

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

固態氧化物燃料電池微觀結構分析與劣化機制研究

Microstructure analysis and study on degradation mechanism of  
SOFCs

計畫編號：107A009

受委託機關(構)：國立中央大學 材料科學與工程研究所

計畫主持人：李勝偉教授

聯絡電話：(03)422-7151#34905

E-mail address：swlee@g.ncu.edu.tw

計畫參與人員：李勝偉、李侃融、賴意歲、楊深宇

研究期程：中華民國 107 年 1 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 53.2 萬元

核研所聯絡人員：高維欣

報告日期：107 年 12 月 14 日

## 目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT .....	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	11
參、主要發現與結論.....	13
肆、參考文獻.....	15

## 中文摘要

有效提高氧離子傳導型固態氧化物燃料電池(Oxygen-ion-conducting solid oxide fuel cell, O-SOFC)操作效能除了將電極結構最佳化外，最直接的途徑為大幅縮短離子於電解質之傳輸路徑以降低其歐姆阻抗，也就是將電解質層厚度縮減至薄膜尺度。目前製備固態電解質薄膜方法相當多元，如電子蒸鍍(E-beam evaporation)、射頻磁控濺鍍(RF magnetron sputter)、脈衝雷射沉積(Pulse laser deposition, PLD)、旋轉塗佈(Spin coating)與電漿噴塗(Plasma spraying)等。其中旋轉塗佈法是將基板置於塗佈機圓盤中，利用幫浦抽氣將基板固定，藉由載台旋轉將電解質均勻塗佈在基板上。由於不需要在真空環境操作，並且薄膜可以大量快速的塗佈於基板上，材料及設備成本較低，適用於商業化大量生產。同時薄膜厚度可藉由基本參數控制，如轉速、懸濁液黏性、溶劑揮發等。而過去幾年許多研究團隊也已利用脈衝雷射沉積技術製作薄膜型 O-SOFC 進行許多相關研究，雖薄膜型 O-SOFC 在操作溫度 600 °C 以下仍有優異之性能表現，但因電解質與陰極界面之化學穩定性不佳，即使利用  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  (GDC) 作為 YSZ/LSC (Yttria-stabilized zirconia/Lanthanum strontium cobalt oxide) 界面緩衝層，經過電池封裝、升溫、還原與測試等步驟之測試時程過久，仍會導致二次相出現使電池性能大幅下降。文獻亦發現其他 O-SOFC 材料亦有元素熱擴散行

為(Thermally-activated diffusion)導致二次相生成的現象發生；例如 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 與 NiO 二次相生成於 GDC/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) 界面，且隨電池測試時間增長 La 擴散效應愈發顯著，因此陽極支撐型(Anode-supported) O-SOFC 在長時間操作下極可能遇到上述等問題而導致性能衰退。另外，由於陽極的氫氧化反應(Hydrogen oxidation reaction, HOR)及陰極的氧還原反應(Oxygen reduction reaction, ORR)主要發生於陰、陽極三相界(Three phase boundary, TPB)，因此長時間操作下陰、陽極內部三相點的密度與分布變化也直接影響電池的整體效能。因此本計畫工作重點即藉由聚焦離子束三維重構技術(FIB 3D reconstruction)及穿透式電子顯微鏡(TEM)解析陽極支撐型 O-SOFC 長時間衰退行為與其劣化機制。

## **Abstract**

In addition to optimizing the electrode structure, the most direct route to the effectively improve oxygen-ion-conducting solid oxide fuel cell (O-SOFC) efficiency is to significantly reduce the electrolyte transport path and this to reduce its Ohmic resistance, that is, the thickness of the electrolyte layer is reduced to a film scale. Up to now, the approaches for preparing a solid electrolyte membrane are quite multi-functional, such as E-beam evaporation, RF magnetron sputtering, pulse laser deposition (PLD), spin coating, and plasma spraying and so on. In the spin-coating method, the substrate is placed on the coater disk, the substrate is fixed by pump suction, and the electrolyte is uniformly coated on the substrate by the rotation of the stage. Due to the fact that it is not required to operate in a vacuum environment and that the film can be coated on a large-scale substrate quickly and with low materials and equipment costs, it is suitable for commercial mass production. At the same time, the thickness of the film can be well controlled by the basic parameters, such as speed, viscosity of the suspension, solvent evaporation. In recent years, many research groups have also conducted many researches on the fabrication of thin-film O-SOFCs by using PLD technology. Although thin-film O-SOFCs have excellent performance

