

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

中低溫型固態氧化物燃料電池電解質/電極材料

**Development of novel electrolyte/electrode material for intermediate
temperature solid oxide fuel cell**

計畫編號：1052001INER014

受委託機關(構)：元智大學

計畫主持人：洪逸明

聯絡電話：03-4638800 ext 2569

E-mail address：imhung@saturn.yzu.edu.tw

核研所聯絡人員：林泰男

報告日期：2016年 11月 15日

目 錄

中文摘要	2
ABSTRACT	3
壹、計畫緣起與目的	5
貳、研究方法與過程	7
一、粉末製備方法	7
二、性質分析	8
參、主要發現與結論	11
一、XRD 結構分析	11
三、導電性量測	13
四、交流阻抗分析	14

中文摘要

本研究目的為藉由添加不同比例之 Ca^{2+} 與 Zr^{4+} 離子，降低平均陽離子半徑與減少氧空缺濃度，探討添加劑對其 Bi_2O_3 電解質材料立方結構之相穩定性與氧離子導電性質之影響。固相反應法所製備之 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 皆為立方相螢石結構，但有少量雜相 CaZrO_3 與 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 產生。 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 之晶格常數介於 $5.512\sim 5.525\text{ \AA}$ 之間，由於不同陽離子與氧離子之間的鍵結強度差異與氧缺陷濃度不同，進而影響其晶格體積，造成其晶格常數先下降後上升。

由導電率結果得知， $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{1.5-\delta}$ 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下具有最高導電率為 0.05 S/cm 。經過 Arrhenius 方程式轉換後之活化能可發現，活化能分為高溫區與低溫區兩階段。在低溫時，離子在晶粒內部的擴散速率高於晶界，所以低溫區之活化能主要由晶粒傳導率主導，但在高溫區，離子在晶界擴散比晶粒擴散更為容易，故在高溫時則轉變為晶界傳導率所主導。

$\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 之熱膨脹係數介於 $12.1\sim 15.0 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 之間，與傳統電解質材料鈮安定化氧化鋯(YSZ)之熱膨脹係數($10.9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)相比， $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 電解質材料與陰極材料具有更優異的匹配性。

Abstract

In this study, Ca and Zr doped Bi_2O_3 composite electrolyte was synthesized by the solid-state reaction method to stabilize the cubic phase of Bi_2O_3 ceramics. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the temperature-programmed reduction (TPR).

XRD data showed that in the stoichiometric ratio of range $0.12 \leq x \leq 0.24$, all $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ samples have cubic fluorite structure. The lattice parameter of $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ samples is in the range of $5.512 \sim 5.525 \text{ \AA}$.

The highest value of conductivity was 0.05 S/cm at $750 \text{ }^\circ\text{C}$ for $x=0.15$. The Arrhenius plots of the $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ samples showed that activation energy of conductivity divided to be two stages. The diffusion of ion in bulk is higher than that in grain boundary at low temperature, therefore, the activation energy of conductivity depends on conductivity in grain boundary at low temperature. On the contrary, the activation energy of conductivity depends on conductivity in bulk at high temperature.

The coefficient of thermal expansion (CTE) of $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ samples is in the range of $12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ to $15.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the temperature range from 300 to 600 °C. Comparing to traditional electrolyte YSZ, $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ has suitable matching CTE to the cathode materials.

壹、計畫緣起與目的

固態氧化物燃料電池(Solid oxide fuel cell, SOFC)是燃料電池的種類之一，是目前所有燃料電池中操作溫度最高的；SOFC 最大的特色在於單電池整體均由固態氧化物所組成，具有耐高溫，可長時間操作，維修容易等優點。其元件可分為陽極、電解質、陰極與金屬連接板四大部分，各組件依所處之氧化與還原氣氛，必須具有化學穩定、結構穩定及尺寸穩定的特性，且彼此之間需有相近的化學相容性與熱膨脹係數，才能有優異的電功率表現。

