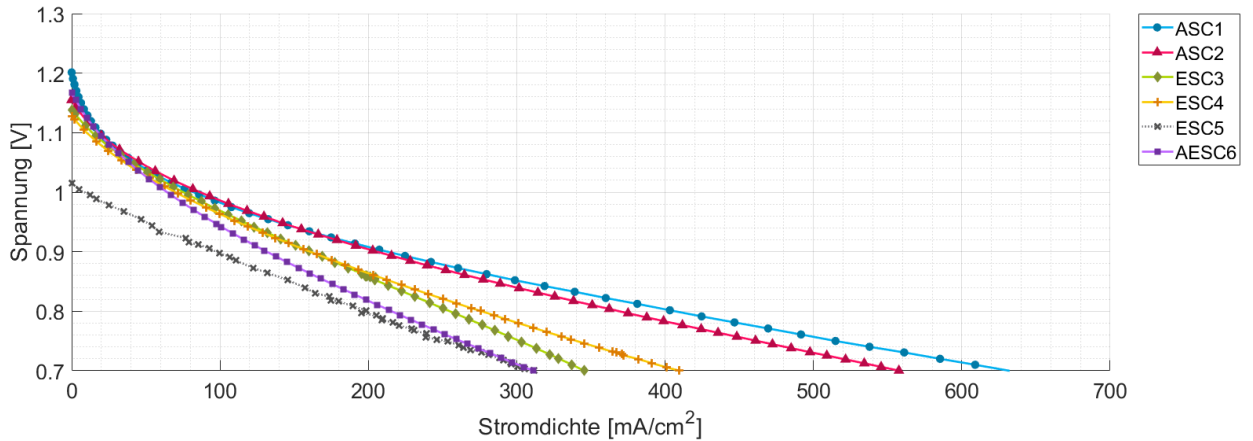


Abbildung 5-4 U/I-Kennlinie mit H_2/N_2 Brenngasgemisch vor den Degradationsmessungen

Tabelle 5-8 Zellparameter bei H_2/N_2 Brenngasgemisch vor den Degradationsmessungen

Zelle	T [°C]	Anodenseite			Kathodenseite		u max [V]	j max [mA/cm ²]
		\dot{V}_{ges} [L/min]	Verhältnis [%]		\dot{V}_{ges} [L/min]	Verhältnis [%]		
			H ₂	N ₂		Syn. Luft		
ASC1	800	2.4	45	55	1.9	100	1.2	632
ASC2	800	2.4	45	55	1.9	100	1.155	558
ESC3	800	1.2	60	40	1.6	100	1.138	345
ESC4	850	1.2	60	40	1.6	100	1.127	410
ESC5	850	2.0	50	50	1.9	100	1.016	312
AESC6	850	2.4	40	60	1.9	100	1.168	311

Anodengestützte Zellen (ASC)

Die ASC-Zellen (ASC1) & (ASC2) lieferten vor dem Beginn der Degradationsmessung sehr ähnliche U/I-Kennlinien (Abbildung 5-4). Dabei sieht man einen typischen Verlauf für ein H_2/N_2 Gasgemisch. Dabei sind sowohl die Leerlaufspannung als auch die Durchtrittsverluste bei dem $H_2/H_2O/N_2$ Brenngasgemisch geringer. Die geringeren Durchtrittsverluste lassen sich dabei an dem lineareren Verlauf der U/I-Kennlinie erkennen, wie in Abbildung 5-5 nochmal verdeutlicht.

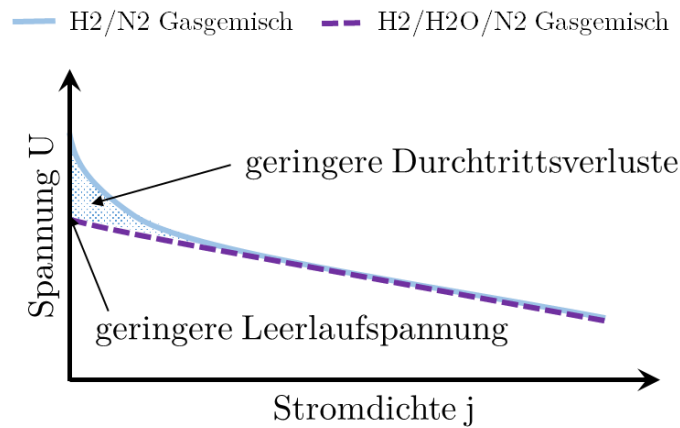


Abbildung 5-5 Vergleich von H_2/N_2 bzw. $H_2/H_2O/N_2$ Brenngasgemisch

Elektrolytgestützte Zellen (ESC)





Für die U/I-Kennlinie der ESC5 musste eine ähnliche Brenngaszusammensetzung gewählt werden, da bei der originalen Gaszusammensetzung zu starke Schwankungen aufgetreten sind. Anhand der Kennlinien lässt sich erkennen, dass die (ESC5 \dots) andere Verluste aufweist als die restlichen Zellen. Über dies lässt sich feststellen, dass diese Zelle geringere Aktivierungsverluste besitzen muss, da der Beginn der U/I-Kennlinie im Gegensatz zu den anderen Zellen sehr flach verläuft. Dies lässt sich durch Leckagen auf der Anodenseite erklären, welche die Wasserdampfkonzentration nach oben befördert. Dieses Bild ist typisch für ein $H_2/H_2O/N_2$ Gasgemisch. Ein weiteres Indiz diesbezüglich stellen die schwankenden Messungen und das vermehrte Ausscheiden von Wasser in der Kondensationsflasche auf der Kathodenseite dar.





Abbildung 5-6 Kondensationsflasche auf der Kathodenseite



Abbildung 5-7 ESC5 Zelle ausgebaut nach dem Versuch


Da diese Zelle offensichtlich schon vor dem Degradationsversuch undicht wurde, wird sie in den nachfolgenden Betrachtungen nicht mehr berücksichtigt. Die anderen Zellen (ESC3 ) sowie (ESC4 ) liefern wie auch die ASC-Zellen ein ähnliches U/I-Kennlinienverhalten. Nur die maximalen Stromdichten und Steigungen besitzen eine etwas größere Abweichung, welche auf die unterschiedlichen Temperaturniveaus zurückzuführen ist (800 ) & 850°C )

Asymmetrische elektrolytgestützte Zelle (AESC)

Die AESC6-Zelle  wurde für die Untersuchung des Einflusses der Befeuchtungsanlage verwendet und stellt daher eine separate Messung mit eigenen Messeinstellungen dar. Deswegen ist bei der U/I-Kennlinie (Abbildung 5-4 ) auch eine andere Gaszusammensetzung zu erkennen.

Trotz dieser Einstellung zeigt sich wiederum ein ähnliches Verhalten wie bei den ESC-Zellen. Deswegen kann man sagen, dass diese Zelle auch vor den Messungen in einem guten Zustand gewesen ist.

5.3 Anodengestützte Zellen

(ASC1 ) & (ASC2 )

Die Messdaten der anodengestützten Zellen wurden von vorangegangenen Versuchen übernommen. In dieser Arbeit wurde von diesen Daten ausgehend weitergearbeitet. Aufgrund dessen ähneln die Parametereinstellungen der ESC-Versuchen jenen der ASC-Versuchen. Die ASC-Zellen wurden bei jeweils 800°C und unterschiedlichen Gaszusammensetzungen betrieben.

Gaszusammensetzungen



Die beiden Zellen wurden mit sehr ähnlichen Gaszusammensetzungen betrieben. Dabei wurde der Degradationsversuch der ASC1  mit den Gemischen GM1(20CH₄) und GM2(40CH₄) und für die ASC2  mit dem GM3(CH₄CO) durchgeführt (Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9 Gaszusammensetzung (ASC)

Bezeichnung	S/C	Anodenseite				Kathodenseite	
		Kurzbezeichnung	\dot{V}_{ges} [L/min]	Verhältnis [%]			\dot{V}_{ges} [L/min]
Gasgemisch			CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	<i>Syn. Luft</i>
GM1(20CH ₄)	1	2.4	20	20	60		100
GM2(40CH ₄)	0.5	2.4	40	20	40		100
GM3(CH ₄ CO)	0.4	2.4	40	20	30	10	100

Chronologische Auflistung der Messung

Die Vorversuche (ASC1 ● Messpunkt 1-15) (ASC2 ▲ Messpunkt 1-13) wurden gemacht, um sicherzustellen, dass die Zellen richtig eingebaut wurden und diese auch ordnungsgemäß funktionierten. Dabei waren die Vorversuche ein Maß für den nicht degradierten Grundzustand der Zellen. Dabei wurden Kennlinien bei anderen Gaszusammensetzungen als im Degradationsversuch aufgenommen, um einheitliche Betriebsbedingungen für die Vergleiche des Grundzustandes zu besitzen. Nach den Vorversuchen folgen in beiden Fällen die Degradationsversuche (ASC1 ● Messpunkt 16-17) (ASC2 ▲ Messpunkt 14-21).

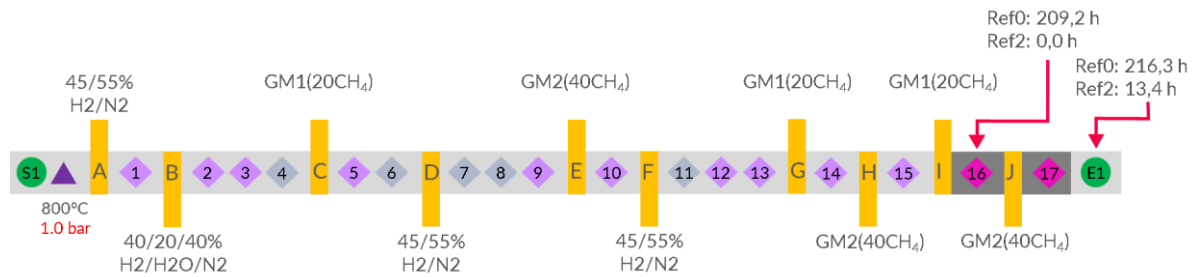


Abbildung 5-8 Chronologische Auflistung der Messung (ASC1)

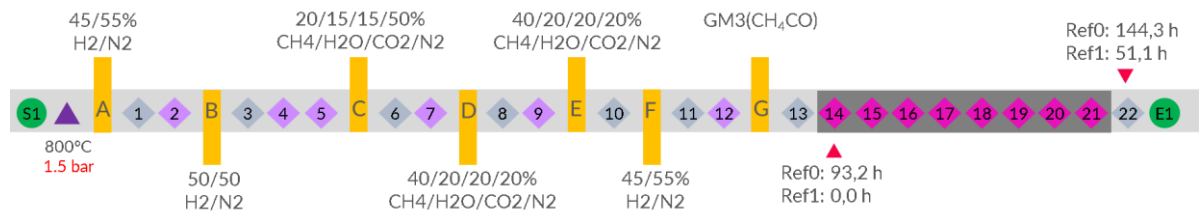


Abbildung 5-9 Chronologische Auflistung der Messung (ASC2)

5.3.2 Untersuchung ASC1

(ASC1 )

Nachfolgend sind die wichtigsten Messdaten für die ASC1-Zelle dargestellt und beschrieben.

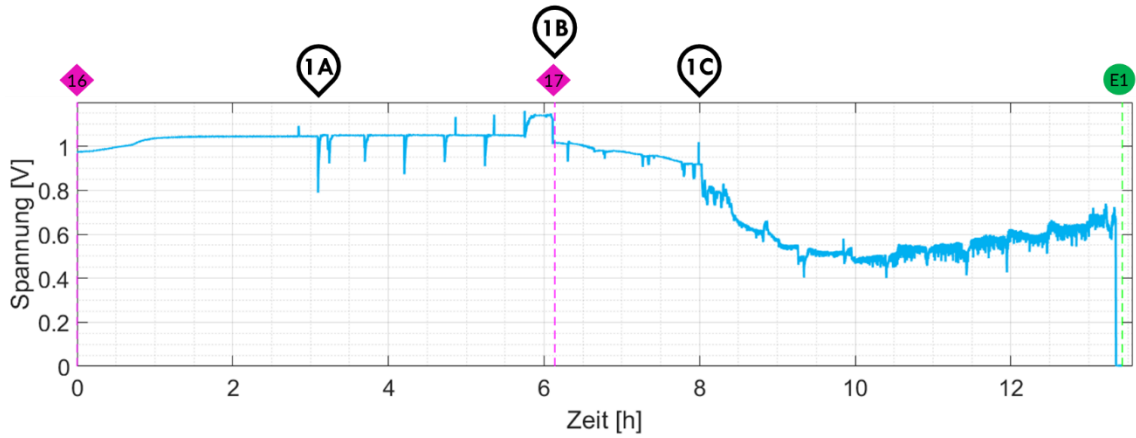


Abbildung 5-10 Zellspannung (ASC1)

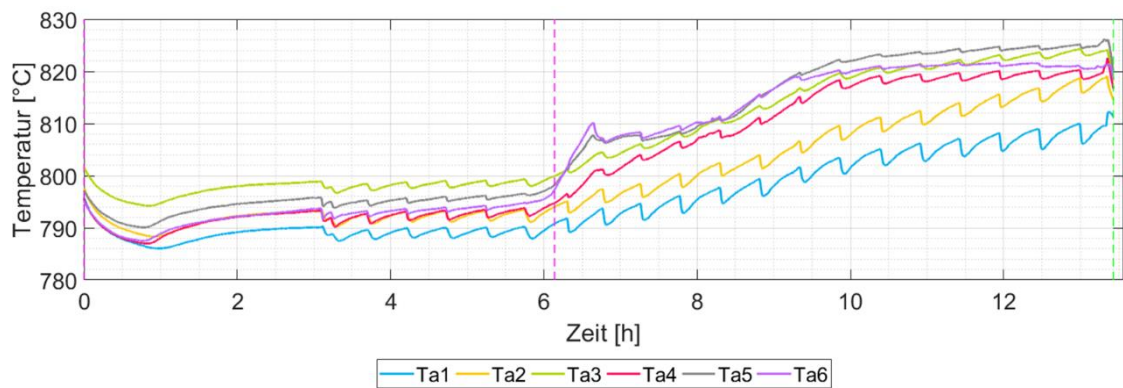


Abbildung 5-11 Temperaturen der Anodenseite (ASC1)

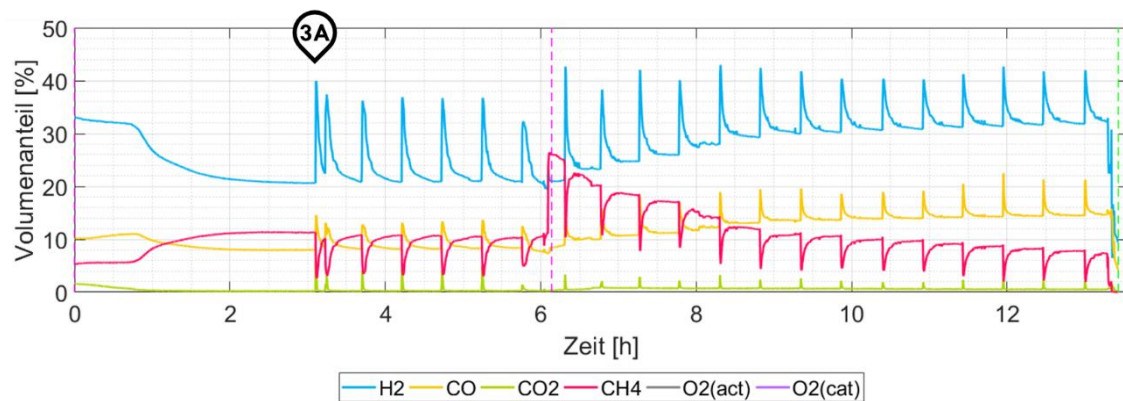



Abbildung 5-12 Abgaszusammensetzung (ASC1)

Bei der Zellspannung der ASC1  kam es bis zu dem Punkt 1B (Abbildung 5-10) zu einem linearen Verlauf. Jedoch traten ab dem Punkt 1A periodische Spannungsschwankungen auf, welche vermutlich durch ein Regelungsproblem ausgelöst wurden. Dabei kam es bei der Abgaszusammensetzung (Abbildung 5-12 3A) und folglich auch bei der Zelltemperatur (Abbildung 5-11) zu Schwankungen. Betrachtet man jedoch nur die Verläufe, lässt sich bei der Zellspannung (Abbildung 5-10) im Bereich von 1B bis 1C ein Bereich erkennen, bei welchem die Spannung linear kleiner wurde. Bei dem Punkt 1B wurde die Gaszusammensetzung von GM1(20CH₄) auf GM2(40CH₄) (Tabelle 5-9) umgestellt. Außerdem wurde zu diesem Zeitpunkt auch die Befeuchtungsanlage nachgefüllt. Ab dem Punkt 1C entstand ein Bereich, bei dem die Zellspannung sehr stark zu schwanken begann. Bei der Abgaszusammensetzung (Abbildung 5-12) kam es von 0–6h zu einer besseren Reformierung. Ab Punkt 3B wurde die Gaszusammensetzung von GM1(20CH₄) auf GM2(40CH₄) (Tabelle 5-9) geändert und die Reformierung besserte sich bis zum Ende der Messung. Dies zeigt sich an dem steigenden H₂- und dem fallenden CH₄-Wert. Jedoch wurde die Temperatur in diesem Bereich immer höher (Abbildung 5-11). Durch eine verbesserte Reformierung würde die Temperatur jedoch sinken da dort Wärme entzogen wird. Es könnte sein, dass es Zellrisse zu einer direkten Reaktion zwischen Brenngas und Luft aus der Kathodenseite gekommen ist. Dabei wäre diese Reaktion exotherm und würde die Temperatur ansteigen lassen.

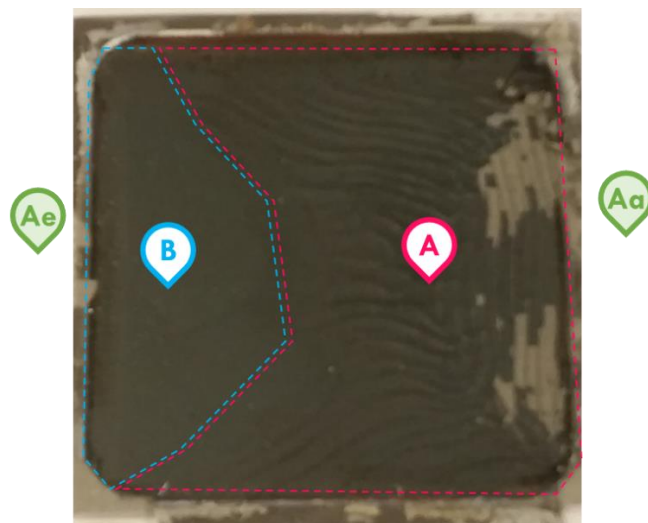



Abbildung 5-13 Zelle nach dem Versuch (ASC1)

Wie in der Abbildung 5-11 ersichtlich ist, kam es durch diese schwankenden Belastungen zu einer mechanischen Beschädigung der Mikro- und Makrostruktur der Zelloberfläche. Durch die Schwankungen, welche nicht klar zugeordnet werden konnten, wurde diese Zelle aus den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

5.3.3 Untersuchung ASC2

(ASC2 )

Nachfolgend sind die wichtigsten Messdaten für die ASC2-Zelle dargestellt und beschrieben. Abbildung 5-14 zeigt die Zellspannung über den Verlauf der Degradationsmessung. In Abbildung 5-15 sind die anodenseitigen Temperaturen der Zelle ersichtlich. In Abbildung 5-16 bzw. Abbildung 5-17 sind die Temperaturen der Anodenseite nochmals für den Beginn und das Ende der Messung in einer 2D-Darstellung dargestellt.

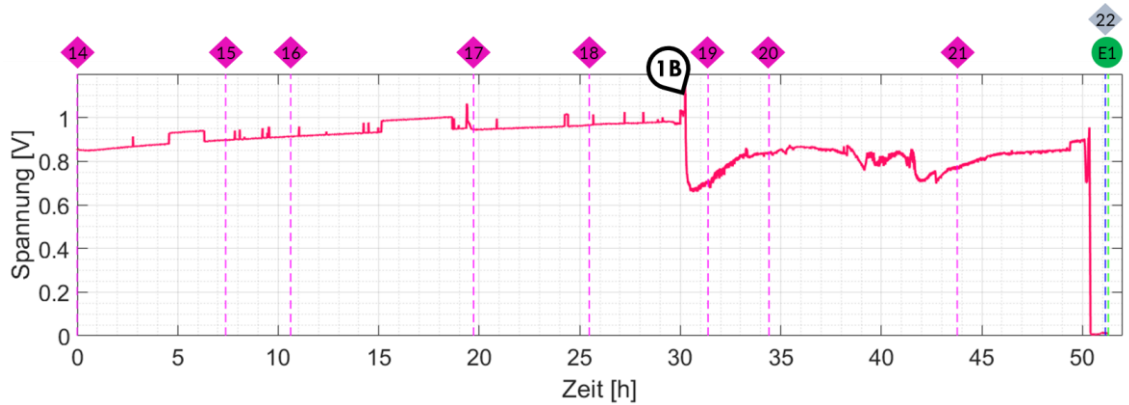


Abbildung 5-14 Zellspannung (ASC2)

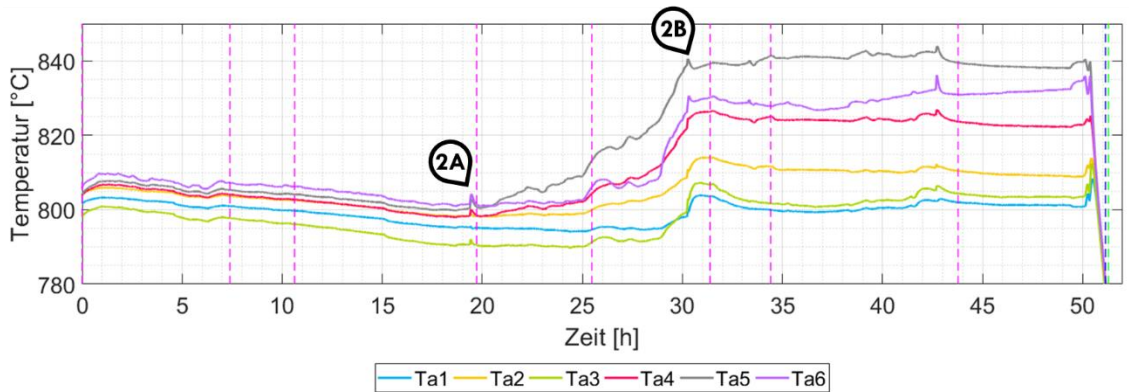


Abbildung 5-15 Temperaturen der Anodenseite (ASC2)

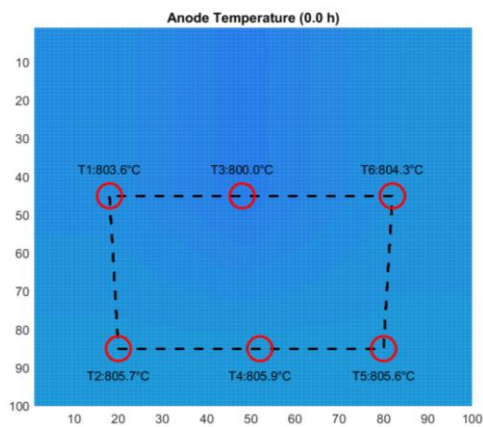


Abbildung 5-16 Anodentemperatur (Beginn des Versuches) (ASC2)

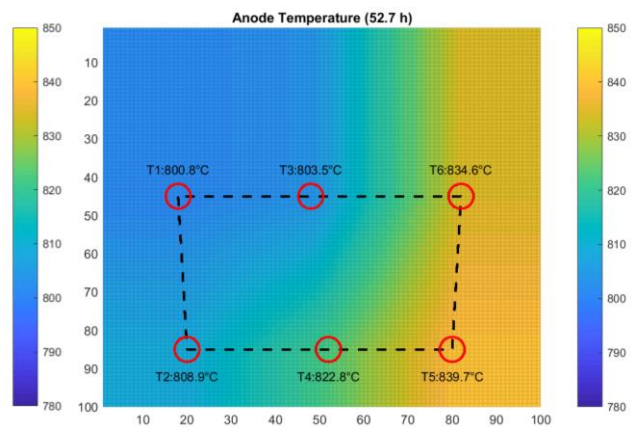


Abbildung 5-17 Anodentemperatur (Ende des Versuches) (ASC2)

Abbildung 5-18 zeigt die Abgaszusammensetzung über den Verlauf der Degradationsmessung.

