

การพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เพื่อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



นางสาวณาวดี เดชะคุปต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-733-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF ELECTRODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

Miss Tanawadee Dechakupt

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000


ISBN 974-346-733-5


Thesis Title Development of Electrode Materials for Solid Oxide Fuel Cell
By Tanawadee Dechakupt
Department Materials Science
Thesis Advisor Assistant Professor Sutin Kuharuangrong, Ph.D.
Thesis Co-advisor Pavadee Aungkavattana, Ph.D.


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

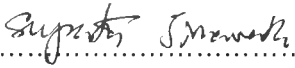

..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Sutin Kuharuangrong, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Pavadee Aungkavattana, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)


..... Member
(Sumittra Charojrochkul, Ph.D.)

ธนาวัตี เดชะคุปต์: การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง. (DEVELOPMENT OF ELECTRODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. สุทิน คุณาเรืองรอง, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ภาวดี อังค์วัฒนะ, 66 หน้า.

ISBN 974-346-733-5.

แลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานีสเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการเติมฮีออนของเหล็กและโคบอลต์ในปริมาณ 20 และ 40 ไมลเปอร์เซ็นต์ลงไปโดยสารประกอบ $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$ สมบัติต่างๆที่ศึกษาได้แก่ เฟส โครงสร้างผลึก การนำไฟฟ้า โครงสร้างทางจุลภาคและสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อน โดยทำการเตรียมสารดังกล่าวโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมและทำการเผาอบผนังที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองพบว่าสารประกอบแลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานีสที่ไม่มีตัวเติมและที่เติมโคบอลต์มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก นอกจากนี้ยังพบว่ามีเฟสอื่นในปริมาณน้อยเกิดขึ้นในชั้นงานเผาอบผนังสำหรับการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสของสูตรที่ไม่ได้เติมมีค่าประมาณ 165 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าของสูตรที่เติมโคบอลต์ อย่างไรก็ตามการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของโคบอลต์ที่เติมเข้าไปเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ขนาดของเกรนมีแนวโน้มเล็กลงและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโคบอลต์มากขึ้น

โครงสร้างผลึกของสารที่เติมเหล็ก 20 ไมลเปอร์เซ็นต์เป็นแบบโมโนคลินิก แต่เมื่อเติมถึง 40 ไมลเปอร์เซ็นต์พบว่าโครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอล นอกจากนี้ยังพบว่ามีเฟสเจือปนปริมาณมากในชั้นงานที่เผาอบผนังแล้ว ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสลดลงและเกรนมีขนาดโตขึ้นเมื่อเติมฮีออนของเหล็กมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเติมเหล็ก 20-40 ไมลเปอร์เซ็นต์ไม่ได้มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนมากนัก

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิสิตธนาวัตี เดชะคุปต์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาดร. สุทิน คุณาเรืองรอง.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วมดร.ภาวดี อังค์วัฒนะ.....

4172563023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: FUEL CELL / SOLID OXIDE FUEL CELL / ELECTRODE MATERIAL / LANTHANUM STRONTIUM MANGANITE

TANAWADEE DECHAKUPT : DEVELOPMENT OF ELECTRODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL. THESIS ADVISOR : ASSIST.PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D.,
THESIS CO-ADVISOR : PAVADEE AUNGKAVATTANA, Ph.D. 67 pp. ISBN 974-346-733-5.

Lanthanum strontium manganites ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) were extensively used as cathode materials for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). In this research, the effects of Co and Fe dopants with the amounts of 20 and 40 mol% were investigated on the properties of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$. This study concentrated on phase, crystal structure, electrical conductivity, microstructure and thermal expansion coefficient of these materials. All compositions in this work were prepared by conventional mixed-oxide process and sintered at 1450°C .

The XRD results showed that the structure of undoped and Co-doped compositions were found to be monoclinic. In addition, the small amount of unknown second phases was observed in Co doped compositions after sintering. The electrical measurement indicated that the $\sigma_{1000\text{ C}}$ of 165 S cm^{-1} was the highest value obtained from undoped material. However, the conductivity at high temperature tended to increase with an amount of Co. The microstructures showed the decreasing of grain size as Co content increased. The thermal expansion coefficient tended to increased as Co content increased.

