

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Schlussbericht gemäß Nr. 4.1 der NKBF2017

---

**Zuwendungsempfänger:**

Fraunhofer IKTS

**Förderkennzeichen:**

03SF0621C

---

**Thema:** Verbundvorhaben – SOC-Degradation 2.0, Teilvorhaben C

---

**Laufzeit des Vorhabens:**

01.03.2021-31.08.2024

---

**Berichtszeitraum:**

01.03.2021-31.08.2024

---

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei Autoren.

Autoren: Dr.-Ing. Mihails Kusnezoff, Dr.-Ing. Erik Reichel, Dr. -Ing. Clemens Steinborn, Stefan Rothe

### Zusammenfassung der Projektdaten

**Antragsteller:** Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien  
Systeme (IKTS) Dresden

Dr.-Ing. Mihails Kusnezoff

**Laufzeit:** 01.03.2021 – 31.08.2024

**Projektleiter:** Dr.-Ing. Mihails Kusnezoff

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien  
und Systeme (IKTS) Dresden

Winterbergstr. 28

D-01277 Dresden

Tel.: +49 0351 25537-707

E-Mail: [mihails.kusnezoff@ikts.fraunhofer.de](mailto:mihails.kusnezoff@ikts.fraunhofer.de)

## II.1 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

### AP 100: Mechanische Eigenschaften von Keramiksubstraten

#### TP110 – Bestimmung der Ausgangsfestigkeit:

- Recherche Messmethoden Festigkeitsmessung von Keramiken, Eignungsprüfung für  $ZrO_2$ -Substrate mit einer Dicke von 90  $\mu m$  bis 240  $\mu m$
- COMSOL-FEM Simulation: Spannungsverteilung in Substratprobe, Bewertung nichtlineare Verformung, Vergleich des effektiv belasteten Probenvolumens für den klassischen Biegeversuch, den Ring on Ring-Test, Punch on Ring Test, Ball on 3 Ball Test und uniaxialen Zugversuch

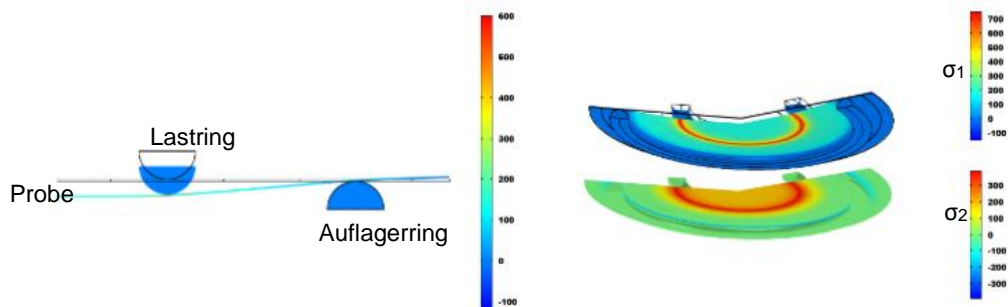


Abbildung 1: Ring on Ring Test, Hauptachsenspannungen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  in 100  $\mu m$  dicker Substratprobe (starke Nichtlinearität ab 5 MPa)

- Auswahl Zugversuch als Methode für Festigkeitsmessungen bei Raumtemperatur aufgrund des einachsigen homogenen Spannungsfeldes und hohem effektiv belasteten Probenvolumen
- Zugversuch mit Aufleimern für Einspannung der Probe: Vergleich Probe mit/ohne Verjüngung, Vergleich der Probenkanten nach dem Laserschneiden für verschiedene Laserparameter



Abbildung 2: Getestete Zugstäbe mit Aufleimern für die Einspannung (links) und Zugversuch (rechts): Verwendung von Klebefolie zur Fixierung der Bruchstücke für die anschließende fraktografische Untersuchung

- Statistische Auswertung der Festigkeitsmessungen an 3YSZ-Substrat:

Tabelle 1: Ergebnisse der Zugversuche an 3YSZ-Substrat mit statistischer Weibull-Auswertung

Trennverfahren	Probenanzahl	$\sigma_0$ [MPa]	$\sigma_{\min}$ [MPa]	$\sigma_{\max}$ [MPa]	Weibullmodul m
Laser Standard	30	602	353	731	8
Laser cw-Modus	19	583	438	658	11
Zugprobe verjüngt*	29	504	310	600	8

\* Standardzugprobe 40x120 mm alternativ 30x80 mm, Probe mit Verjüngung ist 16 mm breit

- In Abb. 3 (links) ist die mittlere Zugfestigkeit für verschiedene ZrO<sub>2</sub>-Substrate gegenübergestellt. Das mit 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisierte ZrO<sub>2</sub> (Hersteller: Kerafol) weist die höchste Zugfestigkeit auf. Für 6 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> wird eine niedrigere Festigkeit erreicht (Hersteller B: Hexis AG, Winterthur Schweiz). Das 10Sc1CeSZ-Substrat (Hersteller C: Nippon Shokubai) mit einer Zugfestigkeit von 115,9 MPa besteht aus vollstabilisiertem ZrO<sub>2</sub> (kubischen Modifikation), sodass kein Verstärkungsmechanismus durch Phasentransformation wirksam ist.
- In Abb. 3 (rechts) sind die anhand der Weibull-Auswertung (30 Zugversuche) errechnete Weibullfestigkeit und Weibull-Modul als Maß für die Festigkeitsstreuung gegenübergestellt.

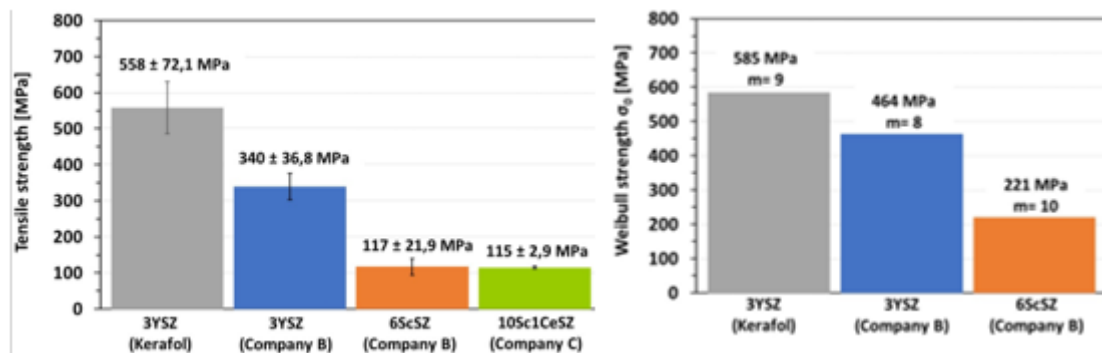


Abbildung 3: Zugfestigkeit verschiedener ZrO<sub>2</sub>-Substrate (links) und statistische Weibull-Auswertung (rechts)

- Fraktografische Untersuchung der Bruchflächen mit Rasterelektronenmikroskopie: Ausgewählte Probenchargen wurden mit Klebefolie zur Fixierung der Bruchstücke geprüft (Abb. 2 rechts), bruchauslösende Defekte können Ausbrüche an den Schnittkanten zugeordnet werden (Abb. 4 links), tieferliegend sind einzelne Poren <10 µm in den Bruchflächen erkennbar (Abb. 4 rechts).

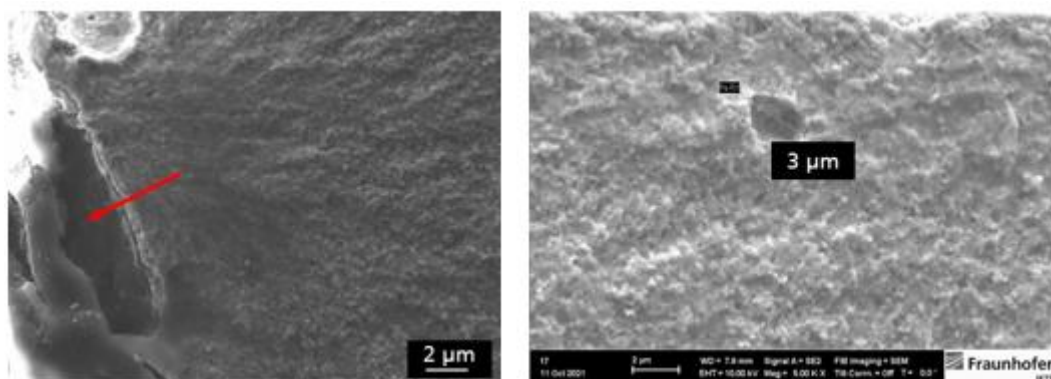


Abbildung 4: Bruchauslösender Defekt an Probenkante (links) und Pore (rechts)

### TP120 – Entwicklung Prüfmethodik für die Messung der Bruchzähigkeit dünner Substrate:

- Die Bruchzähigkeitsmessung von Substraten wurde in Anlehnung an ISO21113 für Substratproben mit spitzem V-Kerb (SEVNB-Methode) untersucht. Für 3YSZ (370 µm Dicke) wurde ein  $K_{IC}$ -Wert von  $10,2 \pm 1$  MPa ermittelt, der über den in der Literatur ( $5 \pm 0,24$  MPam<sup>1/2</sup> [2]) veröffentlichten Werten liegt. Dies steht in Zusammenhang mit einem nicht ausreichend spitzen Kerbgrund (geringere Spannungskonzentration) mit einem Radius von 10 µm bis 15 µm. Für zähe Keramiken wie ZrO<sub>2</sub> ist die Präparation ausreichend spitzer Kerben schwierig.
- Alternativ wurde Laserkerbung getestet. Es konnte mit der Technik kein spitzer Anriss erzeugt werden (Abb. 5 rechts). Der Einfluss der schrägen Schnittkante und des Wärmeeintrags in das Werkstoffgefüge auf die Bruchzähigkeitsmessung ist nicht bekannt.

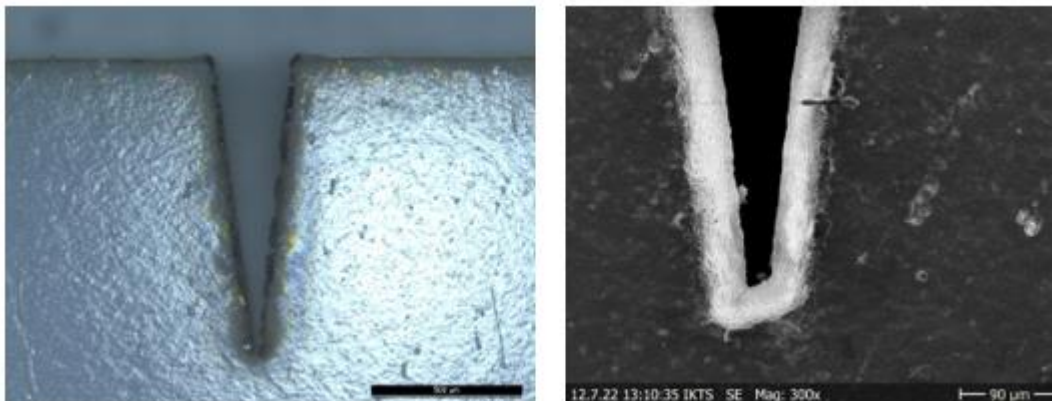


Abbildung 5: V-Kerb in 3YSZ-Substrat nach mechanischer Präparation mit Rasierklinge und Diamantsuspension (links) und Laserkerb in 10Sc1CeSZ-Substrat (rechts)

- Die Kerbpräparation mit Rasierklinge und Diamantsuspension führte vermehrt bei den Substraten geringerer Festigkeit (6ScSZ und 10Ce1SZ) zum Bruch. Für die  $K_{IC}$ -Bestimmung bei hohen Temperaturen (TP140) ist die SEVNB-Methode nicht aussichtsreich.
- Alternativ wurde auf die Methode der Risslängenvermessung von Vickers-Härteeindrücken zurückgegriffen. Nach Ermittlung einer geeigneten Last, bei der Risse initiiert werden, ohne dass die Substrate reißen, ist eine Übertragung der Methode auf höhere Temperaturen mit der Warmhärteprüfanlage des IKTS zu evaluieren.

### TP130 – Zeitstandsverhalten von Substraten

- Bestimmung der Parameter des unterkritischen Risswachstums von 3YSZ-Substrat über Biegeversuche mit unterschiedlichen Lastraten 0,001 N/s; 0,01 N/s; 0,1 N/s; 1 N/s
- Aufbau eines Berechnungstools zur Korrektur der Bruchspannung für modifizierte 3-Punkt und 4-Punktbiegeproben. Aufgrund der starken Durchbiegung, bis zur 10-fachen Substratdicke, ist eine Auswertung über linear-elastische Ansätze nicht möglich. Durch eine Modellerweiterung (Berücksichtigung geom. Effekte der Probekörper-Deformation in den Momentbilanzen) konnte je ein Excel-basiertes Auswertetool für beide Test-Varianten erstellt werden, welches die Effekte der starken Deformation (bis 1000 % der Substratdicke) weitestgehend zu korrigieren vermag. Im Vergleich mit einer detaillierten FE-Simulation der gemessenen 3- und 4-Pkt.-Biegeproben konnten die Abweichungen der damit erhaltenen Werte für die aus der Auswertung erhaltenen volumennormierte ( $V_0=1$  mm<sup>3</sup>) Festigkeiten auch für extreme Durchbiegungen <5 % gehalten werden. Zusätzlich beinhaltet das Tool eine Ableitung der SCG-Parameter (n und B) unter Berücksichtigung der statistischen Effekte (über eine Max.-Likelihood-Auswertung der Datenreihen für alle Lastraten) auf Basis einer eigenentwickelten, neuen Auswerte-Methodik. Damit erhöht sich die Aussagekraft gegenüber der einfachen Analyse nach DIN 843-3 (welche die statistischen Schwankungen der Festigkeit der individuellen Probekörper nicht berücksichtigt) beträchtlich.