目前 SOFC 的操作溫度通常在為 800~1000 °C 區間，但如此高的操作溫度除了限制週邊材料的選擇性，也使得材料的機械強度、可靠性以及熱膨脹係數匹配性受到了很大的挑戰。為了增加材料的選擇性以及確保各元件長時間運作之效能及穩定性，降低操作溫度是目前主要的研究趨勢之一^[1]。固態氧化物燃料電池常用之電解質材料其中一類是螢石結構氧化物。典型的螢石結構 (Fluorite Structure)是由陽離子構成最密堆積之面心結構，陰離子則佔據在四面體位置，每一個金屬陽離子被八個陰離子包圍，而每一個陰離子則被四個陽離子包圍。由於螢石結構中可藉由低價陽離子之參雜，產生陰離子空位，因此具有陰離子擴散的特性，可作為陰離子型導體。在眾多螢石結構材料中，氧化鉍系統 (Bi_2O_3 -based materials)材料具有最高之離子導電率。 Bi_2O_3 之所以具有最高之氧離子導電率原

因，在於其具有 25 % 氧空缺濃度以及其結構為自由空間 (free space) 較大的螢石結構。但由於其缺陷過多，使得其立方相螢石結構僅能存在於高溫 (723~830 °C)區，隨著溫度的下降，會發生立方相 (Cubic)→正方相 (Tetragonal)→單斜相 (Monoclinic)之相變化^[2, 3]。因此，許多相關研究仍然致力於立方相的合成，以及高低溫之間相變化的抑制，避免使用過程中因體積變化過大而造成破裂，所使用之方式為添加離子半徑較小的陽離子，藉此縮小晶格尺寸以穩定缺陷結構。

本研究目的為藉由添加不同比例之 Ca^{2+} 與 Zr^{4+} 離子，降低平均陽離子半徑與減少氧空缺濃度，探討 Ca^{2+} 與 Zr^{4+} 添加劑對其 Bi_2O_3 電解質材料立方結構之相穩定性與氧離子導電性質之影響。

貳、研究方法與過程

一、粉末製備方法

本實驗利用固相反應法合成 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 電解質材料，首先將 Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 粉末以不同莫耳劑量比 ($x=0.12, 0.15, 0.18, 0.21, 0.24$) 混合均勻並倒入球磨罐內，加入適量酒精與氧化鋯磨球，以溼式球磨法球磨 1 天後，在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅燒 16 小時；煅燒完之粉末，以瑪瑙研鉢磨細，再次球磨 1 天，並做 2 次煅燒，以確保反應完全，最後經 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下燒結 4 小時。實驗流程如圖 1 所示。圖 2 為煅燒完成之 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 電解質粉末外觀。

