

การสังเคราะห์และวิเคราะห์ขั้วแอโนดจากสตรอนเชียมเฟอร์ไรท์โมลิบดินัม-
ซิงค์ออกไซด์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบแข็ง

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
STRONTIUMFERRITEMOLYBDENUM DOPED ZNO FOR SOLID OXIDE FUEL
CELL ANODE



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
STRONTIUMFERRITEMOLYBDENUM DOPED ZNO FOR
SOLID OXIDE FUEL CELL ANODE



THIS SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING IN NANOMATERIALS ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY KMITL
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016




COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชาภาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

โครงการพิเศษเรื่อง การสังเคราะห์และวิเคราะห์ชั้นแอโนดจากสตรอนเซียมเฟอร์ไรท์
โมลิบดีนัม-ซิงค์ออกไซด์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบแข็ง
Special Project Title Synthesis and Characterization of Strontiumferritemolybdynum
Doped ZnO for Solid Oxide Fuel Cell Anode
นักศึกษา นางสาว ตัสมา โปแดง
รหัสนักศึกษา 56110015
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ. 2559
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. ดารินี พรหมโยธิน

คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.กรกช อ่อนละออ	
ผศ.ดร.เบญจพล ตันธุ์	
ผศ.ดร. ดารินี พรหมโยธิน	

ภาควิชาภาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKABANG

๑๕ พฤศจิกายน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุธี ชูดีไพจิตร)
หัวหน้าภาควิชาภาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วันที่..... 5 เดือน..... กรกฎาคม..... พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์และวิเคราะห์ขั้วแอโนดจากสตรอนเซียม
เพอร์โรไทต์โมลิบดีนัม-ซิงค์ออกไซด์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง
แบบแข็ง

นักศึกษา

นางสาว ตัสมา โปแดง

รหัสประจำตัว

56110015

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมศาสตร์วัสดุนาโน

พ.ศ.

2559

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. ดารินี พรหมโยธิน

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ผศ.ดร. โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้า $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ ด้วยการเจือ ZnO ที่ตำแหน่งโลหะ Mo ในการทดลองนี้ทำการสังเคราะห์ $Sr_2FeMo_{1-x}Zn_xO_{6-\delta}$ จากการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ใน สัดส่วนของ x เป็น 0.1, 0.3 และ 0.5 ในขั้นตอนแรกได้ทำการเปรียบเทียบความแตกต่างของการสังเคราะห์ ระหว่างวิธีใช้ครกบดสารและเครื่องบดแบบลูกบอล พบว่าขนาดเกรนของสารไม่ได้มีขนาดแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามสารที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีครกบดนั้นค่าการนำไฟฟ้าและค่าความต้านทานแบบโพลาราไรเซชันที่ดีกว่าจึงได้ใช้วิธีครกบดสารในการสังเคราะห์สารนี้เพื่อ ทำการศึกษาเปรียบเทียบความต่างของลักษณะตัวเจือระหว่าง ZnO ขนาดปกติกับ ZnO ขนาดอนุภาคนาโนต่อไป โดยพบว่าการเจือ Zn^{2+} ทั้งแบบขนาดปกติและแบบอนุภาคนาโน ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารลดลง โดยที่ $x=0.3$ มีสมบัติค่าความต้านทานแบบโพลาราไรเซชันลดลง จากการเปรียบเทียบทั้งหมดพบว่า $Sr_2FeMo_{1-x}Zn_xO_{6-\delta}$ ที่อัตราส่วน $x=0.3$ ของ ZnO ขนาดปกตินั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและขนาดของเกรนเหมาะสมที่สุด จึงได้นำมาทำการทดสอบประสิทธิภาพทางเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส พบว่าได้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด 24.07 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสซึ่งสอดคล้องกับสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารที่มีค่าน้อยกว่า $Sr_2FeMo_{1-x}Zn_xO_{6-\delta}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Synthesis and characterization of strontium ferrite molybdenum doped zinc oxide for solid oxide fuel cell anode
Student	Tasama Potang
Student ID	56110015
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nano Material Engineering
Year	2016
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Darinee Phomyothin
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Dr. Soamwadee Chaianansucharit

Abstract

The purpose of this study is to improve electrochemical properties of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ by doping ZnO into $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ at Mo-site. In experimental, $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ has been synthesized by conventional solid reaction method as $x=0.1, 0.3$ and 0.5 . First, the comparison in grinding techniques between mortar and ball-milling has been carried out. The result shows no significant different in grain size, but the mortar-ground samples showed higher electrochemical properties such as conductivity and impedance. Therefore, the mortar grinding method was chosen in order to compare nano material and bulk dopant. The doped samples presented poor result in both conductivity and electrochemical impedance compared to the pure sample. The best properties of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_6$ was achieved at $x=0.3$ with bulk ZnO prepared from mortar grinding technique. However, the cell power density at $800\text{ }^\circ\text{C}$ merely achieve 24.07 mW/cm^2 .

Acknowledgement

It is a genuine pleasure to express my deepest sense of thanks and gratitude to Assistant Professor Dr. Soamwadee Chaianansucharit and Assistant Professor Dr. Darinee SPhomyothin for kindly support, great patient and keen interest on me at every stage in my project. I own a deepest sense of gratitude to Professor Dr. Orawon Chailapakul for helping and guiding me to get to do the experimental that met my interest. I would like to express my gratitude to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and faculty of science Chulalongkorn University for financial support and instrumental during the project. I thank profusely to all members in SOFC laboratory. Especially to Miss yupadee Ung-arphorn and Miss Ausa Potong for their generous teaching and support that have enable me finish my senior project. I gave my sincere thanks to all of my friends and family who encourage and support me throughout the experimental and the company they have given during the study period.

In addition, I would like to thank Assistant Professor Dr. Benchapol Tunhoo and Assistant Professor Dr. Onlaor, Korakot for serving as this project committee and their useful suggestions for this study.

Tasama Potang

CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	I
ENGLISH ABSTRACT	II
ACKNOWLEDGEMENTS	III
CONTENTS.....	IV
LIST OF TABLES	VII
LIST OF FIGURES.....	VIII
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Objective.....	3
1.2 Scope of study.....	3
1.3 Expected benefits.....	3
CHAPTER II LITERATURE REVIEW	4
2.1 Fuel cell.....	4
2.1.1 Solid oxide Fuel Cell	5
2.2 Perovskite	8
2.2.1 Electronic properties.....	10
2.2.2 Doping	12
2.2.3 Electrolyte material	13
2.2.4 Anode material	14
2.3 Zinc oxide (ZnO)	16
2.4 Nano particle and nano size effect.....	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและ IV ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CONTENTS (Continues)

	Page
2.5 Solid oxide fuel cell characterization.....	19
2.5.1 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) characterization.....	19
2.6 Literature reviews	20
CHAPTER III RESEARCH METHODOLOGY.....	23
3.1 Chemical.....	23
3.2 Synthesis.....	24
3.2.1. Grinding technique.....	22
3.3 Electrolyte synthesis.....	25
3.4 Anode synthesis.....	26
3.5. Cell preparation.....	28
3.6 conductivity measurement preparation.....	29
3.6 Characterization.....	30
3.6.1. X-ray diffractionometry (XRD).....	30
3.6.2 Scanning electron Microscope (SEM).....	30
3.6.3. Conductivity measurement (A four point probe technique.).....	30
3.6.4. AC impedance measurement.....	31
3.6.5 SOFC-single cell performance measurement.....	32
CHAPTER IV RESULT OR ANALYSIS OF DATA.....	34
4.1 Characterization of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ as $x=0.0-0.5$ with different grinding methods.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาแล้วต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CONTENTS (Continues)

	Page
4.1.1 XRD characterization.....	34
4.1.2 Surface morphology analysis.....	36
4.1.2 Electrochemical impedance analysis	40
4.1.4 Electrical conductivity analysis	43
4.2 Characterization of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_6$ as $x=0.0-0.5$ with nano particle dopant.....	45
4.2.1 XRD characterization.....	45
4.2.2 Surface morphology analysis.....	44
4.2.3 Electrochemical impedance analysis	48
4.2.4 Electrical conductivity analysis	49
4.3 Characterization of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_6$	51
4.3.1 Single cell performance.....	51
CHAPTER V CONCLUSION.....	52
5.1 Conclusion.....	52
5.2 Suggestions.....	53
REFERENCE.....	54
APPENDIX A.....	59
APPENDIX B.....	61
Author Biography.....	62

LIST OF TABLE

	Page
Table 2.1 common types in present fuel cells.....	4-5
Table 3.1 Chemicals and reagents used in this research.....	23
Table 3.2 Synthesized anodes with their abbreviation.	27
Table 4.1 Particle size of SFMZn _x (from x=0 to x=0.5) synthesized in mortar and ball-milling techniques	36
Table 4.2 Polarization resistance of SFMZn _x mortar and ball-mill method.....	41
Table 4.3 Specific conductivity of SFMZn _x (x=0-0.5) in both grinding techniques.	44
Table 4.4 Particle size of SFMZn _x (from x=0 to x=0.5) from bulk and nano particle dopant.....	46
Table 4.5 Polarization resistance of SFMZn _x (x=0.0-0.5) with nano particle dopant.....	48
Table 4.6 Specific conductivity of SFMZn _x (x=0.0 and 0.3) in different conditions.....	51

LIST OF FIGURE

	Page
Fig. 2.1 Solid Oxide Fuel Cell basic mechanism.....	5
Figure 2.2 Simple perovskite cubic structure.....	9
Figure 2.3 Oxygen vacancy and its path.....	9
Figure 2.4 Oxygen ion movement through saddle point.....	11
Figure 2.5 Overlapping orbital B-O.....	12
Figure 2.6 SOFC electrolyte comparative in electrical conductivity.....	14
Figure 2.7 Double perovskite structure.....	16
Figure 2.8 Nyquist plot.....	20
Figure 3.1 Mortar and pestle.....	24
Figure 3.2 Tilted Rotation Planetary ball mill from Nagao System INC.....	24
Figure 3.3 Tilted Rotation Planetary ball mill configuration diagram.....	25
Figure 3.3 In-house diamond grinding machine.....	26
Figure 3.4 An example of anode after sintering.....	28
Figure 3.5 An example of anode slurries.....	28
Figure 3.6 The finished cell preparation.....	29
Figure 3.7 Platinum wire attached to rectangular anode.....	29
Figure 3.8 Rectangular anode (a) and Platinum wire attached to anode after heated. (b).....	29
Figure 3.9 A temperature controller and an in-house tube furnace.....	29

LIST OF FIGURE (CONTINUES)

	Page
Figure 3.10 An Autolab potentiostat.....	31
Figure 3.11 Schematic diagram of SOFC in alumina tube. (a) and a homemade alumina SOFC reactor. (b).....	32
Figure 3.12 U3402A Agilent multimeter and an HA-151B galvanostat.	33
Figure 4.1 XRD patterns of SFMZn _x with x=0.0-0.5 oxide in both grinding methods.....	35
Figure 4.2 SEM images of mortar-ground SMZn _x (from x=0.0-0.5).	37-38
Figure 4.3 SEM images of ball-mill-ground SMZn _x (from x=0.1-0.3)	39
Figure 4.4 Impedance spectra of SFMO/LSGM symmetric cell at 600-800°C.....	40
Figure 4.5 Relative impedance of symmetric cell with SFMZn _x /LSGM at 800 °C.	41
Figure 4.6 Temperature dependence on conductivity of SFMO and SFMZn _x in air	43
Figure 4.7 XRD patterns of SFMZn _x oxide with nano particle dopant.	45
Figure 4.8 SEM images of nano particle doped SMZn _x (from x=0.1-0.5).	47
Figure 4.9 Relative impedance of symmetrical cell with SFMZn _x /LSGM at 800 °C.	48
Figure 4.10 Temperature dependence on conductivity of SFMO and SFMZn _x in air.....	50
Figure 4.11 The single cell performance of cells SFMO /LSGM /SSC and at 800°C.	52
Figure 4.12 The single cell performance of cells SFMZn _{0.3} /LSGM /SSC at 800 °C.....	52

CHAPTER I

INTRODUCTION

Due to the evolution of science and technologies, natural resource, such as gas and oil, has become limited. However, the continuous demands of fossil fuel remain and led to global crisis in energy shortage and global warming. Nowadays, green energy and alternative energy have been capturing interest to be used as a substituted natural resource, which might be able to complete replacement for commercial and daily electricity production in the near future.[1]

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) is one of the alternative energy, which come from chemical energy and then later, convert to electricity. SOFC is one type of the hydrogen fuel cell. Basically, it uses hydrogen and oxygen gas as primal gases for operating system. SOFC has many advantages, such as high efficiency, pollution-free operating and fuel flexibility, which has been great benefit for utilizing cheap and readily available fuels in market and can be continued for further development. One drawback that prevents SOFC to be more practical in daily usage is its high temperature performance that make it less considerable compares to other.

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) is a double perovskite structure material, which is a sub-class of perovskite oxide. It has $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ chemical structure. The name implies for its unit cell that contains two unit cells of perovskite. The main advantage of SFMO for SOFC is its electrical properties such as high charge carriers, which lead to great the conductivity. Moreover, the properties can be enhanced by aliovalent doping to generate more mobile charge carriers. [2]

Zinc oxide (ZnO) nanoparticle is a ZnO bulk that has size reduced to nanosize by chemical or physical methods to achieve new properties such as high surface area, improving conductivity and chemical stability of semiconductor. ZnO has

mechanical properties that can make an improvement for SOFC because it has a very
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

low flexibility and thermal expansion [5]. There are also other good benefit for commercial such as low cost, easy to find and environment-friendly.

From ZnO nanoparticle properties and SFMO unique characteristics, this research has been proposed by doping nano ZnO in SFMO in order to increase the anode efficiency and improve conductivity SOFC material.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.1 Objective

- (1) To synthesize $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ (SFMZn) for SOFC anode material.
- (2) To study effects of ZnO dopant on SFMO.

1.2 Scope of the Study

- (1) To synthesize SFMZn by doping ZnO into SFMO.
- (2) To investigate the effect of mortar and ball-milling technique on the preparation of SFMZn.
- (3) To compare the effect of ZnO dopant on electrochemical properties of SFMZn between ZnO bulk material and ZnO nanoparticle.

1.3 Expected Benefits

- (1) Be able to synthesize SFMZn as an anode for SOFC.
- (2) To understand the effect that of ZnO bulk and nano material on SFMO.

CHAPTER II

LITERATURE REVIEW

2.1 Fuel Cell [3]

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy in fuels into electrical energy directly. They are part of alternative energy that promising power generation with high efficiency and low environmental pollution. Their outnumbered characteristic is that they are not limited by thermodynamic limitations of heat engines such as the carnot efficiency. In addition, fuel cells produce power with minimal pollutant.

Table 2.1 common types in present fuel cells [3]

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Full name	Proton exchange membrane fuel cells	alkaline fuel cell	Phosphoric-acid fuel cell	Molten carbonate fuel cell	solid oxide fuel cell
Electrolyte	Hydrated polymeric ion exchange membranes	Mobilized or immobilized potassium hydroxide in matrix	Immobilized liquid phosphoric acid in SiC	Immobilized liquid molten carbonate in LiAlO ₂	Ceramic (Perovskite)
Electrodes	Carbon	Transmission metal	Carbon	Nickel or Nickel oxide	Perovskite and Perovskite/ metal cement
Operating temperature	40-80 °C	65-220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Charge carrier	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Prime cell component	Carbon-based	Carbon-based	Graphite-based	Stainless-based	Ceramic
Fuel compatibility	H ₂ , methanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄	H ₂ , CH ₄ , CO

2.1.1 Solid oxide Fuel Cell [6]

Solid oxide fuel cell (SOFC) acts similarly to converting energy storage, which changes chemical reaction to electricity. The well-known strong point is being all solid-state devices [7], which mean there is no liquid electrolyte that could lead to possible corrosion problem. It also has simple system, contains of two phrases, and fuel usage's flexibility. The solid phrase and the gas phrase, which acts like fuel can be either hydrogen or carbon monoxide. Some recently demonstration also showed other fuel gas usage of hydrocarbon such as Methane as well [9]. The chemical reaction occurs at both sides.

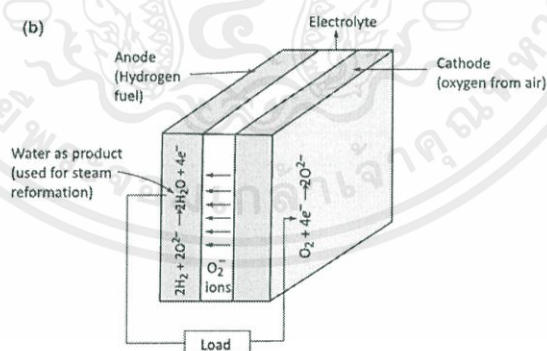


Fig. 2.1 Solid Oxide Fuel Cell basic mechanism. [6]

At anode side:

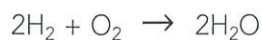


At cathode side:



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The overall chemical reaction in SOFC:



SOFC is working under high temperature in range of 600-1000 °C. SOFC are well known for their advantages of efficiency (overall 60% efficiency) and green energy. The needs of high temperature performance have been its drawback. However, researchers have tried to invent new system with high power densities and operating at lower temperature (700-850 °C instead). Moreover, the by-product from the chemical reaction is hot water, which can be used for other purposes for running future economic applications, such as household electricity production, mobile vehicle prime power and industrial generator.

