

國立臺灣師範大學

化學系

碩士論文

研究影響 NiO-YSZ 陽極性能在固態氧化物燃料電池的應用

Investigating the performance of NiO-YSZ
cermet as anode for SOFC

研究生：詹少華

指導教授：王禎翰 教授

中華民國九十九年六月

中文摘要

本篇論文研究的目標為決定最好的製程條件以 Ni-YSZ 為基底的陽極材料應用在固態氧化物燃料電池(SOFC)，研究內容包括粉體合成、電池組裝及性能測試。首先，使用四種不同的化學方法來合成 Ni-YSZ 粉體，分別為 GNP 燃燒法、共沉澱法、凝膠-溶膠法和水熱法，之後再用 XRD 分析相的結構和組成，SEM 分析微結構。用 GNP 法合成得到的粉體效果最好，具有蓬鬆的海綿狀結構，粉末顆粒大小分佈均勻，而且在用共壓法組裝電池時有很好的效果。然後再從改變 NiO/YSZ 的比例、陽極孔隙率、陽極厚度、電解質厚度、共壓時的壓力和陰極這些條件來製備出最佳化電池，並拿去做電化學測試測性能。最佳的電池為 NiO/YSZ 比例為 60、陽極孔隙率 10%、陽極厚度為 900 μm 、YSZ 電解質厚度為 20 μm 、共壓壓力為 10 MPa，在 800 $^{\circ}\text{C}$ 通入氫氣的條件下。較高的 NiO/YSZ 比例會造成三相界面(TPB)降低，使電池性能下降。孔隙率太低也會使 TPB 降低，太高無法支撐陽極容易使電池結構損壞。陽極厚度太薄無法支撐電池在高溫下容易損壞，太厚則減少氣體傳送速率。電解質則越薄越好可以降低歐姆電阻。壓力則要適中，太低結構還未成型，太高會損壞電池結構。

更進一步在最佳電池塗上 LSM 陰極，目前功率密度最多為 0.62 W/cm^2 測量溫度為 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

Abstract

The objective of this thesis is to determine the optimized condition for Ni-YSZ (yttria stabilized zirconia) based anode materials in solid oxide fuel cell (SOFC) application, and the research includes powder synthesis, cell fabrication and performance test. Ni-YSZ powder is initially synthesized from four different chemical methods ; GNP (Glycine-Nitrate Process) combustion, co-precipitation, sol-gel and hydrothermal techniques. The synthesized powder is characterized by X-ray diffractometer (XRD) to analyze the phase-composition and scanning electron microscope (SEM) to examine the microstructure. The GNP synthesized Ni-YSZ, which is considered as the finest powder with the most foam-like structure and homogeneous distribution, is further employed to fabricate anode-supported SOFC by co-pressing method. The molar ratio of NiO/YSZ, anodic porosity, anodic thickness, electrolyte thickness and co-pressing pressure have been systematically examined in this fabrication process and are optimized at 6/4, 10%, 900 μm , 20 μm and 10 MPa, respectively, as cells are tested in the pure H_2 fuel at the temperature range of 600 – 800 $^\circ\text{C}$. Higher and lower NiO/YSZ ratio causes less TPB (Three-Phase-Boundary) and electrical conductivity, respectively, and results the degradation of the performance. Similarly, the lower porosity and thinner anode leads to the loss of TPB as well. However, the higher porosity and thicker anode causes the fragility of the

ceramic. In addition, the thicker Ni-YSZ also results another problem of H₂ transportation in the anodic region. The thickness of electrolyte is directly related to the junction potential of the cell and the 20- μ m YSZ, the thinnest electrolyte can be fabricated in our process, shows the best performance. Finally, the optimized anode/electrolyte cermet has further screen printed with the excellent cathode of LSM (Lanthanum Strontium Manganite , La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃). The optimized SOFC of Ni/YSZ/LSM reaches the maximum power density of 0.62 W/cm² at 800 °C.

誌謝

轉眼間兩年的研究生生活就要結束了，回想起當初剛進實驗室時只有五張桌子五張椅子，到今天已經成為有點規模的實驗室了，心中有點感動，如今即將要畢業了，首先我要感謝我的指導教授王禎翰教授，感謝他能夠給我這個機會學習，並且熱心的指導我，讓我學會和明白很多事情。在來要感謝我的研究生活中的同伴軒誌、亦甫、永祥和世昌，感謝他們與我一起渡過這兩年的研究生生活，互相扶持、互相幫助。之後也要感謝學弟妹志成、綉雲和家豪，尤其是家豪，感謝他常常幫我黏電池和幫忙，如果沒有他的幫忙實驗也不可能會這麼的順利。最後也要在說一下，實驗室有你們真好。此外也要感謝我的家人，感謝他們在後面的關懷和支持。

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	V
目錄	VI
圖目錄	X
表目錄	XIV
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 燃料電池的歷史	1
1.3 燃料電池的種類	2
1.4 固態氧化物燃料電池的發展	9
1.5 固態氧化物燃料電池的原理	9
1.6 固態氧化物燃料電池的型態	11
1.7 固態氧化物燃料電池的組成	14
1.7.1 電解質	18
1.7.2 陽極(Anode)	20
1.7.3 陰極(Cathode)	20
1.8 陽極材料探討	21
1.9 研究動機與目的	22

第二章 實驗流程與方法	24
2.1 實驗藥品與耗材	25
2.2 粉末合成及試片製作之儀器	27
2.3 電池試片製作	29
2.3.1 粉末合成	30
2.3.2 乾壓成形(Dry-pressing)(共壓法)	41
2.3.3 陽極燒結	41
2.3.4 全電池試片製備	42
2.3.5 實驗參數設定	43
2.4 特性分析	43
2.4.1 X-Ray Diffractometer(XRD)粉末分析	43
2.4.2 Scanning Electron Microscope(SEM)微結構分析	44
2.5 電池性能量測	45
2.5.1 燃料電池操作裝置	45
2.5.2 功率密度分析(Power Density)	48
2.5.3 交流阻抗分析(AC Impedance)	48
第三章 結果與討論	49
3.1 陽極粉末特性分析	49
3.1.1 NiO-YSZ粉末製備分析	49

3.1.2 NiO-YSZ粉末製備SEM分析	54
3.1.3 GNP製備粉末分析	56
3.1.4 新舊燃燒法SEM分析	59
3.2 電池特性分析	61
3.2.1 電池燒結溫度分析	61
3.2.2 陽極厚度SEM分析	66
3.2.3 YSZ厚度SEM分析	67
3.2.4 陽極孔洞SEM分析	68
3.2.5 不同比例SEM分析	71
3.2.6 乾壓成型壓力SEM分析	75
3.3 電池性能分析	78
3.3.1 NiO和YSZ比例的電池性能分析	78
3.3.2 陽極孔隙率電池性能分析	80
3.3.3 NiO-YSZ厚度電池性能分析	82
3.3.4 YSZ電解質厚度電池性能分析	84
3.3.5 壓錠壓力電池性能分析	86
3.3.6 不同陰極的電池性能分析	89
3.3.7 電池性能分析總結	91
3.3.8 最佳化電池分析	92

3.4 交流阻抗分析(AC Impedance)	93
第四章 結論與未來展望	95
第五章 參考文獻	98

圖目錄

圖 1-1	燃料電池的操作原理	3
圖 1-2	三相界面示意圖	10
圖 1-3	SOFC 基本原理	11
圖 1-4	管柱型 SOFC	12
圖 1-5	管柱型 SOFC 縱切面	13
圖 1-6	岩板型 SOFC	13
圖 1-7	平板型 SOFC	14
圖 1-8	不同支撐型的 SOFC	16
圖 1-9	YSZ 螢石結構	19
圖 1-10	螢石結構固態電解質導電率 σ 與溫度關係圖	19
圖 2-1	實驗流程圖	24
圖 2-2	壓錠成型機	28
圖 2-3	球磨機	28
圖 2-4	電池試片製作流程圖	29
圖 2-5	溶膠-凝膠法合成粉末流程圖	32
圖 2-6	共沉澱法合成粉末流程圖	34
圖 2-7	水熱法合成粉末流程圖	36
圖 2-8	GNP 燃燒法合成粉末流程圖	38

圖 2-9	還原前後之電池試片	42
圖 2-10	X 光繞射儀	44
圖 2-11	JEOL 掃描式電子顯微鏡	45
圖 2-12	準備好之電池試片	46
圖 2-13	封裝在氧化鋁管上之電池試片	46
圖 2-14	SOFC 操作裝置圖示	47
圖 2-15	本實驗室之SOFC操作裝置	47
圖 2-16	PGP201 Potentiostat /Galvanostat	48
圖 2-17	交流阻抗分析儀Hioki 3532-50	48
圖 3-1	四種合成粉末方法在經過800°C 高溫鍛燒之XRD分析圖譜，(SG— Sol gel；HT—Hydrothermal；CP—Co-precipitation；CB— Combustion)	49
圖 3-2	燃燒法合成出來的 NiO 和 YSZ XRD 分析圖譜	51
圖 3-3	四種方法壓錠後燒 1400°C XRD 分析圖譜	51
圖 3-4	四種方法合成出來的來 NiOYSZ 粉末 SEM 圖(倍率為 15k)	54
圖 3-5	四種方法合成出來的粉末經過壓錠後 SEM 圖(倍率用 10k)	55
圖 3-6	添加不同硝酸量的 YSZ 和商業化 YSZ 粉末 SEM 圖	57
圖 3-7	添加不同硝酸量的YSZ和商業化YSZ粉末壓錠後SEM圖(倍率用 10k)	58

圖 3-8	(a),(b)新燃燒法合成出來的NiO-YSZ粉末；(c),(d)舊燃燒法；(e),(f)新燃燒法合成出來的YSZ粉末	60
圖 3-9	各種不同燒結溫度的NiO-YSZ試片XRD圖譜(NiO-YSZ陽極)	62
圖 3-10	同樣的電解質YSZ的部分也是一樣的，愈高溫的peaks的訊號強弱也幾乎都一樣。	63
圖 3-11	為NiO-YSZ試片在1400°C不同燒結時間之XRD分析圖譜，L代表經過40個小時的燒結，而一般的時間為5個小時。	64
圖 3-12	不同燒結溫度的半電池試片上為陽極面，下為電解質面	65
圖 3-13	不同陽極厚度 SEM 圖(a)450 μm (b)480 μm (c)930 μm (d)1375 μm (e)1600 μm	66
圖 3-14	不同電解質厚度 SEM 圖(a)20 μm (b)35 μm (c)60 μm (d)75 μm (e)95 μm	67
圖 3-15	不同孔隙率在未經氫氣還原之前 SEM 圖	68
圖 3-16	不同孔隙率在經過氫氣還原之後 SEM 圖	69
圖 3-17	不同NiO與YSZ比例的粉體SEM 圖	71
圖 3-18	不同陽極比例壓錠後未經氫氣還原之前SEM圖	72
圖 3-19	不同陽極比例壓錠後經過氫氣還原之後SEM圖	73
圖 3-20	不同壓錠壓力未經氫氣還原之前SEM圖	75
圖 3-21	不同壓錠壓力在經氫氣還原之後SEM圖	77

圖 3-22	不同溫度下的NiO與YSZ比例性能分析I-V curve	78
圖 3-23	NiO-YSZ陽極比例的MPD(maximum power density)	79
圖 3-24	不同陽極孔洞在不同溫度下性能分析I-V curve	80
圖 3-25	不同孔隙率的 MPD(maximum power density)	81
圖 3-26	不同厚度的 NiO-YSZ 陽極在不同溫度下性能分析 I-V curve	82
圖 3-27	陽極厚度的MPD(maximum power density)	83
圖 3-28	不同 YSZ 電解質厚度在不同溫度下性能分析 I-V curve	84
圖 3-29	YSZ 電解質的 MPD(maximum power density)	85
圖 3-30	各種不同壓力在不同溫度下性能分析I-V curve	86
圖 3-31	有抽氣和沒抽氣的電池(壓力都是用20 MPa，non=沒抽氣) 在不 同溫度下性能分析I-V curve	87
圖 3-32	不同壓力的MPD(maximum power density)(0為沒抽氣)	88
圖 3-33	各種不同陰極在不同溫度下性能分析I-V curve	89
圖 3-34	陰極的MPD(maximum power density)	90
圖 3-35	最佳化電池在不同溫度下性能分析I-V curve	92
圖 3-36	陽極孔隙率交流阻抗分析圖譜	93
圖 3-37	YSZ厚度交流阻抗分析圖譜	94

表目錄

表 1-1	各種燃料電池特性比較表	8
表1-2	各種SOFC組成所需材料特性比較	15
表 1-3	各種不同支撐型 SOFC 的特色	17
表 2-1	實驗中用到的藥品與耗材	25
表 2-2	實驗中用到之儀器	27
表 2-3	實驗中參數設定表	43
表 3-1	由四種合成粉末方法的XRD圖譜分析出來的particle size	50
表 3-2	由四種方法壓錠燒結後的XRD圖譜分析出來的particle size	53
表 3-3	所有電池之最大功率密度	91
表 3-4	適合之電池條件範圍	96

第一章 緒論

1.1 前言

隨著科技不停的發展，人口不斷的增加，人們為了使生活更美好而不停的增加能源的用量，而使得石油、煤炭、天然氣等石化燃料日益枯竭，最後勢必會爆發能源危機，而且大量的使用石化燃料所衍生出來的則是空氣污染、酸雨及溫室效應等問題，因此希望能夠用綠色能源來代替石化燃料。目前世界上綠色能源發展的主流為太陽能電池(solar cell)、風力發電(wind power generator)、燃料電池(fuel cell)這三種。由於風能受到地形天候的限制所以發展能力受到限制，而太陽能轉換效率不高且製造過程複雜、成本昂貴，使用受到限制，因此在這些綠色能源中，以燃料電池(fuel cell)最有潛力。

燃料電池是一種電化學發電裝置，直接將化學能轉換成電能，不會受到卡諾循環(Carnot cycle)的限制。而且它不像一般非充電電池用完就丟棄，也不像充電電池需要充電，只要有足夠的燃料就可以持續的發電，而它的燃料就是氫，氫能為一種乾淨、環保且永續的綠色能源，因為它的副產物只是水和二氧化碳不會對環境造成污染。

目前許多先進國家都已經在發展燃料電池，已經進入商業化的階段，應用層面相當廣泛從車輛動力到3C資訊產品等，在我們的生活中影響很大，因此發展燃料電池是我們將來的希望。

1.2 燃料電池的歷史

燃料電池的操作原理最早是在1839年由William Robert Grove爵士所提出的¹，Grove的原始構想是源自於水的電解實驗，水電解是利用電將水分解成氫與氧，因此只要將氧和氫結合就

有可能逆轉電解過程產生電，他稱這種電池為「氣體電池」，於是他成功的以稀硫酸當電解質液，在室溫下藉由氫氣和氧氣的氧化還原反應來產生電。

而到了1899年才由Nernst提出以固態氧化物電解質(Solid-oxide electrolyte)運用於燃料電池上²，到了1960年時美國太空總署為了發展太空科技而開始將燃料電池實用化，在1973年開始發生石油危機後，世界各國普遍認知到能源的重要性，於是開始紛紛重視燃料電池的發展，希望可以降低對石油的依賴性，到目前為止已經發展許多種類的燃料電池，將在下面做介紹。

燃料電池的優點有下列這些：

1. 低污染—燃料電池比傳統火力發電方式乾淨很多，沒有二氧化碳及含硫的問題，更沒有核能發電核廢料的問題。若使用氫氣與空氣作為燃料與氧化劑，其生成物只有水和熱而已。
2. 高效率—因為燃料電池直接將燃料中的化學能轉換成電能，故不受卡諾循環的限制，理論上能量轉換效率可達80%。
3. 無噪音—燃料電池發電本體在發電時，不需其它移動機件的配合，因此沒有噪音問題。
4. 用途多—燃料電池所能提供的電力範圍相當廣泛，小至手機大至百萬瓦發電廠，都在其適用範圍內。
5. 免充電—一般電池是將能量貯於電池本體中，用完後即捨棄，或充電後再重複使用。燃料電池是由燃料中的化學能提供能源，它並不含在電池本體結構中，因此只要持續不斷地供給燃料，燃料電池便可以不停地發電。

1.3 燃料電池的種類

一般來說，燃料電池根據它們所使用的電解質不同和操作溫度來分類，可分為下列幾種：

1. 鹼性燃料電池(Alkaline Fuel Cell；AFC)
2. 磷酸燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell；PAFC)
3. 熔融碳酸鹽燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell；MCFC)
4. 質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell；PEMFC)
5. 直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell；DMFC)
6. 固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell；SOFC)

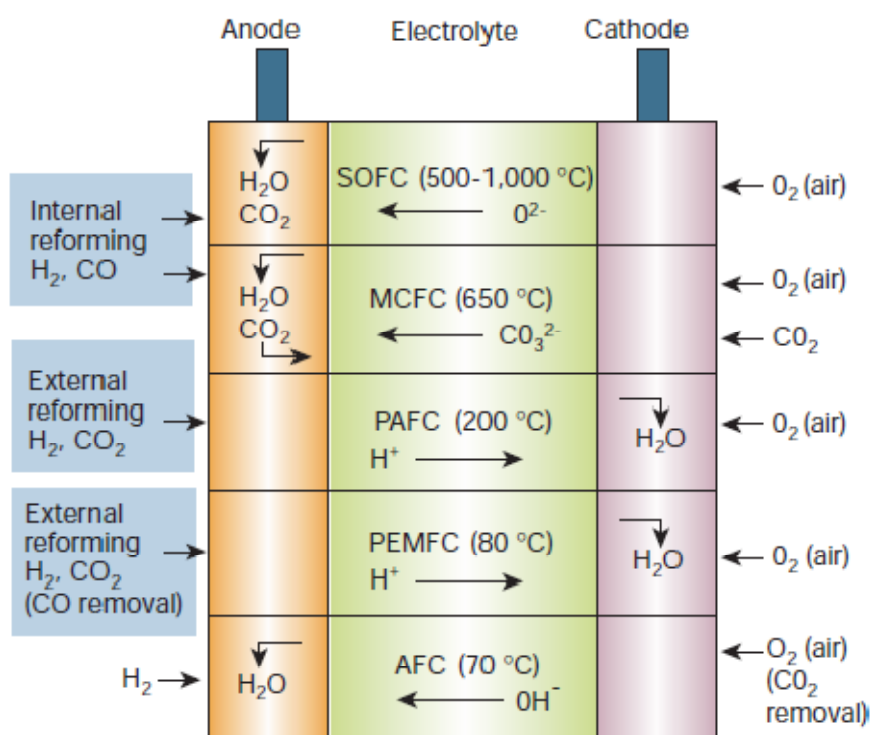


圖1-1 燃料電池的操作原理³

(A). 鹼性燃料電池(AFC)

鹼性燃料電池最早是在1932由Dr. Francis Thomas Bacon開始發展，一般被運用於人工衛星、航太及軍事用途上。AFC以石綿網作為電解質之載體，氫氧化鉀(KOH)溶液作為電解質，

操作溫度為70到200 °C之間。由於氧氣在鹼性溶液中的活性大於在酸性溶液中，所以基本上可以使用非貴金屬如銀、鎳等作為電極材料，觸媒種類多且價格便宜。鹼性燃料電池可以說是在各種燃料電池中效率最高且性能可靠。但它在發展中最大的困難，在於鹼液會與大氣中的二氧化碳生成碳酸鹽類而沈積在多孔性電極上⁴，造成堵塞所以不能使用大氣作為氧化劑。因此所使用的燃料限制嚴格，必須以純氫氣作為陽極燃料，以純氧氣作為陰極的氧化劑；且電解質為強鹼，腐蝕性強，電池壽命短，並不適合為民生用途。

(B). 磷酸燃料電池(PAFC)

為使用濃磷酸為電解質的酸性液燃料電池，所以電池性能不受二氧化碳的影響，因此可將空氣直接提供給陰極，陽極進入的燃料(如天然氣、甲醇)必須要重整(reforming)，操作溫度大約為150到220 °C之間，其觸媒為白金，因此具有白金價格昂貴之問題。磷酸燃料電池在發展上所遇到的主要問題有： $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{PO}_4^{3-}$ 會與白金形成氧化物或是吸附在上面而降低白金活性，導致電池性能的下降⁵。氧氣在磷酸溶液的還原速率較在其他酸性溶液小很多，此外，由於酸性電解的腐蝕作用使PAFC的壽命難以超過40000小時。到目前為止該燃料電池大都運用在大型發電機組上，而且已商業化生產，技術較不成問題，但未能迅速普遍，因為成本始終居高不下，難以打入市場。

(C). 熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)

MCFC是以熔融態的熔融碳酸鹽為電解質的燃料電池，操作溫度約為600至700 °C，因溫度

相當高，致使在常溫下呈現白色固體狀的碳酸鹽溶解為透明液體，而發揮電解質之功用。因為是在高溫下操作因此可以使用非白金系的觸媒，一般可以採用Ni與NiO分別作為陽極與陰極的觸媒，使其進料的範圍非常廣泛，可以直接用CH₄與CO做為燃料，不但提升發電效率，而且可以廣泛使用多種燃料。而MCFC在發展上的主要問題，在於在高溫反應下所引起的腐蝕及電池液滲漏問題。其發電效率高者可達75%~80%，非常適合於中央集中型發電廠。

(D). 質子交換膜燃料電池(PEMFC)

以質子導性好的固態高分子膜(質子交換膜)作為電解質的燃料電池，其主要的燃料有氫氣及甲醇比起其他燃料電池的優點在於容易微小化、模組化、潔淨無污染、能量轉換效率高(40%~50%)還具備常溫操作且起動迅速等特性⁶，和PAFC、MCFC等液體電解質燃料電池比較，PEMFC壽命長，比較機動化，因此目前在車輛動力、移動電源、家用電源方面開始有一定的市場。因為內部唯一的液體為水，所以腐蝕的問題較低，然而水管理則是影響燃料電池重的因素。由於薄膜必須含水，燃料電池之操作溫度必須限制在100℃以下。電池必須操作在水的產生速率高於水的蒸發速率，使薄膜保持充分含水的狀態。另外，氫氣進料不能含有超過10 ppm的CO，微量的一氧化碳即會造成嚴重的電池性能衰退，以避免毒化陽極觸媒。

(E). 直接甲醇燃料電池(DMFC)

一般而言，燃料電池目前所使用的燃料大多為氫氣，目前氫氣大多來自於甲醇的蒸汽重組(Steam Reforming)反應。近年來有人將PEMFC改良，發展成直接使用甲醇做為燃料之直接甲醇

型燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)⁷, DMFC最大的優點在於, 因為直接使用甲醇做為電池的進料, 所以沒有氫氣儲存的問題, 因此比氫氣型燃料電池具有更高的安全性。而DMFC目前最大的問題在於甲醇滲透現象(methanol crossover)及陽極觸媒的毒化。

(F). 固態氧化物燃料電池(SOFC)

SOFC是以導氧離子的固態導體為電解質的高溫燃料電池, 通常為YSZ (鈮安定氧化鋯, yttria stabilized zirconia), 在650~1000 °C的電池操作溫度下, 氧離子在電解質內具有高傳導度。而陽極所使用的材料為陽極使用的材料為鈷或鎳-氧化鋯陶瓷 (Ni-YSZ), 陰極則為摻雜錒的猛酸鋁(Sr-doped-LaMnO₃)。由於SOFC的材料都為固體, 因此無電解質蒸發及電池腐蝕的問題, 電池壽命比液態電解質的燃料電池的壽命長。而目前SOFC 的技術水準可以連續操作70000小時, 在燃料方面, CH₄和CO均可以直接做為燃料⁸。

由於固態氧化燃料電池的電解質為固體, 因此它的外型較具有彈性, 可以被製作成管柱式結構、平版式結構、串接式結構或者是熔岩式結構。與液態燃料電池 (AFC、PAFC 和MCFC) 相比不會有電解質蒸發和腐蝕性的問題。與MCFC相比, 燃氣輪機與SOFC組成複合發電系統的效率較高, 且壽命更長。目前SOFC既可以用作中小容量的分散式電廠(500 kW~50 MW), 也可用做大容量的集中型電廠 (>100 MW)。

SOFC為所有燃料電池中效率最高的, 使用範圍也是最廣泛的, 因為它具有一些其它的燃料電池沒有的優點:

1. 固態氧化物燃料電池可讓電化學反應在更高溫操作, 具有更高的反應效率。

2. 整個燃料電池為一完全固態結構，因此使用方便，而且穩定性與壽命都遠高於其他的燃料電池。
3. 燃料氣體選擇種類中，甚至可以直接使用具有甲烷的燃料，如天然氣、沼氣等。
4. 電化學反應中所產生的高溫廢氣還可以經由回熱技術進行熱電合併發電。
5. 構成電池的材料均為固體，電池的外型設計具有彈性，可以依使用所需進行設計。

目前仍然有一些缺點使得SOFC仍然無法普及：

1. 由於操作溫度很高，對材料的需求也變高，必須要能耐高溫，而且各個成分的熱膨脹係數都要相符合。
2. 啟動時間較一般電池長。

本實驗室發展的目標主要在SOFC上，以下將為SOFC做詳細的介紹

表1-1 各種燃料電池特性比較表^{9、10}

電池種類	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
溫度範圍	低溫型 (60~150 °C)			中溫型 (160~220 °C)	高溫型 (600~1000 °C)	
電解質	KOH	Polymer	Polymer	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	ZrO ₂
陽極	Pt / C	Pt、Ru / C	Pt、Ru / C	Pt / C	Ni / Cr、Al	Ni / ZrO ₂
陰極	Pt / C	Pt / C	Pt / C	Pt / C	NiO	Sr/LaMnO ₄
催化劑	Ni、Ag	白金系	白金系	白金系	無	無
流動離子	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
可用燃料	氫氣	天然氣、甲醇、輕油	甲醇	天然氣、甲醇、輕油、沼氣	天然氣、甲醇、石油、煤炭	天然氣、甲醇、石油、煤炭
氧化劑	氧氣、空氣					
電池內重組	不可能	不可能	不可能	可能	非常可能	非常可能
操作壓力	< 60 psia	< 30 psia	< 75 psia	< 120 psia	< 120 psia	常壓
啟動時間	< 0.1 h	< 0.1 h	< 0.1 h	1~4 h	5~10 h	5~10 h
發電效率	40 %	40 %	30 %	40 %	50 %	50 %
最大效能	80 kW	250 kW	1 kW	11 MW	2 MW	100 kW
特性	須使用高純度氫氣做為燃料。低腐蝕性和低溫選擇材料容易。	功率密度高，體積小，重量輕。低腐蝕性和低溫選擇材料容易。	不需使用燃料重組器，系統簡化。發電效率低，且甲醇會穿透高分子膜。	進氣中CO會導致觸媒中毒。廢熱可利用。	不受進氣CO影響。反應時須循環使用CO ₂ ，廢熱可利用。	不受進氣CO影響。反應。高溫反應不需觸媒，廢熱可利用。
應用領域	太空梭	巴士、汽車、3C用品	微型移動動力源	中型熱電共生廠	大型熱電共生廠	熱電共生廠

1.4 固態氧化物燃料電池(SOFC)的發展

在1899年Walter Herrmann Nernst從取代燈泡內部碳素燈絲的實驗中，發現氧化鋯陶瓷材料在高溫下有傳導氧離子的性質，於是試圖將氧化鋯(ZrO_2)陶瓷應用到燃料電池的電解質中。之後陸續也有人開始研究固態電解質，最後證明氧化鋯在固態氧化物燃料電池中的應用性，直到1937年瑞士科學家Emil Baur 和Preis¹¹等人真正製作出來第一個固態氧化物燃料電池，驗證其可行性，但是距離實際應用仍有待改善。直到1962年Weissbart 和Ruka¹²於Westinghouse Electric Croperation (現為Siemens Westinghouse—西門子西屋動力公司)，開發第一個改良型固態氧化物燃料電池，在利用鈮安定氧化鋯(yttria stabilized zirconia)當作電解質以及白金為電極製作出管狀型之固態氧化物燃料電池，利用天然氣作為燃料氣體，成功測試到電流密度約 0.25 mA/cm^2 。Siemens Westinghouse 公司自1984年以來就致力於發展管狀設計之固態氧化物燃料電池，目前Siemens Westinghouse 公司已經可以製造250 kW的混合加壓SOFC-GT (固態氧化物燃料電池結合氣渦輪機) 發電系統，而且這種複合發電技術的系統發電效率可高達70%，比其它高溫燃料電池高很多。

1.5 固態氧化物燃料電池(SOFC)的操作原理

固態氧化物燃料電池是一種利用電化學反應將化學能轉換成電能的機制。其中最為基本的結構為一個緻密的電解質(electrolyte)及多孔性的陰極與陽極(porous anode and cathode)。而操作原理即是將氧氣通往陰極且同時被催化為氧離子，此時的氧離子會經由固態電解質傳遞到陽極，而此時陽極通氫氣進行電化學反應產生電能與水。由於燃料(陽極)及氧化(陰極)分別通入

氫氣與氧氣在三相界面共存的區域上發生電化學反應，而所謂的三相界面(Three Phase Boundary ; TPB)就是氣體－電解質－電極三者共存的界面。

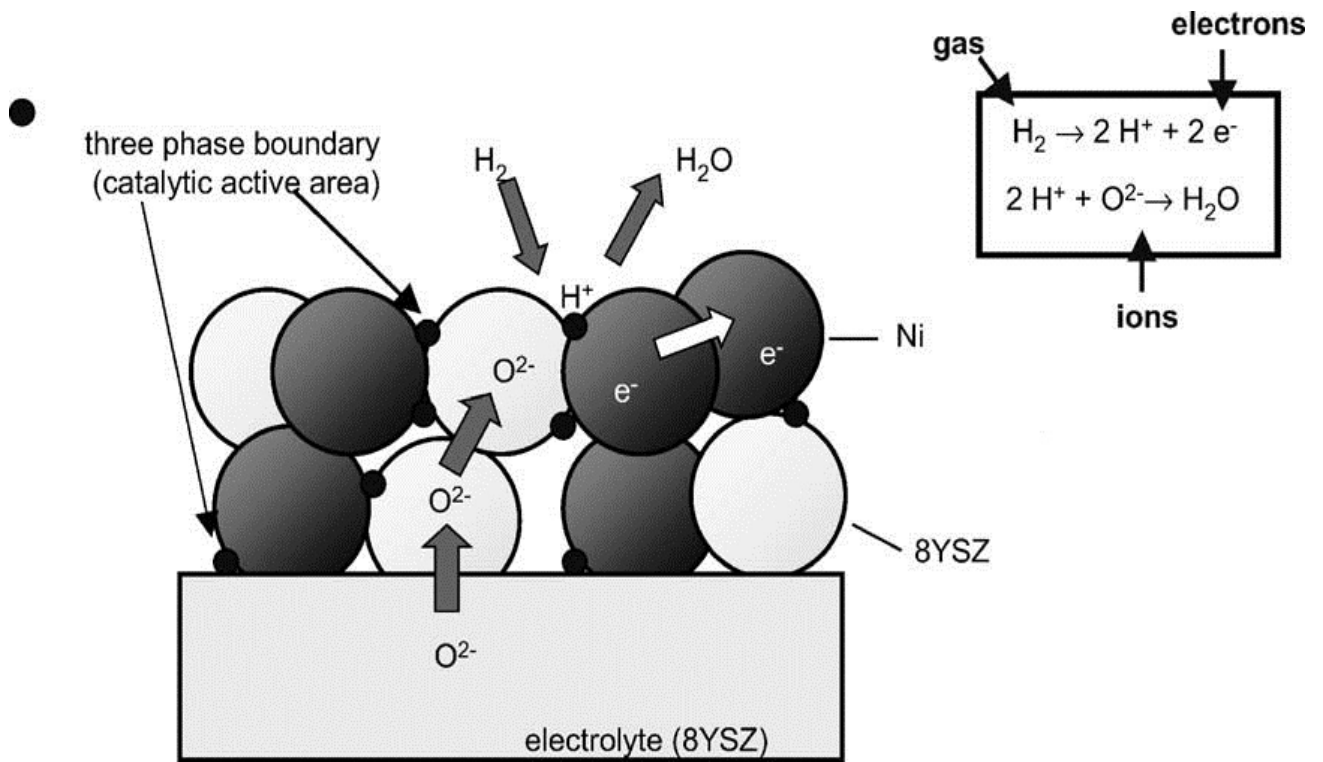


圖1-2 三相界面示意圖¹³

固態氧化物燃料電池運作的流程如下圖所示，陰極(空氣極)通入氧氣，陽極(燃料極)則通入氫氣。氧氣在陰極上因電化學作用而解離成氧離子(反應式如下)，氧離子藉由電解質兩側的電位差與濃度差驅動力的作用下，通過電解質內的氧空位傳遞到陽極，而形成一個循環。

基本的反應式如下：

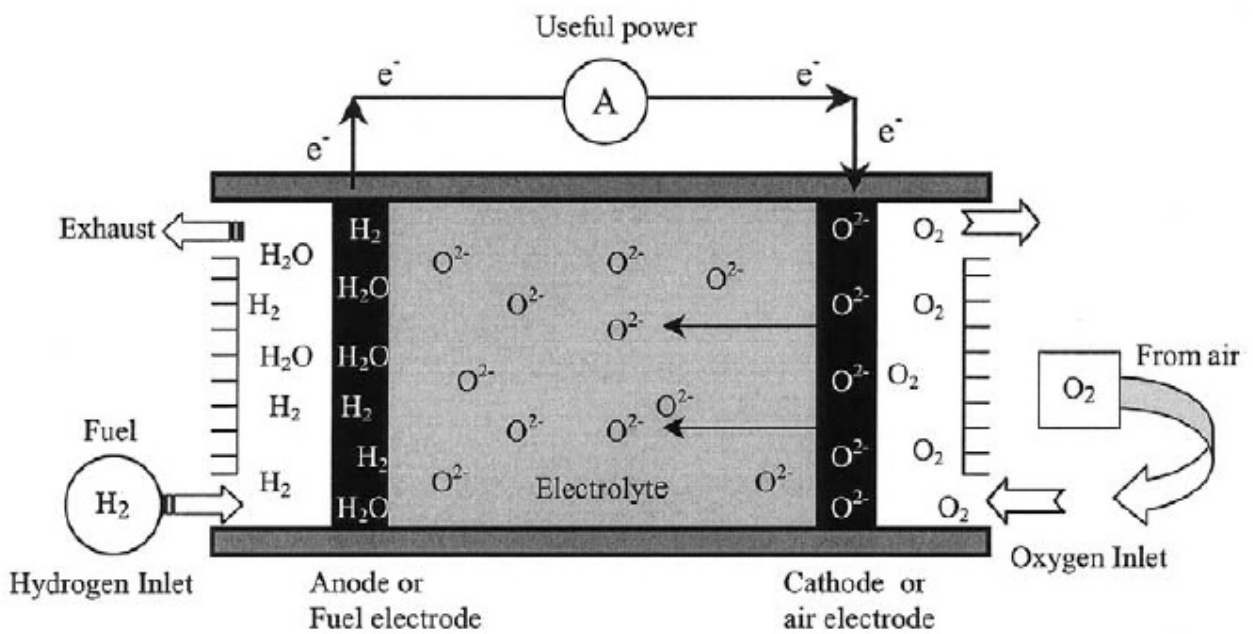
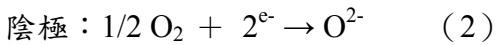
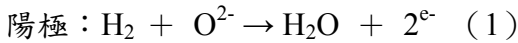


