

Diss. ETH No. 15351

CuO-CGO Anodes for Solid Oxide Fuel Cells

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Michael Bernhard Jörger
Dipl. Chem. TU Karlsruhe

born on April 05, 1973
Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner
Prof. Dr. John T.S. Irvine, co-examiner
Dr. Gilles Robert, co-examiner

Zurich, 2004

Summary

Solid oxide fuel cell (SOFC) technology offers the possibility to convert energy in a highly efficient and therefore environmentally friendly way. However, several technological problems have still to be solved to establish SOFCs as energy conversion alternatives. The major problems are the high installation and operating costs which can be divided into materials costs, fabrication costs, system cost, substitution costs for degraded components.

One approach to reduce the costs is the operation of SOFCs directly with hydrocarbons with a comparable power density to today's systems with hydrogen. This would reduce the system costs because the external fuel processing and reformer unit becomes obsolete.

Fueling of a SOFC anode directly with hydrocarbons requires the development of an alternative, nickel-free anode material. Within this work it was investigated if a copper-ceramic composite can be produced as SOFC anode fulfilling all the given requirements.

Chapter 1 gives a general introduction to the working principle of a SOFC, describes the standard set of materials, commercially available systems and presents ideas for a further cost reduction and commercialization. The specification for the SOFC anode and the underlying reaction mechanism is described in detail.

In Chapter 2 the aim of this study is presented and the approach of this work is outlined. In the first experimental part of this work (Chapter 3), the difference in catalytic activity of copper and nickel containing anode powders towards hydrocarbon cracking and steam reforming was investigated. Copper showed no catalytic activity for coking, nor for steam reforming reaction. No catalytic activity could be attributed to the ceramic component of the anode under steady-state operation. Operation with hydrocarbons without carbon deposition is possible, but partial oxidation is the only possible reaction path. In contrast Ni-containing powder had a high steam reforming activity, but also high tendency for carbon deposition.

The second experimental part of this work (Chapter 4 and 5) describes processing strategies for the preparation of CuO-ceramic anodes. The low melting temperature of CuO requires an adaption of standard anode fabrication methods. A recipe for anode preparation via screen-printing with a low-temperature sintering of only 1050 °C was devel-

oped. Copper coarsening was avoided. Homogeneous anode microstructures with a sufficient high and long-lasting electronic conductivity could be prepared via screen-printing and sintering.

A second processing strategy for Cu-ceria anode bypasses the sintering of CuO by the preparation of a ceramic framework with subsequent infiltration of the metal. The fabrication of a highly porous ceramic framework ready for infiltration with metal cation containing solutions is described in Chapter 5. Mechanically stable, 70 % open porous ceria structures could be fabricated by using graphite as pore former. Addition of 2 cat% CuO as sintering aid decreased the sintering temperature to 1050 °C. It could be shown that activated sintering is possible also in samples with a low green density.

The third experimental part (Chapter 6) compares the electrochemical performance of Cu-containing SOFC anodes with Ni-containing anodes. Overpotential-current characteristics of Cu-containing anodes were measured with hydrogen, methane and propane as fuel. At this state of the work it has to be said, that the electrochemical performance of Cu-based anodes is unsatisfying, the material is not qualified for the operation with hydrocarbons due to its low catalytical activity. However, further investigations with the optimized anode microstructure and with a more compatible electrolyte material are necessary to finally qualify the new material.

Strategies for further optimization of SOFC anodes for operation with hydrocarbons are presented in Chapter 7.

Zusammenfassung

Die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzellen Technologie ermöglicht die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie mit einer hohen Effizienz und kann deshalb als eine umweltfreundliche Methode zur Energieumwandlung angesehen werden. Jedoch verhinderten bisher technische Probleme eine flächendeckende Einführung der Brennstoffzellen Technologie. Das grösste Problem sind die hohen Installations- und Betriebskosten, die aufgeteilt werden können in Material-, Fabrikations- und Systemkosten, sowie Instandhaltungskosten bedingt durch den Austausch von degradierten Bauteilen.

Ein möglicher Ansatz um die Kosten der Brennstoffzellentechnologie zu verringern, ist der Direktbetrieb mit Kohlenwasserstoffen mit einer vergleichbaren Leistungsdichte als die heutigen Systeme mit Wasserstoff. Das würde die Systemkosten verringern, da das externe Aufbereiten und Reformieren der Kohlenwasserstoffe eingespart werden könnte. Um eine Hochtemperaturbrennstoffzelle direkt mit Kohlenwasserstoffen betreiben zu können, ist die Entwicklung einer Nickel-freien Anode notwendig. Im Verlauf dieser Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist einen Kupfer-Keramik Komposit herzustellen, der alle Voraussetzungen einer Anode erfüllt.

