

DISS. ETH NO. 19362

PEROVSKITE MATERIALS FOR THE CATHODE OF SOLID OXIDE FUEL CELLS

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Zhèn Yáng

Master of Science in Materials Science and Engineering,
The Faculty of Engineering, Christian Albrechts University of Kiel

Born on October 25, 1978

citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner

Prof. Dr. Joop Schoonman, co-examiner

Dr. Michel Prestat, co-examiner

2010

Summary

The perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ was reported in 2004 to perform excellently as a cathode material in a solid oxide fuel cell (SOFC). This particular composition is one of the compositions of a much larger family of materials, i.e., the Ba-Sr-Co-Fe-O oxides.

In this thesis we report about materials of the complete $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) compositional system. In particular, we present the isothermal phase relations at 1000 °C within the complete compositional range of this system, the electrical conductivity of these materials with different Ba/Sr as well as Co/Fe ratios depending on temperature and oxygen partial pressure, and on the oxygen chemical diffusion of one of its compositions.

During this thesis, a thorough analysis of the crystalline phases which exist in thermodynamic equilibrium at 1000 °C in air with different Ba-Sr and Co-Fe ratios, was performed. For most quaternary compositions the cubic perovskite phase was found, except for Fe-free compositions. This also holds for most of the ternary compositions, except for the ternary subsystem $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ and all the binary end members, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ and $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. The latter materials show mixed phases of cubic, hexagonal, rhombohedral, and tetragonal symmetries.

The electrical conductivity of bulk specimens was studied as a function of temperature. A transition from semi-conductivity to metal-like conductivity was found in most $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ compositions except in the one with $x = 0.6$ and $y = 0.8$. The semiconductivity behavior of BSCF materials is attributed to a small polaron hopping

mechanism and the metal-like conductivity may be explained by the overlapping of transition metal *d*-orbitals and oxygen *p*-orbitals.

Chemical diffusion coefficient D_{chem} and surface exchange kinetics k_{chem} for the bulk $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were investigated by the conductivity relaxation method and it was found that the D_{chem} and k_{chem} of this BSCF composition is indeed high compared to other compositions of perovskite materials.

We also found some drawbacks of the BSCF materials regarding their potential application as cathodes in SOFC. $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ was found to react with CO_2 forming barium carbonate in the temperature range of 500-850 °C. The carbonate is insulating which decreases the conduction of the BSCF material when applied as a cathode in air.

Some of the compositions show a phase transition at temperatures below 900 °C. A reversible phase transition from cubic to mixed phases of cubic, hexagonal, and rhombohedral was found at 700-900 °C in the composition $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. This phase transition is accompanied by a 1.2 vol% change, leading to the formation of microcracks in ceramic samples.

Zusammenfassung

Der Perowskit $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ wurde in 2004 als ausgezeichnetes Kathodenmaterial für Festoxid-Brennstoffzellen identifiziert. Diese besondere Zusammensetzung ist nur einer viel größeren Familie von Materialien im Ba-Sr-Co-Fe-O System.

In dieser Arbeit berichten wir über Materialien des kompletten $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) Systems. Insbesondere berichten stellen wir die isothermen Phasenbeziehungen bei 1000 °C an Luft für das gesamte System, die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien mit unterschiedlichen Ba/Sr Verhältnissen und Co/Fe Verhältnissen in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks und über den chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffes für seine Zusammensetzung.

In dieser Dissertation wird eine gründliche Analyse der kristallinen Phasen die im thermodynamischen Gleichgewicht bei 1000 °C in Luft existieren für Zusammensetzungen, mit unterschiedlichen Ba/Sr und Co/Fe Verhältnissen durchgeführt. Für die meisten quaternären Zusammensetzungen wurde die kubische Perowskit-Phase festgestellt, mit Ausnahme von Fe-freien Zusammensetzungen. Dies gilt auch für die meisten der ternären Zusammensetzungen mit Ausnahme des ternären Subsystem $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ und allen binären Endgliedern, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ und $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. Die letztgenannten Werkstoffe sind mehrphasig, mit Phasen die kubische, hexagonale, rhomboederische, und tetragonale Symmetrien aufweisen.

Die elektrische Leitfähigkeit von Proben wurde als Funktion der Temperatur untersucht. Ein Übergang von Halbleiterleitfähigkeit zu einer Metall-ähnlichen Leitfähigkeit wurde in den meisten $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ Zusammensetzungen mit Ausnahme der Zusammensetzung mit $x = 0.6$ und $y = 0.8$ gefunden. Die Halbleitereigenschaft der BSCF Materialien kann durch einen Polaron-Hopping Mechanismus erklärt werden und die Metall-ähnliche Leitfähigkeit kann der Überlagerung von Übergangsmetall d -Orbitale und Sauerstoff p -Orbitale zugeschrieben werden.

Die Diffusion D_{chem} und die Oberflächenaustauschkinetik k_{chem} von $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ wurden mittels der Leitfähigkeits-Relaxation Methode untersucht. D_{chem} und k_{chem} dieser BSCF Zusammensetzung sind in der Tat hoch, im Vergleich zu anderen Perowskitmaterialien.

Wir fanden auch einige Nachteile der BSCF Materialien bezüglich ihrer möglichen Anwendung als Kathoden in Festoxid-Brennstoffzellen. Es wurde festgestellt, dass $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mit CO_2 zur Bildung von Bariumkarbonaten neigt. Dieses Karbonate ist elektrisch isolierend, wenn es als Kathode in Luft angewendet wird.

Einige der Zusammensetzungen zeigen einen Phasenübergang bei Temperaturen unterhalb $900\text{ }^\circ\text{C}$. Ein reversibler Phasenübergang wurde für die Zusammensetzung $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ bei $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Dieser Phasenübergang ist begleitet von einer Volumenänderung von $1.2\text{ Vol.}\%$, was zur Bildung von Mikrorissen im Gefüge von massiven Proben führt und einer drastischen Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit führt.