

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

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

Research and development of SOFC electrolyte materials, zinc oxide
doped $(R,M)_2(Zr,Ti)_2O_{7-\delta}$

計畫編號：1012001INER039

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：101 年 11 月 18 日

目 錄

目 錄.....	i
中文摘要	1
英文摘要.....	2
作者及所屬單位.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	7
一、樣品的合成.....	8
二、結構鑑定.....	8
三、緻密度量測、微結構觀察與元素分析.....	18
四、變溫、變氧壓導電度與電動勢(EMF) 分析.....	23
(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$	23
(二) $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 系列.....	28
(三) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$ and Y).....	33
(四) BaZrO_3	41
(五) 導電度與氧分壓關係分析	45
(六) 穩定性測量.....	45
參、主要發現與結論.....	48
一、 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-1.5x}$	48
二、 $(\text{R}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{R} = \text{Gd}$ 和 $\text{Gd} + \text{Y}$).....	48
三、 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{R}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}$ 、 Nd 、 Sm 、 Gd 和 Y).....	49
四、 BaZrO_3	50
五、總結.....	50
肆、參考文獻.....	51

中文摘要

本計畫主要的研究目標是開發中溫 (400 – 700°C) 時具有高離子導電度的固態氧化物燃料電池電解質材料。製備材料包括 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ 、LnDC (Ln = 稀土元素)、GYDC 和 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 。 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ 和 LnDC 在 500°C 時的離子遷移率， $t_i \geq 0.98$ ，表示電子導電所占比例 $< 2\%$ 。 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 在 500°C 時，平均的 $t_i \sim 0.77$ 左右；在 700°C 時雖有 $6.25(9) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的導電度，但是 $t_i = 0.88$ ，尚有 12% 的電子導電，不是理想的電解質。 LnDC 氧化物 700°C 下量測的導電度範圍在 $1.55(2) - 3.35(2) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間，活化能在 $0.81(1) - 0.93(1) \text{ eV}$ 之間； $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列氧化物 700°C 下量測的導電度範圍在 $3.31(2) \times 10^{-5} - 8.23(2) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間，活化能在 $0.52(1) - 1.42(2) \text{ eV}$ 之間。在 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ 和 LnDC 中加入碳酸鹽混合物 (Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 以莫耳比 1:1 混合，簡稱 LNCO) 製成複合材料，在 490°C 獲得 $3.59 - 6.12 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間的導電度，比 LnDC 與 $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ 純氧化物分別高出 1- 5 個數量級；同時，也能減少樣品中 Ti 或 Ce 產生混價所造成的電子導電性。建議可在 490°C 下測試這些 IT-SOFC 電解質材料的實用性。

關鍵字：中溫固態氧化物燃料電池電解質、螢石結構、perovskite、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. $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$, LnDC (Ln = rare earth element) and $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ were prepared. At 500°C, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ and LnDC have transference number, $t_i \geq 0.98$, so that fraction of the ionic conductivity is less than 2%. At 500°C, $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ has $t_i \sim 0.77$. At 700°C, it has a conductivity as high as $6.25(9) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, but $t_i = 0.88$. There is 12% electronic conduction, which is not an ideal electrolyte. At 700°C, LnDC has conductivity (σ) in the range of $1.55(2) - 3.35(2) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with activation energy (E_a) in the range of $0.81(1) - 0.93(1) \text{ eV}$. At 700°C, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})\text{O}_7$ has σ in the range of $3.31(2) \times 10^{-5}$ to $8.23(2) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with E_a in the range of $0.52(1) - 1.42(2) \text{ eV}$. Addition of Li_2CO_3 and Na_2CO_3 with a mole ratio of 1 : 1 (abbreviated as LNCO) into $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ and LnDC to make carbonate composites. At 490°C, composite materials have σ in the range of $3.59 - 6.12 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, which is 1 - 5 orders of magnitude than the pure LnDC and $\text{Ln}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ oxides. Electronic conduction due to the mixed-valence of Ti and Ce ions is reduced as well. To evaluate these materials as potential electrolytes in the IT-SOFC at 490°C is suggested.

Keywords: Electrolyte of IT-SOFC, fluorite, perovskite, 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 90% 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 $^{\circ}\text{C}$ 時，離子導電度為 $1.75 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [3]，操作溫度是 800 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。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]，組成為 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ 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。

貳、研究方法與過程

本年度的工作重點為合成 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$)、 $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ 和 $\text{Gd} + \text{Y}$)、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 、 Nd 、 Sm 、 Gd 和 Y)、 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ 、 Sm 、 Gd 和 Y) 和 BaZrO_3 樣品，其中 $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 和 BaZrO_3 的粉末樣品以單軸加壓成生胚後，燒結成高緻密性錠狀樣品；或以 1000 - 1200°C 燒結 10 - 12 h，得到孔洞性（相對緻密度 60 - 70%）樣品，再和 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；以 Potentiostat 分析樣品的變溫或變氧壓導電度；EMF (electromotive force) 測量氧化物電解質材料的離子遷移率 (t_i)。

一、樣品的合成

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

$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$) 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 1000°C 熱處理 10 h。

(二) $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ 和 $\text{G} + \text{Y}$)

$(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 簡稱 LaDC， $((\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15})\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 簡稱 GYDC。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 1500°C 燒結 5 h 得到高緻密性電解質樣品；或以 1000°C 燒結 10 h 得到相對緻密度 60 - 70% 的孔洞性樣品，再和 LNCO 一起製成複合材料。

(三) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 、 Nd 、 Sm 、 Gd 和 Y) 與 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ 、 Sm 、 Gd 和 Y)

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， $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 以 1600°C，而 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 以 1500°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) BaZrO_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 [62,63]。於下文的 XRD 圖中均有附上兩種波長的 2θ 作為對照。

(一) $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$)

圖 1 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$) 樣品於 1000°C 燒結 10 h 的 XRD 圖，並在燒結過程中覆蓋自身樣品粉末以防止 Bi 元素流失，該系列樣品的結構都為 fluorite 相。由圖中可以觀察到，隨著取代量的增加，樣品的繞射訊號的角度逐漸向左偏移，這是因為 8 配位 Nb^{5+} 的離子半徑為 0.74 Å，而 8 配位 Ho^{3+} 的離子半徑為 1.015 Å [64]，所以取代量增加使得晶胞參數變大的關係，此趨勢符合 Bragg 繞射公式。

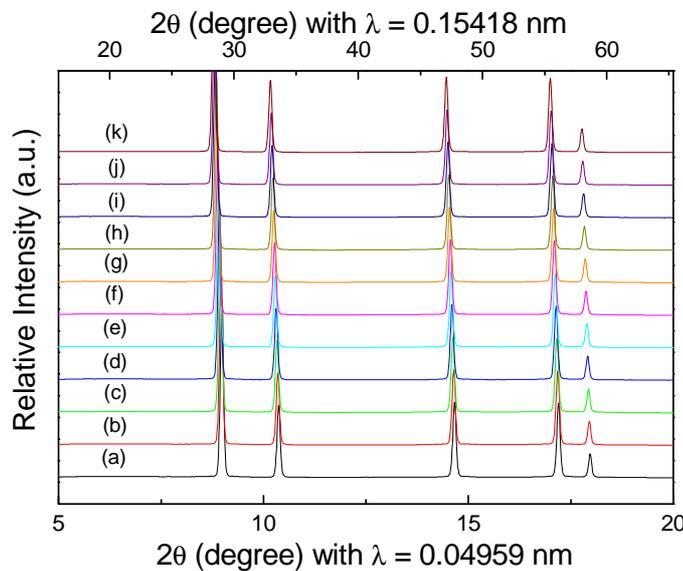


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$, $x =$ (a) 0, (b) 0.10, (c) 0.20, (d) 0.30, (e) 0.40, (f) 0.50, (g) 0.60, (h) 0.70, (i) 0.80, (j) 0.90 and (k) 1.0.

(二) $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ 和 $\text{Gd} + \text{Y}$)

圖 2 是使用 1600°C 燒結 10 h 的 GDC ($(\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$) 與 GYDC ($(\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$) 樣品純氧化物，結構都為 fluorite 單相。因為 GYDC 是使用 8 配位離子半徑為 1.019 \AA 的 Y^{3+} 取代 8 配位離子半徑為 1.053 \AA 的 Gd^{3+} [64]，所以 GDC 的 XRD 繞射圖會較 GYDC 的稍微向左偏移。圖 3 是使用 1000°C 燒結 10 h 的 GDC ($(\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$) 與 GYDC ($(\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$) 樣品純氧化物，結構也都為 fluorite 單相，與 1600°C 燒結的樣品比較只差在訊號強度稍微弱一點。圖 4 是使用 1000°C 燒結成孔洞性的錠狀樣品，再與 LNCO (Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 以莫耳比 1:1 混合) 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 (8.90° 、 11.13° 、 11.47° 和 14.09°) 的訊號 (如箭頭所示)，由於碳酸鹽的結構為非晶型，所以訊號範圍較寬且不明顯 [65]。

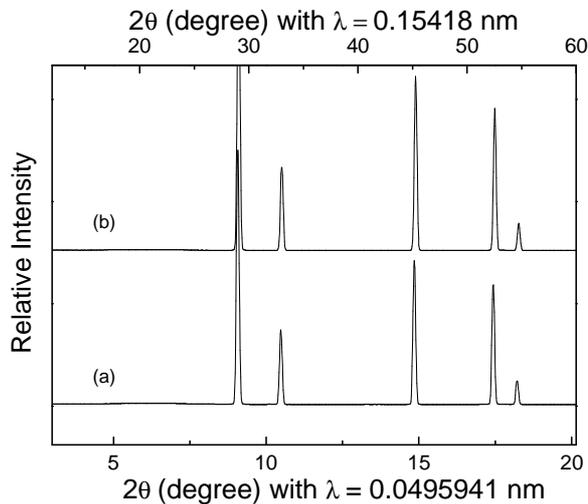


Fig. 2. XRD patterns of the (a) GDC ($(\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$) and (b) GYDC ($(\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$) sintered at 1600°C .

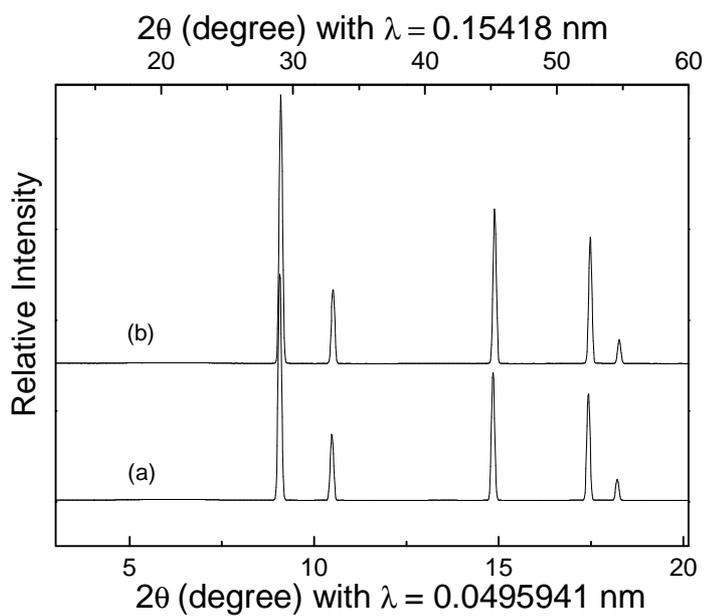


Fig. 3. XRD patterns of the (a) GDC ((Gd_{0.2}Ce_{0.8})O_{1.9}) and (b) GYDC ((Gd_{0.05}Y_{0.15}Ce_{0.8})O_{1.9}) sintered at 1000°C.

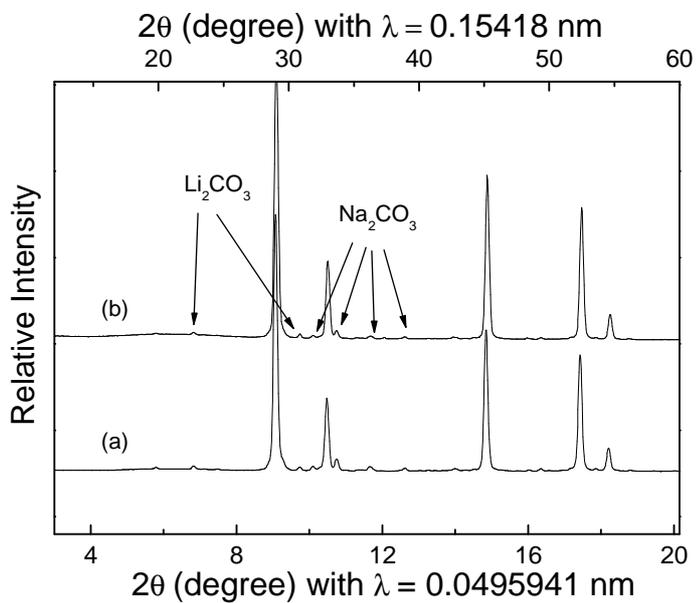


Fig. 4. XRD patterns of the (a) GDC ((Gd_{0.2}Ce_{0.8})O_{1.9})-composite and (b) GYDC ((Gd_{0.05}Y_{0.15}Ce_{0.8})O_{1.9})-composite.

