SYNTHESIS AND PROPERTY STUDY OF NI-BASED CATHODE FOR IT-SOFCs

Thitirat Inprasit

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University in Academic Partnership with The University of Michigan, The University of Oklahoma, and Case Western Reserve University

~

2014

I28369336

Thesis Title:	Synthesis and Property Study of Ni-Based Cathode for
	IT–SOFCs
By:	Thitirat Inprasit
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Dr. Pimpa Limthongkul

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

(Dr. Pimpa Limthongkul)

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Thanyalale Chaism ___

(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)

B. Am

(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5092003063: Polymer Science Program
 Thitirat Inprasit: Synthesis and Property Study of Ni-Based Cathode
 for IT-SOFCs
 Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Pimpa
 Limthongkul 109 pp.
 Keywords: Ruddlesden–Popper/ Double perovskite/ Sol–Gel process/ SOFCs/
 Cathode

This thesis focuses on improvements of cathode materials for IT-SOFCs through an investigation of new synthesis route and new materials with A and B site substitution on Ni-based perovskite structure. The work was divided into three parts. The first part focuses on an investigation of a new synthesis route to obtain IT-SOFCs cathode $La_{2-x}Sr_{y}NiO_{4}$ with improved properties. In this work, $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x \le 0.8$) were, for the first time, successfully synthesized via a simple room-temperature sol-gel process using a water-based solvent. The La_{2-x}Sr_xNiO₄ compounds were found to be more stable than the non-substituted La_2NiO_4 with more superior properties in term of thermal expansion coefficient matching to that of electrolyte and in term of electrical conductivity. The second part involved a more in depth investigation on the effect of Sr substitution on oxygen content and structure in relation to transport properties of the materials synthesized in the first part. Oxygen tracer diffusivity was found to follow an increasing trend with increasing oxygen content. Consequently, the highest diffusion coefficient was found for the minimum amount of Sr substitution and continuously decreasing with x until x = 0.6. An unusual increase in D* was observed when the Sr content increased up to x = 0.8. The last part of the thesis focuses on the development of two new cathodes. La₃Ni₂NbO₉ and La₃Ni₂TaO₉ double perovskite materials were successfully synthesized in this work. However, low conductivities of the two new compositions were found and thus, further improvements are needed.

บทคัดย่อ

ฐิติรัตน์ อินทร์ประสิทธิ์: การสังเคราะห์ และศึกษาสมบัติของสารประกอบ Perovskites ้ที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ เพื่อใช้เป็นคาโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของของแข้งที่ ใช้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (Synthesis and Property Study of Ni-Based Cathode for IT-SOFCs) ้อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ คร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และคร. พิมพา ลิ้มทองกุล 109 หน้า

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ศึกษาเพื่อพัฒนาวัสดุเพื่อใช้เป็นคาโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิด ออกไซด์ของของแข็งที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง โดยเน้นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์และวัสจุ ชนิดใหม่ของสารประกอบ Perovskite ที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบโดยการเติมธาตุที่เหมาะสมลง ในโครงสร้าง งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ในส่วนแรกของงานวิจัยเป็นการศึกษาสังเคราะห์ สารประกอบที่มีการเติมสทรอนเทียม (Sr) ลงในสารประกอบแลนทานัมนิกเกิลออกไซด์ประเภท Ruddlesden-Popper (La_{2-x}Sr_xNiO_{1+&} x ≤ 0.8) เพื่อพัฒนาสมบัติสำหรับใช้เป็นคาโทคสำหรับเซลล์ เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของของแข็งที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง การศึกษาในส่วนนี้พบว่า สามารถสังเคราะห์โดยวิธี โซล-เจล (Sol-gel process) ที่อุณหภูมิห้องโดยมีน้ำเป็นตัวทำละลาย และพบว่าการเติมสทรอนเทียมส่งผลให้สารประกอบที่มีเฟสซึ่งความเสถียรมากกว่าสารประกอบ ที่ไม่มีการเติมสทรอนเทียม (La2NiO4) ซึ่งการเติมสทรอนเทียมยังสามารถลดค่าและแก้ปัญหาค่า อัตราการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient) ให้มีค่าใกล้เคียงกับส่วนประกอบ ้อื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงโดยเฉพาะอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ยังให้ก่าการนำไฟฟ้า(σ) สูงอีกด้วย ใน ส่วนที่สองของงานวิจัยเป็นการศึกษาผลของปริมาณของสทรอนเทียมต่อปริมาณออกซิเจนและ โครงสร้างในเชิงความสัมพันธ์ด้านคุณสมบัติการนำของไอออนของสารประกอบนี้ พบว่าสภาพ การแพร่ผ่านของออกซิเจนไอออนมีแนวโน้มขึ้นกับปริมาณของออกซิเจนที่มีในโครงสร้างของ สารประกอบ โดยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่าน (diffusion coefficient)พบว่ามีค่าสูงสุดเมื่อมีการ เติมสทรอนเทียมในปริมาณที่น้อย และจะมีค่าลดลงจนกระทั่งปริมาณของสทรอนเทียมใน อัตราส่วน 0.6 โดยโมล อย่างไรก็ตามยังพบว่าโดยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก อีกครั้งเมื่อสทรอนเทียมถูกเติมในอัตราส่วนมากถึง 0.8 โดยโมล ในส่วนสุดท้ายของงานวิจัยเป็น การศึกษาและสังเคราะห์สารประกอบกลุ่มใหม่ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นชั้น ที่เรียกว่า Double perovskite มีการแทนที่นิกเกิลด้วยในโอเบียมหรือแทนทาลัม (La,Ni2MO, M = Nb หรือ Ta) แต่ ้อย่างไรก็ตามในการทดสอบก่าการนำไฟฟ้าเบื้องต้นพบว่าให้ก่าการนำไฟฟ้าน้อยมาก ดังนั้น