- Auftragung im SPT-Diagramm zeigt für kleine Lastraten unzureichende Übereinstimmung. Ursache dafür ist vermutlich die für eine statistische Auswertung unzureichende Probenanzahl (<20) in den Datenreihen sowie ebenfalls möglicherweise noch bestehende systematische Fehler im Testaufbau, die den Umgang mit den dünnen Substraten bzw. den hohen Deformationsleveln beeinträchtigen.

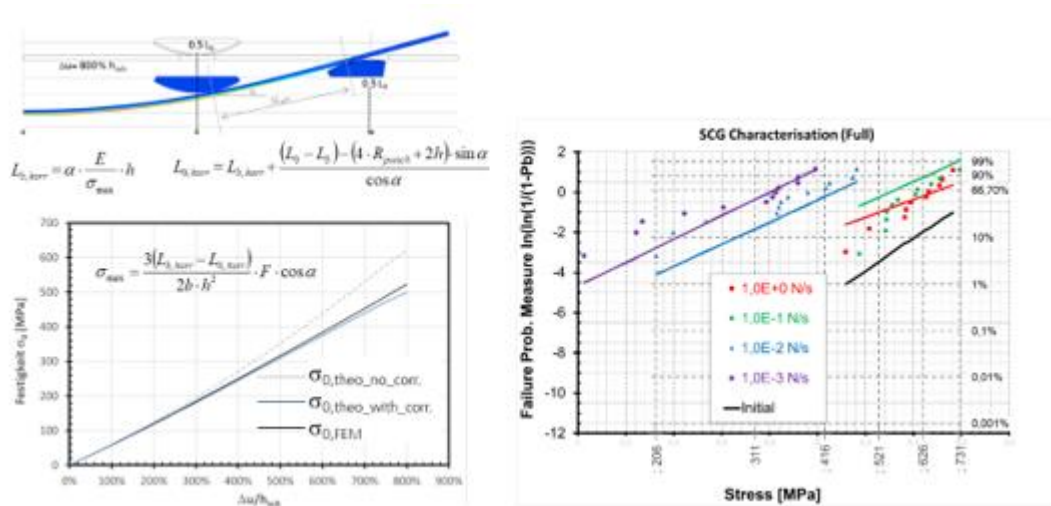


Abbildung 6: Schema der Modellerweiterung (links: oben FEM, unten Vgl. FE + analytisches Modell) und Auswerte-Bsp. (rechts, SPT Diagramm) des Auswerte-Tools von 4Pkt-Messungen von 3YSZ-Proben bei Raumtemperatur

TP140 – Messung der Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen und nach Auslagerung:

- Festigkeitsmessungen von 3YSZ-, 6ScSZ- und 10Sc1Ce-Substrat über B3B-Test bei 20 °C (Abb. 7 links) und bei einer max. SOC-Betriebstemperatur von 850 °C (Abb. 6 rechts). Das deutlich geringere belastete Probenvolumen im B3B-Test bedingt das höhere Festigkeits-niveau im Vergleich zu den Ergebnissen aus Zugversuchen (Tabelle 1).

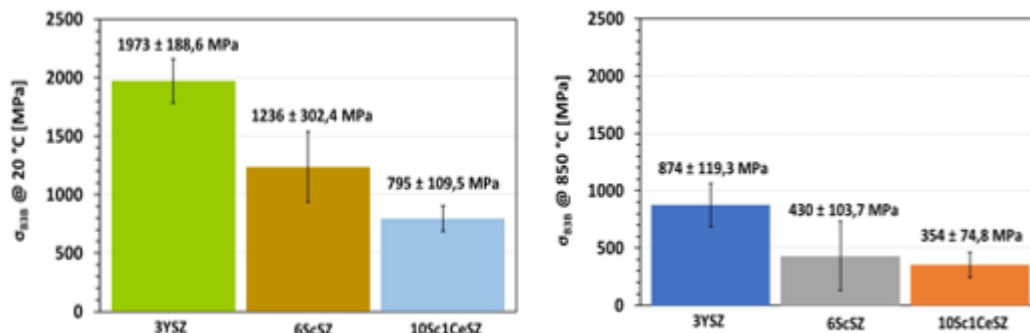


Abbildung 7: B3B-Festigkeit von 3YSZ-, 6ScSZ- und 10Sc1CeSZ-Substrat bei 20 °C (links) und bei 850 °C (rechts)

- Nach aktuellem Kenntnisstand kann die Festigkeitsabnahme mit steigender Temperatur über die Abnahme der Bruchzähigkeit erklärt werden, da die Verteilung der Festigkeitswerte bzw. die Defektgrößen sich nicht verändern.
- Die Entwicklung der Bruchzähigkeit über der Temperatur wurde über die Risslänge von Vickers-Härteeindrücken (Abb. 8 a und b), die bei 20 °C, 400 °C, 600 °C und 850 °C in der Warmhärteprüfanlage gesetzt wurden, ausgewertet. Die  $K_{IC}$ -Werte in Abb. 8 c und d wurden über die Anstis-Formel [1] und E-Moduln aus Fleischhauer et al. [2] für die jeweilige Temperatur berechnet.

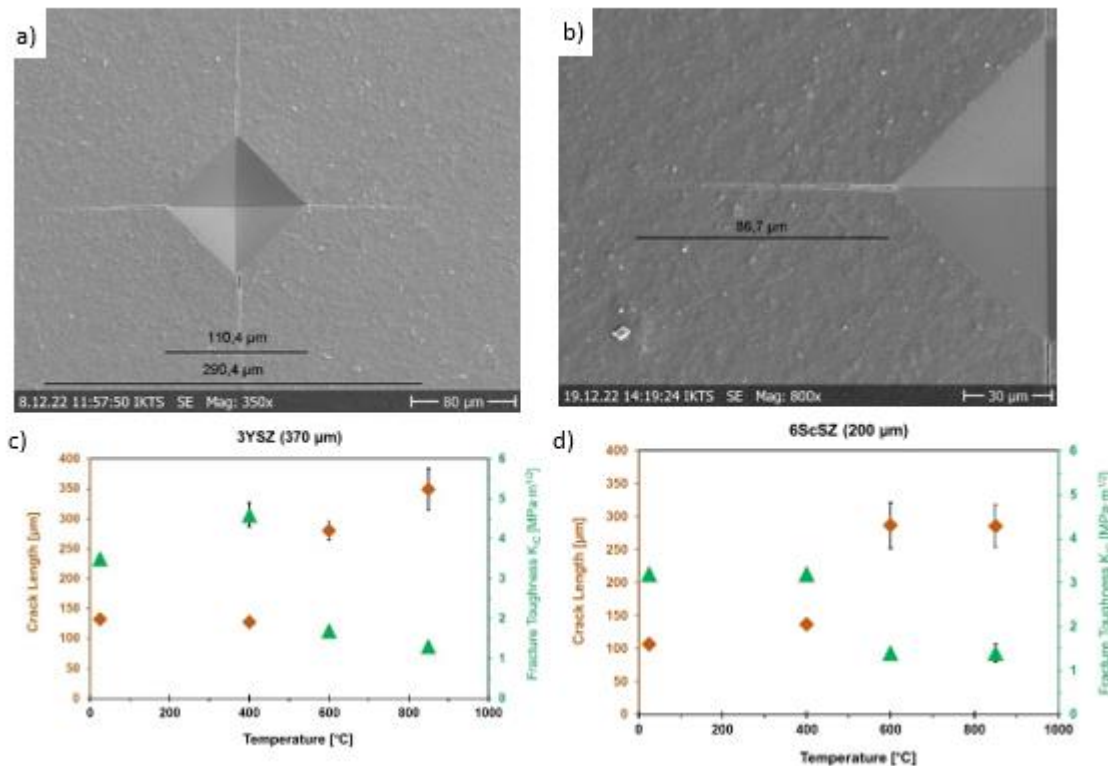
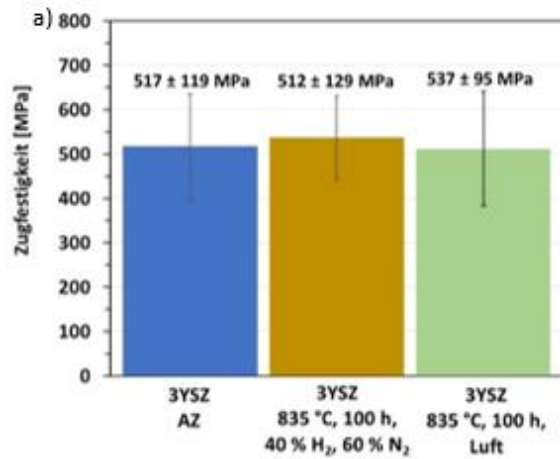
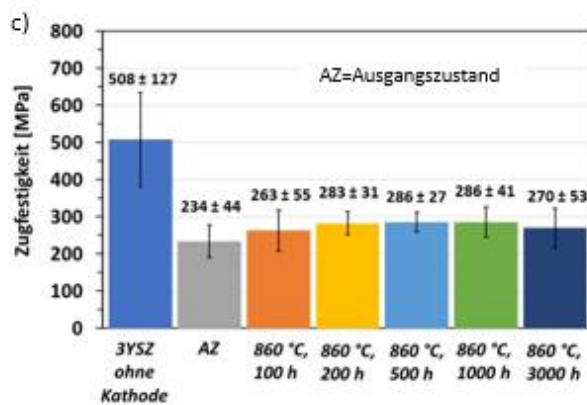


Abbildung 8: Risslänge und KIC-Werte von 3YSZ- (links) und 6ScSZ-Substrat (rechts) im Temperaturbereich 20 °C bis 850 °C

- Bis 400 °C ist die Bruchzähigkeit weitestgehend konstant (Abb. 8c und d). Der Abfall der Bruchzähigkeit über 400 °C ist für 6ScSZ stärker ausgeprägt als für 3YSZ. Der Abfall (Anstieg der Risslänge) mit steigender Temperatur steht in Verbindung mit einer abnehmenden Triebkraft für die Phasenumwandlung tetragonal-monoklin des ZrO<sub>2</sub> [2].
- Auslagerung von unbeschichtetem 3YSZ-Substrat (90 µm) 100 h bei 835 °C an Luft und im Vergleich in dualer Atmosphäre bestehend aus 40 % H<sub>2</sub> und 60 % N<sub>2</sub>: Die Messung der Restfestigkeit über B3B-Tests und Zugversuche zeigt beide Gaszusammensetzungen keinen signifikanten Festigkeitsabfall (Abb.: 9a).
- Im nächsten Schritt Auslagerung von 3YSZ-Substrat (90 µm) beidseitig vom Industriepartner Sunfire bedruckt mit Kathodenmaterial (Abb.: 9b). Die gemessenen Zugfestigkeiten zeigen einen Abfall der Substratfestigkeit um 54 % (Abb.: 9c) durch das Einbrennen der Kathoden bei 950 °C. Da zwischen Substratoberfläche und Kathodenmaterial eine Barrierschicht aufgebracht wurde, ist eine Schädigung durch Diffusion von Elementen der Kathode in die ZrO<sub>2</sub>-Keramik unwahrscheinlich. Mit EDX-Messung konnten keine Elemente aus dem Kathodenmaterial in der ZrO<sub>2</sub>-Keramik nachgewiesen werden. Nach aktuellem Kenntnisstand ist davon auszugehen, dass durch die Verdichtung der Kathode beim Einbrennen Zugspannungen auf die Substratoberfläche wirken. In Konsequenz können im Belastungsfall weniger Spannungen ertragen werden. Die anschließende Auslagerung (Abb.: 9b) bei 860 °C an Luft zeigt für 100 h bis 3000 h keinen weiteren Abfall der Zugfestigkeit (Abb.: 9c).



b)



d)



Abbildung 9: a) Zugfestigkeit nach Auslagerung 3YSZ-Substrat nach 100 h bei 835 °C in dualer Atmosphäre und Luft, b) Auslagerung 3YSZ-Substrat beidseitig mit Kathode bedruckt 100 h bis 3000 h bei 860 °C in Luft, c) Zugfestigkeit vor und nach Auslagerung, d) Substrat

## AP 500: Langzeitstabilität von eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Im Rahmen des TP500 sollten Synthesewege zur Herstellung von langzeitstabilen eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren untersucht werden. Dies umfasste die Trägerung und Promotierung der Katalysatoren. Zudem sollte das Degradationsverhalten der eisenbasierten Katalysatoren untersucht werden. Die Ergebnisse des Teilprojekts werden im Folgenden zusammengefasst. Dabei werden zunächst die Ergebnisse zur Entwicklung technisch relevanter Katalysatoren vorgestellt werden, bevor das Degradationsverhalten der Fischer-Tropsch-Katalysatoren untersucht wird.

### Katalysatorentwicklung

Eines der Ziele im Projekt war die Entwicklung technisch relevanter Eisenkatalysatoren. In der Literatur vorliegende Arbeiten zu eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren beschränken sich überwiegend auf Pulver. Diese sind aufgrund der im Festbett auftretenden Druckverluste nicht in großtechnischen Reaktoren für die Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese einsetzbar [1–3]. Für eine industrielle Anwendung ist deshalb meist eine Formgebung notwendig, die wiederum eine Trägerung bzw. das Einbringen eines keramischen Strukturpromotors bedingt. Zudem werden, um die Eigenschaften des Katalysators zu verbessern, meist elektrochemische Promotoren in das Katalysatorsystem eingebracht. Das systematische Vorgehen im Arbeitsschwerpunkt der Katalysatorentwicklung ist ausführlich in [4,5] dargestellt. Die relevanten Ergebnisse mit Projektbezug sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Bei der systematischen Entwicklung des Katalysators wurden zunächst über eine Fällungssynthese [5,6] erzeugte pulverförmige Eisenoxid-Katalysatorvorläufer mit verschiedenen Elementen promotiert. Ziel war dabei die Steigerung der Selektivität zu höheren Alkoholen ( $C \geq 5$ ), da diese wertvolle chemische Produkte darstellen [7–9]. Für eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren ist die Promotierung mit K und Cu Stand der Technik [10–12]. Zudem wurde in eigenen Vorarbeiten Mo als vielversprechendes Promotorelement identifiziert [11,13]. Daneben zeigten Untersuchungen, dass auch Li ein vielversprechender Promotor für die Synthese höherer Alkohole ist [6]. Es ist bekannt, dass sich die Eigenschaften verschiedener Promotoren häufig kombinieren lassen. In eigenen Untersuchungen [11,13] wurde so die Promotierung mit K, Cu und Mo als vorteilhaft identifiziert. Die an pulverförmigen Fällungskatalysatoren erhaltenen Ergebnisse konnten für diese Promotoren jedoch nicht auf geträgerte Katalysatoren übertragen werden (s. Abb. 10). Dies ist wahrscheinlich auf Wechselwirkungen mit dem bevorzugten Trägermaterial  $Al_2O_3$  zurückzuführen. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei Promotierung mit Li auch bei den geträgerten Katalysatoren eine deutliche Steigerung bezüglich der Selektivität zu höheren Alkoholen. Die Performance konnte durch die zusätzliche Promotierung mit Cu noch weiter verbessert werden.

