

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

鈦摻雜鉻酸鋁氧化物材料合成與特性分析

Synthesis and Characterization of Ti-doped LaCrO_3 as
Anodes for Solid Oxide Fuel Cells

研究生：蔡佳芬

指導教授：林明璋 院士

李積琛 博士

中華民國九十九年十一月

鈦摻雜鉻酸鋁氧化物材料合成與特性分析

Synthesis and Characterization of Ti-doped LaCrO₃ as Anodes for Solid Oxide Fuel Cells

研究生： 蔡佳芬

Student: Chia-Fen Tsai

指導教授：
林明璋 院士
李積琛 博士

Advisor: M.C. Lin
Chi-Shen Lee



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

In

Applied Chemistry

November 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年十一月

鈦摻雜鉻酸鋇氧化物材料合成特性分析

研究生：蔡佳芬 指導教授：林明璋 院士

李積琛 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

本論文試將鈦摻雜鉻酸鋇氧化物材料應用在固態氧化物燃料電池電極上。以溶膠凝膠法(sol-gel method)合成鈦摻雜鉻酸鋇氧化物(Ti-doped LaCrO_3)粉末，並以不同比例的鈦取代晶格中的鉻進行鈦摻雜對晶體結構的影響。在 X 光粉末繞射圖中發現，無論在酸性、中性與鹼性環境下合成鈦摻雜鉻酸鋇氧化物皆可形成與 LaCrO_3 相同的斜方晶(orthorhombic)結構，且其形成純相的燒結溫度僅為 800°C ，低於一般文獻上所使用的 1000°C 至 1400°C ，而其鈦摻雜的固溶度可達 15%，摻雜超過 15%的鈦便會在結構中產生燒綠石(pyrochlore)結構的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的第二相。掃描式電子顯微鏡影像顯示摻雜不同鈦的量對其形貌並無影響。同時 EDX 與 ICP-AES 檢測後，在最大摻雜固溶度內，實際摻雜量與理論量相符。更進一步，以 X 射線光電子能譜儀(XPS)分析摻雜後各離子的氧化態與鍵結環境，摻雜 Ti 後，La 離子與 Cr 離子氧化態下降，而氫氣還原後，又以 Ti 離子氧化態變化最為明顯，並以四點探針進行導電率之研究，未摻雜鈦的 LaCrO_3 為 P 型半導體，藉由 Cr 離子中 3d 能帶上的電洞導電。摻雜鈦後的導電率隨著摻雜比例而逐漸提高，可知摻雜 Ti 後，電荷補償作用下產生的晶格缺陷有助於提升電子導電率，但其電子導電度並未達到一般對電極材料所要求的 1S/cm 。然而交流阻抗頻譜儀所量測的 15%鈦摻雜鉻酸鋇氧化物，其離子導電度 0.107S/cm 已達接近電解質的程度，兩者相互彌補，整體導電率而言可能可作為電極材料使用，還須進行半電池與全電池測試做為更仔細的評估。

Synthesis and Characterization of Ti-doped LaCrO₃ as Anodes for Solid Oxide Fuel Cells

Student: Chia-Fen Tsai

Adviser : Prof. M.C. Lin
Dr. Chi-Shen Lee

Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University
Hsinchu(300), Taiwan

Abstract

In the present study, Ti-doped LaCrO₃ perovskite materials were successfully synthesized from EDTA-chelating precursor solution containing the respective aqueous solution of metal nitrate, nitric acid, and EDTA. The phase presence and redox stability of Ti-doped LaCrO₃ was characterized by powder X-ray diffraction. Ti-doped LaCrO₃ powder with single phase orthorhombic perovskite were synthesized under 800°C, which is lower than the one reported to form other perovskite materials. The structure remains its orthorhombic phase when the content of dopant is less than 0.15 as observed by PXRD. As the content of dopant is more than 0.15, it tends to form La₂Ti₂O₇ pyrochlore second phase. Furthermore, the electronic conductivity investigated by four-probe method increased with raising amount of Ti, but it is still lower than the requirement, 1S/cm. Yet, outstanding ionic conductivity of 15% Ti-doped LaCrO₃, 0.107S/cm, is observed by electrochemical impedance spectroscopy. Also, it's shown that electronic and ionic conductivity both in O₂ and H₂ increases with raising amount of Ti, indicating Ti-doped LaCrO₃ is a p-type semiconductor. Further study on surface characteristics by X-ray photoelectron spectroscopy exhibits that the change in conductivity with concentration of charge carriers is closely related to the altering in oxidation states of ions. Dropping conductivity in reducing atmosphere and low electronic conductivity are great concerns for its application on anode for SOFCs, hence further investigation in cell testing needs to be carried out.

致 謝

在交大的六年生活就要結束了，雖稱不上多采多姿但也是充滿回憶，從材料系傻呼呼的小大一開始，到應化系的碩士生，中間還去了趟日本交換學生，還記得當初碩班推徵還是李積琛老師幫我面試，因緣際會之下就又來到林明璋院士與李積琛老師的研究團隊中了，雖人在理學院但還是不時地會在學術研究上與以往材料系的老師與同學合作，感覺十分的親切。最感謝的還是林明璋院士與李積琛老師培養了我積極的研究態度與邏輯思考，以及擔任口試委員的陳軍華老師非常用心地在論文初稿及口試中給與指教，真的是從封面修改到封底，一點也不誇張。此外也感謝交大材料系林鵬老師、潘扶民老師、清大材料系吳振名老師以及交大清大貴儀中心在儀器上予以支持，也因為有各位老師寶貴的建議，才得以讓這份論文更加完整，也希望這份論文能對未來實驗室學弟妹在該領域研究上打下基礎。

而六年來要謝的人實在是太多了，首先，謝謝實驗室的各位，感謝阿伯、阿明、郝哥和呆呆平常在實驗上教導並給予我寶貴建議，師兄、翔翔、香蕉、達達、俊明、阿泰哥、明誠學長、家瑜，學弟妹書維、拔辣、蝌蚪跟允欣，以及看不懂中文的蜜袋鼯們，謝謝你們讓我過去的兩年充滿無限的歡笑，謝謝大家讓我這個從工學院來的在真正的化學實驗室中玩得很開心。謝謝材料 97 同學們以及過去的專題實驗室:PPW 實驗室與林鵬實驗室的學長姐們，不時被我以假材料人的身分騷擾借用儀器:)

還有由衷地感謝交大國際事務處給予前往日本交換學生的機會與經費補助以及遠在日本大阪大學 Kuwabata 實驗室的大家和分散在世界各地的交換學生好朋友們讓我在那半年內擁有難忘的回憶。

最後要謝謝我最愛的家人以及謎樣人物目前是大光頭的杜先生一直以來對我難以捉摸的人生決定給予支持與建議。學生生涯的結束然而美好的人生才正要開始，接下來要繼續去世界各地玩樂過人生!!

Bye 啦!交大!

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	
第一章 緒論	1
1.1 前言.....	1
1.2 固態氧化物燃料電池.....	2
1.2.1 簡介.....	2
1.2.1.1 中溫型固態氧化物燃料電池.....	3
1.3 固態氧化物燃料電池之結構與材料選擇.....	4
1.3.1 電解質.....	5
1.3.2 陰極.....	7
1.3.3 陽極.....	8
1.3.4 連接極.....	10
1.4 評估電池材料的基本性質.....	10
1.4.1 導電率.....	10
1.4.2 電池極化.....	12
1.4.3 交流阻抗頻譜分析.....	13
1.5 摻雜異離子在晶格中產生的缺陷.....	15
1.6 目前 SOFC 陽極材料發展.....	16
1.6.1 鈣鈦礦結構氧化物.....	17
1.6.2 鈣鈦礦氧化物做為陽極材料.....	19
1.7 研究主題.....	22
第二章 實驗.....	23
2.1 藥品.....	23
2.2 鈦摻雜鉻酸鋇氧化物粉末的製備.....	23

2.3 試片的製備.....	24
2.3.1 乾壓法製備試片.....	24
2.3.2 氫氣還原.....	25
2.3.3 阻抗分析試片製備.....	25
2.4 性質量測與分析.....	25
2.4.1 粉末 X 光繞射儀(X-ray powder diffraction, PXRD).....	25
2.4.2 場發射掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM).....	25
2.4.3 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spetrometer, ICP-AES)	26
2.4.4 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy)	26
2.4.5 四點探針量測電子導電度.....	26
2.4.6 交流阻抗分析儀.....	27
第三章 結果與討論.....	28
3.1 Ti 摻雜 LaCrO ₃ 合成探討.....	28
3.1.1 粉末繞射圖譜.....	28
3.1.2 SEM-EDX 與 ICP-AES 分析.....	32
3.2 Ti 摻雜 LaCrO ₃ 於不同氣體氛圍下之 XPS 分析.....	33
3.3 Ti 摻雜 LaCrO ₃ 於不同氣體氛圍下之電化學性質研究.....	38
3.3.1 電子導電度.....	38
3.3.2 交流阻抗量測其離子導電度.....	40
第四章 結論.....	48
參考文獻.....	49
附錄.....	52

圖目錄

圖 1-1	固態氧化物燃料電池工作原理示意圖	3
圖 1-2	以 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-d}$ 做為電解質材料，在 750°C H_2 氣氛下可達 $1.1\text{W}/\text{cm}^2$ ，在含有 20ppm H_2S 電池也不會產生毒化現象，是目前最高的電池效率	4
圖 1-3	電解質氧離子導體導電率與溫度的關係圖	6
圖 1-4	CaF_2 螢石結構圖	6
圖 1-5	ABO_3 鈣鈦礦結構圖	8
圖 1-6	氣體反應物、多孔性電極與電解質三相共存區(triple phase boundary, TPB)示意圖	9
圖 1-7	量測離子導電率示意圖	11
圖 1-8	典型燃料電池極化曲線	13
圖 1-9	(a)輸入電壓(b)輸出電流與時間關係圖	14
圖 1-10	(a)Nyquist plot (b) Bode plot	15
圖 1-11	(a)模擬電路元件圖(b)三組並聯的標準電容與電阻串聯所得的 Nyquist plot	16
圖 1-12	Brouwer diagram	16
圖 1-13	於鈣鈦礦結構中所摻雜異離子的大小對結構扭曲的影響	18
圖 1-14	鈣鈦礦材料的晶體結構(a)斜方晶(b)菱形晶	18
圖 1-15	以 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 做為陽極材料的電池效率	21
圖 1-16	以 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ double perovskite 做為陽極材料的電池效率	21
圖 2-1	實驗流程圖	24
圖 2-2	試片固定在高緻密氧化鋁管示意圖	25
圖 2-3	四點探針量測示意圖	26
圖 2-4	量測離子導電度示意圖	27
圖 3-1	不同酸鹼環境下合成之 10% Ti-doped LaCrO_3 PXRDR 圖	29
圖 3-2	10% Ti-doped LaCrO_3 於 700°C 至 1200°C 燒結後的 PXRDR 圖	30
圖 3-3	摻雜不同 Ti 比例的 PXRDR 圖，*表 pyrochlore 相	31
圖 3-4	氫氣還原前後之 PXRDR 圖，標記 H_2 者為經過氫氣還原，未標者則僅	32

於室溫下燒結處理

圖 3-5	5% Ti-doped LaCrO ₃ 的 XPS 全區域能量掃描圖	34
圖 3-6	Ti-doped LaCrO ₃ 材料的 O1s 電子束縛能譜圖，a、c、e 為摻雜比例為 0%、5%、15%，b、d、f 為 a、c、e 經 900°C 氫氣還原 12 小時	35
圖 3-7	Ti-doped LaCrO ₃ 材料的 La3d 電子束縛能譜圖，a、c 與 e 為摻雜比例為 0%、5%與 15%，b、d、f 為 a、c、e 經 900°C 氫氣還原 12 小時	36
圖 3-8	Ti-doped LaCrO ₃ 材料的 Cr3d 電子束縛能譜圖，a、c 與 e 為摻雜比例為 0%、5%與 15%，b、d、f 為 a、c、e 經 900°C 氫氣還原 12 小時	37
圖 3-9	Ti-doped LaCrO ₃ 材料的 Ti2p 電子束縛能譜圖，a、c 為摻雜比例為 5%與 15%，b、d 為 a、c 經 900°C 氫氣還原 12 小時	38
圖 3-10	表 3-4 中所得之電子導電率，依阿瑞尼士方程式 $\ln(\sigma T)$ 對 $1/T$ 作圖，斜率即為活化能	40
圖 3-11	未摻雜 Ti 的 LaCrO ₃ 在(a)50°C(b)500°C(c)600°C-900°C(d)900°C 下測試的交流阻抗圖譜	41
圖 3-12	5% Ti-doped LaCrO ₃ 試片在 400°C-900°C 不同溫度下的交流阻抗圖與模擬電路圖	44
圖 3-13	15% Ti-doped LaCrO ₃ 於氧氣下交流阻抗頻譜圖與模擬電路圖	45
圖 3-14	Ti-doped LaCrO ₃ 的離子導電率並與以相同方法所合成的 SrTiO ₃ 、SrZrO ₃ 及 LaAlO ₃ 相比較	47
圖 1	(a)未摻雜 LaCrO ₃ 與(b)5% (c)10% (d)15%Ti-doped LaCrO ₃ 於 1200°C 燒結 4 小時後 SEM 下的微觀結構	52
圖 2	5% Ti-doped LaCrO ₃ 於氫氣下交流阻抗頻譜圖與模擬電路圖	53
圖 3	15% Ti-doped LaCrO ₃ 於氫氣下交流阻抗頻譜圖與模擬電路圖	55
圖 4	以 sol-gel 法在不同酸鹼環境下合成各種鈣鈦礦結構氧化物	56

表目錄

表 1-1	各種鈣鈦礦材料的應用	19
表 1-2	鈣鈦礦結構材料於固態氧化物燃料電池的應用	19
表 2-1	實驗藥品	23
表 3-1	不同摻雜比例下，晶格常數之變化	31
表 3-2	Ti-doped LaCrO ₃ 之 ICP-AES 與 EDS 分析結果	33
表 3-3	以四點探針法分別於氧氣與氫氣氣氛下，600°C 至 750°C 間量測 5%、10%與 15% Ti-doped LaCrO ₃ 而得之電子導電率	39
表 3-4	以電路元件模擬圖 3-13 後得到的電阻電容數值	45
表 3-5	以電路元件模擬圖 3-14 後得到的電阻電容數值	46
表 3-6	Ti-doped LaCrO ₃ 由模擬電路圖而得到的電荷傳遞阻抗經由計算後所 得的離子導電率	46
表 1	以電路元件模擬圖 2 後得到的電阻電容數值	54
表 2	以電路元件模擬圖 3 後得到的電阻電容數值	56



第一章 緒論

1.1 前言

自十八世紀工業革命以來，科技不斷地快速發展，不僅使人類的生活日益便利也提高其生活品質，目前我們所使用的能源主要為石油和煤炭等石化燃料，然而長久地恣意使用下，其蘊藏量已將達消失殆盡之境，且大量使用石化燃料所排放出的二氧化碳等溫室氣體也造成地表溫度攀高與海平面逐年上升的暖化現象，若再繼續毫無節制地濫用自然資源，不僅是將耗盡地球蘊藏數十億年的自然資源更會對我們所居住的環境造成無可彌補的傷害，有鑒於此，近年來各界積極地發展綠色能源，在從事工業活動與高科技產業發展的同時，也秉持著「永續經營」的觀念對地球盡份責任與義務。其中，燃料電池（fuel cells）的高效率、低二氧化碳排放量、燃料價格低廉以及其使用攜帶上的便利性，成為各界積極研究最有潛力的無污染發電系統。

燃料電池依其所用的電解質分類有鹼性燃料電池（AFC）、質子交換膜燃料電池（PEMFC）、磷酸鹽燃料電池（PFC）、熔融碳酸鹽燃料電池（MCFC）和固體氧化物燃料電池（SOFC）。前三類 AFC、PEMFC 和 PFC 屬低溫型的燃料電池，它們的操作溫度低於 300°C，後兩類即 MCFC 和 SOFC 屬高溫型燃料電池，操作溫度高於 600°C，其中高溫 SOFC 的操作溫度為 900°C-1000°C。依熱力學分析而言¹，燃料電池效率不受卡諾迴圈(Carnot Cycle)的限制，不論是低溫或高溫型燃料電池，其發電效率一般皆可達到 40-70%，而能量利用效率一般高於 50%，最高可達 90%以上。就各類燃料電池系統而言，低溫型，由於系統內部的消耗如氣體循環風扇和控制系統以及燃料電池產生的高熵值的低溫廢熱不能再用於發電，因此其效率只達 40%，明顯不如高溫型燃料電池的發電和能量利用效率，屬高溫型燃料電池的 SOFC 具有最高的能量轉換效率，不僅能結合廢熱回收，汽電共生後發電效率可達 80%以上，更能做為大型發電使用以取代傳統發電。在固態氧化物燃料電池運作過程中，高溫雖能加快反應速率提高發電效率，但也縮短了電池使用壽命並造成各組件選擇困難，因此如何在降低操作溫度減少使用成本的前提

下，仍保有甚至超越原有的能量轉換效率是各界發展中溫型固態氧化物燃料電池的一大目標。

1.2 固態氧化物燃料電池

1.2.1 簡介

固態氧化物燃料電池的陰極、陽極與電解質等各單位元件皆是由固態氧化物材料所組成，故名為固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)，也因固態氧化物的反應活化能較高，所以 SOFC 的操作溫度多介於 600°C 至 900°C 之間以提升其反應速率。其工作原理如圖 1-1²，其與其他燃料電池相同的是氫氣與氧氣反應生成水的概念，然而不同的是固態氧化物燃料電池的主要載電粒子(charge carriers)為氧離子(O²⁻)，由氧氣於陰極經陰極材料還原後形成氧離子，O²⁻做為主要的載電粒子經由電解質層擴散至陽極，與陽極的 H₂ 或 CO 反應生成 H₂O 或 CO₂，同時，陽極氧化反應所釋出的電子經由外部電路傳至陰極以形成迴路，產生電力。

在工作時，陰極會通入氧氣或空氣做為氧離子的來源，故稱為空氣電極(air electrode)，而陽極會通入氫氣或碳氫化合物氣體，如乙醇，做為氧化反應之反應物，如同燃燒燃料一般，故稱為燃料電極(fuel electrode)，而對其他低溫燃料電池而言會造成電極毒化現象的 CO，也是 SOFC 的燃料之一。此外，由於兩極材料需與氣體反應且反應僅發生在固體材料與氣體分子的接觸面上，為了提高電極材料與氣體分子反應速率並有效降低電池工作時的活性極化(activation polarization)，會選擇將陰極與陽極做成多孔性結構的材料以大幅增加固相與氣相間的反應面積。此外，為了避免陽極與陰極間的氣體擴散反應造成短路現象(shortcut)，電解質層必須為極緻密結構以隔絕氣體相互擴散。

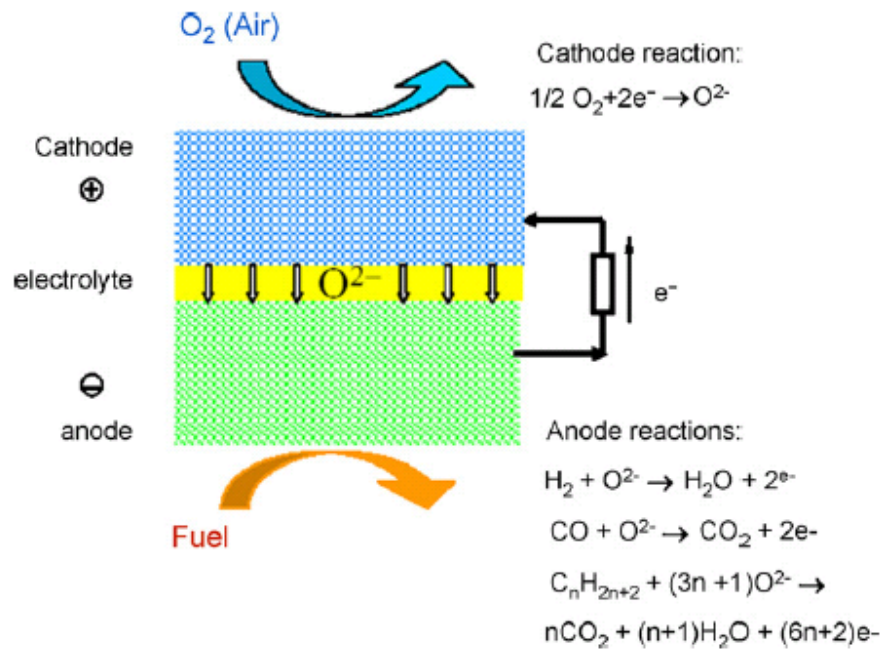


圖 1-1 固態氧化物燃料電池工作原理示意圖²

1.2.1 中溫型固態氧化物燃料電池

由於 SOFC 中的固態氧化物材料活化能高，須藉升高反應溫度以提高其反應速率，SOFC 的操作溫度多為 800°C 以上，但當電池在此等高溫下工作時，電極、電解質與高溫密封膠等各單元元件間會產生下列現象降低電池效率與穩定性：

- (1) 高溫操作下的兩極多孔性材料粒子燒結成長，與氣體分子反應面積因此減少，造成長時間電池輸出功率驟降。
- (2) 高溫操作下材料間易擴散相互反應。
- (3) 材料間熱膨脹係數不同易造成的電池彎曲或界面間的破裂現象。
- (4) 電池使用壽命因高溫操作而減短。

同時，高操作溫度也限制了電池各極與封裝材料上的選擇性，眾多因素皆指出高溫型 SOFC 的發展不符合經濟效益，因此目前各界多朝向中溫型 SOFC 發展，將操作溫度降至 600°C -700°C 並積極尋找適合材料以維持或甚至超越高溫時的電池效率。Liu³ 等人發表的以 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-d}$ 做為電解質材料，在 750°C H_2 氣氛下可達 $1.1\text{W}/\text{cm}^2$ ，在含有 20ppm H_2S 電池也不會產生毒化現象，是目前最高的電池效率。

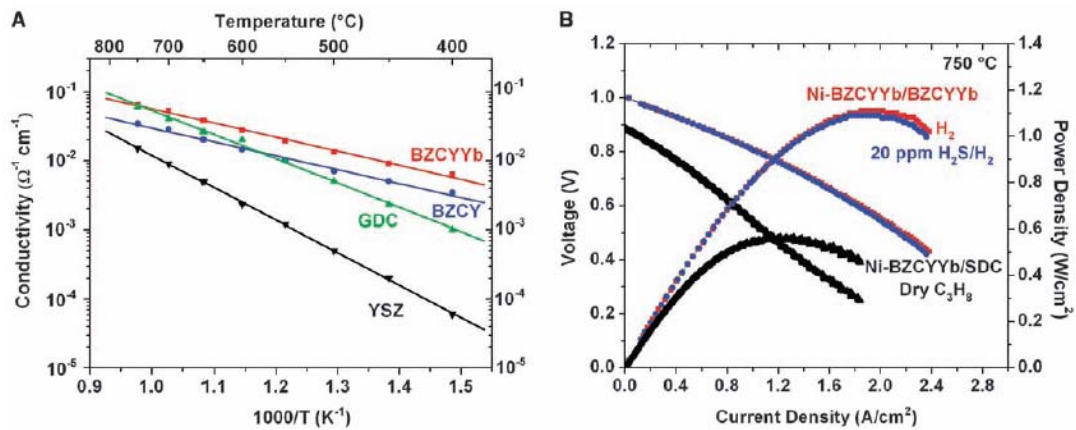


Fig. 1. (A) Ionic conductivities of BZCYYb, BZCY, GDC, and YSZ as measured at 400° to 750°C in wet oxygen (with ~3 vol % H₂O). (B) Typical current-voltage characteristics and the corresponding power densities measured at 750°C for a cell with a configuration of Ni-BZCYYb | BZCYYb | BZCY-LSCF when ambient air was used as oxidant and hydrogen as fuel (with or without 20 ppm H₂S contamination), and for another cell with a configuration of Ni-BZCYYb | SDC | LSCF when dry propane was used as fuel.