圖1-3 SOFC基本原理⁹

1.6 固態氧化物燃料電池的型態

一般來說SOFC依照所使用的需求分為三種型態，主要為管柱型(tubular design)、平板型(flat-plate design)和岩板型(monolithic design)這三種，不同之SOFC幾何設計，其電流行進的路

徑、氣體流道的結構、連結材的設計與單元電池的製作方式皆有很大的不同¹⁴。

(A). 管柱型(tubular design)

管柱型SOFC早在1950年即開始發展，其電池組由一端封閉的圓筒狀單電池以並聯、串聯組裝而成。一般採用陰極支撐的方式，由內到外分別為空氣電極(陰極)、電解質與燃料電極(陽極)，分別採用擠壓成型、電化學氣相沉積(EVD)、或其它種噴塗方法製備而成。其製程技術相當複雜成本昂貴，且圓筒型的設計其電子行進路徑較長，有較大的歐姆電阻，單位面積的能量密度較低；但比起其他種設計，圓筒型之陰極與陽極不需高溫密封，且連接材料設置在還原氣氛下，可使用較便宜的金屬材料做連接，為圓筒型最大之優勢。

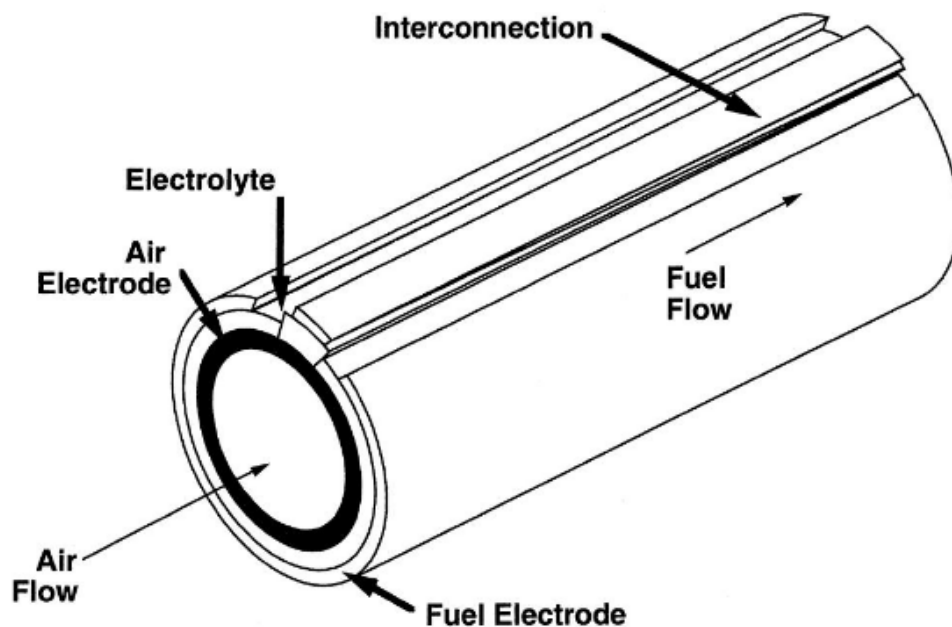


圖1-4 管柱型SOFC¹³

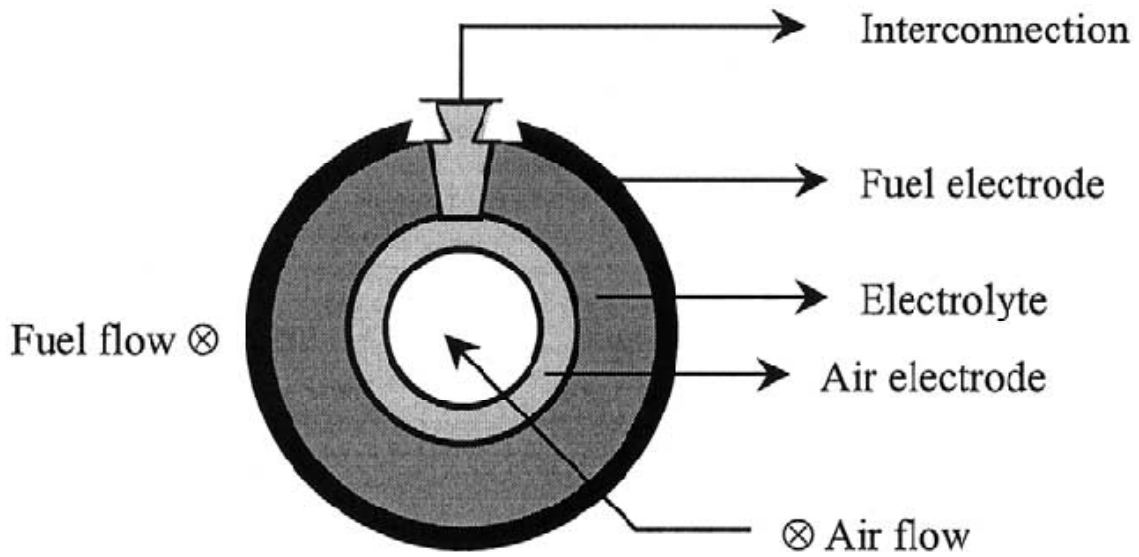


圖1-5 管柱型SOFC縱切面⁹

(B). 岩板型(monolithic design)

此種岩板型SOFC，一般採用電解質支撐的方式，設計理念與平板型SOFC相似，最大不同之處在於單元電池的幾何形狀為波浪狀，利用波浪狀的空間在陰極端通入空氣陽極端通入燃料氣體(如天然氣、煤氣、沼氣、氫氣)，也因此連接板不用再特別設計氣體流道。其能量密度優於圓筒型SOFC，但製程技術與圓筒型SOFC一樣複雜。

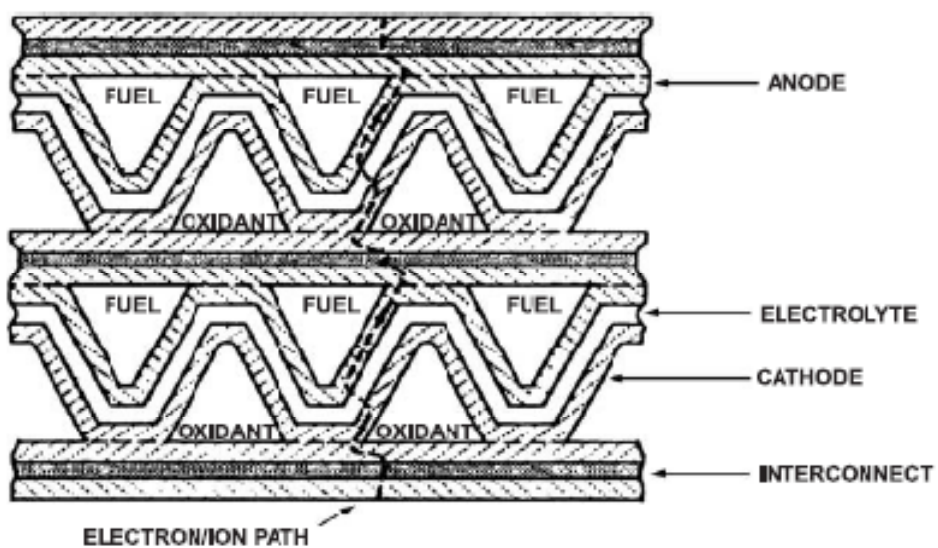


圖1-6 岩板型SOFC¹³

(C). 平板型 (flat-plate design)

平板型SOFC 由空氣電極、電解質與燃料電極燒結而成，利用設有氣體流道的連接材料做為分隔，再串聯構成電池組。近來SOFC的發展多朝向平板型SOFC，主要是因為其製程技術較為簡單，製作成本相對較低，且電子在電池內行進的路徑較短，有較高的能量密度，唯一的缺點為電池高溫密封困難，但在過去幾年間，已有不少公司利用玻璃與陶瓷的複合無機密封材料，解決了此高溫密封的問題。

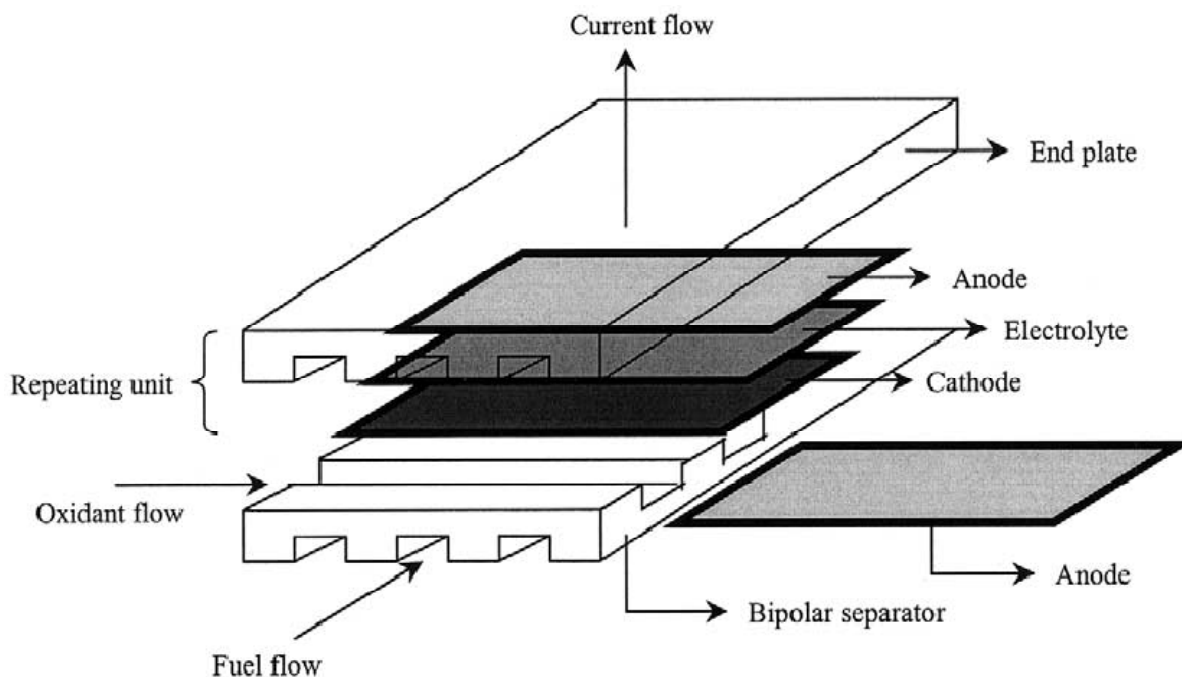


圖1-7 平板型SOFC⁹

1.7 固態氧化物燃料電池的組成

一般而言固態氧化物燃料電池主要是由陽極(anode)、陰極(cathode)、電解質(electrolyte)和連接材料(interconnect)組成。而在各元件材料中，它們對於氧化和還原的氣氛中必須要有

好的穩定性，包括化學穩定性、結晶相穩定性和外型尺寸的穩定，彼此間的化學相容性，合適的導電性和相近的熱膨脹係數。同時要求電解質和連接材料必須是完全緻密的，來防止燃料和氧氣的滲透混合。而陰極和陽極則需多孔性，以利於氣體滲透到反應位置。

表1-2 各種SOFC組成所需材料特性比較

組成要素	材料特性				
	導電性	穩定性	相容性	多孔性	熱膨脹性
電解質	高的離子電導與低的電子電導	在還原與氧化環境中，化學、相、晶形和尺寸穩定	和相鄰組成單元不發生化學反應及相互擴散	完全緻密	和相鄰組成元件需熱膨脹係數匹配
陰極	高的電子電導	在氧化環境中，化學、相、晶形和尺寸穩定	和相鄰組成單元不發生化學反應及相互擴散	多孔性	和相鄰組成元件需熱膨脹係數匹配
陽極	高的電子電導	在還原環境中，化學、相、晶形和尺寸穩定	和相鄰組成單元不發生化學反應及相互擴散	多孔性	和相鄰組成元件需熱膨脹係數匹配
連接材料	高的電子電導與低的離子電導	在還原及氧化環境中，化學、相、晶形和尺寸穩定	和相鄰組成單元不發生化學反應及相互擴散	完全緻密	和相鄰組成元件需熱膨脹係數匹配

此外依固態氧化物燃料電池支撐的結構差異分為電解質支撐 (electrolyte-supported)、陰極支撐 (cathode-supported) 和陽極支撐 (anode-supported)，其中電解質支撐之固態氧化物燃料電池具有較厚的電解質層，所以電解質造成的歐姆阻抗高，為了降低阻抗其操作溫度須在大約1000 °C左右，在如此高的溫度下可能會造成多孔性電極與電解質反應產生雜相。而以電極支撐的固態氧化物燃料電池，電解質是以薄膜的形式覆蓋在電極上，由於厚度大大減低，因此減少了電解質所造成的歐姆損耗，且可在相對低溫下使用。

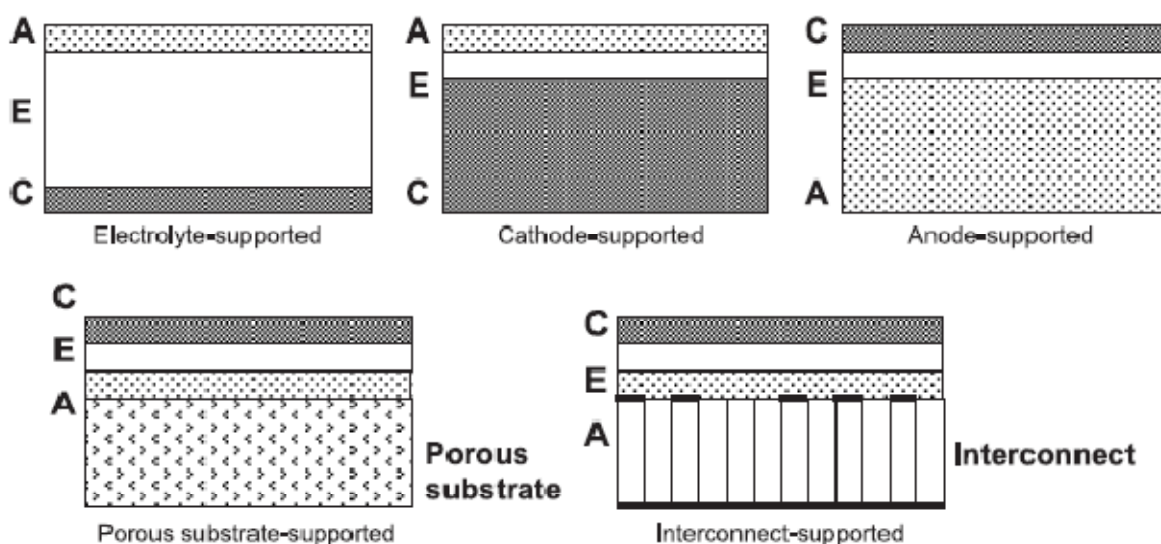


圖1-8 不同支撐型的SOFC¹³

表1-3 各種不同支撐型SOFC的特色¹³

電池類型	優點	缺點
電解質支撐型 (本身支撐型)	緻密電解質有較強的支撐結構 電池本身不太會受到影響而損壞	高阻抗導致電解質導電率低 需要提高操作溫度降低歐姆損失
陰極支撐型 (本身支撐型)	薄電解質可以降低操作溫度	低導電率 陰極厚度會限制質量傳送
陽極支撐型 (本身支撐型)	降低操作溫度藉由薄的電解質	陽極在氧化電位 陽極厚度會限制質量傳送
連接材料支撐型 (外部支撐型)	薄的電池元件可以降低操作溫度 金屬連接材料使結構更堅固	連接材料氧化 電池支撐需求限制了流場設計
多孔基底 (外部支撐型)	薄的電池元件可以降低操作溫度 利用非電池材料支撐以改善性能	增加新材料造成複雜性變多 多孔金屬基底不穩定的表面可能 會有短路的問題

1.7.1 電解質

電解質在固態氧化物燃料電池的功能是分隔陽極與陰極之間的作業氣體和在操作溫度時有高的離子導電率，所以電解質本身必須為非多孔性材料，這樣才能有效阻隔。整合上述基本要求列出下列¹⁴：

- (1)電解質本身必須是擁有高的離子導電率以及極低的電子導電(電的絕緣體)。
- (2)在製備電解質時，電解質厚度應該越薄越好，因為這樣可以將低歐姆阻抗。
- (3)電解質本身必須為氣密性，如此才能有效的隔絕燃料極與空氣極的氧化還原反應。
- (4)電解質材料還需要具有高韌性，易加工，低成本等特點。

目前已知的電解質材料大多採用以氧化鋯(ZrO_2)為基礎的固態氧化物。然而並非純的氧化鋯就適合來做燃料電池中的電解質，因為在常溫下純氧化鋯屬於單斜晶系，在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 不可逆地轉變為四方結構，需升溫到了 $2370\text{ }^\circ\text{C}$ 再度轉變為立方螢石結構，持續到熔點 $2680\text{ }^\circ\text{C}$ 。為了要避免此一現象產生可經由添加氧化釷(Y_2O_3)來改善，添加氧化釷等異價氧化物後，可以使螢石結構氧化物從室溫一直到熔點的溫度範圍內保持穩定的結構，此時在氧化鋯晶格內形成大量的氧離子空位,同時保持氧化物整體的電中性。所以添加氧化釷可以使氧化鋯穩定於螢石結構而具有優越的高離子導電能力。

而隨著SOFC技術的快速發展，對電解質材料提出更高的要求。由於歐姆極化主要集中在固態電解質上，因此要求電解質具有更高離子電導率，並能製備出緻密的薄膜。

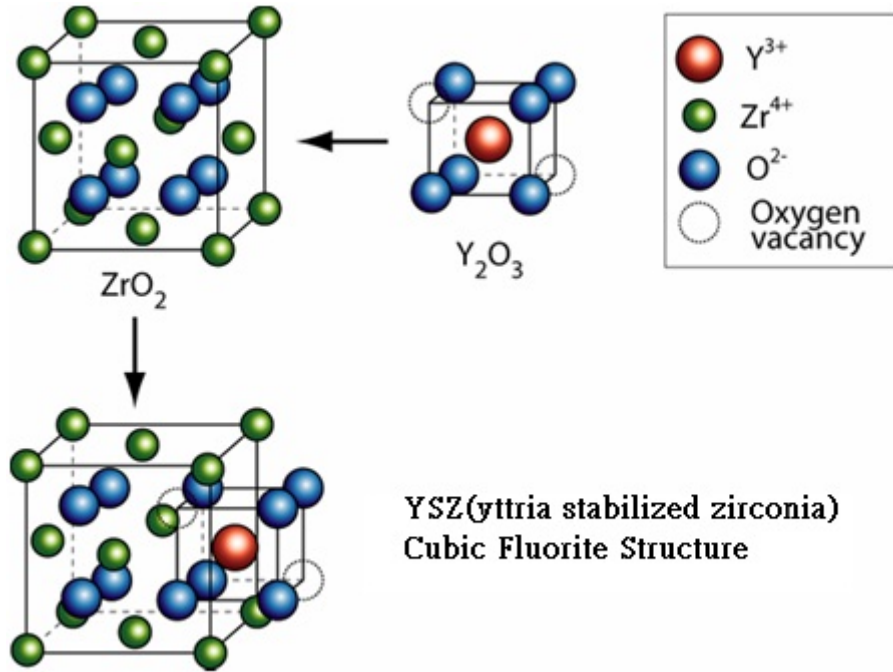


圖1-9 YSZ螢石結構¹⁵

(在 ZrO_2 中摻雜含有氧空缺的 Y_2O_3 ，使 ZrO_2 具有氧空缺可以傳導氧離子，並且使 ZrO_2 穩定在螢石結構。)

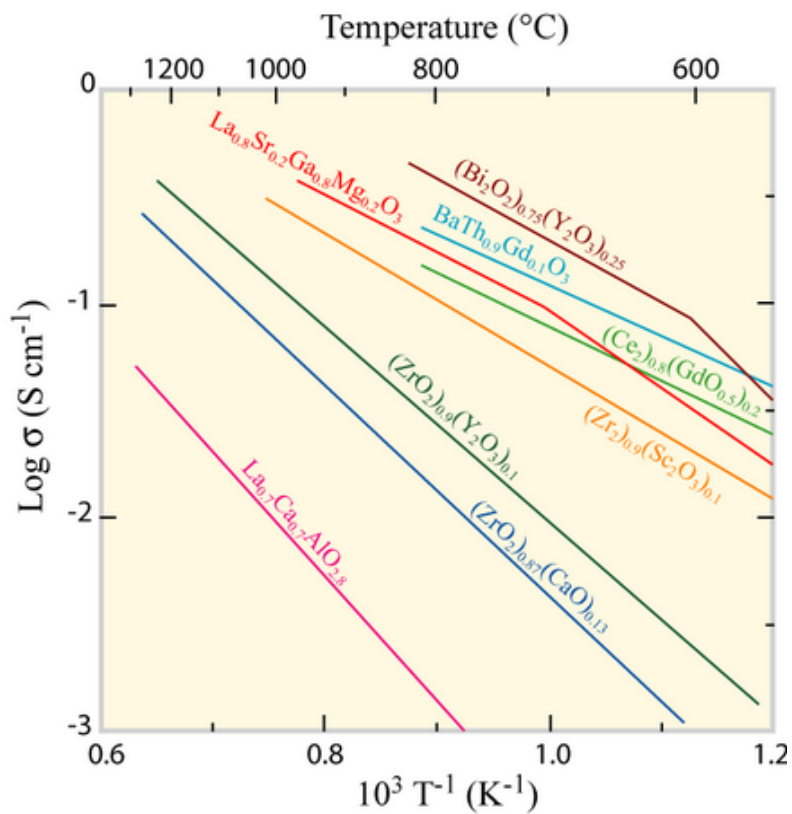


圖1-10 螢石結構固態電解質導電率 σ 與溫度關係圖¹⁵

1.7.2 陽極(Anode)

陽極主要是提供燃料氣體與氧離子反應之場所，所以在還原氣氛下陽極材料需要有一定的穩定性，並同時具備電子導電與離子導電的特性，與適當的催化活性，對於使用甲烷之SOFC，陽極還必須有催化甲烷的重組反應。因此陽極必須有足夠的連續孔隙(porosity)，利用燃料氣體、電解質材料與陽極材料的三相界面(TPB)藉由電化學反應來產生電子與產物。

目前固態氧化物燃料電池SOFC的陽極材料以Ni/YSZ為主，Ni金屬的添加除了成本較低外，Ni還對於重整反應(reforming)和氫氣氧化的催化效果非常好，同時具有催化碳氫化合物的氧化行為，且當氧化物與Ni金屬混合製成陽極材料時，可以增加三相界面且維持陽極的孔隙度不會因為高溫而有所改變。而摻雜YSZ的作用為支撐骨架與抑制鎳燒結、使陽極之熱膨脹係數與電解質更接近和保持陽極與電解質間結合牢固¹⁶。

1.7.3 陰極(Cathode)

固態氧化物燃料電池SOFC 的陰極材料目前以摻雜錒的錳酸鏷(Sr-doped LaMnO₃; LSM)為主流。陰極材料的選擇也和陽極相似，具有高電子導電率(1000 °C時290 Scm⁻¹)，以及多孔隙結構，必須在氧化環境下有良好的穩定性。此外為了增加電化學反應的效率，通常會在LSM 中摻加一定量(20% ~ 80%)的YSZ，除了可以配合元件中電解質與陽極的相容性外，更可以提高TPB 的反應介面，且錒原子數與鏷原子數的比值在0.1 ~ 0.3時，熱膨脹係數與YSZ的熱膨脹係數最為接近。

另外有LaCaMnO₃、LaYSrMnO₃、LaCoO₃、LaCrO₃皆可以做為SOFC陰極材料，其電子

導電率與膨脹係數皆有所不同，可依需求而選擇陰極材料。

1.8 陽極材料探討

一個良好的陽極的材料必需滿足下列基本特性：

1. 穩定性：在通入燃料氣體時，從室溫升溫到操作溫度時，必須要性能穩定、化學穩定、晶形穩定和外形尺寸穩定。
2. 電導率：在還原氣氛中及操作溫度下，陽極材料要有足夠高的電子導電率，能將反應中產生的電子傳到連接體，並在氧分壓很低時具有較長時間穩定的特性。
3. 相容性：在操作溫度及燒結溫度下，陽極材料都應該與其它元件材料化學性質相容，而不與鄰近組件發生反應。
4. 熱膨脹性：從室溫到操作溫度及燒結溫度時，陽極材料都應該與其它元件熱膨脹係數相互匹配，以避免開裂、變形與脫落的情形發生。
5. 多孔性：為了使燃料電池氣體能夠滲透到電極處參與反應，將產生的水氣移走，從室溫到操作溫度，陽極材料應具有多孔結構。
6. 催化性能：良好的催化性能，可以提供一個催化的活性介面，在這個介面上燃料氣可以與通過陰極一邊擴散開來的氧離子進行反應，降低燃料電池電化學反應時的極化現象。
7. 其它特性：較高的強度與韌性，易加工與低費用。

符合上述所說之條件的陽極材料有Ni、Cu、Zn、Co氧化物之陶金(cermet)與Pt貴金屬等，

其中由Ni因其催化活性與價格的優勢下，應用最為廣泛。NiO於標準狀態下為不導電材料無法傳導電子，但在提供燃料氣體時能使NiO還原成Ni金屬，此時的陽極才有電子導電之特性，另外純的NiO是無法傳導氧離子的，故一般陽極會添加適量之電解質材料，藉由電解質來傳導氧離子並增加三相界面。

當使用含碳的燃料氣體如甲烷時，NiO-YSZ會發生嚴重的碳沉積而影響性能，因此通常只能用氫氣當作最佳的燃料，為了改善這個缺點，目前還發展出許多其他陽極材料，如螢石結構(fluorite)和鈣鈦礦結構(Perovskite； ABO_3)，或者是降低SOFC的操作溫度以使用中溫型的電解質如Ni-SDC(strontia-doped ceria)¹⁷、Ni-GDC(gadolinium-doped ceria)¹⁸等。

雖然有許多種新的陽極發展出來，NiO-YSZ 仍然是目前發展最成功、使用最廣泛的陽極材料。因為本實驗室為第一次接觸SOFC這一方面的領域，所以在不使用含碳的燃料氣體前提下，只使用氫氣以避免陽極會積碳的問題，來探討NiO-YSZ陽極如何影響SOFC的性能。

1.9 研究動機與目的

一般而言，NiO-YSZ陽極的性能由粒子的大小和微結構(microstructure)決定，因為通常在SOFC運行下微結構會發生變化¹⁶，例如燒結時Ni的結塊以及重整反應時的積碳，Ni的結塊導致減少TPB及增加電極極化阻抗，積碳會妨礙氣體進入阻擋催化活性使陽極性能降低。雖然可以通入大量的蒸汽碳氫燃料以避免積炭，但是通入過量的蒸汽又會導致Ni粒子加速粗化而降低電位，因此只好從型態和結構方面來改善Ni/YSZ陽極的活性和操作穩定性。

此外NiO與YSZ的比例也會影響性能，有文獻指出當Ni含量太低時，陽極之電子導電率將

變得非常差，而且不同顆粒大小之電解質粉體會影響陽極的空隙的含量¹⁹，較細的YSZ顆粒將使陽極燒結驅動力提高，故陽極結構也將較緻密。

因此研究的目的是要以NiO-YSZ為SOFC的陽極，探討它的製備和性能，並利用各種不同的條件來改變粒子的大小和微結構，以尋找出性能最佳之NiO-YSZ陽極，用在SOFC上。希望之後能改善SOFC的性能。

第二章 實驗流程與方法

下列為本實驗流程圖

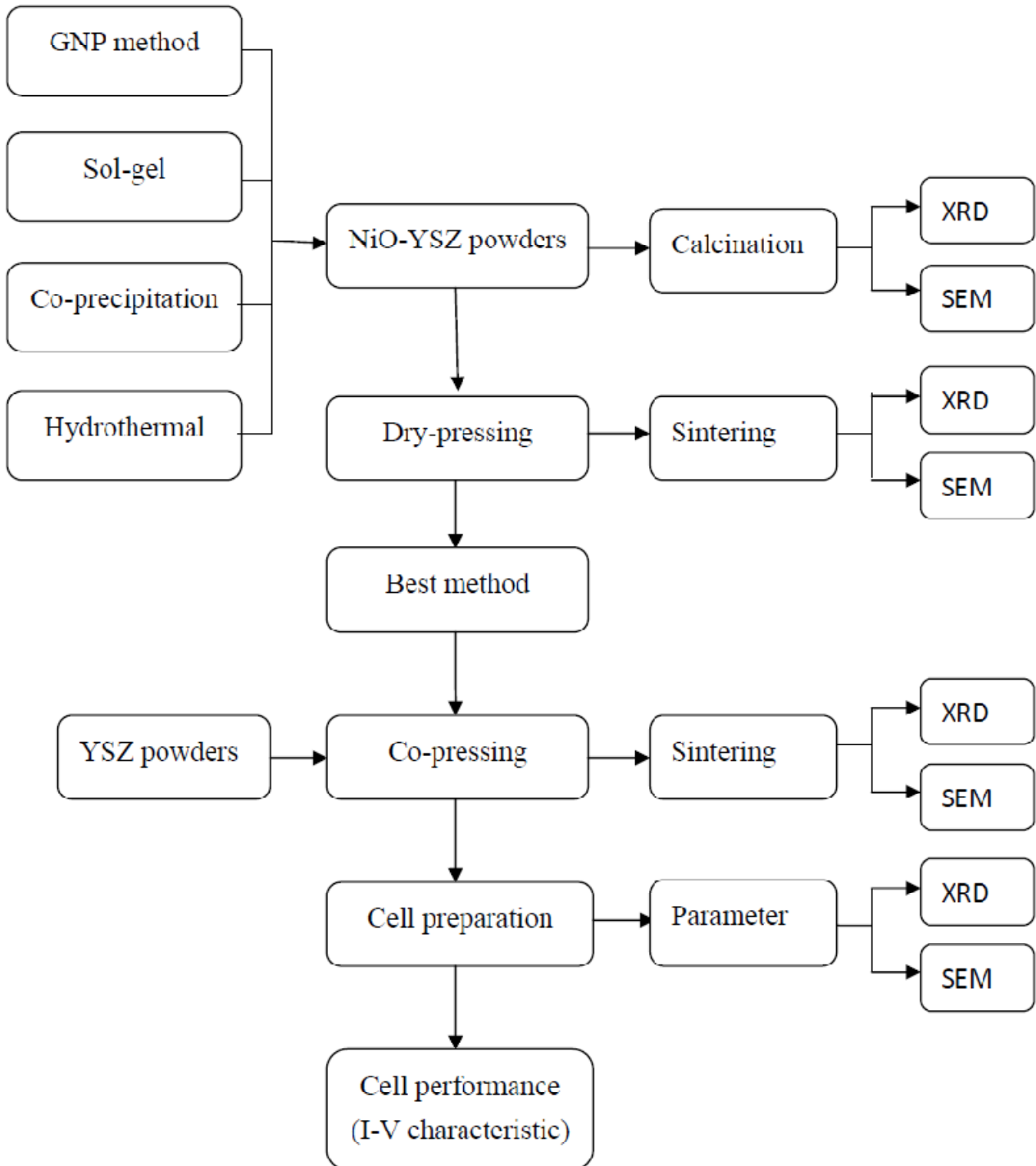


圖2-1 實驗流程圖

2.1 實驗藥品與耗材

以下是本實驗中總共用到的實驗藥品與耗材

表2-1 實驗中用到的藥品與耗材

藥品名稱	化學式與純度(wt%)	製造廠商	用途
硝酸鎳	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%	Alfa Aesar	合成粉體
Zirconium dichloride oxide octahydrate	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 99.9%	Alfa Aesar	合成粉體
Ytterbium oxide	Y_2O_3 99.99%	Alfa Aesar	合成粉體
Glycine	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 99.9%	J.T. Baker	合成粉體
YSZ粉末 TOSOH- ZIRCONIA	TZ-8Y	TOSOH	比較性質
氫氧化鈉	NaOH 99.9%	J.T. Baker	合成粉體
氨水	NH_4OH 28~30%	J.T. Baker	合成粉體
尿素 Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 99.5%	J.T. Baker	合成粉體
硝酸	HNO_3 65%	Sigma-Aldrich	合成粉體
乙醇 Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99.9%	J.T. Baker	球磨用溶劑
太白粉	一般市售	家之味	成孔劑
Zirconium(IV) oxide	ZrO_2 99.9%	RDH	燒結鋪粉用

銀鈀膠(Ag-Pd paste) Conductive composition	9635-HG	ESL Electroscience	陰極和電流收集
鉑膠(Pt paste) Conductive composition	5542 print GD	ESL Electroscience	陰極
銀膠(Ag paste)	LF3218A	Sinetek 正璇科技	陰極
Lanthanum strontium manganite LSM-20	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 99%	ALDRICH	陰極材料
Silver wire	0.25 , 0.50 mm 99.9%	Alfa Aesar	連接儀器
Platinum wire	0.50mm 99.9%	Alfa Aesar	連接儀器
耐高溫陶瓷膠	569	AREMCO PRODUCTS,INC.	封裝電池
氫氣	99.99%	豐明氣體	燃料
高硬度研磨介質（鋁珠）	直徑2mm、5mm 兩種	友榆科技	球磨分散用

2.2 粉末合成及試片製作之儀器

以下為本實驗中所用到之儀器列表

表2-2 實驗中用到之儀器

儀器名稱	儀器型號	出產/代理商	用途
精密電子天平	Mettler Toledo AG104	尚偉	稱取藥品
碳化鎢鋼模具	MACRO/MICRO KBR DIE 13mm	International Crystal	壓錠成型用
壓錠成型機	Hydraulic Press Press-200	Pan Chum (友榆科技代理)	壓錠成型用
球磨機	MUBN-236-RTD	SHIN KWANG MACHINERY (友榆科技代理)	球磨分散用
抽機幫浦	DOA-P104-AA	GAST	壓錠抽氣用
高溫箱型爐 (1700 °C)	Model BF51314C	Lindberg	燒結電池試片
高溫箱型爐 (1100 °C)	Model BF51866C	Lindberg	鍛燒粉體
管狀型高溫爐 (900 °C)	簡易型	森積科技	SOFC操作
氧化鋁坩鍋	50 ml	順億	高溫煅燒、燒結用
氧化鋁座臺	25 ml	順億	高溫煅燒、燒結用



圖2-2 壓錠成型機



圖2-3 球磨機

2.3 電池試片製作

電池試片的製作為先將陽極和電解質的粉體準備好，先製備陽極基底，之後加入電解質粉體製程陽極與電解質半電池，最後在將陰極塗在電解質上即完成全電池。以下電池試片製作的流程圖。

