

ลักษณะเฉพาะของแลนทานัมอะลูมิเนียมที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์
ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



นางสาวเสาวภาพ รักษาพรหมณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2543
ISBN 974-13-1201-6
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๓๐ ก.ย. 2546

I 199C91CX

CHARACTERISTICS OF LANTHANUM ALUMINATE AS AN ELECTROLYTE IN SOLID
OXIDE FUEL CELL

Miss Saowapap Ragsapram

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 974-13-1201-6

Thesis Title CHARACTERISTICS OF LANTHANUM ALUMINATE AS AN
 ELECTROLYTE IN SOLID OXIDE FUEL CELL

By Saowapap Ragsapram

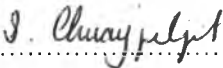
Field of Study Ceramic Technology


Thesis Advisor Assistant Professor Sutin Kuharuangrong, Ph.D

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

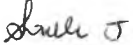

..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)


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


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


..... Member
(Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)

เสาวภาพ รักษาพรหมณ์ : ลักษณะเฉพาะของแลนทานัมอะลูมินาตที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (CHARACTERISTICS OF LANTHANUM ALUMINATE AS AN ELECTROLYTE IN SOLID OXIDE FUEL CELL)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. สุทิน คุหาเรื่องรอง, 71 หน้า.

ISBN 974-13-1201-6.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการเติมสตรอนเทียมและแมกนีเซียมที่มีต่อสมบัติของแลนทานัมอะลูมินาตที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง การเตรียมสารประกอบแลนทานัมอะลูมินาตทำได้โดยวิธีการผสมสารออกไซด์และคาร์บอนेटแล้วทำการเผาอบผงที่อุณหภูมิ 1500, 1550 และ 1575 องศาเซลเซียส การตรวจสอบ เฟส โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคโดยใช้ XRD และ SEM วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนโดยใช้เครื่อง dilatometer และวัดค่าการนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิโดยวิธี AC impedance และ DC four probe

จากผลการทดลองพบว่าสารประกอบแลนทานัมอะลูมินาตที่ไม่มีตัวเติมและที่มีตัวเติมสตรอนเทียมและแมกนีเซียมมีโครงสร้างคล้ายคิวบิกแต่มีมุมไม่เท่ากับ 90° นอกจากนี้ยังพบว่ามีเฟสอื่นเกิดขึ้นในชิ้นงานหลังจากการเผาอบผง ขนาดของเกรนมีแนวโน้มเล็กลงเมื่อเติมสตรอนเทียม 5 โมลเปอร์เซ็นต์และเมื่อเติมสตรอนเทียมและแมกนีเซียมมากขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่า การนำไฟฟ้าของ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.875}$ ที่วัดโดยวิธี AC impedance มีค่าสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรอื่นที่ใช้ในการทดลองคือมีค่าประมาณ 301×10^{-3} ซีเมนส์ต่อเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และ 37×10^{-3} ซีเมนส์ต่อเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิสิต...เสาวภาพ รักษาพรหมณ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...ดร. สุทิน คุหาเรื่องรอง

4172519523 : MAJOR Ceramic Technology

KEY WORD : FUEL CELL / SOLID OXIDE FUEL CELL / SOLID ELECTROLYTE /

LANTHANUM ALUMINATE

SAOWAPAP RAGSAPRAM : CHARACTERISTICS OF LANTHANUM ALUMINATE

AS AN ELECTROLYTE IN SOLID OXIDE FUEL CELL. THESIS ADVISOR : ASSIST.

PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D. 71p. ISBN 974-13-1201-6.

This research aimed to study the effect of Sr and Mg substitutions on the properties of LaAlO_3 used as an electrolyte in solid oxide fuel cell. All compositions were synthesized by conventional mixing process of oxides and carbonate and sintered at 1500, 1550 and 1575°C. Phase, crystal structure and microstructure were carried out by XRD and SEM and the thermal expansion coefficient was determined by a dilatometer. The electrical conductivity as a function of temperature was investigated by AC impedance spectroscopy and DC four probe measurements.

