

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

整合金屬支撐兼具燃料催化重整及疏導功能基板型之 SOFC 單片電池之研製

Fabrication process development of SOFC-MEA using metal supported substrate with functions of catalytic reforming and flow guide of the fuel

計畫編號：992001INER051

受委託機關(構)：國立清華大學

計畫主持人：黃大仁

核研所聯絡人員：李茂傳、高維欣

聯絡電話：(03)5716260

E-mail address：tjhuang@che.nthu.edu.tw

報告日期：99 年 11 月 5 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	6
參、主要發現與結論.....	9
肆、參考文獻.....	33

中文摘要

本計畫在研製整合金屬支撐兼具燃料催化重整及疏導功能基板型之 SOFC 單片，其結構如下所示：

陰極層
電解質層
陽極層
燃料催化重整及疏導用金屬基板

本計畫之主要目的在研究金屬基板之燃料催化重整所需之觸媒成份，先將測試天然氣(甲烷)之燃料催化重整，再擴及其他需予催化重整之燃料。

於本(99)年度，上述結構中之燃料催化重整及疏導用金屬基板將以最新 SOFC 連接極配方之鐵鎳合金(Fe-Ni alloy)製作，再以含浸法及粉末添加法加入各種新型燃料催化重整之觸媒成份，如 Bi_2O_3 奈米粉末及 Bi_2O_3 -GDC 奈米粉末等。陽極層將採用 Ni-YSZ 及 Ni-GDC 等。電解質層將採用 YSZ。陰極層將採用 LSCF-GDC、Cu-LSCF-GDC 等，將進行 LSCF : GDC 之各種比例配製之研究，以期獲得 LSCF-GDC 作為陰極材料之最佳配方。

Abstract

The purpose of this project is to study the fabrication of a metal supported substrate with functions of catalytic reforming and flow guide of the fuel, with its structure as shown in the following:

Cathode layer
Electrolyte layer
Anode layer
Metal supported substrate with functions of catalytic reforming and flow guide of the fuel

The main purpose of this project is to study the required catalytic components of the metal supported substrate for the catalytic reforming of the fuel. The first work is to measure the fuel catalytic reforming of natural gas (methane), and then spread this work to other fuels which required catalytic reforming.

In this project year (99), Fe-Ni alloy will be used to fabricate the metal supported substrate with functions of catalytic reforming and flow guide of the fuel in the above structure. Then, the impregnation method is used to add various active components for fuel catalytic reforming, such as Bi_2O_3 and Bi_2O_3 -GDC (gadolinia-doped ceria) nano powders, etc. The anode layer is fabricated with Ni-YSZ and Ni-GDC micro powders, etc. The electrolyte layer is prepared with thin film of YSZ. The cathode layer is prepared with LSCF-GDC and Cu-LSCF-GDC, etc.

Various ratios of LSCF to GDC are studied for cathode fabrication in order to obtain an optimum LSCF-GDC composition.

壹、計畫緣起與目的

固態氧化物燃料電池目前最被看好的應用為在分散式發電方面，如大樓及社區的發電，或大至工廠的發電，或小至獨戶家庭的發電等。預見固態氧化物燃料電池在我國的發展，本計畫主持人的實驗室在十多年前即投入並持續在固態氧化物燃料電池的相關材料及燃料處理觸媒等方面進行研究。固態氧化物燃料電池所使用的燃料為氫氣或天然氣(甲烷)等，而因使用氫氣為燃料時之發電效率較高，但天然氣的供給較方便且又較安全，所以目前研發多以外部蒸氣重組器將天然氣等燃料轉化為富含氫氣的燃料，但此增加燃料電池組合的複雜性而大幅提高成本。因此，直接內部蒸氣重組型的固態氧化物燃料電池成為目前國內外的重要研究之一。本計畫即除了考慮以氫氣為燃料以外，並將考慮研究以甲烷為燃料，研製此直接內部蒸氣重組型的固態氧化物燃料電池之材料、膜電極組以及電池單元。

固態氧化物燃料電池的優點有：

反應在高溫下進行，可不需使用貴金屬觸媒，如 Pt 或 Ru。

功率密度可高達 1 W/cm^2 。

產生高品質的廢熱，可應用於汽電共生(cogeneration)再度發電。

電能轉化率高(~ 50%)。

不需高純度(一氧化碳數十 ppm 以下)的氫氣，可利用天然氣重組

直接產生的原料氣以減少成本。

對不純物(如硫)具有高容忍度，使用壽命長。

若利用上述第三項之廢熱，並考慮固態氧化物燃料電池最有效的操作為約 70%的燃料轉化率，而以燃燒器續燃固態氧化物燃料電池之出口氣體，使其達更高溫度而推動微渦輪機，將得大幅提高燃料電池發電系統的效率。

本計畫在研製整合金屬支撐兼具燃料催化重整及疏導功能基板型之固態氧化物燃料電池(SOFC)單片，並可利用上述之廢熱。於本年度以鐵鎳合金(Fe-Ni alloy)研製具燃料催化重整及疏導用之金屬基板，再以含浸法加入各種燃料催化重整之活性成份，如 Bi_2O_3 奈米粉末、 Bi_2O_3 -GDC 奈米粉末等。陽極層將採用 Ni-YSZ、Ni-GDC 微米粉末等。電解質層將採用 YSZ 薄層。陰極層將採用 LSCF-GDC、Cu-LSCF-GDC 等，將進行 LSCF : GDC 之各種比例配製之研究以獲得 LSCF-GDC 之最佳配方。

貳、研究方法與過程

一、多孔性金屬基板之製備：

本計畫「金屬支撐型固態氧化物燃料電池」之單片製作擬採用熱壓法搭配塗佈法。支撐主體的金屬導流層之製作係以 Fe-Ni 合金 (不同 Ni 含量) 粉末等為基本材料，以高分子 polyvinyl butyral 等為發泡劑，再加入黏合劑，混合均勻後壓成圓碟，再經高溫煅燒而成。發泡劑的目的為於煅燒過程中，釋放氣體製造孔洞，燒結後孔徑的大小與體積由添加的高分子粉末的大小與量決定。並將視所研究的燃料，添加觸媒成份以作為燃料處理觸媒層。此係於金屬導流層煅燒完成後，再以 incipient wetness 等方法加入所需之觸媒成份：Ni (以硝酸鎳之形式加入，再經煅燒及還原而成) 或 supported Ni 觸媒粉末等。此擔載 Ni (supported Ni) 觸媒將使用具有高氧離子導性的氧化釷添加氧化鈷(GDC)等作為擔體，而 GDC 等的合成將以溶膠-凝膠法進行；並將採用商業化的奈米 YSZ 粉末以做比較。以含浸法將鎳擔載在 YSZ 或 GDC 上，經煅燒後即為 Ni/YSZ 或 Ni/GDC 觸媒粉末。觸媒成份係附著於 Fe-Cr 金屬導流層之孔洞結構表面，而進行所需燃料處理之反應。

二、陰極材料之製備：

本計畫主要將採用核能研究所提供之未塗佈陰極層之電池單片，再塗佈陰極層後進行電性測試，故將自行研製陰極材料，主要成份為 LSCF ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$) 粉末。其製備係採用 Glycine-nitrate 法，實驗步驟如下述：首先取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 Glycine 依莫耳比例來調配混合。再添加去離子水，攪拌均勻。之後再加熱，儘速昇高溫度蒸煮，直至燃燒反應發生為止。然後收集產物(ash)並將其研磨成均勻粉末。再以 $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 之升溫速率，升至 900°C 並停留煅燒 4 小時，則得到 LSCF 黑色粉末；將其研磨後，置於烘箱中乾燥。

取 LSCF 粉末混合黏結劑與有機溶劑，採用網印法刷塗於電解質薄片的陰極面上，再經煅燒即完成電池單元之陰極生胚的製備。

三、電極層之製備：

SOFC 電池單元之陽極材料將為 Ni 含量較高之 Ni-GDC 粉末，或 Ni 含量較低之 Ni-perovskite 粉末，與黏合劑及造孔劑依適當比例混合後，再製作陽極層。電解質材料將先採用商業化的 YSZ 粉末，並將採用自製之 GDC 粉末，以刮刀成膜法製作電解質層所需之薄膜。陰極材料則擬採用 LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$) 粉末，經多次塗佈與煅燒即可達成所需厚度；均再加入 Cu 或 Ag 等金屬成份以改進其催化效果。

四、SOFC 單片之製備：

陽極層與電解質層將於分別製作後以熱壓法結合，裁剪出所需 SOFC 單片之尺寸，於高溫煅燒後再搭配塗佈法與支撐主體的

金屬導流層結合，再經煅燒後採用塗佈法加上陰極層，再經較低溫的煅燒後完成金屬支撐型 SOFC 單片之製作。SOFC 單片一端之金屬導流層亦作為電流收集之用，而於其另一面密佈金網以收集電流，均接電流收集裝置至電化學分析儀器。將 SOFC 單片封裝於石英管內，即完成 SOFC 單片電化學反應器之製作。

五、電池單元性能之測試分析：

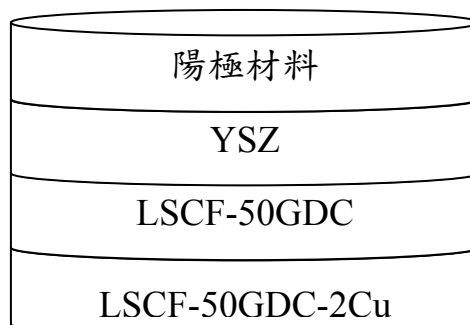
本計畫採用天然氣(甲烷)為燃料。先將前項製備完成的 SOFC 單片封裝成電池單元反應器，其操作係先升溫而待溫度升至所定溫度(700~900°C)並穩定後，於陽極通入氫氣 1 小時將 NiO 還原成 Ni，此時開始測 OCV (open-circuit potential)的變化。待 OCV 穩定後，於陽極通入甲烷及水蒸氣之混合氣體，並於陰極流動空氣，進行電池單元的閉路反應。利用電化學分析儀測試及分析電池單元之發電數據，包括電流及電壓值，並計算動力密度(power density)，以瞭解電池單元之性能；並分析電池單元之陽極反應之總體氣體組成及濃度，以及連續分析陽極的指標氣體即氫氣(顯示燃料催化重整之情形)及一氧化碳、二氧化碳(顯示部分氧化與全氧化之情形)與陰極的氧氣的濃度，濃度分析之結果係用以瞭解陽極燃料反應及陰極氧還原反應與材料的關係，進而瞭解材料之特性。並在定電壓下進行長時間的電化學反應測試，以氣相層析儀與 CO 及 CO₂ 分析儀量測陽極側出口氣體組成，以瞭解燃料的轉化情形而得探討燃料的電催化特性。

參、主要發現與結論

一、99 年 1 月份完成之工作項目：

- (一) 完成藥品之採購作業。
- (二) 依據本年度之測試分析需求，完成實驗系統之修正規劃。
- (三) 製作固態氧化物燃料電池(SOFC)單片，完成單片電池之製備