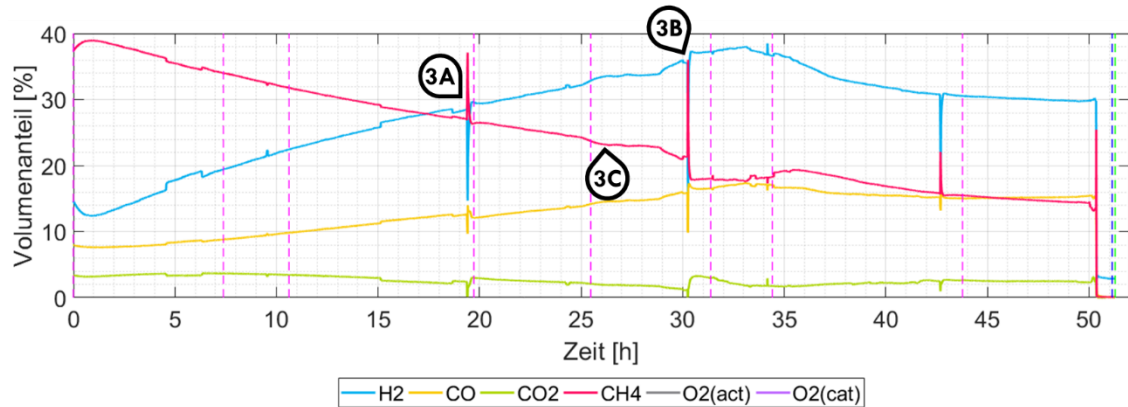


Abbildung 5-18 Abgaszusammensetzung (ASC2)

Bei der Zellspannung der ASC2 erkennt man im Punkt 1B (Abbildung 5-14) einen starken Abfall. Vermutlich wurde der Anodenrahmen dieser Zelle durch zu hohe Spannungen aufgrund von Temperaturunterschieden undicht (Abbildung 5-19). Kurz zuvor wurde die Befeuchtungsanlage nachgefüllt. Dies führte wahrscheinlich zu einer Überbelastung des Bauteils und folglich zur Leckage.

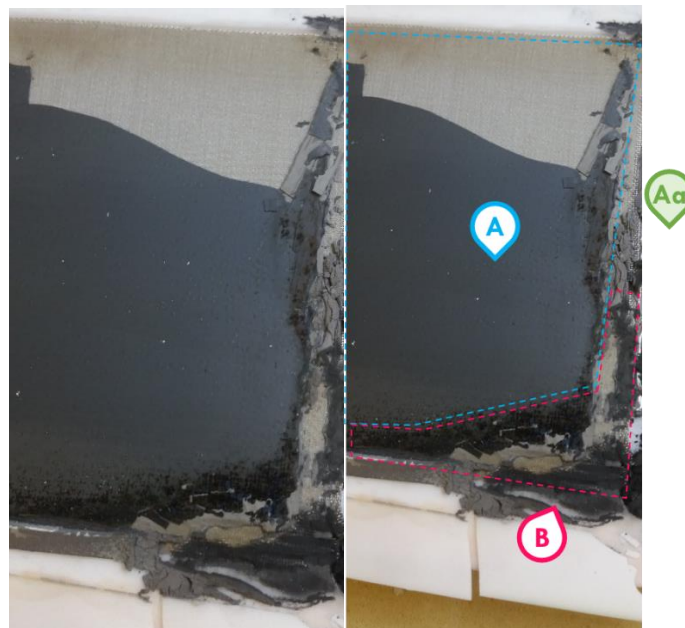


Abbildung 5-19 Optische Betrachtung nach dem Versuch (ASC2)

Aus den Temperaturen der Anodenseite ist jedoch ersichtlich, dass die Zelle schon ab dem Punkt 2A (Abbildung 5-15) nicht mehr ordnungsgemäß reformierte. Bei diesem Punkt wurde die Befeuchtungsanlage befüllt. Vermutlich beschleunigte das Nachfüllen - durch den schwankenden Befeuchtungsgrad und die abgesunkene Temperatur - die

Kohlenstoffablagerung im Punkt B (Abbildung 5-19). Dadurch kam es aller Voraussicht nach zu einer schlechteren Reformierung in diesem Bereich. Dies lässt sich auch anhand der Abgaszusammensetzung erkennen (Abbildung 5-18). Im Punkt 3C (Abbildung 5-18) zeigt sich eine Erhöhung des Methangehaltes sowie eine Verringerung des Wasserstoffgehaltes, was wiederum auf eine schlechtere Reformierung hindeutet. Durch diese lokale Degradation im Bereich des Anodenauslasses kam es folglich zu einem Anstieg der Temperatur (Abbildung 5-17 T5). Durch diesen Anstieg kam es zu einem großen Temperaturunterschied. Im Anodenrahmen entstanden folglich große thermische Spannungen. Durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage wurden diese Spannungen vermutlich zu groß und das Zellgehäuse wurde undicht.

THD-Untersuchung

Nachfolgend sind das THD-Spektrum (Abbildung 5-33) und die THD-Werte bzw. -Mittelwerte (Abbildung 5-34) für die ASC2-Zelle dargestellt. Dabei stellen die grauen Symbole \blacklozenge den Nachfüllungszeitpunkt der Befeuchtungsanlage dar. Bezogen auf das Spektrum symbolisieren rote Bereiche ein stark verzerrtes Signal und weiße Bereiche ein schwach bis nicht verzerrtes Signal.

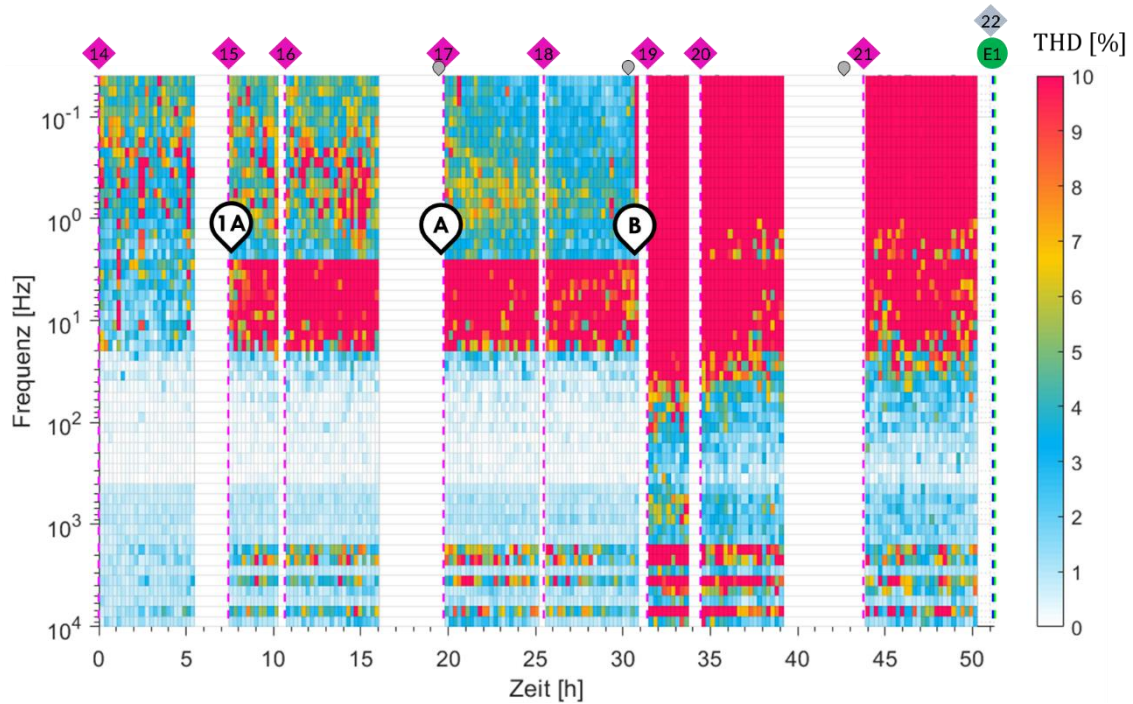


Abbildung 5-20 THD-Spektrum (ASC2)

Im Punkt 1A-B (Abbildung 5-20) traten im Bereich von 2-20Hz und bei den Frequenzen 2k,2.5k,4k,8kHz Verzerrungen auf. Im Punkt 1A kam es zu einem leichten Temperaturanstieg (Abbildung 5-15 ~7h). Dies könnte auf eine schlechtere Reformierung und somit auf Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen sein. Jedoch trat erst ab dem Punkt A (Abbildung 5-20) ein stärkerer Temperaturanstieg ein. Es könnte sein, dass es vor dem Bereich A zu sehr geringen Kohlenstoffablagerungen kam und diese die Reformierung noch nicht allzu stark beeinträchtigte. Durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage könnte die kritische Menge an Kohlenstoffablagerungen nach dem Bereich A überschritten worden sein. Dadurch könnten folglich die Reformierung und Temperatur stärker beeinträchtigt worden sein. Somit könnten diese Verzerrungen im Bereich von 2-20Hz und bei den Frequenzen 2k,2.5k,4k,8kHz auf den Prozess der Kohlenstoffablagerung hindeuten. Ab dem Punkt B ist der Anodenrahmen gerissen und die Betriebsparameter wurden instabil. Dies ist jedoch nur eine Vermutung, da eine optische Betrachtung des Zellgehäuses im Betrieb nicht möglich war. Dadurch sind Verzerrungen im Großteil des Frequenzbereiches erkennbar. Die gleichen Bereiche sind auch in den THD-Werten bzw. -Mittelwerten ersichtlich (Abbildung 5-21 1A-B). Jedoch liefern diese Werte in diesem Fall keine zusätzlichen Informationen.

Messergebnisse

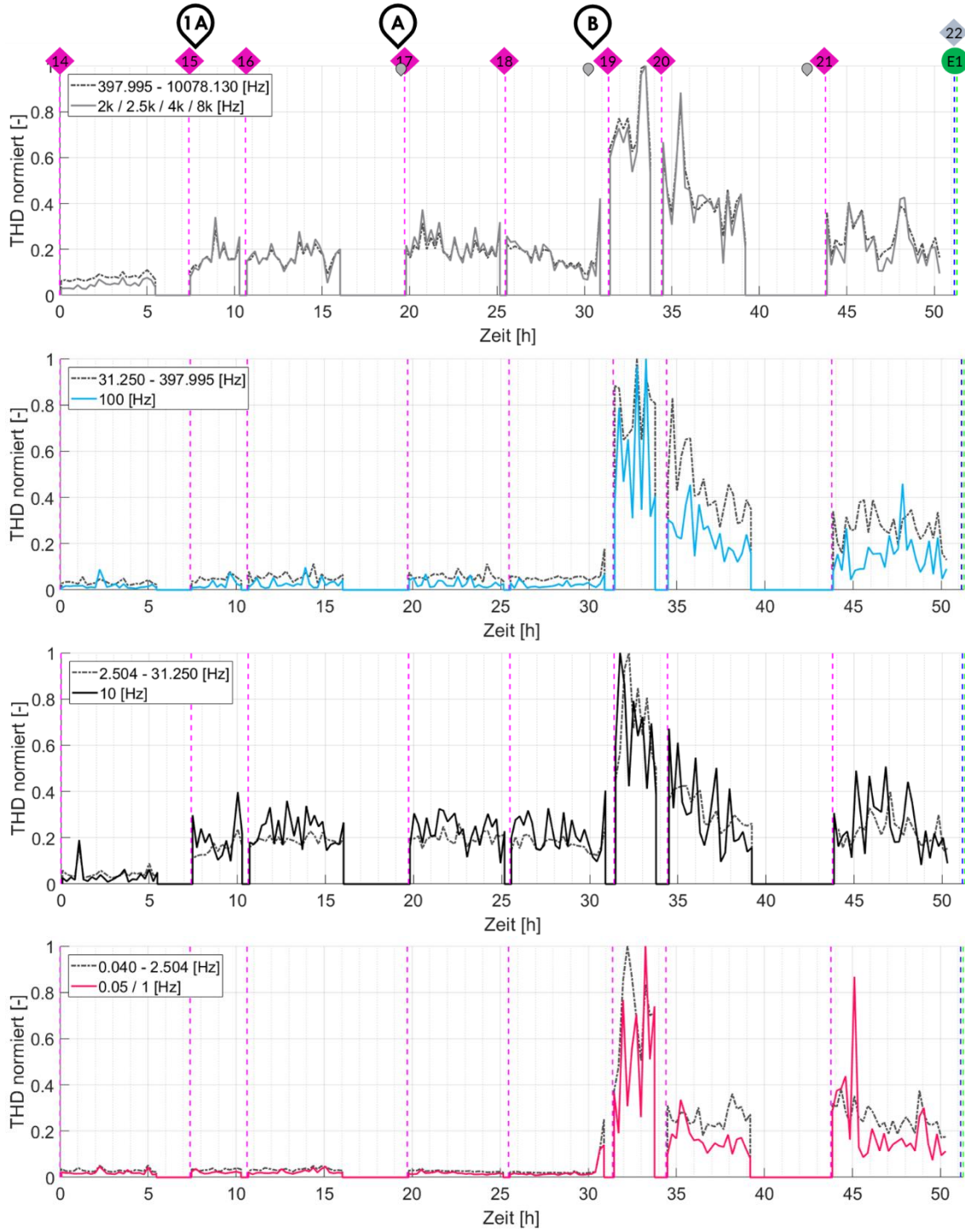


Abbildung 5-21 Normierte THD-Werte bzw. -Mittelwerte ($N1-H_4$) (ASC2)

5.4 Elektrolytgestützte Zellen

(ESC3 ) & (ESC4 )

Gaszusammensetzung



Beide Zellen wurden beim Degradationsversuch mit derselben Gaszusammensetzung betrieben, jedoch wurde die ESC3  bei 800°C und die ESC4  bei 850°C gehalten.

Tabelle 5-10 Gaszusammensetzung (ESC)

Bezeichnung	S/C	Anodenseite				Kathodenseite		
		\dot{V}_{ges} [L/min]	Verhältnis [%]			\dot{V}_{ges} [L/min]	Verhältnis [%]	
Gasgemisch			CH ₄	H ₂	H ₂	N ₂	Syn. Luft	
GM1(20CH ₄)	0.5	2.4	20	0	20	60	1.9	100
GM2(40CH ₄)	0.5	2.4	40	0	20	40	1.9	100

Chronologische Auflistung der Messung

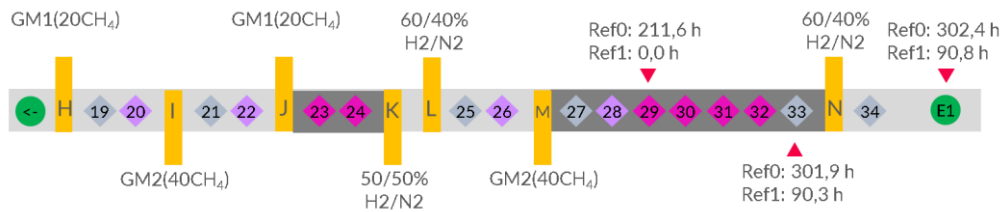




Abbildung 5-22 Chronologische Auflistung der Messung ESC3

Bei der ESC3  wurden zwei Degradationsmessungen unternommen, die erste (Messung: 23-24) wurde bei GM1(20CH₄) (Tabelle 5-10) und die zweite (Messung: 29-32) bei GM2(40CH₄) (Tabelle 5-10) durchgeführt. Bei der ESC4  kamen zusätzlich zu den EIS/THD-Messungen (Messung: 32-36) auch U/I-Messungen alle 60 min hinzu. Infolgedessen sind in den jeweiligen Abbildungen Spitzen im Abstand von ~60 min zu erkennen.

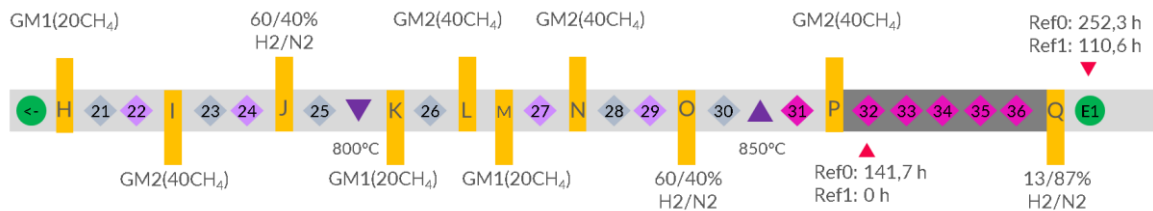


Abbildung 5-23 Chronologische Auflistung der Messung ESC4

5.4.2 Untersuchung ESC3

(ESC3 )

Nachfolgend sind die wichtigsten Messdaten für die ESC3-Zelle dargestellt und beschrieben. Abbildung 5-24 zeigt die Zellspannung über den Verlauf der Degradationsmessung. Abbildung 5-25 verdeutlicht die anodenseitigen Temperaturen der Zelle. In Abbildung 5-26 sowie Abbildung 5-27 sind die Temperaturen der Anodenseite nochmals für den Beginn und das Ende der Messung in einer 2D-Darstellung dargestellt.

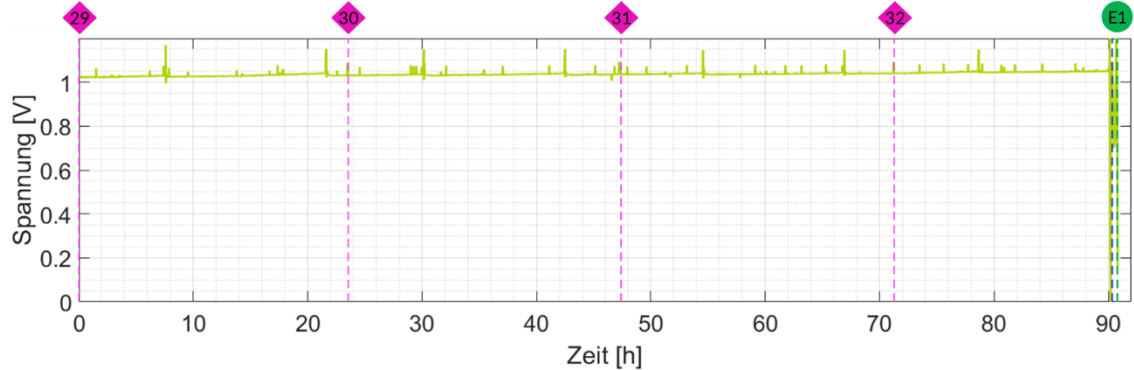


Abbildung 5-24 Zellspannung (ESC3)

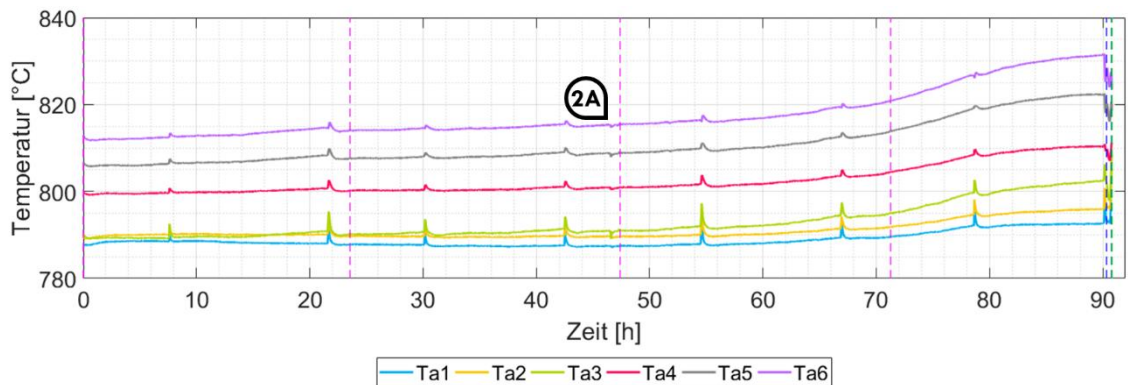


Abbildung 5-25 Temperaturen der Anodenseite (ESC3)

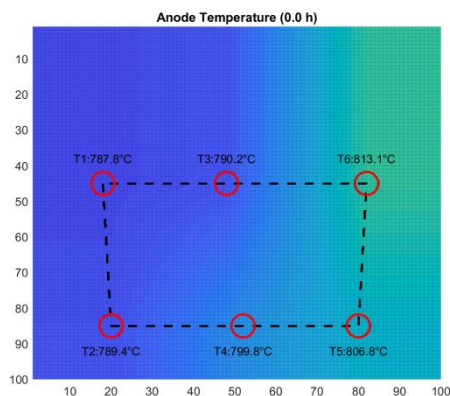


Abbildung 5-26 Anodentemperatur (Beginn des Versuches) (ESC3)

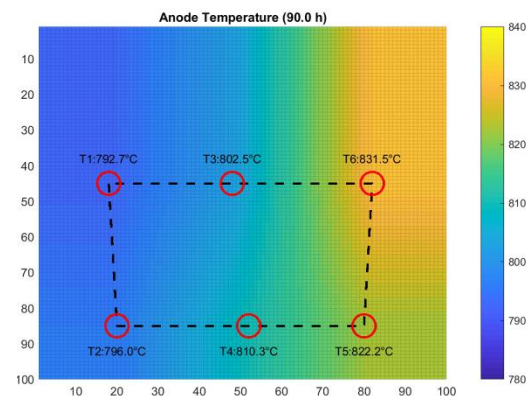


Abbildung 5-27 Anodentemperatur (Ende des Versuches) (ESC3)

Messergebnisse

Abbildung 5-28 zeigt die Abgaszusammensetzung über den Verlauf der Degradationsmessung. In der Abbildung 5-29 sowie Abbildung 5-30 sind die Ein- bzw. Auslasstemperaturen der Zelle dargestellt.