For Fe substitution in Mn site, the monoclinic and the orthorhombic structures were found when the amount of Fe was 20 and 40 mol%, respectively. In addition, the sintered Fe-doped compositions contained high amount of second phases as detected by XRD. The $\sigma_{1000\text{ C}}$ decreased and the grain size increased as Fe content increased. Their thermal expansion coefficients slightly changed with Fe addition.

Department Materials Science

Field of study Ceramic Technology

Academic year 2000

Student's signature.....*Tanawadee Dechakupt*.....

Advisor's signature.....*Sutin Kuharung*.....

Co-advisor's signature.....*Pavadee Aungkavattana*.....

Acknowledgements

I would like to express my deep gratitude to my advisor, Assistant Professor Dr. Sutin Kuharuangrong, for her encouragement, consistent guidance and for all that I have learnt from her throughout this research. Her advices never failed to inspire the good idea and increase my motivation. I would also like to extend my gratitude to my co-advisor, Dr. Pavadee Aungkavattana, who gave me an opportunity to study the interesting field like fuel cell. My works would not be completed without her helpful and invaluable suggestions.

I acknowledge Dr. Sumittra Charojrochkul for her advice about solid oxide fuel cell and the electrical measurements. Thanks to Dr. Pakamard Seawong for her assistance with XRD.

I would like to thank the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and the Graduate School of Chulalongkorn University for the research financial support.

My thanks are also extended to the staff of MTEC, especially to Miss Patrawan Kahawong and Miss Suphakarn Kammanee for their suggestions and assistances.

Thanks to all my friends at the Department of Materials Science for their friendship and supports.

Finally, I would like to express my gratitude to my family for their loves, understanding and encouragement.

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	ix
List of Figures.....	x
Chapter 1 Introduction.....	1
Chapter 2 Literature Review.....	5
2.1 Cathode materials for SOFCs.....	5
2.2 Lanthanum Strontium Manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$).....	6
2.2.1 General properties and crystal structure.....	6
2.2.2 Nonstoichiometry and stability.....	8
2.2.3 Electrical conductivity.....	10
2.2.4 Thermal expansion coefficient.....	16
2.2.5 Interface reaction.....	17
Chapter 3 Experimental Procedure.....	19
3.1 Raw materials and characterization.....	19
3.1.1 Starting raw materials.....	19
3.1.2 Raw materials characterization.....	19
3.1.2.1 Phase analysis.....	19
3.1.2.2 Thermal analysis.....	20
3.2 Preparation of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Co or Fe).....	20
3.3 Characterization of specimens sintered at 1450° for 2 hours.....	23
3.3.1 Phase analysis.....	23
3.3.2 Density measurement.....	23
3.3.3 Electrical conductivity measurement.....	24

CONTENTS

	Page
3.3.4 Microstructural Evaluation.....	26
3.3.5 Thermal expansion coefficient.....	27
3.4 Effect of sintering temperature on the properties of sintered specimens.....	26
Chapter 4 Results and Discussion.....	26
4.1 Raw materials characterization.....	27
4.1.1 Phase analysis	27
4.1.2 Thermal analysis of as-received La_2O_3	27
4.2 Determination of calcining temperature for $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Co or Fe).....	31
4.3 Effect of dopants on calcined powders.....	33
4.4 Effect of dopants on properties of specimens sintered at 1450°C for 2 hours.....	36
4.4.1 Phase analysis.....	36
4.4.2 Density.....	38
4.4.3 Electrical conductivity.....	39
4.4.4 Microstructure.....	46
4.4.5 Thermal expansion coefficient.....	50
4.5 Effect of sintering temperature on the properties of sintered specimens.....	51
Chapter 5 Conclusions.....	55
Chapter 6 Suggestions for future work.....	57
References.....	58
Appendices.....	60
Appendix A.....	61
Appendix B.....	66
Biography.....	67