如下示意圖(陽極材料如下步驟塗佈)。



- (四) 將配製好的陽極漿料藉由旋轉塗佈的方式，均勻地塗佈在陽極端，控制厚度在 50 μm 左右，並送入高溫爐在 800°C 下燒結 4 小時，製備為 SOFC 單片備用，以 SEM 觀察孔洞結構與平均厚度。
- (五) 進行封裝 SOFC 單片入實驗系統石英管(反應器)，通入氫氣並升溫到反應溫度 800°C 後，改通入氫氣 4 小時以還原陽極觸媒並活化電池。接著通入氫氣 1 小時以 purge 氣體。
- (六) 定電壓實驗條件：選擇反應氣體，在定電壓下，記錄出口氣

體組成及電流與時間的關係。

二、99 年 2 月份完成之工作項目：

為探討陽極支撐型固態氧化物燃料電池的陽極支撐層的丙烷重組之反應特性，採用以 Ni-YSZ 為觸媒之丙烷乾重組(二氧化碳重組)進行實驗，此係固態氧化物燃料電池的直接內部重組(direct internal reforming)。

本月完成以 Ni-YSZ 為觸媒之丙烷乾重組之下述實驗：

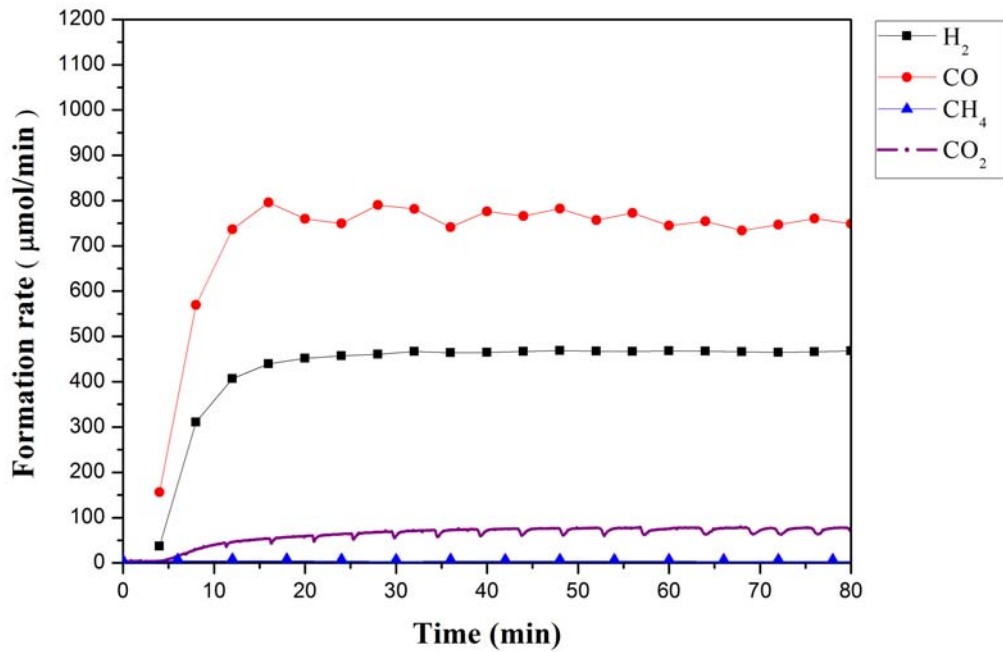
實驗條件：觸媒粉體：0.5g Ni-YSZ

操作溫度：800°C

還原條件：30 mL/min H₂ 還原 2 小時

進料：5% C₃H₈ + 15% CO₂ + 95% Ar

實驗結果如下圖所示，由此實驗結果可得 CO : H₂ = 1.671，又由於丙烷的轉化率幾乎為 100%，相較於固態氧化物燃料電池的陽極支撐層所進行之丙烷重組反應之丙烷轉化率為高，故須減少丙烷之轉化率，以與於固態氧化物燃料電池的陽極支撐層所進行之丙烷重組反應一致，方得探討陽極支撐層的丙烷重組之反應特性。而為減少丙烷之轉化率，即減少進料之滯留時間，必須降低觸媒的使用量，此將於下一步之實驗中進行之。



三、99 年 3 月份完成之工作項目：

(一) 本月完成以 Ni-YSZ 為觸媒之丙烷乾重組之下述實驗，即較

2 月份之實驗條件減少 Ni-YSZ 觸媒的使用量：

實驗條件：

觸媒粉體：0.3g Ni-YSZ

操作溫度：800°C

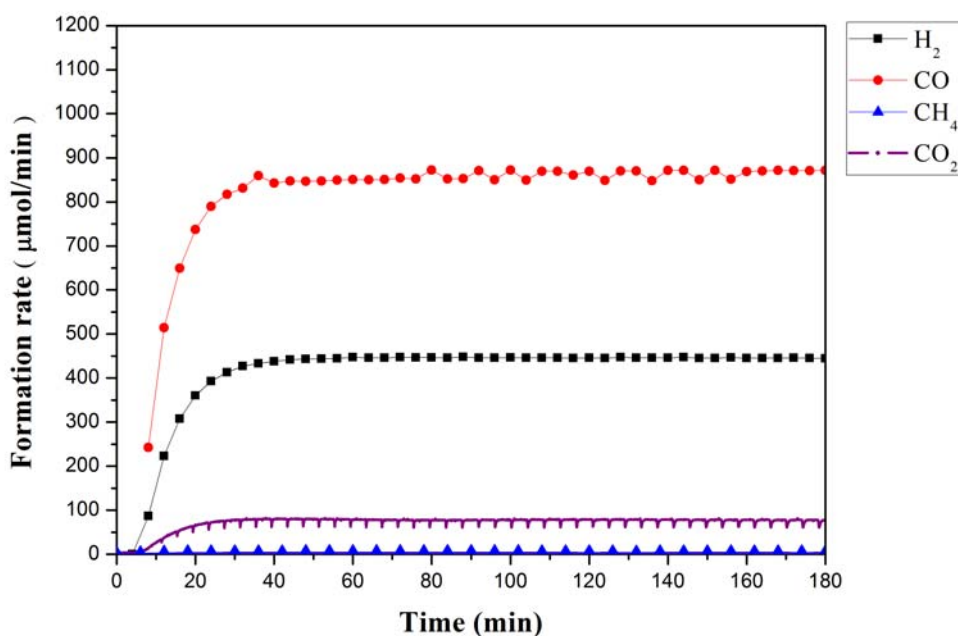
還原條件：30 mL/min H₂ 還原 2 小時

進料：5% C₃H₈ + 15% CO₂ + 95% Ar

實驗結果如下頁之圖所示，由此實驗結果可得 CO : H₂ = 1.906，

故減少觸媒的使用量後，丙烷的轉化率仍為幾乎 100%，相較於

固態氧化物燃料電池的陽極支撐層所進行之丙烷重組反應之丙烷轉化率為高。可見 0.3g 的觸媒仍足夠催化 5% 的丙烷，故將嘗試增加丙烷的進料，期得到較低的丙烷轉化率，以與於固態氧化物燃料電池的陽極支撐層所進行之丙烷重組反應一致，方得探討陽極支撐層的丙烷重組之反應特性，此將於下一步之實驗中進行之。



(二) 本月並完成以 Ni-YSZ 為觸媒之丙烷乾重組之下述實驗，即

較上項實驗條件增加丙烷的進料：

實驗條件：

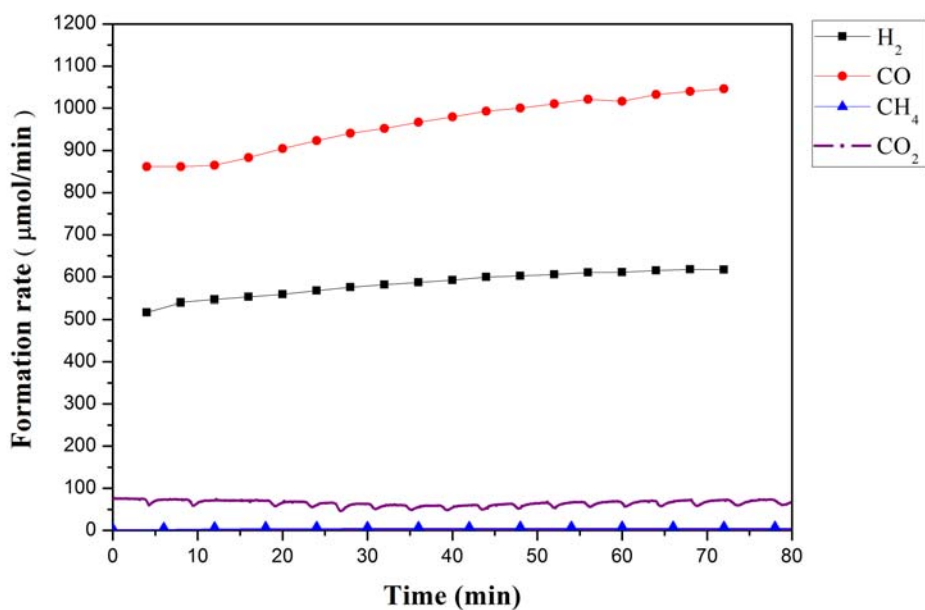
觸媒粉體：0.3g Ni-YSZ

操作溫度：800°C

還原條件：30 mL/min H₂ 還原 2 小時

進料：7.5% C₃H₈ + 22.5% CO₂ + 70% Ar

實驗結果如下圖所示，由此實驗結果可得 CO : H₂ = 1.684。



由以上實驗結果獲致下列結論：

以 Ni-YSZ 為觸媒之丙烷乾重組反應，丙烷轉化率可為 100%。而陽極支撐型固態氧化物燃料電池之陽極觸媒層對丙烷的催化反應，丙烷轉化率僅約 48%。此係由於電池的陽極催化層具有良好的孔洞性，進料的滯留時間較觸媒實驗為短所致，故嘗試再減少觸媒反應之滯留時間，即再減少觸媒使用量為 0.03g，並減少乾重組之 CO₂ 進料比例，即降為 6.78%、6.3%及 5%，進而與電池之陽極催化層反應比較。此將於下月之實驗中進行之。