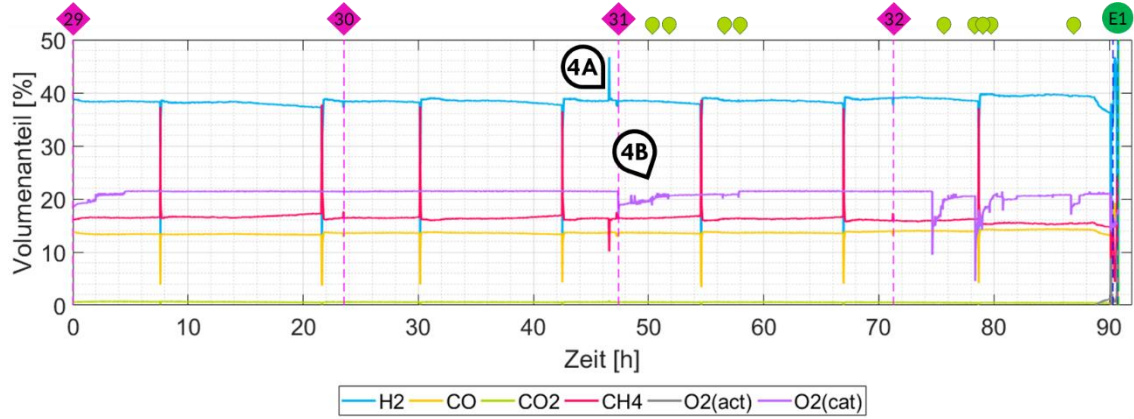


Abbildung 5-28 Abgaszusammensetzung (ESC3)

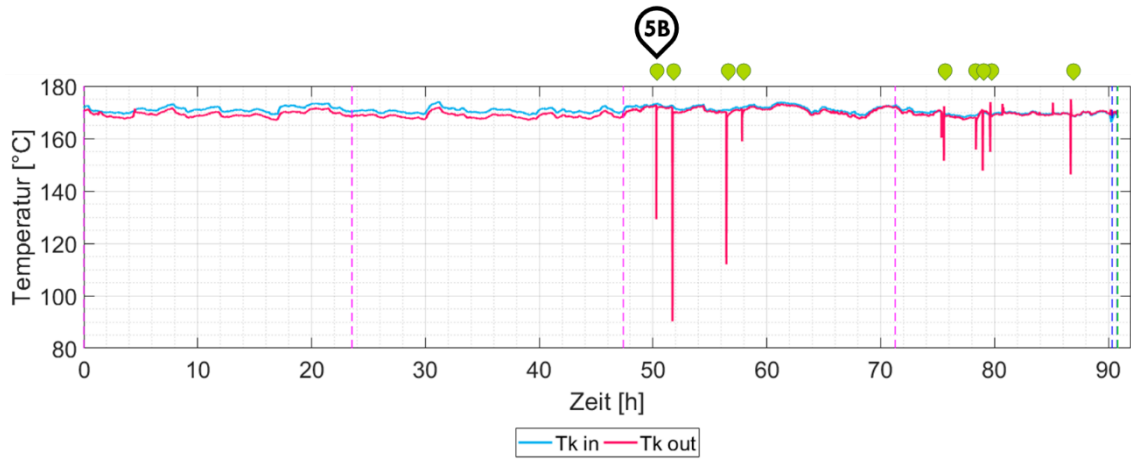


Abbildung 5-29 Temperatur des Kathodeneinlasses und -auslasses (ESC3)

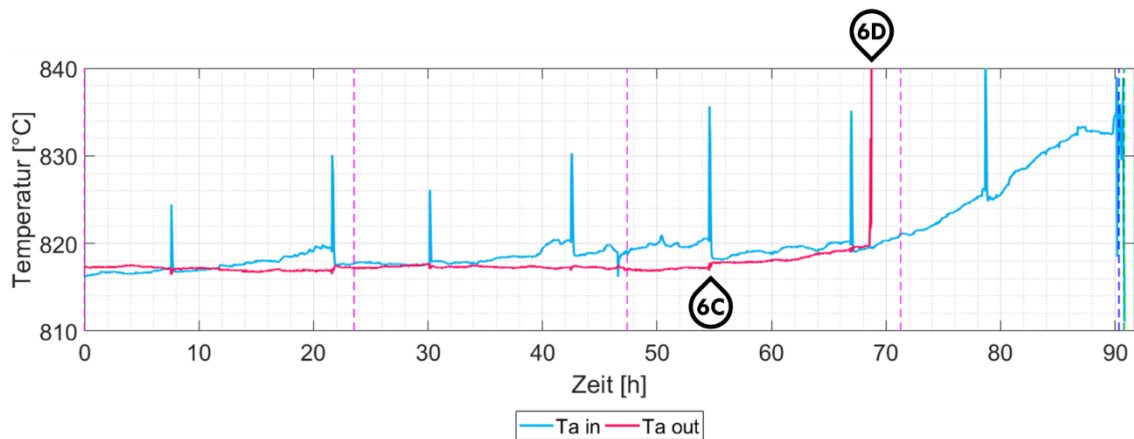


Abbildung 5-30 Temperatur des Anodeneinlasses und -auslasses (ESC3)

Anhand der Zellspannung (Abbildung 5-24) ließen sich keine Veränderungen des Zellzustandes feststellen. Dabei stieg die Spannung über den Verlauf der Messung leicht an. In diesem Zeitraum wurde die Anodenauslassleitung vermutlich undicht. Somit konnte Luft aus dem Ofeninneren mit dem restlichen Abgas der Zelle reagieren und führte folglich zu einer Anodenauslasstemperatur von über 1000°C (Punkt 6D Abbildung 5-30). Aus der Abgaszusammensetzung lässt sich eine kurzzeitig verbesserte Reformierung erkennen (Punkt 4A Abbildung 5-28). Dabei könnte eine Leckage in der Kathodenseite entstanden sein, da es nachfolgend zu Schwankungen bei der Kathodenauslasstemperatur kam (Punkt 5B Abbildung 5-29). Da bei dieser Zelle eine zweigeteilte Kathodenplatte verwendet wurde und diese Konstruktion nicht so dicht ist wie die einteilige Kathodenplatte, könnte es sein, dass Luft aus der Kathodenseite über diese zweigeteilte Platte entweichen konnte (Abbildung 5-31). Somit könnte durch diese Leckage Luft aus der Anodenauslassleitung mit 25°C zurückgeströmt sein. Dies sorgte vermutlich für starke Temperaturschwankungen in der Kathodenauslassleitung (Punkt 5B Abbildung 5-29) und folglich auch im Inneren des Gehäuses.

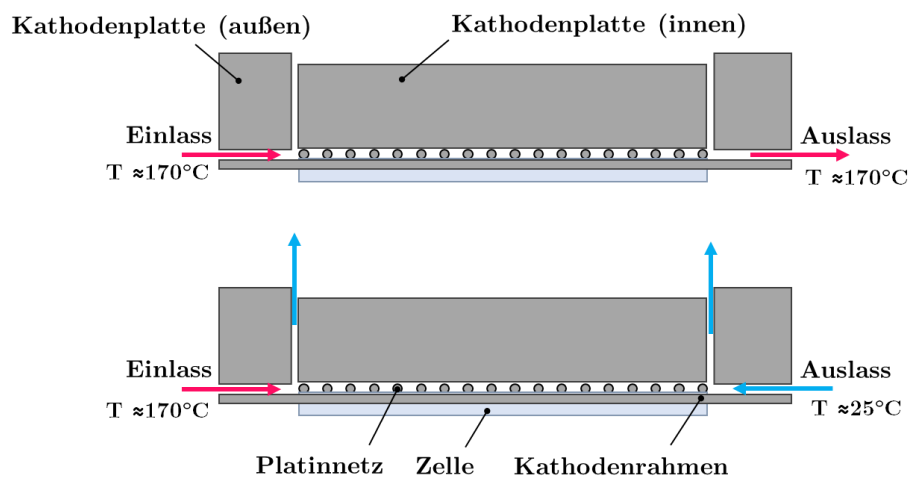


Abbildung 5-31 Vermutliche Gasführung bei der zweigeteiligen Kathodenplatte

Durch diese schnellen Temperaturänderungen kam es vermutlich zu einer überhöhten Belastung der Anodenabgasleitung. Jedoch wurde diese dadurch noch nicht undicht. Undicht wurde diese Leitung vermutlich erst nach dem die Anodenauslasstemperatur angestiegen ist (Abbildung 5-30 6C-6D) bzw. (Abbildung 5-27 T6). Dies wurde durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage ausgelöst. Durch die Gaszusammensetzungsänderung kam es vermutlich zu verstärkten Kohlenstoffablagerungen.

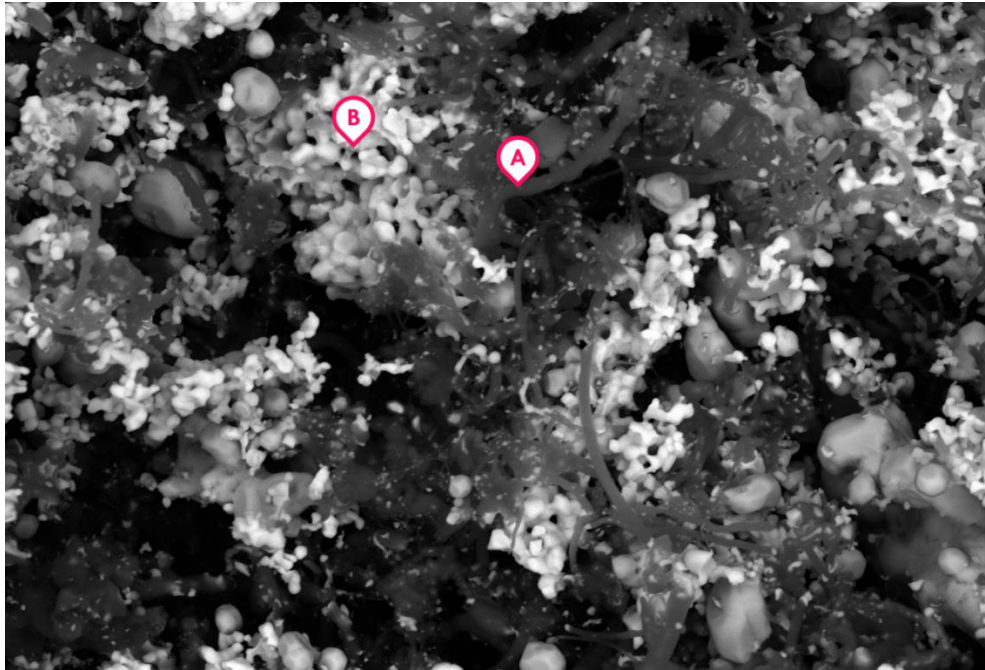


Abbildung 5-32 Mikroskopische Untersuchung (Kohlenstoffablagerungen Randbereich) (ESC3)

Dies ist auch in der mikroskopischen Untersuchung ersichtlich (Abbildung 5-32). Dabei wird der angelagerte Kohlenstoff (A) am Gefüge der Anodenseite (B) deutlich. Durch diese Ablagerungen verschlechterte sich vermutlich die Reformierung und die Temperatur stieg an (Abbildung 5-25) bzw. (Abbildung 5-30 6C-6D), bis die Anodenauslassseite durch eine zu hohe Belastung undicht wurde.

THD-Untersuchung

Nachfolgend sind das THD-Spektrum (Abbildung 5-33) und die THD-Werte bzw. -Mittelwerte (Abbildung 5-34) für die ESC3-Zelle dargestellt. Dabei stellen die grauen Symbole \bullet den Nachfüllungszeitpunkt der Befeuchtungsanlage dar. Bezogen auf das Spektrum symbolisieren rote Bereiche ein stark verzerrtes Signal und weiße Bereiche ein schwach bis nicht verzerrtes Signal.

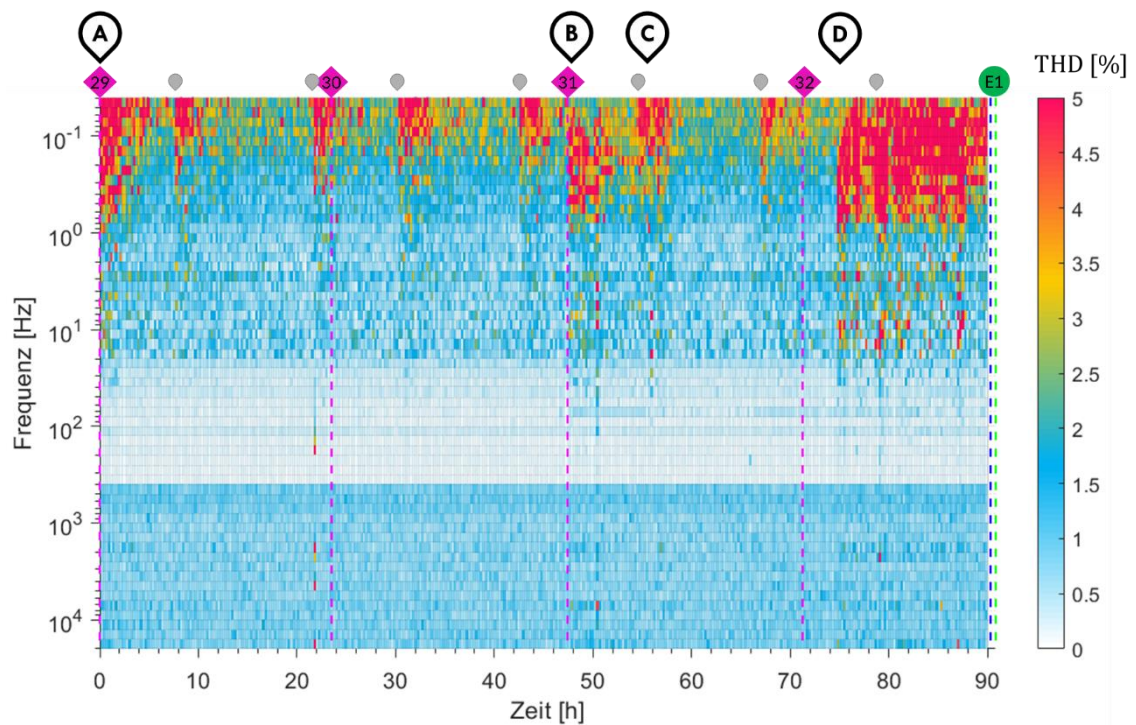


Abbildung 5-33 THD-Spektrum (ESC3)

Durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage traten im niederfrequenten Bereich ($f < 30\text{Hz}$) Verzerrungen auf. Dabei könnten diese Verzerrungen durch die Gaszusammensetzungsänderung, Kohlenstoffablagerungen oder durch schwankende Betriebsbedingungen entstanden sein (Abbildung 5-33 \bullet). Aus dieser Abbildung lassen sich auch noch die Bereiche A-D erkennen, welche zusammen mit den THD-Werten bzw. -Mittelwerten (Abbildung 5-34) beschrieben werden.

Messergebnisse

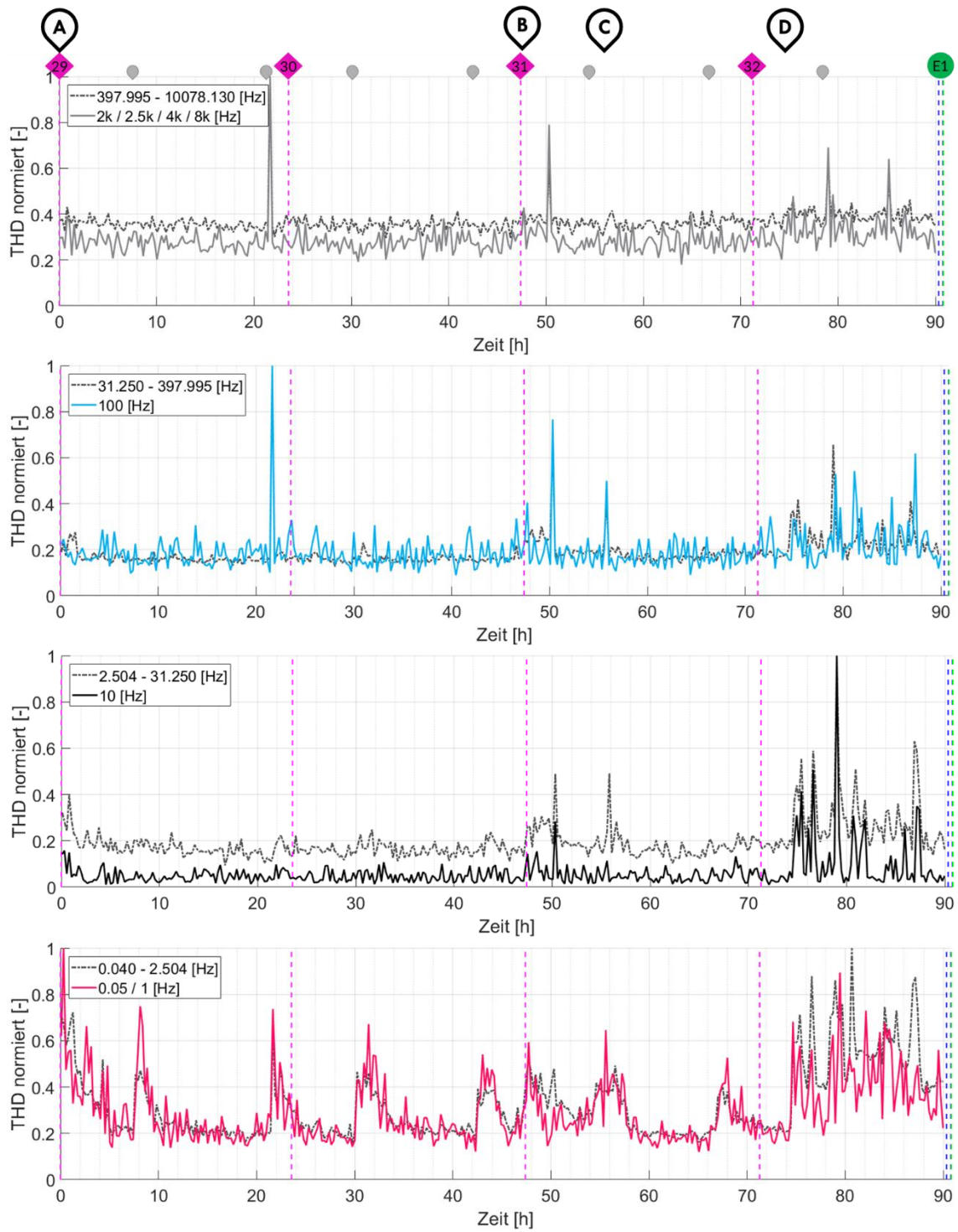


Abbildung 5-34 Normierte THD-Werte bzw. -Mittelwerte (N1-H4) (ESC3)

In den THD-Abbildungen (Abbildung 5-33) bzw. (Abbildung 5-34) stellt der Bereich A den Einlaufbereich dar, der durch das Wechseln der Gaszusammensetzung entsteht. Dieser wirkt sich nur auf den niederfrequenten Bereich aus ($f < 30\text{Hz}$). Nach dem Punkt B ist es vermutlich zu einer Leckage auf der Kathodenseite gekommen. Ab dem Punkt C traten vermutlich Kohlenstoffablagerungen auf, da erst ab diesem Punkt die Temperatur anstieg (Abbildung 5-30 6C). Dies lässt sich durch eine kurze Verzerrung über große Teile des Frequenzbereiches erkennen. Im Bereich D wurde die Anodenauslassleitung undicht und es kam zu Schwankungen der Betriebsbedingungen. Folglich traten auch Verzerrungen auf, welche große Teile des Frequenzbereichs betrafen.

5.4.3 Untersuchung der ESC4

(ESC4 )

Nachfolgend sind die wichtigsten Messdaten für die ESC4-Zelle dargestellt und beschrieben. Abbildung 5-35 zeigt die Zellspannung über den Verlauf der Degradationsmessung. Abbildung 5-36 verdeutlicht die anodenseitigen Temperaturen der Zelle. In Abbildung 5-37 sowie Abbildung 5-38 sind die Temperaturen der Kathodenseite für die 10h sowie 60h in einer 2D-Darstellung dargestellt.

