

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

$(R,M)_2(Zr,Ti)_2O_{7-\delta}$ 作為 SOFC 電解質材料的研究開發

Research and development of SOFC electrolyte materials,

$(R,M)_2(Zr,Ti)_2O_{7-\delta}$

計畫編號：1002001INER055

受委託機關(構)：淡江大學

計畫主持人：高惠春

聯絡電話：(02)26215656 轉 2547

E-mail address：kaohci@mail.tku.edu.tw

核研所聯絡人員：李茂傳/高維欣

報告日期：100 年 11 月 30 日

目 錄

中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	8
一、樣品的合成.....	8
(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$	8
(二) $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm).....	8
(三) $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb).....	8
(四) LaAlO_3	9
二、結構鑑定.....	9
(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$	9
(二) $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm).....	10
(三) $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb).....	11
(四) LaAlO_3	12
(五) 樣品晶格參數.....	14
三、緻密度量測、微結構觀察與元素分析.....	17
(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$	18
(二) $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm).....	20
(三) $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb).....	21
(四) LaAlO_3	23
四、變溫導電度、EMF (Electromotive force) 與變氧壓導電度分析.....	24
(一) 變溫導電度析.....	24

1. $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$	25
2. $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm).....	27
3. $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb).....	31
4. LaAlO_3	36
(二) 電動勢測量 (EMF, Electromotive force).....	39
1. $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$	39
2. $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm).....	40
3. $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb).....	41
4. LaAlO_3	42
(三) 導電度與氧分壓關係分析.....	43
參、主要發現與結論.....	44
一、 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$	44
二、 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm).....	44
三、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb).....	45
四、 LaAlO_3	45
肆、參考文獻.....	46

中文摘要

本計畫主要的研究目標是開發中溫 (400–700°C) 固態氧化物燃料電池 (IT-SOFC) 的電解質材料。傳統的 SOFC 的操作溫度是 800–1000°C，使得材料的研究變成 SOFC 技術進入市場的主要挑戰。降低 SOFC 的操作溫度需要在中溫時，離子導電度可達 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的電解質。本計畫研究以下幾種材料：具有 pyrochlore 結構的 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{R}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb)，螢石結構的 $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (簡稱 LDC)、 $(\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (簡稱 SDC)、 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 以及有 perovskite 結構的 LaAlO_3 。以上的氧化物，除了 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 之外，在 500°C 時的離子遷移率 (t_0) 都至少有 0.95，表示它們的電子導電部分都占不到 5%。所以，在其中加入碳酸鹽 (Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 以莫耳比 1:1 混合，簡稱 LNCO) 製備氧化物複合材料，樣品在 500°C 時都有接近 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的離子導電度。其中以 SDC–LNCO 的導電度最佳，為 $1.23(9) \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{R}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ 的氧化物中，以 $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 t_0 最佳，達到 1.00。比較 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{R}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ 發現在相同的 R 樣品中，前者的 t_0 都比後者大一些，可能有些許 Ti 不具有 4+ 的原子價所造成的。 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0.60$) 在 500°C 時，離子遷移率只有 0.77 左右，表示樣品本身是個半導體，推測它可能也有混合原子價存在。雖然在 700°C 時有 $9.50(7) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的導電度，但是它的離子遷移率也只有 0.88；不是理想的電解質。

關鍵字：中溫固態氧化物燃料電池電解質、螢石結構、碳酸鹽複合材料

Abstract

In this project, development of high oxide ion conductors for the intermediate temperature (400–700°C) solid oxide fuel cell (IT-SOFC) application is the major goal. The high operating temperature (HT, 800–1000°C) of the conventional SOFC technology puts very high demands on the materials and technology, which is the reason why the materials R&D still pose a major challenge for further development of the SOFC technology into the market. The following materials are studied in this project: $R_2Zr_2O_7$ and $R_2(Zr,Ti)_2O_7$ ($R = Eu, Dy, Ho, Er$ and Yb) with pyrochlore structure, $(La_{0.2}Ce_{0.8})O_{1.9}$ (abbreviated as LDC), $(Sm_{0.2}Ce_{0.8})O_{1.9}$ (abbreviated as SDC), $Bi_3(Nb_{1-x}Ho_x)O_{7-x}$ with fluorite structure, and $LaAlO_3$ with perovskite structure. Except the $Bi_3(Nb_{1-x}Ho_x)O_{7-x}$, all of the rest were mixed with 1:1 mole ratio of Li_2CO_3 and Na_2CO_3 (abbreviated as LNCO) to form oxide-composites and they all have ionic conductivity near $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ at 500°C. SDC-LNCO has the highest conductivity, $1.23(9) \times 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$. Among the $R_2Zr_2O_7$ and $R_2(Zr,Ti)_2O_7$, $Ho_2Zr_2O_7$ has the highest oxide ion transference number (t_O), which is 1.00. With the same R atom, $R_2Zr_2O_7$ has a higher t_O than that of the $R_2(Zr,Ti)_2O_7$, which is probably due to a small amount of Ti atoms presence with valence other than 4+. At 500°C, t_O of the $Bi_3(Nb_{1-x}Ho_x)O_{7-x}$ ($x = 0.60$) is 0.77, indicating that mixed valence is existing in the sample. Although it has conductivity near $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ at 700°C, its t_O is 0.88 only, it is not an ideal oxide ion conductor.

Keywords: Electrolyte of IT-SOFC, fluorite, carbonate composite

壹、計畫緣起與目的

溫室氣體對地球造成的傷害已經是全球皆知，開發新的綠色能源是各先進國家努力的目標，我國政府也不落人後，將其列入重點發展領域。尋找「替代」能源或是更高能源效率的產品刻不容緩。燃料電池是利用氫能源轉換成電力各項方法中效率最高的一種，可達 80% 以上 [1]。目前以燃燒為主的發電效率是 30–37%；內燃機引擎的效率只有 20–35%。所以，從效率的觀點來選擇能源系統時，燃料電池顯然較具優勢。

電池的基本結構包含正極、負極和電解質。正極和負極必須具有良好的電子導電度；假如具有混合（電子和離子）導電度更佳。反之，電解質必須只具有良好的離子導電度；若有電子導電度，則會造成短路而不適用。電子導電度靠電子或電洞導電，相對於離子導體的導電，簡單許多。因此，容易獲得高的導電度。在溶液中，離子可以隨意移動，容易獲得比較好的離子導電度。所以汽車裡的鉛酸電池使用硫酸的水溶液做電解質。一般的乾電池使用膠狀物質做電解質，都是因為容易獲得適當的離子導電度之故。液態或膠狀材料使用上有它不便之處。若能使用固態材料，在厚度、包裝與保存方面會比較有利。一般固態材料，原子或離子被束縛在晶格中，很難移動。欲獲得好的固態離子導體，必須經過特別設計。通常，需有一個堅固的架構，不因為離子的移動而解體。可以移動的離子填在此架構中，還須有許多空缺的存在，讓離子可以移動，才能獲得適當的導電度。基本上，它的亂度會介於一般正常的晶體與液體之間 [2]。

固態氧化物燃料電池 (SOFC) 主要利用 O^{2-} 離子由陰極經過

電解質到達陽極，若與氫氣結合變成水；若與一氧化碳結合變成二氧化碳。高離子導電的電解質可以降低 SOFC 的操作溫度。目前使用最多的 SOFC 電解質是緻密化的 YSZ (yttria-stabilized zirconia, $Zr_{1-x}Y_xO_2$) 薄膜 (5–10 μm)，在 700 °C 時，離子導電度為 1.75×10^{-2} S/cm [3]，操作溫度是 800–1000 °C。高溫影響到電池長時間的穩定度，材料的價錢等，使其難以商業化。降低操作溫度的辦法有兩種：一是降低電解質的厚度，二是改用導電度較高的材料。目前最常見的兩種中溫型固態氧化物燃料電池 (IT-SOFC) 電解質是摻雜的 CeO_2 [4-18] 和 LaGaO_3 [19-26]。摻雜的 CeO_2 有最高的導電度，與陰極接觸時有最佳的穩定性，但是在低氧壓時容易產生 Ce^{3+} ，而有電子導電性，不適合作為電解質材料。LSGM [(La,Sr)(Ga,Mg)O₃] 的導電度比 YSZ 佳，但是在與陽極接觸時，其穩定度比 YSZ 差 [27]，它也比 YSZ 難製備 [27]。

摻雜的 CeO_2 具有 fluorite 結構，與 YSZ 一樣，但是，其單位晶胞 (unit cell) 比 YSZ 大，比較有利於氧離子的移動，離子導電度高於 YSZ [14, 28,29]，但是， CeO_2 有安定性的問題，不宜與陽極接觸 [14-18]。如何穩定 Ce^{4+} 是本計畫的目標之一。在 CeO_2 中摻雜 Gd 或 Sm 可以獲得最佳的導電度 [9-14]，組成 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ 稱為 CGO 或 GDC (Gd doped ceria) 或 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_2$ 稱為 CSO 或 SDC (Sm doped ceria)。研究發現，晶粒變小使得 CSO 導電度下降 [30]；CGO 導電度上升 [31]。

近年來，有幾個研究群將碳酸鹽 (Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3)、硫酸鹽、鹵化物、氫氧化物等物質加入 CGO 或 CSO 中，製造複合材料，發現有極佳的導電度 [32-42]，其中的碳酸鹽為非晶形，與

CGO 或 CSO 混在一起時，顆粒大小不同。晶粒大小與製備的方法有關，也會影響導電度。

具有 perovskite 結構的 LaGaO_3 ，摻雜 Sr 和 Mg 後， $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_3$ 也可作為 IT-SOFC 的電解質 [19]。因為不含有混價元素，它在低氧壓時非常安定。導電度最佳的組成是 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15})\text{O}_3$ 和 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_3$ [20-26]。LSGM 不宜與陰極接觸，因為陰極材料多半具有 perovskite 結構，接觸時會有擴散現象出現。假如陰極材料使用 LSM $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 時，Mn 會進入 LSGM 中 [27]。由於 Ga 價格很高，也有人採用便宜的 Al，製備 LaAlO_3 [43]，鋁酸鹽的安定性很好，但是，導電度不夠好，仍有待科學家努力改善。

質子導體或是混合離子導體也是研究方向之一 [44]，其優點之一是氫離子在電解質中移動，產生的水蒸氣不會與燃料作用。最常見的導體是 BaCeO_3 ，可以摻雜 Sm [45]、Nd [46,47]、Yb [48] 等元素。 $\text{BaSc}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ [49]， $(\text{La,Pr})_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{GaO}_{3.95}$ [48] and $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{GaO}_{3.95}$ [50] 也是有潛力的 IT-SOFC 的電解質材料。

$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 與 CeO_2 一樣，也具有 fluorite 結構 [51]，其離子導電度也高於 YSZ [52]，但是它的穩定溫度範圍只有 725–825 °C [53]。在高溫時會有相轉變，而且，Bi 也有混合原子價的問題存在，使其產生電子導電度 [54]，不利於作為電解質材料。 Bi_2O_3 也可以用摻雜的方式去穩定其結晶相 [55,56]。 $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{6.55}$ [57] 比 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 安定，但是在低氧壓下的安定性尚待研究。如何穩定 Bi^{3+} 也是本計畫的目標之一。但是 Bi 和 Ce 不一樣；前者要穩定低價數；後者要穩定高價數，作法會不一樣。希望有機會發展出 IT-SOFC 電

解質材料，使用在 400–700 °C。

國內研究方面，以核能研究所為主，在 SOFC 各部分研究都有參與，其中又以電池元件、組裝測試技術及系統整合模擬分析等相關技術上已有顯著成效。學界方面，台科大化工系黃炳照教授曾經參與 SOFC 電解質及氣體感測器的研發，不過，他的主要研究課題是鋰電池 [58]。成功大學化工系高振豐教授也曾經研究過氧化物離子導體，但是近年來也轉向鋰離子電池方向發展 [59]。目前，專注於開發氧化物離子導體作為 SOFC 電解質材料的學者應該只有我們。其他參與 SOFC 陰極、陽極材料開發的有台灣科技大學的周振嘉 [60] 和台北科技大學的王錫福 [61] 二位教授。希望在各方面的努力下，這一部份的研究可以早日地開花結果。

我們做過許多 $R_2Zr_2O_7$ 結晶相與製備溫度相關的研究 [62-65]。一般而言，溫度高，R 和 Zr 離子半徑比較大的容易得到 pyrochlore 相。反之，得到 fluorite 相。這些化合物需要 1600°C 才能獲得緻密度高的樣品。本研究室沒有這樣的設備，所以，無法量測離子導電度。為了降低樣品的熔點，我們在 $Y_2Ti_2O_7$ 中加入少量的 Li_2O ，在 1200°C 之下即可獲得緻密度高的樣品，所以，測了離子導電度 [66,67]。 $Y_2Ti_2O_7$ 的離子導電度在 700°C 時只有 $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ ，也無法當作 SOFC 的電解質。

