

第二期能源國家型科技計畫

期末成果效益報告

計畫名稱：高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構

替代能源主軸

性質：

研究型

非研究型(人才培育、國際合作、法規訂定、產業輔導及推動)

主管機關：行政院原子能委員會

執行單位：核能研究所

第二部分：政府科技計畫成果效益報告

壹、基本資料

計畫名稱：高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構

主持人：李瑞益

審議編號：103-2001-02-癸-04

計畫期間(全程)：103年01月01日至106年12月31日

計畫目前執行：103年01月01日至103年12月31日

年度經費：54,908 仟元 全程經費規劃：286,588 仟元

執行單位：核能研究所

貳、計畫目的、計畫架構與主要內容

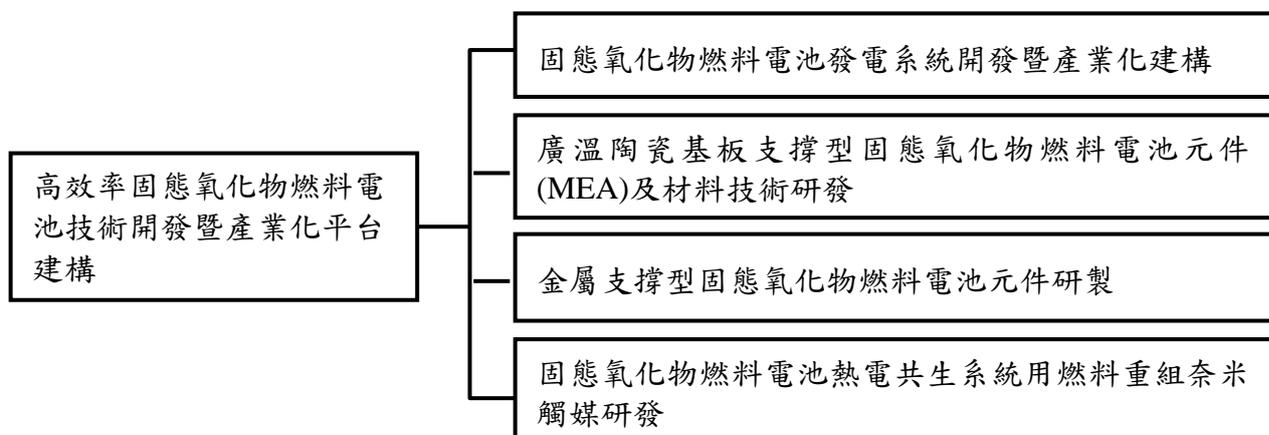
一、計畫目的

本所投入環境能源科技研發，致力於高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構之總目標，係在建立固態氧化物燃料電池之關鍵技術；規劃在四年(103~106年)內分別完成：

1. 建立3~5 kW SOFC發電系統，其電熱效率大於85%，並推展產業平台之建立。
2. 完成3~5 kW SOFC系統(含CHP組合)之製造、生產、實地驗證及技轉合作，以行銷國內外商用市場為主要目標。
3. 開發前瞻性金屬支撐型固態氧化物燃料電池之材料及元件製作技術。最大功率輸出： 250 mW/cm^2 (@600°C)、 600 mW/cm^2 (@800°C)，衰減率 $\leq 1\%/1,000$ 小時及 $200\sim 500 \text{ mW/cm}^2$ (<600°C)。
4. 開發自製燃料重組觸媒合成、分析及測試，觸媒之燃料轉化率達98%以上；配合SOFC系統溫度及不同進料需求，開發開發不同溫度區間(450~550°C、550~650°C及650~750°C)等自製重組觸媒，降低自製觸媒成本，以因應產業化平台建構之需求。

以上計畫之推動，將有助於達成國家科學技術發展計畫總目標之第二、三、四項，即創造產業競爭優勢，增進全民生活品質及促進國家永續發展之目標。並可落實溫室氣體減量、節約能源及推動能源新利用技術研發與應用之策略。

二、計畫架構(含樹狀圖)



