Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/ Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.



The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology. http://www.ub.tuwien.ac.at/eng



Diplomarbeit

Konstruktion eines Sauerstoffsensors mit interner Referenz

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter Fafilek (E164 - Institut für Chemische Technologien und Analytik)

eingereicht an der Technischen Universität Wien Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Martin Kowalski

Hohlweggasse 30/2 1030 Wien

Wien, am 20. Oktober 2016

Martin Kowalski

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Kurzfassung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit theoretischen Grundlagen, Konstruktion und praktischen Messungen von Sauerstoffsensoren mit interner Referenz (engl. Internal Reference Oxygen Sensor, IROS). Als solche Referenz wird insbesondere das Nickel/Nickeloxid-System verwendet und untersucht.

Das einleitende Kapitel 1 beschreibt zunächst kurz Sauerstoffsensoren im Allgemeinen. Danach folgt eine Zusammenfassung ausgewählter bereits durchgeführter Arbeiten zu IROS, wobei Ni/NiO-Typen im Vordergrund stehen aber auch andere Oxidsysteme beschrieben werden.

Kapitel 2 gibt die Zusammenhänge zwischen Temperatur, thermodynamischer Zellspannung und Sauerstoffpartialdruck an. Danach werden Zahlenwertgleichungen für das Ni/NiO-System angegeben, in Diagrammen dargestellt, und mit anderen als Referenzsystem in Frage kommenden Metalloxidsystemen verglichen. Die typischen theoretischen Sensorspannungen betragen bei Messungen gegen den Sauerstoffgehalt der Umgebungsluft, etwa 21 %, bei Sensoren auf Basis von Ni/NiO ca. 0,8 V, Cu/Cu₂O ca. 0,5 V, Pd/PdO ca. 0,1 V.

Kapitel 3 beschreibt die praktische Herstellung von Sensorprototypen mit Ni/NiO-Referenz, sowie den Versuchsaufbau zur Durchführung von Testmessungen mit Sauerstoffanteilen von einigen ppm bis 80 %. Es zeigt sich, dass diese mit den hergestellten Sensoren gut gemessen werden können, der relative Fehler aufgrund der exponentiellen Kennlinie aber etwa 15 – 20 % beträgt.

Bezüglich der Entwicklung von IROS ist besonders die unzureichende Lebensdauer bzw. Stabilität der Sensorspannung ein in der Literatur häufig angesprochenes Problem. Dazu wurde ein Dauerversuch über 140 h durchgeführt, bei welchem ein Drift der Sensorspannung von ca. -0,3 mV/d festgestellt wurde. Durch Wiederaufladen konnte die Sensorspannung wieder angehoben werden.

Kapitel 4 beinhaltet vom Hauptthema abweichend die modellprädiktive Regelung des verwendeten Laborofens. Dafür wird zunächst die Systemidentifikation, und anschließend Entwurf und Implementierung des Reglers auf einem Atmel AVR 8-bit Mikrocontroller beschrieben. Danach wird das erhaltene Reglerverhalten bei Aufgabe von Temperatur-Sollwertsprüngen als Ergebnis dargestellt.

Inhalt

K	urzfass	sung		1
Al	obildur	ngsve	erzeichnis	4
AI	okürzu	nger	und Formelzeichen	6
1	Sau	ersto	offsensoren: Funktionsprinzipien und bestehende Arbeiten	9
	1.1	Fes	tkörper-Gassensoren: Einteilung und Funktionsprinzipien	9
	1.2	Bes	tehende Arbeiten über Sauerstoffsensoren mit interner Referenz1	1
2 Sa	Phy auersto	sikal offpa	isch-chemische Beziehungen zur Berechnung des rtialdrucks1	4
	2.1	Beg	riffsdefinitionen1	4
	2.2	Rea	ktionsgleichung1	4
	2.3	Frei	e Reaktionsenthalpie1	5
	2.4	The	rmodynamische Zellspannung1	7
	2.5	Feh	lerrechnung1	7
	2.6	Sys	tem Nickel/Nickeloxid1	8
	2.6.	1	Freie Bildungsenthalpie1	9
	2.6.	2	Sauerstoffpartialdruck und Sensorspannung2	0
	2.6.	3	Einfluss von Messfehlern2	2
	2.7	And	ere Metalloxide2	4
	2.7.	1	Silberoxid	4
	2.7.	2	Kupferoxide2	5
	2.7.	3	Palladiumoxid2	6
	2.7.	4	Vergleich2	6
	2.8	Ellir	ngham-Diagramm2	9
	2.9	Lee	rer Sensor3	0
3	Sen	sork	onstruktion und Versuchsmessungen3	2
	3.1	Fun	ktion und Aufbau3	2
	3.2	Fert	igung3	4
	3.3	Ver	suchsaufbau3	6
	3.4	Lad	en/Entladen des Sensors3	7
	3.4.	1	Elektrische Verschaltung	7

	3.4.2		Lade/Entladeverhalten	.38
	3.4.3		Quantitative Betrachtungen	.39
3	3.5 Po		entiometrische Messungen des Sauerstoffanteils	.41
	3.5	.1	Einstellen der Gasmischung	.41
	3.5	.2	Versuchsmessungen	.41
	3.5	.3	Vergleich mit Sensoren anderer Arbeiten	.43
3	8.6	Leb	ensdauer der Sensoren	.44
	3.6	.1	Beschreibung und Versuche in anderen Arbeiten	.44
	3.6	.2	Langzeittest	.47
	3.6	.3	Aufgetretene Defekte anderer Sensoren	.48
4	Mo	dellp	rädiktive Regelung des Versuchsofens	.50
4	.1	Sys	stemaufbau	.50
	4.1	.1	Laborofen	.50
	4.1	.2	Temperaturmessung	.51
	4.1	.3	Mikrocontroller	.51
	4.1	.4	Tiefpassfilter	.51
	4.1	.5	Netzgerät	.53
4	.2	Reg	gelalgorithmus	.53
	4.2	.1	Organisation der numerischen Werte	.54
	4.2	.2	Wahl der Gewichtungsmatrix R	.55
	4.2	.3	Ablauf	.56
	4.2	.4	Speicher- und Rechenzeitbedarf	.56
4	.3	Phy	vsikalisches Modell und Systemidentifikation	.57
	4.3	.1	Wahl einer linearen Eingangsgröße	.57
	4.3	.2	Modell	.57
	4.3	.3	Identifikation	.58
	4.3	.4	Übertragungsfunktion SISO System	.59
	4.3	.5	Zustandsraumdarstellung MIMO-System	.60
4	.4	Erg	ebnisse	.61
	4.4	.1	Messung nur der Probentemperatur ϑ_P	.61
	4.4	.2	Zusätzliche Messung der Ofen-Wandtemperatur ϑ_{F}	.62
4	.5	Sch	nlussfolgerung	.63
Lite	eratu	rverz	eichnis	.65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema eines Ionenleiter-Sensors	10
Abbildung 2: Freie Bildungsenthalpie von NiO	20
Abbildung 3: relative Abweichung zwischen (2.8) und (2.9)	20
Abbildung 4: Ni/NiO-System: Partialdruck als Funktion von theoretischer	
Zellspannung und Temperatur, Überblick	21
Abbildung 5: Ni/NiO-System: Linien konstanten Partialdrucks in logarithmischer	
Darstellung als Funktion von theoretischer Zellspannung und Temperatur	22
Abbildung 6: relativer Fehler des Partialdrucks bei Spannungsmessfehler von 1 mV.	.23
Abbildung 7: relativer Fehler des Partialdrucks bei Temperaturmessfehler von 1 K	23
Abbildung 8: Linien konstanten Partialdrucks in kPa verschiedener Metalloxide	28
Abbildung 9: Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdrücke der Oxidationsreaktionen	
verschiedener Metalloxide	28
Abbildung 10: Ellingham-Diagramm mit Linien konstanter thermodynamischer	
Zellspannungen	30
Abbildung 11: Linien konstanten Partialdrucks in kPa eines leeren Sensors mit	
einem eingestellten Innendruck	31
Abbildung 12: Leitwerte verschiedener Stoffe in Abhängigkeit der Temperatur	34
Abbildung 13: Sensoraufbau	35
Abbildung 14: YSZ-Plättchen und Glasring, halbfertiger, fertiger Sensor	35
Abbildung 15: Versuchsaufbau	36
Abbildung 16: Schaltbild der Lade und Entladeversuche	38
Abbildung 17: Sensorspannung und Strom beim Lade-/Entladeversuch	39
Abbildung 18: Messwerte Sensor H	42
Abbildung 19: aus Sensorspannung und Temperatur berechneten Partialdrücke	42
Abbildung 20: Vergleich der Sensorspannungen verschiedener Sensoren	43
Abbildung 21: gemessene Sensorspannungen anderer Arbeiten im Vergleich	44
Abbildung 22: Sensoraufbau und mögliche Undichtigkeiten	45
Abbildung 23: Elektronische Leckstromdichten im Elektrolyten 8YSZ als eine	
Funktion der Elektrolytdicke und Temperatur	46
Abbildung 24: Stabilitätstest Sensorspannung mit Wiederaufladen nach Einbruch	
der Sensorspannung	47
Abbildung 25: Strom- und Spannungsverlauf im Dauerversuch	48
Abbildung 26: Regelsystem	50
Abbildung 27: Sallen-Key-Topologie	52
Abbildung 28: Bode-Diagramm Tiefpassfilter	52
Abbildung 29: Sprungantwort Tiefpassfilter.	52
Abbildung 30: gemessene Ausgangsspannung am Tiefpassfilter	53
Abbildung 31: Modell zweiter Ordnung.	58

Abbildung 32: aufgegebenes Eingangssignal, gemessene Ausgangssignale	59
Abbildung 33: gemessene und simulierte Modellausgänge	61
Abbildung 34: Testlauf Regelverhalten. Messung nur der Probentemperatur ϑ_{P}	62
Abbildung 35: Testlauf Regelverhalten. Messung der Probentemperatur ϑ_P und	
Ofenwandtemperatur ϑ_{F}	63

Zeichen	Bedeutung	Einheit
а	Aktivität	-
A, B, C	Systemmatrizen im Zustandsraum	-
ADC	digitaler Rückgabewert Analog-Digital-Umsetzer	-
C1, C2	elektrische Kapazitäten	F
C_{F}, C_{P}	Wärmekapazität Ofenraum, Probenraum	J/K
DAC	digitaler Eingangswert Digital-Analog-Umsetzer	-
F	Faraday-Konstante	C/mol
f _C	Grenzfrequenz Filter	Hz
i	Stromstärke	А
K _{FU} , K _{PU} , K _{FP}	Wärmedurchgangskoeffizient Ofenraum-Umgebung, Probenraum-Umgebung, Ofenraum-Probenraum	W/K
mem _{flash} , mem _{SRAM}	Speicherplatzbedarf flash-, SRAM-Speicher	byte
MIMO	Abk. "multiple-input, multiple-output"	-
MISO	Abk. "multiple-input, single-output"	-
n	stöchiometrischer Koeffizient	-
Ν	Modellordnung	-
N _C	Steuerhorizont	-
N _{CSTRS}	Anzahl Stellgrößenbeschränkungen	-
N _P	Prädiktionshorizont	-
p^{0}	Bezugsdruck	Ра
p ₀₂	Sauerstoff-Partialdruck	Ра
p _{02,i}	Sauerstoff-Partialdruck im Sensorinneren	Ра
P_{PS}	Ausgangsleistung Netzgerät	W
R	allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
R	Gewichtungsmatrix Stellgrößenkosten	-
R1, R2	elektrische Widerstände	Ω
R_{F}, R_{V}	Heizdrahtwicklungswiderstand, Vorwiderstand	Ω
<i>r</i> _i	Sensor-Innenwiderstand	Ω
r _{Pot} , r _{Temp} , r _{FBE}	relativer Fehler aufgrund Spannungs-, Temperatur-, Freie Standard-Bildungsenthalpie-Abweichung	-
S ⁰	Entropie im Standardzustand	J/(mol K)
SISO	Abk. "single-input, single-output"	-
Т	thermodynamische Temperatur	К
Ts	Abtastzeit	S

Abkürzungen und Formelzeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
u	Eingangsgröße	-
<i>U</i> ₀	Eingangsgröße um den Arbeitspunkt	-
U _{ADC}	Eingangs-Spannungssignal am Mikrocontroller	V
U_{PS}	Ausgangsspannung Netzgerät	V
US	an Sensorelektroden gemessene Spannung	V
Us	Eingangs-Spannungssignal Netzgerät, Ausgangs- spannung Digital-Analog-Umsetzer	V
$U_{artheta F}, U_{artheta P}$	Thermospannung der Typ K Thermoelemente zur Messung Ofenwand-, Probentemperatur	V
y ₁ , y ₂	Ausgangsgrößen	°C
y _{1,0} , y _{2,0}	Ausgangsgrößen um den Arbeitspunkt	°C
y _{ref}	Sollwert	°C
z	Anzahl übertragener Elektronen	-
ΔE	elektromotorische Kraft, thermodynamische Zellspannung	V
$\Delta_f G^0$	Freie Standard-Bildungsenthalpie	J/mol
$\Delta_f H^0$	Standard-Bildungsenthalpie	J/mol
$\Delta_r G$	Freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_r G^0$	Freie Standard-Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔS^0	Standard-Reaktionsentropie	J/(mol K)
θ	Celsius-Temperatur	°C
$\vartheta_{F}, \vartheta_{P}, \vartheta_{U},$	Ofenwand-, Proben-, Umgebungstemperatur	°C
$\boldsymbol{\vartheta}_{F0},\boldsymbol{\vartheta}_{P0}$	Ofenwand-, Probentemperatur um den Arbeitspunkt	°C

1 Sauerstoffsensoren: Funktionsprinzipien und bestehende Arbeiten

Der erste Abschnitt dieses Kapitels gibt einen Überblick über verschiedene Bauarten und Prinzipien von Festkörper-Gassensoren. Danach werden die Ergebnisse bereits durchgeführter Arbeiten zum Thema Sauerstoffsensoren mit interner Referenz geschildert.

1.1 Festkörper-Gassensoren: Einteilung und Funktionsprinzipien

Das wesentliche Merkmal von Festkörper-Gassensoren ist, dass alle Teile des Sensors, insbesondere der Elektrolyt, Festkörper sind. Nach [1] lassen sie sich in 3 Gruppen einteilen:

- 1. Halbleiter-Sensoren,
- 2. Ionenleiter-Sensoren,
 - a. amperometrische,
 - b. potentiometrische,
- 3. thermokatalytische Sensoren.

Halbleiter-Gassensoren basieren auf der Adsorption von Atomen bzw. Molekülen auf oder in einem Halbleiter. Infolgedessen kommt es zum Elektronenaustausch (Elektronenzunahme z.B. durch reduzierende Gase, -abnahme z.B. durch oxidierende Gase) und damit zu einer messbaren Änderung der Leitfähigkeit. Als vorteilhafte Eigenschaft von Halbleiter-Gassensoren werden die gute Empfindlichkeit, problematisch hingegen die Selektivität und Langzeitstabilität genannt [1].

Thermokatalytische Sensoren bestimmen die Konzentration brennbarer Gase wie z.B. Methan durch Messung der Temperaturerhöhung bei deren katalytischer Verbrennung. Als Katalysator dienen Hopcalite oder Platinmetalle. Hauptsächlich werden Sensoren dieses Typs im Explosionsschutz eingesetzt.

Ionenleiter-Sensoren trennen zwei Gasräume mit unterschiedlichen Konzentrationen bzw. Partialdrücken $p_{i,M}$ und $p_{i,R}$ einer Komponente *i* durch einen ionenleitenden Festelektrolyten, Abbildung 1. Dies führt zur Ausbildung einer thermodynamischen Zellspannung

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{i,M}}{p_{i,R}},\tag{1.1}$$

(Herleitung s. Abschnitt 2.9), wobei z die Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen ist, im Falle von Sauerstoff ist z = 4. Bei Sensoren potentiometrischen Typs

kann man so bei Kenntnis des Referenz-Partialdrucks $p_{i,R}$ aus der gemessenen Spannung ΔE den interessierenden Partialdruck $p_{i,M}$ berechnen. Weiters muss die Sensortemperatur *T* bekannt sein, d.h. entweder gemessen oder geregelt werden. Wie man erkennt, ist der Zusammenhang zwischen Sensorspannung und Gaskonzentration exponentiell bzw. logarithmisch, was potentiometrische Sensoren für Messungen über viele Größenordnungen vorteilhaft macht.



Abbildung 1: Schema eines Ionenleiter-Sensors.

Bei den wohl meistproduzierten und verbreiteten Sauerstoffsensoren, den Lambda-Sonden zur Regelung des Kraftstoff-Luft-Gemisches bei Otto-Motoren, wird dabei der relativ konstante Sauerstoff-Molanteil der Umgebungsluft von 0,2096 [2] als Referenz genutzt. Dies erfordert allerdings einen passenden Kontakt der Referenzelektrode mit der Umgebungsluft.

