

Diss. ETH No. 18139

Thermodynamic Database of the La-Sr-Mn-Cr-O Oxide System and Applications to Solid Oxide Fuel Cells

DISSERTATION

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

of the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

presented by

ERWIN POVODEN-KARADENIZ

Mag. rer. nat.

born on March 18, 1973

Citizen of Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner

Prof. John T.S. Irvine, co-examiner

Dr. Ming Chen, co-examiner

Zurich, 2008

Summary

The thermodynamic La-Sr-Mn-Cr-O oxide database is established by assessing oxide subsystems using the CALPHAD (Calculation of phase diagrams) approach. The new database is applied to the problem of chromium “poisoning” of Sr-doped lanthanum manganite cathodes ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ or LSM) for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) stemming from gaseous Cr species from the high-Cr containing alloy of the interconnect. The chromium is known to deteriorate the electrical performance of the cathodes.

In chapter 1 the basics of planar SOFC are briefly explained, and previous findings of chromium “poisoning” of SOFC are critically reviewed. Based on the findings from the literature it gets clear that several questions about the key mechanisms of the chromium “poisoning” have not been answered yet, and the aim of this study (chapter 2) is to gather a deeper understanding of these unsolved problems by using thermodynamics. In the third chapter the reader learns, how thermodynamic calculations can lead to a better understanding of a system, even if the system is in a thermodynamic non-equilibrium state, and the modeling approach used in this study is presented. Chapter 4 deals with the construction of the La-Sr-Mn-Cr-O oxide database based on the assessments of subsystems. The new database is applied to the problem of chromium “poisoning” of SOFC with Cr-interconnects and LSM cathodes in chapter 5: a consistent phenomenological description of the process of chromium “poisoning” of SOFC cathodes is established that is in line with both experimental findings reported in the literature and thermodynamic calculations using the presented database. It is shown that chromium “poisoning” of SOFC cathodes is a rather complex process consisting of several steps, some of them probably occurring simultaneously. Some of these processes are governed by thermodynamics, and some are kinetically controlled.

A key role is played by the adsorption of gaseous $\text{CrO}_{3(g)}$ ($g = \text{gaseous}$) and chromium-oxyhydroxides stemming from the interconnect on LSM and reaction of chromium with LSM. The associated chemical changes of the LSM phase, as well as the formation of a new spinel phase occur under thermodynamic control: decreasing concentrations of vacancies in LSM that contains chromium are calculated at decreased oxygen partial pressure reflecting SOFC operation at high current load. This has calamitous consequences for the electrochemical properties of the cathode. Furthermore spinel blocks pores and thus impedes the oxygen

Summary

reduction required for the function of the cell. $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ (s = solid) that hampers the diffusion of oxygen into the electrolyte is a metastable phase in LSM contaminated by chromium.

With this contribution the prevailing question is resolved, which of the phenomena in a chromium-“poisoned” LSM cathode are governed by thermodynamics. Appropriate measures can be foreseen preventing the long-term degradation of SOFC cathodes in combination with high-chromium containing interconnects.

Zusammenfassung

Die thermodynamische La-Sr-Mn-Cr-O Oxid-datenbank wird basierend auf dem Assessment oxidischer Subsysteme mit dem CALPHAD-ansatz (Berechnung von Phasendiagrammen) aufgebaut. Die neue Datenbank wird auf das Problem der „Chromvergiftung“ von Sr-dotierten Lanthan-Manganit-kathoden ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ oder LSM) für Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) angewandt, welches von gasförmigen Cr spezie der hochgradig Cr-führenden Interkonnektor-Legierung herrührt. Es ist bekannt, dass das Crom die elektrische Leistung der Kathoden verschlechtert.

In Kapitel 1 werden die Grundlagen von planaren SOFC kurz erklärt, und es wird ein kritischer Überblick über bisherige Erkenntnisse der „Chromvergiftung“ von SOFC gegeben. Basierend auf den Erkenntnissen aus der Literatur wird klar, dass einige Fragen, welche die Schlüsselmechanismen der „Chromvergiftung“ betreffen, noch nicht beantwortet wurden. Das Ziel dieser Studie (Kapitel 2) ist es, unter Verwendung der Thermodynamik ein tieferes Verständnis dieser ungelösten Probleme zu erlangen. Im dritten Kapitel lernt der Leser, wie thermodynamische Berechnungen zu einem besseren Verständnis eines Systems führen können, selbst wenn dieses System sich in einem thermodynamischen Ungleichgewichtszustand befindet, und der in dieser Studie verwendete Modellansatz wird vorgestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Konstruktion der La-Sr-Mn-Cr-O Oxid-Datenbank, basierend auf den Assessments der Subsysteme. In Kapitel 5 wird die neue Datenbank auf das Problem der „Chromvergiftung“ von SOFC mit Cr-interkonnektoren und LSM-kathoden angewandt: Eine konsistente phenomenologische Beschreibung des Prozesses der „Chromvergiftung“ von SOFC-kathoden wird gegeben, welche sowohl im Einklang mit experimentellen Erkenntnissen in der Literatur als auch mit thermodynamischen Berechnungen unter Verwendung der präsentierten Datenbank steht. Es wird gezeigt, dass „Chromvergiftung“ von SOFC-kathoden ein ziemlich komplexer Vorgang mit mehreren, teilweise gleichzeitig in der Zelle ablaufenden Schritten ist. Manche dieser Prozesse sind thermodynamisch kontrolliert, und manche laufen unter kinetischer Kontrolle ab.

Eine Schlüsselrolle spielt die Adsorbition von gasförmigem $\text{CrO}_{3(g)}$ (g = gasförmig) und Chromium-oxyhydroxiden, welche vom Interkonnektor stammen, an LSM und die Reaktion von Chrom mit LSM. Die damit verbundenen chemischen Änderungen der LSM-phase und die Bildung einer neuen Spinellphase finden unter thermodynamischer Kontrolle statt. Die

Berechnungen ergeben abnehmende Konzentrationen der Leerstellen in Cr-hältigem LSM unter erniedrigtem Sauerstoffpartialdruck, und somit bei Betrieb von SOFC unter hohem Laststrom. Das hat katastrophale Konsequenzen für die elektrochemischen Eigenschaften der Kathode. Weiters blockiert Spinell Poren und behindert so die für die Funktion der Zelle notwendige Sauerstoffreduktion. $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ ($s = \text{fest}$), welches die Diffusion von Sauerstoff in den Elektrolyt erschwert, ist eine metastabile Phase in Cr-kontaminiertem LSM.

Mit diesem Beitrag werden einige der vorherrschenden Fragen über „Chromvergiftung“ von SOFC geklärt, und geeignete Maßnahmen zur Verhinderung der Langzeitdegradation von SOFC-kathoden in Kombination mit hochgradig Chrom-führenden Interkonnektoren können vorhergesagt werden.