



Doctoral Thesis

Nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for micro solid oxide fuel cells

Author(s):

Mücke, Ulrich Peter

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005536773> →

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. 17393

Nickel/Gadolinia-Doped Ceria Thin Film Anodes for Micro Solid Oxide Fuel Cells

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCE

presented by
ULRICH PETER MÜCKE

Dipl.-Ing. Universität Karlsruhe (TH)
born 28.09.1976
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner
Prof. Dr. Philippe Knauth, co-examiner
Dr. Thomas Graule, co-examiner

Zurich, 2007

Summary

The search for a replacement for batteries in mobile devices such as laptops or cell phones has created substantial interest in fuel cells with dimensions in the millimeter range. Of all fuel cell types, solid oxide fuel cells offer the highest specific energy density per volume and weight but the challenges in miniaturization and operation of such cells are enormous due to their high operating temperatures. Fabricating these devices requires thin film deposition methods for the anode, electrolyte and cathode, as well as micromachining techniques to pattern structures on the micron scale.

The decrease in thickness of the cell components and reduction in operating temperature below that of state-of-the-art SOFCs requires electrode materials with high catalytic activity and with grain sizes in the nanometer range. To realize the first prototypes of micro solid oxide fuel cells, the preparation of nanocrystalline nickel - gadolinia doped ceria anode thin films was investigated and the microstructure, thermal stability, electrical conductivity and electrochemical performance of these films were studied.

The key findings of this thesis are:

Nickel oxide - gadolinia doped ceria (NiO-CGO) thin film anodes can be prepared by spray pyrolysis. The film quality was mainly influenced by the evaporation behavior of the liquid precursor droplets on the hot substrate surface and by the decomposition kinetics of the metal salt in the spray solution. The maximum deposition temperature was limited by the Leidenfrost phenomenon and was linked to the boiling point of the spray solution and the thermal properties of the substrate material. Crack-free films with a maximum thickness of 800 nm were obtained upon optimization of the deposition process. The average grain size of the NiO and CGO grains could be adjusted between 5 and 60 nm by annealing in air after the deposition.

After reduction of the nickel oxide to metallic nickel, electronically conductive Ni-CGO cermets with a percolating nickel network were formed. A transition from 3D to 2D percolation was observed with decreasing thickness of the film. Samples with a grain size in the range of the film thickness, comparable to a monolayer of conducting and non-conducting grains on a flat surface, exhibited a higher percolation limit than

films with small grains and a large thickness, which are similar to isotropic bulk cermets.

The thermal stability during operation of the nickel-based cermet thin films was strongly dependent on grain size under reducing conditions. Dimensionally stable microstructures could be obtained by adjusting the average grain size of nickel and CGO particles to the operating temperature. A well-sintered CGO network was a prerequisite to restrain the metal particles from coarsening.

The catalytic activity of the thin film anodes also depended on the grain size. Electrochemical polarization resistances decreased with decreasing grain size and reached those of state-of-the-art thick film cermet anodes. The loss of electrochemically active volume by reducing the anode thickness from the micron- to the nanometer range was, therefore, compensated with an increased active surface area of the small-grained microstructure.

Finally, the feasibility of miniaturized solid oxide fuel cells on photostructurable glass ceramic substrates was successfully demonstrated. Micro solid oxide fuel cells with a diameter up to 200 μm and a total membrane thickness of less than one micron, comprising the anode, electrolyte and cathode, were prepared by thin film and micromachining techniques with a maximum processing temperature of 600°C. The cells exhibited an open circuit voltage of 1.06 V and a maximum power density of 150 mW/cm^2 at 550°C.

Zusammenfassung

Auf der Suche nach einem Batterieresatz für tragbare elektronische Geräte wie Laptops or Handys sind Brennstoffzellen im Millimeter-Massstab ins Zentrum des Interesses gerückt. Von allen bekannten Brennstoffzellen-Typen hat die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) die höchste Energiedichte pro Volumen und pro Gewicht. Die Miniaturisierung und der Betrieb dieser Zellen stellen allerdings aufgrund der hohen Betriebstemperatur eine enorme Herausforderung dar und machen den Einsatz von Dünnschichtmethoden für die Abscheidung von Anode, Elektrolyte und Kathode sowie Techniken zur Strukturierung im Mikrometer Massstab nötig.

