

ผลของการโด๊ปโลหะบน La_2NiO_4 เพื่อเป็นแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



นางสาวรัตนากร อีร์ศรัณยานนท์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5472076323

EFFECTS OF METAL DOPING ON La_2NiO_4 AS CATHODE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

Miss Ratanakorn Teerasarunyanon



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2013

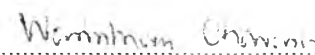
Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title EFFECTS OF METAL DOPING ON La_2NiO_4 AS
CATHODE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL
By Miss Ratanakorn Teerasarunyanon
Field of Study Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Soamwadee
Chaianansutcharit, Ph.D.

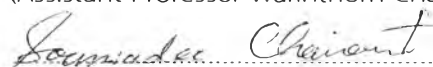
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

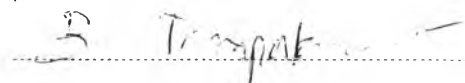
THESIS COMMITTEE

 Chairman

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

 Thesis Advisor

(Assistant Professor Soamwadee Chaianansutcharit, Ph.D.)

 Examiner

(Assistant Professor Boosayarat Tompatanaget, Ph.D.)

TANAWAT KANJANABOONMALEET External Examiner

(Tanawat Kanjanaboonmalert, Ph.D.)



รัตนกร อีร์ครันยานนท์ : ผลของการโดปโลหะบน La_2NiO_4 เพื่อเป็นแคโทดสำหรับ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง. (EFFECTS OF METAL DOPING ON La_2NiO_4 AS CATHODE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต , 75 หน้า.

ศึกษาสมบัติของวัสดุสำหรับใช้เป็นแคโทดในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$ (LSN- Ca_x), $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (LSNC- Ca_x) และ $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.9-y}\text{Co}_{0.1}(\text{Fe,Zn})_y\text{O}_4$ (LNCZ- Ca_x and LNCZ- Ca_x) แสดงโครงสร้าง K_2NiF_4 แบบเตตระโกนัล และสามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีสังเคราะห์โดยการเผาและซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 950 และ 1350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมงตามลำดับ LSN- Ca_x and LSNC- Ca_x ($x=0-0.5$) ที่มีการแทนที่ไอออนตำแหน่ง A ด้วยไอออน Ca^{2+} สัดส่วน $x=0.2$ แสดงโครงสร้างเฟสเดียวและให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด คือ 176.9 และ 166.9 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ พัฒนาการซึมผ่านออกซิเจนของ $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (LNC) โดยแทนที่นิกเกิลด้วยไอออน Fe^{3+} และ Zn^{2+} ได้เป็น LNC- Fe_y และ LNC- Zn_y ($y=0-0.2$) จากนั้นทำการเติมไอออน Ca^{2+} ที่ตำแหน่งแลนทานัมใน LNC- $\text{Fe}_{0.05}$ และ LNC- $\text{Zn}_{0.05}$ ที่มีค่าการซึมผ่านออกซิเจนสูงสุดของแต่ละระบบเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า พบว่า LNCZ- $\text{Ca}_{0.5}$ และ LNCZ- $\text{Ca}_{0.5}$ ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดคือ 98.4 และ 84.9 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตรที่ 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ นอกจากนี้ได้ทำการวัดประสิทธิภาพเซลล์เดี่ยวของ LNCZ- $\text{Ca}_{0.5}$ กับอิเล็กโทรไลต์ LSGM พบว่าให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ 322 และ 312 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิปานกลางได้



ภาควิชา เคมี

สาขาวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต รัตนกร อีร์ครันยานนท์

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต

5472076323 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS: SOLID OXIDE FUEL CELL / CATHODE MATERIAL / ELECTRICAL
CONDUCTIVITY / PEROVSKITE

RATANAKORN TEERASARUNYANON: EFFECTS OF METAL DOPING ON
 La_2NiO_4 AS CATHODE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL. ADVISOR: ASST. PROF.
SOAMWADEE CHAIANANSUTCHARIT, Ph.D., 75 pp.