(三) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}、\text{Nd}、\text{Sm}、\text{Gd}$ 和 Y) 與 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}、\text{Sm}、\text{Gd}$ 和 Y)

圖 5-(a) 是使用 1500°C 燒結 10 h 的 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Dy}、\text{Y}、\text{Ho}、\text{Er}、\text{Yb}$)、圖 5-(b) 是使用 1600°C 燒結 10 h 的 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}、\text{Nd}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Dy}、\text{Y}、\text{Ho}、\text{Er}、\text{Yb}$) 樣品純氧化物的 XRD 圖。圖中可以觀察到 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列都為 pyrochlore 相， $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列在 $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ 為 pyrochlore 相； $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Yb}$ 為 fluorite 相，陽離子半徑比不同是造成樣品結構不同的原因， $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 樣品中的 A^{3+} 用 8 配位、 B^{4+} 用 6 配位的離子半徑計算，離子半徑比的範圍為 $r_{(\text{A}^{3+})}/r_{(\text{B}^{4+})} \geq 1.46$ 有機會可以形成穩定的 pyrochlore 相[66]，但是熱處理的溫度若不夠高，仍然是無法形成 pyrochlore 的結構 [67-70]。如表 1 所示為 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 樣品中的 A^{3+} (8 配位)、 B^{4+} (6 配位) 陽離子半徑比，和 A^{3+} (8 配位)、 B^{4+} (8 配位) 陽離子半徑比，其中 $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的陽離子半徑比 (A^{3+} 用 8 配位、 B^{4+} 用 6 配位) 為 1.43，使用 1600°C 高溫燒結仍然無法形成 pyrochlore 相。從本實驗室過去的研究經驗指出， $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 用 1250°C 以上熱處理可以形成 pyrochlore 相，而低於 1250°C 則都維持在 fluorite 相的結構 [67-70]，由此可以推論 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的陽離子半徑比 (A^{3+} 用 8 配位、 B^{4+} 用 6 配位) 在 1250°C 時，剛好是位於 fluorite 和 pyrochlore 結構的邊界。

圖 6-(a) 是使用 1200°C 燒結 10 h 的 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Dy}、\text{Y}、\text{Ho}、\text{Er}、\text{Yb}$)、圖 6-(b) 是使用 1200°C 燒結 10 h 的 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}、\text{Nd}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Dy}、\text{Y}、\text{Ho}、\text{Er}、\text{Yb}$) 樣品純氧化物的 XRD 圖。圖中可以觀察到 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列仍然維持 pyrochlore 結構，只是 pyrochlore 的超晶格訊號強度變低，由此結果

可以發現影響樣品結構的因素可能為陽離子半徑比和燒結的溫度，而 $Gd_2Zr_2O_7$ 用 $1200^\circ C$ 燒結的結構則變為 fluorite 相。從圖中一樣可以觀察到隨著離子半徑的減少 ($Ln = La - Yb$)，使得單位晶胞變小，樣品的繞射訊號角度逐漸向右偏移 [64]。圖 7 是使用 $1200^\circ C$ 燒結成孔洞性的錠狀樣品，再與 LNCO 製成複合材料的 XRD 圖。圖中一樣可以觀察到 Li_2CO_3 和 Na_2CO_3 的訊號 (如箭頭所示)。

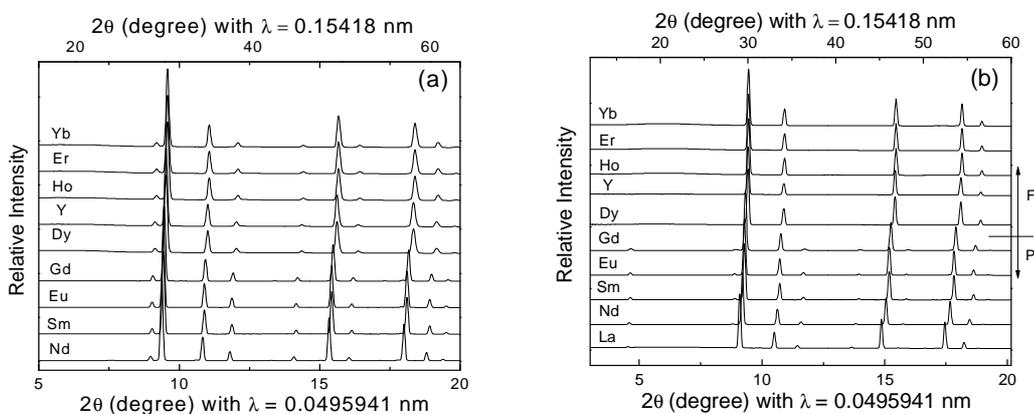


Fig. 5. XRD patterns of the (a) $Ln_2(ZrTi)O_7$ sintered at $1500^\circ C$; (b) $Ln_2Zr_2O_7$ sintered at $1600^\circ C$.

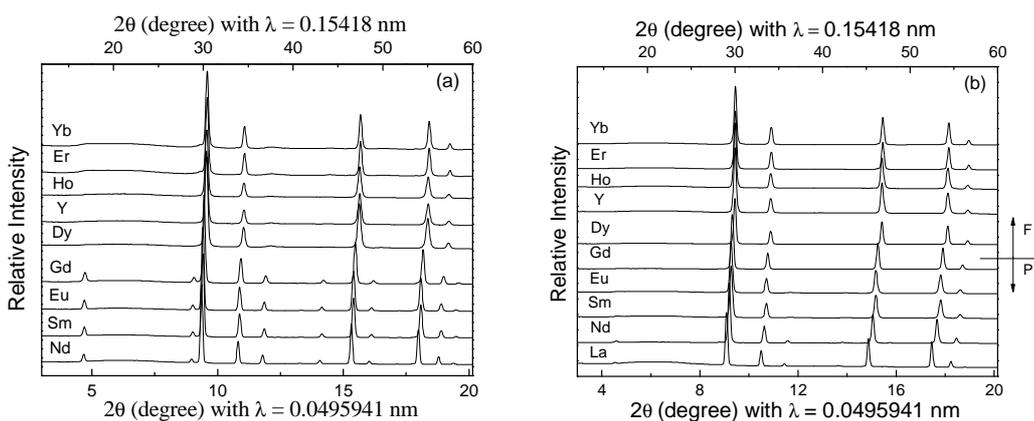


Fig. 6. XRD patterns of the (a) $Ln_2(ZrTi)O_7$ and (b) $Ln_2Zr_2O_7$ sintered at $1200^\circ C$.

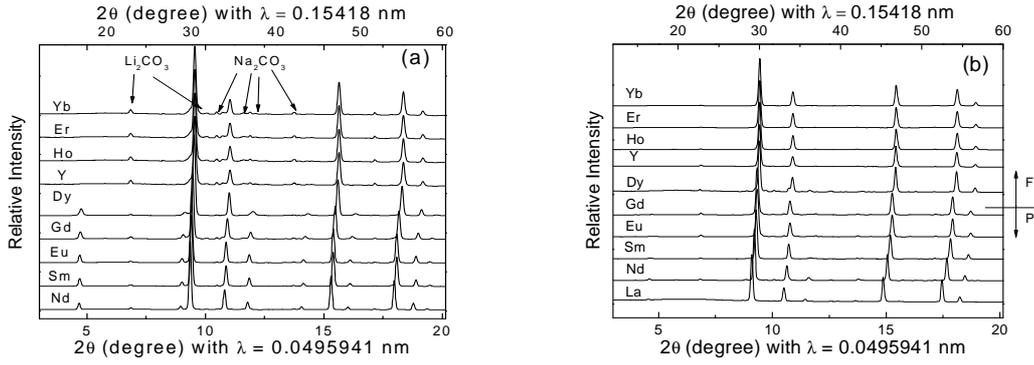


Fig. 7. XRD patterns of the (a) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ and (b) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composite materials.

Table 1. The r_A/r_B ratio of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ structure in the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) system sintered at 1600 and 1500°C, respectively.

$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Crystal structure	r_A/r_B (CN: A = 8, B = 6)	r_A/r_B (CN: A = 8, B = 8)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	pyrochlore	1.61	1.38
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	pyrochlore	1.54	1.32
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	pyrochlore	1.50	1.28
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	pyrochlore	1.48	1.27
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	fluorite	1.46	1.25
$\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	fluorite	1.43	1.22
$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	fluorite	1.42	1.21
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	fluorite	1.41	1.21
$\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	fluorite	1.39	1.20
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	fluorite	1.37	1.17
$\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	Crystal structure	r_A/r_B (CN: A = 8, B = 6)	r_A/r_B (CN: A = 8, B = 8)
$\text{La}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.75	1.47
$\text{Nd}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.67	1.40
$\text{Sm}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.63	1.37
$\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.61	1.35
$\text{Gd}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.59	1.33
$\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.55	1.30
$\text{Y}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.54	1.29
$\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.53	1.28
$\text{Er}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.52	1.27
$\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	pyrochlore	1.49	1.25

(四) BaZrO₃

圖 8(a)為 BaZrO₃ 樣品的 XRD 圖，結構為 perovskite 相。圖 8(b)中 BaZrO₃ 樣品與 LNCO 製成複合材料的 XRD 圖，同樣可以觀察到 Li₂CO₃ (7.12°和 10.64°) 和 Na₂CO₃ (11.13°)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 [65]。

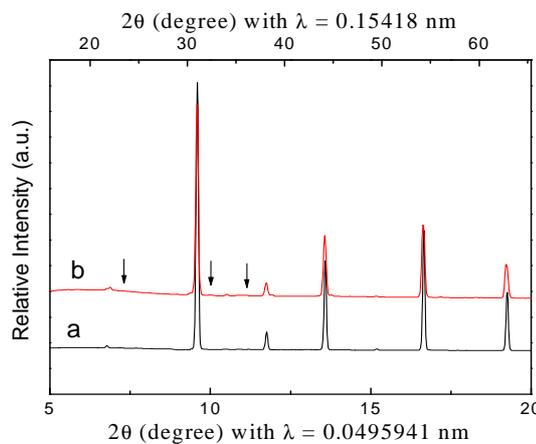


Fig. 8. XRD patterns of (a) BaZrO₃ and (b) BaZrO₃-composite.

(五) 樣品晶格參數

所有樣品的結構鑑定是在國家同步輻射中心 01C2 光束線取得 XRD 數據後，利用 Rietveld 精算法來分析樣品的繞射譜圖 [72]，樣品的晶格結構中，單位晶胞參數、體積、各原子的正確位置、熱振動參數和原子占有率等是利用 GSAS 精算軟體，計算上述因子，將得到的資訊進行研究。本篇研究的空間群是選取 Fm3m (fluorite) 與 Fd3m (pyrochlore)。推定其晶體結構，所有樣品精算後的 χ^2 值都介於 0.5 - 5 之間，且誤差值皆小於 10%。

圖 9 到圖 11 所示，為 Bi₃(Nb_{1-x}Ho_x)O_{7-x} (x = 1.00)、GDC 和 BaZrO₃ 的 Rietveld 精算結果，圖中十字的標示為實驗值，與十字符號相重

疊的實線部份為理論計算值，實線下面一條條小短線為理論上此結構中應該出現的繞射面，另外圖中最下面的曲線為理論計算值與實驗所得到的誤差。表 2 到表 5 所示為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.00$)、LnDC 系列和 BaZrO_3 樣品精算後的 χ^2 、 R_p 和 R_{wp} 值。所有樣品精算後的 χ^2 值都介於 0.5 - 5 之間，且誤差值皆小於 5%，表示精算後的結果是可信的。圖 12 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.00$) 和 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0 - 0.70$) 的晶格參數 (a -axis) 對取代量 (x) 作圖，圖中可以觀察到全部系列的晶格參數皆隨著取代量的增加以線性趨勢逐漸遞減，是因為 8 配位 Nb^{5+} 和 Ho^{3+} 的離子半徑分別為 0.74 和 1.015 Å [64]，並且符合 Vegard 定律。另外，8 配位 Gd^{3+} 和 Y^{3+} 的離子半徑分別為 1.053 和 1.019 Å [64]，所以由表 3 也可以觀察到 GYDC 的晶胞參數略小於 GDC。圖 13 為 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列樣品的晶格參數 (a -axis) 對 8 配位 Ln 陽離子半徑作圖，其中 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列樣品，在 $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Yb}$ 為 fluorite 結構，因此圖 13 中將這些樣品的晶格參數乘 2，以方便一起比較。圖中可以觀察到全部系列的晶格參數皆隨著陽離子半徑的增加以線性趨勢逐漸遞增 [64]，並且符合 Vegard 定律。

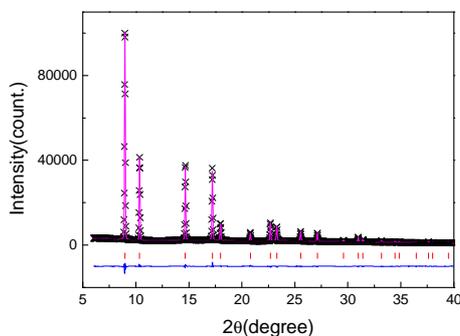


Fig. 9. Rietveld refinement results of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ with $x = 1.00$.

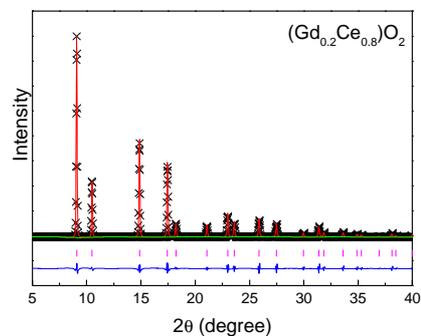


Fig. 10. Rietveld refinement results of GDC.

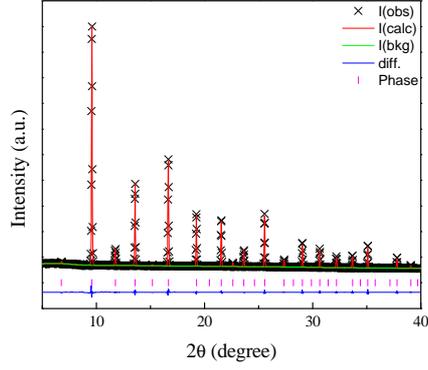


Fig. 11. Rietveld refinement results of BaZrO₃.

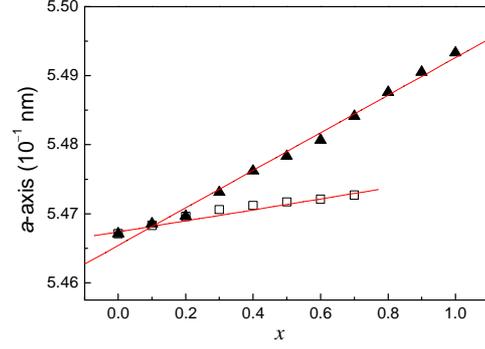


Fig. 12. Unit cell *a*-axis of Bi₃(Nb_{1-x}Ho_x)O_{7-x} ($x = 0 - 1.00$) and Bi₃(Nb_{1-x}Mg_x)O_{7-1.5x} ($x = 0 - 0.70$) series as a function of the amount of *x*.