under the operating temperature of 600 ° C. Even with  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) as the YSZ / LSC interface buffer layer, the cell package, high-temperature sintering, reduction and testing steps such as the test time is too long, will lead to the formation of secondary phase and cause the cell performance drops significantly. The literature also found that other O-SOFC materials also have elemental thermally-activated diffusion, resulting in secondary phase formation. Therefore, the anode-supported O-SOFC may encounter the above problems under prolonged operation, resulting in performance degradation. In addition, since the hydrogen oxidation reaction (HOR) at the anode and the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode mainly occur at the three phase boundary (TPB) of the anode and the cathode, the variation of the density and distribution of the three-phase points in the anodes and cathodes also directly affects the overall performance of the battery after long-time operation. Therefore, the focus of the project is to analyze the long-term degradation behavior and degradation mechanism of ASC O-SOFC by focused ion beam (FIB) 3D reconstruction and transmission electron microscopy.

## 壹、計畫緣起與目的

由於環境氣候變遷及核能安全等議題，現今政府不遺餘力地推動再生能源政策，已規劃於 2025 年再生能源佔總發電量比重將提升至 20%，其中燃料電池規劃發電量將達 5 億度(表 1)[1]。相較之下，太陽光電與風力發電之裝置容量遠大於燃料電池，其發電量卻不成比例，可見太陽光電與風力發電之轉換效率遠低於燃料電池，且太陽光電與風力發電受天候條件影響極大，容易出現瞬間電力輸出斷層，對現有電網系統衝擊甚大。燃料電池因為其高轉換效能、低碳排放量與穩定性輸出之特性，未來在彌補電力缺口、穩定供電之需求下，將扮演舉足輕重之角色。

表 1、目前政府對於未來再生能源裝置容量與發電量規劃表[1]

	2015		2020		2025	
	裝置容量 (MW)	發電量 (億度)	裝置容量 (MW)	發電量 (億度)	裝置容量 (MW)	發電量 (億度)
太陽光電	842	11	8776	110	20000	250
陸域風力	647	16	1200	29	1200	29
離岸風力	0	0	520	19	3000	11
地熱能	0	0	150	10	200	13
生質能	741	54	768	56	813	59
水力	2089	46	2100	47	2150	48
燃料電池	0	0	22.5	2	60	5
總計	4319	127	13537	273	27423	515

燃料電池依電解質特性與操作溫度可區分為下列幾種類型，如圖 1(a)所示：(1)鹼性燃料電池(Alkaline fuel cell, AFC)、(2)質子交換膜燃料電池(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)、(3)直接甲醇燃料電池(Direct methanol fuel cell, DMFC)、(4)磷酸燃料電池(Phosphoric acid fuel cell, PAFC)、(5)熔融碳酸鹽燃料電池(Molten carbonate fuel cell, MCFC)、(6)固態氧化物燃料電池(Solid oxide fuel cell, SOFC)。其中目前市面上產品或示範運行系統以低溫 PEMFC 與高溫 SOFC(如圖 1(b))所示為主。PEMFC 具備操作溫度低與啟動速度快等特性，適合用於需快速啟動之運輸工業、行動載具市場與小型發電系統，如 TOYOTA Mirai、Honda、Benz 等汽車工業皆使用 PEMFC 作為供電系統。而 SOFC 則具備較高之發電效率且可搭載熱電共生系統(Combined heat and power, CHP)，適合應用於分散式定置型發電系統，並運用於廠辦、醫院、辦公大樓與社區住宅等較大範圍且需由高穩定度的電力供應之區域。目前國際間生產 SOFC 指標性廠商為美國 Bloom Energy 與德國 Sunfire [2,3]，其國際產業供應鏈約有 5 成元件由台灣業者進行零件代工與系統組裝，如台灣高力熱處理公司代工熱箱(Hot box)製作與組裝系統；台灣保來得公司量產連接板與雙極板等零件；宏進金屬投入 SOFC 雙極板之表面處理。因此目前台灣已初步具備足夠零件生產技術、系統整合之能力，但 SOFC 之重要核心「單電池單元」目前僅九豪精密陶瓷投入相關開



