



Doctoral Thesis

## Structure and oxygen mobility in nanocrystalline ceramics for micro-solid oxide fuel cells

**Author(s):**

Frison, Ruggero

**Publication Date:**

2012

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007614772> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 20651

# **Structure and Oxygen Mobility in Nanocrystalline Ceramics for Micro-Solid Oxide Fuel Cells**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

RUGGERO FRISON

Laurea in Fisica, Università degli Studi di Padova

born 17 December 1979

citizen of Italy

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner  
Prof. Dr. Kazimierz Conder, co-examiner  
Prof. Dr. Werner Paulus, co-examiner  
PD Dr. Thomas Lippert, co-examiner

2012

# Summary

The ever growing number of portable electronic devices, such as mobile phones or laptops, results in a heavy demand for reliable and long-lasting energy sources. Miniaturised solid oxide fuel cell ( $\mu$ -SOFC) systems represent a promising replacement for batteries and other fuel cell types due to their expected low operating temperature ( $T=350-600$  °C), high energy density and the possibility of immediate re-charging. At the core of  $\mu$ -SOFCs there is the membrane, made of three elements: anode, electrolyte and cathode with total thickness of  $1\mu\text{m}$ . Even though the fuel cell technology encountered an intense development, there are still several material and technological problems which have to be solved. Among these of particular importance are the availability of a thin, gas-tight and highly oxygen ion conductive electrolyte films and of a cathode element with high ionic and electronic conductivities and excellent oxygen reduction catalytic properties. In this regard, 8 mol% yttria-stabilised zirconia (8 mol%-YSZ), as one of the best ionic conductor at high temperatures (700-1000 °C), is a primary candidate as electrolyte membrane in the  $\mu$ -SOFC system. However, the existing Si-based micro fabrication, at the base of the  $\mu$ -SOFC production, is not compatible with conventional high temperature ceramic processing.

This work presents a study on the grain growth kinetics, nanocrystalline microstructure, thermal stability and electrical conductivity of 8 mol%-YSZ thin films deposited by RF-sputtering at low temperature. A post deposition thermal treatment is then employed in order to investigate the microstructural changes (Chapter 2) and their correlation with the electrical transport properties (Chapter 3). The results presented in work show that the as-deposited thin films are characterised by a biphasic microstructure consisting of small crystallites with average size  $\sim 5$  nm dispersed in an amorphous matrix. The microstructure of the as-deposited thin films is stable up to 800 °C. The thin films annealed at such temperature present a microstructure very similar to the as-deposited state with a highly strained nanocrystalline phase in equilibrium with an amorphous phase of the same composition. Subsequent thermal annealing, at temperatures from 800 °C to 1100 °C, results in a dense nanocrystalline microstructure with average grain size from 20 to 55 nm. The grain growth kinetic during the isothermal annealing can be described by a ‘stagnating’ grain growth characterised by an activation energy of 2.1 eV typical of a grain boundary diffusion process. Chapter

3 presents investigations on the electrical conductivity of 8 mol%-YSZ thin films dependence on the microstructure. In agreement with literature, it is observed that the transport properties of the deposited thin films improve with the lattice order. However, already the conductivity of as-deposited samples, the lowest within the measured data set, approaches the value of  $10^{-4}$  S/cm which can be considered a minimum value for application of 200 nm thick 8 mol%-YSZ thin films in  $\mu$ -SOFCs. A correlation of the conductivity properties with the microstructural characteristics of the thin films, namely the average grain size and the microstrain, shows a decrease of the electrical conductivity with decreasing grain size. Such finding is in agreement with space charge models predicting a blocking nature of grain boundaries in 8 mol%-YSZ. Conversely, the conductivity of samples annealed at high temperature presents a direct proportionality with microstrain. Such effect could be the result of a balance between the crystallinity, which provides an estimate for the lattice order, and the microstrain, providing, broadly speaking, an estimate for the defects density within the lattice.

The second part of this work deals with the study of  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  with ( $Ln=Pr, Sm, Tb$ ) and  $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$  as potential cathode materials for  $\mu$ -SOFC. Chapter 5 focuses on a study of the oxygen nonstoichiometry in  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  by thermogravimetry and a defect model is discussed. The model allows the calculation of the point defect concentration as a function of nonstoichiometry index  $\delta$  at different temperatures and oxygen partial pressures. Further, it is shown that according to this model also the equilibrium constants for oxidation/reduction reactions can be determined, these are true equilibrium constants, that do not depend on the oxygen stoichiometry and oxygen partial pressure.