四、99 年 4 月份完成之工作項目：

本月完成以 Ni-YSZ 為觸媒之丙烷乾重組之下述實驗，即較 3 月份之實驗條件減少觸媒使用量，並減少乾重組之 CO₂ 進料比例：

實驗條件：

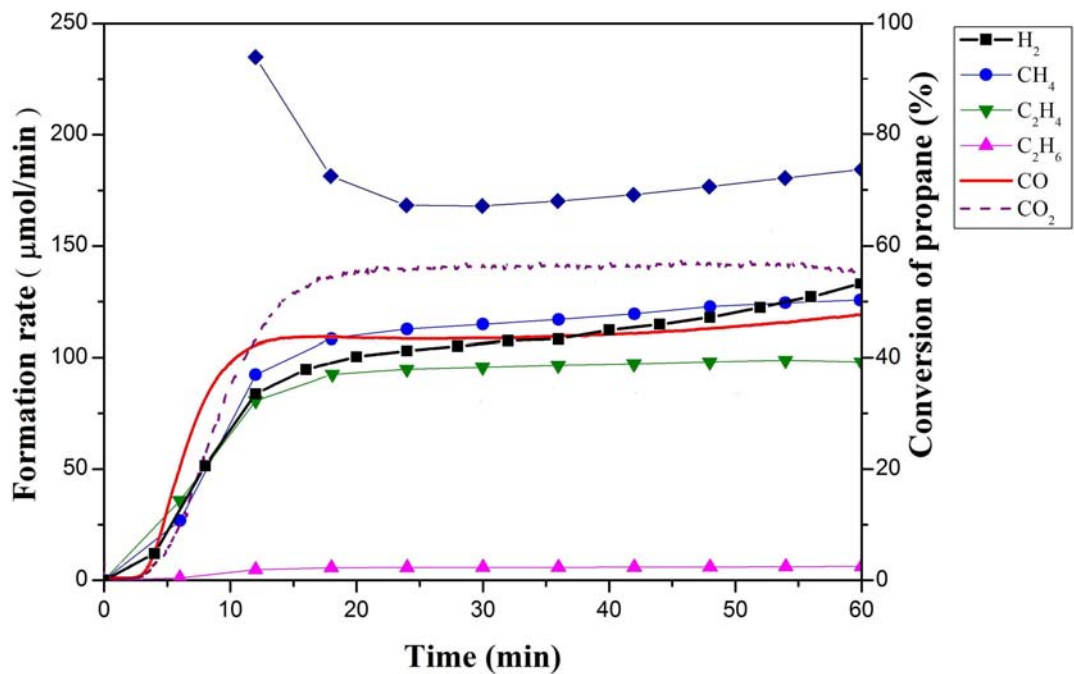
觸媒粉體：0.03g Ni-YSZ

操作溫度：800°C

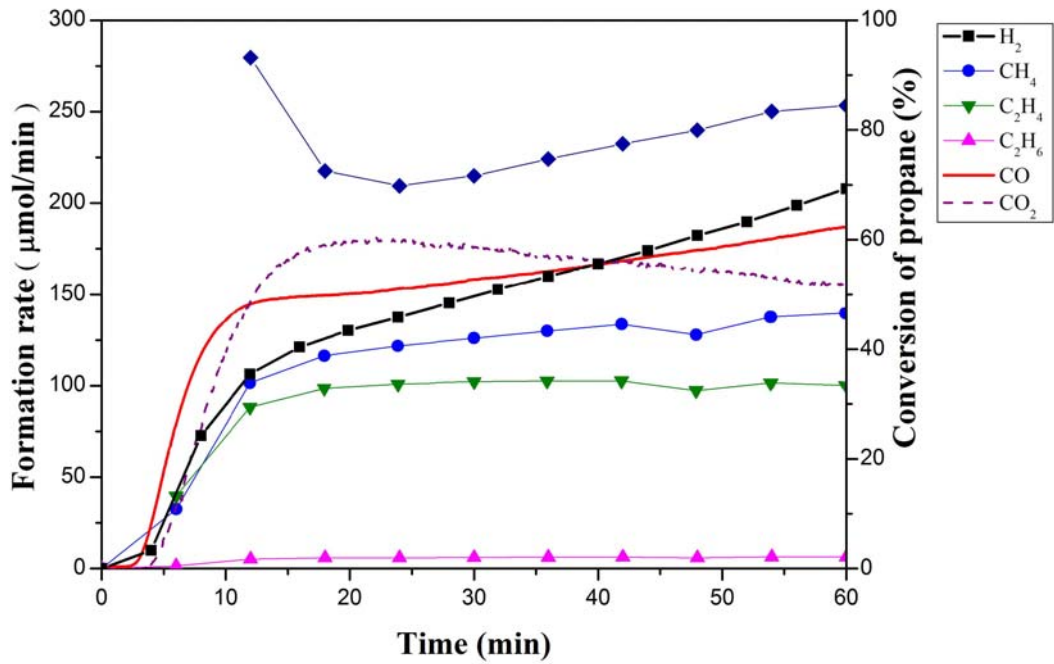
還原條件：30 mL/min H₂ 還原 2 小時

進料：5% C₃H₈ + 5.0%、6.3%、6.78% CO₂

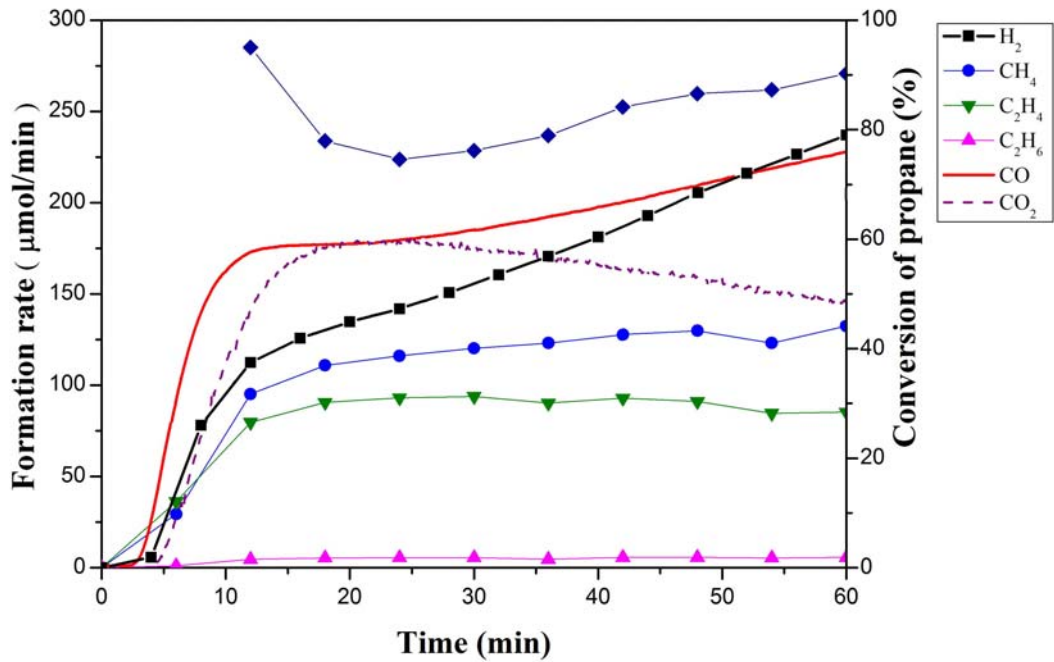
(一) 進料 5.0% CO₂ 之實驗結果如下圖所示：



(二) 進料 6.3% CO₂ 之實驗結果如下圖所示：



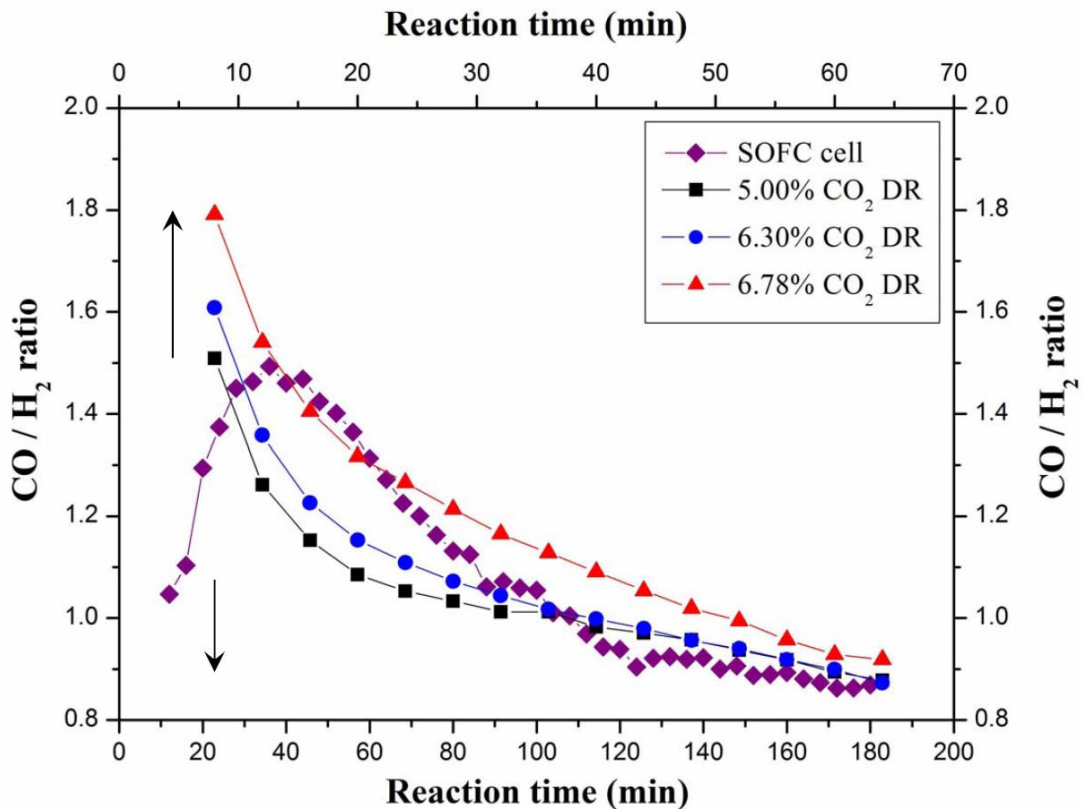
(三) 進料 6.78% CO₂ 之實驗結果如下圖所示：



實驗結果分析：改變不同濃度的 CO_2 進料，反應後期之 CO/H_2 幾乎皆為 0.89，此與 Ni-YSZ 陽極支撐型固態氧化物燃料電池定電壓操作穩態(steady state)時之值(0.87)相近。

五、99 年 5 月份完成之工作項目：

(一) 本月完成以 Ni-YSZ 為觸媒之丙烷乾重組(CO_2 DR)之實驗結果的分析比較，如下所示：

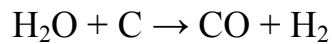


由上圖可知，陽極支撐 SOFC 於反應後期其 CO/H_2 ratio 與通以 5% CO_2 、6.30% CO_2 的丙烷乾重組反應相近，故丙烷之重組反應機制，將以 6.30% CO_2 之丙烷乾重組實驗後期與直接丙烷 SOFC 實驗後期之產物作分析與比較。

