

Abschlussbericht SOC Degradation 2.0 Teil 1

Zuwendungsempfänger:	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Förderkennzeichen:	03SF0621B
Vorhabenbezeichnung:	Verbundvorhaben SOC Degradation 2.0 – Teilvorhaben B
Laufzeit des Vorhabens:	01.03.2021 – 31.08.2024
Berichtszeitraum:	01.03.2021 – 31.08.2024

1. Aufgabenstellung und wissenschaftlicher Stand

- Die Herstellung von grünem Wasserstoff stellt eine wichtige Säule zur Dekarbonisierung der Energie- und Verkehrswirtschaft dar. Zu diesem Zweck sollen keramische Hochtemperatur Elektrolyseure hinsichtlich ihrer Eignung zur Wasserstoffherstellung unter Berücksichtigung einer stromnetzdienlichen Betriebsstrategie untersucht werden. Im Vergleich mit alkalischen oder PEM-Elektrolyseuren weisen die SOC-Elektrolyseure die höchsten Wirkungsgrade auf. Weiterhin ist es möglich, einen SOC-Stack ohne technische Änderungen reversibel (sogenannter rSOC-Betrieb) zu betreiben, also zwischen Brennstoffzellen- und Elektrolysemodus umzustellen und somit emissionsfrei Strom und Wasserstoff herzustellen.
- Aus technologisch-wissenschaftlicher Sicht, stellen die Lebensdauer und Robustheit der SOC-Stacks sowie der Systemkomponenten die entscheidende Fragestellung im Hinblick auf den Einsatz der SOC-Technologie für die Stromerzeugung wie auch auf den Einsatz als Elektrolyse-Einheit in P2X-Anlagen dar. Ziel dieses Verbundvorhabens ist die Schaffung einer experimentellen und wissenschaftlichen Basis für das prädiktive Verständnis der Degradationsphänomene in SOC-Stacks und Systemen.
- Die im Verbundprojekt geplanten Arbeiten sollen eine Grundlage für die Erhöhung der Sicherheit der Aussagen zur Lebensdauer kritischer Systemkomponenten (Stacks, Zellen, Reformerkatalysatoren) liefern und damit den ersten Grundstein für eine wissenschaftsbasierte Gewährleistung der SOC-Produkte entlang der gesamten Wertschöpfungskette legen. Das DLR ist im Teilprojekt 600 verantwortlich für Stacktests im Elektrolyse- und reversiblen SOC-Betrieb. In bereits durchgeführten und laufenden Projekten wie z.B. Kopernikus, Kosos und HTEL konnte das DLR bereits Erfahrungen sammeln mit der Vermessung von Zellen und Stacks im Elektrolysebetrieb.

2. Ablauf des Projektes

Im Rahmen des Projektes wurden vom Projektpartner IKTS 5 Stacks mit jeweils 10 Ebenen mit elektrolytgetragenen Zellen (ESC) zur Verfügung gestellt. Weiterhin wurde ein Brennstoffzellenprüfstand auf das IKTS Stackinterface angepasst und der integrierte Verdampfer so modifiziert, dass die benötigte Dampfmenge für die Versuche erzeugt werden konnte.

Die Stacks wurden vom IKTS hergestellt und zunächst dort einem ersten Test unterzogen. Dann wurden diese ans DLR geliefert und dort vermessen. Geplant war mindestens 3 Stacks über mindestens 3000 h im Elektrolyse- bzw. rSOC-Betrieb mit 75% Dampfumwandlungsanteil erfolgreich zu betreiben. Nach dem Betrieb erfolgt die Rücksendung der Stacks zum IKTS zur Nachuntersuchung der Hardware. Das DLR stellt dem IKTS die Ergebnisse der Tests zur Verfügung und es werden dann gemeinsam Betriebsstrategien für den nächsten Test abgeleitet.

3. Wesentliche Ergebnisse des Projektes

Am DLR wurden insgesamt 5 Stacks vermessen. Leider gingen die ersten 2 Stacks nach kurzer Laufzeit kaputt. Dabei gab es verschiedene technische Probleme, die zu mehreren Thermozyklen führten, um die aufgetretenen Probleme wie Kurzschlüsse und abgelöste Strom- und Spannungsmessleitungen zu beheben. Diese vielen Thermozyklen führten dann letztlich zum Versagen der Stacks. Die so gesammelten Erfahrungen wurden dann bei den folgenden Stacks durch eine Modifizierung der Netzkontaktierung eingebracht und damit konnte das Kontaktierungsproblem weitgehend gelöst werden.

Mit einem weiteren Stack wurde ein Dauerversuch im Elektrolysebetrieb mit einer Laufzeit von 3243 h im reinen Elektrolysebetrieb durchgeführt. Der Betriebspunkt entspricht dabei einem Dampfumsatz von 75%. Der Stack wies dabei eine Degradationsrate von $-0,28 \text{ \%/1000 h}$ am SOEC-Betriebspunkt auf.

Die beiden anderen Stacks wurden dann reversibel im rSOC-Modus betrieben. Dazu wurde in Absprache mit dem IKTS 24 h Zyklen mit 7 h SOEC-Betrieb bei $-0,6 \text{ A/cm}^2$ und 11 h SOFC-Betrieb bei $0,275 \text{ A/cm}^2$ festgelegt, um die intermittierende Verfügbarkeit von Solarstrom während Tag- und Nachtphasen zu simulieren. Der erste Stack wurde über eine Gesamtdauer von 4350 h betrieben, davon 3700 h im reversiblen Betrieb. Im Vergleich zum zuvor durchgeführten reinen SOEC-Langzeitversuch ($-0,28 \text{ \%/1000 h}$) zeigte der Stack eine erhöhte Degradation von $-0,58 \text{ \%/1000 h}$ am SOEC-Betriebspunkt.

Beim zweiten Stack wurde dann ein schneller Zyklus definiert, bei dem im SOEC-Teil des 24 h Zyklus in 120 s auf $-0,6 \text{ A/cm}^2$ belastet statt 2 h und ebenso bei der Entlastung dies ebenfalls in 120 s statt 1 h. Die Idee war den thermischen Stress, der bei der langsamen Belastung auftritt zu reduzieren, in dem man die Abkühlung überspringt. Dieser Stack wurde zunächst mit den Schnellzyklen betrieben, bevor dann die auf Grund von Lebensdauerüberlegungen wieder Standardzyklen durchgeführt wurden. Insgesamt wurde der Stack 6900 h betrieben, davon waren 1968 h rSOC-Zyklen bevor die Ebene 6 ausfiel und zum Ende des Tests führte. Die Degradationsrate im SOEC-Modus betrug bis zum Versagen dann $0,17 \text{ \%/1000 h}$.

Insgesamt konnten 3 Stacks erfolgreich im Langzeitbetrieb gemessen werden. Sowohl im reinen Elektrolysebetrieb als auch im rSOC-Betrieb lagen die Degradationsraten bei weniger als 1 \%/1000 h .



SOC Degradation 2

(Transfer von Erkenntnissen in Produkte
für einen "Grünen Wasserstoff"-Vektor)
Arbeitspaket 610: Elektrolyse und reversibler Betrieb

Schlussbericht

Projektförderer: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)
Förderkennzeichen: 03SF0621B
Projektlaufzeit: 01.03.2021 - 31.08.2024
Verantw. Verfasser: Patric Szabo
Projektpartner: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)
Autoren: Patric Szabo, Dr. Matthias Riegraf, Dr. Rémi Costa
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Technische Thermodynamik
Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart
Datum: 31.12.2024

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 03SF0621B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

- I Kurzdarstellung 6**
- 1. Einleitung und Aufgabenstellung..... 6**
- 1.1. Gesamtprojekt SOC Degradation 2..... 6
- 1.2. Arbeitspaket 610 des DLR 7
- 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 8**
- 3. Planung und Ablauf des Vorhabens 8**
- 4. Wissenschaftlich-technische Ausgangssituation..... 8**
- 4.1. AP600: Elektrolyse und reversibler Betrieb 8
 - 4.1.1. SOFC-Stack und Prüfstand 8
 - 4.1.2. Elektrochemische Charakterisierung der Stacks 10
- 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen 12**
- II Eingehende Darstellung 13**
- 6. Ergebnisse und Diskussion 13**
- 6.1. AP600: Stacktests..... 13
 - 6.1.1. Stack MK35X-1801-10E 13
 - 6.1.2. Stack MK35X-1910-10E 14
 - 6.1.3. Stack MK35X-1896-10E 15
 - 6.1.4. Stack MK35X-1966-10E im reversiblen Betrieb 16
 - 6.1.5. Stack MK35X-1930-10E im reversiblen Betrieb 17
- 7. Zusammenfassung 20**
- 8. Voraussichtlicher Nutzen und Verwendbarkeit der Ergebnisse 21**

9. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	21
10. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen	22

I Kurzdarstellung

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Gesamtprojekt SOC Degradation 2

Elektrolyseure und Brennstoffzellen auf Basis von Festoxid-Elektrolyten (SOEC, Solid Oxide Electrolysis Cell, bzw. SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) erreichen im Vergleich mit alkalischen und PEM-Systeme die höchste Effizienz. Aus diesen Gründen stellt die SOC-Technologie einen vielversprechenden Ansatz zur Erzeugung von Grünem Wasserstoff bzw. die Erzeugung von Strom und Wärme in Kraft-Wärme-Anlagen dar.