三、計畫主要內容

本年度為計畫之第一年，各項工作之發展重點條列如下：

(一) 固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構

- (1) 低軟化點、高強度耐壓之玻璃陶瓷或混成密封材料研製；金屬連接板披覆保護膜之低真空製程開發；金屬連接板/電池單元介面層材料研製及高溫穩定性研究。
- (2) 3~5 kW 電池堆設計及實驗設施建立；平板型重組器開發及相關測試。
- (3) 1 kW 級無電熱裝置之 SOFC 發電系統之設計及測試，且連續運轉 1000 h。

(二) 廣溫陶瓷基板支撐型固態氧化物燃料電池元件(MEA)及材料技術研發

- (1) INER SOFC-MEA-10 小型量產，其單元電池基本規格如下：a. 電池片大小 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ；b. 操作溫度 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ；c. 最大功率 $\geq 600 \text{ W/cm}^2$ (at $600 \sim 800^\circ\text{C}$)；d. 正常操作功率密度 $250 \sim 350 \text{ mW/cm}^2$ ($20 \sim 28 \text{ W/MEA}$ at $600 \sim 800^\circ\text{C}$)；e. 耐久度 1000 h for 電池堆操作；f. 劣化率 $< 1.0\%/kh$ ；g. 電池片厚度 $700 \mu\text{m}$ ($10 \times 10 \text{ cm}^2$)。
- (2) 先進材料及 SOFC-MEA 之研發與 SOFC-CO₂-ECC 系統發展：a. 新材料/設備/系統/程序之建構與改良以提升 SOFC-MEA 之品質並研製 INER-SOFC-MEA-15 ($15 \times 15 \text{ cm}^2$)；b. SOFC-CO₂-ECC 系統研發：系統建立。

(三) 金屬支撐型固態氧化物燃料電池元件研製

- (1) 關鍵性 SOFC 粉末克級自製及造粒技術建立：完成陰極粉末 SSC 之合成測試及分析及外購電解質粉末 LSGM 之造粒技術建立。
- (2) 研製 $10 \times 10 \sim 15 \times 15 \text{ cm}^2$ 電漿噴塗金屬支撐基板，並分析基板及電池特性。
- (3) 建立 1 kW 級 MSC 電池片。
- (4) MSC 電池特性量測、耐久測試及分析，耐久度：2000 h；劣化率： $\sim 1\%/1000 \text{ h}$ ；最大功率密度(P_{max})： 250 mW/cm^2 ($@600^\circ\text{C}$)、 600 mW/cm^2 ($@800^\circ\text{C}$) (燃料為 H₂)。

(四) 固態氧化物燃料電池熱電共生系統用燃料重組奈米觸媒研發

- (1) 開發奈米重組觸媒及載體改質，並藉由觸媒特性鑑定分析技術之建立，分析觸媒反應前後物性、化性及結構之變化，提供作為改善之理論基礎。
- (2) 開發新觸媒製程，合成低貴金屬用量之奈米重組觸媒。
- (3) 配合 1 kW 系統連續 1000 h 運轉，CHP 效率高於 70%，完成所需之自製重組觸媒。

參、計畫已獲得之主要成果與重大突破就計畫預期目標及 KPI 來作重說明(含質化與量化成果 outputs)

一、質化成果

(一) 重大成果與價值

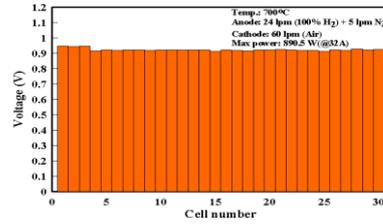
● 亮點成果說明

1. 完成 3~5 kW SOFC 無電熱發電系統之熱工元件設計、組裝，預估該系統整體電熱效率達 85%，商業化後藉由高效率之優勢，可有效減少燃料需求及降低 CO₂ 排放。
2. 積極整合業者投入 SOFC 產業，完成 1 kW 及 3~5 kW SOFC 發電系統及關鍵零組件技術授權或技術移轉國內廠商，逐步形成完整之產業鏈。
3. 開發新型電池堆，持續精進陽極支撐型陶瓷基板電池片(ASC)及金屬支撐型電池片(MSC)之效能，提升系統使用自有組件之比例。另整合國內之能量及資源、擴大我國在全球 SOFC 供應鏈體系及版圖，強化與國際產業投資合作的籌碼。
4. 精進並開發新粉末製程、重組觸媒、封裝材料及披覆技術等，除可有效改善或加強 SOFC 效能外，亦可技轉應用於其他產業，促進相關產業之發展。
5. 完成電池單元與電池堆標準測試實驗室之認證，成為國內之標準驗證實驗室，可為國內業者之產品進行效能檢驗，俾利於國內 SOFC 相關產業發展。