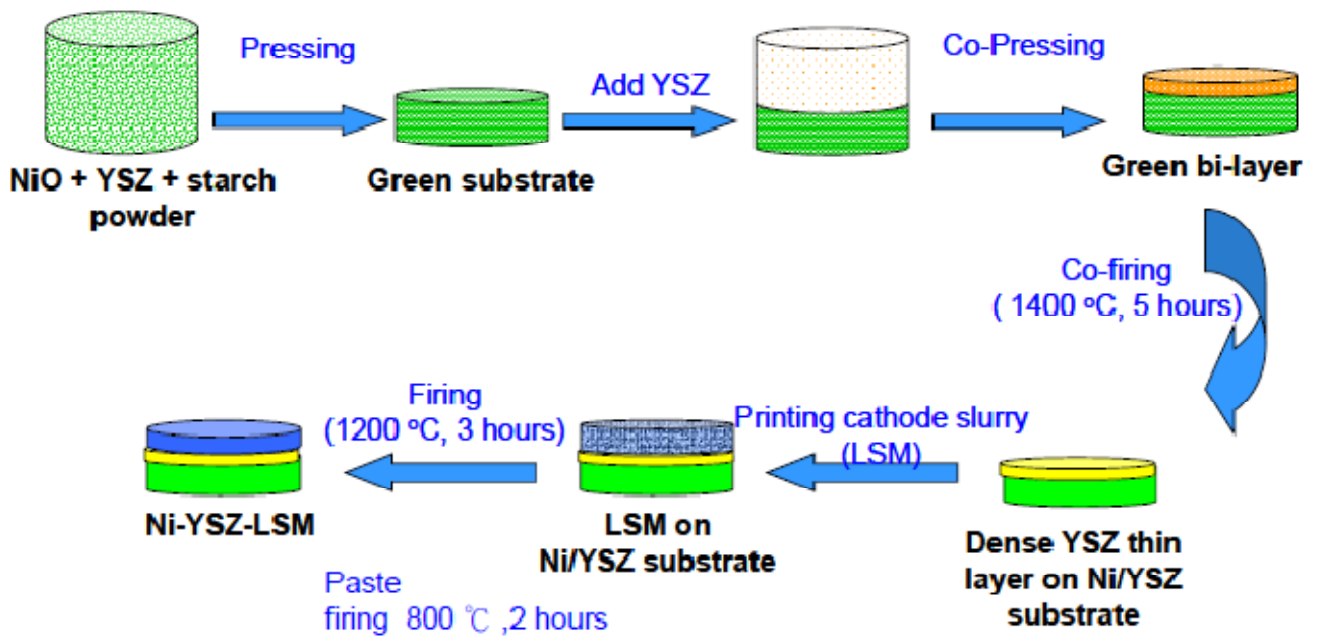


圖2-4 電池試片製作流程圖

2.3.1 粉末合成

首先我們使用最常用來合成粉末的四種化學方法來進行合成粉末，由於這四種方法屬於較簡單、較易調整組成的製備方法，因此常被用來合成陶瓷金屬粉末，之後我們在從中比較出最適合的方法。

一、溶膠-凝膠法(Sol-gel)^{20, 21, 22}

原理

溶膠(Sol)的定義為極小的膠體粒子，其粒徑約在1-100 nm 之間，在不考慮重力的影響下，因凡得瓦爾力(Van der Waals' attraction)和粒子表面的電荷引起之電雙層作用下，產生布朗運動因而均勻的分散於液相中，而形成所謂的溶膠。凝膠(Gel)的定義為經過凝膠化反應後，分子單體形成兩個或兩個以上的鍵結，而經縮合後逐漸形成大分子乃至於高分子之半固態如果凍之型態，稱之為凝膠²³。

溶膠-凝膠法就是利用金屬醇氧基化合物或其他金屬鹽類溶入醇類或他種溶劑中，而進行水解及縮合反應形成凝膠，再經處理而得所需之產品如粉體、薄膜。

由酯化反應的基本原理來製備氧化物粉末，先以檸檬酸為螯合劑來抓取溶液中的金屬離子，然後乙二醇中的氫氧基(R-OH)和檸檬酸中的羧基(R-COOH)藉由加熱控制進行酯化反應，產生一個網狀的高分子結構聚合物。當前驅物溶液不斷的進行酯化反應時，由於網狀聚合物不斷的成长，溶液之黏度也隨之上升形成聚合凝膠。之後進行碳化熱處理，去除水分氣體及部分的有機碳成分，使聚合物產生熱分解，形成均勻分散的的 AO_x 、 BO_x 及含有部份有機碳的前驅物粉末。

步驟

我們所使用的金屬前驅物分別為 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 ，經過計算後NiO與YSZ莫耳比為1：1，而重量比就等於1.74：1(其中 $\text{YSZ} = \text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}$)。利用凝膠-溶膠法合成NiO-YSZ及粉末之流程如圖2-5所示，先將 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 依比例溶解在去離子水中，攪拌均勻，再加入和金屬離子的莫耳濃度比為1:1.2之檸檬酸攪拌混合，並在加熱攪拌器上升溫至70 °C持溫6個小時，有充分的時間讓金屬離子錯合在檸檬酸中，然後再加入乙二醇並加熱攪拌至100 °C，直到變成膠體溶液後，在升高溫烤乾並燒掉部份碳氫化合物形成碳焦。將所得到的粉體以800 °C鍛燒3小時，最後得到NiO-YSZ之粉體。

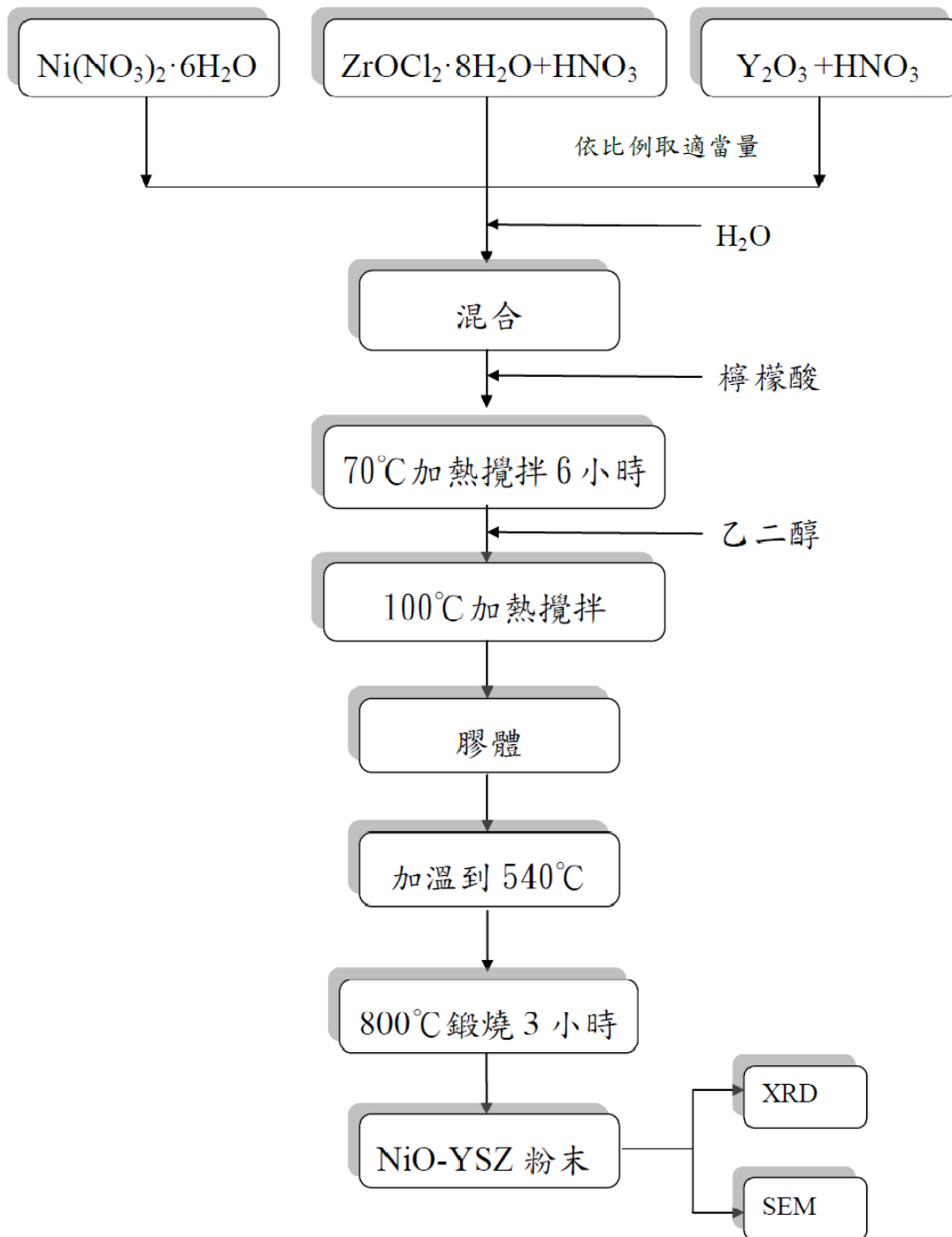


圖2-5 溶膠-凝膠法合成粉末流程圖

二、Co-precipitation(共沉澱法)²⁴

原理

共沉澱法在化學定量分析中已被廣泛應用，調配的溶液在適當的條件下（如溫度、壓力和濃度等），加入沈澱劑（如NaOH、KOH、NH₄OH..等），調整pH值，使溶液中的陽離子因溶解度的改變而沈澱下來。若多種陽離子在溶液中具有類似的離子半徑、化學性和溶解度時，這些陽離子可形成固溶體而同時沈澱下來，此種方法稱之為共沈澱。

共沉法是將含有兩種或兩種以上的金屬離子的水溶液與 OH⁻、CO₃²⁻、C₂O₄²⁻等離子溶液產生沉澱反應，得到難溶性的氫氧化物、碳酸鹽、草酸鹽等沉澱物，再經加熱分解得到氧化物微細粉末。從化學平衡理論來看，溶液的pH 值是一個主要操作參數，即溶液中金屬離子隨pH 值得上升，按滿足沉澱條件(達溶解度積常數K_{sp})依序沉澱，形成單一或幾種金屬離子構成的混合沉澱物。反應過程中，提高共沉澱劑的濃度，可使溶液中所有金屬離子同時滿足沉澱條件，減少達完全沉澱的反應時間。

步驟

利用共沉澱法合成NiO-YSZ及粉末之流程如圖2-6所示，先將Ni(NO₃)₂·6H₂O、ZrOCl₂·8H₂O、Y₂O₃依比例溶解在去離子水中，攪拌均勻，緩慢加入NH₄OH使溶液pH值變成7，然後再緩慢加入NaOH使溶液Ph值變成10，攪拌待金屬離子結合沉澱後，此時將可以發現有白色沈澱物產生，將此懸浮溶液慢慢倒出先用蒸餾水清洗，之後再用乙醇清洗，先用80 °C 乾燥，之後用高溫爐在800 °C 鍛燒3小時，最後即得到NiO-YSZ之粉體。

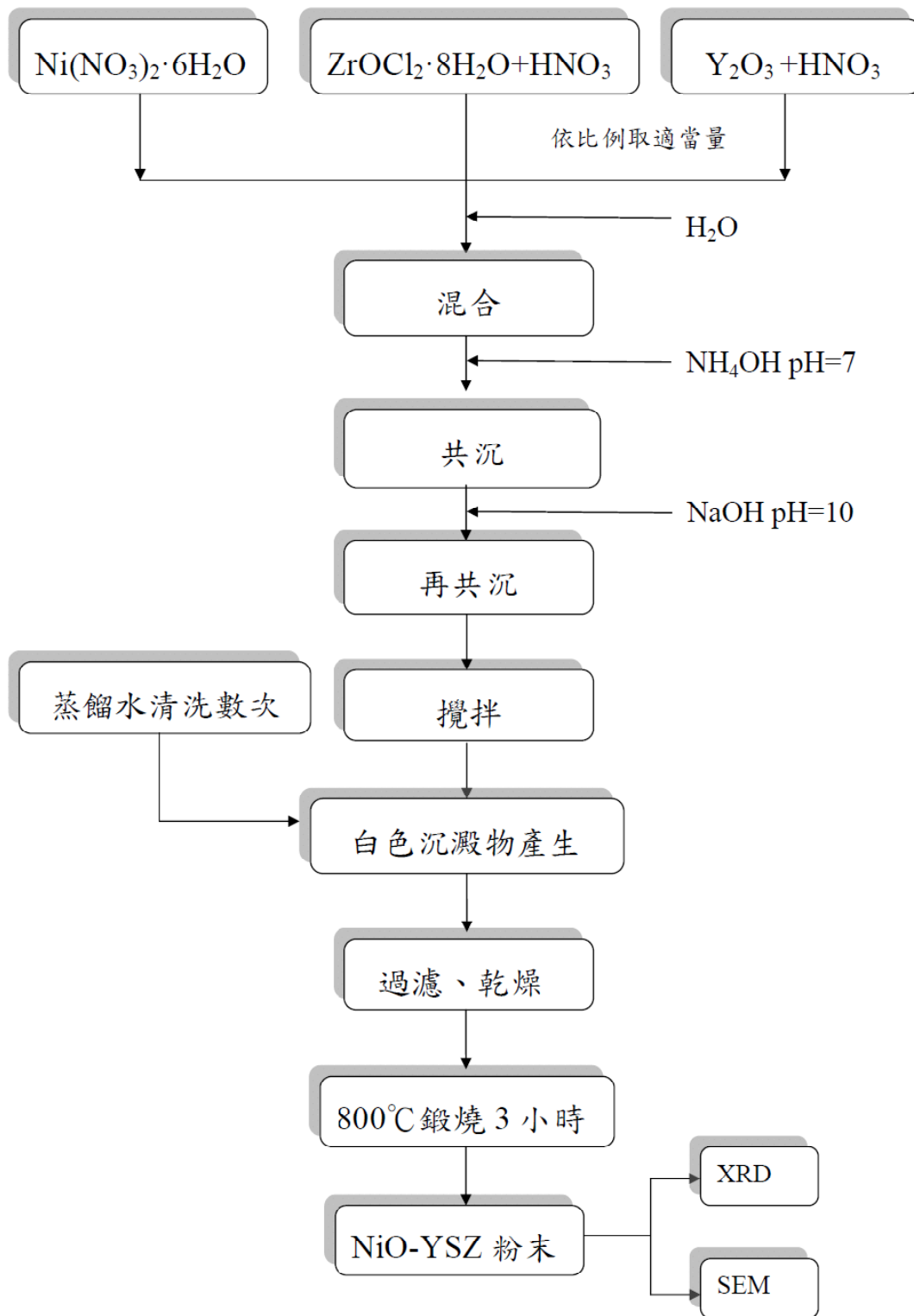


圖2-6 共沉澱法合成粉末流程圖

三、Hydrothermal(水熱法)²⁵

原理

一般而言，在高溫高壓的水溶液環境中，反應物質歷經了溶解、再結晶...等過程，且其水熱產物之溶解度相對反應原料而言在水溶液中較低的情況下會被稱為水熱反應。利用水熱法合成微細粉體，一般是指在100 ~ 350 °C 並高氣壓環境下使無機或有機化合物與水化合，通過加速透析反應和物理過程控制，得到改質的無機物，再經過濾、洗滌、乾燥過程而得到高純度的微細粒子晶體。

步驟

利用水熱法合成NiO-YSZ及粉末之流程如圖2-7所示，先將 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 依比例溶解在去離子水中，攪拌均勻，加入適量的尿素一起放入圓底燒瓶內，以1000 ml 燒杯盛裝甘油作為油浴用，將圓底瓶放置燒杯中用105 °C 加熱，使熱量均勻的分佈在反應瓶上，並架設冷凝回流管，避免溶液因水蒸發而造成濃度改變。反應完後，待所有溶液中的產物沉澱，抽掉上層溶液後，再加入去離子水，並放入超音波震盪器內震盪10 分鐘，再靜置待其沉澱，抽取上層溶液後再注入去離子水，反覆四次，主要目地為清洗產物，避免鹽類殘留，最後放置高溫爐內鍛燒800 °C 3小時，最後即得到NiO-YSZ之粉體。

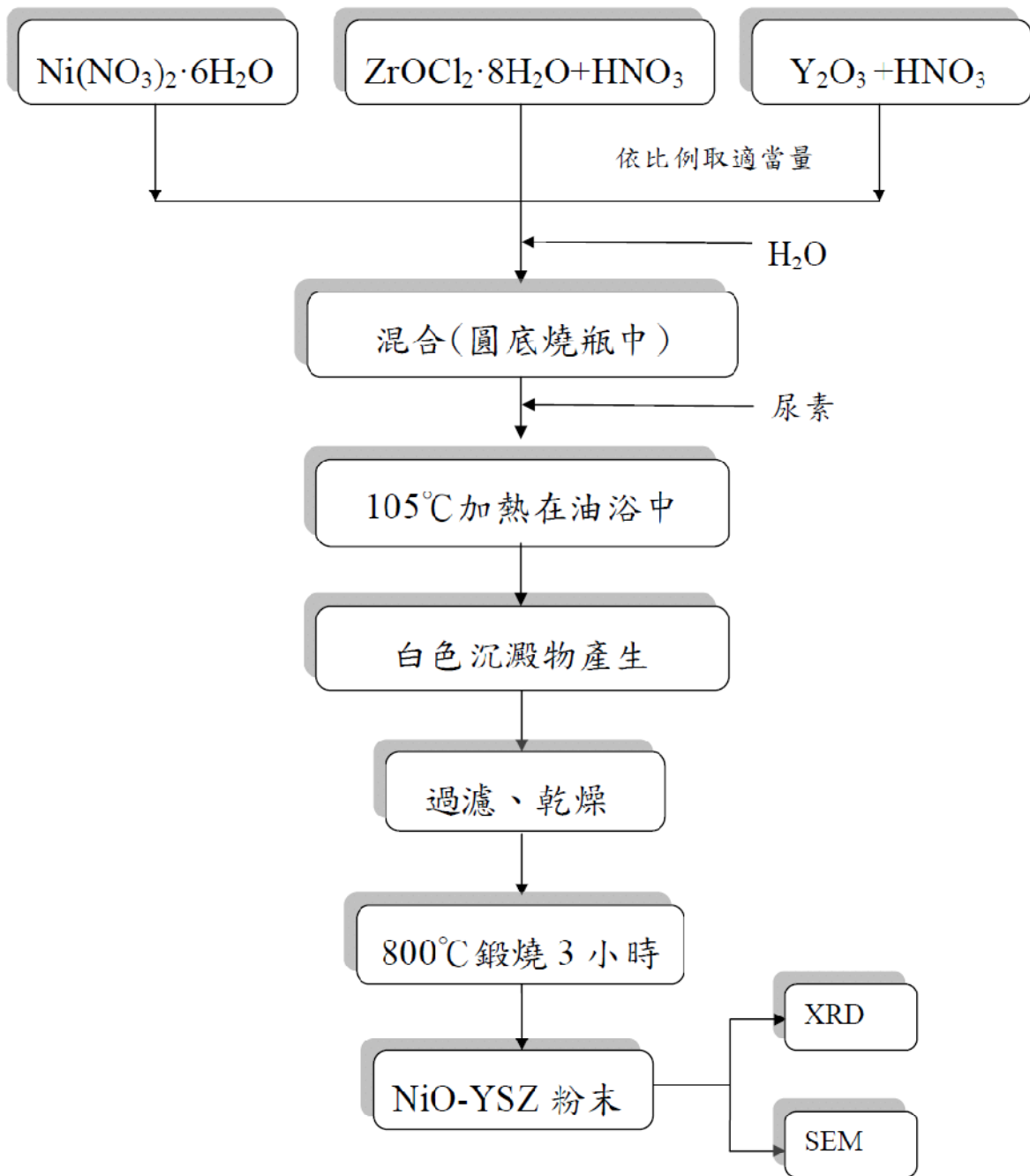


圖2-7 水熱法合成粉末流程圖

四、Glycine-Nitrate Process (GNP) 燃燒法²⁶

原理

將甘胺酸當作燃料與金屬硝酸鹽前驅物混合進行加熱，當前驅物多餘的水分被蒸乾時，而此時甘胺酸會因為達到燃點(182 °C)產生自燃的現象，使含有金屬根硝酸鹽的前驅物進行反應，當燃燒完成後會形成海綿狀的灰，經過高溫鍛燒除去有機物之後即得到所要之粉體。

步驟

利用GNP燃燒法合成NiO-YSZ粉末之流程如圖2-8所示，先將 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 依比例溶解在去離子水中，並加入適量的硝酸在60 °C下攪拌，攪拌待鹽類完全溶解溶液變澄清後，再加入適當比例的Glycine，稍微攪拌溶解後直接加熱到540 °C使其產生自發燃燒反應，收集燃燒反應產生之粉末，放入高溫爐用800 °C鍛燒3小時。由於這四種方法中最適合合成NiO-YSZ為GNP燃燒法(後面章節會在說明)，所以我們也利用此法合成YSZ，步驟一樣差別只是不用加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

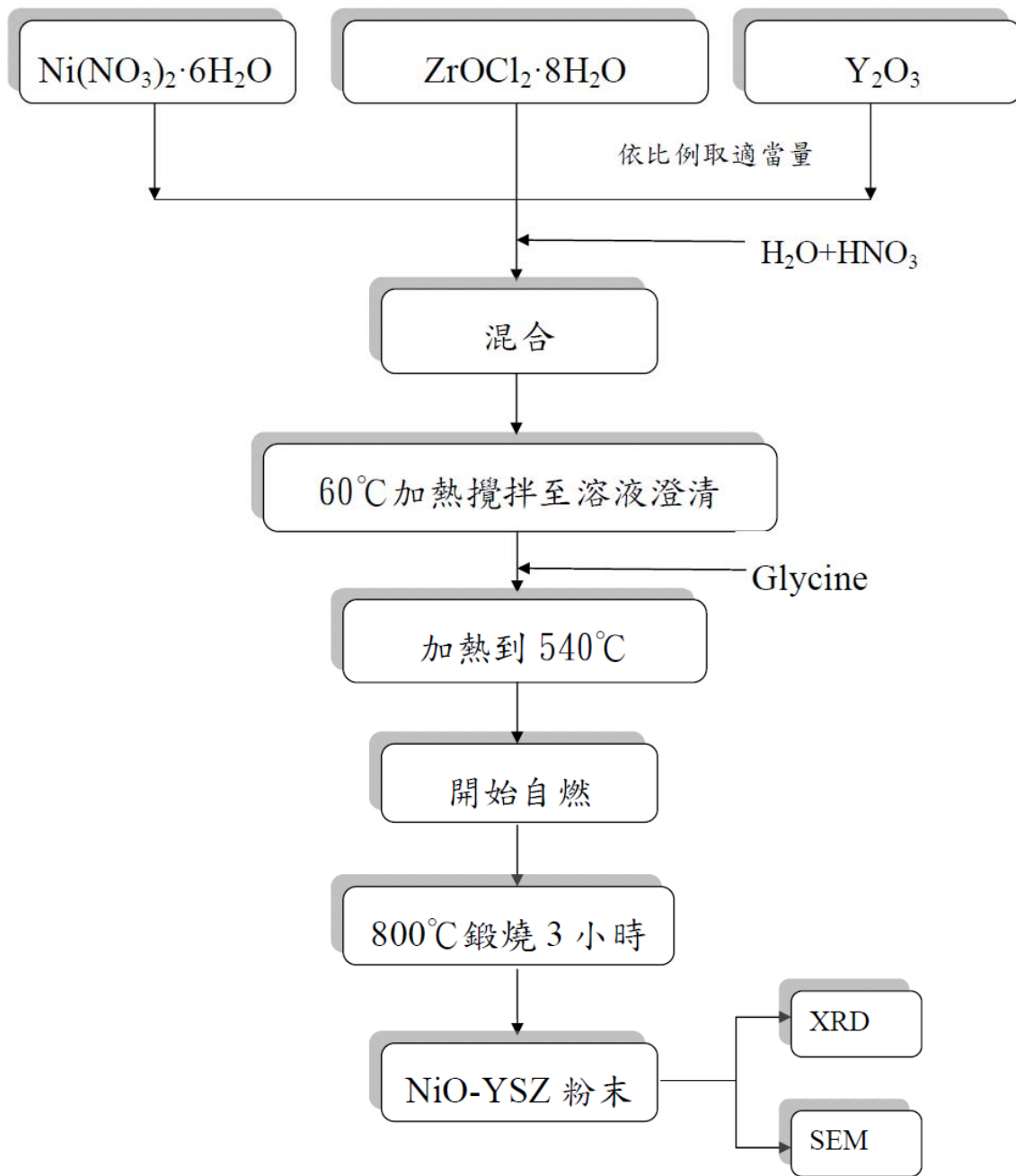
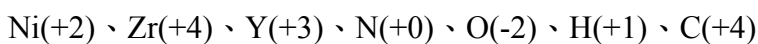


圖 2-8 GNP 燃燒法合成粉末流程圖

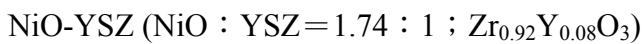
改良方法

於是我們進一步探討GNP燃燒法，發現我們之前在合成NiO-YSZ和YSZ粉末時，為了使粉末蓬鬆，尤其是YSZ，因為越蓬鬆的粉末體積越大，後面再壓錠時操作比較輕鬆，也比較可以做出較薄的YSZ電解質。為了達到這個目的必須加入大量的硝酸和甘胺酸，造成耗費變大和浪費。因此覺得可能是金屬離子、硝酸和甘胺酸的比例造成的，後來我們用精確計算算出所需的金屬根離子與甘胺酸的比例，方法如下：

因為所用的前驅物中含有金屬根離子的硝酸鹽，因此甘胺酸與金屬根硝酸鹽為了達到平衡，所以必須另外計算，其計算方式為



因此甘胺酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 為 $4 \times 2 + 1 \times 5 + (-2 \times 2) = +9$ 價



$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 : +2 + (-2 \times 3) \times 2 = -10$ 價，而甘胺酸為+9價，所以為達平衡： $10/9 = 1.11$

$\text{ZrCl}_2\text{O} : +4 + (-7 \times 2) - 2 = -12$ 價，而甘胺酸為+9價，所以為達平衡： $12/9 = 1.33$

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 : +3 + (-2 \times 3) \times 3 = -15$ 價，而甘胺酸為+9價，所以為達平衡： $15/9 = 1.66$

所以 $-0.01 \times 1.74 \times 1.11 = 0.019314$

$0.01 \times 0.92 \times 1.33 = 0.012236$ 因為我們用的藥為 Y_2O_3 所以 $0.12236 \times 2 = 0.020424$

$0.01 \times 0.08 \times 1.66 = 0.001328$

$0.019314 + 0.020424 + 0.001328 = 0.041066$

$0.041066 \times 75.0188 (\text{甘胺酸分子量}) = 3.08 \text{ (g)}$

之後我們就大量的配製 NiO-YSZ 粉末，用量為 0.025 mole(之前都是用 0.01 mole)

$$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.025 \times 290.89 \times 1.74 = 12.5(\text{g})$$

$$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} : 0.025 \times 322.2 \times 0.92 = 7.5(\text{g})$$

$$\text{Y}_2\text{O}_3 : 0.025 \times 225.81 \times 0.08 = 0.45(\text{g})$$

硝酸量為 12.5 ml，甘胺酸為 7.7g

這樣使我們的產率變高，藥品用量減少，而且由於液體變少因此會加快實驗的速度。

而 YSZ 粉末為 0.01 mole

$$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} : 0.01 \times 322.2 \times 0.92 = 0.296(\text{g})$$

$$\text{Y}_2\text{O}_3 : 0.01 \times 225.81 \times 0.08 = 0.18(\text{g})$$

硝酸量為 10 ml，甘胺酸為 8g

由這樣配出來的 YSZ 粉末非常蓬鬆，正是符合我們的需求，在後面章節將由 SEM 圖中可看出。

2.3.2 乾壓成形(Dry-pressing)(共壓法)

乾壓成型就是將粉末放入一金屬模具內，施以外力加壓使其成形，而成型的形狀準確不易變形。

先將上述燒出來的NiO-YSZ粉末放入球磨罐內，依比例添加太白粉做為成孔劑，之後加入乙醇當溶劑，用球磨機球磨24小時使粉體和太白粉混合均勻，同時也將粉末顆粒大小變細和變均勻，之後將罐內NiO-YSZ綠色液體到入燒杯內在加熱板上以90 °C使溶劑蒸發。

先把蒸乾之NiO-YSZ粉末用分析篩過篩，YSZ粉末也同樣過篩但是不用球磨，之後稱取適量粉末倒入直徑13 mm的金屬模具，先放入一層NiO-YSZ陽極粉末稍微使加壓力使其固定後再將YSZ電解質粉末倒入，施加壓力壓片並同時並打開抽氣幫浦抽掉金屬模具內的空氣，最後即得到NiO-YSZ-YSZ半電池試片。

2.3.3 陽極燒結

雖然經過壓錠之後但是電池試片的強度和密度都很低，為了提高電池試片的強度，因此需要進行燒結(sintering)。所謂的燒結就是將粉末於成形後加熱，通常加熱到其基本組成熔點(T_m)以下的溫度約(0.7~0.8 T_m)，並在此溫度下持溫，而使粉末顆粒相互結合在一起，使其達到堅固化、緻密化、在結晶化和結合的過程以改善粉末的物理或化學性能，此外還會影響粉末的晶粒大小及形狀、孔洞大小及數量以及孔洞在結構中的分佈。

將電池試片放入底部鋪滿氧化鋯(ZrO_2)粉末的氧化鋁座臺，然後上面也以氧化鋯粉末覆蓋，之後放入高溫爐內以1400 °C燒結，以3 °C/min的速率升溫，持溫5小時。

2.3.4 全電池試片製備

將陰極塗在燒結後的電池試片YSZ電解質那面，在這裏我們用的陰極分為兩種，一種是商業上的導電膠，另一種是自己製備的LSM陰極，導電膠用800 °C燒乾，LSM要用1200 °C燒乾，之後即完成電池試片的製作。先拿去作性質分析，之後通入H₂流速為流速50 cc/min在600 °C下還原1.5小時，再去做一次性質分析。

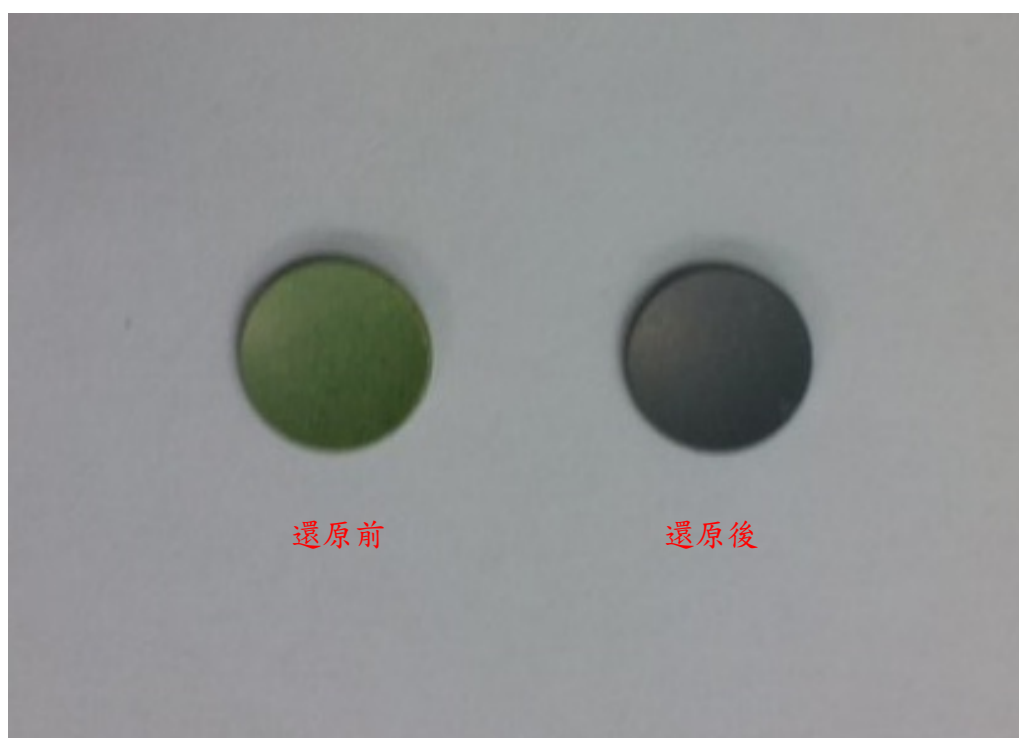


圖2-9 還原前後之電池試片

2.3.5 實驗參數設定

下列為本實驗實驗參數設定表

表2-3 實驗中參數設定表

實驗變因	參數設定					
陽NiO/YSZ比例	50%	60%	65%	70%	75%	80%
陽極孔隙率 (成孔劑加入量)	0%	10%	20%	30%	50%	
陽極厚度	450 μ m (200mg)	480 μ m (250mg)	930 μ m (500mg)	1375 μ m (750mg)	1600 μ m (1g)	
電解質厚度	20 μ m (8mg)	35 μ m (15mg)	65 μ m (20mg)	75 μ m (30mg)	95 μ m (50mg)	
共壓壓力	5 MPa	10 MPa	20 MPa	40 MPa	不抽氣	
陰極	AgPd	Ag	Pt	LSM		

2.4 特性分析

2.4.1 X光繞射儀 (X-Ray Diffractometer ; XRD)

使用X-Ray繞射儀(德國 Bruker D8 Advanced)，來鑑定粉末與電池之結構、結晶相與理論密度，操作條件為以CuK α (1.541838 Å)為入射X-Ray，工作電壓40 kV、電流30 mA，使用 $\theta/2\theta$ 之廣角模式，以適當之速度作掃瞄，掃瞄角度(2θ)從20~80 $^\circ$ ，每0.06 $^\circ$ 記錄一點。將測得的XRD

圖譜與JCPDS資料庫上的標準圖譜做比對。

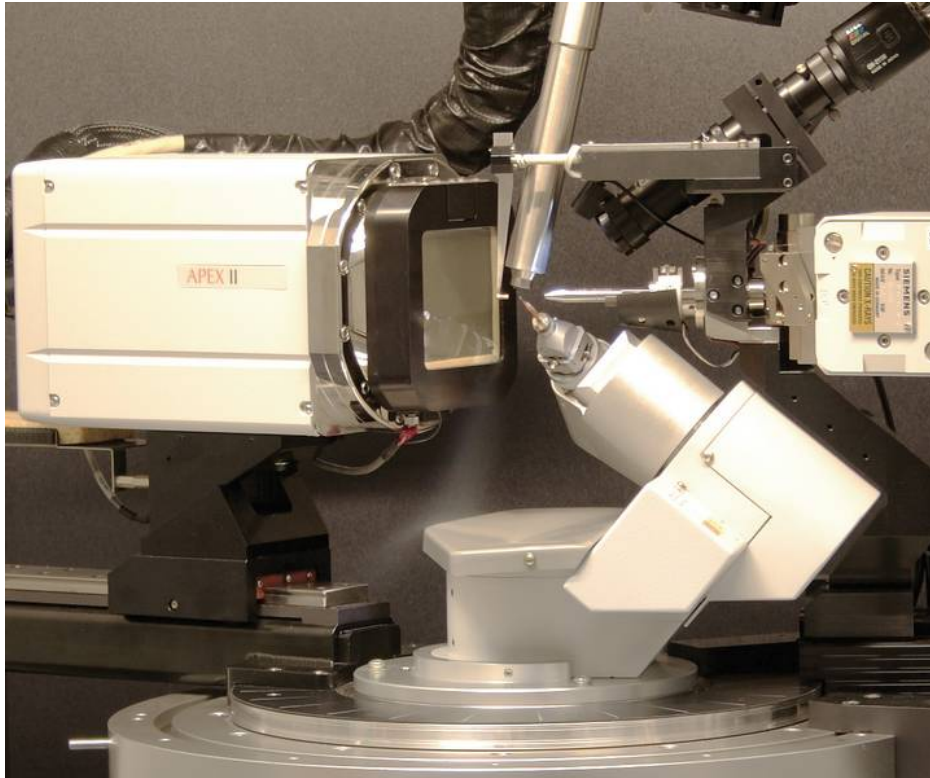


圖2-10 X光繞射儀

2.4.2 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscope ; SEM)