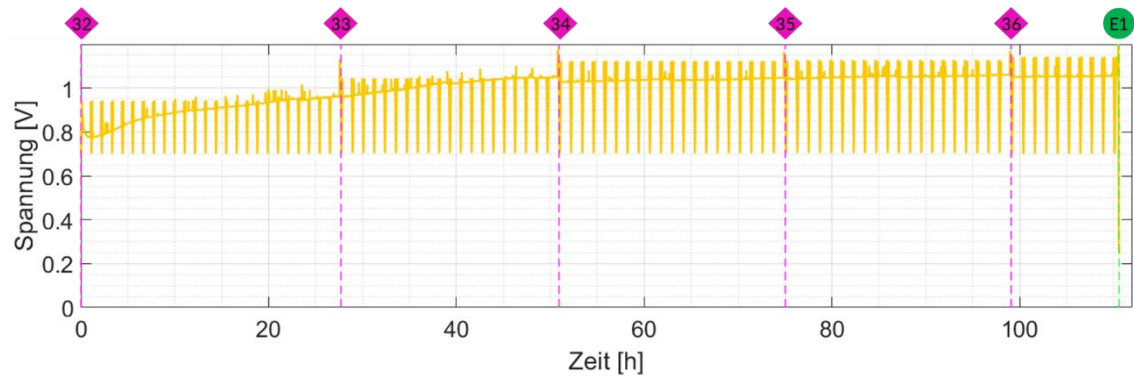


Abbildung 5-35 Zellspannung (ESC4)

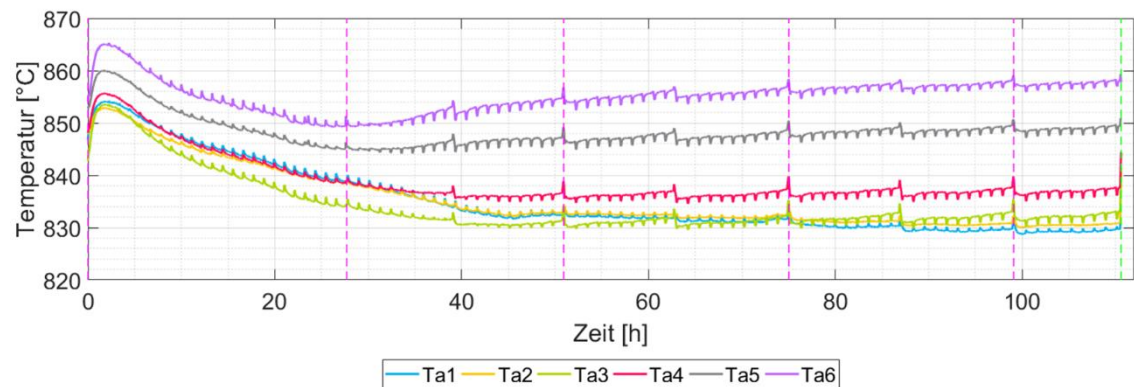


Abbildung 5-36 Temperaturen der Anodenseite (ESC4)

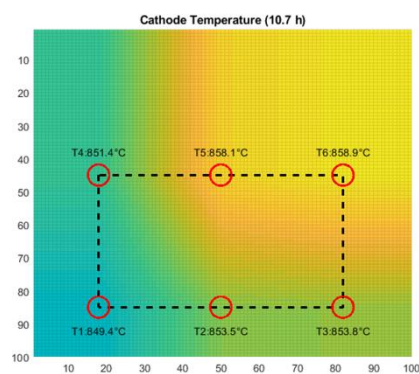


Abbildung 5-37 Kathodentemperatur (10h) (ESC4)

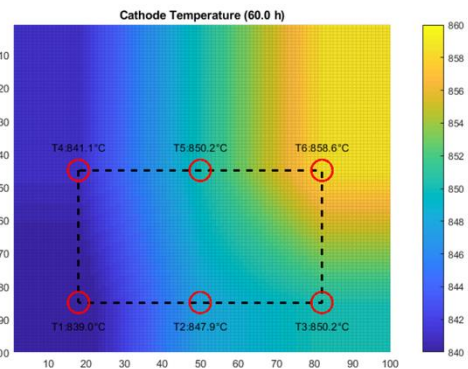


Abbildung 5-38 Kathodentemperatur (60h) (ESC4)

Messergebnisse

Abbildung 5-28 zeigt die Abgaszusammensetzung über den Verlauf der Degradationsmessung. In der Abbildung 5-29 sowie Abbildung 5-30 sind die Ein- bzw. Auslasstemperaturen der Zelle dargestellt.

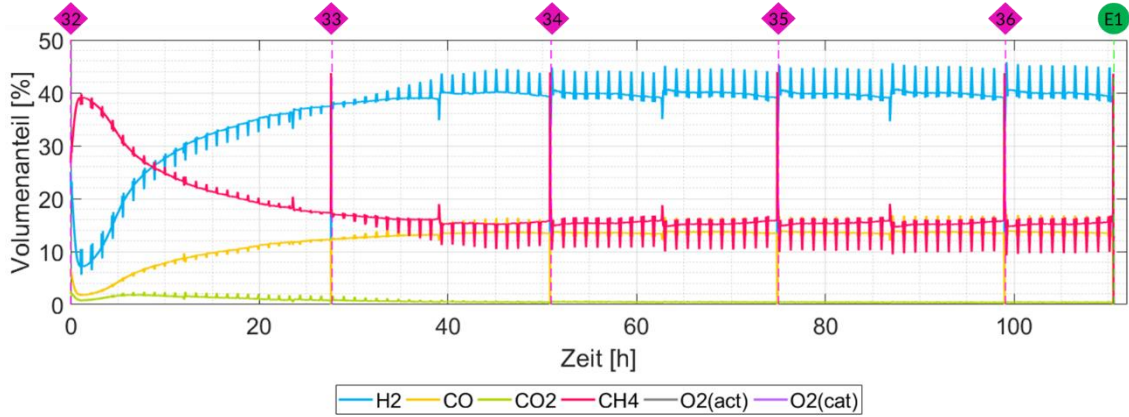


Abbildung 5-39 Abgaszusammensetzung (ESC₄)

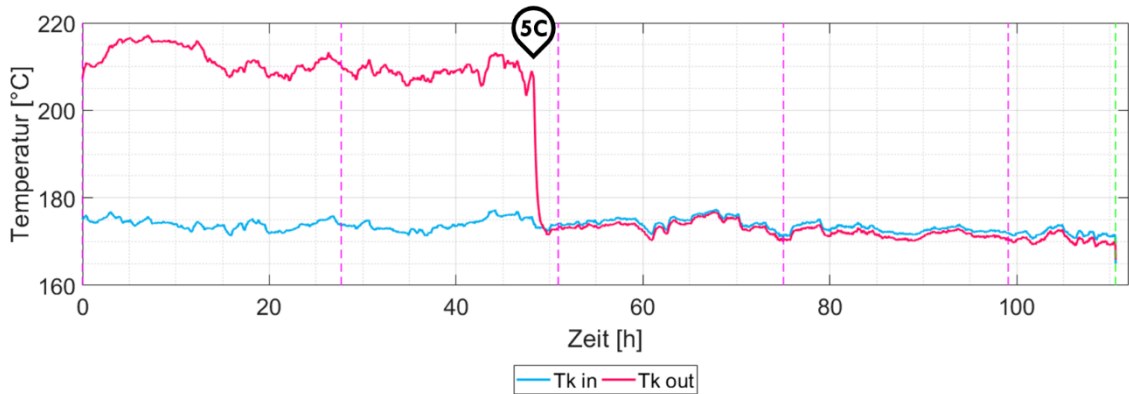


Abbildung 5-40 Temperatur des Kathodeneinlasses und -auslasses (ESC₄)

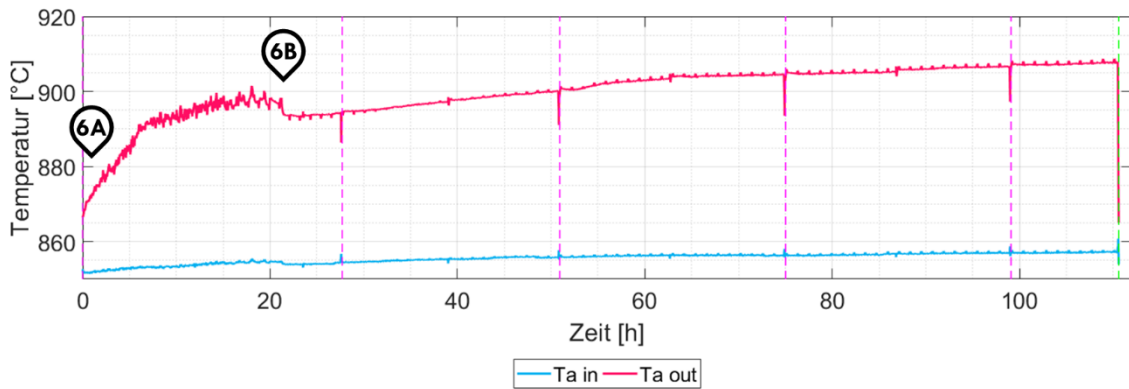


Abbildung 5-41 Temperatur des Anodeneinlasses und -auslasses (ESC₄)

Die Spannung wurde bei der ESC4 über den Verlauf immer höher (Abbildung 5-35). Somit kam es zu keiner Spannungsdegradation. Die Spitzen, welche in dieser Abbildung ersichtlich sind, kommen von den stündlichen U/I-Messungen, die bei dieser Zelle durchgeführt wurden. Die Reformierung wurde im Einlaufbereich von 0-40h besser (Abbildung 5-39) und folglich sank auch die Temperatur der Anodenseite (Abbildung 5-36). Aus der Abbildung 5-41 lässt sich erkennen, dass die Temperatur der Anodenauslassleitung schon zu Beginn des Degradationsversuches stark angestiegen ist (Punkt 6A – 6B). Dies wurde vermutlich durch eine Leckage in der Anodenauslassleitung hervorgerufen. Aus den Bildern des ausgebauten Zellgehäuses lässt sich schließen, dass es in dem Bereich (A) zu einer Hitzeentwicklung kam. Diese beeinflusste auch die Temperatur der Messfühler TK6 und TK5 (Abbildung 5-42). Dies ist auch in der Abbildung 5-37 ersichtlich. Dabei kam es in diesem Bereich zu deutlichen Temperaturerhöhungen.

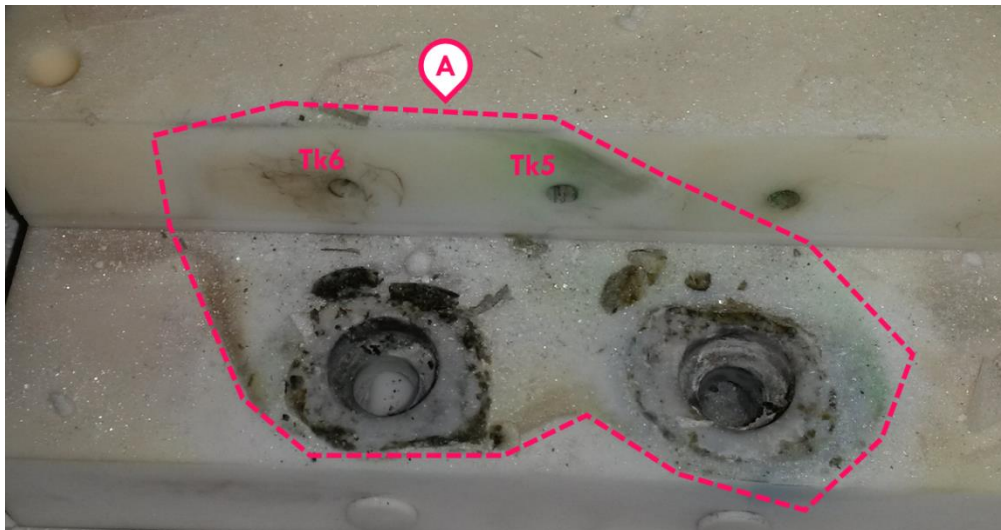


Abbildung 5-42 Hitzeentwicklung im Bereich der Anodenein- bzw. -auslassleitung (ESC4)

Zudem kam es im Bereich des Anodenauslasses vermutlich vor dem Messbeginn zu einer Leckage. Im Bereich B Abbildung 5-43 setzte ein Temperaturanstieg ein, welcher vermutlich eine Auswirkung auf den Temperaturfühler der Kathodenauslassleitung hatte (Abbildung 5-40). Jedoch wurde das Zellgehäuse vermutlich durch Kohlenstoffablagerungen im Bereich B Abbildung 5-43 wieder dicht. Somit sank die Kathodenauslasstemperatur ab dem Punkt 5C Abbildung 5-40 wieder.

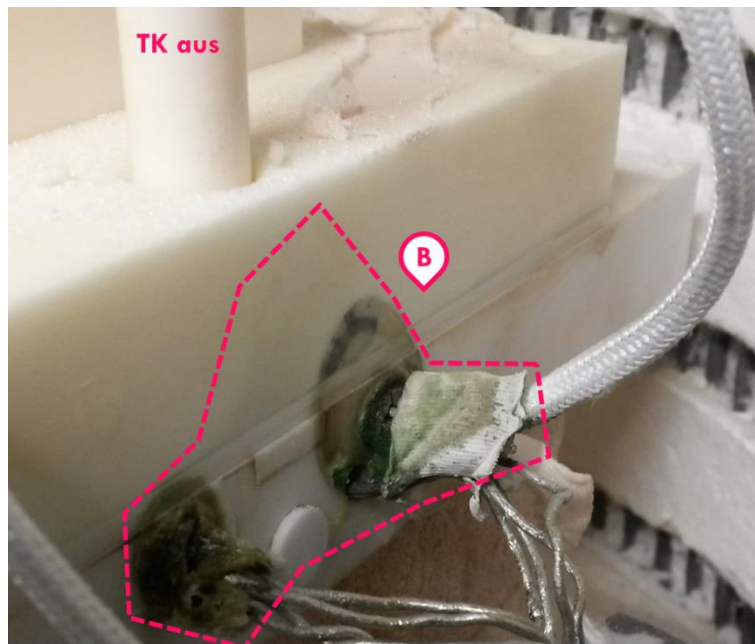


Abbildung 5-43 Hitzeentwicklung im Bereich des Anodenauslasses (ESC4)

Diese Vorgänge hatten jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Zellparameter (Spannung Abbildung 5-35, Temperatur Abbildung 5-36 und Gaszusammensetzung Abbildung 5-39). Dies ist auch aus den jeweiligen Abbildungen ersichtlich, da es hier zu konstanten Verläufen nach dem Einlaufbereich von 40h gekommen ist. Es traten auch keine Kohlenstoffablagerungen auf der Zelloberfläche auf, wie dies in Abbildung 5-44 verdeutlicht ist.

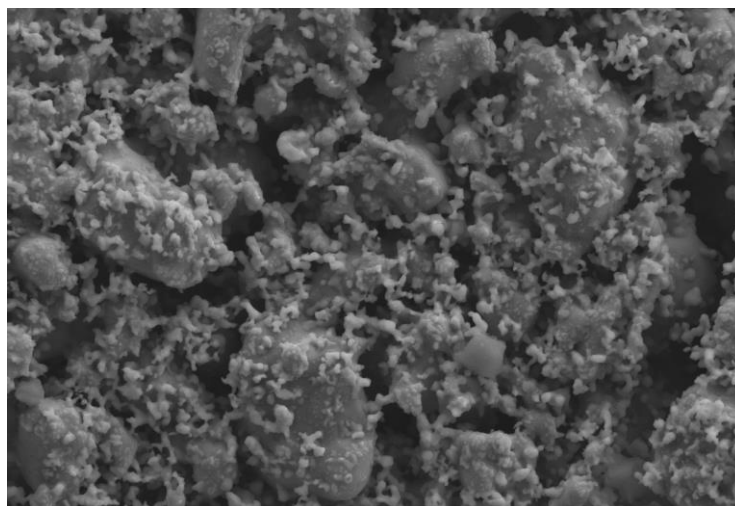


Abbildung 5-44 Mikroskopische Untersuchung (ESC4) (Anodenseite Zellmitte)

Der Versuch wurde dennoch abgebrochen, da die Temperatur der Anodenauslassleitung bis zum Ende der Messung anstieg (Abbildung 5-41).

THD-Untersuchung

Nachfolgend sind das THD-Spektrum (Abbildung 5-45) und die THD-Werte bzw. -Mittelwerte (Abbildung 5-46) für die ESC4-Zelle dargestellt. Dabei stellen die grauen Symbole \bullet den Nachfüllungszeitpunkt der Befeuchtungsanlage dar. Bezogen auf das Spektrum symbolisieren rote Bereiche hier ein stark verzerrtes Signal und weiße Bereiche ein schwach bis nicht verzerrtes Signal.

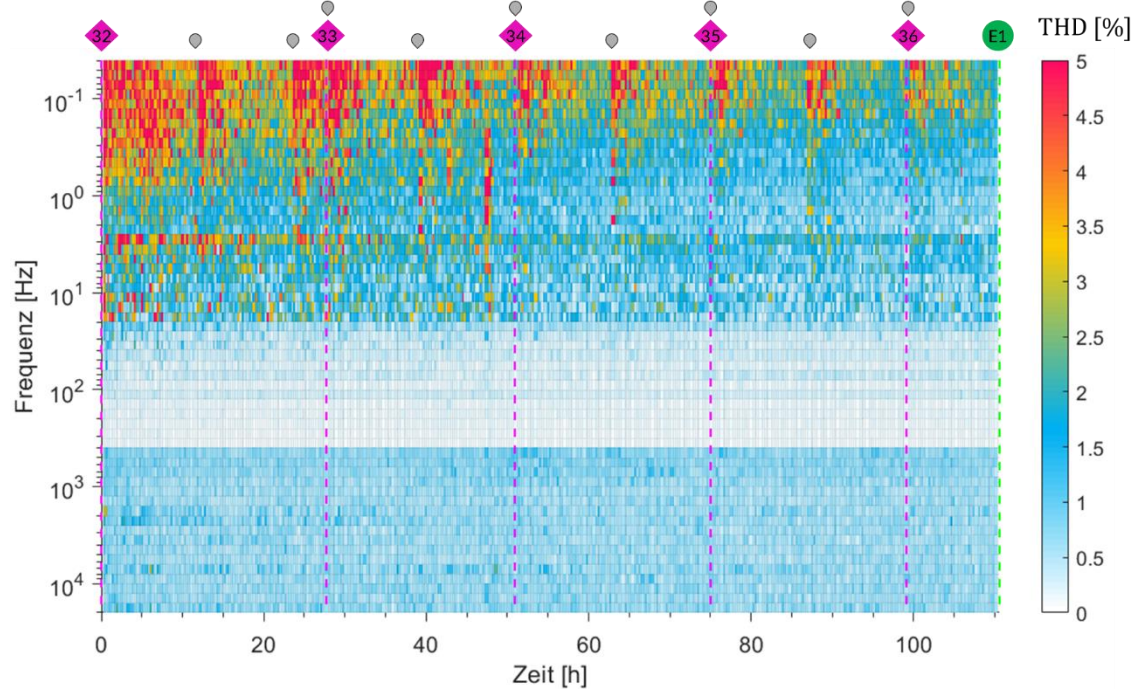


Abbildung 5-45 THD-Spektrum (ESC4)

Wie schon bei den anderen Zellen ersichtlich wurde, sind durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage im niederfrequenten Bereich ($f < 30$ Hz) Verzerrungen aufgetreten. Dabei könnten diese Verzerrungen durch die Gaszusammensetzungsänderung, Kohlenstoffablagerungen oder durch schwankende Betriebsbedingungen entstanden sein (Abbildung 5-45 \bullet). Aus dieser Abbildung lassen sich weitere Bereiche nur schwer erkennen. Infolgedessen werden diese in der nachfolgenden Abbildung 5-46 untersucht.