發，而學研單位則有核能所、北科大等研究團隊投入其相關研究 [4-7]。

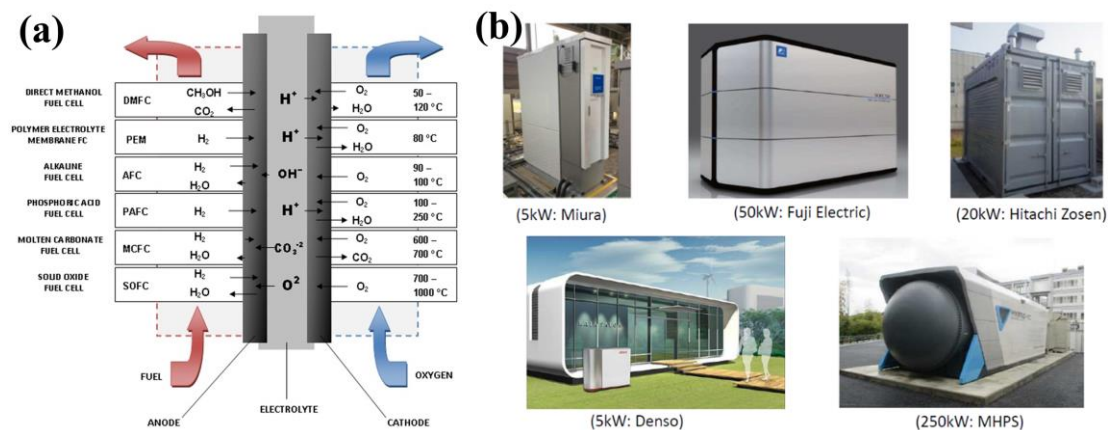


圖 1、(a)各種燃料電池工作原理示意圖；(b)日本所展示之 SOFC 產品與示範運行系統。

為維持 SOFC 足夠之機械強度，SOFC 的結構設計可分為三類：電解質支撐型(Electrolyte supported cell, ESC)、陽極支撐型(Anode supported cell, ASC)及陰極支撐型(Cathode supported cell, CSC)電池單元。目前市面上產品以電解質支撐型電池單元技術較為純熟，國際指標性 O-SOFC 廠商如美國 Bloom Energy 及德國 Sunfire[2,3]皆使用電解質支撐型之結構設計，主因為電解質結構較為緻密、機械強度較高，且高溫操作下 O-SOFC 陰極與電解質界面易反應生成二次相或析出物，因此在進行長時間操作測試後，電解質支撐型之穩定性優於陽極支撐型及陰極支撐型。然而陽極支撐型電池結構主體為陽極基板，因此可大幅降低其電解質厚度(陽極支撐型電池之電解質

厚度： $\sim 10\ \mu\text{m}$ ；電解質支撐型電池之電解質厚度：至少  $300\ \mu\text{m}$ ），有效降低其歐姆阻抗，其發電性能遠優於電解質支撐型電池單元。目前國際間 O-SOFC 單電池之製作亦有朝向發展陽極支撐型電池單元發展之趨勢，如歐洲 Elcogen[8]、美國 Fuel cell materials[9]與台灣九豪精密陶瓷公司[10]等，而美國 Bloom Energy 內部已同時進行陽極支撐型電池單元長時間操作之效能與穩定性驗證。

有效提高 ASC O-SOFC 操作效能除了將電極結構最佳化外，最直接的途徑為大幅縮短質子於電解質之傳輸路徑以降低其歐姆阻抗，也就是將電解質層厚度縮減至薄膜尺度。目前製備固態電解質薄膜方法相當多元，如電子蒸鍍(E-beam evaporation) [11]、射頻磁控濺鍍(RF magnetron sputter) [12]、脈衝雷射沉積(Pulse laser deposition, PLD) [13]、旋轉塗佈(Spin coating) [14]與電漿噴塗(Plasma spraying) [15]等。其中旋轉塗佈法是將基板置於塗佈機圓盤中，利用幫浦抽氣將基板固定，藉由載台旋轉將電解質均勻塗佈在基板上。由於不需要在真空環境操作，並且薄膜可以大量快速的塗佈於基板上，材料及設備成本較低，適用於商業化大量生產。並且薄膜厚度可藉由基本參數控制，如轉速、懸濁液黏性、溶劑揮發等。而過去幾年韓國科學技術研究院(Korea Institute of Science and Technology, KIST)也已利用脈衝雷射沉積技術製作薄膜型 O-SOFC 進行許多相關研究 [16-20]，為國際上在薄膜型 O-SOFC 領域的指標性研究團隊，其薄