SEM分析主要是觀察試片燒結後顯微組織的結構觀測，使用的是台灣師範大學和台灣科技大學的JEOL JSM-6500F型掃描式電子顯微鏡分析，先將試片用碳膠帶固定，之後在鍍金以促進導電性，以觀察的電池試片顯微結構，使用電壓為15 kV，工作距離為12 mm。



圖2-11 JEOL掃描式電子顯微鏡

2.5 電池性能量測

2.5.1 燃料電池操作裝置

首先將銀線用銀鈀膠(Ag-Pd psate)固定在電池試片的陽極與陰極，之後再將電池試片以耐高溫陶瓷膠固定在氧化鋁(Al_2O_3)管上，務必要完全封填，以隔絕氣體。之後將通入氫氣燃料之石英管插入氧化鋁管中，並且放置高溫爐內進行SOFC操作。

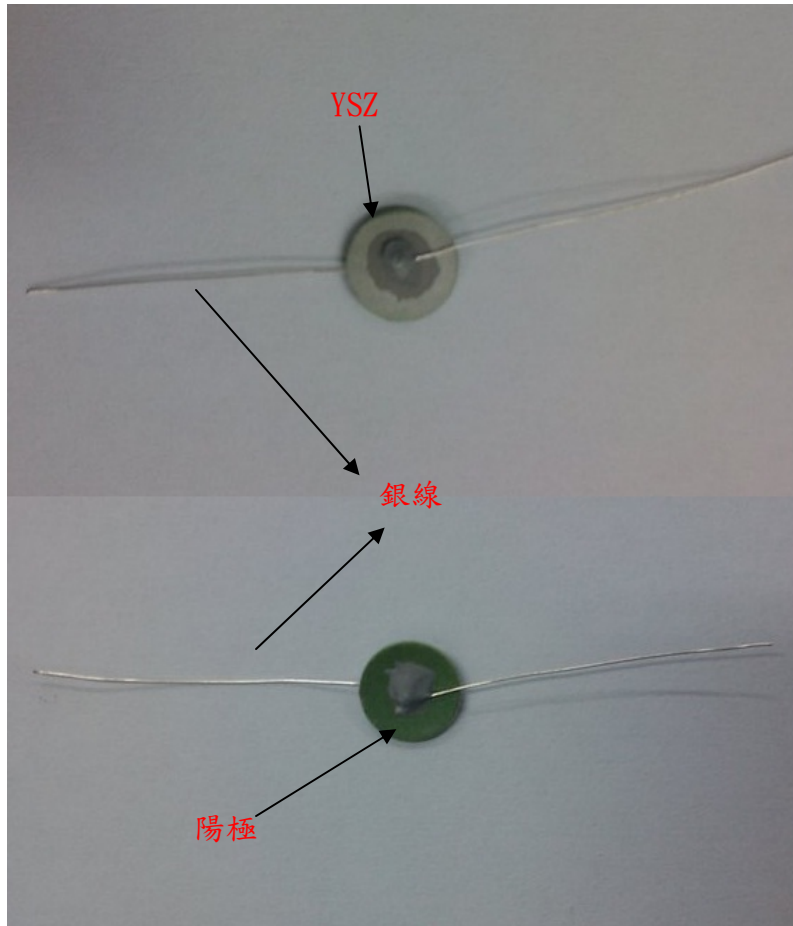


圖2-12 準備好之電池試片



圖2-13 封裝在氧化鋁管上之電池試片

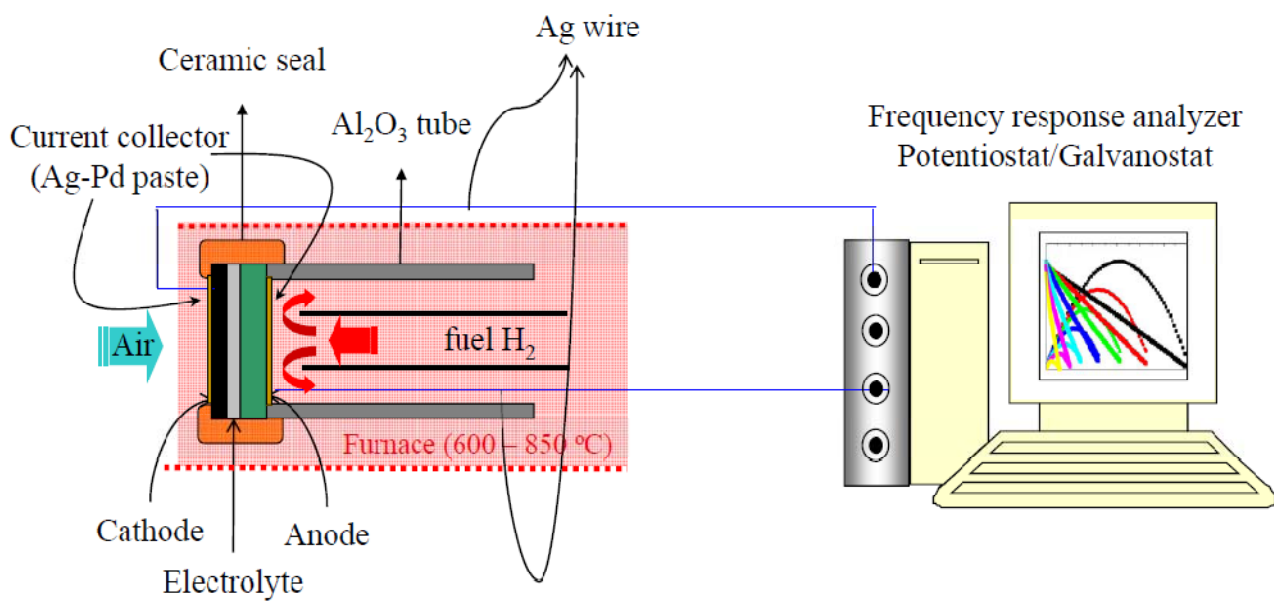


圖2-14 SOFC操作裝置圖示

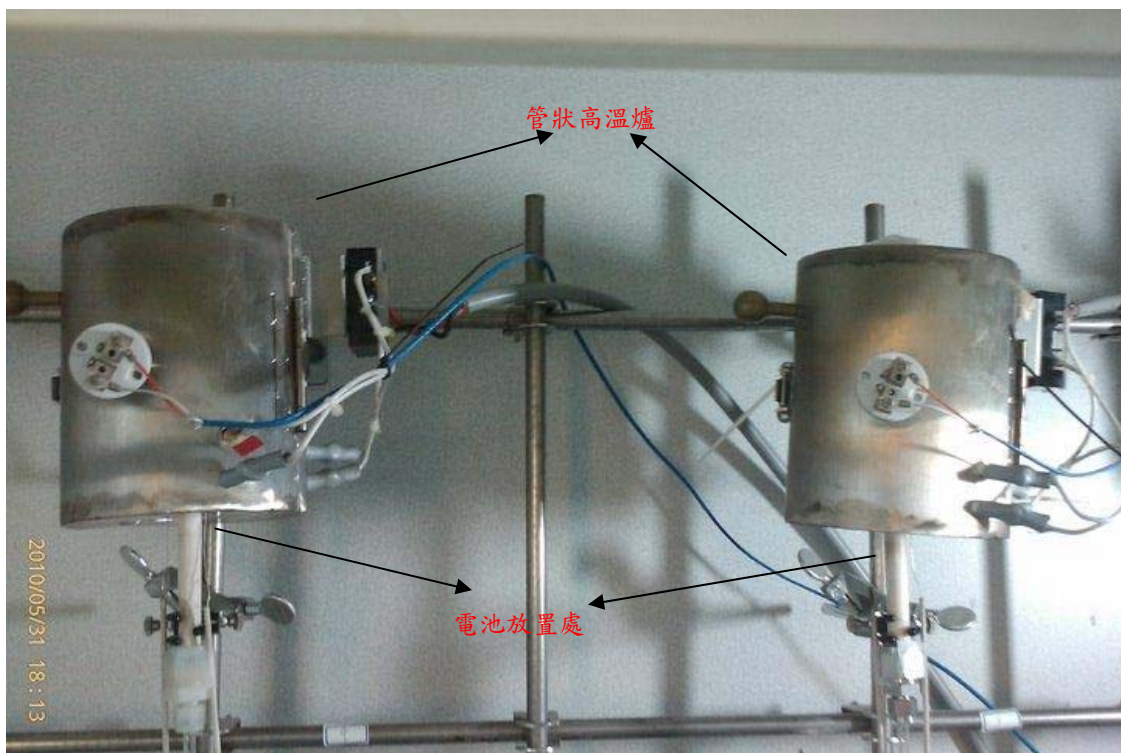


圖2-15 本實驗室之SOFC操作裝置

2.5.2 功率密度分析(Power Density)

以PGP201 Potentiostat /Galvanostat 進行測試，搭配VoltaMaster 4電化學軟體，一開始隨著溫度上升到600 °C先測量開路電壓(open circuit voltage ; ocv)，等到溫度到達600 °C而ocv 逐漸變穩定之後，在進行功率密度測試，固定電壓從900 ~ 300 mV測量電流，每次測量取25個點總共時間為一分鐘，最後再將電壓×電流即得功率。



圖2-16 PGP201 Potentiostat /Galvanostat

2.5.3 交流阻抗分析(AC Impedance)

目前本實驗室在交流阻抗分析測試方面才剛起步，我們主要是在電池做完功率密度分析後，在850 °C時測量，測量電阻大小並和功率密度結果相比較。



圖2-17 交流阻抗分析儀Hioki 3532-50

第三章 結果與討論

3.1 陽極粉末特性分析

3.1.1 NiO-YSZ粉末製備XRD分析

首先從製備NiO-YSZ來開始討論，總共使用四種方法來製備，主要是因為這四種方法都是常見的用來合成金屬陶瓷粉末的方法，所以都先試著合成粉末，之後在從這四種方法中比較出最好、最迅速和最方便的方法，以進行大量合成。將四種方法製備出來的粉末分別進行XRD分析。

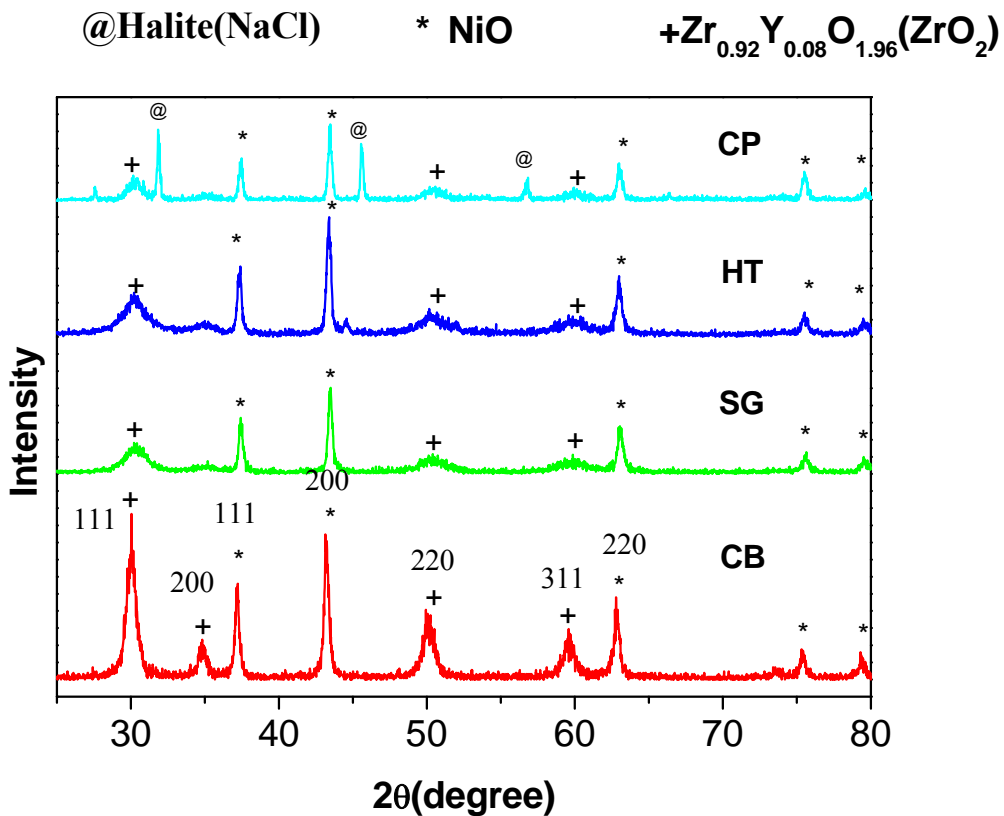


圖3-1 四種合成粉末的方法，在經過800°C 高溫鍛燒3小時之XRD分析圖譜，(SG—Sol gel；HT—Hydrothermal；CP—Co-precipitation；CB—Combustion)

由XRD分析圖譜中可以看到使用燃燒法合成出來的粉末相對於其它的方法有較強烈的訊號，此外使用燃燒法合成出來的粉體它具有比較良好的 $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ 訊號，而在其它的方法上這個訊號沒有這麼明顯。共沉澱法除了沒有明顯的 $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ 外，還多出其它的雜訊，可能是在實驗過程中加入的NaOH殘留。

	NiO				ZrO ₂			
method	CP	HT	SG	CB	CP	HT	SG	CB
2-Theta	43.420	43.321	43.460	43.440	30.400	30.199	30.362	30.260
FWHM	0.270	0.315	0.324	0.446	0.749	0.315	0.876	0.613
XS(A)	340.000	286.000	277.000	197.000	111.000	136.000	95.000	136.000

表 3-1 由四種合成粉末方法的XRD圖譜分析出來的particle size
(FWHM 代表半高寬；XS(A)代表 particle size)

由軟體分析XRD圖譜中的訊號可以得到particle size，由表中可以看到用燃燒法的NiO和ZrO₂粉末的particle size最相近，分佈最均勻，因此決定就使用燃燒法來當作電池陽極與電解質粉末製備的方法。

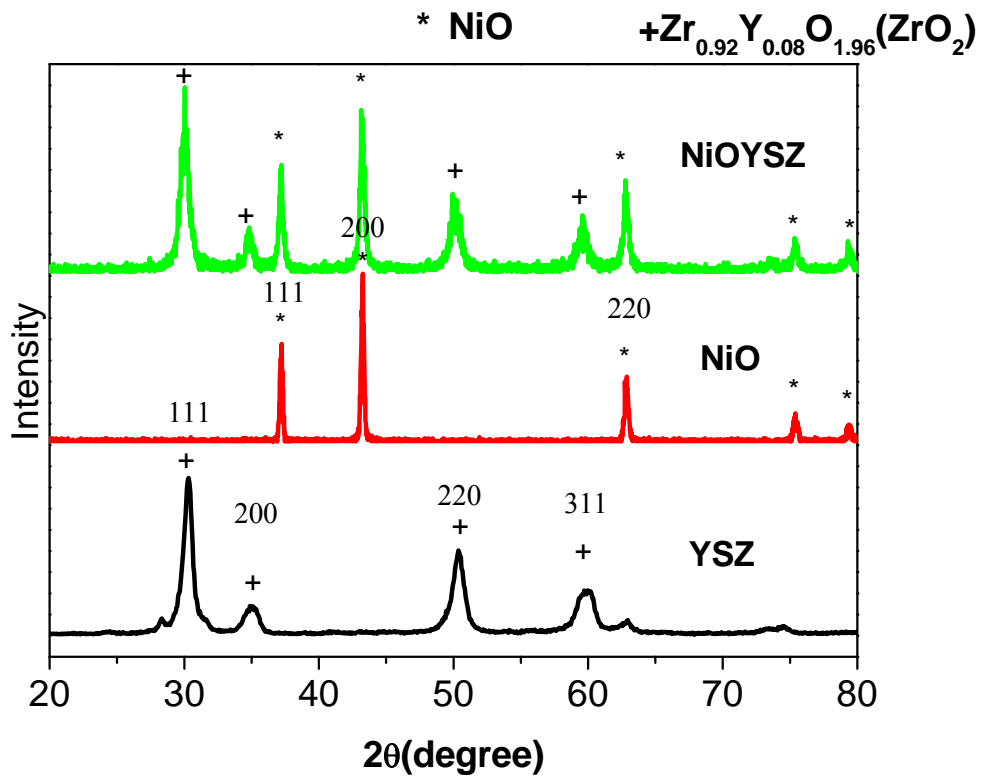


圖3-2 燃燒法合成出來的NiO和YSZ XRD分析圖譜

接下來分別用燃燒法單獨合成NiO和YSZ粉體來作比較，可以看到NiO與YSZ的peaks都相當符合。

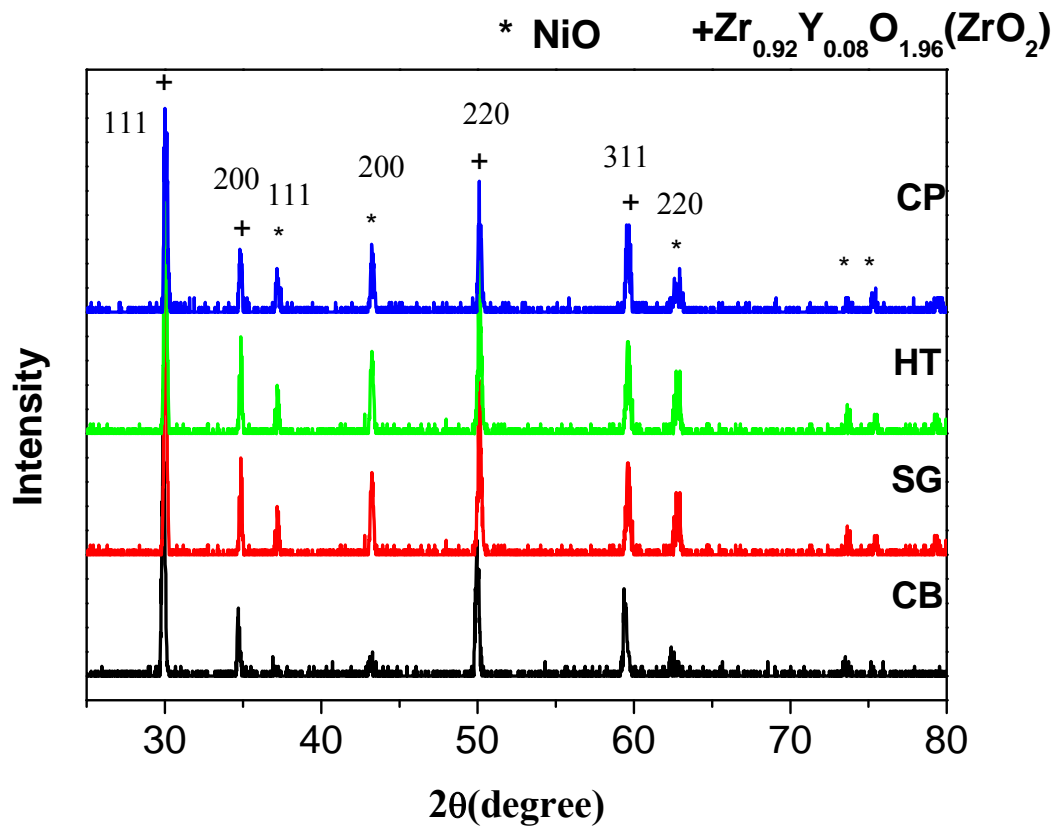


圖3-3 四種方法壓錠燒結1400°C 3小時XRD分析圖譜

經過1400°C 高溫燒結後，由於高溫燒結使的NiO-YSZ粉末晶相變穩定，因此四種方法的XRD分析圖譜都差不多，而且多餘的雜質也因為高溫被除去。

	NiO				ZrO ₂			
method	CP	HT	SG	CB	CP	HT	SG	CB
2-Theta	43.163	43.181	43.199	43.072	29.998	30.078	30.000	29.873
FWHM	0.189	0.159	0.216	0.225	0.214	0.192	0.176	0.240
XS(A)	546.000	690.000	445.000	424.000	435.000	503.000	567.000	377.000

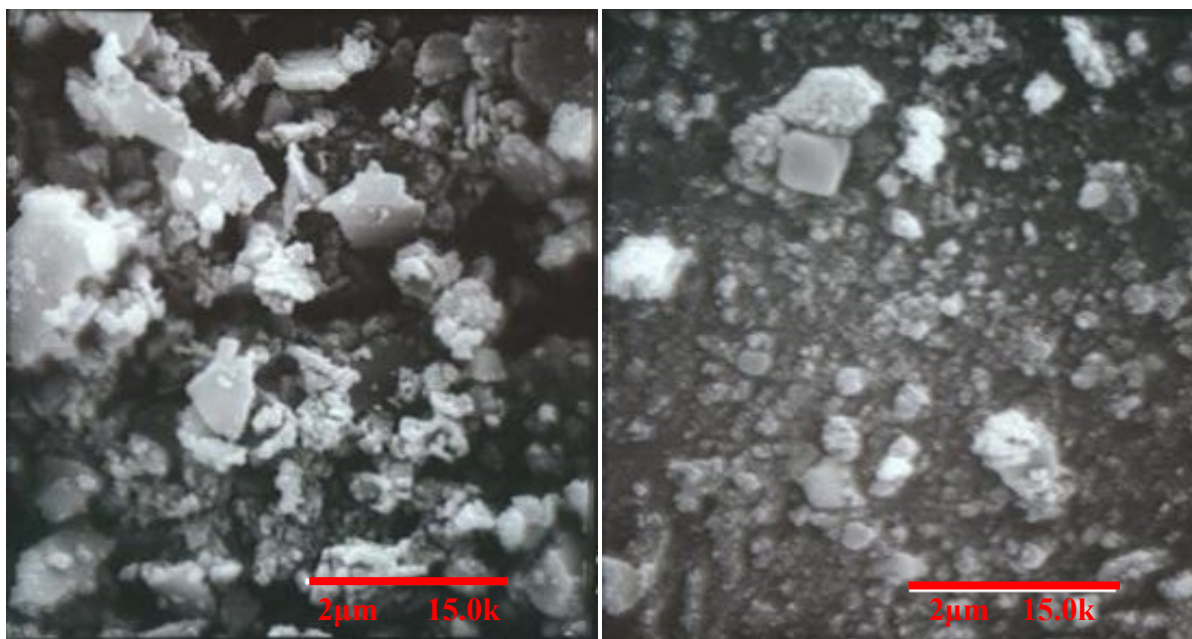
表 3-2 由四種方法壓錠燒結後的XRD圖譜分析出來的particle size

(FWHM代表半高寬；XS(A)代表particle size)

雖然經過高溫燒結之後四種方法合成出來粉體在XRD分析圖譜上的訊號幾乎都一樣，但是比較從XRD分析出來particle size可知壓錠燒結後仍然是燃燒法分佈最均勻，因此我們選擇用燃燒法進行後續的粉末製備，除了它的粉體XRD訊號較好之外，在壓錠過程中操作比較容易，由於它粉體的蓬鬆性好、粉末體積小可以在壓錠模具內均勻分佈。

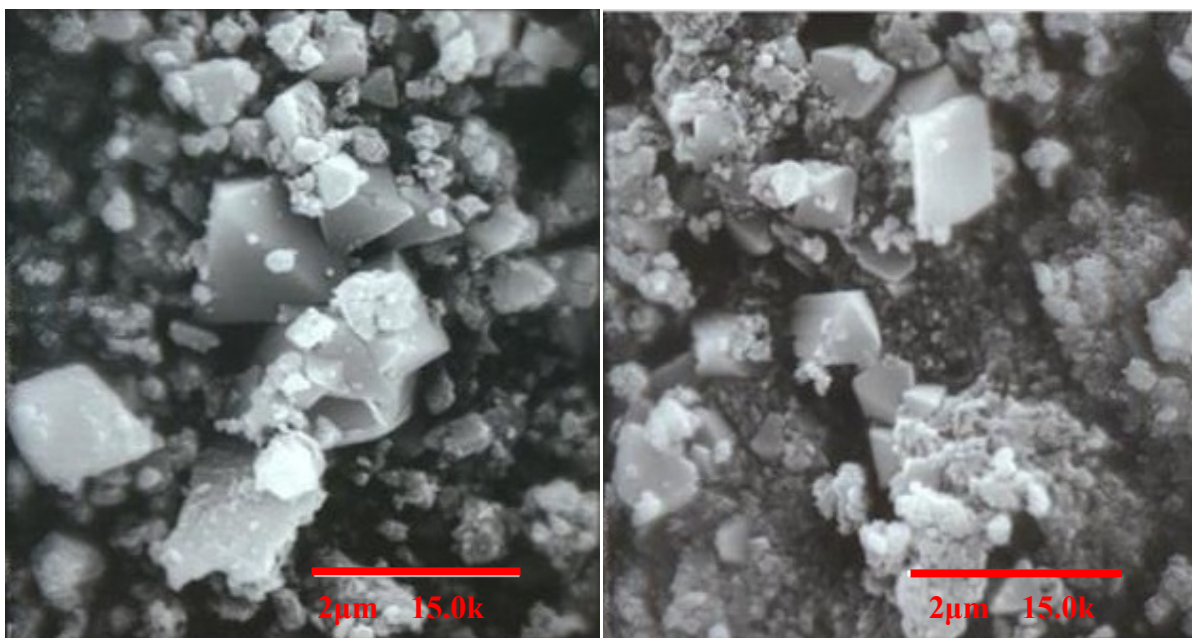
3.1.2 NiO-YSZ粉末製備SEM分析

將鍛燒之後的粉末先進行SEM分析，而不經過過篩，這樣比較可以看出粉末的原始性質。



(a)CB

(b)CP

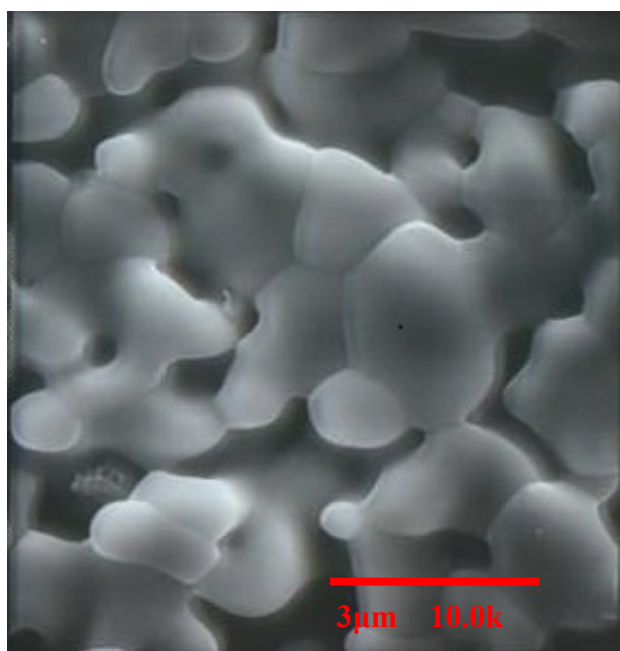


(c)SOL

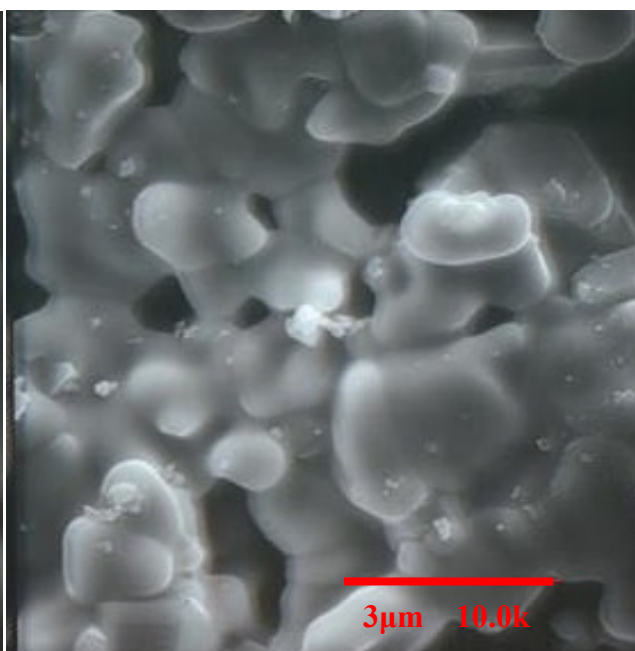
(d)HT

圖3-4 四種方法合成出的來NiOYSZ粉末SEM圖(倍率為15k) (a)CB(b)CP(c)SOL(d)HT

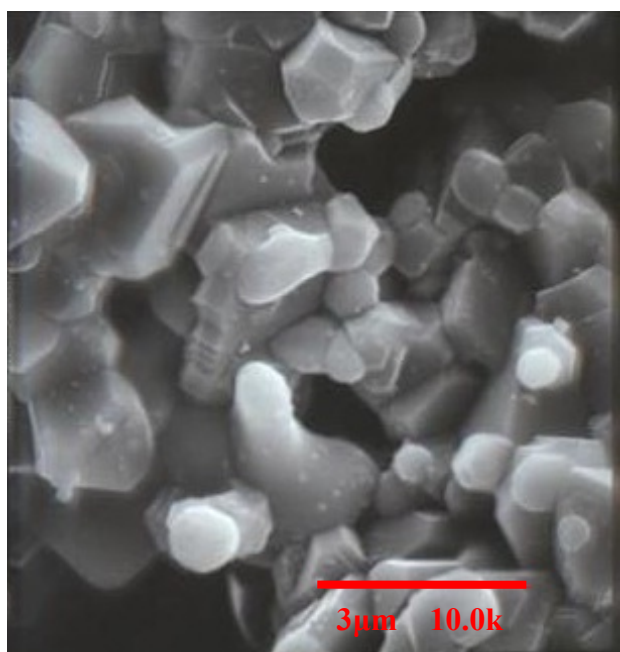
由SEM圖中可以看到使用凝膠-溶膠法和水熱法的粉末顆粒分佈比較不平均，而有一塊一塊團聚的現象，而燃燒法和共沉澱法這個情況比較小。之後將四種粉末分別進行壓錠再去做SEM分析。



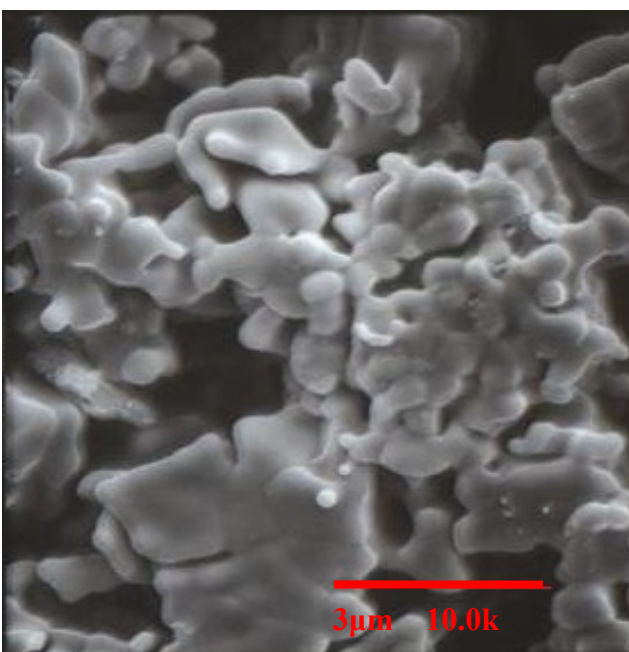
(a)CB



(b)CP



(c)SOL



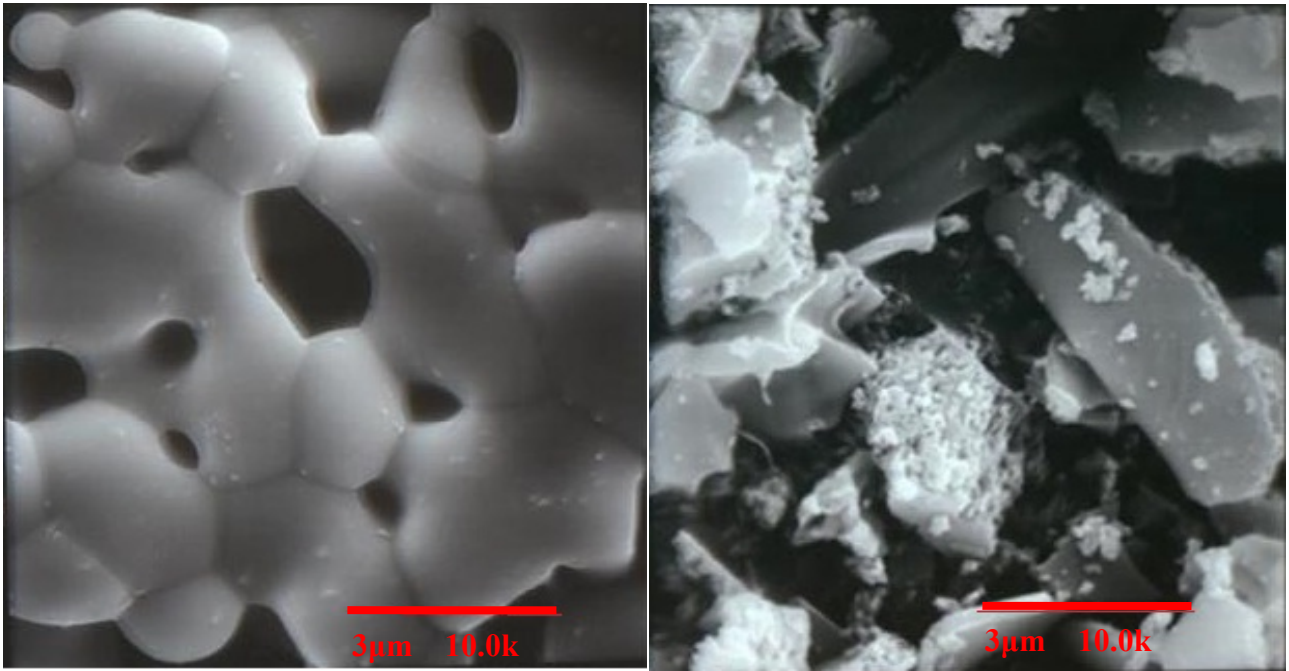
(d)HT

圖3-5 四種方法合成出來的粉末經過壓錠後SEM圖(倍率為10k) (a)CB(b)CP(c)SOL(d)HT

由SEM分析圖中可以看到用燃燒法合成出來的粉體經過壓錠後的效果比較好，晶界大小分佈均勻，而且連續的結合在一起；共沉澱法稍為好一點不過還是有小顆粒的粉末在表面上，凝膠-溶膠法則是型態沒有燃燒法和共沉澱法這麼好，水熱法則是晶界分佈不均型態更不好。因此這四種方法之中得到粉末效果最好的為GNP 燃燒法，同時在壓錠過程中也是GNP燃燒法操作最方便，經過過篩之後，比起其它三種的方法的粉體比較不會將粉卡在金屬模具內。