The effect of the oxygen nonstoichiometry on some relevant physical properties of the  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  system are discussed in Chapter 6. Depending on the oxygen content, the crystal structure of  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  can be tetragonal or orthorhombic, with the latter generally observed when the oxygen stoichiometry index is in the range 5.3–5.7. This Chapter presents also the measurement of the oxygen diffusion in  $PrBaCo_2O_{5.75}$  samples by two different methods: oxygen isotope exchange coupled with depth profiling and thermogravimetric isotope back-exchange measurements. A comparison between the two approaches shows that the thermogravimetric approach represents a valuable alternative to the depth profiling, particularly when the stringent sample quality requirements of a depth profiling experiment can not be reliably fulfilled. The diffusivity  $D^*=3.68 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s obtained at the highest temperature of the data set ( $T=340$  °C) is consistent with reference literature data whereas at lower temperatures a comparison with literature would indicate a slight overestimation of the diffusion coefficients. A possible reason can be attributed to limitations of the assumed mathematical model requiring a close comparability between the  $D^*/k^*$  ratio and the grain size, which, in principle cannot be guaranteed.

Finally, the electrical conductivity data of  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  ( $Ln=Pr, Sm, Tb$ ) in air and

Ar atmospheres are presented. In agreement with Differential Scanning Calorimetry results, a metal-insulator transition and a high temperature order-disorder transition are observed. The first appears in  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$ ,  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$  and reduced  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$ , while the latter manifests itself as a large hysteresis loop which prevents the heating and cooling ramps to overlap. The partial reduction of the metal-oxygen-metal chains, resulting in the creation of oxygen vacancies, is at the origin of the observed lower conductivity of  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$  in Ar than in air. Remarkably, such effect can be predicted by the defect model discussed in Chapter 5 of this work. In general, all the three compositions  $Ln\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$  ( $Ln=\text{Pr,Sm,Tb}$ ) present rather high conductivities, in particular the air-measured conductivity of  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$  is well above the value of 100 S/cm required for application in  $\mu$ -SOFCs.

# Sommario

La rapida e crescente diffusione dell'elettronica portatile in corso alimenta la domanda di durevoli e affidabili sorgenti di energia compatibili con le caratteristiche dei dispositivi elettronici e con il modo in cui questi possono essere utilizzati. A questo riguardo, le celle a combustibile ad ossido solido miniaturizzate ( $\mu$ -SOFC) rappresentano uno dei più promettenti sistemi candidati a sostituire le batterie e le celle a combustibile ad ossido solido attualmente in uso, in forza della loro bassa temperatura di esercizio della possibilità di ricarica immediata.

L'elemento attivo delle  $\mu$ -SOFC è costituito dalla membrana, che consiste di tre componenti: anodo, elettrolita e catodo, il cui spessore totale è di circa 1  $\mu\text{m}$ . Sebbene negli ultimi anni le celle a combustibile siano andate incontro ad un intenso sviluppo, diversi problemi sia tecnici che connessi alle proprietà dei materiali utilizzati devono ancora essere risolti. Tra i più importanti c'è la disponibilità di un elemento elettrolita sottile, compatto e altamente conduttivo, e di un catodo con alta conducibilità e con ottime capacità catalitiche. In relazione a questo, la zirconia stabilizzata con ossido di ittrio al 8% molare (8 mol%-YSZ), uno dei migliori conduttori ionici ad alta temperatura, rappresenta uno dei possibili elementi elettroliti per le  $\mu$ -SOFC. Tuttavia, la tecnica di fabbricazione delle  $\mu$ -SOFC, basata sull'impiego di wafer di silicio, è incompatibile con le convenzionali tecniche di sintesi ad alta temperatura dei materiali ceramici.

Questo lavoro presenta uno studio sulla cinetica di cristallizzazione, microstruttura, stabilità termica e proprietà conduttive di film sottili di 8 mol%-YSZ depositati mediante sputtering a radiofrequenza a bassa temperatura. Nel Capitolo 2 viene presentato uno studio delle trasformazioni microstrutturali nei film sottili indotte mediante un trattamento termico post-deposizione. I risultati ottenuti mostrano che i campioni depositati e non trattati termicamente presentano una microstruttura bifasica costituita da cristallini di diametro  $\sim 5$  nm dispersi in una matrice amorfa. Questa microstruttura, sottoposta a trattamento termico, risulta stabile fino ad una temperatura di circa 800 °C. I campioni riscaldati a questa temperatura presentano caratteristiche microstrutturali simili rispetto ai campioni non riscaldati in cui la componente nanocristallina è caratterizzata da uno stato di microtensione residua elevato e in equilibrio con una componente amorfa della stessa composizione. Il trattamento termico a temperatura compresa tra 800 °C e 1100 °C produce una microstruttura densa e nanocristallina con