สารประกอบในกลุ่ม Double perovskite ดังนั้นยังคงต้องมีการศึกษาและพัฒนาเพิ่มเติมต่อไป

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to express my deep sense of thankfulness to my research advisor, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit who gave intensive suggestions, useful guidance, laboratory skills, constant encouragement, and vital helps throughout this research work. I also would like to give a great appreciation to my co-advisor, Dr. Pimpa Limthongkul, for providing useful suggestions and recommendations including problems solving which made this thesis succeed.

A deep gratitude is expressed to Dr. Stephen Skinner for being a very nice overseas guidance during my internship at Faculty of Engineering, Department of Materials, Imperial College. (South Kensington Campus, London). He gave me not only the opportunities to experience doing a research in his group, but also the creative guidance. I had great experience and good memories during my stay in London. UK.

I would like to sincerely thank one of my research committees, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan who guided and supported me throughout studying Ph.D. program. I wish special thanks to Dr. Sumittra Charojrochkul from MTEC and Dr. Monica Burriel from Imperial College for the helpful discussion they gave me.

Special thanks go to all the SW's group members, PPC, MTEC and Imperial College friends for their kindness, helpfulness and encouragement. I also extend my appreciation to all PPC and MTEC staffs for their helpfulness and great contributions throughout my study.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand, the Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium), Rachadapisake Sompote fund, Chulalongkorn University, the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) - the Development and Promotion of Science and Technology, Thail

Lastly, I wish to converge unequivocal support through my life, and dedicate this disserted.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Titl	e Page	i
Ab	stract (in English)	iii
Ab	stract (in Thai)	iv
Acl	knowledgements	v
Tał	ole of Contents	vi
Lis	t of Tables	ix
Lis	t of Figures	x
Ab	breviations	xiv
Lis	t of Symbols	XV
CHAPT	ER	
1	INTRODUCTION	1
II	THEORITICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
	SURVEYS	4
111	PROPERTY STUDTY OF $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x \le 0.8$) FOR IT-	
	SOFCs CATHODE	23
	3.1 Abstract	23
	3.2 Introduction	24
	3.3 Experimental	25
	3.4 Results and Discussion	26
	3.5 Conclusions	29
	3.6 Acknowledgements	30
	3.7 References	30

PAGE

IV	SOL-GEL AND SOLID STATE SYNTHESIS AND			
	PROPERTY STUDTY OF $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x \le 0.8$)	37		
	4.1 Abstract	37		
	4.2 Introduction	38		
	4.3 Experimental	39		
	4.4 Results and Discussion	40		
	4.5 Conclusions	46		
	4.6 Acknowledgements	46		
	4.7 References	47		

EFFECT OF Sr SUBSTITUTED $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ (x = 0, 0.2,	
0.4, 0.6, AND 0.8) ON OXYGEN STOICHIOMETRY AND	
OXYGEN TRANSPORT PROPERTIES	59
5.1 Abstract	59
5.2 Introduction	60
5.3 Experimental	61
5.4 Results and Discussion	65
5.5 Conclusions	70
5.6 Acknowledgements	70
5.7 References	71
SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTY STUDY	
$OFL_{23}Ni_2MO_2$ (M = Nb AND T ₂)	81

$OF La_3 NI_2 NIO_9 (IVI = ND AND I a)$	81
6.1 Abstract	81
6.2 Introduction	82
6.3 Experimental	84

CHAPTER

.