Messergebnisse

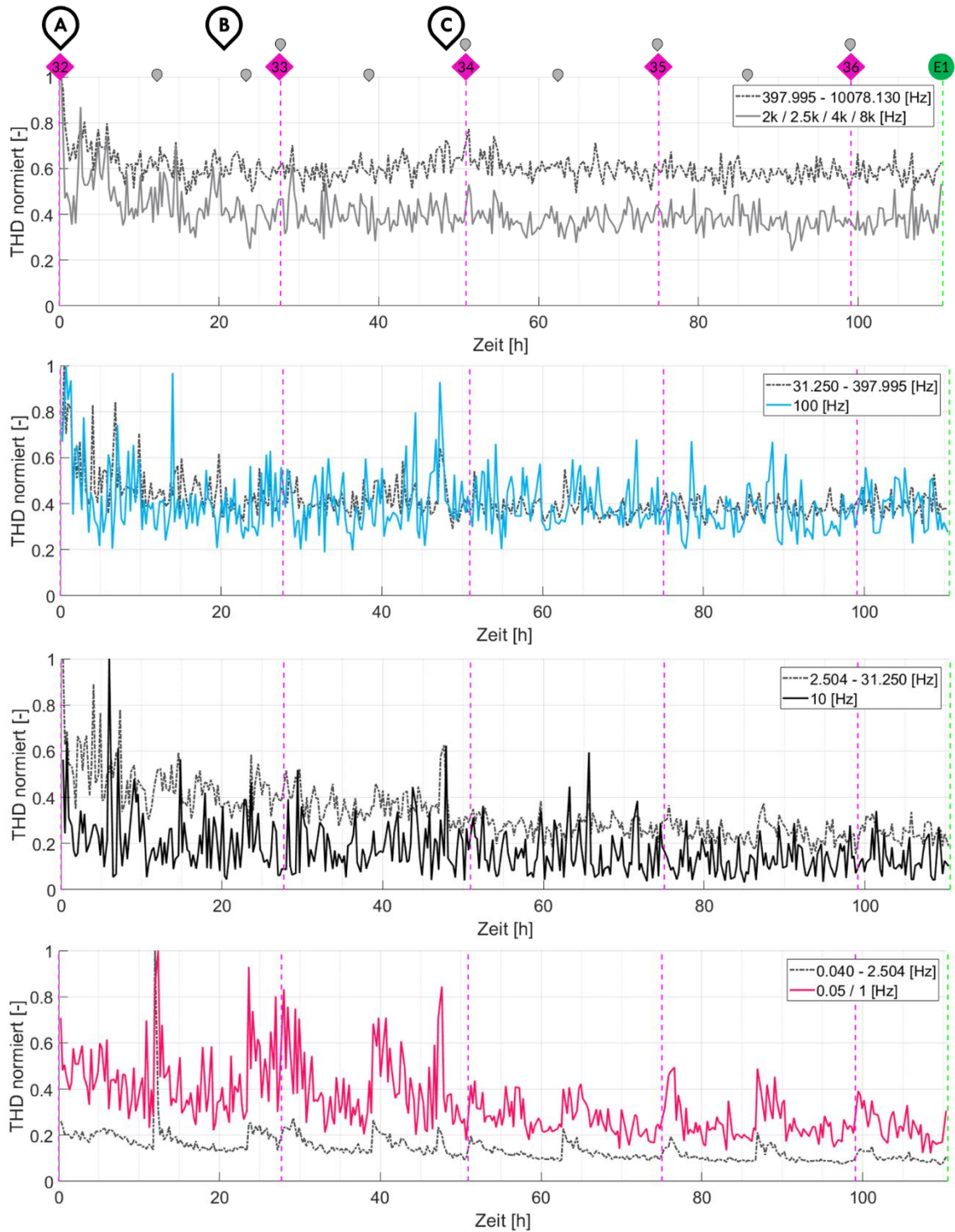



Abbildung 5-46 Normierte THD-Werte bzw. -Mittelwerte ($N1-H_4$) (ESC_4)

Im Bereich von A-C (Abbildung 5-46) befand sich die Zelle im Einlaufbereich. Dabei kam es vermutlich durch die schwankende Kontaktierung zu Verzerrungen im Großteil des Frequenzbereiches. Dies ist vor allem bei den niederen Frequenzen (0.05 & 1 Hz) ersichtlich. Dabei war die Zelle vermutlich im Bereich von A-C an der Anodenauslassseite undicht und wurde ab Punkt C durch Kohlenstoffablagerungen wieder dicht. Daher kam es zu einer Verringerung der Verzerrungen. Nach dem Punkt C lässt sich nur noch der

Messergebnisse

Einfluss der Befeuchtungsanlage erkennen. Dabei traten an Stellen, bei denen die Befeuchtungsanlage nachgefüllt wurde, länger andauernde Abweichungen auf. Bei diesen Bereichen veränderte sich jeweils die Gaszusammensetzung. Somit könnten diese Schwankungen im niederfrequenten Bereich ersichtlich sein. Es könnte aber auch der Prozess der Kohlenstoffablagerung dargestellt sein. Dies müsste mit Messungen bei konstanteren Betriebsbedingungen und speziell dafür ausgelegten Versuchen untersucht werden.

5.4.4 Untersuchung der AESC6

(AESC6 )

Gaszusammensetzung


Bei der (AESC6 ) Zelle wurden anstelle des Degradationsversuches drei verschiedene Gasgemische abwechselnd untersucht. Diese sind in (Tabelle 5-11) aufgelistet.

Tabelle 5-11 Gaszusammensetzung (AESC6)

Bezeichnung	S/C	Anodenseite				Kathodenseite		
		Kurzbezeichnung	\dot{V}_{ges} [L/min]	Verhältnis [%]			\dot{V}_{ges} [L/min]	Verhältnis [%]
Gasgemisch			CH₄	H₂	H₂	N₂		Syn. Luft
GM4(H ₂)	-	2.4	0	40	0	60	1.9	100
GM5(H ₂ O)	-	2.4	0	40	20	40	1.9	100
GM2(40CH ₄)	0.5	2.4	40	0	20	40	1.9	100

Chronologische Auflistung der Messung

Nachfolgend wird die chronologische Auflistung der Messungen schematisch dargestellt (Abbildung 5-47).

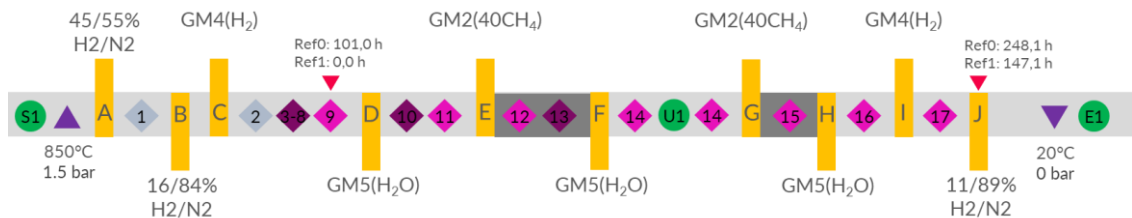


Abbildung 5-47 Chronologische Auflistung der Messung (AESC6)

Bei der Messung 14 musste die Gaszufuhr aufgrund eines Feueralarms im Hauptgebäude unterbrochen werden (U1 (Abbildung 5-48 1C)). Da die Zelle allerdings weiter mit Formiergas (H₂N₂) betrieben wurde, nahm sie keinen Schaden und der Versuch konnte weitergeführt werden.

Abgaszusammensetzung

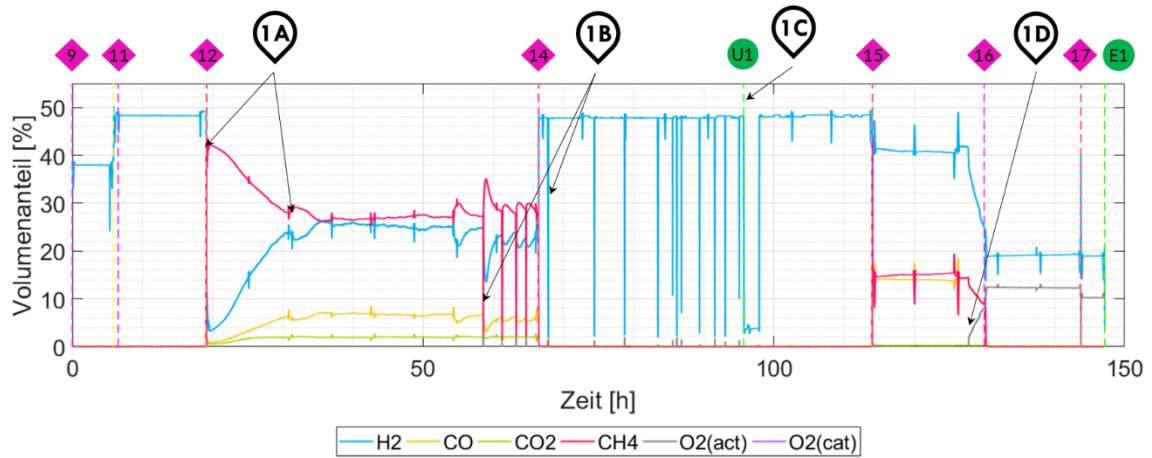


Abbildung 5-48 Abgaszusammensetzung (AESC6)

1A

Im Punkt 1A ist der Einlaufbereich der Zelle zu sehen. Hierbei verbesserte sich die Kontaktierung.

1C

Wie vorhin beschrieben kam es durch einen Feueralarm zu einer kurzzeitigen Umstellung auf Formiergas.

1D

Während der Messung 15 wurde die Zelle undicht. Dies lässt sich durch Sauerstoffanstieg im Abgas erkennen. Daher wurde das Gasgemisch auf Wasserstoff umgestellt.

1B

Während der Messung 12 sowie 14 traten 1-3minütige Ausfällen der Gaszufuhr sowie der Temperaturfühler der Befeuchtungsanlage auf (Abbildung 5-49 2A).

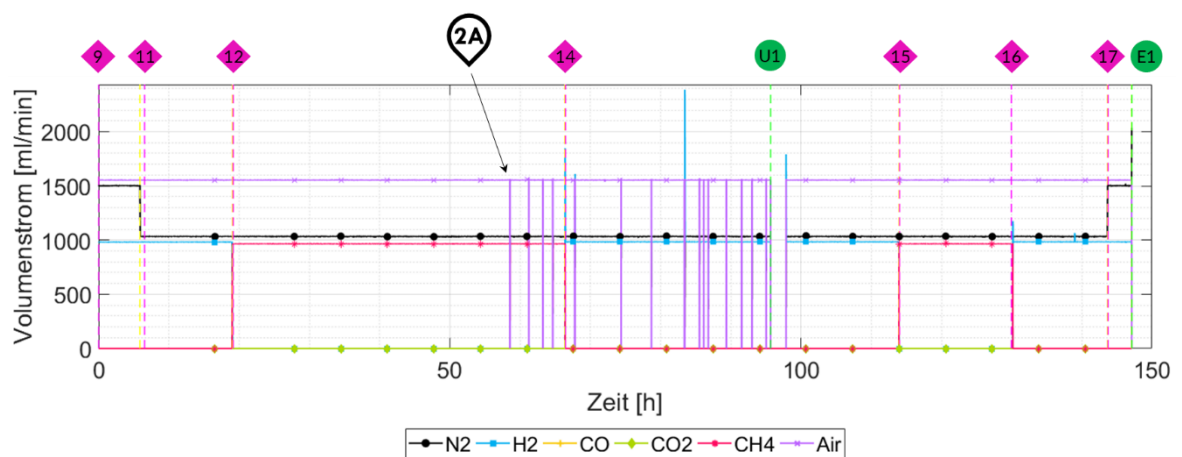


Abbildung 5-49 Gemessene Volumenströme (AESC6)

Messergebnisse

Durch den Ausfall der Gaszufuhr (Abbildung 5-51) und des Temperatursensors (Abbildung 5-50) kam es zu Schwankungen aller Zellparameter. Dabei reagierten sowohl die tatsächliche Abgaszusammensetzung als auch die Zellspannung etwas später (Abbildung 5-52)(Abbildung 5-53). Da die Wasserstoffkonzentration nie auf 0% gefallen ist und noch genügend Wasserstoff für eine Aufrechterhaltung der Spannung zur Verfügung stand, beeinflusst dies die Zellspannung nur im geringen Ausmaß (Abbildung 5-52). Am Beginn des Ausfalles erhöhte sich die Spannung, da hier auch die Wasserstoffkonzentration anstieg. Das restliche Methan wurde trotz fehlender Gaszufuhr noch reformiert und führte somit zu einer Änderung des Volumenanteils der Gaszusammensetzung. Erst am Ende des Ausfalles kam es bei der Zellspannung zu einem Knick nach unten (Abbildung 5-52). Vermutlich war die Wasserstoffkonzentration hier so gering, dass dies zu einem Spannungsabfall führte.

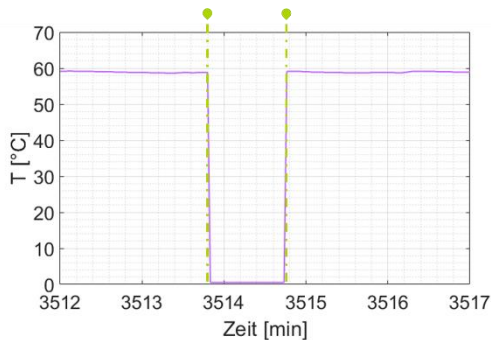


Abbildung 5-50 Temperaturfühler
Befeuchtungsanlage ASC6
(Ausfall des Messfühlers)

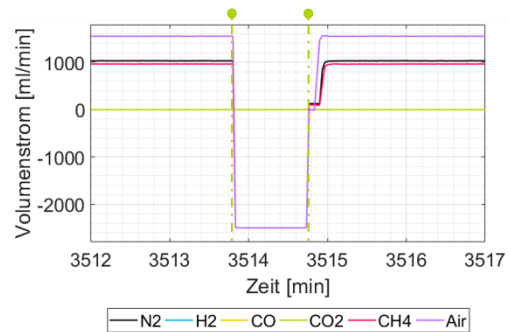


Abbildung 5-51 Volumenstrom Einstellung der
Regelung ASC6 (Ausfall des Messfühlers)

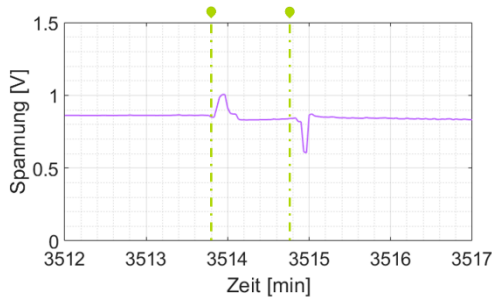


Abbildung 5-52 Zellspannung AESC6
(Ausfall des Messfühlers)

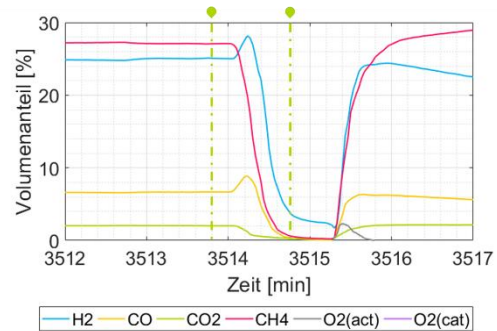


Abbildung 5-53 Abgaszusammensetzung ASC6
(Ausfall des Messfühlers)

Temperaturen der Anodenseite

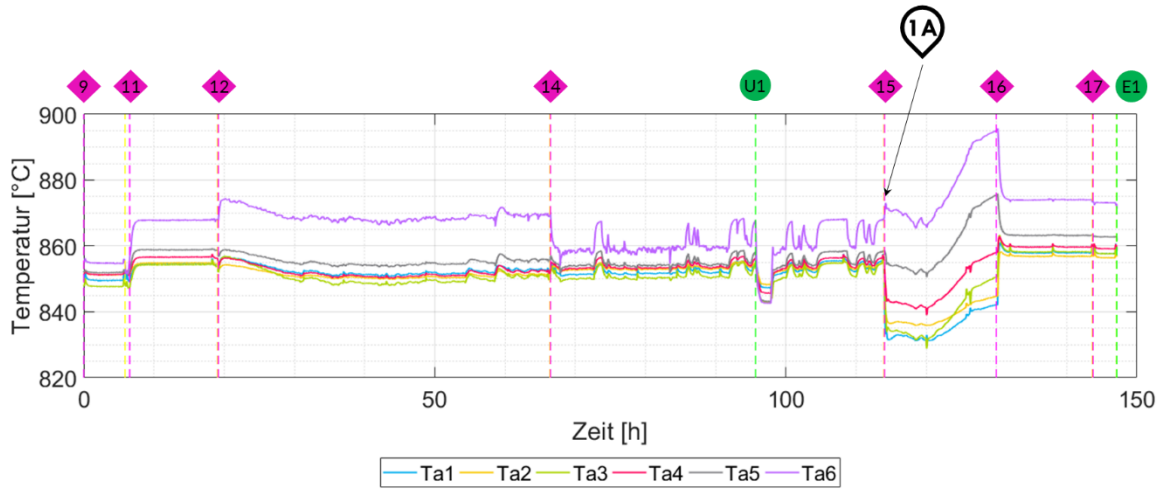


Abbildung 5-54 Temperaturen der Anodenseite (AESC6)

1A

Durch die Umstellung der Gaszusammensetzung setzte bei der Messung 15 ein starker Temperaturabfall ein. Durch die entstandenen Temperaturdifferenzen kam es vermutlich zu einer Überlastung der Bauteile und das Zellgehäuse wurde undicht.

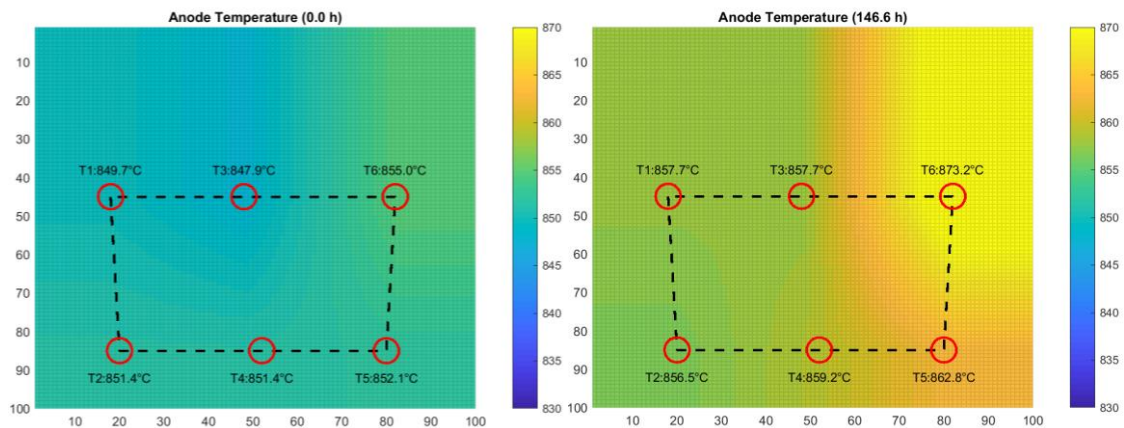


Abbildung 5-55 Anodentemperatur am Beginn und Ende der Messungen (AESC6)

In der (Abbildung 5-55) lässt sich erkennen, dass die Zelle im Bereich des Anodenauslasses undicht wurde. Da die Temperatur an dieser Stelle am höchsten ist, ist es am Auslass zu einer direkten Verbrennungsreaktion gekommen. Des Weiteren kann festgehalten werden, dass die Zelle an diesem Punkt schon bei Messungsbeginn eine erhöhte Temperatur aufwies. Am Anfang handelte es sich aber nur um eine kleine Leckage, da der Temperaturunterschied gering war und keine Störung in der Abgaszusammensetzung oder der Zellspannung zu erkennen war.

Messergebnisse

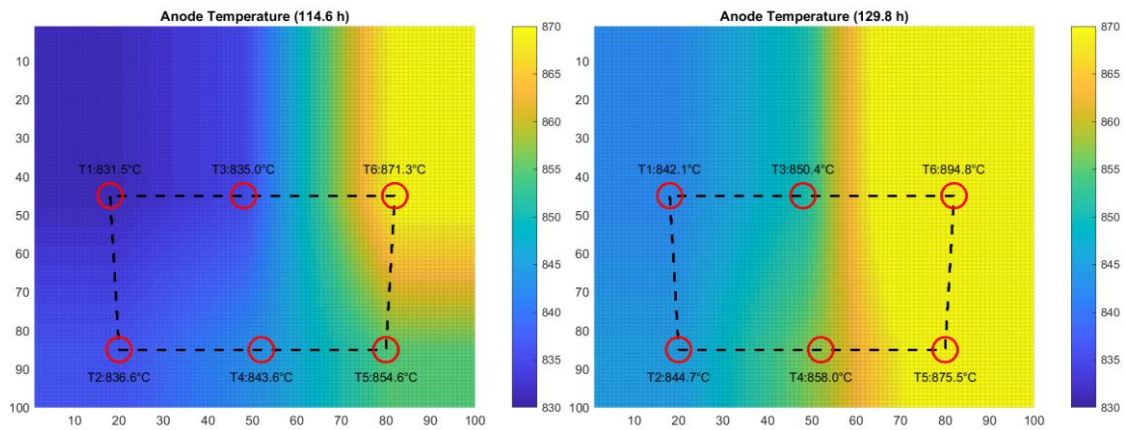


Abbildung 5-56 Anodentemperatur Messung 15 (AESC6)

In Abbildung 5-56 ist der Anfang und das Ende der Messung 15 dargestellt. Durch die Brenngasumstellung - von der Messung 14 auf 15 (Gaszusammensetzung: GM5(H₂O) auf GM2(40CH₄) Tabelle 5-11) – kam es zu einem großen Temperaturunterschied zwischen Ein- und Auslass. Dabei wurde der Keramikkleber der Anodenauslassleitungen (A) und der elektrischen Leitungen (B) brüchig (Abbildung 5-57).

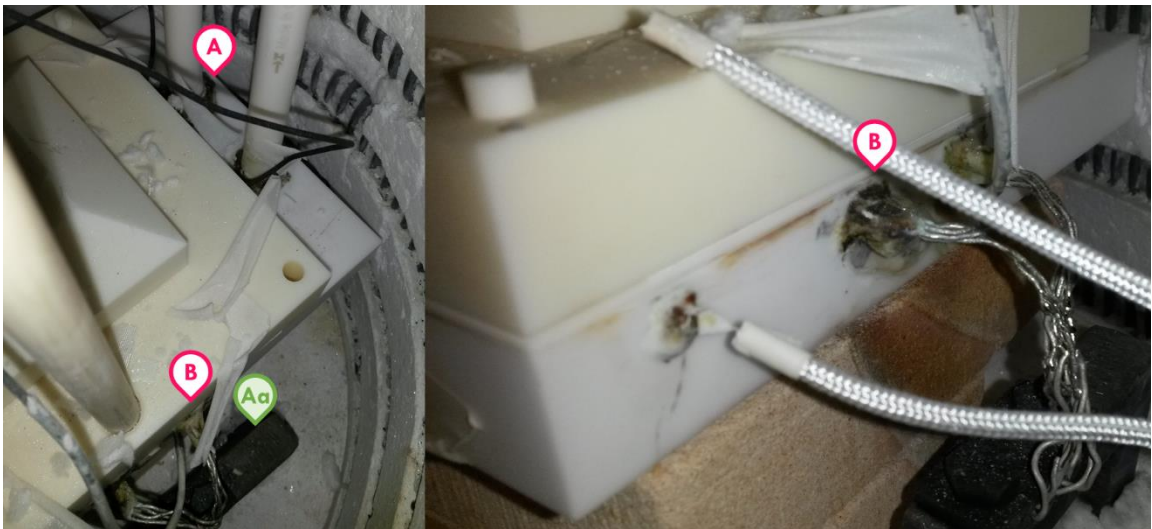


Abbildung 5-57 AESC6 Zellgehäuse nach dem Versuch



Es kam nachfolgend zu einer Reaktion mit der umgebenen Luft im Ofeninneren. Dadurch wurde vermutlich Kohlenstoff in den Anodenauslassleitungen angelagert (Abbildung 5-58).






Abbildung 5-58 Anodenauslassleitung mit Kohlenstoffablagerungen (links) und Anodenseite der Zelle nach dem Versuch

Vermutlich traten bei der Zelle im Bereich des Anodenauslasses Kohlenstoffablagerungen (Abbildung 5-58 Bereich A) auf. Da es für diese Zelle aber keine mikroskopischen Untersuchungen gibt ist dies lediglich eine Vermutung.