圖 1-2 以 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-d}$ 做為電解質材料，在 750°C H₂ 氣氛下可達 1.1W/cm²，在含有 20ppm H₂S 電池也不會產生毒化現象，是目前最高的電池效率³

1.3 固態氧化物燃料電池之結構與各極材料選擇

SOFC 中的主要載電粒子為氧離子且操作溫度甚高，故多以具有氧離子導電性的陶瓷電解質材料為基礎，加上以陶瓷及部分金屬作為陰極及陽極材料，並依照主要支撐元件不同分為電解質支撐(electrolyte-supported SOFC)、陽極支撐(anode-supported SOFC)與陰極支撐(cathode-supported SOFC)三種⁴，其中電解質支撐的固態氧化物燃料電池因為具有較厚的電解質層(約 250μm)，所產生的歐姆極化也較高，降低其電池效率，且所使用的操作溫度也較其他二者高，較不符合經濟效益。近年來，拜薄膜技術發展所賜，可將約 5-50μm 的薄膜電解質緻密地披覆在陽極或陰極材料上，非但能大幅降低離子流阻抗所造成的歐姆極化並提高輸出效率，更能有效降低操作溫度，而中溫型 SOFC 也大多朝陽極或陰極支撐發展。此外，SOFC 操作溫度除了與各極厚度有關外，也與各極材料特性有極高的相關性，因此在發展中溫型 SOFC 時，須依照各極需求挑選開發適當的材料並考慮各元件的相互匹配性，以下便對各極材料做簡單了解。

1.3.1 電解質

在 SOFC 工作過程中，電解質須接收陰極來的氧離子並經由內部傳遞至陽極與氫離子反應生成水，理想的電解質須具備以下條件：

1. 高離子導電率。以降低離子在電解質內移動時所產生的歐姆極化(Ohmic polarization)，理想的離子導電率(σ_{ion})約為 10^{-4} 至 10^{-1} S/cm。
2. 極低的電子導電率。電池工作時，電子經外部電路傳遞到對極以產生電力，若部分電子經由電解質傳遞到對極，便會造成電池短路無法運作。
3. 緻密化結構。以防止陰極與陽極的氣體擴散進行反應造成短路現象。
4. 化學穩定，不易與兩極材料或氣體反應。
5. 與連接元件相容的熱膨脹係數。降低熱膨脹應力，以避免在高溫操作時，熱膨脹係數差異過造成電池彎曲或破裂的現象。
6. 在氧化與還原氣氛下的結構與導電率穩定性。

具有離子導電性的固態材料種類繁多，應用在 SOFC 電解質上的材料以高氧離子導電性的為主，如氧化鋯、氧化鈾或鏷銻氧等，圖 1-2 為目前較常做電解質使用的氧離子導體導電率與溫度的關係圖，其中具有螢石結構(fluorite)的氧化物是最被廣為研究的固體電解質材料，如鈦穩定氧化鋯 (yttria stabilized zirconia, YSZ)、稀土摻雜氧化鈾 (rare earth doped ceria) 和稀土摻雜氧化鈹 (rare earth doped bismuth oxide)。

在這些材料中，研究較為成熟也是較常被應用在商業化電池中是鈦穩定氧化鋯 (yttria stabilized zirconia, YSZ)。目前商業化的 SOFC 幾乎都以它作為電解質。純的 ZrO_2 ，在室溫下為單斜相(monoclinic)， 1170°C 轉為正方晶相(tetragonal)，於 2370°C 又轉為立方相(cubic)，當溫度達到 2680°C 變溶解為液相⁴。

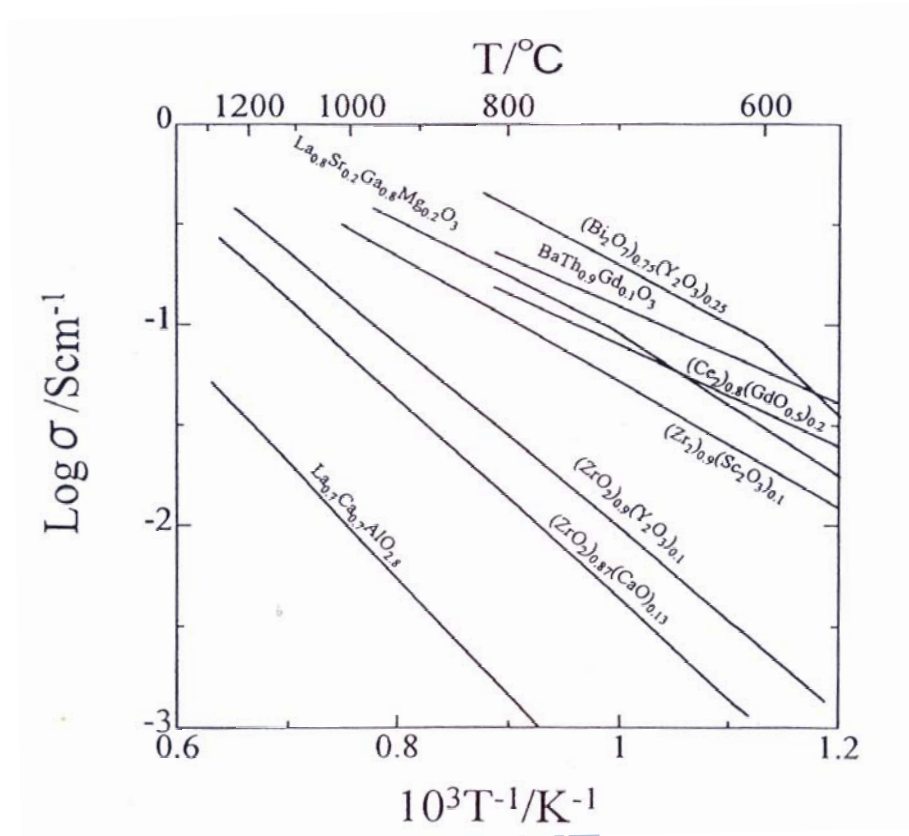


圖 1-3 電解質氧離子導體導電率與溫度的關係圖⁴

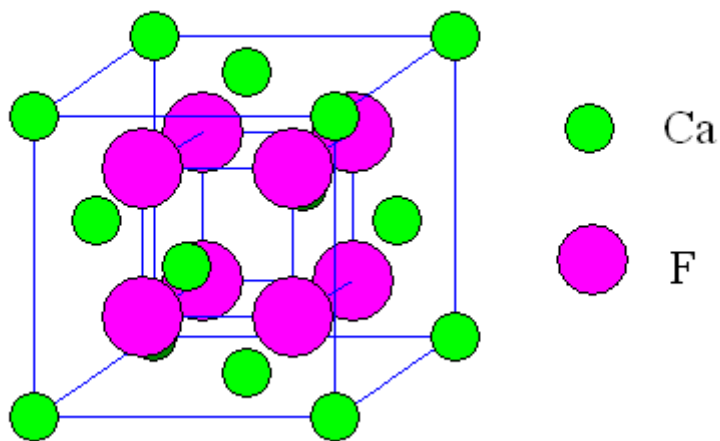
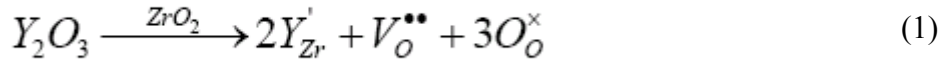


圖 1-4 CaF₂ 螢石結構圖

由於氧化鋯的熱膨脹屬異向性(anisotropic)，在由單斜相轉為正方晶時，陶瓷體會因急遽的體積變化而裂損，為了減緩此現象，便在氧化鋯中加入穩定劑(stabilizer)，使結構維持在高溫的立方晶相，此外，純的 ZrO₂ 氧空缺濃度低，離子導電性不佳，添加二價或三價的異質陽離子(如 Y³⁺、Yb³⁺、Sc³⁺、Ca²⁺ 或 Mg²⁺)做為穩定劑也可藉電荷補償

作用對氧化鋯本身的電性與機械性質上做修飾，增加氧離子空缺濃度以提高其氧離子導電率。例如 YSZ 中添加 8-10mol% 氧化釷於氧化鋯中：



上述方程式指出，每一分子 Y_2O_3 產生一個氧空缺。YSZ 藉著結構中的氧空缺來傳導 O^{2-} ，但其氧離子濃度偏低，通常需要在較高溫度（900-1000°C）下操作。在 950°C 時的最大氧離子電導約為 0.1S/cm，800°C 時為 0.03S/cm，當溫度降至 500°C 時僅為 $9 \times 10^{-4} S/cm$ ⁴。雖然 YSZ 的離子導電率並非最高的，但它的低電子導電率、在高溫的氧化和還原條件下仍有很好的長期化學和物理穩定性，熱膨脹係數約為 $10^{-7}/K$ 、易於燒製成薄膜或其他不同形狀以滿足不同的電池設計要求、好的機械強度和相對較低的價格等不可多得的優越之處皆是使其成為 SOFC 電解質材料中的首選。

但在目前發展中溫型 SOFC 趨勢上，為了降低電池操作溫度且維持其效率，除了大幅降低 YSZ 電解質厚度以減少歐姆阻抗外，Goodenough⁵ 等人也研究以氧離子導電率較高的 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_3$ 取代 YSZ 做為中溫型 SOFC 的新型電解質材料，其離子導電率在 800°C 下可達 0.166S/cm 較 YSZ 在 950°C 下的 0.1S/cm 高，因此可有效降低操作溫度。

1.3.2 陰極

在 SOFC 工作時，在陰極通入氧氣或空氣，陰極材料將破壞 O_2 共價鍵接受外來電子並提供反應基(reaction site)進行還原反應，將 O_2 還原成 O^{2-} ，並允許還原後的 O^{2-} 通過電極進入電解質傳遞至陽極進行反應，為了能有效將氧離子傳遞至電解質，會使用電子性與離子性混合導體(Mixed Ionic and Electronic Conductors, MIECs)做為陰極材料以減少離子移動時所產生的歐姆極化⁶。理想的陰極材料須具備下列性質⁴：

1. 高電子導電性(大於 1S/cm)。

2. 對氧分子還原反應具有高催化活性。
3. 高氣體滲透率，多孔性結構以增加固態電極材料與氣體分子間的反應面積。
4. 良離子導電性，以減少歐姆極化。
5. 在高溫氧化氣氛下具有熱穩定性與化學穩定性。
6. 與電解質或連接器材料有相容的熱膨脹係數。

目前最常做為陰極材料的是具有鈣鈦礦(perovskite, ABO_3)結構其結構如圖 1-5，一般摻入二價鹼土族金屬離子(如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+})以取代鈣鈦礦結構中居於 A-site 的三價稀土族金屬離子(如 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Y^{3+} 等)，電荷補償作用下，居於 B-site 的 B^{3+} 離子會氧化成 B^{4+} 釋出電子形成電洞，或產生氧空缺(oxygen vacancy, V_O)以維持電荷中和⁶。常見的陰極材料以後過度金屬元素為主(late transition metal)，有 $La_{1-x}Sr_xMO_{3-d}$ ($M=Mn$ 、 Fe 、 Co)及 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-d}$ 。其中廣為商業化的陰極材料 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (簡稱 LSM)，在高溫與長時間操作下，金屬離子易因濃度差而互相擴散而反應生成 $La_2Zr_2O_7$ ，大幅提高陰極阻抗。

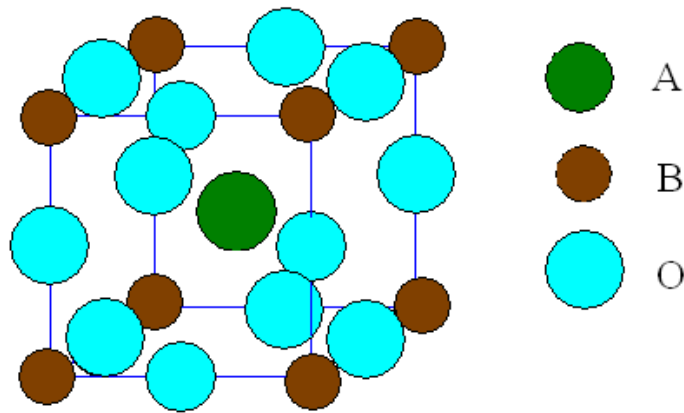


圖 1-5 ABO_3 鈣鈦礦結構圖

1.3.3 陽極

於陽極通入氫氣，陽極材料將催化氫氣分子氧化為氫離子與電解質傳遞過來的氧離子反應產生水，同時將電子導出至外部電路以產生電力。理想的陽極材料須具備以下特性⁴：

1. 高電子導電性(大於 $1S/cm$)⁷⁻¹⁰
2. 高氣體滲透率，多孔性結構以增加固態電極材料與氣體分子間的反應面積。

3. 能吸附氫氣分子並催化氧化反應呈氫離子。
4. 與電解質或連接器材料有相容的熱膨脹係數與化學穩定性。
5. 在高溫還原氣氛下具有熱穩定性與化學穩定性。

目前多採用對 H_2 有吸附與催化分解能力的 Ni 做為陽極金屬觸媒，然而金屬陽極材料與陶瓷電解質材料的熱膨脹係數差異過大，易導致其界面處破裂或電池彎曲現象，因此將金屬粉末與陶瓷電解質材料混合製成陶金材料(cermets)作為陽極材料使用，如 Ni-YSZ^{2, 11, 12, 21, 22} 或 Ni-SDC⁴ 等。此外，對於純電子導體的 Ni 電極而言，其化學反應處僅侷限在氣體反應物、多孔性電極與電解質三相共存區(triple phase boundary, TPB)，如圖 1-6，與電解質材料混合後的陶金材料同時具備離子與電子導電性，能有效增加三相反應面積並縮短離子傳遞距離且能抑制金屬在高溫下晶粒成長的粗化現象(coalescence)以減低陽極部分的過電壓(overpotential)。然而 Ni-YSZ 在通入 CH_4 等燃料長時間使用下，易產生積碳(carbon deposition)與硫毒化(sulfur poisoning)現象⁷⁻¹⁰。目前也有部分研究開發鈣鈦礦結構做為陽極材料，如 $LaCrO_3$ -based⁷⁻¹⁰ 或 $SrTiO_3$ -based⁷⁻¹⁰ 等。

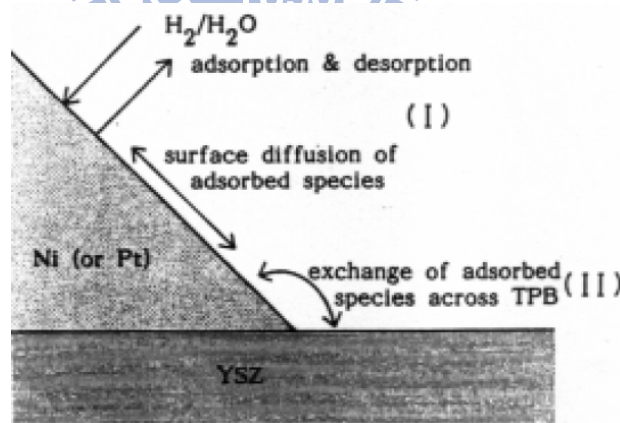


圖 1-6 氣體反應物、多孔性電極與電解質三相共存區(triple phase boundary, TPB)

示意圖⁴

1.3.4 連接極

連接極的主要作用為連接相鄰單電池的陽極與陰極以提高輸出電流與電壓，獲得較高輸出功率，並分隔單電池氧化劑與燃料。由於連接極的工作環境與需求，做連接極之用的材料必須具備以下條件⁴：

1. 足夠高的電子導電度以減少單電池間的歐姆阻抗。
2. 在操作溫度下與其他電池元件材料有相容的熱膨脹係數與化學穩定性。
3. 在氧化與還原氣氛下皆能維持其性質穩定。
4. 結構緻密性高，能將陽極側的燃料與陰極側的氧化劑分開避免短路。

至今陶瓷連接及材料主要是以鈣鈦礦結構的 LaCrO_3 為基礎，其熱膨脹係數小且具有高溫穩定性，多以利用摻雜異離子於 LaCrO_3 中的 A site 或 B site 以對材料性質做改質。

1.4 評估電池材料的基本性質

1.4.1 導電率

導電率可以歐姆定律(Ohm's law)來描述

$$V=iR \quad (2)$$

$$I = \frac{i}{A} = \frac{d}{RA} \frac{V}{d} = -\sigma i \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3)$$

I 為電流密度、 $d\phi/dx$ 為電場梯度， σ 為導電率，一般而言可以此式來描述載電粒子在導體內部傳導形成電流的行為。而載電粒子依材料而異，金屬導體以自由電子為主要載電粒子，半導體則為電子與電洞，陶瓷材料為電子與離子混合導體，載電粒子包含電子、電洞與離子，相當複雜，其不同陶瓷材料的導電度分布範圍更可達 24 個數量級之高¹³，而整體導電率又是評斷材料是否有潛力被開發為做為電極之用的重要性質，本節將簡介陶瓷材料導電率與其主要影響因素^{11,13}。

材料中僅有單一種載電粒子時，導電率為 $\sigma = C_m Z \mu_d$ ， C_m 為單位體積移動的載電粒子濃度， Z 為其帶電量， μ_d 為載電粒子在電場中的電遷移率(mobility)，而超過一種以上的載電粒子存在時，總導電度可簡述為內部所有種類載電粒子導電率的總和，依陶瓷材

料為例，總導電率為電子導電率(electronic conductivity)與離子導電率(ionic conductivity)之和

$$\sigma_{tot} = \sigma_{elect} + \sigma_{ion} \quad (4)$$

電子導電率以電子或電洞做為載電粒子，統稱為電子載體(electronic carriers)，在陶瓷材料中，電子載體主要是從(1)intrinsic，躍遷跨越材料本身的能隙至 conduction band(2)extrinsic，摻雜雜質(3)電荷補償作用下所產生的。整體而言，溫度上升，電子導電度下降，材料內部 scattering center 越多，導電率越差。溫度上升雖能提高電子躍遷至導帶的數量，但其因溫度所產生的晶格熱振動(thermal vibration)降低電子或電洞的電遷移率，故電子導電率因而下降。而材料本身或摻雜雜質(impurity)產生的材料缺陷(defect)會阻礙電子電洞移動，稱為散射中心(scattering center)，降低電遷移率，使得導電率下降。通常以四點探針法做為量測方法。

離子導電率是帶電的陰離子或陽離子藉著在外加電場下遷移(migration)或擴散(diffusion)移動下所產生的電流，離子導電率與其擴散係數成正比。固態氧化物燃料電池以氧離子做為主要電荷傳導粒子，在量測材料離子導電率時皆為量測氧離子導電率，文獻中以圖 1-7 中的 electrochemical oxygen concentration cell 為量測方法¹⁴，將待測材料封於管中，於材料兩側施以不同的氧分壓環境，藉著氧分壓不同，量測兩側電壓差所造成的電動勢。

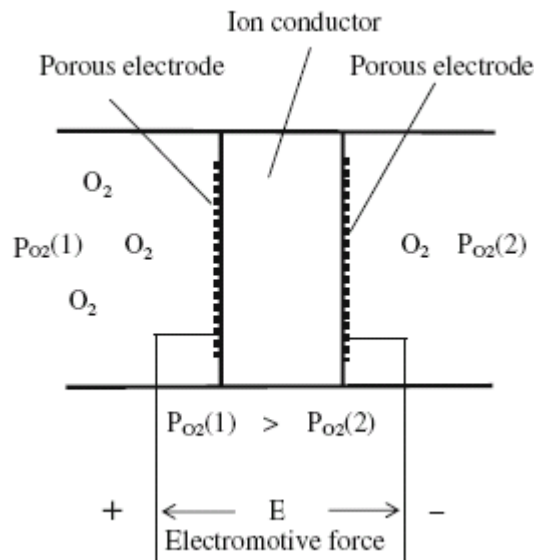


圖 1-7 量測離子導電率示意圖⁴

1.4.2 電池極化^{15,16}

在理想狀態下，電池放電電位不隨其放電流之大小而改變，但實際上，當電流通過電池時會伴隨著一系列的內部反應發生如：溶解、吸脫附、氣體擴散、析出等而產生阻礙，電池為了正常運作必須消耗能量以克服阻礙，因此，電池電位出現與理想可逆電位偏離的現象，稱為極化（polarization），依極化發生的位置不同分為陽極極化及陰極極化。對單一電極而言，無電流通過時的電位為其理想平衡電位 E_n ，當電流通過時產生上述極化現象電位變為 E ，此時，理想平衡電位與實際放電電位之差 $\eta = |E_n - E|$ ，稱為過電位（overpotential）。實際上，極化與過電位是相關聯的概念，極化是對任意電極的定性描述，而過電位是相對於一已知平衡電位的電極作定量描述。極化的產生原因有以下三項^{15,16}：