dimensioni medie di grano da 20 a 50 nm. La cinetica di crescita isoterma del grano cristallino può essere descritta con una legge di tipo asintotico in cui la crescita del grano viene detta “auto-bloccante”, caratterizzata da una energia di attivazione di 2.1 eV, tipica dei processi di diffusivi al bordo di grano. Il Capitolo 3 presenta uno studio della correlazione tra alcune caratteristiche microstrutturali, quali la grandezza di grano e la microtensione residua, con le proprietà di conducibilità elettrica. In generale, nei campioni misurati si osserva che, in accordo con i dati di letteratura, le proprietà di trasporto migliorano al migliorare dell’ordine cristallino controllato attraverso il trattamento termico post-deposizione. Tuttavia, i campioni non trattati termicamente già presentano valori di conduttività prossimi a  $10^{-4}$  S/cm, che per film di 8 mol%-YSZ con spessore di 200 nm costituisce un criterio minimo per l’applicazione ai sistemi  $\mu$ -SOFC. Nei campioni misurati si osserva inoltre che la conducibilità elettrica diminuisce al diminuire della grandezza di grano. Questo risultato è in accordo con il modello di spazio di carica secondo cui il bordo di grano nella 8 mol%-YSZ ha una azione bloccante rispetto al trasporto di carica elettrica. Al contrario, la conduttività elettrica misurata nei campioni di 8 mol%-YSZ trattati termicamente ad alta temperatura mostra una proporzionalità diretta rispetto alla microtensione residua. Questo effetto potrebbe essere spiegato ipotizzando che sia il risultato di un bilancio tra la cristallinità, che fornisce una stima dell’ordinamento cristallino, e la microtensione residua che fornisce, in senso lato, una stima della concentrazione di difetti all’interno del reticolo.

La seconda parte di questo lavoro tratta lo studio del sistema  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$ , dove ( $Ln=Pr, Sm, Tb$ ) e  $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ , dal punto di vista di una potenziale catodo nelle  $\mu$ -SOFC. Il Capitolo 5 è dedicato alla misura della stechiometria dell’ossigeno nel sistema  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  mediante termogravimetria. Viene inoltre introdotto e discusso un modello difettuale che permette di calcolare la concentrazione dei difetti puntuali in funzione dell’indice di stechiometria  $\delta$  per diversi valori della temperatura e della pressione parziale dell’ossigeno. Viene infine mostrato che con tale modello è possibile determinare anche le costanti di ossidazione/riduzione, queste sono vere costanti di equilibrio in quanto non dipendono dalla stechiometria e dalla pressione parziale dell’ossigeno.

Infine nel Capitolo 6 viene discusso l’effetto della stechiometria dell’ossigeno su alcune proprietà fisiche del sistema  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  ( $Ln=Pr, Sm, Tb$ ). Viene mostrato che la struttura cristallografica del  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  presenta una simmetria tetragonale in cui si osserva una distorsione ortorombica per valori dell’indice di stechiometria dell’ossigeno compresi tra 5.3 e 5.7.

Viene anche mostrato uno studio sulla misura della diffusività nel sistema  $PrBaCo_2O_{5.75}$  mediante due diverse tecniche: lo scambio isotopico accoppiato con la scansione di profondità e la termogravimetria. Da un confronto dei risultati ottenuti con le due tecniche è stato possibile concludere che la termogravimetria rappresenta una valida alternativa alla scansione di profondità specialmente quando i requisiti sulla qualità del campione

---

imposti da quest'ultima non possono essere pienamente soddisfatti. Alla temperatura di ( $T=340$  °C), il più alto della sequenza misurata, è stato ottenuto un valore di diffusività  $D^*=3.68\times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s, risultato in accordo con la letteratura. Diversamente, alle temperature più basse un confronto con la letteratura indica una tendenza alla sovrastima del valore di  $D^*$ . Una possibile spiegazione potrebbe essere nel fatto che non in tutti i casi il limite di applicabilità del modello usato, secondo cui il rapporto  $D^*/k^*$  dovrebbe essere confrontabile con la grandezza del grano cristallino, è stato soddisfatto. Alla fine del Capitolo vengono discussi i dati di conducibilità elettrica del  $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$  ( $Ln=Pr, Sm, Tb$ ) misurati in atmosfere controllate di aria e Ar. In accordo con i risultati ottenuti da misure di calorimetria, sono stati osservate due tipi di transizione: una metallo-isolante e una ordine-disordine. La prima avviene nei campioni di  $SmBaCo_2O_{5.5+\delta}$ ,  $TbBaCo_2O_{5.5+\delta}$  e nel  $PrBaCo_2O_{5.5+\delta}$  parzialmente ridotto, mentre la seconda si manifesta come un largo ciclo di isteresi che impedisce anche una completa sovrapposizione delle rampe di riscaldamento e raffreddamento delle curve di conduttività. È stata inoltre misurata una conduttività più bassa nelle misure condotte in atmosfera di Ar rispetto a quelle condotte in aria. Questo fatto si spiega ipotizzando una parziale riduzione delle catene metallo-ossigeno-metallo, che induce la creazione di vacanze di ossigeno. Questo effetto può essere predetto dal modello difettuale introdotto nel Capitolo 5 di questo lavoro. In generale, tutte e tre le diverse composizioni presentano valori di conduttività elevati, in particolare per il  $PrBaCo_2O_{5.5+\delta}$  sono stati misurati valori di conduttività ben al di sopra dei 100 S/cm richiesti per l'applicazione ai sistemi  $\mu$ -SOFC.