The properties of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$ (LSN- Ca_x), $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (LSNC- Ca_x) and $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.9-y}\text{Co}_{0.1}(\text{Fe}, \text{Zn})_y\text{O}_4$ (LNCF- Ca_x and LNCZ- Ca_x) as cathode materials for solid oxide fuel cell were investigated. All compounds prepared by modified citrate method exhibited K_2NiF_4 -type with tetragonal structure using calcination and sintering temperature of 900°C and 1350°C for 10 hours, respectively. LSN- Ca_x and LSNC- Ca_x ($x=0-0.5$) substituted with Ca^{2+} on the A-site in composition of $x=0.2$ showed the single phase of K_2NiF_4 -type structure and the highest electrical conductivity of 176.9 and 166.9 S/cm at 800°C , respectively. To improve oxygen permeation of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (LNC), Ni-site was firstly substituted with Fe^{3+} or Zn^{2+} to obtain LNC- Fe_y and LNC- Zn_y ($y=0-0.2$). Then Ca^{2+} was incorporated into La-site of LNC- $\text{Fe}_{0.05}$ and LNC- $\text{Zn}_{0.05}$ which had the highest oxygen permeation rate, to improve the electrical conductivity. The highest electrical conductivity was achieved for LNCF- $\text{Ca}_{0.5}$ and LNCZ- $\text{Ca}_{0.5}$ and the values were 98.4 and 84.9 S/cm at 800°C . Additionally, the single cell performance of LNCF- $\text{Ca}_{0.5}$ and LNCZ- $\text{Ca}_{0.5}$ with LSGM electrolyte was measured and maximum power densities were 322 and 312 mW/cm^2 at 800°C , respectively. This indicated that LNCF- $\text{Ca}_{0.5}$ and LNCZ- $\text{Ca}_{0.5}$ could be potential cathode materials for IT-SOFC.

3914990606

Department: Chemistry

Field of Study: Chemistry

Academic Year: 2013

Student's Signature RATANAKORN TEERASARUNYANON

Advisor's Signature Soamwadee Chait

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express my sincere gratitude to my advisor, Assistant Professor Dr. Soamwadee Chaianansutcharit for her guidance and encouragement. Without her advice and persistent help, this thesis would not have been possible.

The author would like to thank Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, Assistant Professor Dr. Boosayarat Tomapatanaget, and Dr. Tanawat Kanjanaboonmalert for serving as this thesis committee.

The author gratefully acknowledge Office National Research Council of Thailand (NRCT), Department of chemistry, Faculty of science, Chulalongkorn university and Development and Promotion of Science and Technology Talents Project scholarship for financial and facility supports.

Finally, She would also like to thank her family, all her friends and co-workers for their support and love which helped her achieve her objectives.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
1.1 Fuel Cells.....	1
1.2 Solid Oxide Fuel cells (SOFCs)	2
1.2.1 Operation of SOFCs.....	2
1.2.2 Materials in SOFCs	3
1.2.2.1 Electrolyte.....	3
1.2.2.2 Anode	4
1.2.2.3 Cathode	5
1.3 Perovskite	7
1.4 Electrical conductivity.....	10
1.5 Current-Voltage characterization	12
1.7 Literature reviews.....	14
1.8 The objectives of this thesis	17
2.1 Chemicals	18
2.2 Material preparation	19
2.2.1 Cathode preparation.....	19
2.2.2 Anode preparation	21
2.2.3 Electrolyte preparation	21
2.3 Material characterization.....	22
2.3.1 X-ray diffractometry (XRD)	22
2.3.2 Scanning electron microscopy (SEM)	22
2.3.3 Density	22
2.3.4 Electrical conductivity measurement	22
2.3.5 Oxygen permeation measurement.....	23