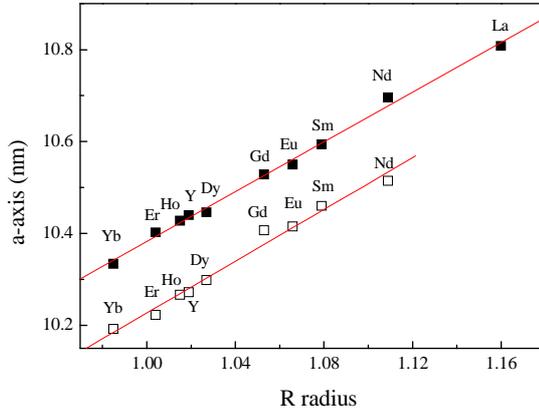


Fig. 13. Unit cell *a*-axis of Ln₂Zr₂O₇ and Ln₂(ZrTi)O₇ series as a function of Ln radii with CN = 8.

Table 2. Unit cell parameters, χ^2 , R_p and R_{wp} of Bi₃(Nb_{1-x}Ho_x)O_{7-x} ($x = 0 - 1.0$) series oxides.

x	<i>a</i> -axis (Å)	χ^2	R_p (%)	R_{wp} (%)
0	5.4671(2)	3.663	2.96%	4.36%
0.10	5.4685(2)	3.664	2.61%	3.87%
0.20	5.4697(3)	3.378	2.54%	3.72%
0.30	5.4731(3)	2.795	2.35%	3.38%
0.40	5.4762(4)	4.665	2.81%	4.39%
0.50	5.4783(2)	1.777	1.89%	2.71%
0.60	5.4807(2)	1.900	1.88%	2.80%
0.70	5.4841(2)	1.472	1.69%	2.46%
0.80	5.4876(3)	3.482	2.52%	3.79%
0.90	5.4905(3)	3.364	2.38%	3.73%
1.00	5.4933(2)	1.305	1.64%	2.32%

Table 3. Unit cell parameters, χ^2 , R_p and R_{wp} of GDC and GYDC oxides.

Sample	a -axis (Å)	χ^2	R_p (%)	R_{wp} (%)
GDC	5.4237(6)	3.415	1.62	2.32
GYDC	5.4106(4)	4.006	1.33	2.58

Table 4. Unit cell parameters, χ^2 , R_p and R_{wp} of BaZrO₃ and LaAlO₃

Sample	a -axis (Å)	χ^2	R_p (%)	R_{wp} (%)
BaZrO ₃	4.1929(5)	1.565	0.75	1.49
LaAlO ₃	3.7908(3)	0.6406	2.70	3.70

Table 5. Unit cell parameters, χ^2 , R_p and R_{wp} of Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb) and Ln₂(ZrTi)O₇ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb) oxides

Ln ₂ Zr ₂ O ₇	a -axis (Å)	χ^2	R_p (%)	R_{wp} (%)
La ₂ Zr ₂ O ₇	10.8082(5)	4.02	3.02	4.47
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	10.6957(1)	4.01	2.43	3.56
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	10.5936(7)	4.22	2.32	3.38
Eu ₂ Zr ₂ O ₇	10.5487(1)	3.07	2.82	4.08
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	10.5281(7)	3.64	2.09	3.11
Dy ₂ Zr ₂ O ₇	5.2231(4)	2.78	2.59	3.55
Y ₂ Zr ₂ O ₇	5.21989)	2.79	1.09	1.59
Ho ₂ Zr ₂ O ₇	5.2136(4)	3.81	2.94	4.12
Er ₂ Zr ₂ O ₇	5.2012(2)	2.31	2.38	3.37
Yb ₂ Zr ₂ O ₇	5.1668(3)	4.93	3.61	4.62
Ln ₂ (ZrTi)O ₇	a -axis (Å)	χ^2	R_p (%)	R_{wp} (%)
Nd ₂ (ZrTi)O ₇	10.5141(3)	4.46	1.95	3.17
Sm ₂ (ZrTi)O ₇	10.4599(5)	4.67	2.37	3.42
Eu ₂ (ZrTi)O ₇	10.4153(4)	2.43	2.79	3.75
Gd ₂ (ZrTi)O ₇	10.4067(7)	4.97	2.11	3.38
Dy ₂ (ZrTi)O ₇	10.2982(3)	4.77	3.61	4.65
Y ₂ (ZrTi)O ₇	10.2719(2)	3.89	1.16	1.97
Ho ₂ (ZrTi)O ₇	10.2663(6)	3.65	3.08	4.35
Er ₂ (ZrTi)O ₇	10.2026(3)	2.51	2.66	3.12
Yb ₂ (ZrTi)O ₇	10.1927(4)	4.88	3.49	4.94

三、緻密度量測、微結構觀察與元素分析

本篇的相對緻密度測量，對燒結緻密的樣品是以 Archimedes 法測量，介質為去離子水；而對於要製成複合材料的孔洞性樣品，則是以幾何法做測量；而浸泡過熔融碳酸鹽的緻密複合材料樣品，則是以 Archimedes 法測量。這是因為孔洞性的材料如果用 Archimedes

法測量緻密度，會因為卡在孔洞中的空氣不容易經由超音波震盪機移除，而形成的氣泡使浮力增加，導致計算出的緻密度比真實的密度還低。因此，對於孔洞性的材料而言，使用幾何法去測量緻密度會比用 Archimedes 法準確。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 6 - 表 9 所示。

圖 14 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 系列樣品中 $x = 0.10$ 、 0.40 、 0.70 和 1.00 放大 5000 倍的 SEM 圖。圖 15 到圖 16 為孔洞性、高緻密性和製成複合材料後的 LnDC (Ln = Gd 和 Gd + Y) 和 BaZrO_3 ，放大 5000 倍的 SEM 圖。從圖中可以清楚觀察到熔融碳酸鹽確實進到樣品的孔洞中，而且幾乎將全部的孔洞填滿。

與熔融碳酸鹽一起製成複合材料的樣品，可以用沸騰的滾水將碳酸鹽完全移除，藉此，我們將已知相對緻密度的複合材料以熔融碳酸鹽製成複合材料後，用砂紙研磨將多餘的碳酸鹽移除再秤重為 W_1 ，用滾水溶掉複合材料中的碳酸鹽後烘乾，再秤重為研磨後氧化物的重量 W_2 ， $W_1 - W_2$ 即為碳酸鹽在複合材料中的重量，又 Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 配成的 LNCO 是用莫耳比 1 : 1 製成，因此可以知道 Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 兩者分別的重量 W_3 和 W_4 ，再用已知的密度分別求出兩者的體積 V_4 和 V_5 ， Li_2CO_3 與 Na_2CO_3 兩者的體積 ($V_4 + V_5$) 與孔洞所佔的體積 V_3 非常接近，而氧化物所佔的體積為 V_2 ，碳酸鹽兩者體積總和 ($V_4 + V_5$) 加上氧化物所佔的體積 V_2 除以複合材料的體積 V_1 得到的數值非常接近 1，由此便可以知道，碳酸鹽確實幾乎將孔洞填滿，如表 10 所示為計算的過程和結果。

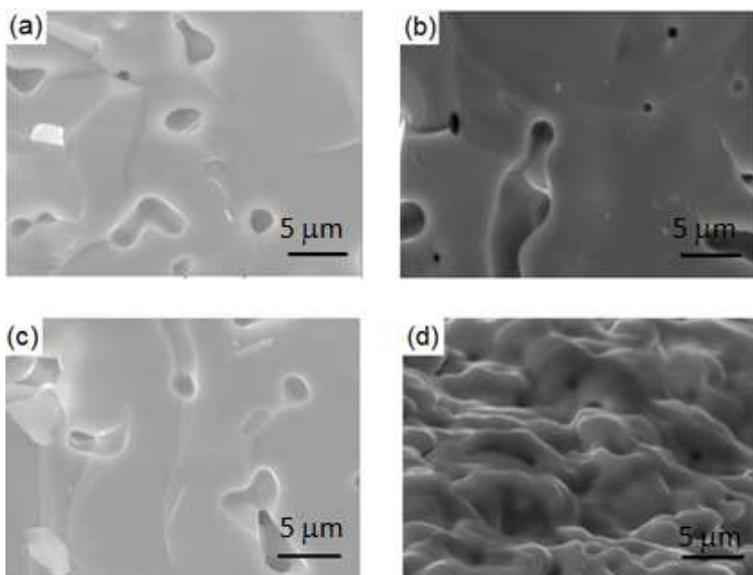


Fig. 14. SEM images of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ with $x =$ (a) 0.10, (b) 0.40, (c) 0.70 and (d) 1.00 with a 5000 magnification.

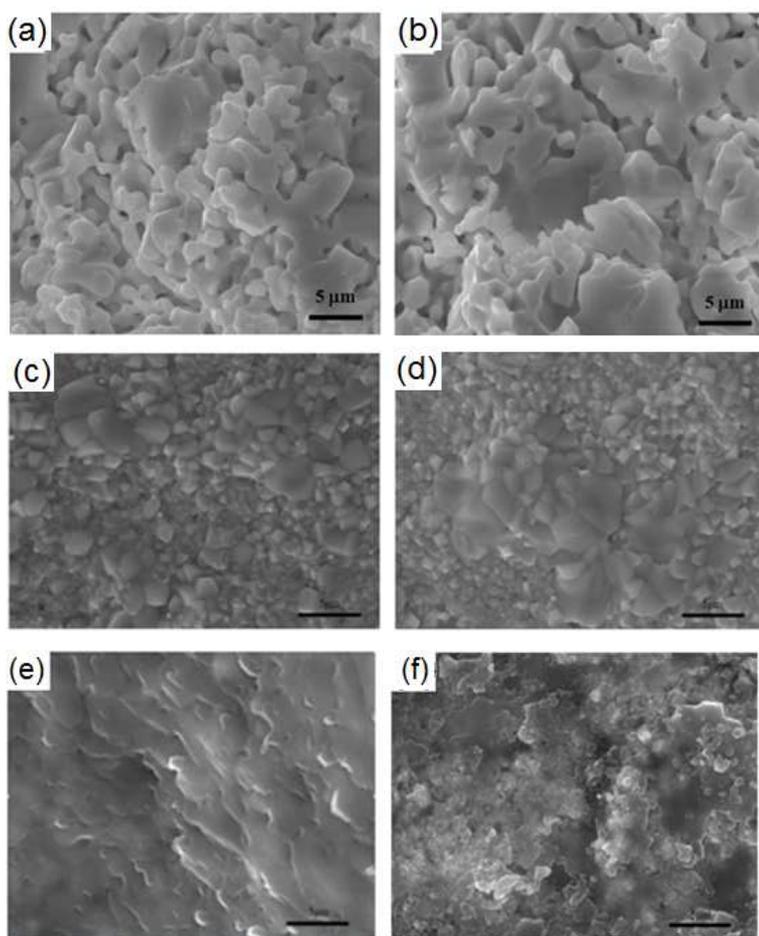


Fig. 15. SEM images of (a) GDC and (b) GYDC sintered with 1000°C for 10 h; (c) GDC and (d) GYDC sintered with 1600°C for 5 h; (e) GDC-composite and (f) GYDC-composite with a 5000 magnification.

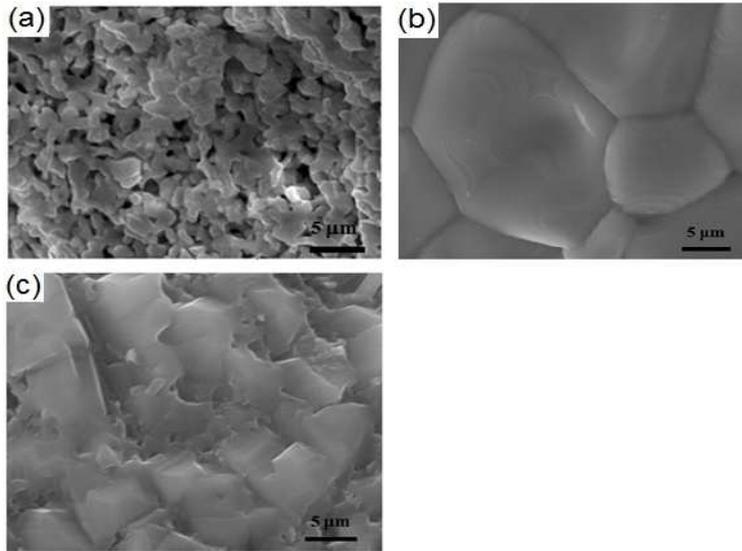


Fig. 16. SEM images of (a) porous BaZrO₃ oxide, (b) dense BaZrO₃ oxide and (c) BaZrO₃-composite with a 5000 magnification.

Table 6. Sintering temperature and relative density of Bi₃(Nb_{1-x}Ho_x)O_{7-x} ($x = 0 - 1.0$).

Sample	Relative density (%)
0	95.3(1)
0.10	95.1(2)
0.20	95.0(2)
0.30	95.3(2)
0.40	95.4(1)
0.50	96.1(4)
0.60	95.6(2)
0.70	96.4(3)
0.80	96.8(4)
0.90	98.6(2)
1.00	95.2(3)

Table 7. Sintering temperature and relative density of the GDC, GYDC, GDC-composite and GYDC-composite.