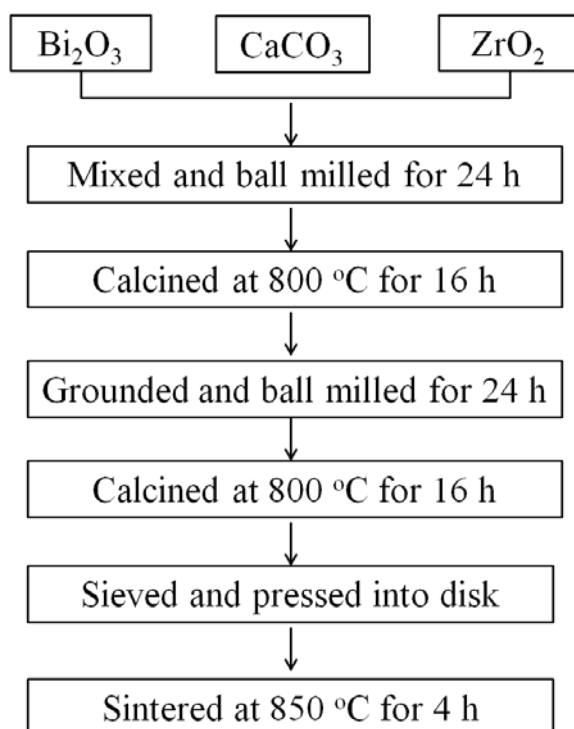


圖 1 以固相反應法合成 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 電解質實驗流程圖。

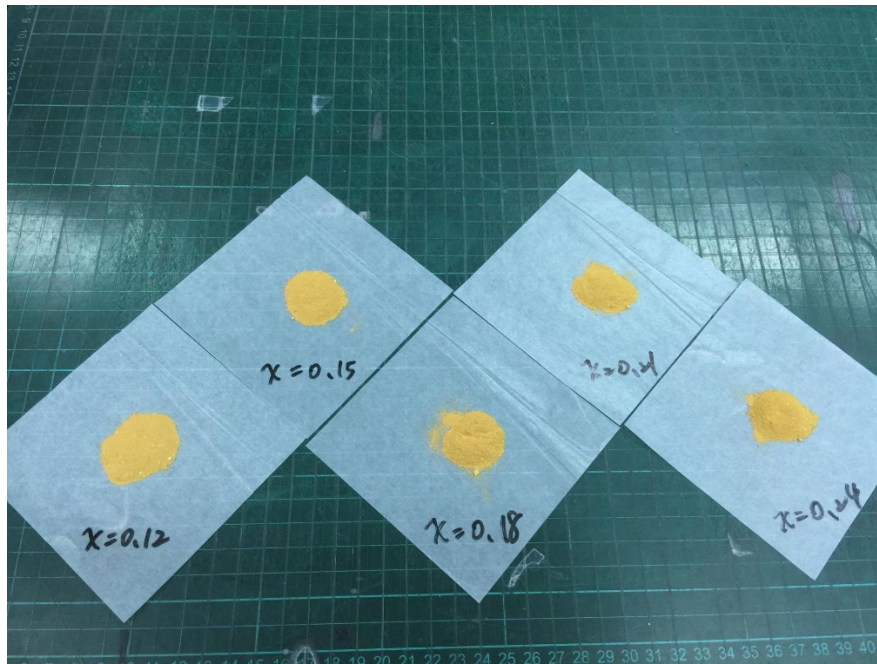


圖 2 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 粉末外觀。

二、性質分析

(1) X 光繞射分析 (X-Ray Diffraction, XRD)

燒結過後的粉末利用 X-ray diffraction (XRD, Bruker D2 Phase) 進行相分析，並與 JCPDS 標準卡比對，進行相及結構解析。

(2) 場發掃描式電子顯微鏡分析 (FE-SEM)

利用掃描式電子顯微鏡(JOEL JSM-6701F)進行各樣品之形貌觀察。將 0.25 cm^2 試片塊材，依序用 800、1200、2500、4000 號砂紙將試片表面拋光，在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下熱蝕刻 1 小時，再將試片黏貼於碳膠上並鍍上一層白金，增加電子在樣品上的導電率，使其影像品質提高。在不同倍率下，觀察各樣品表面形貌，並利用截線法(linear

intercept method)計算晶粒大小，公式如下：

$$G_{avg} = 1.5 \times \frac{L}{MN}$$

G_{avg} = 平均粒徑尺寸， L = 截線長度， M = 圖片之放大倍率， N = 通過晶界數目，1.5 為校正係數。

(3) 熱機械分析 (Thermal Mechanical Analysis, TMA)

利用熱機械分析儀 (Setsys Evolution 16/18 Thermal mechanical analyzer, TMA) 量測。將燒結的試片以直徑 8.15 mm，厚度 1.36 mm，在 50~1500 °C 溫度範圍內測量試片尺寸變化，再依式(1)求得線膨脹係數。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