	6.4 Results and Discussion	86
	6.5 Conclusions	90
	6.6 Acknowledgements	90
	6.7 References	91
VII	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	99
	REFERENCES	101
	CURRICULUM VITAE	108

LIST OF TABLES

TABLE

PAGE

CHAPTER III

3.1	Summary of water amoun	used for samples	with different	
	compositions			32

CHAPTER IV

4.1	Unit cell dimensions and unit cell volumes of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$	
	synthesized via sol-gel and solid-state methods	50
4.2	Electrical conductivities and TEC of samples produced via	
	the different synthesis routes	51
4.3	Activation energy with respective temperature ranges for the	
	electrical conductivity for the different materials	52

CHAPTER V

5.1	Hyperstoichiometric	oxygen	content	(δ)	and	the	
	corresponding valence	e of Ni of L	.a _{2-a} Sr _x NiC	9 _{4+∂} san	nples		74
5.2	Tracer diffusion (D*)	and surfac	e exchange	e coeffi	icients	(k*)	
	for $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$						75
5.3	Activation energy of	of the di	ffusion (I	D*) ar	nd su	rface	
	exchange coefficients	(k*) for La	$a_{2-x}Sr_xNiO_x$	1 +δ			76

LIST OF FIGURES

FIGURE

PAGE

x

CHAPTER II

2.1	Schematic diagram showing the general operating principles	
	of a fuel cell.	6
2.2	Fuel cell components.	6
2.3	Summary of fuel cell types.	7
2.4	Schematic drawing of a SOFC showing the roles of anode,	
	cathode, and electrolyte in a solid oxide fuel cell.	8
2.5	Active areas for oxygen reduction electrochemical reaction	
	in a (a) pure electronic conductor and (b) mixed	
	ionic-electronic conductor (MIEC).	11
2.6	Schematic diagram of the La_2NiO_4 structure showing the	
	vacancy and interstitialcy ionic transport directions and	
	LaNiO ₃ perovskite and LaO rock-salt layers are indicated.	14

CHAPTER III

- 3.1 FTIR spectra of dried gel (La-Sr-Ni complex) from synthesis of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ prepared using ethanolamine as template, (a) x = 0 (b) x = 0.4 and (c) x = 0.8 and TETA as template, (d) x = 0 (e) x = 0.4 and (f) x = 0.8
- 3.2 XRD patterns of the calcined La_{2-x}Sr_xNiO₄ powders prepared via the sol-gel process using ethanolamine as template when x is (a) 0, (b) 0.4, and (c) 0.8, the sol-gel process using TETA as template when x is (d) 0, (e) 0.4, and (f) 0.8, and La_{2-x}Sr_xNiO₄ prepared by the solid state reaction process when x is (g) 0, (h) 0.4, and (i) 0.8 (La₂NiO₄, La₃Ni₂O₇, ∇ LaNiO₃, La₂O₃ and ▼ NiO).

33

34

FIGURE

- 3.3 Electrical conductivity versus temperature plot of La₂.
 _xSr_xNiO₄ prepared via the sol-gel process (closed symbols) when x is (a) 0, (b) 0.4, and (c) 0.8; and La_{2-x}Sr_xNiO₄ prepared by the solid state reaction (opened symbols) when x is (d) 0, (e) 0.4, and (f) 0.8.
- 3.4 SEM images of sintered La_{2-x}Sr_xNiO₄ samples prepared by the sol-gel synthesized powder (left) and the solid state synthesized powder (right).

CHAPTER IV

4.1	FTIR spectra of the dried gels of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ prepared	
8	using ethanolamine for (a) $x = 0$, (b) $x = 0.4$, and (c) $x = 0.8$.	53
4.2	XRD patterns of the calcined $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ powders	
	prepared via the sol-gel and the solid-state reaction	
	processes when x is 1a-e and 2a-e, respectively (\circ La ₂ NiO ₄ ,	
	■ $La_3Ni_2O_7$, ∇ $LaNiO_3$. • La_2O_3 and \P NiO).	54
4.3	SEM images of La _{2-x} Sr _x NiO ₄ powder calcined at 1050°C	
	and the samples sintered at 1200°C prepared by the sol-gel	
	(left) and the solid-state (right) methods.	55
4.4	Electrical conductivity vs temperature plot of La2-xSrxNiO4	
	prepared via the sol-gel process (closed symbols) when x is	
	0 (n), 0.2 (•), 0.4 (A), 0.6 (•), and 0.8 (★) and La _{2-x} Sr _x	
	NiO_4 prepared by the solid-state reaction (opened symbols)	
	when x is 0 (\Box), 0.2 (\circ). 0.4 (Δ), 0.6 (\diamond) and 0.8 (\bigstar).	56