Alternativ kann die Referenzelektrode des Sensors auch in einem gegenüber der Umgebung gasdicht abgekapselten Hohlraum untergebracht werden, damit der Sensor als Ganzes in der zu messenden Atmosphäre platziert werden kann, ohne dass ein Kontakt zur ungestörten Umgebungsluft vorhanden ist. Der Referenzdruck im Raum vor der Referenzelektrode kann dann eingestellt werden

- durch Pumpen von Sauerstoff durch den Festelektrolyten bei passend angelegten äußeren Spannung ΔE (leerer, ungepufferter Sensor), oder
- durch eine Redoxreaktion mit einer festen Phase im Hohlraum, welche den Referenzpartialdruck konstant hält, solange die oxidierte und die reduzierte Phase miteinander im Gleichgewicht stehen (gepufferter Sensor). In dieser Arbeit werden Sensoren, welche das Redoxpaar Ni/NiO als interne Referenz (engl. Internal Reference Oxygen Sensor, IROS) enthalten, behandelt.

Sensoren amperometrischen Typs sind ähnlich wie potentiometrische aufgebaut, vor der Messelektrode ist jedoch noch eine Diffusionsbarriere (in Abbildung 1 nicht eingezeichnet) eingebaut, welche den Gasraum unmittelbar vor der Messelektrode von der zu messenden Umgebung abtrennt. Eine Referenz wird nicht benötigt. Durch Anlegen einer passenden äußeren Spannung ΔE wird nun Sauerstoff aus dem Gasraum vor der Messelektrode hinausgepumpt. Ist die Spannung und damit der Sauerstofftransport durch den Festelektrolyten so groß, dass praktisch jedes an der Elektrode ankommende Teilchen sofort abtransportiert wird, stellt sich ein Grenzstrom ein, welcher von der Sauerstoffdiffusion durch die Diffusionsbarriere und damit von der zu messenden Sauerstoffkonzentration abhängt. Die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Sauerstoffkonzentration ist dabei in weiten Bereichen linear (im Gegensatz zu potentiometrischen Sensoren).

1.2 Bestehende Arbeiten über Sauerstoffsensoren mit interner Referenz

Im Folgenden werden die Ergebnisse einiger ausgewählter Arbeiten, welche sich mit IROS, insbesondere auf Basis einer Ni/NiO-Referenz beschäftigt haben, zusammengefasst. Ein Vergleich der erhaltenen Sensorspannungen ist auch in Abbildung 21, S. 44 dargestellt.

Maskell und Steele beschäftigten sich schon 1986 mit IROS, und listen in [3] eine Reihe von als Referenz infrage kommende Metall/Metalloxide samt resultierenden Partialdrücken auf. Darauf basierend konstruierten Mortimer und Reed Sensoren mit Ni/NiOund Pd/PdO-Referenz und führten Testmessungen durch [4]. Die gemessenen Sensorspannungen des Ni/NiO-Sensors stimmen gut mit denen dieser Arbeit überein.

Chowdhury et al. verweisen in [5] zunächst auf bereits 1960-70 entwickelte Sauerstoffsensoren auf Basis einer Mo/MoO2- oder Cr/Cr2O3-Referenz zur Messung des Sauerstoffgehalts in flüssigem Eisen bei der Stahlproduktion. Sowohl bei Molybdän als auch bei Chrom tritt mit den Platinelektroden jedoch eine Legierungsbildung auf, welche die Sensorspannung instabil werden lässt. Da diese Sensoren jedoch für den Einmalgebrauch konstruiert worden sind, stellte dies kein Problem dar. Die Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit Konstruktion und Messungen von Ni/NiO-Sensoren bei hohen Temperaturen im Bereich 1200 – 1400 °C. Weiters wird die Legierungsbildung zwischen Nickel und Platin untersucht. Unter Verweis auf [6] wird diese Legierungsbildung bei niedrigen Temperaturen unter 700 °C als nicht kritisch, bei höheren Temperaturen jedoch als Problem genannt, welches eine sorgfältige Trennung der Platinelektroden sowie -zuleitungsdrähte vom Nickel notwendig macht. Bei sehr hohen Temperaturen über 1000 °C kommt es außerdem zu Korngrößenwachstum und Sinterungsvorgängen an der inneren Elektrode, welche als Ursache für die gefundene instabile Sensorfunktion im Langzeitverhalten genannt wurden. Aufgrund der hohen Temperaturen sind die Ergebnisse aus [5] nicht direkt mit denen dieser Arbeit vergleichbar.

Spirig et al. nennen in [7] Undichtigkeiten im Sensoraufbau als ein wesentliches Problem der Entwicklung von IROS. Diese entstehen unter anderem durch die starre Verbindung unterschiedlicher Materialien und deren unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten. Um dies zu vermeiden, wurden versuchsweise Sensoren mittels eines Korngrenzengleitverfahrens (grain boundary sliding), durch Verpressen der Sensoreinzelteile bei 1250 – 1290 °C, wobei sich diese sich dann unter gezielten Deformationen miteinander verbinden, gefertigt. Als interne Referenzen wurden die Metalloxide PdO, NiO und RuO₂ eingepresst. Alle drei Sensortypen funktionierten wie theoretisch erwartet. Das Spannungsniveau von Ru/RuO₂ liegt dabei etwas über dem Niveau von Cu/Cu₂O, um ca. 0,3 V bei 600 °C (s. Abbildung 8, S. 28). Ein Pd/PdO-Sensor wurde einem Dauertest über 214 h mit wechselnden Sauerstoffkonzentrationen unterzogen. Dabei zeigten sich keine nennenswerten Drifts oder Abweichungen der Sensorspannungen, was auf eine zumindest in diesem Zeitrahmen ausreichend dichte Konstruktion schließen lässt.

Hu et al. beschäftigten sich intensiv mit Ni/NiO-Sensoren. [8] beschreibt die elektrochemische Reduktion von NiO zu Ni und die dabei auftretenden Ströme als Funktion der angelegten Spannung. Weiters wurde versucht verschiedene Verhältnisse von Ni zu NiO (also den Ladezustand des Sensors) durch Impedanzmessungen zu charakterisieren. Dazu wurden auch elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ni/NiO gemacht. Schließlich wurde eine zeitliche Funktion des NiO-Anteils bei Reduzierung zu Ni angegeben (Avrami-Gleichung) und mit den Messungen verglichen.

[9] beschäftigt sich mit der Lebensdauer eines IROS, und Undichtigkeiten, die diese herabsetzen. Dies wird in Abschnitt 3.6 ausführlich besprochen.

[10] beschreibt die Konstruktion eines IROS auf Ni/NiO-Basis, bei dem einerseits großer Wert auf ein Verhindern bzw. Minimieren von Undichtigkeiten gelegt wurde, und andererseits durch Verwendung einer speziellen Außenelektrode die notwendige Betriebstemperatur weit hinabgesetzt werden konnte. Diese Außenelektrode besteht aus einem Verbundmaterial aus (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3±δ} (LSM25) gemischt mit yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (8YSZ). Zusätzlich wurde die Wirkung einer weiteren Behandlung der Elektrode mit samariumdotiertem Ceroxid Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC20) untersucht. Sensoren mit diesen Außenelektroden lieferten noch unterhalb 350 °C Messwerte ohne nennenswerte Abweichungen. Zur Untersuchung der Lebensdauer wurden Langzeittests gemacht. Hier zeigten die Sensoren auch nach über 5100 h Dauerbetrieb mit wechselnder Sauerstoffkonzentration keine Einbrüche der Sensorspannung. Insgesamt zeigten die Sensoren dieser Arbeit die besten Ergebnisse aller verglichenen Arbeiten.

Dunst et al. konstruierten ebenfalls IROS auf Ni/NiO-Basis [11]. Die dortigen Sensoren sind sehr ähnlich aufgebaut wie die in dieser Arbeit behandelten. Auch die erhaltenen Messergebnisse stimmen gut überein, allerdings wurde zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie dort eine Gleichung mit abweichenden Werten verwendet, was auch zu abweichenden theoretischen Werten führt. Weiters untersucht wurde die Charakterisierung mittels Impedanzmessung vor und nach der NiO-Reduktion des Sensors, allerdings ohne klares Ergebnis. Hinsichtlich der Lebensdauer der Sensoren wurden einige Probleme beschrieben, angefangen vom Bruch bei der Herstellung bzw. der NiO-Reduktion, bis hin zu messbarer Drift der Sensorspannung bei Dauermessungen von einigen Stunden. Kaneko et al. beschreiben in [12] ebenfalls IROS, allerdings auf Basis einer Pd/PdOund einer Cu/Cu₂O-Referenz. Als Messelektrode wurde eine Schicht aus Silber gemischt mit La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃-Pulver ähnlich wie in [10] eingesetzt. Dies führt ebenfalls zur möglichen Herabsetzung der Betriebstemperatur unter 300 °C (Pd/PdO-Typ) bzw. 320 °C (Cu/Cu₂O-Typ). Beide Typen liefern die erwarteten Sensorspannungen. Der Sensor auf Basis von Kupfer wurde dabei nur in der Oxidationsstufe Cu/Cu₂O Betrieben, Cu₂O/CuO mit einer etwa 0,3 V niedriger liegender theoretischen Sensorspannung wurde nicht untersucht. Die spätere Arbeit [13] behandelt ebenfalls IROS mit Pd/PdO-Referenz mit ähnlich guten Ergebnissen. Weiters werden die Auswirkungen von Sauerstofflecks untersucht, mit dem Ergebnis, dass das Palladium bei ausreichend hohen Betriebstemperaturen geringe Ströme eindringenden Sauerstoffs abpuffern und die Sensorspannung stabil halten kann.

2 Physikalisch-chemische Beziehungen zur Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen zur Berechnung der Gleichgewichtsspannungen von Oxidationsreaktionen, welche sich im Wesentlichen aus der Nernstschen Gleichung in Kombination mit Modellen der temperaturabhängigen Gibbs-Energie ergeben, beschrieben. Die Gleichungen werden dann mit konkreten Zahlenwerten auf das Ni/NiO-System spezialisiert, sowie Fehlerbetrachtungen angegeben. Danach werden die Gleichgewichtsspannungen und –partialdrücke anderer in Frage kommender bzw. in anderen Arbeiten erprobter Metalloxidsysteme verglichen.

2.1 Begriffsdefinitionen

Die Gibbs-Energie (engl. "Gibbs energy") ist allgemein definiert durch

 $G = H - TS \,. \tag{2.1}$

Für die im Englischen gebräuchlichen Begriffe "Gibbs energy of reaction" und "Gibbs energy of formation" gibt es im Deutschen keine standarisierte Übersetzung. Deswegen wird im Folgenden die Gibbs-Energie als freie Enthalpie, die "Gibbs energy of reaction" als Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^0$, und die "Gibbs energy of formation" als freie Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_r G^0$ bezeichnet. Diese Begriffe sind bis jetzt auch in der deutschen Literatur, z.B. [14], üblich.

Die freie Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_r G^0$ wird hier für eine Reaktion als die Freie Reaktionsenthalpie definiert, bei der 1 mol der Verbindung aus den reinen Elementen bei einem Standarddruck von p^0 gebildet wird, und ist noch abhängig von der Temperatur *T*. Der Standarddruck p^0 beträgt nach allen hier verwendeten Quellen 10⁵ Pa.

2.2 Reaktionsgleichung

Betrachtet wird allgemein die Bildung eines Mols Metalloxids aus *m* Molen reinen Metalls und n/2 Molen Sauerstoff. Das Metall nimmt dabei im Oxid die Oxidationszahl p+ an:

Red.:
$$n/2 O_2(g) + 2n e^- \rightarrow n O^{2^-}$$
Ox.: $m Me(s) \rightarrow m Me^{p^+} + p \cdot m e^-$ Gesamt: $m Me(s) + n/2 O_2(g) \rightarrow Me_m O_n(s)$

Bei der Reaktion werden pro Mol Metalloxid z = 2n Elektronen übertragen, für das Verhältnis der Molzahlen muss also gelten $p \cdot m = 2n$. Für alle im weiteren betrachteten Oxide gilt m = 1 oder 2, n = 1 und somit z = 2.

2.3 Freie Reaktionsenthalpie

Schreibt man die Oxidationsreaktion für die Bildung genau eines Mols Metalloxids an, ist die Freie Reaktionsenthalpie gerade die freie Standard-Bildungsenthalpie,

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_f G^0(T) \,. \tag{2.3}$$

Der hochgestellte Index 0 bezieht sich dabei auf reine Stoffe und einen Standarddruck p^0 . Liegen die an der Reaktion beteiligten Stoffe nicht in reiner Form vor, berechnet sich die Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion aus dem Standardwert und einem Korrekturterm,

$$\Delta_r G(T, a) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{a(Me_m O_n)}{a^m (Me) a^{n/2} (O_2)}.$$
(2.4)

Die Aktivitäten *a* der Feststoffe, also des reinen Metalls sowie des Oxids werden als 1 angenommen. Für die Aktivität des Sauerstoffs gilt näherungsweise

$$a(O_2) \approx \frac{p_{O2}}{p^0},$$
 (2.5)

lediglich der Partialdruck des Sauerstoffs p_{O2} ist also für den Quotienten im Korrekturterm als veränderliche Größe relevant.

Mit den Beziehungen (2.3) und (2.5) in (2.4) erhält man die Freie Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck,

$$\Delta_r G(T, p_{02}) = \Delta_f G^0(T) + RT \ln\left(\frac{p^0}{p_{02}}\right)^{\frac{n}{2}}.$$
(2.6)

Im Gleichgewicht ist $\Delta_r G = 0$. Nach Umstellen von (2.6) erhält man somit den Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht der Oxidationsreaktion,

$$p_{02}(T) = p^0 e^{\frac{2\Delta_f G^0(T)}{nRT}}.$$
(2.7)

Experimentell ermittelte Werte der freien Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_f G^0$ finden sich für zahlreiche Metalloxide, insbesondere auch für das hier hauptsächlich betrachtete Nickeloxid, in [15]. Angegeben sind die Koeffizienten *A*, *B*, *C* der Modellfunktion

$$\Delta_f G^0(T) = A + BT + CT \ln T \tag{2.8}$$

für verschiedene Temperaturbereiche, s. Tabelle 1.

Falls diese Werte nicht zur Verfügung stehen, kann die freie Bildungsenthalpie auch unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsenthalpie und –entropie näherungsweise aus der Beziehung

$$\Delta_f G^0(T) \approx \Delta_f H^0 - T \Delta S^0 \tag{2.9}$$

berechnet werden. Werte für $\Delta_t H^0$ und S^0 sind meist für eine Standardtemperatur von 25 °C angegeben. Bei einer Reaktion nach Schema (2.2) wird genau ein Mol Metalloxid gebildet, die Bildungsenthalpie entspricht also dem tabellierten Wert,

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0_{Me_m O_n(s)} \,. \tag{2.10}$$

Die Entropie berechnet sich nach dem Satz von Hess zu

$$\Delta S^{0} = S^{0}_{Me_{m}O_{n}(s)} - m \cdot S^{0}_{Me(s)} - \frac{n}{2} \cdot S^{0}_{O_{2}(g)}.$$
(2.11)

Die thermodynamischen Daten für diese Berechnungen sind nachfolgend für einige im Weiteren betrachteten Metalloxide in Tabelle 2 aufgelistet.

Reaktion	Temp.bereich/K	Α	В	С
$2 \ Cu(s) + {}^{1\!\!}_{2} \ O_2(g) \rightarrow Cu_2O(s)$	300 – 1250	-172866	109,28	-4,62
$Cu_2O(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow 2 CuO(s)$	300 – 1100	-144564	192,82	-12,33
$Ni(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow NiO(s)$	300 - 600	-243380	168,75	-10,92
	650 – 1400	-239864	124,56	-4,93

Tabelle 1: Koeffizienten der Modellfunktion (2.8) [15], S. 5-75 ff.

	Δ _f H⁰ / kJ mol⁻¹	Δ _f G⁰ / kJ mol⁻¹	S⁰ / J mol⁻¹ K⁻¹
Sauerstoff: O ₂ (g)	0,0	0,0	205,03
Silber			
Ag(s)	0,0	0,0	42,72
Ag ₂ O(s)	-30,6	-10,8	121,7
Kupfer			
Cu(s)	0,0	0,0	33,3
CuO(s)	-155,2	-127,2	43,5
Cu ₂ O(s)	-166,7	-146,4	100,8
Nickel			
Ni(s)	0,0	0,0	30,1
NiO(s)	-244,3	-216,3	38,6

Tabelle 2: Thermodynamische Daten bei 25 °C [16].

	Δ _f H⁰ / kJ mol⁻¹	Δ _ŕ G⁰ / kJ mol⁻¹	S⁰ / J mol⁻¹ K⁻¹
Palladium			
Pd(s)	0,0	0,0	37,6
PdO(s)	-85,4	k.A.	k.A.

Anmerkung zu Palladium: Zahlenwerte aus [15] S. 5-23, 5-25, für PdO allerdings keine Angaben zur Entropie, siehe auch Anmerkung in Abschnitt 2.7.3.

