

Characterization and Quantification of Metallic Interconnect Degradation in Solid Oxide Fuel Cell Stacks

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Markus Linder
aus Winterthur

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schmauder

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Oktober 2016

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart
2016

Abstract

Stationary solid oxide fuel cell (SOFC) applications typically have targeted lifetimes of more than 40 000 h with a tolerable power degradation of less than 1 % per 1000 h. To achieve these requirements powerful methods and strategies to characterize and quantify SOFC stack degradation are needed. The objective of this work was the investigation and prediction of SOFC stack degradation based on in-situ measurements and post-test analyses. These results were combined with the findings from dedicated laboratory experiments for the investigation of single degradation effects combined with computer models to develop strategies to predict and subsequently reduce SOFC stack degradation.

This requires the development of a model for the reliable quantification and thorough interpretation of the degradation behavior of SOFC stacks under real, non-ideal conditions. The model extracts the time-dependent internal stack resistances from current-voltage data. As major advantage over assessing stack degradation simply from the slopes of current-voltage curves, these internal resistances can be directly compared with the sum of the resistances of different stack components as obtained from dedicated laboratory degradation experiments.

Due to recent progress in improving the oxidation re-reduction (redox) stability of electrolyte supported SOFCs, the main contribution to the power degradation of stacks operated of more than 10 000 h is induced by the ohmic losses caused by the time-dependent and continuously formation of oxide scales on the metallic interconnects (MICs). Moreover, the oxide scale growth rate and the extrinsic electrical conductivity of the formed semi conductive Cr_2O_3 is influenced by various parameters such as scale morphology, temperature, gas atmospheres, impurities, reactive elements and interaction with adjacent components. For this reason oxide scale growth on chromium (CFY) and ferritic (Crofer) based alloys were investigated by scanning electron microscopy (SEM) including samples from SOFC stacks manufactured by the Hexis AG¹, which were operated for up to 40 000 h. Comparison of the measured increase in ohmic resistance with mean scale growth rates obtained from SEM cross section images revealed a non-trivial, non-linear relation-

¹ www.hexis.com

Abstract

ship. To understand the correlation between scale evolution and resulting ohmic losses, 2D finite element (FE) simulations of electrical current distributions were performed for a large number of scale morphologies. Oxide scale morphologies favor non-homogeneous electrical current distributions, where the main current flows over rather few “bridges”, i. e. local spots with relatively thin oxide scales. Combining electrical conductivity and SEM measurements with FE simulations revealed two further advantages: it allows a more reliable extrapolation of MIC degradation and it provides a new method to assess the effective electrical conductivity of thermally grown Cr_2O_3 scales under stack operation.

On the anode side the degradation behavior of oxide scales is even more complex. For example, Ni particles released during thermal redox cycles from adjacent Ni containing components might be interspersed into the oxide scale. To study the influence of this interaction Cr_2O_3 pellets admixed with different amounts of Ni (up to 20 vol.%) were produced. The electrical conductivity was investigated in-situ in reducing forming gas (95 % N_2 ; 5 % H_2) atmosphere and air at 850 °C. Furthermore microstructure and crystal structure are studied at different time steps with SEM and X-ray diffraction (XRD), respectively. Based on the applied methods it can be confirmed that during oxidation in air Ni forms a NiCr_2O_4 spinel phase. Exposure again in a reducing environment leads to an instantaneous decomposition of this spinel phase, which in turn leads to a fine dispersion of reduced Ni particles. This rearrangement of Ni by spinel decomposition improves the electrical conductivity of the Cr_2O_3 -pellets.

In conclusion, this work established new methods and models to more reliably assess of SOFC stack-degradation based on current-voltage data, which allow extracting internal stack resistances for direct comparisons with dedicated laboratory experiments of single degradation phenomena. The focus of attention is on the quantification and understanding of the complex degradation behavior of metallic interconnects (as major contribution to the overall SOFC stack degradation) caused by oxide scale growth under reducing and oxidizing conditions.

Zusammenfassung

Stationäre Anwendungen von Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs) müssen eine minimale Lebensdauer von über 40 000 h bei einer tolerierbaren Degradation von weniger als 1% pro 1000 h aufweisen. Um diese Anforderungen zu erfüllen, werden geeignete Methoden und Strategien benötigt, um die Degradation von SOFC-Stapel zu charakterisieren und zu quantifizieren. Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Vorhersage der SOFC-Stapeldegradation basierend auf in-situ-Messungen und Posttest-Analysen. Diese Resultate wurden systematisch mit den Ergebnissen aus spezifischen Laborexperimenten zur Untersuchung von einzelnen Degradationseffekten verglichen. In Kombination mit Computermodellen können Strategien für die Vorhersage und Verminderung der SOFC-Stapeldegradation entwickelt werden.