- (1) 活性極化（activation polarization）：主要是由於電極表面剛要啟動電化學反應時，反應物在反應成生成物的過程中因需克服反應活化能而造成反應速率呈現遲緩的現象，主要來自於反應物的介面阻抗（interface resistance）。活性極化直接與電化學反應速率有關，故又稱電化學極化（electrochemical polarization），影響此階段電壓降的主因為觸媒吸脫附動力學。在 SOFC 中便是兩極材料裂解氫氣與氧氣成離子的活性。
- (2) 濃度極化（concentration polarization）：當電池淨反應一段時間後，反應物消耗所產生的濃度梯度，造成反應不易進行的現象，即為濃度極化。若反應物是在電池中不停地擴散或遷移至電極表面進行反應，則其濃度極化現象會較顯著。
- (3) 歐姆極化（ohmic polarization）：當反應進行一段時間後，電極表面開始受到一些強吸附物質佔據活性中心或是惰性物質形成在電極表面阻礙反應進行，形成電子轉移障礙稱為歐姆極化。歐姆極化故名思義均遵守歐姆定律，使其電壓與電流呈線性下降關係，可表示為 $i \cdot R_\Omega$ 。SOFC 中常發生的歐姆級化現象主要來自於燃料中的 H_2S

產生的硫毒化(sulfur poisoning)與碳氫化合物產生的積碳(carbon deposition)現象。

一般的燃料電池極化曲線，如圖 1-8，橫座標為通過電池的電流密度縱座標為電池的輸出電壓，當電池尚未有淨電流通過時的電壓為理想電壓 E_n ，當電池開始輸出電流對外作功時，會產生極化現象使得實際輸出電壓降至 E_{cell} ，故電池實際輸出電壓為理想電壓減去所有極化所造成的過電位，也就是：

$$E_{cell} = E_n - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} \quad (5)$$

典型的極化曲線分為三個區域，在低電流密度時，電池阻抗主要來自於反應物介面阻抗所產生的活性過電位，此時電池電壓隨電流密度增加而迅速下降；隨著電流密度的增加，電池阻抗改由電池內部歐姆阻抗造成的歐姆過電位主導，此時電壓降與電流密度呈線性關係；當電流密度持續增加而到達極限時，電池電壓因濃度過電位而急速下降，最後達到的電壓即為實際輸出電壓。

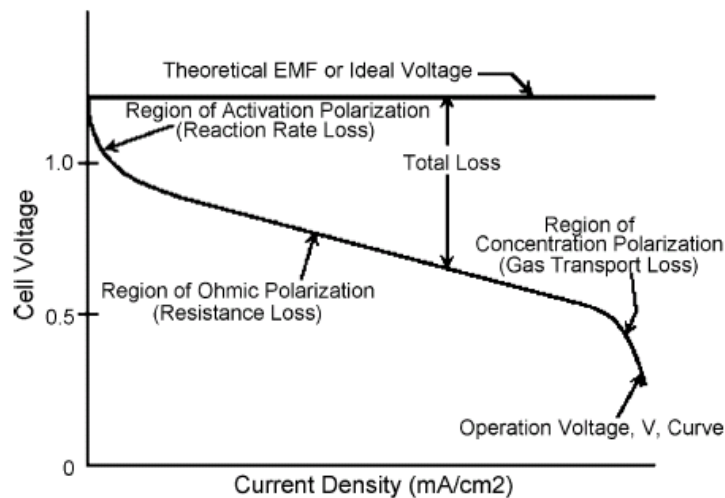


圖 1-8 典型燃料電池極化曲線⁴

1.4.3 交流阻抗頻譜分析

在材料上施加一外加電場，電荷受電場驅動下在材料內部遷移，電子或電洞遷移時受到材料本身晶格熱振動或晶格缺陷形成 scattering center 阻礙電子移動，其單位時間所量測到電子流量，即為電流，依照歐姆定律，電壓與電流的比值則為該材料的電阻。然而，交流阻抗頻譜分析儀亦是利用同一原理，在變動頻率下供給電壓並量測回覆之電流，兩者的比值即為阻抗(impedance)，為廣義上的電阻。利用交流阻抗頻譜分析儀量測

材料後，由歐姆定律及尤拉關係式求得一以複數形式表示的阻抗，將圖型繪製成 Nyquist plot 後分析圖形並以電阻、電容或電感等電路元件設計一等效電路以模擬載電粒子在材料中所發生的各項反應，藉此分析並解釋各阻抗的物理意義及其與材料性質之關係，不僅能靈敏且忠實地反應材料特性，更能補強傳統四點探針量測之不足，是目前最常用來分析並檢測電池材料特性的儀器。

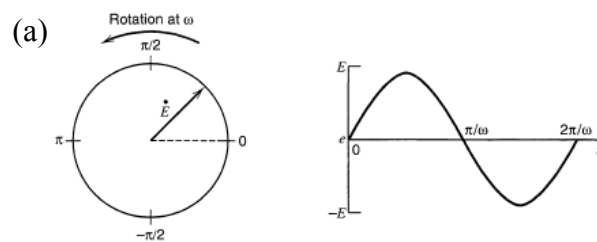
量測電化學阻抗時，對待側電化學電池輸入一隨時間變化的交流電壓 E ，利用尤拉關係式可將電壓 E 表示為：

$$E_t = E_0 e^{j\omega t} = E_0 (\cos \omega t + j \sin \omega t); \omega = 2\pi f \quad (6)$$

其中 E_0 為輸入交流電壓之振幅， ωt 為輸入交流電壓之相位(phase)， f 為交流電輸入頻率，輸入電壓與時間關係圖如圖 1-10 所示。輸入之交流電壓經材料後可由儀器量測反應的交流電流，兩者波形相同僅是在與時間關係上會有相位移動(phase shift)現象，將所量得之電流以下式表示，

$$I_t = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} = I_0 [\cos(\omega t - \phi) + j \sin(\omega t - \phi)]; \omega = 2\pi f \quad (7)$$

其中 I_0 表交流電流之振幅， $\omega t - \psi$ 表交流電流相位，其頻率 f 與所提供之交流電壓相同，量測電流與時間關係如圖 1-10 所示。最後經歐姆定律求得交流電壓與電流之比值，即為材料內部電化學反應所產生的阻抗值。將此阻抗繪製在複數平面上，如圖 1-12，稱為 Nyquist plot，其中 X 軸表實部阻抗，Y 軸表虛部阻抗的負數。也可將實部阻抗對角頻率之對數或相位對角頻率之對數做圖，稱為 Bode plot，如圖 1-11，分析圖型後以等效電路模擬材料內部反應，計算各阻抗後，解釋其物理意義並推論其對材料性質的影響。



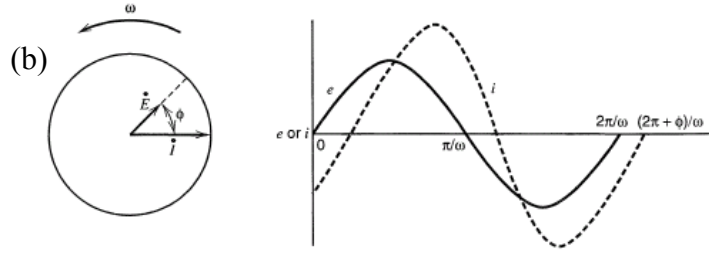


圖 1-9 (a)輸入電壓(b)輸出電流與時間關係圖¹⁵

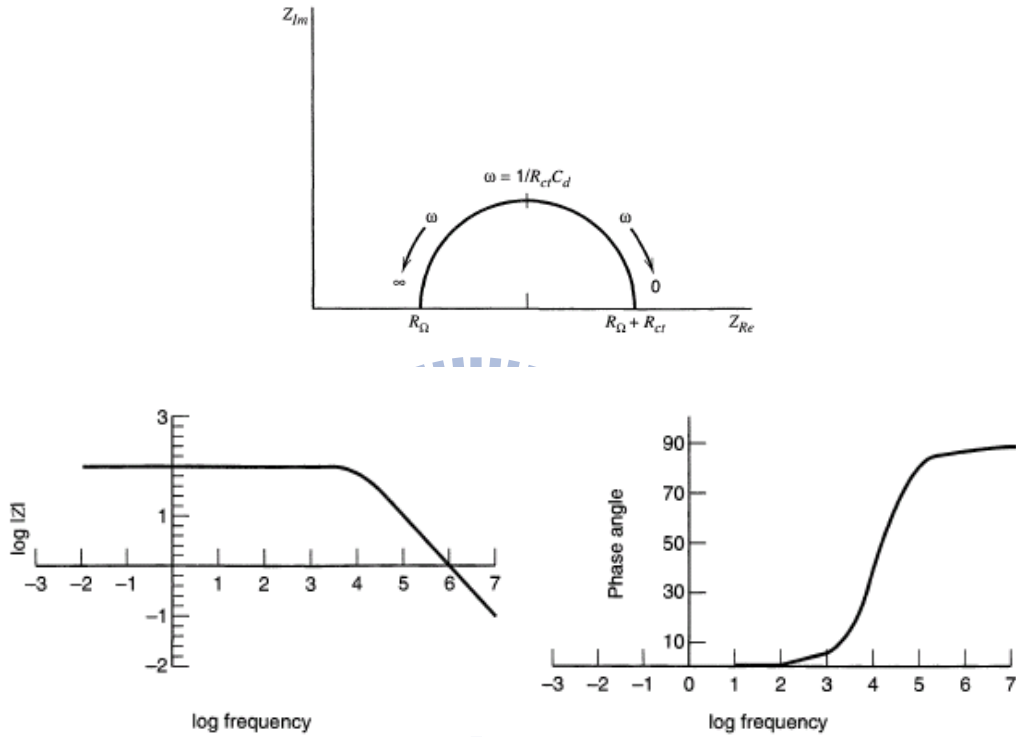


圖 1-10 (a)Nyquist plot (b) Bode plot¹⁵

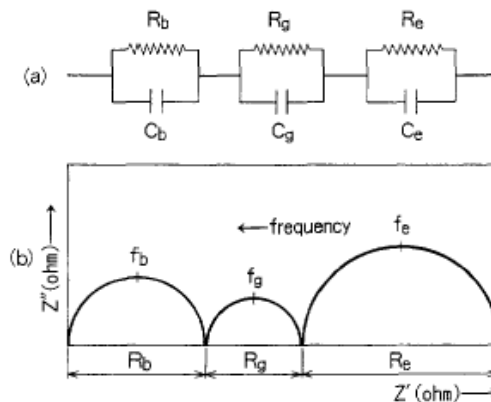


圖 1-11 (a)模擬電路元件圖(b)三組並聯的標準電容與電阻串聯所得的 Nyquist plot¹⁵

1.5 摻雜異離子在晶格中產生的缺陷

如前幾節所述，目前固態氧化物燃料電池材料原則為在特定結構如鈣鈦礦或螢石結構中(1)減少原本結構中的陽離子或氧離子數目，如 $A_{1-\delta}BO_3$ 或 $ABO_{3-\delta}$ (2)摻雜異離子替換原本結構中的離子，如 $AB_{1-x}B'_xO_{3-\delta}$ ，增加晶格缺陷以改變材料性質。其中可能會產生的晶格缺陷有：(1)vacancies(2)interstitial atoms(3)misplaced atoms(4)free atoms(5)holes。文獻中多以 Kroger-Vink notation 來標記陶瓷中的缺陷^{13, 17}。Kroger-Vink notation 分為三部分：主記號、上標與下標，如 V_{Mg}'' ，主記號表示所指的元素或是缺陷型態，如 V_{Mg}'' 的 V，在此，V 表示 vacancy；下標表示主記號所佔據的位置，如 V_{Mg}'' 的 Mg 指的是 Vacancy 佔據在晶格中 Mg 離子的位置；上標表示該缺陷的有效電荷為目前佔據缺陷的物種的帶電量與原本應該在該位置上物種的帶電量之差，如 V_{Mg}'' 中零帶電量的 vacancy 佔據在原本應填佔帶兩個正電的 Mg 離子位置上，該缺陷的帶電量為 $0-(+2)=-2$ ，即兩個負電，以 ' 表示負電，· 表示正電而不帶電則以 x 註記。

陶瓷材料中的缺陷生成可以缺陷反應式描述，並計算出缺陷濃度，或是可畫成缺陷濃度與氧分壓的關係圖 Brouwer diagram^{13, 17}，如圖 1-12。

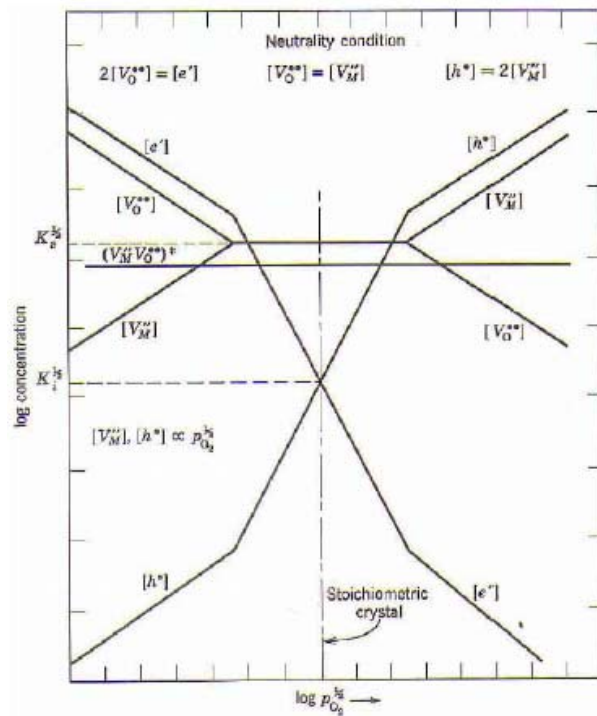


圖 1-12 Brouwer diagram¹³

1.6 目前 SOFC 陽極材料發展

Ni/YSZ 陶金材料(cermet)為目前最常使用的陽極材料，Ni 本身對碳氫化合物裂解有催化效應，但在高溫長時間操作下易產生粒子聚集，造成反應面積驟減與阻抗上升的現象，而在混入 YSZ 後，此現象得以紓緩，並且其離子導電度也有所提高。但在使用碳氫化合物做為電池燃料時，還是容易產生硫毒化(sulfur poisoning)與積碳(carbon deposition)現象。為了克服傳統 Ni/YSZ 的缺點，目前文獻以有部分離子導電度與電子導電度的氧化物材料做為研究的重點，如螢石結構與鈣鈦礦結構等皆是研究重點。

1.6.1 鈣態礦結構氧化物

鈣鈦礦結構式以 ABO_3 表示，結構如圖 1-5，12 配位的 A 原子位於單位晶格中體心位置(cubic center)，常為稀土族或鹼土族元素，而 6 配位的 B 原子位於角落位置(corner)，氧原子則佔據邊中心(edge center)，其中 A 原子皆較 B 原子半徑大。此外，A 與 B site 的離子有不同的價數配對，常為 $A^{+1}B^{+5}O_3$ 、 $A^{+2}B^{+4}O_3$ 或 $A^{+3}B^{+3}O_3$ ，因原子半徑、鍵長與配位數影響，原子位置偏離理想位置造成晶格些微扭曲，故鈣鈦礦氧化物多以 hexagonal 或 orthorhombic 相存在，僅有少數以立方相(cubic)存在。理想立方相鈣鈦礦結構，單位晶格長度 a 與鍵長關係式為

$$a = \sqrt{2}r_{A-O} = 2r_{B-O}$$

鍵長隨離子的氧化態與配位數不同而變化，造成晶格扭曲，其扭曲程度可經計算後由 tolerance factor 量化並評估其結構穩定性，

$$t = \frac{\sqrt{2}r_{A-O}}{2r_{B-O}}$$

圖 1-13 列出不同離子大小對鈣鈦礦結構的扭曲程度¹⁴。當 $0.85 < t < 1.1$ ，結構仍能保有鈣鈦礦結構，t 若僅些許偏離標準值 1， $0.9 < t < 1.0$ ，則結構通常仍能以立方相存在。當 t 略大於 1，B-site 位置較填佔離子大，會使佔據 B-site 的離子配位數降低，如 $BaTiO_3$ ， $t=1.06$ ，由於 Ti 離子略小，Ti-O 鍵縮短，Ti 離子由六配位轉為五配位。若 t 略小於 1，

A-site 位置較填佔離子大，會使佔據 A-site 離子配位數降低，如 GdFeO_3 ，Gd 由 12 配位降為 8 配位。但若 t 過小， $t < 0.85$ 時，結構便會大幅扭曲轉為類似鈣鈦礦的 ilmenite，如 FeTiO_3 ¹⁸。

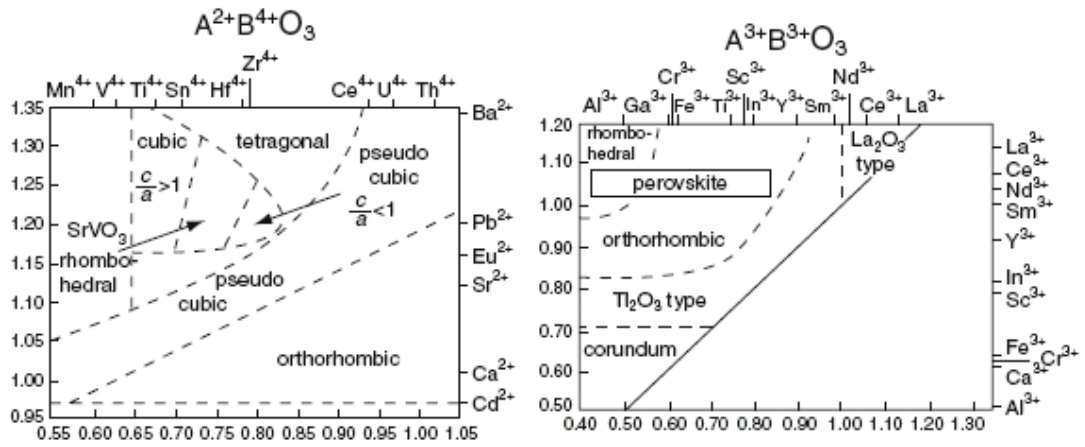


圖 1-13 於鈣鈦礦結構中所摻雜異離子的大小對結構扭曲的影響¹⁴

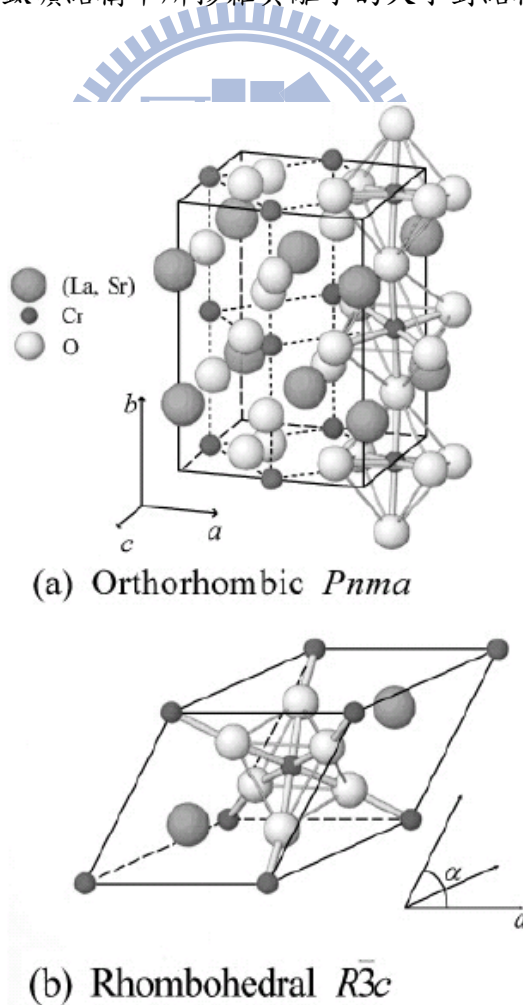


圖 1-14 鈣鈦礦材料的晶體結構(a)斜方晶(b)菱形晶¹⁹

由於結構與化學組成的多變性，鈣鈦礦氧化物具有多樣化的物理與化學性質，如表 1-1¹⁴，其中鐵電性 BaTiO₃-based 氧化物與 Ba₂YCu₃O₇ 超導體皆屬鈣鈦礦結構。此外，鈣鈦礦結構的高溫熱穩定性佳、機械強度夠且有較佳的電子導電性以及離子導電性，因此，鈣鈦礦結構也是目前廣為研究作為固態氧化物燃料電池各極材料之用，其主要應用如表 1-2¹⁴，含有 Co 或 Mn 的鈣鈦礦材料由於 d 軌域未滿，較易接受電子及被氧化，並有對氧氣分子解離有催化性，電子導電率也較高，故常做為陰極材料使用，如 LSM。LaGaO₃-based 常做為電解質之用²⁰，如 La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.9}Mg_{0.103-δ}(LSGM)可取代 YSZ 做為中溫型 SOFC 電解質材料²¹，而近來 LaCrO₃-based perovskite 因具有離子與電子混合導電性與在高溫還原環境下的化學穩定性，也被廣為研究做陽極材料之用。也有研究以鈣鈦礦為主結構開發 single phase perovskite SOFC 以提高各極間的相容性⁷，可見鈣鈦礦結構在 SOFC 材料上之重要性。