Im Hinblick auf den Einsatz der SOC-Technologie sowohl für die Wasserstoffherzeugung wie auch für die Stromerzeugung stellen die Lebensdauer und Robustheit der Brennstoffzellen-Stacks sowie der Systemkomponenten immer noch eine hohe Hürde dar.

Ziel des vorliegenden Verbundvorhabens SOC Degradation 2.0 ist die Schaffung einer experimentellen und wissenschaftlichen Basis für das prädiktive Verständnis der Degradationsphänomene in SOC-Stacks und -Systeme.

Die mit aktiver Beteiligung der Industrie definierten Themen umfassen mechanische Aspekte der Zellherstellung inkl. Bestimmung und Degradation mechanischer Eigenschaften, Cr Rückhaltewirkung der Schutzschichten, Luftkontaminanten und deren Zurückhaltung, Entschwefelung von Erdgas, sowie Diagnose der Stack-Degradationseffekte mittels Impedanzspektroskopie. Als neuer Aspekt wird die verstärkt beobachtete Degradation der Elektroden im Elektrolyse-Betrieb untersucht, die die Brücke für das Verständnis der Alterungseffekte im reversiblen SOC-Betriebsmodus bilden. Im Hinblick auf den Einsatz der SOEC-Technologie in Power-2-X (P2X) Anwendungen wird ebenfalls die Langzeitstabilität von eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren für die Synthese von höheren Alkoholen untersucht. Die Untersuchungen sollen eine Grundlage für die Erhöhung der Sicherheit der Aussagen zur Lebensdauer kritischer Systemkomponenten (Stacks, Zellen, Reformier-Katalysatoren) liefern und damit den ersten Grundstein für eine wissenschaftliche Gewährleistung der SOC-Produkte entlang der gesamten Wertschöpfungskette legen. In Tabelle 1 sind die einzelnen Arbeitspakete dargestellt. Die Arbeitspakete, an denen das DLR beteiligt ist, sind im folgenden Kapitel 1.2 genauer beschrieben.

Tabelle 1: Arbeitspakete, Arbeitsbereiche und Zeitplan

Task	Aufgabe	Jahr 1				Jahr 2				Jahr 3			
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
100	Keramiksubstrate												
110													
120													
130													
140													
200	Schutzschichten												
210													
220													
230													
240													
300	Impedanzanalyse												
310													
320													
330													
340													
350													
400	Kontaminationen												
410													
420													
430													
440													
500	Katalysatoren												
510													
520													
600	Elektrolysebetrieb												
610													
620													
630													
640													
650													
660													
670													
680													
690													

Die verschiedenen Arbeitsbereiche sind in mehrere Arbeitspakete unterteilt, wobei jedes Arbeitspaket Zwischenziele enthält. In diesen Zwischenzielen sind die Anforderungen an die jeweiligen Anwendungsgebiete und die dafür notwendigen technischen Ziele definiert.

1.2. Arbeitspaket 610 des DLR

Die Aktivitäten des DLR sind dabei im Arbeitspaketen AP 600 („Entwicklung neuer Materialien & Tests“) enthalten. Im Laufe des Projektes wurden vom Projektkonsortium auf Grund zeitlicher Verzögerungen eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes beantragt und auch bewilligt.

In AP 610 wurden die Stacktests im Elektrolysebetrieb bzw. rSOC-Betrieb durchgeführt. Der Hauptfokus in AP 610 besteht in der Vermessung von Stacks, die vom Projektpartner IKTS bereitgestellt werden.

Im ersten Schritt wurde einen Teststand am DLR adaptiert an das spezifischen IKTS-Stackdesign. Dies umfasst den Austausch der Adapterplatte, der Gasanschlüsse, der Strom- und Spannungsabnehmer sowie der mechanischen Belastung auf den Stack. Darüber hinaus werden die Gassteuerung, die elektronische Last und der Befeuchter an die spezifischen Testbedingungen angepasst. Diese werden am Anfang des Projekts zusammen mit dem IKTS abgestimmt. Der Stacktest setzt sich aus einer Anfangscharakterisierung mittels Strom-Spannungs-Kennlinien und elektrochemischen Impedanz Spektren, einem Langzeittest über mindestens 3.000 Stunden und einer Ausgangscharakterisierung zusammen. Der Schwerpunkt der Auswertung konzentriert sich auf den Vergleich der Ergebnisse der Ebenen und der Degradation der Stacks.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Am Institut für Technische Thermodynamik des DLR in Stuttgart wird bereits seit 20 Jahren an der oxidkeramischen Hochtemperaturzelle (SOC, Solid Oxide Cell) geforscht. Dabei konnte viel Know-how aus europäischen Projekten (SOFCNET, FCTESTNET, FCTESQA, REAL SOFC, H_2/H_2 , IDEAL Cell, EVOLVE und SOCTESQA) und nationalen Projekten (KOSOS, HTEL, MS-SOFC, POA, Sheacoat, ZeuS I, ZeuS II, ZeuS III, SMART, SMARTII, Kopernikus und RSOC) gesammelt werden.

Für die Bearbeitung der Projekte besitzt das DLR die nötige Infrastruktur und Teststände, um neuartigen Materialien und Beschichtung zu entwickeln, SOC-Stacks und Zellen zu betreiben, und elektrochemisch mittels Gleichstrom- und Wechselstrommethoden zu charakterisieren.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Während des Projektzeitraums (März 2021 – August 2024) wurden insgesamt 5 Stacks des IKTS im Prüfstand eingebaut und vermessen. Dabei wurden insgesamt 16250 h Betriebsstunden akkumuliert mit insgesamt 3 Langzeitversuchen. Die Stacks wurden sowohl im Elektrolysemodus als auch im rSOC-Betrieb getestet.

4. Wissenschaftlich-technische Ausgangssituation

4.1. AP600: Elektrolyse und reversibler Betrieb

4.1.1. SOFC-Stack und Prüfstand

Die Erprobung und elektrochemische Charakterisierung des SOFC-Stacks erfolgte im SOC Degradation 2.0-Projekt an dem angepassten Teststand „DLR 6“. Am diesem Teststand mussten zu Projektbeginn einige Umbauarbeiten durchgeführt werden, um die erforderlichen Hard- und Softwareanforderungen für den Test der IKTS-Stacks zu erfüllen. Dazu mussten die Schnittstellen zwischen Prüfstand und Stack, wie z.B. die Gaseingänge und -ausgänge, die mechanische Belastung des Stacks, die Temperatursensoren und die Strom- und Spannungsleitungen, zueinander angepasst werden. Zunächst wurden die vom IKTS gelieferten Interfacebauteile wie Gasverteilerplatte und Stackhousing in den Teststand eingebaut. Dazu mussten der Keramiksockel und die Stromabnehmer an das Design der Gasverteilerplatte angepasst werden. Abbildung 1 zeigt den SOFC-Prüfstand nach dem Umbau.



