

電泳沉積法製備固態氧化物燃料電池

學生：張詠策

指導教授：林鵬 博士

吳樸偉 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

中文摘要

固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell；SOFC)由於擁有高能量轉換效率以及多種燃料選擇性的一種潔淨發電裝置，故發展日趨重要。但是，發展 SOFC 卻受制於相當高的操作溫度與生產成本，導致必須發展降低成本的製程方式。在 SOFC 中，高溫離子傳導性影響電池效能，所以如何製備緻密固態電解質薄膜就相對的重要。本研究採取電泳沉積法(Electrophoretic Deposition；EPD)來製備 SOFC，電泳沉積法具備相當多的優勢，如裝置簡易、可進行不同形狀的沉積、大規模的製備以及可藉由電壓的調控來得到孔洞性或緻密性的結構等。

研究分三主軸進行，首先探討電泳沉積法懸浮液的特性以及燒結行為對固態電解質微結構的影響，並進一步選擇出最佳的調控條件來進行製備 SOFC。第二部分則嘗試使用電泳共沉積與一步燒結

法分別製備以鈮穩定氧化鋯(YSZ)與鈈摻雜氧化鈣(SDC)為電解質的三層 SOFC 結構，並對燒結過後的全電池進行微結構的研究，進一步探討電泳共沉積與一步燒結之可行性。最後，使用電泳單層電解質層的方式進行製備 SOFC，經高溫燒結後進行微結構分析以及電化學量測。



Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) by Electrophoretic Deposition (EPD)

Student : Yung-Tse Chang

Advisor : Dr. Pang Lin

Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFCs) have received significant attention recently since their characteristic high efficiency for energy conversion and multiple fuel selections promise to be a clean electric power generation approach. However, the application of SOFCs is limited by the excessive operation temperature and relatively high system cost because of the high operation temperature. Therefore, current research interests have devoted to reducing the operation temperature as well as developing an inexpensive fabrication method. In the general, the ionic conductivity in the solid electrolyte plays a critical role in determining the operation temperature of a SOFC. In order to reduce the operation temperature, it is necessary to achieve a thinner and denser electrolyte film. To achieve this goal, we selected the electrophoretic deposition (EPD) approach to fabricate the SOFC structure because the EPD is long established as a powerful tool for forming complex ceramics in diverse shapes and on various substrates. Also, the application of EPD to

fabricate SOFCs has been demonstrated by previous research.

This research is divided into three parts. First, we discussed the EPD suspension properties, the microstructure after sintering, and the optimized conditions to fabricate SOFCs. In the second part, we tried to fabricate the tri-layer structure by Co-Deposition and One Step Sintering method. Meanwhile, we discussed the microstructure after sintering and the feasibility of this method. Finally, a Step-by-Step method was performed to fabricate SOFCs. The electrochemical analysis was conducted and the microstructure after sintering was investigated.



致謝

兩年的研究生生涯很快的過去了。回顧這 700 多天的日子，想著當初踏進研究所時什麼都不懂的那段時光，卻在轉眼間就要離開了。這段說長不長說短不短的日子裡面，受到很多人的指導與幫忙，謝謝你們。首先，要感謝的人是兩位指導教授：林鵬教授、吳樸偉教授，在這兩年以來所給予我的關懷以及指導，培養我擁有獨立研究的精神以及正確思考的能力；此外，要感謝我的家人，無私的給予我經濟與心靈上的支持，讓我能專心的進行研究；接著要感謝的人有高嘉駿學長、黃崑平學長、林勝結學長、謝逸凡學長、張雲閔學長、謝育淇學長、黃苡叡學長、張玉塵學長、葉耕余學長、蔡致芳學長、陳境好學姐、張滌方學姊、梁茹夢學姊、陳佑慈學姊、蔡和成學長、賴俊翰學長、李佳勳學長等人的建議以及討論，謝謝你們對我的幫忙以及照顧。也要感謝陪伴我兩年研究所生涯的同伴：張立忠、陳儷尹、邱于凡、陳致源、王儷曄，在這兩年中與你們一同努力、一同生活、一起玩樂，真的開心也很謝謝你們！另外，還要謝謝黃筱琳學妹、陳琪學妹、周亮余學妹、陳婉瑩學妹、廖晨宏學弟、黃冠傑學弟以及紀華真與吳喬君的幫忙。最後的最後還要謝謝我台大、交大、清大、政大、成大以及中興的同學朋友們，我想說：
「認識你們真的是我一輩子的幸運，謝謝」。

在研究所生涯中我學到很多，不論是專業部分，亦或是待人處世上，都很感謝默默幫助我的任何一個人，因為有你們，所以豐富了我的生活，拓展了我的視野。今天在這裡，要感謝的人真的很多很多，每一位的幫忙教導都深深的烙在我的心中，謝謝你們。相信有一天，當我再度回首看這段回憶時，我是笑著，因為有你們，有大家。



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
主目錄.....	VII
圖目錄.....	XI
表目錄.....	VII

第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究動機.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 燃料電池.....	4
2.1.1 燃料電池簡介.....	4
2.1.2 燃料電池分類.....	6
2.2 固態氧化物燃料電池(SOFC).....	10
2.2.1 固態氧化物燃料電池(SOFC)簡介.....	10
2.2.2 固態氧化物燃料電池(SOFC)原理及應用.....	11

2.2.3 中溫型 SOFC.....	12
2.2.4 固態氧化物燃料電池(SOFC)之陽極探討.....	13
2.2.5 固態氧化物燃料電池(SOFC)之電解質探討.....	15
2.2.6 固態氧化物燃料電池(SOFC)之陰極探討.....	17
2.3 電泳簡介.....	20
2.3.1 電泳粒子表面帶電荷來源.....	20
2.3.2 表面電位之基本概念.....	22
2.3.3 電雙層理論.....	24
2.3.4 電壓、電流對電泳批覆之影響.....	27
第三章 實驗方法與流程.....	30
3.1 實驗藥品與設備.....	30
3.1.1 實驗藥品與氣體.....	30
3.1.2 實驗設備.....	31
3.2 實驗步驟.....	32
3.2.1 實驗總流程.....	32
3.2.2 連續電泳共沉積與一步燒結(Co-Deposition and One-Step Sintering Process)製備 SOFC.....	33
3.2.3 電泳電解質層薄膜(Step-by-Step Process)製備 SOFC.....	35
3.2.3.1 陽極(NiO-YSZ)製備.....	35

3.2.3.2 陽極(Ni-YSZ)製備.....	36
3.2.3.3 電解質層製備.....	37
3.2.3.4 陰極(LSM-YSZ)製備.....	38
3.2.4 封裝.....	39
3.3 分析儀器.....	40
3.3.1 定性分析.....	40
3.3.2 電化學分析.....	41
第四章 結果與討論.....	43
4.1 懸浮液性質探討.....	43
4.2 電泳沉積時間對沉積重量之探討.....	49
4.3 燒結行為探討.....	54
4.4 封裝簡介.....	63
4.5 電泳共沉積與一步燒結法(Co-Deposition and One-Step Sintering Process)製備 SOFC.....	66
4.5.1 以鈮穩定氧化鋯(YSZ)為電解質共沉積與一步燒結法製備 SOFC.....	66
4.5.1.1 混入鈮穩定氧化鋯(YSZ)微米級比奈米級 6/4 wt% 電泳共沉積與一步燒結之探討.....	68

4.5.2 以鈇摻雜二氧化鈇(SDC)為電解質共沉積與一步燒結法製備 SOFC	73
4.5.2.1 混入鈇摻雜二氧化鈇(SDC)微米級比奈米級 6/4 wt% 電泳共沉積與一步燒結法之探討	75
4.6 電泳燒結龜裂之探討	80
4.7 電泳法製備電解質薄膜之全電池(Step-by-Step Process)研究..	82
4.7.1 鈇穩定氧化鈇(YSZ)薄膜之探討	82
4.7.2 SOFC 電化學測試結果	86
4.7.2.1 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池測試	86
4.7.2.2 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池微結構分析	88
4.7.2.3 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池測試	90
4.7.2.4 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池微結構分析	92
第五章 結論	94
第六章 參考文獻	96

圖目錄

圖 2.1 各種燃料電池簡易示意圖[1].....	6
圖 2.2 SOFC 系統示意圖[6].....	10
圖 2.3 固態氧化物燃料電池(SOFC)操作示意圖[7].....	11
圖 2.4 燃料電池全系統模組[8].....	12
圖 2.5 混合陽極三相點(Three-phase boundary)結構[13].....	14
圖 2.6 YSZ 立方螢石結構[14].....	17
圖 2.7 鈣鈦礦結構[17].....	19
圖 2.8 Stern 電雙層內部構造與電位分佈曲線，圖中標示 (1) 電 雙層內緊密堆積的電荷層，(2) 電雙層內的擴散層，(3) 介質的 擴散層，(4) 剪應力平面，(5) Stern 平面，(6) 粒子表面[19][20].	26
圖 3.1 實驗總流程圖.....	32
圖 3.2 連續電泳共沉積與一步燒結(Co-Deposition and One-Step Sintering)之流程.....	33
圖 3.3 電泳模具示意圖，模具設計五個凹槽可置放五組直徑 16mm 的試片，槽深為 6mm，Counter Electrode 使用不鏽鋼片....	34
圖 3.4 陽極(NiO-YSZ)製備流程圖.....	35
圖 3.5 陽極(Ni-YSZ)製備流程圖.....	36
圖 3.6 電解質層製備流程圖.....	37

圖 3.7 陰極(LSM-YSZ)製備流程圖.....	38
圖 3.8 單邊進氣封裝示意圖.....	39
圖 4.1 氧化鎳(NiO)，鋇錳酸鋁氧化物(LSM)於不同 PH 值下 Zeta 電位分布情況.....	45
圖 4.2 不同重量比(Micro size/Nano size wt%)鈮穩定氧化鋁 (YSZ)於不同 PH 值下 Zeta 電位分布情況.....	46
圖 4.3 不同重量比(Micro size/Nano size wt%)鈮摻雜二氧化鈮 (SDC)於不同 PH 值下 Zeta 電位分布情況.....	46
圖 4.4 以 10V 電泳 1 小時，不同鈮穩定氧化鋁(YSZ)濃度對沉 積重量關係圖[25].....	47
圖 4.5 不同鈮穩定氧化鋁(YSZ)濃度對 Zeta 電位之關係圖.....	47
圖 4.6 不同鈮摻雜二氧化鈮(SDC)濃度對 Zeta 電位之關係圖.....	48
圖 4.7 陽極材料(NiO-YSZ)時間對單位面積沉積重量關係圖.....	50
圖 4.8 電解質材料(YSZ)時間對單位面積沉積重量關係圖.....	51
圖 4.9 陰極材料(LSM-YSZ)時間對單位面積沉積重量關係圖.....	51
圖 4.10 陽極材料(NiO-SDC)時間對單位面積沉積重量關係圖.....	52
圖 4.11 電解質材料(SDC)時間對單位面積沉積重量關係圖.....	52
圖 4.12 陰極材料(LSM-SDC)時間對單位面積沉積重量關係圖.....	53
圖 4.13 YSZ 與 NiO-SDC _x 之溫度對線性收縮行為[26].....	57

圖 4.14 SDC 與 $Ce_{0.8}Sm_{0.18}M_{0.02}O_{1.9}$ (M=Co, Cu, Fe and Ni)之溫度對線性收縮行為[27].....	58
圖 4.15 陽極與電解質燒結溫度對線性收縮行為[25].....	58
圖 4.16 一步燒結升溫速率圖[28].....	59
圖 4.17 一步燒結後 YSZ 之微結構[28].....	59
圖 4.18 二步燒結升溫速率圖[28].....	59
圖 4.19 二步燒結後 YSZ 之微結構[28].....	60
圖 4.20 三步燒結升溫速率圖[28].....	60
圖 4.21 三步燒結後 YSZ 之微結構[28].....	60
圖 4.22 YSZ 多步燒結升溫速率圖.....	61
圖 4.23 多步燒結後 YSZ 之微結構.....	61
圖 4.24 SDC 多步燒結升溫速率圖.....	62
圖 4.25 多步燒結後 SDC 之微結構.....	62
圖 4.26 S.P. Simner 等人使用單邊進氣封裝示意圖[27].....	64
圖 4.27 S.P. Simner 等人單邊進氣封裝完成圖(陰極端)[27].....	64
圖 4.28 本研究所採取的單邊進氣封裝示意圖.....	65
圖 4.29 本研究單邊進氣封裝完成圖.....	65
圖 4.30 以鈮穩定氧化鋯(YSZ)為電解質經高溫燒結後電池形貌。圖(a)層與層之間的剝落行為、(b)電池龜裂行為.....	67

圖 4.31 以鈮穩定氧化鋯(YSZ)微米等級粉末混奈米等級粉末 6:4 重量比(a)電泳完畢與(b)燒結完畢之形貌.....	69
圖 4.32 為燒結後陽極(NiO-YSZ) (a)表面(Top view)與(b)側面 (Cross-section)微結構圖.....	70
圖 4.33 陽極(NiO-YSZ) X 光繞射分析圖.....	70
圖 4.34 電解質(YSZM/YSZN=6/4 wt%)經高溫燒結後(a)表面 (Top view)與(b)側面(Cross-section)之顯微結構圖.....	71
圖 4.35 為燒結後陰極(LSM-YSZ) (a)表面(Top view)與(b)側 面(Cross-section)微結構圖.....	71
圖 4.36 陰極(LSM-YSZ) X 光繞射分析圖.....	72
圖 4.37 以鈮摻雜二氧化鈾(SDC)為電解質經高溫燒結後電池形 貌；(a)陽極端不平整之現象、(b)陰極端有裂縫(Crack)的生成.....	74
圖 4.38 以鈮摻雜二氧化鈾(SDC)微米等級粉末混奈米等級粉末 6:4 重量比(a)電泳完畢與(b)燒結完畢的形貌.....	76
圖 4.39 為燒結後陽極(NiO-SDC) (a)表面(Top view)與(b)側面 (Cross-section)微結構圖.....	77
圖 4.40 陽極(NiO-SDC) X 光繞射分析圖.....	77
圖 4.41 電解質(SDCM/SDCN=6/4 wt%)經高溫燒結後(a)表面 (Top view)與(b)側面(Cross-section)微結構圖.....	78

圖 4.42 為燒結後陰極(LSM-SDC) (a)表面(Top view)與(b)側面(Cross-section)微結構圖.....	78
圖 4.43 陰極(LSM-SDC) X 光繞射分析圖.....	79
圖 4.44 鈔摻雜二氧化鈾(SDC)微米等級粉末混奈米等級粉末 6:4 重量比燒結後的三層結構圖.....	79
圖 4.45 因各層材料熱膨脹係數間差異導致裂縫之示意圖.....	81
圖 4.46 因毛細現象導致電池裂縫之示意圖.....	81
圖 4.47 混入不同尺寸鈔穩定氧化鋯(YSZ)重量比(微米-奈米)之 X 光繞射分析圖.....	84
圖 4.48 微米混入奈米級鈔穩定氧化鋯(YSZ)；(a)5:5 wt%、(b)6:4 wt%、(c)7:3 wt%與(d)8:2 wt%之 SEM 顯微結構.....	84
圖 4.49 微米混入奈米級鈔穩定氧化鋯(YSZ) 6:4 wt% 經高溫燒結後側視(Cross-section)圖.....	85
圖 4.50 通入過水氫氣於 700°C 還原開路電壓(OCV)對時間圖.....	87
圖 4.51 固態氧化物燃料電池(NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ)於不同溫度下電功密度對電流圖.....	87
圖 4.52 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池經氫氣還原後的陽極(Ni-YSZ)結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍下之顯微結構.....	88

圖 4.53 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後電解 質層(YSZ)結構；(a)400 倍與(b)500 倍下之顯微結構.....	89
圖 4.54 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後陰極 (LSM-YSZ)結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍下之顯微結構.....	89
圖 4.55 通入過水氫氣於 700°C 還原開路電壓(OCV)對時間圖.....	91
圖 4.56 固態氧化物燃料電池(Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ)於不同溫 度下電功密度對電流圖.....	91
圖 4.57 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池經氫氣還原後的陽極 (Ni-YSZ)結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍下之顯微結構.....	92
圖 4.58 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後電解 質層(YSZ)結構；(a)1000 倍與(b)2000 倍之顯微結構.....	93
圖 4.59 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後陰極 (LSM-YSZ)結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍之顯微結構.....	93

表目錄

表 2.1 各種燃料電池比較[4].....	9
表 2.2 Zeta 電位值與懸浮性相對關係[21].....	25
表 4.1 Zeta 電位值與懸浮性相對關係[21].....	45
表 4.2 理論計算與實驗結果比較表.....	53
表 4.3 混入不同尺寸重量比之電解質經電泳燒結後比較圖 (YSZM、YSZN 分別為微米尺寸、奈米尺寸的鈮穩定氧化鋁 (YSZ)).....	67
表 4.4 混入不同尺寸重量比之電解質經電泳燒結後比較圖 (SDCM、SDCN 分別為微米尺寸、奈米尺寸的鈮摻雜二氧化鈣 (SDC)).....	74

第一章 前言

1.1 研究背景

人類發展歷史中，隨著文明高度演進，科技也日新月異，對於能源的需求也大幅上升。從二十世紀初開始，石油應用日趨廣泛，為目前主要的能源供給來源，石化燃料成為現今支配全球能源使用最主要的來源。但近幾年來，國際原油價格飛速攀升，蘊藏於地球上的石化能源有朝一日會消耗殆盡，故石油短缺已經成為不可忽視的重要議題，而如何尋找替代能源取代石化燃料為當下學術界、工業界的主流。由於石化燃料的使用通常伴隨著大量的二氧化碳的產生，而大量的二氧化碳排放所產生的溫室效應，使得地球氣候異常改變，造成全球氣候暖化、兩極冰原融化導致的海平面上升、許多物種瀕臨滅絕等重大的影響。因此，尋找潔淨無污染的替代能與再生能源的發展，以及二氧化碳的減量方法似乎成為各國政府與科學家研究之主軸。

潔淨的替代能源以低污染、低二氧化碳排放、低成本以及高能源轉換效率為發展的主軸。其中以燃料電池、太陽能電池、風力發電等研究最受科學界的重視。燃料電池燃料的來源來自氫氣，氫氣為零污染環境的燃料，在陰極發生氧氣還原反應，氧離子通過電解質層達到陽極與氫氣氧化化學反應提供電能，最終產物為水，為目

前替代能源中極具發展潛力的一環。然而追溯燃料電池發展是由十九世紀 William Grove 發明，至今已經過一個世紀的歷史，但是由於價格昂貴、能源轉換效率相較石化燃料低等因素限制其發展，使得降低生產成本成為研究燃料電池領域中極為重要的一環。而在固態氧化物燃料電池(SOFC)中，常見降低成本的方式有兩種：

- (1)選用離子傳導度高的材料製備固態電解質層。
- (2)利用薄膜製程技術製備極薄電解質層來降低阻抗值達到高效能。

上述兩點原因，以第二種方式較為常見運用在固態氧化物燃料電池上。因此，本篇研究的目的是為利用電泳沉積法(EPD)製備固態氧化物燃料電池電解質層膜，並進一步探討利用電泳沉積法製備全電池的可行性。



1.2 研究動機

固態氧化物燃料電池(SOFC)因其擁有固態電解質稱之，由於為固態電解質，高溫時主要是靠離子的擴散傳導，故如何選擇高離子傳導率的電解質材料以及薄膜製程就是一項很重要的議題，不論是在降低操作溫度或是降低成本方面，都是一項新的挑戰。

本研究採用利用電泳沉積法製備固態氧化物燃料電池(SOFC)，因電泳法具備下列幾項優點：

- (1) 電泳沉積法可製備各種不同形狀的電池。
- (2) 可藉由控制施予電壓來控制孔隙度以及緻密度。
- (3) 裝置簡單易操作。
- (4) 可進行共沉積(Co-Deposition)，例如 SOFC 陽極材料 NiO-YSZ 之共沉積。
- (5) 電泳裝置簡易，可進行大規模的製備，降低生產成本。



第二章 文獻回顧

2.1 燃料電池

2.1.1 燃料電池簡介

由於大量消耗石化燃料，導致近年來日益升高的能源危機，與因石化燃料消耗所排放的污染物，造成生態環境的破壞，使得自然環境日趨無法負荷，危及人類世代的永續發展。為了減緩環境被破壞，積極開發再生能源與限制石化燃料使用量變成人類發展史上不可避免的途徑，但目前在實用化方面還有許多困難點必須克服。燃料電池因不易受外在環境影響且原理簡單，逐漸受到學術界與工業界的重視，近幾年來燃料電池研究相當熱門。因燃料電池具有以下幾項優點：

- (1) 低污染發電裝置：燃料電池運作理論上以氫氣為燃料、氧氣為氧化劑，產物為水，對環境造成的污染降至最低。且為低噪音的發電系統，其工作環境極為安靜，燃料電池對環境友好性是其具有長遠發展性的主要原因。
- (2) 能源轉換效率高：因燃料電池利用氫氣與氧氣的化學反應產生電流，屬於化學能直接轉換為電能的方式產能，由文獻得知其轉換效率約35%，為相當具有潛力的發電系統。
- (3) 穩定以及安全的能源供應裝置：燃料電池只要有穩定的燃料供給便能穩定提供電力。與內燃機等機械循環系統相比，轉動構件更

少，系統上更加安全可靠。

燃料電池屬於一種直接將化學能直接轉為電能的裝置，電化學反應伴隨著電荷轉移的化學作用，電子及離子分別以不同的反應路徑完成電荷的轉移。此能源直接轉換的特性使得燃料電池具有相當高的轉換效率，燃料通常選用的是氫氣、甲醇、乙醇、天然氣或其他的碳氫化合物，氧化劑則可以用空氣中的氧氣或為純氧，而經反應後的副產物為廢熱、純水或較少量的二氧化碳排放。

若要將燃料電池更便利化以及普及化，目標則在於如何降低製程成本與銷售成本使供電效率足以取代現有電力來源。燃料電池目前瓶頸在於提高電池壽命、低成本量產技術及周邊系統的建立、替代貴金屬催化劑開發以及電池性能的提升。而燃料電池低污染的特性，對於目前各國重視的替代能源開發與環保的問題都具有極大的研究開發潛力，絕對有發展必要之價值。

2.1.2 燃料電池分類

一般依據其使用溫度範圍不同區分為高溫型燃料電池、中溫型燃料電池以及低溫型燃料電池。結合反應物的選用、操作溫度及電解質的不同，又可區分為固態氧化物燃料電池(SOFC)、磷酸燃料電池(PAFC)、鹼性燃料電池(AFC)、熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)、質子交換薄膜燃料電池(PEMFC)等五個部分，如圖2.1[1]。

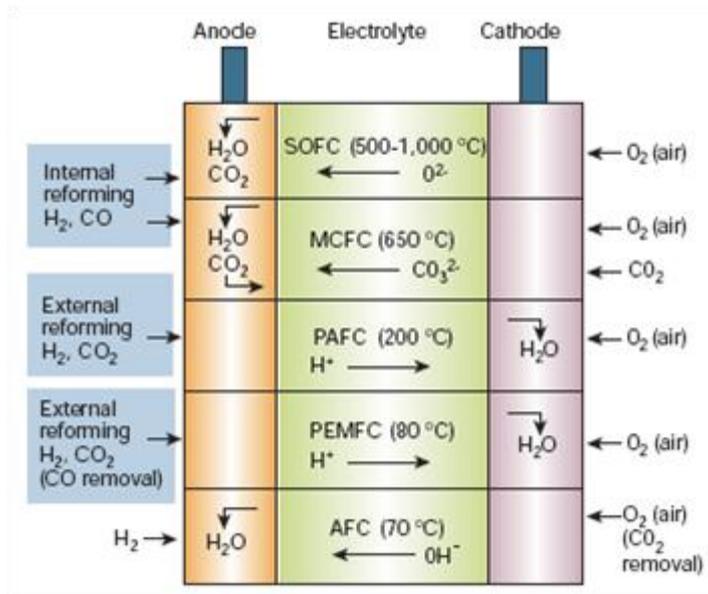


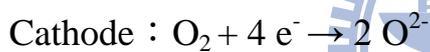
圖 2.1 各種燃料電池簡易示意圖[1]。

a. 固態氧化物燃料電池(SOFC)：

屬於高溫型燃料電池，以氧化鈣以及氧化鋯固體氧化物為電解質，因氧化物須於高溫下才有足夠的氧離子或氫離子的擴散傳導性，所以一般來說操作溫度約為 800°C~1200°C。材料選用部分，

一般而言，陽極部分以鎳金屬與陶瓷的混和多孔性材料 Ni-YSZ (Yttria-stabilized Zirconia) 為主；固態電解質方面目前最被廣泛運用的則以高溫電解質材料 YSZ (Yttria-stabilized Zirconia) 為主；陰極部分目前最廣為使用之觸媒為 LSM ((La_{0.85} Sr_{0.15})_{0.9} MnO₃)。另外目前仍有相當多的陶瓷電解質材料正被研究，例如操作溫度相對 YSZ 低溫之 SDC (Sm_{0.2} Ce_{0.8} O_{1.9})、GDC (Gd-doped Ceria) 等材料。

對於固態氧化物燃料電池之反應式如下：



b. 磷酸燃料電池(PAFC)：

此電池使用多孔碳化矽和聚四氟乙烯製備微孔結構隔膜，以液態磷酸為電解液，故長期運轉下會產生電解液腐蝕以及電解液漏液的問題，操作溫度為150°C~200°C，屬於中溫型燃料電池。電極主要是使用白金作為電催化反應觸媒，但缺點在於價格昂貴且容易與出現在燃料中的一氧化碳反應而發生毒化現象，導致效率的降低。

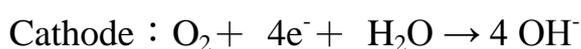
c. 熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)：

利用碳酸鉀與碳酸鋰等兩種以上碳酸鹽類之混合物作為電解質材料，當溫度提高至 650°C 時，碳酸鹽類會熔融形成液體狀態，並產生碳酸根離子，碳酸根離子從陰極流至陽極，與氫氣進行結合生成水、二氧化碳及電子。



d. 鹼性燃料電池(AFC)

鹼性燃料電池陰、陽極分別為氫氣、氧氣氣體擴散電極，其電解質為鹼性氫氧化鉀溶液，電池操作溫度約為 70°C，屬於低溫型燃料電池，其電極反應式：



e. 質子交換薄膜燃料電池(PEMFC)

電解質使用質子交換膜，就以質子交換膜研究來說，目前主要研究為突破杜邦(Dupont)公司發展出的Nafion薄膜，以四氟乙烯為基礎構造。燃料電池為低溫型燃料電池，操作溫度約為 85~105°C。電極的是使用皆為多孔性的氣體擴散電極，以確保氣體可以充分的供應到觸媒層產生反應[2][3]。

表2.1 各種燃料電池比較[4]。

電池種類	鹼性(AFC)	磷酸(PAFC)	熔融碳酸鹽(MCFC)	固態氧化物(SOFC)	質子交換膜(PEMFC)	直接甲醇(DMFC)
電解質	KOH	H ₃ PO ₄	LiCO ₃ -K ₂ CO ₃	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	高分子	高分子
陽極	Pt/C	Pt/C	Cr, Al/Ni	Ni/Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Pt, Ru/C	Pt, Ru/C
陰極	Metal/C	Pt/C	NiO	Sr/LaMnO ₃	Pt/C	Pt/C
流動離子	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺	H ⁺
操作溫度	室溫~90°C	180~205°C	~650°C	800~1000°C	室溫~90°C	室溫~130°C
操作壓力	<60psia	<120psia	<120psia	常壓	<130psia	<75psia
反應物	高純度氫氣	混和氫氣	混和氫氣	混和氫氣	混和氫氣	甲醇
可用燃料	精煉氫氣、電解副產物氫氣	天然氣、甲醇、輕油、沼氣	天然氣、甲醇、石油、煤炭	天然氣、甲醇、石油、煤炭	天然氣、甲醇、輕油	甲醇
氧化劑	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣
陽極反應	H ₂ +2OH ⁻ →2H ₂ O+2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	H ₂ +CO ₃ ²⁻ →H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻	H ₂ +O ₂ ⁻ →H ₂ O+2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	CH ₃ OH+H ₂ O→CO ₂ +6H ⁺ +6e ⁻
陰極反應	1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	1/2O ₂ +CO ₂ +2e ⁻ →CO ₃ ²⁻	1/2O ₂ +2e ⁻ →O ²⁻	1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	3/2O ₂ +6H ⁺ +6e ⁻ →3H ₂ O
全反應	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	CH ₃ OH+3/2O ₂ →CO ₂ +2H ₂ O
池體材料	金屬	石墨	鎳、不鏽鋼	陶瓷	石墨、金屬	石墨、金屬
特性	需使用高純度氫氣作為燃料。低腐蝕性及低溫，選擇材料較易。	進氣中CO會導致觸媒中毒。廢熱可利用。	不受進氣CO影響。反應時需循環使用CO ₂ 。廢熱可利用。	不受進氣CO影響。高溫反應不需依賴觸媒特殊作用。廢熱可利用。	功率密度高。體積小、重量輕。低腐蝕性及低溫，選擇材料較易。	不需使用燃料重組器，系統簡化。發電效率低且有甲醇穿透高分子膜的問題。
電池內重組可能性	不可能	可能	非常可能	非常可能	不可能	不需要
啟動時間	<0.1h	1~4h	5~10h	5~10h	<0.1h	<0.1h
發電效率	40%	40%	50%	50%	40%	30%