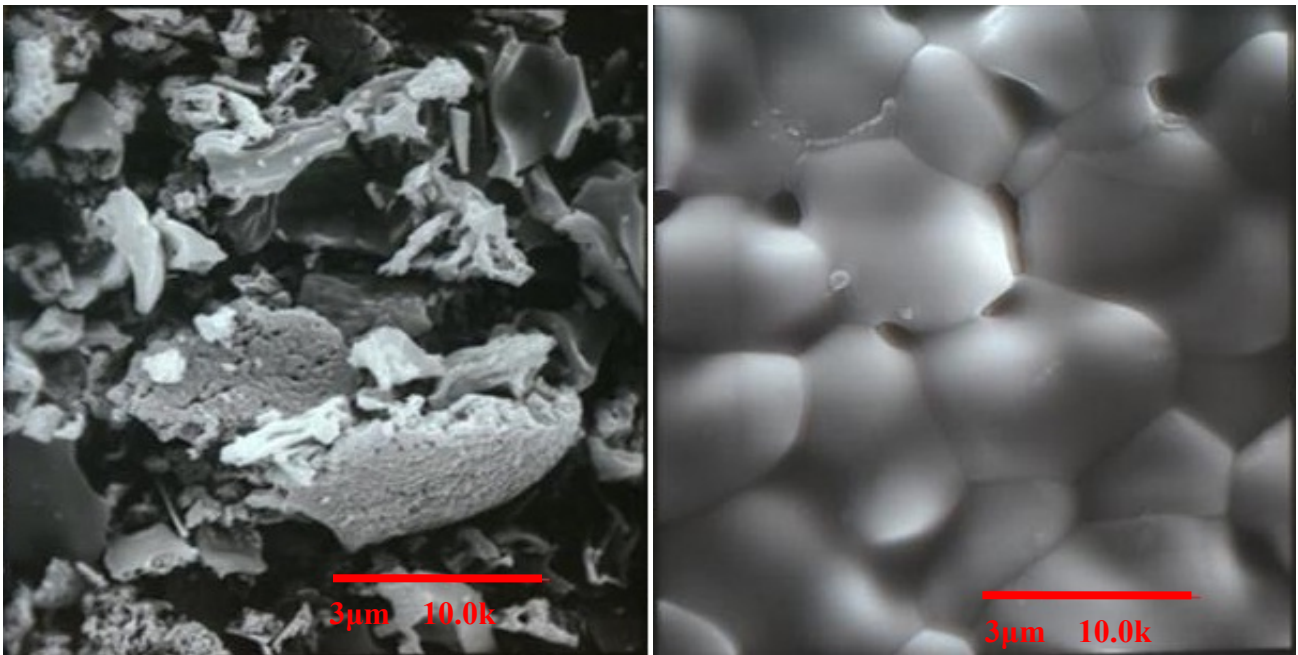
3.1.3 GNP製備粉末分析

於是開始用GNP燃燒法進行NiO-YSZ和YSZ粉末的製備，但是在合成粉末時發現一個現象，加入硝酸量愈多時甘胺酸的量也要跟著變多，因為硝酸與甘胺酸的比例必須要一定，可是加入的硝酸量/甘胺酸量越多，燒出來的YSZ 粉末也蓬鬆。因為在使用共壓法時需要比較蓬鬆的YSZ 粉末，這樣才能完全將少量的YSZ粉體覆蓋在陽極上，這樣出來的電解質才會夠薄，因此為了證實這個論點，進行添加不同硝酸量測試。



(a) 30 ml

(b) 50 ml

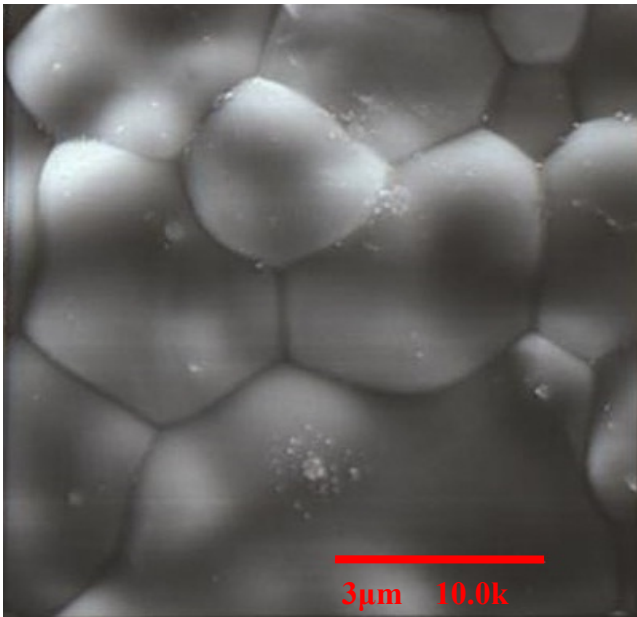


(c) 100 ml

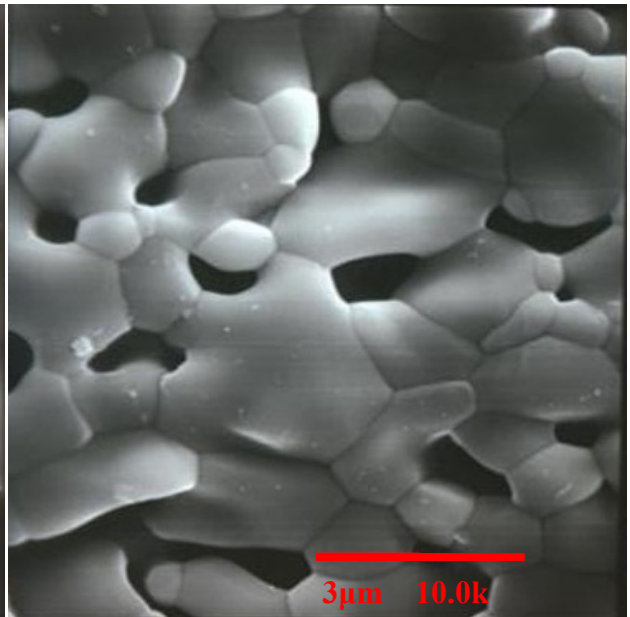
(d) TOSOH

圖3-6 添加不同硝酸量的YSZ和商業化YSZ粉末SEM圖(倍率為10k)(a)30 ml(b)50 ml(c)100ml(d)TOSOH

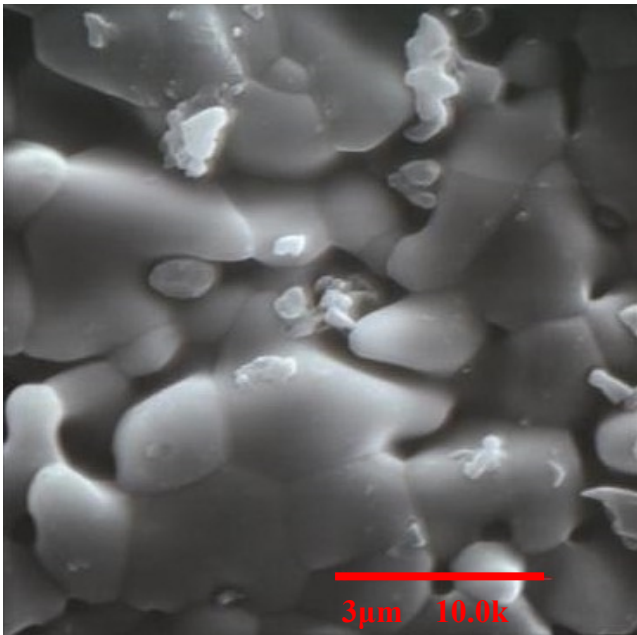
我們加入買來的YSZ粉體(TOSOH)一起比較，買來的YSZ顆粒比較小、密實缺乏膨鬆性因此不符合共壓需要。從SEM圖可以看到加入硝酸的量愈多YSZ粉體愈膨鬆，而最多添加的為100毫升。



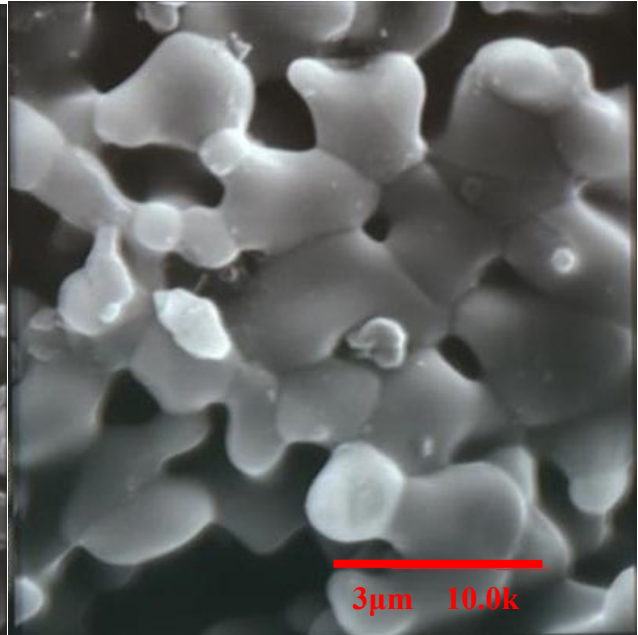
(a) 30 ml



(b) 50 ml



(c) 100 ml



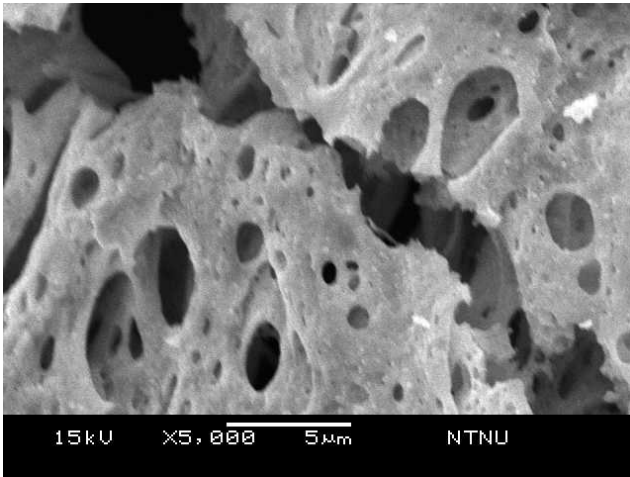
(d) 200 ml

圖3-7 添加不同硝酸量的YSZ和商業化YSZ粉末壓錠後SEM圖(倍率為10k) (a)30 ml(b)50 ml(c)100 ml(d)200 ml

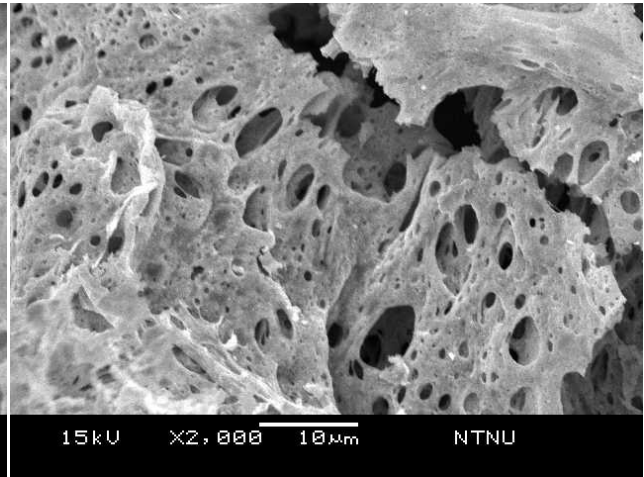
在壓錠之後可以看出添加硝酸的量愈多，燒出來的粉末所壓出來的尺寸愈小，因此硝酸加入的量愈多YSZ 粉末的尺寸大小愈小，壓出來的效果也比較好。在這裡就沒對商業化YSZ粉末進行壓錠，因為不好操作，粉末會一直黏在金屬模具上，使壓錠失敗。

3.1.4 新舊燃燒法SEM分析

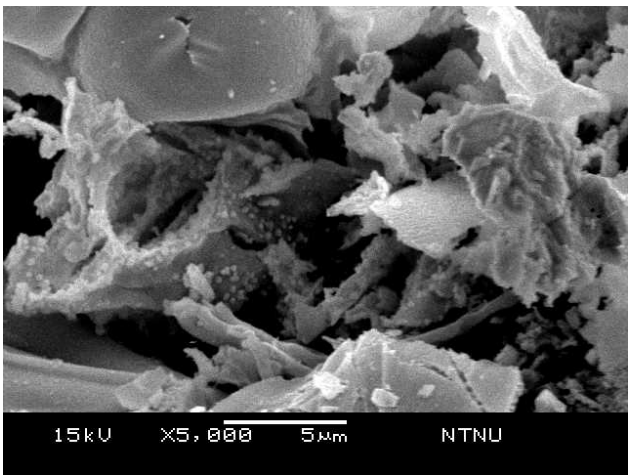
由於一開始我們所用的燃燒法必須加入大量硝酸及甘胺酸，產率不好以及收集粉末困難，以及剛剛上面所述為了達到顆粒大小比較小的YSZ 粉末，必須要用到大量的硝酸，因此想要改進這點。後來先計算出金屬離子與甘胺酸的比例，改進所需添加的量，而使所需要添加的甘胺酸量降低將近10倍，而使產率提升，粉末易收集。



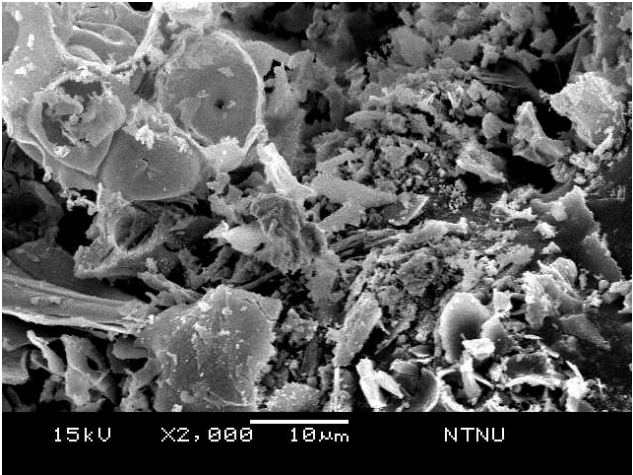
(a)新燃燒法(倍率為5k)



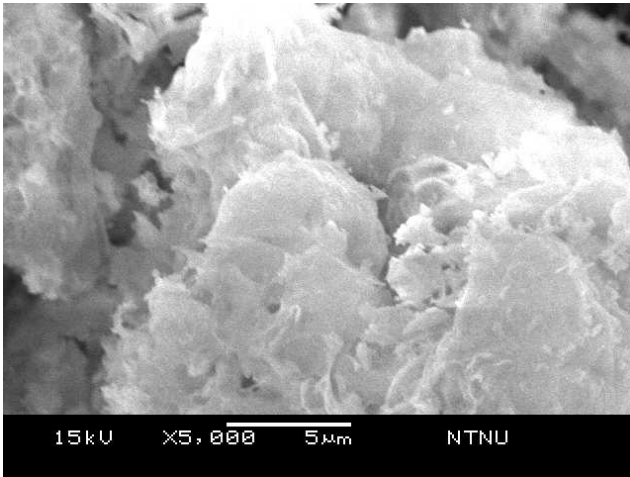
(b)新燃燒法(倍率為2k)



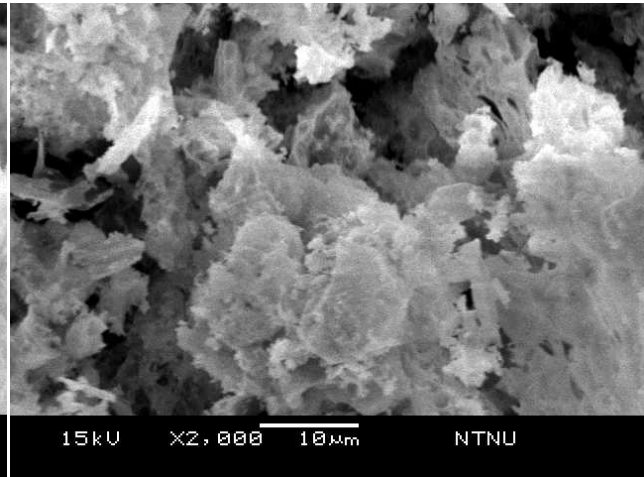
(c)舊燃燒法NiO-YSZ(倍率為5k)



(d)舊燃燒法NiO-YSZ(倍率為2k)



(e)新燃燒法 YSZ(倍率為 5k)



(f)新燃燒法 YSZ(倍率為 2k)

圖3-8 (a),(b)新燃燒法合成出來的NiO-YSZ粉末；(c),(d)舊燃燒法；(e),(f)新燃燒法合成出來的YSZ粉末

由SEM 圖中可以看出改良過的燃燒法燒出來的粉末孔洞大小分佈均勻，而且具有連續的孔洞；而舊的燃燒法看不出來孔洞，顆粒大小分佈不均勻，因此得到經過改良的GNP燃燒法比較好。(e)、(f)為YSZ 粉末，可以看到經過改良的燃燒法燒出的YSZ 粉末具有蓬鬆的結構，正是我們想要的。

3.2 電池特性分析

3.2.1 電池燒結溫度分析

因為電池在陽極端容易產生過電位(overpotential)的效應，造成之主要的原因與陽極的燒結溫度有關，當燒結溫度太低時，容易使顆粒之間間隙過大，未能達成良好連結，導致離子於傳導過程中產生高阻力；若燒結溫度太高時，易使晶粒之間擴散形成太過緻密的一層，導致鎳金屬粒子遮蔽了孔隙，減少反應的活性位置，因此陽極的燒結溫度對於陽極效能有相當大的影響。我們進行了多種不同的溫度的燒結分別為1000、1200、1300、1400以及1500 °C，全都持溫5小時，此外還多加一個長時間燒結為持溫40小時，表示為1400L。

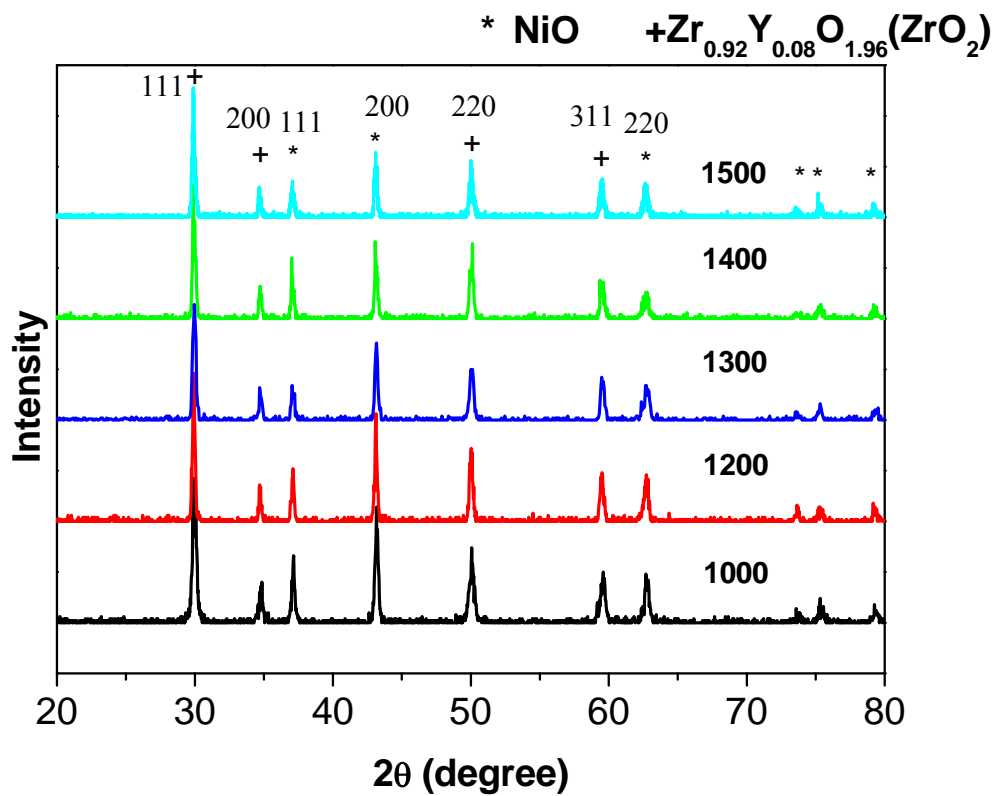


圖3-9 不同燒結溫度(持溫5小時)的NiO-YSZ試片XRD圖譜(NiO-YSZ陽極)

其實經過高溫燒結之後NiO-YSZ的晶格結構已經很完美了，從XRD分析圖譜可以看到愈高溫的訊號強弱幾乎都一樣，只有雜訊減少了一點，相對於粉末來說。

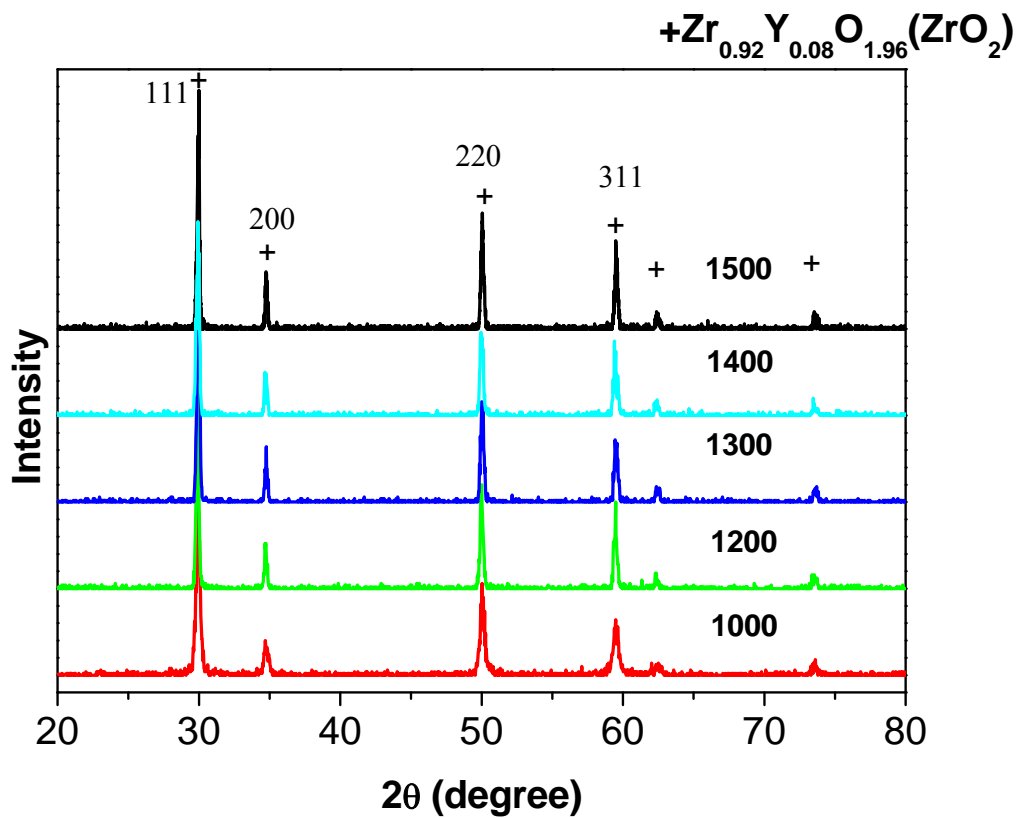


圖3-10 不同燒結溫度(持溫5小時)的NiO-YSZ試片XRD圖譜(YSZ電解質)

同樣的電解質YSZ的部分也是一樣的，愈高溫的peaks的訊號強弱也幾乎都一樣。

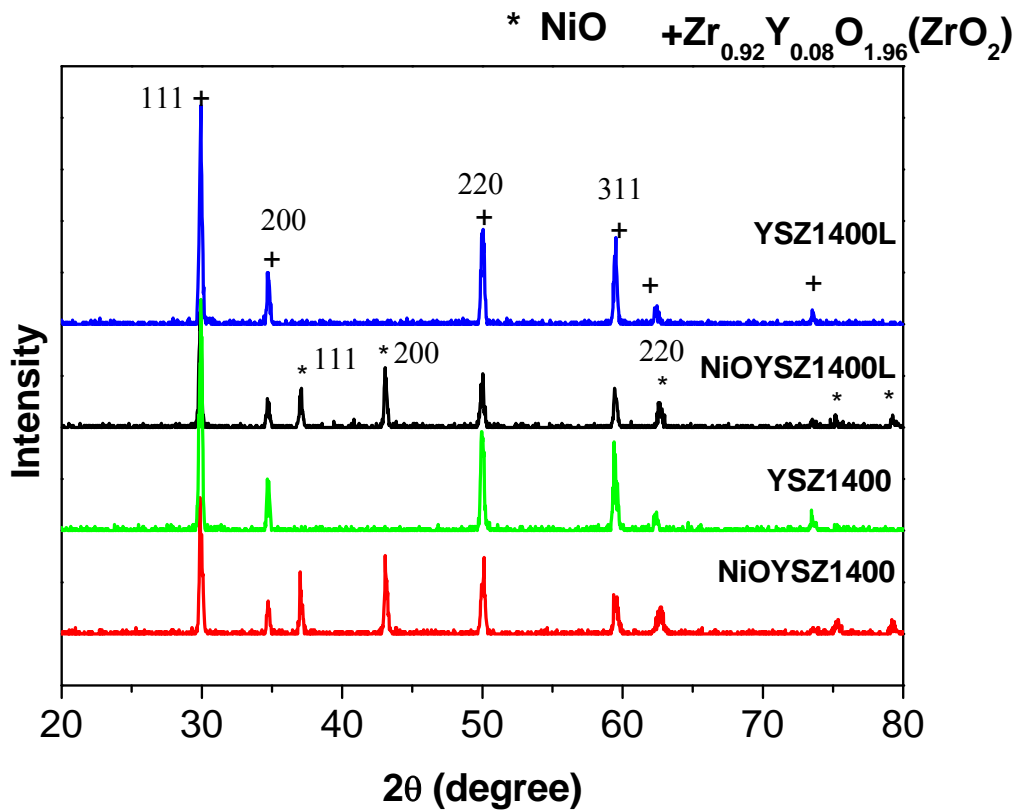


圖3-11 為NiO-YSZ試片在1400°C不同燒結時間之XRD分析圖譜，L代表經過40個小時的燒結，而一般的時間為5個小時。

在我們的結果中以1400 °C燒結溫度為最好的，有文獻指出NiO-YSZ陽極在1350 °C之燒結溫度²⁷，具有較高的電化學活性，因為有較多的三相介面和鎳金屬相的連結，因此在1350 °C之燒結溫度可得到最低的歐姆阻抗與陽極過電位，我們雖然沒做1350 °C，可是從燒出來的試片可以看在1300 °C試片還沒完全縮合，在1400 °C時才完全定型，由圖3-12比較試片面積的大小可看出。

基本上持溫40小時的peaks訊號強弱和持溫5小時的peaks訊號強弱幾乎都差不多，因為晶粒經過1400°C燒結之後因該已經穩定，如果沒有再升高溫度只是延長持溫時間的話在XRD應該沒有差異。

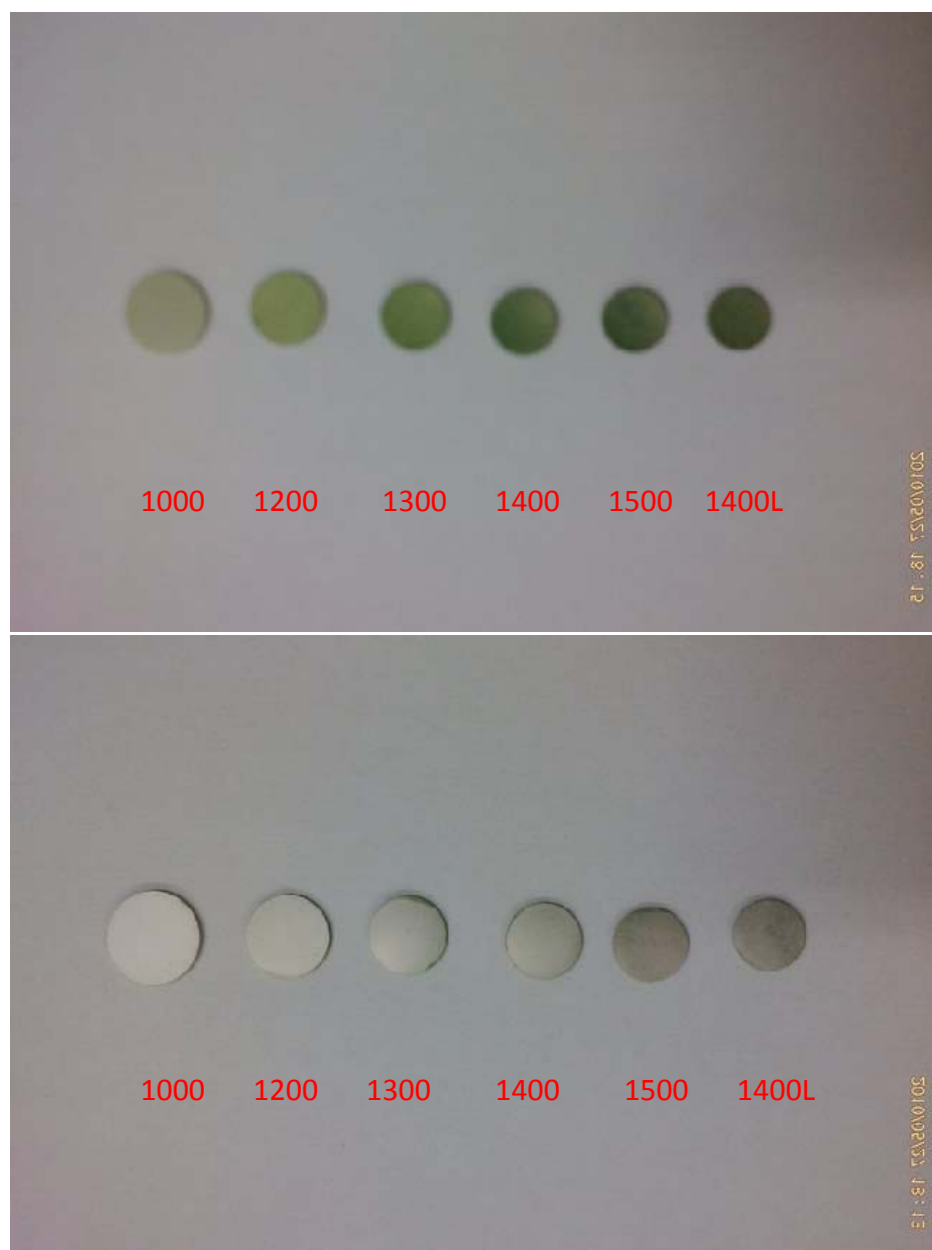
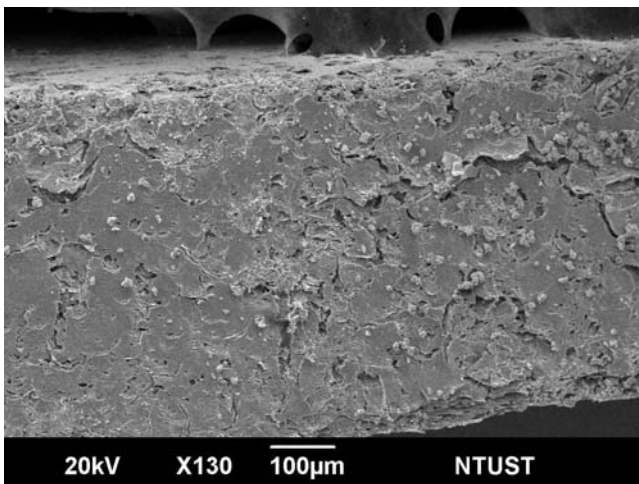
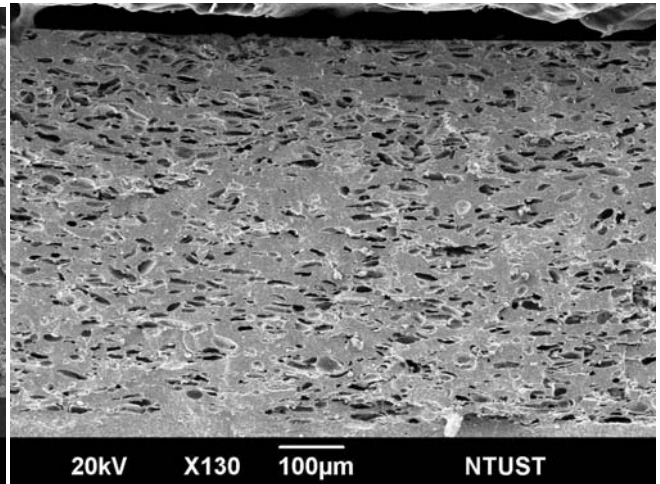