Die Herabsetzung der Dicke aller Zellkomponenten und die Reduktion der Zelltemperatur verglichen zu derzeitigen SOFC Systemen macht den Einsatz von Elektrodenmaterialien mit hoher katalytischer Aktivität und mit Korngrößen im Nanometer Bereich erforderlich. Zur Verwirklichung erster Prototypen einer Mikro-Brennstoffzelle wurden die Herstellung von Anodendünnschichten aus nanokristallinem Nickel/Cer-Gadolinium-Oxid untersucht und die Mikrostruktur, thermische Stabilität, elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Leistungsfähigkeit der Filme charakterisiert.

Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit sind:

Nickeloxid/Cer-Gadolinium-Oxid (NiO-CGO) Dünnschichtanoden konnten mittels Sprühpolymerisation hergestellt werden. Die Filmqualität wurde dabei hauptsächlich von dem Verdampfungsverhalten der flüssigen Precursor-Tröpfchen auf der heissen Substratoberfläche und von der Zersetzungskinetik der Metallsalze in der Sprühlösung beeinflusst. Die maximale Abscheidetemperatur wurde durch das Auftreten des Leidenfrost Phänomens begrenzt und hing von dem Siedepunkt der Sprühlösung und den thermischen Eigenschaften des Substratmaterials ab. Durch die Optimierung des Abscheideprozesses konnten rissfreie Filme mit einer maximalen Dicke von 800 nm hergestellt werden. Die mittlere Korngrösse der NiO und CGO Körner konnte durch Glühen an Luft zwischen 5 und 60 nm eingestellt werden.

Nach der Reduktion von Nickeloxid zu metallischen Nickel bildete sich ein elektronisch leitender Ni-CGO Film mit einem perkolierenden Nickel-Netzwerk

innerhalb der keramischen Matrix (Metall-Keramik-Verbund). Mit abnehmender Filmdicke wurde ein Übergang von 3D- zu 2D-Perkolation beobachtet. Proben mit einer Korngrösse im Bereich der Filmdicke, vergleichbar mit einer Monolage aus leitenden und nichtleitenden Kugeln auf einer flachen Oberfläche, zeigten ein höheres Perkollationslimit als Filme mit kleinen Körnern und grosser Dicke, die mit isotropen Bulkproben vergleichbar sind.

Die thermische Stabilität der Nickel-basierten Dünnsfilme unter reduzierenden Bedingungen war sehr stark von der Betriebstemperatur abhängig. Formstabile Gefüge konnten durch die Anpassung der Korngrösse an die Betriebstemperatur erzielt werden. Ein stabil gesintertes CGO Gefüge war eine weitere Voraussetzung, um die Kornvergrößerung der metallischen Partikel zu verhindern.

Die katalytische Aktivität der Dünnsfilmanoden war ebenfalls korngrössenabhängig. Der elektrochemische Polarisationswiderstand nahm mit kleiner werdender Korngrösse ab und erreichte Werte von herkömmlichen Dickfilmanoden. Der Verlust an elektrochemisch aktivem Volumen beim Übergang von dem Mikro- in den Nanometermassstab wurde daher durch eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche des feinkörnigen Gefüges ausgeglichen.

Schliesslich wurde die Machbarkeit einer miniaturisierten Festoxidbrennstoffzelle auf einem fotostrukturierbaren Glas erfolgreich gezeigt. Mikrobrennstoffzellen mit einem Durchmesser bis 200 μm und einer Gesamtdicke der Membran aus Anode, Elektrolyt und Kathode von unter einem Mikrometer wurden mittels Dünnsfilmverfahren und Mikrostrukturierung hergestellt. Die maximale Temperatur während des gesamten Herstellungsprozesses betrug dabei nicht mehr als 600°C. Die Leerlaufspannung der so präparierten Zellen betrug 1.06 V bei 550°C mit einer Leistungsdichte von 150 mW/cm^2 .