膜型 O-SOFC 在操作溫度 600 °C 以下仍有優異之性能表現，但因電解質與陰極界面之化學穩定性不佳，即使利用  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  (GDC) 作為 YSZ/LSC (Yttria-stabilized zirconia/ Lanthanum strontium cobalt oxide) 界面緩衝層，經過電池封裝、升溫、還原與測試等步驟之測試時程過久，仍會導致二次相出現使電池性能大幅下降[21]。該研究團隊亦發現其他 O-SOFC 材料亦有元素熱擴散行為(Thermally-activated diffusion)導致二次相生成的現象發生；如圖 2 所示，B、C 處為  $LaSrGa_3O_7$  與 NiO 二次相生成於  $GDC/La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_xO_{3-\delta}$  (LSGM) 界面，且隨電池測試時間增長，鐳的擴散效應愈發顯著[22]，因此 ASC O-SOFC 在長時間操作下極可能遇到上述等問題而導致性能衰退。另外，由於陽極的氫氧化反應(Hydrogen oxidation reaction, HOR)及陰極的氧還原反應(Oxygen reduction reaction, ORR)主要發生於陰、陽極三相界(Three phase boundary, TPB)[41,42]，因此長時間操作下陰、陽極內部三相點的密度與分布變化也直接影響電池的整體效能。因此本計畫工作重點即藉由聚焦離子束三維重構技術(FIB 3D reconstruction)及穿透式電子顯微鏡(TEM)解析 ASC O-SOFC 長時間衰退行為與其劣化機制。

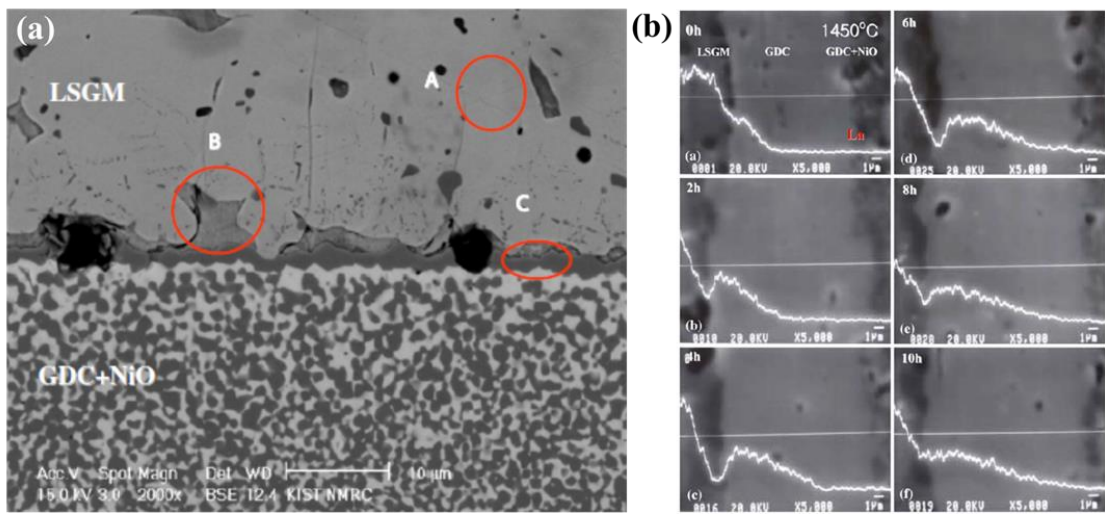


圖 2、(a)KIST 所開發 GDC-Ni/GDC/LSGM 薄膜型 O-SOFC 之電子顯微鏡(SEM)影像：B、C 兩處有  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  與 NiO 二次相之生成；  
 (b) 鍺擴散效應隨測試時間增長越來越顯著[22]。