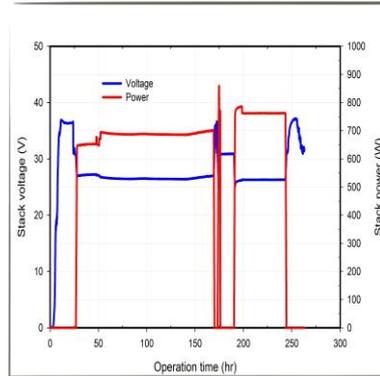
連接石化燃料至新世代能源之橋樑-SOFC



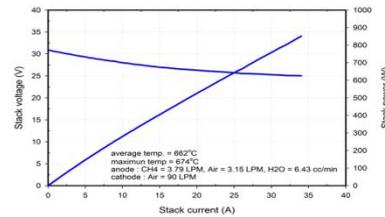
系統外觀



電池堆測試之電壓分布



系統輸出電壓功率-時間圖



電池堆電性圖

系統特性參數

	電壓 (V)	電流 (A)	功率 (W)	燃料使用率 (%)	發電效率 (%)
電性測試	25.07	34	852.58	57.07	36.73
長期測試	26.3	29	762.2	46.68	32.85

● 技術效益

1. 參加 2014 台北國際發明暨技術交易展發明專利競賽：(1)【一種粉體收集化學反應器應用於胺基乙酸-硝酸鹽燃燒法製備奈米或次微米級的精密陶瓷粉體程序】獲金牌獎。(2)【一種用於固態氧化物燃料電池之雙層陽極-金屬基板結構及其製作方法】獲銀牌獎。(3)【燃料電池用平板型重組器】獲銅牌獎。
2. 【固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術】專利技術授權案，已完成 22 次雙邊討論及在工廠端試製單元電池片的合約內容。
3. 新製程環狀重組觸媒的開發及測試，結果顯示此環狀觸媒之優點具高抗積碳能力；成本較一般商用或同等級觸媒大幅降低。
4. 【緻密型固態氧化物燃料電池發電系統】從粉末、電池片、封裝材料、電池堆、熱工元件、系統組裝及控制系統之整合測試皆由本所自立開發，成功建立國內固態氧化物燃料電池發電系統之自主能力。
5. 建構從粉末至功率系統之核心技術能量，申請及獲得之美、歐盟、日本及中華民國專利超過 200 件，建構 SOFC 技術之專利佈局，以維護本土產業發展所需之智財權。

● 產業效益

1. 與九豪精密陶瓷公司之「固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術」技術授權案，透過技術授權相關專利予國內廠商，以利於國內 SOFC 產業鏈之建構。
2. 完成漢泰科技公司合作開發案，成功地以大氣電漿噴塗法完成大面積 SOFC 連接板 LSM 保護膜的製備，可加快保護膜的生產速率，所製備得到的 LSM 膜層具有高緻密性、低電阻的特性，以建立一低成本、可靠的量產技術，加速 SOFC 技術之實用與商品化。
3. 完成與中鋼公司合作之 kW 級 SOFC 發電系統運轉測試，並就品質及性能持續進行精進及改善，落實技術產業本土化的目標。
4. 發電系統正技術授權給台灣中油公司綠能研究所，以加速技術產業化的目標。
5. 與愛迪生國際能源股份有限公司於 103 年 9 月簽訂 SOFC 發電系統先期參與計畫，後續辦理 SOFC 發電系統技術授權事宜；期能加速技術產業本土化之目標的。