Sample	1200°C Relative density (%)	1500°C Relative density (%)	composite Relative density (%)
GDC	68.4(5)	99.4(2)	99.7(1)
GYDC	64.8(4)	98.5(6)	99.4(2)

Table 8. Sintering temperature and relative density of BaZrO₃ and LaAlO₃ oxide and composite types

Sample	1200°C Relative density (%)	1500 - 1600°C Relative density (%)	composite Relative density (%)
BaZrO ₃	68.7(3)	94.6(7)	99.6(1)
LaAlO ₃	66.7(4)	95.8(2)	99.4(3)

Table 9. Sintering temperature and relative density of the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite and $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite (Ln = Eu, Ho and Yb)

Sample	1200°C	1500 - 1600°C	composite
	Relative density (%)	Relative density (%)	Relative density (%)
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	63.1(5)	95.3(2)	99.8(1)
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	64.6(5)	96.6(3)	98.9(6)
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	66.4(3)	97.3(2)	99.7(1)
$\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	67.2(1)	98.3(4)	99.9(1)
$\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	67.9(2)	97.8(3)	99.4(6)
$\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	65.1(2)	96.1(5)	99.8(1)

Table 10. Relative density calculation of the composite materials

Sample	Composite - W_1 (g)	Oxide - W_2 (g)	Carbonate - $W_1 - W_2$ (g)	Li_2CO_3 - W_3 (g)	Na_2CO_3 - W_4 (g)
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.4233	1.2041	0.2192	0.0900	0.1292
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.4437	1.2427	0.2010	0.0826	0.1184
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.4408	1.2352	0.2056	0.0845	0.1211
$\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	1.4193	1.2302	0.1891	0.0777	0.1114
$\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	1.3981	1.2041	0.1940	0.0797	0.1143
$\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	1.3832	1.1901	0.1931	0.0793	0.1138
BaZrO_3	1.3485	1.1092	0.2393	0.0983	0.1410
LaAlO_3	1.3764	1.1367	0.2397	0.0985	0.1412

Sample	Oxide relative density(%)	Composite - V_1 (cm^3)	Oxide - V_2 (cm^3)	Void (V_3) (cm^3)
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	64.5	0.2653	0.1711	0.0942
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	67.3	0.2631	0.1771	0.0860
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	66.6	0.2642	0.1760	0.0882
$\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	69.1	0.2637	0.1822	0.0815
$\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	68.5	0.2653	0.1818	0.0836
$\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	68.7	0.2644	0.1816	0.0828
BaZrO_3	61.2	0.2656	0.1625	0.1031
LaAlO_3	60.7	0.2638	0.1601	0.1037

Sample	Li_2CO_3 - V_4 (cm^3)	Na_2CO_3 - V_5 (cm^3)	Carbonate - $V_4 + V_5$ (cm^3)	Composite density - ($V_4 + V_5 + V_2$) / V_1 (%)
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.0427	0.0511	0.0937	99.5
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.0391	0.0468	0.0859	99.9
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.0400	0.0479	0.0879	99.6
$\text{Eu}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	0.0368	0.0440	0.0809	99.2
$\text{Ho}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	0.0378	0.0452	0.0829	99.2
$\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$	0.0376	0.0450	0.0826	99.8
BaZrO_3	0.0466	0.0557	0.1023	99.3
LaAlO_3	0.0467	0.0558	0.1025	98.9

四、變溫導電度、變氧壓電性測量與 EMF (Electromotive Force) 離子遷移率測量

(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 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 、 BaZrO_3 和 BaZrO_3 -composite 在 500 到 700°C 之間；而 $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 、 $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ -composite、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite 與 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -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. $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$

圖 17 為 Bi_3HoO_6 ($x = 1.0$) 在 651、673 和 700°C 下測量的 EIS 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。 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$) 系列所有的樣品從 500 - 700°C 都是用 $R_g(R_{gb} // C_{gb})$ 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_{gb} 和 C_{gb} 分別為晶界的阻抗值和電容值。圖 18 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$) 系列樣品的 Arrhenius 圖，圖上的點為每個溫度下的導電度值取對數與溫度的倒數做圖，實線部份為線性迴歸的結果，該系列樣品的 Arrhenius 圖相當接近線性，所以線性迴歸的 R 值都非常地接近 1，

這表示樣品的導電機制是一種熱活化 [74]。

圖 19 所示，為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$) 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 23 為樣品的活化能對取代量 (x) 作圖。由圖中可以觀察到 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 1.0$) 的導電度最高，在 700°C 下有 $6.25(9) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，且活化能為 0.94(1) eV 也是該系列中最低的。由圖 19 和 20 中可以觀察到導電度隨著取代量增加而上升，直到取代量為 1 時導電度達到該系列最大值，但是活化能對於取代量的變化並非隨之遞減到取代量為 1 時達最低點，而是先隨著取代量增加而變大，到 $x = 0.40$ 時達最高點，之後再隨著取代量增加而逐漸遞減到取代量為 1.0 時達最低點。由此推論可能的原因為，本篇使用 Ho^{3+} (8 配位離子半徑為 1.015 Å) 去取代 Nb^{5+} (8 配位離子半徑為 0.74 Å) [75] 主要的目的在於使用價數較 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。且使用離子半徑大於 Nb^{5+} 的 Ho^{3+} 作取代，可以使樣品的晶胞參數變大，一般認為有利於氧離子的遷移，也是文獻中常見的取代方式，像 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{7-x}$ ($2.58 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [76]、 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x)\text{O}_{7-x}$ ($3.20 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [77] 和 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_{7-x/2}$ ($3.25 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [78,79]，括號中表示該系列在 700°C 下量測的導電度值。

使用離子半徑較大的元素作取代，使單位晶胞變大的同時也增加了氧離子遷移的距離，所以單位晶胞變大可提升氧離子遷移所需的活化能，如圖 20 中 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 在取代量 $x \leq 0.40$ 的樣品。不過圖 20 中也發現，當取代量大於 0.40 之後，活化能隨著取代量增加而逐漸遞減到取代量為 1 時達最低點。這是因為用 Ho^{3+} (8 配

位離子半徑為 1.015Å) 去取代 Nb^{5+} (8 配位離子半徑為 0.74Å) 使樣品的單位晶胞變大，增加氧離子遷移所需的距離，同時也提升了結構中氧位置的空缺數量。而氧位置的空缺數量克服了遷移距離變長而增加的活化能，所以當取代量 $x \geq 0.40$ 時，活化能隨著取代量的增加而逐漸遞減。

圖 21 為 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 系列樣品在 500、600 和 700°C 下的平均離子遷移率 (t_i) 對測量溫度作圖。由圖中可以觀察到該系列樣品的 t_i 隨著測量溫度的上升逐漸增加，與文獻中 Bi_3NbO_7 的測量結果一致 [80]，推測是因為該系列樣品本為半導體材料，而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，所以遷移率才會在低溫較低，在高溫就會比較高。 Bi_3HoO_6 樣品在 700°C 時 t_i 分別為 0.872(2)， t_i 未達到 1，表示樣品中可能有混價的離子存在。 t_i 隨著溫度的升高而增加，估計在 900°C 左右，可以接近 1。假使要將這些化合物放在 SOFC 中當作電解質使用，建議操作溫度要在 950°C。由表 11 中 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 樣品在 500、600 和 700°C 下的 t_i 觀察到，在相同的測量溫度下，樣品的 t_i 隨著取代量的不同並沒有明顯的變化，這表示取代量的不同對樣品在不同溫度下測量的 t_i 沒有直接的關係。推測 t_i 的變化只和 Bi^{5+} 部份還原成 Bi^{3+} 而變成混價的狀態有關。

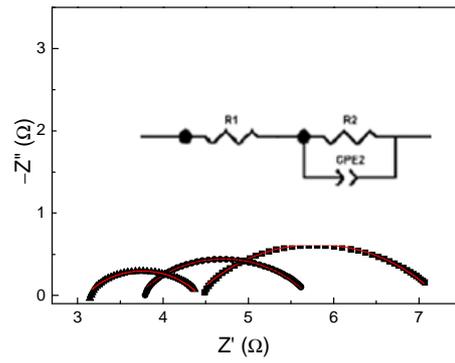


Fig. 17. Impedance pattern of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ with $x = 1.0$ at (■) 651, (●) 673 and (▲) 700°C in air.

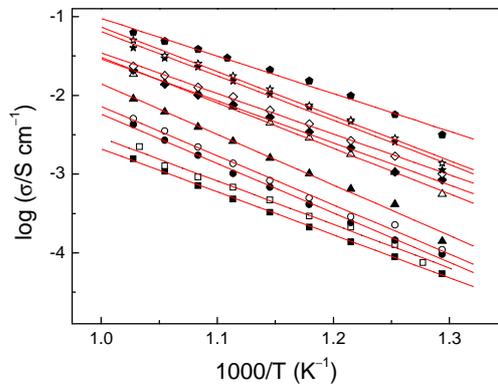


Fig. 18. The total electrical conductivities of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ with $x =$ (■) 0, (□) 0.10, (●) 0.20, (○) 0.30, (▲) 0.40, (△) 0.50, (◆) 0.60, (◇) 0.70, (★) 0.80, (☆) 0.90 and (●) 1.0 as a function of temperature (500 – 700 °C) in air.

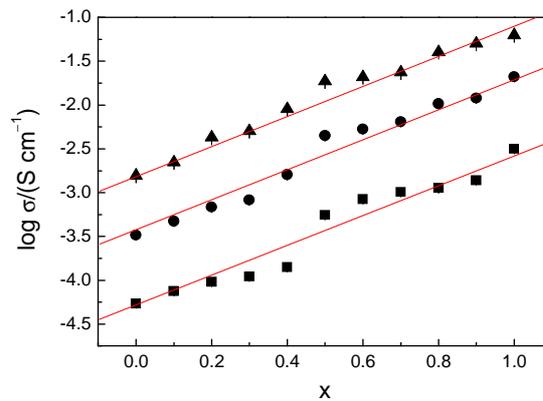


Fig. 19. Electrical conductivities as a function of the substitution amount (x) measured at (■) 700, (●) 600, and (▲) 500°C for the $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$).

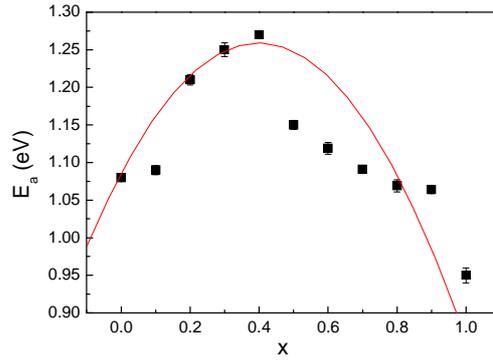


Fig. 20. Activation energies of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$).

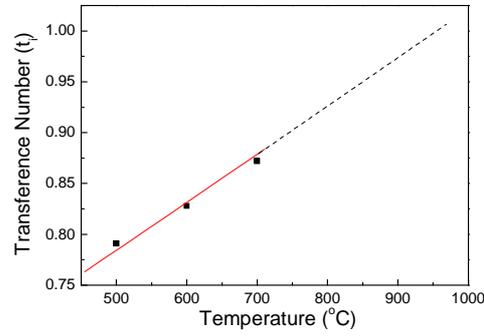


Fig. 21. Average transference numbers of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$) as a function of the measuring temperature at 500, 600, 700 and 950°C.

Table 11. Transference numbers of the $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ ($x = 0 - 1.0$) at 500, 600 and 700°C.

x	t_{i500}	t_{i600}	t_{i700}
0	0.747(5)	0.813(5)	0.881(2)
0.10	0.778(4)	0.821(2)	0.889(3)
0.20	0.776(2)	0.826(1)	0.869(4)
0.30	0.781(5)	0.829(1)	0.877(6)
0.40	0.771(6)	0.836(1)	0.882(1)
0.50	0.774(4)	0.824(6)	0.886(6)
0.60	0.764(4)	0.828(4)	0.879(3)
0.70	0.783(6)	0.825(6)	0.891(2)
0.80	0.791(4)	0.833(6)	0.881(2)
0.90	0.788(1)	0.831(5)	0.875(2)
1	0.791(1)	0.828(2)	0.872(2)

2. $(\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$ 系列

圖 22 為 LaDC 氧化物的 EIS 測量結果。圖中高频區的阻抗值 (R_g) 為氧化物中晶粒的阻抗；中頻區為晶粒與晶粒之間的界面阻抗，稱為晶界阻抗 (R_{gb})；而低频區為電極的極化阻抗 (R_e)。圖 23 和圖 24 為 LaDC 複合材料的 EIS 測量結果。圖中高频區的阻抗值 (R_b) 為複合材料的阻抗；中頻區為電極的極化阻抗 (R_e)；而低频區為電極與電解質介面的阻抗 ($R_{e/e}$) [81]。該系列所有樣品從 300 – 700°C 都是用相同的等效電路模型去處理實驗數據。由圖 26 中可以觀察到，在低於碳酸鹽熔點 (495°C) 的測量溫度 (375、400 和 435°C) 下，仍為固態的碳酸鹽類，離子自由移動的能力有限，所以測到的阻抗圖形和純氧化物差不多。圖 24 的測量溫度都高於碳酸鹽類熔點，阻抗值沒有明顯改變，且測出的圖形幾乎完全一樣。表示複合材料的阻抗值在此時幾乎是由熔融的碳酸鹽主導。

圖 25 - 28 為 LnDC ($\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$)，Ln = La、Sm、Gd 和 GYDC ($\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) 氧化物，與氧化物樣品和 LNCO 混合製成複合材料的 Arrhenius 圖，圖上的點為每個溫度下的導電度值取對數與溫度的倒數做圖，實線部份為線性迴歸的結果。該系列樣品的 Arrhenius 圖相當接近線性，所以線性迴歸的 R^2 值介於 0.9967 - 0.9988 之間，這表示樣品的導電機制是一種熱活化 [74]。由圖中可以觀察到，複合材料樣品的導電機制約可分成三段，在較低的測量溫度範圍下，複合材料的導電度與氧化物差不多，甚至比氧化物還低。這是因為測量溫度尚未接近碳酸鹽類的熔點，所以碳酸鹽類的離子自由移動的能力有限，加上該系列純氧化物的導電度本來就不差，所以製成複合材料後，在測量溫度還未接近碳酸鹽類的熔點前，複合材料的

導電度與純氧化物相差不多如表 12 所示，其中 GYDC 複合材料的導電度還比 GYDC 純氧化物的低，這是因為 GYDC 純氧化物是該系列中導電度最高且活化能最低的，而複合材料是由氧化物和碳酸鹽兩個區塊所組成，所以在碳酸鹽離子還未能有效地展現高導電度的溫度下，加上做為氧離子傳導路徑的氧化物在複合材料樣品中只佔一部份，所以 GYDC 複合材料樣品在碳酸鹽類熔點以前的導電度才會小於 GYDC 純氧化物。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碳酸鹽的離子傳導的能力逐漸提升的關係。而當測量溫度高於碳酸鹽熔點 (495°C) 之後，Arrhenius 圖的斜率再度轉變成接近水平，而此時的導電度隨溫度上升僅呈現略微的上升，且該系列所有樣品的導電度幾乎差不多，這是因為在高於碳酸鹽熔點後，碳酸鹽中的離子已經有自由移動的能力，所以導電度幾乎完全由碳酸鹽來主導。文獻中也指出，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 [82-86]。

LnDC 系列中，在碳酸鹽混合物熔點前的 490°C 下所測量到的導電度，純氧化物為 $1.26(2) \times 10^{-3} - 3.39(3) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；而複合材料為 $5.50(6) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} - 6.12(5) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間。由此可以觀察到，即便是在碳酸鹽的熔點之前，LnDC 複合材料樣品量測的導電度也比純氧化物高出約 1 - 1.5 的數量級。

圖 29 為 LnDC ($\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$)，Ln = La、Sm、Gd 和 GYDC ($\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) 氧化物的活化能和在 700°C 下測量到的導電度對晶格參數作圖。由圖中可以觀察到，導電度隨著晶格參數變大而

逐漸下降，活化能則是隨著晶格參數變大而逐漸上升，這表示晶格參數變大不利於氧離子的傳導。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路徑的距離，所以單位晶胞太大可能反而提高了氧離子遷移所需突破的能量障礙。

圖 30 為 LnDC ($\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$), $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 和 GYDC ($\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) 氧化物樣品在 500、600 和 700°C 下的離子遷移率 (t_i) 對晶格參數作圖。由圖中可以觀察到該系列樣品的離子遷移率在 500°C 時約為 0.99，非常接近 1，如表 12 所示，這表示在此測量溫度下，樣品是接近純的離子導體。但是離子遷移率隨著測量溫度的上升而逐漸降低，這表示導電機制中包含了電子的傳導，在較高的測量溫度下，電子導電變得比較明顯。此現象與文獻中提到經過高溫燒結後的高緻密性 RDC 系列氧化物，樣品中的 Ce^{4+} 會部份還原成 Ce^{3+} 而變成混價的狀態相符 [87–90]。

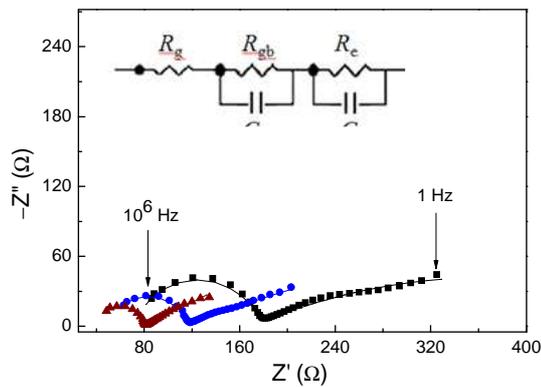


Fig. 22. Complex impedance plots obtained at (■) 500°C, (●) 525°C and (▲) 552°C for the LaDC. The equivalent circuit model is shown in the figure.