5.5 Einfluss der Befeuchtungsanlage

(ESC4 ) & (AESC6 )

In den nachfolgenden zwei Abbildungen sind im THD-Spektrum die Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage  eingezeichnet. Dabei wurde die Befeuchtungsanlage bei der ESC4  während einer 5-minütigen Konstantstrommessung und bei der AESC6  während einer 30-minütigen Konstantstrommessung nachgefüllt.

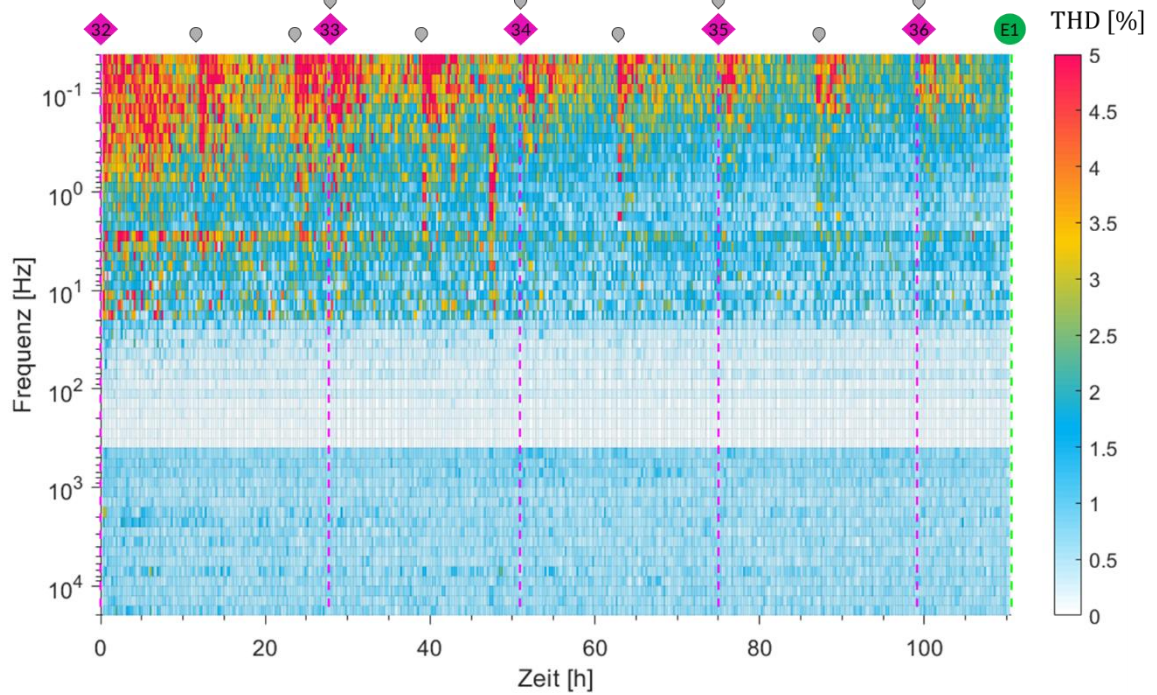


Abbildung 5-59 THD-Spektrum mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (ESC4)

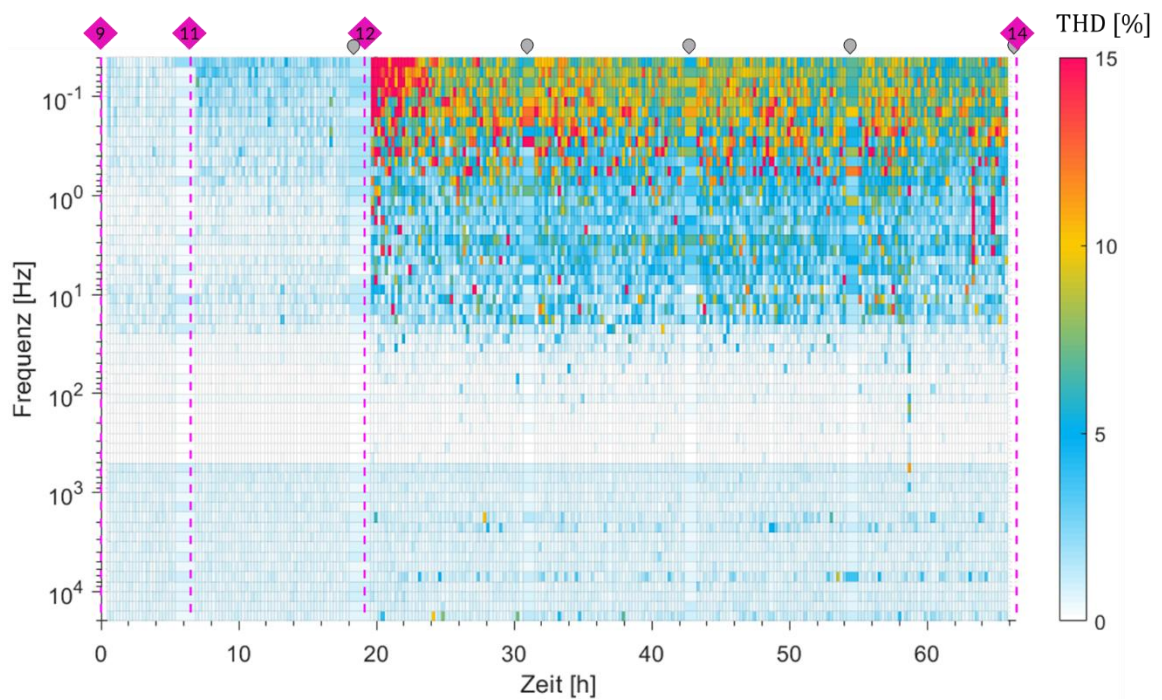


Abbildung 5-60 THD-Spektrum mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (AESC6)

In der Abbildung 5-59 traten an den Stellen, an denen die Befeuchtungsanlage nachgefüllt wurde \heartsuit , Abweichungen im niederfrequenten Bereich (1-0.04Hz) auf. Dabei verschwanden diese Abweichungen bei der ESC4 \rightarrow erst nach ungefähr 5h. Dies lässt sich auch bei den Mittelwerten in der Abbildung 5-61 erkennen.

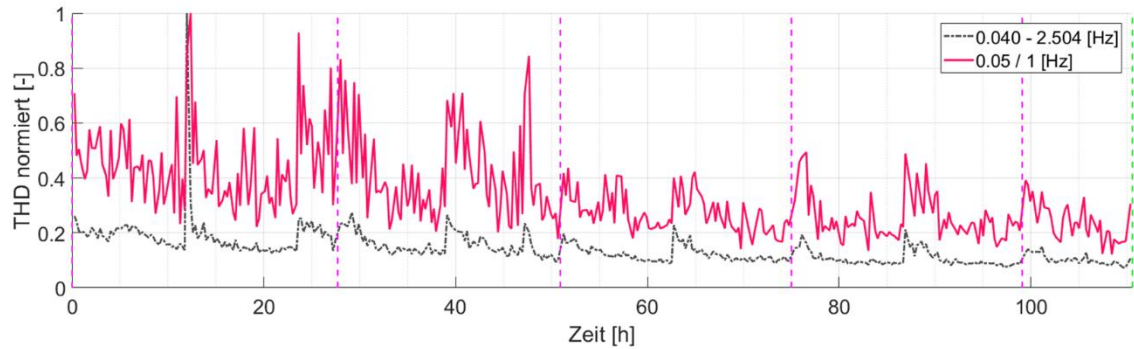


Abbildung 5-61 Vergleich der normierten THD-Mittelwerte (N1) (ESC4)

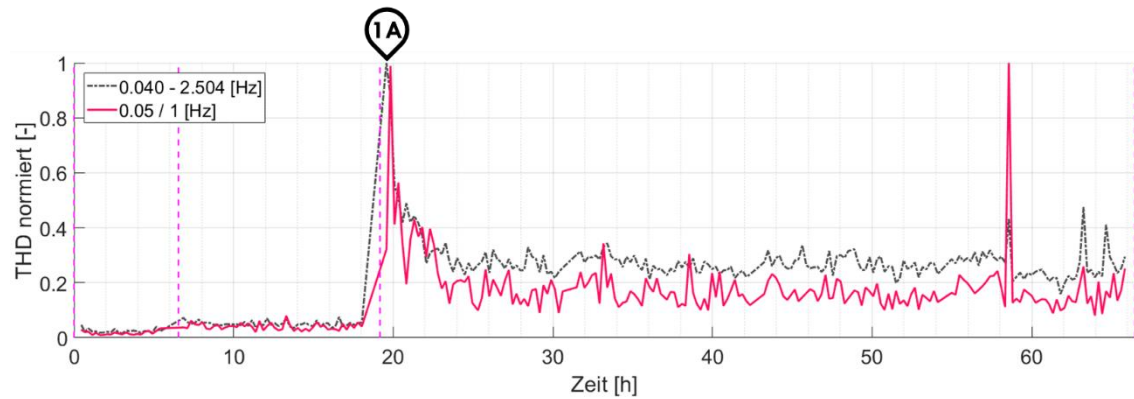


Abbildung 5-62 Vergleich der normierten THD-Mittelwerte (N1) (AESC6)

Betrachtet man nun die Messungen der AESC6 \rightarrow (Abbildung 5-60) sowie (Abbildung 5-62), lassen sich diese Abweichungen nicht mehr erkennen, obwohl nur 30 Minuten anstelle von 5 Stunden gewartet wurde. Nur im Bereich von (1A) lässt sich eine größere Abweichung feststellen. Diese wurde aber vermutlich durch das Ändern der Gaszusammensetzung auf GM2(40CH₄) (Tabelle 5-11) hervorgerufen.

Messergebnisse

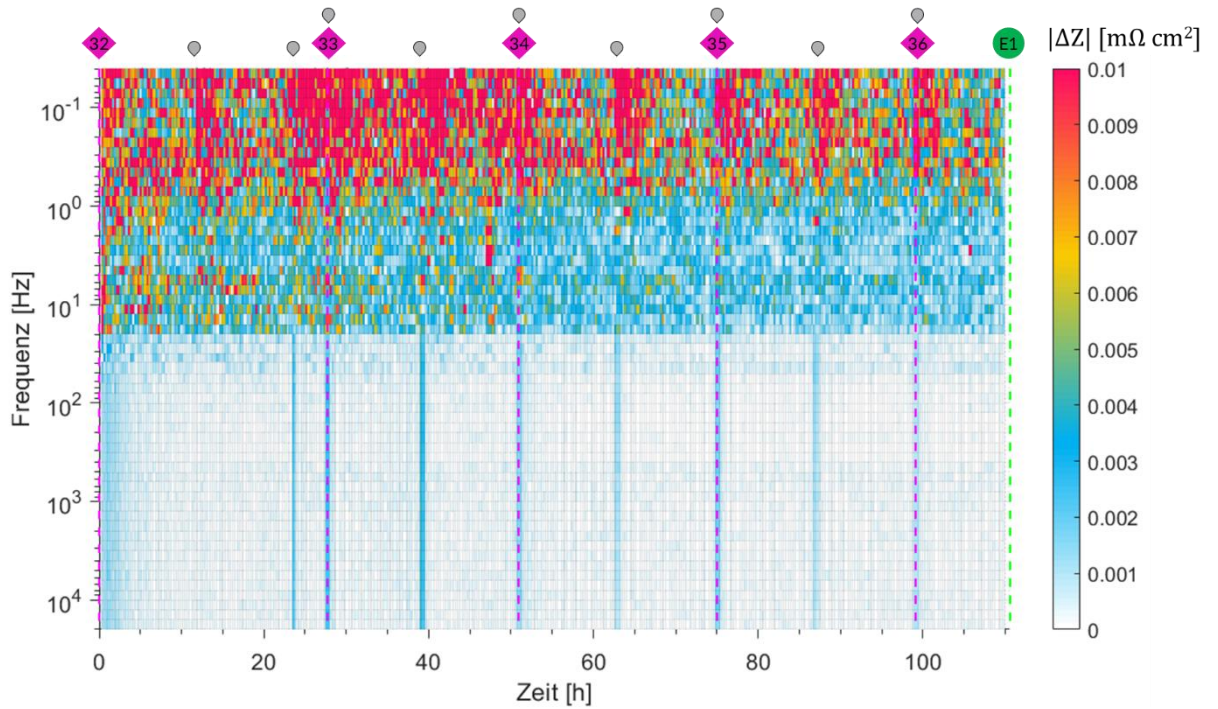


Abbildung 5-63 Scheinwiderstandsänderung mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (ESC4)

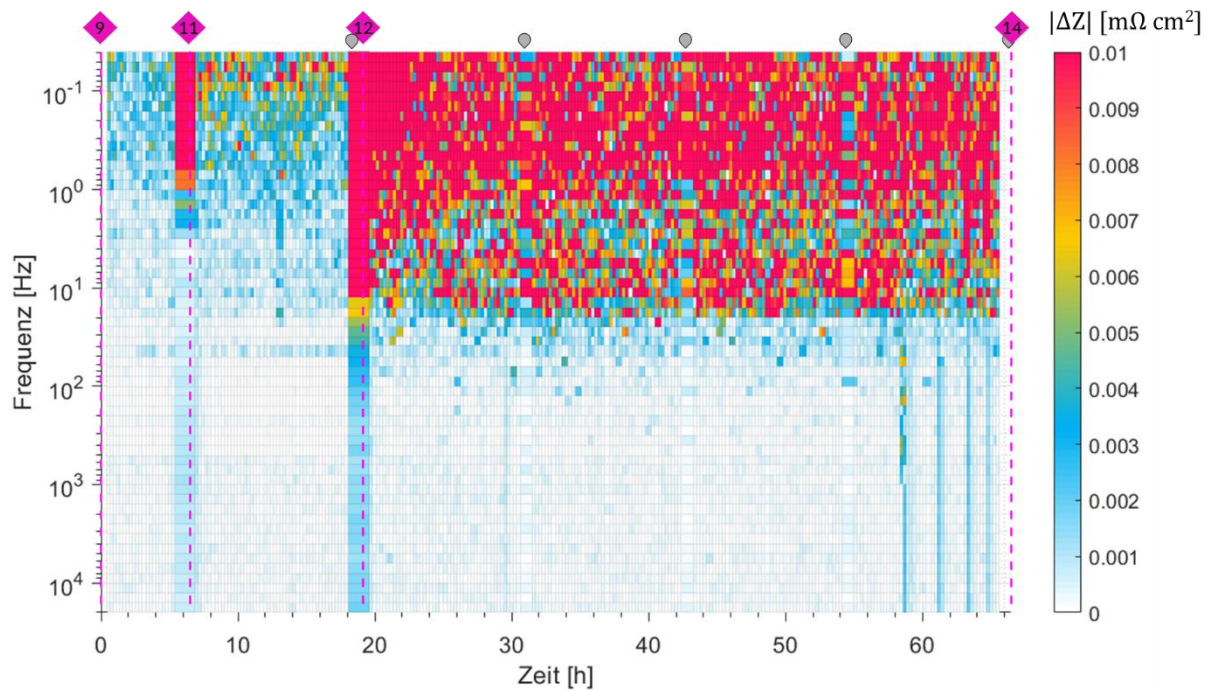



Abbildung 5-64 Scheinwiderstandsänderung mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (AESC6)

Bei den Änderungen des Scheinwiderstandes (Abbildung 5-63) lassen sich bei der ESC4  im niederfrequenten Bereich auch die Nachfüllzeiten erkennen. Im Gegensatz zum THD-Spektrum werden diese aber auch im hochfrequenten Bereich als Linien bzw. Spitzen ersichtlich (Abbildung 5-65).

Messergebnisse

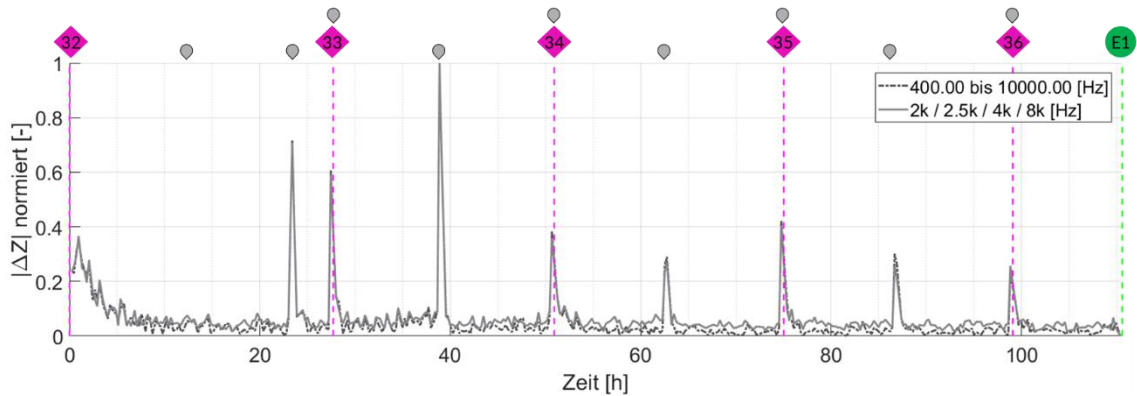


Abbildung 5-65 Vergleich der normierten Mittelwerte der Scheinwiderstandsänderung (H_4) (ESC4)

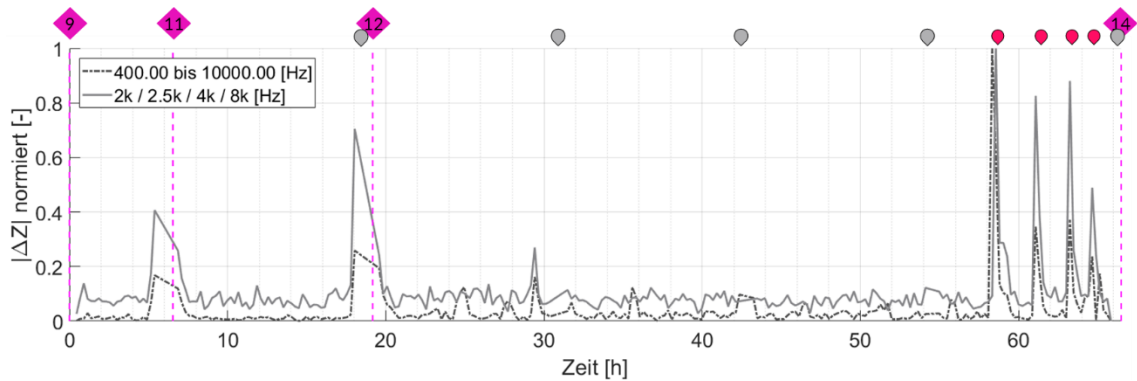


Abbildung 5-66 Vergleich der normierten Mittelwerte der Scheinwiderstandsänderung (H_4) (AESC6)

Bei der ASC6 ■ sind die Nachfüllzeiten wie auch schon im THD-Spektrum nicht erkennbar. Es zeigt sich eine Spitze bei 29h, jedoch entstand diese nicht durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage, sondern durch den Abfall der Kathodenein- und Kathodenauslasstemperaturen.

5.5.1 Zusammenfassung des Befeuchtungsanlageneinflusses

Durch das Ändern der Konstantstrommessung von 5 auf 30 Minuten und das gleichzeitige Nachfüllen der Befeuchtungsanlage, konnte der Einfluss der Befeuchtungsanlage auf die THD- und EIS-Messungen verbessert werden. Dabei konnten die Spitzenbelastungen beim Nachfüllen auf gleichmäßige Schwankungen im niederfrequenten Bereich reduziert werden. Dies müsste jedoch mit ESC-Zellen validiert werden, da es sein könnte, dass die AESC-Zellen anders auf Schwankungen der Befeuchtungsanlage reagieren als die ESC-Zellen.

5.6 Untersuchung des Frequenzbereiches

Ein Teilziel der Arbeit war die Untersuchung des THD-Spektrums auf einzelne Frequenzen und Frequenzbereiche, die es ermöglichen den Zellzustand oder Degradationen zu erkennen, ohne dass das komplette Spektrum vermessen werden muss.

Für die Untersuchung des Frequenzbereiches wurde die ASC2 herangezogen. Diese ist in den vorangegangenen Kapiteln im Detail beschrieben. Nachfolgend wird eine kurze Zusammenfassung gegeben. An dieser Zelle lagerte sich vermutlich nach ~7 h Kohlenstoff ab. Durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage kam es zu einer Änderung der Gaszusammensetzung und es lagerte sich mehr Kohlenstoff an der Zelloberfläche ab. Daraufhin lief vermutlich die Reformierung schlechter ab und die Temperaturen stiegen an (Abbildung 5-67). Der Anodenrahmen ist vermutlich nach ~30h gerissen und wurde undicht.

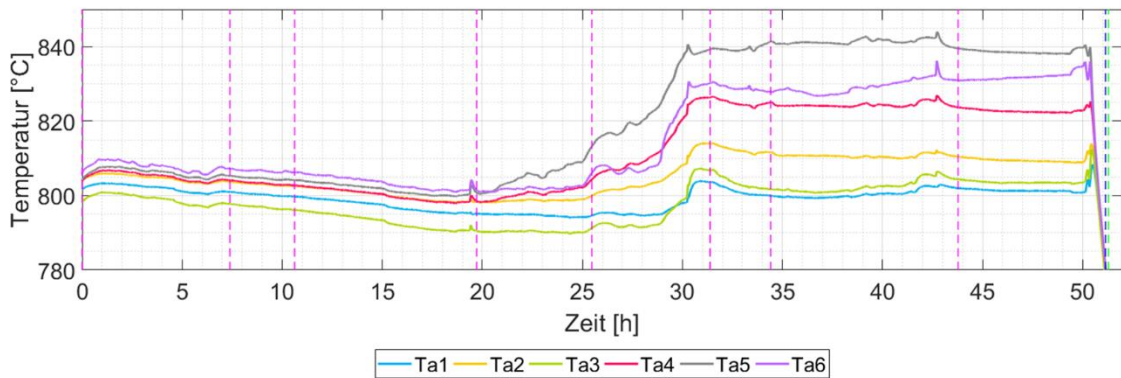


Abbildung 5-67 Temperaturen der Anodenseite (ASC2)

Nachfolgend wurden in der Abbildung 5-68 THD-Spektren bei markanten Punkten dargestellt und untersucht.