圖3-12 不同燒結溫度的半電池試片上為陽極面，下為電解質面

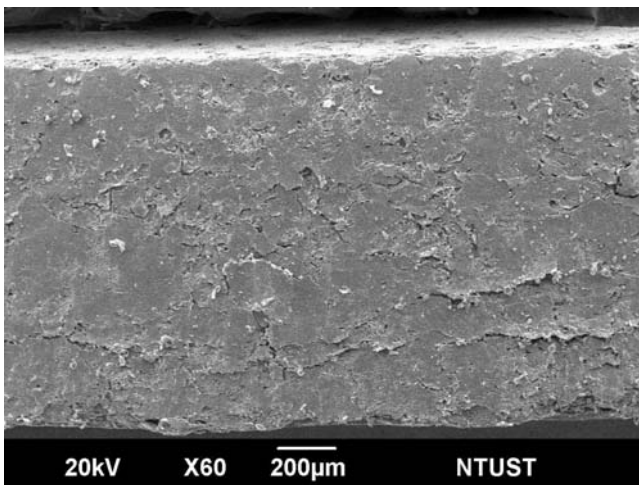
3.2.2 陽極厚度SEM分析



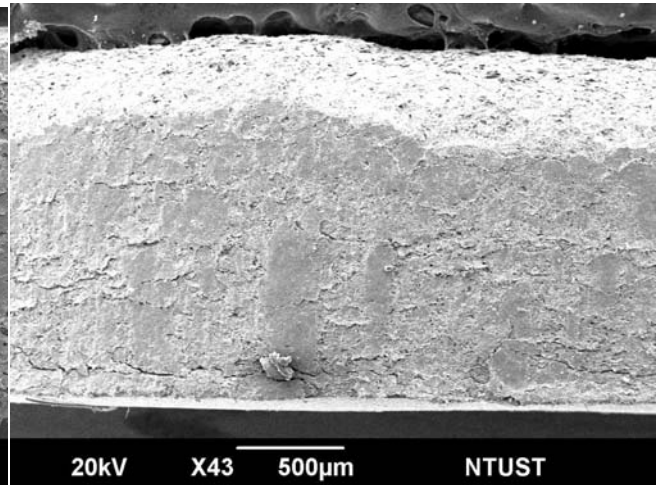
(a) 550 μm



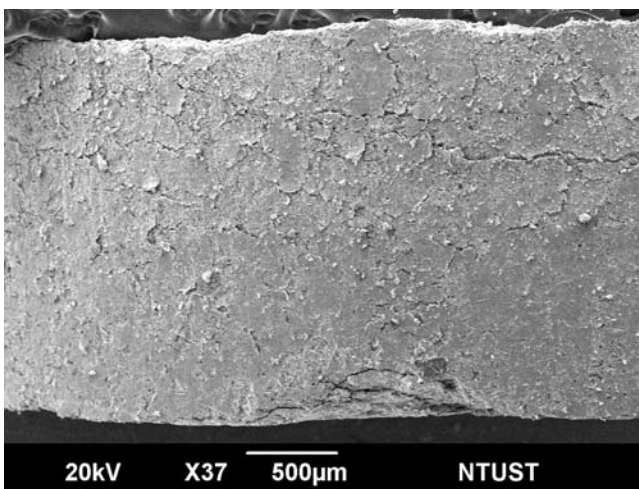
(b) 600 μm



(c) 1100 μm



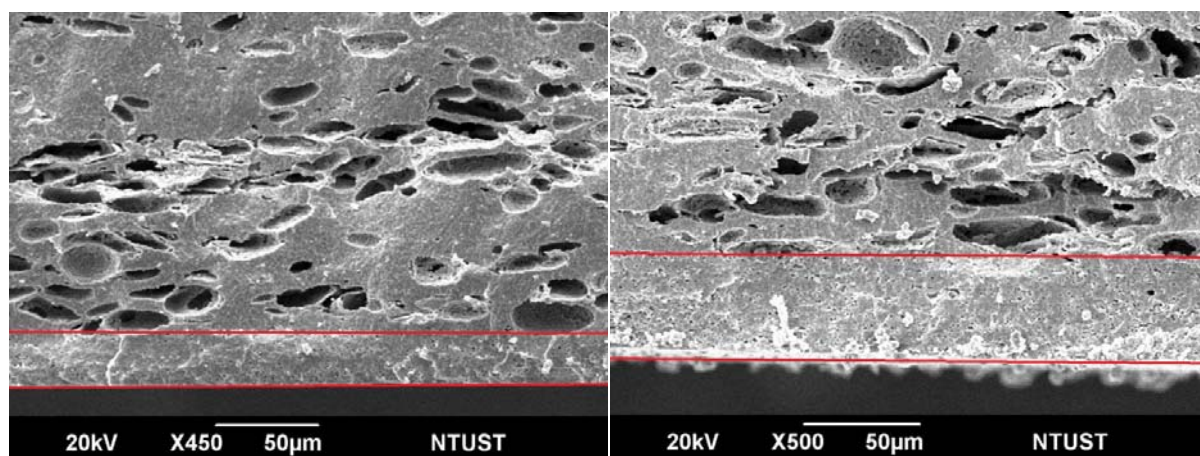
(d) 1600 μm



(e) 1800 μm

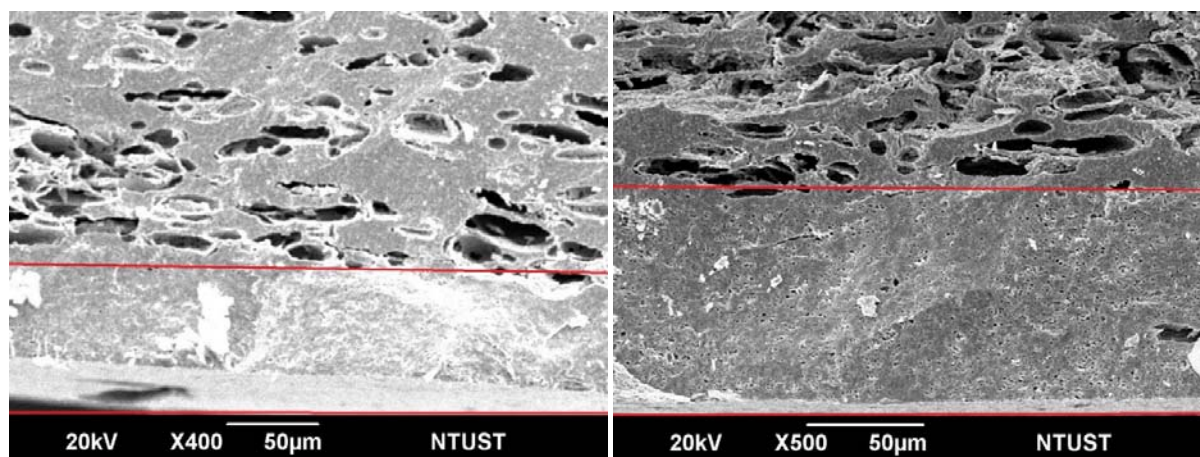
圖3-13 不同陽極厚度SEM圖(a) 450 μm (b) 480 μm (c) 110 μm (d)1600 μm(e)1800 μm

3.2.3 YSZ厚度SEM分析



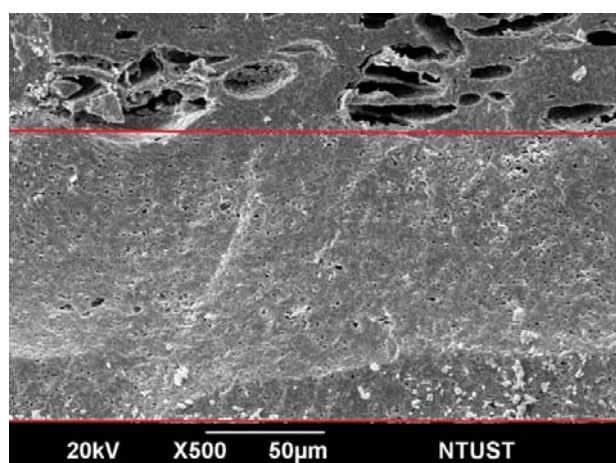
(a) 20 μm

(b) 45 μm



(c) 75 μm

(d) 95 μm



(e) 125 μm

圖3-14 不同電解質厚度SEM圖(a) 20 μm (b) 45 μm (c) 75 μm (d) 95 μm (e) 125 μm

3.2.3 陽極孔洞SEM分析

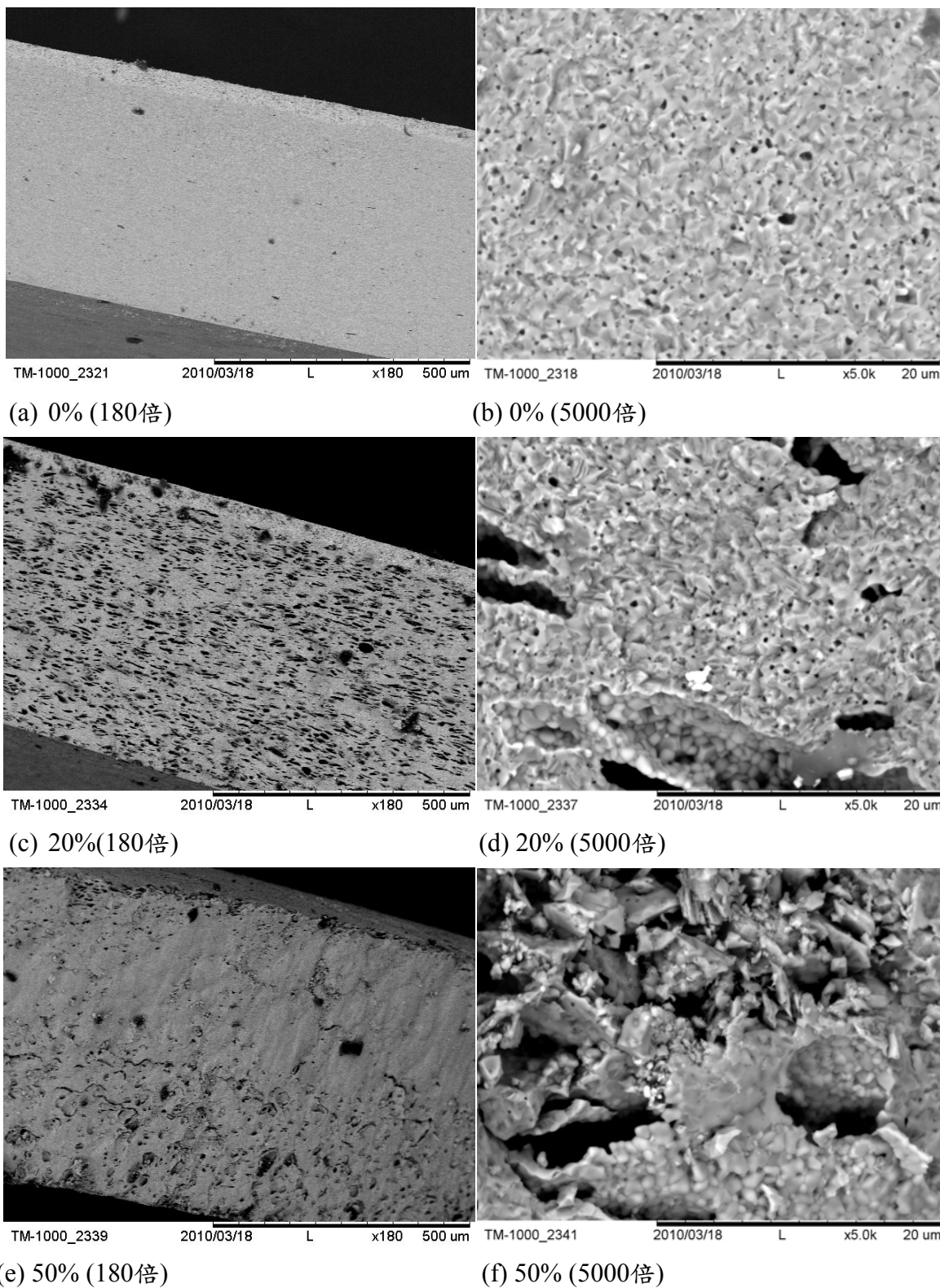
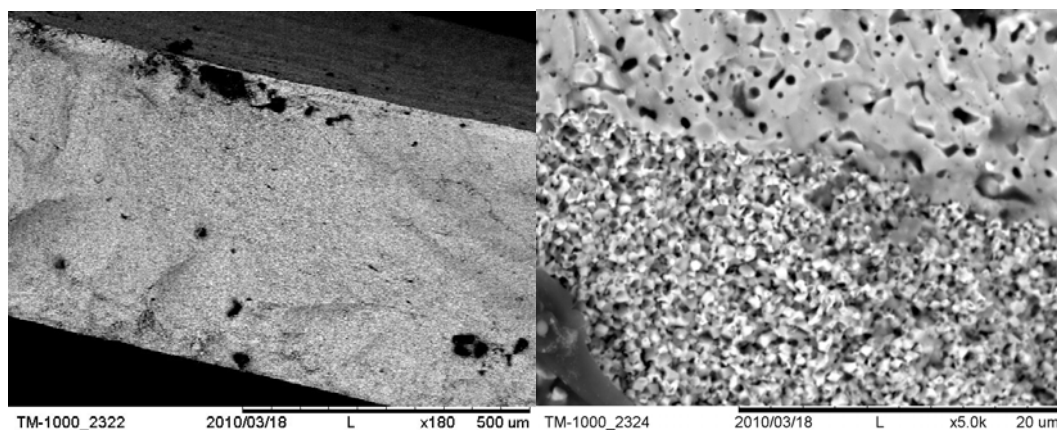


圖3-15 不同孔隙率在未經過氫氣還原之前SEM圖

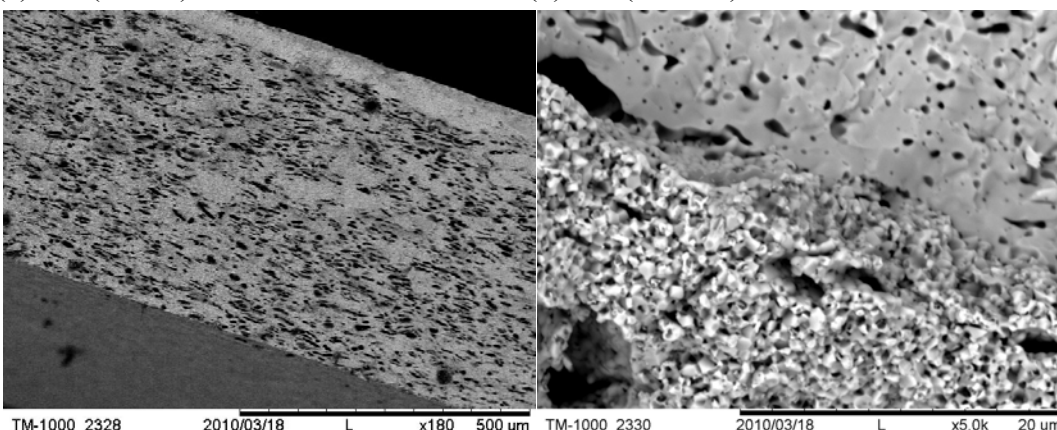
(a),(b)0%分別在180倍與5000倍下；(c),(d)20%分別在180倍與5000倍下；(e),(f)50%分別在180倍與5000倍下。

我們先從低倍率開始觀察，可以看到電池表面上的孔隙率就有差別了，成孔劑添加的愈少所形成的孔洞也愈少，而添加的愈多孔洞形成也愈多，隨後我們將倍率放大去觀察，依然可以觀察到同樣的結果，接著我們將電池用氫氣還原再做一次SEM分析。



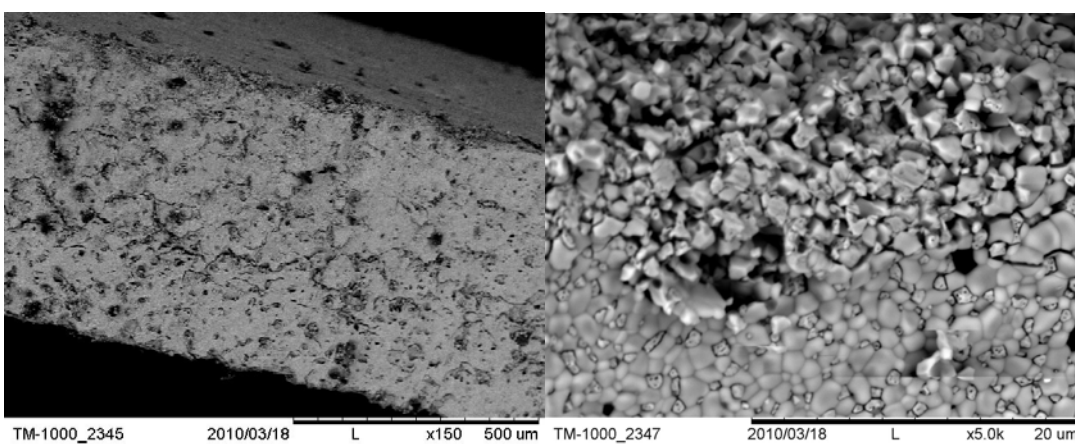
(a) 0% (180倍)

(b) 0% (5000倍)



(c) 20% (180倍)

(d) 20% (5000倍)



(e) 50% (180倍)

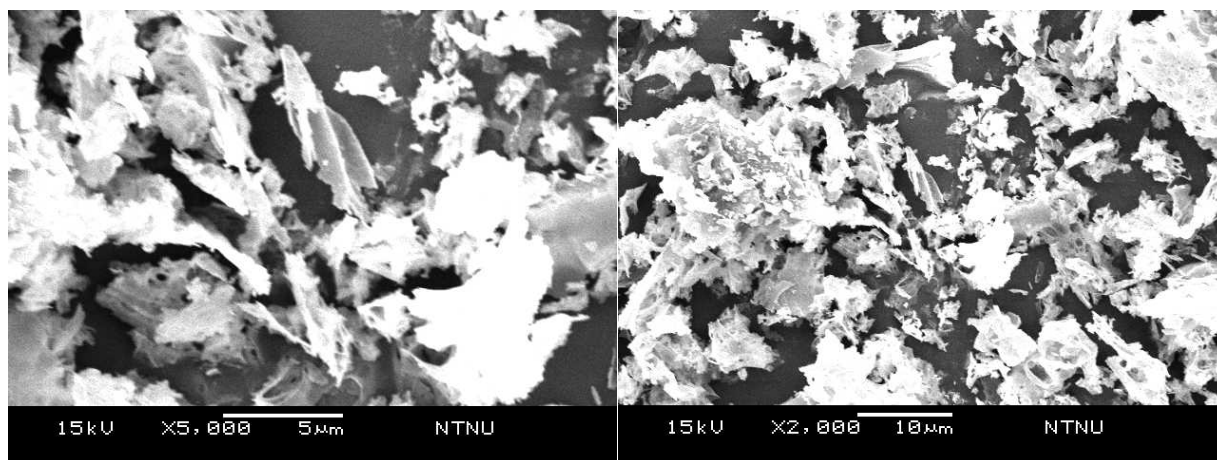
(f) 50% (5000倍)

圖3-16 不同孔隙率在經過氫氣還原之後SEM圖

(a),(b)0%分別在180倍與5000倍下；(c),(d)20%分別在180倍與5000倍下；(e),(f)50%分別在180倍與5000倍下。

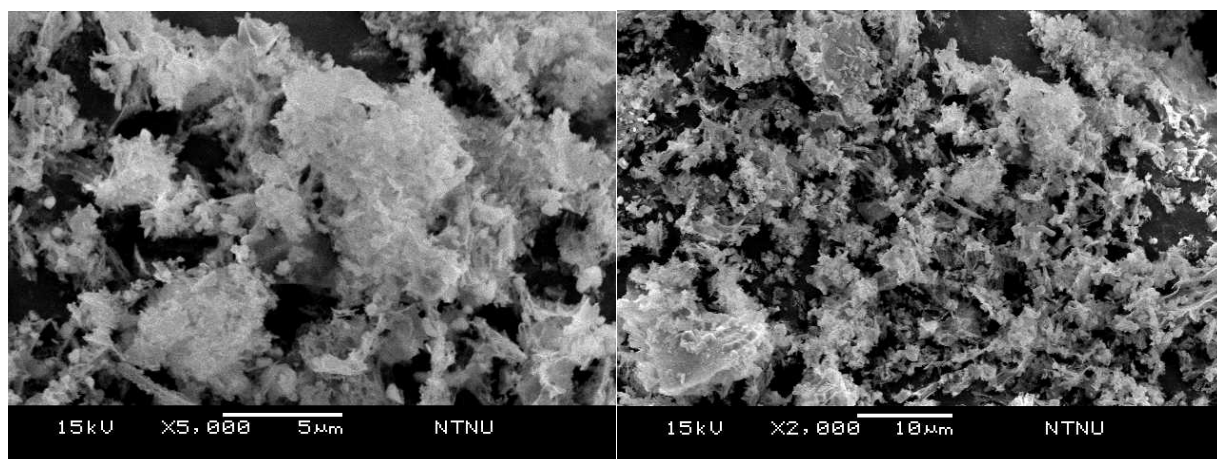
在經過氫氣還原之後，NiO被還原成Ni，會使得孔洞再次增加大，而從SEM圖上也可以看到這個現象，成孔劑加入的多寡影響也與上列相同。在未加成孔劑的試片(0%)，由於我們用的是多孔陽極NiO-YSZ本身就會有孔洞，我們加入成孔劑目的是要使孔隙率增加，以增加TPB；但是成孔劑加入太多(50%)可以看到孔洞變的太多太散，經過燒結後成孔劑被除去而使得孔洞大多而無法支撐結構，造成電池容易損壞，因此成孔劑加入的太多或太少都不好，必須要添加適量。在SEM分析只有去做0%、20%和50%這三種，之後電池性能會測試0%、10%、20%、30%和50%。目前我們孔隙率的大小是以添加成孔劑的量來決定，其實孔隙率的大小是要由儀器測出，如比表面積分析儀(BET)，由於時間的關係在這裡我們並未測試。

3.2.5 不同比例SEM分析



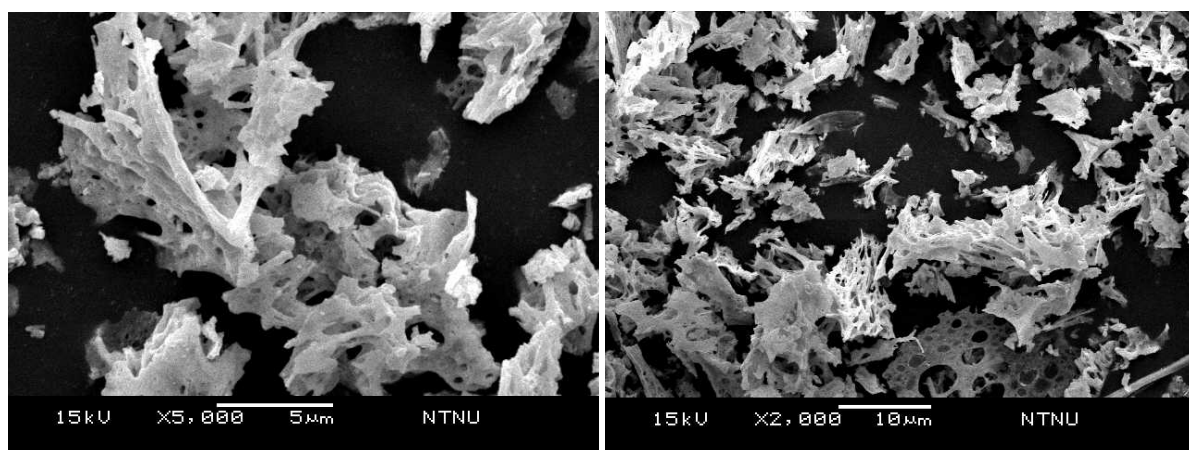
(a)50/50 (倍率為5k)

(b)50/50 (倍率為2k)



(c)60/40 (倍率為5k)

(d)60/40 (倍率為2k)



(e)70/30 (倍率為5k)

(f)70/30 (倍率為2k)

圖3-17 不同NiO與YSZ比例的粉體SEM圖

(a),(b)50/50分別在5000和2000的倍率下 (c),(d)60/40分別在5000和2000的倍率下 (e),(f)70/30分別在5000和2000的倍率下

將以各種不同比例的粉末直接去做SEM分析微結構，由於都是粉體都只是NiO與YSZ的比例不同，因此從SEM上觀察微結構比較無法比較，因此就去進行壓錠，分別在去氫氣還原前後去做SEM分析。

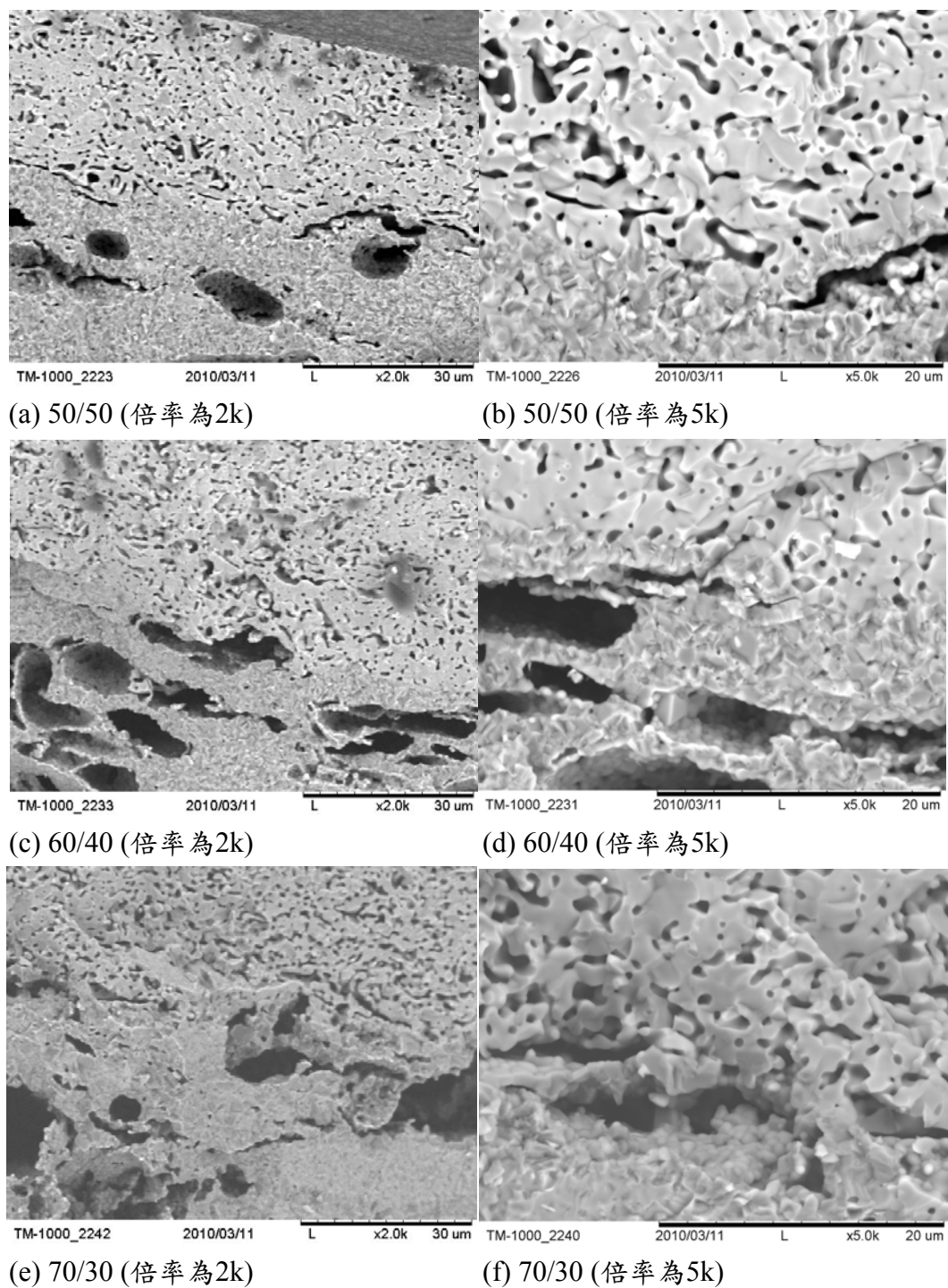


圖3-18 不同陽極比例壓錠後未經過氫氣還原之前SEM圖

(a),(b)50/50分別在2000和5000的倍率下 (c),(d)60/40分別在2000和5000的倍率下 (e),(f)70/30分

別在2000和5000的倍率下

基本上從SEM圖中也比較難分別出不同的陽極比例，因此只好用氫氣還原，之後再去做SEM分析，來看是否有差異。

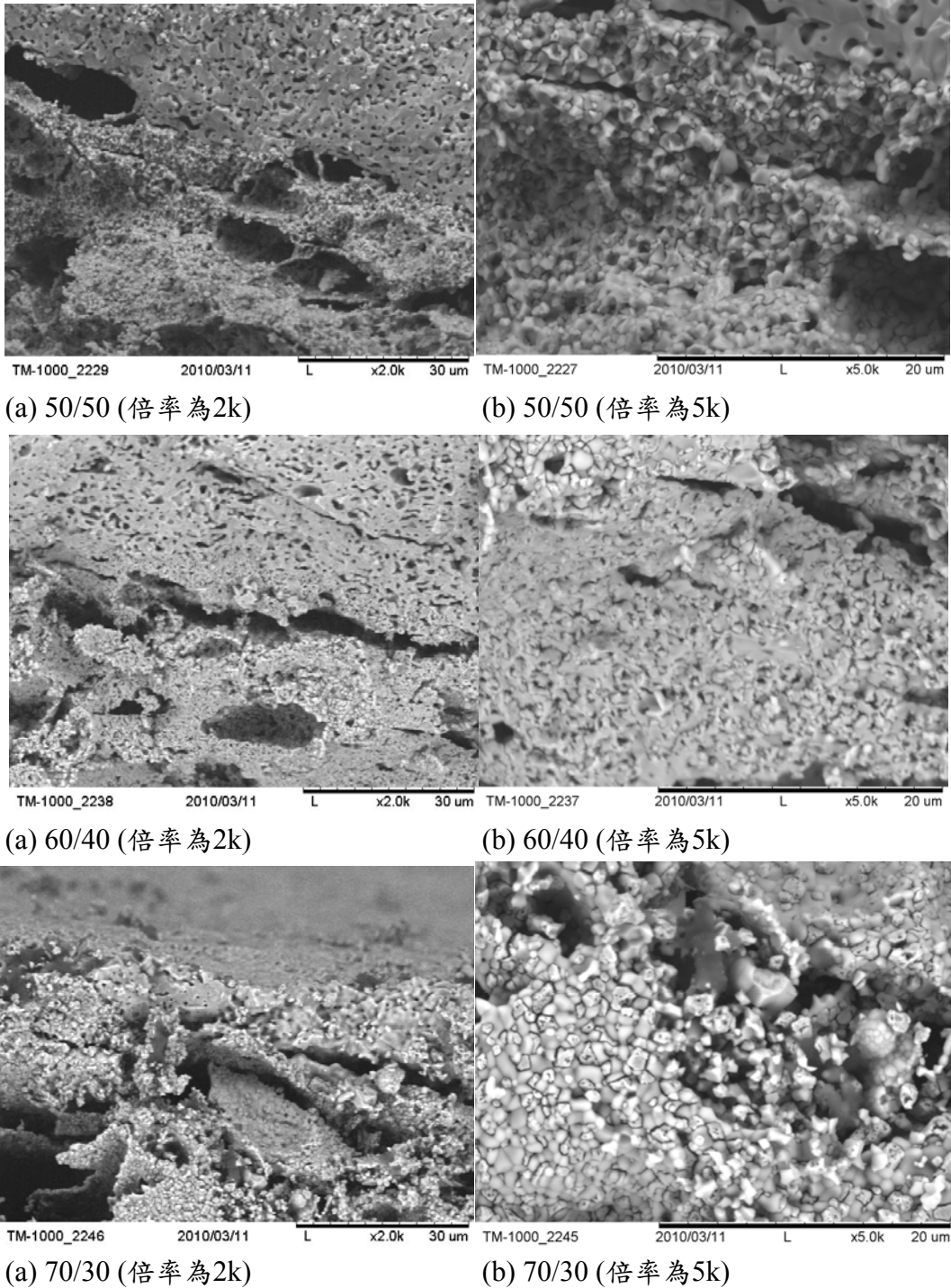
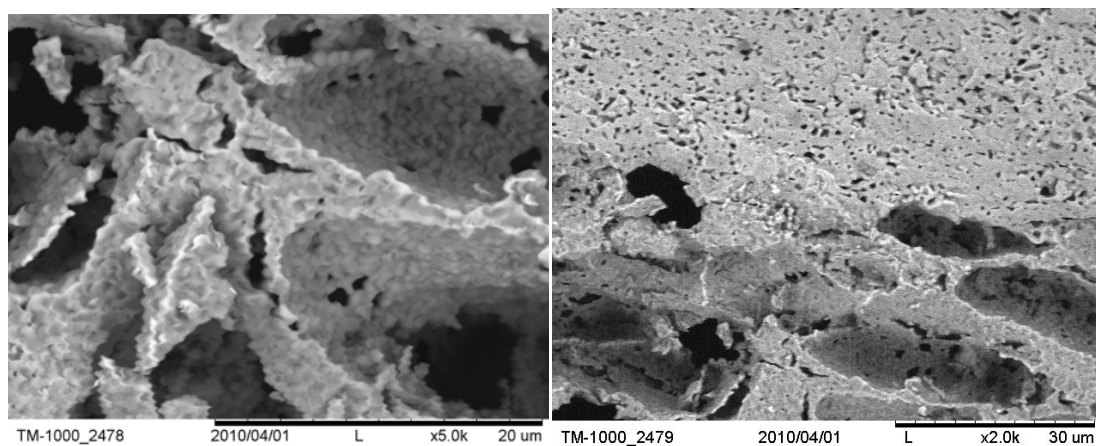


圖3-19 不同陽極比例壓錠後經過氫氣還原之後SEM圖

(a),(b)50/50分別在2000和5000的倍率下 (c),(d)60/40分別在2000和5000的倍率下 (e),(f)70/30分別在2000和5000的倍率下

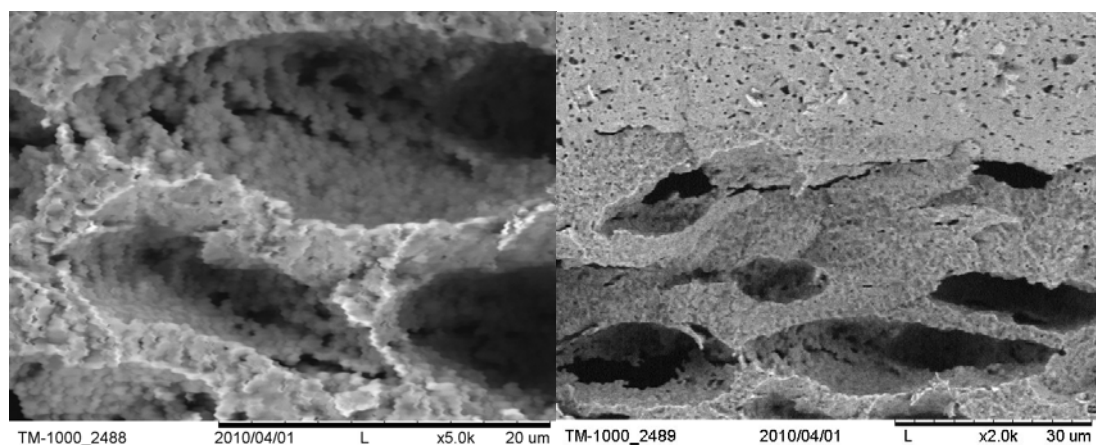
從SEM圖中可以觀察到70/30的試片經過氫氣還原之後孔洞有增多的趨勢，50/50的孔洞則增加的比較少，因為經過氫氣還原之後NiO被還原成Ni，而70/30由於Ni的含量比較多，因此有更多的NiO被還原，因此產生的孔洞會比50/50多。但是比例愈多也不一定會愈好，還要去做電池性能的測試才知道，之後會做50/50、60/40、65/35、70/30、75/25和80/20測試。

3.2.6 乾壓成型壓力SEM分析



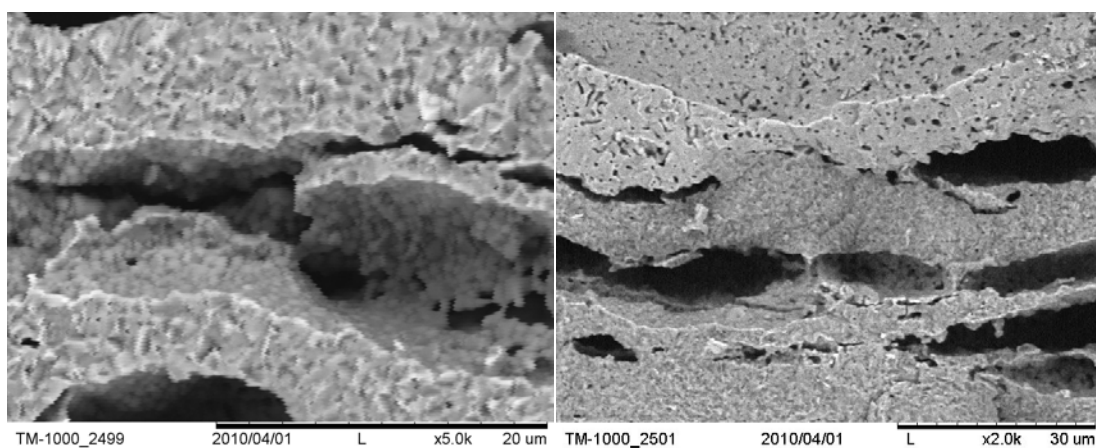
a) 10 MPa (倍率為5k)