2.1.1.1 Electrolyte

The electrolyte provides an ionic conduction path to transport the O^{2-} ions from the Oxygen reaction in cathode to the anode, where oxygen will be oxidized the fuel and be recombined into water. The charge transfer capacity at the interphase between electrolyte/electrode is generally accepted that they involve more than one reaction path. Therefore, the reaction kinetics strongly depend on chemical and structural properties], the electrode morphology (particle size, porosity, thickness, etc.), compatibility with electrolyte, and other working parameters as the operation temperature and the gas partial pressure [16].

Electrolyte ceramic materials must meet the following requirements:

- (1) High ionic conductivity (>0.1 S/cm) and low electronic conductivity at intermediate temperatures.
- (2) The charge carrier must either be from the oxidizer (O_2) or fuel (H_2), i.e. O^{2-} or protons.
- (3) Chemical stability of the candidate materials at cell operation conditions.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(4) Expansion coefficients similar to the components of the cell.

2.1.1.1 Anode [19]

Anode is a SOFC electrode that collects the O^{2-} ion after it travels through the electrolyte, where it oxidizes the hydrogen molecule. In this way a water molecule and two electrons are released, closing the electrical circuit. Because the anode fuel gas is naturally separated from another electrode (cathode air) by the solid electrolyte, the CO_2 gas with the higher concentration can be obtained in the anode exhaust gas.

Proper anode for SOFC has a few requirement, which including:

- (1) Proper electronic conductivity.
- (2) Thermo-mechanical and chemical compatibility with the electrolyte and interconnect materials.
- (3) Adequate porosity to allow gas transport to the reaction sites.
- (4) High ionic and electronic conductivity over a wide O_2 range and high surface oxygen exchange kinetics and good catalytic properties for the anode reactions are also desirable properties for a good anode material.
- (5) Low cost when compare to other part, anode material has been developed with cheaper material for lower operating temperature purpose.

2.1.1.3 Cathode [17-18]

The cathode is the SOFC electrode where the electrochemical reduction of oxygen occurs. Based on the oxygen reduction reaction, the kinetics of electrode is an important aspect resulting in the large interfacial polarization resistance, which is unwanted. To minimize the resistance, the materials usually must have requirement properties:

- (1) High electronic and ionic conductivity.
- (2) Enough porosity to permit oxygen diffusion.
- (3) Chemical compatible and stability with another electrode and strongly electrolyte in cell.
- (4) Thermal compatibility with other components.

The development of high performance cathodes is based on reducing its thickness to few micrometers and associated with the addition of an electrolyte material in the formation of composite cathodes. These are interesting approaches that can improve electrode performance for the reduction of oxygen. The latter allows the extension of the triple phase boundaries (TPB) from the electrolyte/cathode interface deep into the bulk of the electrode, permitting electrochemical reactions to take place within the electrode. Usually three types of oxide structure are chosen: simple perovskite oxide, double-ordered perovskite, and Ruddlesden-Popper phases. They have been studied as cathode materials because of their high ionic and electronic conductivity and thermal stability.

2.2 Perovskite [9]

The structural family of perovskites is a large family of compounds having crystal structures related to the mineral perovskite CaTiO_3 . In the ideal form the cubic structure ABX_3 , where B is a transition metal ion with small radius, these elements are typically the source of electronic conductivity, larger A ion is an alkali earth metals or lanthanides with larger radius, and X are anions that usually be O oxygen ion with the ratio of 1:1:3 in the cubic unit cell of ABO_3 perovskite. Atom A is located at the body center, atom B is located at the cube corner position, and oxygen atoms are located at face-centered positions. Some distortions may exist in the ideal cubic form of perovskite resulted in orthorhombic, rhombohedral, hexagonal, and tetragonal forms.

Which can make an important role for their magnetic and electric properties.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

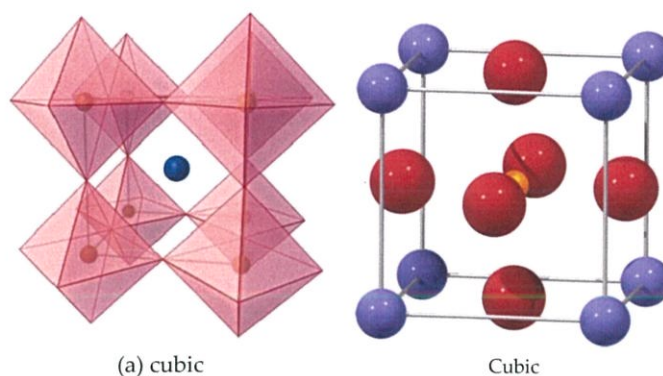


Figure 2.2 Simple perovskite cubic structure. [9]

The perovskite family of oxides is probably the best studied family of oxides. The interest in compounds belonging to this family of crystal structures arise in the large and ever surprising variety of physical and chemical properties and the flexibility to accommodate almost all of the elements in the periodic system. Also, high concentrations of oxide vacancies and high ionic conductivity may be achieved. This ability to hold a large content of oxygen vacancies makes them good candidates as electrodes in SOFC applications.

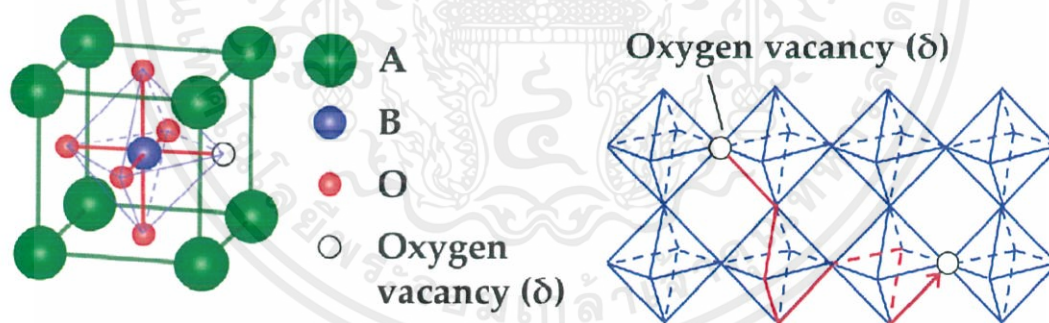


Figure 2.3 Oxygen vacancy and its path. [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1 Electronic properties

Substitutions of ions into the A- and/or B-sites or deviation from ideal stoichiometry resulted in altering the electronic properties of the perovskites. They can exhibit good electrical conductivity close to metals, ionic conductivity and mixed ionic and electronic conductivity. In addition, several perovskites exhibited high catalytic activity toward various reactions. Generally, by doping the A-site with another cation, resulted in increasing the quantity of the mobile charge carriers created by the reparations of charge, therefore effect the electrical conductivity.

As for SOFC interconnect material requirements are as follows:

- (1) Electronic conductivity $> 100 \text{ S/cm}$.
- (2) Ionic transport number < 0.01 to avoid chemical shortcut permeation.
- (3) Tolerate both reducing (H_2) and oxidizing (air/ O_2) atmospheres.
- (4) Compatible with anode and cathode electrode materials (TEC and chemistry).

To conclude, perovskite has met many of the requirement and suitable to develop further for electrodes and electrolyte in SOFC

2.2.1.1 Electrical conductivity [20]

The electrical conductivity is comprised of two mechanisms, electronic and ionic conduction; differentiated from the carrier like electron/hole or oxygen vacancies. However, in SOFC, the electronic conduction is much higher than the ionic conduction. Therefore, electrical conductivity properties mostly get the effects from electronic conductivity.

2.2.1.1.1 Ionic conductivity

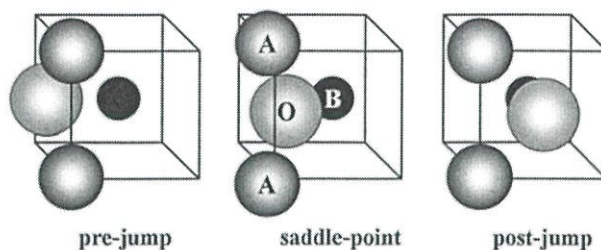


Figure 2.4 oxygen ion movement through saddle point [20]

Ionic conduction is focused on oxygen ion (O^{2-}) diffusive and can be enhanced by increase oxygen vacancies. The vacancy is a defect in the oxygen sub-lattice. There are two types of intrinsic. First is intrinsic defects that are temperature dependent. Second is extrinsic defects mostly are impurities, so dopant plays important role in here. Other factor that also effects is geometrical factor such as the symmetric structure. Ionic conductivity processes by oxygen ion jumping site to the adjacent vacancy along the anion edge. Oxygen ion can pass to other vacancy by a pathway called ‘saddle point’, which is formed from 2 A-site cations and a B-site cation.

2.2.1.1.2 Electronic conductivity

Electronic conductivity is focused on electron/hole transfer and can be improved by increase valence electron at B-site cation. Mostly done by creating charge imbalance, such as use transition metal at B-site and make it to B^{4+} or B^{3+} . Imbalance charge will act as hopping site for electron/hole, while hopping site is increase, most likely to improve electronic conduction.

Electrical conduction in perovskite process through the excess electron and hole (mobile charge carrier) along the covalent bond form between oxygen ion and B cation (in ABO_3).

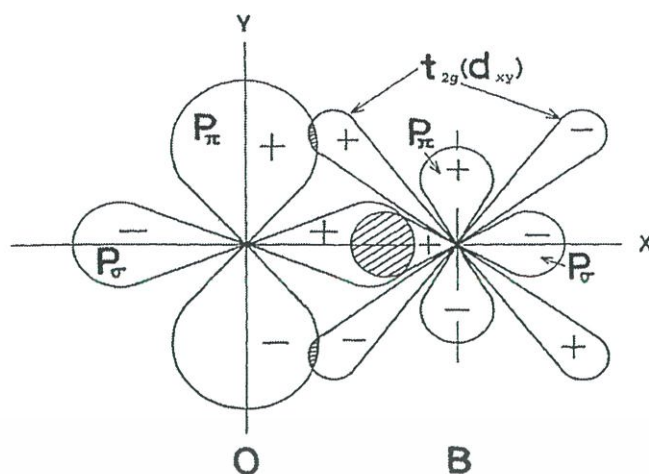


Figure 2.5 Overlapping orbital B-O. [20]

Therefore, the electrical properties are supposed to be closely related to electrons and holes exchange reversibly at B-O-B bond. In figure 2.5, the $P\sigma$ orbitals of an oxygen ion and B-site cation overlapping strongly, which allow mobile charge carrier transfer as mention above. Another possible path is at both t_{2g} of B-site cation might overlap with $P\pi$ orbital. Therefore, oxygen ion and d-electrons are permitted to drift to other B-cation orbital through $P\pi$ orbital of the intermediate oxygen ion. Normally, higher the concentration of the mobile charge carriers, the greater the conductivity is occurred. There are many possible ways to generate more mobile charge carriers. Such as, increasing valence of the B-cation could produce electronic compensation or the formation of oxygen vacancies known as ionic compensation.

2.2.2 Doping

The different properties of perovskites and their catalytic activity are highly affected by the methods and conditions of synthesis (time, atmosphere, fuel, temperature, etc.) and A- and/or B-site substitutions. The properties of the perovskite are highly affected even by partial or total substitutions on A- and/or B-site cations. Because it can change the oxidation state modification, the variation of the chemical state of the elements at A- and/or B-site, the generation of oxygen vacancies and the mobility of oxygen lattice. In other word, the bond between the B-site metal ions and

the oxygen ions can be used to determine the basic characters of perovskites, and as a result, the B-site cation is responsible for the perovskite catalytic activity

By doping A- and/or B-sites in perovskite oxides, the catalytic activity, ionic and electronic conductivity, and flexible physical and chemical properties can be altered for usage in various applications. Different cations with different sizes and charges can be hosted in the A- and B-sites. Furthermore, many studies have been performed to utilize doped perovskites in various applications. Therefore, variable amounts of different structural and electronic lattice defects can be accommodated in the perovskite structure because of their non-stoichiometry. This will further affect the activity of the perovskite and stabilize the unusual valence states of different metal ions. Some physical characteristics of perovskite-type oxides seriously associated with structural characters were affected greatly by the structural deformations from the ideal cubic structure of the perovskite.

2.2.3 Electrolyte material [3]

As indicated by their name, SOFCs use solid oxide ceramics, typically perovskites nowadays, as the electrolyte. Nernst realized in the 1890s that certain perovskites, stabilized zirconias, conducted ions in a certain temperature range. Baur and Preis demonstrated in 1943 that electrolytes could be used as (oxygen) ion conductors in fuel cells. Currently, yttrium stabilized zirconia (3, 8, or 10 % yttria, abbreviated to YSZ) is the most commonly used electrolyte for SOFC. YSZ provides high conductivity at temperatures above 700 °C, while exhibiting negligible electronic conductivity at these temperatures (above 1500 °C it becomes an electronic conductor.).

However, for mechanical reasons, it is desirable to operate the SOFC at lower temperatures. In order to be able to operate at 800 °C, the electrolyte thickness would have to be reduced by about an order of magnitude to maintain a similar ohmic loss in the electrolyte. However, the decrease in operating temperature can lead to an

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

increase in chemical stability and cell lifetime, as well as a reduction in manufacturing costs.

All of the above-mentioned, solid electrolytes are oxygen conductors. An automatic consequence of this is that, as in molten carbonate fuel cells, the products of electrochemical reactions all end up on the anode side. While it is beneficial for internal reforming and water gas shift reaction (which utilizes the water produced as a reactant), it dilutes the fuel, and at high utilization it can significantly reduce the Nernst potential.

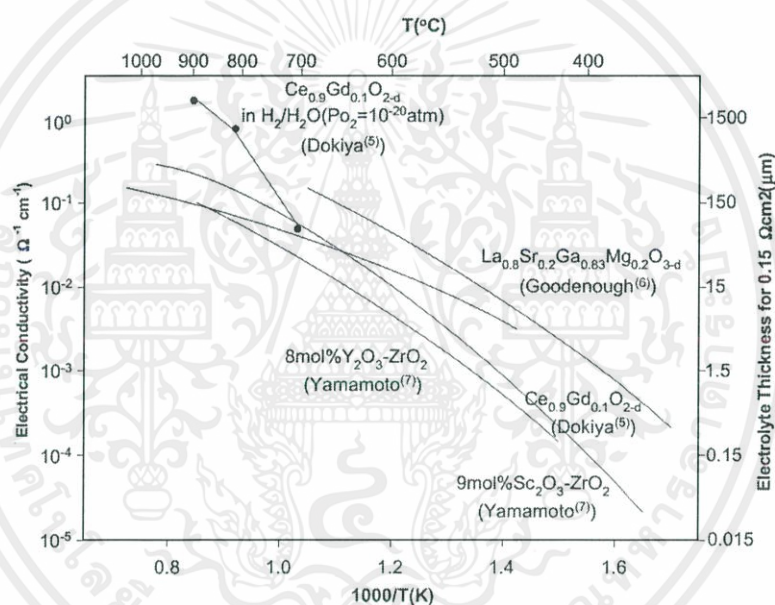


Figure 2.6 SOFC electrolyte comparative in electrical conductivity. [3]

In this experimental, strontium, magnesium-doped lanthanum gallate (LSGM) was chosen to be the electrolyte for cell, despite its high cost. Because LSGM is also a perovskite-based so the ionic conductivity is higher than other candidates and also has similar thermal expansion coefficient (TEC), which will prevent cell from cracking during operating system.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.4 Anode material

Recently, AMoO_3 perovskite types ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$), containing Mo^{4+} ions have received interest for their potential use as anodes. While these materials have high electrical conductivities (10^4 S/cm) they also present problems associated with the diffusion of oxide ions. This limitation can be overcome by doping with other metals such as Fe or Cr on the Mo site, which improve many properties, such as greater thermal, mechanical, and chemical compatibility with the anode composite. From these systems, a new material with the general formula $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ (SFMO) and new perovskite-type structure (double perovskite) has been developed, which features suitable mixed ionic-electronic conductivity and interesting catalytic activity because of their high stability in both oxidizing and reducing atmospheres and also, low tendency to accumulate carbon. Their low catalytic activity, however, makes their use with some fuels such as methane impossible.

