

Diss. ETH No. 19681

CATHODE THIN-FILMS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

THOMAS MICHAEL RYLL

Dipl.-Ing. Werkstoffwissenschaft, Universität Stuttgart

born April 6th, 1981

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner

Prof. Dr. Ralph Spolenak, co-examiner

Prof. Dr. Jürgen Janek, co-examiner

2011

Summary

The rapidly increasing number of portable electronic devices results in a growing need for mobile, reliable and long-lasting energy sources. In this regard miniaturized solid oxide fuel cell (micro-SOFC) systems are expected to stand out among batteries and other fuel cell types due to a high energy density and the possibility of immediate charging. Micro-SOFCs run at comparably low operation temperatures of 350-600°C and are composed of three active thin-film layers, namely cathode, electrolyte and anode, which constitute the micro-SOFC membrane with a total thickness of approximately 1 μm . At low operation temperatures the sluggish oxygen reduction reaction on the cathode side constitutes the bottleneck towards an increase of the micro-SOFC performance. Hence, more active cathode thin films are required in order to successfully implement the micro-SOFC concept.

In this thesis metallic and oxide thin film cathodes for micro-SOFCs are investigated. The main focus is on the correlation of electrochemical performance with the microstructural characteristics of the treated thin films. Furthermore, promising materials are implemented and new routes for the processing of cathode thin-films are established.

Chapters 3 and 4 cover the correlation of cathode performance and microstructure for thin platinum films on yttria-stabilized zirconia. Starting with a detailed treatment of the microstructural evolution of thin platinum films during agglomeration, a new perception of the microstructural sites contributing to the oxygen reduction reaction is deduced. Hence, the electrochemical performance of thin Pt electrodes is additively composed of performance due to microscopic three-phase-boundaries (TPB), where Pt is in contact with the electrolyte and the gas phase, and nanoscopic TPB, which is available even in thin films commonly regarded as dense. The obtained data provides strong indication that the grain

boundaries and triple junctions of Pt thin films contribute to the oxygen reduction reaction. Chapter 5 is dedicated to nanoporous platinum-aluminum alloy films fabricated by de-alloying. For the first time nanoporous Pt thin films obtained by dealloying are characterized with respect to an SOFC application. The resulting electrodes are highly active but suffer from degradation at elevated temperatures. This is attributed to the oxidation of remaining Al.

Beginning with chapter 6 oxide thin films are treated. Chapter 6 covers the crystallization and electrical properties of amorphous bismuth ruthenate films deposited by spray pyrolysis. Bismuth ruthenate has been chosen due to its high electrical conductivity and well-known catalytic activity. Bismuth ruthenate thin films are found to possess significant electronic conductivity even in the amorphous state. Chapters 7 and 8 treat the evolution of microstructure, electrical conductivity and electrochemical activity of films from the Ruddlesden-Popper system $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3$ and $n \rightarrow \infty$) and the perovskite series $\text{LaNi}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$). Being in an amorphous state after deposition, the properties of these films can be adjusted by heat treatments in a bottom-up approach. The electrochemical properties of $\text{LaNi}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ film are found to vary with the Ru content. Whereas a maximum electrochemical activity is found for $x = 0.2$, the electrical conductivity of these compounds switches from a metal-type temperature dependence to semiconductivity with increasing x .

Passing on from the engineering of thin films to the engineering of devices chapter 9 describes the microfabrication of chip-based platforms for the electrical and electrochemical characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) and $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ (YSZ) thin films. The in-plane and cross-plane conductivity of LSCF and YSZ thin films is measured by DC and AC techniques, respectively.

Finally, chapter 10 concludes this thesis and summarizes the electrochemical data that has been obtained.

Zusammenfassung

Die zunehmende Verbreitung mobiler elektronischer Geräte wie Notebooks oder Mobiltelefone führt zu einem steigenden Bedarf an ausdauernden mobilen Energiequellen. Im Vergleich zu Batterien und anderen Brennstoffzellentypen sind in diesem Zusammenhang vor allem miniaturisierte Festoxidbrennstoffzellen (micro-SOFCs) vielversprechend, die sich durch eine hohe Energiedichte und die Möglichkeit des sofortigen Aufladens auszeichnen. Micro-SOFCs bestehen aus drei aktiven Schichten (Anode, Elektrolyte und Kathode) die insgesamt eine Dicke von etwa einem Mikrometer besitzen. Bei vergleichsweise tiefen Betriebstemperaturen zwischen 350 und 600°C stellt die träge Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode die größte Hürde für eine Erhöhung der Gesamtleistung von micro-SOFCs dar. Für eine erfolgreiche Umsetzung des micro-SOFC Konzepts werden damit insbesondere aktivere Kathodenfilme benötigt.