## 貳、研究方法與過程

本計畫工作重點即藉由 FIB 三維重構技術分析 ASC O-SOFC 長時間操作下其陰、陽極內部三相界的密度與分布變化以及利用 TEM 解析 O-SOFC 長時間衰退行為與其劣化機制。以圖 3(a)所示文獻之 O-SOFC 之 YSZ-Ni 陽極為例，本計畫將藉由 FIB 之斷層切面功能將欲分析處進行奈米加工裁切，利用背向散射電子影像 (Backscattered electron image, BEI) 佐以能量散失 X 光能譜 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 功能判定各材料組成(鎳、電解質及孔洞)之二維分佈，再藉由多次斷層切面之二維影像重構為三維結構(圖 3(b))，重現陽極內部之實際結構，最後計算金屬鎳、電解質與孔洞相交疊處，分析陽極三相界分佈並推導其密度，如圖 3(c)所示。

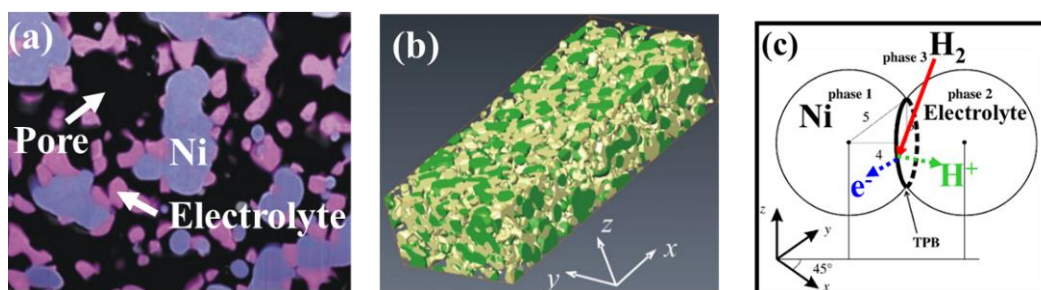


圖 3、(a)YSZ-Ni 陽極三組成相(紫色-金屬鎳、粉紅色-電解質、黑色-孔洞)之能量散失 X 光能譜(EDS)分析影像；(b)陽極微結構之三維重構圖；(c)計算陽極三相界長度之幾何模型[23]。

雙束型聚焦離子束(Double-beam FIB, DB-FIB)之斷層切面運作方式則如圖 4(a)所示，利用電子束之微結構觀察與離子束斷層切面

功能進行重複裁切加工與觀察，可得圖 4(b)之斷層切面微觀結構影相圖[23]。佐以元素分析功能判定各材料(金屬鎳、電解質與孔洞)之二維分佈，而後再藉由多次斷層切面之二維影像重構為三維結構，還原陽極材料之實際分佈。最後計算金屬鎳、電解質與孔洞相交疊處，進行三相界之分析。由於傳統 SOFC 其陽極需添加造孔劑形成連續性孔洞，並藉由此孔洞形成燃料氣體之通道，以利燃料氣體有效擴散至三相界進行化學反應。本計畫藉由 DB-FIB 進行三維重組技術，觀察 ASC O-SOFC 長時間操作下電極之三相界分佈與密度變化，並回饋調整陰、陽極微結構設計，並將電池性能、三相界密度與波茲曼晶格法計算模型互相驗證。本計畫亦利用 TEM 觀察分析 ASC O-SOFC 陰、陽極界面處之晶體結構與各種缺陷分析，藉由 TEM 明場、暗場觀察二次相生成，以解析 ASC O-SOFC 長時間衰退行為與其劣化機制。