Dazu wurde ein Modell entwickelt, das eine zuverlässige Quantifizierung und Interpretation der Degradation im SOFC-Stapel unter realen Betriebsbedingungen erlaubt. Das entwickelte Modell extrahiert den Innenwiderstand der Zelle basierend auf Strom-Spannungskennlinien. Der zentrale Vorteil der Quantifizierung der Degradation basierend auf der Steigung von Strom-Spannungskennlinien ist, dass die ermittelten Innenwiderstände direkt mit der Summe der einzelnen Widerstände aus den gesonderten Laborexperimenten verglichen und interpretiert werden können.

Fortschritte in der Zellentwicklung, insbesondere in der Verträglichkeit von den im Betrieb oft unvermeidlichen Wechseln zwischen oxidierender und reduzierender Atmosphäre (Redoxzyklen), führen dazu, dass die zeitabhängige Cr_2O_3 -Bildung an den metallischen Interkonnektoren (MIC) nach mehr als 10 000 Betriebsstunden wesentlich zur Degradation im Brennstoffzellenstapel beiträgt. Ausserdem sind das Oxidwachstum und die extrinsische Leitfähigkeit des halbleitenden Cr_2O_3 von verschiedenen Parametern wie der Morphologie der Oxidschicht, Temperatur, Gasatmosphären, Verunreinigungen, Reaktiv-elemente und Wechselwirkungen zwischen angrenzenden Komponenten beeinflusst. Aus diesem Grund wurde das Oxidschichtwachstum an MIC-Proben aus chrom- (CFY) und eisenbasierten (Crofer) Legierungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) un-

tersucht. Darin eingeschlossen waren auch Proben aus SOFC-Stapeln von der Hexis AG¹, ein Hersteller von Brennstoffzellenheizgeräten, die bis zu 40 000 h getestet wurden. Verglichen mit der Zunahme des ohmschen Widerstandes, zeigt das Oxidschichtwachstum basierend auf REM-Querschnittsbildern eine nicht triviale, nicht lineare Abhängigkeit. Um diesen Zusammenhang zu verstehen, wurden 2D Finite-Elemente-Simulationen (FE) basierend auf einer grossen Anzahl von REM-Daten durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verteilung des elektrischen Stromes durch die Oxidschicht stark von deren Morphologie geprägt ist. Das heisst, ein Grossteil der Strompfade verläuft bevorzugt über einzelne „Brücken“ an den dünnsten Stellen in der Oxidschicht. Die Kombination der Quantifizierung der Oxidschicht mit der FE-Simulation von ohmschen Widerständen basierend auf REM-Daten hat weitere Vorteile. Zum einen erlaubt diese Methode eine genauere Vorhersage der MIC-Degradation, und zum anderen kann dadurch die effektive elektrische Leitfähigkeit der thermisch gewachsenen Cr₂O₃-Schicht bestimmt werden.

Das Degradationsverhalten auf der Anodenseite des MICs ist komplexer, da zum Beispiel die Cr₂O₃-Schicht Nickelpartikel enthalten kann, die bei Redoxzyklen von angrenzenden Komponenten gelöst und anschliessend in der Oxidschicht abgelagert werden. Um den Einfluss solcher eingelagerter Partikel auf die elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden Cr₂O₃-Pellets mit Ni-Anteilen von bis zu 20 vol.% hergestellt. Die elektrische Leitfähigkeit der Pellets wurde unter reduzierender Atmosphäre (95 % N₂; 5 % H₂) und in Luft bei 850 °C gemessen. Mit den eingesetzten Methoden konnte nachgewiesen werden, dass sich während der Oxidation in Luft NiCr₂O₄-Spinellphasen gebildet hatten. Erneutes Auslagern in reduzierender Atmosphäre führte zu einer unmittelbaren Zersetzung der Spinellphase mit einer einhergehenden Verfeinerung des Nickels. Diese Umverteilung durch die Spinellzersetzung führt zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit in den Cr₂O₃-Pellets.

Diese Arbeit liefert neue Methoden und Modelle für eine zuverlässigere Bewertung der SOFC-Stapeldegradation basierend auf Strom-Spannungskennlinien. Dieses Vorgehen ermöglicht die Extrahierung des Innenwiderstandes des Stapels und den direkten Vergleich mit den spezifischen Laborexperimenten für die Untersuchung der einzelnen Degradationsphänomene. Dabei steht der Fokus auf der Quantifizierung und dem Verständnis des komplexen Degradationsverhaltens von metallischen Interkonnektoren, welche durch das Oxidschichtwachstum in reduzierender und oxidierender Atmosphäre den Hauptbestandteil der gesamten SOFC-Stapeldegradation bilden.

¹ www.hexis.com