Abbildung 1: SOFC-Teststand „DLR 6“ nach abgeschlossenen Umbauarbeiten

Die Stacktests beinhalteten üblicherweise eine optische Eingangskontrolle vor Betrieb, den Einbau der Stacks in den SOFC-Prüfstand, die elektrochemische Charakterisierung sowie eine anschließende Ausgangskontrolle (analog zur Eingangskontrolle). Der Gasverteiler unterhalb des Stacks sorgt für die Zu- und Abfuhr des Brenn- und Oxidgases. Die Abdichtung der Stacks zum Gasverteiler erfolgt mit glimmerbasierten Hochtemperaturplatten (sog. Mica-Dichtung) mit Durchgängen für die Prozessgase. Ebenso sind am Gasverteiler vier Thermoelemente für die Temperaturüberwachung der ein- und ausströmenden Betriebsgase angebracht. Um die Temperaturgradienten im Stack zu ermitteln sind zusätzlich 4 Thermoelemente an verschiedenen Ebenen (1, 4, 6, und 10) eingeschoben. Als Referenztemperatur für den Stack wurde die Temperatur des Luftausgangs gewählt, die bei maximal 835°C sein sollte. Diese stellte sich bei einer

Ofentemperatur von 749°C ein. Die Temperaturangaben in diesem Bericht beziehen sich auf den Temperaturwert ohne Strombelastung (OCV).

Eine geeignete Einhausung aus Keramik dient zur Umlenkung des Luftstroms des nach außen offenen Stackdesigns. Die Anbringung von Stromleitungen an den Stack und der Spannungsleitungen an jeder Ebene gestattet die Ermittlung der elektrochemischen Kennwerte an jeder Ebene des 10-Ebenen-Stacks. Dadurch kann die Homogenität über die Stackhöhe bestimmt werden.

Nachdem der Stack auf dem Gasverteiler ausgerichtet wurde, wurden die für die elektrochemische Charakterisierung notwendigen Stromabnehmer und die Spannungsabgriffe an den einzelnen Stackebenen befestigt. Dies ermöglicht die Analyse der Homogenität über die Stackhöhe. Die mechanische Belastung erfolgt durch Gewichte, die auf der Abschlussplatte des Stacks platziert sind. Abbildung 2 zeigt einen IKTS-Stack im Prüfstand.

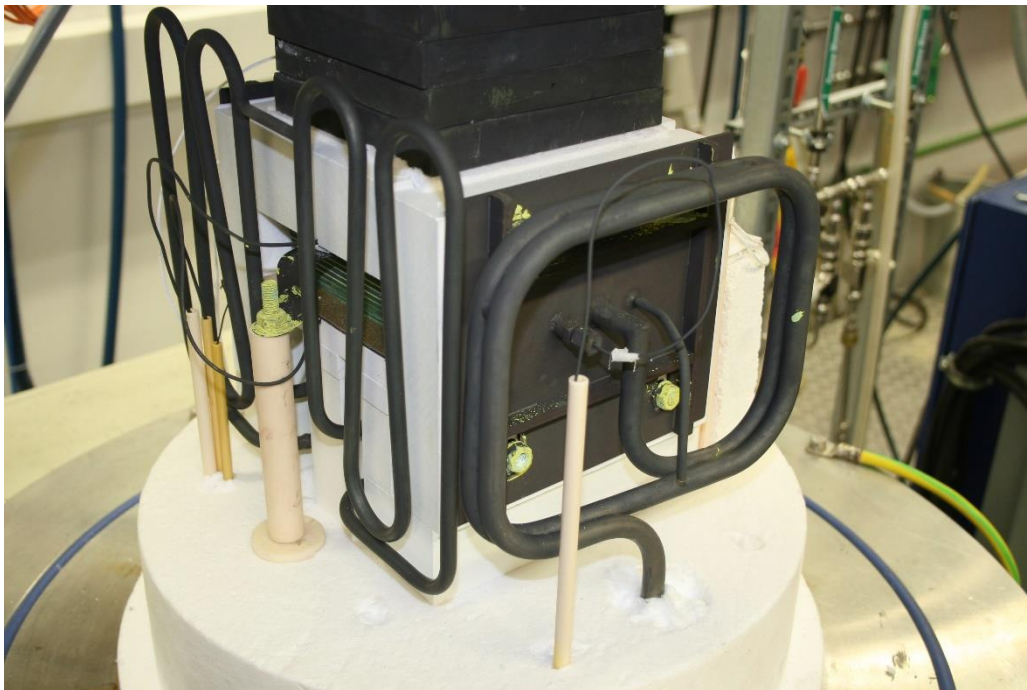


Abbildung 2: IKTS Stack eingebaut im DLR-Prüfstand

4.1.2. Elektrochemische Charakterisierung der Stacks

Die elektrochemische Charakterisierung der Stacks fand im Projekt auf drei unterschiedliche Arten statt. Zur Anwendung kamen Strom-Spannungs-Kennlinien (jV), elektrochemische Impedanzspektren (EIS) und galvanostatische Langzeitmessungen entweder in statischer Elektrolyse oder im reversiblen SOFC/SOEC-Betrieb. Alle drei Methoden haben sich bewährt, um Veränderungen und Degradationsvorgänge in SOFC-Stacks zu ermitteln.

Der experimentelle Aufbau zur elektrochemischen Charakterisierung der SOFC-Stacks ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

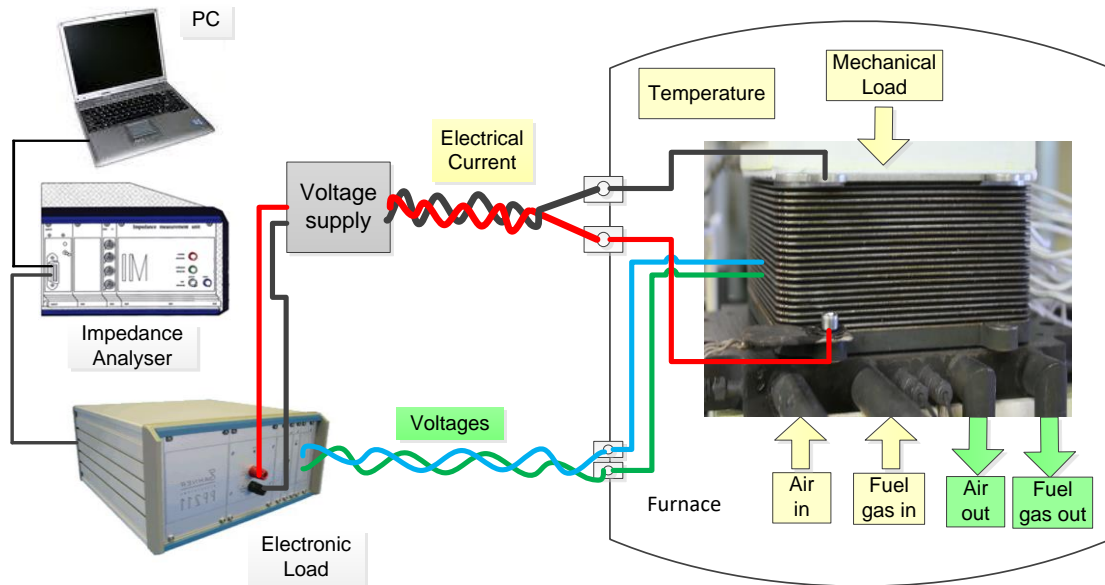


Abbildung 3: Experimenteller Aufbau zur elektrochemischen Charakterisierung des SOFC-Stacks

Ähnlich zu früheren Projekten werden die Strom-Spannungs-Kennlinien (bzw. jV -Kennlinien) galvanostatisch aufgenommen, indem der Strom langsam und kontinuierlich erhöht und die dazugehörige Spannung gemessen wird. Über den Verlauf der Kennlinie können Rückschlüsse auf die Gasdichtigkeit und die Leistung des Stacks gezogen werden. Da zusätzlich die Spannungen an den einzelnen Ebenen gemessen werden, kann die Homogenität des Stacks über seine Höhe ermittelt werden. Limitierende Parameter der Kennlinie sind der maximale Strom, die minimale Ebenenspannung und die maximale Stacktemperatur. Wird einer dieser Grenzwerte erreicht, wird die elektrische Strombelastung reduziert und die Kennlinie zurückgefahren.