LISTS OF TABLES

	page
Table 2.1 Electrical conductivity (σ) and activation energy (E_a) of Sr-doped LaMnO_3	14
Table 2.2 The thermal expansion coefficient (TEC) of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	17
Table 3.1 Chemicals used in preparation of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Co or Fe).....	19
Table 3.2 The stoichiometric ratio of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Co or Fe).....	21
Table 4.1 The lattice parameter and x-ray density of calcined powders at 1200°C	35
Table 4.2 Ionic radii of cations.....	35
Table 4.3 Bulk density of specimens sintered at 1450°C 2 h.....	38
Table 4.4 Calculated $\sigma_{1000^\circ\text{C}}$ and E_a of specimens sintered at 1450°C 2 h.....	42
Table 4.5 Calculated $\sigma_{1000^\circ\text{C}}$ and E_a for LSM and LSMC4 sintered at 1450°C 2 h with and without gold electrode.....	44
Table 4.6 Calculated $\sigma_{1000^\circ\text{C}}$ and E_a of LSM measured in air and flowing O_2	46
Table 4.7 Thermal expansion coefficient (TEC) specimens sintered at 1450°C 2 h.....	50
Table 4.8 Density of LSM and LSMC4 sintered at different conditions.....	54

LISTS OF FIGURES

	page
Fig.2.1 Phase diagram of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ system.....	6
Fig.2.2 Ideal perovskite structure of LaMnO_3	7
Fig.2.3 Oxygen content of undoped LaMnO_3 as a function of oxygen partial pressure and temperature.....	9
Fig.2.4 Oxygen content of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ as a function of oxygen partial pressure and temperature.....	9
Fig.2.5 Critical oxygen partial pressure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	10
Fig.2.6 Electrical conductivity of undoped and Sr-doped LaMnO_3	13
Fig.2.7 Resistivity as a function of temperature of undoped and Sr-doped LaMnO_3	13
Fig.2.8 Electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ at 1000°C as a function of oxygen partial pressure.....	15
Fig.2.9 Electrical conductivity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ as a function of oxygen partial pressure at different temperature measurement.....	16
Fig.3.1 Flow chart of materials preparation process.....	22
Fig.3.2 The sintering schedule for $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Co or Fe).....	23
Fig.3.3 Schematic of apparatus used for the DC conductivity measurement.....	25
Fig.4.1 XRD patterns of received raw materials.....	28
Fig.4.2 DTA and TGA traces of as-received La_2O_3	29
Fig.4.3 The calcining schedule for La_2O_3	30
Fig.4.4 XRD patterns of as-received La_2O_3 and calcined La_2O_3	30
Fig.4.5 DTA traces of LSM, LSMC4 and LSMF4.....	31
Fig.4.6 The calcining schedule for LSM, LSMC2, LSMC4, LSMF2 and LSMF4.....	32
Fig.4.7 XRD patterns of LSM, LSMC2, LSMC4, LSMF2 and LSMF4 powder calcined at 1200°C 2 h.....	33
Fig.4.8 XRD patterns of LSM, LSMC2, LSMC4, LSMF2 and LSMF4 powder calcined at 1200°C 2 h and mixed with Si powder.....	34
Fig.4.9 XRD patterns of LSM, LSMC2, LSMC4, LSMF2 and LSMF4 pellets sintered at 1450°C 2 h	37

LISTS OF FIGURES

	page
Fig.4.10 Conductivity vs temperature plot of all compositions sintered at 1450°C 2 h.....	40
Fig.4.11 Electrical conductivity vs reciprocal temperature of LSM, LSMC2 and LSMC4 sintered at 1450°C 2 h.....	41
Fig.4.12 Electrical conductivity vs reciprocal temperature of LSM, LSMF2 and LSMF4 sintered at 1450°C 2 h.....	42
Fig.4.13 Electrical conductivity vs reciprocal temperature of LSM sintered at 1450°C 2 h with and without gold electrode.....	44
Fig.4.14 Electrical conductivity vs reciprocal temperature of LSM in air and flowing oxygen.....	45
Fig.4.15 SEM micrograph of LSM sintered at 1450°C 2 h.....	47
Fig.4.16 SEM micrograph of LSMC2 sintered at 1450°C 2 h.....	47
Fig.4.17 SEM micrograph of LSMC4 sintered at 1450°C 2 h.....	48
Fig.4.18 SEM micrograph of LSMF2 sintered at 1450°C 2 h.....	48
Fig.4.19 SEM micrograph of LSMF4 sintered at 1450°C 2 h.....	49
Fig.4.20 Linear thermal expansion coefficient of LSM sintered at 1450°C 2 h.....	50
Fig.4.21 XRD patterns of LSM sintered at different conditions.....	52
Fig.4.22 XRD patterns of LSMC4 sintered at different conditions.....	53