2.4 Thermodynamische Zellspannung

Der Zusammenhang zwischen freier Enthalpie ΔG und thermodynamischer Zellspannung ΔE wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben, allgemein

$$\Delta G = -zF\Delta E \,. \tag{2.12}$$

Durch Einsetzen von (2.6) und Umstellen erhält man das die Zellspannung abhängig von Temperatur und Druck,

$$\Delta E(p_{02},T) = -\frac{\Delta_f G^0(T)}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p^0}{p_{02}}\right)^{\frac{n}{2}},$$
(2.13)

und mit (2.8)

$$\Delta E(p_{02},T) = -\frac{A+BT+CT\ln T}{zF} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{p^0}{p_{02}}\right)^{\frac{n}{2}}.$$
(2.14)

(2.13) kann schließlich zur Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks als Funktion von Zellspannung und Temperatur umgestellt werden,

$$p_{02}(\Delta E, T) = p^0 e^{\frac{2(\Delta_f G^0(T) + \Delta EzF)}{nRT}}$$
(2.15)

und mit (2.8)

$$p_{02}(\Delta E, T) = p^0 e^{\frac{2(A+BT+CT\ln T+\Delta EzF)}{nRT}}.$$
(2.16)

2.5 Fehlerrechnung

Von Interesse ist der Fehler, der sich bei Berechnung des Partialdrucks ergibt, wenn Spannung und/oder Temperatur mit einer Abweichung $\Delta(\Delta E)$ bzw. ΔT vom wahren Wert gemessen wurden. Es wird hierbei der Fehler in linearer Näherung mit einer Freien Bildungsenthalpie nach GI (2.8) betrachtet.

Der absolute Fehler $\overline{p_{02}}$ berechnet sich für systematische Fehler gemäß der Fehlerfortpflanzung durch

$$\overline{p_{02}} = \left| \left(\frac{\partial p_{02}(\Delta E, T)}{\partial \Delta E} \right)_0 \right| \cdot |\Delta(\Delta E)| + \left| \left(\frac{\partial p_{02}(\Delta E, T)}{\partial T} \right)_0 \right| \cdot |\Delta T| .$$
(2.17)

Mit den Ableitungen des Partialdrucks nach Spannung und Temperatur,

$$\frac{\partial p_{O2}(\Delta E, T)}{\partial \Delta E} = p^0 \cdot \frac{2\Delta EzF}{nRT} \cdot e^{\frac{2(A+BT+CT\ln T + \Delta EzF)}{nRT}},$$
(2.18)

$$\frac{\partial p_{O2}(\Delta E, T)}{\partial T} = p^0 \cdot \frac{-2(\Delta EzF + A - CT)}{nRT^2} \cdot e^{\frac{2(A+BT+CT\ln T + \Delta EzF)}{nRT}},$$
(2.19)

ausgewertet an der Stelle der gemessenen Werte ΔE^0 , T^0 hat der Partialdruck dann den absoluten Wert

$$p_{02} = p_{02}(\Delta E^0, T^0) \pm \overline{p_{02}}.$$
(2.20)

Der relative Fehler beträgt insgesamt

$$r = \left| \frac{\overline{p_{02}}}{p_{02}(\Delta E^0, T^0)} \right| = r_{\text{Pot}} + r_{Temp} , \qquad (2.21)$$

und setzt sich zusammen aus Spannungsmessfehler

$$r_{\rm Pot} = \frac{2zF}{nRT_0} \cdot |\Delta(\Delta E)| \tag{2.22}$$

und Temperaturmessfehler

$$r_{Temp} = \left| \frac{-2(zF\Delta E_0 + A - CT_0)}{nRT_0^2} \right| \cdot |\Delta T| .$$
(2.23)

Da sich in der Literatur teils abweichende Angaben zur temperaturabhängigen freien Bildungsenthalpie finden, soll abschließend auch deren relativen Fehler angegeben werden. Mit der partiellen Ableitung von (2.15)

$$\frac{\partial p_{O2}(\Delta_f G^0, \Delta E, T)}{\partial \Delta_f G^0} = p^0 \cdot \frac{2}{nRT} \cdot e^{\frac{2(zF\Delta E + \Delta_f G^0)}{nRT}}$$
(2.24)

erhält man aufgrund einer abweichenden Bildungsenthalpie den in linearer Näherung einfachen relativen Fehler

$$r_{\rm FBE} = \frac{2}{nRT_0} \cdot |\Delta(\Delta_{\rm f}G^0)| \,. \tag{2.25}$$

2.6 System Nickel/Nickeloxid

Im Folgenden werden die in den vorigen Abschnitten allgemein angegebenen Gleichungen auf das System Ni/NiO spezialisiert und Zahlenwertgleichungen angegeben. Für die Oxidation von Nickel nach Schema (2.2),

Red.:

$$\frac{1}{2} O_2(g) + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$$

 Ox.:
 Ni(s) \rightarrow Ni²⁺ + 2 e⁻

 Gesamt:
 Ni(s) + $\frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow$ NiO(s)

 (2.26)

ergeben sich die stöchiometrischen Faktoren also zu

$$n = 1, m = 1, p = 2, z = 2.$$
 (2.27)

2.6.1 Freie Bildungsenthalpie

Die Koeffizienten aus Tabelle 1 mit (2.27) eingesetzt in (2.8) ergeben die folgenden Zahlwertgleichungen:

$$\Delta_f G^0(T) = -243380 + 168,75 \cdot T - 10,92 \cdot T \ln T, \qquad T = 300 - 600 \text{ K} \quad (2.28)$$

$$\Delta_f G^0(T) = -239864 + 124,56 \cdot T - 4,93 \cdot T \ln T, \qquad T = 650 - 1400 \text{ K} \quad (2.29)$$

$$[\Delta_f G^0] = \text{J/mol.}$$

Die Berechnung nach (2.9), (2.10) und (2.11) ergibt mit den Werten aus Tabelle 2 für die freie Bildungsenthalpie näherungsweise

$$\Delta_f G^0(T) \approx -244.3 \cdot 10^3 + 94.0 \cdot T ,$$

$$[\Delta_f G^0] = J/mol.$$
(2.30)

Die Gleichungen sind in Abbildung 2 dargestellt, die freie Bildungsenthalpie ist wie üblich in kJ/mol aufgetragen. Abbildung 3 zeigt die relative Abweichung bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten der Enthalpie und Entropie.

Die genaue Ermittlung freien Bildungsenthalpie von NiO und einigen anderen Oxiden wird detailliert in [17] beschrieben. Die dort verwendete Modellfunktion ist identisch mit (2.8), allerdings auf die Bildung von 2 mol NiO bezogen. Die dortigen Ergebnisse weichen von den hier verwendeten Werten aus [15] nur unwesentlich ab, für die praktische Auswertung sind diese Unterschiede ohne Bedeutung.

Auch die anderen Arbeiten [4], [7], [10] verwenden nahezu identische Werte der freien Bildungsenthalpie. Lediglich [11] berechnet diese nach (2.9) mit etwas abweichenden Werten, welche im Schnitt zu einem Unterschied von etwa 1,8 kJ/mol, verglichen mit der hier verwendeten freien Bildungsenthalpie, führen.



Abbildung 2: Freie Bildungsenthalpie von NiO nach (2.8) [15] und (2.9).



Abbildung 3: relative Abweichung zwischen (2.8) und (2.9).

2.6.2 Sauerstoffpartialdruck und Sensorspannung

Im Folgenden werden die Zahlenwerte der Koeffizienten *A, B, C* aus Tabelle 1 stets für den Temperaturbereich T = 650 - 1400 K (377 - 1127 °C), welcher auch gut den Arbeitsbereich des Sensors abdeckt, verwendet. Mit den Werten

- n = 1, z = 2 (2.27),
- *A, B, C* nach Tabelle 1 für *T* = 650 1400 K,
- einem Standard-Bezugsdruck von $p^0 = 10^5$ Pa,

erhält man mit (2.14) die Gleichgewichtsspannung als Funktion von Druck und Temperatur,

$$\Delta E(p_{O2},T) = 1,2430 - 8,9350 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,5548 \cdot 10^{-5} \cdot T \ln T + 2,1542 \quad (2.31)$$
$$\cdot 10^{-5} \cdot T \ln p_{O2},$$

 $[\Delta E] = \mathbf{V},$

und mit (2.16) den Partialdruck als Funktion von Gleichgewichtsspannung und Temperatur,

$$p_{02}(\Delta E, T) = 10^5 e^{\frac{46420 \cdot \Delta E - 57701 + 29,964 \cdot T - 1,1860 \cdot T \ln T}{T}},$$

$$[p_{02}] = Pa.$$
(2.32)

Abbildung 4 zeigt den Partialdruck nach (2.32) als Funktionsfläche, Abbildung 5 als Höhenschichtlinien, die Partialdrücke sind dabei in kPa angegeben was in guter Näherung dem Sauerstoffgehalt in % bei normalem Umgebungsdruck (ca. 10⁵ Pa = 1 bar) entspricht.

Der Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck der Reaktion (2.2), also jener Partialdruck, welcher sich im Sensorinneren im Gleichgewicht ohne Stromfluss zwischen den Elektroden einstellt (hier der Deutlichkeit halber mit dem Index i gekennzeichnet), berechnet sich nach (2.7) bzw., unter der Annahme, dass der Außen- gleich dem Sensorinnendruck ist, nach (2.32) mit $\Delta E = 0$ zu

$$p_{O2,i}(T) = 10^5 e^{\frac{-57701+29,964 \cdot T - 1,1860 \cdot T \ln T}{T}},$$

$$[p_{O2,i}] = Pa.$$
(2.33)

Im relevanten Temperaturbereich ist der Sauerstoffpartialdruck von etwa 10⁻²⁰ bis 10⁻¹⁰ Pa (10⁻²⁵ bis 10⁻¹⁵ bar) im Sensorinneren sehr gering. Der Gleichgewichtspartialdruck in Abhängigkeit der Temperatur ist im Vergleich mit anderen Oxidationsreaktionen in Abbildung 9 dargestellt.



Abbildung 4: Ni/NiO-System: Partialdruck als Funktion von theoretischer Zellspannung und Temperatur (2.32), Überblick.



Abbildung 5: Ni/NiO-System: Linien konstanten Partialdrucks in logarithmischer Darstellung (Zahlenwerte in kPa) als Funktion von theoretischer Zellspannung und Temperatur (2.32).

2.6.3 Einfluss von Messfehlern

Der Übersichtlichkeit halber wird hier der Einfluss der Messfehler von Spannung und Temperatur getrennt dargestellt. Wie auch im vorigen Abschnitt sind die Zahlenwertgleichungen im Temperaturbereich T = 650 - 1400 K (377 - 1127 °C) gültig.

2.6.3.1 Spannungsmessfehler

Misst man die sich an den Elektroden einstellende Spannung um den Betrag $|\Delta(\Delta E)|$ falsch, so ergibt sich mit den Werten (2.27) eingesetzt in (2.22) in linearer Näherung eine Abweichung des Partialdrucks von

$$r_{\rm Pot}(T_0, \Delta(\Delta E)) = \frac{46420}{T_0} \cdot |\Delta(\Delta E)|.$$
(2.34)

Abbildung 6 zeigt den relativen Fehler in % für einen Spannungsmessfehler von $\Delta(\Delta E) = 1 \text{ mV}$ als Funktion der Messtemperatur T_0 . Dieser beträgt im relevanten Einsatztemperaturbereich des Sensors etwa 5 – 6 % pro mV.



Abbildung 6: relativer Fehler des Partialdrucks bei einem Spannungsmessfehler von 1 mV.

2.6.3.2 Temperaturmessfehler

Misst man dagegen die Sensortemperatur um $|\Delta T|$ falsch, ergibt sich nach (2.23) eine Abweichung von

$$r_{Temp}(\Delta E_0, T_0, \Delta T) = \left| \frac{-46420 \cdot \Delta E_0 - 1,1860 \cdot T_0 + 57701}{T_0^2} \right| \cdot |\Delta T| \,. \tag{2.35}$$

Im Gegensatz zu r_{Pot} ist r_{Temp} sowohl von gemessener Spannung ΔE^0 als auch gemessener Temperatur T^0 selbst abhängig. Abbildung 7 zeigt den relativen Fehler in % bei einem Messfehler von $\Delta T = 1$ K. Dieser beträgt im relevanten Einsatztemperaturbereich des Sensors etwa 3 – 4 % pro K.



Abbildung 7: relativer Fehler des Partialdrucks bei einem Temperaturmessfehler von 1 K.

2.6.3.3 Abweichungen der freien Standard-Bildungsenthalpie

Nach (2.25) beträgt mit n = 1 der relative Fehler bei Abweichungen der freien Standard-Bildungsenthalpie

$$r_{\rm FBE}\left(T_0,\Delta(\Delta_f G^0)\right) = \frac{1}{4,157 \cdot T_0} \cdot \left|\Delta(\Delta_f G^0)\right|.$$
(2.36)

Bei einer typischen Einsatztemperatur von $T^0 = 700$ °C beträgt dieser dann bei einer Abweichung $\Delta(\Delta_f G^0)$ von 1 J 0,024 %, bei 1 kJ allerdings schon 24 %.

2.7 Andere Metalloxide

Nickel eignet sich gut als Reaktionsmaterial im Sensor, da es einen hoch genug liegenden Schmelzpunkt hat, bei normalem Sensorbetrieb bei der Reaktion mit Sauerstoff nur eine Oxidationsstufe aufweist und sich nicht oder nur langsam in die Platinelektroden einlegiert. Andererseits gilt Nickel als Auslöser für Kontaktallergien, und ist bei Einatmen des Staubs karzinogen. Deshalb wäre es vorteilhaft auf andere, weniger gesundheitsgefährdende Metalloxide zurückzugreifen zu können.

Funktionsfähige Prototypen von Sensoren mit interner Referenz wurden bereits auf Basis vieler verschiedener Metall/Metalloxidsysteme konstruiert: Cu/Cu₂O, Pd/PdO (Literaturverweise s. folgende Abschnitte); Ru/RuO₂ [7]; In/In₂O₃, Pb/PbO (weitere Verweise in [13]).

In den folgenden Abschnitten werden die Gleichgewichtssensorspannungen der Metall/Metalloxidsysteme von Kupfer, Silber und Palladium angegeben. Die thermodynamischen Zellspannungsverläufe sind für Linien konstanten Partialdrucks in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 8 im Vergleich dargestellt, Abbildung 9 zeigt den Sauerstoffpartialdruck im Sensorinneren, welcher sich im Gleichgewicht einstellt.

2.7.1 Silberoxid

Die Oxidationsreaktion und stöchiometrische Faktoren sind

$$2 \text{ Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O(s)},$$
 (2.37)

$$n = 1, m = 2, z = 2.$$
 (2.38)

Berechnung der freien Bildungsenthalpie nach (2.9) mit Werten aus Tabelle 2, Partialdruck nach (2.15),

$$\Delta_f G^0(T) \approx -30.6 \cdot 10^3 + 66.3 \cdot T \,. \tag{2.39}$$

$$p_{02}(\Delta E, T) = 10^5 e^{\frac{46420 \cdot \Delta E + 15,938 \cdot T - 7361,1}{T}}.$$
(2.40)

Da sich Silberoxid oberhalb etwa 200 °C zu elementarem Silber zersetzt, die Reaktion (2.37) bei Betriebstemperaturen des Sensors also in umgekehrter Richtung von rechts

nach links ablaufen möchte, ergibt sich eine bezogen auf die Reaktionsrichtung nach Schema (2.2) negative thermodynamische Zellspannung. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich rechnerisch auch für Palladium, allerdings erst bei wesentlich höheren Temperaturen von etwa 900 °C. Im praktischen Sensorbetrieb ist allerdings die Zersetzung des Oxids eher nicht wünschenswert, da die Gefahr eines sich bildenden Überdrucks im Sensorinneren und damit einer mechanischen Beschädigung bzw. Zerstörung des Sensors besteht.

2.7.2 Kupferoxide

Bei der Oxidation von Kupfer im Sensor können zwei verschiedene Reaktionen ablaufen (für beide wird die freie Bildungsenthalpie nach (2.8) mit Werten aus Tabelle 1 berechnet, Partialdruck nach (2.15)):

1. Oxidation von metallischem Kupfer zu Kupfer(I)-oxid,

$$2 Cu(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow Cu_2O(s),$$
 (2.41)

$$m = 2, n = 1, z = 2,$$
 (2.42)

$$\Delta_f G^0(T) = -172866 + 109.28 - 4.62 \cdot T \ln T , \qquad (2.43)$$

$$p_{02}(\Delta E, T) = 10^5 e^{\frac{46420 \cdot \Delta E - 41584 + 26,288 \cdot T - 1,1114 \cdot T \ln T}{T}}$$
(2.44)

2. Weiteroxidation des Kupfer(I)-oxids zu Kupfer(II)-oxid,

$$\frac{1}{2} Cu_2O(s) + \frac{1}{4} O_2(g) \to CuO(s),$$
 (2.45)

$$m = \frac{1}{2}, n = \frac{1}{2}, z = 1,$$
 (2.46)

$$2 \cdot \Delta_f G^0(T) = -144564 + 192,82 \cdot T - 12,33 \cdot T \ln T ,$$

$$\Rightarrow \Delta_f G^0(T) = -72282 + 96.41 \cdot T - 6,17 \cdot T \ln T ,$$
(2.47)

$$p_{02}(\Delta E, T) = 10^5 e^{\frac{46420 \cdot \Delta E - 34776 + 46,384 \cdot T - 2,9661 \cdot T \ln T}{T}}.$$
(2.48)

Die in [15] angegebenen Koeffizienten beziehen sich dabei auf die Bildung von 2 Mol Kupfer(II)-oxid, Reaktionsgleichung und freie Enthalpie müssen also mit ½ multipliziert werden um die restlichen Gleichungen unverändert anwenden zu können.