Eine weitere Methode zur Charakterisierung von Stacks ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Mit dieser Methode können die einzelnen Widerstände (ohmscher Widerstand, Polarisationswiderstand und Gaskonzentrationswiderstand) in den Stackebenen bestimmt werden. Bei der Aufnahme eines Impedanzspektrums wird dem Stack ein Wechselstrom- bzw. Wechselspannungssignal aufgeprägt und die Frequenz der Anregung in einem weiten Bereich variiert. Im Projekt wurden die Spektren ähnlich wie die jV -Kennlinien galvanostatisch aufgenommen, d.h. dem Stack wurde ein Wechselstromsignal mit einer Amplitude von 1,9 A aufgeprägt und die korrespondierende Wechselspannungsantwort an den jeweiligen Ebenen gemessen. Für die Stacks der IKTS MK35X-Serie mit der effektiven Zellfläche von $127,8 \text{ cm}^2$ entspricht dies einer Stromdichte von 15 mA/cm^2 . Das Spannungssignal ist je nach Frequenz um einen gewissen Betrag, dem Phasenwinkel, gegenüber dem Anregungsstromsignal verschoben. Zudem wurden die Messungen nicht im stromlosen Zustand, sondern bei einem Gleichstrom von 2 A durchgeführt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass sich der Stack ausschließlich im Brennstoffzellenbetrieb und nicht im Elektrolysebetrieb befindet. Zusätzlich wurden Spektren bei 35 A Gleichstrombelastung im Brennstoffzellenmodus und 76,2 A im Elektrolysemodus gemessen. Für die Interpretation der Ergebnisse wird der Imaginärteil über den Realteil aufgetragen, und man erhält das sogenannte Nyquist-Diagramm.

Um die Degradation der Stacks zu untersuchen, wurden galvanostatische Langzeitversuche im Elektrolysemodus mit einer konstanten Strombelastung von -600 mA/cm^2 (entspricht $-76,2 \text{ A}$) durchgeführt. Zusätzlich wurde der reversible Betrieb untersucht, bei dem innerhalb eines 24 h Zyklus jeweils zwischen Brennstoffzellen und Elektrolysebetrieb umgeschaltet wurde. Auf diese Weise lässt sich der Spannungsabfall des Stacks bzw. der Ebenen in Abhängigkeit der Zeit untersuchen. Unter dem Begriff Degradation ist aber nicht ausschließlich die Spannungsabnahme zu verstehen, sondern vielmehr eine generelle Veränderung einer Messgröße X , z.B. des Widerstandes, der Stackleistung, der OCV, etc..

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Sowohl die Industriepartner als auch die Forschungseinrichtungen haben eine langjährige Kompetenz im Bereich der Festoxid-Brennstoffzelle. Durch die umfangreiche Erfahrung und das Know-how am DLR konnten die Aufgaben im Projekt bearbeitet werden.

Projektübergreifend hat das DLR aufgrund seiner langjährigen Aktivitäten im Bereich Material- und Komponentenentwicklung, Zell- und Stackcharakterisierung für SOC einen intensiven Kontakt zu wichtigen nationalen und europäischen Zulieferern. Im Projekt SOC-Degradation 2.0 war der Hauptpartner Fraunhofer IKTS in Dresden, der Stacks für die Messungen lieferte.

II Eingehende Darstellung

6. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse hinsichtlich der im vorherigen Kapitel beschriebenen AP600 vorgestellt und diskutiert. Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung des Projektes SOC-Degradation 2 führte das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) am Institut für Technische Thermodynamik in Stuttgart Untersuchungen zum reversiblen Betriebsverhalten und Degradationsverhalten von SOC-Stacks mit einer Leistung von etwa 0,5 kW durch. Die Stacks wurden vom Projektpartner IKTS an das DLR geliefert. Tabelle 2 zeigt die Übersicht der gelieferten Stacks vom IKTS. Die Stacks wurden jeweils für verschiedene Versuche verwendet. Geplant waren Versuche in reinem SOEC- und reversiblen SOFC/SOEC-Betrieb über jeweils 3000 h unter Last. Alle gelieferten Stacks wurden zuvor am IKTS getestet, um ihre Funktion sicherzustellen.

Tabelle 2: Übersicht IKTS-Stacks

Stackname	Ebenen	Versuche
MK35X-1801-10E	10	Inbetriebnahme Teststand
MK35X-1910-10E	10	SOEC
MK35X-1896-10E	10	SOEC 3000 h
MK35X-1966-10E	10	rSOC-Betrieb 3000 h, Standardzyklen
MK35X-1930-10E	10	rSOC-Betrieb 2000 h, schnelle SOEC-Zyklen

6.1. AP600: Stacktests

6.1.1. Stack MK35X-1801-10E

Für die Inbetriebnahme des umgebauten Prüfstands wurde erfolgreich ein Stack eingebaut, um die Gasdichtigkeit der neuen Verrohrung, die Kontaktierung der Zellen und den Stackeinbau im Prüfstand zu validieren. Diese Tests ermöglichten eine umfassende Bewertung der neuen Systemkonfiguration unter realen Betriebsbedingungen.

Während des Betriebs zeigte sich, dass die ursprünglich geplante Luftmenge von 60 slpm aufgrund des Stacks nicht vollständig umgesetzt werden konnte, da ein höherer Gegendruck als erwartet auftrat. Eine Anpassung auf 20 slpm erwies sich als praktikable Lösung und erlaubte erste Kennlinienmessungen.

Im weiteren Verlauf trat eine vorübergehende Unterbrechung des Stromflusses auf. Eine gezielte Diagnose durch Abkühlung des Stacks führte zur Identifikation einer gelockerten Verschraubung am Stromabnehmer, die durch thermische Ausdehnung eines Metallstabes verursacht wurde. Nach der erfolgreichen Behebung dieses Kontaktthemas wurde der Stack erneut aufgeheizt.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass eine Oxidation des Kontaktnetzes an der unteren Stackebene zu einem Riss geführt hatte, wodurch zwar Spannungen sichtbar waren, eine Strombelastung jedoch nicht mehr möglich war. Diese Erkenntnis liefert wertvolle Hinweise zur Optimierung der Kontaktierungsmaterialien und zur Anpassung der Betriebsbedingungen für zukünftige Versuche.

Die Ergebnisse dieser Tests tragen entscheidend zur Weiterentwicklung des Prüfstands bei und zeigen gezielt Optimierungspotenziale für den Aufbau und Betrieb von Stacks unter realistischen Bedingungen auf.

6.1.2. Stack MK35X-1910-10E

Beim nächsten Versuch wurde basierend auf den Erfahrungen mit dem ersten Stack dann eine Modifikation der unteren Stromabnehmerkontaktierung durchgeführt. Das Netz wurde an der Stelle bei der es bei Stack MK35X-1801-10E durchgerissen ist durch eine zweite Lage verstärkt, siehe Abbildung 4. Bei diesen Netzkontaktierungen handelt es sich um Bauteile, die vom IKTS zugeliefert wurden.

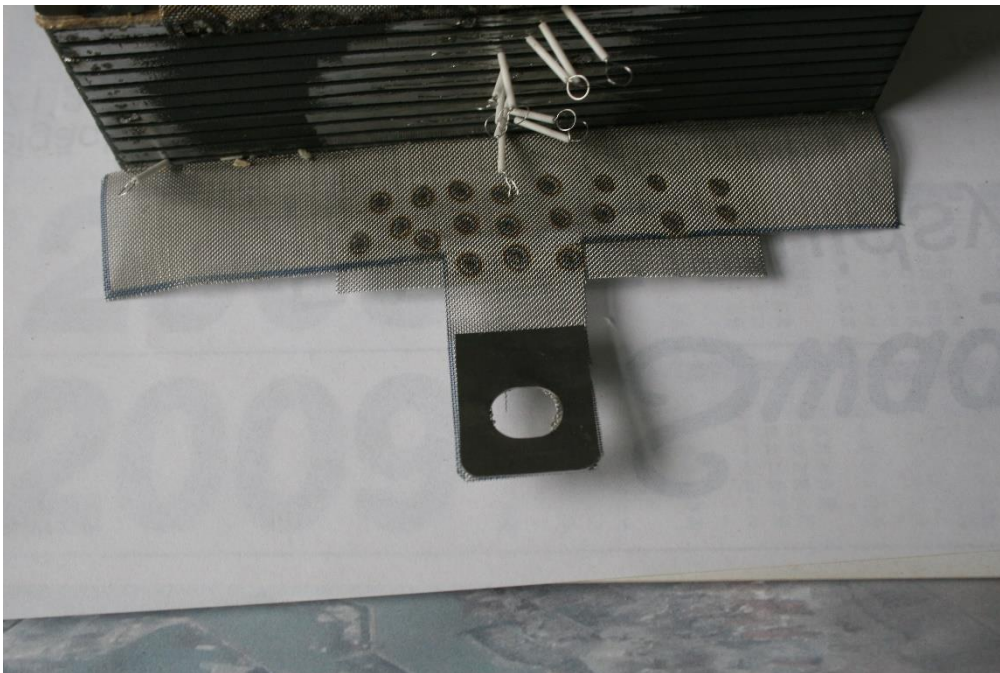


Abbildung 4: Netzkontaktierung mit Verstärkungslage

Für diesen Stack war ein Dauerversuch im SOEC-Betrieb geplant. Nach dem Aufheizen wurde ein Kurzschluss zwischen den Ebenen 1 und 2 festgestellt und der Stack abgekühlt. Es konnte dann auch festgestellt werden, dass die beiden Spannungsmessleitungen der Ebenen sich berühren und es so zum Kurzschluss kam. Dies wurde beseitigt und der Stack erneut aufgeheizt.