2.2.4.1 Double perovskite

A member in perovskite family, double perovskite is a perovskite with all axes doubled, giving an eightfold volume increase. The most common reason for the larger unit cell is the ordering of different atoms at the B site (ABO_3). The formula for double perovskite structure is $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ where A, as in the same for ABO_3 compositions, is an alkali-earth (AE) metal, and with smaller AE (Ca) the double perovskite structure distorts in different ways with serious consequences for the symmetry, which is often lowered as far as to monoclinic structure. To date, double perovskite has been new type of ceramic material that develops in SOFC material for electrode and electrolyte due to their catalytic properties in electronic conductivity and oxygen vacancy.

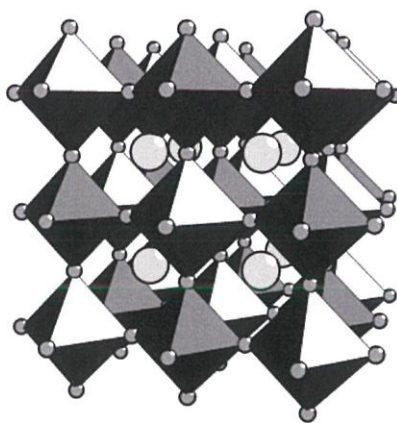


Figure 2.7 double perovskite structure [9]

2.3 Zinc oxide (ZnO) [11]

ZnO is an environment-friendly, which much interest has been paid to semiconductor nanostructures. ZnO is one of the most important functional semiconductors and is a very attractive material for application devices. By reduced dimensional quantum effect because it can be grown in various crystalline form with submicron size such as whiskers, nanorods, nanowires, nano particles and so on. Recently, micro/nanostructures have become of great interest because of their excellent characteristics such as density, high surface-to-volume ratio, and low coefficient soft thermal expansion and refractive index, which makes them very attractive for applications ranging from catalyst supports, encapsulating sensitive materials[13] , drug delivery, and rechargeable batteries. Researchers now have greatly advanced ability to tune their mechanical, electrical, and chemical properties to satisfy the various needs of practical applications. ZnO can be useful in many fields, having a wide gap semiconductor material, is becoming an increasing concern because of its biocompatibility, non-toxicity, good mechanical and electrical properties.

ZnO nanoparticles and quantum dots technologically important owing to their special properties and potential use in the fabrication of sensors, transparent conducting oxides, and solar cells. [14]. It is a semiconductor oxide, the properties of which are greatly influenced by external conditions like synthesis methods,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

temperature and so on. For example, minimal changes in the shape of the ZnO (nano particles, nano rods, nano tips, etc), can produce different properties which in turn, affects the interface with molecules.

2.4 Nano particle and nano size effect [10]

Nowadays, the research in solid oxide fuel cells (SOFCs) is focused on lowering the operating temperature below 800°C in order to overcome problems such as the ageing of the materials. Concurrently, lowering the operating temperature has cause the consequences of decreasing the rate of surface reactions and bulk diffusion (in the cathode), giving rise to a worsening of the cell performance. Therefore, surface exchange and ionic conduction must be improved to maximize the yield of the cathode reaction.

As stated before, a common strategy for improving the electrochemical performance of the electrodes is the fabrication of composite materials, combining ionic and mixed ionic electronic conducting materials, where the ionic conductor is homogeneously distributed. Using composites, the ionic conductivity across the electrode will be enhanced and simultaneously, a higher thermo-mechanical compatibility with the electrolyte can be achieved.

The catalytic activity of the material is associated with its microstructure, so if the latter is improved, the active surface area will be increased, and a higher electrochemical durability will be obtained. A significant number of studies have also been conducted to increase active surface area. All of these methods look for higher catalytic activities for electrode reactions and lower annealing temperatures due to the numerous active sites and large surface areas. The higher surface area to volume ratio inherent in nanomaterials provides a large active area for SOFC electrodes, therefore some researchers have started to investigate in nanomaterial field. In the past, nanomaterial has not been captured much interest in SOFC field because it generally been considered for low-temperature devices, as high temperatures could

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

promote coarsening and therefore loss of the desired properties. However, constant material advances have led to the decrease in their operational temperature. These so-called intermediate temperature SOFCs (IT-SOFCs), operating at 500°C–850°C, allow new possibilities for the use of nanomaterials.

Nanomaterials are defined as a range of materials where at least one dimension is below 100 nm, resulting in nanostructures in zero- to three-dimensions. Nanoparticles, 0-D in nature, are well suited for use in composite electrodes, 1-D nanostructures, including nanotubes and nanowires, are thought to operate as promising electrodes, and thin films, 2-D in nature are of interest for application in micro-SOFCs (μ -SOFCs). Although the electrical properties of these nanostructures have been analyzed as independent 0- or 1-dimensional structures, the 2- or 3-dimensional behavior is more frequently reported, as it provides reliable results.

When working with SOFCs, there are two main approaches to develop nanomaterials with improved properties: optimizing existing composites by transforming them to nanocomposites and exploring novel nanostructured materials with high mixed ionic and electronic conductivity. In parallel, nanostructured materials have also been developed in order to find further optimization of current state-of-the-art electrode materials. There are also several techniques for obtaining these unique phase nanomaterials with enhanced active areas and lower particle sizes.

2.5 Solid oxide fuel cell characterization

2.5.1 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) characterization

EIS is a technique that use to define polarization losses in cell or commonly called resistance. The technique is popular use from its simple and easiness, but to interpretation results is consider time-consuming. EIS is measured by applying a sinusoidal voltage perturbation of low amplitude over a wide range of frequency then observe the current that responses. Impedance has an advantage that can be observed under time or frequency dependent system. [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The Electrochemical Impedance (Z) is defined between the applied potential and the observed intensity. The impedance can express function of the magnitude (Z_0) and the phase shift (ϕ) as shows in equation 2.1. The ratio of the amplitudes of the applied signal and the response signal on the one hand and the phase shift between both signals on the other determines the impedance.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{V \cdot \cos(\omega t)}{I \cdot \cos(\omega t - \phi)} = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad (2.1)$$

Where j is an expression that represents the imaginary number ($j = \sqrt{-1}$). From this equation,

a data can be plotted in terms of the real and imaginary components, as expressed by

$Z_{\text{real}} = Z_0 \cos\phi$ and $Z_{\text{imag}} = Z_0 j\sin\phi$, which can be represented as Nyquist plot (Z_{real} on the x axis and $-Z_{\text{imag}}$ on the y axis) [22].

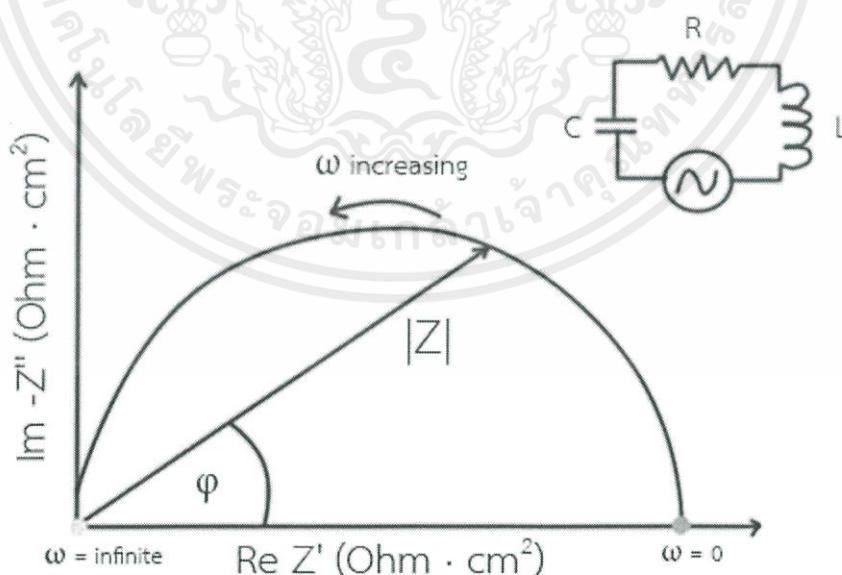


Figure 2.8 Nyquist plot

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 Literature reviews

The traditional SOFC Ni-based anode technologies are very out of date since they cause many problems such as sulfur and carbon pollution, low coke tolerance, instability redox cycle. Therefore new substituted material has been researched and investigated. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, double perovskite structure material, has capture great interest from many researchers. Not only that its characters are suitable for SOFC material, but also their physical and chemical properties that can be adapted to fit vary fields and applications by doping and/or slightly change in its structure. With FeO_6 and MoO_6 in octahedral model that filled with Sr-cations leads to great ionic and electronic conductivity that appears to be promising anode material. Some of the experimental has been summarized below:

Hongjiao Li [12] *et.al*, has successfully develop Double perovskite, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-1}$ (SFMO). The study showed effects of the substitution ratio of Mo/Fe. With the increasing of the ratio the electronic conductivity is obviously dropped, but the electro-catalytic activity of SFMO improves, leading to an enhanced performance of the single cell, which can use both H_2 and methanol as a fuel.

Hanping Ding [2] *et.al*, has reported a free Ni-anode for IT-SOFC that operating intermediate temperature around 550-750 °C with a $\text{Sr}_2\text{FeNb}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ (SFNMO) double perovskite structure by doping Nb at Mo (B-site). The anode showed promising electric conductivity at $5.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, with LSGM as an electrolyte, and can operate with H_2 or methane as its fuel. The anode also showed good cell performance stability under different current loads and excellent redox stability with quick recovery capability.

Yong Cao [5] *et.al*, have studied in Zn-doped in LaNbO_4 , which result in effect in vary grain size and increase electrical conductivity while Zn content is increase. However, the small dopant is only acquired due to its sensitivity.

M. Morales [14] *et.al*, reviewed an Intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC), which operating temperature 650-800 °C and suggest SrO- and MgO-doped lanthanum gallates (LSGMs) for future candidates to be used as electrolytes in SOFCs. LSGM has met many requirements for electrolyte material such as promising electrical conductivity, material stability and thermo-mechanical properties, and long-term durability. To date, there are many approach ways for lower coast fabricating LSGM despite its high raw chemical material. Still the electrolyte is not very popular other than research area.

Shabana P.S. Shaikh [15] *et.al*, reviewed the selection of anode materials, show the new potential anode such as Ni-YSZ, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$. Instead of Ni-based anode, they present with alternative cermet or ceramic material that characters and properties are mostly depend on microstructure and further particle doping. Since cermet material can performance better than conventional anode in lower intermediate temperature, so it is more suitable to IT-SOFC for better SOFC- development in commercial and more available applications in other field that need low-emission and long term use such as industrial power plant or vehicle battery.

Madhumita Mukhopadhyay [15] *et.al*, have studied the effect of the ball milled anode material (Ni-YSZ composite). Apparently, the ball-milled anode made a better powder to be sinterable, consequently higher effective density value and lower porosity. The result showed that the ball-milled anode has obviously showed better electrical conductivity compare to the conventional preparing one, which could lead to one possible approach for better anode material. However, the size of the particles was not reported.

Kyohei K. [25] *et al*, have studied a CO_2 absorption behavior of Li_4SiO_4 at low temperatures. The Samples whose surfaces were modified with ball milling under an Ar-atmosphere. The sample was developed in attempt to be used in molten Carbonate fuel cells as a direct CO_2 absorbent in large-scale emission sources. The authors showed that the best time for dry ball-milling to achieve the highest BET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

surface area was 60 minutes. The powder that was ground by ball-mill exhibits smaller particles sizes and more complex morphologies.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER III

RESEARCH METHODOLOGY

In this experiment, it has divided into two sections, which are fabrication and characterization. Firstly, anode and electrolyte are thoroughly synthesized and polished. Then each anode would be characterized in morphology and electrochemical properties.

3.1 Chemical

The chemical and material that were used in this experiment are described in the table below. All material was used as received without any further purification.

Table 3.1 Chemicals and reagents used in this research

Chemicals	Formula	Company
Strontium carbonate	SrCO_3	Aldrich
Molybdenum trioxide	MoO_3	Univar
Iron(III) oxide	Fe_2O_3	Labchem
Lanthanum oxide	La_2O_3	Wako
Gallium(III) oxide	Ga_2O_3	Aldrich
Magnesium oxide	MgO	Fluka
Zinc oxide	ZnO	Aldrich
Zinc oxide nano particle	ZnO	Nano KMITL
n-butyl acetate	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Carlo Erba
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Aldrich
Ethyl alcohol	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Aldrich

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 Synthesis

3.2.1. Grinding technique

The chemical were mixed and ground until homogeneous mixture was obtained in order to achieve better reaction on calcination. In addition, it is also used to achieve dense material.

3.2.1.1 Grinding by mortar



Figure 3.1 Mortar and pestle.

Silica made-Mortars and pestles were used in this technique. Each material was ground for 60 minutes by hand before continuing to the next process.

3.2.1.2 Grinding by ball-milling



Figure 3.2 Tilted Rotation Planetary ball mill from Nagao System INC.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Each chemical was dried in oven at 120 °C overnight in attempt to evaporate unnecessary moisture before load into a ball-mill machine from Nagao System INC Company. The zirconia oxide balls with 3 mm in radius and the total weights 100 g were used as balls. The chemicals were ground for 60 minutes at 450 rpm. The powder was dense and collected powder for next process.

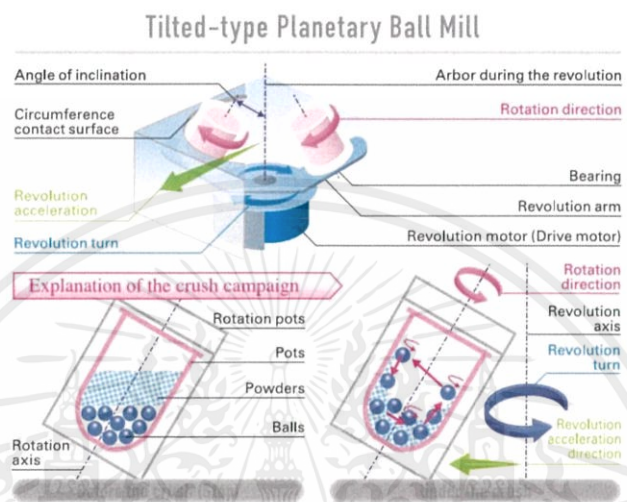


Figure 3.3 Tilted Rotation Planetary ball mill configuration diagram. [27]

3.3 Electrolyte synthesis

The perovskite electrolyte-LSGM has been prepared by a solid reaction. La_2O_3 , SrCO_3 , Ga_2O_3 and MgO has been stoichiometrically calculated to the ratio of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ formula.

- (1) The chemical was weighted using an analytical balance and then mixed and ground by a mortar.
- (2) The ground powder was calcined for 12 hours at 1000 °C in a furnace. The heating rate was 3.3 °C/min.
- (3) A 1.6-g of calcined powder was pressed into a die to form a disk. Each disk was pressed isostatically by the hydraulic pump at 3 tons for 2 minutes.
- (4) The disk was transferred into a water filled-alumina jar and pressed up to 10 tons for 30 minutes to obtain a 2-cm diameter dense disk.
- (5) The disk was loaded into a furnace for sintering. The heating rate was 3.3 °C/min. till 1000 °C and then changed to 1.2 °C/min. until the temperature reached

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1500 °C and kept at this temperature for 12 hours before cooled down to 1000 °C. Again, the heating rate was 3.3 °C/min. until it reached the room temperature.

(6) The disk was polished until its thickness is 0.3 μm by a diamond grinding machine.



Figure 3.3 In-house diamond grinding machine.

3.4 Anode synthesis

Each anode has been prepared by mixing SrCO_3 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$ and ZnO together. The calculation for dopant conditions are done according to the table below.

Notably that $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$ has been synthesized in advance to prevent volatilization of MoO_3 . Firstly, Fe_2O_3 and MoO_3 were combined and mixed homogeneously by 3.2.1 technique and then put in a furnace for 12 hours at 750 °C with 3.3 °C/min. as a heating rate.

Table 3.2 Synthesized anodes with their abbreviation.