(b) 10 MPa (倍率為2k)



(c) 40 MPa (倍率為5k)

(d) 40 MPa (倍率為2k)



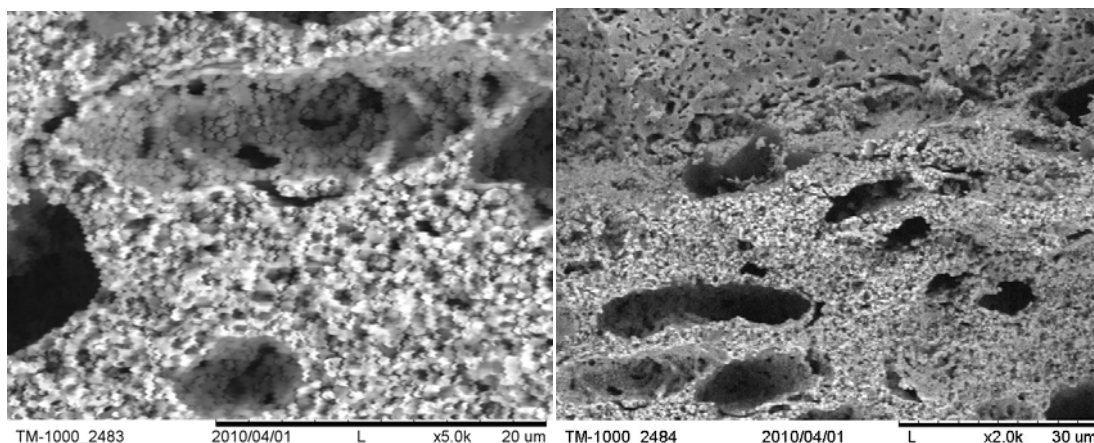
(e) 沒抽氣 (倍率為5k)

(f) 沒抽氣 (倍率為2k)

圖3-20 不同壓錠壓力未經氫氣還原之前SEM圖

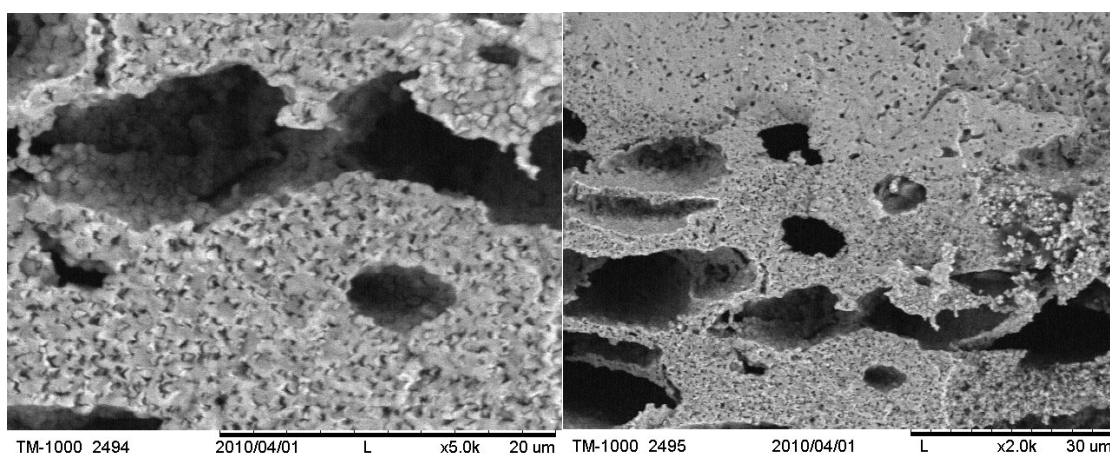
(a),(b)10 MPa分別在5000和2000的倍率下 (c),(d)40 MPa分別在5000和2000的倍率下 (e),(f)沒抽氣分別在5000和2000的倍率下

在SEM圖中比較難觀察出壓錠壓力對試片的影響，因此將試片用氫氣還原之後再去做SEM分析，以觀察是否有差異。而有抽氣和沒抽氣的差別，在SEM圖中也是難分別，可是在壓好的錠上我們看到有抽氣的試片比較光滑，會反光，而沒抽氣的則比較粗造，但是實際性能上的差異還是要做電池性能測試才能知道。



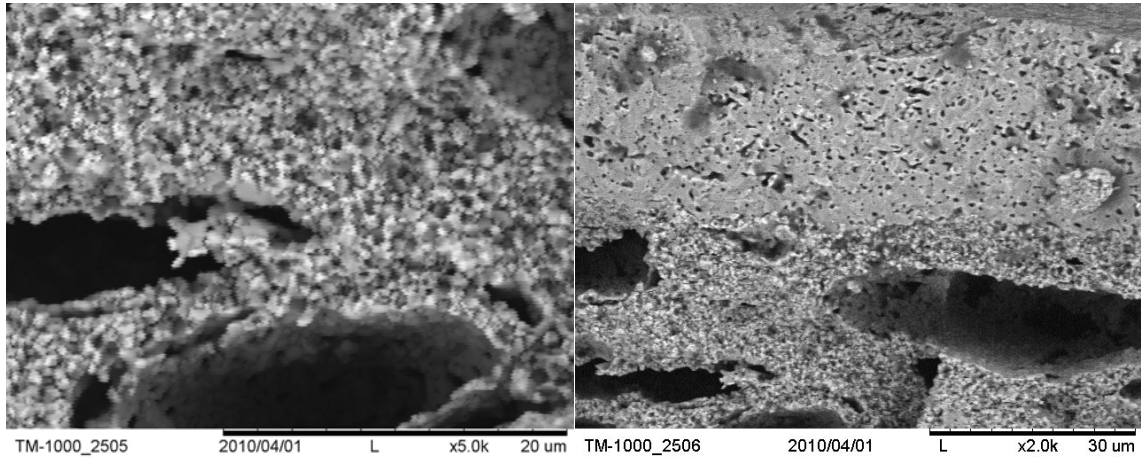
(a) 10 MPa (倍率為5k)

(b) 10 MPa (倍率為2k)



(a) 40 MPa (倍率為5k)

(b) 40 MPa (倍率為2k)



(a) 沒抽氣 (倍率為5k)

(b) 沒抽氣 (倍率為2k)

圖3-21 不同壓錠壓力在經氫氣還原之後SEM圖

(a),(b)10 MPa分別在5000和2000的倍率下 (c),(d)40 MPa分別在5000和2000的倍率下 (e),(f)沒抽氣分別在5000和2000的倍率下

同樣的在氫氣還原之後還是難比較出壓錠壓力的差異，因此可以假設壓錠壓力對電池的性能影響不大，於是我們再去做電池性能測試，測試的條件為5 MPa、10 MPa、20 MPa、40 MPa 和不抽氣

3.3 電池性能分析

在進行電池性能分析之前我們必須先確定電池實際作用的面積，之後才能用來算出功率。

由於從直徑13 mm的壓錠模具中在經過燒結出來的電池試片直徑為1 cm，而實際作用面積為 0.16 cm^2 ，因為一部分被陶瓷膠覆蓋住，就以此面積為實際作用面積。

在做性能測試前我們會先將試片以流速 50 cc/min 的 H_2 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下先還原1.5小時，之後拿去SOFC操作裝置下，在30分鐘內升溫到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ，此時會先測OCV(open circuit voltage)，主要是看電池在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 穩定時(約三個小時)，之後才開始性能測試。

3.3.1 NiO和YSZ比例的電池性能分析

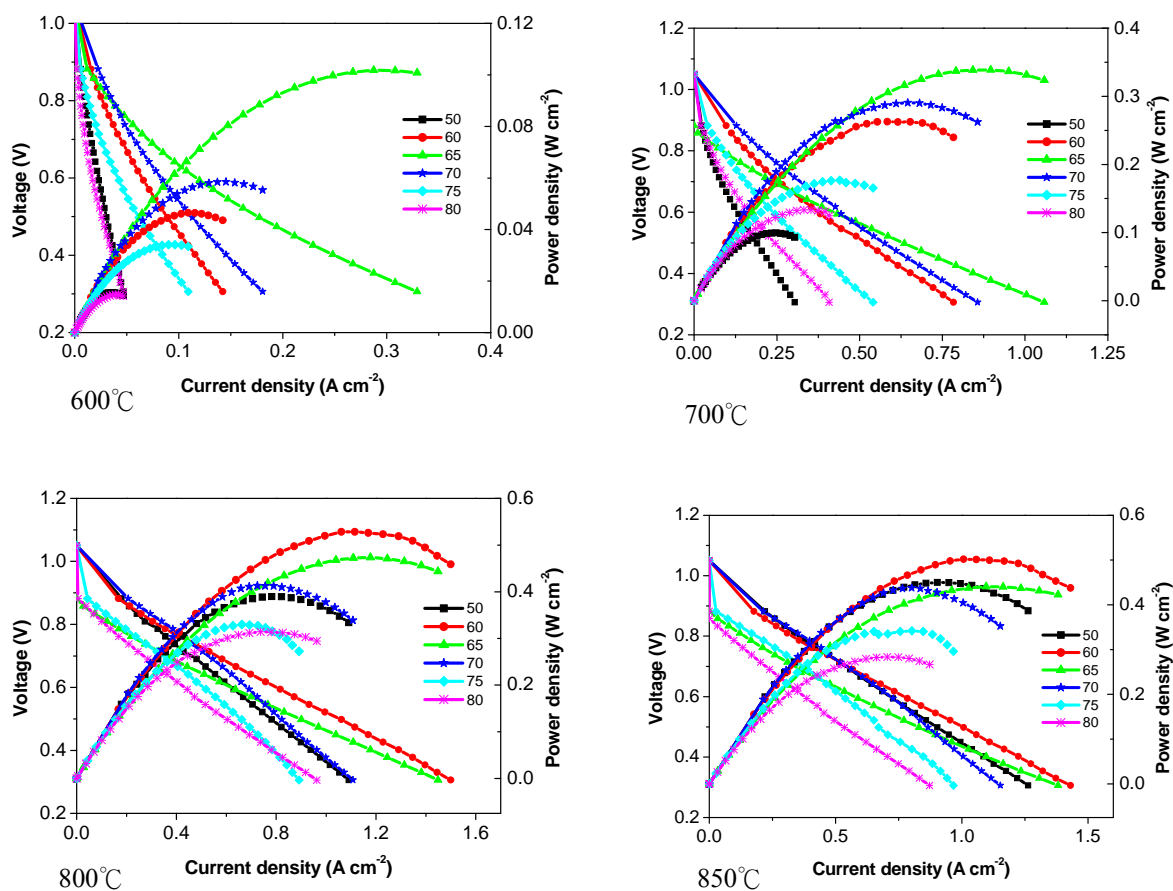


圖3-22 不同溫度下的NiO與YSZ比例性能分析I-V curve

組裝一個電池第一步就是從製陽極粉末開始，我們首先第一個測試的就是陽極粉末中NiO和YSZ的含量比例(重量百分比)，分別以50/50、60/40、65/35、70/30、75/25和80/20這些比例的NiO/YSZ粉末製成電池，進行性能測試目的是尋找NiO和YSZ之間最適合的比例。

600°C性能大小為65 > 70 > 60 > 75 > 50 ≈ 80%；在700°C時為65 > 70 > 60 > 75 > 80 > 50%；在800°C時為60 > 65 > 70 > 50 > 75 > 80%；在850°C時為60 > 50 > 65 > 70 > 75 > 80%。

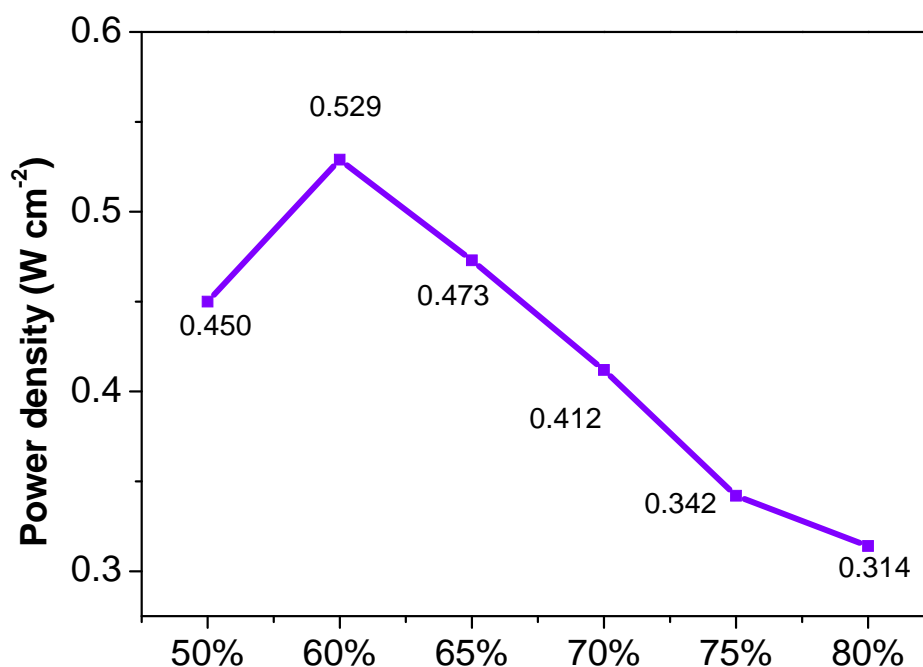


圖3-23 NiO-YSZ陽極比例的MPD(maximum power density)

從圖中可以看出陽極比例的趨勢，以50%為基準當NiO含量增加到60%時性能為最高，而增加到65%時雖然也比50%多但是開始降低，增加到70%時就開始比50%還要低，增加到75%

和80%則性能就更低了，因此可以看出NiO到達一定的比例時性能最好，當NiO的含量太多時就開始造成性能下降，因此合適的NiO與YSZ比例大概在50~65之間。

3.3.2 陽極孔隙率電池性能分析

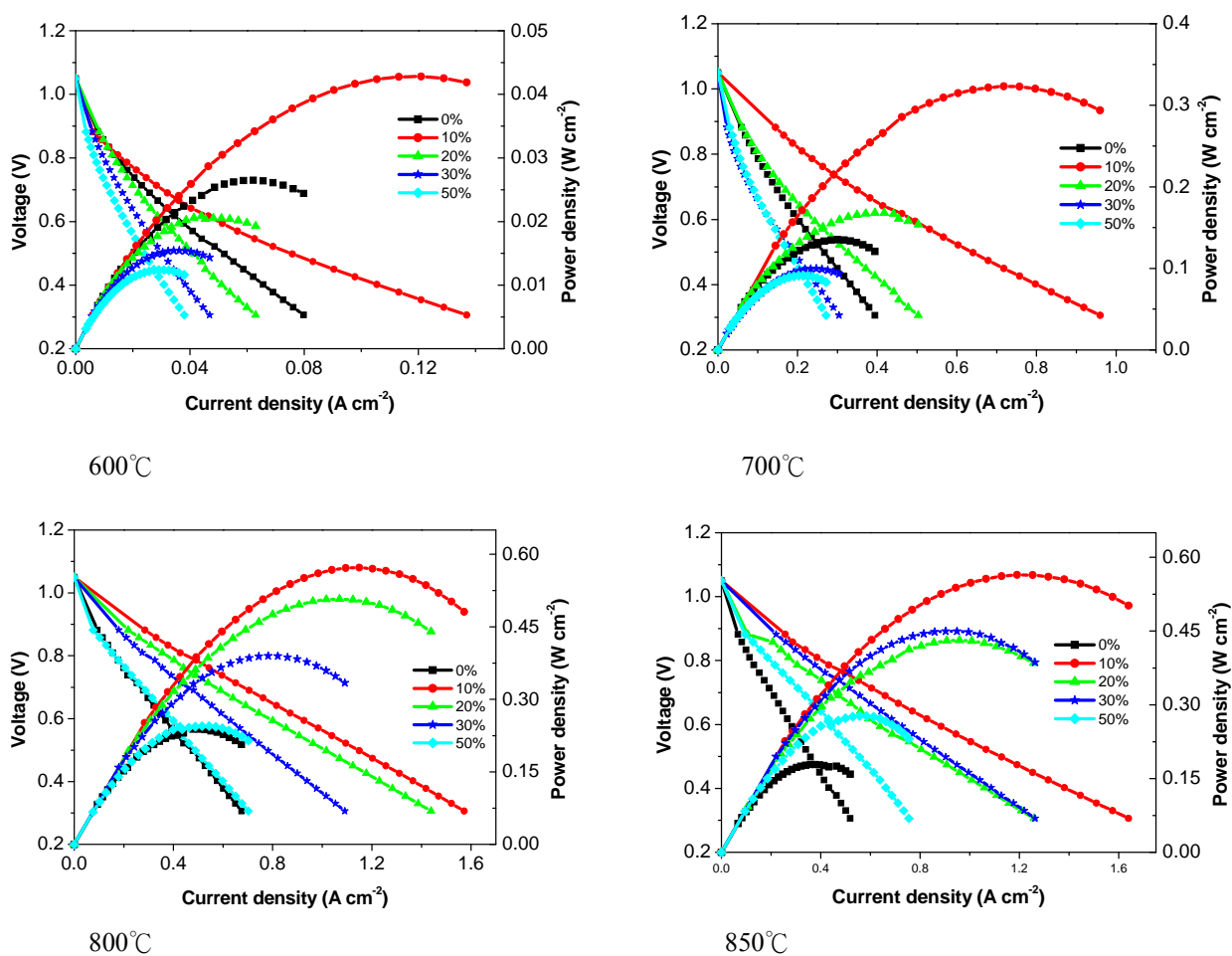


圖3-24 不同陽極孔洞在不同溫度下性能分析I-V curve

陽極比例決定好之後，下一步就是要添加成孔劑使陽極孔隙率增加，因此我們分別添加不同比例的成孔劑，已決定尋適合之陽極孔隙率。

600°C 性能大小為10>0>20>30>50%；在700°C 時為10>20>0>30>50%；在800°C 時為10>20>30>50>0%；在850°C 時為10>30>20>50>0%。

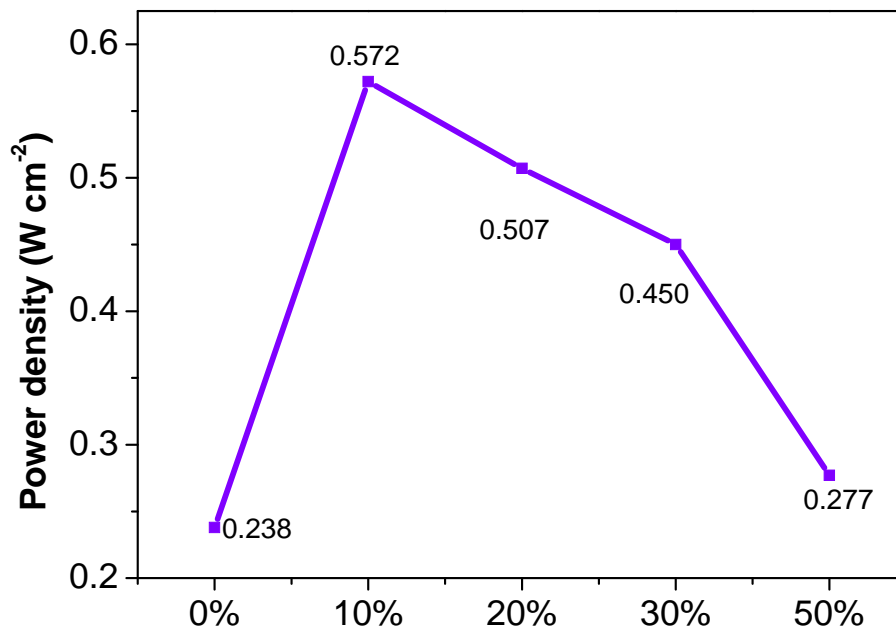


圖3-25 不同孔隙率的MPD(maximum power density)

在不同添加的成孔劑測試中，得到結果為10%性能最好，再來是20%和30%，最低的則是0%和50%(都不到0.3 W/cm²)，因此可以看出未加成孔劑和添加太多成孔劑都會造成下降，孔隙率太低會降低TPB，而成孔劑加入太多雖然孔隙率變高，但是孔隙率過高造成陽極結構鬆散，不易支撐電池，使電池容易損壞，因此適合成孔劑的量大約在10%~30%之間。

3.3.3 NiO-YSZ厚度電池性能分析

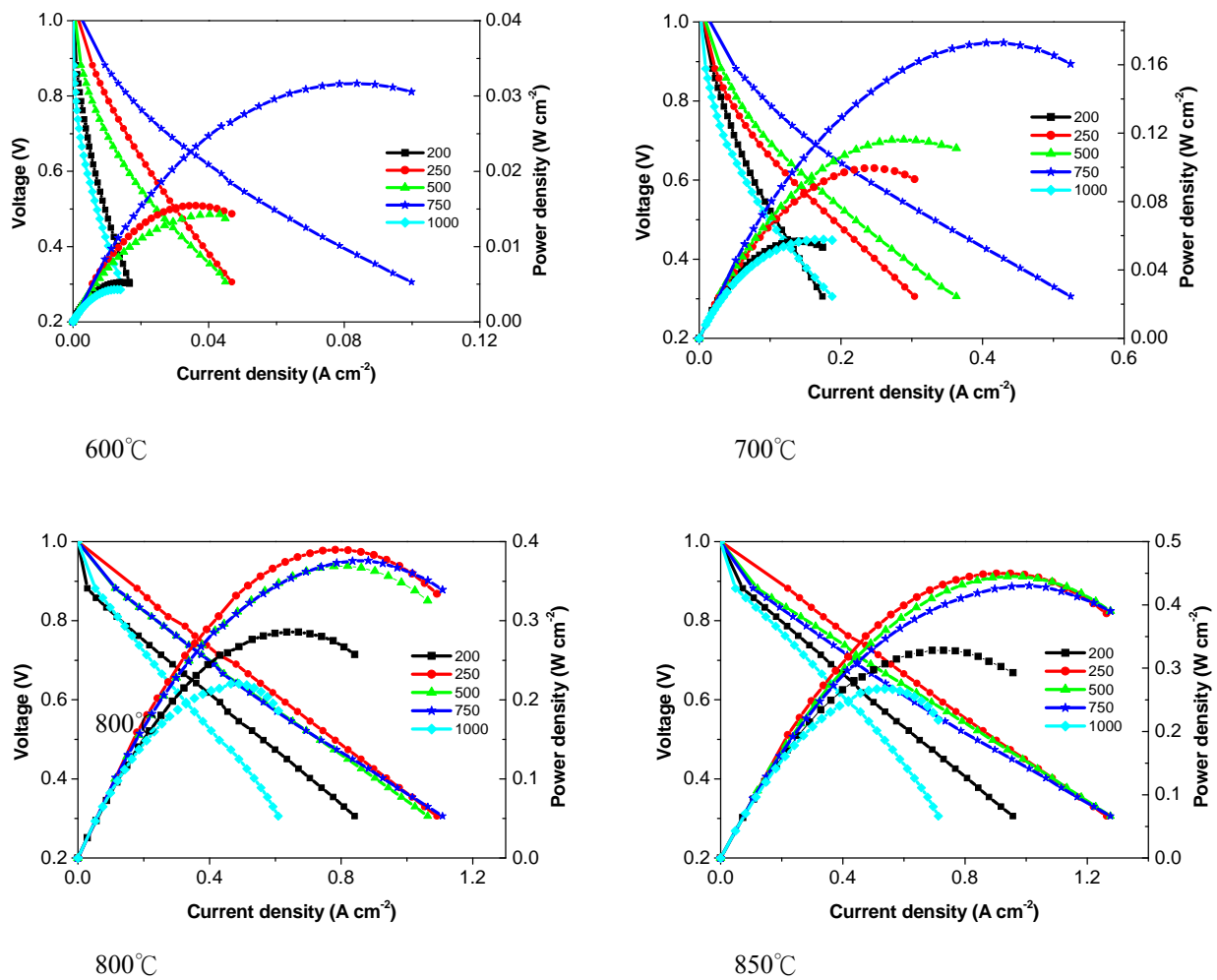


圖3-26 不同厚度的NiO-YSZ 陽極在不同溫度下性能分析I-V curve

粉末加入成孔劑之後就可以開始壓錠，先壓第一層陽極，分別加入不同克數的陽極粉末來進行陽極厚度測試，以決定最佳陽極厚度。

600°C 性能大小為 750 > 250 > 500 > 200 > 1000mg；在 700°C 時為 750 > 500 > 250 > 200 = 1000mg；在 800°C 時為 250 > 750 > 500 > 200 > 1000mg；在 850°C 時為 250 > 500 > 750 > 200 > 1000mg。

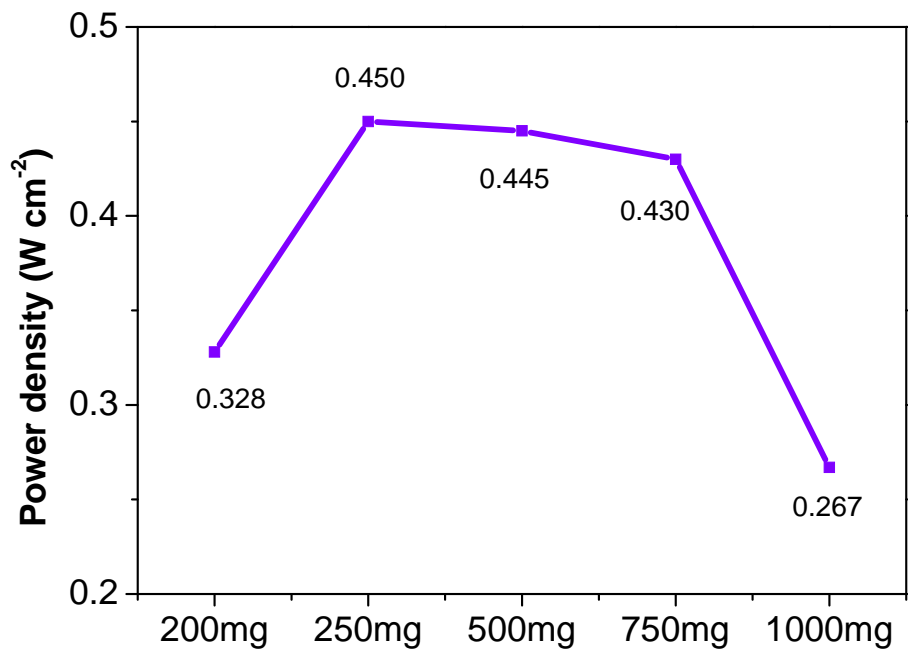


圖3-27 陽極厚度的MPD(maximum power density)

這一系列的陽極厚度測時得到的結果為，性能最高的為250mg > 500mg > 750mg > 200mg > 1000mg，尤其250mg、500mg和750mg這三個的最大功率密度沒有差太多，因此可以知道陽極厚度的影響沒有這麼大。可是在200mg時，由於陽極層太薄在高溫時無法承受，而必須要有一定的厚度支撐，才不會在高溫時容易損壞。而太厚的陽極，會造成氫氣通入速率變慢使電池還原未完成。

3.3.3 YSZ電解質厚度電池性能分析

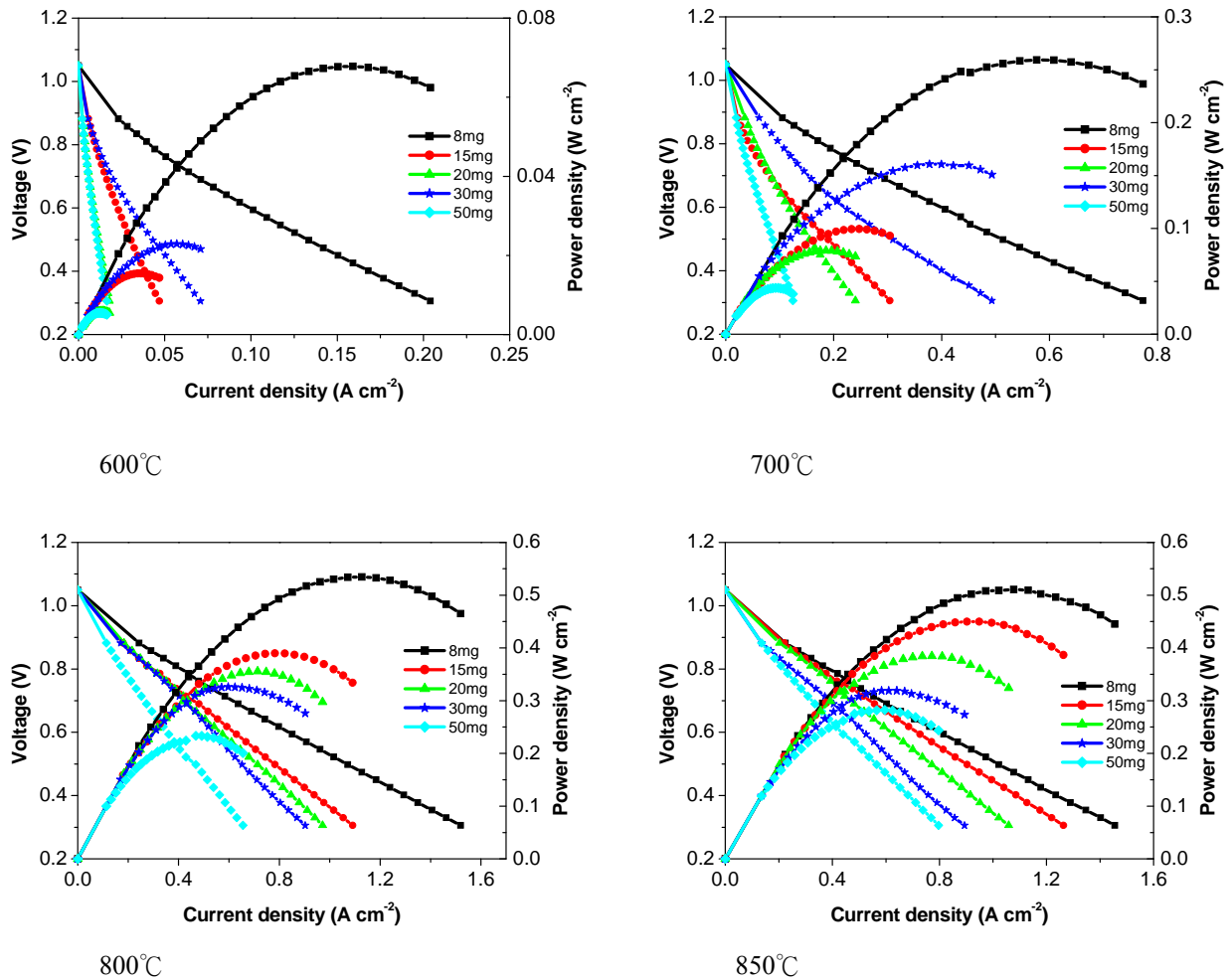


圖3-28 不同YSZ電解質厚度在不同溫度下性能分析I-V curve

陽極決定之後要在陽極上面加入YSZ電解質粉末進行共壓，同樣分別加入不同克數的YSZ粉末進行測試，以決定最佳的YSZ電解質厚度。

600°C性能大小為8>30>15>20≐50mg；在700°C時為8>30>15>20>50mg；在800°C時為8>15>20>30>50mg；在850°C時為8>15>20>30>50mg。

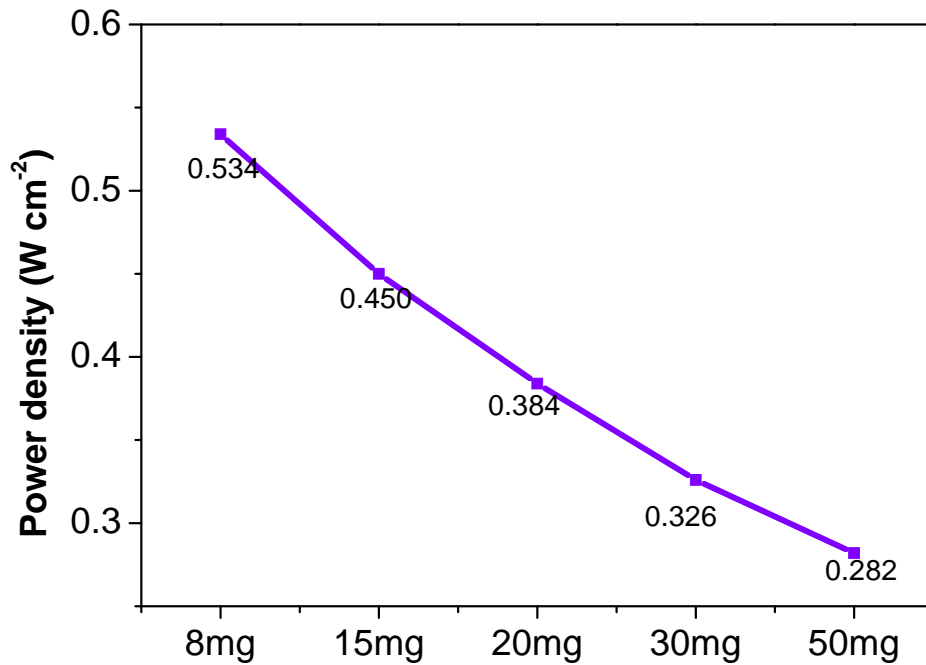


圖3-29 YSZ電解質的MPD(maximum power density)

這一系列的實驗是在測試YSZ電解質厚度對電池性能的影響，可能從途中看出電解質越薄，性能也就越好，電解質越薄阻抗就越低，因此SOFC上電解質都是要越薄越好，由於我們製備電解質的方法為共壓法，厚度極限最低差不多為20 μm ，如果想要製備更薄的電解質就必須改變製備方法，例如可以使用旋轉塗佈法(spin coating)或刮刀塗佈法(tape casting)。