● 能源效益

1. 節能減碳為國內產業技術發展及環境保護的最大公約數。SOFC 技術兼具環境友好、高效率及減排效益，橋接石化能源至次世代能源，有利於國家低碳減排政策目標之達成。

學術成就

本計畫本年度完成國外期刊發表 10 篇；國內期刊 1 篇；國內外會議論文 28 篇；研究/技術報告 14 篇。主要成果摘要內容如下：

1. 【Evaluations of the residual strains in the plasma sprayed multi-layer electrodes of the solid oxide fuel cell】：The advantage of porous metallic supported solid oxide fuel cell (MSC) produced by APS process is to have a SOFC cell applied in the harsh environment with large cell area and effective production cost. However, through the spraying process, residual stresses are unavoidably developed in coatings due to the differences in thermal expansion coefficients, and different cooling conditions between the coating and the substrate. In this study, we investigated the residual stress of each membrane electrodes, which under the cyclic redox treatments. The results show that all of the components of MSC (LSCM buffer, NiO/LDC anode, LDC buffer, LSGM electrolyte, LSCF cathode) reveal compressive residual stress after plasma spraying. However, the stress states of these components become complicated and irregular after the redox treatments. The strain state of both LSCM buffer layer and anode were changed from compressive to tensile. We also found that the original stress state was changed when the upper component was deposited. For example, the original stress state was 0.78% in

compressive; after the NiO/LDC anode deposited on the LSCM buffer, the anode side of LSCM revealed the compressive strain with 3.34% and the matrix side of LSCM revealed the tensile strain with 10.65%. Two strain states coexisted in a layer resulted in the coating failure occurred in the interface between the opposite stress states. Therefore, the redox treatments indeed affect the strain state of the MSC components and the influences on the cell durability should not be ignored. The more research results will be described in detail. (SCI)

2. **【The Effect of Plasma Spraying Power on $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Composite Cathode Interlayer Microstructure and Cell Performance】:**

The metal-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells with a porous nickel substrate, a nano-structured LDC ($\text{Ce}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{O}_{2-\delta}$)-Ni composite anode, an LDC diffusion barrier layer, an LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) electrolyte, an LSCF ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$)-LSGM composite cathode interlayer and an LSCF cathode current collector were fabricated by atmospheric plasma spraying (APS). Four different plasma spraying powers of 26, 28, 30 and 34 kW were used to fabricate the LSCF-LSGM composite cathode interlayers. Each cell with a prepared LSCF-LSGM composite cathode interlayer was post heat treated at 960°C for 2 h in air with an applied pressure of 450 g cm⁻². The current-voltage-power and AC impedance measurements show the LSCF-LSGM composite cathode interlayer formed at 28 kW plasma spraying power has a largest power performance and the smallest polarization resistance at temperatures from 600 to 800°C. The microstructure of LSCF-LSGM composite cathode interlayer shows to be less dense and composed of smaller dense regions as the plasma spraying power decreases to 28 kW. The durability test of the cell with this optimized LSCF-LSGM composite cathode interlayer gives a degradation rate of 1.1% kh⁻¹ at 300 mA cm⁻² constant current density and 750°C test temperature. (SCI)

3. **【Creep rupture of the joint of a solid oxide fuel cell glass ceramic sealant with metallic interconnect】:** Creep properties of sandwich joint specimens made of a newly developed $\text{BaOeB}_2\text{O}_3\text{eAl}_2\text{O}_3\text{eSiO}_2$ glasse ceramic sealant (GC-9) and a ferritic-stainless-steel interconnect (Crofer 22 H) for planar solid oxide fuel cells (pSOFCs) are investigated at 800°C under constant shear and tensile loadings. The creep rupture time of Crofer 22 H/GC-9/Crofer 22 H joint specimens is increased with a decrease in applied load for both shear and tensile loading modes. The given metal/sealant/metal joint has a greater degradation of joint strength at 800°C under prolonged, constant tensile loading as compared to shear loading. The tensile creep strength at a rupture time of 1000 h is about 9% of the average tensile joint strength, while the shear creep strength at 1,000 h is about 23% of the average shear joint strength. Failure patterns of both shear and tensile joint specimens are similar regardless of the creep rupture time. In general, creep cracks initiate at the interface

between the $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ spinel layer and the BaCrO_4 chromate layer, penetrate through the BaCrO_4 layer, and propagate along the interface between the chromate layer and glasseceramic substrate until final fracture. Final, fast fracture occasionally takes place within the glasseceramic layer. (SCI)