Werte der freien Bildungsenthalpie sind auch in [18] angegeben. Die Arbeit beschäftigt sich detailliert mit der Ermittlung der freien Bildungsenthalpie für Cu₂O, die dortigen Angaben weichen nur leicht von den hier verwendeten Werten ab.

[12] beschreibt unter anderem Konstruktion und Testmessungen eines Sauerstoffsensors auf Basis einer Cu/Cu₂O-Referenz (Cu₂O/CuO wird dort nicht behandelt). Die dort praktisch erhaltenen Messwerte stimmen mit der hier angegebenen Berechnung nach (2.44) gut überein. [7] beschreibt Konstruktion und Messungen eines Sensors auf Basis einer RuO_2 -Referenz. Diese weist Zellspannungen um etwa 0,3 V auf und ist damit dem Cu_2O/CuO -Systems recht ähnlich.

2.7.3 Palladiumoxid

Für die Oxidation von Palladium nach

$$Pd(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \to PdO(s),$$
 (2.49)

$$m = 1, n = 1, z = 2,$$

finden sich in [15] zwar Werte der Koeffizienten der GI (2.8) (A = -93722, B = 154,3, C = -24,06). Vergleicht man die sich ergebende freie Bildungsenthalpie allerdings mit bekannten Darstellungen, z.B. im Ellingham-Diagramm [19], sieht man, dass die Kurven qualitativ unterschiedlich sind, insbesondere ergibt sich durch den großen negativen Koeffizienten *C* ein negativer Anstieg. Die Angaben in [15] scheinen fehlerhaft zu sein.

Weiters finden sich in [15] zwar Angaben zur Bildungsenthalpie, nicht aber –entropie von Palladiumoxid. Die Näherung nach (2.9) ist so auch nicht möglich. Genaue Angaben zur freien Bildungsenthalpie von PdO finden sich in [20]. Für eine erste Abschätzung wurde hier aber die freie Bildungsenthalpie aus dem Ellingham-Diagramm, Abbildung 10 (S. 30), abgelesen. Diese ist dort auf die Bildung von 2 mol PdO bezogen, man erhält also nach Multiplikation mit ½

$$2 \cdot \Delta_f G^0(T) \approx -230 \cdot 10^3 + 198 \cdot T \Rightarrow \Delta_f G^0(T) \approx -115 \cdot 10^3 + 99 \cdot T .$$
(2.50)

$$p_{O2}(\Delta E, T) = 10^5 e^{\frac{46420 \cdot \Delta E + 23,815 \cdot T - 27664}{T}}.$$
(2.51)

Die Arbeiten [7], [12] und [13] beschreiben Konstruktion und Testmessungen eines Sauerstoffsensors auf Basis einer Pd/PdO-Referenz. Die dort praktisch erhaltenen Messwerte stimmen mit (2.51) gut überein.

2.7.4 Vergleich

Wie man aus Abbildung 8 erkennt, sind die Verläufe der Sensorspannungen als Funktion der Temperatur bei den Oxidationsreaktionen verschiedener Metalle bis auf die absolute Höhe recht ähnlich. Diese spiegelt die unterschiedliche Sauerstoffaffinität der verschiedenen Metalle wieder. Reißt ein Metall hoher Affinität wie z.B. Nickel nahezu alle Sauerstoffatome an sich, ergibt sich auch ein sehr geringer Partialdruck im Sensorinneren, Abbildung 9. Die Oxide edler Metalle wie Palladium und Silber zerfallen dagegen mit steigender Temperatur zu ihrer metallischen Form, im Falle von Silber sogar schon weit unterhalb der typischen Betriebstemperaturen der verwendeten Sauerstoffelektrolyten. Ein sehr geringer Sensorinnendruck ist aber nicht für alle Messbedingungen günstig. Für gewöhnlich sind die zu messenden Partialdrücke höher als sich der im Ni/NiO-Sensor einstellende Innendruck. Einerseits führt dies zu einem hohen Konzentrationsgradienten, damit zu einer höheren Menge an durch Lecks (s. Abschnitt 3.6) in den Sensor eindringenden Sauerstoffs, und schließlich zu einer kürzeren Zeitspanne, in welcher der die Sensorspannung stabil bleibt [9].

Kommt es zu Abweichungen des Referenzpartialdrucks, wirken sich diese außerdem umso stärker aus, je stärker die relative Schwankung der Sauerstoffmenge im Sensor ist [7]. So sind bei einer Temperatur von 600 °C im Sensorinneren mit einem Innenvolumen von etwa 10⁻⁸ m³ bei einem Innendruck von 10⁻¹⁴ Pa (Ni/NiO) theoretisch 10⁻¹, bei einem Innendruck von 10² Pa (Pd/PdO) etwa 10¹⁵ Sauerstoffmoleküle vorhanden. Ein Einströmen einer in beiden Fällen gleichen, geringen Sauerstoffmenge, führt beim Ni/NiO-Sensor also zu einer großen, beim Pd/PdO-Sensor zu einer sehr geringen relativen Änderung des Referenzdrucks.

Für Messungen bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen von z.B. 700 °C erscheint hinsichtlich der Lebensdauer und der Stabilität der Sensorspannung also ein Pd/PdO-Sensor geeigneter. Bei hohen Temperaturen hingegen verliert dieser die Fähigkeit eindringenden Sauerstoff durch Oxidation zu binden, weswegen hier die hohe Sauerstoffaffinität des Nickels vorteilhaft wäre. Zumindest theoretisch kann also je nach Einsatzzweck eine optimale Metall/Metalloxidkombination gewählt werden.



Abbildung 8: Linien konstanten Partialdrucks in kPa verschiedener Metalloxide.



Abbildung 9: Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdrücke der Oxidationsreaktionen verschiedener Metalloxide.

2.8 Ellingham-Diagramm

Für Vergleichszwecke und zur Abschätzung der zu erwartenden Sensorspannungen verschiedener Redoxreaktionen kann auch sehr gut das Ellingham-Diagramm [19] verwendet werden. In dieses sind die Freien Reaktionsenthalpien (im Diagramm mit ΔG^0 bezeichnet) verschiedener Redoxreaktionen mit genau 1 mol Sauerstoff in Abhängigkeit der Temperatur eingetragen. Um die Linien konstanter thermodynamischer Zellspannung in Abhängigkeit der Temperatur und des zu messenden Sauerstoffpartialdrucks zu konstruieren, wird zunächst die Zellspannung nach (2.13) bei 0 K berechnet,

$$\Delta E^{0}(p_{02}, T = 0K) = -\frac{\Delta G^{0}(0)}{zF},$$
(2.52)
z = 4.

Bei 0 K sind die berechneten Spannungen also invariant gegenüber einer Änderung des äußeren Partialdrucks. Die entsprechenden Punkte sind in Abbildung 10 auf der vertikalen 0 K-Achse als + eingetragen.

Die Änderung der Zellspannung mit der Temperatur ist

$$\frac{\partial \Delta E(p_{02}, T)}{\partial T} = -\frac{R}{zF} \ln \left(\frac{p^0}{p_{02}}\right)^{\frac{\mu}{2}},$$
(2.53)

 $n = 2, z = 4.$

Gerade diese Steigungen in Abhängigkeit von p_{O2} sind aber am Randmaßstab p_{O2} des Ellingham-Diagramms, ausgehend vom Ursprung %, für Drücke von 1 bis 10⁻⁴⁰ atm aufgetragen. Durch Aufsuchen der passenden Steigung und Anlegen dieser an die Punkte + an der 0 K-Achse kann somit die sich ergebende Sensorspannung für jeden anderen Umgebungsdruck aller eingetragenen Reaktionen abgelesen werden.

In Abbildung 10 sind diese Linien für einen Sauerstoffpartialdruck von $pO2 = 20,9 \% \cdot 1$ atm = 21177 Pa, also der normalen Konzentration der Umgebungsluft, eingetragen.

Zu beachten ist, dass der Bezugsdruck p^0 im Ellingham-Diagramm 1 atm = 101325 Pa ist. Weiters sind die eingetragenen Freien Enthalpien für eine genaue Berechnung der Sensorspannung nicht exakt genug, geben aber einen guten Überblick für eine Vielzahl an Reaktionen.



Abbildung 10: Ellingham-Diagramm [19] (modifiziert) mit Linien konstanter thermodynamischer Zellspannungen bei $p_{O2} = 21177$ Pa (rot eingezeichnet).

2.9 Leerer Sensor

Ohne Redoxreaktion einer Puffersubstanz ist die Sensorspannung nur vom Aktivitätsunterschied des Sauerstoffs an der Seite des zu messenden und der Seite des Referenzdrucks abhängig. Der Referenzdruck $p_{O2,i}$ muss dabei passend eingestellt werden. Hier wird angenommen, dass dieser niedriger als der unbekannte Druck p_{O2} ist. Die Reaktion besteht dann lediglich aus dem Sauerstofftransport

$$O_2(g)_{außen} \rightarrow O_2(g)_{innen}$$
, (2.54)
 $z = 4$.

Für die Reaktionsenthalpie gilt dann

$$\Delta_r G(T,a) = RT \ln \frac{a(O_{2,innen})}{a(O_{2,aussen})}.$$
(2.55)

Mit der Näherung (2.5) erhält man

$$\Delta_r G(T,a) = RT \ln \frac{p_{02,i}}{p_{02}},$$
(2.56)

und mit (2.12) nach Umstellen schließlich den interessierenden Sauerstoffpartialdruck

$$p_{02}(\Delta E,T) = p_{02,i} \cdot e^{\frac{Z\Delta E \cdot F}{RT}}.$$
(2.57)

Stellt man beispielsweise einen Referenz-Partialdruck von $p_{O2,i} = 10^4$ Pa (100 mbar) ein, ergibt sich mit den übrigen Zahlenwerten

$$p_{02}(\Delta E, T) = 10^4 \cdot e^{\frac{46420\Delta E}{T}}.$$
(2.58)

Diese Beziehung ist in Abbildung 11 dargestellt. Man erkennt aufgrund des Wegfalls der Oxidationsreaktion eine deutlich geringere Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur.



Abbildung 11: Linien konstanten Partialdrucks in kPa eines leeren Sensors mit einem eingestellten Innendruck von $p_{O2,i} = 10$ kPa.

3 Sensorkonstruktion und Versuchsmessungen

In folgendem Kapitel wird zunächst die Funktion eines Sauerstoffsensors mit interner Referenz und die dafür notwendige Konstruktion erklärt. Anschließend wird der praktische Auf- und Zusammenbau der Prototypen, sowie der experimentelle Aufbau zur Durchführung der Versuchsmessungen beschrieben.

Diese bestanden zunächst aus Laden und Entladeversuchen, danach aus Messungen verschiedener im Laborofen eingestellter Sauerstoffanteile. Die Ergebnisse werden für die hier konstruierten und auch im Vergleich mit Sensoren anderer Arbeiten dargestellt. Abschließend folgt ein Abschnitt bezüglich der Lebensdauer von IROS sowie die Ergebnisse eines durchgeführten Dauerversuchs.

3.1 Funktion und Aufbau

Wie in Kapitel 1 erläutert beruht das Funktionsprinzip potentiometrischer Sauerstoffsensoren allgemein auf der Generierung einer Spannung aus einem Sauerstoff-Konzentrationsunterschied. Werden zwei Atmosphären mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration durch einen geeigneten O₂-Ionenleiter voneinander getrennt, wandern ionisierte O²-Atome von der Seite hoher zur Seite niedriger Konzentration. Bei der Ionisierung auf der Seite hoher Konzentration werden dabei 4 e⁻ pro O₂-Molekül benötigt, welche dann auf der Seite niedrigerer Konzentration wieder frei werden. Um sowohl Ionisierung als auch elektrische Kontaktierung zu ermöglichen, müssen auf beiden Ionenleiterseiten Elektroden aufgebracht werden. Eine Seite dient dabei als Referenzsystem mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck, die Elektrode wird daher als Referenzelektrode definiert. Auf der anderen Seite, im Gas mit dem unbekannten Sauerstoffpartialdruck, befindet sich die Messelektrode.

Ohne Stromfluss zwischen beiden Elektroden kann kein Ladungsausgleich erfolgen, es kommt zum Aufbau eines elektrischen Felds, welches bei den gegebenen Sauerstoffkonzentrationen weitere Ionenwanderung verhindert. Kann die Spannung zwischen den Elektroden nun gemessen werden, und ist die Sauerstoffkonzentration an der Referenzseite des Ionenleiters bekannt, kann nach (1.1) die interessierende Konzentration berechnet werden.

Als Referenz kann man z.B. die Umgebungsluft mit ihrer relativ konstanten Zusammensetzung (s. Tabelle 3) nutzen, wie es z.B. in Lambdasonden von Verbrennungsmotoren gemacht wird. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn sich der gesamte Sensor in der zu messenden Atmosphäre befindet. In diesem Fall muss eine Referenz im Sensor geschaffen werden.

Dies kann im einfachsten Fall durch Einstellen einer konstanten Sauerstoffmenge im gasdichten Sensorinnenraum geschehen, indem man unter Stromfluss Sauerstoff durch den Ionenleiter hindurchleitet, bis sich der gewünschte Innendruck einstellt. Vorteil dieser Methode ist der einfache Aufbau und aufgrund der fehlenden Reaktion die geringe Temperaturabhängigkeit der sich einstellenden Spannung (s. Abschnitt 2.9). Nachteilig ist jedoch, dass durch geringe Leck- oder Messströme sowie Undichtigkeiten des Gasraums Sauerstoff hinein- oder hinausgelangen kann, und es so sofort zu einem Drift des Referenzdrucks und somit des eingestellten Nullpunkts kommt.

Tabelle 3: Zusammensetzun	ig der	Luft [2].
---------------------------	--------	-----------

Stoff	Molanteil	Molmasse / g/mol	Massenanteil
N2	0,7812	28,013	0,75570
Ar	0,0092	39,948	0,01269
O2	0,2096	31,999	0,23161

Um den Sauerstoffreferenzdruck stabil zu halten, wurde für die Sensoren dieser Arbeit der Gleichgewichtszustand einer Oxidationsreaktion ausgenutzt. Dazu wird in den Sensorinnenraum, in welchem sich der Referenz-Sauerstoffpartialdruck einstellen soll, eine Nickel/Nickeloxid-Mischung eingebracht. Das Nickeloxid steht dann nach Reaktion (2.2) im Gleichgewicht mit metallischem Nickel sowie mit dem Sauerstoff, dessen Partialdruck dann wie die Freie Reaktionsenthalpie temperaturabhängig ist.

Zusammenfassend ergibt sich im stationären Zustand des Sensors folgende Konzentrationskette an Gleichgewichtsreaktionen:

1. Redoxreaktion an der Messelektrode außen:

 $O_2(g) + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$

2. Redoxreaktion an der Referenzelektrode innen:

 $2 O^{2} \rightleftharpoons O_2(g) + 4 e^{-1}$

3. Reaktion mit dem Metall/Metalloxid

$$O_2(g) + m Me(s) \rightleftharpoons Me_mO(s)$$

Die Berechnung kann in zwei Schritten erfolgen: zunächst Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks aus der Oxidationsreaktion im Sensorinneren, daraus und aus der gemessen Spannung die Berechnung des Verhältnisses der Partialdrücke außen/innen. Vereinfachend wird die Kette aber zusammengefasst, so dass formal die Oxidationsreaktion im Inneren mit dem Sauerstoffpartialdruck außen im Gleichgewicht steht. Der interessierende Partialdruck außen kann so in einem Schritt aus gemessener Spannung und Temperatur nach (2.32) ermittelt werden.

Als Ionenleiter wurde yttriumdotiertes Zirkoniumoxid (YSZ) verwendet. Dieses weist eine temperaturabhängige Sauerstoffionenleitfähigkeit nach Abbildung 12 (blaue Kurve, ZrO_2 (8 mol % Y_2O_3)(O^2 -)) auf. Um Sauerstoffadsorption, Spaltung und Ionisation am



Zirkoniumoxid zu ermöglichen, ist auf diesem eine Platinschicht aufgedampft, welche die Elektrode bildet.

Abbildung 12: Leitwerte verschiedener Stoffe in Abhängigkeit der Temperatur [21].