表 1-1 各種鈣鈦礦材料的應用¹⁴

Typical property	Typical compound
Ferromagnetic property	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piezoelectricity	Pb(Zr, Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃
Electrical conductivity	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Superconductivity	La _{0.9} Sr _{0.1} CuO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈
Ion conductivity	La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Magnetic property	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Catalytic property	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Electrode	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃

表 1-2 鈣鈦礦結構材料於固態氧化物燃料電池的應用¹⁴

Component	Typical materials
Cathode	La(Sr)MnO ₃ , La(Sr)CoO ₃ , Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ , La(Sr)Fe(Co)O ₃
Electrolyte	La(Sr)Ga(Mg)O ₃ (O ²⁻), BaCeO ₃ (H ⁺), BaZrO ₃ (H ⁺), SrZrO ₃ (H ⁺) Ba ₂ In ₂ O ₅ (O ²⁻)
Anode	La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} M _y O ₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni), SrTiO ₃
Interconnector	La(Ca)CrO ₃

1.6.2 鈣鈦礦結構做為陽極材料

一般鈣鈦礦結構的熱穩定性與機械強度穩定性佳，在 SOFC 操作溫度範圍內 (600°C-1000°C) 仍能維持結構穩定，然而相對地，Ni-YSZ 卻會產生高溫燒結(sintering) 與顆粒聚集(agglomeration)等現象，此外，在高溫下，同為陶瓷材料的鈣鈦礦和電解質間的物理與機械性質相容度較 Ni-YSZ 佳。在通入燃料後，碳易還原沉積在 Ni-YSZ 上，破壞原本微結構並妨礙陽極材料與燃料氣體接觸反應，導致電池效率變差，且若日後以天然氣做為燃料時，天然氣中的硫化氫易抑制 Ni-YSZ 催化反應造成硫毒化現象^{4, 11, 14}，然而以鈣鈦礦做為陽極材料卻仍能在含有硫化氫的燃料氣體下維持一定的電池效率，不受硫毒化影響⁴。

J. T. S. Irvine⁸⁻¹⁰ 等人發表 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 以 Sr 取代 A-site 的 La 離子，使得在 B-site 的 Cr^{3+} 與 Mn^{3+} 離子為了維持電荷中和氧化為 Cr^{4+} 與 Mn^{4+} 離子，而在還原氣氛下，氧空位濃度增加，極化子(small polaron)濃度提高，有助於極化子在晶格中傳遞電荷(small polaron hopping mechanism)，因此其導電率隨氧分壓減少而降低，是為 p-type 導體。在 900°C，在空氣與 5% 氫氣中總導電率分別可達 38.6S/cm 與 1.49S/cm，而在 320°C 仍能分別有 7.7S/cm 與 0.014S/cm，其在 5% H_2 下 320°C-900°C 的活化能為 0.56eV。其在 900°C，97% H_2 /3% H_2O 的氣氛下可有 0.47W/cm² 的效率且在高溫下對氧化 CH_4 有催化活性，其效率也可達 0.21W/cm²。

Goodenough²² 等人也研究以 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ double perovskite 做為陽極材料，其中 Mo 離子以 Mo^{6+} 與 Mo^{5+} 兩種混合氧化態存在於晶格中，使其配位數少於六配位，更容易產生氧空位，有助於提高其離子導電率， $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ 在 800°C 下以乾 CH_4 做為燃料電池效率可達 0.44W/cm²，且在通入部分 H_2S 及長時間工作下也不會造成電池退化的現象。

此外，J. T. S. Irvine 也研究以 La-doped SrTiO_3 做為中溫 SOFC 陽極材料²³，以 La 摻雜取代 Sr 離子，電荷補償作用下，在氧化氣氛下會產生 Sr 空位或是在還原氣氛下 B-site 的 Ti^{4+} 還原為 Ti^{3+} 形成電子，有助於提高其離子導電率。

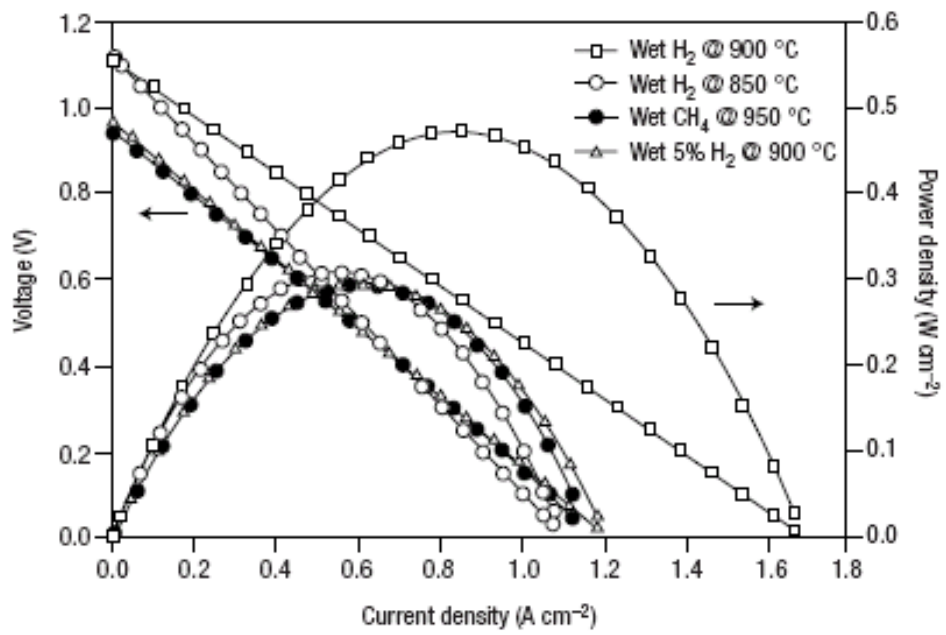


圖 1-15 以 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 做為陽極材料的電池效率⁸⁻¹⁰

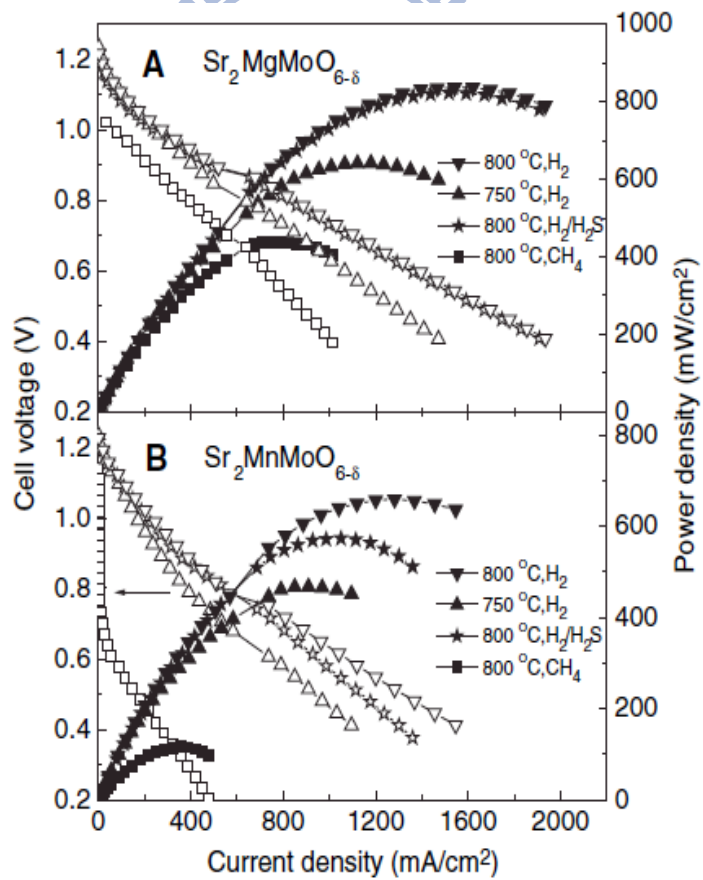


圖 1-16 以 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ double perovskite 做為陽極材料的電池效率²²

1.7 研究主題

如前幾節所述，目前固態氧化物燃料電池朝向中低操作溫度(600°C -800°C)發展，而廣為做為陽極使用的 Ni/YSZ 陶金材料在該操作溫度下，性質不如以往且長時間使用下易有硫毒化與積碳等缺點，故新型中低溫陽極材料的開發是勢在必行。而在開發新型替代陽極材料上，上一節的文獻中指出鈣鈦礦是非常有潛力的陽極材料，目前研究做為陽極之用的鈣鈦礦材料主要分為兩大類： $A^{+2}B^{+4}O_3$ 或 $A^{+3}B^{+3}O_3$ ，其中在 $A^{+3}B^{+3}O_3$ 部分以 B 位置為過渡元素來比較， $LaMO_3$ (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)， $LaCrO_3$ 在高溫及低氧分壓下都具有極佳的相穩定性，在做為陽極材料上是一相當重要的特性，然而其對氫氣的催化活性極差，文獻中多以在 B 位置摻雜 Mn, Fe, Co 或 Ni 等元素以改良其性質^{6, 14, 21, 24-26}，而在眾多文獻中卻未有單獨以 Ti 摻雜鈣酸鉬氧化物的研究，故本論文試以 sol-gel 法合成鈦摻雜鉬酸鉻氧化物，探討其最佳合成條件並觀察其摻雜後對晶格結構的影響、鈦離子在結構中的固溶度與氫氣還原環境下的相穩定度。以 XPS 探討摻雜後鉻離子的鍵結環境與氧化態變化。此外，以四點探針法和交流阻抗頻譜儀分別量測電子導電度與離子導電度，藉此評估其應用為陽極材料的潛力，並希望本論文能對實驗室未來在鈣鈦礦做為陽極材料研究上奠定基礎。

第二章 實驗

本研究以溶膠凝膠法(sol-gel method)合成鈦摻雜鉻酸鋁氧化物(Ti-doped LaCrO₃)粉末，藉改變摻雜比例進行晶體結構、鍵結環境、電子導電率與離子導電率之研究。

2.1 實驗藥品

表 2-1 實驗藥品

藥品名稱	化學式	提供廠商
lanthanum nitrite	La(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Alfa Aesar
chromium nitrite	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Alfa Aesar
titanium butoxide	Ti[O(CH ₂) ₃ (CH ₃)] ₄	Alfa
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₆	J.T.Baker
硝酸	HNO ₃	J.T.Baker
氨水	NH ₃	J.T.Baker

2.2 鈦摻雜鉻酸鋁氧化物粉末的製備

本實驗以 lanthanum nitrate、chromium nitrate 及 titanium butoxide 作為前驅物，首先將上述藥品依不同摻雜比例秤重，將 lanthanum nitrite 與 chromium nitrite 先溶於 1M 硝酸水溶液中，在 150°C 下加熱攪拌，一小時後再加入 titanium butoxide 後，在 150°C 下加熱攪拌，待其成黏稠膠狀後便可轉置於氧化鋁坩鍋中，在空氣中以 400°C 鍛燒 6 小時，升溫速率為 1°C/min，以去除前驅物中的硝酸根及有機物。將粉末研磨均勻後再於進行第二次燒結以得具有鈣鈦礦結構之粉末。

由於 EDTA 與金屬離子的螯合能力受螯合環境酸鹼程度影響，故在將 lanthanum nitrite 與 chromium nitrite 溶於 1M 硝酸水溶液後，以濃氨水調整其 pH 值為 2、7 及 12 以找尋最佳螯合環境酸鹼值，此外，由於各個氧化物成相溫度不同，摻入部分的異離子

於結構中也會造成成相溫度的變化，故在第二次燒結時以在 700°C 至 1200°C 間不同溫度下燒結以找尋其最適成相溫度。

在以粉末 X 光繞射儀鑑定以上所合成的粉末樣品並決定最佳合成條件後，之後對以最佳化合成條件所合成而得的樣品進行性質測與分析，其流程如圖 2-1。

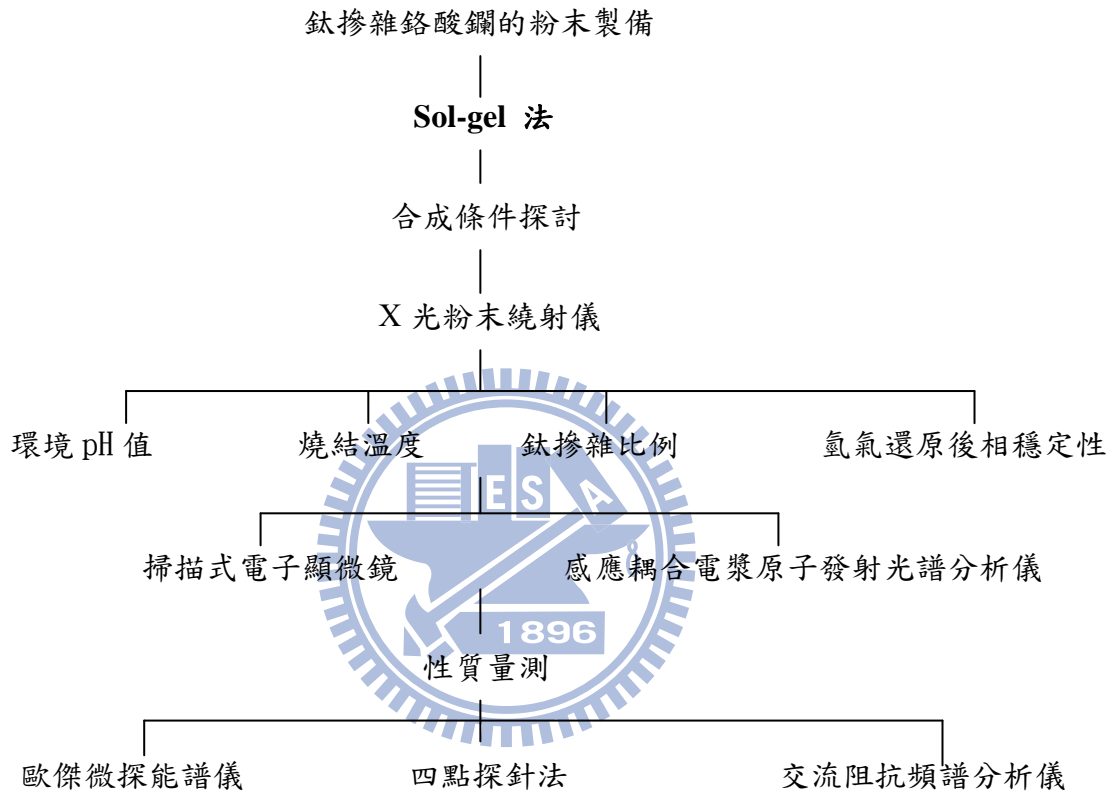


圖 2-1 實驗流程圖

2.3 試片的製備

2.3.1 乾壓法製備試片

將合成好的粉末秤重並倒入 13mm 的模具中，施以 1ton 的壓力 30 秒，壓成薄錠狀。將壓好的試片置於氧化鋁平板上，在空氣中以 5°C/min 的速率升溫至 1200°C 並持溫 12 小時後爐冷至室溫，以確保其顆粒間的緊密度。

2.3.2 氫氣還原

為了解試片在氫氣環境下工作時變化，將前述製備好的試片在 0.2sccm 氫氣環境下，以 3°C/min 升溫至 900°C 持溫 12 小時後爐冷至室溫，以模擬其工作時的情況，便於之後進行晶體結構、元素化學態與導電率的檢測。

2.3.3 阻抗分析試片製備

將試片的兩面周圍塗上銀鈀膠並將交大材料系林鵬教授設計之銀片附著於其上，置於內徑 8mm，外徑 12mm 的高緻密氧化鋁管一端，以陶瓷膠固定並加強密封其交界處，避免測試時發生漏氣之現象，如圖 2-2。



圖 2-2 試片固定在高緻密氧化鋁管示意圖

2.4 性質量測與分析

2.4.1 粉末 X 光繞射儀(X-ray powder diffraction, PXRD)

使用以銅靶的 K_{α} (波長為 1.5406 埃)做為繞射光源的粉末 X 光繞射儀(Bruker AXS D8 Advance, Leipzig Germany)進行粉末之結晶相鑑定，操作電壓為 40kV，電流為 40mA， 2θ 繞射角掃描範圍為 10°至 80°，掃描速率為 1°/min。以 CELREF 軟體對特徵峰做晶格常數計算。

2.4.2 場發射掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

使用 JEOL 公司的 JSM-4701 觀察製備好的材料粉末型貌與量測實際摻雜元素比例，其放大倍率可達 80 萬倍，並附有能量散射分析光譜儀(electron diffraction spectroscopy)可提供全能譜定性分析元素種類與比例。

2.4.3 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spetrometer, ICP-AES)

以德國 Kontron 製的 S-35 與美國 Jarrell-Ash 製的 ICAP-9000 分析實際摻雜比例，波長範圍分別為 190-550 奈米與 170-800 奈米，與可分析元素高達 80 個，偵測極限為 ppb。

2.4.4 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

以 Microlab 350(英國 VG scientific)進行 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)元素化學位移分析(chemical shift analysis)，其使用的 X 光源為鎂靶 K_{α} ，試片大小須控制在 1 平方公分以下，以碳膠固定在載台上後，依待測材料之導電性濺鍍上 Pt 以增加其導電度，厚度約為 1 埃。

2.4.5 四點探針量測電子導電度

以 Van der Pauw 四點量測法，於 500°C 至 700°C 間以四極法定電流方式量測電阻率，如圖 2-3 所示，電流自點 1 輸出，自點 2 輸出，經過試片所產生的壓降，量測點 3 與點 4 間的電壓差，經由 Van der Pauw equation²¹ 計算後便可得知其電阻率：

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} F$$

F 為 Van der Pauw 修正因子，對具有對稱性的試片，如圓形或正方形， $R_{12,34}$ 與 $R_{23,41}$ 相等，且 F 近於 1。而本實驗所量測的試片皆為圓錠狀，故僅須代入厚度 t 值即可得其電阻率。而其導電率與溫度間之關係滿足 Arrhenius equation:

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

將導電率與溫度之乘積與溫度皆取對數作圖後，其斜率即為活化能 E_a 。

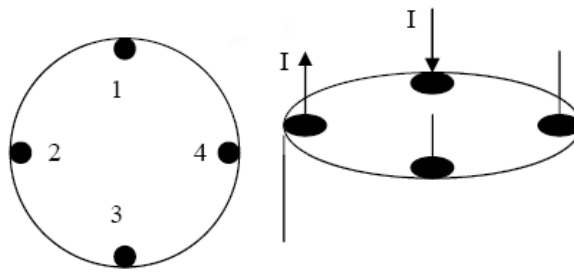


圖 2-3 四點探針量測示意圖²¹

2.4.6 交流阻抗分析儀

將前面所準備好的試片固定在高密度氧化鋁管上後，置於高溫爐中，在氧化鋁管一端通入氫氣或氧氣，氣體流量為 0.03sccm，以 solartron SI1287 二極法進行量測，量測頻率範圍為 1MHz 到 0.1Hz，量測溫度為 400°C 至 900°C，如圖 2-4。

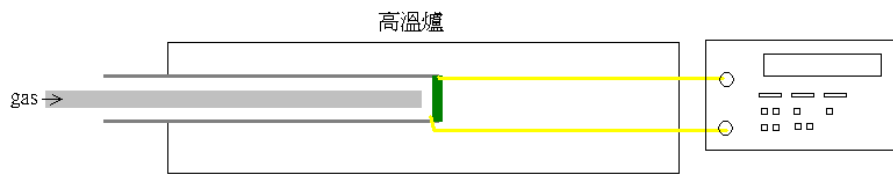


圖 2-4 量測離子導電度示意圖

第三章 結果與討論

本實驗利用溶膠凝膠法製備具有鈣鈦礦結構的鉻酸鋁粉末，以鈦取代晶格中的鉻進行不同摻雜比例對晶體結構與導電率之研究，並藉不同氣氛下之交流阻抗頻譜測試探討其離子導電率的變化。

3.1 Ti 摻雜 LaCrO₃ 合成探討

本實驗中所使用的 sol-gel 法較傳統固態反應法具有較佳的均勻度以及粉末特性，目前部分文獻以 sol-gel 法做為主要合成方法。然而，雖皆名為 sol-gel 法，但因合成中所使用之前驅物與溶液性質不同，其過程中各反應條件，如熱處理溫度與時間等，也須因其而異。本實驗先嘗試不同合成環境與熱處理溫度時間的合成條件，以粉末 X 光繞射儀分析其樣品晶體結構，確定為單一相純相後，再以掃描式電子顯微鏡觀察其形貌，利用 EDX 與 ICP-AES 取得其各元素之實際比例並與理論比例比較之。

3.1.1 粉末繞射圖譜

本實驗中使用 EDTA 為螯合劑，其與金屬離子的螯合強度受合成環境的酸鹼值影響，所以先嘗試在不同的酸鹼 pH 值 2, 7 與 12 下合成，從圖 3-1 中不同酸鹼環境下所合成出的 10%Ti-doped LaCrO₃ 的 PXRD 圖來看，無論在酸性、中性與鹼性環境下合成，10%Ti-doped LaCrO₃ 仍可維持 orthorhombic 結構 LaCrO₃ 相(JCPDS 33-701)，空間群為 Pnma(62)²⁶，而在後續重現實驗時，曾在中性與鹼性環境下合成時，因酸鹼中和產生的水易與前驅物中的鈦離子反應生成二氧化鈦雜相，若未謹慎控制好溶液中的含水量，易造成二氧化鈦析出沉澱成雜相，為確保樣品品質，故選擇以酸性做為其合成環境。

此外，燒結溫度也隨合成方法與前驅物而變，文獻上以固態反應法合成多燒結至 1400 °C 甚至有高達 1700 °C 者，而若以 sol-gel 法合成依其使用的溶液與有機物不同，其燒結溫度大多介於 1000 °C 至 1400 °C 之間^{2,3,7-10,21,22,27}，為了求得最佳的燒結條件，吾人先將前驅物於 400 °C 燒 6 小時去除其中的碳化物與氮化物後²⁸，在 700 °C 至 1200 °C