Nach dem Aufheizen wurden dann die Eingangstests wie OCV-Tests und Impedanzmessungen durchgeführt. Leider ließ sich der Stack nach kurzer Betriebszeit wiederum nicht mehr mit der im Prüfstand eingebauten elektronischen Last mit Strom beaufschlagen. Daher wurden der Stack

erneut abgekühlt um nach diesem Problem zu suchen. Leider konnte kein echtes Problem gefunden werden und auch Widerstandsmessungen mit dem Multimeter zeigten keine Unregelmäßigkeiten. Nach dem Aufheizen konnte der Stack zwar im SOFC mit bis zu 35 A belastet werden, aber eine Belastung im SOEC Betrieb war nicht möglich. Zur Diagnose wurde daraufhin die Impedanzanlage angeschlossen, um das Phänomen genauer zu untersuchen. Nach einigen Belastungstests fiel dann die Ebene 10 komplett aus und der Stack war damit defekt. Der Prüfstand wurde dann heruntergeheizt und der Stack ausgebaut.

6.1.3. Stack MK35X-1896-10E

Dieser Stack wurde für insgesamt über 3000 h im SOEC-Dauerbetrieb statisch gefahren. Nach den üblichen Eingangstests wie Kennlinien im SOFC- und SOEC-Modus sowie Impedanzmessungen wurde der Stack mit einem Strom von -76,2 A im SOEC-Betrieb beaufschlagt. Leider kam es auch hier zu einer Ablösung des Kontaktnetzes, die zu einer Unterbrechung des Versuches führte, um das Kontaktnetz wieder neu anzuschweißen.

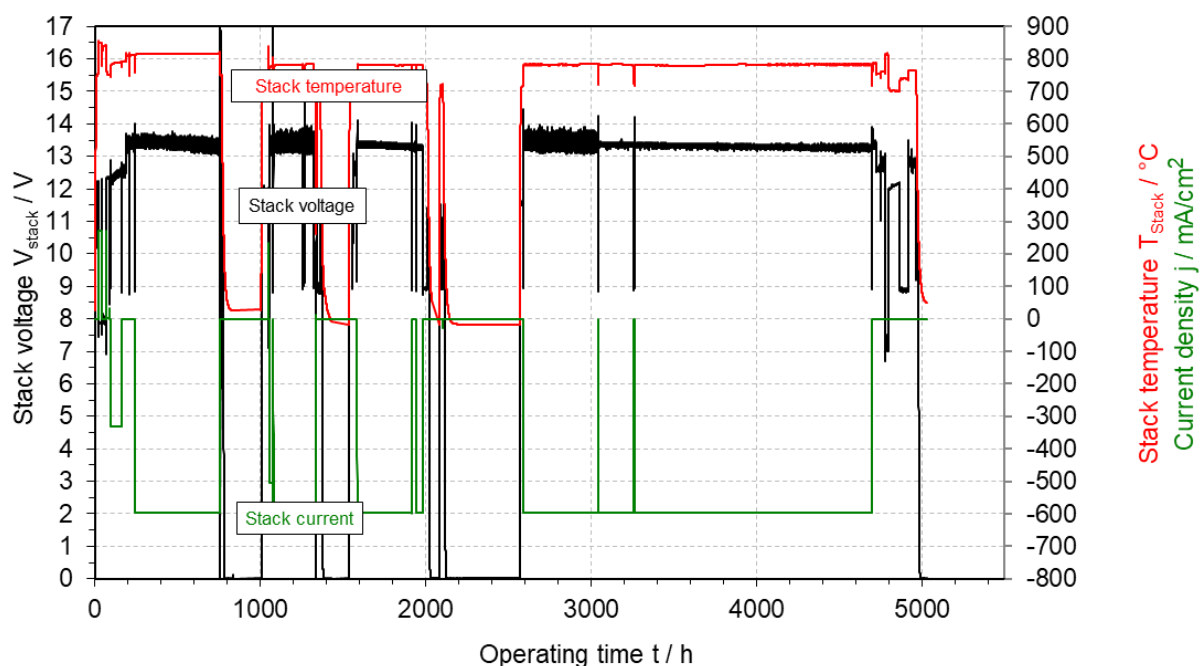


Abbildung 5: Lifecycle Stack MK35X-1896-10E

Insgesamt war der Stack für eine Laufzeit von 5000 h im Ofen, davon entfielen dann 3243 h auf den SOEC-Dauerbetrieb bei einer Strombelastung von -76,2 A mit 1,77 slpm H₂ und 308 g/h H₂O auf der Brenngasseite und 20 slpm Luft, siehe Abbildung 5. Anfangs oszillierte die Spannung unter Last stark, was nach ca. 3000 h Laufzeit durch eine Neueinstellung des PID-Reglers der Verdampferkammer des Dampferzeugers reduziert werden konnte. Die Degradationsrate betrug bezogen auf den SOEC-Modus -0,28 %/1000 h. Als Berechnungsgrundlage dienten hier dann die Werte aus dem ersten und dem letzten Lastzyklus und nicht aus Kennlinien. Dies wurde dann so auch für die folgenden gemessenen Stacks gehandhabt.

6.1.4. Stack MK35X-1966-10E im reversiblen Betrieb

Auf Grund der Erfahrungen mit der abgelösten Netzkontaktierung wurde bei diesem Stack eine Modifikation vorgenommen. Das IKTS lieferte diesen Stack mit je einer Kontaktlasche an den Endplatten des Stacks für die Stromanschlüsse. Der Aufbau konnte durch die Position der ofeninternen Brenngasvorheizung, welche den Weg blockierte, nicht an der oberen Endplatte per Lasche angeschlossen werden, sondern nur unten und so wurde oben weiterhin mit der Netzkontaktierung gearbeitet.

Mit diesem Stack wurde ein Dauerversuch im reversiblen SOEC/SOFC-Betrieb, sogenannter rSOC-Betrieb, durchgeführt. Dabei sollte in einem 24 h Zyklus zwischen SOFC-Betrieb und SOEC-Betrieb hin- und hergeschaltet werden. Für den rSOC-Betrieb wurden in Absprache mit dem IKTS 24 h Zyklen mit 7 h SOEC-Betrieb bei $-0,6 \text{ A/cm}^2$ und 11 h SOFC-Betrieb bei $0,275 \text{ A/cm}^2$ festgelegt, um die intermittierende Verfügbarkeit von Solarstrom während Tag- und Nachtphasen zu simulieren. Die Übergangszeit zwischen den Modi betrug dann jeweils 3 h für Stromentlastung, Gasumstellung und Strombelastung. Abbildung 6 zeigt exemplarisch einen solchen 24 h rSOC-Zyklus jeweils mit den Übergangsphasen Abbildung 1. Insgesamt war der maximal auftretende Temperaturunterschied zwischen den beiden Betriebsmodi $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese Art Betrieb bildet ein Stromnetz mit volatiler Energieverfügbarkeit von Solarstrom dadurch ab, dass im Tagesbetrieb der Stack im SOEC-Modus gefahren wird, um einen im Stromnetz vorhandenen Stromüberschuss zu nutzen. Im Nachtbetrieb wird dann im SOFC-Modus gefahren, um Strom zu erzeugen.