2.2 固態氧化物燃料電池 (SOFC)

2.2.1 固態氧化物燃料電池(SOFC)簡介

固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell)採用固態氧化物材料作為電解質，在高操作溫度下具備氧離子(O^{2-})擴散傳導的能力，並於電池中擔任分隔燃料(氫氣)和氧化劑(氧氣)的角色。由結構原理上來看，固態氧化物燃料電池屬於相當理想的燃料電池之一，因其具備其他燃料電池無污染與高效能的優點。在固態氧化物燃料電池(SOFC)選用全固態電解質即可克服一般燃料電池中液態電解質所產生的電解液流失以及腐蝕的問題，進一步提升使用的年限。固態氧化物燃料電池(SOFC)一般而言操作溫度高達 $800-1000^{\circ}C$ ，屬於高溫型燃料電池，但其優勢在於不但電催化劑不需使用昂貴的貴金屬，燃料選擇方面可通入氫氣、天然氣、煤氣等做為燃料，而簡化了電池系統[5][9]。

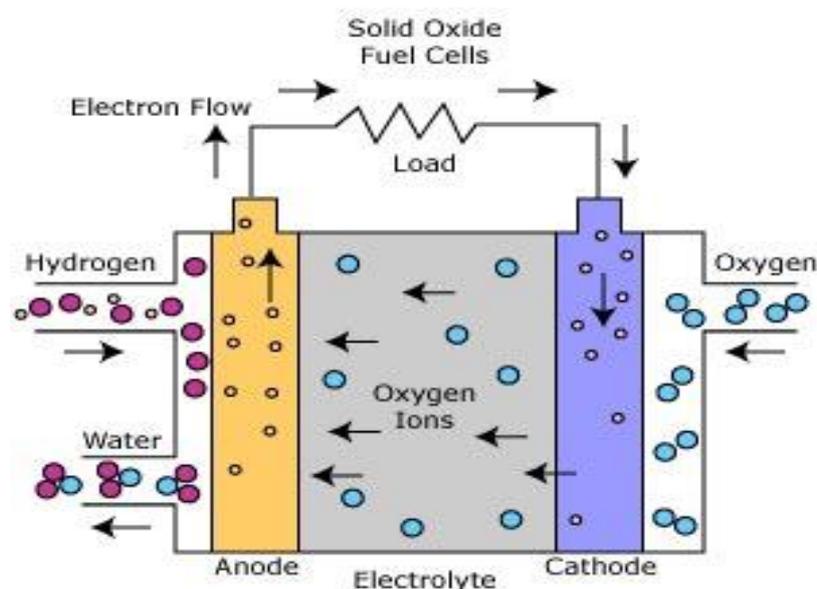


圖2.2 SOFC系統示意圖[6]。

2.2.2 固態氧化物燃料電池(SOFC)原理及應用

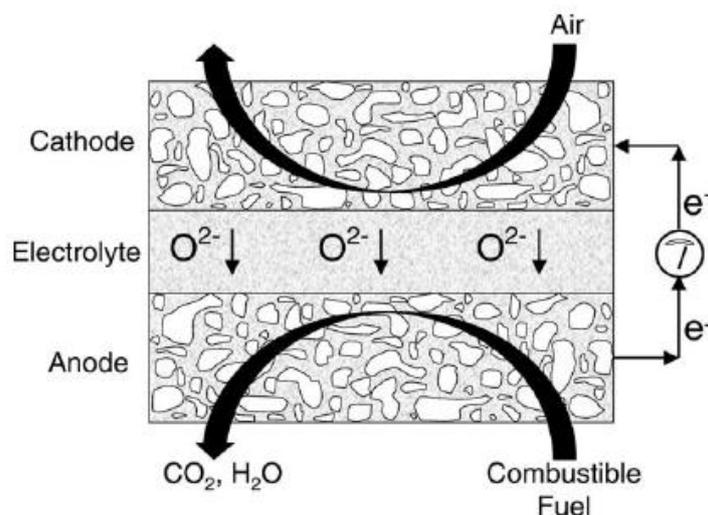


圖2.3 固態氧化物燃料電池(SOFC)操作示意圖[7]。

對於固態氧化物燃料電池之反應式如下：



SOFC所選用的電解質材料，因使用不同混和價數的離子，為了平衡電荷所以產生結構性缺陷，於高溫操作下可使氧離子(O²⁻)於電解質中藉由擴散攜帶電荷，串通陰陽兩極的氧化還原反應，將能量帶出。SOFC排放的大量廢熱可與燃料以及氣渦輪機等進行結合構成一套發電循環系統，對於消除環境汙染以及提高發電效率有相當的助益。經文獻查詢，SOFC適合運用的範圍有建造分散發電站或中心發電站，如運用於社區、醫院等發電系統[8][9]。

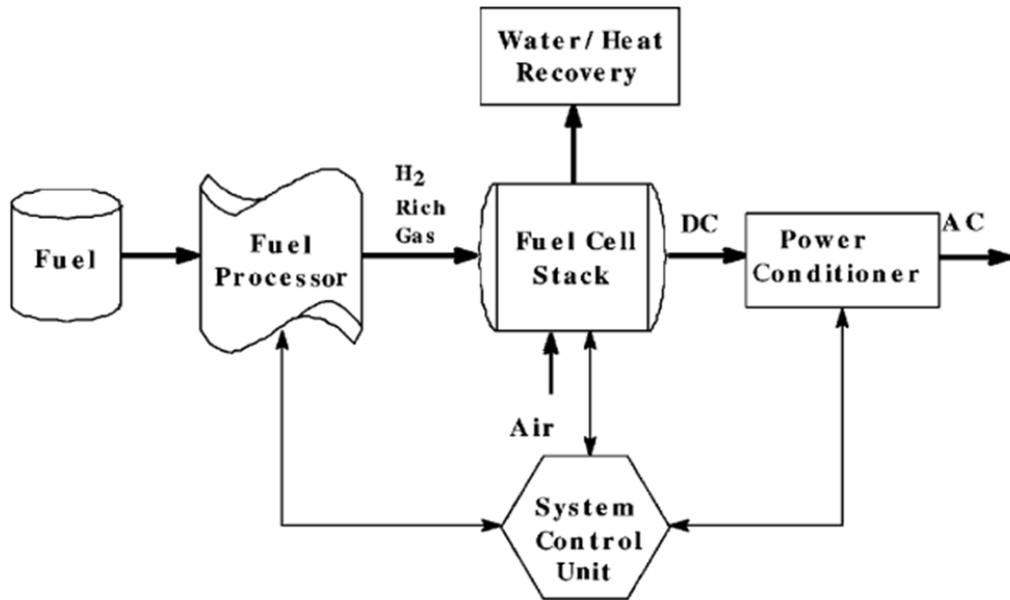


圖2.4 燃料電池全系統模組[8]。

2.2.3 中溫型SOFC

相較於發展以鈮穩定氧化鋯(YSZ)為電解質材料的固態氧化物燃料電池的缺點也源自於SOFC的高操作溫度。在800~1000°C下運作時，高溫下離子擴散所產生的第二相($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ), SrZrO_3 (SZ))[10]以及電極、電解質與高溫密封膠介面反應因燒結退化、熱膨脹係數間差異、濃度極化等因素，大大降低電池的轉能效率以及穩定性。在此同時，高操作溫度也使得電池周邊材料選擇上受到相當大的限制。因此將工作溫度降低，並能保持固體氧化物燃料電池的各項優點，勢必為未來SOFC發展趨勢。因此，為符合下列需求而將操作溫度降低至500-700°C。

- (1) 找到較低價格的連接極進而取代原有的陶瓷材料。
- (2) 減少各組成中的元素於長時間高溫操作下擴散而減低電池原有的效能。
- (3) 電極材料能有較長時間的穩定性(相較於高溫長時間操作下)。
- (4) 增加各部分電池組件的壽命[9][11]。

2.2.4 固態氧化物燃料電池(SOFC)之陽極探討

陽極是提供燃料分解並將電子導出外部的場所，即為將氫氣進行分解成氫離子與來自陰極之氧離子作用產生水的場所。常用來製備陽極的材料使用的是鎳金屬當作陽極觸媒，因鎳具備了將燃料吸附進一步分解的能力，比起其餘金屬相比，擁有最高的反應活性，也有利於後續燃料處理的研究。但是，電池陽極部分有所謂的過電壓(Overpotential)存在，與燒結後陽極的微結構密切的相關。

若太低的燒結溫度，顆粒間孔隙間距太大產生較差的連結，離子在傳導時須經過高阻力的孔洞；但若燒結溫度過高，則會使鎳產生熔融態，最後無孔洞的生成，遮蔽必須通入的燃料妨礙反應的進行，故陽極燒結溫度的控制相當重要，不適當溫度燒結會降低陽極的反應效率[12]。陽極與電解質介面為兩種不同材料之間的連結，若因連結不夠緊密則會造成離子傳導上的阻礙；又是介面若因高溫燒結而產生了

其他第三相則不利於離子的傳導性，可能產生極化現象，造成歐姆損失(Ohmic Losses) [9]。

基於以上各項原因探討，故在選擇上使用氧化鎳(NiO)與電解質材料混合成電池的陽極。一方面，使用氧化鎳(NiO)於經高溫燒結時產生的緻密現象可在操作時通入氫氣加以還原成金屬鎳，形成多孔性的陽極結構，另一方面，混入電解質材料則有利於增加三相點(Three-phase Boundary)的生成，以提供離子、電子以及燃料的反應 [13]。

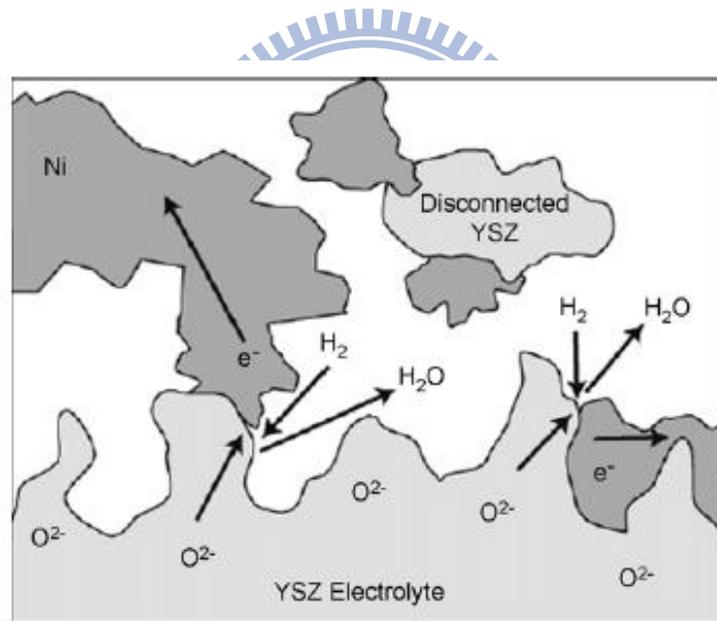


圖2.5 混合陽極三相點(Three-phase Boundary)結構[13]。

2.2.5 固態氧化物燃料電池(SOFC)之電解質探討

SOFC的固態電解質當前主要使用導氧離子(O^{2-})的材料為主，理想的電解質材料具有善導離子性而不導電子。在進行電化學反應的同時，本身內部離子通過所產生的電流等於電解質兩側電子流經外部電路的電流，故在高溫操作下最重要的性質就是要有足夠的傳導離子性，且拒導電子的行為，才不會產生內部電流而導致電池短路、能量的耗損，同時也不可有孔洞使得氧氣或氫氣穿透，降低電池效能。換句話說，所選用的電解質材料必須有高的電阻、高氣密度以及高離子傳導率。所以，具有高離子傳導性及電子屏蔽的材料才符合SOFC電解質的要求。

早期於螢石結構中發現摻雜低價數的陽離子，因電性中和的緣故，會有氧空缺(Oxygen Vacancy; V_o)的形成，如圖2.6所示。所以，具有立方體螢石結構(Cubic-Fluorite)的YSZ ($(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$)被廣為研究及發展[11]。YSZ在所處反應溫度與低氧分壓情況下，位於電解區，本身不被還原，故氧離子傳導係數相當趨近於1。三價釷(Y)取代四價鋯(Zr)，電荷上的差異性產生許多氧空缺來平衡電荷，氧離子的傳遞則藉由氧空缺來進行；其在高溫時 ($>700^\circ C$)可以傳導氧離子(O^{2-})，將陰極所產生的氧離子，藉著固態電解質擴散至陽極，並氧化氫氣產生水，並在不同氧分壓1atm到 10^{-19} atm時，表現出只傳導離子不傳導

電子的特性。

此外，氧化鋯在常溫時為單斜相(Monoclinic)存在，升溫至1170°C時則轉變為正方晶相(Tetragonal)，並於2370°C時轉變為立方相(Cubic)的結構，達到2680°C時熔解成液相。由於氧化鋯在單斜相時的熱膨脹屬於非均向性(Anisotropic)，故在升溫單斜晶與正方晶轉換時，陶瓷本身會發生急遽的膨脹或收縮而導致破裂損壞。為了消除此現象，便於氧化鋯中加入穩定劑(Stabilizer)，使得氧化鋯維持在高溫的立方晶相。所添加的穩定劑除了穩定高溫燒結的膨脹性外，還可使氧化鋯在電性及機械性質方面有大幅的改善，如提升導氧離子性及機械強度等。

YSZ電解質主要是藉由氧空缺(Oxygen Vacancies)來傳導氧離子。但YSZ的導離子度有限且必需在高溫下進行操作，在950°C時導電度為 10^{-1} S/cm，而在500°C導電度降低為 9×10^{-4} S/cm。不過當操作溫度過高時，電解質與電極、電極與連接材料(Interconnector)以及連接材料與電解質之間的界面容易產生反應，使發電效率降低，壽命縮短。所以為了減少界面反應的產生，故必須研究降低電解質的操作溫度。若在800°C高操作溫度下，YSZ則必須降低膜厚以有效減少歐姆損失[11]。對於降低操作溫度電解質的選擇上，目前則有鈰摻雜二氧化鈷(SDC)、氧化釷摻雜氧化鈷(GDC)的研究 [9] 。

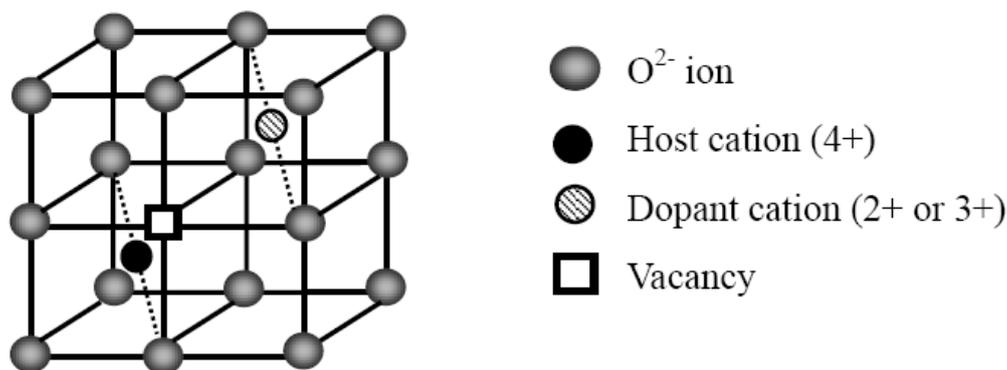


圖2.6 YSZ立方螢石結構[14]。

2.2.6 固態氧化物燃料電池(SOFC)之陰極探討

氧氣或空氣流經陰極，必需選擇不怕氧化的材料，在此氧氣接受電子而分解為氧離子。一般SOFC的陰極材料必須擁有三項功用，分別為：

- (1) 能夠破壞 O_2 共價鍵而形成 O^{2-} 。
- (2) 能接受外來電子並且提供反應基 (Reaction Site) 進行還原反應。
- (3) 允許還原後的 O^{2-} 透過電極進入電解質與陽極的 H_2 結合形成 H_2O 。

因此，SOFC的陰極材料必需同時具備導電子以及導氧離子的混合導體。又因為電池三大主要成分中最大的阻力是發生於陰極部份的極化現象，所占SOFC整體極化比例高達65%。當前最常用來做為SOFC陰極的材料是鈣鈦礦型氧化物 (Perovskite) 的 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)；一般將二價鹼土族金屬離子 (Alkaline earth cation, 如 Ca^{2+} 、

Sr^{2+}) 摻入三價稀土族金屬離子 (Rare Earth Cation, 如 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Y^{3+})，用來置換在鈣鈦礦結構 ABO_3 中的 A-site 晶格位置。

為了維持電中性， B^{3+} cation 會氧化釋放出一個電子而形成 B^{4+} cation 電洞，或者形成氧空缺 (Oxygen Vacancies; V_O) 兩種途徑來補償電荷 [15]。鈣鈦礦型氧化物的特色是具備的混和導體 (Mixed Ion-electron Conductor) 的特性，能同時傳導離子與電子，並縮短了氧離子傳輸至電解質的距離，由於此原因所以可以減少極化因素，故此結構常拿來與電解質 YSZ 應用於 SOFC 上之研究。

文獻上多使用網印法來製作電池的陰極。將粉末分散在黏結劑中，透過金屬網塗佈的方式，在電解質上進行塗佈，製備較高孔隙性陰極，目前厚度約 $50\mu\text{m}$ 的陰極層最常被使用。使用 LSM 作為固態氧化物燃料電池的陰極，擁有低極化、高導電性及高氧還原催化性的優勢，但是卻存在著最大的問題在於 LSM 電極與 YSZ 電解質於高溫長時間操作下會有金屬離子相互擴散的情況，產生高阻抗第三相物質 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ)、 SrZrO_3 (SZ)，不但會降低電極的導電性，而且會使陰極的極化現象加重 [9][16]。

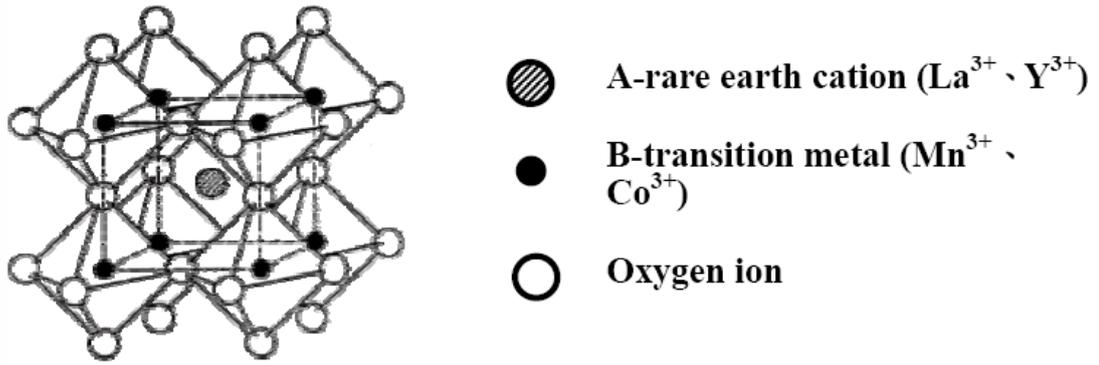
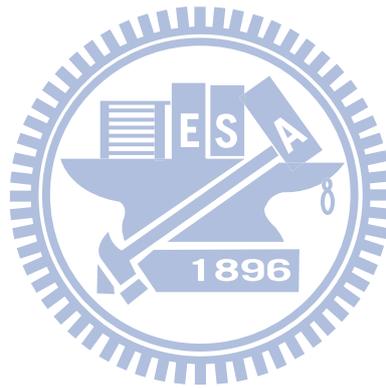


圖2.7 鈣鈦礦結構[17]。



2.3 電泳簡介

2.3.1 電泳粒子表面帶電荷來源

陶瓷顆粒分散於溶劑中的 EPD 懸浮電化學行為，懸浮性佳與否主要來自於懸浮顆粒表面所帶之電荷多寡。經歸納得到這些懸浮細微顆粒表面帶電荷的來源主要有下列不同的形式，說明如下[18]：

(1) 電離作用(Ionization)

部分體積較大的分子如蛋白質本身的羧基(Carboxyl Group)或者是胺基(Amino group)經常會被水解形成 COO^- 離子團或是 NH_3^+ 離子團，使高分子顆粒表面帶電荷。

(2) 離子型固體(Solvation of Ionic Solid)

溶劑中若溶解離子型固體顆粒，則溶液本身會存在兩種電性相異的離子，當兩種離子溶解量不一致時，則容易偏向某一淨電荷。

(3) 離子吸附作用(Ionic Adsorption)

非解離型的固態顆粒表面對於電解質正負離子吸附表現不同，而進一步造成顆粒表面帶電荷的行為。另外，顆粒表面吸附電荷的作用受到兩個因素的影響：(a)離子水合作用能力(Hydration)的高低，(b)吸附離子的種類。一般來說，水合能力大的離子常會停留在溶液中，相反的水合能力低的則會趨於吸附在固體顆粒的表面。若吸附離子與懸浮粒子化學特性近似，則較為容易吸附在懸浮液中顆粒的

表面。

(4) 晶格置換(Substitution)

天然黏土(Clay)由氧化鋁與氧化矽所組成的層狀結構而氧化鋁、氧化矽內部的 Al^{3+} 與 Si^{4+} 離子常被低價數的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 離子置換，導致負電性較強使晶格攜帶負電。為了維持整體的電中性(Charge Neutrality)，顆粒表面會吸附其他離子，像是陽離子因水合作用脫離黏土表面，最後黏土粒子表面帶負電荷。

(5) 懸浮顆粒摩擦生電(Particle Rubbing)

在水系溶液中，懸浮固體顆粒表面電荷來源由顆粒與溶劑分子相互摩擦產生的靜電荷支配。故懸浮液介電常數(ϵ)較大者，使顆粒表面易形成淨正電荷。反之，介電常數(ϵ)較小的懸浮液由於摩擦過程電荷轉移的機制，使懸浮液中的顆粒表面帶負電。一般在水系溶劑中固體顆粒均是帶負電，而當顆粒加入於有機系溶劑中時，固體顆粒帶正電亦或帶負電的情況則均有可能出現 [19]。

2.3.2 表面電位之基本概念

在膠體(Colloid)中的行為，微小顆粒的膠體行為如不考慮外力及萬有引力的影響，則最重要的影響因素則為庫侖排斥力以及倫敦/凡德瓦爾(London-Van der Waals)吸引力。與此同時，當膠體中顆粒的直徑小於1 μm 時，顆粒間的布朗運動(Brownian Motion)趨於明顯，對懸浮液中的穩定性具有相當重要的影響。

在不同相的相(Phase)接觸時，會因本身產生的極性，和系統中的某一相產生較強的親和力，此種親和力的趨勢為化學位能(Cheical Potential； μ)，可用下式表示之：

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i \quad (1)$$

C_i 為物質*i*的濃度， μ_i° 為物質*i*的標準化學位能， μ_i 的大小即代表親和力的一種趨向，公式(1)右邊第二項即熱力學中所稱之熵(Entropy)。當懸浮液中兩相親和力達到平衡時，其關係如下式表示：

$$\mu_i(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) \quad (2)$$

依據電荷相吸或相斥原理，化學位能趨向於系統中強親和力的相，此種選擇形式則為電化學位能(Electrochemical Potential； η_i):

$$\eta_i = \eta_i^\circ + Z_i F \Phi \quad (3)$$

Z_i 為該帶電物質之價數， F 為法拉第常數， Φ 即是一般所謂的內位能(Inner Potential)，上式右邊的第二項($Z_i F \Phi$)為該帶電物質在兩

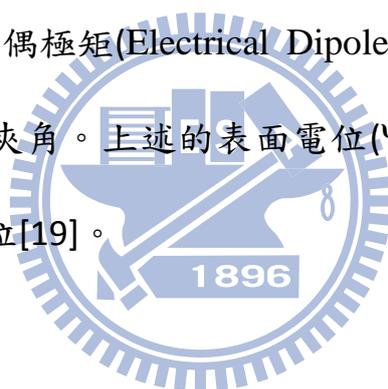
個相臨的界面間擴散的關係所產生的電位能。而當該帶電物質從無限遠處(∞)擴散至此界面所產生的電位能則常 $Z_i F \Psi$ 表示，其中 Ψ 即是所謂的外位能(Outer Potential)。此內位能(Inner Potential)和外位能兩者間的差值，即是表面電位(Surface Potential； Ψ_0)：

$$\Phi = \Psi + \Psi_0 \quad (4)$$

此為電雙層(Electrical Double Layer)理論。表面電位可以下列公式表示：

$$\Psi_0 = 4\pi C_i \chi \cos\theta \quad (5)$$

其中， C_i 為濃度， χ 為偶極矩(Electrical Dipole Moments)， θ 為粒子表面與剪應力平面之夾角。上述的表面電位(Ψ_0)在膠體懸浮液之穩定性佔有很重要的地位[19]。



2.3.3 電雙層理論

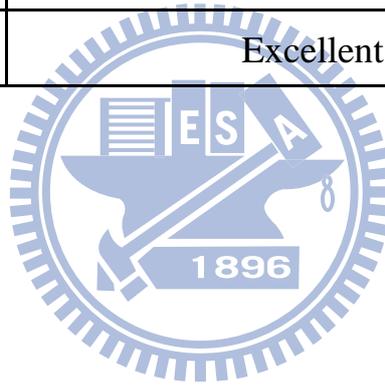
在接觸到溶液時固態顆粒會經由上兩小節的機制而使顆粒表面產生電荷(Surface Electrical Charges)，與表面電荷帶相反(Counter-ion)的離子則被吸引至固態顆粒的表面；而帶同號電荷(Co-ion)的離子會因電荷斥力離開固態顆粒的表面，此種電荷分佈現象與電雙層之電荷分佈現象有密切的關聯性。

電雙層理論可以用來解釋溶液中電荷離子的分佈情形及固體表面局部位置所產生的電位能問題。為了更了解有關帶電荷膠體溶液中電荷動力學(Electrokinetic Properties)的問題，1924 年 Stern 將 Gouy-Chapman 擴散電雙層模型與 Helmholtz 電雙層加以結合並進行歸納，提出較新的電雙層模型(見下圖 2.8)。在圖中標註“1”處為固體顆粒表面吸附緊密堆積的電荷層，通稱“Stern Layer”。比方說，固體表面帶電荷以 ψ_0 表示，當一部分離子吸附在顆粒表面時，固體表面和 Stern 層的靜電位降為 ψ_s ，稱之“Stern 電位”。在 Stern 電位與懸浮液之間存在一個擴散層，此擴散層與 Stern 層帶異號離子隨著與表面距離增加而上升，而帶同號離子數目會隨與顆粒表面距離增加而呈現指數形式的降低。參數“ $1/\kappa$ ”代表整個擴散電雙層的厚度。另外，於 Stern 層與擴散層之間的剪應力平面(Shear Plane)所呈現的電位勢，稱為 Zeta 電位(Zeta Potential; ζ)，即為圖“4”處。Zeta