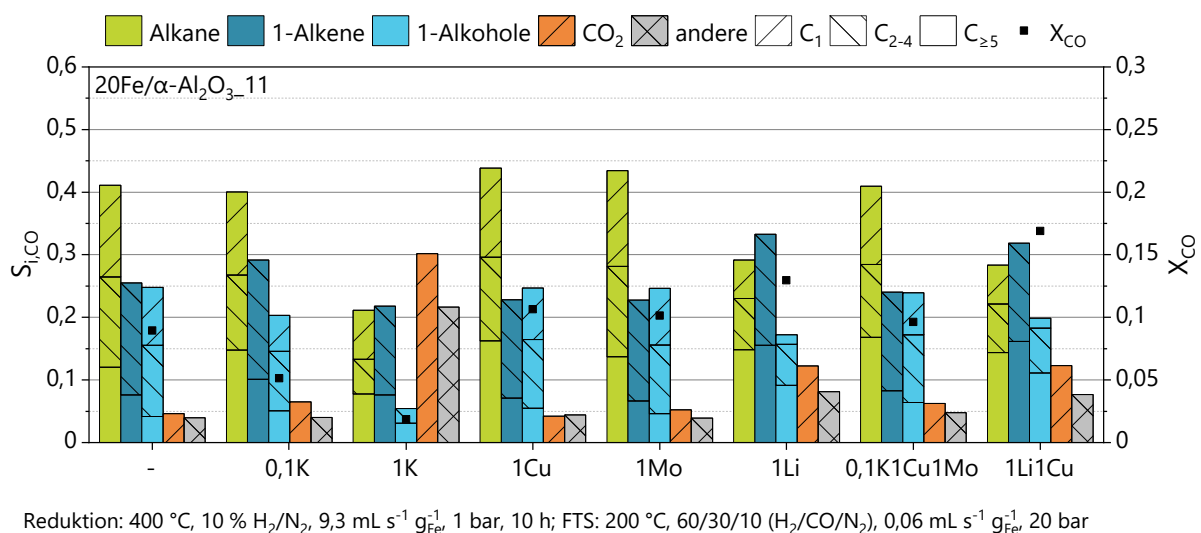


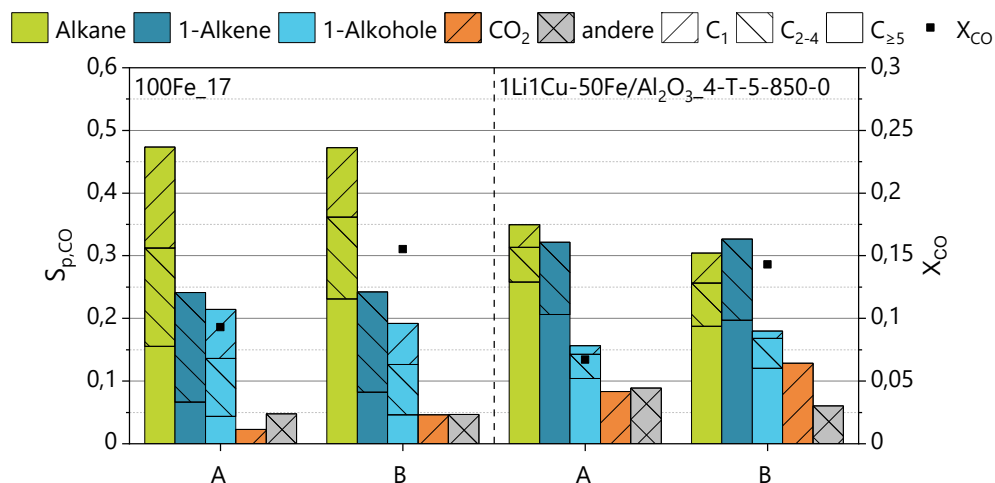
Abbildung 10: Umsatz und Selektivität von pulverförmigen Trägerkatalysatoren mit einer Eisenbeladung von 20 % in Abhängigkeit der Promotierung mit verschiedenen Elementen

Die Ergebnisse zu geträgerten Pulverkatalysatoren bildeten einen vielversprechenden Ausgangspunkt für die Herstellung von Formkatalysatoren. Diese erfolgte über ein thermoplastisches Extrusionsverfahren. Dabei wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und promotiertes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Pulverform mit Binder versetzt und in Trilobform extrudiert [6]. Die erzeugten Katalysatorpellets sind in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: Über Extrusion erzeugte Eisen-Formkatalysatoren

Die erhaltenen Triloben wurden für weiterführende Untersuchungen bezüglich der Eignung für die Erzeugung höherer Alkohole in industriell relevantem Kontext genutzt. Hierfür erfolgte zunächst eine Optimierung der Reduktionsbedingungen des Katalysators. Da nach dessen Präparation das enthaltene Eisen in oxidierter Form vorliegt, wird der Katalysator vor dem Betrieb unter Fischer-Tropsch-Synthesebedingungen zunächst reduziert. Ausgehend vom so erhaltenen Eisen bilden sich anschließend unter Fischer-Tropsch-Bedingungen die aktiven Eisencarbide aus [14]. Die Reduktionsbedingungen können dabei insbesondere die Aktivität des Katalysators beeinflussen [15,16]. In den bisherigen eigenen Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese wurden dabei meist Bedingungen mit niedrigem  $\text{H}_2$ -Partialdruck gewählt (A in Abbildung 12). Im Zuge der geplanten Untersuchungen wurde jedoch eine Variation der Reduktionsbedingungen durchgeführt, die für die in Abbildung 12 unter B dargestellten Bedingungen zu einer deutlich gesteigerten Aktivität sowie einer leicht verbesserten Selektivität zu höheren Alkoholen führte. Dieser Effekt zeigte sich sowohl für einen reinen Eisenpulverkatalysator als auch für die promotierte Trilobe.



Reduktion: A – 400 °C, 10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , 9,3  $\text{mL s}^{-1} \text{g}_{\text{Fe}}^{-1}$ , 1 bar, 10 h; B – 300 °C, 100 %  $\text{H}_2$ , 0,9  $\text{mL s}^{-1} \text{g}_{\text{Fe}}^{-1}$ , 10 bar, 10 h;  
FTS: 200 °C, 60/30/10 ( $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ ), 0,06  $\text{mL s}^{-1} \text{g}_{\text{Fe}}^{-1}$ , 20 bar

Abbildung 12: Einfluss der Reduktionsbedingungen (A, B) auf Umsatz und Selektivität eines unpromotierten Pulverkatalysators (links) sowie des entwickelten Formkatalysators (rechts)

Neben der Optimierung der Reduktionsbedingungen wurde für den als vorteilhaft identifizierten Formkatalysator zudem eine Optimierung der Betriebsbedingungen durchgeführt. Dabei wurden nach einem Design-of-Experiments-Ansatz Temperatur, Druck, Katalysatorbelastung sowie CO<sub>2</sub>-Anteil im Synthesegas variiert. Bei den Betrachtungen wurde zudem die Katalysatorstandzeit (TOS, time on stream) mit einbezogen, um Degradationseffekte zu berücksichtigen. Auf Basis der experimentellen Untersuchungen wurde anschließend ein heuristisches Modell parametrisiert, welches die Identifikation vorteilhafter Betriebsbedingungen im definierten Parameterraum ermöglichte. Dabei zeigte sich, dass für die Synthese höherer Alkohole der Einsatz von Synthesegas ohne CO<sub>2</sub> die höchsten gravimetrischen Zeitausbeuten (GZA) ermöglicht (Bedingungen A in Tabelle 2). Da technische Synthesegase jedoch meist relevante Anteile an CO<sub>2</sub> beinhalten [17–19], wurden zudem noch Betriebsbedingungen mit CO<sub>2</sub> im Synthesegas definiert, um dessen Einfluss genauer betrachten zu können. Eine ausführlichere Darstellung der experimentellen Untersuchungen sowie des Modellansatzes sind in [4,5] zu finden.

Tabelle 2: Über Anwendung des heuristischen Modells identifizierte Betriebsbedingungen mit maximaler gravimetrischer Zeitausbeute ohne CO<sub>2</sub> (A) sowie mit CO<sub>2</sub> (B) im Synthesegas

	Einstellung der Betriebsbedingungen					Werte der Zielgrößen						
	$\vartheta$ / °C	p / bar	$\Psi$ / mL g <sub>Fe</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$\Gamma$	$\Lambda$	TO S / h	X <sub>CO</sub>	S <sub>C<sub>25</sub>an</sub>	S <sub>C<sub>25</sub>en</sub>	S <sub>C<sub>25</sub>OH</sub>	Y <sub>C<sub>25</sub>OH</sub>	GZA / mg <sub>C<sub>25</sub>OH</sub> g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
A	200	40	0,06	0	2,5	100	0,15	0,21	0,15	0,13	0,020	9,6
B	200	40	0,06	0,3	2,5	100	0,21	0,18	0,1	0,1	0,021	6,3

Der entwickelte Formkatalysator wurde bei den aus dem Modell abgeleiteten Bedingungen getestet. Es zeigte sich dabei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den vorhergesagten Werten (s. Abbildung 13 13).

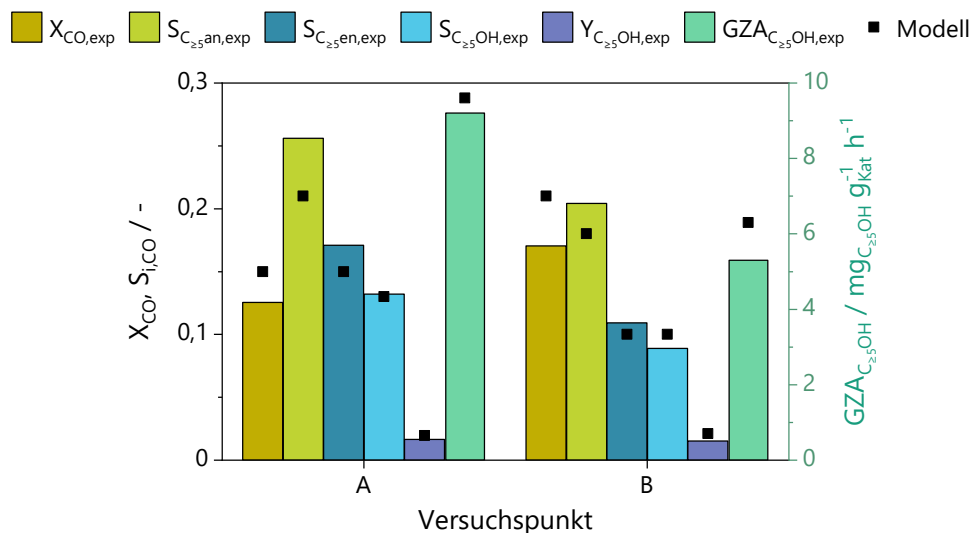


Abbildung 13: Vergleich der experimentellen Performance des Formkatalysators mit dem entwickelten Modell

In der Literatur sind bisher nur pulverförmige Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese zu höheren Alkoholen eingesetzt worden [20–23]. Die Referenz für eisenbasierte Formkatalysatoren stellt der Ruhrchemie-Katalysator dar [12]. Ein Vergleich des eigens für die Synthese höherer Alkohole optimierten Katalysators mit dem Referenzkatalysator zeigt bei den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen eine verbesserte Ausbeute zu höheren Alkoholen. Gleichzeitig ist die Selektivität zu CO<sub>2</sub> deutlich herabgesetzt. Da CO<sub>2</sub> ein unerwünschtes Nebenprodukt darstellt, ist die Minimierung dessen Bildung von Relevanz für die technische Umsetzung im Kontext von Power-to-X-Konzepten. Zudem weist der entwickelte Katalysator eine höhere Selektivität zu Alkenen auf, die in der Fischer-Tropsch-Synthese nachgelagerten Schritten ebenfalls in Alkohole umgewandelt werden könnten [24–26].

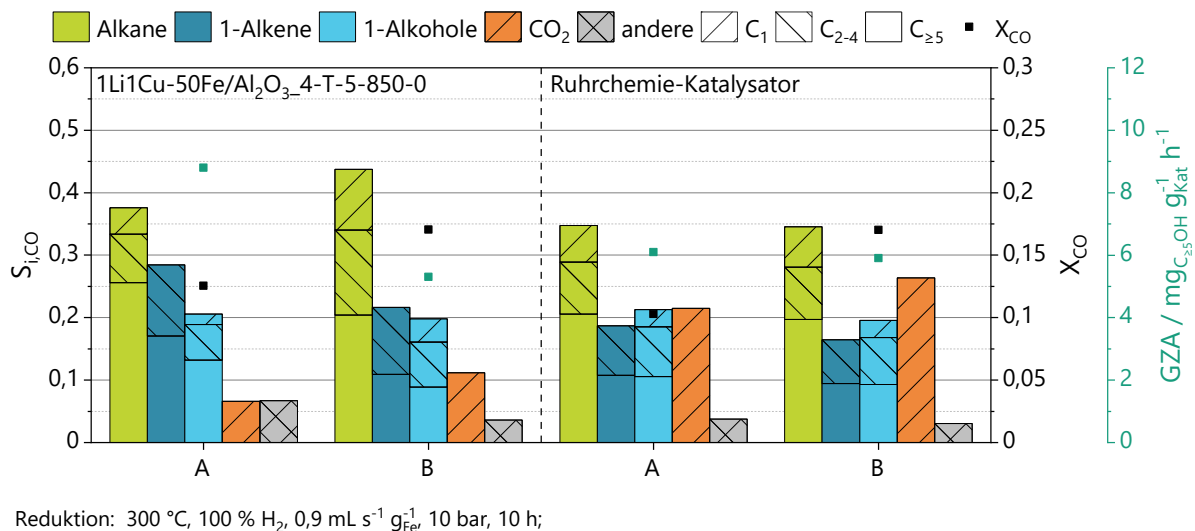


Abbildung 14: Vergleich des entwickelten Formkatalysators mit einem Referenzkatalysator bei den in Tabelle 2 gegebenen Bedingungen

Der entwickelte Katalysator stellt damit einen guten Ausgangspunkt für die technische Umsetzung der Synthese höherer Alkohole dar. Auf Basis dessen wurden zudem Untersuchungen zur Integration des Katalysators in eine Systemumgebung durchgeführt. Diese sind ausführlich in [4,5] beschrieben.