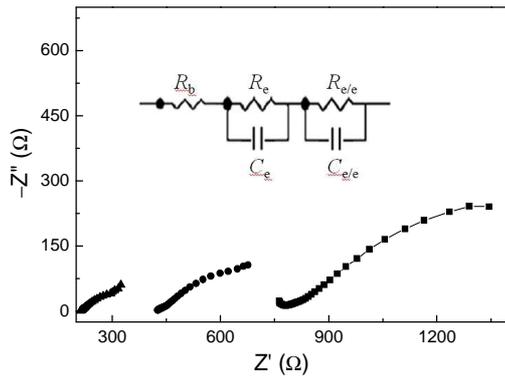


Fig. 23. Complex impedance plots obtained at (■) 375°C, (●) 400°C and (▲) 435°C for the LaDC-composite. The equivalent circuit model is shown in the figure.

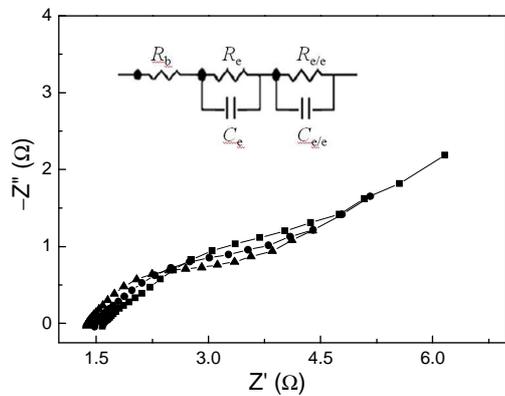


Fig. 24. Complex impedance plots obtained at (■) 565°C, (●) 600°C and (▲) 636°C for the LaDC-composite. The equivalent circuit model is shown in the figure.

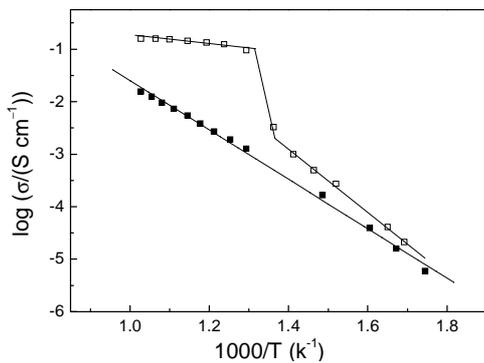


Fig. 25. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) LaDC and (□) LaDC-composite.

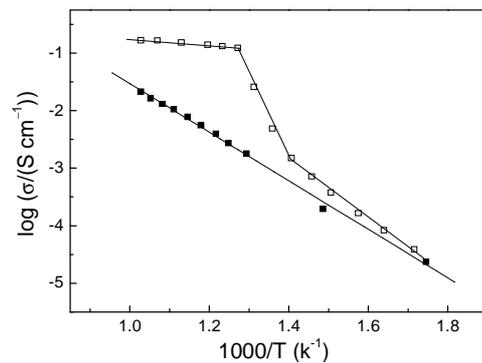


Fig. 26. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) SDC and (□) SDC-composite..

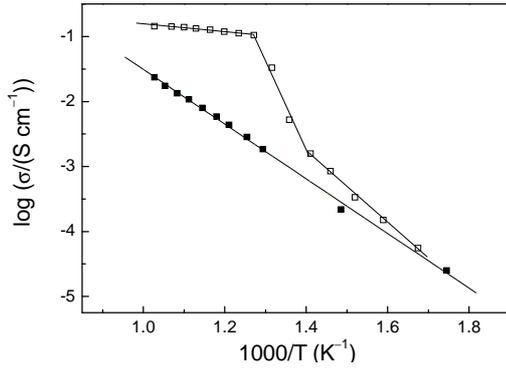


Fig. 27. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) GDC and (□) GDC-composite.

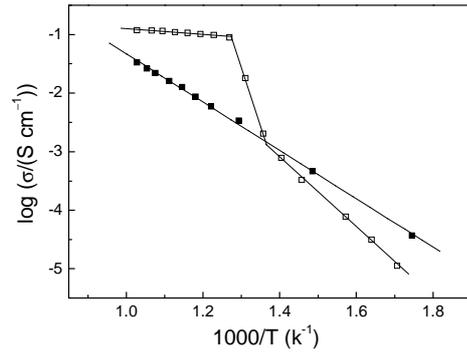


Fig. 28. Arrhenius plots of the total conductivity of (■) GYDC and (□) GYDC-composite..

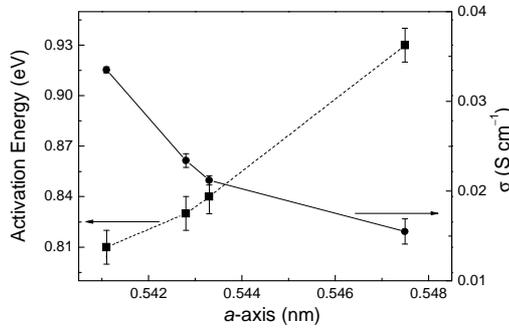


Fig. 29. (●) Total electrical conductivities at 700°C and (■) the activation energies as a function of the lattice parameters for the LnDC (Ln = La, Sm and Gd) and GYDC.

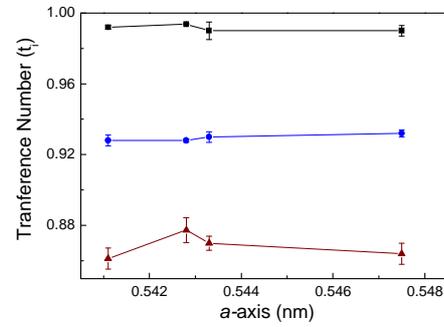


Fig. 30. Transference numbers measured at (■) 500, (●) 600 and (▲) 700°C as a function of the lattice parameters for the LnDC (Ln = La, Sm and Gd) and GYDC.

Table 12. Total conductivities, activation energies and transference numbers of LnDC (Ln = La, Sm and Gd) and GYDC in oxide or composite form.

	$10^4 \sigma_{400}$ (S·cm ⁻¹)	$10^3 \sigma_{500}$ (S·cm ⁻¹)	$10^3 \sigma_{600}$ (S·cm ⁻¹)	$10^2 \sigma_{700}$ (S·cm ⁻¹)	R^2	E_a (eV)	t_i
LaDC	1.65(1)	1.26(3)	5.42(1)	1.55(4)	0.9968	0.93(1)	0.996 (3)
LaDC-C	4.95(4)	95.5(2)	143(1)	15.7(1)			
SDC	1.95(3)	1.79(1)	7.81(2)	2.12(1)	0.9968	0.84(1)	0.993(2)
SDC-C	7.14(4)	123(2)	152(4)	16.7(5)			
GDC	2.17(1)	1.84(2)	7.92(2)	2.34(4)	0.9976	0.83(1)	0.994(1)
GDC-C	8.43(2)	104(1)	132(4)	14.3(2)			
GYDC	4.60(3)	3.39(2)	12.7(1)	3.35(1)	0.9988	0.81(1)	0.992(1)
GYDC-C	3.27(1)	89.2(3)	106(2)	11.8(3)			

3. $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 與 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$ and Y)

圖 31 為 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Y) 和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb) 等 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系列氧化物在 700°C 下量測的導電度對陽離子離子半徑比 (r_A/r_B) 作圖。其中 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列樣品，當離子半徑比小於 1.48 (Zr^{4+} 以 6 配位計算) 時為 fluorite 結構；當離子半徑比大於 1.48 時 (Zr^{4+} 以 6 配位計算) 為 pyrochlore 結構 [93]。而所有 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列樣品的陽離子離子半徑比皆大於 1.49，因此該系列樣品皆為 pyrochlore 結構。

圖 31 中可以觀察到， $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 兩系列樣品的導電度對陽離子離子半徑比 (r_A/r_B) 作圖的趨勢，都是隨著離子半徑比變大，導電度呈現先上升後遞減的趨勢。文獻中指出 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 結構在離子半徑比越小時，會比較傾向無序的 fluorite 結構，反之，會傾向有序的 pyrochlore 結構 [93]，並且發現陽離子半徑比位於 pyrochlore 和 fluorite 邊界時的樣品在該系列中會有最高的導電度 [94]。但是從本實驗的數據結果發現， $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列樣品的趨勢與 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列相似，但是 $\text{Yb}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 的陽離子半徑比是在 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列中最接近 pyrochlore 和 fluorite 兩相的邊界，而導電度卻不是 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列中最高的，由此可推測 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系列的導電度跟陽離子對氧離子的束縛力大小和氧離子傳導的路徑長短比較有關，而跟樣品的陽離子半徑比是否位於 fluorite 和 pyrochlore 相的邊界較無關聯性。另外， $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Y) 系列的樣品結構從 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 為 pyrochlore 相，像是 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd)，隨著陽離子半徑比逐漸變小，而結構也從有序的 pyrochlore 相逐漸轉變成無序的 fluorite 結構，像是 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$

and Y)。從圖 31 中可以觀察到樣品的導電度並沒有隨著結構的有序程度而有規律的變化，由此可以推論，樣品的導電度與結構的有序或無序程度並沒有直接的關係。

本實驗用陽離子對氧離子的束縛力大小和氧離子傳導的路徑長短的觀點來解釋圖 31 中， $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列氧化物的導電性變化。兩系列樣品隨著陽離子半徑比變大（或是 Ln^{3+} 離子半徑變大）而導電度逐漸變大，分別在 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (700°C 下導電度為 $8.23(3) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ (700°C 下導電度為 $5.37(1) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 達到最大值；之後，陽離子半徑比（或 Ln^{3+} 離子半徑）繼續變大，導電度卻逐漸下降。由此可推測，當 Ln^{3+} 離子半徑變大時，表示單位晶胞體積也變大，使得氧離子受到陽離子的束縛力變小，所以樣品導電度逐漸上升；但是到了後半段，單位晶胞體積持續變大，反而使得氧離子傳導的路徑逐漸變長而不易傳導，導致樣品導電度下降。所以，陽離子的束縛力和氧離子傳導的路徑長兩者互為競爭的關係，同時影響著樣品的導電度。

圖 32 為 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 兩系列氧化物樣品的活化能隨著陽離子離子半徑比 (r_A/r_B) 的變化趨勢。由圖中可以觀察到 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 兩系列樣品的活化能都隨著 Ln^{3+} 離子半徑的增加而下降。由陽離子的束縛力和氧離子傳導路徑長的觀點推測，當 Ln^{3+} 離子半徑增加時，樣品的單位晶胞隨之變大，使得氧離子受到陽離子的束縛力變小，所以躍遷所需要的活化能變小。但是氧離子遷移的距離也同時變長，這是造成樣品導電度下降的因素，所以反映在圖 32 中，兩系列的導電度變化趨勢都沒有隨著活化能的下降而使得導電度持續上升。

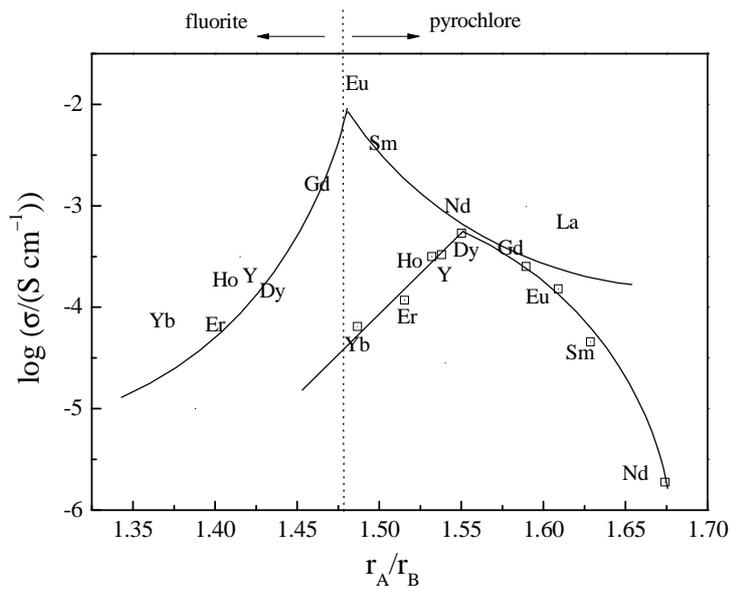


Fig. 31. Total electrical conductivities measured at 700°C as a function of the r_A/r_B ratio for (■) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Y) and (□) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb).