3.2 Fertigung

Der Sensoraufbau ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt. Um einen gasdichten Sensorinnenraum zu schaffen, in dem sich der Referenz-Partialdruck durch die Oxidationsreaktion einstellen kann, wurden zwei YSZ-Plättchen mit einem dazwischenliegendem Glasring verschmolzen. Zwischen den Plättchen befindet sich das Nickeloxid. Das Zirkoniumoxid dient also sowohl als Gehäuse als auch als Ionenleiter. Beide Plättchen sind identisch beidseitig mit einer Pt-Schicht versehen. An einem Plättchen wurden die Pt-Elektroden beidseitig mit Pt-Drähten (Ø 0,1 mm) kontaktiert. Diese wurden mit Pt-Paste aufgeklebt und zusätzlich mit einem Tropfen Flüssigglas (gemahlene Glasringe angerührt mit Thermoguss 2000-Flüssigkeit), welcher als Zugentlastung dienen soll, fixiert. Aus der Sensorinnenseite heraus wurde der Draht in den Glasring zwischen den Plättchen eingeschmolzen. Abbildung 14 zeigt die Einzelteile, den halbfertigen sowie den fertigen Sensor.



Abbildung 13: Sensoraufbau: 1 YSZ-Plättchen (Elektrolyt), 2 YSZ-Plättchen (Deckel), 3 Glasring, 4 Ni/NiO, 5 Pt-Elektroden, 6 Pt-Paste, 7 Glastropfen (Zugentlastung), 8 Pt-Drähte.



Abbildung 14: (a) YSZ-Plättchen und Glasring, (b) halbfertiger, (c) fertiger Sensor.

Das Metalloxid wurde dabei in verschiedenen Prototypen in verschiedener Form und Zusammensetzung eingebracht: in den ersten Sensoren als Ni/NiO-Pulvergemisch, später als NiO-Paste (angerührt mit Terpinol) und als Paste mit Beimengungen von Pt (25 Teile Pt zu 100 Teile NiO). Auflistung der hergestellten funktionierenden Prototypen in Tabelle 4.

Die Herstellung erfolgte in folgenden Schritten:

- 1. Provisorische Fixierung eines Glasrings am YSZ-Plättchen mit Cyanacrylat (handelsüblicher Superkleber). Diese Seite stellt die Sensorinnenseite dar.
- Anbringung Pt-Draht zur elektrischen Kontaktierung der inneren Elektrode mit Pt-Paste sowie Zugentlastung aus Flüssigglas.
- 3. Aufbringen des Ni/NiO-Gemisches als Paste (in den ersten Sensoren wurde dieses als Pulver dann erst vor Schritt 6 eingebracht).
- Trocknen des Plättchens in der Trockenkammer einige Stunden bei etwa 200 °C, damit Pasten und Flüssigglas fest werden und möglichst viel gebundenes Wasser bzw. organisches Lösungsmittel entweicht.
- Entfernung noch verbleibender Lösungsmittelreste durch Trocknung des Plättchens im Ofen etwa eine Stunde bei 750 °C. Dabei schmilzt der Glasring schon teilweise auf die YSZ-Grundplatte auf.
- 6. Zusammenschmelzen des Sensors im Ofen, 30 min bei 900 °C.
- 7. Anbringung Pt-Draht zur Kontaktierung der äußeren Elektrode mit Pt-Paste und Zugentlastung aus Flüssigglas.

Kennung	Metalloxid	Beschreibung
А	NiO	NiO als Pulver eingebracht; erster funktionierender Sensor
В	leer 1)	Leerer Sensor ohne Puffersubstanz
D	NiO	NiO-Pulver bei 900 °C 1h in Umgebungsluft oxidieren las- sen, danach als Pulver eingebracht
F	leer 1)	Leerer Sensor ohne Puffersubstanz
Н	NiO/Pt	Mischung NiO/Pt 100:25 als Paste eingebracht
J	NiO/Pt	Mischung NiO/Pt 100:25 als Paste eingebracht
К	NiO	Ni als Paste eingebracht
L	NiO	Ni als Paste eingebracht
Μ	NiO	Mischung NiO/Pt 100:25 als Paste eingebracht

Tabelle 4: angefertigte Sensoren.

¹⁾ leere Sensoren für Vergleichszwecke

3.3 Versuchsaufbau

Die Messungen wurden in dem in Abbildung 15 gezeigten Versuchsaufbau durchgeführt. Die Sensorauflage aus Aluminiumoxid wurde in einem Glaskolben (nicht abgebildet) eingeschoben, welcher hinten mit einem O-Ring gasdicht mit der Metallhalterung verschlossen wurde. Durch die Halterung wurden auch mit Silikonstopfen abgedichtet die Platin-Zuleitungsdrähte (Ø 0,25 mm) zum Sensor und das Thermoelement (Typ K, Spitze etwa 1 mm neben Sensor platziert) durchgeführt. Durch Einleiten von Gas konnte im Kolbeninneren eine definierte Gasatmosphäre einstellt werden. Der Kolben war dann zur Abschirmung von Störspannungen mit einem Drahtnetz umhüllt in den temperaturgeregelten Laborofen eingeschoben.



Abbildung 15: Versuchsaufbau. 1 Sensor, 2 Spitze Thermoelement, 3 Buchsen zu Sensorelektroden, 4 Gas-Zustrom, 5 Gas-Abstrom.

3.4 Laden/Entladen des Sensors

Nach Zusammenschmelzen des Sensors befindet sich das eingebrachte Nickel/Nickeloxidgemisch in einem nicht bekannten Mischungsverhältnis. Auch falls Nickel in metallischer Form beim Zusammenbau eingebracht wurde, oxidiert dieses bei den hohen Temperaturen zumindest teilweise. Um den Sensor in einen stabilen, betriebsbereiten Zustand bringen zu können, wurde dessen Verhalten beim Laden und Entladen untersucht.

Die Begriffe Laden bzw. Entladen des Sensors werden dabei wie folgt verwendet: liegt im Sensor nur mehr Nickeloxid vor, kann sich kein berechenbarer Sauerstoffpartialdruck nach Reaktion (2.2) einstellen, der Sensor ist also nicht betriebsfähig. Das *Laden* bezeichnet die Reduktion des Nickeloxids zu metallischem Nickel, also die Herstellung eines für den Sensorbetrieb geeigneten Zustands. Die an die Sensorelektroden angelegte Spannung muss dafür innen negativ und außen positiv sein, Elektronen also in das Sensorinnere hineinfließen. Sauerstoff wird dann aus dem Sensor herausgepumpt.

Unter *Entladen* ist der umgekehrte Vorgang, also die Oxidation des Nickels durch Einpumpen von Sauerstoff gemeint. Um Sauerstoff hineinzupumpen müssen Elektronen zur Außenelektrode zufließen. Somit wird Sauerstoff außen reduziert und innen freigesetzt, wodurch das Nickel dann oxidiert wird. Bei diesem Vorgang ist in der Regel die Polarität der am Sensor angelegten Spannung außen negativ und innen positiv, da Spannungsabfälle, überwiegend der ohmsche Spannungsabfall im YSZ, gegenüber der Gleichgewichtsspannung überwiegen.

3.4.1 Elektrische Verschaltung

Vernachlässigt man dynamische Effekte, also vor allem die endliche Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion im Sensorinneren, so kann der Sensor elektrisch näherungsweise als Spannungsquelle und Innenwiderstand modelliert werden. Bei normalem Messbetrieb ist der Pluspol die Außen- und der Minuspol die Innenelektrode, da der Sauerstoffpartialdruck im Sensorinneren im Allgemeinen kleiner als der zu messende Druck ist. Solange eine reaktionsfähige Ni/NiO-Mischung im Sensor vorliegt, ist die Sensorspannung U_{S0} bei gegebener Temperatur und Außen-Sauerstoffpartialdruck konstant und gleich der thermodynamischen Zellspannung nach (2.32).

Zum Laden bzw. Entladen wird der Sensor wie in Abbildung 16 dargestellt mit einem Vorwiderstand R_v an eine Spannungsquelle angeschlossen. Nach den kirchhoffschen Regeln und dem ohmschen Gesetz ergibt sich für den Stromkreis

$$U_N = u_{RV} + u_{Ri} - u_{S0} = iR_V + ir_i - u_{S0},$$

$$i = \frac{U_N + u_S}{R_V + r_i}.$$
 (3.1)

Aus vorherigen Messungen wurde der Innenwiderstand r_i in der Größenordnung 10² Ω abgeschätzt. Wird $R_V \gg r_i$ gewählt, ergibt sich ein relativ konstanter Strom *i*. Praktisch wurde ein Vorwiderstand R_V von etwa 18 k Ω gewählt, und mit einer Netzgerätespannung U_N von etwa 16 V geladen, wobei sich ein Strom von etwa 0,8 mA einstellt.



Abbildung 16: Schaltbild der Lade und Entladeversuche. Bei Polarität des Netzgerätes wie dargestellt erfolgt bei passender Spannungshöhe U_N ein Laden des Sensors.

3.4.2 Lade/Entladeverhalten

Die Lade- und Entladeversuche wurden bei Umgebungsluft, also einem Sauerstoffgehalt von etwa 21 %, durchgeführt. Abbildung 17 zeigt den Verlauf der Sensorspannung u_S und den dabei fließenden Strom *i* beim Laden/Entladen. Zu Beginn ist der Sensor schon recht voll geladen, es stellt sich ohne Stromfluss eine Gleichgewichtsspannung von 0,720 V ein, Bereich (1). Wird das Netzgerät nun mit dem Minuspol an der Sensor-Innenelektrode angeschlossen, wird Sauerstoff aus dem Sensor hinausgepumpt. Ist noch Nickeloxid vorhanden, zerfällt dieses mit einer bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit und liefert neuen Sauerstoff nach, so dass der Stromfluss eine gewisse Zeit aufrechterhalten wird, Bereich (2). Wenn das gesamte für eine Reaktion leicht verfügbare Nickeloxid zerfallen ist, steigt die Spannung am Sensor bei konstantem Strom stark an.

Um eine Beschädigung des Sensors zu vermeiden, wird das Netzgerät mit umgekehrter Polarität, d.h. Minuspol an der Sensor-Außenelektrode, angeschlossen, bevor die Sensorspannung über etwa 1,5 V ansteigt. Sauerstoff wird somit wieder in den Sensor hineingepumpt und oxidiert dort mit bestimmter Reaktionsgeschwindigkeit das vorhandene metallische Nickel zu Nickeloxid. Die Sensorspannung fällt dabei, je mehr Sauerstoff sich im Sensor sammelt und nicht wegreagiert, schnell ab, Bereich (3).

Eine Sensorspannung kleiner 0 V würde bedeuten, dass der Sauerstoffpartialdruck im Sensorinneren größer als der Umgebungsdruck ist. Da der Sensor in Umgebungsluft zusammengeschmolzen wurde und daher genauso wie die Umgebungsluft noch etwa 78 Vol.-% Stickstoff enthält, muss, um Beschädigung durch Innenüberdruck zu verhindern, der Stromfluss wieder umgekehrt werden, bevor die Sensorspannung negativ wird. Sauerstoff wird dann wieder aus dem Sensor abgepumpt, Bereich (4). Da im Gegensatz zu Bereich (2) nun mehr Nickeloxid verfügbar ist, dauert das Abpumpen bei konstantem Strom deutlich länger.

Nach Anstieg der Sensorspannung wird der Stromfluss wieder umgekehrt und Sauerstoff in den Sensor hineingepumpt, Bereich (5). Dies aber für eine deutlich kürzere Zeit als in Bereich (3). Nach Entfernen der angelegten äußeren Spannung regeneriert sich die Sensorspannung sehr schnell wieder, Bereich (6). Nach etwa 500 s stellt sich eine Gleichgewichtsspannung von $U_{\rm S} = 0,721$ V ein, und liegt damit nah an der theoretischen Zellspannung von ΔE (21 kPa, 750 °C) = 0,729 V.



Abbildung 17: Sensorspannung u_s und Strom *i* beim Lade-/Entladeversuch bei 750 °C.

3.4.3 Quantitative Betrachtungen

Da das Ni/NiO-Gemisch in die einzelnen Sensoren in verschiedener Form und verschiedenen Verhältnissen eingebracht wurde, geben die folgenden Abschätzungen nur grob die Größenordnungen an.

In die Sensoren wurde eine Ni/NiO-Pulvermasse in der Größenordnung von

 $m_{Ni/NiO.gesamt} \cong 10^{-2} \text{ g}$

eingebracht. Das Verhältnis von Ni zu NiO betrug etwa 1:1. Daraus ergibt sich mit

$$M_{Ni} = 59 \text{ g/mol}, M_{Ni0} = 75 \text{ g/mol},$$

eine Gesamtmenge an Nickelatomen in der Größenordnung von etwa

$$n_{Ni,ges} \cong 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$
.

Da ein O₂ Molekül je zwei Ni Atome oxidiert, kann der Sensor beim Wechsel von vollständig geladenem zu vollständig entladenem Zustand etwa

$$n_{O2} \cong \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

O₂ Moleküle aufnehmen. Dies entspricht, da für die Ionisierung eines O₂ Moleküls 4 e⁻ benötigt werden, einer Ladungsmenge von etwa

 $Q = 4n_{O2}F \cong 40 \text{ C}.$

Zum Vergleich betrug die Stromstärke bei vorhin beschriebenem Lade-/Entladeversuch etwa +/- 0,8 mA, der Ladungsfluss also 8·10⁻⁴ C/s. Für die vollständige Ladung bzw. Entladung würden dann theoretisch 50000 h benötigt werden. Tatsächlich konnten nur etwa 1 C eingespeist bzw. entnommen werden. Offensichtlich kann bei Stromstärken dieser Größenordnung nur ein kleiner Teil des Ni/NiO schnell genug reagieren.

Detaillierte Untersuchungen zur NiO-Reduktion werden in [8] beschrieben. Unter verweis auf [22] wird dort zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des NiO-Anteils x_{NiO} (unter der Annahme das zu Beginn nur metallisches Ni vorhanden ist) die Avrami-Gleichung

$$x_{NiO}(t) = 1 - e^{-kt^m}$$
(3.2)

angegeben. Die Konstante *m* beschreibt dabei Bildung und Wachstum der Ni-Körner, *k* ist abhängig von der Temperatur und in stärkerem Maße der angelegten Spannung.

Es natürlich von Interesse, das Metall/Metalloxid in solch einer Form einzubringen, dass es im normalen Sensorbetrieb auch zu einem möglichst großen Teil für die Oxidationsreaktion zur Verfügung steht, und somit die Sensorspannung auch bei Leck- bzw. Messströmen stabil halten kann. Möglichkeiten dafür wären z.B.

- Einbringung des Nickels gemischt mit YSZ-Pulver. Das YSZ könnte den Sauerstoff als Ionenleiter in die Innenbereiche leiten,
- Einbringung des Nickels gemischt mit organischen Stoffen, z.B. Celluloseacetat, welche beim Zusammenschmelzen vergasen und eine poröse, sauerstoffzugängliche Struktur zurücklassen,
- eine Kombination aus diesen beiden Möglichkeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Möglichkeiten nicht angewandt, die Herstellung von Referenzelektroden aus einem Gemisch von Metalloxid mit pulverisiertem YSZ wird in der Literatur in [10] beschrieben.

3.5 Potentiometrische Messungen des Sauerstoffanteils

3.5.1 Einstellen der Gasmischung

Zu Herstellung von Gasmischungen mit definiertem Sauerstoffgehalt wurden Massflow-Controller für Sauerstoff und Stickstoff verwendet, welche an entsprechende O_2 - bzw. N₂-Gasflaschen (Fa. Air Liquide) angeschlossen waren. Nach ersten Messungen zeigte sich allerdings, dass die Mischungen so nicht genau genug eingestellt werden konnten, da es, insbesondere bei niedrigen Sauerstoffanteilen, zu systematischen Abweichungen kam. Als Gasmischungen mit zuverlässig definiertem Volumenanteil standen dann die Umgebungsluft mit ca. 21 % sowie ein vorgemischtes Prüfgas, Sollwert 1 %, Istwert 0,96 %, zur Verfügung.

Für Untersuchungen des Sensorverhaltens bei sehr niedrigen Sauerstoffanteilen wurde mit reinem Stickstoff gemessen. Dieser weist laut Abfüller einen Sauerstoffgehalt von einigen ppm auf. Durch Undichtigkeiten in den Zuleitungen von der Gasflasche zum Arbeitsplatz kommen vermutlich noch einige ppm hinzu. Für die Versuchsmessungen wurde für den ungemischten Stickstoff ein Sauerstoffanteil von 1 bis 10 ppm angenommen. Bei diesen geringen Sauerstoffgehalten zeigen sich allerdings bereits größere Einflüsse der Undichtigkeiten des Versuchsaufbaus, erkennbar an geringen Schwankungen der Sensorspannung je nach eingestellter Durchflussmenge.

Der zugeführte Gasvolumenstrom betrug ungefähr 150 cm³/min. Bei einem Volumen des Glaskolbens (Innendurchmesser 3,6 cm, Innenlänge 25 cm) von etwa 250 cm³ dauert der Austausch des gesamten Gases im Idealfall 100 s, real mindestens einige Minuten. Untersuchungen des Sprungverhaltens des Sensors bei schnellen Konzentrationswechseln waren also nicht möglich.