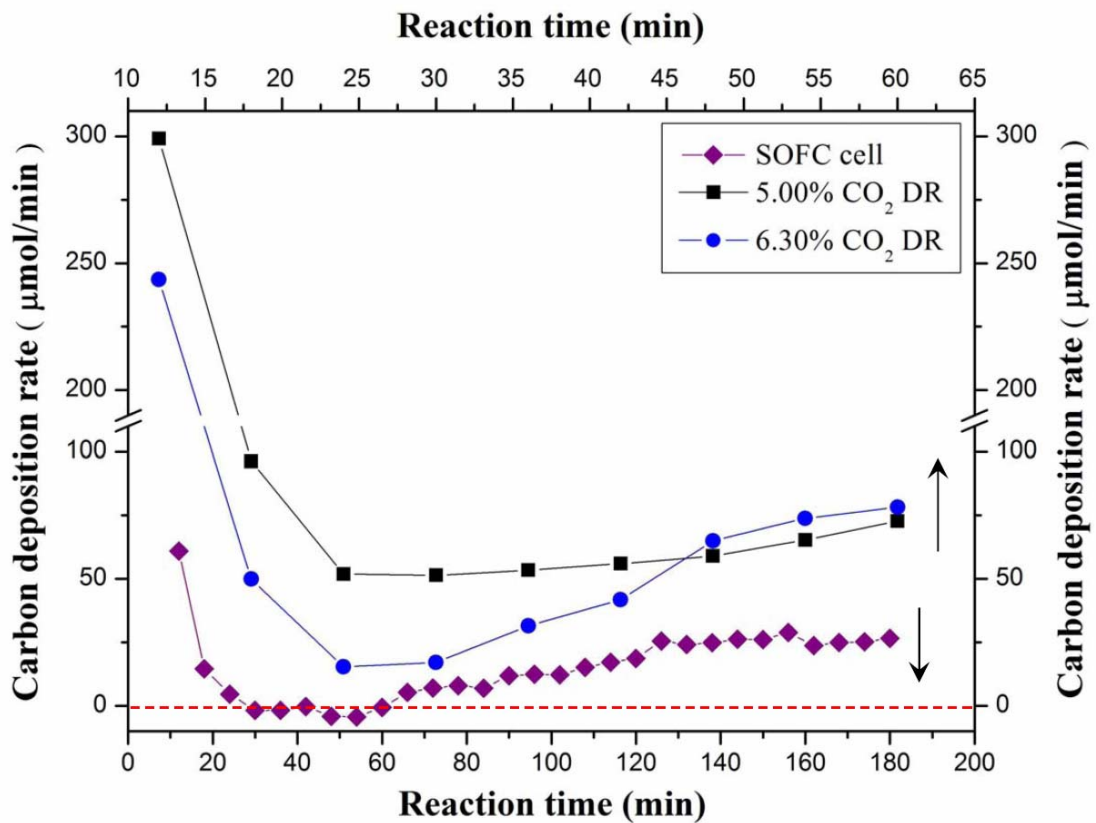
(二) 積碳形成速率與反應時間之關係：

由上圖可知，觸媒實驗的反應初期由於金屬活性位眾多，丙烷行裂解反應導致積碳快速形成；反應中後期 CO₂ 參與反應，丙烷行乾重組反應，減少積碳形成速率。

而陽極支撐 SOFC cell 之反應初期，丙烷行裂解反應快速形成積碳，由於電化學反應的參與，陰極傳導來之氧離子會與金屬活性位上之積碳反應形成 CO，使金屬活性位恢復原本之活性，可與丙烷裂解產生之氫氣反應形成水氣，此水氣可進一步去除積碳，進行水氣轉移反應：



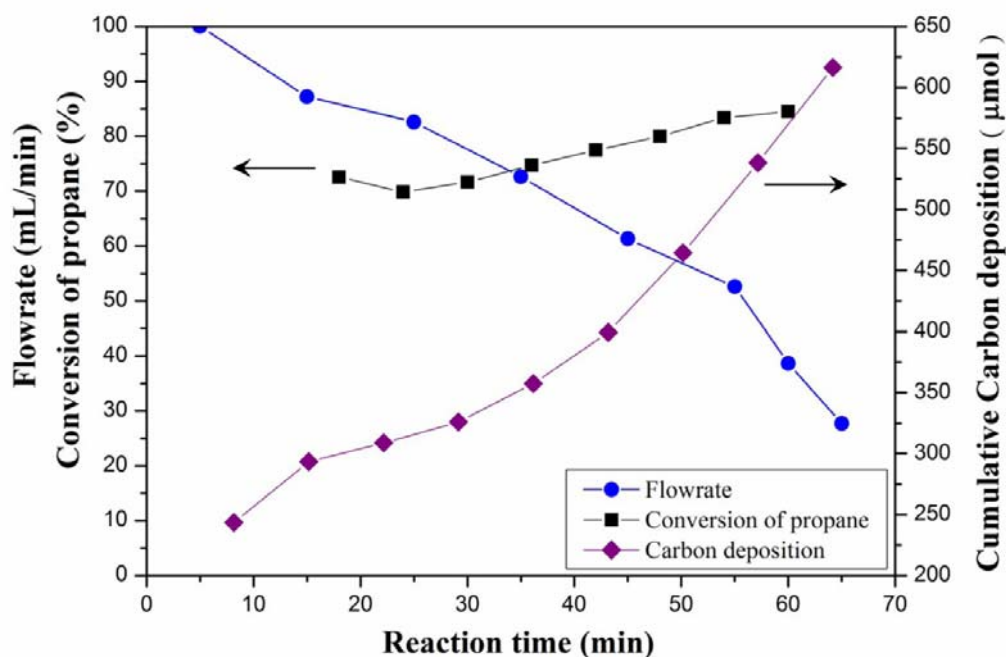
因此在反應時間 30-60 min 時，積碳形成速率為負值。反應後期，



由於丙烷的裂解速度大於此機制，金屬活性位幾乎被碳物種所佔據，故積碳速率隨實驗時間增加而為轉為正值。

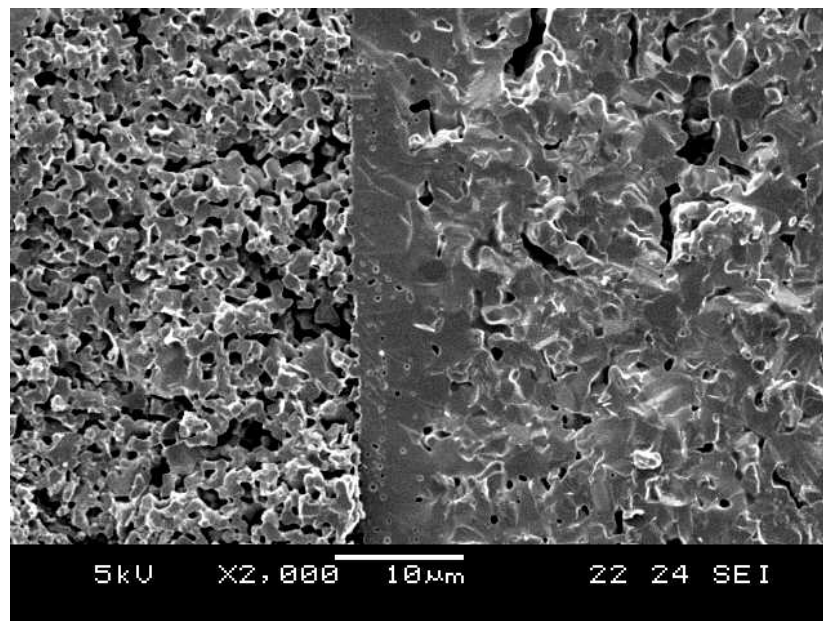
(三) 流速、積碳累積與轉化率之關係：

由上圖可知，由於積碳(carbon deposition)的累積，導致實驗流速(flow rate)的下降；流速的下降，使得反應氣體之滯留時間增加；而由於滯留時間的增加，反應氣體接觸到觸媒的時間增加，致使