貳、研究方法與過程

本年度的工作重點為合成 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0-0.70$)、 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{R} = \text{La}$ 和 Sm)、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb)、 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb) 和 LaAlO_3 樣品，其中 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 和 LaAlO_3 的樣品粉末和 LNCO (Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 以莫耳比 1:1 混合) 混合製成複合材料。以上樣品用 XRD 進行樣品結構鑑定；Archimedes 法測量樣品的相對緻密度；SEM 觀察樣品微結構與緻密性；EDS 做樣品的元素分析；交流阻抗分析樣品的變溫或變氧壓導電度；EMF 測量氧化物電解質材料的離子遷移率。

一、樣品的合成

(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$

$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0.10 - 0.70$) 樣品粉末以固態濕球磨法製備，再用 840 MPa 的壓力製成直徑 13 mm 的錠狀生胚後，以自身樣品粉末附蓋錠狀樣品，以 900°C 熱處理 10 h。

(二) $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{R} = \text{La}$ 和 Sm)

$(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 簡稱 LaDC， $(\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 簡稱 SDC。兩者皆以固態濕球磨法製備樣品粉末，用 840 MPa 的壓力製成直徑 13 mm 的錠狀生胚後，再以 1600°C 燒結 5 h 得到高緻密性電解質樣品；或以 1000°C 燒結 10 h 得到孔洞性樣品，再和 LNCO 一起製成複合材料。

(三) $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb)

使用檸檬酸鹽前驅物法製備樣品粉末，用 840 MPa 的壓力製成

直徑 13 mm 的錠狀生胚後，再以 1650°C 燒結 5 h 得到高緻密性電解質樣品；或以 1200°C 燒結 10 h 得到孔洞性樣品，再和 LNCO 一起製成複合材料。

(四) LaAlO_3

使用檸檬酸鹽前驅物法製備樣品粉末，用 840 MPa 的壓力製成直徑 13 mm 的錠狀生胚後，再以 1600°C 燒結 5 h 得到高緻密性電解質樣品；或以 1200°C 燒結 10 h 得到孔洞性樣品，再和 LNCO 一起製成複合材料。

二、結構鑑定

樣品結構鑑定是在國家同步輻射中心 01C2 光束線取得 XRD 數據，光源波長為 0.0495941 nm，所以繞射角大約為傳統 XRD 繞射儀（以 Cu 為靶材的波長為 1.54184 Å）的 1/3 [68,69]。於下文的 XRD 圖中均有附上兩種波長的 2θ 作為對照。

(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$

圖 1 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0-0.70$) 樣品的 XRD 圖，結構為 fluorite 相。

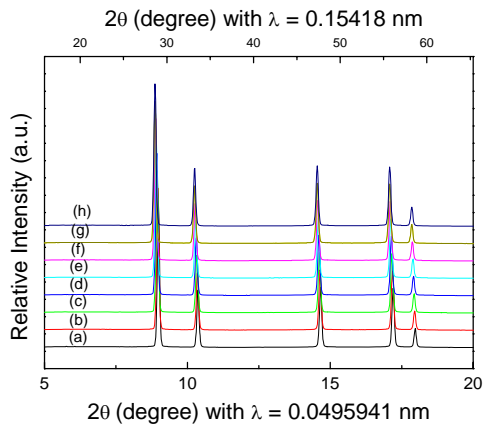


圖 1. XRD patterns of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ for $x =$ (a) 0, (b) 0.10, (c) 0.20, (d) 0.30, (e) 0.40, (f) 0.50, (g) 0.60 and (h) 0.70, wavelength of the X-ray beam is 0.15418 nm (top) and 0.0495941 nm (bottom).

(二) $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm)

圖 2 為 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 樣品的 XRD 圖，結構為 fluorite 相。圖 3 為 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 樣品與 LNCO 製成複合材料的 XRD 圖，圖中可以看到 Li_2CO_3 (7.12° 和 10.64°) 和 Na_2CO_3 (11.127°) 的訊號 (如箭頭所示)，由於碳酸鹽類的結構為非晶型，所以訊號範圍較寬且不明顯 [70]。

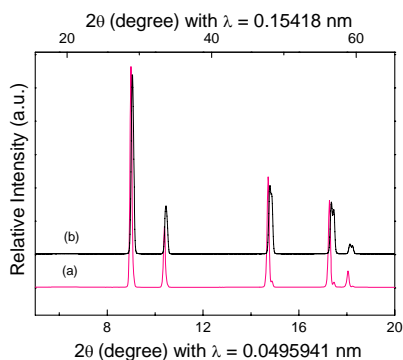


圖 2. XRD patterns of (a) LaDC, (b) SDC, wavelength of the X-ray beam is 0.15418 nm (top) and 0.0495941 nm (bottom).

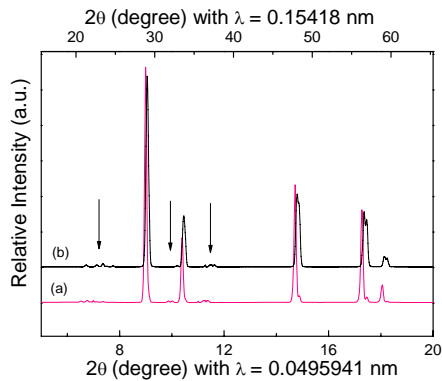


圖 3. XRD patterns of (a) LaDC-composite, (b) SDC-composite, wavelength of the X-ray beam is 0.15418 nm (top) and 0.0495941 nm (bottom).

(三) $R_2Zr_2O_7$ 與 $R_2(ZrTi)O_7$ ($R = Eu、Dy、Ho、Er$ 和 Yb)

圖 4-(1) 和 4-(2) 分別為 $R_2Zr_2O_7$ 與 $R_2(ZrTi)O_7$ 氧化物的 XRD 圖，其中 $R_2Zr_2O_7$ 系列只有 $Eu_2Zr_2O_7$ 為 pyrochlore 結構，其餘都是 fluorite 結構； $R_2(ZrTi)O_7$ 系列只有 $Yb_2(ZrTi)O_7$ 為 fluorite 結構，其餘都是 pyrochlore 結構。這和樣品中的 R、Zr 陽離子半徑比有關，陽離子半徑比的範圍為 $1.48 \leq r(R^{3+})/r(Zr^{4+}) \leq 1.78$ 可以形成穩定的 pyrochlore 相 [71] (R^{3+} 離子半徑取 8 配位計算； Zr^{4+} 離子半徑取 6 配位計算)。圖 5-(1) 和 5-(2) 分別為 $R_2Zr_2O_7$ 與 $R_2(ZrTi)O_7$ 樣品與 LNCO 製成複合材料的 XRD 圖，圖中同樣可以觀察到 Li_2CO_3 (7.12° 和 10.64°) 和 Na_2CO_3 (11.127°) 的訊號。

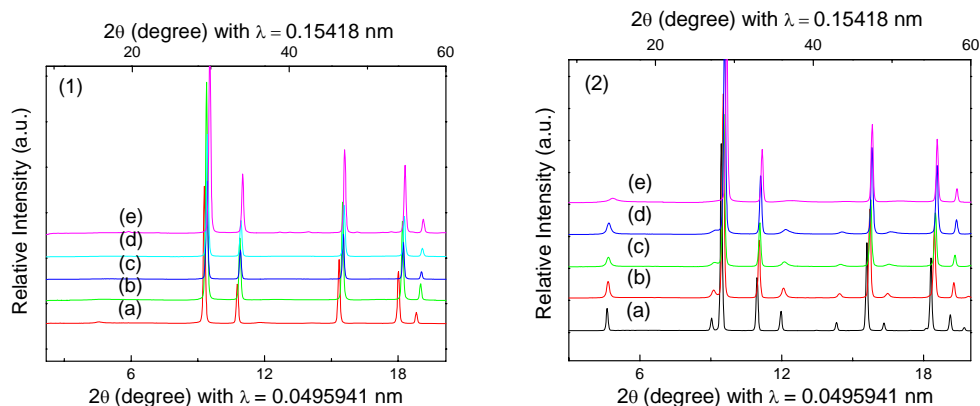


圖 4-(1). XRD patterns of (a)Eu₂Zr₂O₇, (b)Dy₂Zr₂O₇, (c) Ho₂Zr₂O₇, (d) Er₂Zr₂O₇, (e) Yb₂Zr₂O₇; 4-(2). XRD patterns of (a)Eu₂(ZrTi)O₇, (b)Dy₂(ZrTi)O₇, (c)Ho₂(ZrTi)O₇, (d) Er₂(ZrTi)O₇, (e) Yb₂(ZrTi)O₇, wavelength of the X-ray beam is 0.15418 nm (top) and 0.0495941 nm (bottom).

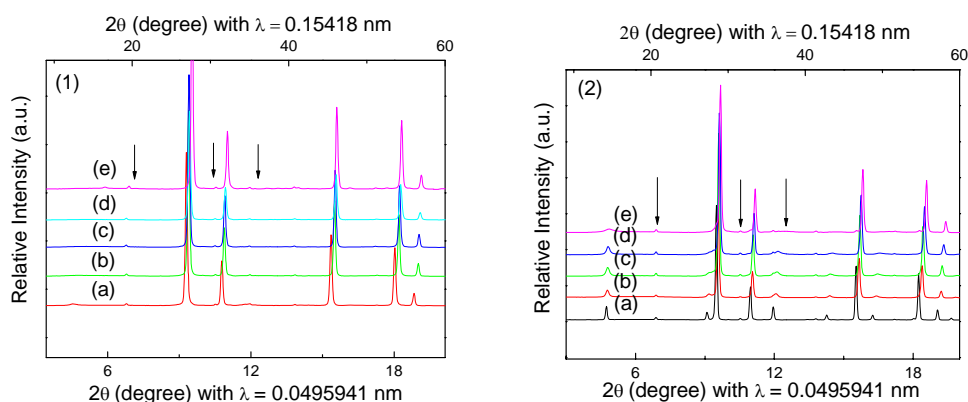


圖 5-(1). XRD patterns of (a)Eu₂Zr₂O₇-composite, (b)Dy₂Zr₂O₇-composite, (c) Ho₂Zr₂O₇-composite, (d) Er₂Zr₂O₇-composite, (e) Yb₂Zr₂O₇-composite; 5-(2). XRD patterns of (a) Eu₂ZrTiO₇-composite, (b)Dy₂ZrTiO₇-composite, (c) Ho₂ZrTiO₇-composite, (d) Er₂ZrTiO₇-composite, (e) Yb₂ZrTiO₇-composite, wavelength of the X-ray beam is 0.15418 nm (top) and 0.0495941 nm (bottom).

(四) LaAlO₃

圖 6 為 LaAlO₃ 樣品的 XRD 圖，結構為 perovskite 相。另外也試圖以 Zn 去取代 Al 製造氧位置的空缺，但是無法獲得單相的 perovskite 結構。perovskite 結構必須滿足容忍因子的條件，容忍因子

(t)的公式如下:

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

且 t 要介於 0.9–1.1 之間才會形成 perovskite 結構，其中 A 為 12 配位陽離子、B 為 6 配位陽離子 [72]。圖 7 為 LaAlO_3 樣品與 LNCO 製成複合材料的 XRD 圖，同樣可以觀察到 Li_2CO_3 (7.12° 和 10.64°) 和 Na_2CO_3 (11.127°)的訊號。

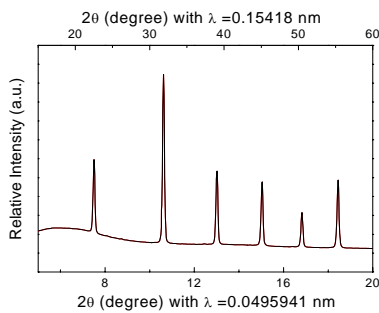


圖 6. XRD patterns of LaAlO_3 , wavelength of the X-ray beam is 0.15418 nm (top) and 0.0495941 nm (bottom).

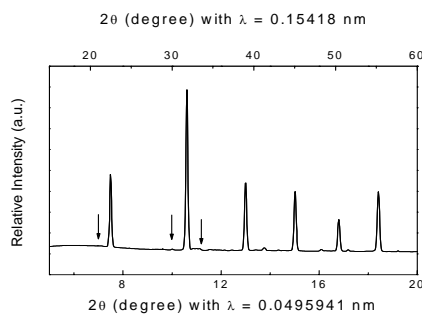


圖 7. XRD patterns of LaAlO_3 -composite, wavelength of the X-ray beam is 0.15418 nm (top) and 0.0495941 nm (bottom).

(五) 樣品晶格參數

取得同步輻射的粉末繞射數據後，利用 Rietveld 精算法來分析樣品的繞射譜圖 [73]，推定其晶體結構，所有樣品精算後的 χ^2 值都介於 0-5 之間，且誤差值皆小於 10%。圖 8-12 分別為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{6.85}$ 、 $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 和 LaAlO_3 的精算結果。所有樣品的晶格參數如表 1 所示。其中 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列中因為 pyrochlore 結構是 fluorite 的超晶格結構，所以 fluorite 結構的晶格參數約為 pyrochlore 結構的一半 [62-64]。

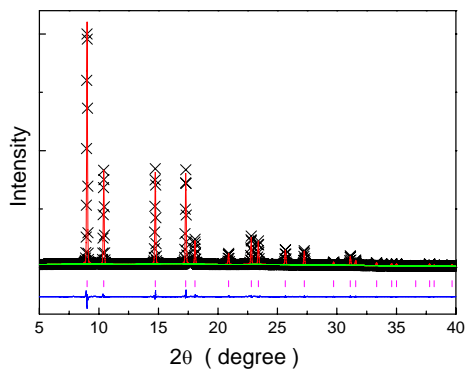


圖 8. Rietveld refinement results of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{6.85}$. The figures include the experimental, calculated, and difference XRD profiles. Crosses are the experimental data; solid lines are the calculated profile. All the possible Bragg reflections are indicated with short vertical tics below the calculated profile. The differences between the experimental and calculated results are plotted below the Bragg refraction tics.