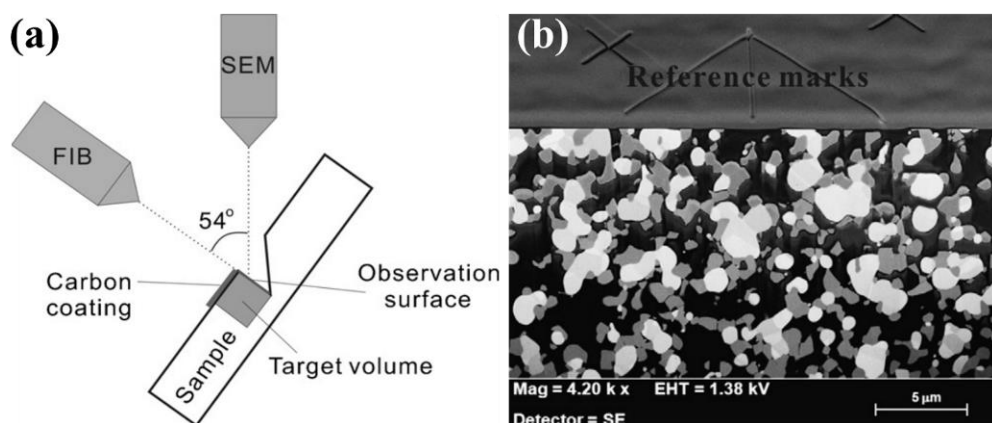


圖 4、(a)DB-FIB 之斷層切面運作示意圖；(b)斷層切面微觀結構之 SEM 影像[23]。

### 參、主要發現與結論

如圖 5 所示，此試片為針對 O-SOFC 陽極材料進行 DB-FIB 三維重組。紅色為孔洞部分；綠色為 NiO 部分；黃色為 YSZ 部分。由圖 6 結構分析可知，孔洞比例約為 25-40%；NiO 比例約為 40-50%；YSZ 比例約為 17-30%。此比例與一般 O-SOFC 陽極材料無明顯差異。