Kapitel 1 beginnt mit einer allgemeinen Einleitung über die Funktionsweise der Hochtemperaturbrennstoffzelle, einer Vorstellung der Standardmaterialien, den heute kommerziell erhältlichen Brennstoffzellensystemen, sowie Vorschläge zur Reduzierung der Systemkosten. Die besonderen Spezifikationen der SOFC Anodenmaterialien und des Anodenreaktionsmechanismus werden detailliert vorgestellt.

In Kapitel 2 wird das Ziel sowie die Lösungsansätze dieser Arbeit zusammengefasst. Im ersten experimentellen Teil (Kapitel 3) wird die katalytische Aktivität von kupfer- und nickelhaltigen Anodenausgangspulver verglichen. Dabei wird die Spaltung von Kohlenwasserstoffen und die Wasser-Dampf-Reformierung untersucht. Kupfer zeigt keine katalytische Aktivität für die Spaltung von Kohlenwasserstoffen und die damit verbundene Verrussung, aber auch keinerlei Aktivität für Reformierungsreaktionen. Die Keramikkomponente hatte keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität nachdem ein konstanter Zustand erreicht worden ist. Kupferhaltige Brennstoffzellenanoden können direkt mit Kohlenwasserstoffen ohne Verrussung betrieben werden, aber partielle Oxidation ist der einzig möglich Reaktionsweg. Im Gegensatz dazu hatten Ni-haltige

Pulver eine hohe katalytische Aktivität für die Wasser-Dampf-Reformierung, zeigten aber auch starke Russbildung der nicht reformierten Kohlenwasserstoffe.

Der zweite experimentelle Teil dieser Arbeit (Kapitel 4 und 5) beschreibt Strategien für die Herstellung von CuO-Keramik Anoden. Der niedrige Schmelzpunkt von Kupferoxid erfordert eine Anpassung der Standardparameter von der Herstellung von Ni-haltigen Anoden. Ein Rezept für die Herstellung von Kupferanoden via Siebdruck mit einer Sintertemperatur von nur 1050 °C wurde entwickelt. Ein Vergrößern des Kupfers und eine homogene Mikrostruktur konnten durch die Verwendung von Dispergierungsmittel verhindert werden. Eine ausreichend hohe metallische Leitfähigkeit wurde bei Proben mit 60 wt% CuO erreicht.

Eine zweite Herstellungsmöglichkeit vermeidet das Sintern und das damit verbundene Vergrößern des CuO. Zuerst wird ein hochporöses keramisches Gerüst hergestellt, in das in einem zweiten Verfahrensschritt eine Metallkationen-haltige Lösung infiltriert wird. In Kapitel 5 wird die Herstellung des keramischen Gerüsts beschrieben. Mechanisch stabile Strukturen mit 70 vol% offener Porosität wurden durch die Verwendung von Graphit als Porenbildner hergestellt. Durch die Zugabe von 2 cat% CuO als Sinteradditiv konnte die Sintertemperatur der keramischen Gerüststruktur auf 1050 °C gesenkt werden. Damit konnte gezeigt werden, dass die Sinteraktivität von Keramik bei Zugabe von Sinterhilfsmitteln deutlich erhöht werden kann, auch wenn eine Ausgangsprobe mit geringer Gründichte vorliegt.

Der dritte experimentelle Teil (Kapitel 6) vergleicht die elektrochemische Leistung von kupfer- mit nickelhaltigen Anoden. Anodencharakteristika wurden mit Wasserstoff, Methan und Propan als Treibstoff vermessen. Zum jetzigen Zeitpunkt der Arbeit muss festgestellt werden, dass die Leistung der Kupferanode mit Kohlenwasserstoffen unbefriedigend ist, das Material ist nicht für den Direktbetrieb mit Kohlenwasserstoffen geeignet. Aber die starke Abhängigkeit der elektrochemischen Leistung von der Mikrostruktur und den Messbedingungen macht standardisierte Messungen notwendig um eine endgültige Aussage über die Leistungsfähigkeit Cu-basierter Anoden treffen zu können. Ausserdem ist die Verwendung eines geeigneteren Elektrolyten notwendig, um eine bessere Haftung zwischen Anode und Elektrolyt zu gewährleisten.

Das 7. Kapitel gibt einen Ausblick für weitere Arbeiten auf dem Gebiet der kupferhaltigen Anoden.