#### Katalysatordegradation

Hauptgegenstand der Entwicklungsarbeiten im Projekt war die systematische Untersuchung des Degradationsverhalten eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Da sich für solch komplexe Katalysatorsysteme wie das oben dargestellte sehr viele überlagerte Effekte ergeben können, wurden die Untersuchungen zunächst an unpromotierten Eisen-Pulverkatalysatoren durchgeführt. Da, wie bereits oben erwähnt, verschiedene Eisencarbide für die Fischer-Tropsch-Synthese aktiv sind, ist es für eine systematische Untersuchung zielführend, wenn der Einfluss verschiedener Carbide getrennt werden kann. Im Rahmen der Untersuchungen wurden deshalb zunächst Routen für die Synthese von Eisenkatalysatoren unterschiedlicher Carbidgehalt entwickelt. Ziel war es die beiden am häufigsten mit einer Aktivität für die Fischer-Tropsch-Synthese in Verbindung gebrachten Carbide zu synthetisieren:  $\epsilon$ -Carbid ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C) und Hägg-Carbid ( $\gamma$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>). Für deren Synthese sind in der Literatur verschiedene Ansätze beschrieben [27–29], wobei insbesondere die Synthese reinen  $\epsilon$ -Carbids herausfordernd ist [28,30,31]. Die Einstellung der Zusammensetzung erfolgt meist über einen der Reduktion nachgelagerten Carburisierungsschritt. Die gewählten Bedingungen für die beiden Katalysatoren sind in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3: Carburisierungsbedingungen für die Bereitstellung der Katalysatoren mit maximiertem Anteil an  $\epsilon$ -Carbid bzw. Hägg-Carbid.

	$\epsilon_{Max}$	$\chi_{Max}$
Prozessgas	60 % CO in H <sub>2</sub>	50 % CO in H <sub>2</sub>
Druck	1 bar	1 bar
Temperatur	180 °C	270 °C

In Abbildung 15 ist die Analyse der Zusammensetzung der zwei hergestellten Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach der Carburisierung dargestellt. Die Analyse erfolgte über Mößbauer-Spektroskopie. Die Ergebnisse zeigen, dass über die gewählten Carburisierungsansätze zwei Katalysatoren mit unterschiedlicher Carbidgehalt erzeugt werden konnten. Die eigenen Untersuchungen zeigten, dass es mit Literaturbedingungen zur Synthese reinen  $\epsilon$ -Carbids nicht möglich war einen Katalysator zu erzeugen, der überwiegend aus diesem Carbid aufgebaut war. Es konnte vielmehr nur ein maximaler Anteil von 39 % unter den vorliegenden Eisenphasen erreicht werden, wobei  $\epsilon$ -Carbid zumindest den größten Anteil darstellte. Im Gegensatz dazu konnte für den Katalysator mit maximiertem Hägg-Carbid-Anteil tatsächlich nahezu der gesamte Katalysatorvorläufer in  $\gamma$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> überführt werden.

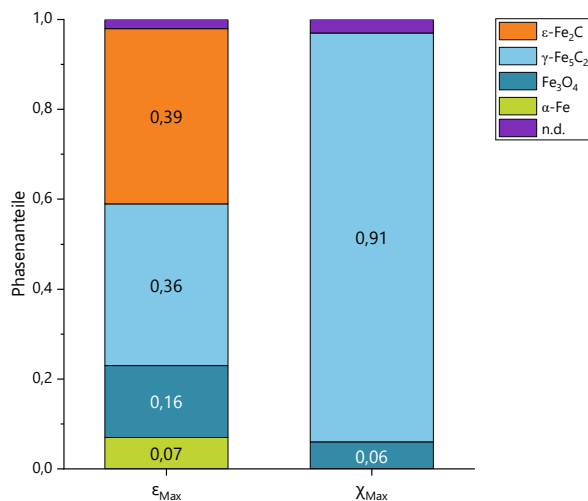


Abbildung 15: Mößbauer-Spektroskopie-Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung der beiden verschiedenen carburisierten Katalysatoren

Wie aus der Literatur bekannt [13,14,27], zeigte sich in der Fischer-Tropsch-Synthese ein Einfluss der Katalysatorzusammensetzung auf die Produktzusammensetzung (s. Abbildung 16). Während der Einfluss auf den Umsatz gering war, zeigte sich gerade bei der Selektivität zu höheren Alkoholen eine deutliche Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung. Für den Katalysator mit dem erhöhten Anteil an  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C konnte ein deutlich höherer Anteil an Alkoholen nachgewiesen werden.

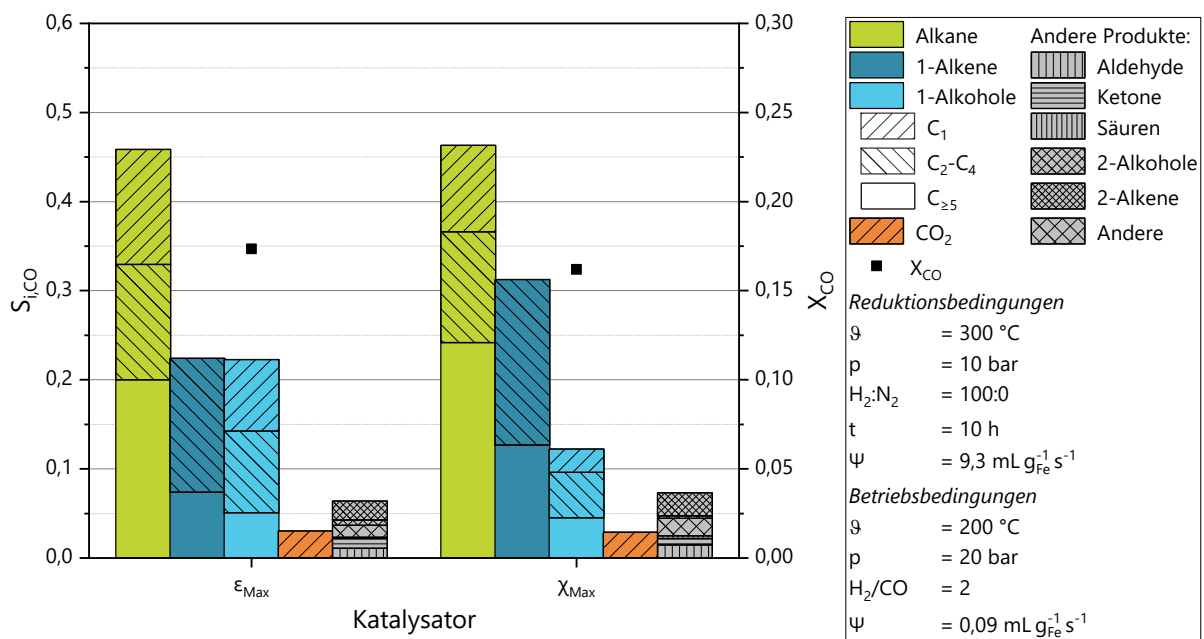


Abbildung 16: Einfluss der Zusammensetzung der verschiedenen carburisierten Katalysatoren auf Umsatz und Selektivität in der Fischer-Tropsch-Synthese

Diese Ergebnisse bildeten den Ausgangspunkt für die Untersuchung der Langzeitstabilität. In der Literatur werden Untersuchungen zur Langzeitstabilität meist nur im Bereich weniger 100 h durchgeführt [32,33]. Ziel der eigenen Experimente war es, Versuche über eine Zeitdauer von ca. 1000 h durchzuführen. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Zusammensetzung des Katalysators nochmalig über Mößbauer-Spektroskopie analysiert. In Abbildung 17 ist der Verlauf der Selektivität sowie des Umsatzes über die Zeit für den Katalysator mit erhöhtem  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C-Anteil gezeigt. Es zeigt sich, dass Umsatz und Selektivität weitestgehend konstant sind. Einzig der Anteil an gebildeten Alkoholen sinkt leicht, während der Anteil an Alkanen ansteigt.

Die konstante Performance korreliert mit der Zusammensetzung des Katalysators. Diese bleibt weitestgehend stabil. Der Anteil an  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  und  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_2$  steigt während des Betriebs durch die weitere Carburisierung von anfangs vorliegendem metallischen Eisen sogar leicht an.

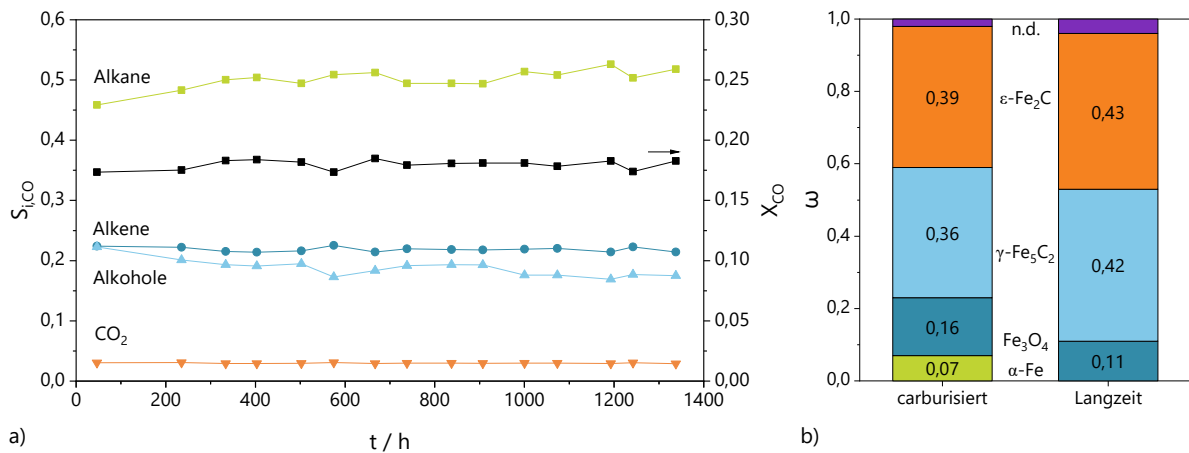


Abbildung 17: Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Katalysators mit maximiertem Anteil an  $\epsilon$ -Carbid – a) Verlauf von Selektivität und Umsatz über die Versuchszeit, b) Veränderung der Zusammensetzung des Katalysators über die Versuchslaufzeit (Beginn – carburisiert, Ende – Langzeit)

Im Gegensatz dazu zeigt sich der Katalysator mit dem erhöhten Anteil an  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_2$  deutlich weniger stabil, insbesondere im Hinblick auf die Katalysatorzusammensetzung (s. Abbildung 18). Bezüglich der Untersuchungen zu Aktivität und Selektivität zeigt sich, dass vor allem der Umsatz über die Zeit stark absinkt. Dies kann auf einen sehr stark sinkenden Anteil an  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_2$  zurückgeführt werden. Es lassen sich dabei zwei interessante Ergebnisse ableiten: Zum einen scheint der Katalysator, der überwiegend aus  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_2$  aufgebaut ist, wesentlich leichter im Betrieb oxidiert zu werden als der eher als Mischkatalysator zu bezeichnende Katalysator mit erhöhtem  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ -Anteil. Zum anderen zeigt sich, dass die in der Literatur häufig vorgenommene Korrelation des Bulk-Carbidanteils mit dem erzeugten Produktspektrum kritisch zu beurteilen ist. So sinkt zwar der Umsatz über die Versuchsdauer, deutlich stärker sinkt jedoch der Carbidanteil im Katalysator. Dies deutet an, dass weniger die Bulkzusammensetzung des Katalysators relevant ist als vielmehr die Carbidzusammensetzung an der Katalysatoroberfläche. Diese ist jedoch deutlich schwieriger zu bestimmen.