電位可藉由檢測顆粒在溶液中電泳移動能力估算[19][20]。一般而言，在不同 Zeta 電位下溶液的懸浮情形可由表 2.2 粗略得知[21]。

表 2.2 Zeta 電位值與懸浮性相對關係[21]。

Zeta potential [mV]	Stability behavior of the colloid
from 0 to ± 5	Rapid coagulation or flocculation
from ± 10 to ± 30	Incipient instability
from ± 30 to ± 40	Moderate stability
from ± 40 to ± 60	Good stability
more than ± 61	Excellent stability



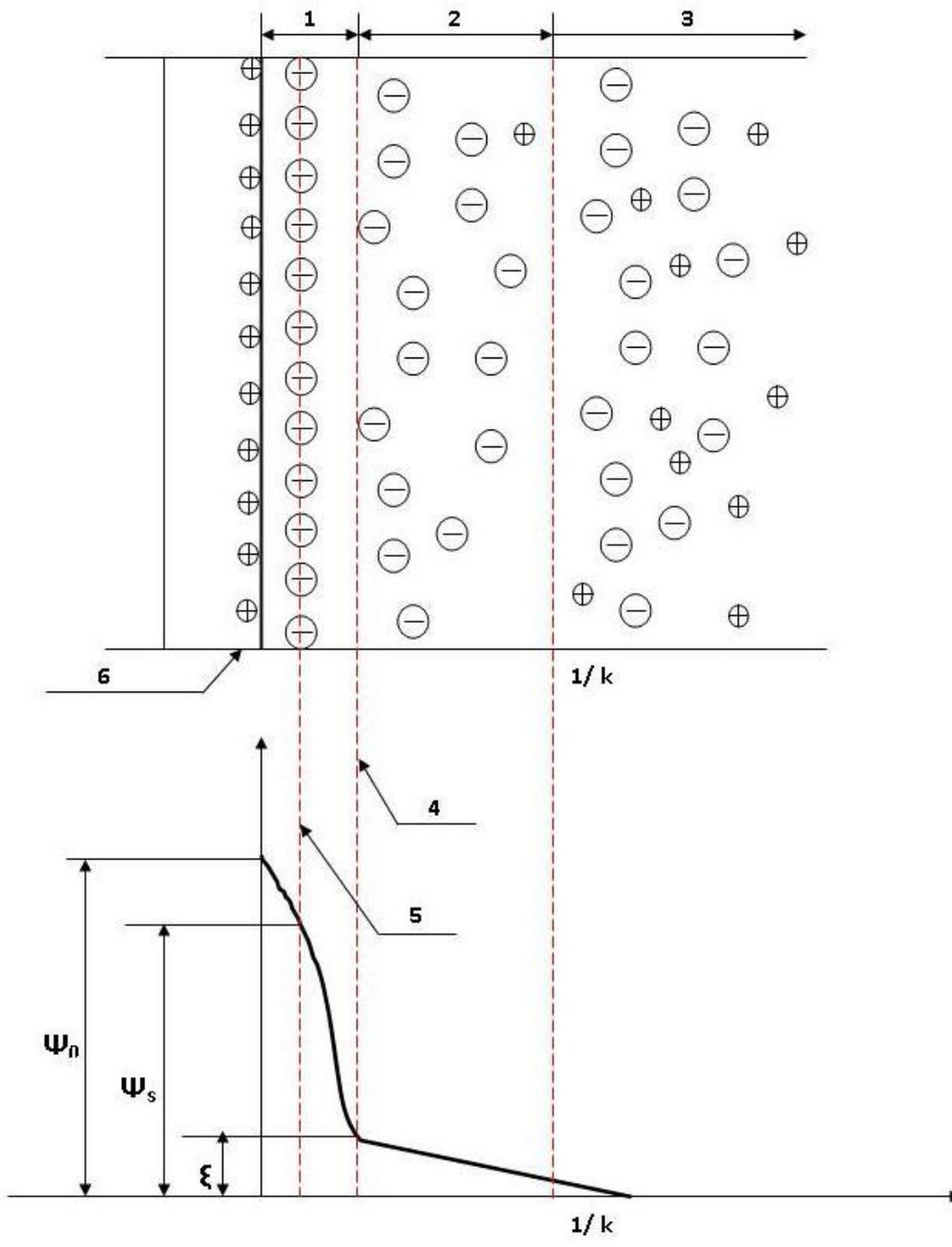


圖 2.8 Stern 電雙層內部構造與電位分佈曲線，圖中標示 (1) 電雙層內緊密堆積的電荷層，(2) 電雙層內的擴散層，(3) 介質的擴散層，(4) 剪應力平面，(5) Stern 平面，(6) 粒子表面 [19] [20]。

2.3.4 電壓、電流對電泳披覆之影響

使用定電壓(Constant Voltage)進行電泳披覆，電位勢會隨著披覆厚度增加而降低，導致膠體粒子以不同的速度進行披覆。定電壓的電泳披覆速率(dn/dt)可由下列公式表示[22]：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{N\mu}{d} V_0 \left(1 - \frac{nv/\sigma A}{R_s + nv/\sigma A} \right) \quad (27)$$

其中

n = 單位面積電泳披覆的顆粒數目 ($1/m^2$)

V_0 = 起始電位值 (V) $\Big|_{t=0}$

t = 披覆時間 (s)

v = 膠體粒子體積 (m^3)

N = 懸浮液膠體粒子密度 ($1/m^3$)

σ = 披覆薄膜導電率 ($1/\Omega m$)

μ = 電泳遷移率 ($m^2/V \cdot s$)

A = 基板面積 (m^2)

d = 電極間距 (m)

R_s = 懸浮液電阻值 (Ω)

當電泳時間(t)很短時， n 的初始值接近零(即 $n(t)|_{t \rightarrow 0^+} \rightarrow 0$)，

故上式可簡化

$$\frac{dn}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0^+} = \frac{N\mu V_0}{d} \quad (28)$$

與定電壓相反，使用定電流(Constant Current)進行電泳披覆可提供電泳槽中的懸浮液一個固定的壓降，因此所有的膠體粒子在披覆的過程中，均以一定的速度朝向相反電性的電極移動，故披覆的速率為一定值。定電流的電泳披覆速率(dn/dt)可由下式表示：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{N\mu}{d} V_s = \frac{N\mu}{d} I_0 R_s \quad (29)$$

其中， I_0 為起始電流值， V_s 為電場穿透懸浮液的電位壓降。而為了在電泳沉積過程中維持一個定電流，則電壓必須隨著時間而上升，由下列的關係式可得知電壓(V_t)與時間(t)呈線性關係：



$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{vN\mu}{\sigma_{Ad}} I_0 t \right) \quad (30)$$

在進行電泳過程中，雖然以定電壓(Constant Voltage)的方式進行電泳披覆較定電流(Constant Current)電泳披覆容易達成，不過使用定電壓電泳披覆方式在資料擷取分析上比較困難。一般而言，電泳披覆法之披覆質量(M)，理論上可由 Hamaker 方程式求出：

$$M = \alpha \mu_e E C t \quad (31)$$

其中， M 為在時間 t (sec)內單位面積所披覆之質量 (kg/m^2)， α 為黏滯係數(Sticking Factor)， μ_e 為電泳遷移率(Electrophoretic

Mobility;其單位為 $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$), C 為 EPD 懸浮液之顆粒濃度(kg/m^3),
 E 為電場強度(V/m), t 為電泳時間(sec)。電泳遷移率(μ_e 值)則將依照
懸浮液電化學性質而定。

當溫度升高時，懸浮液中的陶瓷粉體運動更加劇烈，顆粒間碰撞頻率上升，而提高了懸浮液中顆粒的動能，藉由提高動能，顆粒有足夠的能量可以克服凝集，克服凝集反應所需的活化能，根據阿瑞尼斯方程式(Arrhenius Equation), $k = Z \exp\left(-\frac{E_q}{RT}\right)$ 得知，顆粒凝聚反應速率會與懸浮液溫度相關。

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_q}{RT}, \quad \ln k = -\frac{E_q}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln Z \quad (32)$$

其中 Z 為解離常數， R 為理想氣體常數， E_q 為懸浮液中顆粒凝聚所需的活化能， T 為懸浮液中的絕對溫度， k 為懸浮液中顆粒凝聚之反應速率。由(32)式中，絕對溫度倒數對顆粒凝聚反應速率有相當重要的影響[19][23]。

第三章 實驗方法與流程

3.1 實驗藥品與設備

3.1.1 實驗藥品與氣體

1. Nickel oxide (Custom NiO) : FCM ; surface area 7.1 m²/g
2. (La_{0.85} Sr_{0.15})_{0.9} MnO₃ (LSM20-P) : FCM ; surface area 6.9 m²/g
3. Yttria-stabilized Zirconia (YSZ8-U1) : FCM ; surface area 11.4 m²/g
4. Yttria-stabilized Zirconia (YSZ8-N) : FCM ; surface area 153 m²/g
5. Sm_{0.2} Ce_{0.8} O_{1.9} (SDC20-M) : FCM ; surface area 34.9 m²/g
6. Sm_{0.2} Ce_{0.8} O_{1.9} (SDC20-N) : FCM ; surface area 225 m²/g
7. Polyvinyl Butyral (PVB) : 景明化工股份有限公司
8. Polyvinyl Alcohol (PVA) : SIGMA-ALDRICH ; Purity 99+ wt%
9. Ethanol : 信德儀器有限公司 ; Purity 99.9 wt%
10. Hydrogen : 建仁股份有限公司 ; 99.95 wt%
11. Oxygen : 建仁股份有限公司 ; 99.95 wt%
12. Ethylene Glycol : Scharlua ; Extra pure
13. 陶瓷膠 : 傑地有限公司
14. 銀鈮膠 : 正旋科技有限公司
15. 銀線 : 友和貿易股份有限公司
16. 氧化鋁管 : 高等工業股份有限公司

3.1.2 實驗設備

- 1.電子天平：Precisa；model XS 225A
- 2.加熱攪拌器：COFNING
- 3.超音波震盪器：TOHAMA D200H
- 4.超高溫箱型燒結爐：啟墩工業有限公司；model CT2205
- 5.管型高溫爐：森積科技有限公司；model T1040
- 6.小型滾壓機：怡生機械股份有限公司
- 7.去離子水機：SUNTEX RM-220
- 8.電化學系統：Jiehan 5600 Electrochemical Workstation
- 9.阻抗測試系統：HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER
- 10.掃描式電子顯微鏡：Hitachi JSM 6700
- 11.X-Ray 繞射儀：Siemens D5000

3.2 實驗步驟

3.2.1 實驗總流程

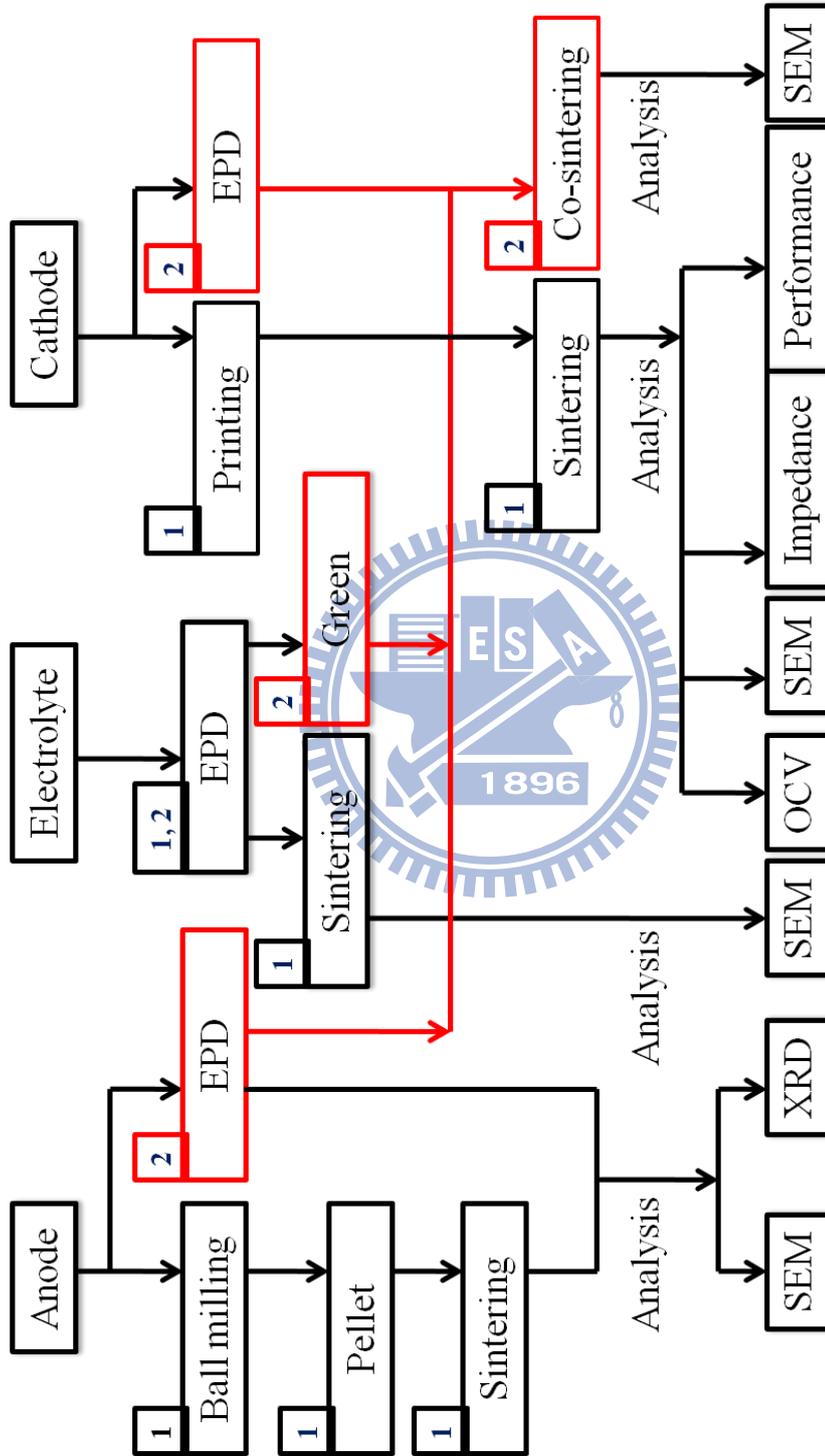


圖 3.1 實驗總流程圖。

[1] SOFC from Step-by-Step Process.

[2] SOFC from Co-Deposition and One-Step Sintering.

3.2.2 連續電泳共沉積與一步燒結(Co-Deposition and One-Step

Sintering Process)製備 SOFC

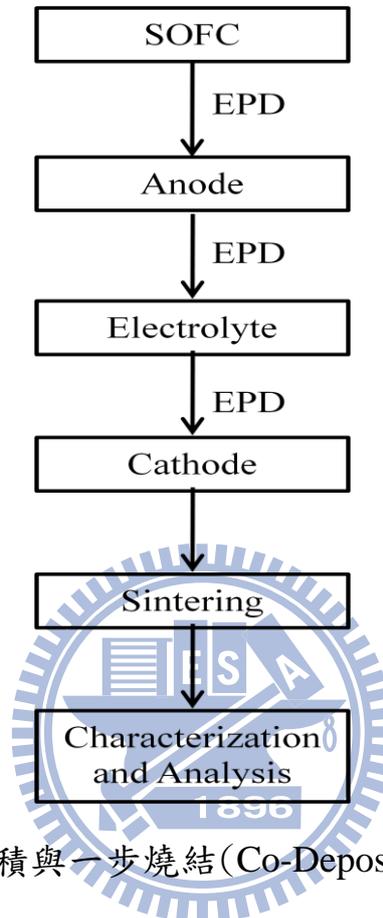


圖 3.2 連續電泳共沉積與一步燒結(Co-Deposition and One-Step

Sintering)之流程。

1. 石墨基板先以純度 99.9 wt% 的酒精進行表面清洗，確保表面無汙染，並將其固定於電泳模具上，如圖 3.3 所示。
2. 調配各不同重量比之陽極、電解質與陰極懸浮液，並添加 0.1g/L PVB(黏著劑)，以超音波震盪 30 分鐘。
3. 依序沉積陽極、電解質與陰極，分別使用 400V、30V 與 400V 進行電泳 60 分鐘、30 分鐘與 5 分鐘。
4. 電泳完畢後將電池浸置於體積比 1:1 的乙醇、乙二醇混合液中

約一天，並於室溫下蔭乾。

5. 在空氣氣氛下，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 200°C 並持溫 2 小時， $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 500°C 持溫 2 小時， $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 1450°C 燒結 5 小時，最終以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫至室溫。
6. 進行 SEM、XRD 等分析。

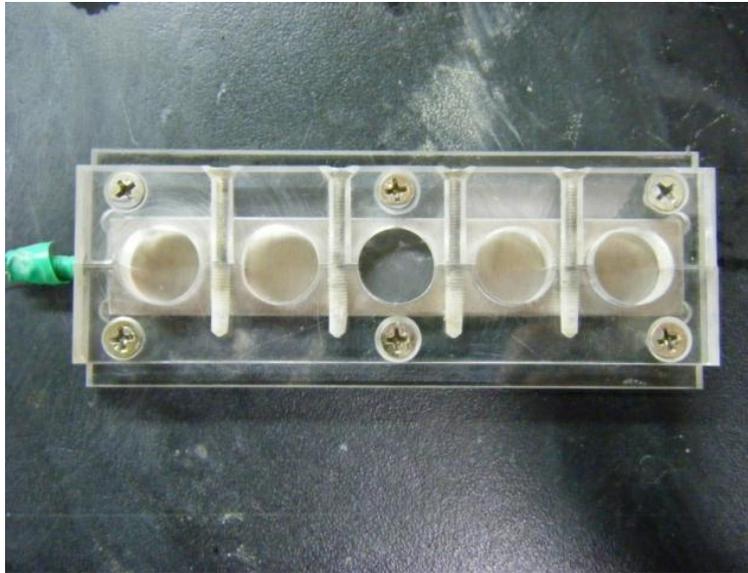


圖 3.3 電泳模具示意圖，模具設計五個凹槽可置放五組直徑 16mm 的試片，槽深為 6mm，Counter Electrode 使用不鏽鋼片。

3.2.3 電泳電解質層薄膜(Step-by-Step Process)製備 SOFC

3.2.3.1 陽極(NiO-YSZ)製備

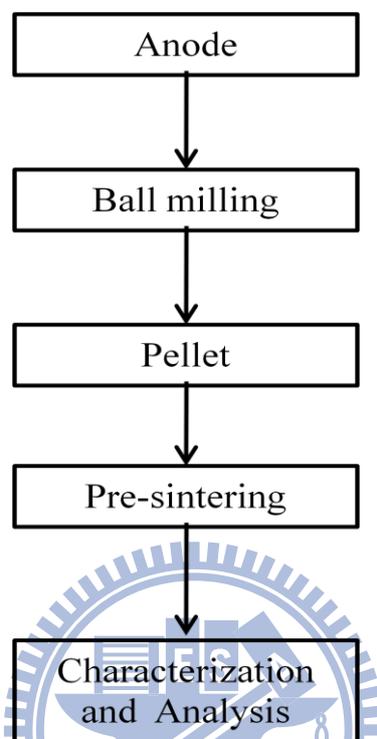


圖 3.4 陽極(NiO-YSZ)製備流程圖。

1. 將欲製備之陽極材料依照鈮穩定氧化鋯(YSZ)與氧化鎳(NiO)重量比 8:2 混於乙醇溶劑，並以氧化鋯球於室溫球磨 24 小時後以 120°C 將乙醇溶劑蒸乾，得到墨綠色陽極混合粉末，並以研鉢稍加研磨。
2. 混入 30 wt% 澱粉後使用混粉機使粉末混合均勻。
3. 使用壓錠機台將混合均勻的粉末以兩噸壓力壓製成直徑 13mm 之陽極錠(NiO-YSZ)。
4. 以 1°C/min 預燒結至 1200°C 並於空氣氣氛下持溫兩小時。

3.2.3.2 陽極(Ni-YSZ)製備

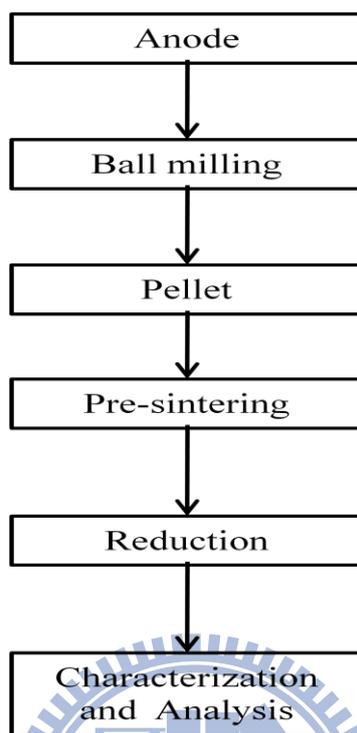


圖 3.5 陽極(Ni-YSZ)製備流程圖。

1. 將欲製備之陽極材料依照鈮穩定氧化鋯(YSZ)與氧化鎳(NiO)重量比 8:2 混於乙醇溶劑，並以氧化鋯球於室溫球磨 24 小時後以 120°C 將乙醇溶劑蒸乾，得到墨綠色陽極混合粉末，並以研鉢稍加研磨。
2. 混入 30 wt% 澱粉後使用混粉機使粉末混合均勻。
3. 使用壓錠機台將混合均勻的粉末以兩噸壓力壓製成直徑 13mm 之陽極錠(NiO-YSZ)。
4. 以 1°C/min 預燒結至 1200°C 並於空氣氣氛下持溫兩小時。
5. 600°C 氫氣氣氛下，進行還原 5 小時，得到灰黑色陽極錠

(Ni-YSZ)。

3.2.3.3 電解質層製備

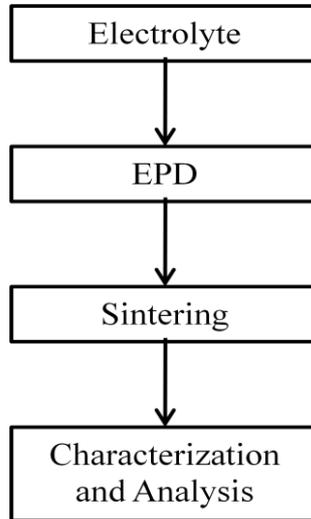


圖 3.6 電解質層製備流程圖。

1. 配置 10g/L 含有電解質材料懸浮液，並加入 0.1g/L 的 PVB(黏著劑)，以超音波震盪 30 分鐘。
2. 將預燒後的陽極錠以銅膠帶固定於電極上，並置於配置之懸浮液中。NiO-YSZ 基板以 100V 電泳 10 分鐘；Ni-YSZ 基板以 100V 電泳 2 分鐘。
3. 電泳後控制溶劑蒸發速率，並於室溫下陰乾。
4. 空氣氣氛下，以 0.5°C/min 升溫至 900°C 持溫 2 小時，再以 0.5°C/min 升溫至 1150°C 持溫 2 小時，以 0.25°C/min 升溫至 1450°C 持溫 2 小時燒結，最後以 1°C/min 降溫至室溫。

3.2.3.4 陰極(LSM-YSZ)製備

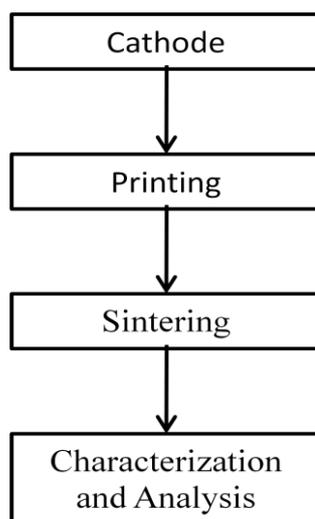


圖 3.7 陰極(LSM-YSZ)製備流程圖。

1. 將陰極材料(LSM-YSZ)以重量比 8 比 2 進行混合，並溶於乙二醇溶液中，加入適當 PVA 當作黏著劑，以轉子(Stirrer)進行 24 小時混合。
2. 塗佈漿料於燒結過後的電解質層上，並於室溫下陰乾。
3. 在空氣氣氛下，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 1200°C 燒結 2 小時，再使用 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫至室溫。
4. 即可得到 SOFC 全電池。
5. 進行 SEM、效能分析。

3.2.4 封裝

1. 在環形銀片環上塗佈一層銀鈮膠，並與陽極進行黏著後，置於烘箱內烘乾。
2. 沿陶瓷管塗佈一層陶瓷膠以防止氣體外洩。
3. 將烘乾的電池組與陶瓷管接合，並將電池側邊用陶瓷膠密封。
4. 準備另一銀片，塗佈銀鈮膠後固定於陰極表面。
5. 在使用陶瓷膠進行結構的穩定，靜置一天使陶瓷膠、銀鈮膠凝固。
6. 纏繞銀線於銀片上，並以陶瓷膠仔細密封纏繞銀線部分，防止因碰觸而傷害電池結構，並靜置一天使陶瓷膠凝固，示意圖如圖 3.8 所示。
7. 封裝完畢，可置於水平高溫爐中進行電化學測試。

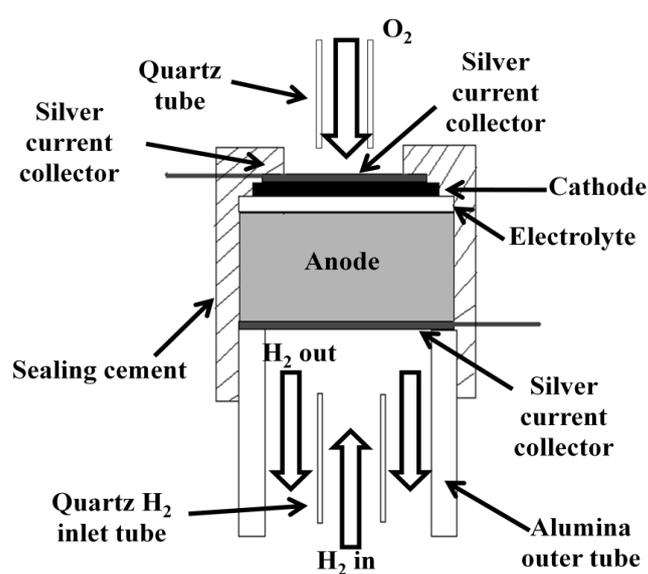


圖 3.8 單邊進氣封裝示意圖。

3.3 分析儀器

3.3.1 定性分析

a) X 光繞射分析儀(XRD)[24]

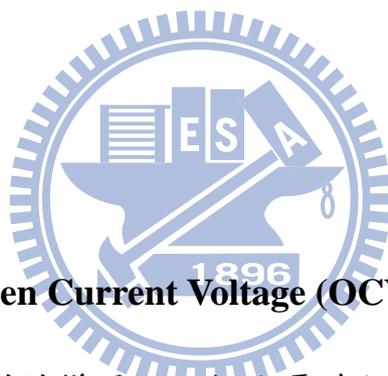
試樣在受到單色 X 光(波長為 λ)照射時，入射 X 光經繞射後傾斜 θ 角(Bragg'Angle)，套用布拉格 (Bragg's)公式($n\lambda=2d\sin\theta$)，可推算面與面之間距 d ，並進一步將所得結果與 JCPDS 軟體對照，找出觸媒之晶體結構資料推算出繞射面(hkl)。本實驗所使用之 X 光繞射分析儀為 Siemens D5000，使用 Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)做為激發光源，使用 θ - 2θ 模式，掃描角度為 $20\sim 90$ 度，掃描速率為 $2.4^\circ/\text{min}$ 。

b) 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

SEM 主要利用電子槍產生電子束，經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，聚集成一微小電子束照射至試片的表面。試片表面原子受到入射電子的撞擊，會產生二次電子、反射電子、歐傑電子等等。而試片產生出的二次電子，其能量小於 50 eV 的低能量電子，只有在試片深度 $50\sim 500 \text{ \AA}$ 才可逃離試片表面而受到偵測，且其數量也會受到試片表面起伏所影響。故藉由觀察二次電子的影像可以瞭解試片表面之形貌特徵。實驗中使用之掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500，操作加速電壓為 15 kV 。

c) Zeta 量測儀

原理為利用兩個不同電極通以直流電進行量測，使一個電極帶正電另一個電極帶負電，兩電極間因此產生一個電泳室，當待測試樣的微粒進入電泳室後，帶電的微粒會因為電性相吸的作用往反方向的電極移動，此一移動的距離可經由儀器之軟體計算出微粒的 Zeta 電位。本研究中所使用的膠體表面電位及膠體粒徑分析儀是由 Malvern Zetasizer Nano Zs 與 Beckman Coulter 型號 Delsa Nano C 進行檢測分析。