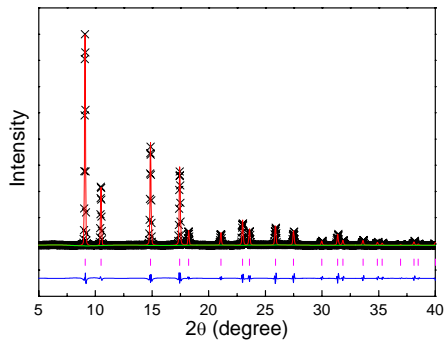


圖 9. Rietveld refinement results of LaDC. The figures include the experimental, calculated, and difference XRD profiles. Crosses are the experimental data; solid lines are the calculated profile. All the possible Bragg reflections are indicated with short vertical tics below the calculated profile. The differences between the experimental and calculated results are plotted below the Bragg refraction tics.

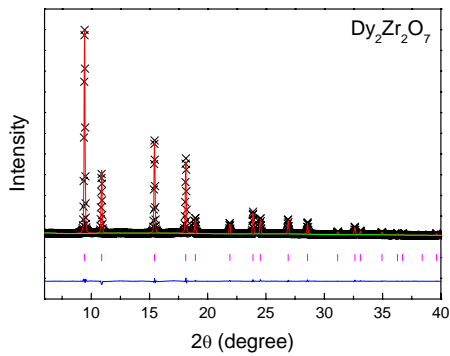


圖 10. Rietveld refinement results of $Dy_2Zr_2O_7$. The figures include the experimental, calculated, and difference XRD profiles. Crosses are the experimental data; solid lines are the calculated profile. All the possible Bragg reflections are indicated with short vertical tics below the calculated profile. The differences between the experimental and calculated results are plotted below the Bragg refraction tics.

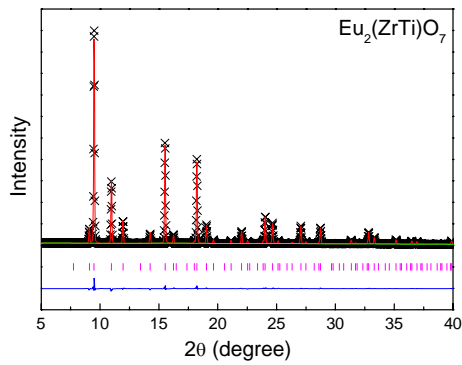


圖 11. Rietveld refinement results of $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$. The figures include the experimental, calculated, and difference XRD profiles. Crosses are the experimental data; solid lines are the calculated profile. All the possible Bragg reflections are indicated with short vertical tics below the calculated profile. The differences between the experimental and calculated results are plotted below the Bragg refraction tics.

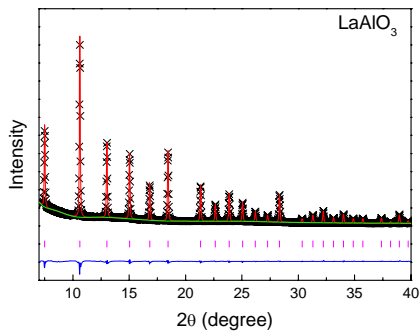


圖 12. Rietveld refinement results of LaAlO_3 . The figures include the experimental, calculated, and difference XRD profiles. Crosses are the experimental data; solid lines are the calculated profile. All the possible Bragg reflections are indicated with short vertical tics below the calculated profile. The differences between the experimental and calculated results are plotted below the Bragg refraction tics.

表 1.

The Rietveld refinement results of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0-0.70$), $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{R} = \text{La}$ and Sm), $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb) $\cdot \text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb) and LaAlO_3 .

Sample	a-axis	χ^2	R_p	R_{wp}
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{7-\delta}$	5.4683(2)	3.0750	0.0400	0.0283
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{7-\delta}$	5.4704(2)	2.9770	0.0392	0.0272
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{7-\delta}$	5.4706(3)	4.9460	0.0505	0.0334
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.4})\text{O}_{7-\delta}$	5.4712(2)	2.6220	0.0367	0.0261
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{7-\delta}$	5.4717(3)	4.7590	0.0495	0.0348
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.6})\text{O}_{7-\delta}$	5.4721(3)	3.0040	0.0393	0.0266
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.7})\text{O}_{7-\delta}$	5.4727(3)	3.5000	0.0424	0.0280
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.5487(1)	3.0670	0.0408	0.0282
$\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.2239(2)	2.7770	0.0355	0.0250
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.2136(3)	3.8050	0.0412	0.0294
$\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.2021(2)	2.3100	0.0337	0.0238
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.1688(3)	4.9260	0.0512	0.0361
$\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	10.3853(3)	2.4320	0.0375	0.0270
$\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	10.2982(6)	4.7750	0.0465	0.0361
$\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	10.2763(2)	3.6450	0.0435	0.0308
$\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	10.2026(2)	2.5120	0.0312	0.0266
$\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	5.0961(7)	4.8810	0.0564	0.0349
LaDC	5.4726(7)	3.9750	0.0350	0.0024
SDC	5.4370(2)	3.1150	0.0390	0.0323
LaAlO_3	3.7908(3)	0.6406	0.0370	0.0270

三、緻密度量測、微結構觀察與元素分析

燒結過的樣品以 Archimedes 法測量緻密度，介質為去離子水，所有樣品的相對緻密度介於 94–99%，如表 2 所示。觀察樣品的微結

構是用錠狀樣品的內部，以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀測，下文所示 SEM 圖為放大 5000 倍後的樣品微結構。如果倍率太小則不易觀察細部結構；但是若倍率太大則無法真實呈現樣品的緻密性。所以選擇 5000 倍是較為適當的放大倍率。測量樣品中所含元素之確切比例乃是必要的。一般使用 X-射線能量分散光譜儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDS)，可快速的偵測樣品所含元素特性 X-射線光譜，而其能包括的光譜能量範圍為 0.75 至 20 keV，一般可被偵測的元素含量須 0.1 wt%以上。X-射線能量分布分析儀偵測 X-射線光譜在 3–10 keV 範圍有最佳效益。在 3 keV 以下的低能量區，常有光譜峰重疊的問題；而在 10 keV 以上的高能量區，則因 X-射線在未充分轉換為電子-電洞對之前，已有部分 X-射線穿透偵測器而無法被計量。

(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$

圖 13 (a) 所示為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})\text{O}_{5.95}$ 的 5000 倍 SEM 圖，圖中已經無法觀察到清楚的晶粒與晶界，推測是因為燒結使用的溫度為 900°C ，可能已經接近樣品的熔點，所以 SEM 圖應該是呈現熔融之後冷卻的型態。圖 13 (b) 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})\text{O}_{5.95}$ 的 EDS 元素分析結果，圖中觀測到的元素都是屬於樣品內應有的，而微量的金元素是偵測前先在樣品上鍍金的結果。由表 2 可以發現 Bi 和 Nb 的比例較為準確，而 Mg 的偏差較大，這是因為 Mg 的 K-line 能量約只有 1.3 keV，距離 EDS 最佳的觀測範圍 (3 – 10 keV) 有一段差距的關係。

表 2.

The relative densities, atomic ratio obtained by EDS and R^2 found from Arrhenius plots of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0 - 0.70$), $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{R} = \text{La}$ and Sm), $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb) · $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb) and LaAlO_3 .

Sample	Relative density (%)	Atomic ratio (Bi : Nb : Mg)	R^2
Bi_3NbO_7	95.3(1)	2.83(4) : 1	0.9989
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{6.85}$	96.1(2)	3.23(2) : 1 : 0.01(4)	0.9956
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{6.7}$	96.2(2)	3.63(3) : 1 : 0.01(3)	0.9979
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.55}$	95.2(2)	4.02(1) : 1 : 0.35(2)	0.9980
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{O}_{6.4}$	97.3(4)	4.73(1) : 1 : 0.43(2)	0.9919
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{6.25}$	95.1(6)	5.65(2) : 1 : 0.13(3)	0.9875
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.4}\text{Mg}_{0.6})\text{O}_{6.1}$	96.2(4)	7.21(4) : 1 : 0.03(3)	0.9898
$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})\text{O}_{5.95}$	97.2(3)	9.22(3) : 1 : 0.27(2)	0.9932
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	96.4(2)	1 : 0.95(1)	0.9944
$\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	95.8(3)	1 : 0.88(3)	0.9939
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	96.7(3)	1 : 0.94(2)	0.9955
$\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	94.5(2)	1 : 0.84(1)	0.9982
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	95.3(3)	1 : 0.95(4)	0.9971
$\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	97.2(2)	1 : 0.47(2) : 0.52(2)	0.9937
$\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	96.5(1)	1 : 0.47(3) : 0.53(3)	0.9990
$\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	97.8(1)	1 : 0.48(1) : 0.50(2)	0.9963
$\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	95.7(4)	1 : 0.44(3) : 0.50(3)	0.9933
$\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	94.9(5)	1 : 0.44(5) : 0.53(4)	0.9945
$(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$	98.3(4)	1 : 3.99(2)	0.9993
$(\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$	98.9(5)	1 : 4.01(4)	0.9989
LaAlO_3	95.8(2)	1 : 0.42(2)	0.9978

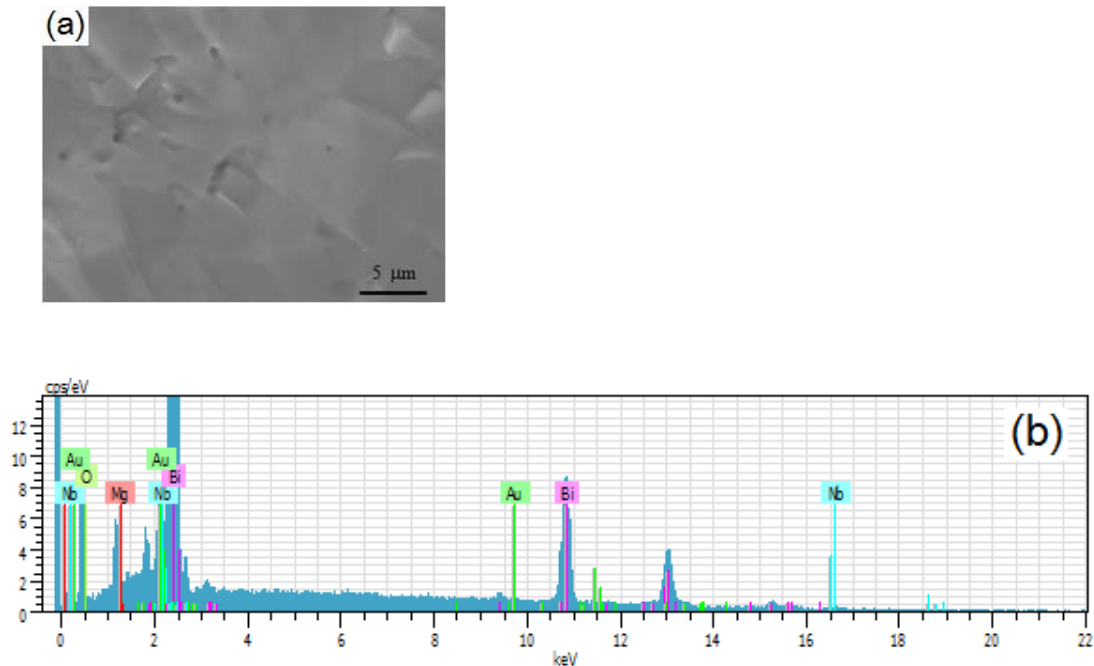


圖 13. (a) SEM image and (b) EDS of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})\text{O}_{5.95}$.