The XRD results revealed that the structure of undoped and Sr- and Mg- doped compositions appeared to be distorted from cubic. After sintering, second phases could be observed in all compositions. The SEM microstructure showed that with Sr-dopant, the average grain size of LaAlO_3 decreased. The thermal expansion of all compositions increased as the amount of Sr and Mg increased. The electrical measurement revealed that the highest electrical conductivity of $301.06 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 1000°C and $37.23 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 800°C could be obtained from the composition of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.875}$.

Department Materials Science

Field of study Ceramic Technology

Academic year 2000

Student's signature.....*Sao warap Ragsapram*

Advisor's signature.....*Sutin Kuharungrong*

Acknowledgement

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 advises never failed to inspire the good idea and increase my motivation.

I would like to thank the Graduate School of Chulalongkorn University for the research financial support.

Thank to all of my friends at the Department of Material Science for their suggestion and assistance.

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
Acknowledgement.....	vi
Contents.....	vii
Contents of Tables.....	x
Contents of Figures.....	xi
Chapter 1 INTRODUCTION.....	1
Chapter 2 LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Solid Oxide Fuel Cell.....	5
2.1.1 Fundamental operating of SOFC.....	5
2.1.2 Cell components and requirement.....	6
2.2 Solid electrolyte.....	9
2.2.1 Zirconia based.....	9
2.2.2 Ceria based.....	10
2.2.3 Bismuth oxide based.....	10
2.2.4 Perovskite oxide based.....	10
2.3 Ionic Conductivity in Perovskite – type Oxide.....	11
2.3.1 Perovskite structure.....	11
2.3.2 Ionic conductivity.....	14
2.4 AC impedance spectroscopy.....	15
Chapter 3 EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	16
3.1 Raw material and characterization.....	16
3.1.1 Starting raw materials.....	16
3.1.2 Raw materials characterization.....	16
3.1.2.1 Phase analysis.....	16
3.1.2.2 Thermal analysis.....	17

Contents (cont.)

	page
3.2 Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$	17
3.3 Characterization of sintered materials.....	20
3.3.1 Phase analysis.....	20
3.3.2 Density measurement.....	20
3.3.3 Electrical conductivity measurement	20
3.3.3.1 AC impedance spectroscopy.....	20
3.3.3.2 DC four-point method.....	23
3.3.4 Microstructure.....	23
3.3.5 Thermal expansion coefficient.....	23
Chapter 4 RESULTS AND DISCUSSION.....	25
4.1 Raw material characterization.....	25
4.1.1 Phase analysis.....	25
4.1.2 Thermal analysis of as-received La_2O_3 and MgO	25
4.2 Determination of calcining temperature of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$...	31
4.3 Determination of LaAlO_3 structure.....	35
4.4 Effect of dopant on structural parameter of calcined powder...	38
4.5 Effect of dopant on properties of specimens after sintering.....	40
4.5.1 Phase analysis.....	40
4.5.2 Density.....	42
4.5.3 Electrical conductivity.....	43
4.5.4 Microstructure.....	57
4.5.5 Thermal expansion coefficient	58
Chapter 5 CONCLUSIONS.....	62
References.....	64

Contents (cont.)

	Page
Appendices.....	66
Appendix A.....	67
Appendix B.....	70
Biography.....	71

Contents of Tables

	page
Table 1.1 Summary of types and their operating condition.....	3
Table 3.1 Chemicals used in preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3\delta}$	16
Table 3.2 The stoichiometric ratio of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3\delta}$	19
Table 4.1 The XRD data of std.....	37
Table 4.2 The lattice parameter determined by cubic approximation and density of all compositions.....	38
Table 4.3 The ionic radii.....	39
Table 4.4 Density of sintered samples.....	42
Table 4.5 Calculated activation energy of S5, S10 and S15.....	46
Table 4.6 Calculated σ_{1000} and σ_{800} of S5, S10 and S15.....	47
Table 4.7 Calculated activation energy of all compositions by AC impedance as a function of composition.....	51
Table 4.8 Calculated σ_{1000} and σ_{800} of all compositions by AC impedance as a function of composition.....	55
Table 4.9 The σ_{1000} and σ_{800} of S5, S10 and S15 from dc and ac method.....	56
Table 4.10 Thermal expansion coefficient (TEC) of std, S5 sintered at 1500°C and S10, S15, M5, M10 and M15 sintered at 1575°C.....	58