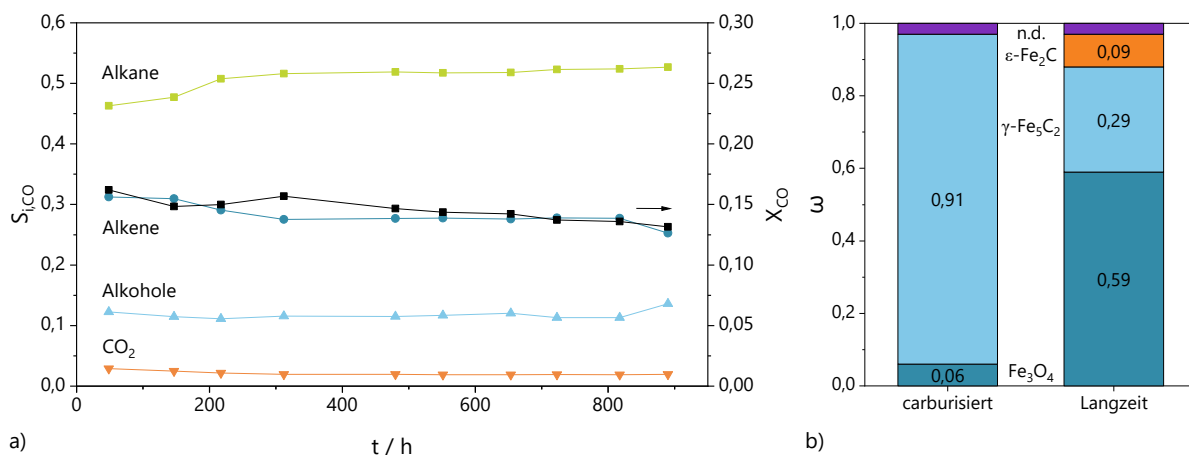


Abbildung 18: Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Katalysators mit maximiertem Anteil an Hägg-Carbid – a) Verlauf von Selektivität und Umsatz über die Versuchszeit, b) Veränderung der Zusammensetzung des Katalysators über die Versuchslaufzeit (Beginn – carburisiert, Ende – Langzeit)

Die Ergebnisse deuten an, dass die beobachtete Degradation im Wesentlichen auf die Oxidation des Katalysators zurückzuführen ist. Dies sollte durch zusätzliche Untersuchungen bestätigt werden. So wurden Versuche zur beschleunigten Alterung der Katalysatoren durchgeführt. Das grundsätzliche Vorgehen ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Während des Betriebs des Katalysators unter Fischer-Tropsch-Bedingungen wurde dem Synthesegas über vier Zeitabschnitte Wasser zudosiert. Dabei wurde die Zeitdauer der Dosierung jeweils verlängert. Da hohe Wasserpartialdrücke insbesondere die Oxidation des Katalysators fördern [14,28,29], kann so auf den Einfluss dieser zurückgeschlossen werden.

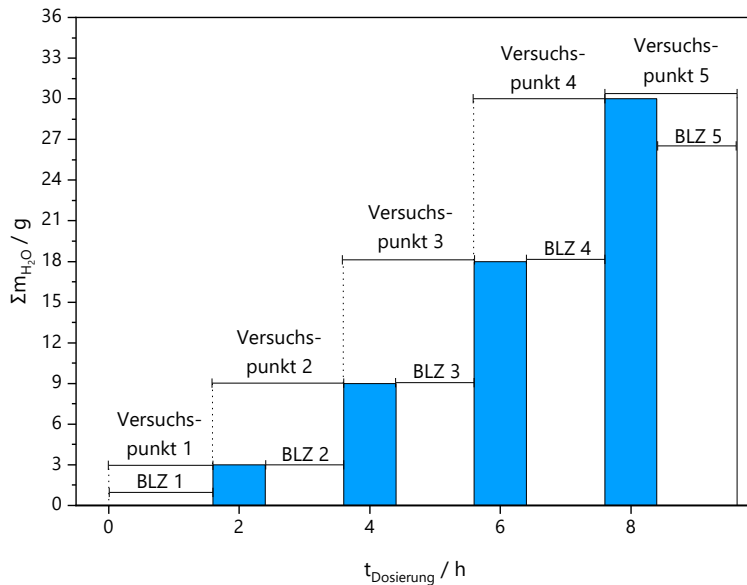


Abbildung 19: Schematische Darstellung zum Versuchsplan der Untersuchungen zur beschleunigten Alterung

Die Ergebnisse für den Katalysator mit maximiertem  $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_2$ -Anteil sind in Abbildung 20 dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl Umsatz als auch Selektivität mit den in Abbildung 18 dargestellten Ergebnissen vergleichbar sind. Auch die Zusammensetzung des Katalysators nach der beschleunigten Alterung ist mit der aus dem Langzeitversuch vergleichbar.

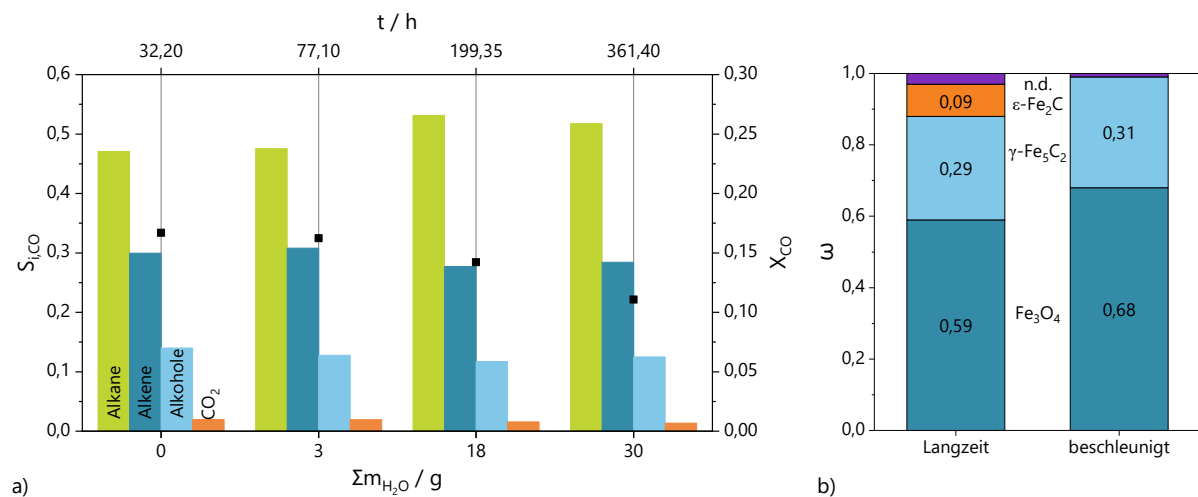
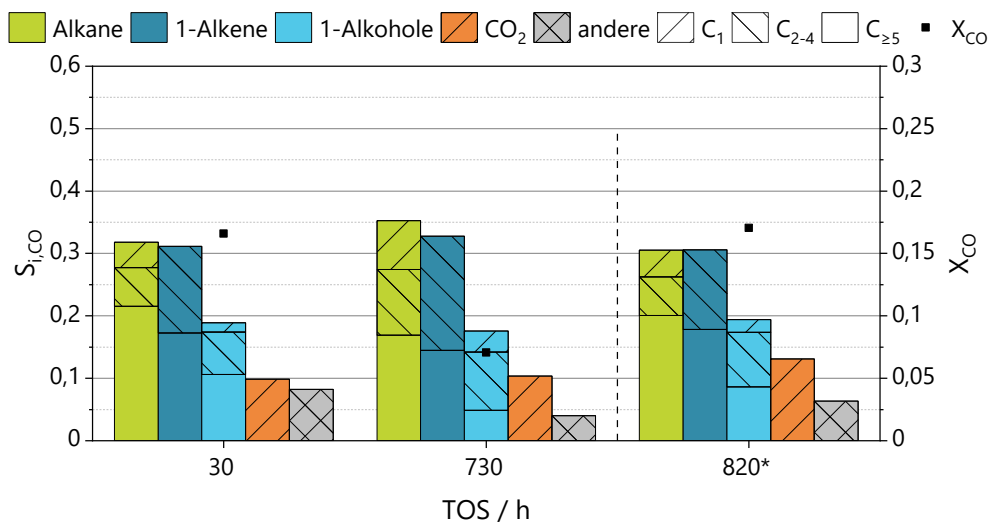


Abbildung 20: Untersuchungen zur beschleunigten Alterung des Katalysators mit maximiertem Anteil an Hägg-Carbid – a) Verlauf von Selektivität und Umsatz in Abhängigkeit der kumulierten dosierten Wassermenge, b) Vergleich der Zusammensetzung des Katalysators nach dem Langzeitversuch und nach der beschleunigten Alterung

Hohe Wasserpartialdrücke wirken jedoch nicht nur oxidierend, sondern können auch zu hydrothormaler Sinterung und damit zum Verlust von aktiver Oberfläche führen. Dies zeigt sich insbesondere in einer Abnahme des Umsatzes. Für die Beurteilung der Relevanz der hydrothermalen Sinterung können Versuche am oben vorgestellten Formkatalysator herangezogen werden (s. Abbildung 21). Hier zeigte sich nach der Durchführung der Experimente des statistischen Versuchsplans eine deutliche Abnahme des Umsatzes sowie der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (730 h). Im Anschluss daran wurde der Katalysator nochmals unter den angegebenen Bedingungen reduziert. Unter den sich anschließenden Fischer-Tropsch-Bedingungen (820 h) wurden Ergebnisse bezüglich Aktivität und Selektivität erhalten, die mit dem frischen Katalysator vergleichbar waren. Dies deutet darauf hin, dass auch für den technisch relevanten Katalysator die Degradation im Wesentlichen auf eine reversible Oxidation zurückzuführen ist und nicht auf eine nichtreversible Sinterung der Aktivpartikel.



Reduktion: 300 °C, 100 % H<sub>2</sub>, 0,9 mL s<sup>-1</sup> g<sub>Fe</sub><sup>-1</sup> 10 bar, 10 h; FTS: 200 °C, 60/30/10 (H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub>), 0,06 mL s<sup>-1</sup> g<sub>Fe</sub><sup>-1</sup> 20 bar

Abbildung 21: Degradation und Regeneration des entwickelten Formkatalysators

Bei den Untersuchungen zur Katalysatordegradation konnten wesentliche Zusammenhänge zwischen Katalysatorzusammensetzung, -performance und -stabilität erarbeitet werden. Es zeigte sich, dass Eisenkatalysatoren bei geeigneter Einstellung der Katalysatorzusammensetzung eine gute Langzeitstabilität aufweisen können. Zudem kann die Lebensdauer des Katalysators durch regelmäßige Reduktionsschritte erhöht werden.

## AP 600: Elektrolyse und reversibler Betrieb

TP631

Die am IKTS entwickelten Zellen wurden hinsichtlich der Degradationsmechanismen untersucht. Durch Modellprobenversuche, Impedanzspektroskopie und Materialvariationen sollen Effekte separiert und die Degradationsursachen transparenter gemacht werden.

Eine weitere Verbesserung des Zellwiderstands, insbesondere bei Temperaturen unter 800 °C, kann durch die Reduzierung der Sinter Temperatur im Co-firing realisiert werden. Dafür wurden die Pulvereigenschaften sowie Sinteradditive für beide Elektroden untersucht. Der Gesamtzellwiderstand bleibt mit sinkender Sinter Temperatur ( $T_2 > T_3 > T_4$ ) nahezu konstant. Die Impedanzdaten zeigen einen signifikanten Anstieg der ohmschen Verluste (~50%) bei gleichzeitiger Verbesserung des Polarisationswiderstands beider Elektroden für die IKTS G5-Zelle, was zu einem kompensatorischen Effekt für den Gesamtzellwiderstand führt.

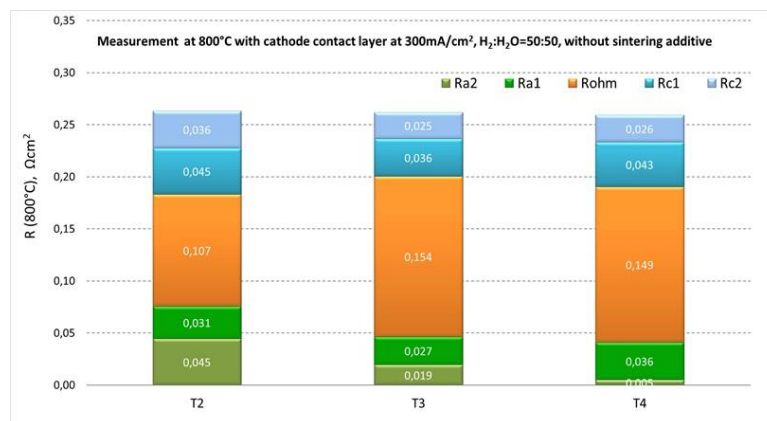


Abbildung 22: Ergebnisse der Auswertung der Impedanzspektren für im Co-firing bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T_2 > T_3 > T_4$ ) gesinterten Zellen

Um eine hohe Leistungsdichte, eine ausreichende Redoxstabilität, Thermozyklisierbarkeit und gute Haftung der einzelnen Schichten untereinander und auf dem Elektrolyten zu erreichen, muss die Zellaufbau modifiziert werden. Besonders bessere Haftung der Elektroden auf dem Elektrolyten wegen der geforderten Redoxstabilität und Thermozyklisierbarkeit soll erreicht werden. Ohne diese Haftverbesserung kommt es bei Redox-Experimenten oder reversiblen Betrieb zu Ablösungen der Elektroden von den Substraten. Zu diesem Zweck wurde eine zusätzliche Schicht mit einer an die anderen Elektrodenschichten angepassten Schwindung realisiert. Diese Schicht sollte dünn sein, um eine maximale Spannungsaufnahme und eine minimale Erhöhung des ohmschen Elektrolytwiderstands zu gewährleisten. Dafür wurde eine zusätzliche Schicht mit Sinteradditiv gedruckt, um die Haftung insbesondere der Lufolektrode auf dem Substrat zu verbessern. Aus der Ausbildung 14 geht hervor, dass das Schrumpfungsverhalten von ScSZ mit Sinteradditiv 1 eine deutliche Reduzierung der Co-Firing-Temperatur der Zelle ermöglicht und dass die Schwindung aller relevanten Komponenten im MEA-Schichtpaket höchstwahrscheinlich eine Wölbung der MEA verhindert. Darüber hinaus musste dafür auch eine modifizierte G6-Brenngaselektrode (Ni/GDC+M'M''O<sub>x</sub>) verwendet werden.

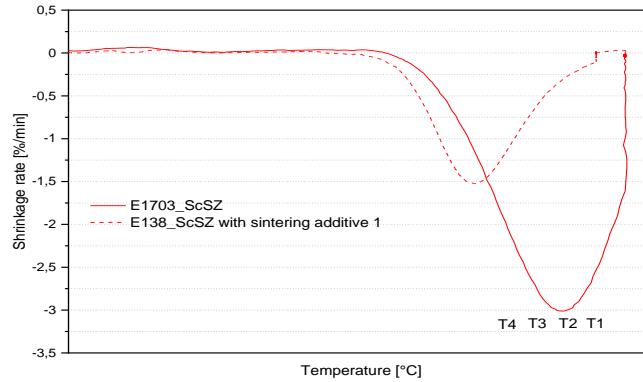


Abbildung 23: Schwindungsverhalten der Pasten auf Basis ScSZ-Pulver ohne und mit Sinteradditiv 1

Die Optimierung der Sinterbedingungen ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ ) für die Haftungsschicht (Luftelektrode) führen bei der T4-Zelle mit G6b-Elektroden zu deutlich geringeren Polarisationswiderständen (Abb. 24) für beide Elektroden bei gleichzeitigem, moderatem Anstieg der ohmschen Verluste (nur 20 %).