90955415C



	Page
2.3.6 Electrochemical measurement	24
3.1 Tolerance factor	26
3.2 Synthesis and properties of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{2-x}Ca_xNiO_4$ (LSN- Ca_x).....	27
3.2.1 XRD analyses.....	27
3.2.2 SEM analyses	29
3.2.3 Electrical conductivity analyses.....	30
3.3 Synthesis and properties of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{2-x}Ca_xNi_{0.9}Co_{0.1}O_4$ (LSNC- Ca_x).....	33
3.3.1 XRD analyses.....	33
3.3.2 SEM analyses	35
3.3.3 Electrical conductivity analyses.....	35
3.4 Synthesis and properties of $La_2Ni_{0.9-y}Co_{0.1}M_yO_4$ (M=Fe, Zn and $y=0-0.2$).....	38
3.4.1 XRD analyses.....	38
3.4.2 SEM analyses	41
3.4.3 Oxygen permeation analyses	42
3.5 Synthesis and properties of $La_{2-x}Ca_xNi_{0.85}Co_{0.1}M_{0.05}O_4$ (M=Fe, Zn and $x=0-0.7$)... 45	45
3.5.1 XRD analyses.....	45
3.5.2 SEM analyses	48
3.5.3 Electrical conductivity analyses.....	49
3.6 Electrochemical analyses.....	51
3.6.1 Material compatibility	51
3.6.2 Impedance and single cell performance analyses	55
4.1 Conclusion.....	59
4.2 Suggestions.....	60
REFERENCES	61
APPENDICES.....	66
APPENDIX A.....	67
APPENDIX B.....	68



	Page
APPENDIX C	69
VITA.....	75



LIST OF FIGURES

Figure 1.1 SOFC operation scheme	2
Figure 1.2 Conductivity of YSZ, GDC and LSGM	4
Figure 1.3 Active areas for oxygen reduction reaction	6
Figure 1.4 The perovskite structure (ABX_3)	8
Figure 1.5 The A_2BO_4 structure showing the location of an interstitial oxygen atom ...	9
Figure 1.6 Derivation of the tolerance factor	10
Figure 1.7 Covalent bonds between anionic p orbital and t_{2g} orbital of B-site cation	11
Figure 1.8 The migration of the oxygen ion passes through the saddle point	12
Figure 1.9 Characteristics of a typical current-voltage curve in SOFC	13
Figure 1.10 Typical power/current relation	13
Figure 1.11 Schematic of a Nyquist plot	14
Figure 2.1 KBr die assembly.....	21
Figure 2.2 schematic diagram of specimen with four platinum (Pt) wire contacts	23
Figure 2.3 Cross-sectional view of the membrane reactor.....	24
Figure 2.4 Schematic configuration of the single cell performance test set-up	25
Figure 3.1 XRD patterns of LSN Ca_x discs	28
Figure 3.2 SEM images of LSN- Ca_x discs.....	29
Figure 3.3 Temperature dependence of the specific conductivity of LSN- Ca_x	30
Figure 3.4 Arrhenius plot of the electrical conductivity of LSN- Ca_x	32
Figure 3.5 XRD patterns of LSNC- Ca_x discs.....	34
Figure 3.6 SEM images of LSNC- Ca_x discs.....	35
Figure 3.7 Temperature dependence of the specific conductivity of LSNC- Ca_x	36
Figure 3.8 Arrhenius plot of the electrical conductivity of LSNC- Ca_x	38
Figure 3.9 XRD patterns of LNC- Fe_y discs	39
Figure 3.10 XRD patterns of LNC- Zn_y discs	40
Figure 3.11 SEM images of LNC- Fe_y and LNC- Zn_y discs	41
Figure 3.12 Temperature dependence of oxygen permeation for LNC- Fe_y	42
Figure 3.13 Temperature dependence of oxygen permeation for LNC- Zn_y	43
Figure 3.14 Oxygen migration path in the a-b plane and c direction.....	44
Figure 3.15 XRD patterns of LNCF- Ca_x discs.....	46