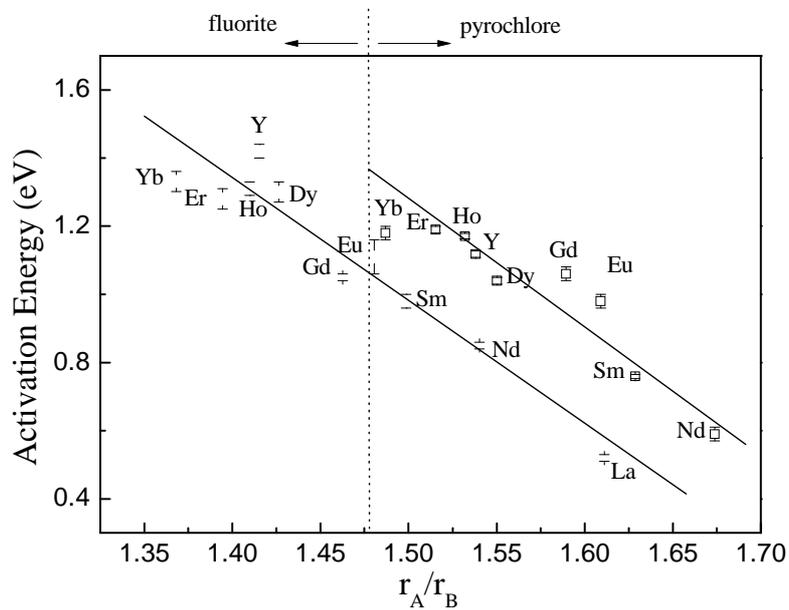


Fig. 32. Activation energy as a function of the r_A/r_B ratio for (■) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Y) and (□) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb).

圖 33 (a)為 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 氧化物及 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 複合材料；(b)為 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 氧化物及 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 複合材料在 400°C 之導電度對 Ln^{3+} 離子半徑作圖。圖中可以觀察到不論是 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 或是 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列，將樣品製成複合材料後的導電度都比純氧化物高出約 2-3 個數量級，這表示將樣品製成複合材料後，即使是在碳酸鹽的熔點前使用，碳酸鹽中的離子與氧化物中的離子對複合材料樣品的導電度都有貢獻，所以確實能有效提升樣品的導電度。由圖 33 中也可以清楚看到，在碳酸鹽熔點前的低溫下測量，碳酸鹽的離子移動能力還不夠高，所以複合材料樣品的導電度仍會受到氧化物的影響，因此複合材料圖形的變化才會呈現不規則的變動。而複合材料樣品的導電度主要是由碳酸鹽在主導，所以即使在碳酸鹽仍為固態時測量複合材料的電性，也不會和氧化物樣品有相似的變化趨勢。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^+ [95-97]，因此，如果只是簡單利用氧氣濃度的不同是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 複合材料的 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 $500-550^\circ\text{C}$ 下測量，得到電子導電約為 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，大約只佔複合材料樣品導電度的 0.1% 而已，証實複合材料中的電子導電幾乎是可以忽略的 [95,98]。

圖 34 為 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列氧化物及其複合材料在 490°C 之導電度對 Ln^{3+} 離子半徑作圖。由圖中可以發現，複合材料的導電度大幅提升到 $3.59(4) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ - $5.25(5) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間，

而純氧化物的導電度為 $1.55(2) \times 10^{-7} - 6.64(3) \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，由此可以觀察到，即便是在碳酸鹽的熔點之前， $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列複合材料樣品量測的導電度也比純氧化物高出約 3 - 5 的數量級。且複合材料導電度圖形的趨勢不但沒有隨著 Ln^{3+} 離子半徑不同而改變，甚至還都落在幾乎相同的數量級上。這是因為在非常接近碳酸鹽熔點 (495°C) 的 490°C 下測量，碳酸鹽中的離子移動能力已經遠遠高於氧化物中氧離子的移動能力，所以複合材料樣品的導電度幾乎已經完全由碳酸鹽在主導，而所有複合材料樣品中添加的碳酸鹽都一樣，所以相同溫度的 490°C 下測量，各個樣品間的導電度才會如此接近。

圖 35 為 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、圖 36 為 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 系列的氧化物樣品的活化能與複合材料樣品在低溫區段 ($300 - 475^\circ\text{C}$) 和高溫區段 ($500-700^\circ\text{C}$) 的活化能對陽離子離子半徑比 (r_A/r_B) 作圖，由圖中觀察到，大部分複合材料樣品的活化能都比氧化物樣品的活化能高許多。因為測量溫度逐漸接近碳酸鹽的熔點，所以碳酸鹽的離子自由移動的能力快速提升，所以 Arrhenius 圖的斜率較大，因此複合材料的活化能才會偏高。 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 氧化物及複合材料所有樣品的導電度與活化能均列在表 13 和表 14 中，表中加上本篇實驗自製的高緻密 LNCO 碳酸鹽混合物樣品與 MCFC 文獻中碳酸鹽電解質的導電度與活化能作比較。從表中可以看到 LNCO 的活化能為 $1.44(2) \text{ eV}$ ，而製成複合材料的樣品在低溫區段 ($300 - 475^\circ\text{C}$) 的活化能，因為導電機制中仍有氧化物的貢獻，所以影響活化能的因素比單純的氧化物或是 LNCO 樣品較複雜一些，因此圖 35 和圖 36 在低溫區段的活化能呈現不規則的跳動，但是大致落在 LNCO 在溫度

範圍 200-490°C 的活化能 $1.44(2) \pm 0.2$ eV 之間 (圖中上方虛線範圍內)。圖 35 和圖 36 在高溫區段 (500-700°C) 的活化能約落在 0.20 ± 0.03 eV 之間, 且所有複合材料樣品在高溫區段的活化能和 MCFC 文獻中碳酸鹽電解質的活化能 0.20 - 0.25 eV 相當接近, 這是因為測量溫度高於碳酸鹽熔點後, 碳酸鹽中的離子移動能力大幅提升且遠高於氧化物中氧離子的移動能力, 所以複合材料樣品的導電機制幾乎已經完全由碳酸鹽在主導, 而所有複合材料樣品中添加的碳酸鹽都一樣, 所以各個樣品間的活化能才會如此接近。

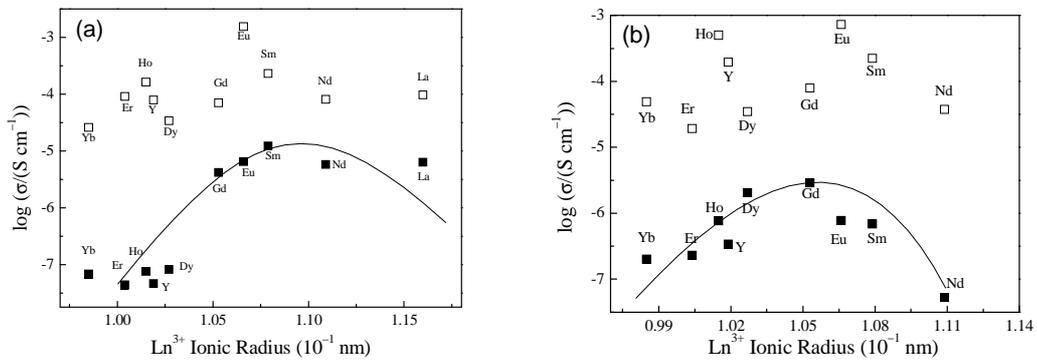


Fig. 33. Total electrical conductivities at 400°C as a function of the Ln^{3+} radii for (a) the (■) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and (□) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite, and (b) the (■) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ and (□) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite.

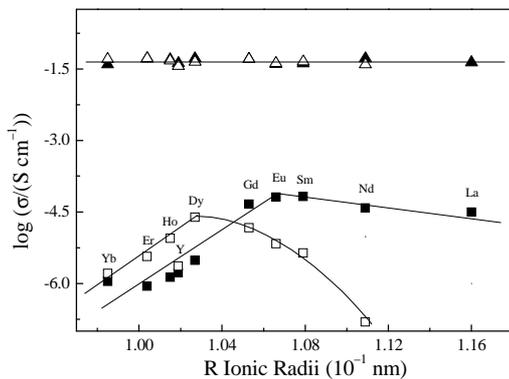


Fig. 34. Total electrical conductivities at 490°C as a function of the lattice parameters for (■) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (□) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (▲) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite and (Δ) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite.

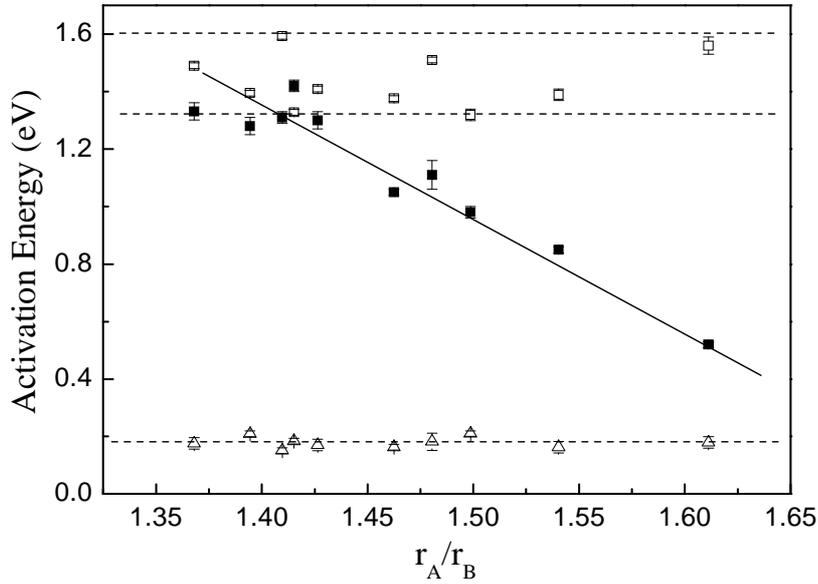


Fig. 35. Activation energy of the (a) (■) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (□) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite at lower temperature range and (Δ) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite at higher temperature range as a function of the r_A/r_B ratio.

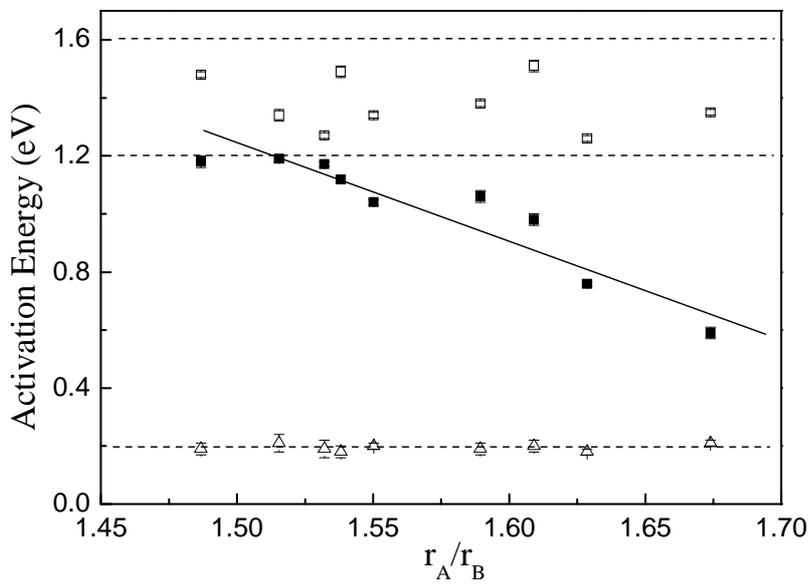


Fig. 36. Activation energy of the (a) (■) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$, (□) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite at lower temperature range and (Δ) $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite at higher temperature range as a function of the r_A/r_B ratio (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er and Yb).

Table 13. Electrical conductivity at 490°C, 700°C and activation energy at different temperature range for the Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb and Y) in oxide and composite form, LNCO carbonate and Alkali electrolyte of MCFC.

Ln	σ_{490} (S·cm ⁻¹)	σ_{700} (S·cm ⁻¹)	E _a (eV) 300–700°C	Composite E _a (eV) 300–475 / 500–700°C
La	3.11(2) x 10 ⁻⁵	3.41(1) x 10 ⁻⁴	0.52(1)	
Nd	3.86(1) x 10 ⁻⁵	5.61(3) x 10 ⁻⁴	0.85(1)	
Sm	6.64(3) x 10 ⁻⁵	2.20(2) x 10 ⁻³	0.98(2)	
Eu	6.44(3) x 10 ⁻⁵	8.23(2) x 10 ⁻³	1.11(5)	
Gd	4.58(1) x 10 ⁻⁵	7.59(1) x 10 ⁻⁴	1.05(1)	
Dy	3.06(1) x 10 ⁻⁶	7.98(3) x 10 ⁻⁵	1.30(3)	
Y	1.67(1) x 10 ⁻⁶	9.79(2) x 10 ⁻⁵	1.42(2)	
Ho	1.35(1) x 10 ⁻⁶	1.00(1) x 10 ⁻⁴	1.31(2)	
Er	8.79(2) x 10 ⁻⁷	3.91(1) x 10 ⁻⁵	1.28(3)	
Yb	1.10(2) x 10 ⁻⁶	3.31(2) x 10 ⁻⁵	1.33(3)	
La-C	4.33(1) x 10 ⁻²	1.62(1) x 10 ⁻¹		1.56(3) / 0.18(2)
Nd-C	5.22(1) x 10 ⁻²	1.01(2) x 10 ⁻¹		1.39(2) / 0.16(2)
Sm-C	4.06(4) x 10 ⁻²	1.12(2) x 10 ⁻¹		1.32(2) / 0.21(1)
Eu-C	4.00(4) x 10 ⁻²	1.41(4) x 10 ⁻¹		1.51(1) / 0.18(3)
Gd-C	5.04(2) x 10 ⁻²	9.62(6) x 10 ⁻²		1.38(1) / 0.16(1)
Dy-C	5.24(3) x 10 ⁻²	7.62(4) x 10 ⁻²		1.41(2) / 0.17(2)
Y-C	4.14(4) x 10 ⁻²	1.02(5) x 10 ⁻¹		1.33(1) / 0.18(1)
Ho-C	5.02(5) x 10 ⁻²	8.22(4) x 10 ⁻²		1.59(1) / 0.18(1)
Er-C	5.21(3) x 10 ⁻²	7.83(5) x 10 ⁻²		1.39(2) / 0.21(1)
Yb-C	3.92(4) x 10 ⁻²	8.94(5) x 10 ⁻²		1.49(1) / 0.18(2)
LNCO	3.60(4) x 10 ⁻³			1.44(2) ~ 200-490°C
MCFC				
Alkali electrolyte		1.30-1.60		0.20-0.25 ~ 500-700°C

Table 14. Electrical conductivity at 490°C, 700°C and activation energy at different temperature range for the Ln₂(ZrTi)O₇ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er and Yb) in oxide and composite form, LNCO carbonate and Alkali electrolyte of MCFC.