Condition	Chemical formula	Dopant mole	abbreviation
Mortar grinding	$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	none	SFMO
	$\text{Sr}_2\text{FeMoZn}_{0.1}\text{O}_6$	0.1	SFMZn _{0.1}
	$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_6$	0.3	SFMZn _{0.3}
	$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_6$	0.5	SFMZn _{0.5}
ball-milled grinding	$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_6$	0.1	SFMZn _{0.1} ball-mill
	$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_6$	0.3	SFMZn _{0.3} ball-mill
ZnO nano particle dopant	$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_6$	0.1	SFMZn _{0.1} nano
	$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_6$	0.3	SFMZn _{0.3} nano
	$\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_6$	0.5	SFMZn _{0.5} nano

- (1) The chemical was measured and mixed together.
- (2) The grinding technique was carried according to the condition. ZnO nano particle dopant condition was done by mortar grinding technique and by adding ZnO nano particle as a dopant instead of bulk ZnO.
- (3) Anode powder was placed in a furnace for calcination at 1000 °C for 12 hours with 3.3 °C/min heating rate.
- (4) A 1.6 g of calcined powder was placed into a die, pressed isostatically by the hydraulic pump at 3 tons for 2 minutes. The disk with diameter roughly 2 cm was formed.
- (5) The pressed disk was loaded into an alumina jar filled with water and again, pressed up by a hydraulic pump up to 10 tons and kept for 30 minutes.
- (6) The disk was loaded into furnace for sintering at 1300 °C for 12 hours with 3.3 °C/min heating rate.
- (7) The dense anode disk was received.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

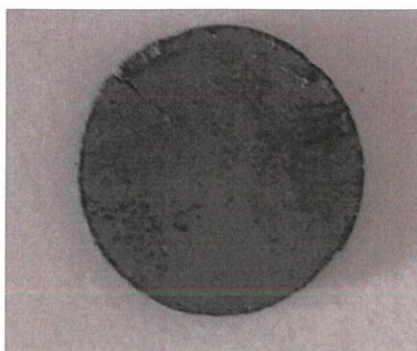


Figure 3.4 An example of anode after sintering.

3.5. Cell preparation

- (1) LSGM electrolyte was polished with sand paper (no.0) in order to clean the surface.
- (2) The electrolyte was sonicated in ethyl alcohol for 25 minutes and dried in an oven for 1-2 minutes.
- (3) Each anode sample was made into slurries by mixing with ethyl cellulose and isobutyrate. The slurries was mixed in an agate mortar for 30 minutes.
- (4) Anode's slurry was applied to each side of the electrolyte disk by screen printing method to achieve the symmetrical cell with electrode radius 0.4 mm. (For cell performance measurement SSC was used as an cathode instead.)



Figure 3.5 An example of anode slurries.

- (5) The sample was heated at 1000 °C for 30 minutes in furnace.

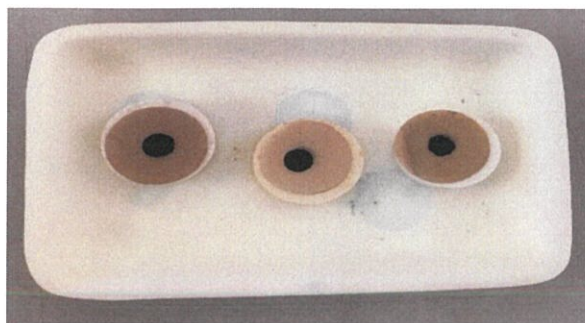


Figure 3.6 The finished cell preparation.

3.6 conductivity measurement preparation

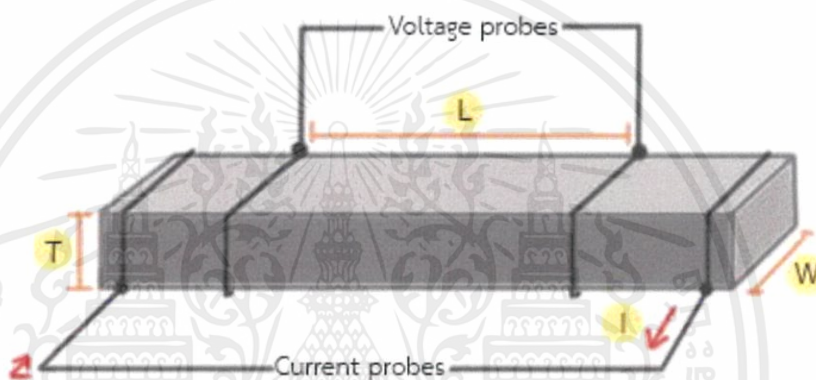


Figure 3.7 platinum wire attached to rectangular anode.

- (1) Anode samples were cut in to the rectangular shape by a metal saw in Isomet 1000 precision saw from Buehler Company.
- (2) The cut anode was tied with platinum wire (0.1 mm in diameter) as electrodes. The inner pair of Pt wire that attached to the sample was correspond to the Pt-current probe while the outer pair was correspond to the Pt-voltage probe. Platinum paste as a binder was applied to attach them to the samples. (as shown in the figure 3.8). The n-butyl solution was dropped to moisture the platinum paste.
- (3) The sample was heated in the furnace for 10 minutes at 950 °C with 3.3 °C/min heating rate, to make sure that the electrode could have a better electronic contact to the sample.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

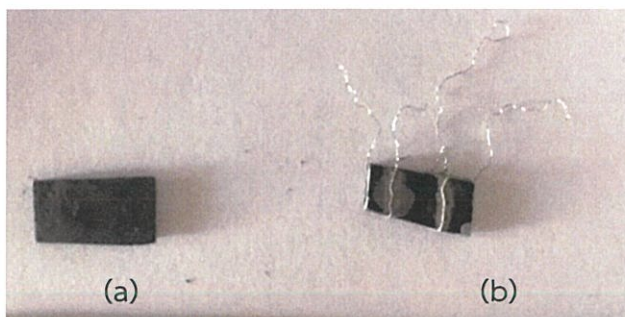


Figure 3.8 Rectangular anode. (a)

Platinum wire attached to anode after heated. (b)

3.6 Characterization

3.6.1. X-ray diffractionometry (XRD)

Both electrolyte and anode were characterized for their structures by using a Rigaku, DMAX 2002 Ultima plus X-Ray powder diffractometer equipped with a monochromator and a Cu-target X-ray tube (40 kV, 30 mA). The angles of 2-theta ranged from 20 to 70 degree with a scan speed of 5 degree·min⁻¹. The characterization was performed at Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

3.6.2 Scanning electron Microscope (SEM)

The morphology and particle size of the anodes were observed by using a JEOL JSM- 5800LV scanning electron microscopy, Oxford Instrument (model Link ISIS series 300) at Faculty of Science, Chulalongkorn University.

3.6.2.1. Particle size measurement

The SEM image had been put in grid table. Counting and measurement were carried out by hand. The data was sorted into statistic method.

3.6.3. Conductivity measurement (A four point probe technique.)

A conductivity measurement was performed by using an Autolab PGSTAT302N potentiostat/galvanostat and a NOVA 11.1 software. The rectangular shape anode was measurement by applying DC current through the probes in different temperature

range from 300 – 800 °C and then the voltage was recorded. The received data was calculated according to the equation 3.1

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{W \cdot T}$$

(3.1)

Where, σ is electrical conductivity (S/cm).

I is applied DC current (A).

V is different voltage between each probe (V).

L the length from each voltage probe (cm).

W is width of rectangular specimen (cm).

T is thickness of rectangular specimen (cm).

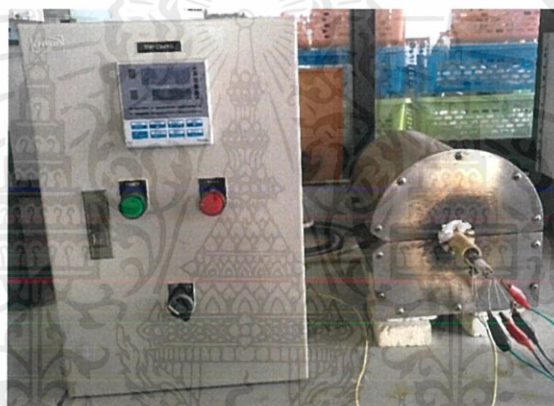


Figure 3.9 A temperature controller and an in-house tube furnace.

3.6.4. AC impedance measurement

Platinum mesh has been placed on each side of the electrolyte before the symmetric cell was placed in a homemade alumina tube for heating purpose for different temperature (800-900°C). The AC impedance data has been collected at each increment of 100°C by using the potentiostat mode of Autolab PGSTAT302N instrument equipped with a frequency response analyzer under open circuit conditions in the frequency range from 100 kHz to 0.1 Hz. Nyquist plot has been used for sorting data.



Figure 3.10 An Autolab potentiostat.

3.6.5 SOFC-single cell performance measurement

The cell was placed on an alumina tube and sealed with a glass-ring sealant that attached to both sides. The measurement was carried under ambient pressure, the cathode side was exposed to oxygen gas (99.99%) while the anode side was exposed to hydrogen gas (99.99%). The gas flow rate of both sides were 100 mL·min⁻¹. The current-voltage (*i*-*V*) of the cells was measured using a HA-151B galvanostat and an U3402A Agilent multimeter. The AC impedance data has been collected at each increment of 100°C by using the potentiostat mode of Autolab PGSTAT302N instrument equipped with a frequency response analyzer under open circuit conditions in the frequency range from 100 kHz to 0.1 Hz.

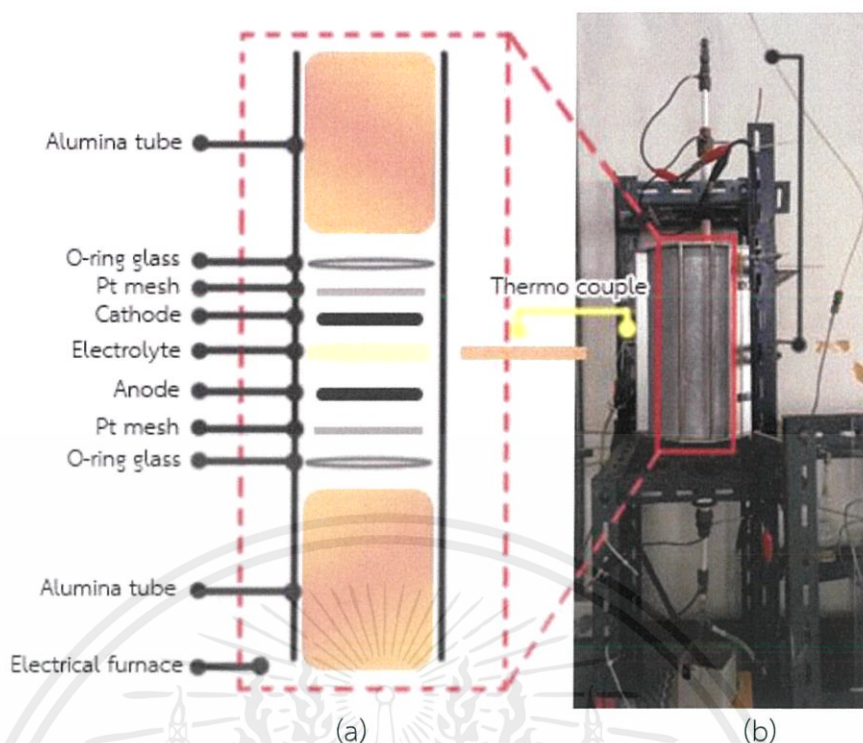


Figure 3.11 Schematic diagram of SOFC in alumina tube. (a)

A Homemade alumina SOFC reactor. (b)

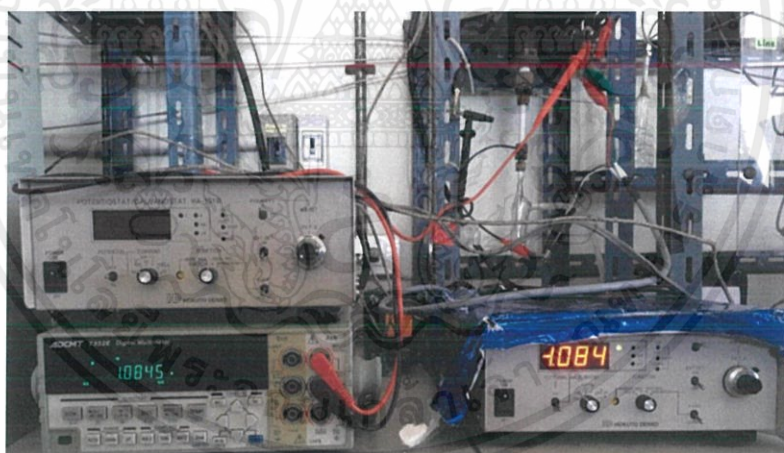


Figure 3.12 U3402A Agilent multimeter and an HA-151B galvanostat.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chapter IV

RESULT OR ANALYSIS OF DATA

To study the effect of ZnO nanoparticle on SFMO anode, bulk ZnO has been used to justify the result and study. First is to check that ZnO (Zn^{2+}) can be doped into Mo-site. Next is to study the effecting factors, which are dopant mole in order to find the suitable amount for SFMO and the grinding methods in order to compare the methods that provide better electrochemical properties.

4.1 Characterization of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6.8}$ as $x=0.0-0.5$ with different grinding methods.

4.1.1 XRD characterization

First, SFMZn_x with $x=0.1$ was synthesized by mortar grinding method to determine that ZnO can act as a dopant in SFMO ceramic anode. The XRD pattern (Figure 4.1) indicated the perovskite structure phase and no new compound formed except $\text{SFMZn}_{0.3}$ ball-mill sample. $\text{SFMZn}_{0.3}$ ball-mill has a broaden peak of perovskite structure and with small unidentified peaks. This may be due to the phase transition of perovskite structure into other structures. The main diffraction peaks of samples (Theta = 32.2 degree) slightly shift to the higher value of two theta suggesting the lattice compression of structure when compared to the pure SFMO. Thus, it can be assumed that Zn^{2+} was doped into Mo-site in double perovskite. At $x=0.1$ and 0.5, introducing the low valence ion at B-site can induce the oxidation state of B-site cations (Fe^{2+} to Fe^{3+}) in order to balance the electrical neutrality. Therefore, the B-O bond length will decrease and the bond strength increases regarding to the valence bond theory. However, at $x=0.3$, the unexpected lattice expansion occurred. The change of the lattice could be explained by atomic radius of $\text{Mo}^{6+}=0.59 \text{ \AA}$, $\text{Mo}^{5+}=0.61 \text{ \AA}$ and Zn^{2+} with 0.74 \AA . The introducing of larger ionic radius than the host-site caused and the lattice to expand and cell unit parameter was increased, which clearly explain the slightly shift of the main peak at 32.2 degree to the lower value of two theta compared

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

to the $x=0.1$ sample. This unlikely trend happened similarly to the work reported by Zhan Gao et al., which could be the effect from different Zn concentrations are caused to the difference of ionic radii between the original and substituent metals and the ways of charge balance in the structure.[26]

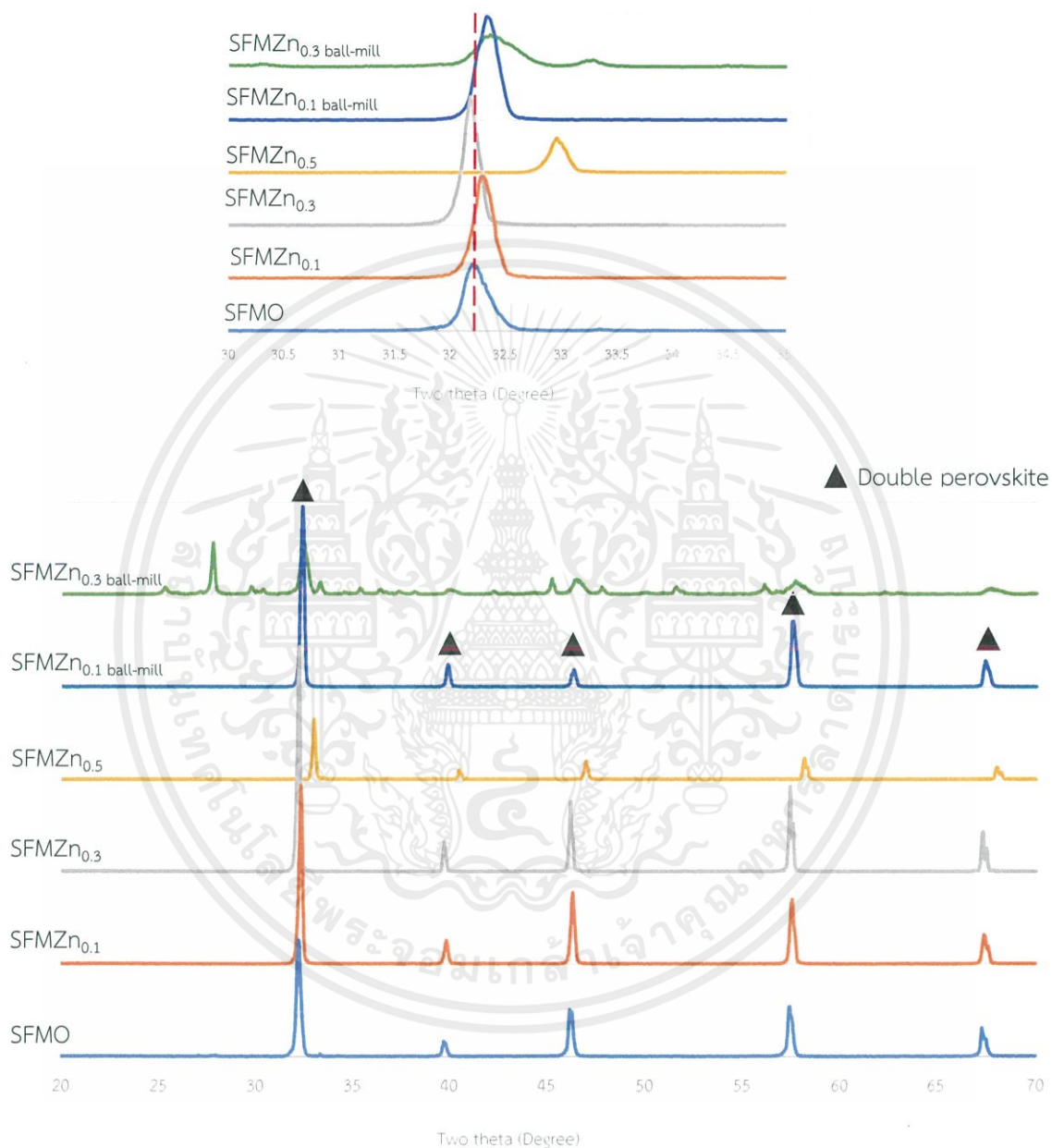


Figure 4.1 XRD patterns of SFMZn_x with x=0.0-0.5 oxide in both grinding methods.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 Surface morphology analysis

From Table 4.1, comparing the grinding method on the dopant concentration of $x=0.1$ and 0.3 , it is clearly seen that the particle size of sample prepared from ball-mill techniques was larger than mortar technique and has more.