Figure 3.16 XRD patterns of LNCZ-Ca _x discs	47
Figure 3.17 SEM images of LNCF-Ca _x and LNCZ-Ca _x discs.....	48
Figure 3.18 Temperature dependence of the specific conductivity of LNCF-Ca _x	49
Figure 3.19 Temperature dependence of the specific conductivity of LNCZ-Ca _x	50
Figure 3.20 XRD patterns of LNCF-Ca _{0.5} -LSGM and LNCZ-Ca _{0.5} -LSGM mixtures after fired at 1000°C for 10 hours.....	52
Figure 3.21 XRD patterns of LSN-Ca _{0.2} -LSGM and LSNC-Ca _{0.2} -LSGM mixtures after fired at 1000°C for 10 hours.....	53
Figure 3.22 XRD patterns of LSN-Ca _{0.2} -LSGM and LSNC-Ca _{0.2} -LSGM mixtures after fired at 950°C for 10 hours.....	54
Figure 3.23 XRD patterns of LSN-Ca _{0.2} -LSGM and LSNC-Ca _{0.2} -LSGM mixtures after fired at 900°C for 10 hours.....	55
Figure 3.24 The AC impedance spectra of LNCF-Ca _{0.5} /LSGM/Ni-Fe and LNCZ-Ca _{0.5} / LSGM/Ni-Fe.....	56
Figure 3.25 I-V curves and corresponding power density curves of LNCF-Ca _{0.5} / LSGM/Ni-Fe and LNCZ-Ca _{0.5} /LSGM/Ni-Fe	56



LIST OF TABLES

Table 1.1 Types of fuel cells	1
Table 1.2 Thermal expansion coefficients of various electrolytes	4
Table 1.3 Micro-structural and property of SOFC component	7
Table 2.1 Chemicals and reagents for synthesis of materials	18
Table 2.2 The composition of all prepared cathodes	19
Table 3.1 The tolerance factors of all prepared oxides.....	26
Table 3.2 Lattice parameter and unit cell volume of LSN-Ca _x	29
Table 3.3 Average grain size and relative density of LSN-Ca _x discs	30
Table 3.4 The specific conductivity of LSN-Ca _x	32
Table 3.5 Activation energy (E_a) of LSN-Ca _x at 300-800°C	33
Table 3.6 Lattice parameter and unit cell volume of LSNC-Ca _x	34
Table 3.7 Average grain size and relative density of LSNC-Ca _x discs.....	35
Table 3.8 The specific conductivity of LSNC-Ca _x	37
Table 3.9 Activation energy (E_a) of LSNC-Ca _x at 300-800°C	37
Table 3.10 Lattice parameters and unit cell volume of LNC-Fe _y	39
Table 3.11 Lattice parameters and unit cell volume of LNC-Zn _y	40
Table 3.12 Average grain size and relative density of LNC-Fe _y and LNC-Zn _y , discs	42
Table 3.13 Lattice parameters and unit cell volume of LNCF-Ca _x	46
Table 3.14 Lattice parameters and unit cell volume of LNCZ-Ca _x	47
Table 3.15 Average grain size and relative density of LNCF-Ca _x and LNCZ-Ca _x discs...	49
Table 3.16 The specific conductivity of LNCF-Ca _x	50
Table 3.17 The specific conductivity of LNCZ-Ca _x	50
Table 3.18 Polarization resistance and power density of LNCF-Ca _{0.5} /LSGM/Ni-Fe and LNCZ-Ca _{0.5} /LSGM/Ni-Fe	57



LIST OF ABBREVIATIONS

SOFCs	Solid oxide fuel cells
AFC	Alkaline fuel cell
PMEFC	Polymer electrolyte membrane fuel cell
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
MCFC	Molten carbonate fuel cell
XRD	X-ray diffractometry
SEM	Scanning electron microscopy
T	temperature
°C	degree Celsius
K	Kelvin
g	gram
mm	millimeter
cm	centimeter
μm	micrometer
Å	angstrom
σ	specific conductivity
E_a	activation energy
%	percent
a, c	unit lattice parameter
t	tolerance factor
r	ionic radius
L	length
I	current
T	thickness
V	voltage
W	width
P	power density
R	resistance
Z	impedance