Ln	σ_{490} (S·cm ⁻¹)	σ_{700} (S·cm ⁻¹)	E _a (eV) 300–700°C	Composite E _a (eV) 300–475 / 500–700°C
Nd	1.55(2) x 10 ⁻⁷	1.89(1) x 10 ⁻⁶	0.59(2)	
Sm	4.38(2) x 10 ⁻⁶	4.56(1) x 10 ⁻⁵	0.76(1)	
Eu	6.84(1) x 10 ⁻⁶	1.51(2) x 10 ⁻⁴	0.98(2)	
Gd	1.47(1) x 10 ⁻⁵	2.51(1) x 10 ⁻⁴	1.06(2)	
Dy	2.44(1) x 10 ⁻⁵	5.37(1) x 10 ⁻⁴	1.04(1)	
Y	2.31(1) x 10 ⁻⁶	3.31(2) x 10 ⁻⁴	1.12(1)	
Ho	8.84(2) x 10 ⁻⁶	3.16(2) x 10 ⁻⁴	1.17(1)	
Er	3.64(1) x 10 ⁻⁶	1.17(3) x 10 ⁻⁴	1.19(1)	
Yb	1.62(3) x 10 ⁻⁶	6.46(1) x 10 ⁻⁵	1.18(2)	
Nd-C	3.91(4) x 10 ⁻²	8.15(6) x 10 ⁻²		1.35(1) / 0.21(1)
Sm-C	4.52(4) x 10 ⁻²	9.66(5) x 10 ⁻²		1.26(1) / 0.18(1)
Eu-C	4.16(2) x 10 ⁻²	1.03(2) x 10 ⁻¹		1.51(2) / 0.20(2)
Gd-C	5.12(3) x 10 ⁻²	1.32(2) x 10 ⁻¹		1.38(1) / 0.19(2)
Dy-C	4.40(3) x 10 ⁻²	1.25(3) x 10 ⁻¹		1.34(1) / 0.20(1)
Y-C	3.59(4) x 10 ⁻²	1.09(2) x 10 ⁻¹		1.49(2) / 0.18(2)
Ho-C	4.71(2) x 10 ⁻²	7.82(4) x 10 ⁻²		1.27(1) / 0.19(3)
Er-C	5.25(5) x 10 ⁻²	8.01(6) x 10 ⁻²		1.34(2) / 0.21(3)
Yb-C	5.12(4) x 10 ⁻²	9.18(5) x 10 ⁻²		1.48(1) / 0.19(2)
LNCO	3.60(4) x 10 ⁻³			1.44(2) ~ 200-490°C
MCFC		1.30-1.60		0.20-0.25 ~ 500-700°C
Alkali electrolyte				

4. BaZrO₃

圖 37 為 BaZrO₃ 氧化物的 EIS 測量結果。所有溫度下測量出來的阻抗圖都是使用相同的等效電路模型， $(R_b C_b) C_e$ ，去處理實驗數據。圖中晶粒的阻抗與晶粒與晶粒之間的晶界阻抗都包含在同一個半圓阻抗中，所以用錠狀樣品阻抗 (R_b) 表示晶粒和晶界阻抗的總合 (R_{total})， C_b 和 C_e 則分別表示錠狀樣品和電極極化的電容值。圖 38 為 BaZrO₃ 複合材料的 EIS 測量結果。測量出來的阻抗圖使用 $R_b(R_e C_e)(R_{e/e} C_{e/e})$ 的等效電路模型去處理實驗數據。圖中高頻區的阻

抗值(R_b)為錠狀複合材料樣品的阻抗；中頻區為電極的極化阻抗(R_e)；而低頻區為電極與電解質介面的阻抗($R_{e/e}$) [81]，複合材料樣品的阻抗值則是取高頻區的阻抗值(R_b)作為 R_{total} ，從 300- 700°C 的測量結果都是用相同的等效電路模型去處理實驗數據。由圖 38 中可以觀察到，在低於碳酸鹽熔點 (495°C) 的測量溫度下，離子自由移動的能力有限，所以測到的阻抗值較高。圖 39 的測量溫度 (572、600 和 628°C) 都高於碳酸鹽類熔點，阻抗值隨著溫度上升沒有明顯的改變，且測出的圖形幾乎完全一樣。表示複合材料的阻抗值在此時幾乎是由熔融的碳酸鹽主導。表 15 為 BaZrO₃ 氧化物和 BaZrO₃ 複合材料的導電度比較，由表中可以觀察到 BaZrO₃ 複合材料在低溫時 (300 - 475°C) 的導電度就已經比其氧化物還高出約 2 - 3 個數量級。當溫度到達 500°C 時，已經超過碳酸鹽的熔點 (495°C)，碳酸鹽已呈現熔融的狀態，BaZrO₃ 複合材料相對於其氧化物在相同溫度下的導電度約高出 6 個數量級，大約都在 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。但是 LnDC、Ln₂Zr₂O₇ 和 Ln₂(ZrTi)O₇ 等系列的複合材料樣品在高於碳酸鹽熔點後的導電度幾乎都達到 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，因為 BaZrO₃ 純氧化物並沒有自身氧空缺或是用較低價數的陽離子去做取代產生氧空缺，所以當測量溫度達到 700°C 時，BaZrO₃ 純氧化物的導電度仍然只有 $4.55(1) \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。推測，如果與碳酸鹽混合的氧化物自身導電度較低的話，其複合材料的導電度也會受到氧化物的影響而達不到 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

圖 40 為 BaZrO₃ 氧化物和 BaZrO₃ 複合材料的 Arrhenius 圖，圖上的點為每個溫度下的導電度值取對數與溫度的倒數作圖，實線部份為線性迴歸的結果。BaZrO₃ 氧化物樣品的 Arrhenius 圖相當接近線性，表示樣品的導電機制是一種熱活化 [74]。由圖中的斜率代入

Arrhenius 方程式可以計算出 BaZrO_3 氧化物的活化能為 $0.53(1) \text{ eV}$ 。從圖 40 中可以觀察到 BaZrO_3 複合材料樣品的導電機制同樣可分成三段，在較低的測量溫度範圍下 ($300 - 475^\circ\text{C}$)，活化能為 $1.35(2) \text{ eV}$ ，比純氧化物來得高出許多。當測量溫度逐漸接近碳酸鹽類熔點時，導電度快速上升。而當測量溫度高於碳酸鹽熔點 (495°C) 之後，Arrhenius 圖的斜率再度轉變成接近水平，而此時的導電度隨溫度上升僅呈現略微的上升，使得在此溫度範圍內的活化能大幅下降到 $0.27(1) \text{ eV}$ ，如表 15 所示。導電度變化的原因，推測應該與其他系列的複合材料一樣。

圖 41 為 BaZrO_3 氧化物樣品在 500 、 600 和 700°C 下的離子遷移率 (t_i) 對測量溫度作圖。 500 、 600 和 700°C 下測到的離子遷移率分別為 $0.992(7)$ 、 $1.000(5)$ 和 $1.000(5)$ ，因為 BaZrO_3 樣品中不含有可能會變價的陽離子，所以由圖中可以觀察到該樣品的離子遷移率非常接近 1，這表示樣品非常接近純的離子導體。

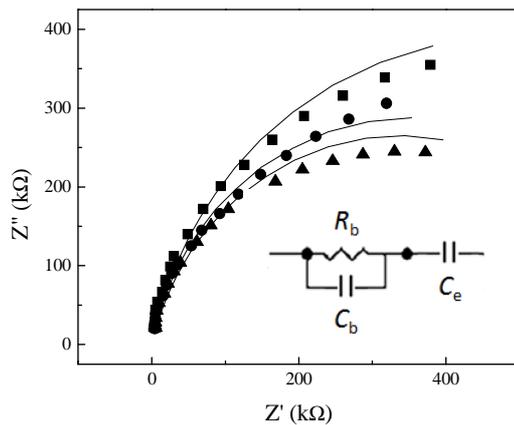


Fig. 37. Complex impedance plots of the BaZrO_3 at (■) 600°C , (●) 623°C , (▲) 649°C , the equivalent circuit model is shown in the figure.

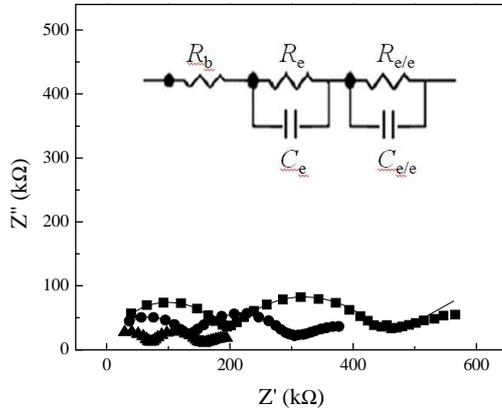


Fig. 38. Complex impedance plots of the BaZrO₃-composite at (■) 300°C, (●) 328°C, (▲) 351°C, the equivalent circuit model is shown in the figure.

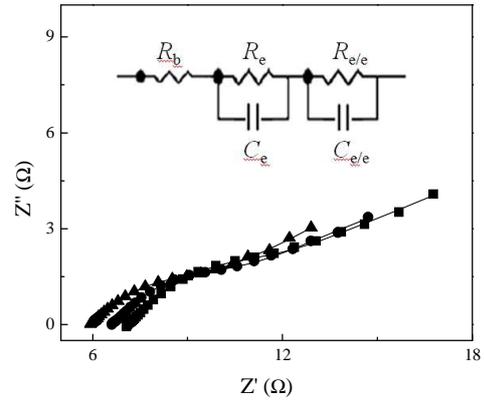


Fig. 39. Complex impedance plots of the BaZrO₃-composite at (■) 572°C, (●) 600°C, (▲) 628°C, the equivalent circuit model is shown in the figure.

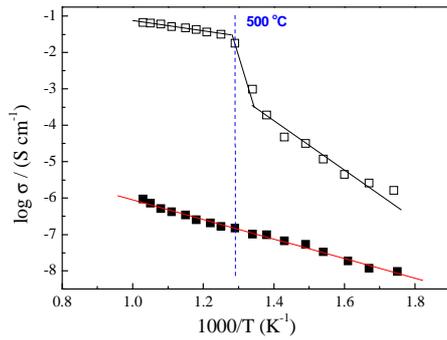


Fig. 40. Arrhenius plots of the total conductivity of the (■) BaZrO₃ and (□) BaZrO₃-composite.

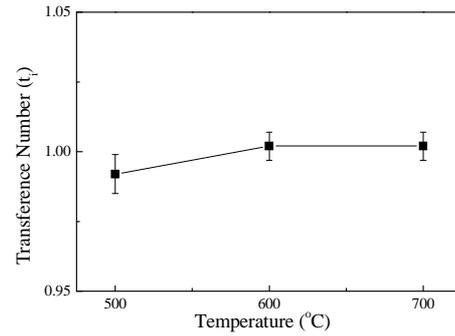


Fig. 41. Transference numbers of BaZrO₃ as a function of the measuring temperatures.

Table 15. Electrical conductivity and activation energy of the BaZrO₃ and BaZrO₃-composite at different temperatures

BaZrO ₃		BaZrO ₃ -composite	
Temperature (°C)	Conductivity (10 ⁻⁹ S·cm ⁻¹)	Temperature (°C)	Conductivity (S·cm ⁻¹)
300	4.7(2)	300	6.7(1) × 10 ⁻⁶
400	27(1)	400	1.3(2) × 10 ⁻⁵

500	73(1)	500	0.074(1)
600	166(2)	600	0.019(1)
700	455(1)	700	0.028(1)
E_a (eV)	0.53(1)	E_a (eV)	1.35(2) at 300–475°C 0.27(1) at 500–700°C

(二) 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 42 (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。

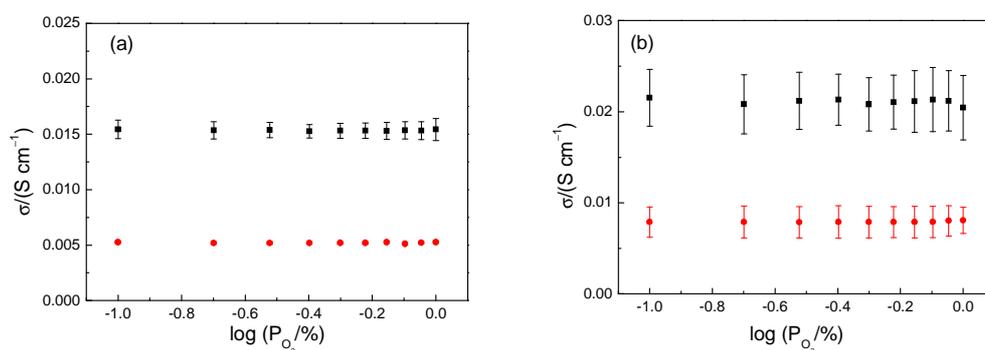


Fig. 42. The total electrical conductivity as a function of the oxygen partial pressure measured at 600 and 700°C for the (a) LaDC and (b) SDC.

五、穩定性測量

圖 43 為 LNCO 在空氣氣氛下以每分鐘 10°C 升溫從室溫至 550°C 的熱差分析圖，可以觀察到在箭頭指標處起始點接近 495°C，即為 LNCO 的熔點溫度。由於 Li_2CO_3 會分解成 $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ， Na_2CO_3 會分解成 $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ，所分解的 CO_2 會在某個溫度逸失，所以在此時就要利用熱重分析來測量分解現象的溫度。圖 44 為熱重分析圖，從圖譜中可觀察到在 100°C 和 519°C 有皆許的重量損失，在 100°C 為水的蒸發；而位於箭頭指標處 519°C 為 LNCO 的分解溫度。

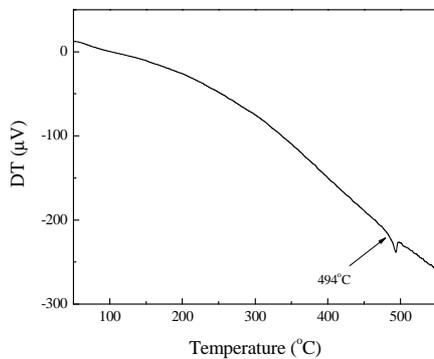


Fig. 43. DTA plot of LNCO in air atmosphere.