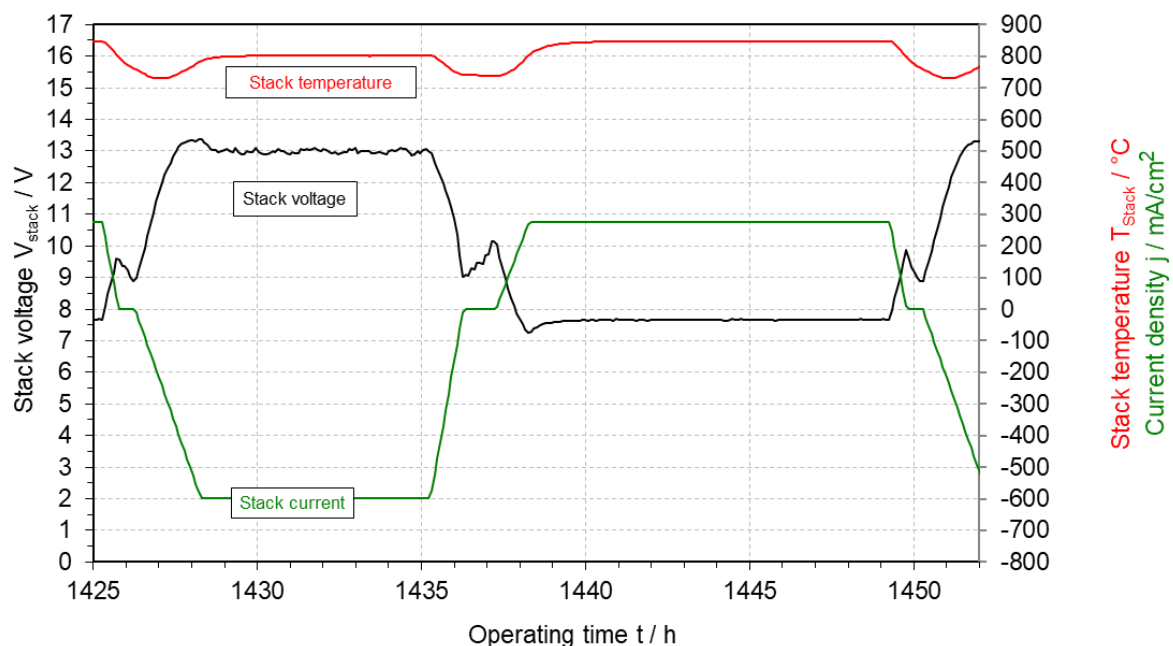


Abbildung 6: 24 h rSOC-Zyklus

Insgesamt wurde der Stack 4350 h betrieben, davon wurden 3700 h (3164 h in Zyklen, der Rest als Kennlinien und Impedanzmessungen) im rSOC-Betrieb dargestellt, siehe Abbildung 7. Im Vergleich zum zuvor durchgeführten reinen SOEC-Langzeitversuch ($-0,28 \text{ } \%/1000 \text{ h}$ bei $-0,6 \text{ A/cm}^2$) zeigte der Stack eine erhöhte Degradation von $0,58 \text{ } \%/1000 \text{ h}$ am SOEC-Betriebspunkt. Dadurch bedingt wurde ein Temperaturanstieg von $1,84 \text{ } \%/1000 \text{ h}$ beobachtet. Bei der Analyse der Degradation der

einzelnen Ebenen zeigte sich vor allem ein außerordentlich hoher Anstieg der Spannung der Ebene 5 auf 1,45 V im SOEC- Betrieb nach einer Laufzeit von 3330 h während die restlichen Ebenenspannungen im Bereich von ca. 1,3 V bei einer Strombelastung von -0,6 mA/cm² lagen.

Durch eine detaillierte elektrochemische Charakterisierung mit Hilfe von Impedanzspektroskopie an den einzelnen Stackebenen wurde gezeigt, dass dies vor allem auf eine Erhöhung des ohmschen Widerstandes zurückzuführen ist, was auf eine sich verschlechternde Kontaktierung hindeutet. Der Stack wurde nach 3370 h nochmals abgekühlt, um einen abgelösten Stromabnehmer wieder anzubringen. Anschließend war die Spannung der Ebene 5 im SOEC Betrieb wieder wie die anderen Ebenen im Stack im Bereich von ca. 1,3 V. Dies deutet darauf hin, dass es sich hier vermutlich um ein Problem mit thermomechanischen Spannungen handelt mit daraus resultierender sich verschlechternder Kontaktierung, da für die Reparatur auch das Fügegewicht vom Stack entfernt und anschließend wieder neu aufgebracht wurde. Die Ergebnisse im reversiblen Betrieb deuten darauf hin, dass die häufigen thermischen Zyklen eine erhöhte Degradation des Stacks verursachen. Die Degradation des Stacks im Brennstoffzellenmodus betrug im reinen Zyklierbetrieb mit einer Laufzeit von 3164 h dann 1,23 %/1000 h bezogen auf die SOFC Zyklen.

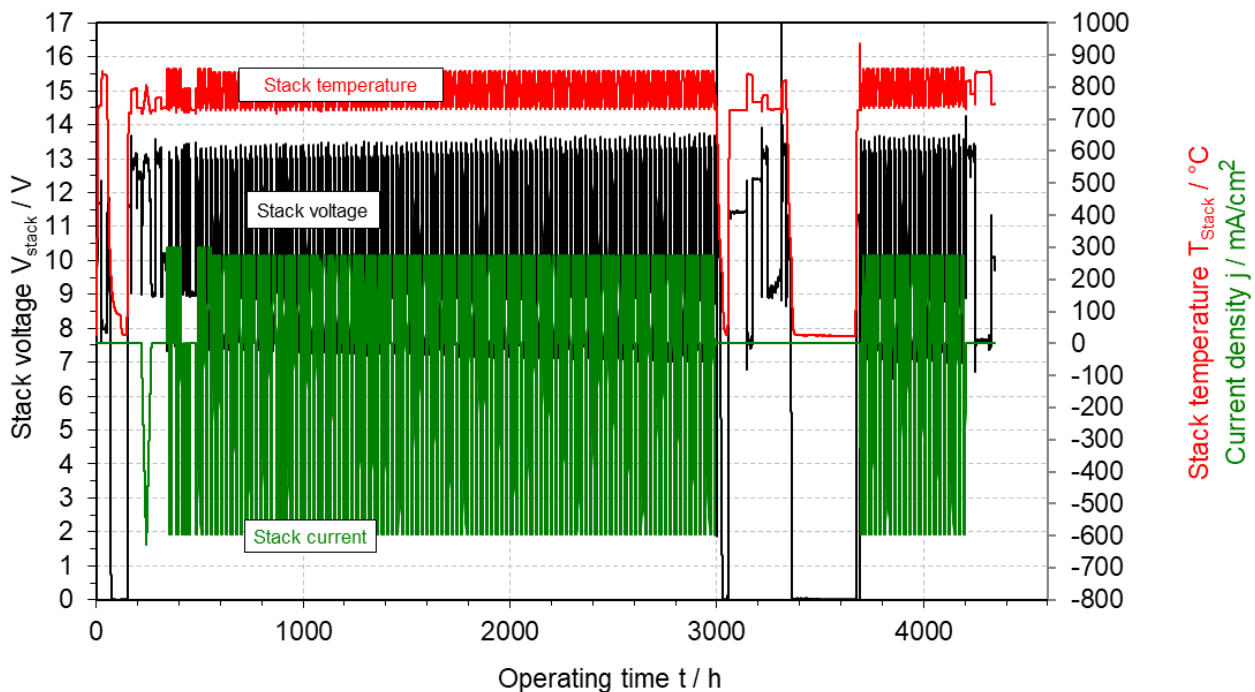


Abbildung 7: Lifecycle MK35X-1966-10E

6.1.5. Stack MK35X-1930-10E im reversiblen Betrieb

Mit diesem Stack wurden ebenfalls reversible SOFC/SOEC-Zyklen gefahren. Neben den Zyklen mit der Standardbelastung wurde in Abstimmung mit dem IKTS beschlossen, eine schnelle Be- und Entlastung im SOEC-Modus durchzuführen, um den Bereich der Be- bzw. Entlastungskurve bei dem

es zu einer Abkühlung des Stacks kommt, zu überspringen und somit den thermischen Stress zu reduzieren.

Der Stack wurde bereits vor Lieferung ans DLR am IKTS getestet. Dabei zeigte sich, dass die Ebene 6 eine schlechtere Performance hatte als die restlichen Ebenen. Insgesamt wurde MK35X-1930-10E am DLR für 6900 h betrieben, davon entfielen dann 2050 h auf die rSOC-Lastzyklen. In diesem Zeitraum wurden 6 Standardzyklen durchgeführt und 78 Schnellzyklen. Es gab auch bei diesem Stack Unterbrechungen des Betriebes durch eine Ablösung der Kontaktierung, Wartung der Laborkühlwasseranlage, Defekt eines Formiergas-MFCs und eines Steuermoduls am Prüfstand sowie den Ausfall der Pumpe für das de-ionisierte Wasser für die Verdampfereinheit. Abbildung 8 zeigt den Lifecycle des Stacks.