3.3.2 電化學分析

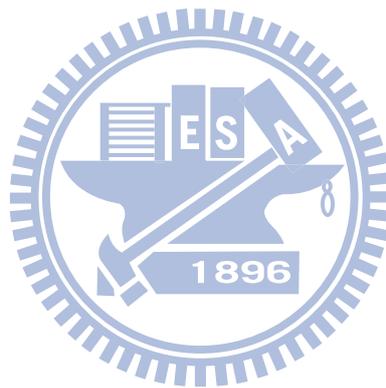
a) 開路電壓測試 (Open Current Voltage (OCV) test)

開路電壓測試為對試樣通入一極小電流($\sim 10^{-9}$ A/cm²)，觀察電壓變化，此時電池不進行放電。藉由 OCV 的量測，可推斷觸媒電極特性的優劣。在本研究中，電池於 700°C 下以氫氣進行還原 4 小時，掃描速率為 4 points/sec。可觀察到通入氫氣進行還原時 OCV 的改變，推斷電極觸媒的穩定性。

b) 定電壓放電測試 (Potentiodynamic test) :

在定電壓放電測試中，給電池施以一定電壓，可得到電流值，再根據 $P(\text{Performance}) = V(\text{Voltage, V}) \times I(\text{Current, A})$ ，即可得到電池

的功率。在本研究裡，所施與的起始電壓為 0.001V，終止電壓為 0.6V，掃描速率為 0.05V/sec，並將所得值轉換以 P (Performance, mW/cm^2)-I (Current, A)進行呈現推斷電池效能。



第四章 結果與討論

4.1 懸浮液性質探討

電泳製程中懸浮液的調控相當的重要，並進一步控制成膜的品質，所以如何得到一個穩定的顆粒懸浮性就相對的重要。顆粒的懸浮性質可藉由表面電位(即 Zeta 電位；Zeta Potential) 來得知，由 ASTM 於 1985 年所發表的資料中顯示，懸浮液的懸浮穩定度可由表三作為一個推斷依據。由表 4.1 中的數據顯示，當 Zeta 電位在 $0\sim\pm 5$ 毫伏時，懸浮液會產生聚集沉澱的現象，而當 Zeta 電位提高至 $\pm 10\sim\pm 30$ 毫伏時，懸浮液為初始穩定懸浮，隨著 Zeta 電位再度提高我們可以得到較佳的懸浮穩定度[21]。

以乙醇為溶劑下氧化鎳(NiO)、添加鋇的錳酸鋁氧化物(LSM)、以及不同重量比的鈮穩定氧化鋯(YSZ)、鈔摻雜二氧化鈾(SDC)在不同 PH 值下的 Zeta 電位趨勢可由實驗得知。圖 4.1 為氧化鎳(NiO)、鋇錳酸鋁氧化物(LSM)在不同 PH 值下 Zeta 電位分佈的情形。圖中我們可以發現，在偏酸性的條件下，氧化鎳以及鋇錳酸鋁氧化物(LSM)的 Zeta 電位各別已到達 53 mV、34 mV，而在未做任何 PH 值的調配下，Zeta 電位也達到 51 mV、23 mV，而在鹼性條件下，氫氧根離子(OH⁻)會和溶液中氫離子(H⁺)進行中和反應，導致懸浮液中氫離子的減少，使得 Zeta 電位下降，而使懸浮性變差，產生顆

粒團聚的現象。圖 4.2 以及圖 4.3 則分別代表的是鈮穩定氧化鋯 (YSZ)、鈔摻雜二氧化鈮(SDC)在不同 PH 值下 Zeta 電位的變化，同樣的，在不同重量比的鈮穩定氧化鋯(YSZ)、鈔摻雜二氧化鈮 (SDC)中，也可以清楚的看到相同的趨勢，而平均 Zeta 電位分布可以得知，鈮穩定氧化鋯(YSZ)在酸性環境、未調配 PH 值環境下以及鹼性環境下各為 54 mV、17 mV 以及 5 mV；鈔摻雜二氧化鈮(SDC)則各別為 36 mV、26 mV 以及 -0.7 mV。

此外，影響電泳鍍膜披覆的因素還必須考慮懸浮液中顆粒的濃度，關於這點，L. Jia 團隊於 2006 年在 Journal of Alloys and Compounds 所發表的文獻中提出，懸浮液濃度與披覆率的關係如圖 4.4 所示。由圖可以發現，隨著懸浮液濃度的增加，披覆率呈現線性增加，當濃度大於 10g/L 時，鍍覆結果為非均一薄膜，據作者推斷，造成此種現象的原因有可能為顆粒的聚集與過高的沉積速率而導致沉積不完全，得到的是品質不佳的膜；相反的，當懸浮液的濃度小於 5g/L 時，沉積速率則為太緩慢。故作者推論，使用 10g/L 的濃度進行沉積，會有最佳的鍍覆性[25]，故本研究對電解質材料在不同成份下進行 Zeta 電位的量測，可以發現在 10g/L 的情況下，擁有最佳的懸浮穩定度，如圖 4.5 與圖 4.6 所示。

表 4.1 Zeta 電位值與懸浮性相對關係[21]。

Zeta potential [mV]	Stability behavior of the colloid
from 0 to ± 5	Rapid coagulation or flocculation
from ± 10 to ± 30	Incipient instability
from ± 30 to ± 40	Moderate stability
from ± 40 to ± 60	Good stability
more than ± 61	Excellent stability

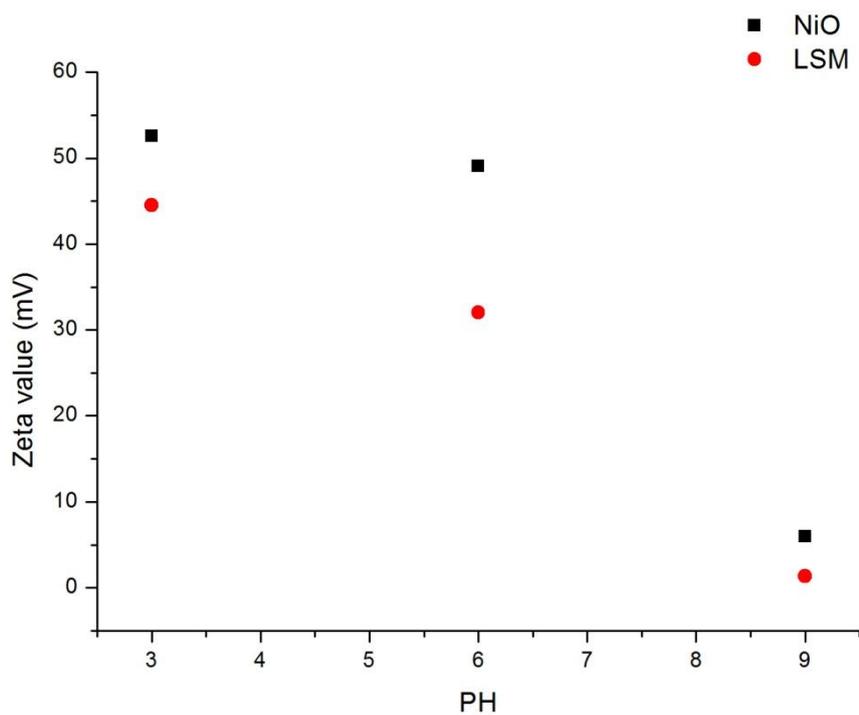


圖 4.1 氧化鎳(NiO)、鋇錳酸鋁氧化物(LSM)於不同 PH 值下 Zeta 電位分佈情況。

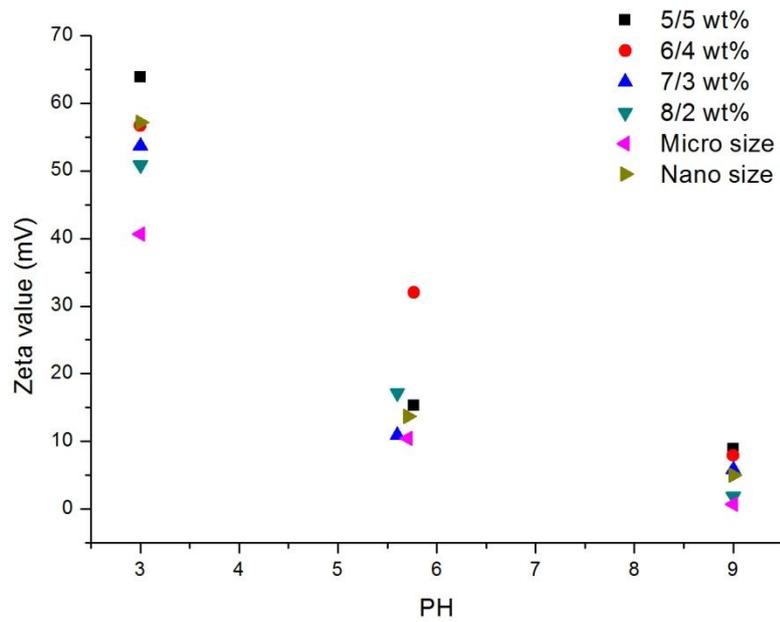


圖 4.2 不同重量比(Micro size/Nano size wt%)鈮穩定氧化鋯(YSZ)

於不同 PH 值下 Zeta 電位分佈情況。

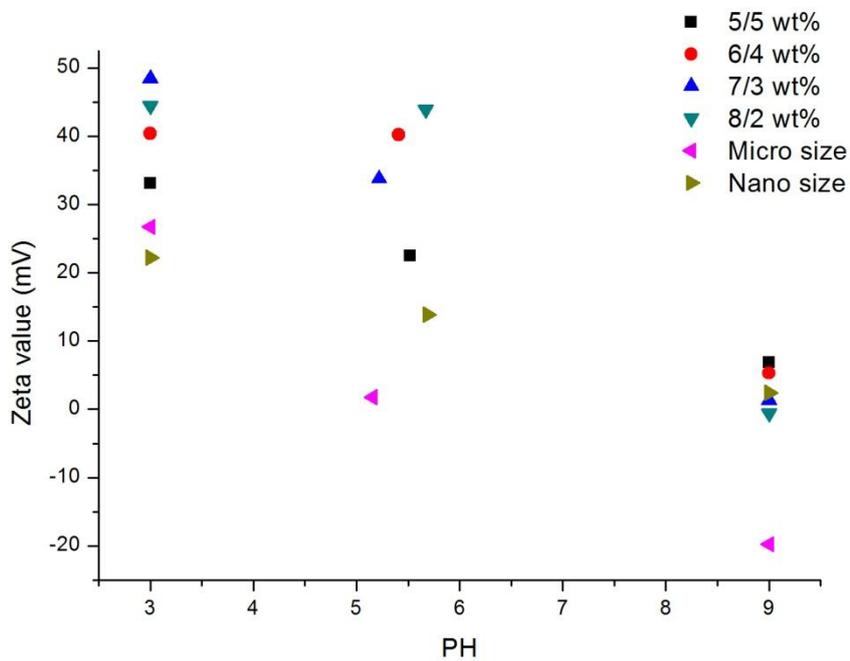


圖 4.3 不同重量比(Micro size/Nano size wt%)鈇摻雜二氧化鈾

(SDC)於不同 PH 值下 Zeta 電位分佈情況。

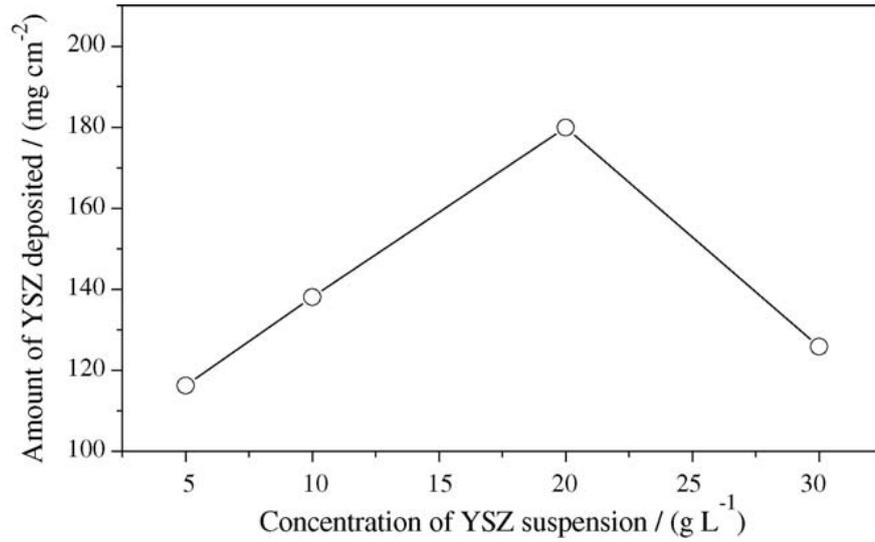


圖 4.4 以 10V 電泳 1 小時，不同鈮穩定氧化鋯(YSZ)濃度對沉積重量關係圖[25]。

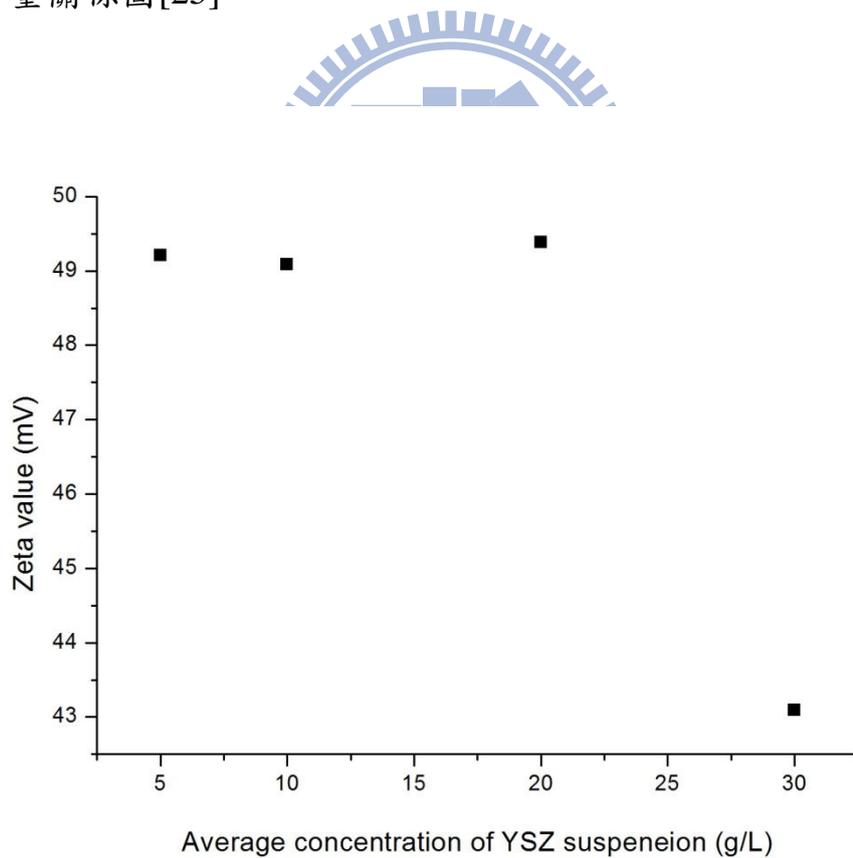


圖 4.5 不同鈮穩定氧化鋯(YSZ)濃度對 Zeta 電位之關係圖。

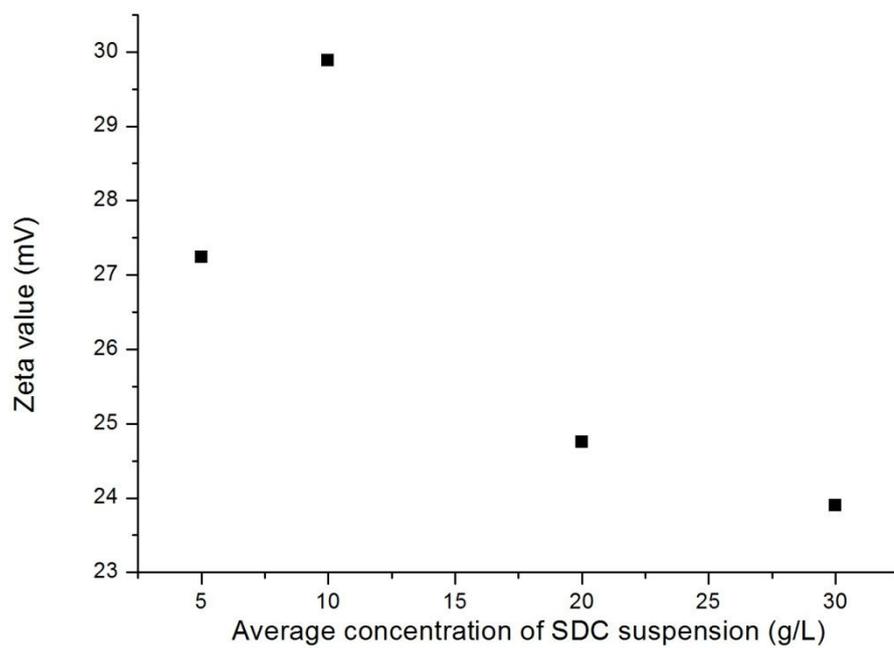


圖 4.6 不同鈿摻雜二氧化鈿(SDC)濃度對 Zeta 電位之關係圖。



4.2 電泳沉積時間對沉積重量之探討

此小節主要探討電泳時間對單位面積沉積重量的關係，圖 4.7 為陽極懸浮液(NiO-YSZ)在不同時間於單位面積石墨基板上的沉積重量情形，可以發現在最初 50 分鐘內，呈現一個遞增的行為，而超過 50 分鐘後曲線趨於平緩，間接得知在 50 分鐘後電泳沉積已到達最大值，約為 0.23g/cm^2 。而圖 4.8 則為電解質材料(YSZ)電泳的行為，可以發現隨著時間增加，單位面積重量也隨之增加，同樣的在陰極材料(LSM-YSZ)電泳上亦發現此趨勢，如圖 4.9 所示。

而在以鈔摻雜二氧化鈾(SDC)為電解質的電泳中我們也發現到此現象的發生。圖 4.10 為陽極材料(NiO-SDC)單位面積重量對時間的關係圖，圖中可以發現在 60 分鐘內基本上隨著時間的增加，沉積重量也隨之的增加。圖 4.11、圖 4.12 分別為電泳電解質(SDC)與電泳陰極材料(LSM-SDC)時間對單位面積電泳重量的關係圖，從圖中也可以發現到這個趨勢。由電泳重量與時間的關係式：

$$M = \alpha \mu_e E C t$$

其中 M 為在時間 t (sec)內所披覆之單位面積質量(kg/m^2)， α 為懸浮液黏滯係數(Sticking Factor)， μ_e 為電泳遷移率(Electrophoretic Mobility;其單位為 $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)， C 為 EPD 懸浮液之顆粒濃度(kg/m^3)， E 為電場強度(V/m)， t 為電泳時間(sec)。在此作一個假設，假設所使用的懸浮液中 $\alpha=1$ ，則關係式中 $\alpha \mu_e E C$ 則為實驗上單位面積重量

對時間關係圖中的斜率，再由理論公式計算出的斜率必然會和實驗上關係圖中的斜率接近，表 4.2 為經由運算與比對後的結果。由表我們可以發現經由理論計算出來的值與實驗關係圖上的斜率相當的接近，可間接證明電泳行為的正確性。

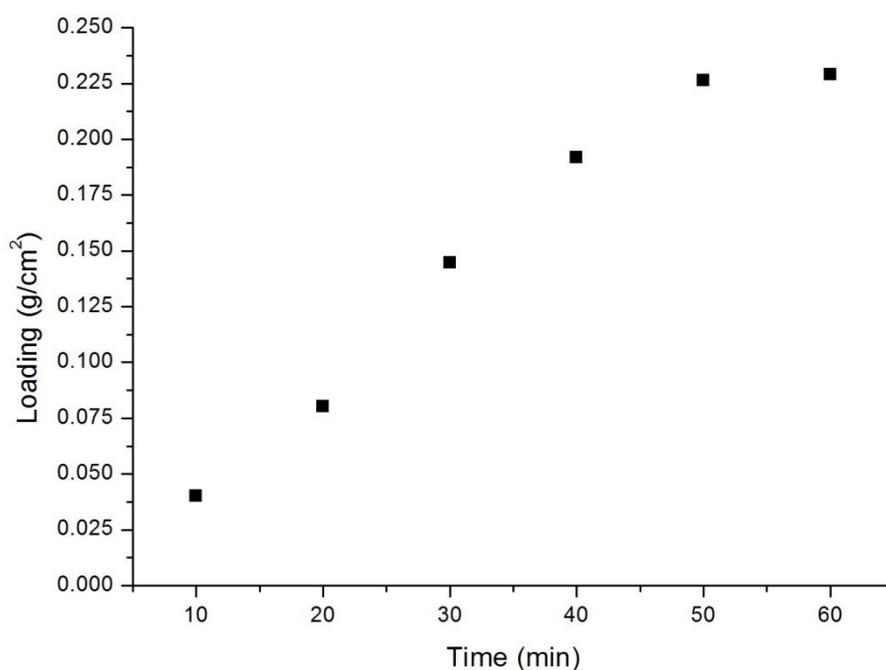


圖 4.7 陽極材料(NiO-YSZ)時間對單位面積沉積重量關係圖。

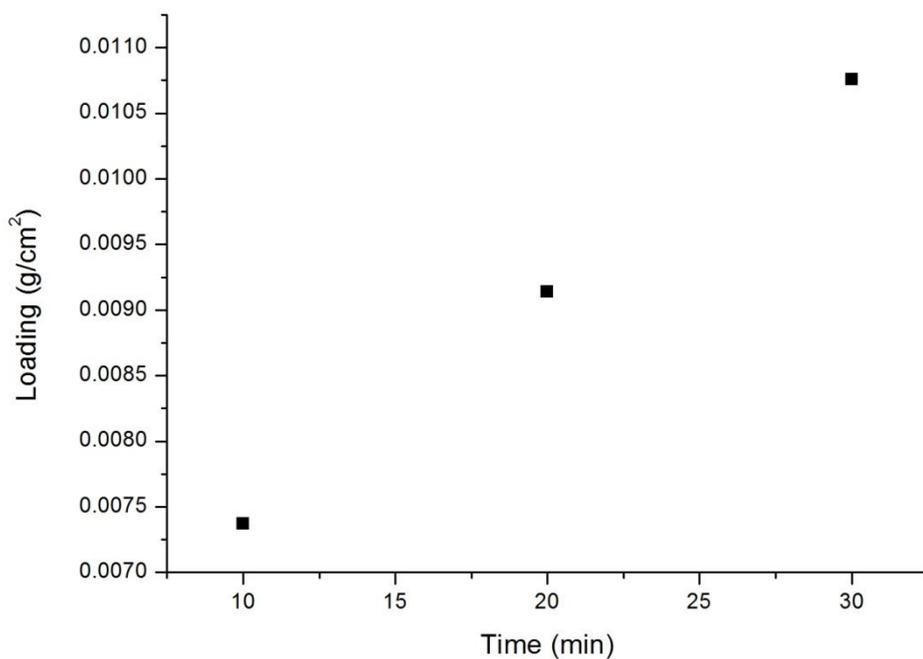


圖 4.8 電解質材料(YSZ)時間對單位面積沉積重量關係圖。

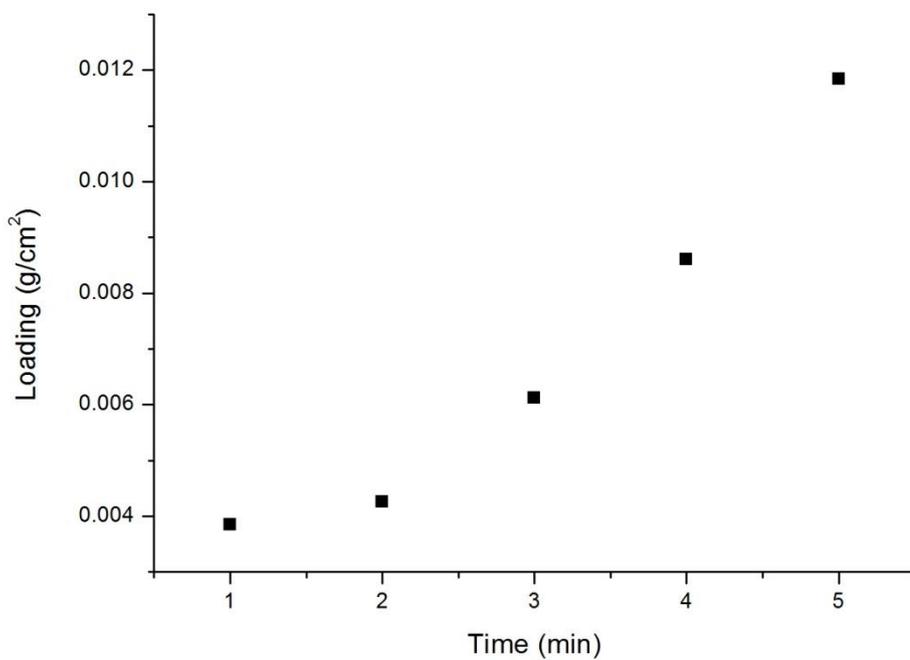


圖 4.9 陰極材料(LSM-YSZ)時間對單位面積沉積重量關係圖。

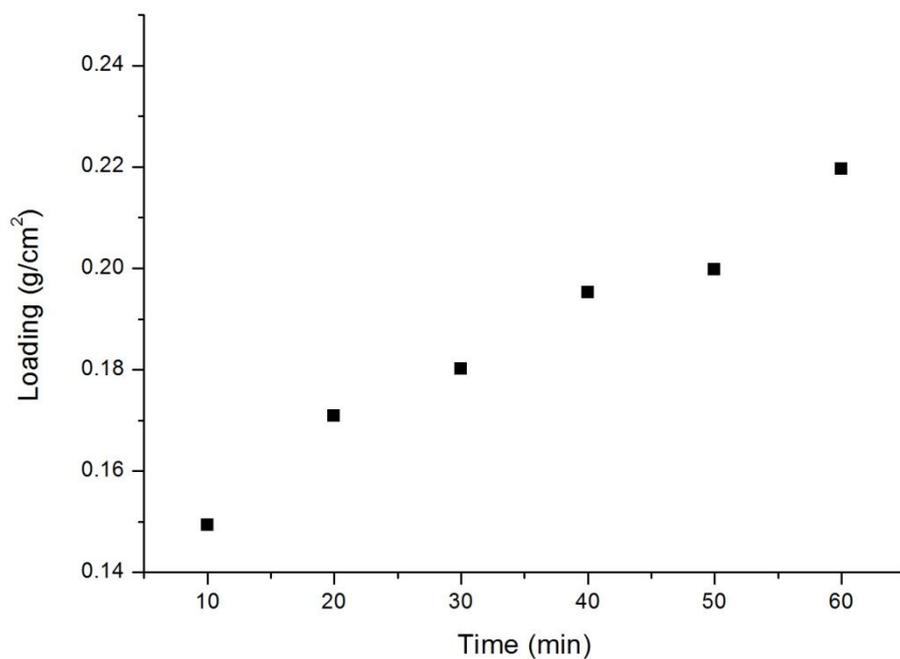


圖 4.10 陽極材料(NiO-SDC)時間對單位面積沉積重量關係圖。

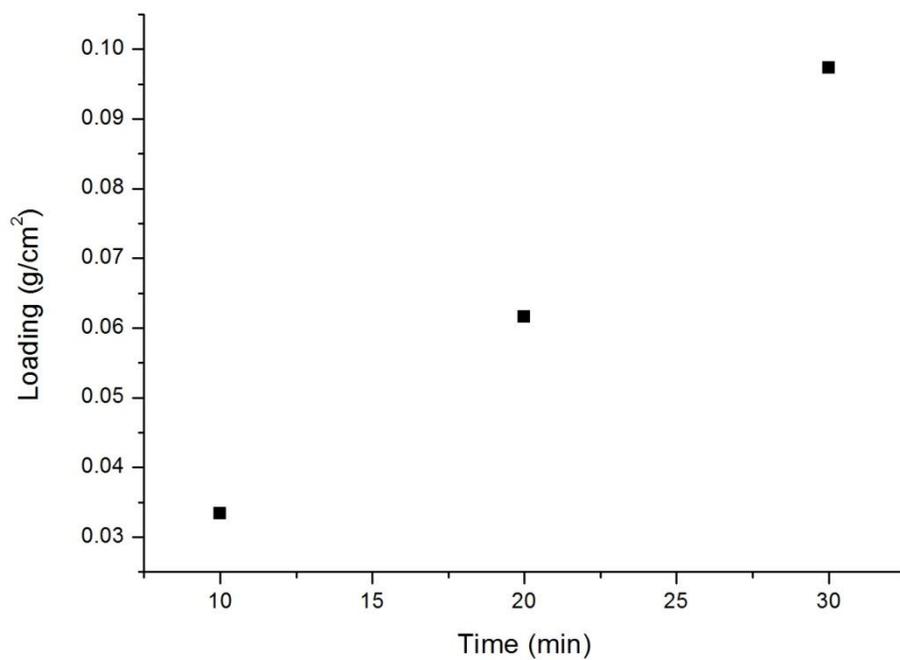


圖 4.11 電解質材料(SDC)時間對單位面積沉積重量關係圖。

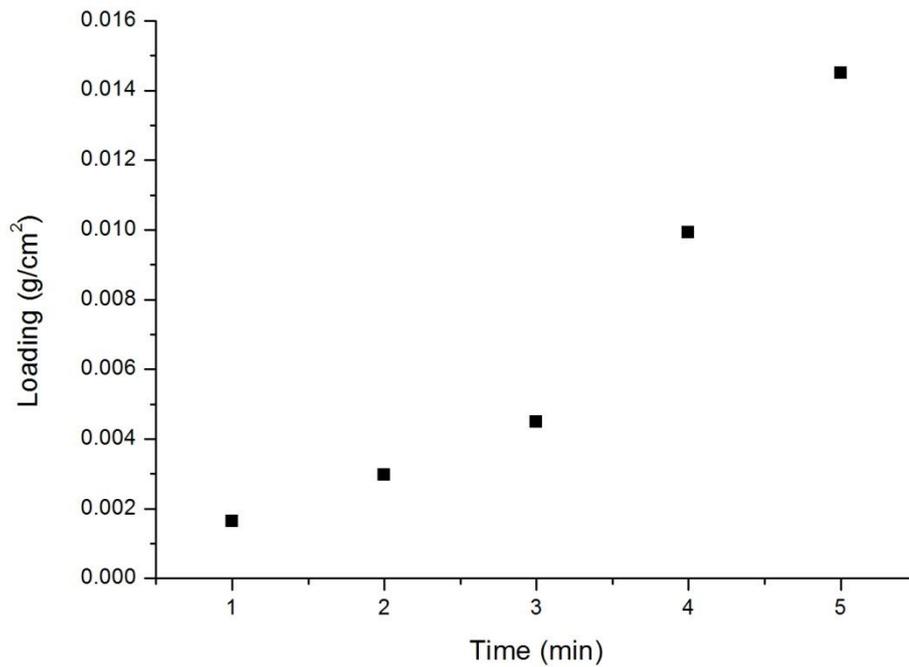


圖 4.12 陰極材料(LSM-SDC)時間對單位面積沉積重量關係圖。

表 4.2 理論計算與實驗結果比較表。

	Deposition time (min)	Theoretical prediction	Experimental data
Anode (NiO-YSZ)	60	3.3×10^{-4}	2.8×10^{-4}
Electrolyte (YSZ)	30	14.4×10^{-6}	8.3×10^{-6}
Cathode (LSM-YSZ)	5	2.0×10^{-4}	1.3×10^{-4}
Anode (NiO-SDC)	60	3.3×10^{-4}	0.5×10^{-4}
Electrolyte (SDC)	30	2.2×10^{-5}	5.0×10^{-5}
Cathode (LSM-SDC)	5	2.0×10^{-4}	2.3×10^{-4}