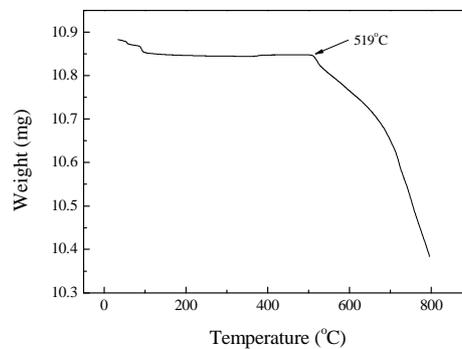


Fig. 44. TGA plot of LNCO in air atmosphere.

由 TG / DTA 的分析結果可以推論，如果要穩定使用複合材料作為電解質，溫度必須要低於 495°C。因此本篇使用 GDC、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 複合材料樣品做長時間的穩定性測量。圖 45 為 GDC 複合材料樣品在空氣下以 495°C 作長時間的電性觀測，因為 495°C 已經達到碳酸鹽的熔點溫度，所以由圖中可以觀察到導電度隨著測量時間至 350 h，導電度仍持續下降，因為樣品沒有密封，使得碳酸鹽可能會流失所導致的結果。圖 46 為 GDC 複合材料樣品在空氣下以 490°C 作長時間的電性觀測。初期，導電度隨時間有一些比較明顯的變化，可能是樣品本身中碳酸鹽的分佈不夠均勻所致。經過一段時間之後，導電度隨著時間的增加可以穩定維持在小幅度振盪的

導電度範圍內，這是因為 490°C 還未達到碳酸鹽的熔點溫度，所以克服了因為碳酸鹽熔融而流失的問題。

圖 47 和 48 為 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 複合材料樣品在空氣下以 490°C 作長時間的電性觀測，由圖中可以觀察到在經過一段時間的測量後，導電度隨著測量時間的增加也同樣穩定維持在小幅度振盪的導電度範圍內，由此判斷複合材料樣品確實能夠穩定使用在 490°C 下的操作溫度。 GDC 、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 複合材料樣品在 490°C 穩定後的導電度分別為 $5.78(4) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $5.62(3) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $4.65(5) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，導電度的高低順序與其純氧化物相同，由此可以推測氧化物本身的導電度確實會影響製成複合材料樣品之後的導電度。而製成複合材料後，在接近碳酸鹽熔點的導電度主要是由碳酸鹽主導，所以 GDC 、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 複合材料樣品的導電度並不會相差很多。

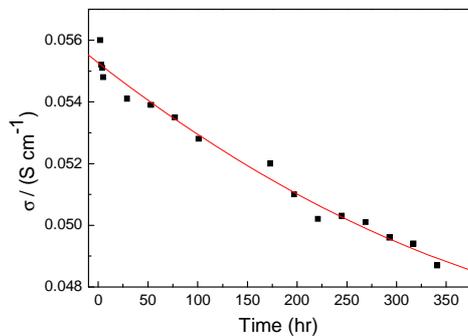


Fig. 45. Long-term total conductivity of the GDC-composite measured at 495°C in air.

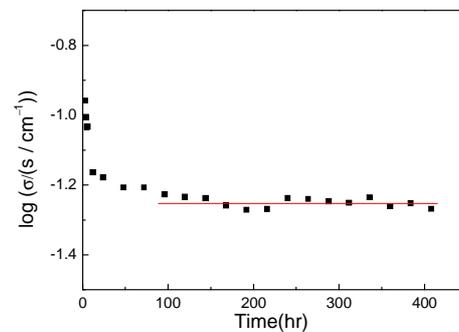


Fig. 46. Long-term total conductivity of the GDC-composite measured at 490°C in air.

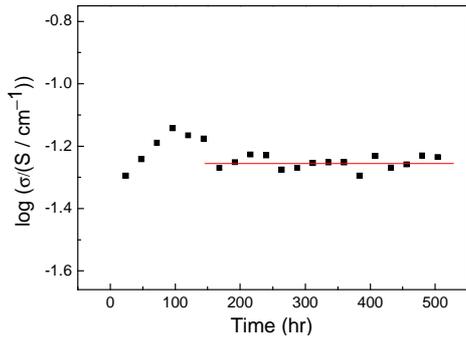


Fig. 47. Long-term total conductivity of the $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -composite measured at 490°C in air.

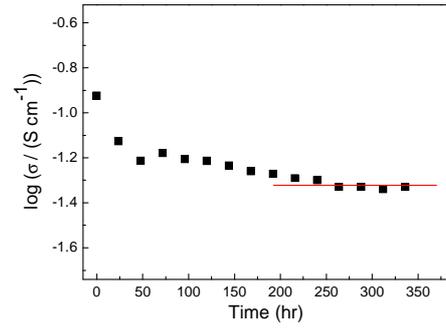


Fig. 48. Long-term total conductivity of the $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ -composite measured at 490°C in air.

參、主要發現與結論

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

$\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 系列樣品的結構為 fluorite 相，以 1000°C 燒結 10 h，樣品的緻密度都高於 95%。樣品在 $500 - 700^\circ\text{C}$ 下的導電度都是隨著取代量 (x) 的增加持續提升。取代量增加，氧空缺也增加，使得導電度上升。在 700°C 時， $x = 1$ 的樣品，可達 $6.25(9) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的導電度。活化能隨著取代量上升而增加，在 $x = 0.40$ 時，達到最高值；之後，隨著 x 上升而下降。顯示在低取代量時，氧離子傳導的距離增加使得活化能上升；而在高取代量時，氧離子的空缺主導了活化能的變化，所以，活化能變小。在 $500 - 700^\circ\text{C}$ 下測量氧離子遷移率 (t_i) 為 $0.77 - 0.88$ ，顯示樣品具有混合導電性。 t_i 與取代量沒有相關性；只與溫度有關。高溫下， t_i 上升，表示離子導電所需的活化能較電子導電的大。 $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x}$ 系列樣品的電子導電分率 (t_e) 所占比例太高，不是理想的電解質材料。不過，可以考慮作為電極材料。

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

$\text{LnDC} (\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta})$ 中 $\text{Ln} = \text{La}、\text{Sm}、\text{Gd}$ 和 $\text{Gd} + \text{Y}$

$(\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta})$ 氧化物樣品在 490°C 時導電度是 $1.26(2) \times 10^{-3} - 3.39(3) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；而複合材料為 $5.50(6) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} - 6.12(5) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間，大約提升了 1 個數量級。導電度已經接近電解質可以實用的範圍。溫度上升，電子導電分率 (t_e) 往上升，顯示 Ce 元素有混價 (Ce^{4+} 和 Ce^{3+}) 的狀態。不過在 500°C 時的 t_i 在 $0.992(1) - 0.996(3)$ 之間，電子導電所佔的比例非常低，所以在此溫度下不用擔心 Ce 混價

所產生的電子導電度。LnDC 做成複合材料之後，在 490°C 時已接近碳酸鹽熔點，碳酸鹽離子傳導能力超越氧化物本身的氧離子，複合材料的電子導電度所占的比例會更低，所以若是要應用此複合材料於中低溫 (< 500°C) 的 SOFC 中作為電解質應該有開發的潛力。

三、Ln₂Zr₂O₇ 與 Ln₂(ZrTi)O₇ (Ln = La - Yb 和 Y)

Ln₂Zr₂O₇ 和 Ln₂(ZrTi)O₇ 氧化物樣品的導電度與 A₂B₂O₇ 陰陽離子之間的束縛力大小和氧離子傳導的路徑長短相關；與 A、B 陽離子半徑比或結晶相 (fluorite 或 pyrochlore) 無相關性。當 Ln 離子半徑增加時，樣品的單位晶胞變大，氧離子比較容易躍遷，活化能變小。複合材料樣品在接近碳酸鹽熔點時，導電度增加快速；過了熔點 (495°C) 之後，隨著溫度上升，只有小幅度的提升。不論是 Ln₂Zr₂O₇ 或是 Ln₂(ZrTi)O₇ 系列樣品製成複合材料後的導電度在 490°C，介於 $3.59(4) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ - $5.25(5) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間，比純氧化物的導電度 $1.55(2) \times 10^{-7}$ - $6.64(3) \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，高出約 4 - 5 個數量級。此時，複合材料的導電度幾乎由碳酸鹽主導，與 Ln³⁺ 離子半徑不相關。Ln₂(ZrTi)O₇ 系列氧化物樣品的 t_i 隨著溫度上升而下降，表示樣品中的 Ti⁴⁺ 部份還原成 Ti³⁺ 而具有半導體性。但是若使用於中低溫 (< 500°C) 型燃料電池，電子導電所造成的影響幾乎可以忽略，仍然具有開發潛力。

四、BaZrO₃

BaZrO₃ 氧化物不具有混合價態陽離子，其 t_i 在 500 - 700°C 之間都接近 1，不需擔心電子導電度的影響。可惜，純氧化物在 700°C

時的導電度只有 $4.55(1) \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；即使與碳酸鹽混合製成複合材料之後，在 500°C 的導電度也只達到 $1.30(1) \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，不建議用作 SOFC 的電解質。

五、穩定性測試

GDC、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Dy}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 的複合材料樣品在 490°C 下長時間的導電度可以穩定維持在 $5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右，導電度小幅振盪範圍分別是 4.1%、4.6% 和 4.7%。應可在此溫度下長時間使用。不過，若是在 495°C 下，導電度會隨著測量時間的增加，持續下降，可能是碳酸鹽已達熔融態會逐漸流失導致。

六、總結

LnDC 和 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ln}_2(\text{ZrTi})\text{O}_7$ 與碳酸鹽混合製成的複合材料， 490°C 的導電度介於 $3.59 - 6.12 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之間；氧離子導電分率都接近 1；並可長時間使用。建議進一步組裝成燃料電池，在此溫度下進行功率的量測。

肆、參考文獻

- [1] 《台灣高效率分散型能源技術藍圖暨產業化策略之研究》，能源國家型淨煤
主軸專案計畫4/2012.
- [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. *Eletrochem 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] A. F. Fuentes, K. Boulahya, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, *Solid State Sci.* **7**, 343, (2005).
- [63] K. J. Moreno, R. S. Rodrigo, A. F. Fuentes, *J. Alloys. Comp.* **390**, 230, (2005).
- [64] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751, (1976).
- [65] Z. Tang, Q. Lin, B. E. Mellander, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2970, (2010).
- [66] H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, K. Nomura, *Solid State Ionics* **158**, 359, (2003).
- [67] Y. H. Lee, H. S. Sheu, H.-C. I. Kao, *Mater. Chem. Phys.* **124**, 145, (2010).
- [68] C. W. Chiu, Y. H. Lee, H. S. Sheu, H.-C. I. Kao, *J. Chin. Chem. Soc.* **57**, 925, (2010).
- [69] Y. H. Lee, H. S. Sheu, H.-C. I. Kao, *J. Alloys Comp.* **487**, 595, (2009).
- [70] Y. H. Lee, J. M. Chen, J. F. Lee, H.-C. I. Kao, *J. Chin. Chem. Soc.* **56**, 543, (2009).
- [71] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry* 2nd Ed. Wile, New York, USA (1999) 57.
- [72] R. Ramesh, G. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **531**, 521, (1988).
- [73] A.C. Larson, R.B. von Dreele, General Structure Analysis System; Report La-UR-86-748; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, 2003.
- [74] Z. G. Liu, J. H. Ouyang, K. N. Sun, X. L. Xia, *J. Power Sources* **195**, 7225 (2010).
- [75] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A* **32** (5), 751 (1976).
- [76] I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, W. Wrobel, S. C. M. Chan, J. R. Dygas, *Solid State Ionics* **177**, 1761 (2006).
- [77] M. Leszczynska, M. Holdynski, F. Krok, I. Abrahams, X. Liu, W. Wrobel, *Solid State Ionics* **181**, 796 (2010).
- [78] I. Abrahams, F. Krok, W. Wrobel, A. Kozanecka-Szmigiel, S. C. M. Chan,

- Solid State Ionics* **179**, 2 (2008).
- [79] F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, S. C. M. Chan, A. Kozanecka, T. Ossowski, J. R. Dygas, *Solid State Ionics* **175**, 335 (2004).
- [80] Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **65**, 2 (1969).
- [81] L. Zhang, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 6934 (2010).
- [82] Z. Tang, Q. Lin, B. E. Mellander, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2970 (2010).
- [83] W. Zhu, C. Xia, D. Ding, X. Shi, G. Meng, *Mater. Res. Bull.* **41**, 2057 (2006).
- [84] B. Zhu, R. Raza, H. Qin, L. Fan, *Journal of Power Sources* **196**, 6362 (2011).
- [85] 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).
- [86] A. Bod'en, J. Di, C. Lagergren, G. Lindbergh, C. Y. Wang, *J. Pow. Sour.* **172**, 520 (2007).
- [87] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Kaneko, N. Iwashita, T. Honda, *Solid State Ionics* **152**, 477 (2002).
- [88] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **134**, 3 (2000).
- [89] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **129**, 95 (2000).
- [90] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **167**, 19 (2004).
- [91] V. Lair, V. Albin, A. Ringuede, M. Cassir, *Int. J. Hydrogen Energy* **1**, 1 (2011).
- [92] S. G. Kim, J. H Jun, J. Jun, *Journal of Power Sources* **160**, 805 (2006).
- [93] L. Minervini, R. W. Grimes, K. E. Sickafus, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(2000) 1873.
- [94] H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, K. Nomura, *Solid State Ionics* **158** (2003) 359.
- [95] W. Zhu, C. Xia, D. Ding, X. Shi, G. Meng, *Mater. Res. Bull.* **41**, 2057 (2006).
- [96] L. Zhang, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 6934 (2010).
- [97] D. A. Keen, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 189 (2002).
- [98] Y. P. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* **148**, 489 (2001).
- [99] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, second ed., Wiley, New York USA,

1999, p.p. 357–361.

[100] K. Kobayashi, M. Mukaida, *Solid State Ionics* **154–155**, 101 (2002).