

DISS. ETH NO. 22924

***RELATIONSHIPS BETWEEN 3D TOPOLOGY AND
REACTION KINETICS IN SOFC ELECTRODES***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

OMAR MENDOZA PECHO

*M.Sc. Functionalized Advanced Materials and Engineering,
Grenoble Institute of Technology, Technical University of Darmstadt*

born on *10.11.1985*

citizen of *the Philippines*

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Robert J. Flatt, examiner
Prof. Dr. Robert Steinberger-Wilckens, co-examiner
Prof. Dr. Thomas Hocker, co-examiner
Dr. Lorenz Holzer, co-examiner

2015

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) represent a promising and an attractive alternative energy technology, which combines high efficiency and fuel flexibility. Significant developments were made over the last few years, which enable to introduce this technology into the market. However, high costs of fabrication and manufacturing, and harsh operating conditions of SOFC systems challenge the economic viability for suppliers and end-users. One aspect of SOFC performance optimization is the investigation of microstructure-performance relationships, in order to establish criteria for new microstructure concepts of improved SOFC electrodes, with specific focus on mixed ionic electronic conducting materials (MIECs) such as LSC ((La,Sr)CoO₃) for cathodes and composite materials such as Ni-YSZ (yttria-stabilized zirconia) for anodes. A fundamental understanding of the underlying processes on a nano- to micro-scale is required for future improvements of the electrode performance. This requires an interdisciplinary approach involving: (a) materials synthesis and electrode fabrication, whereby the microstructure must be varied in a controlled way; (b) quantitative analysis of microstructure, whereby higher order topology such as tortuosity and connectivity requires 3D-information; and (c) experimental characterization of macroscopic properties with special focus on the electrochemical performance and its stability under operating conditions.

In this thesis, microstructure effects are investigated for two different types of SOFCs: (1) nanostructured LSC cathodes for micro-SOFC applications fabricated by thin film techniques such as spray pyrolysis; and (2) microstructured Ni-YSZ anodes for conventional SOFCs based on powder processing and screen printing.

In order to quantify the complex interplay between microstructure, intrinsic material properties, and electrochemical performance, physical models that link these properties are of great interest. For the LSC cathodes, the 1D Adler-Lane-Steele model is applied assuming that the surface exchange is the rate-determining step in the oxidation-reduction reaction (ORR). For the case of Ni-YSZ, a specific model

that describes the coupled transport of O^{2-} and electrons with the corresponding charge transfer reactions at the TPB on a continuum level is used. This model uses results from 3D-analysis as microstructure input and it provides a quantitative description of different resistances, which originate from the limitations of charge transfer as well as ionic and electric transport within the anode.

The successful fabrication of thin nanoporous LSC and the detailed characterization of Ni-YSZ make it possible to perform fundamental research on the influence of microstructure on the oxygen reduction (cathode) and fuel oxidation (anode). Furthermore, the link between the fundamental understanding of microstructure-topology-performance relationships and degradation mechanisms serve as an effective avenue to improve optimized fabrication of SOFC electrodes and their operating conditions at the industrial scale.

Kurzfassung

Festoxid-Brennstoffzellen (solid oxide fuel cells; SOFC) stellen eine vielversprechende und attraktive alternative Energietechnologie dar, die hohe Effizienz und Brennstoffflexibilität vereinigt. In den letzten Jahren haben die Entwicklungen danach gestrebt, die Technologie auf den Markt zu bringen. Indessen konfliktieren hohe Fabrikations- und Herstellungskosten sowie erschwerte Einsatzbedingungen von SOFC-Systemen mit der Wirtschaftlichkeit für Anbieter und Endbenutzer. Ein Aspekt der Leistungsoptimierung von SOFC ist die Erforschung von Zusammenhängen zwischen Mikrostrukturen und Leistung – um Kriterien für neue Mikrostruktur-Konzepte verbesserter SOFC-Elektroden zu bestimmen – mit einem besonderen Schwerpunkt auf gemischt ionisch-elektronischen leitenden Materialien (MIECs; mixed ionic-electronic conducting materials) wie zum Beispiel LSC ((La,Sr)CoO₃) für Kathoden und Verbundmaterialien wie etwa Ni-YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) für Anoden. Ein grundlegendes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse auf Nano- und Mikro-Stufe ist erforderlich für zukünftige Verbesserungen der Elektroden-Leistung. Dies erfordert eine interdisziplinäre Herangehensweise, die Folgendes einbezieht: (a) Materialsynthese und Elektroden-Fabrikation, wodurch sich die Mikrostruktur kontrolliert verändern lässt; (b) quantitative Analyse der Mikrostruktur, wobei die Bestimmung von Topologie-Parametern höherer Ordnung, wie etwa Tortuosität und Konnektivität, 3D-Informationen voraussetzt; und (c) experimentelle Charakterisierung makroskopischer Eigenschaften mit einem besonderen Schwerpunkt auf elektrochemischer Leistung und deren Stabilität unter Arbeitsbedingungen.

In der vorliegenden Arbeit werden die mikrostrukturellen Effekte auf Nano- und Mikro-Stufe erforscht, die experimentell durch zwei verschiedene Typen von SOFC abgedeckt sind: (1) nanostrukturierte LSC-Kathoden für Mikro-SOFC Anwendungen, die mittels Dünnschicht-Techniken wie beispielsweise Sprüh-Pyrolyse

fabriziert werden; und (2) mikrostrukturierte Ni-YSZ-Anoden für konventionelle SOFC Anwendungen, die auf Pulververarbeitung und Siebdruck gründen.

Um das komplexe Wechselspiel zwischen Mikrostruktur, intrinsischen Materialeigenschaften und elektrochemischer Leistung zu quantifizieren, sind physikalische Modelle, die diese Eigenschaften verbinden, von grösstem Interesse. Für die LSC-Kathoden wird das 1D Adler-Lane-Steele Modell angewandt in der Annahme, dass die Austauschoberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Sauerstoff reduzierenden Reaktion (oxygen reduction reaction; ORR) ist. Was Ni-YSZ betrifft, wird ein spezifisches Modell verwendet, das den Transport von O^{2-} und Elektroden sowie die entsprechenden Ladungstransfer-Reaktionen beschreibt und das eine quantitative Beschreibung verschiedener Widerstände liefert, die von Beschränkungen der Ladungstransfers wie auch vom ionischen und elektrischen Transport innerhalb der Anode herrühren.

Die erfolgreiche Herstellung dünner nanoporöser LSC und die detaillierte Charakterisierung von Ni-YSZ ermöglichen es, Grundlagenforschung zum Einfluss von Mikrostruktur auf die Sauerstoffreduktion (Kathode) und die Oxidation des Brennstoffes (Anode) zu betreiben. Ausserdem ist die Verbindung zwischen einerseits dem grundlegenden Verständnis von Zusammenhängen zwischen Mikrostruktur, Topologie und Leistung und andererseits Alterungs-Mechanismen eine wirkungsvolle Möglichkeit, die optimierte Herstellung von SOFC-Elektroden und deren industriellen Einsatzbedingungen zu verbessern.