4.3 燒結行為探討

陶瓷製程中，燒結過程為一個相當重要的研究課題，尤其是在固態氧化物燃料電池上。由於固態氧化物燃料電池所預期的結構為陰陽兩極呈現多孔性，而電解質層需要防止氣體穿透而必須強調高溫燒結後的緻密行為，故燒結行為對於電池是否可正常運作扮演著非常重要的角色。M. Chena 團隊於 2009 年發表於 *Journal of Membrane Science* 中的文獻指出鈮穩定氧化鋯(YSZ)於高溫燒結下膨脹收縮的行為，如圖 4.13 所示。在升溫至 900°C 的過程中，鈮穩定氧化鋯(YSZ)呈現膨脹的趨勢，而在 900°C~1400°C 為收縮的狀態，並於 1400°C 時線收縮率達到了 13%，故如何控制燒結行為便相當的重要[26]。而另外在於鈰摻雜二氧化鈣(SDC)部分，S.P. Simner 等人於 2003 年提出的文獻中則為探討其燒結行為，如圖 4.14 所示，當鈰摻雜二氧化鈣(SDC)進行高溫燒結時，於 900°C 前並沒有太明顯的收縮發生，而在 900°C 之後，會有一個急遽收縮的行為，於 1400°C 燒結時收縮率可達 16%，故在鈰摻雜二氧化鈣(SDC)的燒結過程要比鈮穩定氧化鋯(YSZ)更精確的控溫燒結[27]。

上面探討的為單一電解質材料膨脹收縮的行為，而當鍍覆電解質於基板(即陽極)時，經過共燒結的行為可由 L. Jia 等人於 2006 年發表於 *Journal of Alloys and Compounds* 上的文獻得知，圖 4.15 為陽

極(NiO-YSZ)與電解質層(YSZ)燒結的情況，圖中我們可以發現，陽極材料收縮起始溫度與電解質材料收縮溫度大約相同，但在總收縮率上，電解質材料收縮率(20.84%)卻大於陽極材料的收縮率(12.80%)。這種收縮率不匹配的行為，間接造成在高溫燒結時陽極與電解質層的脫落或是造成裂縫生成於電解質層上，使得運作時氣體穿透，電池效能降低，故作者提到在雙層共燒結的部分必須精確控制燒結速率以達到預期結構[25]。

為了探討不同燒結速率對顯微結構的影響，M. Han 等人於 2007 年發表了一篇篇名 “Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs”。其中談論到在氧離子傳輸時主要藉由晶界進行擴散，故晶粒越小，導氧離子效率便可提高。因此 M. Han 等人研究將燒結製程分做三種方式。

1. 第一種如圖 4.16 所示，以 TCS (Tape Casting)與 GC (Gel Casting) 方式製備電解質層，使用 2°C/min 升溫至燒結溫度後進行 2 到 6 小時的燒結，得到了如圖 4.17 的顯微結構，其中可以發現，在使用 TCS 製程燒結至 1450°C 時晶粒大小約為 3~5 μm ，使用 GC 製程燒結至 1550°C 晶粒大小則為 8~15 μm ，故作者推斷，於一步製程最適合的燒結溫度為 1450°C 持溫 2~4 小時。
2. 第二種燒結方式則如圖 4.18 所示，使用 TCL (Tape Calendaring)

燒結分成兩部分， $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 燒結至 1000°C 進行持溫 2~10 小時，再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 燒結至 $1400\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 燒結 2 小時。其顯微結構如圖 4.19，平均晶粒大小約為 $1\sim 4\mu\text{m}$ ，結果顯示兩段燒結最適合方式為 1000°C 持溫 2 小時， $1400\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 燒結 2 小時。

3. 圖 4.20 為第三種製程，以 TCS (Tape Casting)、TCL (Tape Calendaring) 的方式製備電解質膜，先升溫至 1000°C 持溫 2 小時，再以 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫到 1400°C ，快速降溫至 $1250\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 進行 10~20 小時的持溫。作者發現在三步燒結的過程中，其顯微結構可以得到 $0.4\sim 1\mu\text{m}$ 晶粒大小的膜，如圖 4.21 所示。最後，作者提到，在鈮穩定氧化鋯(YSZ)燒結時，在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 會有再結晶的發生，而溫度提高至 1100°C 以上時，則為晶粒成長控制燒結的行為[28]。

經過以上的探討，本研究中採用鈮穩定氧化鋯(YSZ)為電解質層單層電泳最終所採用的燒結方式如圖 4.22，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 900°C 持溫 2 小時，再以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 1150°C 持溫 2 小時，最後以 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 1450°C 持溫兩小時燒結，再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫至室溫。而圖 4.23 為燒結過後的顯微結構，我們可以清楚發現，在經過此循環下，可以得到晶粒大小約為 $1\mu\text{m}$ 的電解質膜。在鈮摻雜二氧化鈣(SDC)部分，最終燒結速率如圖 4.24 所示，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升

溫至 900°C 持溫 2 小時，在開始收縮溫度下以 0.25°C/min 升溫至 1300°C，再以 0.5°C/min 升溫至 1450°C 燒結 2 小時，最後，同樣的以 1°C/min 降溫至室溫。圖 4.25 為鈰摻雜二氧化鈷(SDC)經過此燒結步驟後的微結構圖，圖中我們可以發現，經高溫燒結後晶粒大小同樣約 1 μ m。

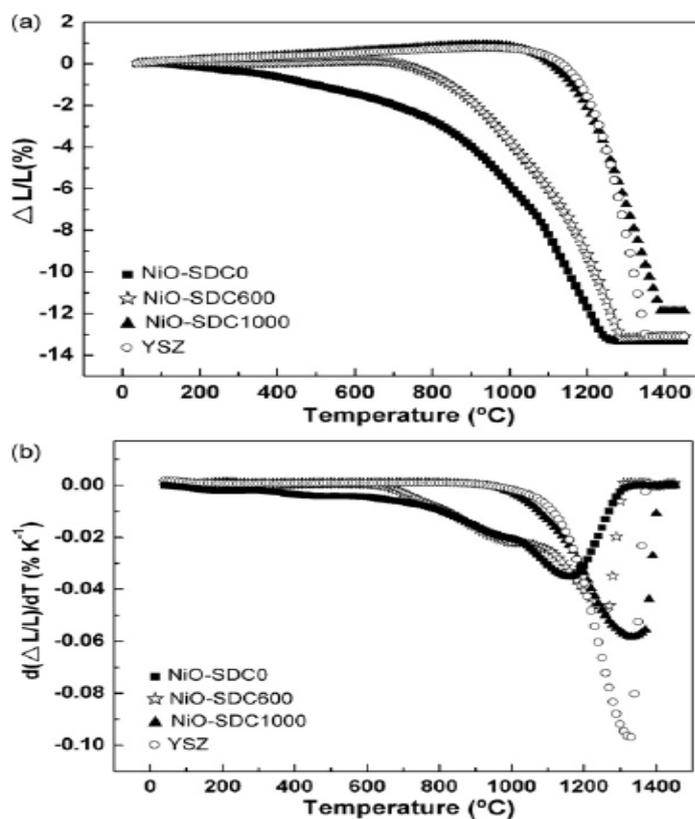


圖 4.13 YSZ 與 NiO-SDC_x 之溫度對線性收縮行為[26]。

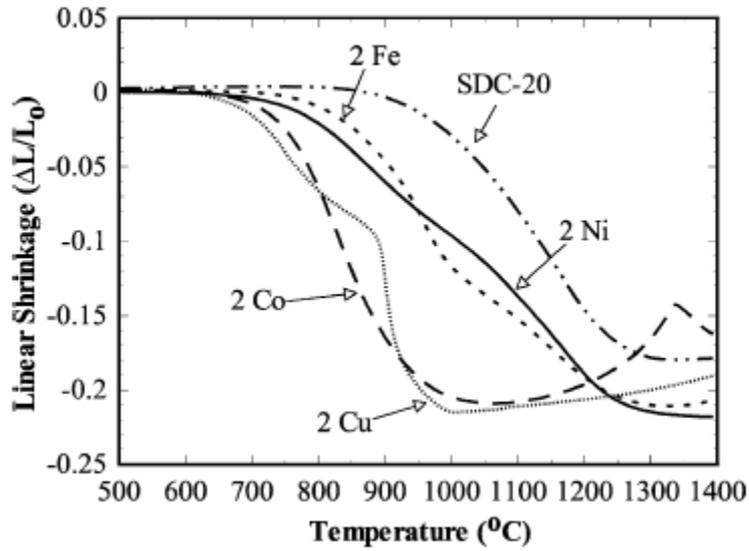


圖 4.14 SDC 與 $Ce_{0.8}Sm_{0.18}M_{0.02}O_{1.9}$ ($M = Co, Cu, Fe$ and Ni) 之溫度對線性收縮行為[27]。

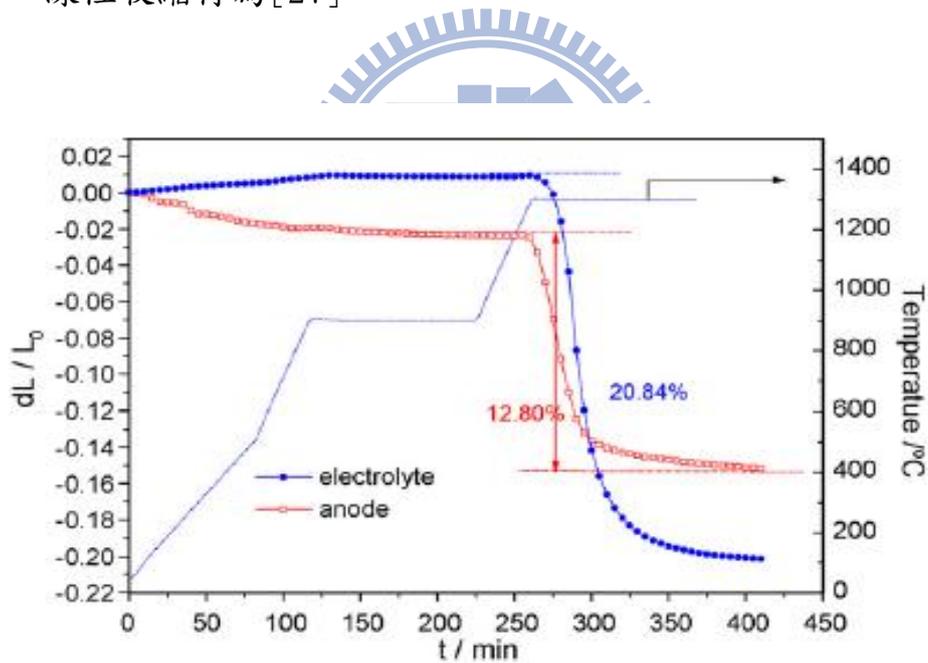


圖 4.15 陽極與電解質燒結溫度對線性收縮行為[25]。

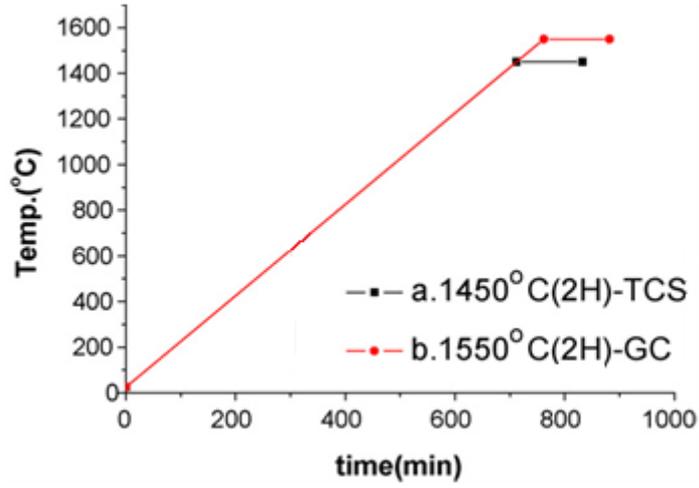
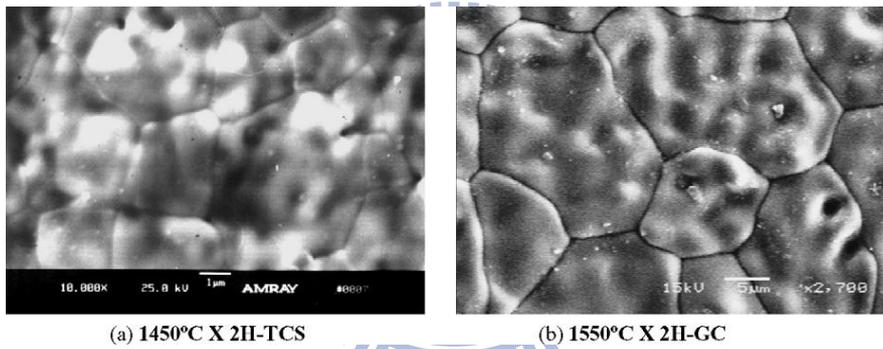


圖 4.16 一步燒結升溫速率圖[28]。



(a) 1450°C X 2H-TCS

(b) 1550°C X 2H-GC

圖 4.17 一步燒結後 YSZ 之微結構[28]。

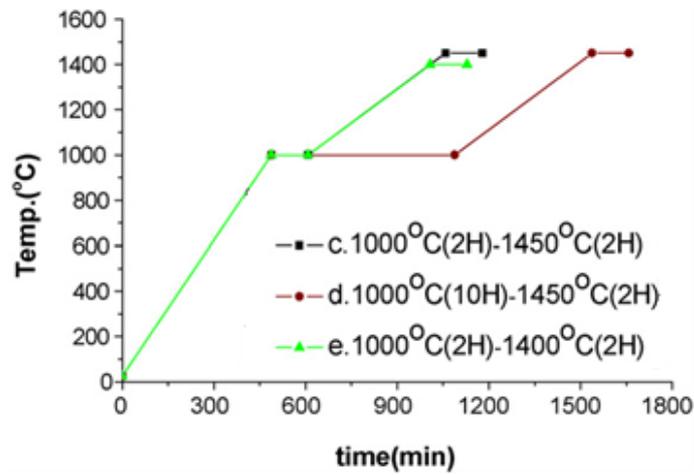
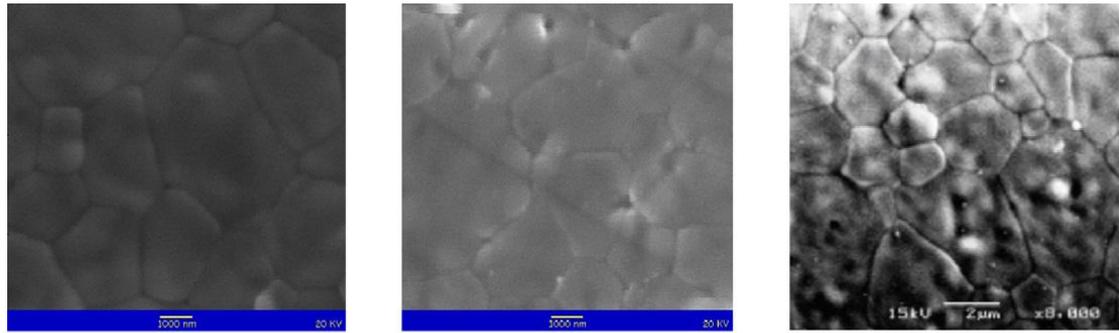


圖 4.18 兩步燒結升溫速率圖[28]。



c. $1000^{\circ}\text{C} \times 2\text{H}, 1450^{\circ}\text{C} \times 2\text{H}$, d. $1000^{\circ}\text{C} \times 10\text{H}, 1450^{\circ}\text{C} \times 2\text{H}$, e. $1000^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}, 1400^{\circ}\text{C} \times 2\text{H}$

圖 4.19 兩步燒結後 YSZ 之微結構[28]。

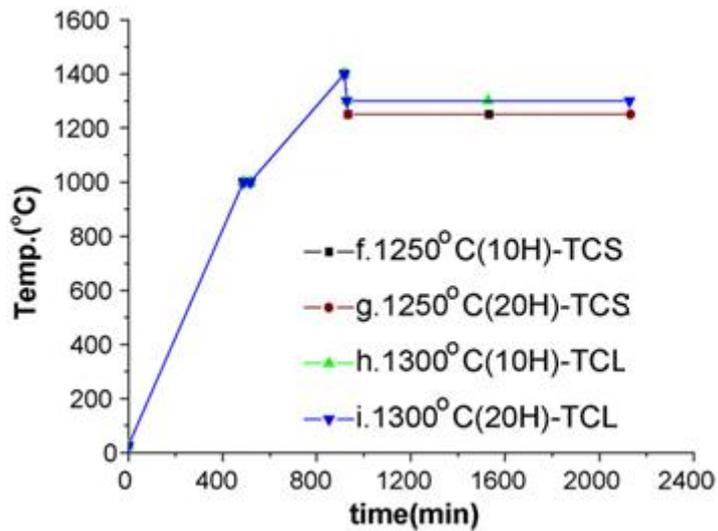
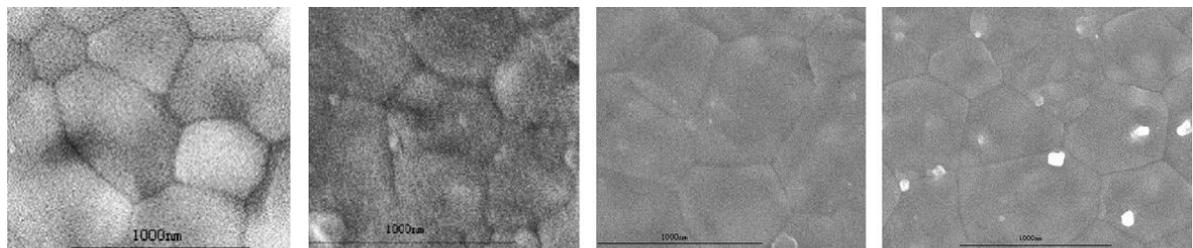


圖 4.20 三步燒結升溫速率圖[28]。



f. $1250^{\circ}\text{C} \times 10\text{h}$ (TCS) g. $1250^{\circ}\text{C} \times 20\text{h}$ (TCS) h. $1300^{\circ}\text{C} \times 10\text{h}$ (TCL) i. $1300^{\circ}\text{C} \times 20\text{h}$ (TCL)

圖 4.21 三步燒結後 YSZ 之微結構[28]。

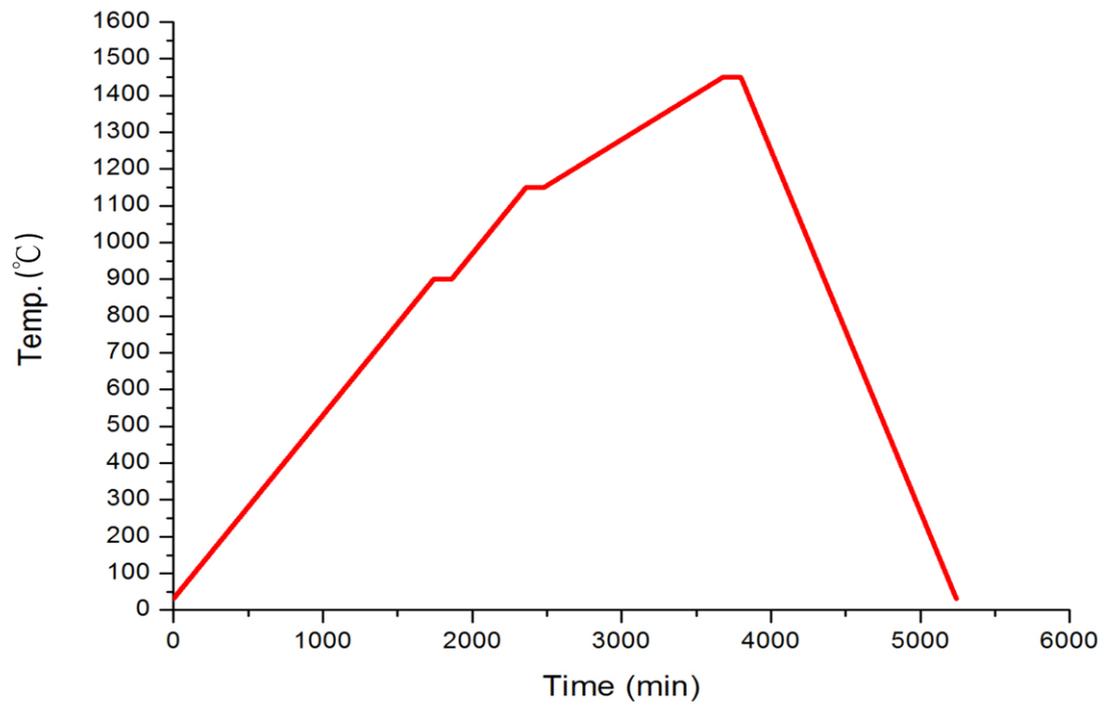


圖 4.22 YSZ 多步燒結速率圖。

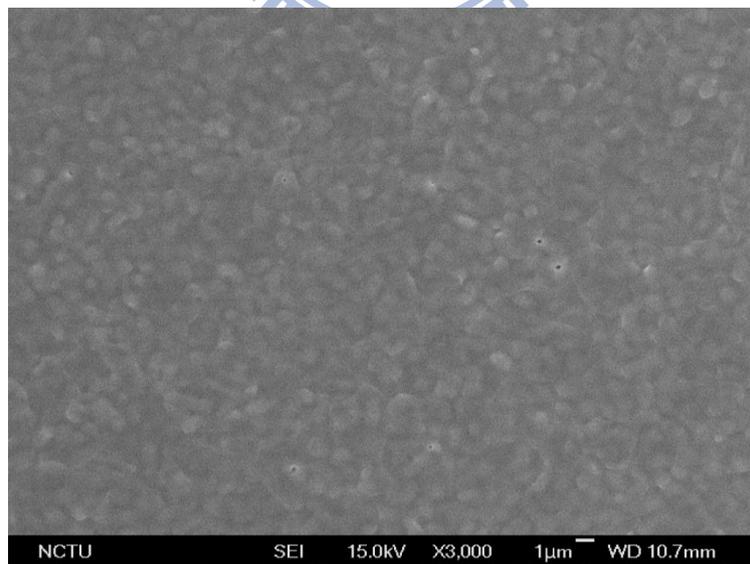


圖 4.23 多步燒結後 YSZ 之微結構。

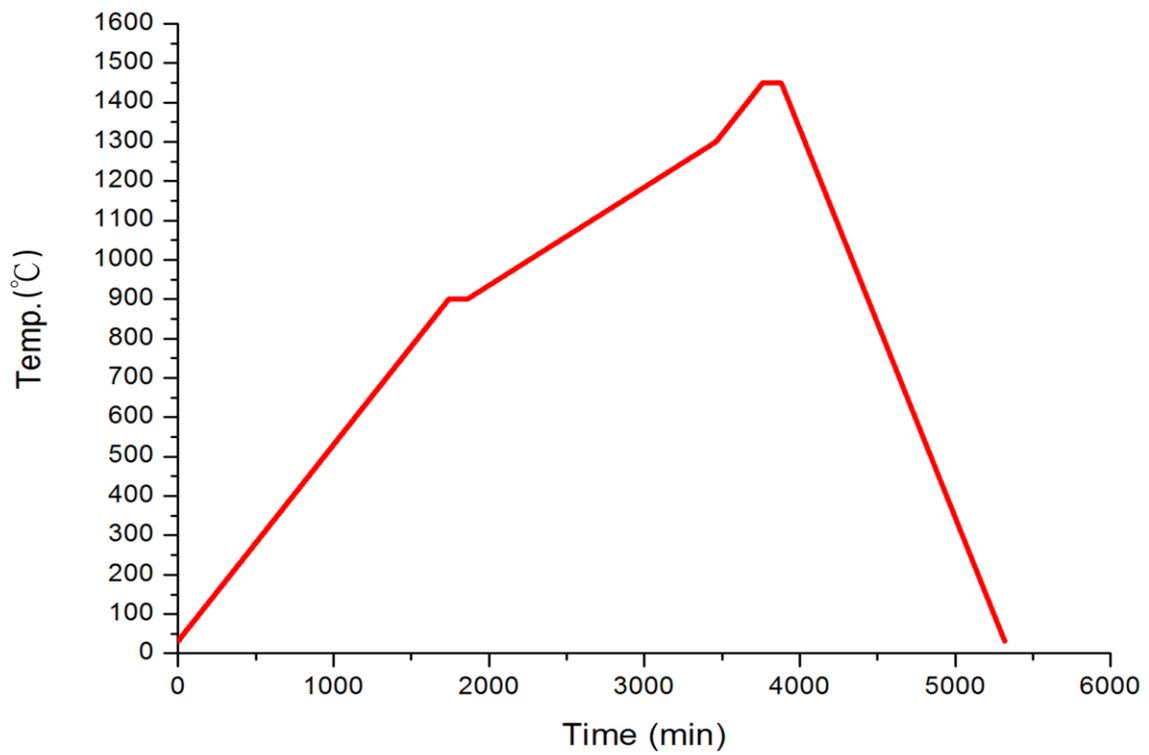


圖 4.24 SDC 多步燒結速率圖。

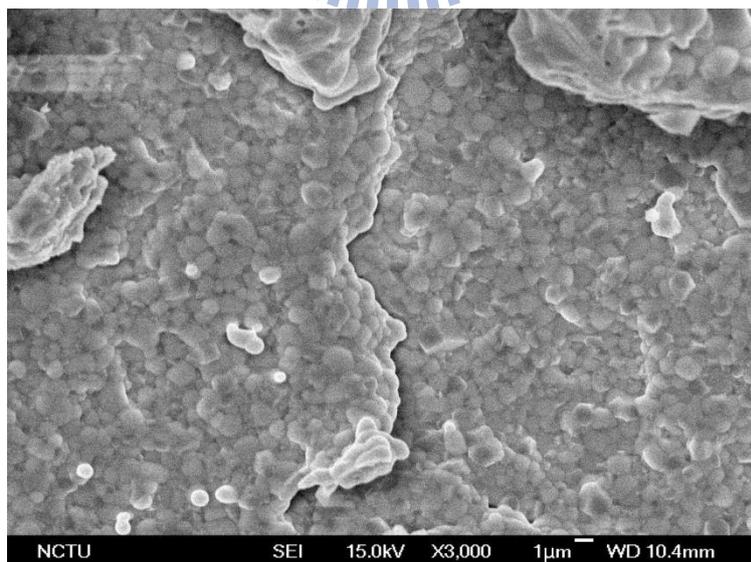


圖 4.25 多步燒結後 SDC 之微結構。

4.4 封裝簡介

燒結過後的電池，必須經過封裝製程才能進行測試。封裝的目的在於正確的將電流導出以及避免氣體的外洩。S.P. Simner 等人於 2003 發表的文獻中所提出的封裝示意圖如圖 4.26 所示。電池屬於單邊進氣封裝，在陽極部分以純鎳片將電流導出，而陰極則以網狀白金片收集電流(Current Collector)，電池外圍使用陶瓷膠進行氣密封裝，並於陽極部分通入氫氣，陰極通入空氣進行測試，而圖 4.27 為封裝完成後的圖形[27]。