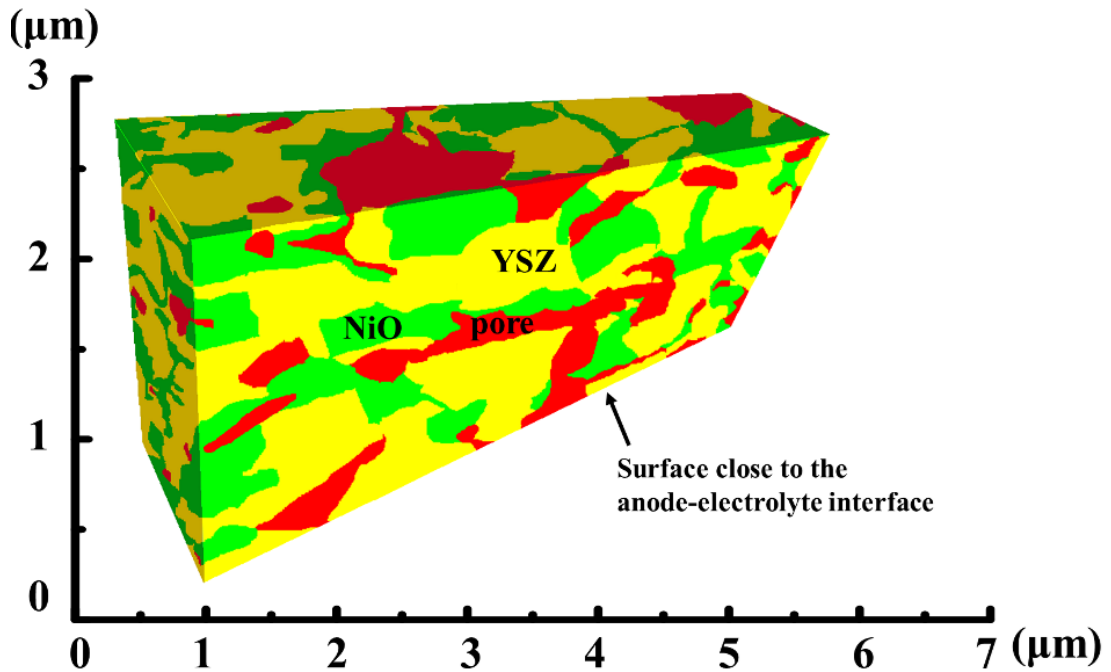


圖 5、#1 試片之陽極端 DB-FIB 三維重組圖。

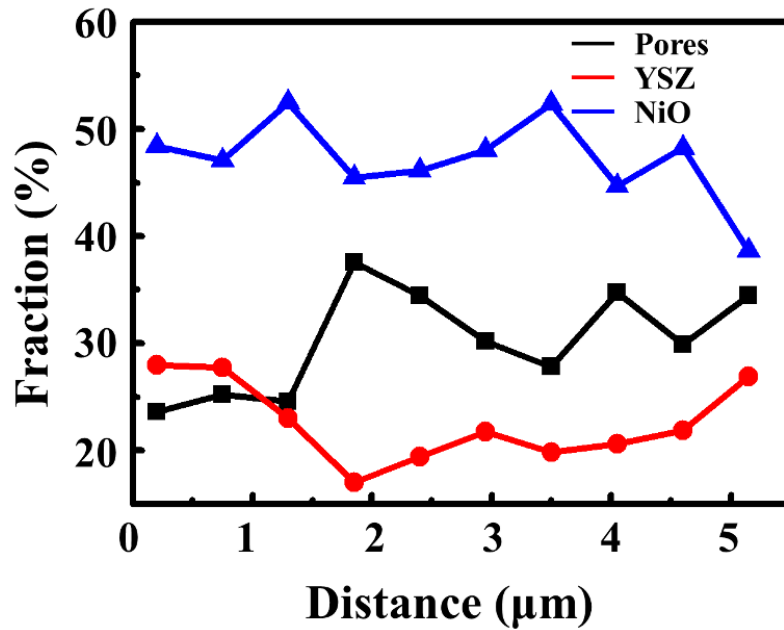


圖 6、#1 試片之陽極端孔洞、NiO、YSZ 分佈圖。

藉由雙束型聚焦離子束 3D 重組，可準確分析材料內部之微觀結構。但如#3 試片分區 1 之結果所示，仍需有部分細節需多加注意：

- (1) 試片製備過程中，其設備或基板之水平方向出現偏差，導致 DB-FIB 於分析過程中，在進行最後一層 LSM 斷層切面時，即出現第一層 LSC 材料。
- (2) 於 DB-FIB 分析過程中，由於電子槍與離子槍需保持一固定角度，導致出現相差。

若可克服上述問題，即可於斷層掃描過程中獲得更高品質之 SEM 斷面圖，使 3D 重構後之結果更加準確。



#### 肆、參考文獻

- [1] <http://www.storm.mg/article/132859>
- [2] <http://www.sunfire.de/en>
- [3] <http://www.bloomenergy.com>
- [4] <http://www.kaori-taiwan.com>
- [5] <http://www.porite.com.tw>
- [6] <http://www.plus-tech.com.tw>
- [7] S.F. Wang, C.T. Yeh, Y.R. Wang, Y.C. Wu, *Journal of Materials Research and Technology*, 2 (2013) 141.
- [8] <http://www.elcogen.com>
- [9] <https://fuelcellmaterials.com>
- [10] <http://www.leatec.com.tw>
- [11] D. Konwar, B. J. Park, P. Basumatary, H. H. Yoon, *Journal of Power Sources*, 353 (2017) 254.
- [12] S. Barison, L. Doubova, A. Sanson, Presented at 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, (2010).
- [13] K. Bae, D. Y. Jang, H.-S. Noh, H. J. Kima, J. Hong, K. J. Yoon, B.-K. Kim, J.-W. Son, J. H. Shim, *ECS Transactions*, 68 (1) (2015) 2659.
- [14] N. Nasani, D. Ramasamy, S. Mikhalev, A. V. Kovalevsky, D. P. Fagg, *Journal of Power Sources*, 278 (2015) 582.
- [15] Rob Hui, Zhenwei Wang, Olivera Kesler, Lars Rose, Jasna Jankovic, Sing Yick, Radenka Maric, Dave Ghosh, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 308.
- [16] J.H. Park, W.S. Hong, G.C. Kim, H.J. Chang, J.H. Lee, K.J. Yoon, J.W. Son, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) 1027.
- [17] J.H. Park, W. S. Hong, K. J. Yoon, J.H. Lee, H.W. Lee, J.W. Son, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014) 16.

- [18] J.H. Park, W.S. Hong, J.H. Lee, K. J. Yoon, H. Kim, J.S. Hong, H. Song, J.W. Son, *Journal of Electroceramics*, 33 (2014) 25.
- [19] H.S. Noh, K.J. Yoon, B.K. Kim, H.J. Je, H.W. Lee, J.H. Lee, J.W. Son, *Journal of Power Sources*, 247 (2014) 105.
- [20] J. Hwang, H. Lee, J.H. Lee, K.J. Yoon, H. Kim, J. Hong, J.W. Son, *Journal of Power Sources*, 274 (2015) 41.
- [21] H.S. Noh, J.W. Son, H. Lee, H.S. Song, H.W. Lee, J.H. Lee, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) 1484.
- [22] J.H. Lee, K.N. Kim, J.W. Son, J. Kim, B.K. Kim, H.W. Lee, J. Moon, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 1866.
- [23] H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshim, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi, H. Yoshida, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 955.