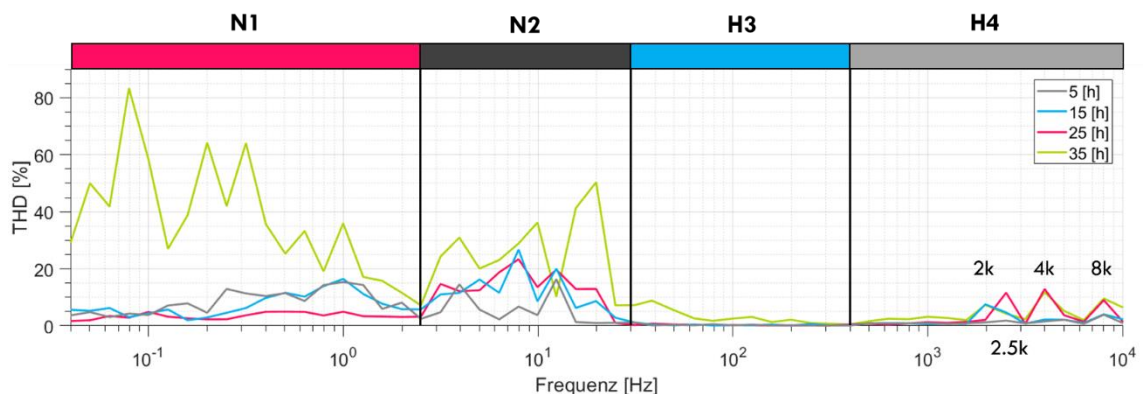


Abbildung 5-68 THD-Spektrum mit eingezeichneten Bereichen (N1-H4) (ASC2)

Aus dieser Darstellung lassen sich typische Bereiche erkennen (N1-H4), die bei dem Betrieb mit der Gaszusammensetzung GM2(40CH₄) (Tabelle 5-9) entstehen. Diese

werden anschließend erläutert. Die Messreihe bei 5h stellt dabei den Ausgangszustand ohne Kohlenstoffablagerungen dar. Die Messreihe bei 15h verdeutlicht den leicht degradierten Zustand und die Messreihe bei 25 bzw. 35h zeigt den Zustand mit vermutlichen Kohlenstoffablagerungen. Diesbezüglich wurden die Frequenzen bei 2k, 2.5k, 4k und 8kHz vermutlich durch den Prozess der Kohlenstoffablagerung stärker verzerrt (Abbildung 5-68). Die niederfrequenten Bereiche N1 und N2 weisen dabei auch stärkere Abweichungen auf. Somit könnte man aus diesen Bereichen möglicherweise den Prozess der Kohlenstoffablagerung erkennen. Die Messreihen dauerten jedoch 15-60 Minuten und folglich sind diese Prozesse zeitlich nicht gut aufgelöst. Deswegen wurde anschließend versucht, mögliche Frequenzen in diesen Bereichen zu identifizieren, damit bei weiteren Untersuchungen nicht das komplette Spektrum gemessen werden muss.

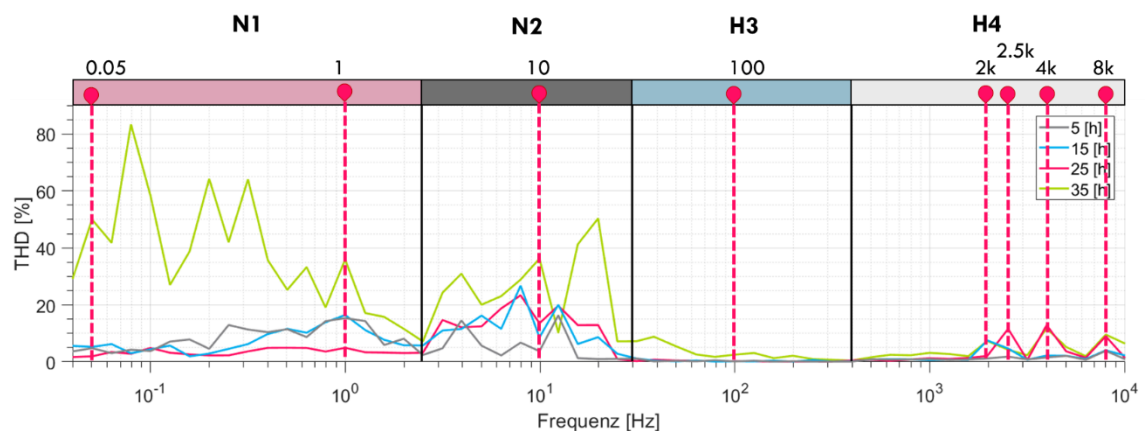


Abbildung 5-69 THD-Spektrum mit einzelnen Frequenzen (ASC2)

Im Bereich N1 der Abbildung 5-69 wurden die Frequenzen 0.05 bzw. 1Hz verwendet. Diese wurden frei gewählt, da der gesamte Bereich durch die langen Messdauern sehr starken Schwankungen unterlag und hier keine einzelnen Frequenzen erkennbar waren. Jedoch gab es bei anderen Zellen im Bereich von 0.05 Hz öfters unterschiedliche Verzerrungen im Vergleich zum restlichen Bereich N1. Deswegen wurden zwei Frequenzen 0.05 und 1Hz gewählt, um die Untersuchungen in diesem Frequenzbereich abdecken zu können.

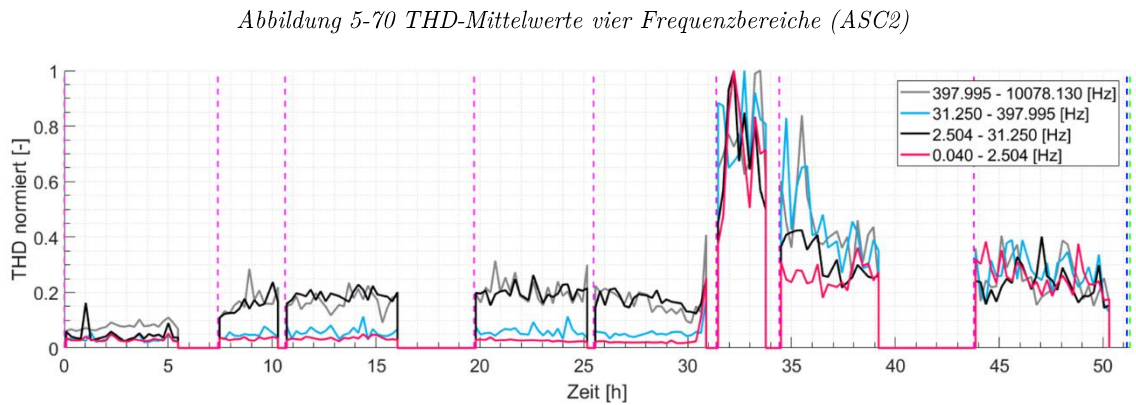
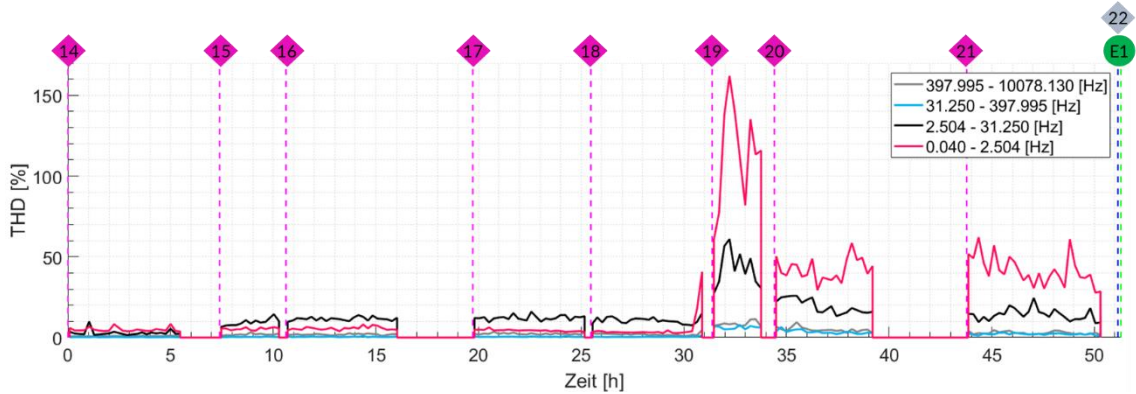
Im Bereich N2 wurde die Frequenz bei 10Hz verwendet, da es wie im N1 Bereich zu Schwankungen durch lange Messdauern kam. Außerdem könnte dies auch ein Bereich sein, der den Prozess der Kohlenstoffablagerung wiedergeben könnte.

Im Bereich H3 wurde die Frequenz bei 100Hz herangezogen. Dieser Bereich ist generell nicht stark verzerrt bis die Zelle undicht oder beschädigt wird. Dabei wird der gesamte Bereich gleichermaßen stärker verzerrt. Somit wurde auch hier nur eine einzelne Frequenz gewählt.

Im Bereich H4 wurden die Frequenzen bei 2k, 2.5k, 4k und 8kHz verwendet, da diese den Entstehungsprozess der Kohlenstoffablagerung möglicherweise wiedergeben könnten.

Messergebnisse

Um einen Vergleichswert für die einzelnen Frequenzen zu ermitteln wurden die Bereiche N1- H4 jeweils gemittelt. In der Abbildung 5-70 wurden diese Mittelwerte dargestellt. Dabei war auffallend, dass diese Abbildung hauptsächlich die niedrigen Frequenzen hervorhebt. Deswegen wurden diese Werte auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert, um alle Frequenzen ähnlich zu gewichten (Abbildung 5-71).



Messergebnisse

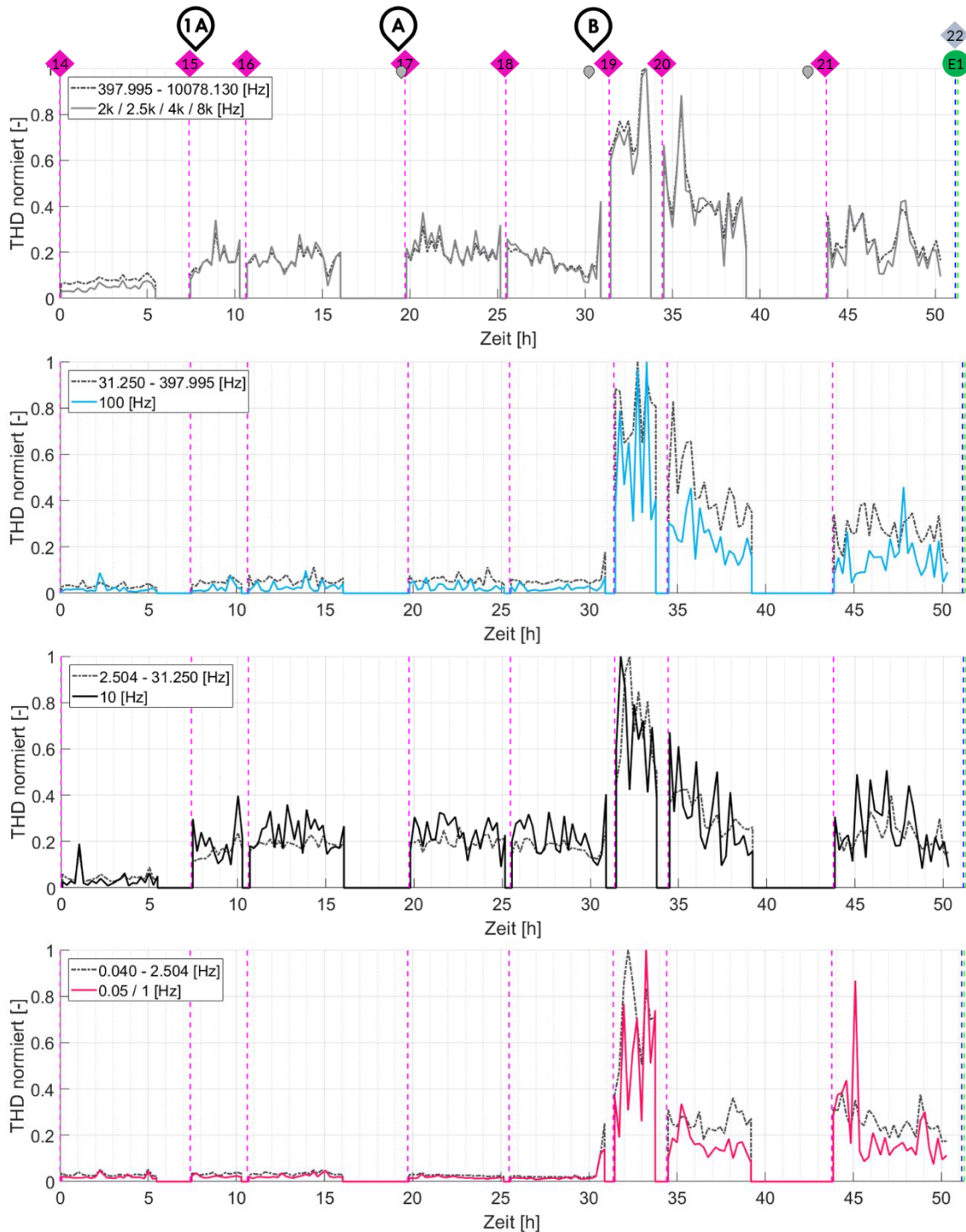


Abbildung 5-72 Vergleich der normierten THD-Mittelwerte ($N1-H_4$) (ASC2)

Nachfolgend wird der Vergleich der Mittelwerte mit den einzelnen Frequenzen erläutert. Dabei wurden die Vorgänge in diesen Diagrammen bereits in dem vorangegangenen Unterkapitel zur ASC2-Zelle beschrieben (Abbildung 5-21). Aus dem Vergleich mit den ausgewählten Frequenzen und den gesamten Mittelwerten entstand ein relativer Fehler von 19-150%. Die einzelnen Frequenzen liefern trotz dieser hohen relativen Abweichungen nützliche Ergebnisse, da die Werte nur als Indikatoren dienen und somit der Einfluss der Abweichung gering ist, solange noch eine Änderung des Zustandes erkennbar ist. In der

Abbildung 5-72 konnte der Mittelwert des hochfrequenten Bereiches (H4) 400-10kHz gut wiedergegeben werden. Dies lässt sich durch die sehr eng beieinanderliegenden Werte erkennen. Der relative Fehler über die gesamte Messung betrug hier nur 20%. Im zweiten Diagramm konnten die Werte im hochfrequenten Bereich (H3) 30-400Hz recht gut wiedergegeben werden. Hier trat jedoch der größte relative Fehler auf (150%). Der Bereich B lässt sich dennoch erkennen. Die niederfrequenten Bereiche N2 (2.5-30Hz) und N1 (0.04-2.5Hz) konnten trotz hohem relativen Fehler gut wiedergegeben werden (N2 37%, N1 57%). Dabei lässt sich der Bereich 1A und B sehr gut erkennen.

Zusammenfassung

Zusammenfassend leiten sich folgende Frequenzbereiche und Einzelfrequenzen aus den THD-Messungen ab (Tabelle 5-12 bzw. Tabelle 5-13).

Tabelle 5-12 Frequenzbereiche aus der THD-Messung

Beschreibung	Frequenzbereich
(Bereiche)	[Hz]
Bereich N1	0.04-2.5
Bereich N2	2.5-30
Bereich H3	30-400
Bereich H4	400-10k

Tabelle 5-13 Ausgewählte Frequenzen für die THD- und EIS-Messungen

Beschreibung	Frequenz
(Frequenzen)	[Hz]
Bereich N1	0.05, 1
Bereich N2	10
Bereich H3	100
Bereich H4	2k, 2.5k, 4k, 8k

In diesem Unterkapitel wurden die Frequenzen anhand der ASC2-Zelle bestimmt und validiert. Die Auswertungen zu den restlichen Zellen sind bereits in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben worden. Dabei waren die Frequenzbereiche für alle Zellen sehr ähnlich. Anstelle des gesamten Spektrums könnten folglich diese Frequenzen verwendet werden, um auf ein Fehlverhalten der Zelle im Betrieb und möglicherweise auf den Entstehungsprozess der Kohlenstoffablagerung zurückzuschließen. Dabei besteht der Vorteil darin, dass nur 8 anstelle von 55 Frequenzen herangezogen werden müssen.

6

Schlussfolgerung

Verbesserungen?

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst. Außerdem werden Handlungsempfehlungen für nachfolgende Messungen beschrieben.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei anodengestützte und vier elektrolytgestützte Zellen auf ihre Degradationsmechanismen untersucht. Dabei wurden Vorversuche mit H_2/N_2 Gaszusammensetzungen durchgeführt, um die Zellen im nicht degradierten Zustand zu vergleichen. Nachfolgend wurden die Zellen mit einer $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ Gaszusammensetzung im Degradationsversuch betrieben. Es wurden sowohl konventionelle Messmethoden (Temperatur, Gaszusammensetzung bzw. Spannung) als auch elektrochemische Messmethoden (U/I, EIS bzw. THD) für die Untersuchung der Zellen eingesetzt.

Bei der ASC1 kam es vermutlich zu regelungsbedingten Schwankungen. Die Zelle wies nach dem Versuch starke mechanische Beschädigungen an der Mikrostruktur auf.

Bei der ASC2 bildeten sich vermutlich Kohlenstoffablagerungen während des Messungsverlaufes. Diese führten zu hohen Temperaturunterschieden und folglich zur Zerstörung des Anodenrahmens.

Durch die geteilte Kathodenplatte des ESC3-Zellgehäuses kam es vermutlich zu starken Temperaturschwankungen. Durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage ist es vermutlich zu Kohlenstoffablagerungen gekommen und die Temperatur stieg an. Daraufhin ist die Anodenauslassleitung undicht geworden und eine direkte Reaktion mit der Luft aus dem Ofen trat ein.

Bei der ESC4 wurden vermutlich die Anodenauslass bzw. -einlassleitung und die Dichtungen für die elektrischen Leitungen undicht. Diese Leckagen übten wahrscheinlich einen Einfluss auf die Temperatursensoren der Zelle aus, jedoch nicht auf die Zelle selbst.

Die ESC5 wurde aus den Betrachtungen ausgeschlossen, da sie vermutlich schon bei den Vorversuchen undicht war.

Bei der AESC6 kam es während der Messung immer wieder zu Gasausfällen durch Netzwerkfehler. Jedoch wurde diese Zelle vermutlich durch zu hohe Temperaturunterschiede stark belastet und folglich wurde sie dann undicht.

Schlussfolgerung

Ergebnisse der Frequenzanalyse

Zusammenfassend leiteten sich folgende Frequenzbereiche und Einzelfrequenzen aus den THD-Messungen der ASC2-Zelle ab (Tabelle 6-1 bzw. Tabelle 6-2).

Tabelle 6-1 Frequenzbereiche aus der THD-Messung

Beschreibung	Frequenzbereich
(Bereiche)	[Hz]
Bereich N1	0.04-2.5
Bereich N2	2.5-30
Bereich H3	30-400
Bereich H4	400-10k

Tabelle 6-2 Ausgewählte Frequenzen für die THD- und EIS-Messungen

Beschreibung	Frequenz
(Frequenzen)	[Hz]
Bereich N1	0.05, 1
Bereich N2	10
Bereich H3	100
Bereich H4	2k, 2.5k, 4k, 8k

Diese Frequenzen könnten anstelle des gesamten Spektrums verwendet werden, um auf ein Fehlverhalten der Zelle im Betrieb und möglicherweise auch auf den Entstehungsprozess der Kohlenstoffablagerung zuschließen. Dabei besteht der Vorteil darin, dass nur 8 anstelle von 55 Frequenzen herangezogen werden müssen. Als Anwendungsgebiet wäre die Überwachung des Prüfstandes denkbar, da Betriebszustandsänderungen - welche das Gehäuse bzw. die Zelle zu stark belasten - erkannt werden könnten. Außerdem könnte mit diesen Frequenzen die Untersuchung der Kohlenstoffablagerungen fortgeführt werden. Da dabei aber eine höhere zeitliche Auflösung möglich wäre könnten schnell ablaufende Prozesse ersichtlich gemacht werden.

Befeuchtungsanlage

Durch die Änderung der Konstantstrommessung von 5 auf 30 Minuten und das gleichzeitige Nachfüllen der Befeuchtungsanlage, konnte der Einfluss der Befeuchtungsanlage auf die THD- und EIS-Messungen verbessert werden. Dabei konnten die Spitzenbelastungen beim Nachfüllen im niederfrequenten Bereich reduziert werden. Dies müsste jedoch mit ESC-Zellen validiert werden, da es sein könnte, dass die AESC-Zellen anders auf Schwankungen der Befeuchtungsanlage reagieren als die ESC-Zellen.

Handlungsempfehlungen

Der Zellaufbau wurden meist durch das Nachfüllen der Befeuchtungsanlage stark belastet. Dabei kam es immer wieder zu Kohlenstoffablagerungen und Temperaturschwankungen. Es gilt diese für länger andauernde Messungen zu minimieren. Schwankende Belastungen der Befeuchtungsanlage könnten entweder durch geeignete Messpausen während dem Nachfüllen oder einer neuen Anlage verringert werden. Demzufolge würden die Zellen geringer belastet und könnten vermutlich länger untersucht werden.