下燒結，圖 3-2 為 10%Ti-doped LaCrO₃ 於 700 °C 至 1200 °C 燒結 4 小時的粉末繞射圖譜，由圖中可看出 10%Ti-doped LaCrO₃ 於 800 °C 便可形成純相，其燒結溫度低於文獻所使用的燒結溫度^{2, 3, 7-10, 21, 22, 27}，在未來應用上也能減少製備上之耗能。此外，在溫度升至 1200 °C 時，仍能保有原本的斜方晶結構，可知本材料在電池的高操作溫度下，結構還能有一定的相穩定度。

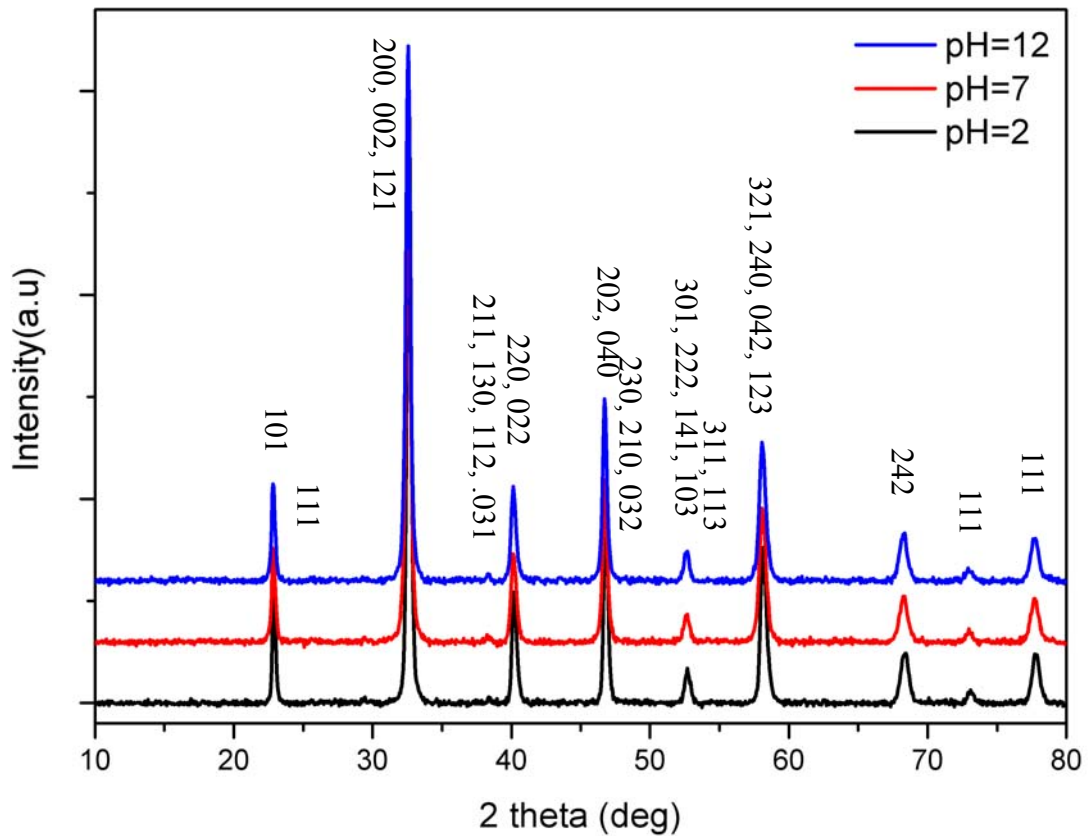


圖 3-1 不同酸鹼環境下合成之 10%Ti-doped LaCrO₃ PXR D 圖

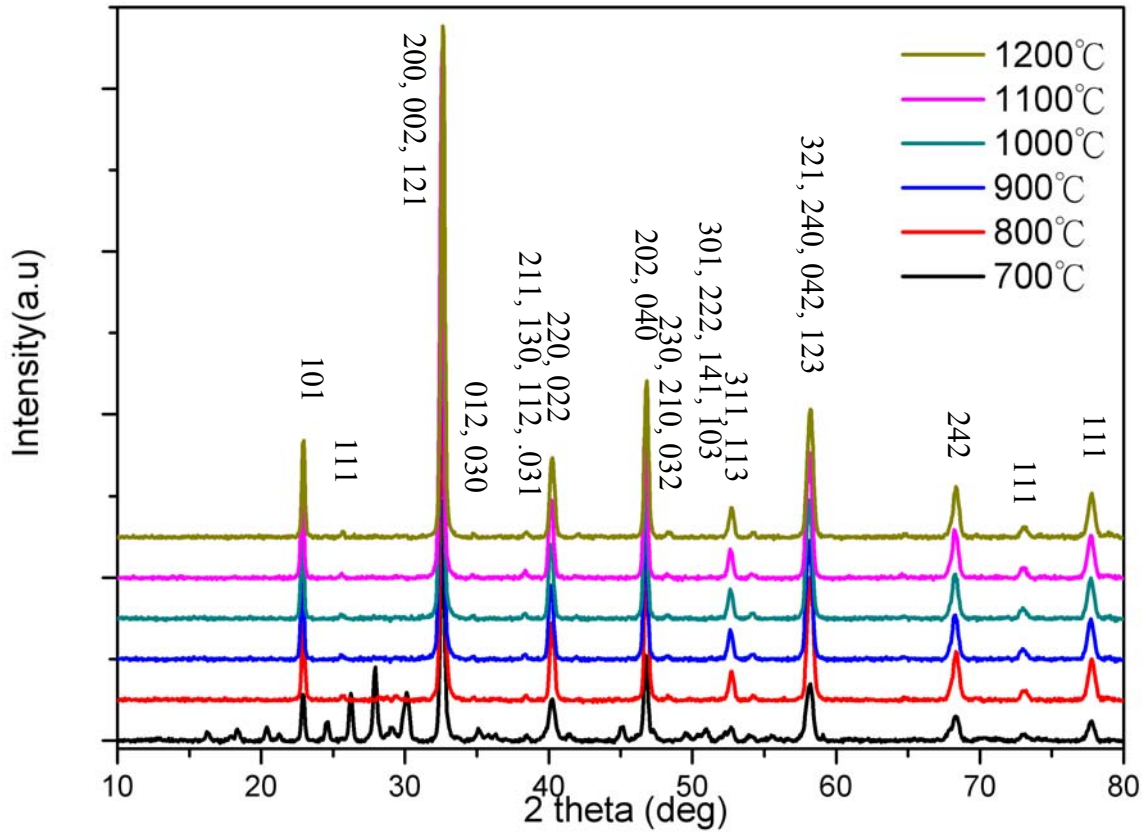


圖 3-2 10%Ti-doped LaCrO_3 於 700°C 至 1200°C 燒結後的 PXR D 圖

為了解 Ti 在 LaCrO_3 結構中的固溶度，故將摻雜比例由 0% 至 50% 的 Ti-doped LaCrO_3 經燒結後進行 X 光繞射分析(JCPDS 33-701)²⁶，圖 3-3 為摻雜不同 Ti 比例的粉末繞射圖譜，由圖中可知摻雜 Ti-doped LaCrO_3 ，5%，10% 與 15% 皆尚可維持鈣鈦礦結構，但摻雜 20% 以上的 Ti 時便會產生 pyrochlore 結構的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 第二相(JCPDS 28-0517)²⁹，因此單一 perovskite 結構的 Ti-doped LaCrO_3 的 Ti 固溶度為 15%。

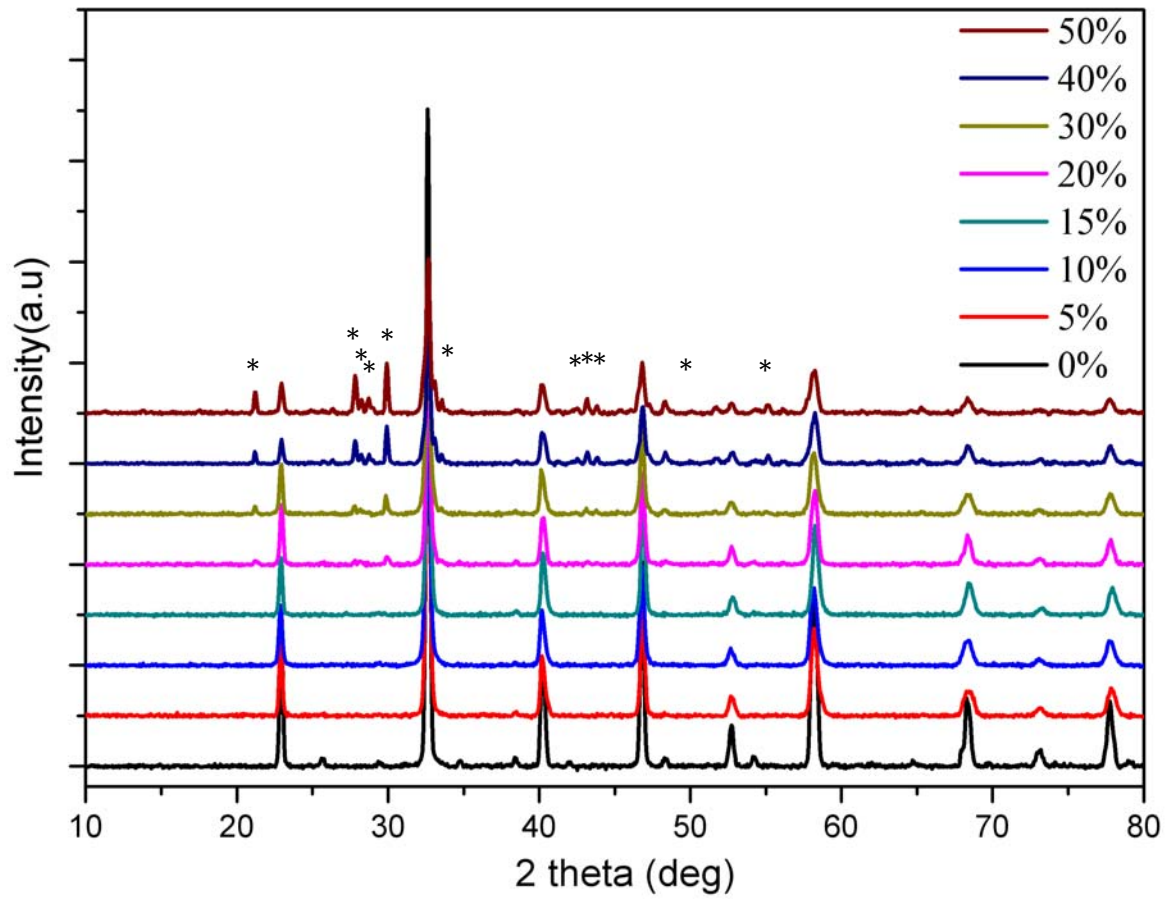


圖 3-3 摻雜不同 Ti 比例的 PXR D 圖，*表 pyrochlore 相

將圖 3-3 經由 celrefine 後得其晶格常數，如表 3-1，隨摻雜比例提高，其結構體積有增加的趨勢，也可間接得知鈦摻雜在鉻酸鋱氧化物結構中。

表 3-1 不同摻雜比例下，晶格常數之變化

摻雜比例%	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å ³)
0	5.517(3)	7.759(6)	5.479(5)	234.6
5	5.490(4)	7.765(1)	5.482(2)	233.8
10	5.495(5)	7.755(3)	5.481(2)	233.6
15	5.485(2)	7.755(2)	5.481(2)	233.2

由於陽極材料的工作環境是還原氣氛，因此還原氣氛下的晶體結構穩定性是該材料應用為陽極材料的指標性性質。圖 3-4 為以 900°C 下氫氣還原 12 小時模擬實際做為陽極後的操作環境下的 Ti-doped LaCrO₃ 的 PXR D 圖，從圖中可發現在各個比例還原前

後結構並無明顯變化也無其它相產生，本材料在高溫氫氣還原環境相穩定度佳。其良好的還原穩定性(redox stability)是因為位於 B site 的 Cr^{3+} 外層電子軌域易接收或失去電子，化學穩定性較同列的過度元素高($\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Co}^{3+}$)，而文獻上以其它金屬摻雜 LaCrO_3 材料也同樣地具有良好的還原穩定性²⁴。

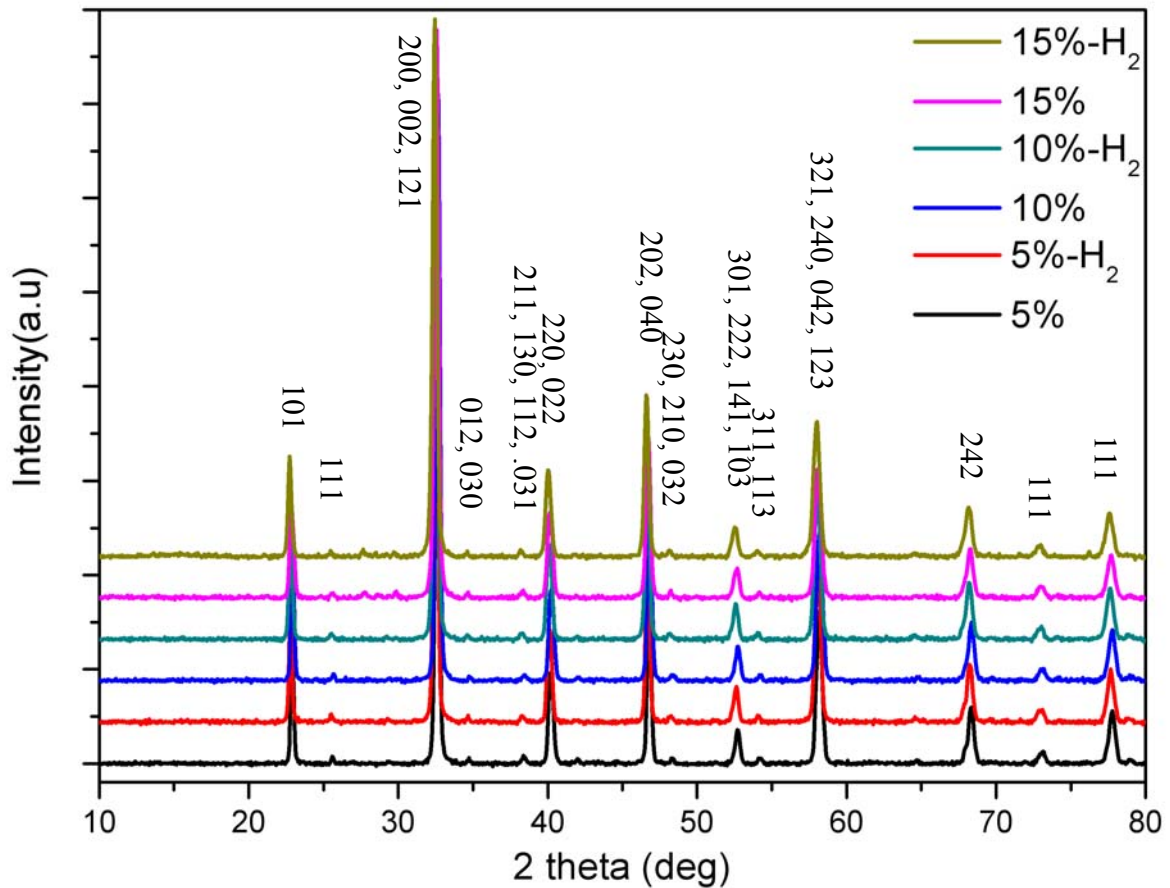


圖 3-4 氫氣還原前後之 PXR D 圖，標記 H_2 者為經過氫氣還原，未標者則僅於室溫下燒結

3.1.2 SEM-EDX 與 ICP-AES 分析

表 3-2 為 Ti 摻雜 LaCrO_3 之 ICP-AES 與 EDX 分析結果，摻雜比例為 5% 至 20%，由表中可知理論摻雜比例與實際摻雜比例大致上相符，且 ICP-AES 與 EDS 兩者結果相同，由此可知，在晶格結構維持不變的比例下即 5% 至 15%，實際摻雜比例與理論值相符。

表 3-2 Ti 摻雜 LaCrO₃ 之 ICP-AES 與 EDS 分析結果

理論摻雜比例	5%	10%	15%	20%
EDX	4.8	9.3	15.4	20.5
ICP-MS	4.9	9.3	15.0	19.8

3.2 Ti 摻雜 LaCrO₃ 於不同氣體氛圍下之 XPS 分析

為了了解在氧氣與氫氣氣氛下，各離子在結構中的氧化態，藉著 XPS 分析摻雜不同元素的樣品，得知材料表面各元素的鍵結環境與氧化態變化，藉此可推論其主要缺陷形態等。

XPS 利用 X 光激發材料內部電子，以光電子形式游離，藉著量測光電子動能推算其材料之束縛能，以判斷材料內各元素種類及其鍵結環境。圖 3-5 為 Ti-doped LaCrO₃ 的 XPS 全區域能量掃描圖，可發現有 La、Cr、Ti、O、Pt 與 C 元素訊號，除了來自於材料本身的 La、Cr、Ti 與 O 訊號外，C 的訊號來自於將樣品固定在載台上所使用的碳膠，而 Pt 訊號來自於為了提高材料導電性在表面以濺鍍(sputter)方式鍍上厚度約 1 埃的 Pt(10mA 8sec)，此為物理性鍍膜故並不會對材料本身造成影響，Pt 除提高材料導電性外，也可做為校正使用，本實驗以 Pt 3d 能量做為校正基準點並以 La 3d、Cr 2p、Ti 2p 與 O 1s 能量區做為主要分析區。

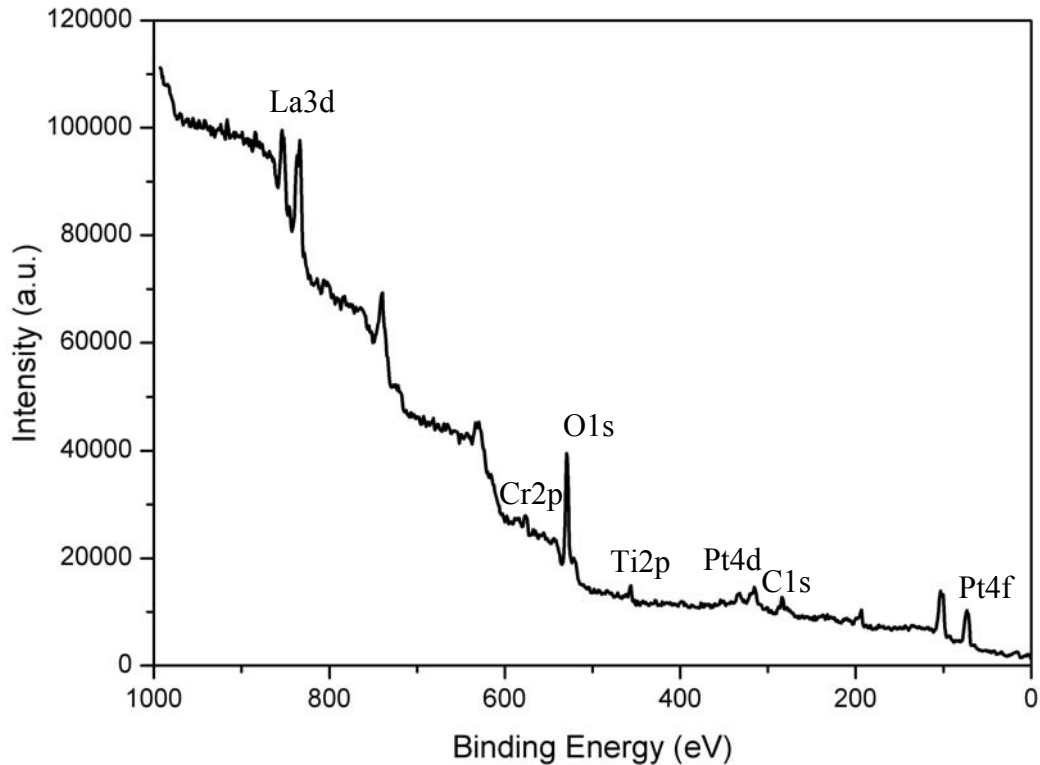


圖 3-5 5%Ti-doped LaCrO₃ 的 XPS 全區域能量掃描圖

圖 3-6 為 LaCrO₃ 與 Ti-doped LaCrO₃ 材料的 O1s 電子束縛能譜圖，可看出各材料在 526-534eV 處有一寬胖且向高束縛能區蔓延的不對稱訊號峰，依其束縛能分佈位置判斷，在較偏低束縛能的主峰來自於氧化物晶格中的氧離子，而在高束縛能處，則為材料表面物理性吸附的含氧物種如 OH 或水分子中的 O²⁻^{24, 25, 30}，而由於這些含氧物種的電子束縛能與晶格中的 O 離子電子能量相近，小於 X 射線線寬，故形成寬胖部對稱的訊號峰此現象與 K. Rida 等人所發表的文獻相符^{30, 31}。比較圖中的 a 與 b，經氫氣還原前後的 LaCrO₃，還原後的訊號峰並無明顯的偏移，倒是訊號峰較為集中，強度也增強，推測是表面所吸附的氧離子減少的關係所致。而圖中的 c 與 d 為氫氣還原前後的 5%Ti-doped LaCrO₃，發現在還原後的訊號峰更為寬胖，肩峰更加明顯，而在 15%Ti-doped LaCrO₃ 中也觀察到相同的現象，推測是摻雜入 Ti 後使材料表面吸附的含氧物種增加所致。由此可知，未摻雜 Ti 的 LaCrO₃ 氫氣還原有助於其去除含氧物種吸附現象，而在摻雜入 Ti