3.5.2 Versuchsmessungen

Abbildung 18 zeigt die gemessenen Sensorspannungen mit Sensor H. Wie beschrieben waren die Sauerstoffkonzentrationen der Messgase lediglich für 21 sowie 1 kPa ausreichend genau, die übrigen Linien sollen die Tendenzen der Messungen zeigen. Die aus diesen Spannungs- und Temperaturwerten berechneten Sauerstoffpartialdrücke im Vergleich zu den tatsächlichen Konzentrationen (nur 1 und 21 kPa) sind in Abbildung 19 dargestellt. Der relative Fehler der erhaltenen Partialdrücke beträgt bei Betriebstemperaturen oberhalb 500 °C etwa 15 – 20 %.



Abbildung 18: Messwerte Sensor H. Durchgezogene Linien: berechnete Sollwerte, strichlierte Linien mit Markierungen: dazugehörige tatsächlich gemessene Werte.



Abbildung 19: aus Sensorspannung und Temperatur berechneten Partialdrücke bei Referenzkonzentrationen von 21 (Umgebungsluft) und 1 kPa (vorgemischtes Prüfgas).

Abbildung 20 zeigt die gemessen Sensorspannungen einiger funktionierender Sensoren bei Messung in Umgebungsluft. Man sieht, dass die Betriebstemperatur über 500 °C liegen sollte, obwohl einzelne Sensoren auch darunter noch brauchbare Werte liefern.



Abbildung 20: Vergleich der Sensorspannungen verschiedener Sensoren.

3.5.3 Vergleich mit Sensoren anderer Arbeiten

Die Arbeiten [4], [7], [10], [11] beschäftigen sich ebenfalls mit potentiometrischen Sensoren mit interner Referenz auf Ni/NiO-Basis. Auch wenn sich der Aufbau in Details (Verwendete Abdichtung bzw. Kapselung des Gasraums, verwendete Elektrodenmaterialien) unterscheidet, ist das Funktionsprinzip sowie die zu erwartenden Spannungen in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration mit den Sensoren dieser Arbeit identisch. Hinsichtlich der für die Berechnung der theoretischen Sensorspannung notwendigen freien Reaktionsenthalpie gehen fast alle Autoren von sehr ähnlichen Werten bzw. temperaturabhängigen Funktionen aus, welche auch mit dem hier verwendeten Modell (2.8) übereinstimmen. Lediglich in [11] wird die Freie Reaktionsenthalpie näherungsweise nach (2.9) berechnet, was dort zu einer geringfügig höheren theoretischen Sensorspannung führt, welche von den erhaltenen Messergebnissen aber nicht bestätigt wird.

Die in den Arbeiten [7], [10] und [11] angegebenen gemessenen Sensorspannungen sind im Vergleich mit dem hier konstruierten Sensor A in Abbildung 21 dargestellt. Man erkennt, das sich alle Sensoren recht ähnlich verhalten und die realen in guter Näherung mit den theoretischen Sensorspannungen übereinstimmen. Auffallend sind die guten Ergebnisse aus [10], wobei die rote Linie (cell 1) von einem Sensor mit herkömmlicher Pt-Außenelektrode, die orange Linie (cell 2) von einem Sensor mit verbesserter Außenelektrode aus einem La-Sr-MnO₃-Verbundmaterial stammt. Wie man erkennt sind mit dieser Elektrode Messungen bei Betriebstemperaturen deutlich unter 400 °C möglich.



Abbildung 21: gemessene Sensorspannungen anderer Arbeiten im Vergleich.

3.6 Lebensdauer der Sensoren

3.6.1 Beschreibung und Versuche in anderen Arbeiten

Als ein Hauptproblem bei der Entwicklung von Sensoren mit interner Referenz wird in der Literatur immer wieder die mangelnde Stabilität über längere Zeiträume angeführt. Bei den Prototypen verschiedener Arbeiten ist ein nennenswerter Einbruch der Sensorspannungen bereits nach Zeiten in der Größenordnung von 100 h festzustellen [7]. Dafür verantwortlich sind einerseits mechanische Beschädigungen (Bruch, Riss) des Sensors im Betrieb, welche manchmal sowohl bei den Prototypen dieser Arbeit aufgetreten sind, als auch z.B. in [11] erwähnt werden. Diese treten vermutlich durch thermische Spannungen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Sensors zufolge. Andererseits treten auch Undichtigkeiten auf, welche einen geringen kontinuierlichen Sauerstoffstrom in den Sensor zufolge haben und langfristig zu einem Aufbrauchen (Oxidation) des Referenzmetalls führen.

Hu et al. beschreibt in [9] drei unterschiedliche Undichtigkeiten (Lecks, engl. "leaks", Abbildung 22):

- leak 1: aufgrund der elektronischen Leitfähigkeit des Elektrolyten,
- leak 2: aufgrund physisch mangelhafter Abdichtung,
- leak 3: aufgrund eines elektrochemischen Kurzschlusses.



Abbildung 22: Sensoraufbau und mögliche Undichtigkeiten [9]. 1 Außenelektrode, 2 Festelektrolyt, 3 interne Referenz, 4 metallische Kontaktierung der internen Referenz, 5 Sensorgehäuse, 6 Zuleitungen.

Leck 2 tritt z.B. durch undichte Verbindung von Glasdichtungen zu Gehäuse oder auch durch poröse Materialien auf. Leck 3, ein elektrochemischer Kurzschluss, tritt auf, wenn eine elektronenleitfähige Verbindung (also z.B. ein Pt-Zuleitungsdraht) den Ionenleiter im Sensorinneren an der Referenzseite und an der Sensoraußenseite berühren (in Abbildung 22 nicht vollständig dargestellt, bei der eingezeichneten Stelle "leak 3" kann es sich z.B. um einen Kontakt durch eine nach außen reichende aufgedampfe Pt- oder Au-Schicht handeln, wie sie in manchen Konstruktionen verwendet wird). Diese Berührstellen bilden dann ein Elektrodenpaar unter unterschiedlichen Partialdrücken, welches kurzgeschlossen ist. Dies führt zu einem Strom-, und somit auch einem kontinuierlichen Sauerstofffluss in den Sensor, in dem üblicherweise kleinere Partialdrücke als in der Umgebung herrschen.

Leck 2 und 3 sind durch entsprechende Sensorkonstruktionen zu verhindern. Für Lecks vom Typ 3 bedeutet dies, dass die Kontaktierung der Sensorinnenelektrode bei der Führung nach außen vom Elektrolyten isoliert sein sollte, und diesen nicht berühren darf. Auch z.B. direkt auf den Elektrolyten aufgedampfte metallische Schichten wie sie in einigen Konstruktionen verwendet werden, sollten nicht gleichzeitig in Kontakt mit Innen- und Außenseite des Sensors sein.

Leck 1 dagegen tritt aufgrund der erwünschten Eigenschaft des Festelektrolyten als Sauerstoffionenleiter auf. Bei üblichen Betriebsbedingungen ist der Partialdruck im Sensorinneren (in der Größenordnung von 10⁻¹⁷ bar bei 700 °C) wesentlich kleiner als der Umgebungsdruck. Aufgrund dieses Druckgradienten kommt es auch ohne elektrischer Verbindung zwischen Innen- und Außenelektrode zu einer nicht völlig vernachlässigbaren Diffusion von Sauerstoffanionen O²⁻ durch den Elektrolyten von außen in den Sensor hinein, verbunden mit einer Wanderung von Löchern h⁺ in die gleiche, und/oder einer Wanderung von Elektronen e⁻ in die Gegenrichtung. Die Größe dieses Sauerstoffflusses kann im Falle von yttriumdotiertem Zirkonoxid aus Betrachtung der Diffusion der Löcher bestimmt werden, und ist umso höher je größer der Druckgradient und umso geringer je dicker der Elektrolyt. Die Berechnung aus [9] ist in Abbildung 23 für verschiedene Temperaturen und einen Umgebungsdruck von 0,21 bar dargestellt.



Abbildung 23: Elektronische Leckstromdichten im Elektrolyten 8YSZ als eine Funktion der Elektrolytdicke und Temperatur [9].

Die Leckstromdichte i_{eh} setzt sich zusammen aus der Summe der Stromdichten von Löchern und Elektronen in die eine Richtung, und entspricht der Stromdichte von Sauerstoffionen in die andere Richtung. In [9] wird dann für eine gegebene spezifische Stoffmenge, bezogen auf die Sensorquerschnittsfläche des metallischen Nickels, $N_{Ni,IRE}$ in mmol/cm², und eine konstrante Stromdichte i_{eh} in mA/cm², die Zeit T bis zu dessen Verbrauch mit

$$\tau = \frac{N_{Ni,IRE}}{i_{eh}}$$

angegeben, wobei es sich bei der Division durch i_{eh} aber vermutlich um einen Druckfehler handelt, wie aus der fehlenden Einheitenkonsistenz erkannt werden kann. Mit dem dort definierten

$$R_{Ni} = \frac{i_{eh}}{2F}$$

(1/2 O2 pro Ni benötigt) lautet die korrekte Zeit vermutlich

$$\tau = \frac{N_{Ni,IRE}}{R_{Ni}}.$$
(3.3)

Da diese Leckströme nicht zu verhindern sind, muss die Elektrolytdicke in Abhängigkeit von Betriebstemperatur, eingebrachter Stoffmenge der Referenz und zu erwartendem Umgebungsdruck gewählt werden, um eine Funktion über einen bestimmten Zeitraum zu gewährleisten. Andererseits könnte auch eine interne Referenz, welche einen geringeren internen Partialdruck, somit einen geringeren Druckgradienten und damit geringere Leckströme bewirkt, gewählt werden, wie in Abschnitt 2.7.4 beschrieben.

Schließlich ist zu prüfen, ob die Funktion eines Sensors, dessen Referenzmaterial im Betrieb oxidiert wurde und die Sensorspannung daher eingebrochen ist, durch neuerliches Aufladen wiederhergestellt werden kann. Dies wurde von Hu et al. in [10] untersucht. Verglichen wurden zwei Sensoren, von denen einer vor Versuchsbeginn zu ²/₃ (67 % NiO reduziert), und einer nur schwach geladen (11 % NiO reduziert) war. Bei letzterem zeigte sich nach etwa 15 h ein Einbruch der Sensorspannung, welche jedoch nach neuerlichem Laden für 180 min wieder hergestellt werden konnte, dargestellt in Abbildung 24. Auch bei nicht vollständiger Dichtheit des Sensors sollte also durch die Reversibilität des Oxidationsprozesses bei geeignetem Ladevorgang ein Betrieb von IROS über lange Zeiträume prinzipiell möglich sein.





3.6.2 Langzeittest

An dem hier gefertigten Sensor M wurde ein Langzeittest über 200 h durchgeführt, dessen Strom- und Spannungsverlauf in Abbildung 25 dargestellt ist. Analog zu den in [9] beschriebenen Versuchen wurde die Versuchstemperatur auf 616 °C eingestellt.

Zunächst wurde der Sensor bei einer konstanten Spannung von 1,4 V (ohne Vorwiderstand) für etwa 1 h geladen, danach die Sensorspannung des unbelasteten Sensors in Messintervallen von 10 min erfasst. Bei t = 138 h wurde abermals identisch mit 1,4 V geladen mit anschließender Erfassung der unbelasteten Spannung. Bei t = 162 h wurden die Sensorelektroden für 5 min kurzgeschlossen, und danach die Regeneration der Sensorspannung beobachtet.

Das verwendete Messgerät zur Strom- und Spannungserfassung vom Typ Agilent 34970A wurde dabei auf hohen Eingangswiderstand von 10 GΩ konfiguriert. Die Anschlüsse zur Strommessung wurden während den Langzeit-Spannungserfassungen abgeklemmt. So sollte sichergestellt sein, dass die Belastung des Sensors durch die Messung minimal war.

Bei der ersten Ladung betrug der Stromfluss etwa 78 μ A. Danach fiel die Spannung relativ schnell von 1,4 auf unter 0,79 V ab (die theoretische thermodynamische Zellspannung bei 616 °C und 21 kPa beträgt 0,793 V). Im Bereich von *t* = 8 bis 50 h fiel

die Spannung weiter mit einer Rate von etwa 2 mV/d. Danach verlangsamte sich der Spannungsabfall merklich, und betrug von t = 50 bis 138 h nur etwa 0,3 mV/d.

Die zweite Ladung bei t = 138 h erfolgte identisch zur ersten mit 1,4 V, der sich einstellende Ladestrom von ca. 57 µA war damit jedoch um rund 25 % geringer. Nach Entfernen der äußeren Spannung fiel die Sensorspannung wieder sehr ähnlich wie beim ersten Mal.

Beim Kurzschließen der Sensorelektroden bei t = 162 h betrug der Stromfluss zunächst -200 µA, ging aber im Laufe der 5 min zurück (nicht dargestellt). Unbelastet regenerierte sich die Sensorspannung anschließend innerhalb ca. 6 h wieder, fiel danach aber wie vorher weiter mit einer Rate von etwa 1 mV/d ab.

Die Spannungsverläufe lassen darauf schließen, dass es außer dem unvermeidlichen Leck durch Sauerstoffdiffusion durch das YSZ vermutlich auch zu Einbrüchen durch Undichtigkeiten wie Mikrorissen gekommen ist.



Abbildung 25: Strom- und Spannungsverlauf im Dauerversuch an Sensor M bei 616 °C.

3.6.3 Aufgetretene Defekte anderer Sensoren

Bezüglich der Lebensdauer der Sensoren musste weiters festgestellt werden, dass einige Prototypen, welche zunächst korrekte Sensorspannungen lieferten, nach einigen Wochen Lagerung funktionsuntauglich geworden sind. Während dieser Ruhezeit wurden sie nicht in Betrieb genommen und gab es keine nennenswerten Temperaturschwankungen oder mechanische Belastungen.

Das Schadensbild war meist, dass sich die Sensoren schon nicht korrekt Laden ließen (kein Erreichen eines plötzlichen Spannungsanstieges beim Abpumpen von Sauerstoff auch bei hohen Ladeströmen), oder die unbelastete Sensorspannung sehr schnell (innerhalb einiger Stunden) um 100 mV und mehr abfiel. Dies deutet auf physische Undichtigkeiten hin. Solche konnte bei Untersuchungen unter dem Lichtmikroskop allerdings nicht erkannt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Schwierigkeit, den Gasraum mit dem Referenzdruck eines Sensors ausreichend dicht zu fertigen, durch die extrem niedrigen Gleichgewichtspartialdrücke von Ni/NiO zusätzlich erschwert wird. Aufgrund des großen Konzentrationsgradienten diffundiert durch kleinste Lecks schnell Sauerstoff in den Sensor. Außerdem tritt durch den Unterdruck im Sensorinneren möglicherweise eine relevante mechanische Druckbelastung auf.

4 Modellprädiktive Regelung des Versuchsofens

Zur Temperaturregelung des Versuchsofens standen PID-Regler der Marke Eurotherm zur Verfügung. Diese funktionieren grundsätzlich sehr gut, wenn die Temperatur direkt an der Ofeninnenwand geregelt werden soll. Wird die Temperatur jedoch im Inneren des Glaskolbens direkt neben dem Sensor gemessen bzw. vorgegeben, ist die PID-Regelung aufgrund der verzögerten Wärmeleitung und daraus folgenden höheren Zeitkonstanten des Systems nicht mehr optimal.

Um den Einsatz einer modernen modellprädiktiven Regelung sowie dessen Performance zu erproben, wurde auf einem Atmel AVR Mikrocontroller ein solcher Regler implementiert und der Versuchsofen damit betrieben.

4.1 Systemaufbau

In Abbildung 26 ist das gesamte System schematisch dargestellt. Leistungs-, d.h. eingangsgrößenseitig steuert der Mikrocontroller über ein Spannungssignal das Netzgerät, welches dann die Leistung an die Heizwicklungen im Ofen liefert. Messgrößen-, d.h. ausgangsgrößenseitig wird die Temperatur mittels Typ K Thermoelemente gemessen und die Spannungssignale über einen Verstärker an den Mikrocontroller zurückgeliefert.



Abbildung 26: Regelsystem.

4.1.1 Laborofen

Die Heizung des Laborofens besteht aus zwei getrennten Wicklungen von Heizdrähten, welche den Hohlraum für die Probenaufnahme in der Mitte umgeben. Jede Wicklung hat bei kaltem Heizdraht einen Widerstand von etwa 2,5 Ω . Um die Leistung des Netzgerätes besser ausnutzen zu können, wurden die beiden Heizwicklungen parallel geschaltet betrieben. Bei dem sich dann ergebenden Gesamtwiderstand von $R_F = 1,25 \Omega$ könnte theoretisch eine Leistung von 1280 W in den Ofen eingespeist werden. Da die Heizdrähte den dann fließenden Strom von etwa 32 A auf Dauer jedoch nicht verkraften, wurde die Eingangsleistung softwareseitig durch Stellgrößenbeschränkung auf maximal 720 W begrenzt.