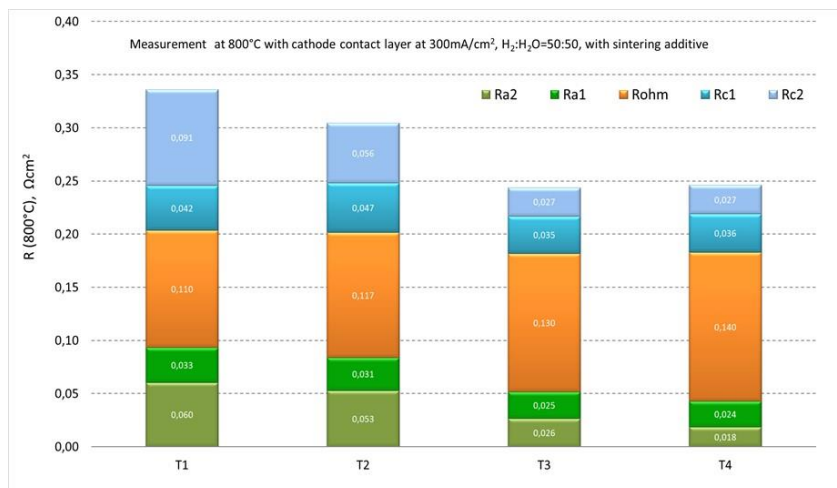


Abbildung 24: Bestandteile der ASR, die durch Auswertung der Impedanzspektren von bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Zellen erhalten wurden (Messung bei 300 mA/cm<sup>2</sup> @800 °C in H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1

Die elektrochemischen Eigenschaften solcher optimierten Zellen wurden unter verschiedenen Betriebsbedingungen tiefgehend untersucht. Der Einfluss verschiedener Faktoren (Gaszusammensetzung, Temperatur, Stromdichte, Kontaktschicht) auf den Zellwiderstand wurde dabei ermittelt (Abb. 25).

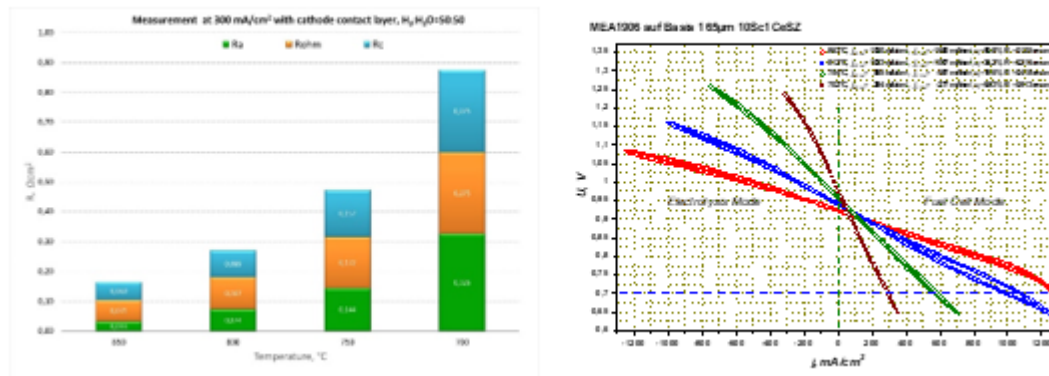


Abbildung 25: Links: Abhängigkeit des Zellwiderstands von der Temperatur bei 300 mA/cm<sup>2</sup> (H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O =50:50, Luft); Rechts: U-I-Kennlinien in SOFC/SOEC-Betrieb im Temperaturbereich 700-850°C

Die Zelltests im Elektrolyse- und rSOC-Betrieb wurden durchgeführt (siehe Abb. 25, rechts). Für eine gute Kontaktierung der Zellen im MEA-Messstand sowie für Integration im Stack wurde luftseitig zusätzlich eine Kontaktschicht mittels Siebdrucks realisiert, was eine bessere vollflächige Kontaktierung erlaubt. Durch diese Kontaktierung wurden deutlich reproduzierbarere Ergebnisse erreicht. Der Einfluss der Kontaktschicht (KS) auf der Luftelektrode auf die Veränderung des Zellwiderstands im Elektrolysebetrieb bei Langzeitauslagerung wurde untersucht. Um die Langzeitstabilität von MEAs nachzuweisen, wurden Zellen bis 3000 h bei einer Stromdichte von -650 mA/cm<sup>2</sup> und mit einer Gasausnutzung von 60 % in H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=20:80 ausgelagert. In Abbildung 17 sind die Versuchsabläufe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zellspannung in den ersten 350 h sinkt, was auf die Verbesserung der Kontaktierung bzw. Änderung der Durchflüsse auf der Brenngasseite und die Elektrodenaktivierung zurückzuführen ist. Durch einen Stromausfall im Labor während der Versuchslaufzeit wurde die Zelle thermisch zyklisiert. Die Zellspannung nach dem Thermozyklus am Ende der Messung über 3000 h ist nahezu konstant geblieben (Abb. 26, links).

Bei Zellen mit einer Kontaktschicht (KS) wurde im gesamten Temperaturbereich ein geringer Widerstand gemessen, was sich auch in der niedrigeren Betriebsspannung bei einer konstanten Last von -650 mA/cm<sup>2</sup> widerspiegelt (Abb. 26, rechts).

Die berechnete Degradationsrate ergibt sich damit im SOEC-Betrieb:

- **$\Delta P/P_0 = 0 \text{ \%}/1000 \text{ h}$  (keine messbare Degradation) Betrieb @  $j=-650 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , FU=60.5 %, H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=20:80 bei Messung ohne KS (Abb. 26, links)**
- **$\Delta P/P_0 < 0.5 \text{ \%}/1000 \text{ h}$  Betrieb @  $j=-650 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , FU=60.5 %, H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=20:80 bei Messung mit KS (Abb. 26, rechts)**

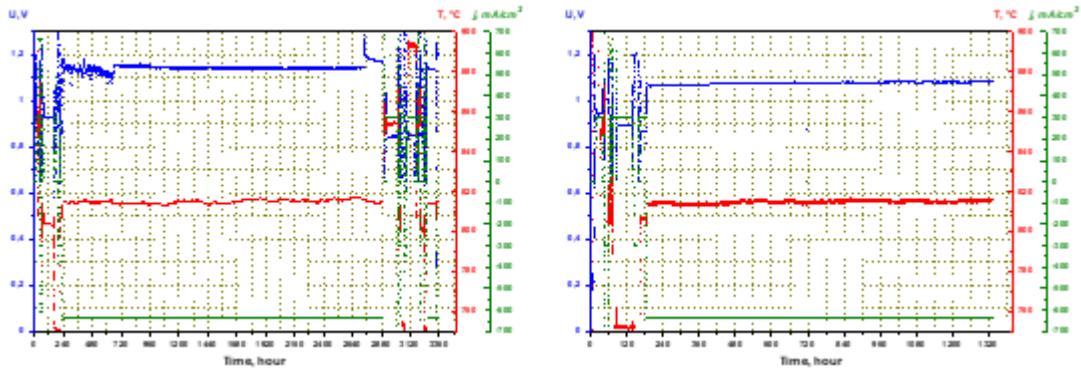


Abbildung 26: SOEC-Langzeittest bei  $-650 \text{ mA/cm}^2 @ 815^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}=20:80$ , Luft) von Zellen ohne KS (links) und mit KS (rechts)

Der kleine Anstieg des Zellwiderstands bei Zelle mit KS lässt sich durch eine Verschlechterung des elektrischen Kontakts der Zelle im MEA-Messplatz erklären. In diesem Zusammenhang ist es sehr wahrscheinlich, dass die geometrische Kontaktfläche zwischen der Lufolektrode und der KS/Pt-Netz über die Messdauer sich verkleinert. Daten für der Langzeitdegradation im SOEC-Betrieb für Zellen stimmen gut mit Ergebnissen, die an Stacks gewonnen wurden, gut überein (siehe AP632).

Das Verständnis der möglichen Degradationsmechanismen während des reversiblen SOFC/SOEC-Betriebs bleibt ein wichtiges und herausforderndes Thema. Nach dem ersten Leistungstest bei unterschiedlichen Temperaturen ( $850\text{-}700^\circ\text{C}$ ) wurde die Zelle mit Kontaktschicht 100 Stunden lang bei  $800^\circ\text{C}$  im stationären SOFC-Modus bei  $650 \text{ mA/cm}^2$  und 23 % FU galvanostatisch betrieben. Danach wurden 40 reversible SOFC/SOEC-Zyklen mit einer Dauer von 12 h im SOFC-Modus und 6 h im SOEC-Modus bei 23 % FU und 60.5% SC durchgeführt. Die Umschaltzeit für Gas, Strom und Temperatur zwischen den beiden Modus lag bei 2 Stunden (Abb. 27).

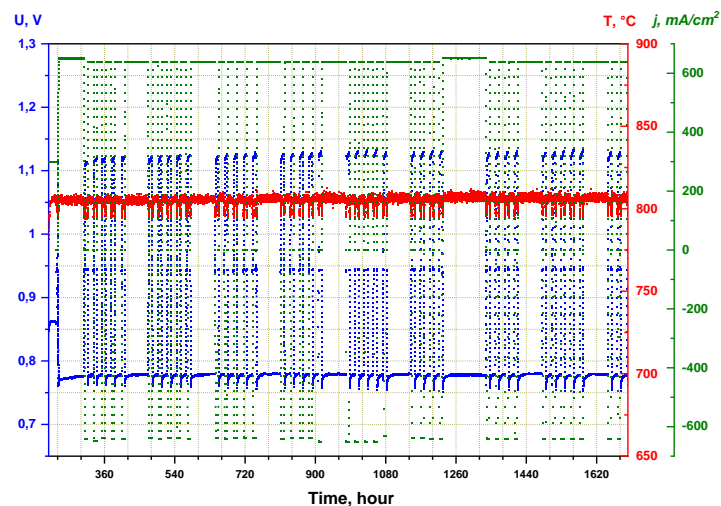


Abbildung 27: rSOC-Langzeittest (40 Zyklen ( $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}=20:80$ , Luft):  $0 \text{ mA/cm}^2 @ 807^\circ\text{C}/2 \text{ h} \rightarrow -650 \text{ mA/cm}^2 @ 807^\circ\text{C}/6 \text{ h} \rightarrow 0 \text{ mA/cm}^2 @ 807^\circ\text{C}/2 \text{ h} \rightarrow 650 \text{ mA/cm}^2 @ 807^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ ) für Zelle mit KS

EIS-Spektren wurden nach jeden 5. rSOC-Zyklen regelmäßig gemessen. Die Impedanzspektren zeigen keine signifikante Änderung des Zellwiderstands (Abb. 28) und enthalten Gasumsatzanteile des Polarisationswiderstandes.

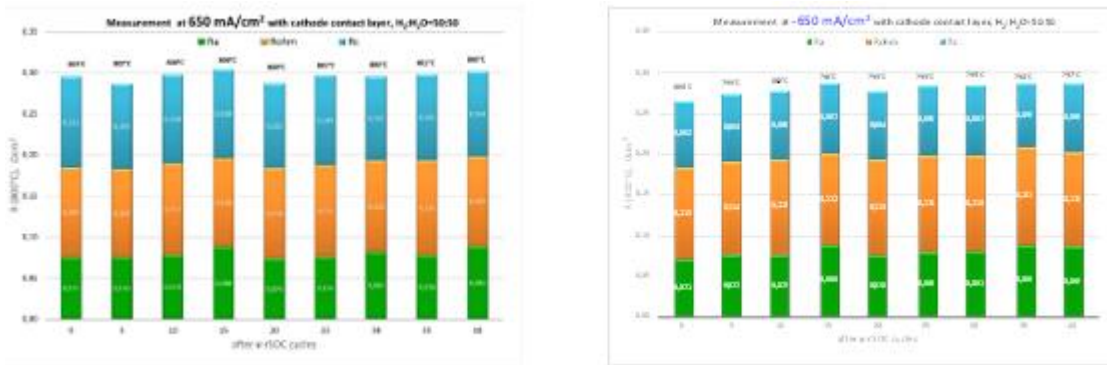


Abbildung 28: – Impedanzdaten nach x-rSOC-Zyklen (links in SOFC bei 650 mA/cm<sup>2</sup>; rechts in SOEC bei -650 mA/cm<sup>2</sup>) für Zelle mit KS

Die berechnete Degradationsrate ergibt sich damit im rSOC-Betrieb (40 rSOC-Zyklen):

- $\Delta P/P_0 = 0\%/1000h$  Betrieb (**keine messbare Degradation**) @  $j=\pm 650$  mA/cm<sup>2</sup>, Dampfausnutzung 60,5 %, H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=50:50 bei Messung mit Kontaktschicht (siehe Abb. 28).
- Keine Degradation auch im SOFC-Betrieb.

Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Langzeitdegradation im rSOC-Betrieb sind in Abb. 29 dargestellt. Der Spannungsanstieg während des SOEC-Betriebs kann derzeit nicht genau erklärt werden. Ein möglicher Grund dafür ist die Besonderheit des Messstandaufbaus.