後，氫氣還原反而加劇吸附現象，這在未來做為陽極材料後可能會成為材料與氫氣反應間的屏障，降低反應效率。

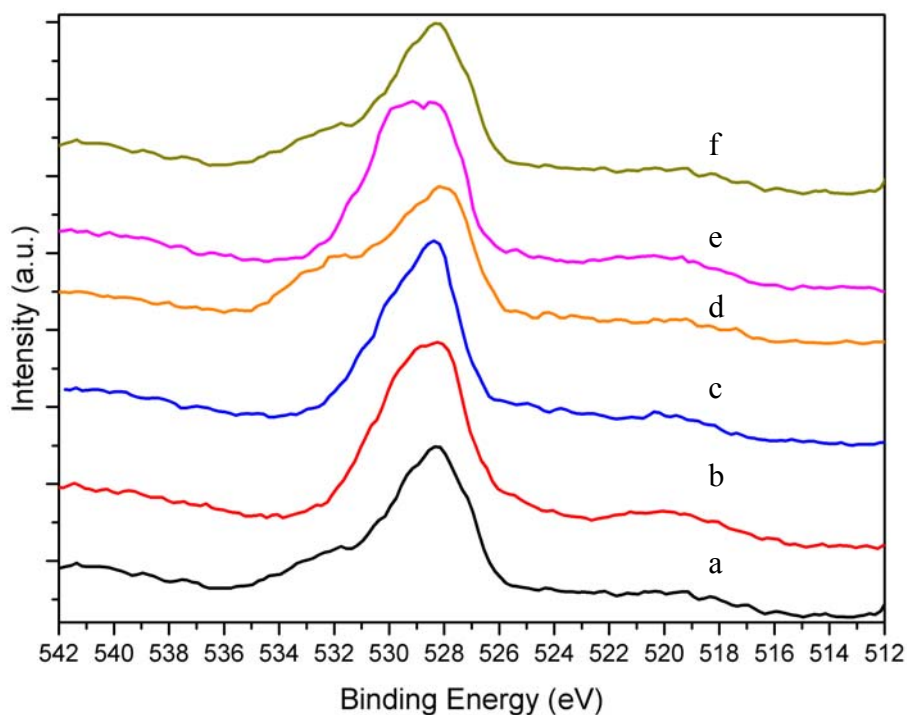


圖 3-6 Ti-doped LaCrO_3 材料的 O1s 電子束縛能譜圖，a、c、e 為摻雜比例為 0%、5%、15%，b、d、f 為 a c e 經 900°C 氫氣還原 12 小時

圖 3-7 為 La3d 電子能譜圖，圖中 La $3d_{3/2}$ 與 La $3d_{5/2}$ 主峰由於軌域與電子自旋方向作用下 (spin-orbit interaction) 的 l-s coupling 使 3d 軌域分裂為能譜圖上兩大主峰，高束縛能的 $3d_{3/2}$ 與低束縛能的 $3d_{5/2}$ ，兩者之能量差依原子能階而不同，同一元素其能量差為定值，而與其他觀察到的訊號峰不同，La3d 單一主峰分裂為兩個相近的峰，則是因氧化物中 La 與 O 離子鍵結，電子由氧離子的 ligand 上轉移填佔到原本為空軌域的 La 4f，La 4f 能階較高，其填佔電子被激發後的動能較低，量測到的束縛能較 La3d 高，因此會在高束縛能區產生搖昇譜線 (shake-up line)，此現象與 K.Rida 等人所發表的文獻相符³¹。如圖中的 a 線與 b 線為未摻雜 Ti 的 LaCrO_3 還原前後，而在氫氣還原後，譜線向低束縛能區平移，是由於氧化態低的離子較氧化態高離子易激發內部電子，其電子束縛能較

小，故譜線會向低束縛能區平移藉此可知氫氣還原後，La 離子的氧化態低於原本的氧化態。³⁰⁻³³

圖中的 c 與 e 線表示摻雜 Ti 後的電子能量圖譜，其訊號峰位置皆較低於未摻雜者，推測是摻雜 Ti 離子於結構中使晶格扭曲，原本為 12 配位的 La^{3+} 離子中的電子能階下降，所得之電子束縛能也朝低能量區平移，而氫氣還原後，訊號峰並無明顯變化。

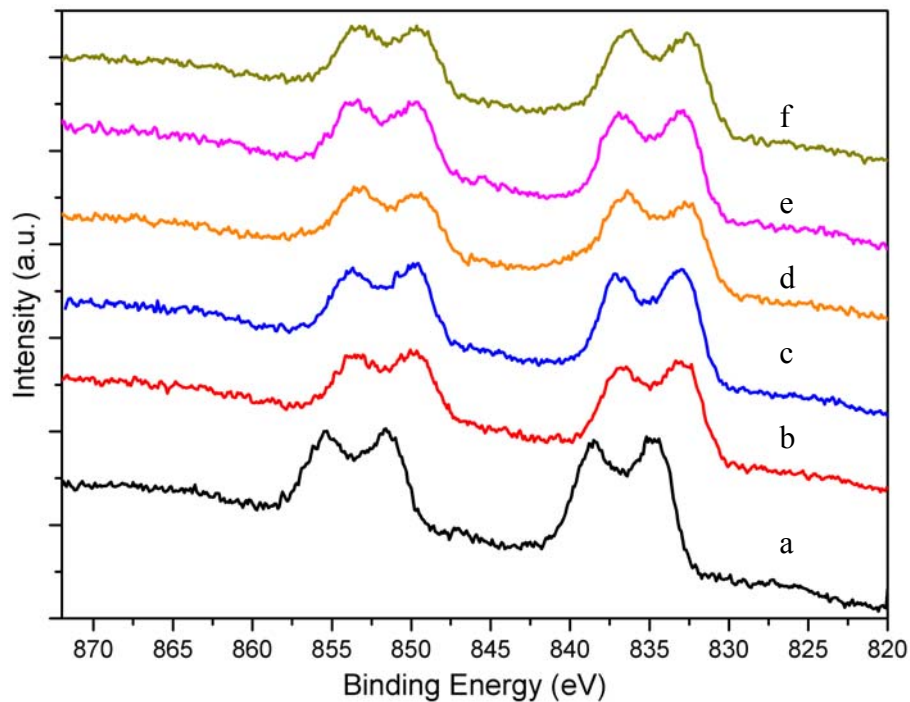


圖 3-7 Ti-doped LaCrO_3 材料的 La3d 電子束縛能譜圖，a、c 與 e 為摻雜比例為 0%、5% 與 15%，b、d、f 為 a、c、e 經 900°C 氫氣還原 12 小時

圖 3-8 為 Cr2p 電子能譜圖，圖中的訊號峰與圖 3-5 相同皆為寬胖且向高束縛能區成不對稱的訊號峰，是因為 LaCrO_3 中的 Cr 離子就不僅以單一氧化態存在，而是以正三價及更高的氧化態 Cr^{4+} 、 Cr^{5+} 或 Cr^{6+} 存在於結構中，故在高電子束縛能區產生訊號，此與 K.Rida 等人所量測到的結果相符^{24, 25, 32, 34}，而多重氧化態也是使其結構在摻雜異離子後能保持穩定的主要原因²⁴。圖中的 a 與 b 為未摻雜 Ti 的 LaCrO_3 在氫氣還原前後的電子束縛能圖譜，還原後訊號峰向低束縛能區位移，表示 Cr 離子有被還原而氧化數下降

的現象，而圖中的 c 與 e 分別代表 5% 與 15% Ti-doped LaCrO_3 的電子束縛能譜，摻雜氧化態較高的 Ti 離子後，電荷補償作用下，Cr 離子的氧化態較未摻雜者低，故訊號峰向低束縛能區位移，而圖中的 d 與 f 為 5% 與 15% Ti-doped LaCrO_3 氫氣還原後的電子束縛能譜，發現並未產生預期的還原後氧化態下降所產生的平移現象，這與圖 3-8 中摻雜 Ti 後的還原前後訊號峰趨勢相同。在與圖 3-9 的 Ti2p 圖譜相比對後，發現是 Ti 離子的氧化態變化，圖中 a 與 c 為還原前的 Ti-doped LaCrO_3 ，可知 Ti 離子並非以正四價存在於結構中而是傾向於以略低於四價的氧化數存在³⁵，氫氣還原後譜線向低能量區位移，可知 Ti 離子以更低的氧化態存在，與同結構中的 La 與 Cr 離子電子能譜圖比較，發現摻雜 Ti 後的 Ti-doped LaCrO_3 ，在氫氣還原時主要是 Ti 離子進行還原，而結構中各離子的鍵結環境變化將會影響其材料性質，故接下來將量測材料的電子導電度與離子導電度，並試以 XPS 得到的結果予以連結解釋。

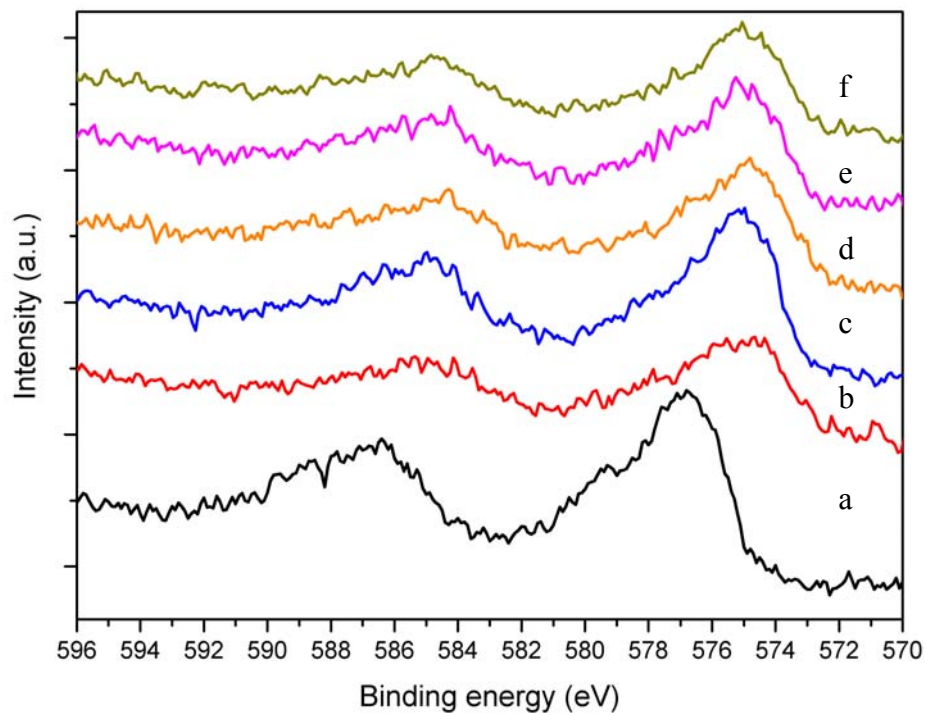


圖 3-8 Ti-doped LaCrO_3 材料的 Cr3d 電子束縛能譜圖，a、c 與 e 為摻雜比例為 0%、5% 與 15%，b、d、f 為 a、c、e 經 900°C 氫氣還原 12 小時

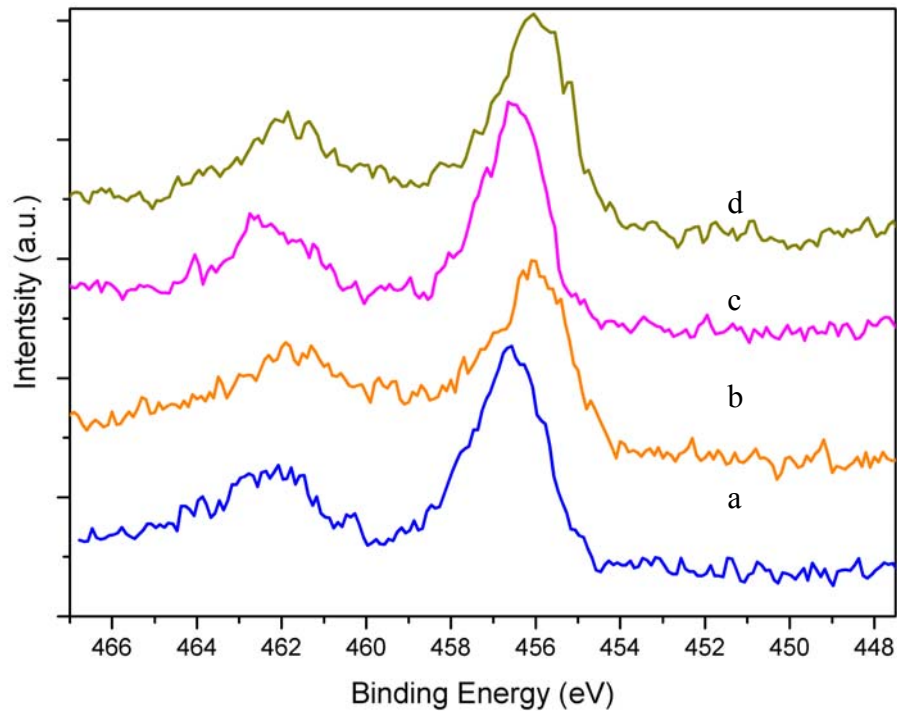


圖 3-9 Ti-doped LaCrO₃ 材料的 Ti2p 電子束縛能譜圖，a、c 為摻雜比例為 5% 與 15%，b、d 為 a、c 經 900 °C 氫氣還原 12 小時

3.3 Ti 摻雜 LaCrO₃ 於不同氣體氛圍下之電化學性質研究

3.3.1 電子導電度

LaCrO₃ 為 P 型半導體，藉由 Cr 離子中 3d 能帶上的電洞導電。電子導電率佳，常做為固態氧化物燃料電池中陶瓷連接器材料的基礎結構，經以不同元素摻雜取代結構中的 La 或 Cr 元素，產生電子電洞以改良其在氧化及還原氣氛下電子導電率與離子導電率。

表 3-3 為以四點探針法分別於 600 °C 至 750 °C 間量測 5%、10% 與 15%Ti 摻雜的 LaCrO₃ 而得之電子導電率。溫度與導電度關係可以阿瑞尼士方程式來描述，以 $\ln(\sigma T)$ 對 $1/T$ 作圖，如圖 3-10，其斜率之絕對值即為活化能。導電率計算可以下列式子來描述：

$\sigma = e|p|\mu$ ， σ 為導電度、 p 為載電粒子濃度、 e 為單位載電粒子帶電量、 μ 為載電粒子的電遷移率。

溫度越高，因熱能而從價帶激發到能帶的電子數增加，同時，晶格缺陷因熱振動產生的散射中心(scattering center)也增加，造成載電粒子的電遷移率(mobility)下降，一消一長之下，電子導電率隨溫度上升而提高，由 600°C 至 750°C，提高幅度均約為 1.5 至 3 倍左右，其中 5%Ti-doped LaCrO₃ 在氫氣氣氛下的電導率增加幅度高達 8 倍。此外，導電率也隨著摻雜鈦比例而逐漸提高，在 750°C 氧氣氣氛下 15%Ti-doped LaCrO₃ 的導電率高於 5%Ti-doped LaCrO₃ 一個數量級，而在氫氣下更高於 50 倍。是由於摻雜異離子後，晶格內的電洞量增，且隨摻雜比例提高而增加，且活化能也降低，導電率也才有如此大的變動幅度。且以 Ti 摻雜 LaCrO₃ 中 Cr 位置的 acceptor-doping 使以電洞為主要載電粒子的 p-type Ti-doped LaCrO₃ 載電粒子濃度隨氧分壓下降而減少，量測到各摻雜比例的導電率在氧氣氣氛下的導電都高於氫氣氣氛者。雖然摻入 Ti 離子有助於提高電子導電率，但其電子導電度仍低於文獻中所提出的電極材料電子導電度標準即 1S/cm²⁷，然而固態氧化物燃料電池電極中的載電粒子除了電子與電洞還有離子，故電極的總導電率須考慮電子電洞所貢獻的電子導電率外還有離子導電率，因此接下來將對本材料的離子導電率進行分析與探討。

表 3-3 以四點探針法分別於氧氣與氫氣氣氛下，600°C 至 750°C 間量測 5%、10%與 15%Ti 摻雜的 LaCrO₃ 而得之電子導電率

composition	Electric Conductivity σ (S/cm)				Activation Energy E _a (eV)
	600°C	650°C	700°C	750°C	
5% in O ₂	0.0256	0.0352	0.0466	0.0606	0.547
10% in O ₂	0.2268	0.2647	0.2854	0.3644	0.391
15% in O ₂	0.4041	0.4672	0.5496	0.6246	0.322
5% in H ₂	0.0015	0.0028	0.0052	0.0089	1.011
10% in H ₂	0.0734	0.0819	0.1038	0.1380	0.432
15% in H ₂	0.2107	0.2760	0.3390	0.4038	0.402

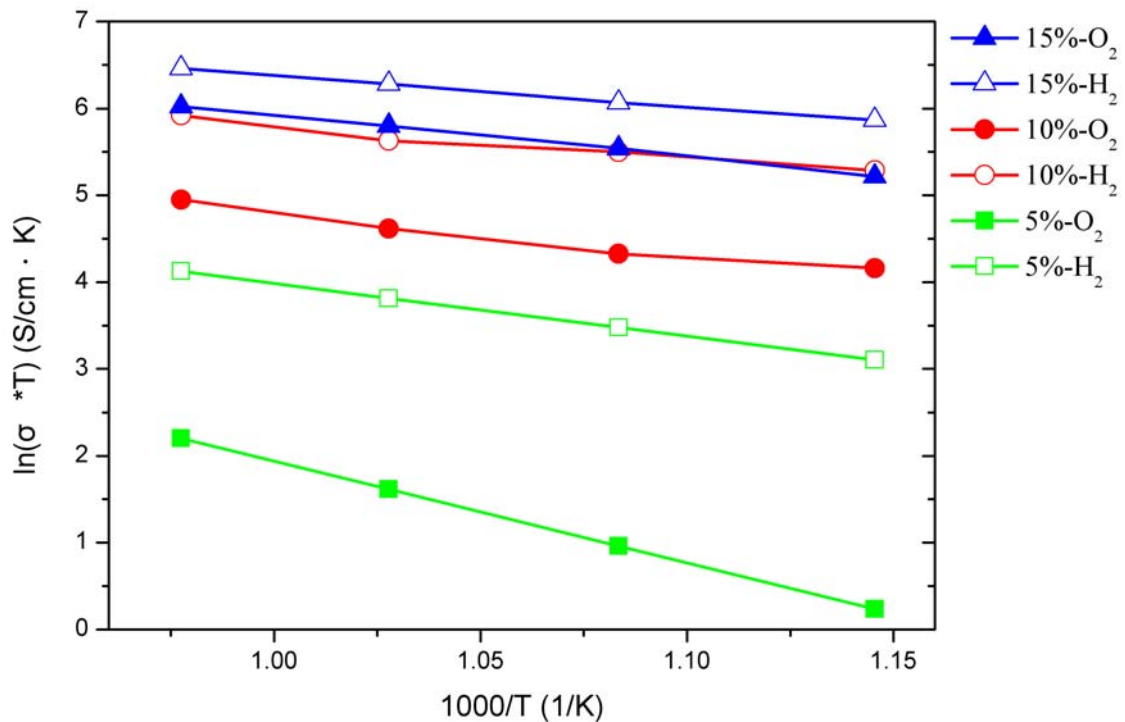


圖 3-10 表 3-4 中所得之電子導電率，依阿瑞尼士方程式 $\ln(\sigma T)$ 對 $1/T$ 作圖，斜率即為活化能。



3.3.2 交流阻抗量測其離子導電度

電化學反應在電池材料內部會發生一連串複雜的介面傳導與電子交換步驟，而這些反應進行的順利與否會影響對材料特性與電池整體效率，因此從了解材料內部細微電化學反應與介面傳導出發，是改良材料特性與改善電池效率的最佳方法。一般在開發電極材料上多以前述的四點探針法量測其電子導電率做為判斷材料好壞的依據，然而在固態氧化物燃料電池中，載電粒子不僅只有電子電洞，還包含氧離子，量測氧離子導電率是評估電極材料導電率的重要性質之一。

為了得知在 SOFC 工作溫度範圍下材料的離子導電率，本實驗量測因材料兩側氧氣濃度梯度趨使氧離子在材料中擴散傳遞電荷所得的交流阻抗。圖 3-11 為未摻雜 Ti 的 LaCrO_3 在各溫度下測試的交流阻抗圖譜，量測低溫 50°C 起的阻抗，如圖 3-12 (a)，在低溫時阻抗大且電阻電容效應明顯，在 400°C 至 500°C 間得到如圖 (c) 的阻抗圖譜，在

圖中還能看出在虛阻抗大於零處有一弧形存在，是為電子傳遞的阻抗，在高頻處也開始可觀察到質量傳遞在高頻產生的訊號，然而隨溫度升至 600°C 後，如圖(d)在交流阻抗圖譜上幾乎看不到弧形，僅觀察到質量傳遞在高頻部份所形成的拖曳尾巴，是總體電荷傳遞阻抗相對於質量傳遞來得小所致。以高溫時的極小的電荷傳遞阻抗與電容效應來看，如同量測一純電阻一般。純電子導體中電子電洞所產生的電容效應極小，在交流阻抗圖上也僅會觀察到單一點非弧形的圖譜。所以吾人認為 LaCrO_3 在高溫時是以電子電洞為主要載電粒子的半導體，此與一般文獻相符²⁴。