Contents of Figures

	page
Figure 1.1 Schematic diagram of fuel cell.....	1
Figure 1.2 Fuel cell component.....	2
Figure 2.1 Fundamental reactions in the solid oxide fuel cell.....	6
Figure 2.2 Arrhenius plots of conventional oxide ionic conductor.....	9
Figure 2.3 Ideal perovskite structure.....	12
Figure 2.4 Effect of ion in A site on the electrical conductivity	13
Figure 2.5 The AC impedance plot.....	15
Figure 3.1 Flow chart of material preparation process.....	18
Figure 3.2 Schematic of apparatus used for the AC conductivity measurement.....	22
Figure 3.3 Schematic of apparatus used for the DC conductivity measurement.....	24
Figure 4.1 XRD patterns of received raw materials.....	26
Figure 4.2 DTA and TGA traces of as-received (a) La_2O_3 and (b) MgO	27
Figure 4.3 Firing schedule of as-received (a) La_2O_3 and (b) MgO	29
Figure 4.4 XRD patterns of as-received and calcined (a) La_2O_3 and (b) MgO	30
Figure 4.5 DTA curves of std, S15 and M15.....	32
Figure 4.6 Firing schedule of all compositions.....	33
Figure 4.7 XRD patterns of std, S5, S10 and S15 calcined at 1350°C for 4 hours....	34
Figure 4.8 XRD patterns of M5, M10 and M15 calcined at 1350°C for 4 hours.....	34
Figure 4.9 XRD pattern of std calcined at 1350°C for 4 hours.....	36
Figure 4.10 XRD patterns of std and S5 sintered at 1500°C and S10 and S15 sintered at 1575°C	41
Figure 4.11 XRD patterns of M5, M10 and M15 sintered at 1575°C	41
Figure 4.12 Electrical conductivity vs reciprocal temperature of S5 sintered at 1500°C , S10 and S15 sintered at 1575°C	44
Figure 4.13 Electrical conductivity vs reciprocal temperature of S5, S10 and S15 illustrated the two regions.....	45
Figure 4.14 Impedance plots of std at 300-900.....	48

Contents of Figures (cont.)

	page
Figure 4.15 Impedance plots of S10 at 400-500°C.....	49
Figure 4.16 Impedance plots of sintered at 1500, 1550 and 1575°C and its bulk density.....	50
Figure 4.17 AC conductivity vs reciprocal temperature of S5 sintered at 1500°C, S10 and S15 sintered at 1575°C.....	52
Figure 4.18 AC conductivity vs reciprocal temperature of S10, M5, M10 and M15 sintered at 1575°C.....	52
Figure 4.19 AC conductivity vs reciprocal temperature of S5, S10 and S15 illustrated the two straight lines with the equation and the regression coefficient.....	53
Figure 4.20 AC conductivity vs reciprocal temperature of M5, M10 and M15 illustrated the two straight lines with the equation and the regression coefficient.....	54
Figure 4.21 SEM micrograph of std sintered at 1500°C 4 hours.....	59
Figure 4.22 SEM micrograph of S5 sintered at 1500°C 4 hours.....	59
Figure 4.23 SEM micrograph of S10 sintered at 1575°C 4 hours.....	60
Figure 4.24 SEM micrograph of S15 sintered at 1575°C 4 hours.....	60
Figure 4.25 SEM micrograph of M15 sintered at 1575°C 4 hours.....	61