α = 熱膨脹係數(K^{-1})， ΔL = 材料尺寸變化(mm)， L_0 = 材料原尺寸(mm)， ΔT = 溫度變化量(K)。

(4) 導電率量測

將燒結之試片兩端塗上白金膠，於 700 °C 下熱處理 1 小時，利用資料擷取交換裝置(Agilent 34970a)量測 350~750 °C 下之電阻值，經以下公式轉換即可得材料之導電率(σ)。

$$\sigma = \frac{L}{A \times \Omega}$$

σ = 導電率(S/cm)， L = 試片厚度(cm)， A = 試片與電極接觸面積

(cm²)，Ω=電阻(ohm, Ω)。

所得到之導電率(σ)利用阿瑞尼士(Arrhenius)公式轉換，可得活化能(E_a)。

$$\sigma T = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln \sigma T = \ln A + \frac{1}{T} \times -\frac{E_a}{R}$$

T=溫度(K)，E_a=活化能(J/mol)，R=氣體常數，8.63 × 10⁻⁵ (eV/atom · K)，A=指前因子(pre-exponential)。

(5)交流阻抗分析(AC impedance)

將燒結試片兩端塗上白金膠，於 700 °C 下熱處理 1 小時，利用交流阻抗分析儀(Solartron 1255B & 1287)進行阻抗分析，探討其傳導機制。固定電壓為 30 mV，量測溫度為 600~750 °C，量測頻率為 1 MHz~0.01 Hz，其後以 Z-view 程式進行數據分析。

參、主要發現與結論

一、XRD 結構分析

經 850 °C 燒結之試片，以瑪瑙研鉢磨成粉末，利用 X-ray Diffraction (XRD, Shimadzu Ladx XRD-6000) 進行相分析，與 JCPDS 標準卡比對，進行相及結構分析。

繞射圖譜經 JCPDS # 76-2478 標準卡比對後，確認所製備之 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 皆為立方相晶系螢石結構，但 Zr 含量高於 0.18 則有少量雜相 CaZrO_3 與 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 生成。 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$) 晶格常數介於 5.512~5.525 Å 之間，且隨著 Zr^{4+} 摻雜量增加，晶格常數先縮小後變大。以低價 Ca^{2+} 離子取代高價 Bi^{3+} 離子，可有效增加陽離子與氧離子之間的鍵結能力，但會增加氧缺陷濃度，可增進氧離子傳導率，但因氧缺陷數量過多，立方相晶系螢石結構會趨於不穩定，故必須再藉由添加 Zr^{4+} 離子，減少其氧缺陷濃度，穩定 Bi_2O_3 結構。此外，添加 Zr^{4+} 離子可增加陽離子與氧離子之間的鍵結能力，預期可穩定 Bi_2O_3 立方結構。

為探討 $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{1.5-\delta}$ 與 SDC (Sm-doped CeO_2) 電解質之間是否會起化學反應，將兩者以重量比為 1:1 之比例混合，在 500°C 熱處理 12 小時。XRD 結果顯示未偵測到其他相生成，表示兩者之間無化學反應發生。

二、TMA 熱膨脹係數量測

表 1 為 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$) 各試樣之熱膨脹係數。x= 0.12 試樣之熱膨脹係數為 $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; x= 0.15 試樣之熱膨脹係數為 $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; x= 0.18 試樣之熱膨脹係數為 $14.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; x= 0.21 試樣之熱膨脹係數為 $15.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; x= 0.24 試樣之熱膨脹係數為 $12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。所有成分 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ 試樣之熱膨脹係數均高於傳統電解質材料 YSZ，顯示 $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$)之電解質材料與目前最常用之 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)陰極材料之匹配性優於 YSZ。

表 1 Coefficient of thermal expansion (CTE) of the $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ samples.