基於成本的考量，本研究所採取的電流收集(Current Collector)選擇環狀純銀片，銀片具備非常優異的低電阻值，能順利將電流導出，但是，銀片在高溫測試(800°C 以上)時，會有氧化以及弱化的行為產生，導致電池測試上的困難。圖 4.28 為本研究所採用的封裝示意圖，在電池使用銀鈮膠塗畫十字以利兩電極中間部分電流導出，也相同的使用陶瓷膠進行側封，置於水平式高溫爐中進行電池測試，而圖 4.29 則為封裝完畢時的照片。

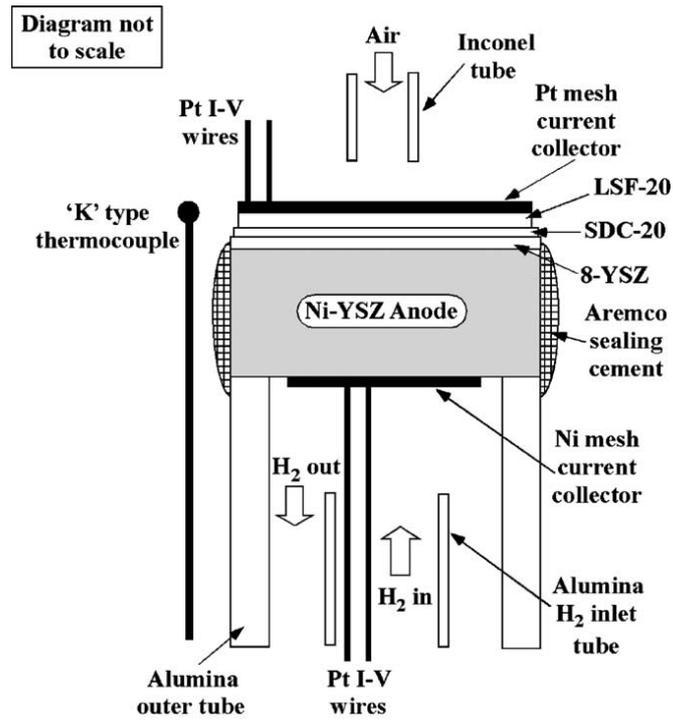


圖 4.26 S.P. Simner 等人使用單邊進氣封裝示意圖[27]。

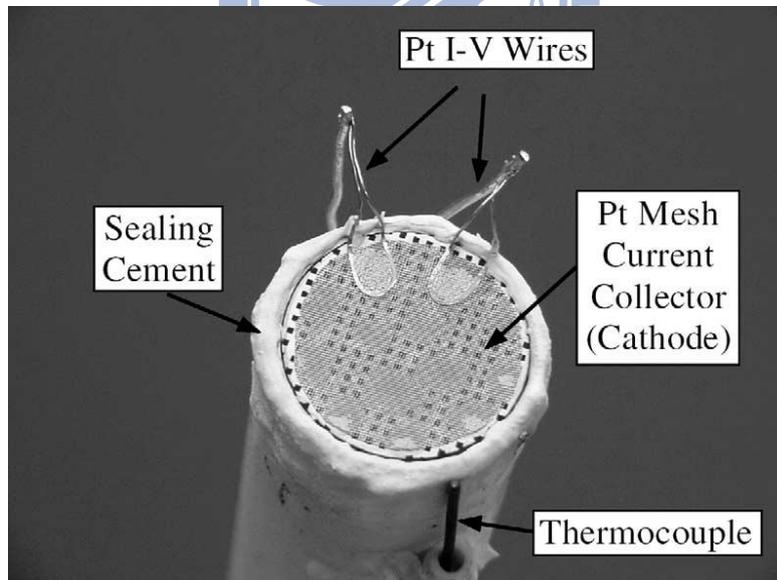


圖 4.27 S.P. Simner 等人單邊進氣封裝完成圖(陰極端)[27]。

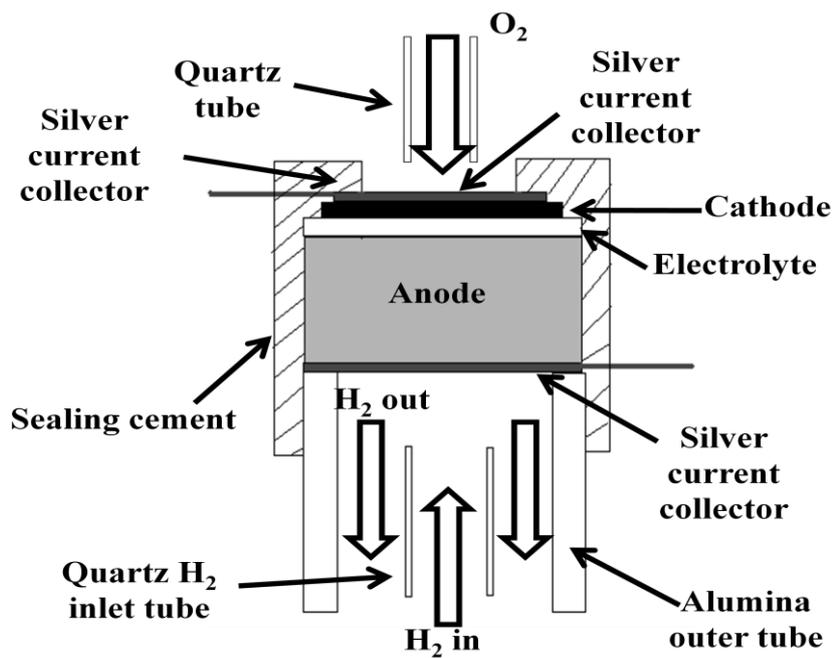


圖 4.28 本研究所採取的單邊進氣封裝示意圖。

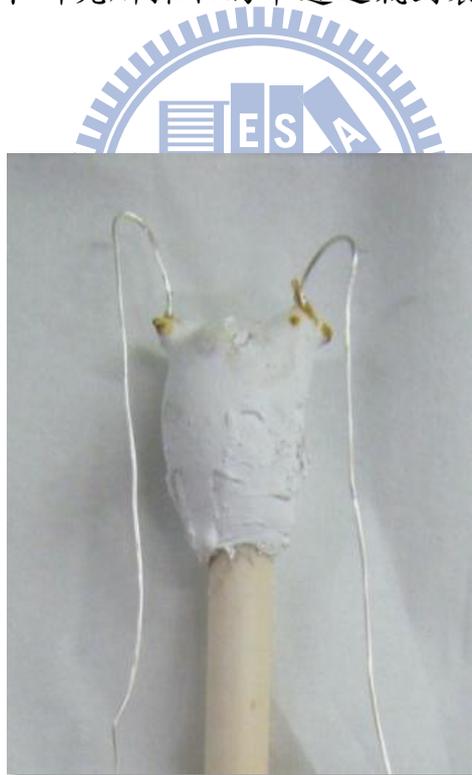


圖 4.29 本研究單邊進氣封裝完成圖。

4.5 電泳共沉積與一步燒結法(Co-Deposition and One-Step Sintering Process)製備 SOFC

電泳共沉積法的優勢在於簡單、省時以及可大規模的節省製程成本，再搭配使用一步燒結方式可節省相當多燒結手續與時間，但共沉積與一步燒結的製程方式仍有許多困難點必須克服，本章節主要探討的方向則為利用電泳共沉積搭配一步燒結製備固態氧化物燃料電池。利用第三章節的作業流程，在石墨片上依序的沉積陽極(Anode)、電解質層(Electrolyte)、最後為陰極(Cathode)，最後進行分析。



4.5.1 以鈮穩定氧化鋯(YSZ)為電解質共沉積與一步燒結製備 SOFC

依據之前構想，電解質層使用奈米結構的粉末進行電泳燒結，會因為奈米尺寸顆粒小而使表面能的提高，更利於燒結，進而降低燒結溫度。但研究發現使用奈米尺寸的電解質顆粒經電泳燒結後，電池產生相當嚴重的層與層之間的脫離甚至產生龜裂的情形，如圖 4.30 所示，導致電池無法使用，我們推測是因為層與層之間顆粒大小不同所導致電池破損。因此，本研究嘗試著混入不同重量比例的微米級鈮穩定氧化鋯(YSZ)來改善龜裂脫離的問題。混入的比例如表 4.3 所示，表中我們發現，添加微米級鈮穩定氧化鋯(YSZ)對於燒

結後對於龜裂脫落行為並沒有太大的改善，導致龜裂脫離的原因探討將詳述於 4.6 節。接下來將選用混入鈮穩定氧化鋯(YSZ)微米級比奈米級重量比 6:4 進行電泳共沉積共燒結法後 X 光繞射分析以及各層微結構之探討。

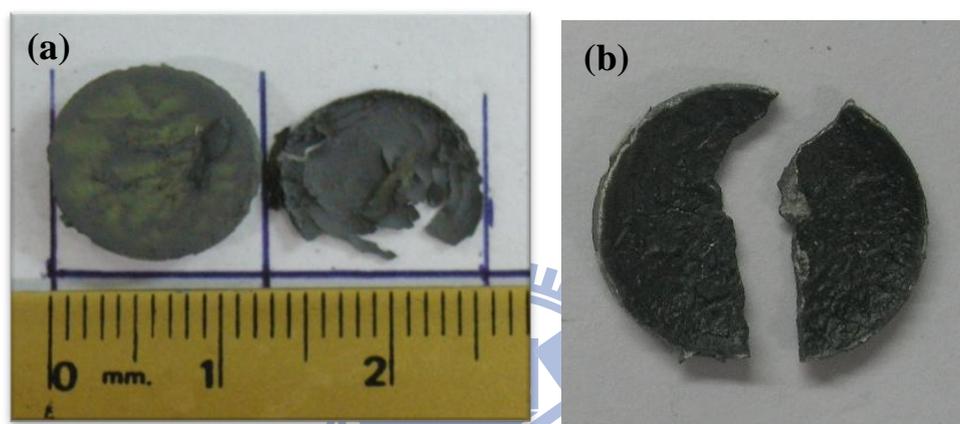


圖 4.30 以鈮穩定氧化鋯(YSZ)為電解質經高溫燒結後電池形貌。

圖(a)層與層之間的剝落行為、(b)電池龜裂行為。

表 4.3 混入不同尺寸重量比之電解質經電泳燒結後比較圖(YSZM、YSZN 分別為微米尺寸、奈米尺寸的鈮穩定氧化鋯(YSZ))。

	Anode (NiO/YSZM) wt%	Electrolyte (YSZM/YSZN) wt%	Cathode (LSM/YSZM) wt%	Result
1	8/2	Nano size	8/2	Crack
2		5/5		Crack
3		6/4		Crack
4		7/3		Crack
5		8/2		Crack
6		Micro size		Crack

4.5.1.1 混入鈮穩定氧化鋯(YSZ)微米級比奈米級 6/4 wt% 電泳共沉積與一步燒結之探討

圖 4.31 為以鈮穩定氧化鋯(YSZ)微米等級粉末混奈米等級粉末 6:4 重量比電泳完畢以及燒結完畢的情形。於直徑 16mm 圓形石墨片上沉積的電池在經過燒結後直徑降至 12.5mm，收縮率高達 21.8%，由圖 4.31(b)可以發現，在燒結過後的表面有不平整的現象發生，在此推測為不同種材料燒結熱膨脹係數不匹配所導致的結果。

由顯微結構來看，圖 4.32 為陽極(NiO-YSZ)經燒結後的表面 (Top view)與側面(Cross-section)的顯微結構圖。圖中可以發現經高溫燒結過後，陽極部分呈現多孔結構，有利於陽極氫氣通過與反應，圖 4.32(a)中可知燒結後晶粒大小約為 $1\mu\text{m}$ ，而在圖 4.32(b)中可以發現在陽極側面(Cross-section)有晶粒成長的情形發生，此時晶粒大小約在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 之間。由圖 4.33 的 X 光繞射分析可以發現氧化鎳(NiO)與鈮穩定氧化鋯(YSZ)的存在，並無其他雜相的生成。

在電解質部分，微結構可由圖 4.34 得知。圖 4.34(a)為電解質層表面形貌(Top view)，圖中可以發現以 1450°C 高溫燒結五小時後表面已呈現晶粒成長的情況，此時晶粒大小約為 $2\sim 3\mu\text{m}$ ，且在電解質層的表面有發現少許 Pin hole 的生成，而圖 4.34(b)則為電結質層的側面顯微結構圖(Cross-section)，圖中我們可以發現，電解質層沒有

穿透性孔洞的生成呈現緻密的結構，這種微結構有助於防止氣體的傳導。

而在脫落的陰極(LSM-YSZ)顯微結構部分，圖 4.35(a)(b)可以清楚的發現，陰極材料雖然少部分有晶粒成長的趨勢，但仍為多孔性的結構，這有助於三相點(Three-phase Boundary)的增加。而由圖 4.36 的 X 光繞射分析圖可以發現，陰極部分並未有其他雜相的生成。

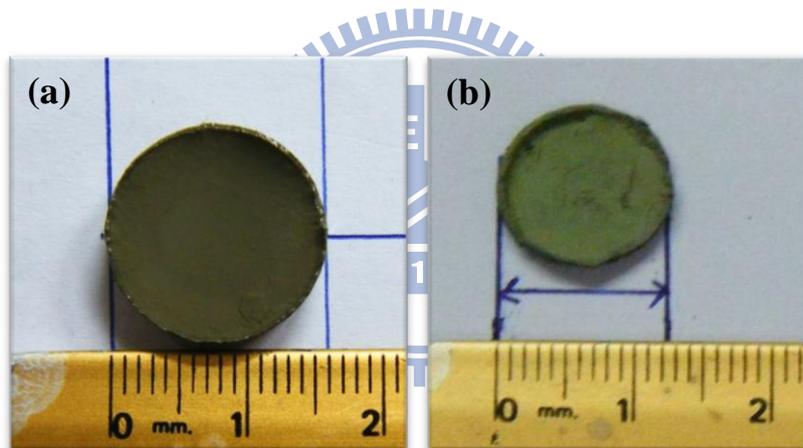


圖 4.31 以鈮穩定氧化鋯(YSZ)微米等級粉末混奈米等級粉末 6:4 重量比(a)電泳完畢與(b)燒結完畢之形貌。

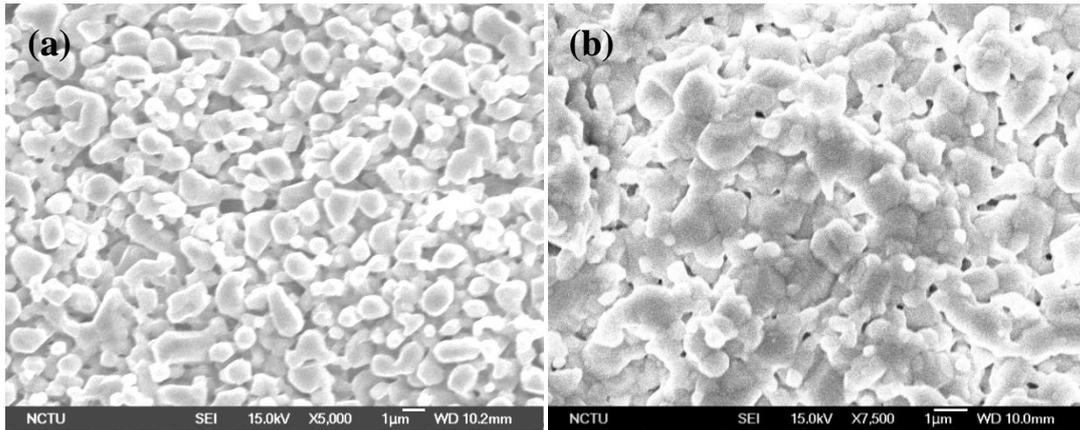


圖 4.32 為燒結後陽極(NiO-YSZ) (a)表面(Top view)與(b)側面(Cross-section)微結構圖。

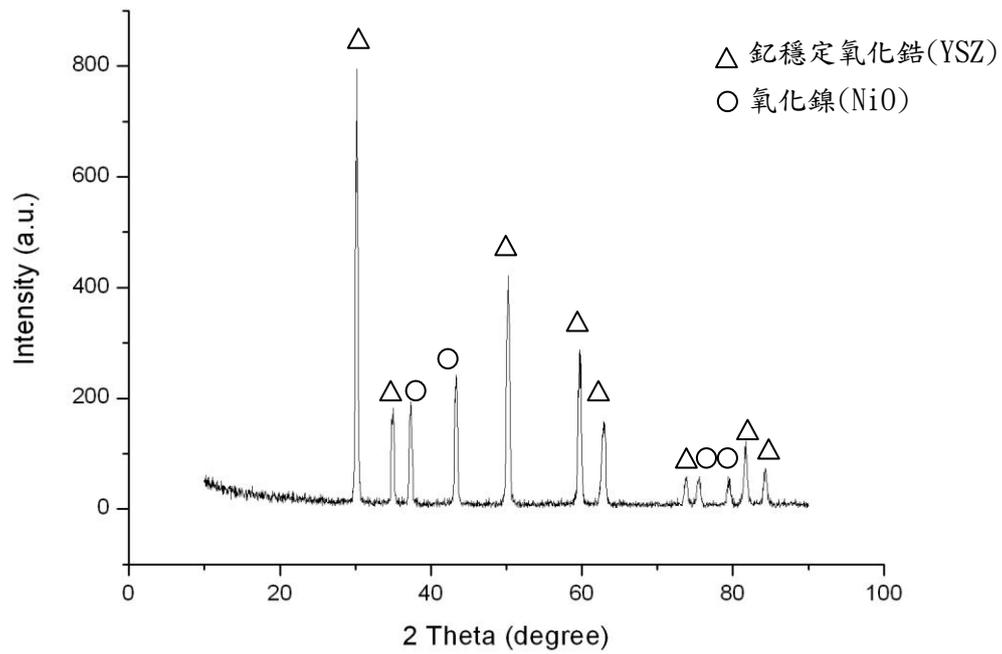


圖 4.33 陽極(NiO-YSZ) X 光繞射分析圖。

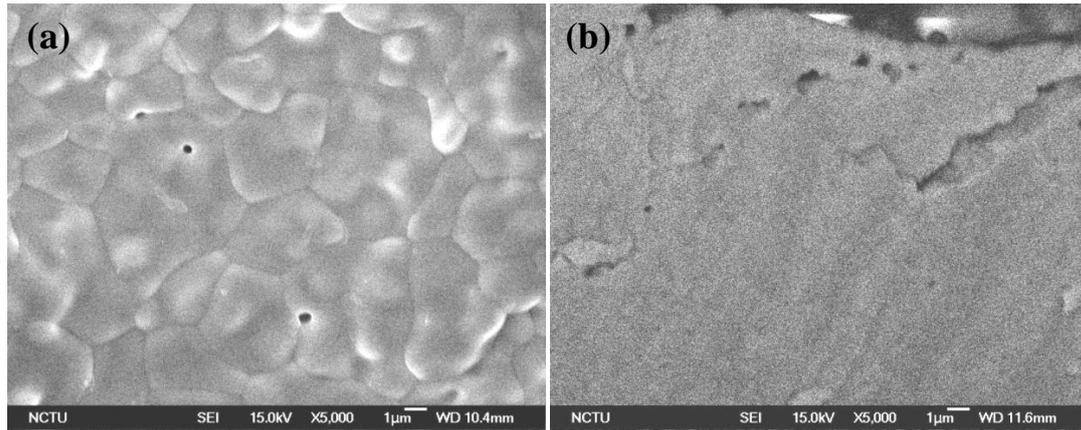


圖 4.34 電解質(YSZM/YSZN=6/4 wt%)經高溫燒結後(a)表面(Top view)與(b)側面(Cross-section)之顯微結構圖。

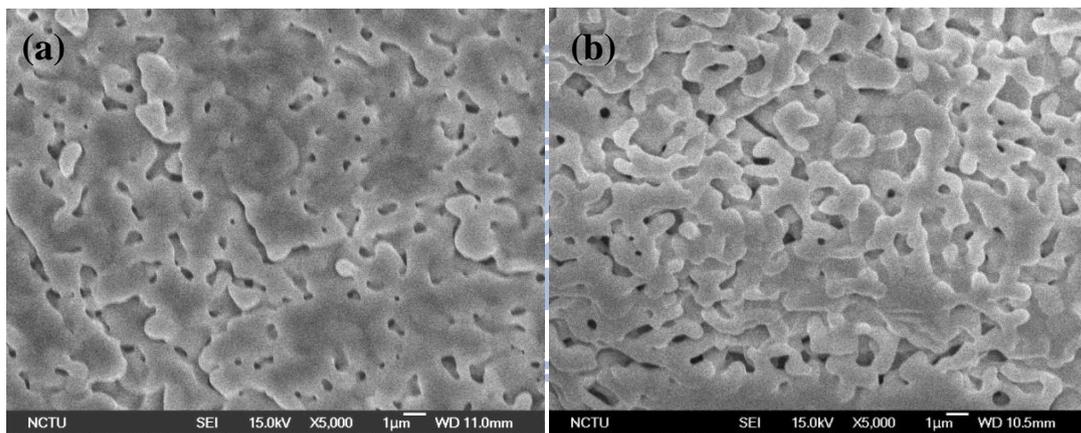


圖 4.35 為燒結後陰極(LSM-YSZ) (a)表面(Top view)與(b)側面(Cross-section)微結構圖。

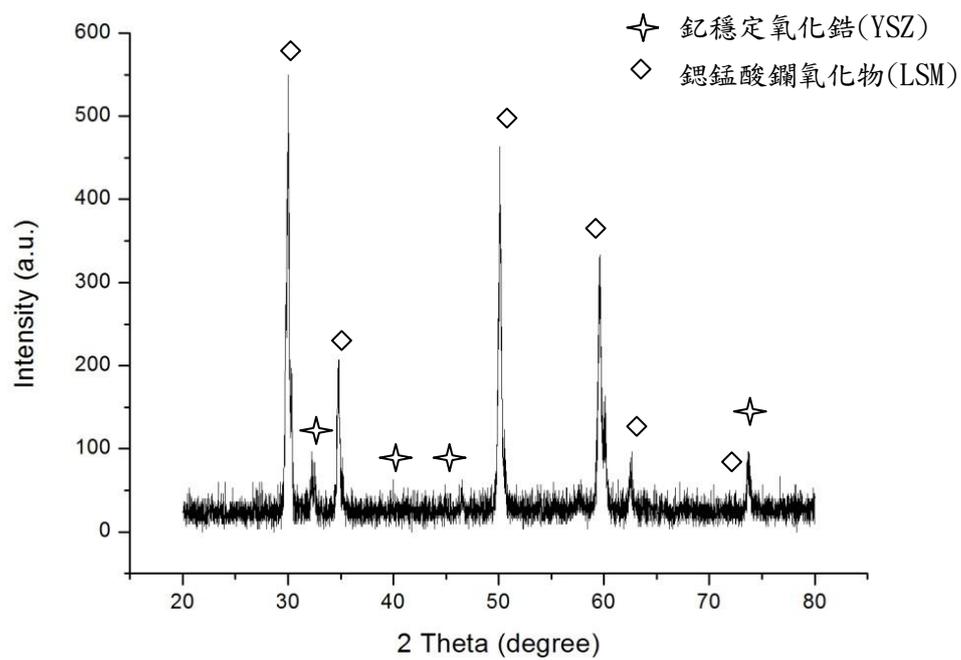


圖 4.36 陰極(LSM-YSZ) X 光繞射分析圖。



4.5.2 以鈰摻雜二氧化鈷(SDC)為電解質共沉積與一步燒結製備 SOFC

鈰摻雜二氧化鈷(SDC)相較於鈮穩定氧化鋯(YSZ)廣用於商業化的情況不同，鈰摻雜二氧化鈷(SDC)為目前被研究用於中低溫型電解質材料，因其使用於固態氧化物燃料電池可有效的降低操作溫度(500~700°C)，使得搭配的材料擁有更多的選擇。

同樣的，在本研究中也嘗試使用共沉積與一步燒結法製備以鈰摻雜二氧化鈷(SDC)為電解質的燃料電池，在製備上亦發現裂縫生成的情形，圖 4.37 所示，但並未有鈮穩定氧化鋯(YSZ)層與層之間脫落的情況，故本研究希望能以相同的調控來達到電池可行性，調控參數如表 4.4 所示。同樣的，在進行電解質不同比例調控後，仍發現有裂縫的生成，對於裂縫產生原因將與鈮穩定氧化鋯(YSZ)合併於第 4.6 節進行探討。接下來選定電解質鈰摻雜二氧化鈷(SDC)微米比奈米尺寸調控重量比 6:4 進行探討。

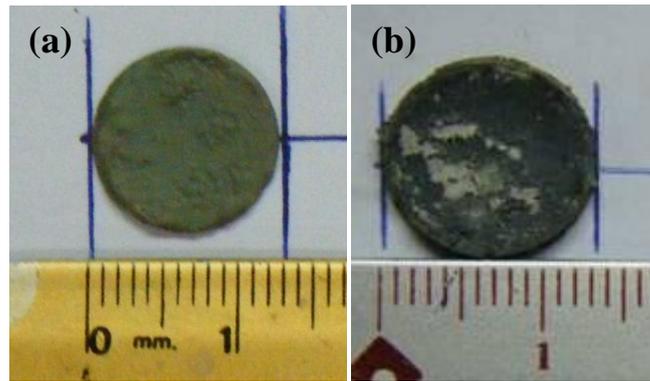


圖 4.37 以鈔摻雜二氧化鈾(SDC)為電解質經高溫燒結後電池形貌；

(a)陽極端不平整之現象、(b)陰極端有裂縫(Crack)的生成。

表 4.4 混入不同尺寸重量比之電解質經電泳燒結後比較圖(SDCM、SDCN 分別為微米尺寸、奈米尺寸的鈔摻雜二氧化鈾(SDC))。

	Anode (NiO/SDCM) wt%	Electrolyte (SDCM/SDCN) wt%	Cathode (LSM/SDCM) wt%	Result
1	8/2	Nano size	8/2	Crack
2		5/5		Crack
3		6/4		Crack
4		7/3		Crack
5		8/2		Crack
6		Micro size		Crack