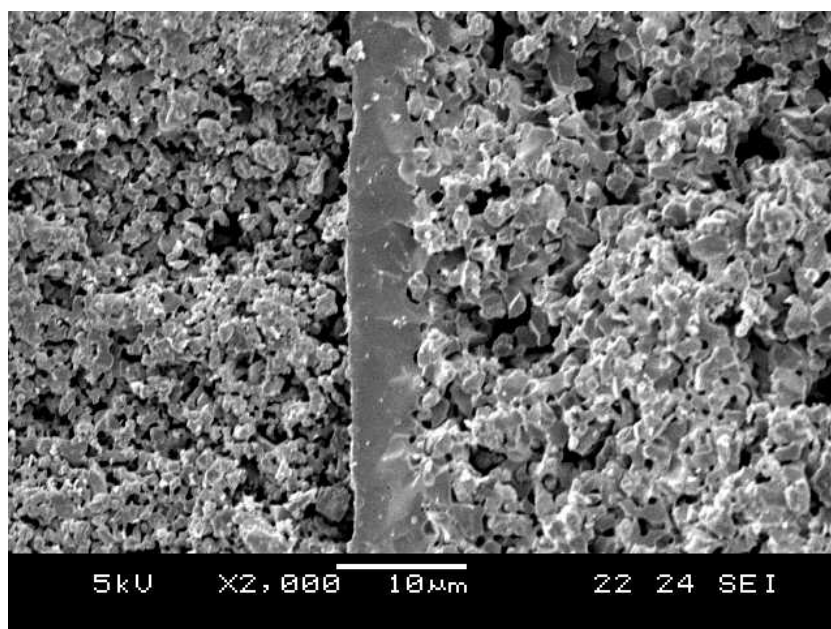


丙烷之轉化率(conversion of propane)提升。

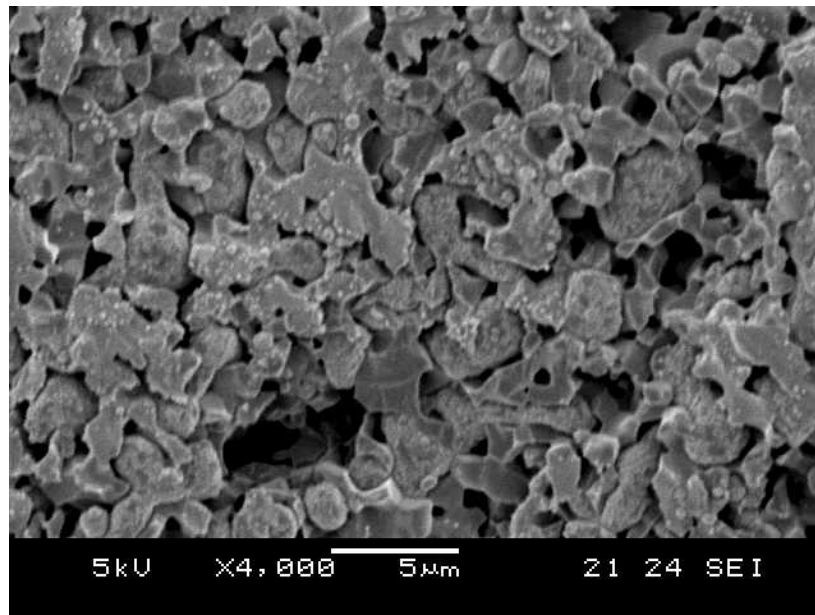
(四) 陽極支撐 SOFC 之微觀圖：



由上圖可知，還原前的陽極孔洞性差。而在還原後，陽極具良好的孔洞性，如下圖所示：



如下圖所示：還原後，氧化鎳還原成金屬鎳。



六、99年6月份完成之工作項目：

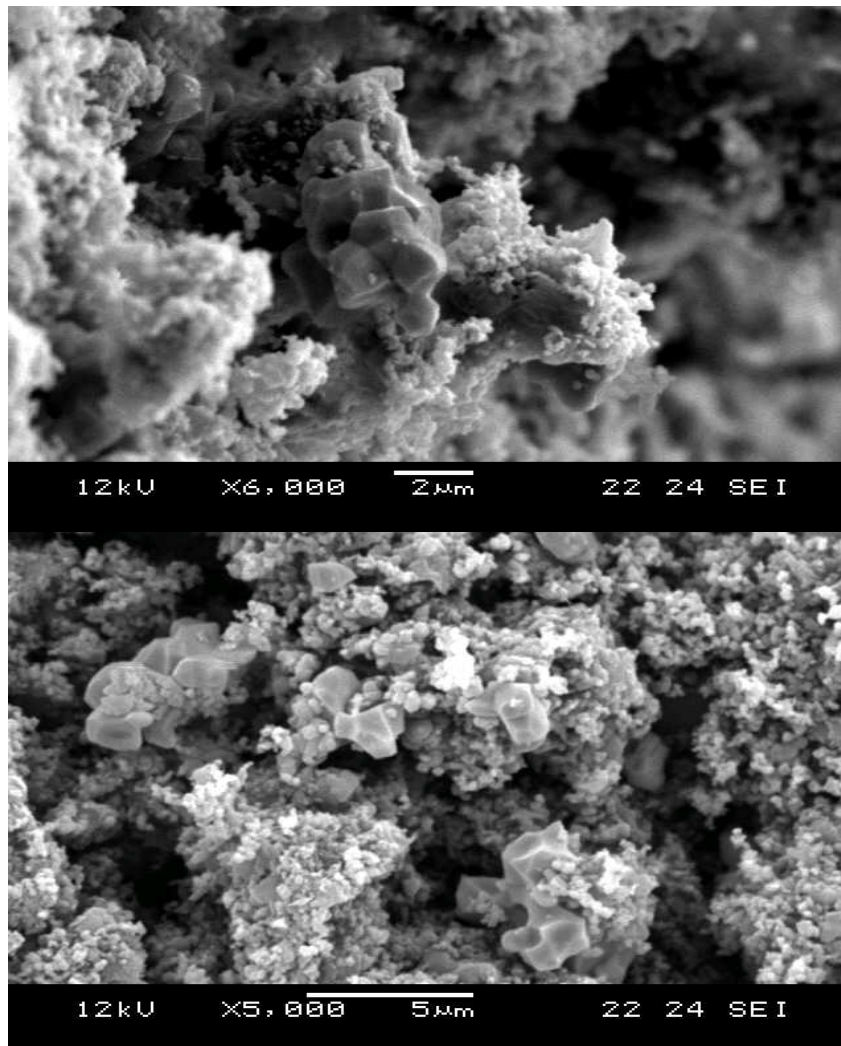
本月完成以 Ni-YSZ 為陽極之直接丙烷進料 SOFC 之積碳測試分析：所製備 Ni-YSZ 陽極支撐 SOFC 之陽極支撐層厚度約為 800 μm ，此陽極支撐 SOFC 經過五小時直接丙烷(5% C_3H_8 混合 95% Ar)進料之操作後，發現電池陽極側表面有明顯的積碳形成；由剖視圖分別針對電池陽極支撐層各區域作 EDX 分析其組成成分 (於距離電解質約 800、400、200、100 與 80 μm 處分別進行積碳測試分析)，發現積碳主要形成的區域集中於陽極側之接觸進料之表面，而越接近電解質的區域其積碳量越少，如下表所示。

所測區域與電解質之距離	積碳之重量比 (wt%)
陽極支撐層表面 (約 800 μm)	85.94
約 400 μm	22.04
約 200 μm	16.12
約 100 μm	5.74
約 80 μm	1.24

由上表可知，由於進料氣體以 100 mL/min 的流速衝擊陽極側表面，陽極側表面的金屬活性位容易與丙烷反應形成積碳，長時間的操作後形成積碳的累積，故 EDX 分析發現陽極側表面金屬鎳的區域幾乎為積碳所佔據；而 YSZ 區域的積碳量相對而言少很多。而越接近電解質的區域其積碳量越少是因為電化學反應的參與，陰極源源不絕地提供氧離子，氧離子藉由具導氧離子性的電解質傳導至陽極與陽極鎳金屬活性位上之積碳反應，形成一氧化碳而去除積碳。因越靠近電解質的區域越容易接收到由電解質層傳導來之氧離子，即越容易去除掉丙烷裂解產生之積碳，故越接近電解質的區域其積碳量越少。

直接以丙烷為燃料雖會有大量積碳的形成，但是陽極支撐層的存在可擔任緩衝的效果，由 EDX 分析可知在靠近電解質約 80 μm 處已幾乎沒有積碳的累積，陽極的功能層並不受積碳的影響。

響。另外，此電池陽極支撐層組成為 50 wt% NiO + 50 wt% YSZ，雖然陽極側表面的鎳金屬活性位幾乎被積碳所佔據，但由於 YSZ 的組成相較於鎳為大，加上 YSZ 對碳氫化合物催化性小，故電池陽極側表面雖然累積許多積碳，但仍具有一定的孔隙性讓反應氣體通過，如下圖所示，因此仍可得長時間穩定的電池表現。結果顯示，所製備金屬支撐之固態氧化物燃料電池 (SOFC) 單片兼具丙烷燃料之疏導及直接催化重整之功能。

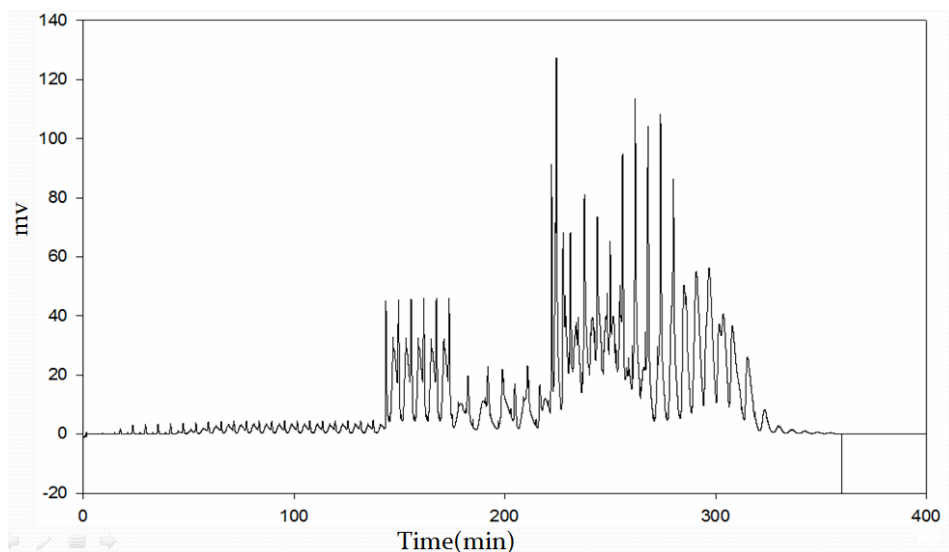


七、99 年 7 月份完成之工作項目：

為探討陽極支撐型固態氧化物燃料電池的陽極支撐層的丁烷重組之反應特性，採用以 Ni-YSZ 為陽極支撐層材料之直接丁烷進料實驗，此係固態氧化物燃料電池(SOFC)的直接內部催化重整(direct internal catalytic reforming)。

採用商業化的陽極支撐固態氧化物燃料電池 (NexTech, USA 的 button cell)，其陽極為 Ni/YSZ (組成為 60:40 重量比)。以初濕含浸法(incipient wetness impregnation)採用硝酸銅溶液加入銅至陽極層。

本月完成直接丁烷進料實驗的準備工作，以及丁烷檢量線實驗 FID 分析：如下圖顯示，目前所使用的分離管柱(Hayesep Q column)長度不足而無法有效分離出丁烷，將採購新的氣相層析儀的分離管柱，以完成檢量線 data base 之建立，而得進行直接丁烷進料實驗。



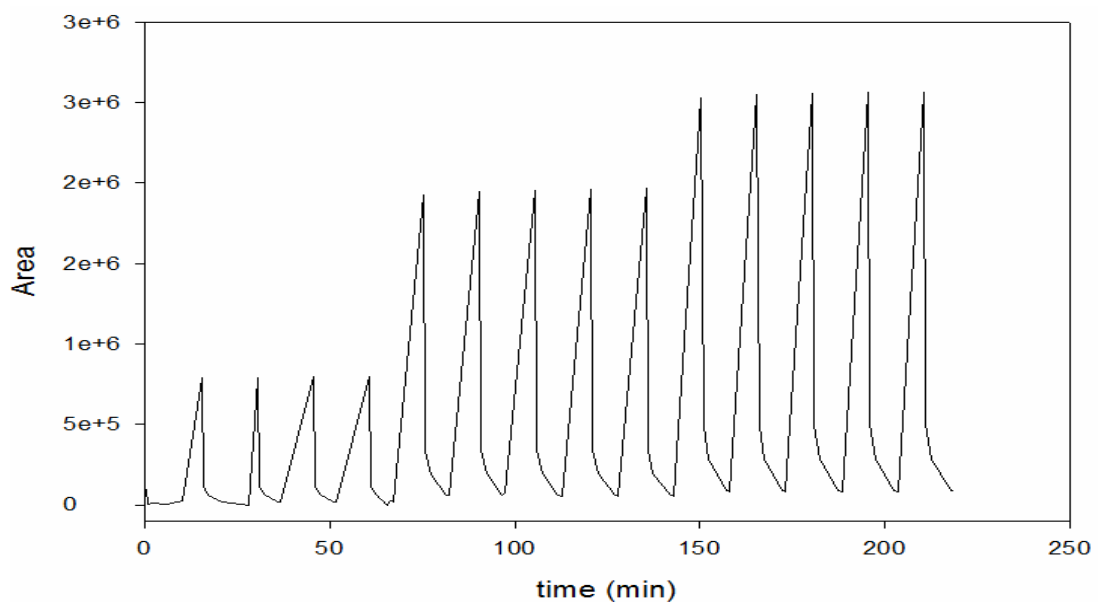
八、99 年 8 月份完成之工作項目：

為探討陽極支撐型固態氧化物燃料電池的陽極支撐層的丁烷重組之反應特性，採用以 Ni-YSZ 為陽極支撐層材料之直接丁烷進料實驗，此係固態氧化物燃料電池(SOFC)的直接內部催化重整 (direct internal catalytic reforming)。

採用商業化的陽極支撐固態氧化物燃料電池 (NexTech, USA 的 button cell)，其陽極為 Ni/YSZ (組成為 60:40 重量比)。以初濕含浸法(incipient wetness impregnation)採用硝酸銅溶液加入銅至陽極層。

本月完成直接丁烷進料實驗的陽極支撐固態氧化物燃料電池單元的製備以及電化學反應器之設立，以及進一步的丁烷檢量線實驗 FID 分析：採購新的氣相層析儀的分離管柱，完成進一步檢量線之檢定，如下頁之甲烷檢量線圖及其說明。