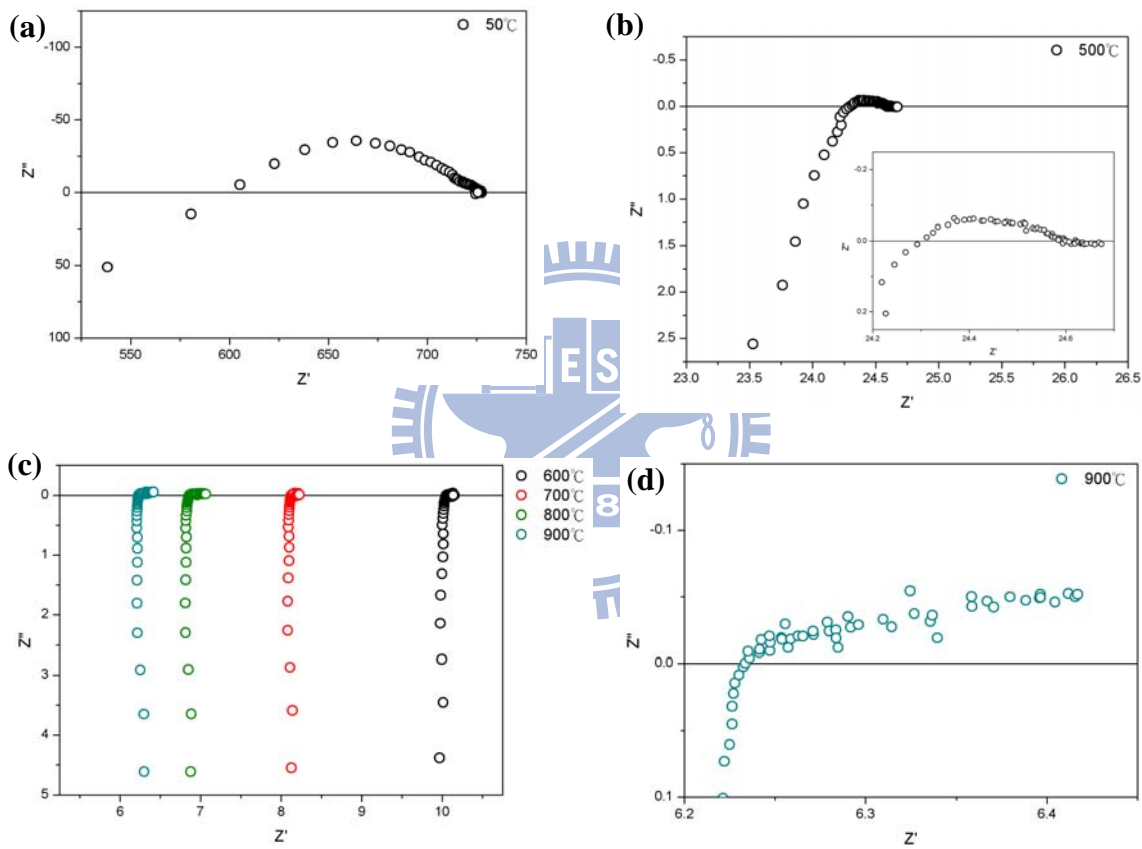


圖 3-11 未摻雜 Ti 的 LaCrO_3 在(a) 50°C (b) 500°C (c) 600°C - 900°C (d) 900°C 下測試的交流阻抗圖譜

圖 3-12 為摻雜 5%Ti 的 LaCrO_3 試片在 400°C - 900°C 不同溫度下的交流阻抗圖，參考文獻中所使用的電路模擬，在 400°C 時得到的圖譜可以看成由三個半圓所組成的，因此使用(a)中的三個並聯的電阻電容串聯去作等效電路回歸以模擬內部電化學行為得到相對應的電阻電容值，曲線與 Z' 的第一個截距為 R_s 阻抗，隨溫度提高而降低， R_s 阻抗是指除了材料本身以外，如電流收集器與導線等所貢獻的阻抗，一般大多使用白金做為

電流收集器，其所呈現出來的 R_s 阻抗將會趨近於 0，但白金價格昂貴，故本研究中所使用的電流收集器為銀，而由於 R_s 阻抗與材料本身性質無關，故不同電流收集器材料對本研究鑑定材料性質上並不會造成太大影響。

第一個半圓為晶粒(bulk)本身的阻抗，是由於 Ti 摻雜 LaCrO_3 中極化子跳躍傳遞電荷所貢獻的(small polaron hopping mechanism)，在 400°C 至 700°C 間仍可見晶粒所造成的阻抗佔總阻抗的比例，隨溫度升高而逐漸減少，當溫度升至 800°C 以上時，晶粒阻抗的半圓相對於第二個半圓來說，已經小的看不見了。極化子(polaron)是離子晶體晶格中因電子移動時電荷分布不均所產生的極化現象或晶格扭曲所形成的缺陷。在陶瓷材料中是非常容易觀察到的現象。例如一離子晶格中的氧空缺帶正電，當電子經過時被牽制住時，附近的陽離子便會被吸引向其靠近，陰離子遠離，造成晶體的極化現象(polarization)，易使電子缺陷在晶格內部移動時因此被牽引而減緩遷移率。而在陶瓷材料中多以極化子在臨近的離子中以跳躍(hopping)方式傳遞電荷，常發生於氧化態較多的過度元素離子，如本實驗中的鉻離子與鈦離子。

第二個半圓為晶界阻抗，是傳遞電荷時電荷載子經過晶界時所受到的阻抗。晶界為介面缺陷(interfacial defect)，其化學能較高，當電荷載子經過晶界時，晶界作為電荷傳遞中的 scattering center，會妨礙電荷的傳遞，而當溫度升高，晶粒會逐漸成長成較大粒子，大晶粒較小晶粒的晶界少，電荷傳遞所受到的阻抗也變少，此外，電荷載子的能量隨溫度提高，因此一消一長之下，所觀察到的晶界阻抗會隨溫度上升而下降。

第三個半圓為電極阻抗，是由電極介面(electrode interface)或材料內部孔洞所貢獻的。電荷收集器材料為銀與試片材料不同，電荷載子由試片傳遞到電荷收集器上所受的阻抗即為電極阻抗。

以(a)中的電路元件模擬 400°C 下的圖譜後所得之 R_s 、 R_{bulk} 、 R_{gb} 與 $R_{\text{electrode}}$ 電阻值分別為 2451、745.2、1478 和 3.2，其中有一個電阻相對其他兩個電阻過小，不達其百分之一，所以改以兩個串連的電阻電容並聯組來模擬晶粒、晶界與電極阻抗，如圖 3-12(b)，其所得之電容電阻數值如表 3-5。從圖 3-12 中的各溫度阻抗圖譜來看， 400°C 的阻抗途中發現由於晶格與晶粒阻抗過大，已超過儀器高頻時可量測的範圍，因此在高

頻時，譜線與實軸並無交點，當溫度上升至 500°C 時，阻抗下降至儀器高頻可量測範圍，故開始與實軸有交點。而當溫度上升至 600°C 時，圖譜在尾部低頻區有拖曳現象，此為氧離子在反應成為氧氣後要脫離材料表面所表現出來的質傳現象(mass transfer)，這與材料本身的離子擴散遷移並無關係，故在此不多做討論。而整體而言，溫度上升有助於提高離子的擴散速率因此總阻抗隨溫度上升而下降。

15%Ti 摻雜的 LaCrO_3 於氧氣下所量測的交流阻抗頻譜圖，如圖 3-13，與圖 3-12 類似，故以圖 3-12(b)的相同電路圖模擬之。以(a)中的電路元件模擬圖譜後得到的電阻電容數值如表 3-6，其中並聯的電容電阻串聯代表前述的晶粒、晶界與電極阻抗。當溫度為 400°C 時，其所量測到的阻抗在儀器高頻可測的範圍內，故圖譜線在靠原點處與實軸有交點，且與圖 3-12 中 5%doped LaCrO_3 的 400°C 相比初步可知，15%摻雜者的阻抗較 5%低。隨溫度升至 500°C 時，阻抗逐漸變小，且在低頻開始出現質傳所產生的拖曳現象。隨溫度逐漸升高，阻抗隨之銳減。

將前面由模擬電路圖而得到的電荷傳遞阻抗經由計算後便可得離子導電率，如表 3-7，對溫度作圖如圖 3-14，因 acceptor-doping 後電荷補償作用下產生的氧空缺隨摻雜比例由 5%提高至 15%，其離子導電率提升約一個數量級，在 850°C 氧氣氣氛下由 5%Ti-doped LaCrO_3 的 0.0098S/cm 提高至 15%Ti-doped LaCrO_3 的 0.107S/cm 。與其他以相同方法合成的 ABO_3 結構相比較，以 Ti 摻雜 LaCrO_3 的導電率仍為最高並已接近電解質的高離子導電率。與上節所量測到不甚理想的電子導電率相互彌補，總導電率而言可作為電極材料之用，但還須進行半電池與全電池測試做為更仔細的評估。

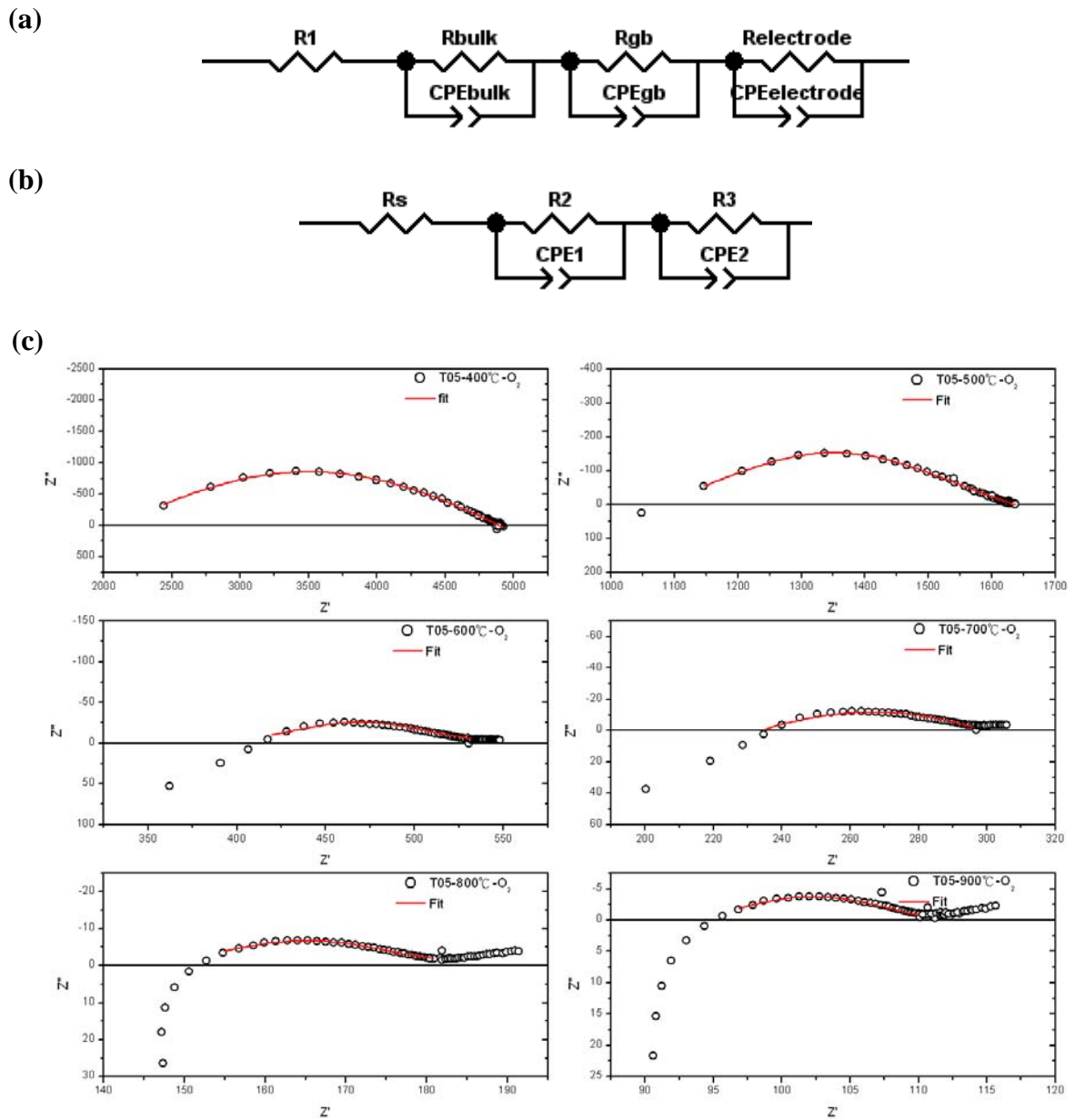


圖 3-12 5% Ti-doped LaCrO_3 試片在 400°C - 900°C 不同溫度下的交流阻抗圖與模擬電路圖

表 3-5 以電路元件模擬圖 3-12 後得到的電阻電容數值

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Rs	2645	1061	390	232.6	151.8	96
R2	1474	481.8	126.5	65.5	29	14.9
CPE1-T	2.2E-8	7.1E-8	8.94E-5	7E-5	3.2E-5	9.6E-5
CPE1-P	0.78	0.74	0.33	0.43	0.59	0.57
R3	726.2	59.8	20.4	2.9	0.8	1.1
CPE2-T	5.4E-12	2.3E-8	3.1E-7	3.2E-8	4.7E-8	2.9E-6
CPE2-P	1.3	1.12	0.87	1.1	1.2	0.95

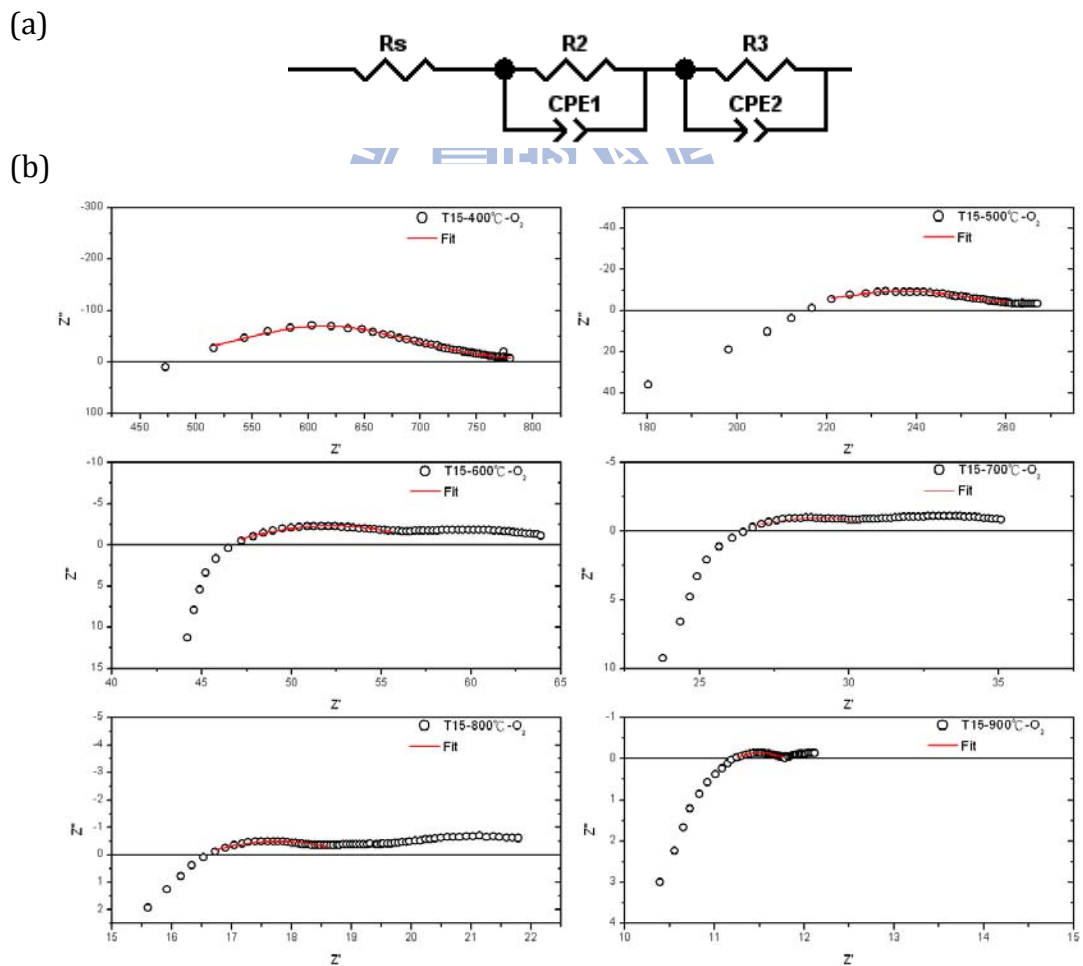


圖 3-13 15% Ti-doped LaCrO_3 於氧氣下交流阻抗頻譜圖與模擬電路圖

表 3-6 以電路元件模擬圖 3-13 後得到的電阻電容數值

	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
R _s	517.8	64.8	47.3	25.7	16.4	10.5
R ₂	189.1	26.6	7.4	12.3	5.1	0.9
CPE1-T	7.3E-6	1.3E-3	7E-3	3E-3	6E-2	2E-6
CPE1-P	0.5	0.19	0.51	0.24	0.23	0.43
R ₃	60	6.8	6.9	1.3	0.7	0.5
CPE2-T	2.2E-10	1.5E-5	5.9E-5	1.4E-5	3.3E-6	7.9E-5
CPE2-P	1.2	0.76	0.69	0.87	0.98	0.49

表 3-7 Ti-doped LaCrO₃ 由模擬電路圖而得之電荷傳遞阻抗經由計算後所得的離子導電率

Temp (°C)	Ti-doped LaCrO ₃				SrTiO ₃	SrZrO ₃	LaAlO ₃
	5%,H ₂	15%,H ₂	5%,O ₂	15%,O ₂			
	logσ (S/cm)						
600	-2.97	-2.97	-2.79	-1.84	-3.67	-4.37	-4.44
650	-2.79	-2.75	-2.66	-1.68	-3.52	-4.15	-4.19
700	-2.64	-2.60	-2.54	-1.47	-3.43	-4.01	-3.99
750	-2.51	-2.45	-2.23	-1.32	-3.3	-3.87	-3.87
800	-2.26	-2.28	-2.11	-1.14	-3.2	-3.75	-3.8
850	-2.15	-2.26	-2.01	-0.97	-3.19	-3.88	-3.85

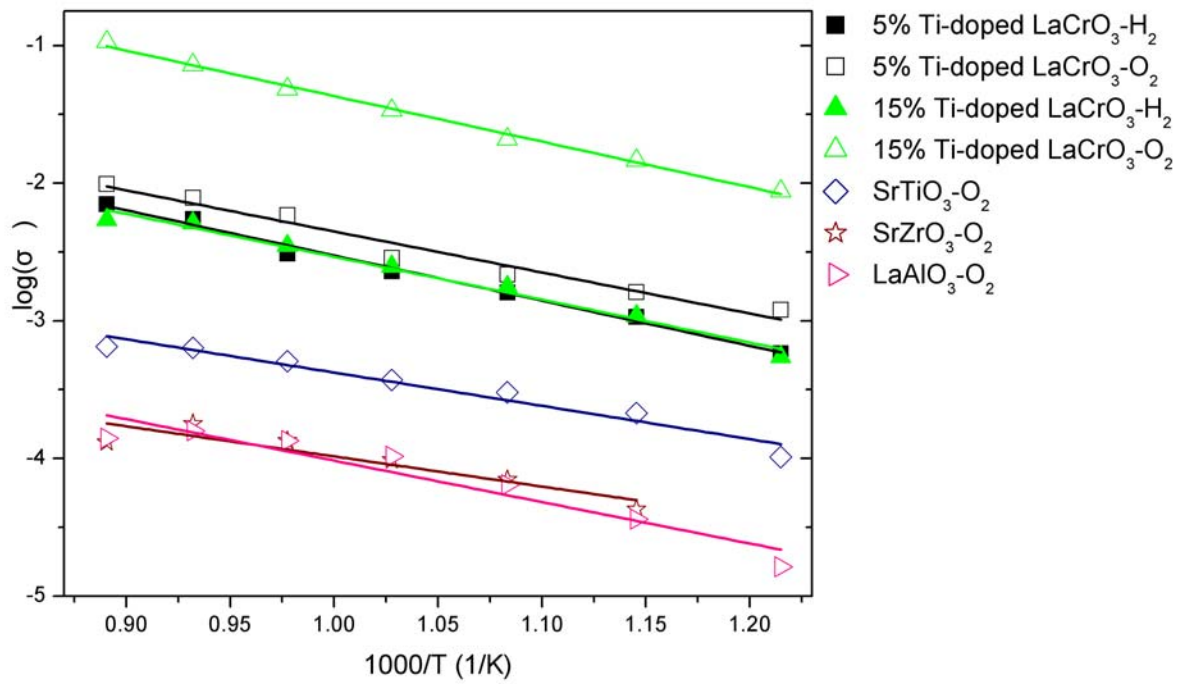


圖 3-14 Ti-doped LaCrO₃ 的離子導電率並與以相同方法所合成的 SrTiO₃、SrZrO₃ 及 LaAlO₃ 相比較



第四章 結論

本論文成功以溶膠凝膠法(sol-gel method)合成鈦摻雜鉻酸鋇氧化物(Ti-doped LaCrO_3)粉末，在 X 光粉末繞射圖(PXRD)中發現，無論在酸性、中性與鹼性環境下合成鈦摻雜鉻酸鋇氧化物皆可形成與未摻雜的鉻酸鋇氧化物相同的斜方晶結構，且其形成純相的燒結溫度僅為 800°C ，低於多數文獻上所使用的 1000°C 至 1400°C ，可減低製程上的耗能。而從不同摻雜比例的鈦摻雜鉻酸鋇氧化物的 X 光粉末繞射圖發現，當摻雜比例於 15% 以下時，可維持鈣鈦礦斜方晶結構，且在圖中並無觀察到明顯的第二相產生。但當超過 15%，便產生燒綠石(pyrochlore)結構的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的第二相，因此在維持單一鈣鈦礦結構的鈦摻雜鉻酸鋇氧化物的最大鈦摻雜比例為 15%。同時 EDX 與 ICP-AES 檢測後，實際摻雜量與理論量相符。

以 X 射線光電子能譜儀分析摻雜後各離子的氧化態與化學鍵結環境，摻雜鈦之後，材料表面吸附含氧物種的吸附現象因氫氣還原而加劇，在未來做為陽極材料時，會形成材料與氫氣間的反應屏障。而摻雜鈦離子所造成的晶格扭曲與缺陷使鋇離子與鉻離子氧化態下降，而氫氣還原摻雜鈦的鉻酸鋇氧化物，離子氧化態在氫氣還原前後鋇離子與鉻離子電子束縛能並無顯著變化，而是鈦離子氧化態變化最為明顯，可知在氫氣還原氣氛下工作時，主要是鈦離子的氧化態產生變化，且其鍵結環境變化所產生缺陷有助於提高其導電率。

以四點探針與交流阻抗頻譜儀分別量測變溫電子與離子導電率，電子與離子導電率皆隨溫度上升而下降，且摻雜鈦後的導電率隨著摻雜比例而逐漸提高，15%鈦摻雜鉻酸鋇氧化物在氧氣氣氛下量測到最高的電子與離子導電率分別為 0.6246S/cm 與 0.107S/cm ，但其中電子導電率雖低於文獻中所提出的電極材料電子導電度標準即 1S/cm ，但其離子導電度 0.107S/cm 已達接近電解質的程度，兩者相互彌補，總導電率而言可作為陽極材料使用，但還須進行半電池與全電池測試做為更仔細的評估。

參考文獻

1. R. O'Hayre; S.-W. Cha; W. Colella; F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamental*.
2. C. Sun; U. Stimming, *Journal of Power Sources* **2007**, 171, (2), 247-260.
3. M. Liu; L. Yang; S. Wang; K. Blinn; Z. Liu; Z. Cheng, *Science* **2009**, 326, (5949), 126-129.
4. S. C. Singhal; K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. ELSEVIER: 2003.
5. K. Huang; R. S. Tichy; J. B. Goodenough, *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, 81, (10), 2665.
6. J. Sunarso; S. Baumann; J. M. Serra; W. A. Meulenber; S. Liu; Y. S. Lin; J. C. Diniz da Costa, *Journal of Membrane Science* **2008**, 320, (1-2), 13-41.
7. Q. Fu; F. Tietz; D. Sebold; S. Tao; J. T. S. Irvine, *Journal of Power Sources* **2007**, 171, (2), 663-669.
8. S. Tao; J. T. S. Irvine, *Nature Materials* **2003**, 2, (5), 320-323.
9. S. Tao; J. T. S. Irvine, *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, (2), A252-A259.
10. S. Tao; J. T. S. Irvine, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (23), 5453-5460.
11. C. M. Grgicak; M. M. Pakulska; J. S. O'Brien; J. B. Giorgi, *Journal of Power Sources* **2008**, 183, (1), 26-33.
12. J. William D. Callister, *Materials Science and Engineering An Introduction*. 6th ed.; Wiley: 2003.
13. M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*. McGraw-Hill: 2000.
14. T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer: 2009.
15. A. J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*.
16. 胡啟章, *電化學原理與方法*. 五南出版社: 2002.
17. 汪建民, *材料分析*. 中國材料科學學會: 1998.
18. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*. Wiley.
19. K. Tezuka; Y. Hinatsu; A. Nakamura; T. Inami; Y. Shimojo; Y. Morii, *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, 141, (2), 404-410.
20. M. Kumar; S. Srikanth; B. Ravikumar; T.C.Alex; S. K. Das, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 113, (2-3), 803-815.
21. 許夢舫. 以鈣鈦礦(Perovskite)結構之材料製作固態氧化物燃料電池(SOFC). 國立清華大學, 1995.
22. Y.-H. Huang; R. I. Dass; Z.-L. Xing; J. B. Goodenough, *Science* **2006**, 312, 254-257.
23. C. D. Savaniu; J. T. S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (43), 8119-8128.