(二) $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$

圖 14 (a) 和 (b) 所示分別為 LaDC 和 SDC 的 5000 倍 SEM 圖，由圖中觀察到樣品經過 1600°C 燒結 5 h 後可以得到高的緻密性，且 LaDC 的粒子大小約在 $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ ，而 SDC 可能已經接近樣品熔點，所以無法分辨晶粒與晶界。圖 14 (c) 和 (d) 所示分別為 LaDC-composite 和 SDC-composite 的 5000 倍 SEM 圖，由圖中觀察到氧化物的粒子完全被碳酸鹽所包覆，幾乎找不到任何的空隙。圖 14 (e) 和 (f) 分別為 LaDC 和 SDC 的 EDS 元素分析結果，測量到的元素 (除了金元素) 都是來自於樣品本身。圖 14 (g) 和 (h) 分別為 LaDC-composite 和 SDC-composite 的 EDS 元素分析結果，同樣沒有偵測到其它不屬於樣品的元素，表示用來製備複合材料的坩堝並不會在過程中釋放其它元素污染樣品。由表 2 中可以發現 La (或 Sm) 和 Ce 的比例準確，但是 Li 和 Na 的 K-line 能量 (約 $1.04\ \text{keV}$) 距離 EDS 最佳

的觀測範圍 (3 – 10 keV) 差距大，所以 EDS 幾乎偵測不到該元素。

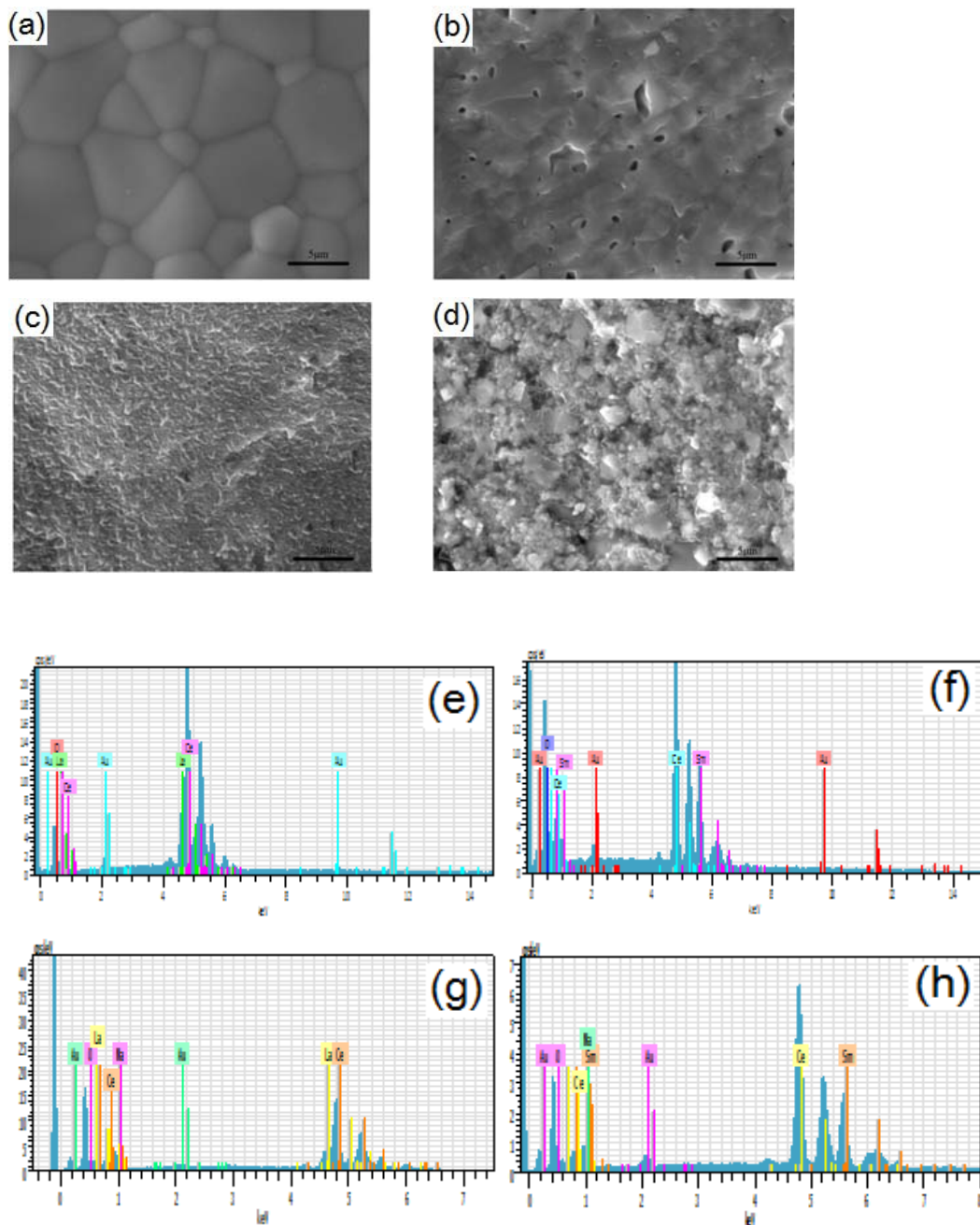
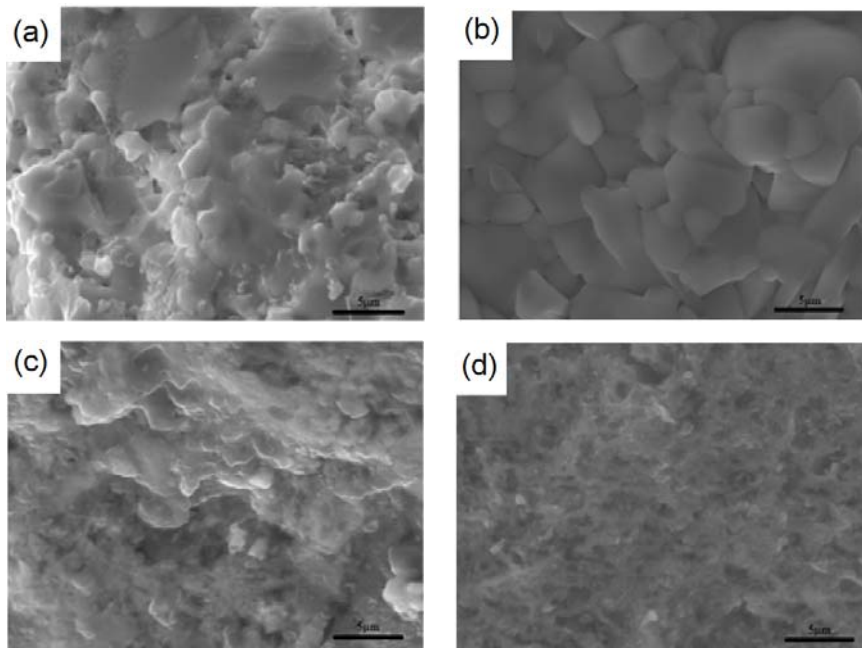


圖 14. SEM images of (a) LaDC, (b) SDC, (c) LaDC-composite and (d) SDC-composite; EDS of (e) LaDC, (f) SDC, (g) LaDC-composite and (h) SDC-composite.

(三) $R_2Zr_2O_7$ 與 $R_2(ZrTi)O_7$ ($R = Eu、Dy、Ho、Er$ 和 Yb)

圖 15 (a) 和 (b) 所示分別為 $Ho_2Zr_2O_7$ 和 $Eu_2(ZrTi)O_7$ 的 5000

倍 SEM 圖，由圖中觀察到樣品經過 1650°C 燒結 5 h 後可以得到高的緻密性。圖 15 (c) 和 (d) 所示分別為 $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 和 $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 的 5000 倍 SEM 圖，由圖中觀察到氧化物的粒子同樣被碳酸鹽所包覆，且幾乎找不到任何的空隙。圖 15 (e) 和 (f) 分別為 $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 的 EDS 元素分析結果，測量到的元素 (除了金元素) 都是來自於樣品本身。圖 15 (g) 和 (h) 分別為 $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 和 $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 的 EDS 元素分析結果，同樣沒有偵測到其它不屬於樣品的元素。由表 2 中可以發現 R : Zr (: Ti) 的比例準確，這是因為 R 元素 (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb) 的 *L*-line (約 5.8–7.4 keV) 與 Ti 的 *K*-line (約 4.5 keV)，都是在 EDS 的最佳偵測能量範圍內，雖然 Zr 的 *L*-line (約 2.1 keV) 不在 EDS 的最佳偵測能量範圍內，但是相差不會太遠，只要適當加長偵測的時間，就可以有效提高分析的準確度。



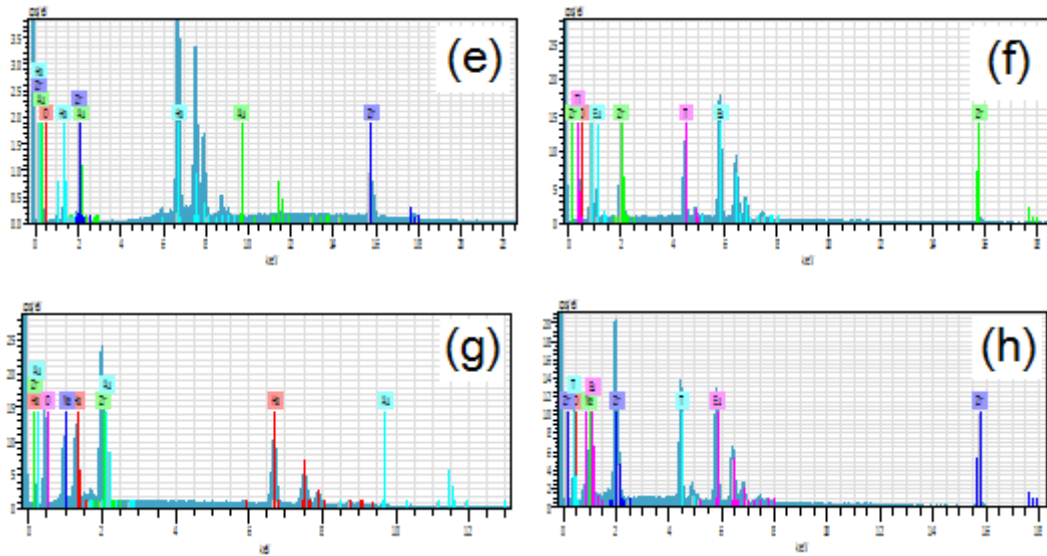


圖 15. SEM images of (a) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (c) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite and (d) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite; EDS patterns of (e) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (f) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (g) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite and (h) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite.

(四) LaAlO_3

圖 16 (a) 為 LaAlO_3 的 5000 倍 SEM 圖，由圖中觀察到樣品經過 1600°C 燒結 5 h 後可以得到高的緻密性，可能已經接近樣品熔點，導致無法分辨晶粒與晶界。圖 16 (b) 為 LaAlO_3 -composite 的 5000 倍 SEM 圖，由圖中觀察到氧化物的粒子完全被碳酸鹽所包覆，幾乎找不到任何的空隙。圖 16 (c) LaAlO_3 的 EDS 元素分析結果，測量到的元素 (除了金元素) 都是來自於樣品本身。圖 16 (d) 為 LaAlO_3 -composite 的 EDS 元素分析結果，同樣沒有偵測到其它不屬於樣品的元素。由表 2 中可以發現 La 和 Al 的比例不準確，這是因為 Al 的 K-line 能量 (約 1.48 keV) 距離 EDS 最佳的觀測範圍 (3–10 keV) 差距大，所以 EDS 幾乎偵測不到該元素。

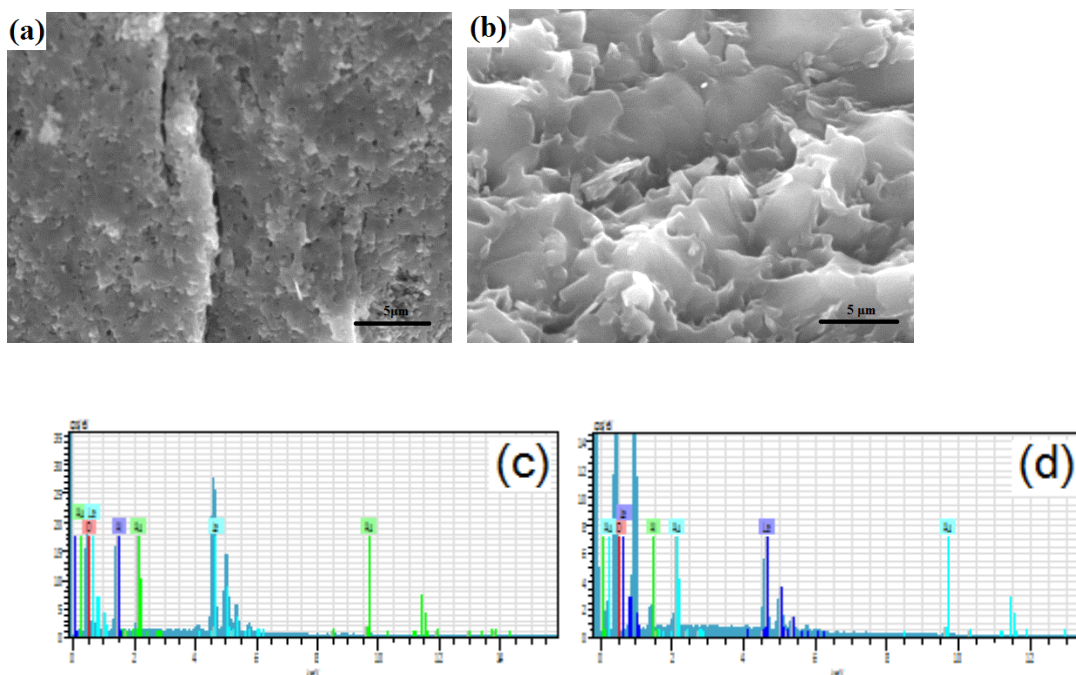


圖 16. SEM images of (a) LaAlO_3 and (b) LaAlO_3 -composite; EDS patterns of (c) LaAlO_3 and (d) LaAlO_3 -composite.