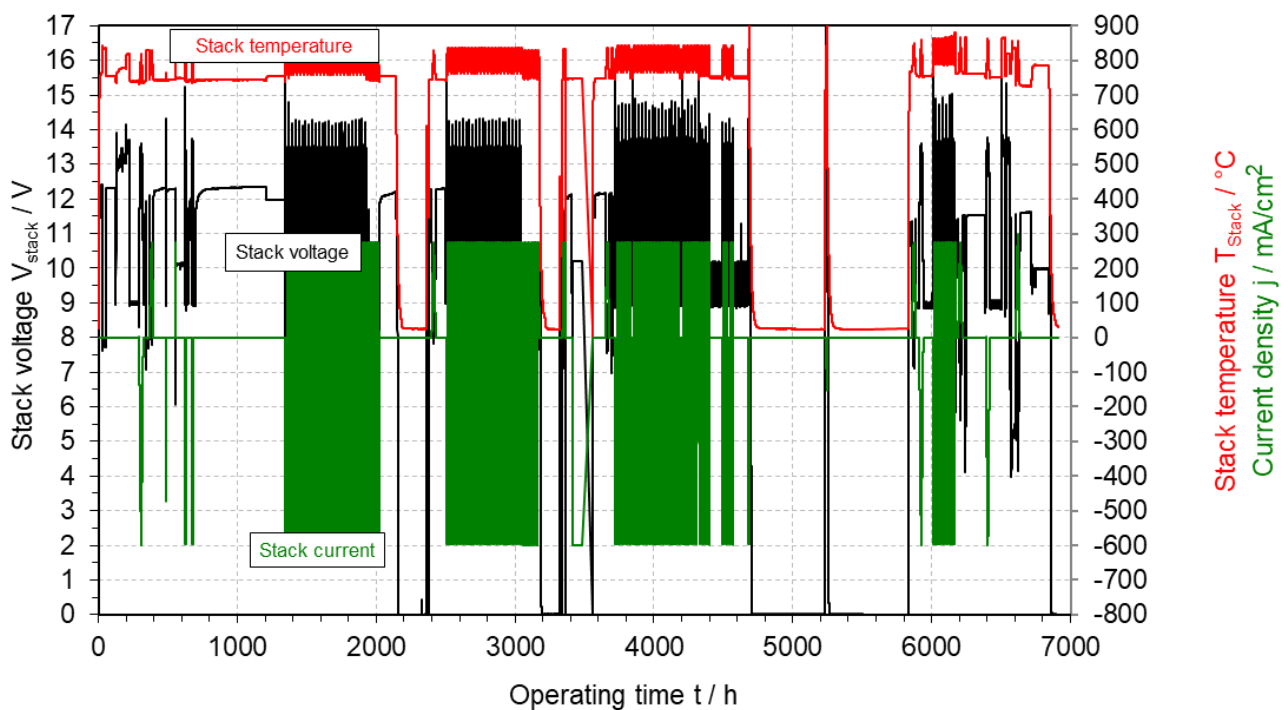


Abbildung 8: Lifecycle Stack MK35X-1930-10E

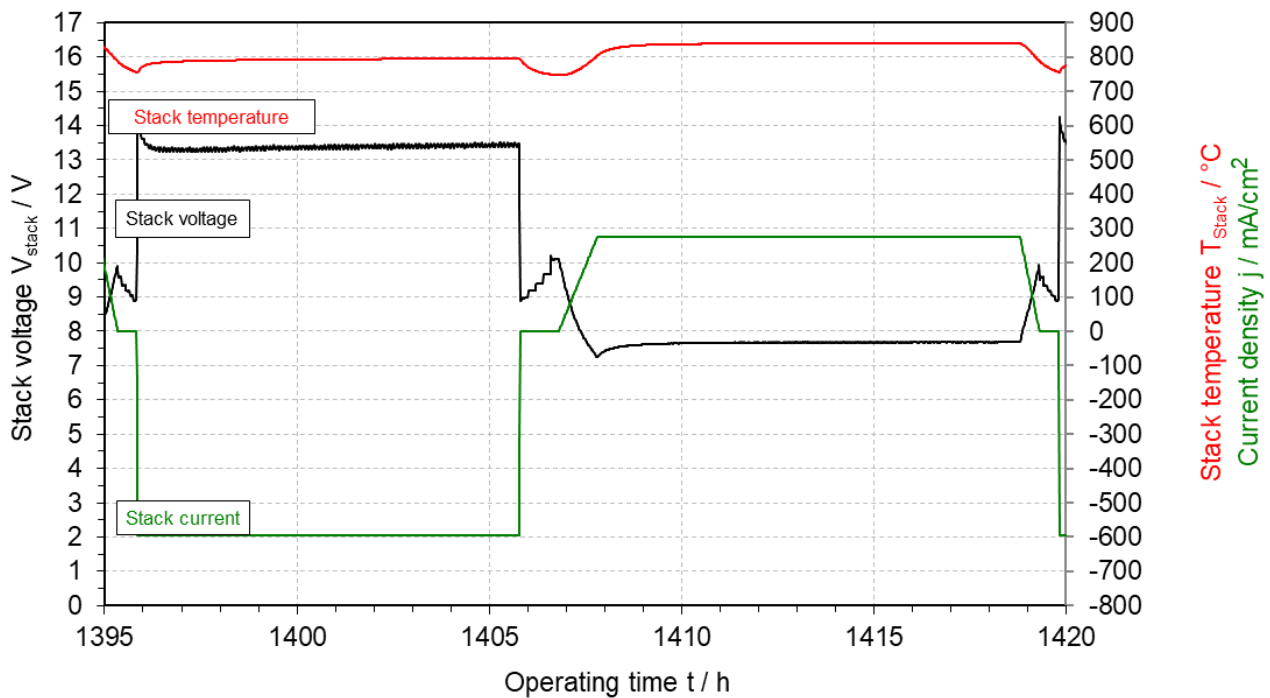


Abbildung 9: schneller rSOC 24 h Zyklus

Ein Zyklus mit schneller Lastregelung im SOEC-Abschnitt ist in Abbildung 9 zu sehen. Die Idee war den thermischen Stress zu reduzieren, in dem man die Temperaturänderungsphase bei einer langsamen Laständerung wie im Standardzyklus „überspringt“. Hierzu wurde die Be- und Entlastungszeit im Elektrolysemodus stark reduziert. Im Standardzyklus wurde für die Belastung von 0 A auf die Maximallast von -76,2 A eine Dauer von 3600 s eingestellt. Die selbe Zeit wurde auch für die Entlastung angesetzt. Für den sogenannten Schnellzyklus wurde dies herabgesetzt auf jeweils 120 s sowohl bei Be- als auch Entlastung. Eine noch schnellere Be- und Entlastung wäre auch möglich gewesen, was in den Vorlaufetest auch gemacht wurde. Jedoch besteht hier das Problem, dass die Spannung mancher Ebenen dann kurzfristig über die vom IKTS vorgegebene Cut-Off Spannung von 1,5 V pro Ebene springen und dies dann zu einem Alarm führt und zur automatischen Entlastung.

Dies ist jedoch im Laufe des Betriebes mit den Schnellzyklen im Elektrolysemodus nach einer gewissen Laufzeit aufgetreten. Diese Spannungen traten jedoch nur als kurzfristige Spitzen nach Erreichen des Maximalstroms auf und die sobald sich eine Gleichgewichtsspannung eingestellt hatte, war diese im Bereich von ca. 1,35 V. Trotzdem wurde nach 4320 h wieder auf die Standardzyklen umgestellt. Bis zum Ausfall der Wasserpumpe wurden 6 Standardzyklen gefahren. Nach dem erneuten Anfahren des Stacks wurden dann wieder Schnellzyklen gefahren bis zum Ausfall der Ebene 6. Dies führte dann zum Ausfall des Stacks und zum Ende des Versuches. Die Degradation des Stacks basierend auf dem SOEC-Betrieb betrug 0,17 %/1000 h.

Nach dem Ausfall der Ebene 6 wurden noch Impedanzmessungen am Stack durchgeführt. Hier zeigte sich, dass die Ebene 6 im Vergleich zum Messungsbeginn einen stark erhöhten ohmschen Widerstand aufweist, siehe Abbildung 10. Dieser Wert ist auch größer als bei allen anderen Ebenen

im Stack nach 6600 h. Der Polarisationswiderstand der Ebene 6 nach 6600 h liegt geringfügig unter dem Wert am Beginn der Messung bei 48 h. Betrachtet man die OCV der Ebene 6 im SOFC-Modus so sinkt diese von 1,244 V auf 1,169 V. Während der ohmsche Widerstand auf ein Problem mit der Kontaktierung der Ebene hindeutet, zeigt die Abnahme der OCV eher eine Undichtigkeit. Näheres muss dann durch eine Nachuntersuchung beim IKTS geklärt werden.