4.5.2.1 混入鈔摻雜二氧化鈔(SDC)微米級比奈米級 6/4 wt%電泳 共沉積與一步燒結之探討

圖 4.38 為以鈔摻雜二氧化鈔(SDC)為電解質微米級比奈米級 6/4 wt%電泳後及燒結後的形貌，燒結後直徑由原本的 16mm 收縮至 13mm，收縮了 18.75%。且表面也相同為不平整的現象，並有些許的裂縫(Crack)生成。

由微結構來看，圖 4.39(a)(b)分別為陽極(NiO-SDC)表面(Top view)與側面(Cross-section)之顯微結構，可以發現經過 1450°C 五小時高溫燒結後也同樣出現晶粒成長的情況，雖然仍有孔洞性，但孔洞數量偏少，此時晶粒大小約為 1~2 μm 。但陽極在電池進行測試時會通入氫氣進行還原步驟，可將氧化鎳再度還原成金屬鎳，由於還原過程體積減少，故孔洞度仍會再度增加。圖 4.40 則為經高溫燒結後陽極的 X 光繞射分析圖，由圖中可以清楚發現中間相 SmO 的生成。

電解質部分，經高溫燒結後可以發現部分燒結不緻密的情況，如圖 4.41 所示，圖 4.41(a)為電解質表面形貌，而圖 4.41(b)為電解質側面之顯微結構，燒結後晶粒大小約 1 μm 。經文獻查詢，一般常見摻雜氧化鈔(CeO₂)的電解質材料(SDC、GDC 等)緻密溫度必須高達 1500°C 以上[29]，故添加鈔摻雜二氧化鈔(SDC)奈米級粉末對於降

低燒結緻密溫度的效果有限。

而在陰極經高溫燒結後的顯微結構如圖 4.42 所示，由圖中可以得知陰極(LSM-SDC)燒結後為晶粒大小小於 $1\mu\text{m}$ 的多孔性材料，進一步有助於氣體反應，而圖 4.43 為陰極(LSM-SDC)經高溫燒結後的 X 光繞射分析圖，同樣的也有發現 SmO 的生成。

經 1450°C 燒結五小時後可以得到明顯的三層結構，如圖 4.44 所示。陽極部分厚度約 $421\mu\text{m}$ ，電解質層厚度約為 $107\mu\text{m}$ ，而陰極部分則約為 $68\mu\text{m}$ 。但欲得到可測試電池結構，則必須克服龜裂以及電解質層高溫燒結的問題。

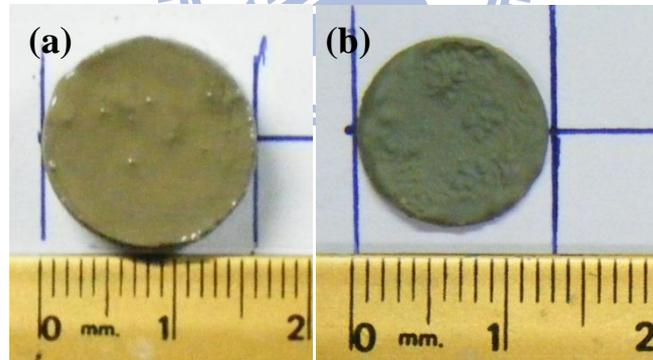


圖 4.38 以鈇摻雜二氧化鈷(SDC)微米等級粉末混奈米等級粉末 6:4 重量比(a)電泳完畢與(b)燒結完畢的形貌。

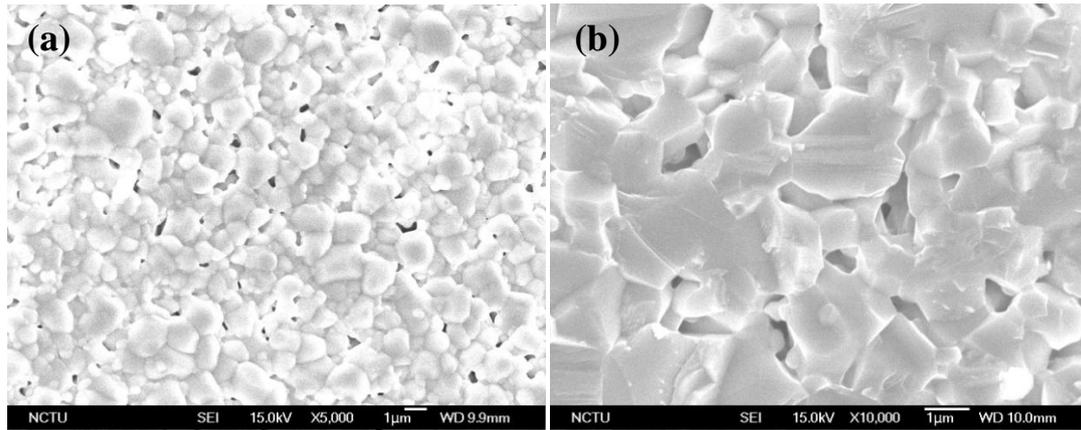


圖 4.39 為燒結後陽極(NiO-SDC) (a)表面(Top view)與(b)側面(Cross-section)微結構圖。

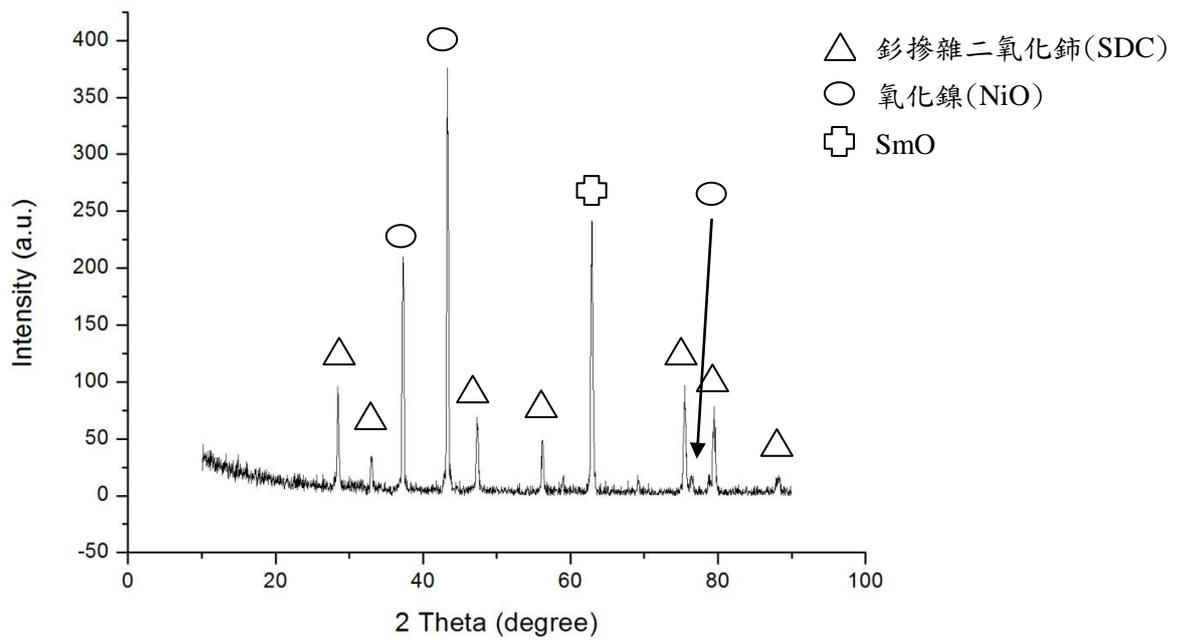


圖 4.40 陽極(NiO-SDC) X 光繞射分析圖。

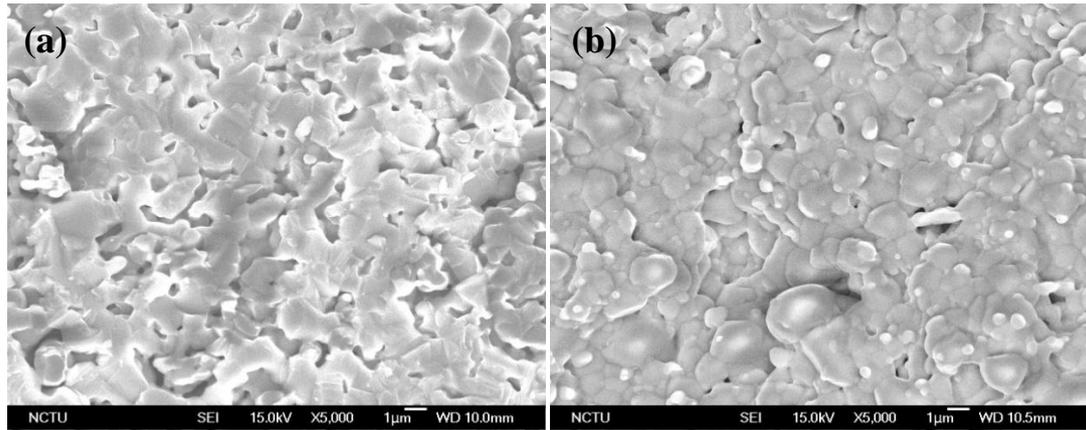


圖 4.41 電解質(SDCM/SDCN=6/4 wt%)經高溫燒結後(a)表面(Top view)與(b)側面(Cross-section)微結構圖。

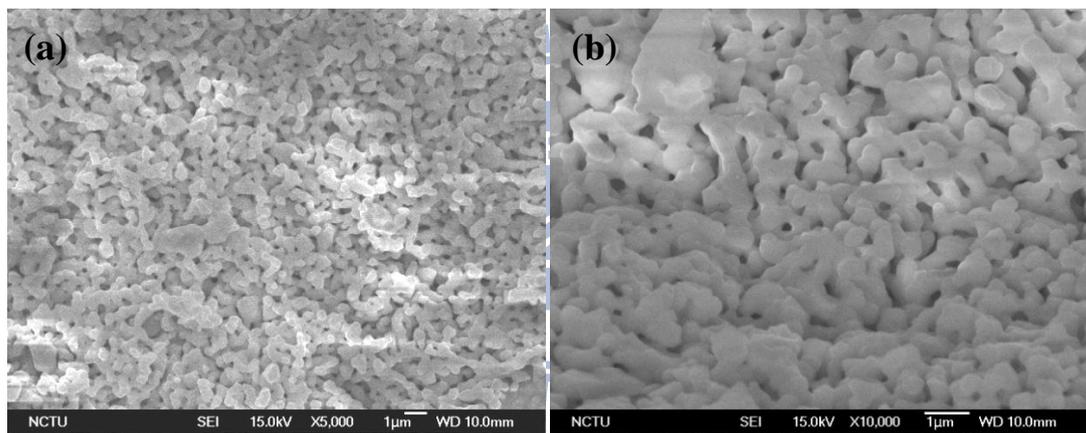


圖 4.42 為燒結後陰極(LSM-SDC) (a)表面(Top view)與(b)側面(Cross-section)微結構圖。

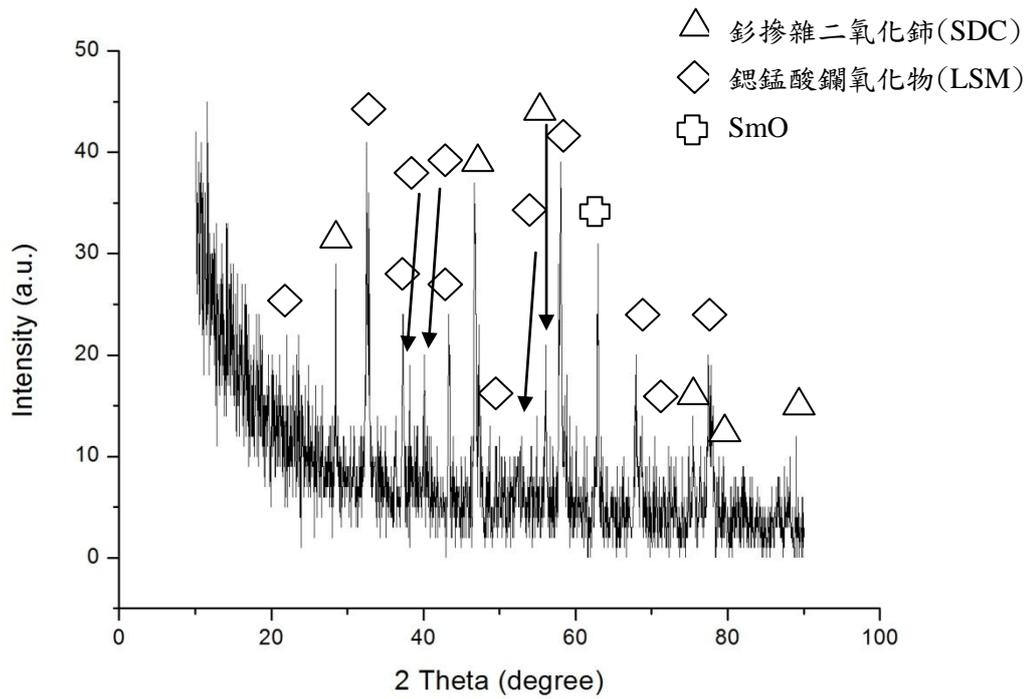


圖 4.43 陰極(LSM-SDC) X 光繞射分析圖。

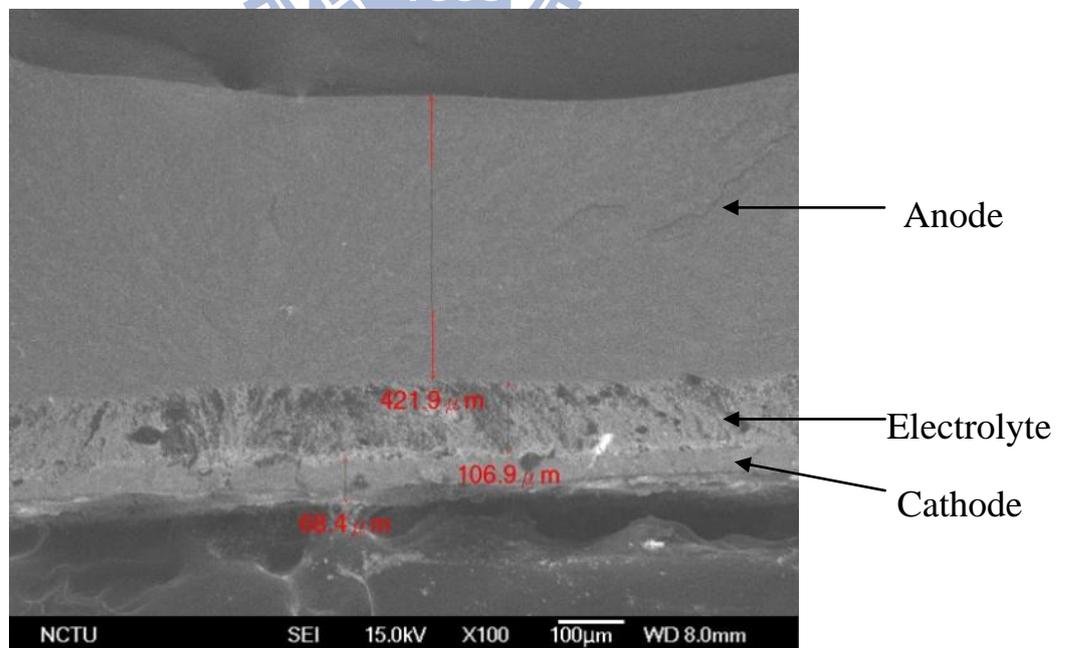


圖 4.44 鈔摻雜二氧化鈾(SDC)微米等級粉末混奈米等級粉末6:4重

量比燒結後的三層結構圖。

4.6 電泳燒結龜裂之探討

在前幾節的探討中發現，在燒結過後 SOFC 電池產生了裂縫或是層與層間脫落的情形，造成電池無法順利進行封裝測試。本研究推論會造成燒結後產生裂縫或脫落的原因主要有幾點，將逐一釐清。

a. 熱膨脹係數差異

不同材料熱膨脹係數間的差異，使得在燒結上產生熱應力，而導致結構的破壞，經文獻查詢，氧化鎳 (NiO) 熱膨脹係數為 $14.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，鈮穩定氧化鋯 (YSZ) 為 $10.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、鈰摻雜二氧化鈷 (SDC) 為 $11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 與鑷錳錳的氧化物為 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。不同的熱膨脹係數上的差異，導致了 SOFC 燒結後的碎裂，如圖 4.45 所示，故精準控溫為必要的關鍵。

b. 毛細作用

在電泳沉積時，夾雜於孔隙中的溶劑在揮發過程中，導致孔隙的毛細作用，並將沉積於陽極上的顆粒往孔洞中拖曳，而造成電泳沉積層的崩壞導致裂縫，如圖 4.46 所示。改善此問題可添加黏著劑來減緩此現象的產生。

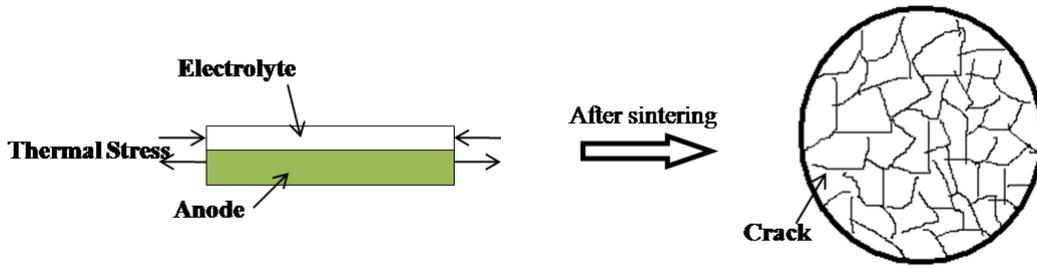


圖 4.45 因各層材料熱膨脹係數間差異導致裂縫之示意圖。

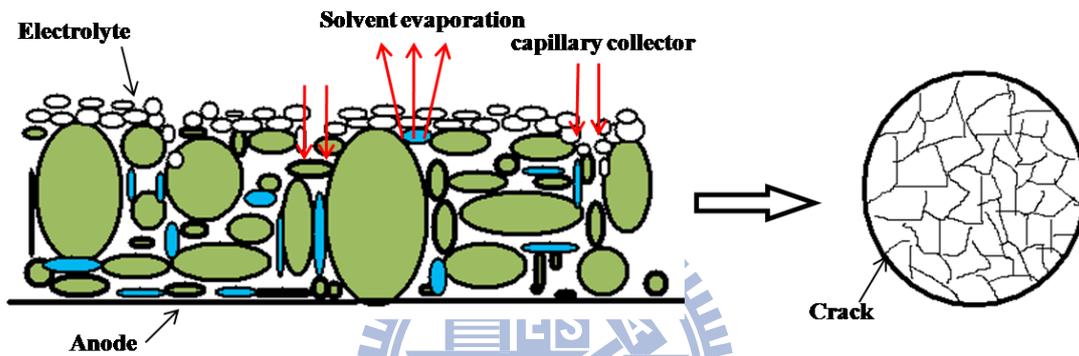


圖 4.46 因毛細現象導致電池裂縫之示意圖。

4.7 電泳法製備電解質薄膜之全電池(Step-by-Step Process)

研究

在之前的研究中，所採取的製程方式為電泳共沉積與一步燒結法，但製程效果不佳。故此節為探討電泳沉積電解質薄膜製備固態氧化物燃料電池。此製程方式為陽極使用壓錠製程，經過預燒後使用電泳法沉積電解質薄膜，高溫燒結後再使用陰極塗佈燒結的方式製備固態電解質燃料電池。

4.7.1 鈮穩定氧化鋯(YSZ)薄膜之探討

在電泳電解質層鈮穩定氧化鋯(YSZ)前，本研究欲找出最佳的電解質燒結比例(以 1400°C 燒結 2 小時)，故嘗試分別以鈮穩定氧化鋯(YSZ)微米尺寸與奈米尺寸重量比 8:2、7:3、6:4 以及 5:5 進行電泳並於燒結後進行 X 光繞射分析與 SEM 的分析。

圖 4.47 為混入不同尺寸鈮穩定氧化鋯(YSZ)重量比下的 X 光繞射分析圖，圖中可以發現在重量比(微米:奈米)6:4wt% 時有最佳的結晶性，其次為 8:2wt%，5:5wt% 則擁有最差的結晶性。依照 X 光繞射公式，N 種成分中之 J 成分之繞射強度可由下式表示[25]：

$$I_j = K \left[\frac{1}{V^2} |F|^2 (L.P) e^{-M} \right]_j \cdot \frac{V_j}{2\mu}$$

式中 I：繞射 X 光中單位強度之積分強度

K：為與試樣之量及種類無關之常數

v ：單位晶胞之體積

j ：多種度因子

F ：構造因子 (Structure Factor)

L.P：Lorentz 偏光因子

e^{-M} ：溫度因子

V_j ：J 成分之體積比

$\bar{\mu}$ ：N 種成分之平均線吸收係數

由上式繞射強度對應 V_j (J 成分之體積比) 的關係可以看出，當 V_j 越高，繞射強度越強，即得到最佳的表面結構。對照相對的 SEM 圖可以發現有相同的現象 (如圖 4.48 所示)，在圖 4.48(b) 為重量比 (微米:奈米) 6:4 微結構圖，由圖中可以發現確實擁有相當緻密的結構，晶粒大小約為 $1\mu\text{m}$ ，而圖 4.48(d) 重量比 (微米:奈米) 8:2wt% 微結構圖僅次於圖 4.48(b)，為次緻密結構，緻密性最差的為圖 4.48(a) 重量比 (微米:奈米) 5:5wt%，呈現未完全燒結結構。圖 4.49 為重量比 (微米:奈米) 6:4 SEM 側視 (Cross-section) 圖，由圖中可以清楚的看到，此比例下經高溫燒結 (1400°C 燒結 2 小時) 確實可以得到緻密的電解質層。

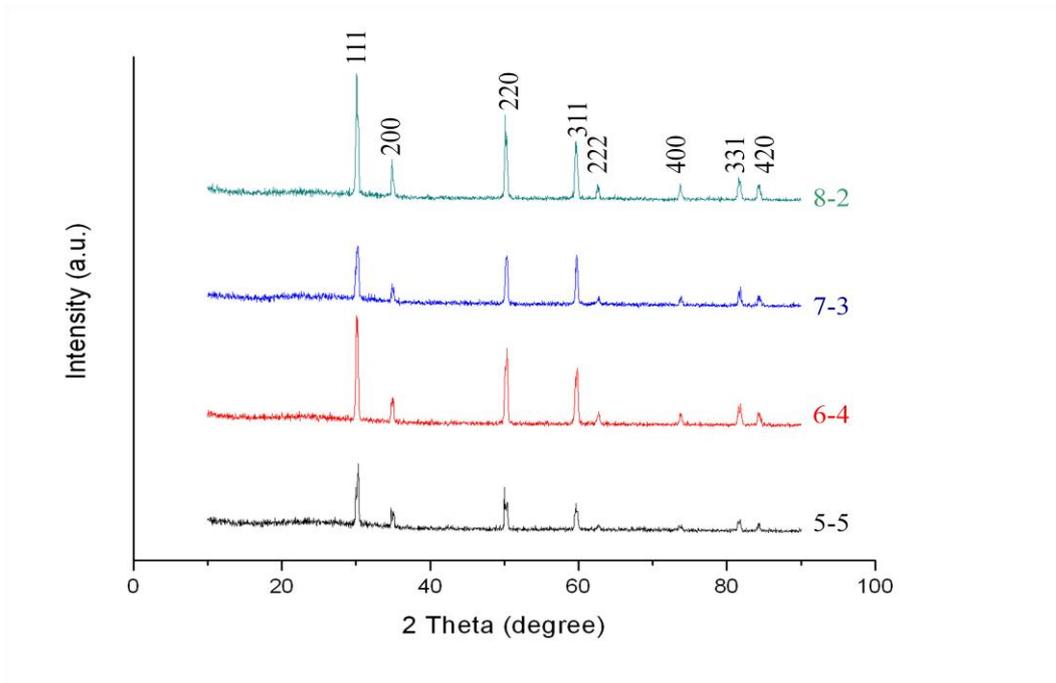


圖 4.47 混入不同尺寸鈮穩定氧化鋯(YSZ)重量比(微米-奈米)之 X 光繞射分析圖。

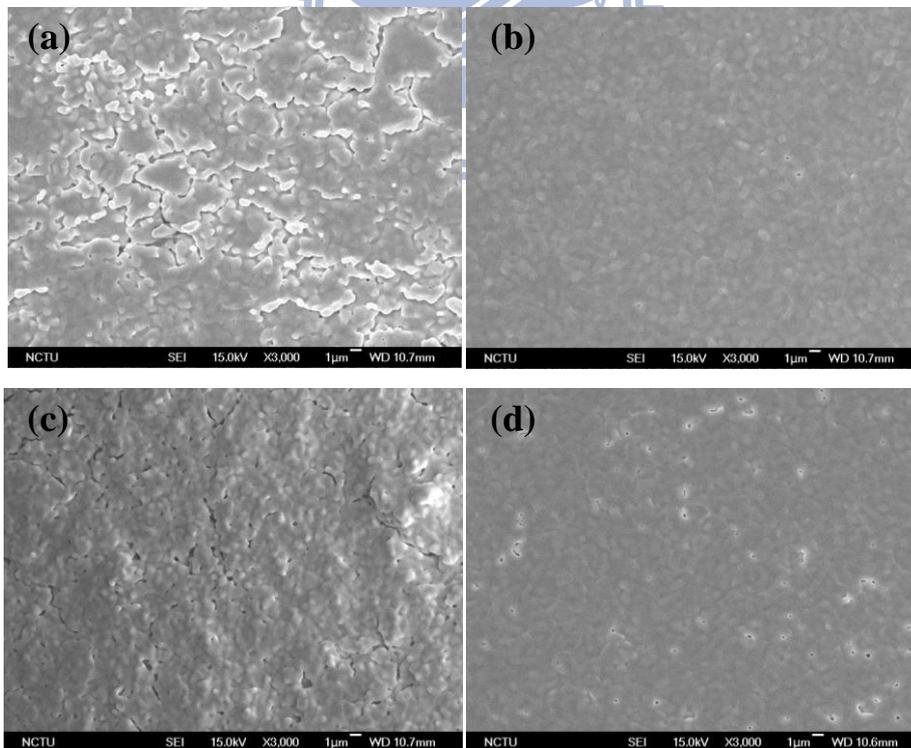


圖 4.48 微米混入奈米級鈮穩定氧化鋯(YSZ)；(a)5:5 wt%、(b)6:4 wt%、(c)7:3 wt%與(d)8:2 wt%之 SEM 顯微結構。

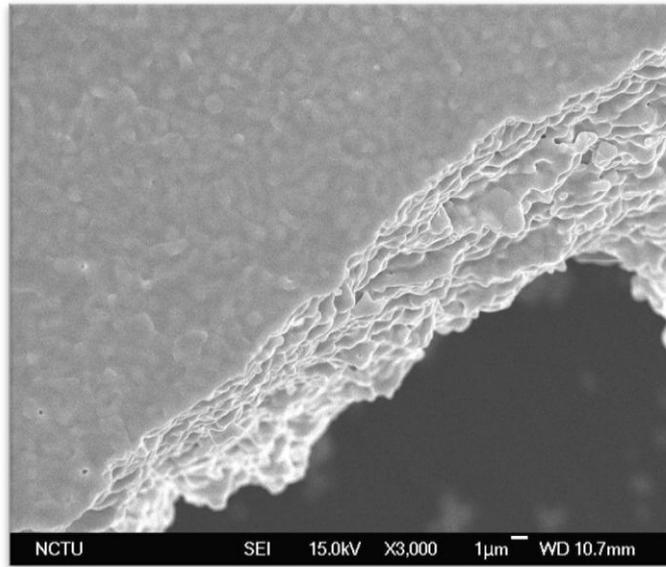


圖 4.49 微米混入奈米級鈮穩定氧化鋯(YSZ) 6:4 wt% 經高溫燒結後側視(Cross-section)圖。



4.7.2 SOFC 電化學測試結果

4.7.2.1 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池測試

經過以上的分析，我們得知當鈮穩定氧化鋯(YSZ)重量比(微米：奈米)為 6:4 時擁有最佳的緻密性，結構性，故選擇以鈮穩定氧化鋯(YSZ)重量比(微米：奈米)6:4 進行固態氧化物燃料電池的製備。經燒結後電池呈現小幅度的折曲，產生此行為推測原因有：受熱不平均、燒結時物質傳輸快慢不同導致電池撓曲等因素，使得後段封裝的困難度增加。封裝完畢後隨後進行電化學測試，結果如圖 4.50 所示。圖中於 14000 秒時通入氫氣還原氧化鎳，即可發現電壓值隨時間增加而上升，陽極還原開始，而在約 18000 秒時趨於穩定跳動，而於 23000 秒大幅度壓降後回升，推測為封裝銀片接觸不佳所致。穩定後開路電壓(OCV)值約為 0.90V，穩定後進行電池效能測試。