Gegenstand dieser Arbeit sind metallische und oxidische Kathodenfilme für micro-SOFCs. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem Zusammenhang von elektrochemischer Aktivität und den mikrostrukturellen Eigenschaften der einzelnen Filme. Weiterhin werden vielversprechende Kathodenmaterialien in Form von dünnen Schichten charakterisiert und neue Wege bei der Mikrostrukturierung von dünnen Kathodenschichten besprochen.

Die Kapitel 3 und 4 beschreiben die Korrelation von mikrostruktureller Charakteristik und elektrochemischer Aktivität für den Fall dünner Pt Filme auf Yttrium-dotiertem Zirkonoxid. Die Ausführungen beginnen mit einer Beschreibung der mikrostrukturellen Veränderungen von Pt Filmen während thermisch aktivierter Agglomeration und enden mit einer neuen Sichtweise auf die mikrostrukturellen Schauplätze, die zur Sauerstoffreduktion beitragen. Es wird gezeigt, dass sich der Durchsatz an dünnen Pt Kathoden additiv aus zwei Anteilen zusammensetzt, die auf mikroskopische und nanoskopische Dreiphasengrenzen zurückzuführen sind.

Als mikroskopische Dreiphasengrenze werden in dieser Arbeit Stellen definiert, an denen das Pt sowohl im Kontakt mit dem Elektrolyten als auch der Gasphase ist. Nanoskopische Dreiphasengrenze hingegen ist auch in Pt Filmen vorhanden die gemeinhin als dicht bezeichnet werden. Die Daten dieser Studie weisen darauf hin, dass die Korngrenzen von Pt Filmen zur Sauerstoffreduktion beitragen. Das Kapitel 5 beschreibt die Herstellung von nanoporösen Filmen aus einer Pt-Al-Legierung, die über Dealloying gewonnen wurden. Derartige Filme wurden in dieser Arbeit erstmals hinsichtlich der Verwendung als Kathodenfilme für micro-SOFCs charakterisiert. Es wird deutlich, dass nanoporöse Pt-Al Filme zwar eine hohe Kathodenaktivität besitzen, diese bei erhöhten Temperaturen aber deutlich degradiert. Dies wird auf die Oxidation von Al zurückgeführt das während des Dealloyings nicht komplett aus dem Film entfernt werden kann.

Kapitel 6 beschreibt die Kristallisation und die elektrischen Eigenschaften von amorphen Wismuthruthenatfilmen die mittels Sprühyrolyse abgeschieden wurden. Wismuthruthenat wurde dabei wegen seiner bekannten katalytischen Aktivität sowie seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit gewählt. Es wird gezeigt, dass dünne Wismuthruthenatfilme diese hohe elektrische Leitfähigkeit sogar im amorphen Zustand besitzen. Das Thema der Kapitel 7 und 8 ist die mikrostrukturelle Entwicklung, elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Aktivität von Filmen aus dem Ruddlesden-Popper System $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3$ und $n \rightarrow \infty$) und der Perovskit-Reihe $\text{LaNi}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$). Ausgehend vom amorphen Zustand nach der Abscheidung können die Eigenschaften dieser Filme durch eine anschließende Wärmebehandlung eingestellt werden. Dabei wird deutlich, dass sich die elektrochemischen Eigenschaften der $\text{LaNi}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ mit dem Gehalt an Ru ändern. Während die elektrochemische Aktivität bei $x = 0.2$ ein Maximum erreicht, ändert sich der Charakter ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem x von metallisch nach halbleitend.

Während es in den vorangegangenen Kapiteln um die Entwicklung von dünnen Schichten geht, zeigt Kapitel 9 wie Techniken der Mikrofabrikation zur

Herstellung von substratbasierten Testplattformen für die elektrische und elektrochemische Charakterisierung von dünnen $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) und $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ (YSZ) Schichten genutzt werden können. Unter Verwendung dieser Proben wird die elektrische Leitfähigkeit von LSCF und YSZ lateral sowie senkrecht zur Schicht mit Gleich- und Wechselstrommessungen bestimmt. Das Kapitel 10 schließt diese Arbeit ab und fasst die erhaltenen elektrochemischen Daten zusammen.