Table 4.1 Particle size of SFMZn_x (from $x=0$ to $x=0.5$) synthesized in mortar and ball-milling techniques.

	Particle size (μm)					
	SFMO	SFMZn _{0.1}	SFMZn _{0.3}	SFMZn _{0.5}	SFMZn _{0.1} ball mill	SFMZn _{0.3} ball mill
Average	3.98	3.86	4.88	6.92	4.17	6.59
Maximum	6.66	6.66	8.33	15.00	6.66	11.66
Minimum	1.00	1.33	1.33	1.66	1.66	3.33
Mode	3.33	5.00	5.00	6.66	3.66	6.66

All materials have round particle with size in the range of 1-15 micron as shown in Figures 4.2-4.3, a SFMZn_x prepared using ball-mill technique has more homogeneous and narrow range in particle size. However, the sample did not seem to be well-packed and dense comparing to the mortar technique. Suspecting that it might be because the dry-ball milling technique in air produces heat and make the sample powder accumulate and pack together after it reaches its possible smallest sizes. The powder become very well-packing like solid bulk crystalline, which had to be broken in order to receive the powder after grinding and also the time gap after grinding before calcination is longer than another method. The ground powder might start to accumulate together in this period of time, as the consequence the particles got bigger than expected. Nevertheless, the ball-mill technique seems to be able to grind more thoroughly the sample than the mortar technique, which is obvious from the homogeneous particle size.

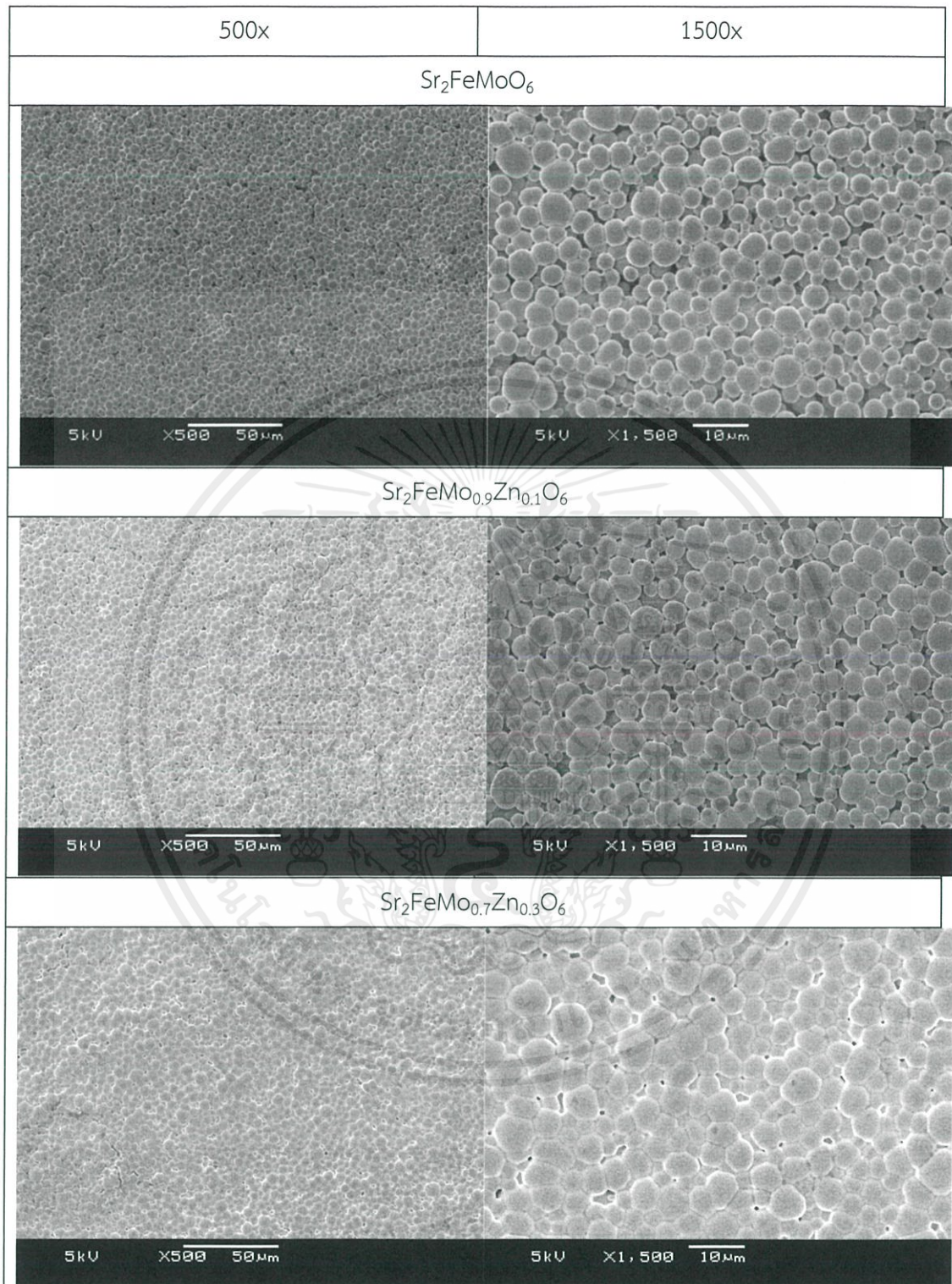


Figure 4.2 SEM images of mortar-ground SMZn_x (from $x=0.0-0.5$).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

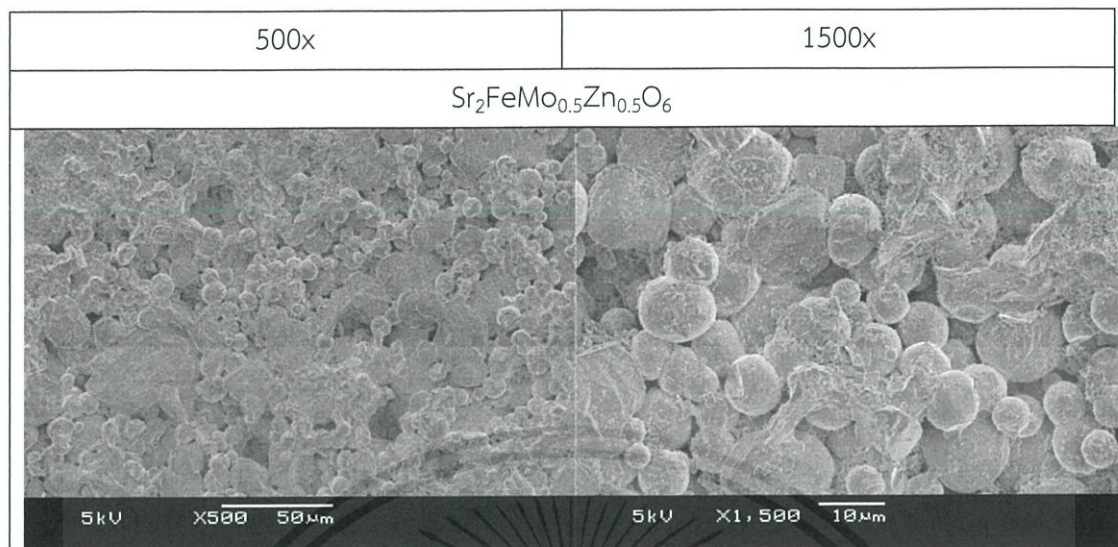


Figure 4.2(continue) SEM images of mortar-ground SMZn_x (from $x=0.0-0.5$).

From average size of particles, it is clearly seen that the particle size tends to be larger when ZnO is doped into SFMO structure and the particle size becomes increasing the dopant concentration. This may be related to the expansion of the structure from doping ZnO.

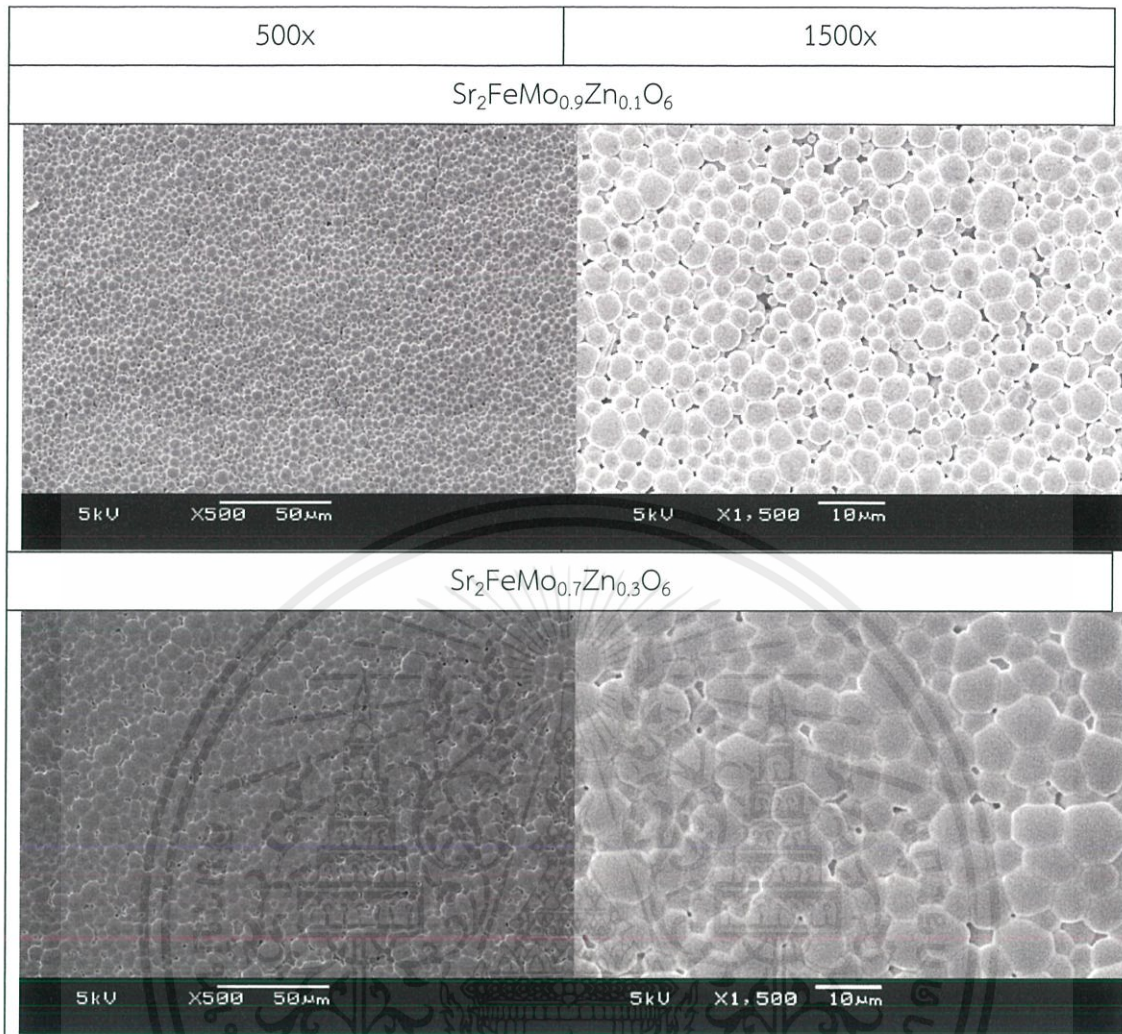


Figure 4.3 SEM images of ball-mill-ground SMZn_x (from $x=0.1-0.3$).

4.1.3 Electrochemical impedance analysis

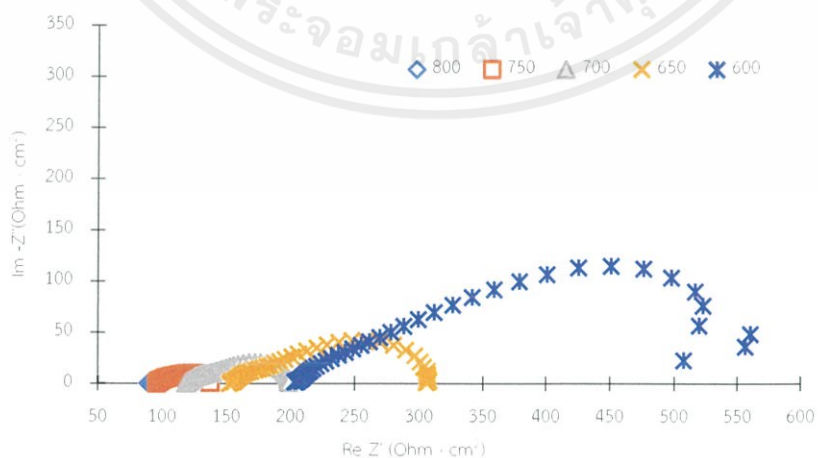


Figure 4.4 Impedance spectra of SFMO/LSGM symmetric cell at 600-800°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Impedance data of all materials were recorded at 800, 750, 700, 650 and 600 °C as shown in Figure 4.4 and appendix A. It is observed that the impedance increased when the temperature decreased. It is because the migration of oxide ions is limited at low temperature. Therefore, the impedance data at 800 °C were chosen for comparison of other materials in Figure 4.5.

From Nyquist plot, the interception on $\text{Re}Z'$ axis is mainly focused : the interception at high frequency can be recognized as ohmic resistance (R_{ohm}), which is from the electrolyte, electrodes, the platinum connection wire, also the total resistance (R_{total}) of the whole cell at low frequency interception from both side of semicircle graph. The width between the each intercept is called polarization resistance (R_p) [23]. The polarization resistances are listed in Table 4.2

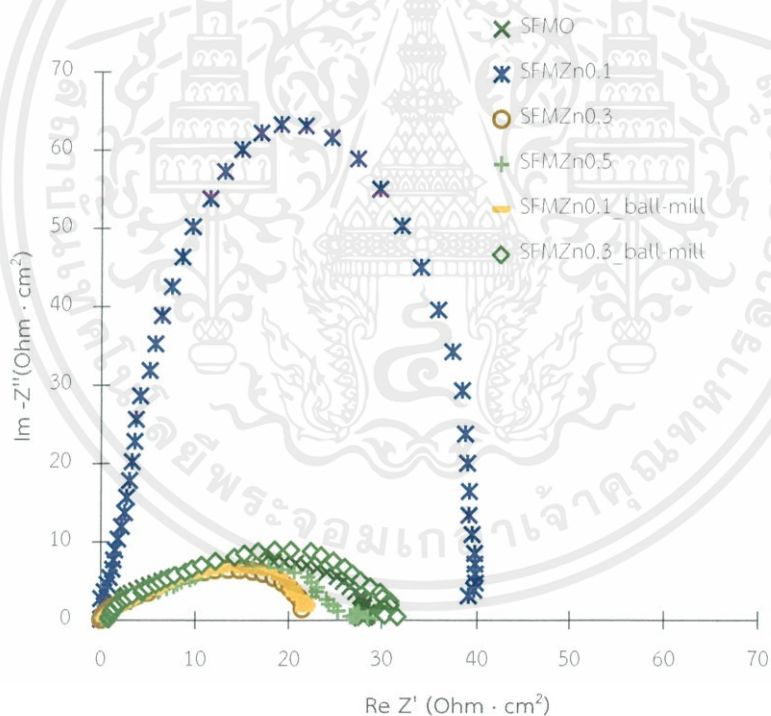


Figure 4.5 Relative impedance of symmetric cell with SFMZnx/LSGM at 800 °C.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 4.2 Polarization resistance of SFMZn_x mortar and ball-mill method

Technique	Sample	R _p (Ω·cm ²)
Mortar	SFMO	0.1404
	SFMZn _{0,1}	0.1817
	SFMZn _{0,3}	0.1091
	SFMZn _{0,5}	0.1433
Ball-mill	SFMZn _{0,1}	0.1079
	SFMZn _{0,3}	0.1585

In mortar grinding technique, the R_p increases, value is not in linear trend, It increased when ZnO was doped small amount and become decreasing with increase dopant concentration from x=0.1-0.3. When the dopant was increased to x=0.5, the R_p slightly increased again. However, It is conducted that the minimum R_p can be achieve from x=0.3. In ball-mill technique, when ZnO was doped into the anode, the R_p slightly decreased. However, it is getting increased when the dopant increased from x=0.1 to x=0.3. This could be due to phrase change from the sample. The lowest R_p was achieved at x=0.1. When compared the R_p from same concentration with both technique, at x=0.1 the sample prepared from ball-mill has lower R_p value, but in x=0.3 the sample prepared from mortar technique has lower R_p value. However it is noticed that the R_p value of sample prepared from different grinding method technique which lead to interpretation that the grinding method affect morphology of the sample and hence affect the resistance. Still, when compared with pure SFMO, only SFMZn_{0,3} and SFMZn_{0,1 ball-mill} have lower resistance. This could mean that ZnO is might not suitable for dopant in SFMO perovskite anode because the increases in cell resistance make the power of density drops.