3.3.5 壓錠壓力電池性能分析

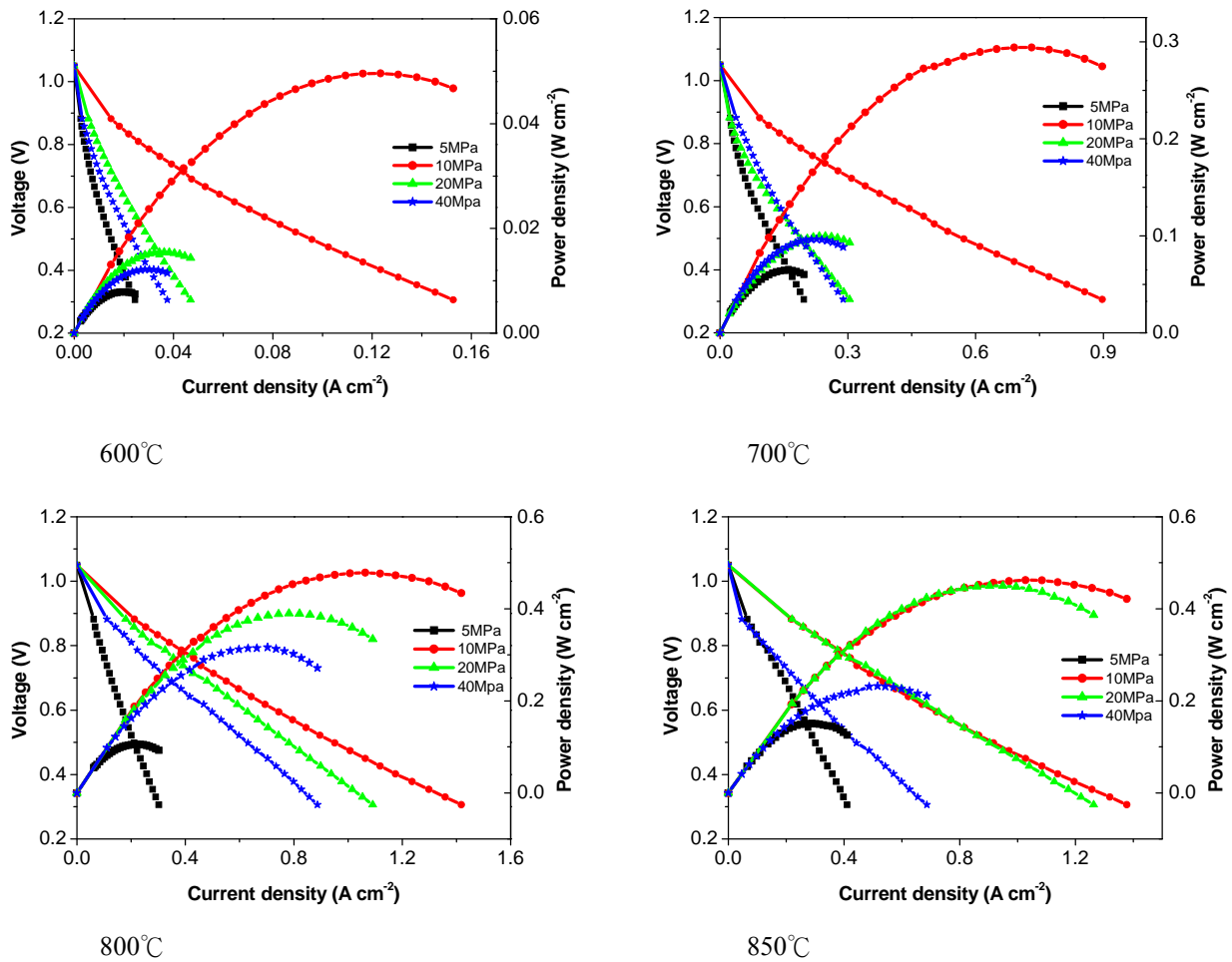


圖3-30 各種不同壓力在不同溫度下性能分析I-V curve

在進行壓錠使電池成型時，我們使用幾種不同的壓力來進行壓錠，以探討壓令壓力是否會影響電池的性能。

600°C 性能大小為 10 > 20 > 40 > 5 MPa；在 700°C 時為 10 > 20 > 40 > 5 MPa；在 800°C 時為 10 > 20 > 40 > 5 MPa；在 850°C 時為 10 > 20 > 40 > 5 MPa。

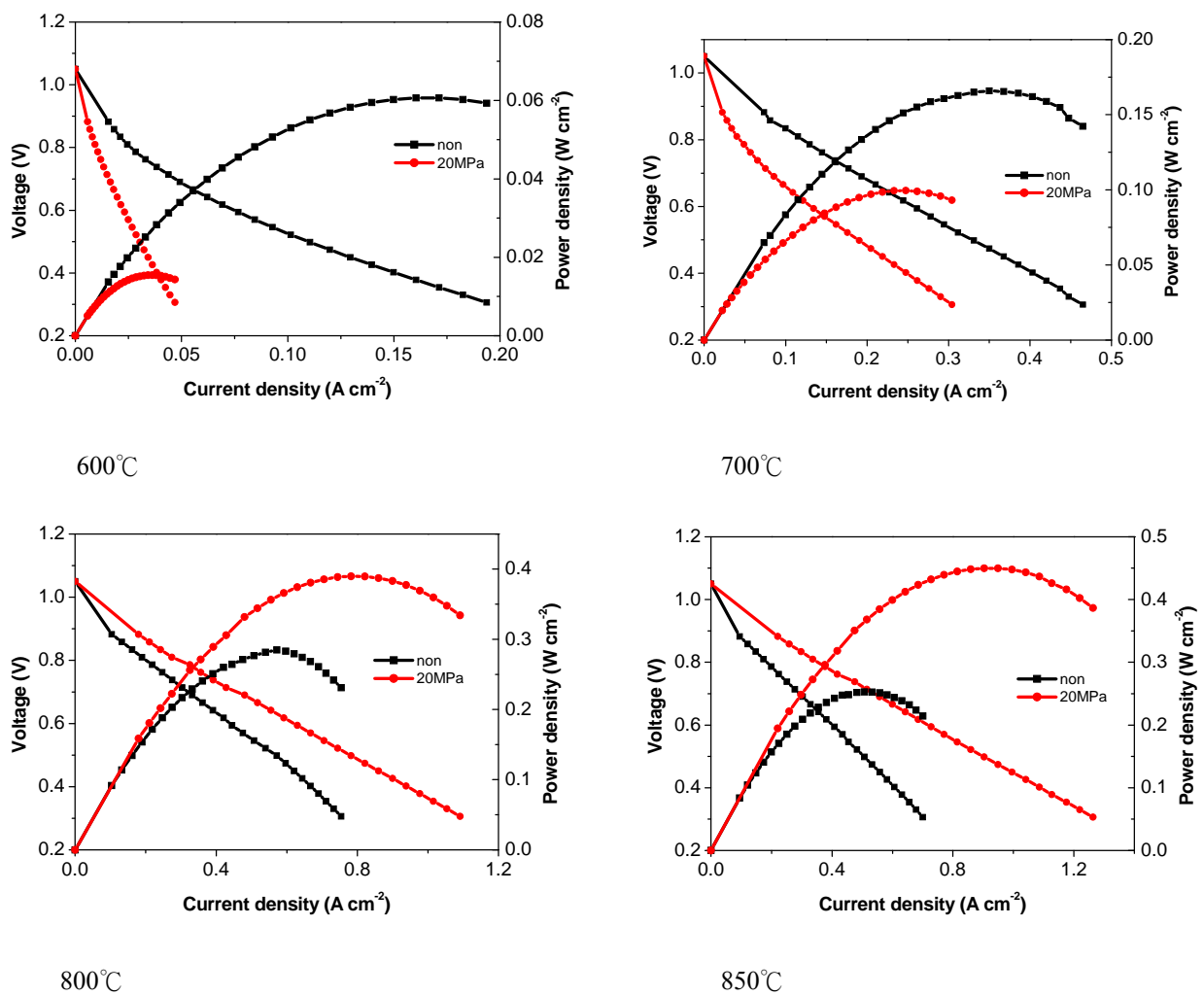


圖3-31 有抽氣和沒抽氣的電池(壓力都是用20 MPa，non=沒抽氣)在不同溫度下性能分析I-V curve

在壓錠過程中會先開抽氣幫浦將金屬模具內多餘的空氣抽掉，而壓出來的錠表面會較光滑，而未抽氣壓出來的錠則比較粗糙，因此來測試這兩種電池性能是否有差異。

一開始600°C時沒有抽氣的性能比有抽氣的好，在700°C時，沒有抽氣的性能還是比有抽氣的性能好。到了800°C時情勢開始不一樣，有抽氣的性能開始變得比沒有抽氣的性能好。此時有抽氣的最高性能為0.389 W/cm²，而沒有抽氣的最高性能為0.284 W/cm²。850°C時有抽氣的

性能明顯與沒有抽氣的性能差很多，沒有抽氣的性能開始下降了。此時有抽氣的最高性能為 0.450 W/cm^2 ，而沒有抽氣的最高性能為 0.253 W/cm^2 。有可能未抽氣的性能在低溫下表現比有抽氣的好。

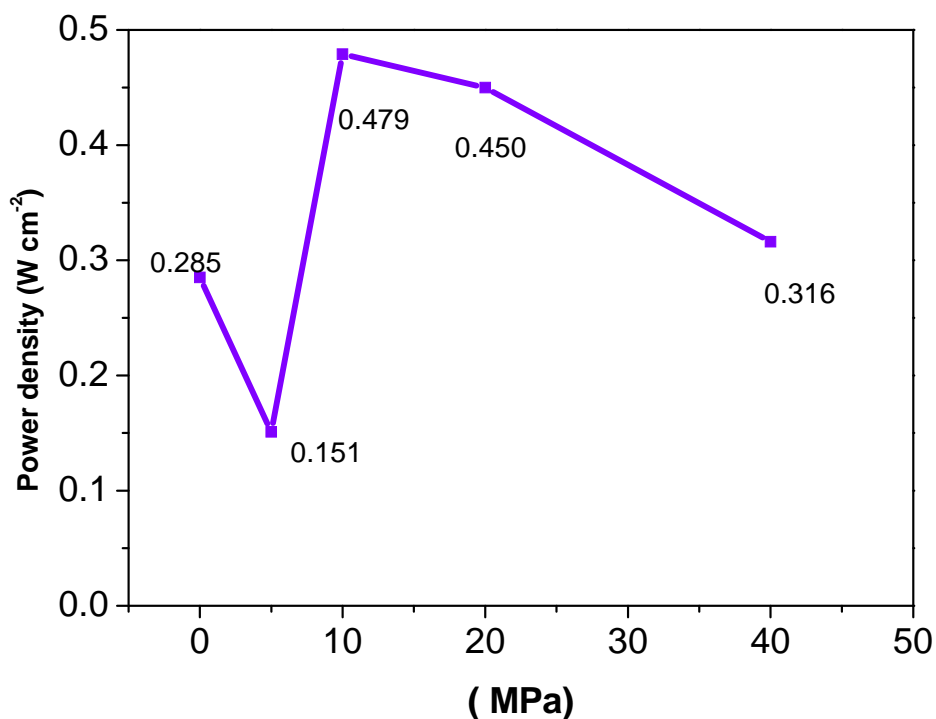


圖3-32 不同壓力的MPD(maximum power density)(0為沒抽氣)

這一系列的實驗是在找尋最適合的壓錠壓力， $10 > 20 > 40 > 5 \text{ MPa}$ 。最好的性能為10 MPa，最差的5 MPa性能只有差連 0.151 W/cm^2 ，可能是壓力不足使的電池試片成型不夠完全，因此都高溫時性能也提升不起來。

而壓錠的壓力也不能太大，太大有可能會破壞電池試片，而且使用的壓力過大會造成操作

上的困難，因此適合的壓力在10~20 MPa之間。

3.3.6 不同陰極的電池性能分析

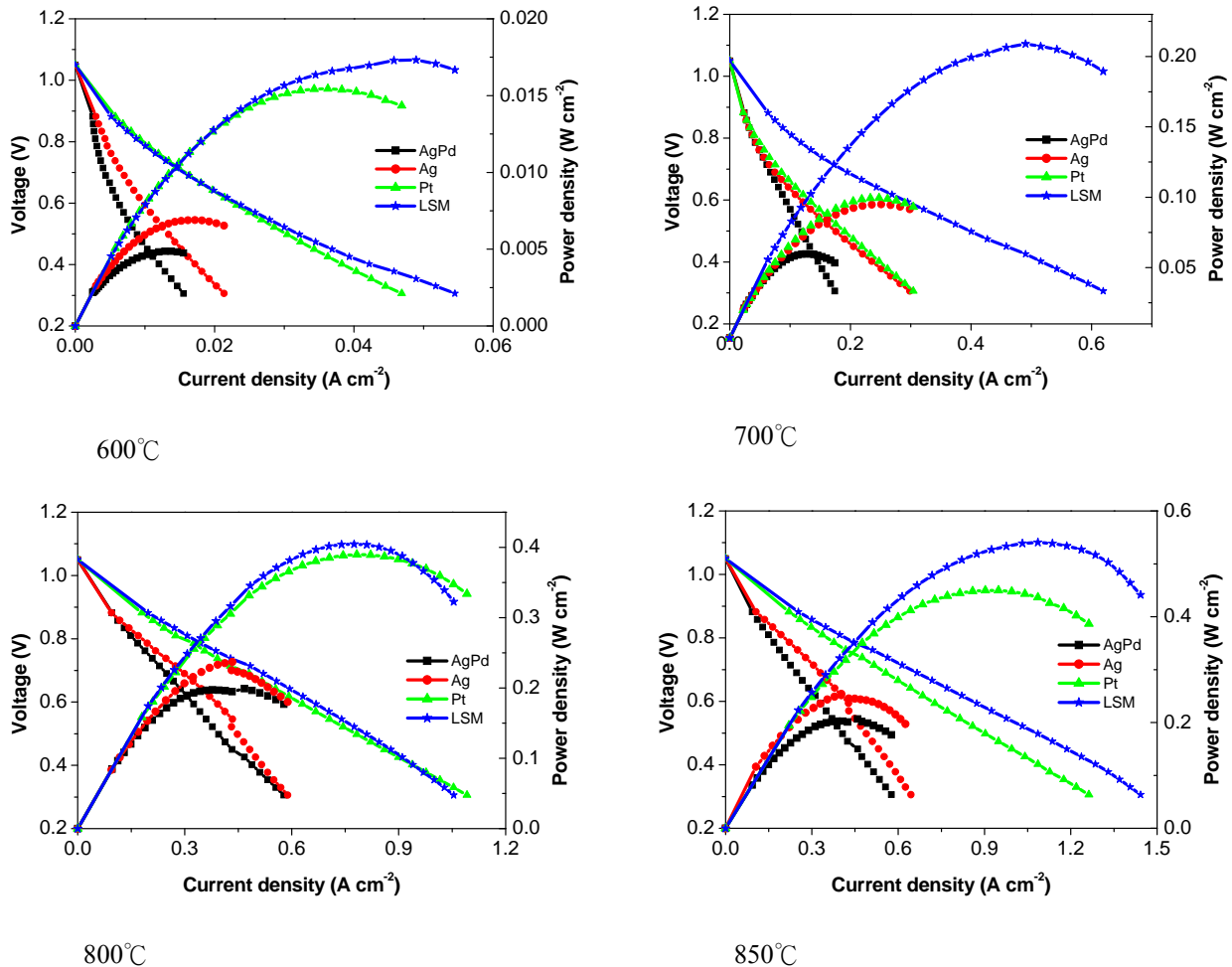


圖3-33 各種不同陰極在不同溫度下性能分析I-V curve

在半電池完成之後必須要塗上陰極才能使全電池完成，在此我們先用三種商業的導電膠當作陰極，之後也用LSM當作陰極。

三種到電膠相比為，在600 °C時，性能為 銀膠 > 鉑膠 > 銀鈮膠；700 °C時性能為銀膠 > 鉑膠 > 銀鈮膠；800 °C時，性能變成鉑膠 > 銀膠 > 銀鈮膠；850 °C時為鉑膠 > 銀膠 > 銀鈮膠。而之後加入的LSM可以看到在各種溫度下性能都是最好的。

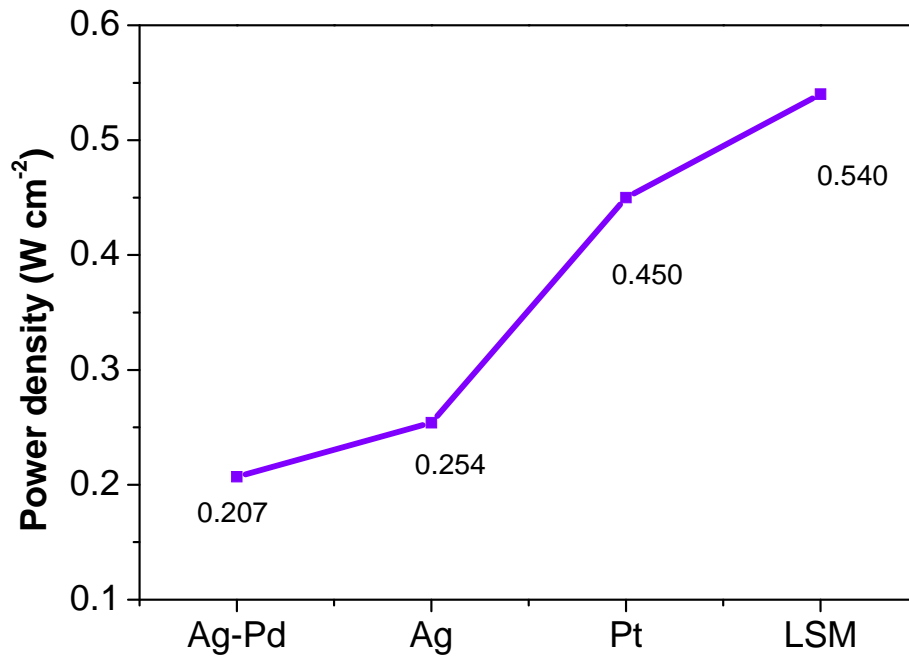


圖3-34 陰極的MPD(maximum power density)

這一系列的實驗是在找尋性能最好的陰極，三種導電膠裡面，鉑膠的性能最好，而且可以耐高溫(鉑熔點為 1773°C)，再來是銀膠和銀鈀膠，由於高溫下接近銀的熔點(約 960°C)，而使得含有銀膠的性能都變得不好。而銀鈀膠又比銀膠差可能是摻入的鈀電導率比銀低的關係。(電導率：銀 $=63.01 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，鈀 $=9.5 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)

而LSM相對於這三種膠果然性能較好，因此之後用LSM去製備最佳化電池。

3.3.7 電池性能分析總結

下表為所有電池在各個溫度所測到的最大功率密度，由比較最大功率密度來觀察電池性能的趨勢。由表中可看出各個條件功率密度最高的分別為：比例為60/40、孔洞為10%、陰極為LSM、陽極厚度為250 mg、YSZ厚度為8 mg 和壓力為10 MPa，因此就將這些條件結合在一起製程最佳化電池。

		溫度 °C						溫度 °C			
條件		600	700	800	850	條件		600	700	800	850
比例	50/50	0.015	0.099	0.389	0.449	陽極厚度 mg	200	0.005	0.057	0.285	0.328
	60/40	0.046	0.262	0.528	0.501		250	0.015	0.099	0.389	0.449
	65/35	0.101	0.338	0.473	0.440		500	0.014	0.116	0.369	0.444
	70/30	0.058	0.290	0.412	0.437		750	0.032	0.172	0.375	0.430
	75/25	0.034	0.176	0.329	0.341		1000	0.004	0.058	0.220	0.267
	80/20	0.014	0.133	0.314	0.283	Y	8	0.068	0.259	0.534	0.510
孔洞 %	0	0.026	0.135	0.238	0.178	S	15	0.015	0.099	0.389	0.449
	10	0.043	0.323	0.572	0.564	Z	20	0.005	0.079	0.355	0.384
	20	0.021	0.168	0.507	0.431	厚度	30	0.023	0.160	0.325	0.319
	30	0.015	0.099	0.389	0.449	50	0.005	0.043	0.233	0.282	
	50	0.034	0.176	0.329	0.341	壓力 MPa	5	0.008	0.065	0.105	0.150
陰極	Ag-Pd	0.005	0.059	0.199	0.206		10	0.049	0.294	0.478	0.462
	Ag	0.007	0.095	0.236	0.245		20	0.015	0.099	0.389	0.449
	Pt	0.015	0.099	0.389	0.449		40	0.0121	0.096	0.316	0.232
	LSM	0.017	0.209	0.401	0.540	non	0.060	0.165	0.284	0.252	

表 3-3 所有電池之最大功率密度

3.3.8 最佳化電池分析

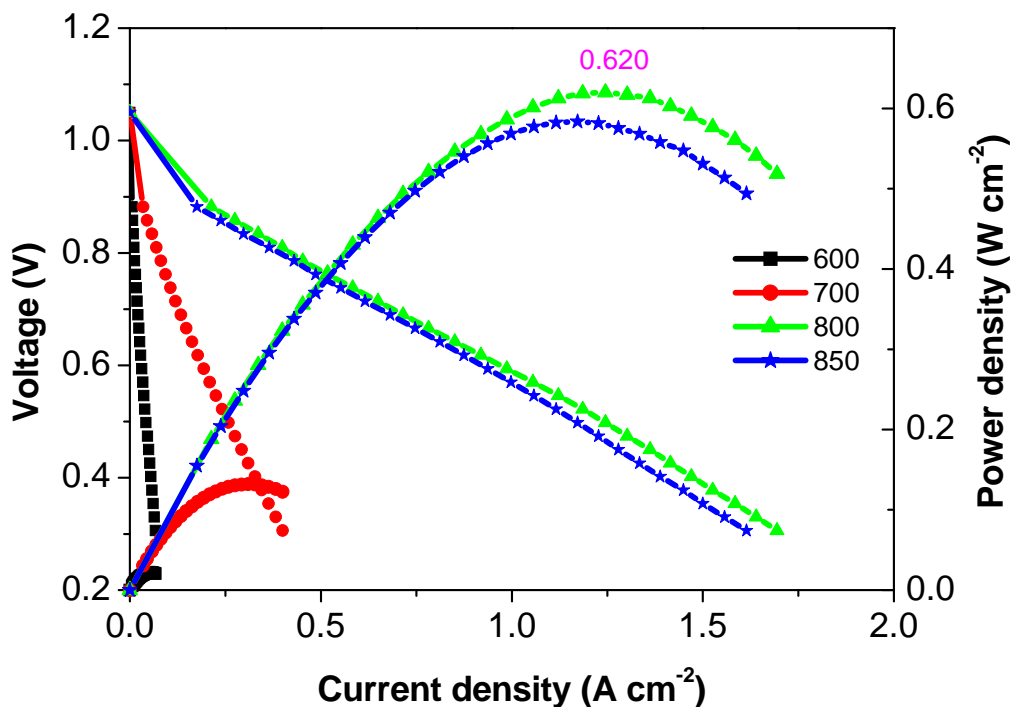


圖3-35 最佳化電池在不同溫度下性能分析I-V curve

綜合上述我們使用的6種條件，每種取出最好的以NiO與YSZ比例為60、陽極孔隙率10%、陽極厚度為加入250 mg的NiO-YSZ、YSZ電解質厚度為加入8 mg的YSZ、共壓壓力為10 MPa以及陰極用LSM這六種條件結合在一起。最大功率密度在800 °C時為0.62 W/cm²。

3.4 交流阻抗分析(AC Impedance)

由於本實驗室才剛開始做交流阻抗分析測試，目前只有測兩個條件分別是陽極孔隙率和YSZ厚度。從圖中主要是看電池的電阻大小曲線越右邊和弧形越大代表電阻越大，藉由觀察電阻的大小與功率密度的結果相比較，結果顯示交流阻抗分析與功率密度結果相符合，功率密度越高的弧線半圓越小，代表電阻越小；相反，功率密度越小則弧線半圓越大，代表電阻越大。

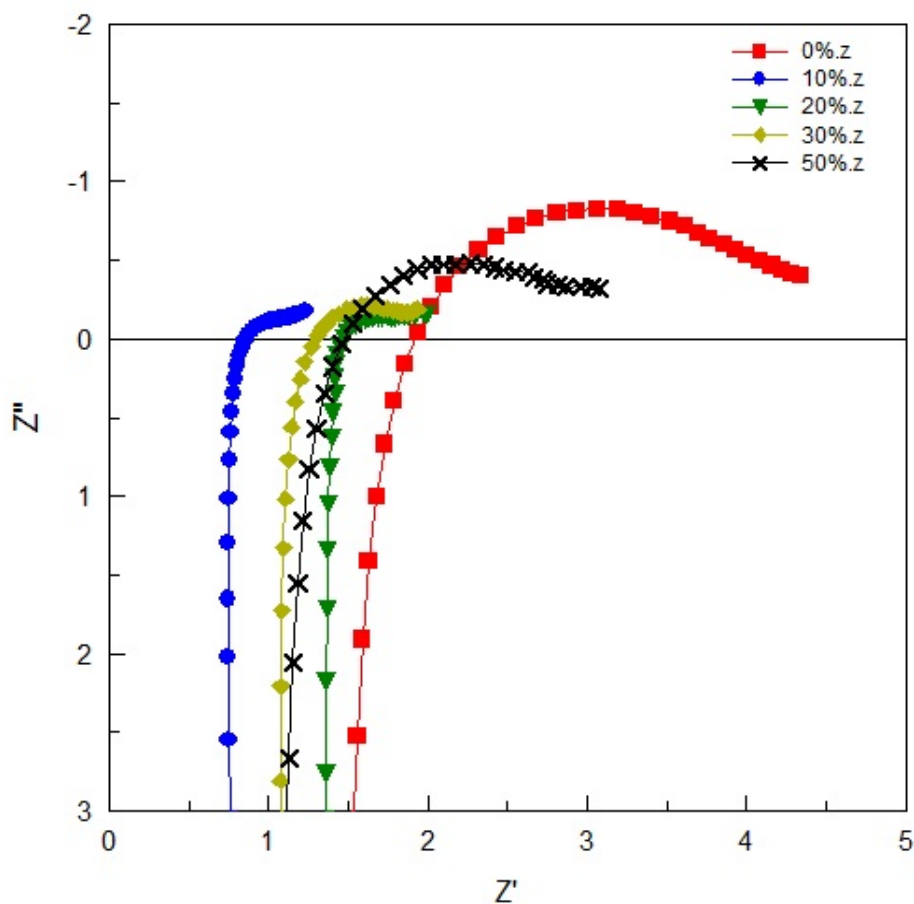


圖3-36 陽極孔隙率交流阻抗分析圖譜(850 °C)

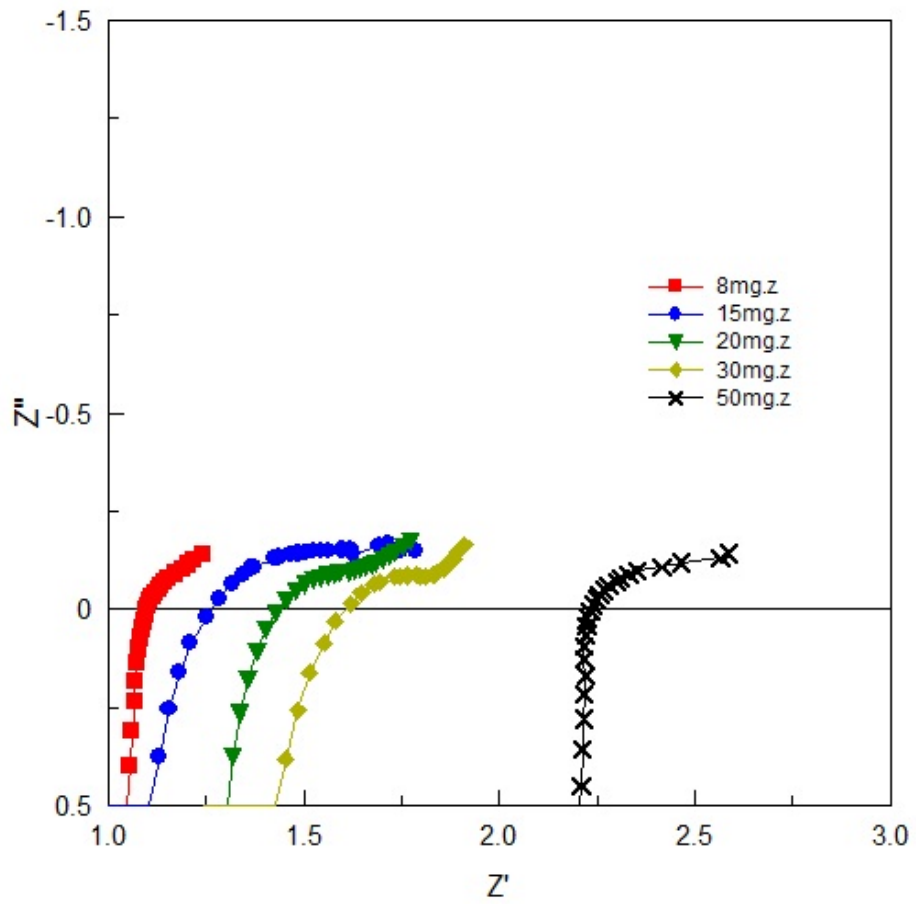


圖3-37 YSZ厚度交流阻抗分析圖譜(850 °C)

第四章 結論與未來展望

結論

1. 我們從一系列的實驗過程總算成功的組裝SOFC全電池，從粉體合成、鍛燒、球磨、壓錠、燒結、陰極到全電池。
2. 我們由四種合成NiO-YSZ粉末的方法中找出最好的方法為GNP燃燒法，為最方便、有效、迅速製備NiO-YSZ的方法，而且產率高且粉體顆粒均勻，因此之後本實驗室都以此法為準合成其它的金屬陶瓷粉體。
3. 我們從NiO與YSZ的比例、NiO-YSZ的孔隙率、NiO-YSZ的厚度、YSZ的厚度、共壓法的壓力以及陰極種類這些條件來探討NiO-YSZ陽極用在SOFC上，希望從這些條件中來尋找規律，以探討以NiO-YSZ為陽極的SOFC性能影響。
4. 經過一連串的條件測試NiO-YSZ陽極性能，又從這些條件中作出最佳化電池，NiO/YSZ比例為60、陽極孔隙率10%、陽極厚度為900 μm 、YSZ電解質厚度為20 μm 、共壓壓力為10 MPa，在800 $^{\circ}\text{C}$ 通入氫氣下功率可以達到0.62 W/cm^2 ，雖然這個功率不算高而且必須要超過800 $^{\circ}\text{C}$ 才可以達到，但是我們成功的從一系列的條件中慢慢的提升電池性能，並且了解怎麼樣的條件會比較好，希望之後能朝著這個方向前進在提升電池的性能。
5. 較高或較低的 NiO/YSZ 比例會造成三相界面(TPB)和導電性降低，使電池性能下降，適合的比例大概在 50~65%之間。孔隙率太低也會使 TPB 降低，太高容易使電池結構損壞，適合的孔隙率在 10~20%之間。陽極厚度太低在高溫下容易損壞，太厚則減少氣體傳送速率。電解質則越薄越好可以降低歐姆電阻。壓力則要適中，太低結構還未成型，太高會損壞電

池結構。

下表為適合之條件範圍：

陽極 NiO-YSZ 比例	50/50~65/35
陽極孔隙率	10~20%
陽極厚度	250~500 mg
YSZ 厚度	越薄越好
共壓壓力	10 ~20MPa

表 3-4 適合之電池條件範圍

6. 而使用多孔陰極材料LSM可以增加電池性能，其實陰極方面也有許多變因，由於本篇是探討陽極就沒有對陰極詳細討論。
7. 藉由交流阻抗分析與電池性能的結果相比較，結果一致符合：功率密度越大電阻越小，功率密度越小電阻越大。因此由交流阻抗分析輔助證實電池性能的測量是正確的。

未來展望

1. 之後可以從改善陰極方面來探討SOFC的性能，也可以從製備方法、厚度和比例等來討論，或是使用其它陰極材料如LSCF(Lanthanum strontium cobalt ferrite ; $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$)。
2. 也可以改變陽極材料，用其它金屬代替Ni如Co、Cu和Zn，或者是在Ni中摻入Cu或Ce。
3. 也可以從電解質方面著手，改變電解質的製備方法，希望能使電解質厚度降低，因為用共壓法製備的電解質厚度大約在20 μm 已經是極限了。如可以使用旋轉塗佈法(spin coating)或刮刀塗佈法(tape casting)這種漿料(slurry)塗佈技術降低電解質厚度。
4. 目前我們所測試的電池都要到800 °C以上才能發揮最大性能，有些電池甚至不到800 °C看不出它的性能是好還是壞，之後可能朝降低操作溫度這方面進行，因為降低SOFC的操作溫度已經是目前發展的主流，可以使用中溫型電解質SDC(Strontia-doped ceria)和GDC(Gadolinium-doped ceria)。

第五章 參考資料

1. W. R. Grove, On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Phil. Mag. Ser* **1839**, 3, (14), 127-130
2. W. Nernst, *Elektrochem.* **1899**, 6, 41.
3. Heinzl., B. C. H. S. A., Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **2001**, 44, 345-352.
4. J. Giner C. Hunter, Model of a Hydrogen-Air Fuel Cell with Alkaline Electrolyte. *J. Electrochem. Soc* **1969**, 116, 1124.
5. O. Stonehart, Development of Alloy Electrocatalysts for Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC). *J. Appl. Electrochem* **1992**, 22, 99.
6. E. A Ticianelli, C. R. D., A. Redondo, and S. Srinivasan,, Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochemical. Soc.* **1998**, 135, 2209.
7. K. Scott, W. M. T., P. Argyropoulos,, Engineering Aspects of the Direct Methanol Fuel Cell System. *J. Power Sources* **1999**, 79, 43.
8. A.B. Stambouli, E. T., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2002**, 6, 433.
9. Song., C., Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today* **2002**, 77, 17-49.
10. N. Q. Minh, High-Temperature Fuel Cells. Part 2: The Solid Oxide Cells. *Chem. Tech* **1991**, 21, 120.
11. A. H. Heuer and L.W. Hobbs. (Eds), Science and. Technology of Zirconia, Columbus, OH, USA.

Advances in Ceramics **1981**, 3.

12. D. Stöver, Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC). *Ceramics International* **2004**, 30, 1107.
13. N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology - features and applications. *Solid State Ionics* **2004**, 174, 271.
14. Singhal., S. C., Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* **2000**, 135, 305-313.
15. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php.
16. Ribeiro, N. F. P., Investigating the microstructure and catalytic properties of Ni/YSZ cermets as anodes for SOFC applications. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 353, 305.
17. Min Chena, B. H. K., Qing Xub , Byung Guk Ahna., Preparation and electrochemical properties of Ni-SDC thin films for IT-SOFC anode. *Journal of Membrane Science* **2009**, 334, 138–147.
18. Olga A. Marina , C. B., Søren Primdahl and Mogens Mogensen, A Solid Oxide Fuel Cell with a Gadolinia-doped Ceria Anode : Preparation and Performance. *Solid State Ionics* **1999**, 123, 199-208.
19. T. Matsushima, Effects of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni-YSZ cermets. *Solid State Ionics* **1998**, 111, 315.
20. Emi Ohga, T. A., Kazuya Idemitsu, Yaohiro Inagaki, Sol-gel preparation and characterization of Ni-YSZ cermet electrode. *Progress in Nuclear Energy* **2007**, 49, 546-554.

21. C. Suci, A. C. H., E. Dorolti, R. Tetean, NiO/YSZ nanoparticles obtained by new sol-gel route. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 140, 586–592.
22. Tanja Razpotnik, J. M. c., Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 1405–1410.
23. C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science. *Academic Press* **1990**, 2.
24. Kazuyoshi Sato, G. O., Makio Naito, Hiroya Abe, NiO/YSZ nanocomposite particles synthesized via co-precipitation method for electrochemically active Ni/YSZ anode. *Journal of Power Sources* **2009**, 193, 185–188.
25. E. Geuzens, S. M., J. Coymans, J. Luyten, F. Lemoisson, K.Y. Sastry, L. Froyen, J. D'Haen, M.K. Van Bael, H. Van Den Rul, J. Mullens, Synthesis and mechanical and tribological characterization of alumina-yttria stabilized zirconia(YSZ) nanocomposites with YSZ synthesised by means of an aqueous solution-gel method or a hydrothermal. *Ceramics International* **2008**, 34, 1315–1325.
26. Marjan Marins`ek, K. Z., Jadran Mae`ek, Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis. *Journal of Power Sources* **2002**, 106, 178-188.
27. Fukui, T., Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO-YSZ composite particles. *J. Power Sources* **2002**, 110, 91.