Symbolverzeichnis

	Kurzzeichen	Bezeichnung
A	A	Frequenzfaktor
	α	Durchtrittsfaktor
B		
C	C	Kapazität
D		
E	E	Zellpotenzial
	E^0	Standardpotential
	E_a	Aktivierungsenergie
	η	Überspannung
	η_{th}	Thermodynamischer Wirkungsgrad
F	f	Frequenz
	F	Faraday-Konstante
G	$\Delta_R G_m^0$	freien Standardreaktionsenthalpie
	γ	Verteilungsfunktion
	Γ	Flächenkonzentration
H	$\Delta_R H_m^0$	Standardreaktionsenthalpie
I	I	Strom
J	j	Stromdichte
	j_0	Austauschstromdichte
K	k	Geschwindigkeitskoeffizienten
L	L	Induktivität
M		
N	n	Stoffmenge
O	ω	Winkelfrequenz
P	P	Leistung
	p	Druck
	p_i	Partialdruck
	φ	Potenzial
	$\Delta\varphi$	Galvanispannung
Q	Q	Ladung
R	R	Gaskonstante

	R	Widerstand
	ρ	Dichte
S	S	Entropie
	σ_{el}	Elektrische Leitfähigkeit
T	T	Temperatur
	t	Zeit
	τ	Charakteristische Relaxationszeit
U	U	Spannung
	U_z	Zellspannung
	U_H^0	Heizwertspannung
	U_{kl}	Klemmspannung
	U_N	Nernstspannung
	U_{rev}^0	Reversible Standardzellspannung
V	V	
W	W	Arbeit
	W_{el}	Elektrische Arbeit
	X	
X	x	Weg
Y	Y	
Z	z	Ladungszahl
	Z	Impedanz

Abkürzungsverzeichnis

Kurzzeichen Bezeichnung

A	
AESC	Asymmetric electrolyte supported cell
ASC	Anode supported cell
C	
CE	Counter electrode
CSC	Cathode supported cell
D	
DRT	Distribution of Relaxation Times
E	
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
L	
LSCF	Lanthanum strontium cobalt ferrite
LSM	Lanthanum strontium manganite
M	
MEA	Membrane electrode assembly
MIC	Metall Interkonnektor
MSC	Metal substrate supported cell
O	
OCV	Open circuit voltage (Leerlaufspannung)
R	
REF	Reference electrode
S	
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Syn.Luft	Synthetische Luft
T	
THD	
TPB	Triple phase boundarie
W	
WE	Working electrrode
Y	
YSZ	Yttria-stabilized zirconia

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1	Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle [1]	5
Abbildung 2-2	Teilreaktionen der Kathodenseite und Anodenseite [1].....	8
Abbildung 2-3	Darstellung der Aktivierungsenergie [6].....	12
Abbildung 2-4	Grahame Modell [10] [11].....	13
Abbildung 2-5	Standardzellpotential [11].....	14
Abbildung 2-6	Stromdichteverlauf einer Elektrode [7] [12].....	15
Abbildung 2-7	Spannungs-Stromdichte Kennlinie mit überspannungen (Darstellung aufbauend auf [13]).....	16
Abbildung 2-8	Unterschied der Aktivierungsenergien durch Potentialdifferenz [7].....	18
Abbildung 2-9	Stromdichteverlauf einer Elektrode [7] [12].....	19
Abbildung 2-10	Elektrodenpotential Ohm'scher-Bereich und Tafel-Bereich [7] [12].....	20
Abbildung 2-11	Tafel-Diagramm [15]	21
Abbildung 2-12	Konzentrationsverlauf einer Elektrode [9].....	21
Abbildung 2-13	Spannungs-Stromdichte Kennlinie mit Überspannungen (Darstellung aufbauend auf [13]).....	23
Abbildung 2-14	Gleichgewichtsberechnungen bei CH ₄ /H ₂ O Gasmisch [16].....	25
Abbildung 2-15	Nachsintern von Partikeln	27
Abbildung 2-16	Darstellung der Nickeloxidation [17].....	28
Abbildung 2-17	Darstellung der Kohlenstoffablagerungsvorgänge	28
Abbildung 2-18	Schematische Darstellung Boudouard Reaktion und Methan-cracking Reaktion [18]	30
Abbildung 2-19	Zellkonzepte [13].....	31
Abbildung 3-1	Schematische Darstellung eines Potentiostaten [19].....	33
Abbildung 3-2	Schematische Darstellung eines Galvanostaten [19].....	34
Abbildung 3-3	Schematische Darstellung Polarisationskennlinie [20].....	36
Abbildung 3-4	Schematische Darstellung der Phasenverschiebung [22].....	37
Abbildung 3-5	Schematische Darstellung einer Impedanzmessung [21].....	38
Abbildung 3-6	Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle [15].....	41
Abbildung 3-7	Darstellung des Nyquist-Diagramms mit Ohm'schen Widerstand und Polarisations Widerstand [1].....	42
Abbildung 3-8	Schematische Darstellung eines Bode-Diagramms [18]	42
Abbildung 3-9	Darstellung der Verteilungsfunktion aus RBF und Gewichtung [25].....	45
Abbildung 3-10	Schematische Darstellung eines DRT-Diagramms [1].....	46
Abbildung 3-11	Schematische Darstellung Oberwellen [28].....	47

Abbildung 3-12	Schematische Darstellung Hann-Funktion [29]	48
Abbildung 3-13	Schematische Darstellung lineares Signal [27].....	48
Abbildung 3-14	Schematische Darstellung nichtlineares Signal [27].....	48
Abbildung 3-15	Darstellung des REM-Aufbaues [31]	49
Abbildung 3-16	Sekundärelektronen (Bild links) Rückstreuelektronen (Bild rechts) [31].....	50
Abbildung 3-17	EDX-Spektrum [32].....	50
Abbildung 4-1	Versuchsanlagenschaltbild [33] [34].....	52
Abbildung 4-2	Gasflaschenlager.....	53
Abbildung 4-3	Gasregelstrecke [33].....	54
Abbildung 4-4	Schaltbild der Befeuchtungsanlage [33].....	55
Abbildung 4-5	Prüfstand mit Hochtemperaturofen [33]	56
Abbildung 4-6	Gasanalysator ABB Advance Optima [35].....	57
Abbildung 4-7	Gamry (Reference 3000) [36].....	58
Abbildung 4-8	Gamry (Reference 30k Booster) [37]	58
Abbildung 4-9	BioLogic (SP-150 & VMP3B-80)	58
Abbildung 4-10	Gehäuseform (geteilte Kathodenplatte) [34]	60
Abbildung 4-11	Gehäuseform (Einzelne Kathodenplatte) [34]	61
Abbildung 4-12	Zusammengebaute Anodenseite	63
Abbildung 4-13	Eingebaute Zelle mit Glaslot.....	64
Abbildung 4-14	Vollständig eingebaute Zelle	65
Abbildung 4-15	Flussdiagramm der Versuchsdurchführung.....	66
Abbildung 4-16	Aufbereitung einer Zelle für die mikroskopische Untersuchung.....	69
Abbildung 5-1	Symbole Chronologische Auflistung.....	71
Abbildung 5-2	Hilfslinien der Abbildungen.....	71
Abbildung 5-3	Darstellung der Messfühlerpositionen	72
Abbildung 5-4	U/I-Kennlinie mit H ₂ N ₂ Brenngasgemisch vor den Degradationsmessungen....	74
Abbildung 5-5	Vergleich von H ₂ /N ₂ bzw. H ₂ /H ₂ O/N ₂ Brenngasgemisch	75
Abbildung 5-6	Kondensationsflasche auf der Kathodenseite	75
Abbildung 5-7	ESC5 Zelle ausgebaut nach dem Versuch.....	75
Abbildung 5-8	Chronologische Auflistung der Messung (ASC1)	78
Abbildung 5-9	Chronologische Auflistung der Messung (ASC2)	78
Abbildung 5-10	Zellspannung (ASC1).....	79
Abbildung 5-11	Temperaturen der Anodenseite (ASC1).....	79
Abbildung 5-12	Abgaszusammensetzung (ASC1).....	79
Abbildung 5-13	Zelle nach dem Versuch (ASC1)	80
Abbildung 5-14	Zellspannung (ASC2).....	81
Abbildung 5-15	Temperaturen der Anodenseite (ASC2).....	81
Abbildung 5-16	Anodentemperatur (Beginn des Versuches) (ASC2).....	81
Abbildung 5-17	Anodentemperatur (Ende des Versuches) (ASC2).....	81
Abbildung 5-18	Abgaszusammensetzung (ASC2).....	82
Abbildung 5-19	Optische Betrachtung nach dem Versuch (ASC2).....	82
Abbildung 5-20	THD-Spektrum (ASC2)	84
Abbildung 5-21	Normierte THD-Werte bzw. -Mittelwerte (N1-H4) (ASC2)	85
Abbildung 5-22	Chronologische Auflistung der Messung ESC3	86
Abbildung 5-23	Chronologische Auflistung der Messung ESC4	86
Abbildung 5-24	Zellspannung (ESC3)	87

Abbildung 5-25	Temperaturen der Anodenseite (ESC3).....	87
Abbildung 5-26	Anodentemperatur (Beginn des Versuches) (ESC3).....	87
Abbildung 5-27	Anodentemperatur (Ende des Versuches) (ESC3).....	87
Abbildung 5-28	Abgaszusammensetzung (ESC3).....	88
Abbildung 5-29	Temperatur des Kathodeneinlasses und -auslasses (ESC3).....	88
Abbildung 5-30	Temperatur des Anodeneinlasses und -auslasses (ESC3).....	88
Abbildung 5-31	Vermutliche Gasführung bei der zweiteiligen Kathodenplatte.....	89
Abbildung 5-32	Mikroskopische Untersuchung (Kohlenstoffablagerungen Randbereich) (ESC3).....	90
Abbildung 5-33	THD-Spektrum (ESC3).....	91
Abbildung 5-34	Normierte THD-Werte bzw. -Mittelwerte (N1-H4) (ESC3).....	92
Abbildung 5-35	Zellspannung (ESC4).....	94
Abbildung 5-36	Temperaturen der Anodenseite (ESC4).....	94
Abbildung 5-37	Kathodentemperatur (10h) (ESC4).....	94
Abbildung 5-38	Kathodentemperatur (60h) (ESC4).....	94
Abbildung 5-39	Abgaszusammensetzung (ESC4).....	95
Abbildung 5-40	Temperatur des Kathodeneinlasses und -auslasses (ESC4).....	95
Abbildung 5-41	Temperatur des Anodeneinlasses und -auslasses (ESC4).....	95
Abbildung 5-42	Hitzeentwicklung im Bereich der Anodenein- bzw. -auslassleitung (ESC4).....	96
Abbildung 5-43	Hitzeentwicklung im Bereich des Anodenauslasses (ESC4).....	97
Abbildung 5-44	Mikroskopische Untersuchung (ESC4) (Anodenseite Zellmitte).....	97
Abbildung 5-45	THD-Spektrum (ESC4).....	98
Abbildung 5-46	Normierte THD-Werte bzw. -Mittelwerte (N1-H4) (ESC4).....	99
Abbildung 5-47	Chronologische Auflistung der Messung (AESC6).....	101
Abbildung 5-48	Abgaszusammensetzung (AESC6).....	102
Abbildung 5-49	Gemessene Volumenströme (AESC6).....	102
Abbildung 5-50	Temperaturfühler Befeuchtungsanlage ASC6 (Ausfall des Messfühlers).....	103
Abbildung 5-51	Volumenstrom Einstellung der Regelung ASC6 (Ausfall des Messfühlers).....	103
Abbildung 5-52	Zellspannung AESC6 (Ausfall des Messfühlers).....	103
Abbildung 5-53	Abgaszusammensetzung ASC6 (Ausfall des Messfühlers).....	103
Abbildung 5-54	Temperaturen der Anodenseite (AESC6).....	104
Abbildung 5-55	Anodentemperatur am Beginn und Ende der Messungen (AESC6).....	104
Abbildung 5-56	Anodentemperatur Messung 15 (AESC6).....	105
Abbildung 5-57	AESC6 Zellgehäuse nach dem Versuch.....	105
Abbildung 5-58	Anodenauslassleitung mit Kohlenstoffablagerungen (links) und Anodenseite der Zelle nach dem Versuch.....	106
Abbildung 5-59	THD-Spektrum mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (ESC4).....	107
Abbildung 5-60	THD-Spektrum mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (AESC6).....	107
Abbildung 5-61	Vergleich der normierten THD-Mittelwerte (N1) (ESC4).....	108
Abbildung 5-62	Vergleich der normierten THD-Mittelwerte (N1) (AESC6).....	108
Abbildung 5-63	Scheinwiderstandsänderung mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (ESC4).....	109
Abbildung 5-64	Scheinwiderstandsänderung mit eingezeichneten Nachfüllzeiten der Befeuchtungsanlage (AESC6).....	109

Abbildung 5-65	Vergleich der normierten Mittelwerte der Scheinwiderstandsänderung (H4) (ESC4)	110
Abbildung 5-66	Vergleich der normierten Mittelwerte der Scheinwiderstandsänderung (H4) (AESC6)	110
Abbildung 5-67	Temperaturen der Anodenseite (ASC2)	111
Abbildung 5-68	THD-Spektrum mit eingezeichneten Bereichen (N1-H4) (ASC2)	111
Abbildung 5-69	THD-Spektrum mit einzelnen Frequenzen (ASC2)	112
Abbildung 5-70	THD-Mittelwerte vier Frequenzbereiche (ASC2)	113
Abbildung 5-71	Normierte THD-Mittelwerte vier Frequenzbereiche (ASC2)	113
Abbildung 5-72	Vergleich der normierten THD-Mittelwerte (N1-H4) (ASC2)	114

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1	Standardpotential gemessen von der Normal-Wasserstoffelektrode [3].....	14
Tabelle 3-1	Schaltelemente der Impedanzspektroskopie [22].....	38
Tabelle 4-1	Komponenten des Gasanalysators [33].....	57
Tabelle 4-2	Eingesetzte Brennstoffzelltypen.....	60
Tabelle 4-3	Temperaturniveaus der Messungen.....	67
Tabelle 4-4	Gaszusammensetzung (Ni-Reduzierung).....	67
Tabelle 4-5	Vorversuch Messeinstellungen.....	68
Tabelle 4-6	Degradationsversuch Messeinstellungen.....	69
Tabelle 5-1	Farbcodes der Zellen.....	71
Tabelle 5-2	Referenzzeiten ASC1.....	73
Tabelle 5-3	Referenzzeiten ASC2.....	73
Tabelle 5-4	Referenzzeiten ESC3.....	73
Tabelle 5-5	Referenzzeiten ESC4.....	73
Tabelle 5-6	Referenzzeiten ESC5.....	73
Tabelle 5-7	Referenzzeiten AESC6.....	73
Tabelle 5-8	Zellparameter bei H ₂ N ₂ Brenngasgemisch vor den Degradationsmessungen.....	74
Tabelle 5-9	Gaszusammensetzung (ASC).....	77
Tabelle 5-10	Gaszusammensetzung (ESC).....	86
Tabelle 5-11	Gaszusammensetzung (AESC6).....	101
Tabelle 5-12	Frequenzbereiche aus der THD-Messung.....	115
Tabelle 5-13	Ausgewählte Frequenzen für die THD- und EIS-Messungen.....	115
Tabelle 6-1	Frequenzbereiche aus der THD-Messung.....	118
Tabelle 6-2	Ausgewählte Frequenzen für die THD- und EIS-Messungen.....	118

Literaturverzeichnis

- [1] M. Kornely,
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stack, KIT Scientific Publishing, 2012
DOI: <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000027170>.
- [2] V. Subotić,
(Skriptum) Gasanwendungs- und Brennstoffzelltechnik, TU Graz, 2018.
- [3] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella und F. B. Prinz,
Fuel Cell Fundamentals (Third Edition), John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [4] H. Timmermann,
Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC, KIT Scientific Publishing, 2010
DOI: <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000015692>.
- [5] uni-muenster,
„(www.uni-muenster.de) Thermodynamik,“
[Online]. Available: https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/anorganische_und_analytische_chemie/lehre/nebenfach/nf-seminar_3.pdf. [Zugriff am 05 2019].
- [6] M. Klell und R. Almbauer,
Höhere Thermodynamik Skriptum, TU Graz, 2015.
- [7] L. Kibler und J. Bansmann,
„(uni-ulm.de) Elektrochemie: Elektrolyse und Brennstoffzelle,“ Universität Ulm, 2016.
[Online]. Available: https://www.uni-ulm.de/physchem-praktikum/media/fp/v_12.pdf.
- [8] P. Pioch, T. Aigle und L. Jörissen,
„(bba-bw.de) Brennstoffzellen-Grundlagen,“ 2008.
[Online]. Available: http://www.bba-bw.de/files/vortrag_bz-grundlagen-wbzu.pdf.
[Zugriff am 05 2019].
- [9] F. Becker,
„(Masterarbeit) Modellierung und Charakterisierung eines PEM-Brennstoffzellensystems mit partieller Rezirkulation des Kathodenabgases für den Einsatz im Flugzeug,“
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2015.

- [10] L. Pohlmann,
 „PC III - Elektrochemie (Elektrische Doppelschicht),“ 2005.
 [Online]. Available: http://userpage.fu-berlin.de/~lap/PCIII_EC_4.pdf.
 [Zugriff am 03 2019].
- [11] Karl-Winnacker-Institut,
 „(dechema-dfi.de) Elektrolytische Doppelschicht,“
 [Online]. Available: https://dechema-dfi.de/kwi_media/Downloads/ec/3+Doppelschicht-p-974.pdf. [Zugriff am 03 2019].
- [12] G. J. Lauth,
 „(youtube.com) PC64 Elektrodenkinetik und Durchtrittsüberspannung,“ 05 2013.
 [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=6Wp7CbYHCmI>.
 [Zugriff am 03 2019].
- [13] C. Schlitzberger,
 (Dissertation) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-Systeme mit integrierter Reformierung bzw. Vergasung von Kohlenwasserstoffen,
 Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2012.
- [14] J. T. Szász,
 (Dissertation) Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC),
 KIT Scientific Publishing, 2018
 DOI: <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000087336>
- [15] P. Kurzweil,
 Brennstoffzellentechnik, Springer Vieweg, 2016.
- [16] C. Schluckner, V. Subotic', V. Lawlor und C. Hochenauer,
 Carbon Deposition Simulation in Porous SOFC Anodes: A Detailed Numerical Analysis of Major Carbon Precursors,
 Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2015.
 DOI: 10.1115/1.4031862.
- [17] A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd und J. Van herle,
 A Review of RedOx Cycling of Solid Oxide Fuel Cells Anode,
 Membranes journal, 2012.
- [18] V. Subotić,
 (Dissertation) Detection of carbon depositions and development of novel regeneration approaches for solid oxide fuel cells, TU Graz, 2017.
- [19] M. E. Orazem und B. Tribollet,
 Electrochemical Impedance Spectroscopy (Second Edition),
 John Wiley & Sons, Inc., 2017.
- [20] A. Kabza,
 „(pemfc.de) Funktion und Aufbau einer PEMFC,“
 [Online]. Available: <http://www.pemfc.de/pemfc.html>. [Zugriff am 03 2019].

- [21] Gamry,
 „(gamry.com) Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,“
 [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. [Zugriff am 03 2019].
- [22] C. Knoblauch,
 „(wotech-technical-media.de) Impedanzspektroskopie - Ein Überblick von der Theorie bis zur Anwendung,“
 [Online]. Available: https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2015/09/31_knoblauch_impedanz_09j2015/31_knoblauch_impedanz_09j2015.php.
 [Zugriff am 03 2019].
- [23] M. Schönleber,
 „(iam.kit.edu) Kramers-Kronig Validity Test Lin-KK for Impedance Spectra,“ [Online].
 Available: <http://www.iam.kit.edu/wet/english/Lin-KK.php>.
 [Zugriff am 03 2019].
- [24] B. Markovsky,
 „(inrep.org.il) Basic of Impedance Spectroscopy,“
 [Online]. Available: <http://inrep.org.il/wp-content/uploads/2017/07/EIS-lecture-Prof.-B.-Markovsky.pdf>. [Zugriff am 03 2019].
- [25] T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen und F. Ciucci,
 Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times
 Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools,
 Elsevier (Electrochimica Acta), 2015.
- [26] J. P. Schmidt,
 Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen, KIT
 Scientific Publishing, 2013.
 DOI: 10.5445/KSP/1000036622 .
- [27] Gamry,
 „(gamry.com) Total Harmonic Distortion: Theory and Practice,“
 [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/total-harmonic-distortion/>. [Zugriff am 03 2019].
- [28] J. Preiner,
 „(archive.geogebra.org) Definition einer harmonischen Schwingung,“
 [Online]. Available:
https://archive.geogebra.org/de/examples/fourier/sachanalyse/harmon_schwingungen_def.htm. [Zugriff am 03 2019].
- [29] National Instruments,
 „(National Instruments) Schnelle Fourier-Transformation (FFT) und Fensterfunktion,“
 [Online]. Available: <http://www.ni.com/de-at/innovations/white-papers/06/understanding-ffts-and-windowing.html>. [Zugriff am 03 2019].

- [30] Centrum für Nanoanalytik,
 „(Centrum für Nanoanalytik) Das Rasterelektronenmikroskop (REM),“
 [Online]. Available: <http://cfn.physik.uni-saarland.de/Dokumente/Manuals/Rasterelektronenmikroskop.pdf>. [Zugriff am 03 2019].
- [31] Polymer Service GmbH Merseburg,
 „(wiki.polymerservice-merseburg) Rasterelektronenmikroskopie,“
 [Online]. Available: <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Rasterelektronenmikroskopie>. [Zugriff am 03 2019].
- [32] Polymer Service GmbH Merseburg,
 „(wiki.polymerservice-merseburg) Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX,“
 [Online]. Available: https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Energiedispersive_R%C3%B6ntgenspektroskopie. [Zugriff am 03 2019].
- [33] H. Hiebler,
 (Masterarbeit) Prozessanalyse eines SOFC Prüfstandes, TU Graz, 2014.
- [34] G. Pongratz,
 (Masterarbeit) Entwicklung und Analyse eines modularen "Next Generation" SOFC Einzelzellgeh, TU Graz, 2016.
- [35] ABB,
 „(new.abb.com) Advance Optima AO2000 Integriertes Analysensystem,“ [Online].
 Available: <https://new.abb.com/products/measurement-products/de/analytische-messtechnik/kontinuierliche-gasanalysatoren/advance-optima-und-easyline-serie/ao2000>.
 [Zugriff am 05 2019].
- [36] Gamry,
 „(gamryinstruments) Testing Electrochemical Capacitors: Electrochemical Impedance Spectroscopy,“
 [Online]. Available: <https://gamryinstruments.wordpress.com/2014/05/21/testing-electrochemical-capacitors-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. [Zugriff am 03 2019].
- [37] Gamry,
 „(gamry.com) Reference 30k Booster,“
 [Online]. Available: <https://www.gamry.com/potentiostats/reference-30k-booster/>.
 [Zugriff am 03 2019].