PAGE

35

36

PAGE

FIGURE

- 4.5 Log σT versus 1000/T in air of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ prepared via (a) the sol-gel process (closed symbols) when x is 0 (......), 0.2 (.....), 0.4 (--- \blacktriangle --), 0.6 (-- \clubsuit --), and 0.8 (-- \bigstar --) and $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ prepared by (b) the solid-state reaction (opened symbols) when x is 0 (.....), 0.2 (.....), 0.4 (.... \bigtriangleup --), 0.6 (-- \diamondsuit --) and 0.8 (-- \bigstar --).
- 4.6 Expansion rates of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ prepared via the sol-gel process when x is 0 (___), 0.4 (.....), and 0.8 (__.) and $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ prepared by the solid-state reaction when x is 0 (___), 0.4 (__.), and 0.8 (----).

CHAPTER V

5.1	XRD pattern of $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ sintered pellets before ¹⁸ O	
	exchange , (a) $x = 0.2$,(b) $x = 0.4$, (c) $x = 0.6$ and (d) $x = 0.8$	
	(o Tetragonal (I4/mmm), \bullet orthorhom -bic (Fmmm) and \blacksquare	
	NiO).	77
5.2	Unit cell parameters of $La_{2,x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$: (\circ) a parameter, (Δ)	
	c parameter and () cell volume.	78
5.3	The (a) normalised ¹⁸ O SIMS image and (b) ¹⁸ O	
	concentration of $La_{1.8}$ Sr _{0.2} NiO _{4+δ} after ¹⁸ O ₂ exchange at	
	800°C for 2 h.	79
5.4	Arrhenius plot of (a) tracer diffusion coefficients (D*) and	
	(b) surface exchange coefficient (k [*]) for of La _{2-x} Sr _x NiO _{4+δ} .	80

57

58

CHAPTER VI

6.	1 XRD patterns of $La_3Ni_2NbO_9$ samples prepared by (a) the	
	solid state reaction and (b) the sol-gel process. ($ullet$ =	
	$La_2Mg_{1.33}Nb_{0.67}O_6$ and ∇La_2O_3).	94
6.2	2 XRD patterns of $La_3Ni_2TaO_9$ samples prepared by (a) the	
	solid state reaction and (b) the sol-gel process (\circ =	
	$La_2Mg_{1,33}Ta_{0.67}O_6$, \forall La_3TaO_7 , \Box La_2O_3 and \bigstar NiO).	95
6.	3 SEM images at different magnifications of the samples	
	prepared by the solid state reaction after calcination at	
	1400°C for 24 h when $La_3Ni_2NbO_9$ is (a) and (c) and	
	$La_3Ni_2TaO_9$ is (b) and (d).	96
6.4	4 SEM images at different magnifications of the samples	
	prepared by the solid state reaction after sintered at 1500°C	
	for 24 h when $La_3Ni_2NbO_9$ is (a) and (c) and $La_3Ni_2TaO_9$ is	
	(b) and (d).	97
6.	5 Electrical conductivity vs temperature plot of La ₃ Ni ₂ NbO ₉	
	and $La_3Ni_2TaO_9$ samples prepared by the solid-state reaction	
	measured in the temperature range (25°C -850°C) (\bullet =	
	$La_3Ni_2NbO_9$ and $\blacktriangle = La_3Ni_2TaO_9$ (closed symbols are	
	values when heating up) and $\circ = La_3Ni_2NbO_9$ and $\Delta =$	
	La ₃ Ni ₂ TaO ₉ (opened symbols when cooling down)).	98

xiii

PAGE

ABBREVIATIONS

CGO	Cerium Gadolinium Oxide
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GDC	Gadolinium Doped Cerium Oxide
IT-SOFCs	Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LGSCF	$La_{0.6-x}Gd_xSr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3\overline{y}}$
LSC	$La_{1-x}Sr_{x}CoO_{3-\delta}$
LSCF	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$
LSM	$La_{x}Sr_{1-x}MnO_{3}$
LSNO	$La_{2-x}Sr_xNiO_4$
MIECs	Mixed Ionic and Electronic Conductors
NOx	Oxides of Nitrogen
PEMs	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells
RP	Ruddlesden-Popper
SEM	Scanning Electron Microscope
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SOx	Oxides of Sulfer
TEA	Triethanolamine
TEC	Thermal Expansion Coefficient
TETA	Triethylenetetramine
TGA	Thermogravimetric Analysis
TPB	Triple-Phase Boundary
XRD	X-ray Diffraction
YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia

LIST OF SYMBOLS

D*	Tracer Diffusion Coefficients
k*	Surface Exchange Coefficient
σ	Electrical Conductivity
δ	Hyperstoichiometric Oxygen Content

~