Regardless of the result, the samples were carried on to investigate the effect on electrical conductivity since it is also another factor that can affect the cell performance and has no consequence with resistance of the cell.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 Electrical conductivity analysis

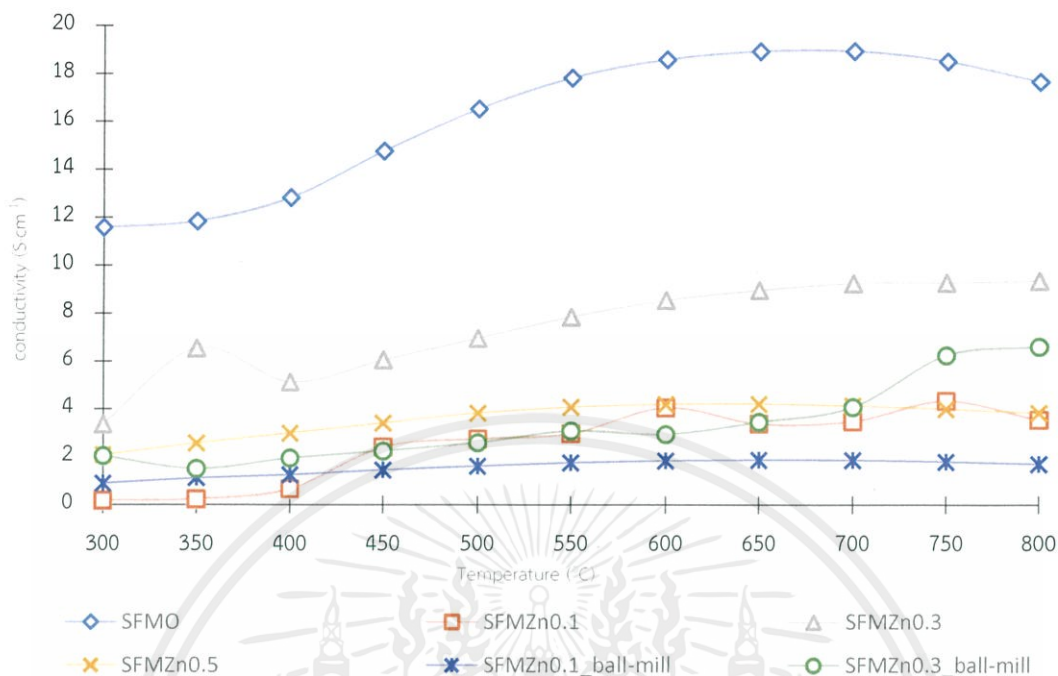


Figure 4.6 Temperature dependence on conductivity of SFMO and SFMZn_x in air

Figure 4.6 shows the temperature dependence on electrical conductivity of SFMO and SFMZn_x in air at 800°C. The electrical conductivity data from 300°C to 800°C are tabulated in Table 4.3. From Figure 4.6, it can be seen that electrical conductivities of all samples increase over-time as the temperature increases, exhibiting the semiconductor-like conduction behavior. Notably, the instability of conductivity curve might be caused by the poor contact between platinum wires and the sample during the measurement. As temperature increases, the lattice oxygen can be lost (O_o^x), leaving more oxygen vacancies ($V_{O..}$) and the partial reduction of Mo^{6+} (Mo_{Mo}^x) to Mo^{5+} (Mo_{Mo}') ions, which can be defined by equation 4.1 [24]. It implies that the maximum electrical conductivity could be observed at the peak operating temperature, which also explained the comparison of impedance spectra at 800°C



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 4.3 Specific conductivity of SFMZn_x (x=0-0.5) in both grinding techniques.

Temp(°C)	Specific conductivity (S-cm ⁻¹)					
	Grinding technique					
	Mortar			Ball-milling		
	SFMO	SFMZn _{0.1}	SFMZn _{0.3}	SFMZn _{0.5}	SFMZn _{0.1}	SFMZn _{0.3}
800	17.68	3.55	9.36	3.84	1.71	6.62
750	18.52	4.34	9.29	4.00	1.80	6.25
700	18.95	3.49	9.26	4.14	1.87	4.08
650	18.95	3.38	8.97	4.22	1.88	3.46
600	18.58	4.05	8.55	4.20	1.84	2.95
550	17.84	2.97	7.86	4.08	1.76	3.09
500	16.52	2.75	6.97	3.84	1.62	2.59
450	14.77	2.41	6.06	3.42	1.45	2.25
400	12.83	0.66	5.14	2.99	1.25	1.95
350	11.84	0.23	6.55	2.56	1.11	1.50
300	11.58	0.18	3.37	2.08	0.89	2.04
Max	18.95	4.34	9.36	4.22	1.88	6.62

All SFMZn_x that prepared using ball-mill and mortar techniques have conductivity decreasing compared to SFMO, suggesting the decrease of electron concentration when ZnO is doped in the structure. However, increasing the dopant concentration slightly improves the conductivity until it reaches the maximal conductivity of suitable composition at x=0.3. To compare the grinding method effect, the electrical conductivity of sample prepared from mortar technique is higher than those prepared from using ball-mill technique. This might due to the denser material and smaller particles.

From the impedance data and electrical conductivity, it can be sum up that SFMZn_{0.3} prepared from mortar technique has promising electrochemical properties than others.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

As the results from electrochemical properties and surface morphology, it is believed that using ball-milling technique is not suitable for preparing SFMZn_x material even though it provides a narrow size of particle. Thus the mortar technique is chosen for further study since it contributes better result and less consuming chemical and time, hence reduce unnecessary cost.

4.2 Characterization of Sr₂FeMo_{1-x}Zn_xO₆ as x=0.0-0.5 with nano particle dopant

4.2.1 XRD characterization

The XRD patterns of SFMZn_x as x=0.0-0.5 from mortar grinding method with ZnO nano particle dopants in Figure 4.7 shown double perovskite structure phase. The main peak at 32.2 degree of two theta has slightly shifted to the lower value as the dopant mole increase, but at the composition x= 0.3, the diffraction peak oppositely shifted to the higher value indicates the shrinkage of structure.

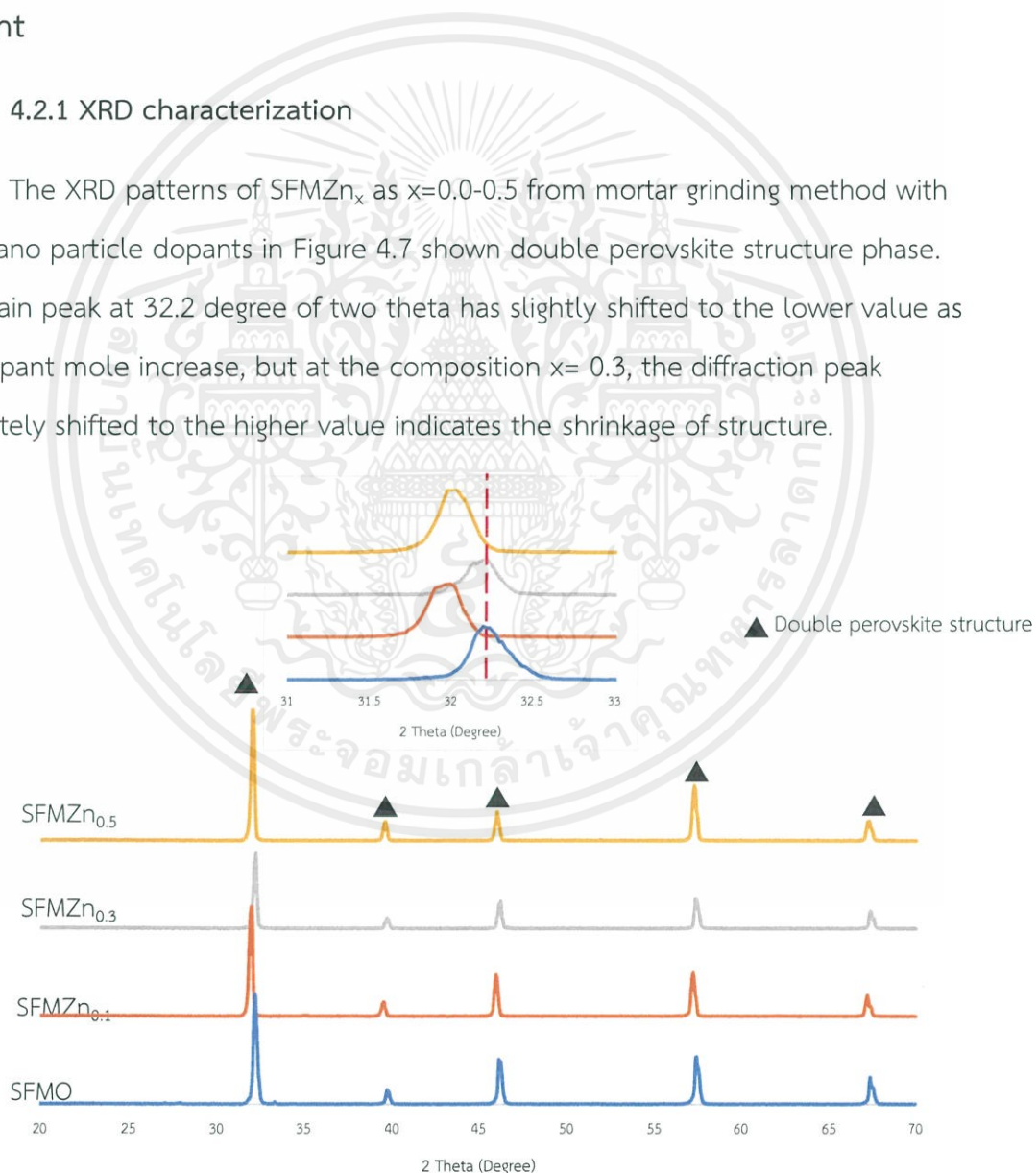


Figure 4.7 XRD patterns of SFMZn_x oxide with nano particle dopant.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 Surface morphology analysis

From Figure 4.8, the images of sample using nano particle dopant shown irregular packing of uneven plane and the particles arrange in island-shape with multilayer. The particle size appears to be larger than all condition. As shown in Table 4.4, the particles are in the range of 7-50 micron, thus it is obviously confirm that mortar grinding method is hardly achieved the homogeneous and narrow particle sizes. Mostly of the biggest size particle found in nano-dopant sample is approximately twice bigger than the average size. With the materials are partially dense and contain enormous particle size, these are reasons that made the poor electrical conductivity and high resistance (R_p) when compared to pure SFMO which has twice reduce in size. Besides, the morphology likes multi-layer containing big porous leads to very low conductivity. The multi-layer-step-like morphologies may occur from two reasons, first it is because the non-thoroughly mixing of ZnO nanoparticle over the sample during grinding. The area that contains more ZnO nanoparticle get higher rate of reaction when calcination and sintering which causes the particle to be bigger and packed in only some area. The second reason is ZnO nano particles accumulate together because its high surface area make it easy to react together before the reaction taken place with the other chemicals. Hence, the accumulated ZnO nano particle increases the particle sizes.

Table 4.4 Particle size of SFMZn_x (from x=0 to x=0.5) from bulk and nano particle dopant.

	Particle size (μm)						
	SFMO	SFMZn _{0.1}	SFMZn _{0.3}	SFMZn _{0.5}	SFMZn _{0.1nano}	SFMZn _{0.3nano}	SFMZn _{0.5nano}
Average	3.99	3.87	4.89	6.92	7.23	6.40	6.20
Maximum	6.67	6.67	8.33	15.00	50.00	11.67	11.67
Minimum	1.00	1.33	1.33	1.67	3.33	2.67	3.33
Mode	3.33	5.00	5.00	6.67	8.00	6.67	6.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

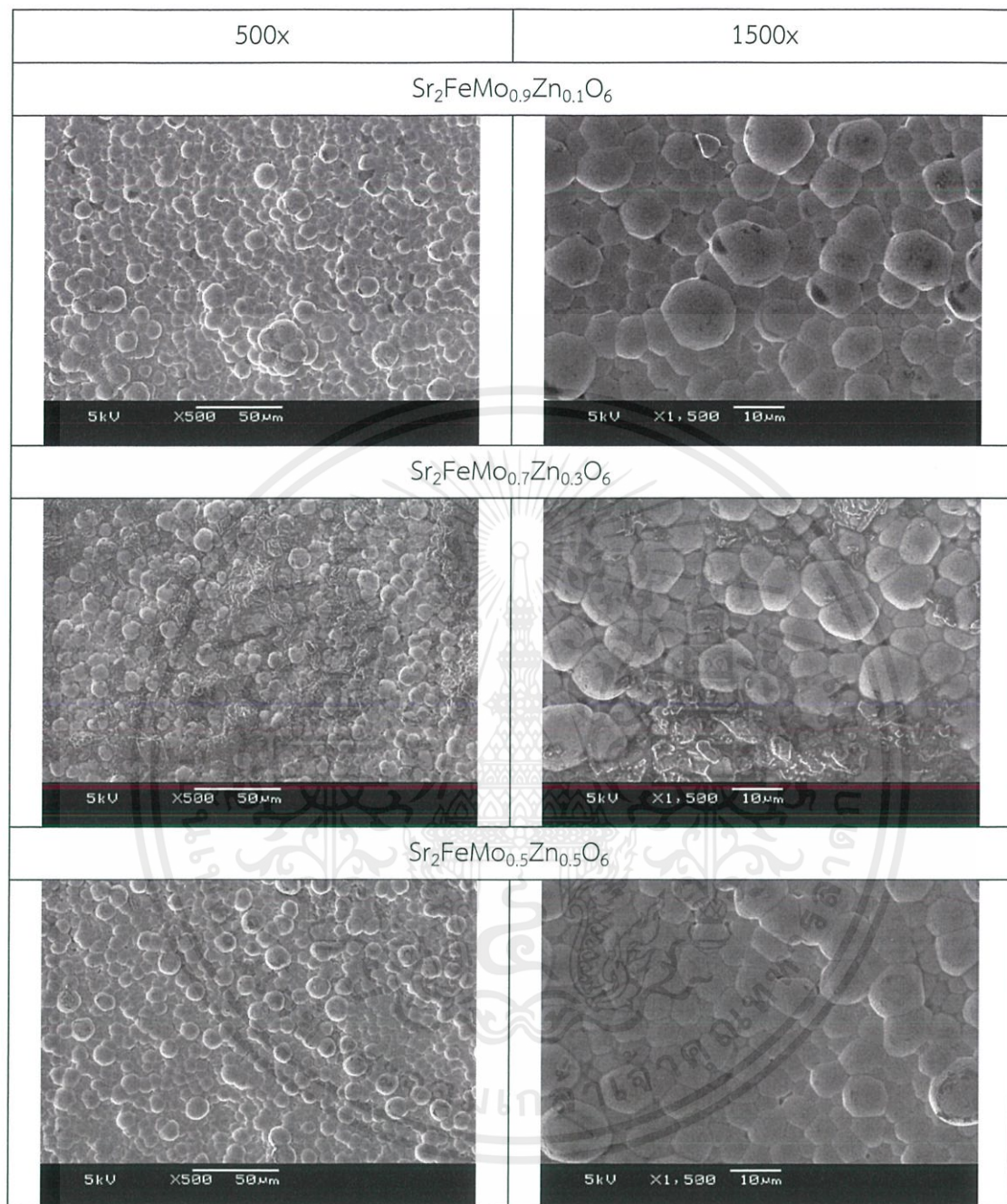


Figure 4.8 SEM images of nano particle doped SMZn_x (from $x=0.1-0.5$).