四、變溫導電度、EMF (electromotive force) 與變氧壓導電度分析

(一) 變溫導電度分析

作變溫的電性分析之前，所有錠狀樣品的兩面都塗上銀膠作為電極，再用白金線分別接在樣品的兩面作交流阻抗分析。分析的溫度範圍分別是 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ 、 LaAlO_3 和 LaAlO_3 -composite 在 500 到 700°C 之間，而 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 、 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ -composite、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 是在 300 到 700°C 之間，每隔 25°C 測一個數據。每個溫度點所測得的數據，再用適當的等效電路取得阻抗值 R (ohm)。阻抗值的倒數再乘上 l/A (l 為樣品的厚度 (cm)， A 為樣品的面積 (cm^2)) 得到樣品的導電度 σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。每個溫度的 σ 值取對數後再與 $1000/T$ (K^{-1}) 做出 Arrhenius 圖，由圖中的斜率可以算出離子傳導的活化能 E_a (eV)。

1. $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$

圖 17 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{O}_{6.4}$ 在 576、600 和 624°C 下測量的 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 圖。圖上的點表示實際測得的數值，實線表示用等效電路處理實驗數據的結果。

$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ 系列所有的樣品從 500–700°C 都是用 $R_g(R_{gb} // C_{gb}) (R_e // C_e)$ 等效電路模型去處理實驗數據，其中 R_g 為電解質樣品的晶粒阻抗值， R_{gb} 為晶界的阻抗，由得到的阻抗值去進一步計算得到每個溫度下樣品的導電度。 R_e 和 C_e 分別為電極極化的阻抗值和電容值。圖 18 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0.10-0.70$) 的 Arrhenius 圖，圖上的點為每個溫度下的導電度值取對數，實線部份為線性迴歸的結果，該系列所有樣品的 R 值都非常地接近 1，表示樣品的導電性質為熱活化 [74]。圖 19 所示，為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.10-0.70$) 系列樣品在 500、600 和 700°C 下的導電度取對數對取代量 (x) 作圖，圖 20 為樣品的活化能對取代量 (x) 作圖。由圖中可以觀察到 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0.60$) 的導電度最高，在 700°C 下有 $9.50(7) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，且活化能為 0.68(7) eV 是該系列中最低的。由圖 19 和 20 中可以觀察到導電度隨著取代量增加而上升，當取代量達到 0.70 時導電度下降。由活化能對於取代量的變化也可以觀察到，取代量為 0.60 時是最低點，所以導電度最高；而取代量 0.70 的樣品活化能變高，所以導電度下降。文獻中也有許多使用價數較 Nb^{5+} 低的陽離子去做取代，製造結構中氧位置的空缺，來增加氧離子可用來做為移動的位置，像是 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{7-x}$ ($2.58 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [75]、 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x)\text{O}_{7-x}$ ($3.20 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [76] 和

$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_{7-x/2}$ ($3.25 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [77,78] ◦.

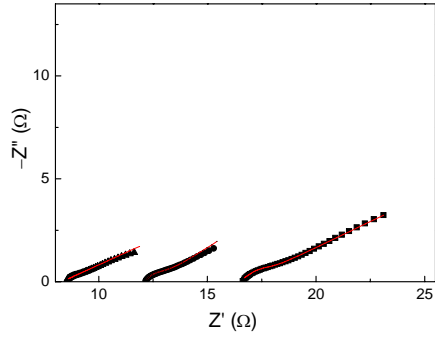


圖 17. Complex impedance plots obtained at (■) 576°C, (●) 600°C and (▲) 624°C for the $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{O}_{6.4}$.

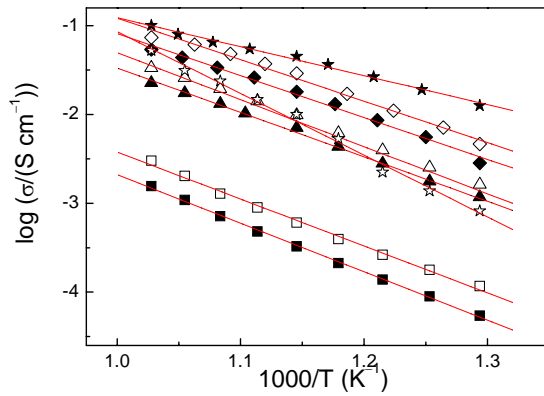


圖 18. Electrical conductivity of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ from 500 to 700°C for the $x =$ (■) 0, (□) 0.10, (▲) 0.20, (△) 0.30, (◆) 0.40, (◇) 0.50, (★) 0.60 and (☆) 0.70.

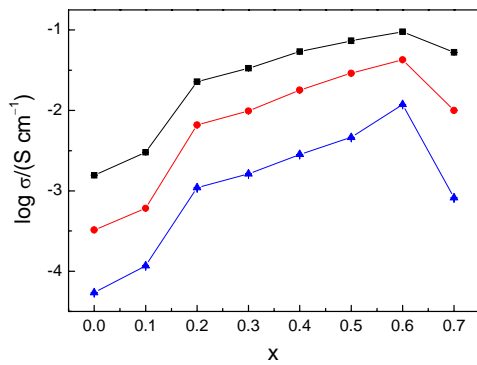


圖 19. Electrical conductivities as a function of the lattice parameters measured at (■) 700, (●) 600, and (▲) 500°C for the $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0-0.70$).

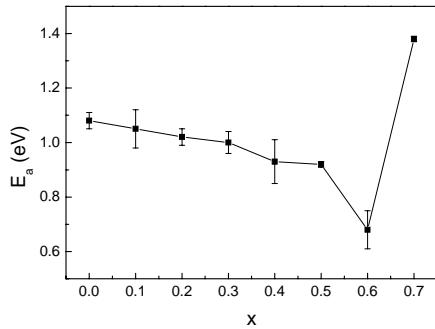


圖 20. Activation energies of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0.0 - 0.70$).

2. $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm)

圖 21 所示為 LaDC 氧化物在 500、525 和 552°C 下測量的 EIS 圖。該系列所有樣品從 300–700°C 都是用 $R_g(R_{gb} // C_{gb})(R_e // C_e)$ 等效電路模型去處理實驗數，其中 R_g 為晶粒的阻抗值、 R_{gb} 為晶界的阻抗值、 C_{gb} 為晶界的電容值，由得到的總阻抗值($R_g + R_{gb}$)去進一步計算得到每個溫度下樣品的導電度。 R_e 和 C_e 分別為電極極化的阻抗值和電容值。SDC 氧化物處理 EIS 數據所使用的等效電路與 LaDC 一樣。

圖 22–24 所示為 LaDC-composite 的 EIS 圖。該系列所有樣品從 300–700°C 都是用 $R_b(R_e // C_e)(R_{e/e} // C_{e/e})$ 等效電路模型去處理實驗數據，其中 R_b 為複合電解質材料的阻抗值、 R_e 和 C_e 分別為電極極化的阻抗值和電容值、 $R_{e/e}$ 和 $C_{e/e}$ 分別為電極和電解質界面的阻抗值和電容值。由圖 22 可以觀察到，在低於碳酸鹽熔點 (495°C) 的測量溫度 (375、400 和 435°C) 下，複合材料中的碳酸鹽類沒有發揮作用，使得阻抗值和純氧化物的值差不多。圖 23 為測量溫度 (461、500 和 535°C) 接近碳酸鹽熔點，使得碳酸鹽類和氧化物可以同時發揮作用，圖中

觀察到阻抗值迅速下降。圖 23 中 500°C 以上和圖 24 的測量溫度都高於碳酸鹽類熔點，阻抗值沒有改變，測出的圖形幾乎完全一樣。SDC-composite 處理 EIS 數據所使用的等效電路與 LaDC-composite 一樣，且觀察到的圖型變化也一樣。

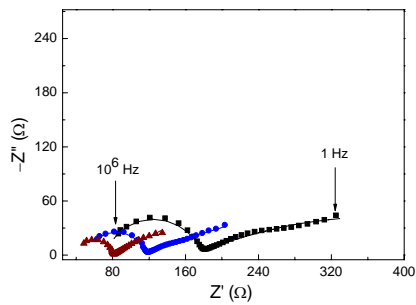


圖 21. Complex impedance plots obtained at (■) 500°C, (●) 525°C and (▲) 552°C for the LaDC.

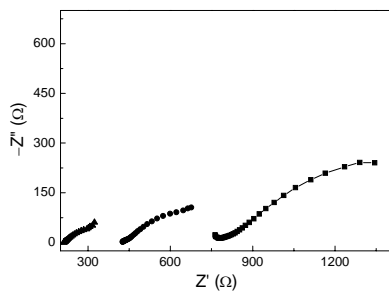


圖 22. Complex impedance plots obtained at (■) 375°C, (●) 400°C and (▲) 435°C for the LaDC-composite.

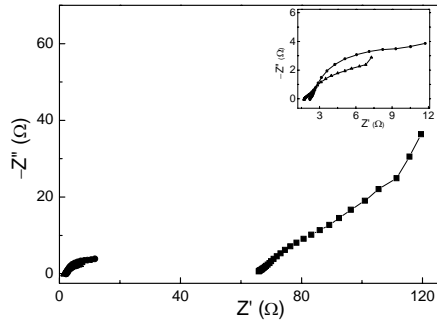


圖 23. Complex impedance plots obtained at (■) 461°C, (●) 500°C and (▲) 535°C for the LaDC-composite.

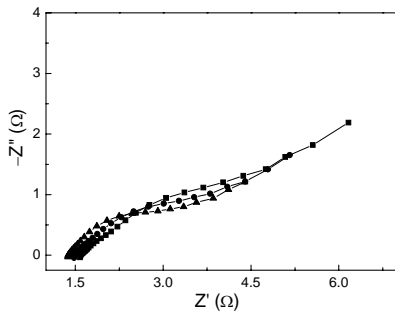


圖 24. Complex impedance plots obtained at (■) 565°C, (●) 600°C and (▲) 636°C for the LaDC-composite.

圖 25 為 $(R_{0.2}Ce_{0.8})O_{1.9}$ ($R = La$ 和 Sm) 氧化物，與該樣品粉末和 LNCO (Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 以莫耳比 1:1 混合) 混合製成複合材料的 Arrhenius 圖，氧化物樣品線性迴歸的 R^2 值也都非常地接近 1。由圖中可以觀察到，在較低的測量溫度下，複合材料中的碳酸鹽類尚未發揮作用，導電度與純氧化物差不多。當測量溫度逐漸接近碳酸鹽類熔點時，Arrhenius 圖的斜率發生變化，導電度快速上升，這是因為複合材料中的碳酸鹽開始發揮效果的關係。當測量溫度高於碳酸鹽熔點 ($495^\circ C$) 之後，Arrhenius 圖的斜率再度轉變接近水平，而此

時的導電度隨溫度上升沒有明顯的提升。文獻中指出，複合材料之所以能夠在接近碳酸鹽熔點時大幅提升導電度，是因為在碳酸鹽與氧化物的界面產生 superionic phase 的關係，而確切的導電機制還在努力研究當中 [79–83]。

一般認為單位晶胞大有利於氧離子傳導，但同時也增加了氧離子遷移的距離，所以單位晶胞太大可能反而阻礙氧離子的遷移。由圖 26 可以觀察到純氧化物 LaDC 的活化能 $0.815(7)$ eV 略高於 SDC 的 $0.80(2)$ eV。所以圖 27 中，在 700°C 下比較，LaDC 的導電度值為 $1.6(1) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 略低於 SDC 的 $2.12(5) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，同時也能夠清楚觀察到 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{R} = \text{La}$ 和 Sm) 純氧化物與複合材料的導電度差異。圖中可以發現，在較低溫時的測量結果，氧化物與複合材料並無明顯差距，溫度逐漸提升至接近碳酸鹽熔點時，複合材料的導電度快速與純氧化物材料拉開差距。在 500°C 下測量，LaDC-composite 的導電度為 $9.6(7) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，SDC-composite 的導電度為 $1.23(9) \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。由此可知，複合材料要發揮最大效用，必須使用在接近碳酸鹽熔點的溫度。

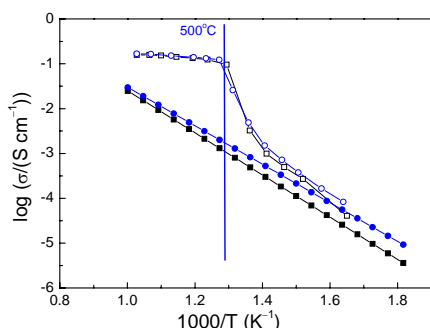


圖 25. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) LaDC, (□) LaDC-composite, (●) SDC and (○) SDC-composite.

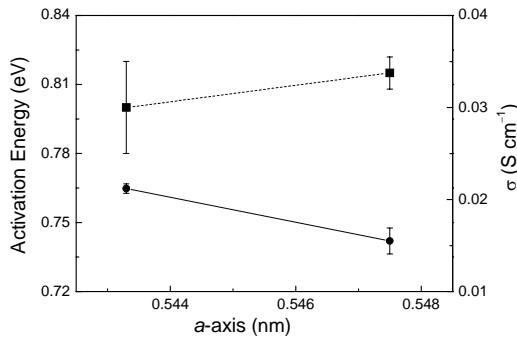


圖 26. The total electrical conductivities (●) measured at 700°C and the activation energies (■) as a function of the lattice parameters for the RDC (R = La and Sm).