4. **【Development and application of SOFC-MEA technology at INER】**: The Institute of Nuclear Energy Research (INER) initiated the development of the solid oxide fuel cell membrane-electrode-assembly (SOFC-MEA) technology in 2003. Now, substantial progresses have been achieved on the related techniques. Fabrication processes for planar anode/electrolyte-supported-cell (ASC/ESC) by conventional methods and metallic-supported-cell (MSC) by atmospheric plasma spraying are well established. At this stage, the maximum power densities of INER's ASCs are 652 mW/cm^2 at 800°C for intermediate-temperature SOFC (IT-SOFC) and 608 mW/cm^2 at 650°C for low-temperature SOFC (LT-SOFC). The power densities of INER's MSCs are 540 and 473 mW/cm^2 at 0.7 V and 700°C for a cell and a stack tests, respectively. Durability tests for ASC/MSC at constant current densities of $300/400 \text{ mA/cm}^2$ indicate that the degradation rates are less than 1%/kh. Comparable or higher performance is now achieved with respect to the commercial cells. Innovative materials, structures, and the fabrication process for SOFC-MEA are improved to upgrade the MEA qualities and enhance the cost reduction. The diverse SOFC-MEAs are developed for specific issues to simultaneously solve the problems of energy and CO_2 greenhouse effect. A 1-kW SOFC power system is designated and a pilot-scale production line of SOFC-MEA is constructed and operated at INER. Efforts are continuously input to solve the fatal problems, select the best type of SOFC-MEA, and assure the right choice for commercialization of the SOFC industry.
5. **【The Comparisons of Electrical Performance and Impedance Spectrum for Two Commercial Cells】**: A Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), a kind of fuel cells (FCs) converting chemical energy into electricity directly without mechanical parts, has the potential for clean and efficient power generation from a wide variety of fuels ranging from hydrocarbons to renewables and coal derived fuels. The Institute of Nuclear Energy Research has been committing to developing the SOFC technology since 2003, and cell test is one of working items in the project. Cells are the most important components in an SOFC stack, which are responsible for electrical output functioning as the heart in human body to the stack. Before stacking, it is essential to examine and evaluate the electrical performance of the cells that could be used in our stacks. There are two commercial cells tested in this paper. For both cell A, an anode supported cell, and cell B, an electrolyte supported cell, the cells with a lower open circuit voltage at a higher operating temperature is contributed by Nernst equation. The I-V curve for a lower operating temperature with a steeper slope at

the low current zone is credited to the increase of activation polarization from triple phase boundary. Making a comparison from cell A and cell B, the electrical performance of cell A is better than that of cell B due to cell A possessing a lower total resistance at the same operating temperature. (SCI)