4.1.2 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte mit Typ K Thermoelementen. Die Typ K-Thermospannung wurde vereinfacht mit konstant 41 μ V/°C über den gesamten Temperaturbereich angenommen. Die Vergleichsstellentemperatur wurde am Anschlusspunkt an die Elektronik gemessen und eine entsprechende Spannung vor der Verstärkung zur Thermoelementspannung addiert.

Zunächst wurde nur die Temperatur ϑ_P an Stelle der Probe (wie in Abbildung 15, Punkt 2) gemessen. Später wurde zur Verbesserung des Regelverhaltens auch die Wandtemperatur ϑ_F zwischen Glaskolben und Ofenwand mitgemessen. Die zwei verschiedenen Spannungssignale wurden über einen Multiplexer getrennt.

Die Thermospannung wurde mittels nicht invertierender Operationsverstärkerschaltung um das 26,2-fache angehoben. Bei dieser Verstärkung ergibt der vom Analog-Digital-Umsetzer ausgegebene digitale Wert *ADC* bei einer Auflösung von 10 bit und einer Referenzspannung von 1,1 V gerade die Temperatur in °C,

$$ADC = \vartheta \cdot \frac{41 \cdot 10^{-6} \text{ V}}{^{\circ}\text{C}} 26, 2\frac{1024}{1,1 \text{ V}} = 1,00\frac{\vartheta}{^{\circ}\text{C}}.$$
(4.1)

4.1.3 Mikrocontroller

Zur Ausführung des Regelalgorithmus wurde ein 8-bit AVR Atmega328P Mikrocontroller mit folgenden Eckdaten [23] verwendet:

- 16 MHz Taktfrequenz,
- 2 kB SRAM, 32 kB Flash Memory,
- Eingänge: 10 bit ADC,
- Ausgänge: PWM-Signal, f_{PWM} ≈ 980 Hz, 5 V.

Der Programmcode wurde in C geschrieben. Zum Betrieb wurde ein fertiges Arduino UNO Mikrocontrollerboard verwendet.

4.1.4 Tiefpassfilter

Da ein Ausgang vom Mikrocontroller mangels echtem Digital-Analog-Umsetzer nur als PWM-Signal mit Sprunghöhe 5 V vorhanden war, musste dieses über einen Tiefpassfilter in ein Gleichspannungssignal umgewandelt werden. Dieses Steuersignal muss dabei einen Stromfluss von zumindest 5 mA aufbringen können. Zur Umsetzung wurde ein aktiver Tiefpassfilter mit Sallen-Key-Topologie gewählt, s. Abbildung 27.



Abbildung 27: Sallen-Key-Topologie.

Die Vorgaben einer Grenzfrequenz von fc = 10 Hz bei einer hohen Dämpfung von $\zeta \approx 1$ werden z.B. durch die Widerstands- und Kapazitätswerte

 $R1 = 56 \text{ k}\Omega, R2 = 8,2 \text{ k}\Omega,$ $C1 = 1 \mu\text{F}, C2 = 0,47 \mu\text{F}$

erfüllt. Abbildung 28 zeigt das resultierende Bode-Diagramm. Bei der Frequenz $f_{PWM} \approx 1$ kHz liegt die Dämpfung bei etwa -80 dB, die Restwelligkeit im Ausgangssignal sollte dann bei unter 5 mA liegen. Abbildung 29 zeigt die aperiodische Sprungantwort des Tiefpasses mit der erwünschten kritischen Dämpfung.



Abbildung 28: Bode-Diagramm Tiefpassfilter.



Abbildung 29: Sprungantwort Tiefpassfilter.

Eine Messung des tatsächlichen Ausgangs erfolgte durch schrittweise Erhöhung des programmierten Aussteuerwertes und Aufzeichnung der Ausgangsspannung. Abbildung 30 zeigt diese verglichen mit den berechneten Sollwerten (rot). Die Übergänge der gemessenen Werte (schwarz) von einer Stufe zur nächsten sind nur aus Darstellungsgründen verbunden und stellen keinen zeitlichen Übergang dar. Auf den horizontalen Achsen ist der Aussteuergrad *DAC* des PWM-Signals als digitaler 8-bit Wert von 0 bis 255 angegeben. Während bei niedrigen Aussteuergraden die Ausgangsspannung am Filter etwas zu hoch ist, ist sie bei hohen etwas zu niedrig. Insgesamt ist die Genauigkeit zur Ansteuerung des Leistungsnetzgeräts in diesem Fall jedoch ausreichend.



Abbildung 30: gemessene Ausgangsspannung am Tiefpassfilter.

4.1.5 Netzgerät

Das Netzgerät vom Typ HP 6269B kann eine geregelte Leistung von bis zu 2000 W bei max. 40 V und 50 A bereitstellen. Zur Steuerung wurde die Betriebsart "Constant Voltage Output, Voltage Input (Variable Gain)" [24] gewählt, wobei die Verstärkung des Eingangssignals U_S auf 8-fach festgelegt wurde. Wie in Abschn. 4.1.1 beschrieben wurde die Ausgangsleistung im Regler auf maximal 720 W beschränkt.

4.2 Regelalgorithmus

Ein besonderes Merkmal der prädiktiven Regelung ist die Berechnung einer optimalen Stellgrößensequenz unter Berücksichtigung der Stellgrößenbeschränkungen. Allerdings sind dafür im Allgemeinen im Vergleich zu klassischen Regelalgorithmen umfangreichere Matrizenberechnungen notwendig. Diese sind auf einer Plattform wie dem hier verwendeten Mikrocontroller aufgrund des beschränken Hauptspeichers sowie des fehlenden Prozessors für Gleitkommaberechnungen schwieriger umzusetzen. Für die Berechnungen hier wurde der Hildreth-Algorithmus, wie er z.B. in [25], Kapitel 2.4.4 detailliert beschrieben ist, verwendet. Dieses Verfahren kommt gänzlich ohne Matrizeninversionen aus und führt zu einer ausreichend schnellen Berechnung der Eingangsgrößensequenz.

Ein Nachteil des Hildreth-Algorithmus ist allerdings, dass dieser nur konvergiert wenn die Anzahl der Ungleichungsbeschränkungen kleiner oder maximal gleich der Entscheidungsvariablen ist. Bei einem Steuerhorizont von N_c Schritten und Beschränkung der Eingangsgröße nach oben und unten gibt es $2N_c$ Stellgrößenbeschränkungen. Diese Voraussetzung ist bei voller Ausnutzung also nicht erfüllt. Da im Vorhinein nicht klar war, ob das Verfahren dann gegen eine akzeptable Lösung konvergiert, wurde die Anzahl der Stellgrößenbeschränkungen separat im Wert N_{cstrs} festgelegt. Bei der Berechnung wurden dann nur die ersten $N_{cstrs}/2$ Schritte beschränkt. Hier wurde bei der praktischen Realisierung immer $N_{cstrs} = N_c$ gewählt, d.h. die erste Hälfte der zukünftigen Eingangswerte wurde unter Berücksichtigung der Beschränkungen berechnet.

4.2.1 Organisation der numerischen Werte

Um Speicher und Rechenzeit zu sparen, wurde das Programm an den Hildreth-Algorithmus angepasst und alle für die Berechnungen notwendigen Matrizen bzw. Matrizenteile, welche konstant blieben, vorausberechnet. Die meisten dieser Matrizen sind in irgendeiner Form symmetrisch bzw. regelmäßig aufgebaut. Gespeichert wurden nur die unbedingt notwendigen Teile, der Rest wurde während der Programmausführung rekonstruiert. Die gespeicherten Teile der Matrizen samt Größe der allozierten Arrays sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 aufgelistet.

Die vorab berechneten Werte ergeben sich dabei wie folgt:

- 1. Aus den Systemmatrizen *A*, *B*, *C* und Regelparametern *Np*, *Nc* Berechnung der Matrizen *F* und ϕ (Prädiktion des Ausgangs: $Y = F(x) + \phi \Delta U$).
- 2. Nach Wahl der Gewichtungsmatrix **R** Berechnung der Hesse-Matrix $\mathbf{E} = 2(\mathbf{\Phi}^T \mathbf{\Phi} + \mathbf{R}).$
- 3. Aufstellen der Matrix **M** (Beschreibung der Nebenbedingungen der Optimierung: $M\Delta U \le \gamma$)
- Berechnung der konstanten Matrizen *m2PhiT*, *ME*, *invE*, *EM* und *H* wie in Tabelle 5 angegeben, welche zusammen mit *F* im nichtflüchtigen Programmspeicher abgelegt werden.

Während des Programmablaufs werden zusätzlich die Matrizen **YFx**, *f*, *K*, λ_i , λ_{i-1} , und *x* aus Tabelle 6 benötigt, welche in jedem Abtastschritt neu berechnet werden und in Arrays im normalen Arbeitsspeicher abgelegt sind.

Matrix / Berechnung		Größe Array
F	aus A und C	$[N_p][N-1]$
m2PhiT	$= -2 \boldsymbol{\phi}^{\mathrm{T}}$	$[N_p]$
ME	= M/E	$[N_{cstrs}/2][N_c]$
invE	$= -E^{-1}$	$[N_c]$
EM	$= -E^{-1}M^{\mathrm{T}}$	$[N_{cstrs}/2]$
Н	$= ME^{-1}M^{\mathrm{T}}$	$\left[\frac{N_{cstrs}}{2}\left(\frac{N_{cstrs}}{2}+1\right)/2\right]$

Tabelle 5: konstante im Programmspeicher abgelegte Arrays.

Tabelle 6: variable im Arbeitsspeicher abgelegte Arrays.

Matrix / Berechnung		Größe Array
YFx	$=Y_{ref}-F\cdot x$	$[N_p]$
f	$= m2PhiT \cdot (Y_{ref} - F \cdot x) = m2PhiT \cdot YFx$	$[N_c]$
K	$= \gamma + ME \cdot f$	[N _{cstrs}]
λ_i	iterativ, Hildreth-Algorithmus	[N _{cstrs}]
λ_{i-1}	iterativ, Hildreth-Algorithmus	[N _{cstrs}]
x	Zustandsvektor	[<i>N</i>]

4.2.2 Wahl der Gewichtungsmatrix R

Das zu minimierende Gütefunktional lautet

$$J = (Y_{ref} - Y)^{\mathrm{T}} (Y_{ref} - Y) + \Delta U^{\mathrm{T}} R \Delta U.$$
(4.2)

Die Ausgangsgröße wird also mit der Einheitsmatrix gewichtet. In vorliegendem Fall wäre theoretisch die Wahl $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ optimal, da die Kosten der Regelgröße (also der Eingangsleistung) beim Laborofen keine Rolle spielen. In der Praxis zeigen sich dann aber zwei Probleme: erstens wird, wie bei einem imperfektem Modell zu erwarten, der Regler bei zu aggressivem Reglerverhalten instabil bzw. geht in bei diesem System in eine Dauerschwingung über. Zweitens konvergiert der Hildreth-Algorithmus bei zu kleinem \mathbf{R} nicht mehr gegen einen Wert innerhalb der Stellgrößenbeschränkungen. Dies auch dann nicht, wenn die Anzahl der Beschränkungen kleiner als die Länge der Stellgrößensequenz ist.

Mit etwas höherem *R* dagegen konvergiert der Algorithmus sogar dann, wenn die Forderung "Anzahl Nebenbedingungen kleiner gleich Anzahl Entscheidungsvariablen" nicht erfüllt ist. Auch die benötigte Anzahl an Iterationsschritten geht stark zurück. Hier wurde für beide Reglerauslegungen SISO und MISO nach einigen Versuchen ein Wert von $\mathbf{R} = \mathbf{I} \cdot 10^{-5}$ als brauchbar gefunden.

4.2.3 Ablauf

Im Intervall der Abtastzeit T_s findet der folgende Ablauf statt:

- 1. Messung der aktuellen Temperatur ϑ_{P} .
- 2. Konstruktion des aktuellen Zustandsvektors x aus den Messwerten.
- 3. Iterative Berechnung eines neuen optimalen Eingangs Δu unter Berücksichtigung des zuletzt eingestellten Sollwerts y_{ref} .
 - a. Berechnung f aus aktuellem y_{ref} und x.
 - b. Berechnung K aus aktuellem f und u(k-1).
 - c. Berechnung λ^* aus aktuellem *K* mittels Hildreth-Algorithmus.
 - d. Berechnung von $\Delta u = \Delta U(1) = inv E \cdot F + EM \cdot \lambda^*$. Nur das erste Element wird berechnet.
- 4. Berechnung des neuen Eingangswerts $u = u(k-1) + \Delta u + u_0$.
- 5. Berechnung des benötigten Wertes am PWM-Ausgangs des Mikrocontrollers $DAC = \sqrt{u + u_0}$.
- 6. Nach Prüfung ob der festgelegte Maximalwert tatsächlich eingehalten wird Ausgabe von *DAC* als PWM-Signal an den Tiefpassfilter.

4.2.4 Speicher- und Rechenzeitbedarf

Den wesentliche Teil des Speicherbedarfs entfällt auf die Speicherung der Matrizenwerte nach Tabelle 5 und Tabelle 6, welche als Zahlen vom Datentyp float in Arrays gespeichert wurden. Eine float-Zahl benötigt 4 Bytes Speicherplatz. Mit $N_{cstrs} = N_c$ und den angegebenen Dimensionen ergibt sich ein Speicherbedarf *mem* in byte von

$$mem_{flash} = 4N \cdot N_p + 5/2 N_c^2 + 7N_c$$
, (4.3)

$$mem_{SRAM} = 4N_p + 16N_c + 4N \tag{4.4}$$

(*flash*: nichtflüchtiger Programmspeicher, *SRAM*: flüchtiger Arbeitsspeicher). Zusätzlich müssen noch einige Variablen sowie natürlich der Programmcode selbst gespeichert werden. Insgesamt beträgt der Gesamtspeicherverbrauch etwa 35 % des Flash-Speichers und 25 % des SRAMs. Beinhaltet war hier auch die Einbindung einer Bibliothek zur Ansteuerung des LCD-Displays.

Für die benötigte Rechenzeit war natürlich besonders die Anzahl der Iterationsschritte sowie die Zeit für einen einzelnen Schritt von Bedeutung. Die Iterationen zur Berechnung von λ^* wurden so lange wiederholt bis sich die quadrierten Differenzen zweier aufeinanderfolgender Iterationsergebnisse $[\lambda_i - \lambda_{i-1}]^T [\lambda_i - \lambda_{i-1}]$ um weniger als 10⁻⁶ unterschieden oder 100 Schritte ausgeführt wurden. Ein Iterationsschritt benötigt bei beiden Modellen etwa 20 ms. Insgesamt ergaben sich Rechenzeiten für einen vollständigen Ablauf von 300 bis 400 ms in Bereichen mit aktiver Stellgrößenbeschränkung.

4.3 Physikalisches Modell und Systemidentifikation

4.3.1 Wahl einer linearen Eingangsgröße

Bei der Modellierung thermischer Systeme treten in den entsprechenden Bilanzgleichungen Wärmeströme bzw. Leistungen mit der physikalischen Einheit Watt auf. Als Eingangsgröße kann hier direkt nur die Spannung aufgegeben werden. Diese hängt aber gemäß

$$P = U^2/R \tag{4.5}$$

nichtlinear mit der Leistung zusammen. Um diese Nichtlinearität zu eliminieren, wurde die Systemidentifikation mit dem Systemeingang Leistung und nicht Spannung durchgeführt. Auf die tatsächlich benötigte Spannung wird nach der Leistungsanforderung rückgerechnet.

Allerdings ist der Widerstand R_F des Heizdrahtes selbst nicht konstant, sondern hängt von seiner Temperatur ab. Da der Stromfluss in den Ofen nicht gemessen wurde, war es auch nicht möglich die Leistung direkt zu ermitteln. Für die Identifikation wurde daher nicht die physikalische Eingangsleistung, sondern eine "digitale Leistung" *DAC*² als Eingang gewählt. Der Wert *DAC* legt als 8 bit Wert den Aussteuergrad des PWM-Signals, welches an den Tiefpassfilter gelegt wird, fest. Für die Abhängigkeit der Heizleistung P_{PS} vom aufgegebenen Aussteuergrad *DAC* gilt mit den in Abbildung 26 eingezeichneten Größen

$$P_{PS} = \frac{U_{PS}^{2}}{R_{F}} = \frac{(8U_{S})^{2}}{R_{F}} = \frac{\left(8\frac{DAC}{255}5\,\mathrm{V}\right)^{2}}{R_{F}} = K \cdot DAC^{2} \,. \tag{4.6}$$

 DAC^2 ist also direkt proportional zur Heizleistung. Der nicht völlig konstante Widerstands R_F geht in die Konstante K mit ein.

4.3.2 Modell

Um das reale System mit dem verteilten Parameter Temperatur einfach beschreiben zu können, wird es in *n* Blöcke konstanter Temperatur geteilt. Man erhält dann ein System *n*-ter Ordnung, welches durch gewöhnliche Differentialgleichungen beschrieben wird. Eine Voridentifikation zeigte, dass in diesem Fall ein Modell zweiter oder dritter Ordnung ausreichend ist.