4.2.3 Electrochemical impedance analysis

From Nyquist plot in Figure 4.9, all three semicircles have more resistance value than the pure SFMO. However, the trend stays familiar with the samples with bulk dopant. The R_p have been calculated and the data are tableted in the below Table 4.5.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

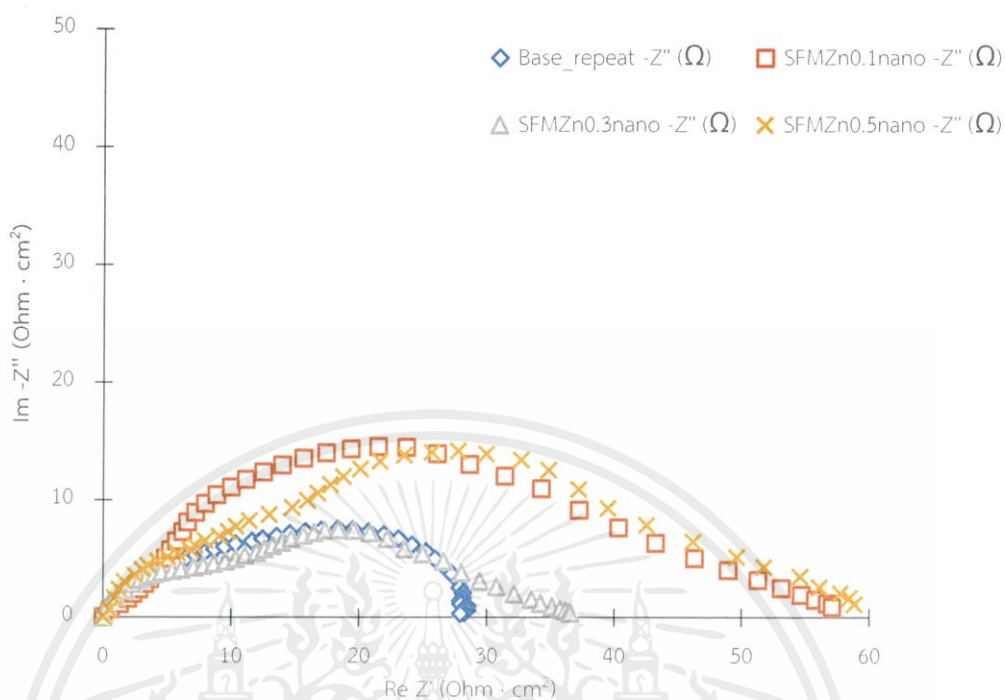


Figure 4.9 Relative impedance of symmetrical cell with SFMZn_x/LSGM at 800 °C.

Table 4.5 Polarization resistance of SFMZn_x (x=0.0-0.5) with nano particle dopant.

Technique	Sample	R _p (Ω·cm ²)
	SFMO	0.1404
Nano particle dopant	SFMZn _{0.1}	0.2754
	SFMZn _{0.3}	0.1695
	SFMZn _{0.5}	0.2818

As mentioned above that the trend stays similarly to the bulk dopant. The R_p extremely increases as the dopant mole increases, which may cause by expansion of crystal lattice therefore the structure distorted lead to reduce the migration of electrons. However at the composition x=0.3, the R_p significantly drops to the minimum, which may explain by the shrinkage of lattice causing a good orientation of orbitals which facilitates the electron migration. In addition, increasing the ZnO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

concentration may facilitates the charge balance by Fe-O bound. However, at $x=0.5$, higher concentration of ZnO may exceed the structure limit. Nevertheless, the samples in this condition have the higher resistance when compare to the bulk samples and also higher than pure SFMO which might not be suitable for SOFC anode because it could deduct the cell performance.

For further study, SFMZn_{0.3nano} was chosen to electrical conductivity measurement in order to compare with other same composition samples.

4.2.4 Electrical conductivity analysis

Figure 4.10 exhibits semiconductor-like conduction of all samples. The maximum conductivity was achieved at the highest operating temperature, which has mentioned early. The slightly unstable of the conductivity may due to the poor electrical contact area during measurement. Similarly to the result in electrochemical impedance, the electrical conductivity is also not really good. In Table 4.6 shown that SFMZn_{0.3nano} has lower conductivity than pure SFMO, which confirms the suggestion that ZnO deduct the electrical conductivity.

The electrical conductivity of SFMZn_{0.3 nano} is very low comparing to the other samples with the same dopant including high R_p value. Therefore, nano particle doped materials might not exactly be the suitable dopant for developing SFMO anode for SOFC.

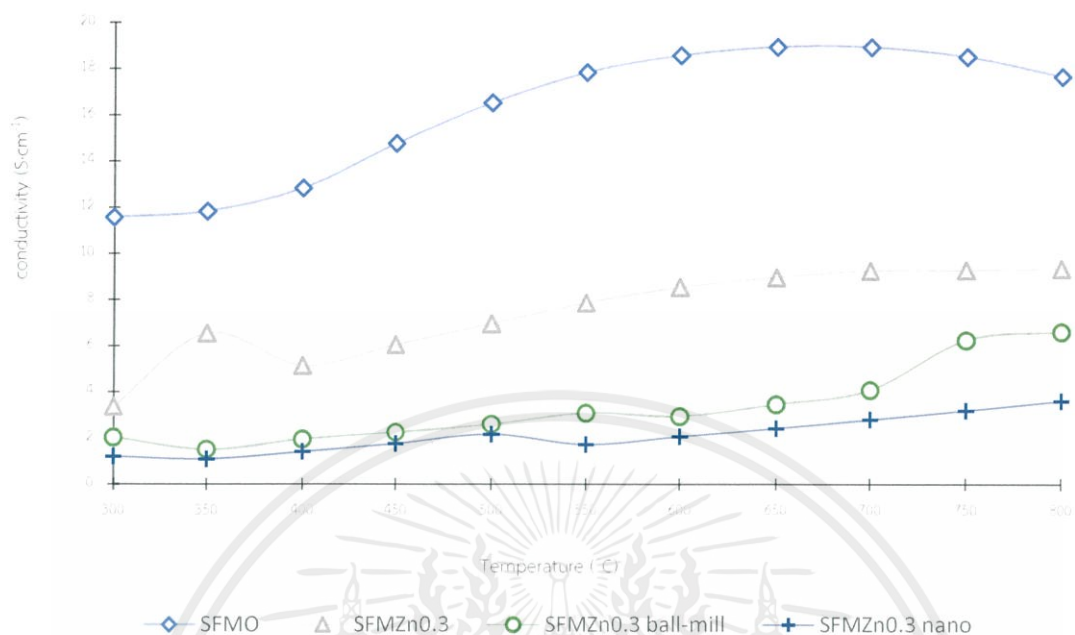


Figure 4.10 Temperature dependence on conductivity of SFMO and SFMZn_x in air.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 4.6 Specific conductivity of SFMZn_x (x=0.0 and 0.3) in different conditions.

	Specific conductivity (S.cm-1)			
	Technique			
	Mortar		Ball-milling	Nano particle
Temp. (°C)	SFMO	SFMZn0.3	SFMZn0.3	SFMZn0.3
800	17.68	9.36	6.62	3.61
750	18.52	9.29	6.25	3.19
700	18.95	9.26	4.08	2.80
650	18.95	8.97	3.46	2.41
600	18.58	8.55	2.95	2.06
550	17.84	7.86	3.09	1.72
500	16.52	6.97	2.59	2.16
450	14.77	6.06	2.25	1.76
400	12.83	5.14	1.95	1.40
350	11.84	6.55	1.50	1.09
300	11.58	3.37	2.04	1.20
Max	18.95	9.36	6.62	3.61

4.3 Characterization of Sr₂FeMo_{0.7}Zn_{0.3}O₆

4.3.1 Single cell performance

The LSGM-electrolyte supported fuel cell were prepared with the configuration of SFMZn_x / LSGM / SSC with x= 0.0 and 0.3, Figure 4.11 and 4.12 shows the power density and cell voltage performance as a function of current density at 800 °C of the cells. The highest power density of 318.31 mW/cm², was achieved from the cell with pure SFMO as an anode while the cell with SFMZn_{0.3} anode merely achieves at 24.07 mW/cm². Nevertheless, in this experimental, SFMZn_{0.3} exhibit very poor result from power density even though it has lower R_p than the pure SFMO anode. It can be suggest that the R_p from the anode is not the main factor that has hugely impact on

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

cell performance. However, the low power density could come from cell cracking or poor electrical contact between electrode and electrolyte during the heating time and measurement.

Regardless of the result, the other factor that can also be the affecting factor such as conductivity of electrolyte, electrode and electrolyte contact area, cell thermal compatibility and oxygen permeability have not been studied in this experimental.

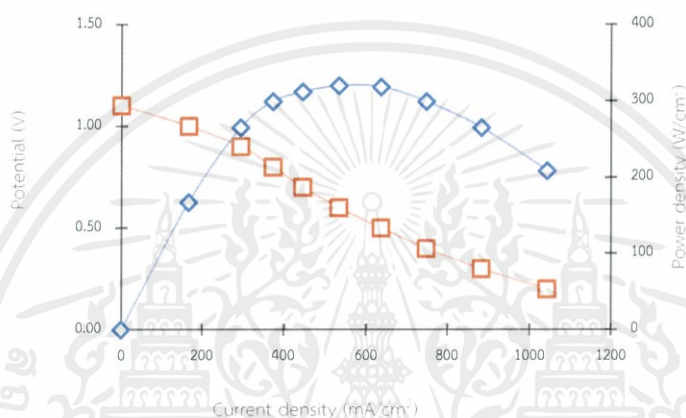


Figure 4.11 The single cell performance of cells SFMO /LSGM /SSC and at 800°C.

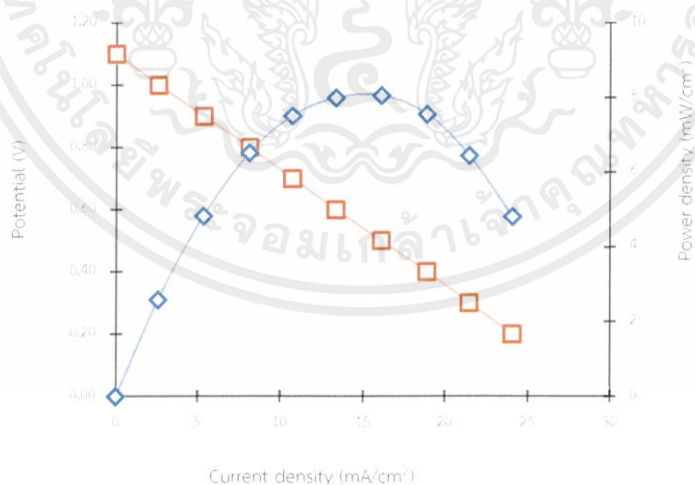


Figure 4.12 The single cell performance of cells SFMZn0.3/LSGM /SSC at 800 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chapter V

CONCLUSION

5.1 Conclusion

In this experimental the study has been divided into two sections. First is to compare the grinding technique effect and second is to compare the different between nanoparticle dopant and bulk material dopant and to test the synthesized anode in single-cell performance. In the first study, the grinding technique was compared between mortar and ball-mill grinding techniques, in order to achieve the better properties of materials. The following material : $Sr_2FeMo_{0.9}Zn_{0.1}O_6$, $Sr_2FeMo_{0.7}Zn_{0.3}O_6$ and $Sr_2FeMo_{0.5}Zn_{0.5}O_6$ were synthesized by a conventional solid technique under calcination temperature of 1000°C and sintering temperature of 1300°C for 12 hours. These materials were characterized for double perovskite structure phase and determined for electrical conductivity, electrochemical impedance and surface morphology.

Both pure and doped oxides samples contain double perovskite phrase. All samples have semiconductor-like behavior in electrical conduction. However, the doped material exhibited very low conductivity with the maximum conductivity $9.36\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 800°C which is significantly dropped from pure SFMO that can achieve $18.95\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nevertheless, $SFMO_{0.3}$ prepared from mortar grinding technique shows the highest conductivity value among doped samples. The impedance data was analyzed by using the Nyquist plot technique, the polarization resistance have been calculated and most of ZnO dope materials show high resistance, the minimum polarization resistance are obtained at 0.1091 and $0.1079\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ from $SFMZn_{0.3}$ and $SFMZn_{0.1}$ ball-mill respectively. The particle size and surface morphology from SEM image shows that the sample prepared from mortar grinding technique contains smaller particles and denser properly than those from ball-mill technique. However, particle sizes from the ball-mill technique are more homogeneous and have narrow range in size. The second

study is to compare the properties of sample prepared from using ZnO nanoparticle

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

as a dopant by a mortar grinding technique with the regular particle of ZnO bulk. Despite the poor result in both surface morphology and electrochemical properties, the sample with nanoparticle dopant represents similarly trend as bulk material dopant. SFMZn_{0.3} achieves the highest specific electrical conductivity and lowest polarization resistance was chosen for cell performance test compare to pure SFMO anode. The power density were observed while using LSGM as electrolyte and SFMOZn_x (x=0.0 and 0.3) with Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO₆ as cathode. The power density of the pure SFMO exhibit higher value with 318.31mW/cm² and the SFMZn_{0.3} merely achieved with 24.07 mW/cm².

5.2 Suggestions

1. For SFMO double perovskite material, Zn²⁺ (ZnO) might not be suitable as a dopant, despite being transition material as same as Ni, Cu or Co.

2. The author suggests that to use ball-mill technique to achieve smaller particle and dense material, it might be better to try wet-ball milling technique with ethyl alcohol as solvent during grinding so the ground powder can be obtain more effectively with less loss chemical from agglomeration and prevent heat during grinding.

3. In measurement of power density, after the measurement, heated-cell should be also studied for morphology from cross-section by SEM because the drop of power density might not only be from ZnO dopant, but can also come from the cracking of cell from thermal expansion or any sealing while measurement. Cross section analysis would also help to identified the attached between electrode and electrolyte. If the thermal expansion occurred, it needs to characterization for thermal expansion behavior and calculated for coefficient thermal expansion. In order to choose a suitable electrolyte for a cell performance test.

4. For better understanding in chemical mechanism in anode samples from doping and electrical conductivity, the sample should be characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for oxidation state of chemicals in material and also could be used for confirmation of dopant substituted.

REFERENCE

- [1] Mortaza Y., et al., *A comparative study of two SOFC based cogeneration systems fed by municipal solid waste by means of either the gasifier or digester*. Energy 114 (2016): p.586-602.
- [2] Hanping D, et al., *A redox-stable direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with $Sr_2FeNb_{0.2}Mo_{0.8}O_6$ double perovskite as anode material*. Journal of Power Sources 327 (2016):p.573-579.
- [3] EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, 2004:p.623-666.
- [4] K.N. Kim, et al., *Characterization of the electrode and electrolyte interfaces of LSGM-based SOFCs*. Solid State Ionics 177 (2006): P.2155–2158.
- [5] Yong C., et al., *Electrical conductivity of Zn-doped high temperature proton conductor $LaNbO_4$* . Solid State Ionics 278 (2015): P. 152–156.
- [6] Gurbinder K., *SOFC Technology: Its Working and Components*. Solid Oxide Fuel Cell Components: p. 79-122.
- [7] Mats J. and Peter L., *Crystallography and Chemistry of Perovskites. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. : p. 213-225.
- [8] Baldinelli A., et al., *SOFC direct fuelling with high-methane gases: Optimal strategies for fuel dilution and upgrade to avoid quick degradation*. Energy Conversion and Management 124 (2016):P. 492–503.
- [9] Nada F. Atta, Ahmed G. and Ekram H. El-Ads (2016). *Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications, Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, Dr. Likun Pan (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/61280. Available from: <http://www.intechopen.com/books/perovskite-materials-synthesis-characterisation-properties-and-applications/perovskite-nanomaterials-synthesis-characterization-and-applications>
- [10] Doia Ruiz de Larramendi, Nagore Ortiz-Vitoriano, Isaen B. Dzul- Bautista and Teófilo Rojo (2016). *Designing Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells, Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and*

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Applications*, Dr. Likun Pan (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/61304. Available from: <http://www.intechopen.com/books/perovskite-materials-synthesis-characterisation-properties-and-applications/designing-perovskite-oxides-for-solid-oxide-fuel-cells>
- [11] Y. Chergui, N. Nehaoua and D. E. Mekki (2011). *Comparative Study of Dye-Sensitized Solar Cell Based on ZnO and TiO₂ Nanostructures, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/21452. Available from: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/comparative-study-of-dye-sensitized-solar-cell-based-on-zno-and-tio2-nanostructures>
- [12] Hongjiao L., Yicheng Z., Yongchang W., Yongdan L., *Sr₂Fe_{2-x}Mo_xO_{6-y} perovskite as an anode in a solid oxide fuel cell: Effect of the substitution ratio*. *Catalysis Today* 259 (2016):P417–422.
- [13] M. Morales, *et al.*, *A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties*. *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016):P. 1–16.
- [14] Shabana P.S. Shaikh, Andanastuti M. and Mahendra R.S, *A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015):P.1–8.
- [15] Madhumita Mukhopadhyay, *et al.*, *Ball mill assisted synthesis of Ni–YSZ cermet anode by electroless technique and their characterization*. *Materials Science and Engineering* 163 (2009):P. 120–127.
- [16] Analía Leticia Soldati, Laura Cecilia Baqué, Horacio Esteban Troiani and Adriana Cristina Serquis (2012). *Electrode/Electrolyte Interphase Characterization in Solid Oxide Fuel Cells, Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*, Prof. Dragica Minic (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/47756. Available from: <https://www.intechopen.com/books/hydrogen-energy-challenges-and-perspectives/electrode-electrolyte-interphase-characterization-in-solid-oxide-fuel-cells>