6. **【 Plasma Sprayed Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell and Stack with Nanostructured Anodes and Diffusion Barrier Layer】**: Plasma sprayed LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) based metal-supported solid oxide fuel cells with nanostructured LDC ($\text{Ce}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{O}_{2-\delta}$)-Ni anode and LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$) diffusion barrier layer are developed in our institute. The non-sealed single cell measurement configuration is applied to test the performance and the durability of a prepared $10 \times 10 \text{ cm}^2$ cell. The tested cell can deliver the remarkable power densities of 543, 480, 352 and 214 mW cm^{-2} at 0.6 V for the test temperatures of 800, 750, 700 and 650°C respectively. Results obtained from long term durability test show this cell with a porous Ni-Fe metal substrate, a porous LSCM diffusion barrier layer, a porous nano-structured LDC-Ni anode layer, a thin dense LDC isolation layer, a dense crack free LSGM electrolyte layer, a porous LSGM-LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) cathode interlayer and a porous LSCF cathode current collecting layer has a degradation rate of $\sim 2.2\% \text{ kh}^{-1}$ during the test period of 3,700 h at the conditions of 700°C and 400 mA cm^{-2} current density. The redox test shows this metal-supported solid oxide fuel cell has a redox capability for the hydrogen off-periods up to 2 h at 700°C . For the hydrogen off-period of 4 hours, the OCV and power density at 400 mA cm^{-2} decrease. The tested 18-cell stack in a sealed configuration shows that it can deliver a power of 606 W at 800°C and 0.75 V. Each cell in the stack has an open circuit voltage larger than 1 V. (SCI)
7. **【 The Development of Plasma Sprayed Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells At Institute of Nuclear Energy Research】**: Due to the advantages such as high thermal shock resistance and mechanical robustness in comparison with anode-supported cells (ASCs), the metal-supported cells (MSCs) attract more and more attention in the stationary and mobile applications. The planar MSCs composed of a well-prepared porous Ni-Fe plate as a supporting substrate, double layers of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) and nanostructured $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.55}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ni}$ (LDC-Ni) as an anode, a LDC layer as a diffusion barrier, a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) layer as an electrolyte, double layers of different contents of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ -SDC (SSC-SDC) composite layers as a cathode were successfully fabricated by atmospheric plasma spraying (APS) technique at Institute of Nuclear Energy Research (INER). A post heat-treatment with a pressure of 0.8 kg/cm^2 at 850°C for 4 h was applied to the sprayed cells to improve its performances. The measured power densities of the MSC-MEA (Membrane Electrode Assembly) in cell test are 650, 568 and 443 mW/cm^2 at 750, 700 and 650°C , respectively. The durability

tests of the MSC stack had performed for 1,100 h at the test condition of 400 mA/cm² and 700°C. The measured degradation rate is less than 1%/kh, which indicates that the MSC-MEA made by INER reveals an inspired performance. (EI)

8. **【 Fabrication and Characterization of a Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} - Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2-δ} Composite Cathode for an Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell 】**: The anode supported solid oxide fuel cell of yttria-stabilized zirconia (YSZ) based electrolyte with cell structure of NiO-YSZ|YSZ|Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} (GDC)|GDC-Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-d} (SSC), is investigated. The SEM results show that the YSZ thin film is dense and the thickness is 5 μm. The maximum power densities are 608 and 104 mWcm⁻² at the temperatures of 800 and 600°C, respectively. The cell has been operated for long term test and the results show that the anode porosity is critical for the stability of the cell performance. The results of the variation of the contact pressure between the current collectors and the cell show that its effect on the performance efficiency is intensively enhanced at the high current density region. (EI)
9. **【 High-temperature (800°C) dual atmosphere corrosion of electroless nickel-plated ferritic stainless steel 】**: Planar solid oxide fuel cell (SOFC) systems often employ metallic interconnects, which separate and connect individual cells in electrical series to create a stack. Coated and uncoated ferritic stainless steels (FSSs), are reported among the most promising materials currently being investigated for the interconnect application. In this study, FSS AISI 441 samples coated with electroless nickel (~15 mm) were subjected to both single (moist air) and dual atmosphere (moist air/moist hydrogen) exposures at 800°C for 100 h to simulate short-term SOFC interconnect operation. Single-atmosphere exposures induced a uniform and dense surface oxide layer of approximately 5 mm total thickness, comprised of a dense and uniform Ni-rich oxide layer above a mixed layer of Fe, Cr and Mn-rich oxides. In contrast, the air-side of dual atmosphere exposed samples consisted of a mixed, porous and delaminated surface layer comprised of Fe, Cr, Mn and Ni metals and oxides, with over 30 mm in total thickness. Comparative analyses of the single and dual atmosphere exposures and resultant surface oxide layers, along with suspected mechanisms and implications are presented and discussed. (SCI)
10. **【 Oxidation Behavior of Nickel Coating on Ferritic Stainless Steel Interconnect for SOFC Application 】**: The oxidation behavior of nickel coated ferritic stainless steel SS441 has been investigated. A nickel coating layer is deposited on the steel which is employed in a solid oxide fuel cell stack as interconnect. The nickel film is about 8 μm thick and is topped by an additional 4 μm thick La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ film on the interconnect cathode-contacting surface for the prevention of chromium evaporation from the steel substrate. A 10,000 h 800°C isothermal ageing on 10×10 mm² steel coupons shows a continuous growth of oxide scales up to ~200 μm in