Gewählt wurde das in Abbildung 31 dargestellte Modell zweiter Ordnung. Dieses kann relativ einfach mit den eingetragenen Wärmekapazitäten und Wärmedurchgangskoeffizienten beschrieben werden. Es zeigte sich allerdings, dass man für diese Größen, bedingt durch das stark vereinfachende Modell, keine physikalisch sinnvollen Werte aus der Systemidentifikation erhält. Trotzdem wird das System angemessen beschrieben, man muss allerdings die erhaltene Systemfunktion mehr oder weniger als Black Box sehen, in welcher sich die Parameter nicht direkt physikalisch interpretieren lassen.



Abbildung 31: Modell zweiter Ordnung. *Q* Wärmeströme, *C* Wärmekapazitäten, *K* Wärmedurchgangskoeffizienten; *P*_{PS} Leistung Netzgerät; Index F Ofenraum, P Probenraum, U Umgebung.

4.3.3 Identifikation

Zur Identifikation wurden mehrere Sprünge aufgegeben. Die Eingangswerte $u = DAC^2$ bilden dabei wie beschrieben die Eingangsleistung in das System ab. Als Ausgänge wurden die zu regelnde Probentemperatur ϑ_P sowie auch die Temperatur an der Ofenwand ϑ_F aufgezeichnet.

Um die Arbeitspunkte festzulegen, wurde vor Aufgabe des ersten Sprungs der Eingang auf dem Wert $u_0 = 114^2 = 12296$ konstant gehalten bis sich ein stationärer Zustand einstellte. Als Arbeitspunktwerte wurden erhalten

$$u_0 = 12296,$$

 $y_{1,0} = \vartheta_{F0} = 568 \,^{\circ}\text{C},$ (4.7)
 $y_{2,0} = \vartheta_{P0} = 560 \,^{\circ}\text{C}.$

Abbildung 32 stellt die Identifikationsdaten um den Arbeitspunkt dar.



Abbildung 32: aufgegebenes Eingangssignal, gemessene Ausgangssignale. Input: $u = DAC^2 - u_0$, Output: $y1 = \vartheta_P - \vartheta_{P0}$, $y2 = \vartheta_F - \vartheta_{F0}$.

Die Übergangszeiten *u* zu *y*₂ betragen

$$t_{95} \approx 4100 \text{ s,}$$

 $t_{99} \approx 6300 \text{ s.}$
(4.8)

4.3.4 Übertragungsfunktion SISO System

Zunächst wurde eine Regelung bei Messung nur der Probentemperatur ϑ_P versucht, ϑ_F wurde nicht erfasst. Um bei einem System zweiter Ordnung mit nur einen gemessenen Temperatur nicht auf einen Beobachter zurückgreifen zu müssen, wurde eine Regelung nach dem Generalized Predictive Control (GPC) Verfahren entworfen. Für die benötigte Übertragungsfunktion wurde ein zeitkontinuierliches System zweiter Ordnung ohne Nullstellen und mit zwei Polen gewählt. Mit den in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Daten (Ausgang nur $y_2 = \vartheta_P$, ϑ_F nicht berücksichtigt) erhält man als Streckenübertragungsfunktion

$$G_{SU}(s) = \frac{5,318 \cdot 10^{-7}}{s^2 + 0.03626s + 1,883 \cdot 10^{-5}}.$$
(4.9)

Die Übereinstimmung mit den Identifikationsdaten beträgt 84 %, s. Abbildung 33.

Mit der gewählten Abtastzeit $T_s = 360 \text{ s}$ erhält man die zeitdiskrete Übertragungsfunktion

$$G_{SU}(z) = \frac{0,004531z^{-1} + 0,0003497z^{-2}}{1 - 0,8272z^{-1} + 2,142 \cdot 10^{-6}z^{-2}}$$
(4.10)

und damit den Zustandsvektor

$$x_m = [y(k) \ y(k-1) \ u(k-1)]^{\mathrm{T}}$$
 (4.11)

Für das um den Integrator erweiterte GPC-Modell mit dem Zustandsvektor

$$\boldsymbol{x} = [\Delta y(k) \quad \Delta y(k-1) \quad \Delta u(k-1) \quad y(k)]^{\mathrm{T}}$$
(4.12)

ergeben sich dann die Systemmatrizen des GPC-Modells

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} 0,8272 & -2,142 \cdot 10^{-6} & 3,4967 \cdot 10^{-4} & 0\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0\\ 0,8272 & -2,142 \cdot 10^{-6} & 3,4967 \cdot 10^{-4} & 1 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{B} = \begin{bmatrix} 0,004531\\ 0\\ 1\\ 0,004531 \end{bmatrix}, \quad (4.13)$$
$$\boldsymbol{C} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

mit der Modellordnung N = 4.

In [26] sind Faustregeln für die Wahl des Prädiktionshorizonts N_p und des Steuerhorizonts N_c angegeben. Mit den Werten (4.8) und T_s = 360 s wurde festgelegt

$$N_p = 22, \quad N_c = 10.$$
 (4.14)

4.3.5 Zustandsraumdarstellung MIMO-System

Später wurde eine Regelung bei Messung und Berücksichtigung beider Temperaturen ϑ_P und ϑ_F entworfen. Hierfür wurde ein State Space-Modell zweiter Ordnung verwendet. Mit der Vorgabe Ausgangsmatrix C_m gleich Einheitsmatrix und damit Zustandsvektor $x_m = [y_1 \ y_2]^T$ erhält man aus der Identifikation die Systemmatrizen

$$A_{m} = \begin{bmatrix} 0,0002205 & -0,000893\\ 0,008928 & -0,00903 \end{bmatrix}, \quad B_{m} = \begin{bmatrix} 1,707 \cdot 10^{-5}\\ 4,89 \cdot 10^{-6} \end{bmatrix},$$

$$C_{m} = \begin{bmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad D_{m} = \begin{bmatrix} 0\\ 0 \end{bmatrix}.$$
 (4.15)

Die Übereinstimmung mit den Identifikationsdaten beträgt 89 % für Ausgang y_2 (Probentemperatur). Der Vergleich mit den Identifikationsdaten ist in Abbildung 33 dargestellt.



Abbildung 33: gemessene und simulierte Modellausgänge, transfer function: SISO-Modell (4.9), state space: MISO-Modell (4.15).

Für die Regelung wurde das MIMO-Modell wieder durch Setzen von $C_m = \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix}$ auf einen Ausgang y_2 reduziert. Durch Erweiterung des Systems um den Integrator erhält man ein System der Ordnung N = 3 mit dem Zustandsvektor

$$\boldsymbol{x} = [\Delta y_1(k) \quad \Delta y_2(k) \quad y_2(k)]^{\mathrm{T}}$$
(4.16)

und den entsprechenden Systemmatrizen A, B, C.

Für die Parameter des Reglers wurden mit den Zeiten (4.8) gewählt

$$T_s = 240 \text{ s}, \quad N_p = 45, \quad N_c = 10.$$
 (4.17)

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Messung nur der Probentemperatur ϑ_P

Für die Regelung mit dem Modell aus Abschnitt 4.3.4 wird nur die Regelgröße ϑ_P gemessen. Abbildung 34 zeigt das Verhalten des geregelten Systems bei Aufgabe von mehreren Sollwertsprüngen ϑ_{ref} . Im Vergleich dargestellt das Ergebnis einer Simulation des Systemausgangs bei Aufgabe des gleichen Eingangs.

Man erkennt, dass die Reglerperformance noch weit weg von einem optimalen Verhalten ist, da es zu langen Einschwingzeiten kommt. Änderungen von *R* brachten keine Verbesserungen, da bei Erhöhung das Erreichen der Sollwerttemperatur viel zu lange dauerte.



Abbildung 34: Testlauf Regelverhalten. Messung nur der Probentemperatur ϑ_P , Stellgrößengewichtung $\mathbf{R} = \mathbf{I} \cdot 10^{-5}$.

4.4.2 Zusätzliche Messung der Ofen-Wandtemperatur θ_F

Um das Regelverhalten zu verbessern, wurde im nächsten Versuch auch die Temperatur ϑ_F an der Ofenwand mit einem zusätzlichen Temperaturfühler gemessen. Der Zustandsvektor des Modells nach Abschnitt 4.3.5 kann so vollständig durch Messungen konstruiert werden.

Abbildung 35 zeigt das sich ergebende Regelverhalten im Vergleich mit einer Simulation bei gleichem Eingang. Gegenüber dem ersten Versuch ist eine deutliche Verbesserung festzustellen. Leichtere Schwingungen treten allerdings nach wie vor auf. Wenn diese verhindert werden können, könnte die Schnelligkeit durch Herabsetzen der Stellgrößengewichtung (hier ebenfalls $\mathbf{R} = \mathbf{I} \cdot 10^{-5}$) noch erhöht werden, da der Regler, wie am Stellgrößenverlauf z.B. beim Sollwertsprung auf 550 °C gut erkennbar, nicht sehr aggressiv reagiert.



Abbildung 35: Testlauf Regelverhalten. Messung der Probentemperatur ϑ_P und Ofenwandtemperatur ϑ_F , Stellgrößengewichtung $\mathbf{R} = \mathbf{I} \cdot 10^{-5}$.

4.5 Schlussfolgerung

Obwohl der Speicherplatz einfacher Mikrocontroller eher beschränkt ist, können vergleichsweise einfache Modelle und Algorithmen durchaus implementiert werden. Hinsichtlich der Rechenleistung beschränkt die benötigte Rechenzeit allerdings die maximalen Abtastfrequenzen auf höchstens wenige Hz.

Für den Betrieb des Versuchsofens ist bei diesem Regelalgorithmus die Möglichkeit die Stellgrößenbeschränkungen vorteilhaft. Diese können durch Änderung einzelner Werte sehr einfach erfolgen, und sogar aktiv während des laufenden Betriebs angepasst werden.

Allerdings sind für eine effektive optimale Regelung die Anforderungen an die Genauigkeit der Prädiktion und damit des Modells hoch. Die zunächst versuchte GPC-Regelung erfüllte diese Ansprüche nicht, die Regelung unter Messung einer Hilfsgröße nur eingeschränkt.

Wie man aus Abbildung 34 und Abbildung 35 erkennen kann, stimmt die Simulation mit den tatsächlichen Ergebnissen ganz gut überein. Das Schwingungsverhalten zeigt allerdings, dass es noch wesentliche Systemdynamiken gibt, welche vom Modell nicht erfasst wurden. Größere mögliche Abweichungen ergeben sich z.B. durch Nichtlinearitäten des tatsächlichen Systems; hier ist wohl hauptsächlich die Energieübertragung durch Wärmestrahlung, welche gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz proportional zur vierten Potenz der absoluten Temperatur ist, bei höheren Ofentemperaturen relevant.

Weiters erkennt man aus Abbildung 35, dass sowohl die Sprünge auf 400 °C ($t \approx 6000$ s) als auch auf 750 °C ($t \approx 12000$ s) ein recht gutes, der Sprung auf 560 °C ($t \approx 8000$ s) eher ein schlechteres Regelverhalten aufweisen. Eine mögliche Verbesserung ergibt sich also dadurch, dass das System mit unterschiedlichen Übertragungsfunktionen in unterschiedlichen Arbeitspunkten modelliert wird, welche zusammen den gesamten Arbeitsbereich abdecken.

Die hier verwendete geringe Modellordnung stellt natürlich insgesamt eine sehr grobe Vereinfachung dar. Die noch freien Ressourcen des verwendeten Mikrocontrollers würden auch die Implementierung eines etwas größeren Modells erlauben, wodurch sich ebenfalls Verbesserungsmöglichkeiten ergeben. Bezüglich der Modellierung sei hier zum Vergleich die Arbeit von A. Zeiler [27] erwähnt, welche ebenfalls die modellprädiktive Regelung eines Glühofens behandelt. Dort wird das System diskretisiert, und nach wesentlich exakterer physikalischer Modellierung ein Modell 39. Ordnung erhalten. Anschließend wird dieses auf ein Modell 14. Ordnung reduziert.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Oehme, Chemische Sensoren, Braunschweig: Vieweg, 1991.
- [2] VDI-Wärmeatlas, Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [3] W. C. Maskell and B. C. H. Steele, "Solid state potentiometric oxygen gas sensors," J. Appl. Electrochem., no. 16, p. 475, 1986.
- [4] A. G. Mortimer and G. P. Reed, "Development of a robust electrochemical oxygen sensor," Sensors and Actuators B, no. 24-25, pp. 328-335, 1995.
- [5] A. K. M. S. Chowdhury, S. A. Akbar, S. Kapileshwar and J. R. Schorr, "A Rugged Oxygen Gas Sensor with Solid Reference for High Temperature Applications," *Journal of The Electrochemical Society*, no. 148, pp. G91-G94, 2001.
- [6] C. E. Dahmani and M. C. Cadeville, "Ni-Pt Phase Diagram: Experiment and Theory," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 11, pp. 1208-1211, 9 September 1985.
- J. V. Spirig, R. Ramasamy, S. A. Akbar, J. L. Routbort, D. Singh and P. K. Dutta, "High temperature zirconia oxygen sensor with sealed metal/metal oxide internal reference," *Sensors and Actuators B,* no. 124, pp. 192-201, 2007.
- [8] Q. Hu, T. Jacobsen, K. V. Hansen and M. Mogensen, "Electrochemical reduction of NiO in a composite electrode," *Solid State Ionics*, no. 234, pp. 1-10, 2013.
- [9] Q. Hu, T. Jacobsen, K. V. Hansen and M. B. Mogensen, "Lifetime of the internal reference oxygen sensor," *Solid State Ionics*, no. 240, pp. 34-40, 2013.
- [10] Q. Hu, T. Jacobsen, K. V. Hansen and M. Mogensen, "Improved Internal Reference Oxygen Sensors with Composite Ceramic Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, no. 159, pp. B811-B817, 2012.
- [11] K. Dunst, G. Jasinski and P. Jasinski, "Potentiometric Oxygen Sensor With Solid State Reference Electrode," *Metrology and Measurement Systems*, vol. XXI, no. 2, pp. 205-216, 2014.
- [12] H. Kaneko, H. Sato and H. Taimatsu, "Preperation and Characterization of a Zirconia Oxygen Sensor with an Internal Reference for Low-Temperature Operation," *Chemistry Letters*, 1999.

- [13] H. Kaneko, T. Okamura, H. Taimatsu, Y. Matsuki and H. Nishida, "Performance of a miniature zirconia oxygen sensor with a Pd-PdO internal reference," *Sensors* and Actuators B, no. 108, pp. 331-334, 2005.
- [14] P. W. Atkins und J. De Paula, Physikalische Chemie, Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [15] D. R. Lide, Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73 ed., CRC Press, Inc., 1992.
- [16] C. E. Mortimer und U. Müller, Chemie: das Basiswissen der Chemie, Stuttgart: Thieme, 2007.
- [17] H. S. C. O'Neill, "Free energies of formation of NiO, CoO, Ni2SiO4, and Co2SiO4," *American Mineralogist*, no. 72, pp. 280-291, 1987.
- [18] R. D. Holmes, A. B. Kersting and R. J. Arculus, "Standard molar Gibbs free energy of formation for Cu2O: high-resolution electrochemical measurements from 900 to 1300 K," *J. Chem. Thermodynamics,* no. 21, pp. 351-361, 1989.
- [19] Massachusetts Institute of Technology, "Ellingham Diagrams," [Online]. Available: http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf. [Zugriff am 21 März 2016].
- [20] J. Nell and H. S. C. O'Neill, "Gibbs free energy of formation and heat capacity of PdO: A new calibration of the Pd-PdO buffer to high temperatures and pressures," *Geochirnica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no. 14, pp. 2487-2493, 1996.
- [21] G. Fafilek, Laborübung Keramik und Elektrochemie: Übung Sauerstoffsensor, 2015.
- [22] J. T. Richardson, R. Scates and M. V. Twigg, "X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen," *Applied Catalysis A: General*, vol. 246, pp. 137-2150, 25 June 2003.
- [23] Atmel, "ATmega48A/PA/88A/PA/168A/PA/328/P Datasheet," [Online]. Available: http://www.atmel.com/images/atmel-8271-8-bit-avr-microcontroller-atmega48a-48pa-88a-88pa-168a-168pa-328-328p_datasheet_complete.pdf. [Accessed 27 Mai 2016].
- [24] Hewlett Packard, *Regulated DC Power Supply Models 6259B, 6260B, 6261B, 6268B, 6269B Operating and Service Manual,* 1976.
- [25] L. Wang, Model predictive control system design and implementation using MATLAB®, London: Springer, 2009.
- [26] R. Dittmar und B. M. Pfeiffer, Modellbasierte prädiktive Regelung : eine Einführung für Ingenieure, München; Wien: Oldenbourg, 2004.

[27] A. Zeiler, Mathematische Modellierung und modellprädiktive Regelung eines Glühofens, Wien: Techn. Univ., Dipl.-Arb., 2015.