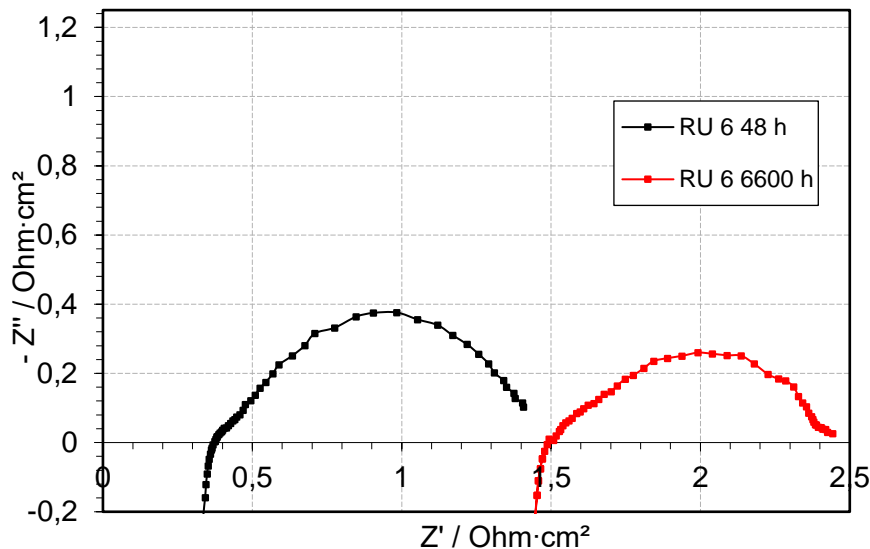


Abbildung 10: Nyquistdiagramm der Ebene 6 am Beginn und Ende

7. Zusammenfassung

Im Rahmen des SOC Degradation 2.0-Projekts wurden die Ziele des Arbeitspakets AP600 erfolgreich erreicht. Trotz anfänglicher Herausforderungen bei der Kontaktierung der Stacks konnten ein SOEC-Dauerversuch sowie zwei Stacks im reversiblen Betrieb über jeweils mehr als 4000 Stunden getestet werden – inklusive detaillierter Eingangs- und Ausgangscharakterisierungen. Diese Langzeittests liefern wertvolle Erkenntnisse zur Betriebsstabilität und ermöglichen eine fundierte Bewertung der Degradationsmechanismen.

Ein zentrales Ergebnis der Untersuchungen ist die Identifikation und gezielte Optimierung der Netzkontaktierung als technischer Schlüsselfaktor. Die Einführung der Laschenkontaktierung hat sich als vielversprechende Verbesserung erwiesen. Aufgrund des spezifischen geometrischen Aufbaus des Stackgasmoduls konnte diese Methode jedoch bislang nur an der unteren Endplatte vollständig umgesetzt werden. Für die obere Endplatte bestehen durch die Position der Brenngasvorheizschleife noch Einschränkungen, die zukünftig adressiert werden sollten.

Die Analyse der Netzkontaktierung ergab, dass insbesondere das Korrosionsverhalten des Netzes sowie die Schweißverbindung zu den Stackendplatten zentrale Einflussfaktoren sind. Die Interaktion unterschiedlicher Materialien führt zur Ausbildung neuer Legierungen an den Schweißpunkten, deren Korrosionsbeständigkeit weiter optimiert werden kann. Zudem weisen die Schweißpunkte durch die hohen Ströme im Elektrolysebetrieb lokal erhöhte Temperaturen auf, die eine fortschreitende Oxidation begünstigen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen lässt sich für zukünftige Entwicklungen eine klare Empfehlung ableiten: Die konsequente Implementierung der Laschenkontaktierung wird die Langzeitstabilität weiter verbessern und stellt einen vielversprechenden Ansatz für die nächste Generation von Stackdesigns dar.

Bei den reversiblen SOFC/SOEC-Zyklen konnten sowohl mit Standardzyklen als auch mit schnellen SOEC-Zyklen erfolgreich durchgeführt werden. Die Degradationsraten der Stacks im Elektrolysemodus lagen bei niedrigen Werten von -0,58 %/1000 und 0,17 %/1000 h bei den rSOC-Zyklenversuchen und bei -0,28 % /1000 h im reinen SOEC-Betrieb.

8. Voraussichtlicher Nutzen und Verwendbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse des DLR im Rahmen des SOC-Degradation 2.0 Projektes sind für den Partner IKTS vorteilhaft, um die Zellen und Stacks weiterzuentwickeln. Im Fokus standen dabei die Entwicklung und Untersuchung von Stacks hinsichtlich ihrer Eignung für die Elektrolyse zur Herstellung von grünem Wasserstoff. Die Untersuchung von unterschiedlichen Betriebsprofilen im sogenannten rSOC-Betrieb zeigte, dass die schnelle Änderung des Stromes keine deutlichen Effekte auf die Degradationsraten der IKTS-Stacks haben. Damit werden die Aussichten für die Vermarktung der kostenoptimierten SOFC-Stacks und deren Einsatz in Systemen für Power-to-X in einem Energieversorgungssystem mit einem starken Anteil volatiler Energieerzeuger erhöht.

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse erweitern das Know-how des DLR auf den wichtigen Gebieten der Stackcharakterisierung und Betriebsstrategien und unterstützen auch die eigenen Forschungsaktivitäten. Die Entwicklungsarbeiten stärken somit die Stellung des DLR im internationalen Wettbewerb und verbessern die Chancen für weitere nationale und internationale Kooperationen.

9. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit wurden Fortschritte in der SOFC-Stackentwicklung auf nationaler und auf europäischer Ebene erzielt. Seit Jahren wurden mehrere Tausend SOFC-Systeme in Feldtests in Deutschland und Europa betrieben. Die Systeme mit ASCs, ESCs und MSC wurden von Bosch / Deutschland, Ceres Power / England, Hexis / Schweiz und Solid Power / Italien geliefert. Dabei wurden mit Stacks in der Größenklasse 0,7 – 10 kW elektrische Systemwirkungsgrade zwischen 35 % und 60 % erzielt. Im europäischen Projekt „INNOSOFC“ wurde ein Stack mit ASCs der Fa. Elcogen / Finnland erfolgreich über 10.000 h mit einer Degradationsrate von nur -0,3 %/1000 h betrieben. Die Fa. Sunfire GmbH / Deutschland setzt Stacks mit ESCs erfolgreich in dezentralen Energiesystemen mit einer elektrischen Nennleistung von 20 kW und einem elektrischen Wirkungsgrad von über 50 % ein. Die Firma Solydera / Italien berichtet von der Vergrößerung ihrer Stacks mit ASCs auf 60 Ebenen. Diese Stacks im Fensterdesign mit vier Zellen pro Ebene erreichen eine maximale elektrische Leistung von 6 kW.

10. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

- [1] Matthias Riegraf, Patric Szabo, Michael Lang, Rémi Costa, Stefan Rothe, Stefan Megel, Mihails Kusnezoff, „Degradation behavior of MK35x stacks with chromium-based interconnects in steam electrolysis operation”, Proceedings SOFC XVIII, 2023
- [2] Matthias Riegraf, Patric Szabo, Michael Lang, Rémi Costa, Stefan Rothe, Stefan Megel, Mihails Kusnezoff, “Electrochemical Analysis of an Electrolyte-Supported Solid Oxide Cell-Based MK35x Stack during Long-Term Electrolysis Operation”, Journal of The Electrochemical Society, 2024 171
- [3] Matthias Riegraf, Patric Szabo, Michael Lang, Rémi Costa, Stefan Rothe, Stefan Megel, Mihails Kusnezoff, “Reversible long-term operation of a MK35x electrolyte-supported solid oxide cell-based stack for solar energy coupling”, Journal of The Electrochemical Society, 2024 171

Stuttgart, 28.02.2025

Autoren: Szabo, Patric
Dr. Riegraf, Matthias
Dr. Costa, Rémi

Schlussbericht zum Teilprojekt Elektrolyse und reversibler Betrieb

DLR e.V.
im Projekt

SOC Degradation 2

Förderkennzeichen: 03SF0621B

Projektlaufzeit: 01.03.21 bis 31.08.24

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den
Autoren.**