圖 4.51 為在不同溫度下電池效能(Performance)圖，最大電功密度值(Power Density)發生於 750°C 約為 0.09 W/cm²，相較於 750°C 下 0.09 W/cm²，800°C 與 850°C 效能明顯下降，分別為 0.013 與 0.015 W/cm²，此原因推測為在高操作溫度下，銀片弱化變形所導致的結果。

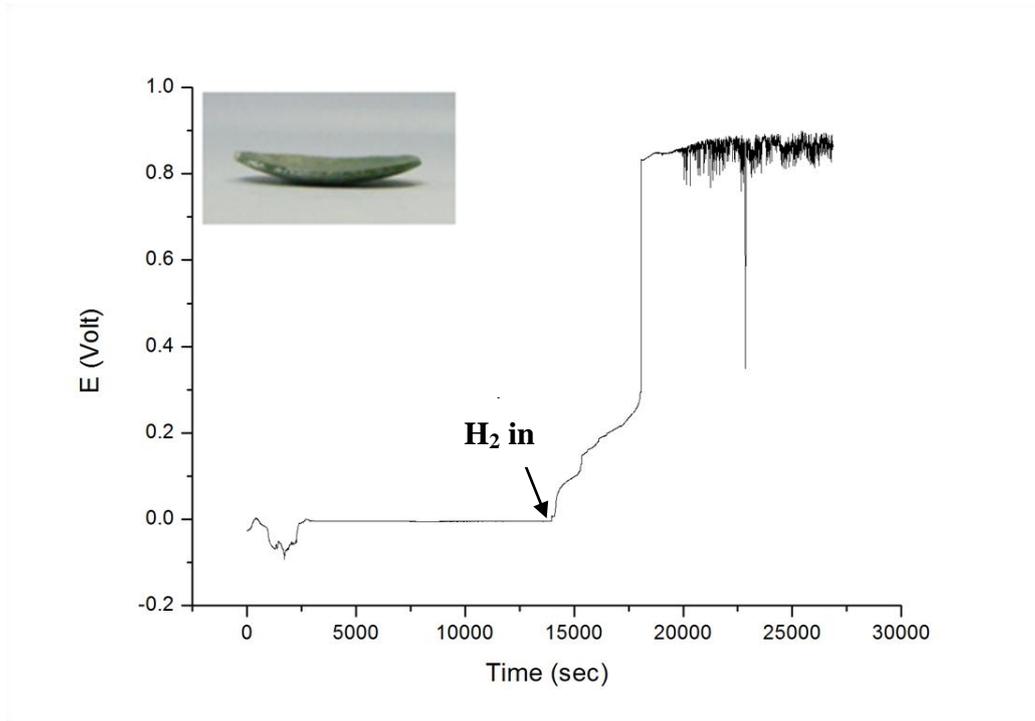


圖 4.50 通入過水氫氣於 700°C 還原開路電壓(OCV)對時間圖。

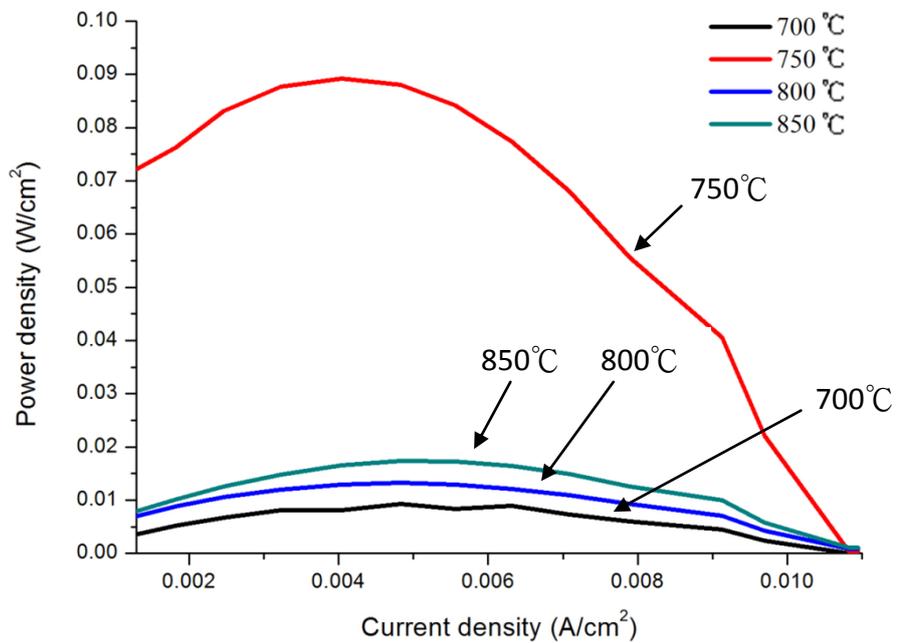


圖 4.51 固態氧化物燃料電池(NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ)於不同溫度

下電功密度對電流圖。

4.7.2.2 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池微結構分析

測試完畢後的 SOFC 進行顯微結構的分析，經由高溫燒結 (1450°C 燒結 2 小時) 後，可以得到陽極、電解質以及陰極分別厚度為 267.2、66.6 以及 20.4 μm 的三層結構。圖 4.52 為經氫氣還原後的陽極(Ni-YSZ)結構，從圖中可以發現，此時陽極呈現孔洞性結構，有助於氣體的傳導與反應。而在圖 4.53 為電解質層(YSZ)結構，此時電解質層的厚度約為 66.6 μm ，呈現相當緻密的結構。陰極 (LSM-YSZ)部分，如圖 4.54 所示，也同樣為多孔性結構，但由圖 4.54 中可以清楚發現，與電解質層的接觸不佳，此原因和電解質層過厚推測為效能不高的原因。

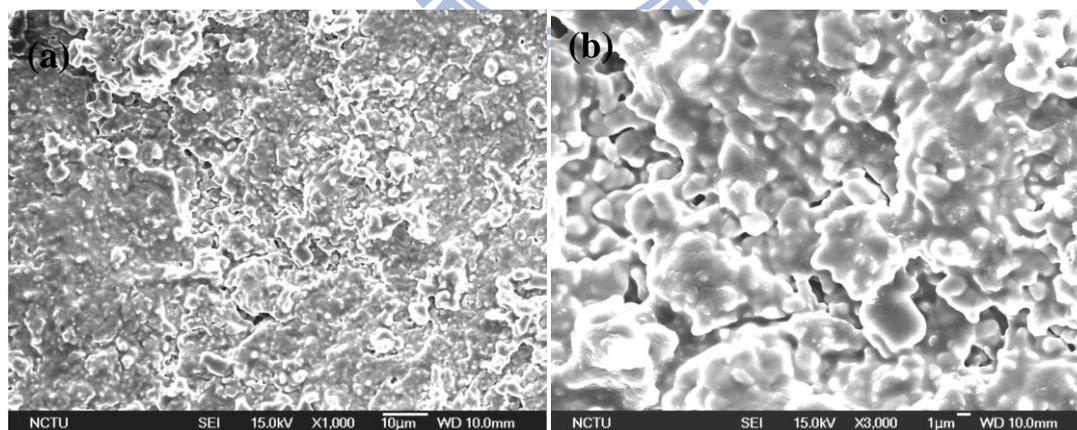


圖 4.52 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池經氫氣還原後的陽極(Ni-YSZ)

結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍下之顯微結構。

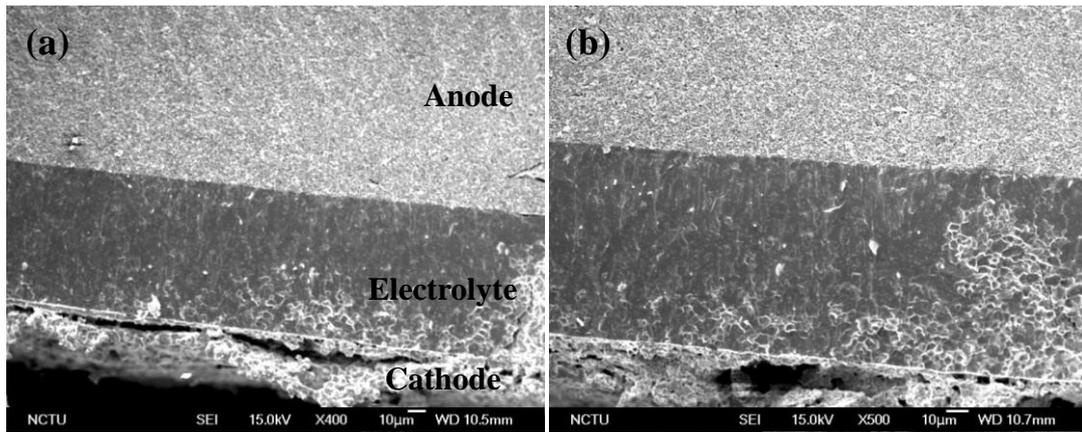


圖 4.53 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後電解質層(YSZ)結構；(a)400 倍與(b)500 倍下之顯微結構。

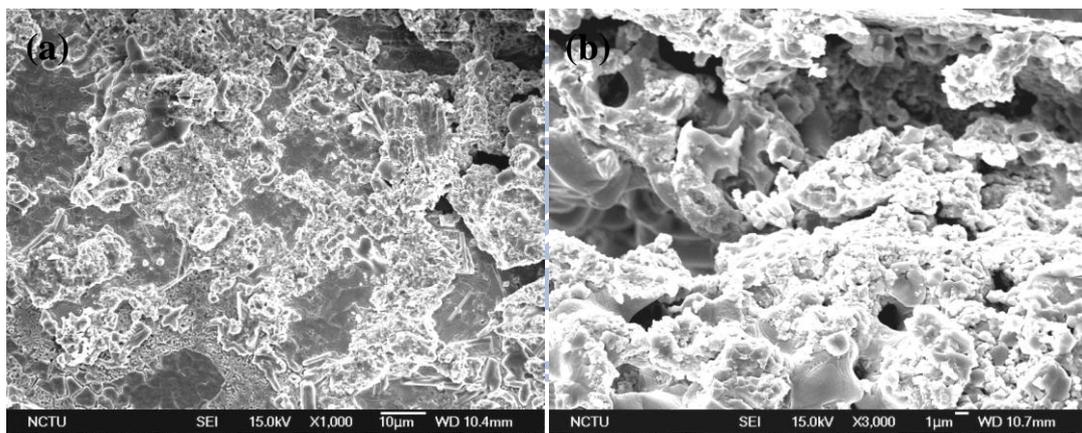


圖 4.54 NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後陰極(LSM-YSZ)結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍下之顯微結構。

4.7.2.3 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池測試

4.6.2.1 節中所使用的陽極成分為氧化鎳-釷穩定氧化鋁 (NiO-YSZ)，經高溫燒結後產生撓曲的現象，推測為受熱不平均所導致。為了改善撓曲的情形，在電泳前將陽極中的氧化鎳(NiO)進行前處理，以氫氣還原成金屬鎳(Ni)，提高導熱性。

圖 4.55 為電泳燒結後電池形貌與電化學測試結果，可以發現，以預先還原後的陽極進行電泳燒結，可以得到較平整的結構，再開路電壓(OCV)測試中，也可穩定接近 1V。電池效能(Performance)方面可由圖 4.56 得知，最大電功密度值(Power Density)發生於 900°C 約為 0.09 W/cm²，而在 850°C、800°C、750°C 分別為 0.045、0.03、0.02 W/cm²。



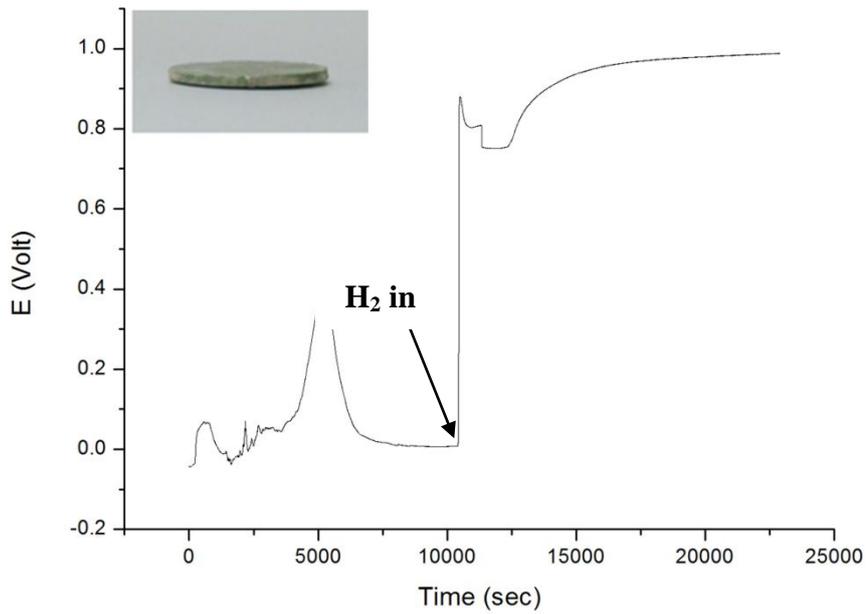


圖 4.55 通入過水氫氣於 700°C 還原開路電壓(OCV)對時間圖。

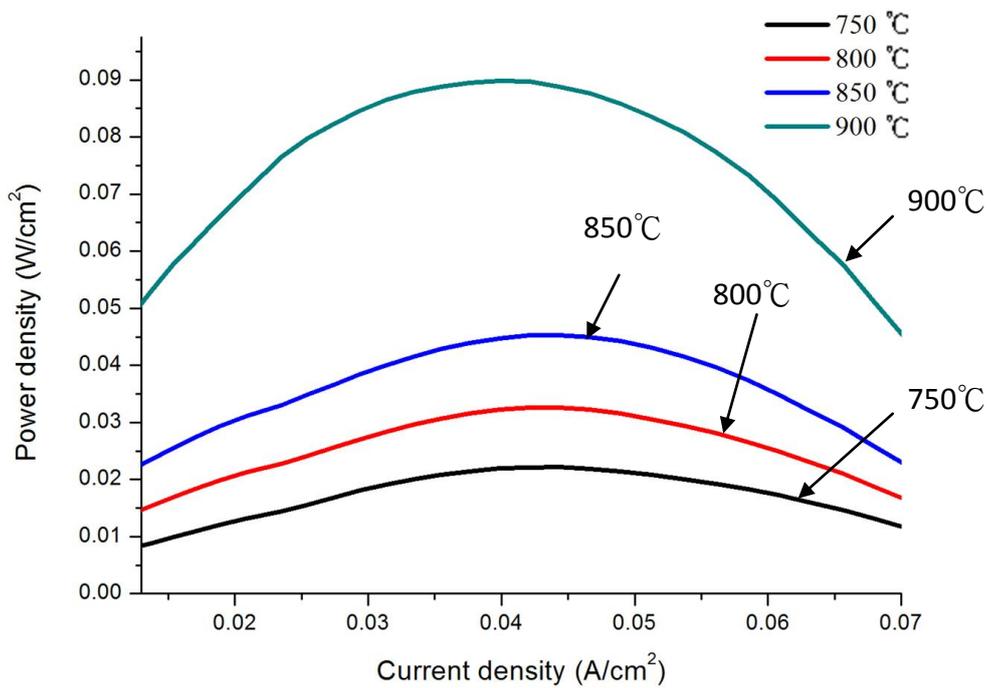


圖 4.56 固態氧化物燃料電池(Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ)於不同溫度下

電功密度對電流圖。

4.7.2.4 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池微結構分析

在 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池燒結後，可以得到陽極、電解質與陰極厚度分別為 241.9、16.64 與 49.22 μm 。圖 4.57 為經氫氣還原後的陽極結構，由圖中可以發現陽極為多孔性的結構，晶粒大小約 1 μm 。電解質層的顯微結構可由圖 4.58 得知，為相當緻密的結構。陰極(LSM-YSZ)部分，如圖 4.59 所示，同樣為多孔性結構。

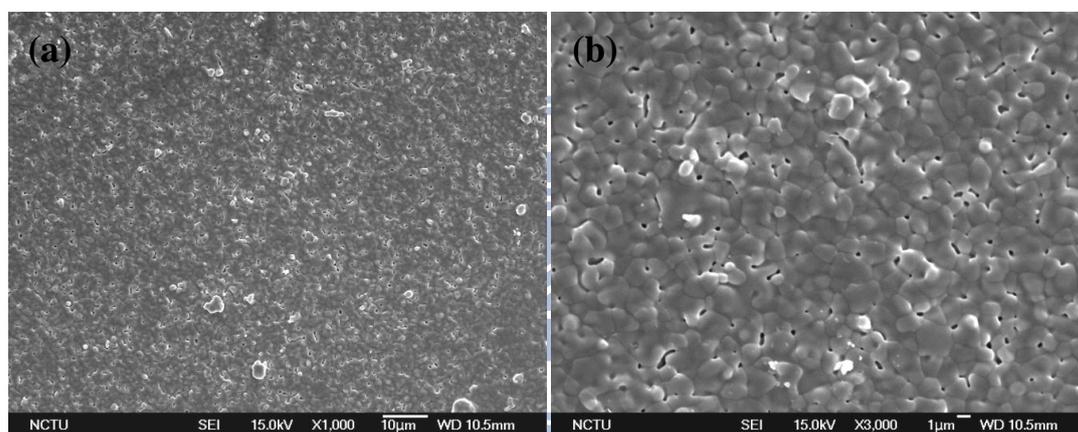


圖 4.57 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池經氫氣還原後的陽極(Ni-YSZ)

結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍下之顯微結構。

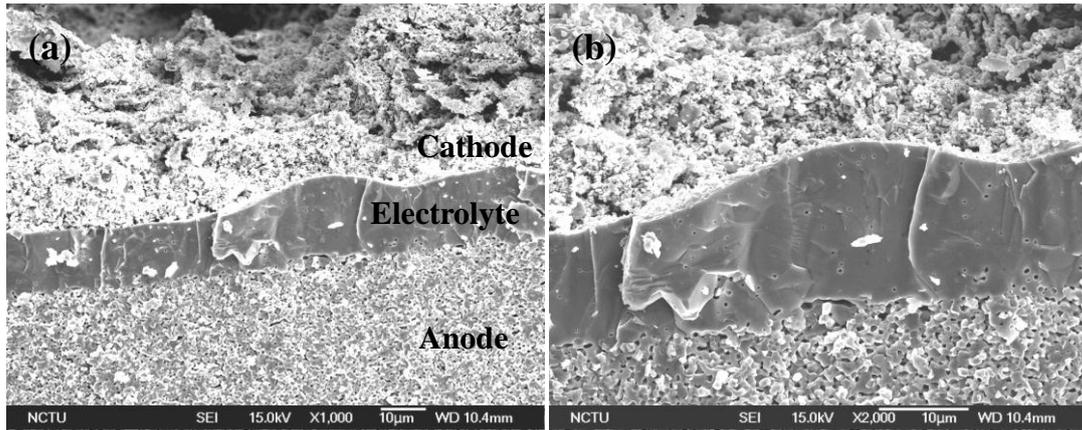


圖 4.58 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後電解質層 (YSZ) 結構；(a)1000 倍與(b)2000 倍之顯微結構。

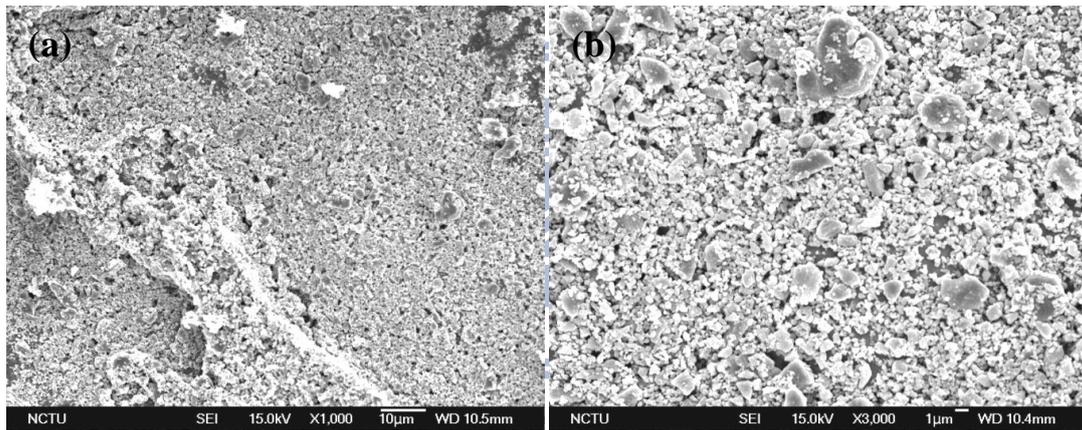


圖 4.59 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 電池 1450°C 燒結 2 小時後陰極 (LSM-YSZ) 結構；(a)1000 倍與(b)3000 倍之顯微結構。

第五章 結論

本研究共分做三部分進行探討，第一部分探討懸浮液的性質與燒結行為；第二部分探討共沉積共燒結(Co-Deposition and One-Step Sintering Process)製備固態氧化物燃料電池；最後則探討多步(Step-by-Step Process)製備固態氧化物燃料電池的可行性。

在第一部分，本研究選用 10g/L 的比例進行懸浮液的調控，因在其成分下擁有較佳的 Zeta 電位值，得到的懸浮液相較穩定，進一步預測可沉積平整的膜。而由不同酸鹼值下 Zeta 電位的改變圖中可以發現，在酸性條件下擁有較佳的 Zeta 電位值，因在酸性條件下溶液相對擁有更多的氫離子可吸附在顆粒表面，並由沉積時間對單位面積沉積重量圖可得知電泳批覆的正確性。而在燒結部分，在鈮穩定氧化鋯(YSZ)為電解質層單層電泳最終所採用的燒結方式後可得到晶粒大小約為 $1\mu\text{m}$ 的電解質膜；而在鈰摻雜二氧化鈷(SDC)部分，經高溫燒結後可得晶粒大小約 $1\mu\text{m}$ 的電解質膜。

第二部分則為探討共沉積與一步燒結(Co-Deposition and One-Step Sintering Process)製備固態氧化物燃料電池之可行性。在經過製程後，我們可以得到三層的全電池結構，但是有發現裂縫(Crack)的生成，導致全電池無法進行測試，在這部分初步推測原因為各材料間熱膨脹係數(TEC)差異以及毛細作用影響所致，故必須更精密

的燒結控制以達到共沉積與一步燒結的全電池結構。

最後則探討多步(Step-by-Step Process)製備固態氧化物燃料電池的部分，首先對不同尺寸(YSZM/YSZN)不同重量比下進行分析，可得在電解質層YSZM-YSZN為6/4wt%下擁有最佳的緻密性，故選用此比例進行電泳電解質層的製備。在NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ全電池電化學測試中，最大電功密度值(Power Density)發生於750°C約為0.09 W/cm²，相較於750°C下0.09 W/cm²，800°C與850°C效能明顯下降，分別為0.013與0.015 W/cm²，此原因推測為在高操作溫度下，銀片弱化變形所導致的結果，而在顯微結構方面，經由高溫燒結(1450°C燒結2小時)後，可以得到陽極、電解質以及陰極分別厚度為267.2、66.6以及20.4μm的三層結構。而為了改善NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ全電池在燒結時受熱不均的狀況，在陽極錠預燒結後先通以氫氣加以還原，此時，在Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ全電池中最大電功密度值(Power Density)發生於900°C約為0.09 W/cm²，而在850°C、800°C、750°C分別為0.045、0.03、0.02 W/cm²，而經燒結後，可以得到陽極、電解質與陰極厚度分別為241.9、16.64與49.22μm的Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ全電池結構。

第六章 參考文獻

- [1] Steele BCH, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001;414(6861):345-52.
- [2] 林昇佃等合著, 「燃料電池-新世紀能源」, 滄海書局, 2006.
- [3] 張滌方, 「非鉑系觸媒應用在鹼性燃料電池中氧氣還原反應之研究」, 國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文, 2009.
- [4] Proceeding of fuel cell, COE/TPC/ITRI, 1(1999)
- [5] 衣寶廉主編, 「燃料電池: / 高效, 環保的發電方式」, 五南出版社 2003.
- [6] http://www.fctec.com/fctec_types_sofc.asp
- [7] Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *Journal of catalysis*. 2003;216(1-2):477-86.
- [8] Song C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells:: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*. 2002;77(1-2):17-49.
- [9] 陳冠蓉, 「以 Ni-SDC 為陽極材料之固態氧化物燃料電池研究」, 國立清華大學化學工程學系碩士論文, 2005.
- [10] Cortes-Escobedo CA, Munoz-Saldana J, Bolarin-Miro AM, Sanchez-de Jesus F. Determination of strontium and lanthanum zirconates in YPSZ-LSM mixtures for SOFC. *Journal of Power Sources*. 2008;180(1):209-14.

[11] 鐘國濱, 「以改良式溶膠-凝膠法製備氧化鈣添加氧化鈣為固態氧化物燃料電池電解質材料及其電性之研究」, 國立清華大學化學工程學系博士論文, 2000.

[12] Yoon SP, Han J, Nam SW, Lim TH, Oh IH, Hong SA, et al. Performance of anode-supported solid oxide fuel cell with $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ cathode modified by sol-gel coating technique. *Journal of Power Sources*. 2002;106(1-2):160-6.

[13] Sun C, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007;171(2):247-60.

[14] Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 1996;83(1-2):1-16.

[15] 黃璟瓔, 「以 Co-doped $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 為固態氧化物燃料電池陰極材料之研究」, 國立清華大學化學工程學系碩士論文, 2000.

[16] Fukui T, Ohara S, Naito M, Nogi K. Morphology control of the electrode for Solid Oxide Fuel Cells by using nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 2001;3(2):171-4.

[17] Goodenough JB, Zhou JS. Localized to itinerant electronic transitions in transition-metal oxides with the perovskite structure. *Chem Mater*. 1998;10(10):2980-93.

[18] Chen C-Y, Chen S-Y, Liu D-M. Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes. *Acta Mater* 1999;47(9):2717-26.

[19] 黃苡叡, 「電泳自組裝技術製作氧化矽微球之三維結構光子晶體」, 逢甲大學材料科學所碩士論文, 2004.

[20] Powers RW. The Electrophoretic Forming of Beta Alumina Ceramic. *Journal of The Electrochemical Society*. 1975;122:490-500.

[21] Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water, ASTM Standard D 4187-82, American Society for Testing and Materials, 1985.

[22] Hamaker HC. Physica (Utrecht) 1937;4:1058.

[23] J . S. REED, ``Principles of Ceramics Processing" 2nd edition (JohnWiley & Sons, Interscience, New York, USA, 1995) p. 658.

[24] 汪建民主編, 「材料分析」, 中國材料科學學會, 2004.

[25] Jia L, Lu Z, Huang X, Liu Z, Chen K, Sha X, et al. Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs. Journal of Alloys and Compounds. 2006;424(1-2):299-303.

[26] Chen M, Kim BH, Xu Q, Ahn BG. Preparation and electrochemical properties of Ni-SDC thin films for IT-SOFC anode. Journal of Membrane Science. 2009;334(1-2):138-47.

[27] Simner SP, Bonnett JF, Canfield NL, Meinhardt KD, Shelton JP, Sprenkle VL, et al. Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes. Journal of Power Sources. 2003;113(1):1-10.

[28] Han M, Tang X, Yin H, Peng S. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. Journal of Power Sources. 2007;165(2):757-63.

[29] Inaba H, Nakajima T, Tagawa H. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria. Solid State Ionics. 1998;106(3-4):263-8.