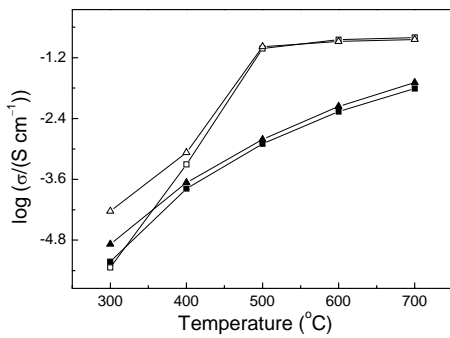


圖 27. The total electrical conductivities as a function of the temperatures for the (■) LaDC, (□) LaDC-composite, (▲) SDC, (△) and SDC-composite.

3. $R_2Zr_2O_7$ 與 $R_2(ZrTi)O_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb)

圖 28 所示為 $Dy_2Zr_2O_7$ 氧化物在 500、527 和 548°C 下測量的 EIS 圖。該系列所有樣品從 300–700°C 都是用 $(R_g//C_g)(R_{gb}//C_{gb})$ 等效電路模型去處理實驗數，其中 R_g 為晶粒的阻抗值、 R_{gb} 為晶界的阻抗值、 C_{gb} 為晶界的電容值，由得到的總阻抗值 $(R_g + R_{gb})$ 去進一步計算得到每個溫度下樣品的導電度。其它 $R_2Zr_2O_7$ 與 $R_2(ZrTi)O_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb) 氧化物處理 EIS 數據所使用的等效電路與 $Dy_2Zr_2O_7$ 一樣。

圖 29–31 所示為 $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 的 EIS 圖。該系列所有樣品從 300–700°C 都是用 $R_b(R_e//C_e)(R_{e/e}//C_{e/e})$ 等效電路模型去處理實驗數據，與 RDC-composite 所使用的等效電路一樣。由圖中可以觀察到在低於、接近和高於碳酸鹽熔點 (495°C) EIS 圖的變化與 RDC-composite 相同，在接近碳酸鹽熔點時可以觀察到阻抗值迅速下降。測量溫度都高於碳酸鹽類熔點，阻抗值沒有改變，測出的圖形幾乎完全一樣。其它 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 處理 EIS 數據所使用的等效電路與 $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 一樣，且觀察到的也一樣。圖 32–33 為 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb) 氧化物，與該樣品粉末和 LNCO 混合製成複合材料的 Arrhenius 圖，氧化物樣品線性迴歸的 R^2 值同樣非常接近 1。圖 32 中可以觀察到 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的導電度為 $8.23(3) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 明顯比其它 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 樣品高，測量的結果與文獻一樣 [84]，表示樣品的製程沒有問題。而圖 33 中則是 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 的導電度 $5.32(2) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 比其它 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 樣品高。從兩系列導電度最高的兩個樣品觀察到 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的導電度比 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 高了 1 個數量級，推測可能是因為 Eu 和 Zr 的離子半徑比 Dy 和 Ti 大，所以單位晶胞較大，有利於氧離子的傳導。不過製成複合材料後，在接近碳酸鹽熔點的溫度 (500°C) 下比較導電度， $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 所有樣品並無明顯的差距，導電度都接近 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。與氧化物在 500°C 下比較，複合材料的導電度平均高出了約 4–5 個數量級。

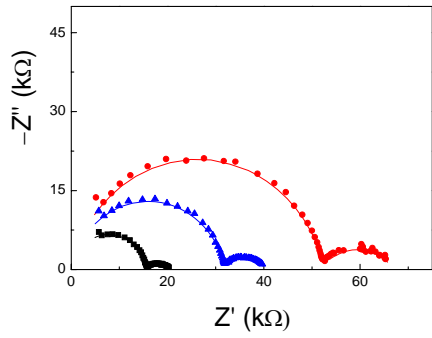


圖 28. Complex impedance plots obtained at (■) 500°C, (▲) 527°C and (●) 548°C for the $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

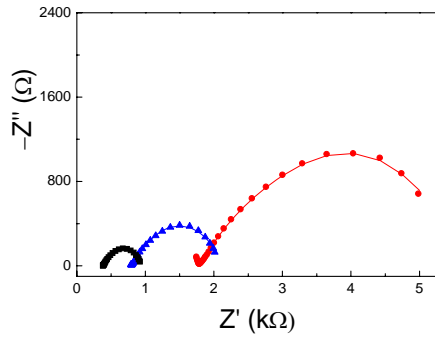


圖 29. Complex impedance plots obtained at (■) 379°C, (▲) 400°C and (●) 425°C for the $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite.

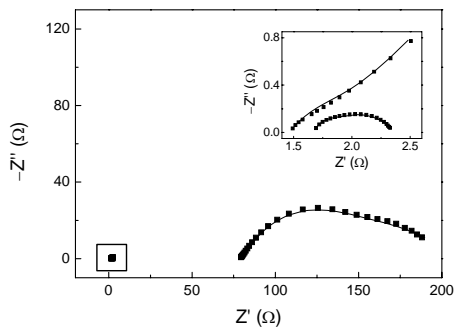


圖 30. Complex impedance plots obtained at (■) 467°C, (▲) 500°C and (●) 533°C for the $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite.

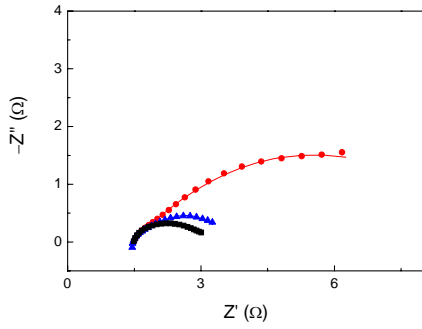


圖 31. Complex impedance plots obtained at (■) 567°C, (▲) 600°C and (●) 631°C for the $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite.

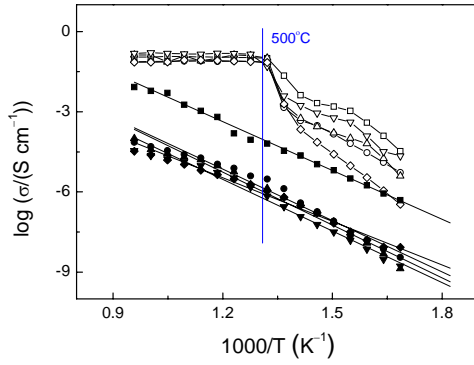


圖 32. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (□) $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (●) $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (○) $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (▲) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (Δ) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (▼) $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (▽) $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (◆) $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and (◇) $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite. $R^2 = 0.971\text{--}0.999$.

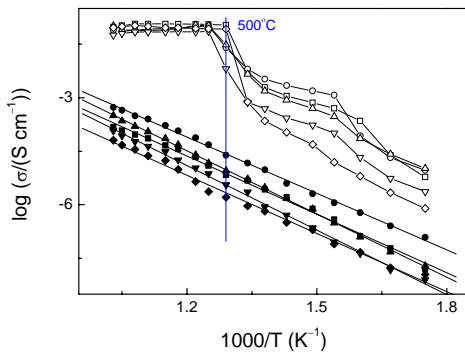


圖 33. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (□) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (●) $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (○) $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (▲) $\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (△) $\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (▼) $\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (▽) $\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (◆) $\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ and (◇) $\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite. $R^2 = 0.993-0.999$.

圖 34 為純氧化物 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb) 的活化能、 700°C 導電度與晶胞參數的關係，圖中可以清楚看到 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 的導電度分別是 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 兩系列中最高的。圖 35 (a) 和 (b) 分別為 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb) 氧化物與複合材料的導電度比較，結果與 RDC 系列有相同的結果，在低溫時氧化物與複合材料的導電度沒有太大的不同，但是逐漸接近碳酸鹽熔點後，兩者明顯拉開差距，值到高於碳酸鹽熔點後，複合材料的導電度才轉成接近水平，隨溫度上升沒有明顯的提升。

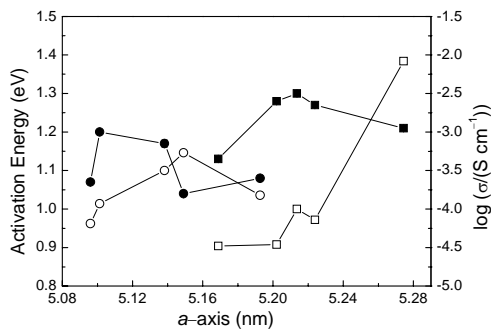


圖 34. The total electrical conductivities (○, □) measured at 700°C and the activation energies (●, ■) as a function of the lattice parameters for (□, ■) $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$, Dy , Ho , Er and Yb) and (○, ●) $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$.

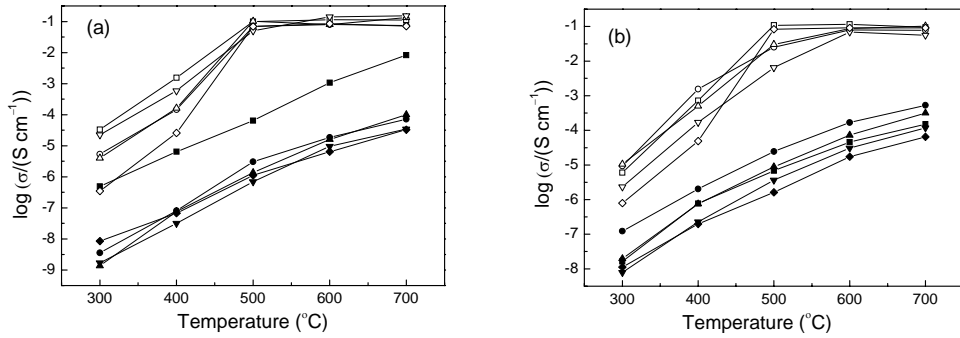


圖 35. (a) The total electrical conductivities as a function of the temperatures for the (■) $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (□) $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (●) $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (○) $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (▲) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (△) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (▼) $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (▽) $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, (◆) $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and (◇) $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite. (b) The logarithmic value of total electrical conductivities as a function of the measuring temperatures for the (■) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (□) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (●) $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (○) $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (▲) $\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (△) $\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (▼) $\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (▽) $\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite, (◆) $\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ and (◇) $\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite.

4. LaAlO_3

圖 36 所示為 LaAlO_3 氧化物在 700°C 下測量的 EIS 圖。該系列所有樣品從 $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 都是用 $(R_b//C_b)$ 等效電路模型去處理實驗數， R_b 等於 $R_g + R_{gb}$ 為電解質樣品的阻抗值，而 C_b 為電解質樣品的電容值，由得到的總阻抗值 R_b 去進一步計算得到每個溫度下樣品的導電度。圖 37–39 所示為 LaAlO_3 -composite 的 EIS 圖。該系列所有樣品從 $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 都是用 $R_b(R_e//C_e)(R_{e/e}//C_{e/e})$ 等效電路模型去處理實驗數據，圖中觀察到的變化與其它複合材料一樣。

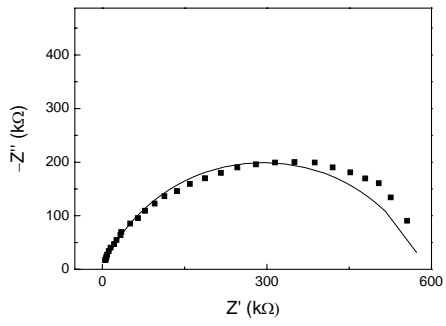


圖 36. Complex impedance plots obtained at 700°C for the LaAlO₃.

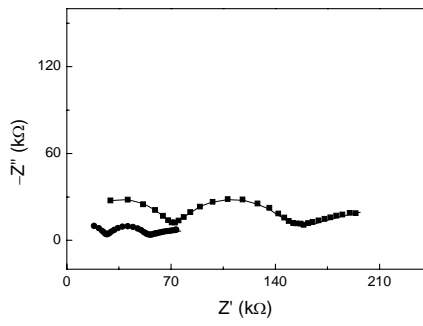


圖 37. Complex impedance plots obtained at (■) 376°C and (●) 400°C for the LaAlO₃-composite.

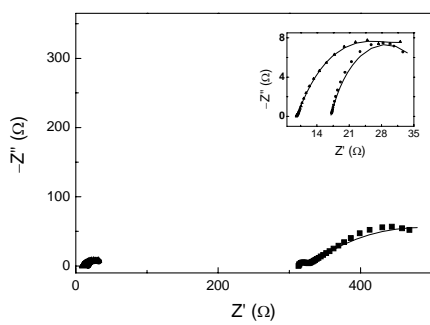


圖 38. Complex impedance plots obtained at (■) 473°C, (●) 500°C and (▲) 529°C for the LaAlO₃-composite.

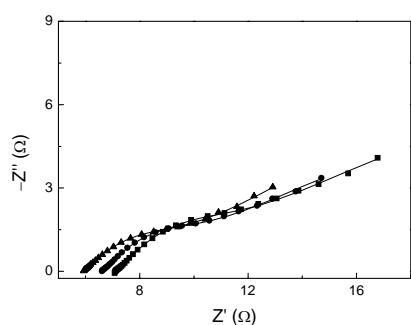


圖 39. Complex impedance plots obtained at (■) 576°C, (●) 600°C and (▲) 622°C for the LaAlO₃-composite.