- [17] Chiba, R., *et al.*, *A study of cathode materials for intermediate temperature SOFCs prepared by the sol-gel method*. *Solid State Ionics*, 2004. 175(1-4): p. 23-27.
- [18] Daniel A. Macedo, Moisés R. Cesário, Grazielle L. Souza, Beatriz Cela, Carlos A. Paskocimas, Antonio E. Martinelli, Dulce M. A. Melo and Rubens M. Nascimento (2012). *Infrared Spectroscopy Techniques in the Characterization of SOFC Functional Ceramics*, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/34884. Available from: <https://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/infrared-spectroscopy-techniques-in-the-characterization-of-sofc-functional-ceramics>
- [19] Liqiang Duan, Xiaoyuan Zhang and Yongping Yang (2011). *Exergy Analysis of a Novel SOFC Hybrid System with Zero-CO₂ Emission*, *Advances in Gas Turbine Technology*, Dr. Ernesto Benini (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/21342. Available from: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-gas-turbine-technology/exergy-analysis-of-a-novel-sofc-hybrid-system-with-zero-co2-emission>
- [20] Richter, J., *et al.*, *Materials design for perovskite SOFC cathodes*. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2009. 140: p. 985-999.
- [21] Marie-Georges Olivier and Mireille Poelman (2012). *Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances*, *Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection*, Prof. Reza Shoja Razavi (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/33844. Available from: <https://www.intechopen.com/books/recent-researches-in-corrosion-evaluation-and-protection/use-of-electrochemical-impedance-spectroscopy-eis-for-the-evaluation-of-electrocoatings-performances>
- [22] Carlos Valero Vidal and Anna Igual Muñoz (2011). *Electrochemical Aspects in Biomedical Alloy Characterization: Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, Mr Anthony Laskovski (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/13039. Available from: <https://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-trends-in->

materials-science/electrochemical-aspects-in-biomedical-alloy-
 characterization-electrochemical-impedance-spectroscopy

- [23] Zhang, L., et al., *Double-perovskites $A_2FeMoO_{6-\delta}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) as anodes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2010. 195(19): p. 6356-6366.
- [24] Jiang, L., et al., *Effects of Sr-site deficiency on structure and electrochemical performance in Sr_2MgMoO_6 for solid-oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2014. 270: p. 441-448.
- [25] Kyohei K., et al., *Carbon dioxide absorption behavior of surface-modified lithium orthosilicate/potassium carbonate prepared by ball milling*. International journal of hydrogen energy 41, 2016: p. 18893-18899
- [26] Zhan Gao., et al., *Development of trimetallic NiCuZn anode for low temperature solid oxide fuel cells with composite electrolyte*. international journal of hydrogen energy 35, 2010: p. 12897-12904
- [27] <http://www4.plala.or.jp/nagaosystem/indexE.html> 12 พฤษภาคม 2559



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX A Impedance spectra at 600-800°C

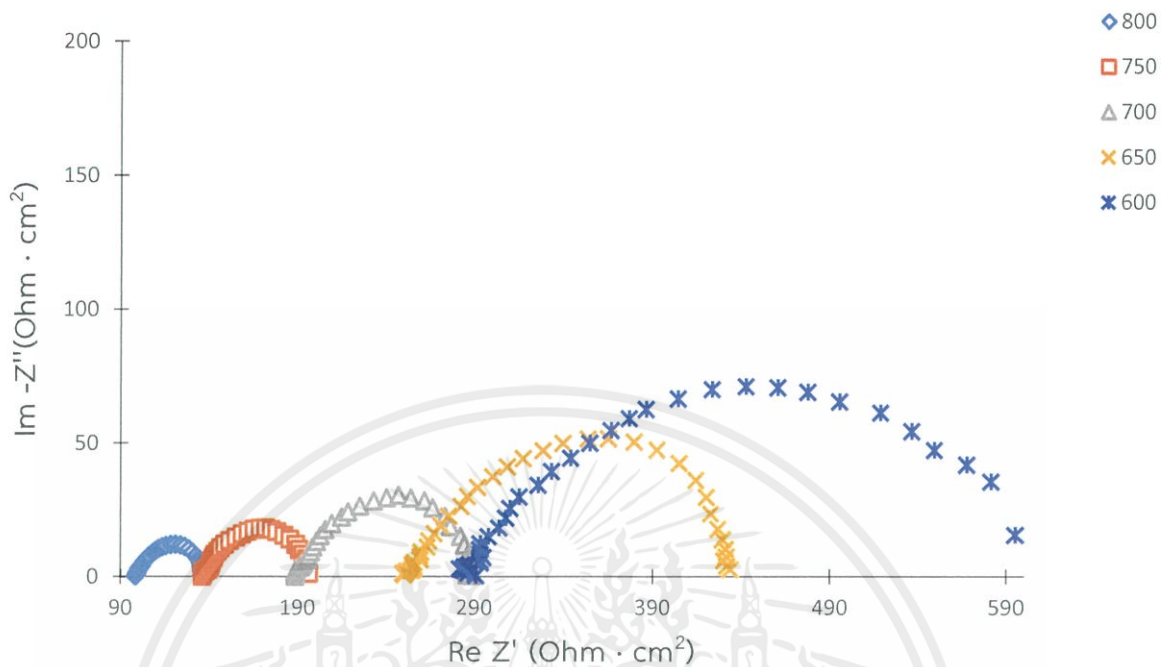


Figure A.1 Impedance spectra of SFMZn0.1/LSGM symmetric cell at 600-800°C

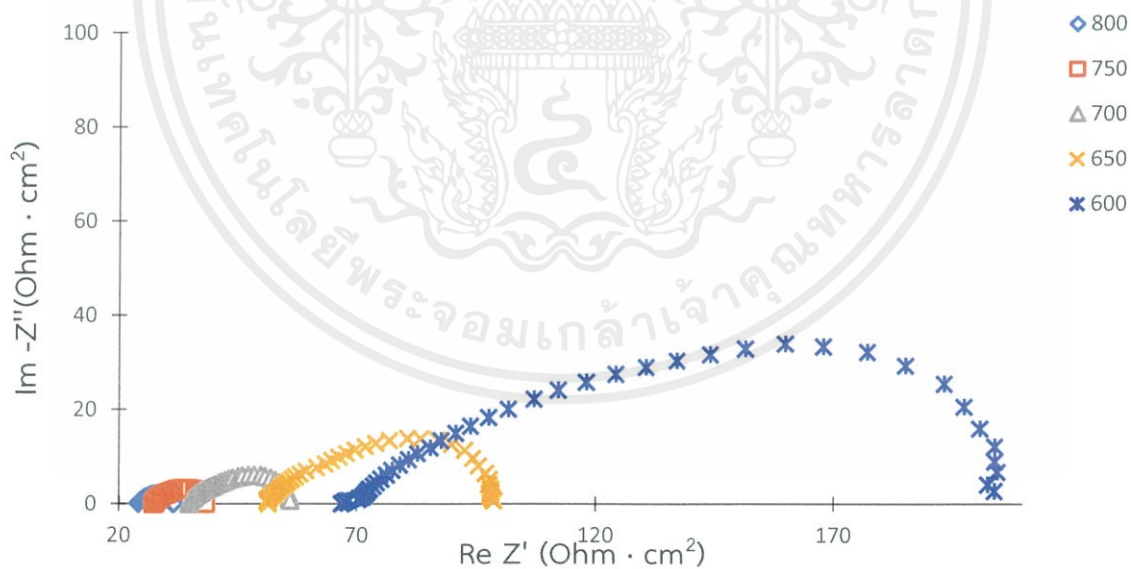


Figure A.2 Impedance spectra of SFMZn0.5/LSGM symmetric cell at 600-800°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

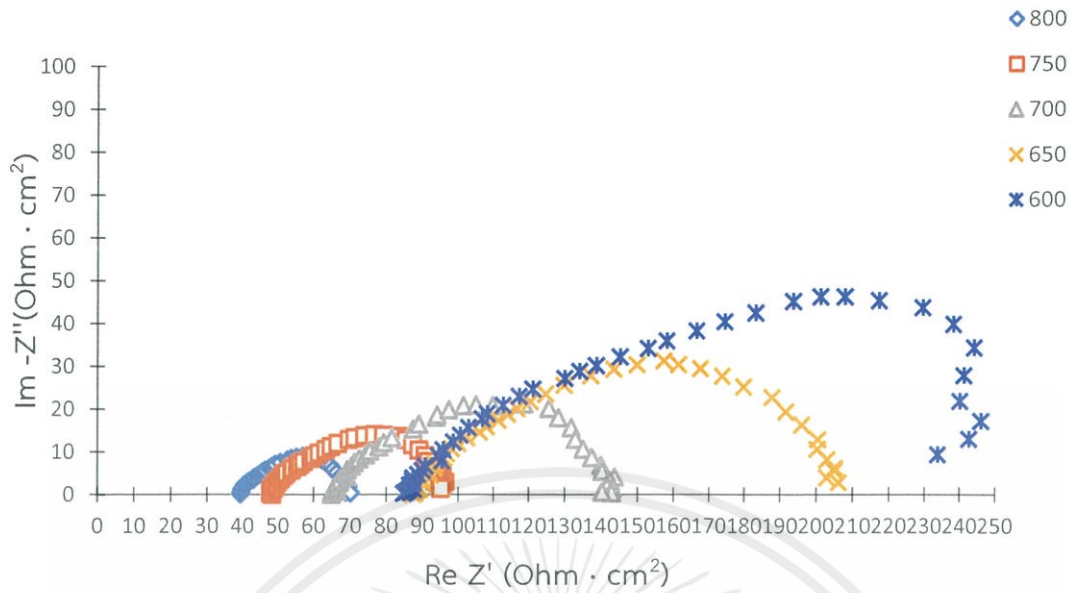


Figure A.3 Impedance spectra of SFMZn_{0.3} ball-mill/LSGM symmetric cell at 600-800°C

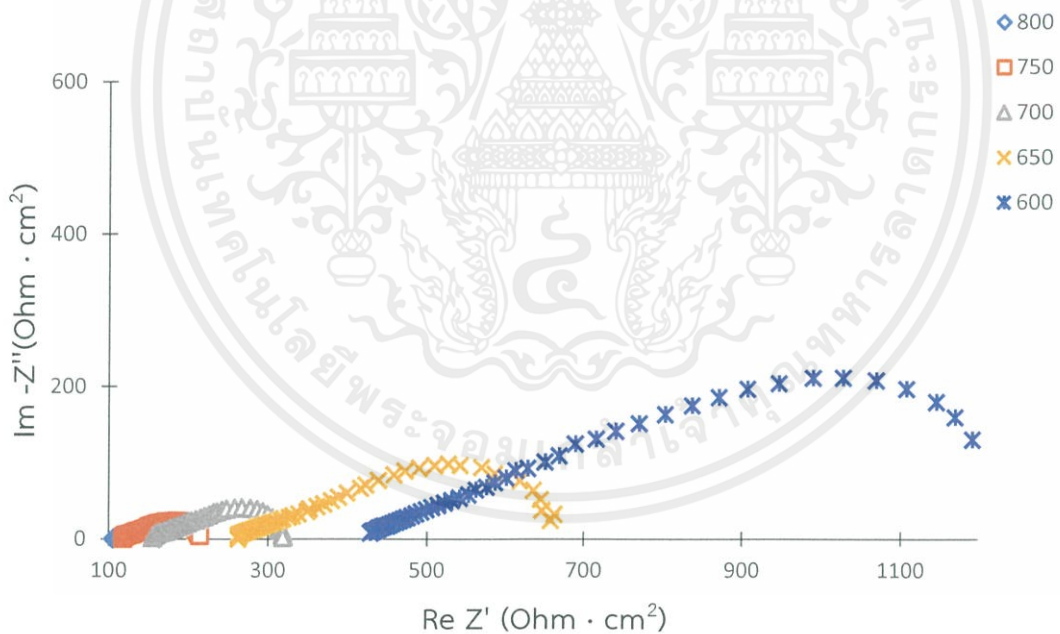


Figure A.4 Impedance spectra of SFMZn_{0.5} nano/LSGM symmetric cell at 600-800°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX B Conductivity while temperature decrease and increase

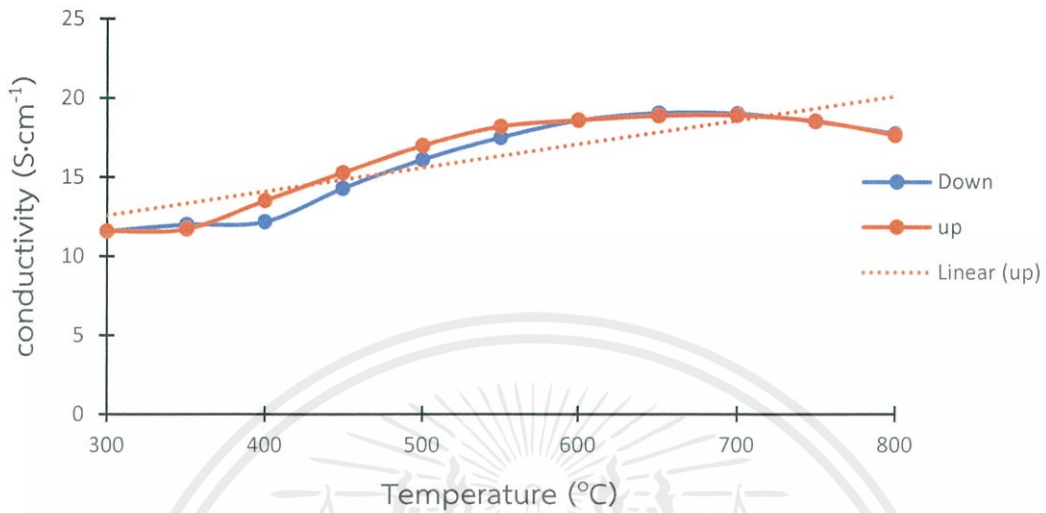


Figure B.1 Temperature dependence on conductivity of SFMO and SFMO in air with measurement during temperature goes up and down

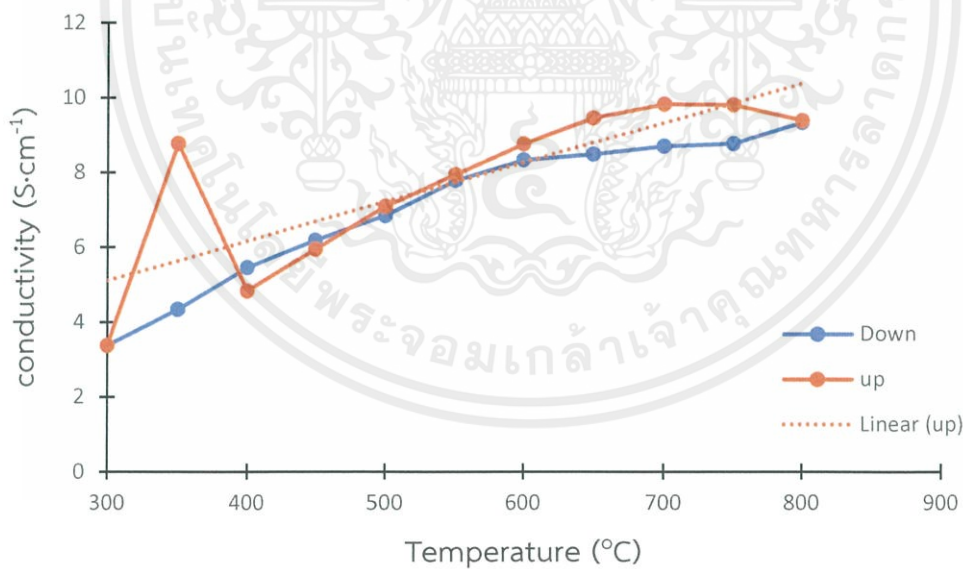


Figure B.2 Temperature dependence on conductivity of SFMZn0.3 in air with measurement during temperature goes up and down.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

AUTHOR BIOGRAPHY

Name	Tasama Potang
Date of birth	4th November 1994
Place of birth	Bangkok, Thailand
Education history	High School Certificate equivalent, St. Francis Xavier School, 2012
Working experience	June-July 2015 at National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency May-June 2016 at Metrohm Siam Co.,Ltd.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้