本月使用新購買的管柱進行檢量線測定，首先測量 5%丁烷，發現有 3 種不同的波峰(peak)，且訊號強度皆在 100mv 以下；以同樣操作條件測定甲烷及乙烯並未發現這樣的問題，推測應是洽隆所供應之丁烷氣體不純所致，已另行訂購丁烷氣體。



由上圖(甲烷檢量線圖)可看出明顯的波峰，波峰高低表示不同濃度，圖中甲烷濃度由左至右分別為 2%、5%、8% 的甲烷氣體。

九、99 年 9 月份完成之工作項目：

採用商業化的陽極支撐固態氧化物燃料電池 (NexTech, USA 的 button cell)，其陽極為 Ni/YSZ (組成為 60:40 重量比)。以初濕含浸法(incipient wetness impregnation)採用硝酸銅溶液加入銅至陽極層。

為測試所設立之電池單元電化學反應器，初步採用甲醇水溶液進行燃料催化重整之反應活性之實驗。初步結果發現須將電池反過來封裝(如下頁之反應器圖所示)，方可減少甲醇水溶液因冷

凝而積在進出口，造成流速不固定的情形。反應活性之實驗結果之產物隨時間組成圖列於下頁及之後。

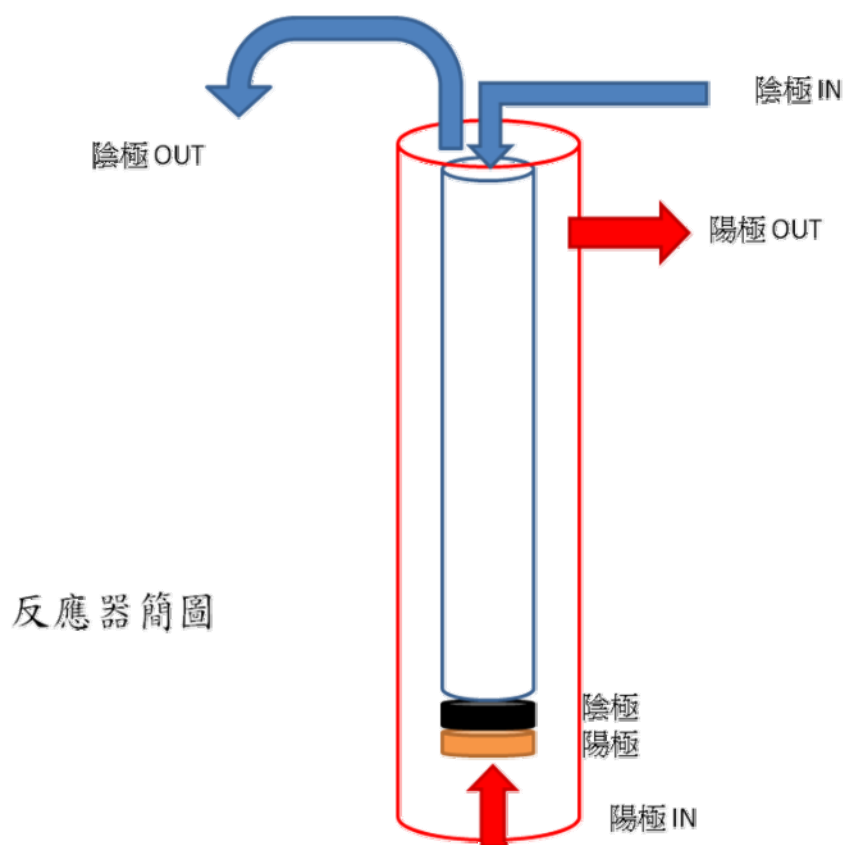
實驗條件：

反應溫度：500~600 °C

操作條件：開路電位(open circuit voltage)