圖 40 為 LaAlO₃ 氧化物，與該樣品粉末和 LNCO 混合製成複合材料的 Arrhenius 圖，氧化物樣品線性迴歸的 R^2 值同樣非常接近 1。圖 41 為 LaAlO₃ 和 LaAlO₃-composite 的導電度比較，LaAlO₃ 在 700°C 的導電度僅有 $2.15(6) \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，但是 LaAlO₃-composite 的導電度在 500°C 就有 $2.75(3) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，整整提升了 5 個數量級。

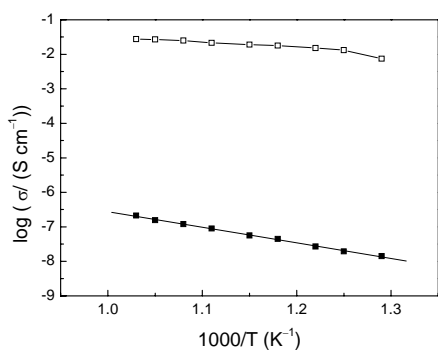


圖 40. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) LaAlO₃ and (□) LaAlO₃-composite.

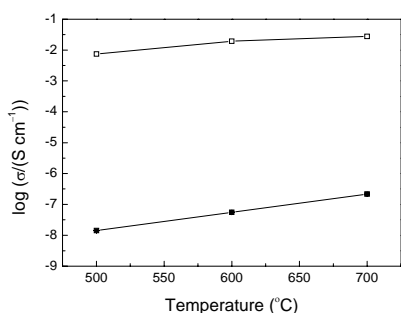


圖 41. The total electrical conductivities as a function of the temperatures for the (■) LaAlO₃, (□) LaAlO₃-composite.

(二) 電動勢測量 (EMF, electromotive force)

利用兩端不同氧分壓做 EMF 的測量，將量到的電位值除以 Nernst equation 的理論值，即可得到離子遷移率，進而判斷電解質材料的導電度中電子導電所佔有的比例。藉由 EMF 的測量結果，可以推測電解質材料為純離子導體還是混價的導體

1. Bi₃(Nb_{1-x}Mg_x)O_{7-1.5x}

圖 42 為 Bi₃(Nb_{1-x}Mg_x)O_{7-1.5x} 樣品在 500、600 和 700°C 下的離子遷移率 (t_i)。由圖中可以觀察到該系列樣品的離子遷移率隨著測量溫度的上升逐漸增加，與文獻中 Bi₃NbO₇ 的測量結果一致 [85]，推測是因為該系列樣品本為半導體材料，電子導電的活化能比氧離子傳導的活化能低，所以在測量溫度較低的條件下，是電子導電在做主導，不過隨著溫度的上升離子導電度快速上升，進而主導該系列樣品的導電度，所以離子遷移率才會在低溫較低，在高溫就會比較高。

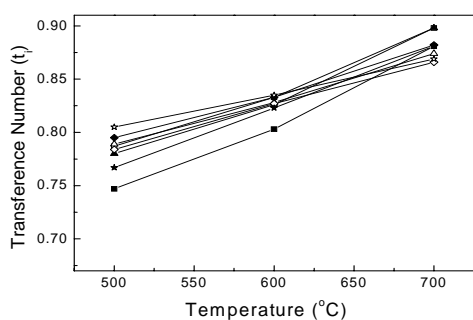


圖 42. The ionic transference number as a function of the temperatures for the $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$, $x = (\blacksquare) 0, (\square) 0.10, (\blacktriangle) 0.20, (\triangle) 0.30, (\blacklozenge) 0.40, (\diamond) 0.50, (\star) 0.60$ and $(\star) 0.70$.

2. $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm)

圖 43 為 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm) 樣品在 500、600 和 700°C 下的離子遷移率 (t_i)。由圖中可以觀察到該系列樣品的離子遷移率隨著測量溫度的上升逐漸降低，表示導電機制中也包含了電子的傳導，此現象與文獻中提到 Ce^{4+} 在使用溫度較高時會逐漸還原成 Ce^{3+} 而變成混價的狀態相符 [86–89]。離子遷移率在 500°C 時，LaDC 為 0.96(1)，SDC 為 0.99(1)；在 700°C 時，LaDC 為 0.864(1)，SDC 為 0.87(2)。

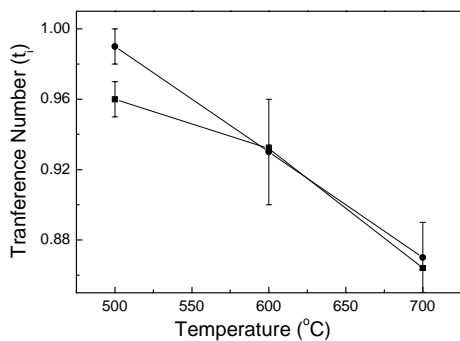


圖 43. The ionic transference number as a function of the temperatures for the (\blacksquare) LaDC and (\bullet) SDC.

許多文獻指出，利用碳酸鹽與 RDC 氧化物混合製成複合材料，使得氧化物粒子被碳酸鹽包覆，可以有效避免 Ce^{4+} 在高溫時還原成 Ce^{3+} 而變成混價的狀態 [79,90,91]。同時可以降低使用溫度至 500°C 以下，即可以達到高於純氧化物在 700°C 下測量的導電度。文獻中提到構成複合材料導電度的離子除了 O^{2-} 之外還包括 CO_3^{2-} 以及 H^+ [80,92,93]，簡單利用氧氣濃度的不同無法量測複合材料的 EMF。不過有文獻精準控制 H_2 、 O_2 、 CO_2 和 Ar 的比例在 500°C 下測量 SDC-composite 的 EMF，發現導電度中 CO_3^{2-} 佔 67%、 O^{2-} 佔 31% 和 H^+ 佔 2%；在 550°C 下測量， CO_3^{2-} 佔 67%、 O^{2-} 佔 24% 和 H^+ 佔 9%。同時使用 Hebb-Wagner's ion-blocking cell 在 $500\text{--}550^\circ\text{C}$ 下測量，得到電子導電約為 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，証實複合材料中的電子導電幾乎可以忽略 [80, 94]。

3. $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Eu}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Yb)

圖 44 為 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 樣品在 500 、 600 和 700°C 下的離子遷移率 (t_i)。由圖中可以觀察到 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列樣品的離子遷移率都很接近 100%，且隨著測量溫度的上升沒有明顯的變化。而 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 樣品則隨著測量溫度的上升逐漸下降，推測為樣品中的 Ti^{4+} 在高溫的燒結過程中部分被還原成 Ti^{2+} ，使樣品成為混價的半導體，而具有電子導電性。上述結果與 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [95]、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [96] 和 $(\text{Y}, \text{Li})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67] 同樣含有 Ti 元素的樣品所得到的結果相似。不過 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 樣品在 500°C 下測量到的離子遷移率至少都高於 95%，而 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 在測量溫度為 500°C 左右就可以得到好的導

電度 ($\sim 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 所以將 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 樣品製成複合材料同樣具有抑制 Ti 元素變價所造成的電子導電。

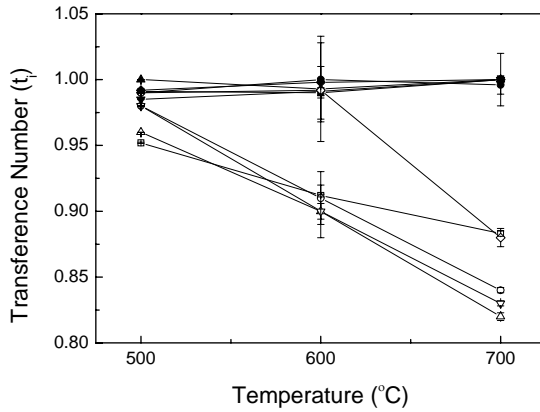


圖 44. The ionic transference number as a function of the temperatures for the (■) $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (□) $\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (●) $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (○) $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (▲) $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (△) $\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (▼) $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (▽) $\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (◆) $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and (◇) $\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$.

4. LaAlO_3

圖 45 為 LaAlO_3 樣品在 500、600 和 700°C 下的離子遷移率 (t_i)。由圖中可以觀察到該系列樣品的離子遷移率都很接近 100%，所以隨著測量溫度的上升只有小幅度的上升。 LaAlO_3 與 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列樣品的離子遷移率都很接近 100%，可能是因為樣品中沒有會變價的金屬陽離子，所以不會讓樣品變成混價的狀態，而造成電子導電的產生。

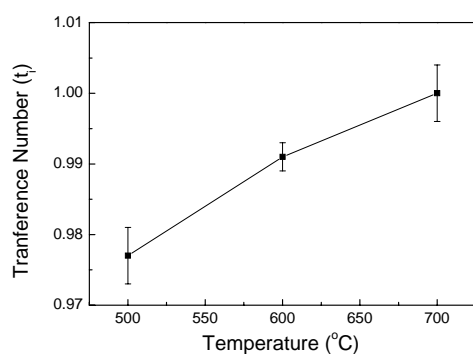


圖 45. The ionic transference number as a function of the temperatures for the LaAlO_3 .

(三) 導電度與氧分壓關係分析

改變氧分壓的電性分析是將接好白金線的樣品置入高緻密氧化鋁容器中，通入氣體 (N_2 和 O_2)，以氣體流量計控制流量，並由氧氣分析儀觀察容器中的氧分壓，隨後在固定溫度下做不同氧分壓下 (0.10–100%) 的電性分析 [97,98]。圖 46 (a) 和 (b) 分別為 LaDC 和 SDC 氧化物在 600°C 和 700°C 於不同氧分壓下的導電度分析，雖然 LaDC 和 SDC 在 600°C 的 EMF 分別為 93.2(2)% 和 93(3)%，在 700°C 的 EMF 分別為 86.4(1)% 和 87(2)%，但是圖中氧分壓的變化對樣品的導電度並沒有造成改變，可能是因為礙於設備的限制，無法將氧分壓降低或升高至能夠觀察到導電度改變的程度。

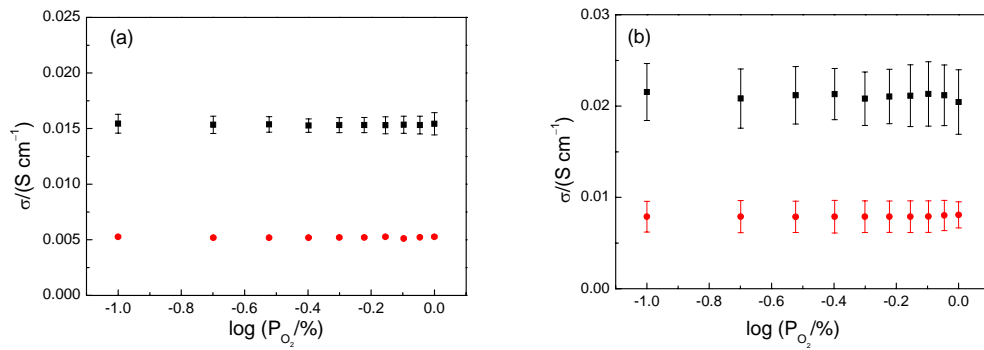


圖 46. The total electrical conductivity as a function of the oxygen partial pressure measured at 600 and 700°C for the (a) LaDC and (b) SDC.