	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	CTE (10^{-6} K^{-1})
x= 0.12	300-600	12.6
x= 0.15	300-600	13.5
x= 0.18	300-600	14.3
x= 0.21	300-600	15.0
x= 0.24	300-600	12.1

三、導電性量測

各成分導電率皆隨溫度上升而上升，顯示其導電機制由離子所主導。在 750 °C 之工作溫度下， $x=0.12$ 試樣之導電率為 0.046 S/cm; $x=0.15$ 試樣之導電率為 0.050 S/cm; $x=0.18$ 試樣之導電率為 0.049 S/cm; $x=0.21$ 試樣之導電率為 0.028 S/cm; $x=0.24$ 試樣之導電率為 0.022 S/cm。其中以 $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{1.5-\delta}(x=0.15)$ 試樣之導電率最高。當 Zr^{4+} 的摻雜量高於 0.15，其導電率有明顯下降之趨勢，起因於當 Zr^{4+} 取代 Bi^{3+} 時，其氧缺陷濃度減少，造成離子導電率下降。此外，當 Zr^{4+} 的摻雜量高於 0.15， CaZrO_3 與 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 第二相生成量明顯較高，進而影響到離子導電率。

經過 Arrhenius 方程式轉化後之活化能如表 2 所列，由表中數據可得知，活化能分為高溫區與低溫區兩階段，代表著在高溫區與低溫區存在著兩種不同的傳導機制。BCZO 離子電導機制轉折原因為在低溫區，氧離子缺陷呈現有序排列(order)，高於溫度轉折點後，氧離子缺陷呈現非有序排列(disorder)，其有助於氧離子的擴散。因此，BCZO 在高溫區離子導電率較高，活化能較低。^[4-6]

表 2 Activation energy of the $\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ samples.

E_a	Low temperature region	High temperature region
	(eV)	(eV)
x= 0.12	1.060	0.550
x= 0.15	1.107	0.525
x= 0.18	1.109	0.537
x= 0.21	1.002	0.325
x= 0.24	1.006	0.344

四、交流阻抗分析

$\text{Bi}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$) 晶粒導電率均高於歐姆、晶界及電極極化之導電率。比較晶粒導電率與晶界導電率可發現，其晶粒導電率均高於晶界導電率，代表氧離子在晶粒內擴散較晶界擴散容易。因此，將來如能製作大晶粒之試樣，預期可增加其離子導電率。

五、結論

本研究藉由添加不同比例之 Ca^{2+} 與 Zr^{4+} 離子，降低平均陽離子半徑與減少氧空缺濃度，穩定 Bi_2O_3 電解質材料立方結構並量測其導電率。綜合以上結果發現， $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{1.5-\delta}$ ($x=0.15$) 經 850°C 燒結 4

小時，可製得緻密之試樣。在 750 °C 之工作溫度下，其具有最高導電率為 0.050 S/cm。由交流阻抗分析得知，晶粒導電率高於晶界導電率。將來如能製作大晶粒之試樣，預期可在增加其離子導電率。

肆、参考文献

1. T. Fukui, *Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with La(Sr)Ga(Mg)O₃ electrolyte film*. Journal of Power Sources, 2002, **106**(1–2): pp. 142-145.
2. H.A. Harwig and A.G. Gerards, *Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide*. Journal of Solid State Chemistry, 1978, **26**(3): pp. 265-274.
3. C.N.R. Rao, G.V.S. Rao, and S. Ramdas, *Phase transformations and electrical properties of bismuth sesquioxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1969, **73**(3): pp. 672-675.
4. J. Berezovsky, H. K. Liu, and S. X. Dou, “Conductivity and microstructure of bismuth oxide-based electrolytes with enhanced stability,” Solid State Ionics, 1993, 66: pp.201-206.
5. G. Meng, C. Chen, X. Han, P. Yang, and D. Peng, “Conductivity of Bi₂O₃-based oxide ion conductors with double stabilizers,” Solid State Ionics, 1988, 28–30: pp. 533-538.
6. F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, S. C. M. Chan, A. Kozanecka, T. Ossowski, and J. R. Dygas, “A new highly conducting fluorite phase in the bismuth–zirconium–niobate system,” Solid State Ionics, 2004, 175: pp. 335-339.