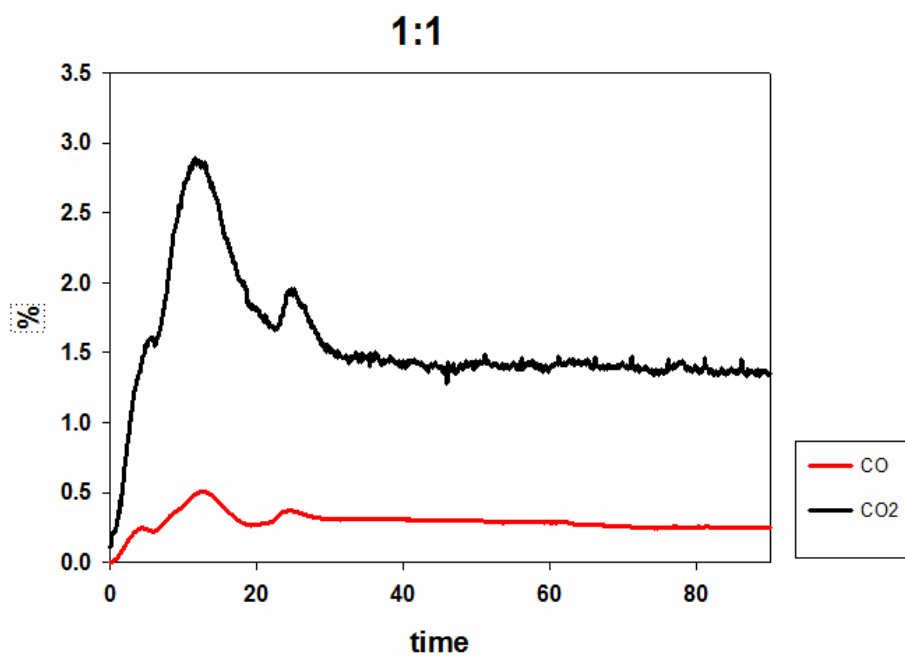
進料甲醇:水溶液濃度：莫耳比 1:1、1:2、1:3

反應器圖：

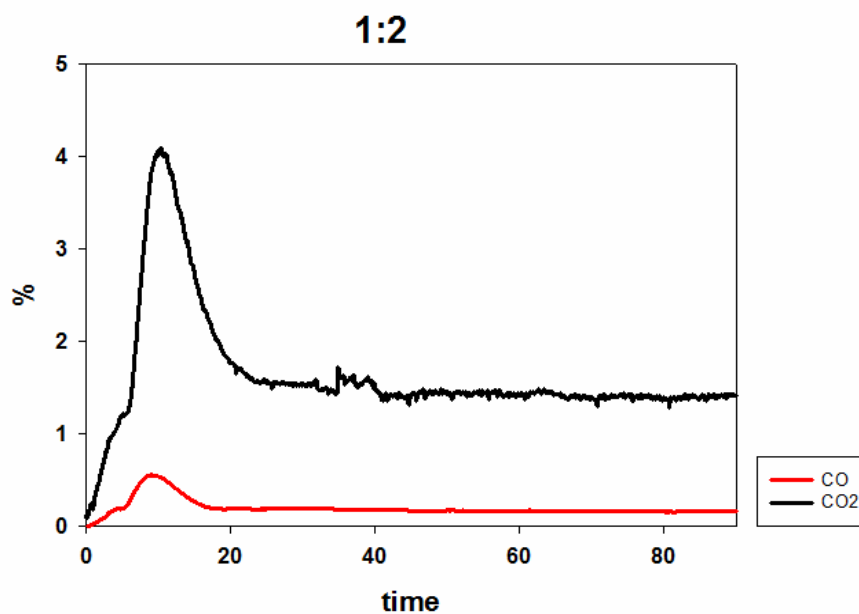


產物隨時間組成圖：

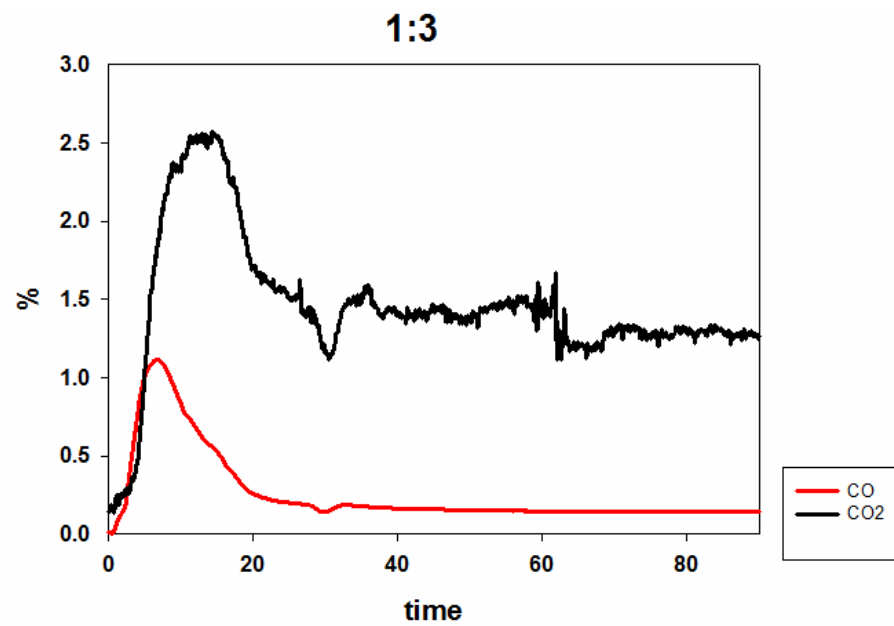
1. 500 °C



圖上所列為進料甲醇:水溶液之莫耳比，上圖為 1:1。圖左顯示產物濃度之百分比。

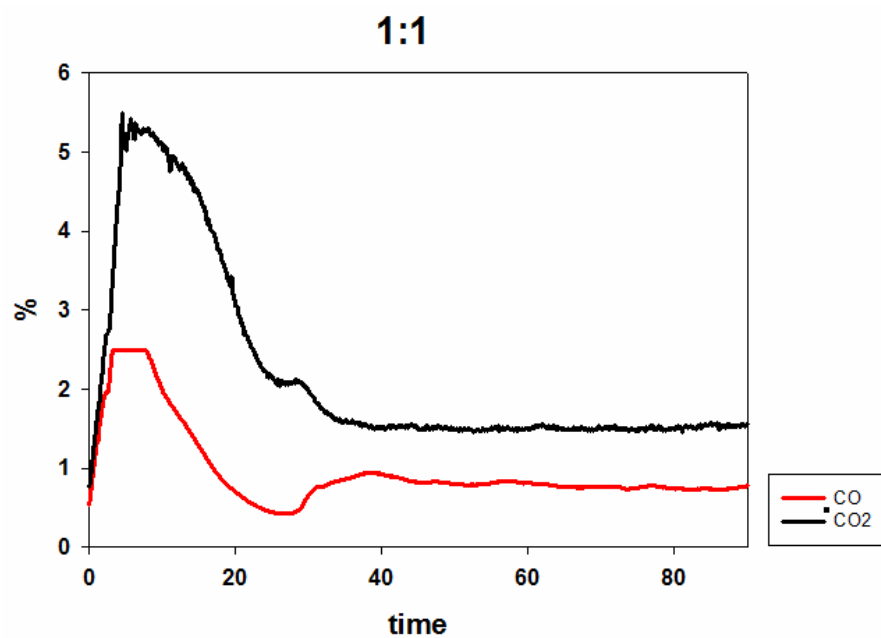


500 °C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:2

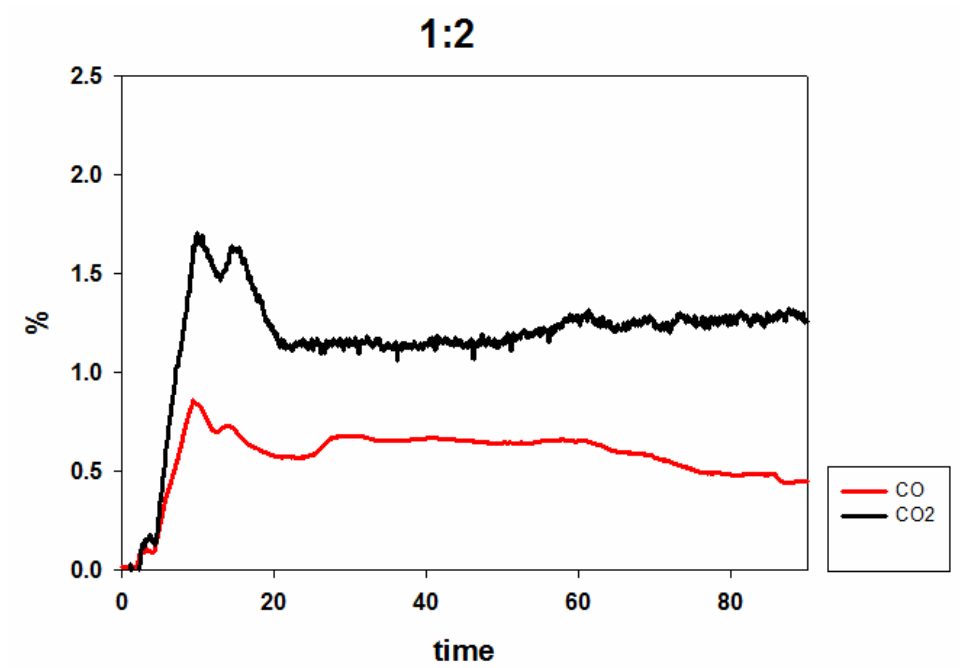


500°C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:3

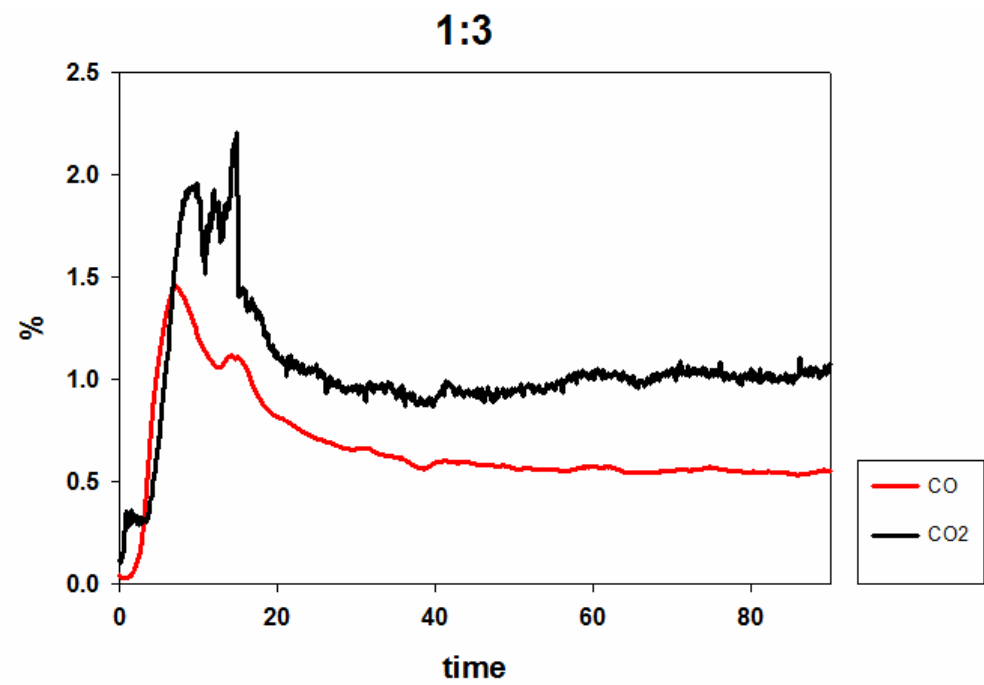
2. 600°C



600°C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:1



600 °C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:2



600 °C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:3

於上述實驗中，發現不論通入何種濃度的甲醇水溶液之時，其開路電位(open circuit voltage, OCV)皆穩定在 0.92~0.95 V 之間。而在各階段甲醇水溶液之實驗完成後改通入氫氣，其 OCV 皆回升至 1.1 V 左右，顯示無積碳問題，唯此有待進一步的積碳測試。

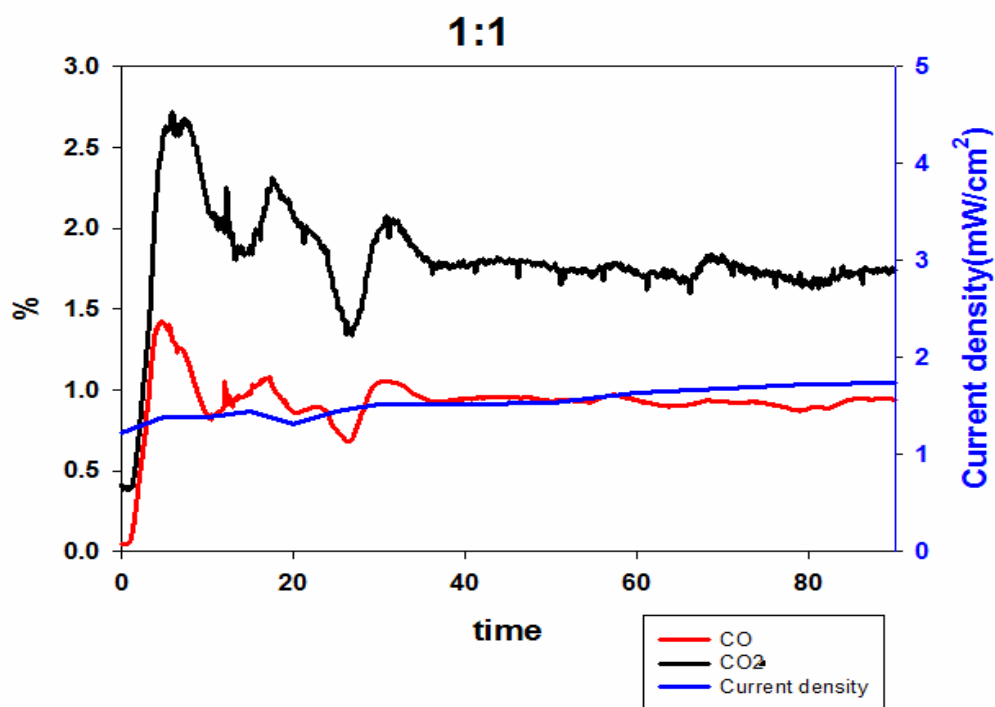
十、99 年 10 月份完成之工作項目：

完成定電壓下產物及電性隨時間變動圖。其實驗條件：

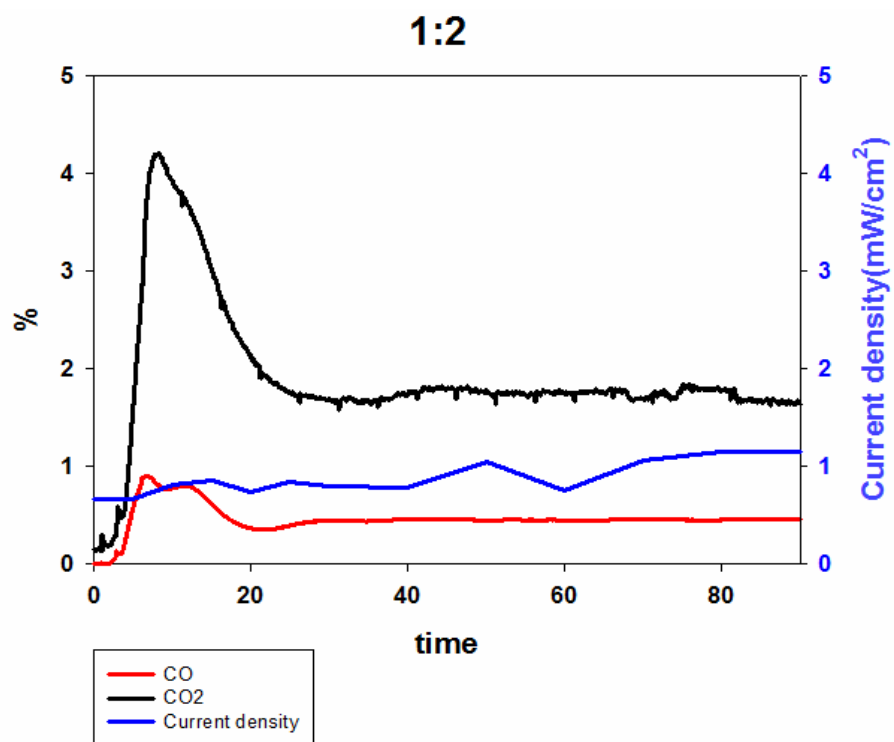
反應溫度：600°C

操作條件：定電壓 0.1V

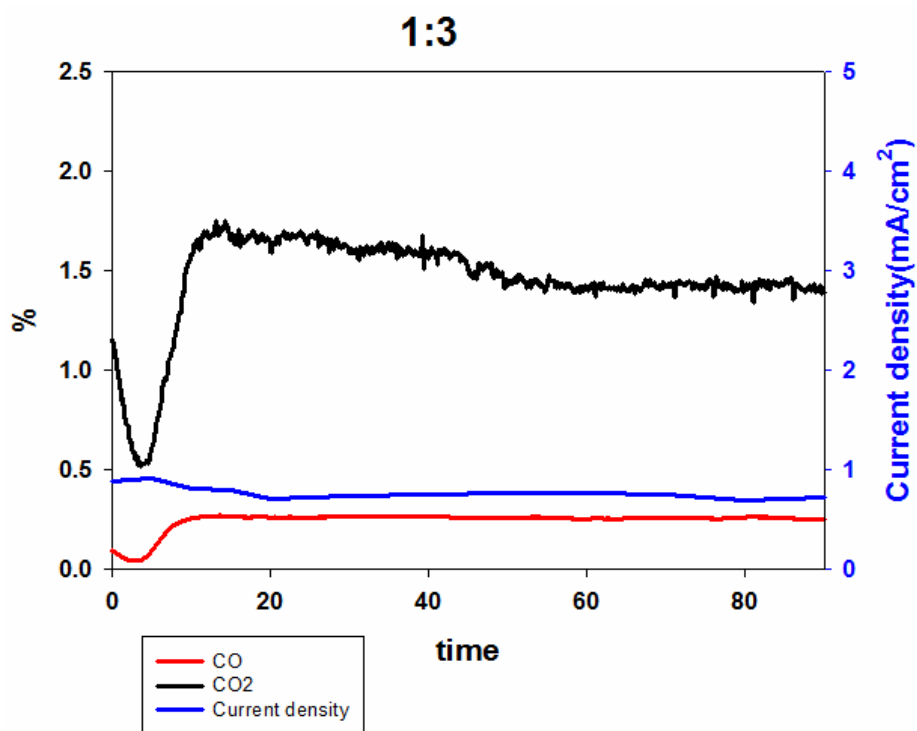
進料甲醇:水溶液濃度：莫耳比 1:1、1:2、1:3



600°C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:1



600 °C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:2



600 °C; 進料甲醇:水溶液之莫耳比 = 1:3

以上實驗中發現不論通入何種濃度之甲醇水溶液，各階段實驗完成後其開路電位(open circuit voltage)皆可回升至 1.1 V 左右，顯示若有積碳則並不影響電池在此方面的表現。且通入甲醇時其開路電位皆穩定在 0.92~0.95 V 之間。