參、主要發現與結論

一、 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$

該系列樣品的結構為 fluorite 相，以 900°C 燒結 10 h，樣品的緻密度都高於 95%。由導電度的測量發現，該系列樣品隨著取代量的增加，活化能下降，而導電度逐漸提升，直到取代量達到 0.60 時，導電度最高，在 700°C 下測量有 $9.50(7) \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，且活化能為 0.68(7) eV 是該系列中最低的。由 EMF 測量離子遷移率，發現該系列樣品於較適用於高溫區段 (700°C 以上)。

二、 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ (R = La 和 Sm)

$(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 的 EMF 測量結果發現，LaDC 和 SDC 的離子遷移率因為 Ce 元素有混價 (Ce^{4+} 和 Ce^{3+}) 的狀況，所以當測量溫度上升，電子導電的程度就愈明顯，而在 500°C 的離子遷移率是最高的，分別為 LaDC (0.96(1))，SDC (0.99(1))，而 LaDC-composite 和 SDC-composite 的導電度在溫度逐漸提升至接近碳酸鹽熔點時 (約為 500°C)，複合材料的導電度快速與純氧化物拉開差距。500°C 測量

LaDC-composite 的導電度為 $9.6(7) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，SDC-composite 的導電度為 $1.23(9) \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。而離子遷移率也夠高，所以製成複合材料可以將 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 的效果發揮到最大。

三、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb)

$\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (R = Eu、Dy、Ho、Er 和 Yb) 氧化物在 700°C 分別是 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的導電度最高，為 $8.23(3) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；以及 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 的導電度最高，為 $5.32(2) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。不過製成複合材料後，在接近碳酸鹽熔點的溫度 (500°C) 下比較導電度， $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 所有樣品並無明顯的差距，導電度都接近 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。若同樣在 500°C 比較，複合材料的導電度平均較氧化物高出了約 4–5 個數量級。且 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 的氧化物中含有 Ti 元素，該元素在高溫燒結的過程中 Ti^{4+} 會有一小部分被還原成 Ti^{2+} ，由 EMF 的分析結果發現，Ti 元素的混價會使得該系列樣品隨著測量溫度的上升，電子導電的程度也跟著增加。 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 在 500°C 的離子遷移率在 0.952(2)–1.00(3)，且 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite 的導電度在 500°C 的導電度都接近 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，所以將此兩系列樣品製成複合材料有利做為燃料電池的電解質來使用，但是只有 Zr 的樣品比含有 Zr 和 Ti 的樣品佳。

四、 LaAlO_3

LaAlO_3 氧化物在 700°C 下測量導電度僅有 $2.15(6) \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，雖然離子遷移率接近 1.00，也沒有應用的價值。但是

LaAlO₃-composite 的導電度在 500°C 就有 $2.75(3) \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，整體比純氧化物的 LaAlO₃ 提升了 5 個數量級。所以將氧化物製成複合材料確實能有效提升導電度，而氧化物本身的導電度也會直接影響製成複合材料後的導電度。

肆、參考文獻

1. Wikipedia, the free encyclopedia.
2. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, Wiley, N. Y. U.S.A. 1999.
3. H. Gao, J. Liu, H. Chen, S. Li, T. He, Y. Ji, J. Zhang, *Solid State Ionics* **179**, 1620 (2008).
4. B.C.H. Steel, *J. Power Sources* **49**, 1 (1994).
5. B.C.H. Steel, *Solid State Ionics* **75**, 157 (1995).
6. B.C.H. Steel, *Solid State Ionics* **129**, 95 (2000).
7. C. Xia, F. Chen and M. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett. A* **4**, 52 (2001).
8. C. Xia and M. Liu, *Solid State Ionics* **144**, 249 (2001).
9. R. Doshi, L. Von Richards, J.D. Carter, X. Wang and M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999), p. 1273.
10. K. Zheng, B.C.H. Steel, M. Sahibzada and I.S. Metcalfe, *Solid State Ionics* **86–88**, 1241 (1996).
11. M. Sahibzada, B.C.H. Steel, R.A. K. Zheng and I.S. Rudkin, *Catal. Today* **38**, 459 (1997).
12. M. Sahibzada, B.C.H. Steel, K. Hellgardt, D. Barth, A. Effendi and D. Mantzavinos, *Chem. Eng. Sci.* **55**, 3077 (2000).
13. T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **176**, 663 (2005).
14. H. T. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 255 (1975).
15. A. Atkinson, *Solid State Ionics* **95**, 249 (1997).
16. J. S. Lee, K. H. Choi, B. K. Ryu, B. C. Shin, I. S. Kim, *Ceram. Inter.* **30**, 807 (2004).
17. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics* **174**, 135 (2004).

18. B. Dalslet, P. Blennow, P.V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, M. Mogensen, *J. Solid State Electrochem.* **10**, 547 (2006).
19. A. V. Joshi, J. J. Steppan, D. M. Taylor, S. Elangovan, *J. Electroceram.* **13**, 619 (2004).
20. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L. R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn, S. Baskaran, *Solid State Ionics* **113–115**, 571 (1998).
21. J. W. Stevenson, K. Hasinska, N. L. Canfield, T. R. Armstrong, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3213 (2000).
22. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, L. R. Pederson, W. J. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3613 (1997).
23. K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough, M. Schmerling, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3630 (1996).
24. I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa, T. Koyama, *Solid State Ionics* **135**, 381 (2000).
25. J. Xue, Y. Shen, Q. Zhou, T. He, Y. Han, *Inter. J. Hydrog. Energy* **35**, 294 (2010).
26. J. Tong, D. Clark, M. Hoban, R. O'Hayre, *Solid State Ionics* **181**, 496 (2010).
27. J. Bradley, P.R. Slater, T. Ishihara, J.T.S. Irvine, *Electrochem. Soc. Proc.* **2003-07**, SOFC VII, 315 (2003).
28. T. Kudo and H. Obayashi, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 415 (1976).
29. K. Eguchi, *J. Alloys & Compounds* **250**, 486 (1997).
30. V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, J. R. Frade, *J. Mater. Sci.* **36**, 1105 (2001).
31. S. Wang, T. Koyabashi, M. Dokiya, T. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3606 (2000).
32. B. Zhu, *J. Power Sources* **114**, 1 (2003).
33. B. Zhu, X.T. Yang, J. Xu, Z.G. Zhu, S.J. Ji, M.T. Sun, J.C. Sun, *J. Power Sources* **118**, 47 (2003).
34. B. Zhu, X.G. Liu, P. Zhou, X.T. Yang, Z.G. Zhu, W. Zhu, *Electrochem. Commun.* **3**, 566 (2001).
35. Q. X. Fu, S. W. Zha, W. Zhang, D. K. Peng, G. Y. Meng, B. Zhu, *J. Power Sources* **104**, 73 (2002).

36. S. W. Zha, J. G. Cheng, Q. X. Fu, G. Y. Meng, *Mater. Chem. Phys.* **77**, 594 (2002).
37. J. B. Huang, Z. Q. Mao, L. Z. Yang, R. R. Peng. *Electrochem Solid State Lett. A* **8**, 437 (2005).
38. X. R. Liu, B. Zhu, J. C. Sun, Z. Q. Mao, *Key Eng. Mater.* **280–283**, 425 (2005).
39. Z. G. Tang, Q. H. Lin, B.-E. Mellander, B. Zhu, *Inter. J. Hydrogen Energy* **35**, 2970 (2010).
40. J. B. Huang, Z. Gao, Z. Q. Mao, *Inter. J. Hydrogen Energy* **35**, 4270 (2010).
41. L. Zhang, R. Lan, C. T. G. Petit, S. W. Tao, *Inter. J. Hydrogen Energy* **35**, 6934 (2010).
42. Y. D. Li, Z. B. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y. S. Lin, *Catalyst Today* **148**, 303 (2009).
43. T.-Y. Chen, K.-Z. Fung, *Electrochem. Soc. Proc.* **2003-07**, SOFC VII, 339 (2003).
44. T. Schober, *Solid State Ionics* **162–163**, 277 (2003).
45. P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, M. Zongqiang, *Solid State Ionics* **177**, 389 (2006).
46. X.-T. Su, Q.-Z. Yan, Y.-H. Ma, W.-F. Zhang, C.-C. Ge, *Solid State Ionics* **177**, 1041 (2006).
47. E. Gorbova, B.V. Zhuravlev, A.K. Demin, S.Q. Song, P.E. Tsiakaras, *J. Power Sources* **157**, 720 (2006).
48. H. Taherparvar, J.A. Kilner, R.T. Baker, M. Sahibzada, *Solid State Ionics* **162–163**, 297 (2003).
49. T. Kobayashi, H. Watanabe, M. Hibino, T. Yao, *Solid State Ionics* **176**, 2439 (2005).
50. E. Kendrick, M.S. Islam, P. Slater, *Electrochem. Soc. Proc.* **2005-07**, SOFC IX, 1142 (2005).
51. P. Shuk, H.-D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* **89**, 179 (1996).
52. T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, *J. Appl. Electrochem.* **2**, 97 (1972).
53. G. Mairesse, in: *Fast Ion Transport in Solids*, ed. B. Scrosati, Kluwer, Amsterdam, 271 (1993).
54. T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.* **7**, 303 (1977).

55. M. Leszczynska, M. Holdynski, F. Krok, I. Abrahams, X. Liu, W. Wrobel, *Solid State Ionics* **181**, 796 (2010).
56. Di Zhou, H. Wang, X. Yao, L.-X. Pang, *Mater. Chem. Phys.* **110**, 212 (2008).
57. F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, S. C. M. Chan, A. Kozanecka, T. Ossowski, J. R. Dygas, *Solid State Ionics* **175**, 335 (2004).
58. 黃炳照教授個人資料。
59. 高振豐教授個人資料。
60. 周振嘉教授個人資料。
61. 王錫福教授個人資料。
62. Y. H. Lee, H. S. Sheu, H.-C. I. Kao, *Mater. Chem. Phys.* **124**, 145-149 (2010).
63. Chih-Wei Chiu (邱志煒), Yu-Hsuen Lee (李攸軒), Hwo-Shuenn Sheu (許火順), Huey-Chuen I. Kao (高惠春), *J. Chin. Chem. Soc.* **57**, 925-931 (2010).
64. Y. H. Lee, H. S. Sheu, H.-C. I. Kao, *J. Alloys Comp.* **487**, 595–598 (2009).
65. Yu-Hsuen Lee (李攸軒), Jin-Ming Chen (陳錦明), Jyh-Fu Lee (李志甫) and Huey-Chuen I. Kao (高惠春), *J. Chin. Chem. Soc.* **56**, 543–548 (2009).
66. Wen-Ping Su (蘇文彬), Yu-Hsuen Lee (李攸軒), Ching-Tien Hsieh (謝青典), Hwo-Shuenn Sheu (許火順), Jyh-Fu Lee (李志甫), Yong-Ping Chiang (江永平), H.-C. I. Kao (高惠春), *J. Chin. Chem. Soc.* **56**, 1112–1117 (2009).
67. L. C. Wen, H. Y. Hsieh, Y. H. Lee, S. C. Chang, H.-C. I. Kao, H. S. Sheu, I.-N. Lin, J. C. Chang, M. C. Lee, Y. S. Lee, *Solid State Ionics*, in press (2011).
68. A. F. Fuentes, K. Boulahya, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, *Solid State Sci.* **7**, 343 (2005).
69. K. J. Moreno, R. S. Rodrigo, A. F. Fuentes, *J. Alloys. Comp.* **390**, 230 (2005).
70. Z. Tang, Q. Lin, B. E. Mellander, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2970 (2010).
71. H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, K. Nomura, *Solid State Ionics* **158**, 359 (2003).
72. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry* 2nd Ed. Wile, New York, USA (1999) 57.
73. R. Ramesh and G. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **531**, 521 (1988).
74. Z. G. Liu, J. H. Ouyang, K. N. Sun, X. L. Xia, *J. Power Sources* **195**, 7225

- (2010).
75. I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, W. Wrobel, S. C. M. Chan, J. R. Dygas, *Solid State Ionics* **177**, 1761 (2006).
76. M. Leszczynska, M. Holdynski, F. Krok, I. Abrahams, X. Liu, W. Wrobel, *Solid State Ionics* **181**, 796 (2010).
77. I. Abrahams, F. Krok, W. Wrobel, A. Kozanecka-Szmigiel, S. C. M. Chan, *Solid State Ionics* **179**, 2 (2008).
78. F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, S. C. M. Chan, A. Kozanecka, T. Ossowski, J. R. Dygas, *Solid State Ionics* **175**, 335 (2004).
79. Z. Tang, Q. Lin, B. E. Mellander, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2970 (2010).
80. W. Zhu, C. Xia, D. Ding, X. Shi, G. Meng, *Mater. Res. Bull.* **41**, 2057 (2006).
81. B. Zhu, R. Raza, H. Qin, L. Fan, *Journal of Power Sources* **196**, 6362 (2011).
82. B. Zhu, X. T. Yang, J. Xu, Z. G. Zhu, S. J. Ji, M. T. Sun, J. C. Sun, *J. Pow. Sour.* **118**, 47 (2003).
83. A. Bod'en, J. Di, C. Lagergren, G. Lindbergh, C. Y. Wang, *J. Pow. Sour.* **172**, 520 (2007).
84. H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, K. Nomura, *J. Solid. State Chem.* **158**, 359 (2003).
85. M. Małys, M. Hołdyski, F. Krok, W. Wróbel, J. R. Dygas, C. Pirovano, R.-N. Vannier, E. Capoen, I. Abrahams, *J. Pow. Sour.* **194**, 16 (2009).
86. S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Kaneko, N. Iwashita, T. Honda, *Solid State Ionics* **152**, 477 (2002).
87. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **134**, 3 (2000).
88. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **129**, 95 (2000).
89. T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **167**, 19 (2004).
90. B. Zhu, *Int. J. Energy Res.* **30**, 895 (2006).
91. J. Huang, L. Yang, R. Gao, Z. Mao, C. Wang, *Electrochem. Commun.* **8**, 785 (2006).
92. L. Zhang, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 6934 (2010).
93. D. A. Keen, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 189 (2002).

94. Y. P. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* **148**, 489 (2001).
95. V. V. Kharton, E. V. Tsipis, A. A. Yaremchenko, N. P. Vyshatko, A. L. Shaula, E. N. Naumovich, J. R. Frade, *J Solid State Electrochem.* **7**, 468 (2003).
96. K. Kobayashi, M. Mukaida, T. Tsunoda, Y. Imai, *Solid State Ionics* **154–155**, 101 (2002).
97. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, second ed., Wiley, New York USA, 1999, p.p. 357–361.
98. K. Kobayashi, M. Mukaida, T. Tsunoda, Y. Imai, *Solid State Ionics* **154–155**, 101 (2002).