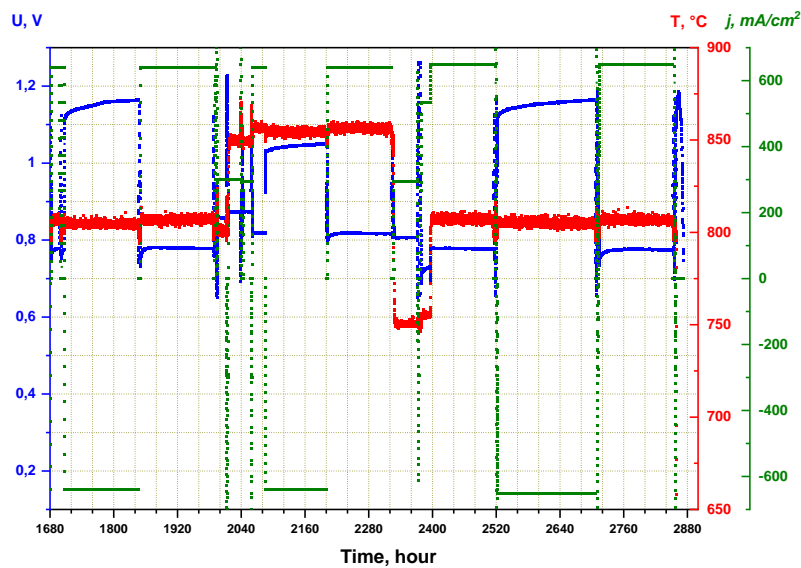


Abbildung 29: rSOC-Langzeittest (H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=20:80 (SOEC) bzw. H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=50:50 (SOFC), Luft): 650 mA/cm<sup>2</sup>@806 °C → -650 mA/cm<sup>2</sup>@807 °C → 650 mA/cm<sup>2</sup>@806 °C → 650 mA/cm<sup>2</sup>@85 °C → -650 mA/cm<sup>2</sup>@854 °C → 650 mA/cm<sup>2</sup>@ 856 °C → 650 mA/cm<sup>2</sup>@806 °C → -650 mA/cm<sup>2</sup>@807 °C → 650 mA/cm<sup>2</sup>@805 °C )

Es wurde wiederholt keine Degradation der MEAs im SOFC-Betrieb nach ~2900 h festgestellt. Die bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten gemessenen Daten bestätigen diese Schlussfolgerung (Abb. 30).

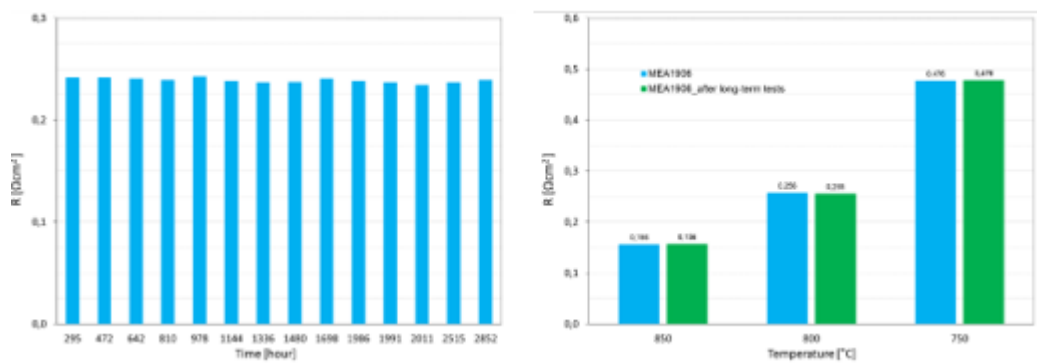


Abbildung 30: Zellwiderstandverlauf im SOFC-Betrieb gemessen bei 650 mA/cm<sup>2</sup>@800 °C (links) sowie temperaturabhängige Messung des Zellwiderstands bei 300 mA/cm<sup>2</sup> (rechts) zeigen keinen signifikanten Anstieg für Zelle mit KS

### TP632

- Bereitstellung einer Ofenintegration für einem Messplatz sowie mehrere 10E-Stacks für Versuche am DLR Stuttgart
- Unterstützung bei Initialisierung und Betrieb der Stacks im reversiblen Betrieb
- Regelmäßiger Austausch bei der Bewertung der Stackergebnisse
- Abstimmung der Testprotokolle für den reversiblen Betrieb, um einen realistischen Tag/Nachtbetrieb mit PV-Unterstützung zu simulieren

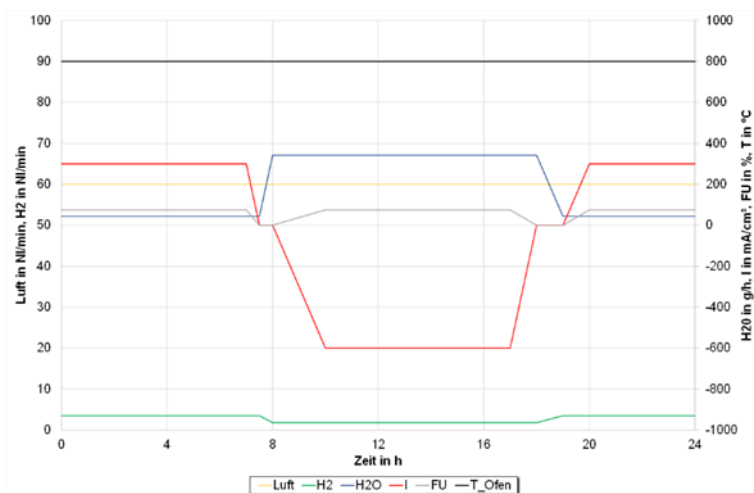


Abbildung 31: rSOC-Zyklus zur Validierung des MK35x-Designs im reversiblen Betrieb

## TP633

- Aufbau und Validierung von 10E-Stacks als Grundlage für Untersuchungen im SOFC, SOEC und reversiblen Betrieb, um die Degradation unter isolierten Bedingungen zu testen
- Langzeit- und Zyklenbetrieb im SOFC-Modus @  $j=275 \text{ mA}$ ,  $\eta_{FU}=75 \%$ , 40 %  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$ ,  $T_{\text{Ref}}=835^\circ\text{C}$  zeigten Leistungsdegradation von 0.6 %/1000 h nach 13.000 h (20  $\text{mOhm}\cdot\text{cm}^2/1000 \text{ h}$ ) und 0.4 %/10 Zyklen nach 75 Zyklen (18  $\text{mOhm}\cdot\text{cm}^2/1000 \text{ h}$ )

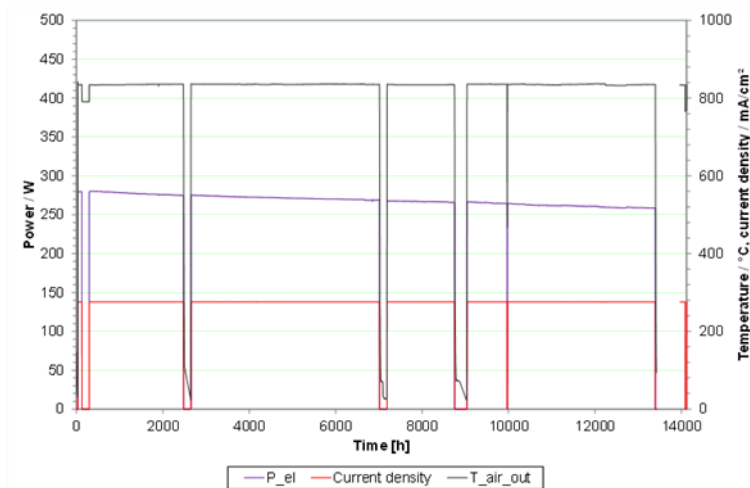


Abbildung 32: SOFC-Langzeittest mit einem MK35x-10E Stack mit über 13.000 h Betriebszeit

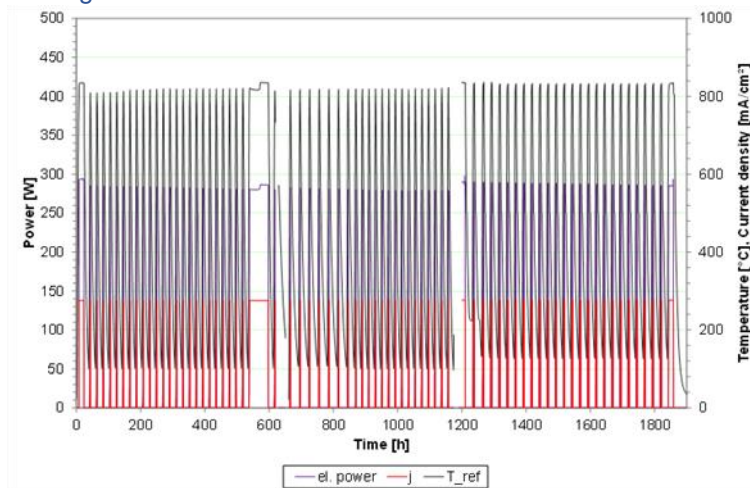


Abbildung 33: 75 Redoxzyklen mit einem MK35x-10E Stack mit geringer Leistungsdegradation

- Die Untersuchungen in der Langzeitelektrolyse @  $j = -600 \text{ mA/cm}^2$ ,  $SC = 75 \%$ ,  $20 \%$   $\text{H}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\text{Ref}} = 835^\circ\text{C}$  ergaben eine durchschnittliche Leistungsdegradation von  $\Delta P/P_0 < -0.5 \%/1000 \text{ h}$  nach  $1.000 \text{ h}$

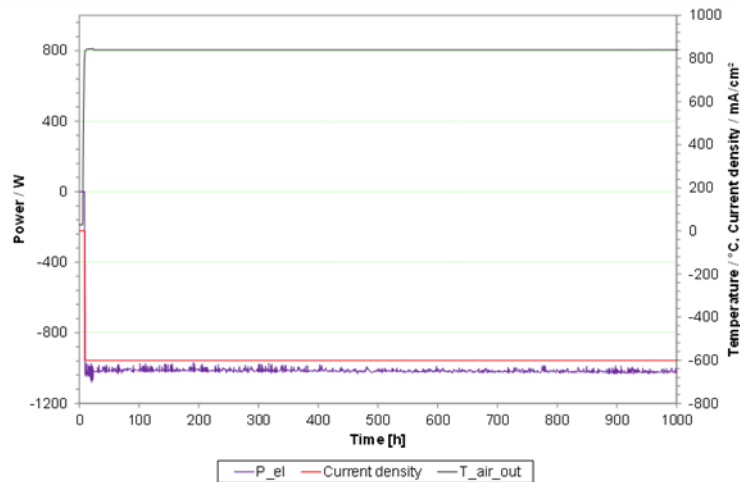


Abbildung 34: Ausgewählter Versuch eines MK35x-10E Stacks im Elektrolysebetrieb

- Zwischenfazit: Im Langzeitelektrolysebetrieb und im Brennstoffzellenbetrieb (Langzeit und Zyklen) konnten einzelne, spezifische Leistungsdegradationsraten bestimmt werden. Es zeigten sich Tendenzen, dass höhere Degradationen im SOFC-Betrieb bei MK35x-Stacks auftraten. Diese Ergebnisse spiegelten die zu diesem Zeitpunkt erfassten Werte aus den Zelltests wider. Daraus folgten Untersuchungen im reversiblen Betrieb mit Großsignalmessung ( $U$ ,  $I$ ) parallel zu den Tests am DLR mit MK35x-Stacks.
- Für die Untersuchungen im reversiblen Betrieb, standen insgesamt 3 MK35x-10E Stacks zur Verfügung, wobei ein Stack davon mit einer zusätzlichen internen Spannungsmessung versehen wurde, um die unterschiedlichen Widerstandsanteile im Stack ermitteln zu können
- Nach einer erfolgreichen Fügung musste im Versuch dann später in den reversiblen Zyklen abgebrochen werden, da die interne Spannungsmessung zu Kurzschlüssen führte
- Dies führte dazu, dass die folgenden reversiblen Zyklen ohne zusätzliche Sensierung durchgeführt wurden

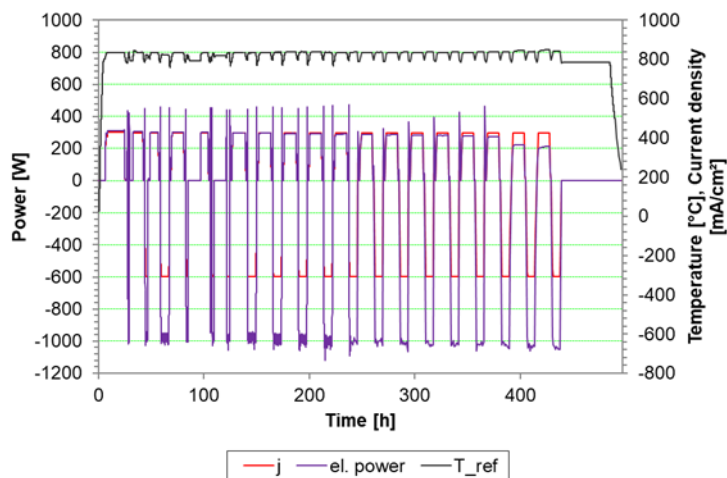


Abbildung 35: MK35x-10E Stack im reversiblen Betrieb mit einem Leistungsverlust ab Zyklus 19 (ca.  $400 \text{ h}$ ) im SOFC-Betrieb (Abbruch des Versuchs)

- Aufgrund einer inhomogenen pulsierenden Wasserversorgung traten Schäden an den Brenngaselektroden in Form von Ablösung der Elektrode vom Elektrolyten auf
- Dadurch konnte der Betrieb im SOFC-Fall nicht mehr aufrechterhalten werden, was zu einem Abbruch des Tests führte
- In der nachfolgenden Post-mortem Analyse zeigte sich, dass Zellen mit einer Ablösung von >30 % die höchsten Degradationswerte im SOFC-Betrieb aufwiesen, während der Elektrolysebetrieb noch möglich war
- Der Erkenntnisgewinn aus den Untersuchungen im reversiblen Betrieb war, dass die Elektrodenschädigung beschleunigt stattfand, was mit einer zu kurz gewählten Übergangsphase zwischen SOFC und SOEC und den damit verbunden thermischen Unterschieden auf der Zelle begründet wurde
- Aufgrund der unzureichenden und pulsationsfreien Wasserverdampfung konnten die Stacktests im reversiblen Betrieb nicht wieder aufgenommen werden

#### Fazit

- Erfasste Leistungsdegradationen im SOFC-Betrieb:  $\Delta P/P_{0, \text{SOFC}} = 0.6 \dots 1.5 \text{ \%}/1000 \text{ h}$
- Erfasste Leistungsdegradationen im SOEC-Betrieb:  $\Delta P/P_{0, \text{SOFC}} < 0.5 \text{ \%}/1000 \text{ h}$
- Die untersuchten Stacks im Zyklbetrieb (SOFC) zeigten ebenfalls niedrige Degradationswerte von  $\Delta P/P_{0, \text{Zyklen}} < 0.5 \text{ \%}/10 \text{ Zyklen}$
- Der Haupteinfluss für die Degradation bei MK35x-Stacks zeigte sich im SOFC-Langzeitbetrieb, welcher mit den erhöhten elektrochemischen Anforderungen der Elektroden im SOFC-Fall im Vergleich zur Elektrolyse begründet werden kann
- Es wurde festgestellt, dass während der Elektrolyse die Arbeitsfähigkeit der Brenngaselektrode bis zu einer Schädigung von ca. 30 % gewährleistet war (in PMAs mehrfach nachgewiesen) und bedingt dadurch nur geringe Widerstandsanstiege gemessen wurden, während der Betrieb des gleichen Stacks nach dem Umschalten in den SOFC-Modus infolge signifikanter Leistungsverluste nur unzureichend stabil erhalten werden konnte
- Als Degradationsursachen werden sowohl Änderungen in der luftseitigen Kontaktierung zwischen Interkonnektor und der Lufterlektrode der Zelle als auch die Schädigung der Brenngaselektrode infolge einer unzureichenden Wasserdampfversorgung (wegen pulsierender Verdampfung) vermutet.