肆、參考文獻

1. Guor-Bin Jung, Ta-Jen Huang, M. H. Huang and Chung-Liang Chang, "Preparation of Samaria-doped Ceria for Solid-Oxide Fuel Cell Electrolyte by a Modified Sol-Gel Method" , J. Mater. Sci., 36, 5839-5844 (2001).
2. Guor-Bin Jung, Ta-Jen Huang and Chung-Liang Chang, "Effect of Temperature and Dopant Concentration on the Conductivity of Samaria-doped Ceria Electrolyte" , J. Solid State Electrochem., 6, 225-230 (2002).
3. Ching-Ying Huang and Ta-Jen Huang, "Effect of Co Substitution for Mn on $Y_{1-x}Sr_xMnO_3$ Properties for SOFC Cathode Material" , J. Mater. Sci., 37, 4581-4587 (2002).
4. Chung-Liang Chang, Cuo-Ciang Hsu and Ta-Jen Huang, "Cathode Performance and Oxygen-Ion Transport Mechanism of Copper Oxide for Solid-Oxide Fuel Cell" , J. Solid State Electrochem., 7, 125-128 (2003).
5. Guor-Bin Jung and Ta-Jen Huang, "Sintering Temperature, Microstructure and Resistivity of Polycrystalline $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ as SOFC' s Electrolyte" , J. Mater. Sci., 38, 2461-2468 (2003).
6. Jenshi B. Wang, Jiun-Ching Jang and Ta-Jen Huang, "Study of Ni-Samaria-doped Ceria Anode for Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells " , J. Power Sources, 122, 122-131 (2003).
7. Ta-Jen Huang and Yung-Sheng Huang, "Electrical Conductivity and YSZ Reactivity of $Y_{1-x}Sr_xMnO_3$ as SOFC Cathode Material" ,

- Mater. Sci. & Eng. B, 103, 207-212 (2003).
8. M. Koyama, Ching-Ju Wen, and Koichi Yamada, “La_{0.6}Ba_{0.4}CoO₃ as a Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cell using a BaCeO₃ Electrolyte” , J. Electrochem. Soc., 147, 87-91 (2000).
 9. J.B. Goodenough, “Oxide-Ion Conductors by Design.’ ’ , Nature, 404, 821 (2000).
 10. H. Inaba and H. Tagawa, “Review Ceria-based Solid Electrolytes’ , Solid State Ionics, 83, 1 (1996).
 11. P.J. Gellings and H.J.M. Bouemeester, “Ion and Mixed Conducting Oxides as Catalysts” , Catalysis Today, 12, 1 (1991).
 12. S. J. Hong, K. Mehta, and A. V. Virkar, “Effect of Microstructure and Composition on Ionic-Conductivity of Rare-Earth Oxide-Doped Ceria” , J. Electrochem. Soc., 145, 638-647 (1998).
 13. K. Mori, Hee Y. Lee, John B. Goodenough, “Sr-and Ni-doped LaCoO₃ and LaFeO₃ Perovskite : New Cathode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells” , J. Electrochem. Soc., 145, 3220 (1998).
 14. M. Watanabe, H. Uchida, M. Shibata, N. Mochizuki and K. Amikura, “High Performance Catalyzed-Reaction Layer for Medium Temperature Operating Solid Oxide Fuel Cells” , J. Electrochem. Soc., 141, 342-346 (1994).
 15. K. Kendall, C.M. Finnerty, G. Saunderson, J.T. Chung, “Effect of Dilution on Methane Entering an SOFC Anode” , J. Power Sources, 106, 323-327 (2002).
 16. J. Akikusa, K. Adachi, K. Hoshino, T.I. Shihara, and Y. Takita, “Development of a Low Temperature Operation Solid Oxide

- Fuel Cell” , J. Electrochem. Soc., 148, 1275-1278 (2001).
17. S. Ohara, R. Maric, X. Zhang, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura, ” High Performance Electrodes for Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Doped Lanthanum Gallate Electrolyte I. Ni-SDC Cermet Anode” , J. Power Sources, 86, 455-458 (2000).
 18. T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, “Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO-YSZ Composite Particles” , J. Power Sources, 110, 91-95 (2002).
 19. B. Zhu, “Advantage of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells for Tractionary Applications’ ’ , J. Power Sources, 93, 82-86 (2001).
 20. J.H. Koh, Y.T., J.W. Parl and H.C. Lim, ’ ’ Carbon Deposition and Cell Performance of Ni-YSZ Anode Supported SOFC with Methane Fuel’ ’ , Solid State Ionics, 149, 157-166 (2002).
 21. M. Brown, S. Primdahl and M. Mogensen, ’ ’ Structure/Performance Relation for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells’ ’ , J. Electrochem. Soc., 145, 475 (2000).
 22. P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier and A. Hammou, ’ ’ Alternative Anode Material for Gradual Methane Reforming in Solid Oxide Fuel Cells’ ’ , Solid State Ionics, 135, 425-431 (2000).
 23. E.P. Murray, T. Tsai and S.A. Barnett, ’ ’ A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-based Anode’ ’ , Nature, 400, August (1999).
 24. S. McIntosh, J.M. Vohs and R.J. Gorte, “Role of Hydrocarbon

- Deposit in the Enhanced Performance of Direct-Oxidation SOFCs” , J. Electrochem. Soc., 150, A470-A476 (2003).
25. H. Kim, C. Lin, W.L. Worrell, J.M. Vohs and R.J. Gorte, “Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells” , J. Electrochem. Soc., 149, A247-A250 (2002).
 26. Y.B. Matus, L.C De Jonghe, C.P. Jacobson and S.J. Visco, “Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell Membranes for Rapid Thermal Cycling” , Solid State Ionics, 176, 443-449 (2005).
 27. E.S. Hecht, G.K. Gupta, H. Zhu, A.M. Dean, R.J. Kee, L. Maier and O. Deutschmann, “Methane Reforming Kinetics within a Ni-YSZ SOFC Anode Support” , Appl. Catal. A, 295, 40-51 (2005).
 28. T.J. Huang, T.C. Yu, S.Y. Jhao, “Weighting Variation of Water-Gas Shift in Steam Reforming of Methane over Supported Ni and Ni-Cu Catalysts” , Ind. Eng. Chem. Res., 45, 150-156 (2006).
 29. T.J. Huang, S.Y. Jhao, “Ni-Cu/Samaria-doped Ceria for Catalytic Steam Reforming of Methane in the Presence of Carbon Dioxide” , Appl. Catal. A, 302, 325-332 (2006).
 30. T.J. Huang, C.H. Wang, “Methane Decomposition and Self de-coking over Gadolinia-doped Ceria supported Ni Catalysts” , Chem. Eng. J., 132, 97-103 (2007).
 31. T.J. Huang, J.F. Li, “Direct Methane Oxidation over a Bi₂O₃-GDC System” , J. Power Sources, 173, 959-964 (2007).
 32. T.J. Huang, C.H. Wang, “Roles of Surface and Bulk Lattice Oxygen in Forming CO₂ and CO during Methane Reaction over

- Gadolinia-doped Ceria” , Catal. Lett., 118, 103-108 (2007).
33. T.J. Huang, J.F. Li, “Effect of Bi₂O₃ Content on Characteristics of Bi₂O₃-GDC Systems for Direct Methane Oxidation” , J. Power Sources, 181, 62-68 (2008).
 34. T.J. Huang, M.C. Huang, “Effect of Operation Conditions on the Electrochemical Behavior of Hydrogen-fed Solid Oxide Fuel Cells” , International Journal of Hydrogen Energy, 33, 5073-5082 (2008).
 35. T.J. Huang, M.C. Huang, “Effect of Ni Content on Hydrogen Production via Steam Reforming of Methane over Ni/GDC Catalysts” , Chem. Eng. J., 145, 149-153 (2008).
 36. T.J. Huang, M.C. Huang, “FeCr Gas Diffusion Layer with Surface Modification for Fuel Processing in Direct-Methane Solid Oxide Fuel Cells” , J. Power Sources, 185, 1315-1321 (2008).
 37. D. Sarantaridis, A. Atkinson, “Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review” , Fuel Cells, 7, 246-258 (2007).
 38. X.C. Lu, J.H. Zhu, “Ni - Fe+SDC composite as anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell” , J. Power Sources, 165, 678-684 (2007).
 39. B. Huang, S.R. Wang, R.Z. Liu, T.L. Wen, “Preparation and performance characterization of the Fe - Ni/ScSZ cermet anode for oxidation of ethanol fuel in SOFCs” , J. Power Sources, 167, 288-294 (2007).
 40. M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe, S.J. Visco,

- “Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes” , J. Power Sources, 171, 477-482 (2007).
41. M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe, S.J. Visco, “Stability and robustness of metal-supported SOFCs” , J. Power Sources, 175, 447-451 (2008).
42. T.J. Huang, M.C. Huang, M.S. Huang, “Novel Methane Steam Reforming Catalyst of Ni-Bi₂O₃/GDC to Reduce CO for Hydrogen Production” , Appl. Catal. A, 354, 127-131 (2009).
43. M.C. Huang, T.J. Huang, “Effect of Addition Method of Gadolinia-doped Ceria-added FeCr Gas Diffusion Layer on Performance of Direct-Methane Solid Oxide Fuel Cells” , J. Power Sources, 191, 555-559 (2009).
44. C.H. Wang, M.C. Lee, T.J. Huang, Y.C. Chang, W.X. Kao, T.N. Lin, “Breeding Phenomenon of Nickel in Anode of Solid Oxide Fuel Cell via Electrochemical Reaction” , Electrochemistry Comm., 11, 1381-1384 (2009).
45. T.J. Huang, M.C. Huang, “Effect of Methane Concentration on Reaction Behavior in Direct-Methane Solid Oxide Fuel Cells with (Ce,Gd)O_{2-x}-impregnated FeCr Layer for Fuel Processing” , Chem. Eng. J., 155, 333-338 (2009).