24. S. P. Jiang; L. Liu; K. P. Ong; P. Wu; J. Li; J. Pu, *Journal of Power Sources* **2008**, 176, (1), 82-89.
25. Q. Zhang; J. Lu; F. Saito, *Powder Technology* **2002**, 122, (2-3), 145-149.
26. T. Hashimoto; N. Tsuzuki; A. Kishi; K. Takagi; K. Tsuda; M. Tanaka; K. Oikawa; T. Kamiyama; K. Yoshida; H. Tagawa; M. Dokiya, *Solid State Ionics* **2000**, 132, (3-4), 181-188.
27. A. Atkinson; S. Barnett; R. J. Gorte; J. T. S. Irvine; A. J. McEvoy; M. Mogensen; S. C. Singhal; J. Vohs, *Nature Materials* **2004**, 3, (1), 17-27.
28. R. Polini; A. Falsetti; E. Traversa; P. Knauth, *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, (13-15), 4291-4296.
29. Q.-L. Yang; S.-Z. Kang; H. Chen; W. Bu; J. Mu, *Desalination* In Press, Corrected Proof.
30. D. A. Pawlak; M. Ito; M. Oku; K. Shimamura; T. Fukuda, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (2), 504-507.
31. Q.-H. Wu; M. Liu; W. Jaegermann, *Materials Letters* **2005**, 59, (12), 1480-1483.
32. N. Gunasekaran; N. Bakshi; C. B. Alcock; J. J. Carberry, *Solid State Ionics* **1996**, 83, (1-2), 145-150.
33. K. Tabata; I. Matsumoto; S. Kohiki, *Journal of Materials Science* **1987**, 22, (5), 1882-1886.
34. M. D. Carvalho; T. Ramos; L. P. Ferreira; A. Wattiaux, *Solid State Sciences* 12, (4), 476-481.
35. V. V. Atuchin; V. G. Kesler; N. V. Pervukhina; Z. Zhang, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, 152, (1-2), 18-24.
36. K. Rida; A. Benabbas; F. Bouremmad; M. A. Peña; E. Sastre; A. Martínez-Arias, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 327, (2), 173-179.
37. J. T. S. Irvine; D. C. Sinclair; A. R. West, *Advanced Materials* **1990**, 2, (3), 132-138.
38. G. Pudmich; B. A. Boukamp; M. Gonzalez-Cuenca; W. Jungen; W. Zipprich; F. Tietz, *Solid State Ionics* **2000**, 135, (1-4), 433-438.
39. M. Backhaus-Ricoult, *Solid State Sciences* **2008**, 10, (6), 670-688.
40. A. Orera; P. R. Slater, *Chemistry of Materials* 22, (3), 675-690.
41. T. P. Holme; R. Pornprasertsuk; F. B. Prinz, *Journal of the Electrochemical Society* 157, (1), B64-B70.
42. Y. Zhu; W. H. Zhu; B. J. Tatarchuk in: *AC Impedance in characterization of solid oxide fuel cell and an interpretation of the low frequency inductive loop*, Conference Proceedings - 2009 AIChE Annual Meeting, 09AIChE, 2009; 2009.
43. Q. A. Huang; R. Hui; B. Wang; J. Zhang, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (28), 8144-8164.
44. J. Mizusaki, *Solid State Ionics* **1992**, 52, (1-3), 79-91.

45. J. Sfeir; P. A. Buffat; P. M \ddot{o} ckli; N. Xanthopoulos; R. Vasquez; H. Joerg Mathieu; J. Van herle; K. Ravindranathan Thampi, *Journal of Catalysis* **2001**, 202, (2), 229-244.
46. *Fuel Cell Handbook, 7th ed.* US Department of Energy: Morgantown, WV, 2004.
47. P. Duran; J. Tartaj; F. Capel; C. Moure, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, (9), 2619-2629.
48. M. Nurdin in: *The Fuel Cell World*, European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2002; Lucerne, Switzerland, 2002.
49. J. Sfeir, *Journal of Power Sources* **2003**, 118, (1-2), 276-285.
50. H. Taguchi; S. Yamada; M. Nagao; Y. Ichikawa; K. Tabata, *Materials Research Bulletin* **2002**, 37, (1), 69-76.
51. L. Zhang; X. Chen; S. P. Jiang; H. Q. He; Y. Xiang, *Solid State Ionics* **2009**, 180, (17-19), 1076-1082.
52. M. Mori; Y. Hiei; N. M. Sammes, *Solid State Ionics* **2000**, 135, (1-4), 743-748.



附 錄

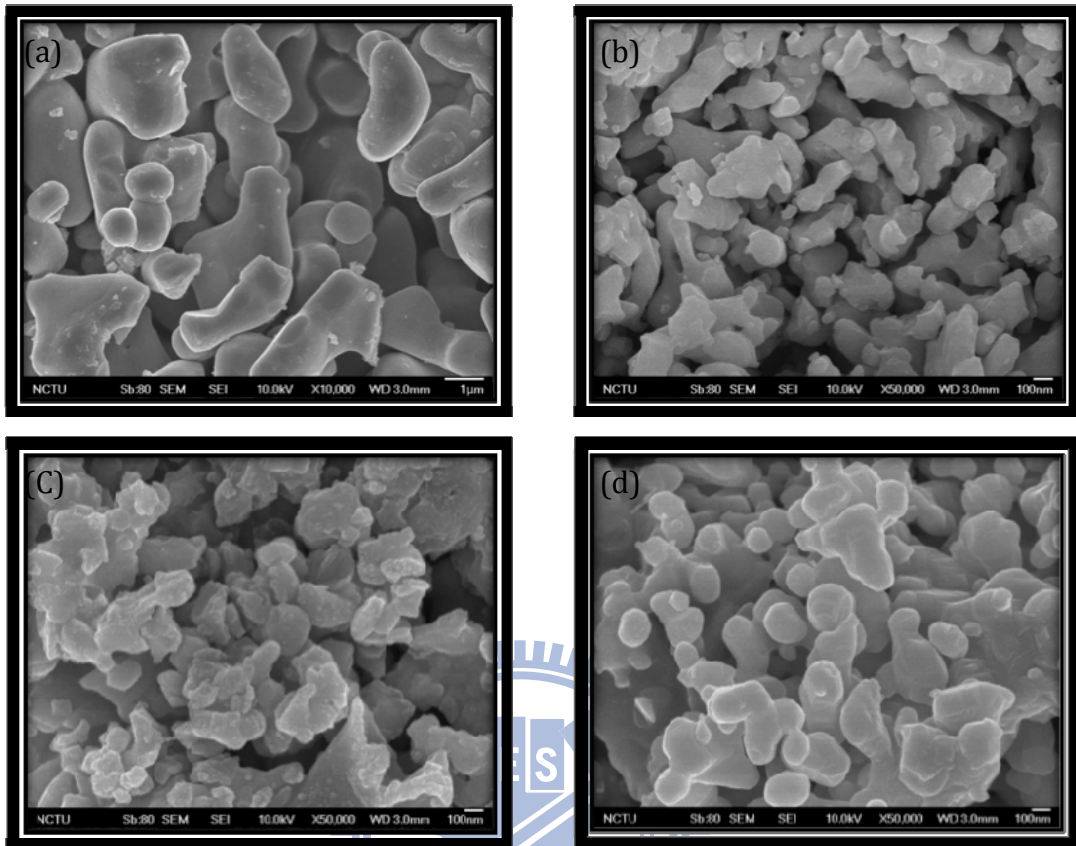
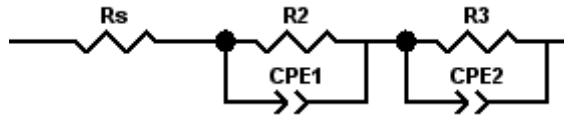


圖 1 (a)未摻雜 LaCrO₃ 與 (b)5% (c)10% (d)15%Ti-doped LaCrO₃ 於 1200°C 燒結 4 小時後 SEM 下的微觀結構

(a)



(b)

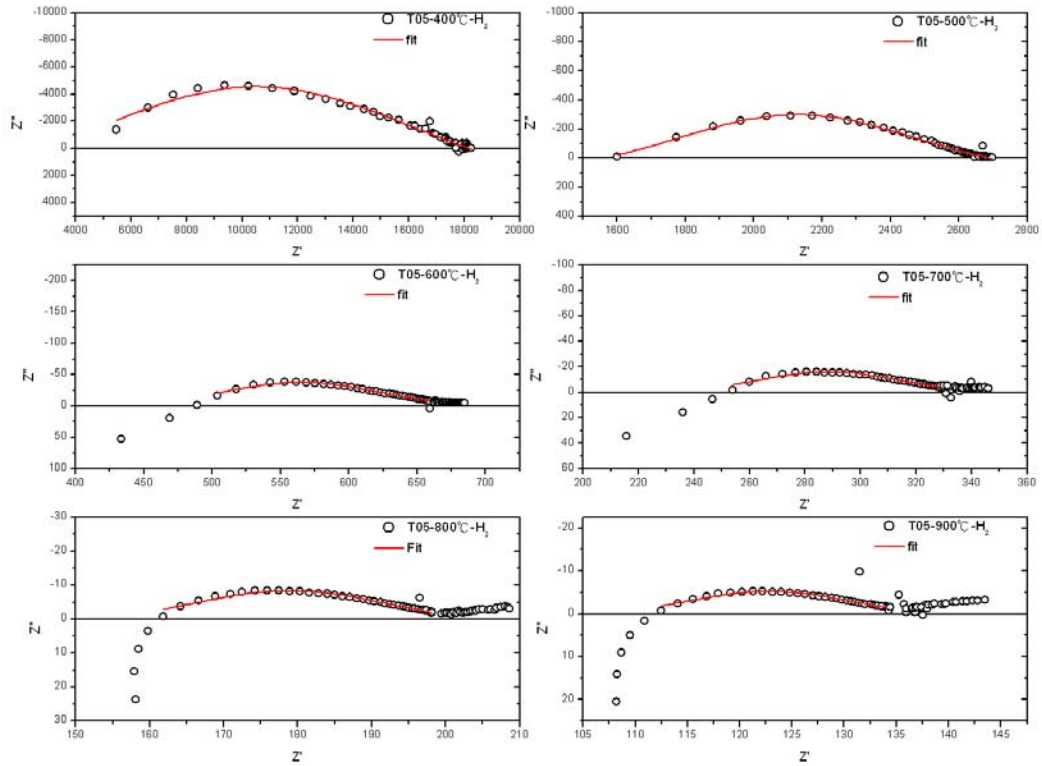


圖 2 5% Ti-doped LaCrO_3 於氫氣下交流阻抗頻譜圖與模擬電路圖

表 1 以電路元件模擬圖 2 後得到的電阻電容數值

	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
R _s	6001	1449	496	255	160.3	111.6
R ₂	7427	306.9	112.4	24.7	32.4	19.1
CPE1-T	5.14E-9	2E-11	3.3E-6	4.5E-10	0.00012	2.5E-5
CPE1-P	0.78	1.3	0.65	1.29	0.48	0.61
R ₃	4010	510.9	44	45.6	6.3	5.1
CPE2-T	1.35E-12	1.2E-7	2E-10	8.3E-6	2.9E-7	0.0231
CPE2-P	1.3	0.75	1.3	0.69	0.98	0.55



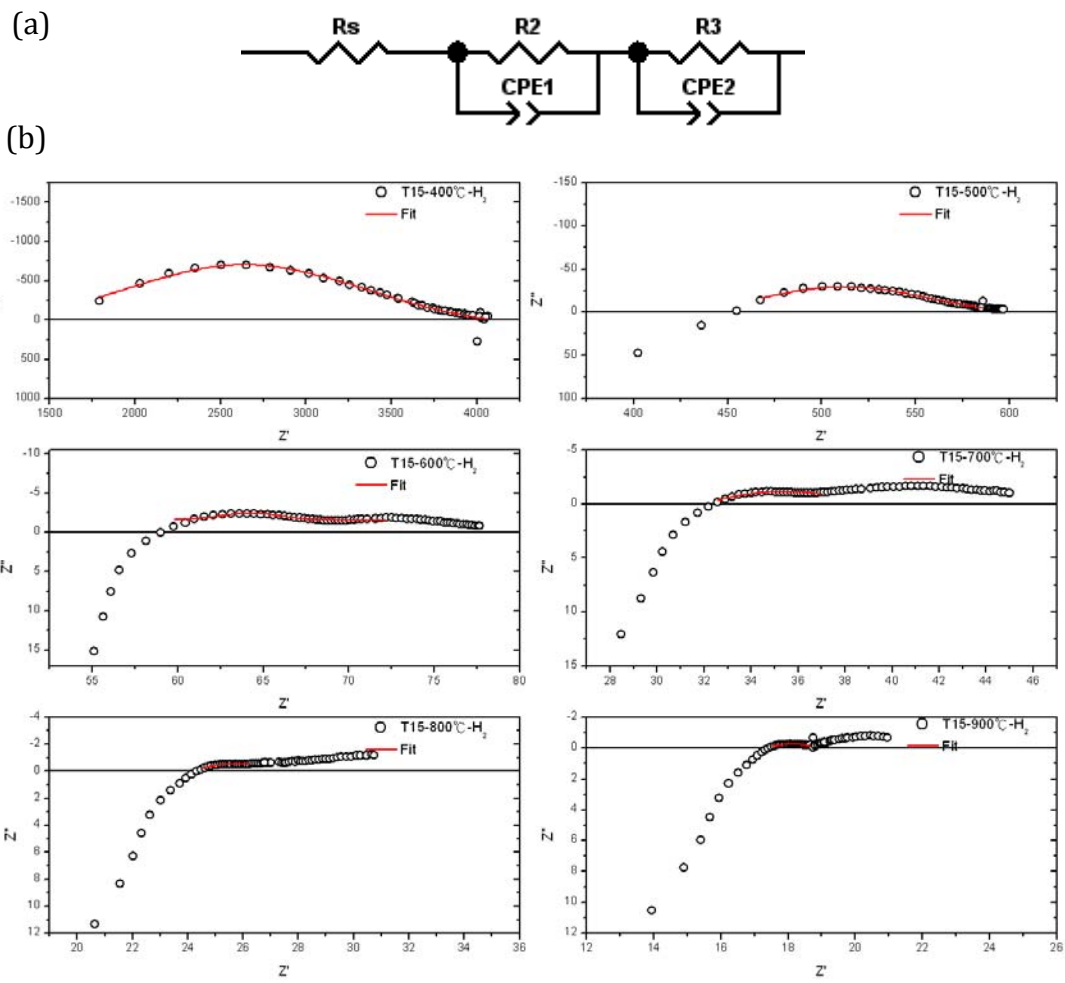


圖 3 15% Ti-doped LaCrO₃ 於氫氣下交流阻抗頻譜圖與模擬電路圖

表 2 以電路元件模擬圖 3 後得到的電阻電容數值

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Rs	1887	456.8	59.7	28.5	23	17.2
R2	1217	92.1	9.2	4.4	1.2	9.1
CPE1-T	2.9E-7	4.5E-6	5.9E-6	1.1E-6	1.8E-6	4.2E-16
CPE1-P	0.63	0.61	0.61	0.24	0.39	0.57
R3	824.6	21	2.2	2.9	0.98	0.7
CPE2-T	3.9E-11	2E-10	1.7E-17	1.6E-10	1.7E-12	0.0004
CPE2-P	1.18	1.3	1.25	0.34	0.67	0.46

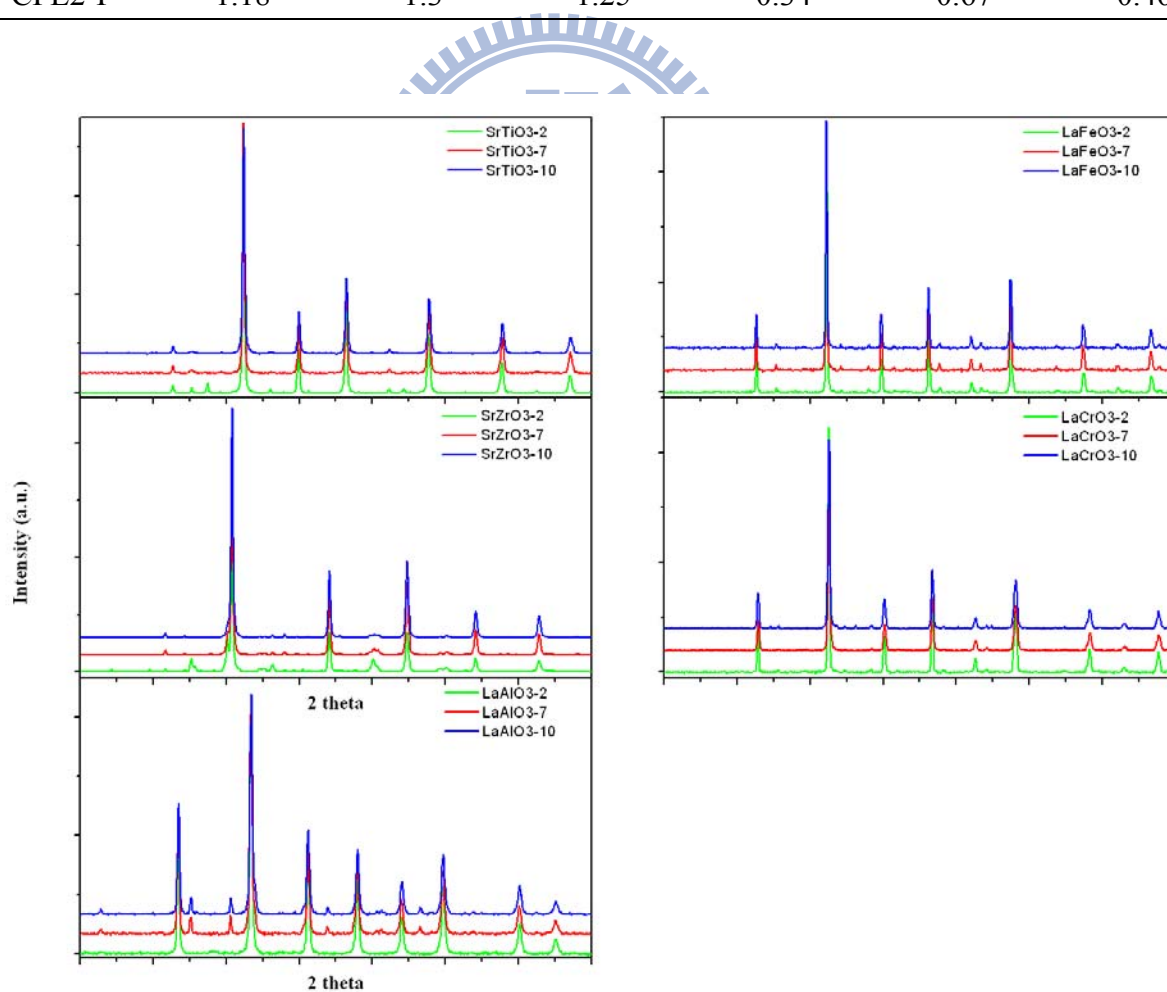


圖 4 以 sol-gel 法在不同酸鹼環境下合成各種鈣鈦礦結構氧化物