## Literaturverzeichnis

- [1] S. Mitchell, N.-L. Michels, J. Pérez-Ramírez, From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6094–6112. <https://doi.org/10.1039/c3cs60076a>.
- [2] K.M. Brunner, H.D. Perez, R.P.S. Peguin, J.C. Duncan, L.D. Harrison, C.H. Bartholomew, W.C. Hecker, Effects of Particle Size and Shape on the Performance of a Trickle Fixed-Bed Recycle Reactor for Fischer–Tropsch Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 2902–2909. <https://doi.org/10.1021/ie503174v>.
- [3] R. Güttel, T. Turek, Improvement of Fischer-Tropsch Synthesis through Structuring on Different Scales, *Energy Technol.* 4 (2016) 44–54. <https://doi.org/10.1002/ente.201500257>.
- [4] M. Medicus, J. Mettke, F. Wolke, J. Abel, M. Gallwitz, E. Reichelt, Assessment of process integration of an up-scaled Fischer-Tropsch-catalyst, *Appl. Catal., A* 692 (2025) 120081. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120081>.
- [5] M. Medicus, Eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese von höheren Alkoholen – Katalysatorentwicklung, -skalierung und Prozessintegration. Dissertation, Dresden, 2024.
- [6] M. Medicus, J. Mettke, M. Merkel, S. Hilbig, J. Abel, F. Seewald, H.-H. Klaus, E. Reichelt, Development and Up-scaling of Iron-based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis of Higher Alcohols, *ChemCatChem* 15 (2023) e202300572. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300572>.
- [7] C.H. Vo, J. Pérez-Ramírez, S. Farooq, I.A. Karimi, Prospects of Producing Higher Alcohols from Carbon Dioxide: A Process System Engineering Perspective, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 10 (2022) 11875–11884. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02810>.
- [8] K. Noweck, W. Grafahrend, Fatty Alcohols, in: C. Ley (Ed.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, Wiley online library, 2010.
- [9] J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, G.D. Frey, Alcohols, Aliphatic, in: C. Ley (Ed.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, Wiley online library, 2010.
- [10] M. Schaller, E. Reichelt, M. Jahn, Iron-Based Fischer-Tropsch Catalysts for Higher Alcohol Synthesis, *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018) 713–720. <https://doi.org/10.1002/cite.201700154>.
- [11] F. Wolke, Eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren für die Synthese höherer Alkohole. Dissertation, Dresden, 2023.
- [12] M.E. Dry, The Fischer-Tropsch Synthesis, in: J.R. Anderson, Boudart M. (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1981, pp. 159–255.
- [13] M. Schaller, Selektive Synthese von höheren Alkoholen an eisenbasierten Katalysatoren. Dissertation, Dresden, 2019.
- [14] E. de Smit, B.M. Weckhuysen, The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2758–2781. <https://doi.org/10.1039/B805427D>.
- [15] M. Ding, Y. Yang, B. Wu, Y. Li, T. Wang, L. Ma, Study on reduction and carburization behaviors of iron phases for iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst, *Applied Energy* 160 (2015) 982–989. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.042>.
- [16] M. Ding, Y. Yang, B. Wu, Y. Li, T. Wang, L. Ma, Study on Reduction and Carburization Behaviors of Iron-based Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst, *Energy Procedia* 61 (2014) 2267–2270. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.444>.
- [17] M. Marchese, E. Giglio, M. Santarelli, A. Lanzini, Energy performance of Power-to-Liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies, *Energy Convers. Manag.* 6 (2020) 100041. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100041>.
- [18] G. Herz, M. Gallwitz, R. Näge, S. Megel, M. Jahn, E. Reichelt, Lab-Scale Demonstration of By-Product Utilization in an Integrated Power-to-Liquid Process Applying Co-Electrolysis, *Energy Technol.* 11 (2023) 2201057. <https://doi.org/10.1002/ente.202201057>.
- [19] L. Dittrich, M. Nohl, E.E. Jaekel, S. Foit, L. de Haart, R.-A. Eichel, High-Temperature Co-Electrolysis: A Versatile Method to Sustainably Produce Tailored Syngas Compositions, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) F971–F975. <https://doi.org/10.1149/2.0581913jes>.
- [20] W.U. Khan, L. Baharudin, J. Choi, A.C.K. Yip, Recent Progress in CO Hydrogenation over Bimetallic Catalysts for Higher Alcohol Synthesis, *ChemCatChem* 13 (2021) 111–120. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001436>.
- [21] S. Liu, D. Wu, Y. Zhao, Y. Liang, L. Zhang, J. Sun, J. Lin, S. Wang, Y. Yao, S. Wan, N.J. Coville, Y. Wang, H. Xiong, Recent Advances and Perspectives in Catalyst Design for

- Converting Syngas to Higher Alcohols, *Energy Fuels* 38 (2024) 14769–14796. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01419>.
- [22] M. Ao, G.H. Pham, J. Sunarso, M.O. Tade, S. Liu, Active Centers of Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas: A Review, *ACS Catal.* 8 (2018) 7025–7050. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01391>.
- [23] H.T. Luk, C. Mondelli, D.C. Ferré, J.A. Stewart, J. Pérez-Ramírez, Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1358–1426. <https://doi.org/10.1039/c6cs00324a>.
- [24] K. Jeske, T. Rösler, M. Belleflamme, T. Rodenas, N. Fischer, M. Claeys, W. Leitner, A.J. Vorholt, G. Prieto, Direct Conversion of Syngas to Higher Alcohols via Tandem Integration of Fischer–Tropsch Synthesis and Reductive Hydroformylation, *Angewandte Chemie* 134 (2022). <https://doi.org/10.1002/ange.202201004>.
- [25] Y. Li, Z. Zhao, W. Lu, M. Jiang, C. Li, M. Zhao, L. Gong, S. Wang, L. Guo, Y. Lyu, L. Yan, H. Zhu, Y. Ding, Highly Selective Conversion of Syngas to Higher Oxygenates over Tandem Catalysts, *ACS Catal.* 11 (2021) 14791–14802. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04442>.
- [26] H.T. Luk, G. Novak, O.V. Safonova, S. Siol, J.A. Stewart, D. Curulla Ferré, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, CO<sub>2</sub>-Promoted Catalytic Process Forming Higher Alcohols with Tunable Nature at Record Productivity, *ChemCatChem* 12 (2020) 2732–2744. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000059>.
- [27] Q. Chang, C. Zhang, C. Liu, Y. Wei, A.V. Cheruvathur, A.I. Dugulan, J.W. Niemantsverdriet, X. Liu, Y. He, M. Qing, L. Zheng, Y. Yun, Y. Yang, Y. Li, Relationship between Iron Carbide Phases ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) and Catalytic Performances of Fe/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch Catalysts, *ACS Catal.* 8 (2018) 3304–3316. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04085>.
- [28] T.A. Wezendonk, X. Sun, A.I. Dugulan, A.J. van Hoof, E.J. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, Controlled formation of iron carbides and their performance in Fischer–Tropsch synthesis, *Journal of Catalysis* 362 (2018) 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.03.034>.
- [29] E. de Smit, F. Cinquini, A.M. Beale, O.V. Safonova, W. van Beek, P. Sautet, B.M. Weckhuysen, Stability and reactivity of  $\epsilon$ - $\chi$ - $\theta$  iron carbide catalyst phases in Fischer–Tropsch synthesis: controlling  $\mu_0$ , *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 14928–14941. <https://doi.org/10.1021/ja105853g>.
- [30] X.-W. Liu, Z. Cao, S. Zhao, R. Gao, Y. Meng, J.-X. Zhu, C. Rogers, C.-F. Huo, Y. Yang, Y.-W. Li, X.-D. Wen, Iron Carbides in Fischer–Tropsch Synthesis: Theoretical and Experimental Understanding in Epsilon-Iron Carbide Phase Assignment, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 21390–21396. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06104>.
- [31] K. Xu, B. Sun, J. Lin, W. Wen, Y. Pei, S. Yan, M. Qiao, X. Zhang, B. Zong,  $\epsilon$ -Iron carbide as a low-temperature Fischer–Tropsch synthesis catalyst, *Nature communications* 5 (2014) 5783. <https://doi.org/10.1038/ncomms6783>.
- [32] V.R.R. Pendyala, U.M. Graham, G. Jacobs, H.H. Hamdeh, B.H. Davis, Fischer–Tropsch Synthesis: Deactivation as a Function of Potassium Promoter Loading for Precipitated Iron Catalyst, *Catal Lett* 144 (2014) 1704–1716. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1336-z>.
- [33] S.A. Eliason, C.H. Bartholomew, Reaction and deactivation kinetics for Fischer–Tropsch synthesis on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 229–243. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00146-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00146-5).

## **II.2 Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

An dieser Stelle wird auf den bereits übermittelten zahlenmäßigen Nachweis der FhG ZV verwiesen.

## **II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die im Rahmen der Projektbearbeitung erreichten Ergebnisse entsprechend den bei der Projektbeantragung anvisierten Zielen. Die auf dem Weg zur Umsetzung der gesteckten Entwicklungsziele geleisteten und hier dargestellten Arbeiten werden dementsprechend als notwendig und in ihrem Umfang als angemessen betrachtet.

## **II.4 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Es werden gegenwärtig zwei elektrolytgetragene SOC-Konzepte in Deutschland durch Industrie verfolgt, die sogenannte CFY-Technologieplattform auf Basis von CFY-Stacks (thyssenkrupp nucera HTE) und das planare Stack auf Basis ferritischer Interkonnektoren (Sunfire). Der kommerzielle Erfolg beider Teilprojekte hängt entscheidend von der Erreichung der Degradations- und Kostenziele ab. Beide Ziele sind miteinander eng verknüpft, da bei geringerer Degradation die Betriebskosten pro kWh schon alleine aufgrund erhöhter Lebensdauer (längeren Wartungszyklen) sinken. Eine zeitnahe Industrialisierung beider Konzepte ist ein wesentlicher Bestandteil der gemeinsamen Strategie mit Industriepartnern und erfordert nachhaltige Senkung der Degradationsraten.

Im Projekt entwickelte methodische Herangehensweise zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und erworbene Erkenntnisse zu mechanischen Kennwerten können kurzfristig (1-2 Jahre nach dem Projektende) in die Bewertung der thermomechanischen Versagensmechanismen im Stack bei Sunfire und thyssenkrupp nucera umgesetzt werden.

Die durchgeführten systematischen Untersuchungen zur Stabilität von Fischer-Tropsch-Katalysatoren sollen mittelfristig (3-5 Jahre) zu erhöhter Lebensdauer und Selektivität in Reaktoren für Power-to-X-Prozesse führen. Hier werden die Gespräche mit deutschen Unternehmen und Endnutzern über die nachfolgenden Entwicklungen / Katalysatorcharakterisierung geführt.

Die neusten Erkenntnisse zur Degradation bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Elektrolyse-Brennstoffzellen- und reversibler Betrieb) und methodische Entwicklung zur Bestimmung der Degradationsquellen über Großsignalmessungen an Stacks sollen mittelfristig die gezielten Gegenmaßnahmen einleiten und langfristig (7-8 Jahre) zu Stacks mit Lebensdauer von  $\geq 80.000$  Betriebsstunden (ca. 10. Jahre) führen. Hier sind weitere gemeinsame Anträge im Rahmen von EU-Ausschreibungen sowie nationalen Förderbekanntmachungen geplant.

## **II.5 Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Während der Projektbearbeitung wurden keine Forschungsergebnisse veröffentlicht, die den hier verfolgten Zielen entgegenstehen.

## **II.6 Veröffentlichungen der Ergebnisse nach Nr. 5 der NKBF**

C. Steinborn, W. Beckert, M. Kusnezoff, Lena Wissmeier, F.-M. Fuchs, Measurement of mechanical properties of thin zirconia substrates, ICACC 2023 Daytona Beach / USA, 2023

C. Steinborn, W. Beckert, M. Kusnezoff: Mechanical properties of thin zirconia substrates, mechanisms of degradation and reduced performance, CMCEE14 Budapest, Vortrag, 2024.

M. Medicus, Eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese von höheren Alkoholen – Katalysatorentwicklung, -skalierung und Prozessintegration, Dissertation, Technische Universität, Dresden, 2024.

M. Medicus, J. Mettke, F. Wolke, J. Abel, M. Gallwitz, E. Reichelt, Assessment of process integration of an up-scaled Fischer-Tropsch-catalyst, Appl. Catal., A 692 (2025) 120081.

Eine weitere Veröffentlichung zum Degradationsverhalten eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren in Erstellung.