thickness on the surface, consisting of a 100 μm thick iron oxide layer followed by a complex Fe-Ni-Cr spinel structure. A single-cell stack is tested at 800°C for up to 1,226 h and an average degradation rate of 7.5% kh^{-1} is observed. Oxidation characteristics of the coating system are analyzed after testing. A Fe-Ni spinel phase is found covering most of the surface area. This is attributed to the intensive interdiffusion of iron and nickel during the stack operation and the high intersolubility of the two elements. The Fe-Ni spinel layer initially forms an effective obstacle against Cr out-migration. However, the increasing content of iron in the spinel phase induces oxide scale spallation afterwards. In spite of that the fast grown Fe-Ni oxide scale serves as an effective barrier against chromium out-migration, the iron-enriched scale structure is susceptible to corrosion attacks after an extended stack operation period. (SCI)

技術創新

1. 專利技術授權案開發之全電池厚度減薄及強度增強，發電效能穩定維持在 30W 以上，達成計畫預期目標。
2. 將混合 3wt% 奈米碳管 Al_2O_3 載體進行高溫煅燒程序，形成具有奈米孔道微結構之高溫穩定載體。蜂巢狀觸媒經高溫煅燒程序後，觸媒之色澤由純白改為灰黑色，由 SEM 照片可看出煅燒後之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒載體表面密佈均勻分布的狹縫狀及圓孔狀微孔道，有效增加觸媒反應表面積。
3. 以直流脈衝磁控濺鍍法於不同預氧化處理條件之 ss441 不銹鋼基板披覆 MCO 保護膜，試樣於高溫(800°C)之面積比電阻(ASR)電性量測累計逾 2,000 h。結果顯示以 800°C, 25 h 預氧化之 ss441 鍍覆 3.5 μm 厚度 MCO 膜之試樣，表現最低之 ASR 值($<5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)，適用為 SOFC 之金屬連接板。
4. 以單電池堆進行陽極回收測試，當開啟陽極回收約 400 cc/min 時，電壓上升至 12 mV，結果與陽極直接通入 1.2 lpm 的驗證實驗具有相同效果。
5. 本所 18 片裝電池堆於無電熱式發電系統以重組氣體之升降溫測試，電池堆之開路電壓皆正常，順利建立以重組氣體進行系統之升降溫程序。
6. 商品化 ASC 單元電池技術精進與效能提升，YSZ 系列之 $10\times 10 \text{ cm}^2$ 單元電池產品電性效能提昇達到平均單片發電效能大於 33 W，並完成 50 片 HT-SOFC-MEA 單元電池產品供 SOFC-Stack 使用。
7. 完成 36 片金屬支撐型 SOFC 電池片之電漿噴塗與焊接作業，後續進行組裝、測試。
8. 配合與中油公司之技術授權案，完成具高溫穩定性抗積碳奈米重組觸媒觸媒，供 kW 級熱能自持的 SOFC 發電系統使用。
9. 本計畫本年度完成專利申請共 38 件，(含獲得 26 件：國內 17 件、國外 9 件；申請中 12 件：國內 7 件、國外 5 件)。摘要內容如下：

專利獲得：26 件

- (1) 【易組裝及抽換之平板型固態氧化物燃料電池電池堆結構】：一種易組裝及抽換之物燃料電池電池堆結構，包含多數容置單元、多數電極層以及多數燃料電池所構成。並於更換時，可將單一電池堆單元直接由該容置機構中取出進行拆換，而達到易於組裝及抽換之功效。(已獲中華民國發明專利 I422096)
- (2) 【氣流分配盤】：本氣流分配盤由三層流道板堆疊而成，藉由氣流通道連結之設計，避免使用管件數量過多，造成系統配置之困擾，搭配電池堆底座，配置於燃料電池系統中，提供燃料電池堆使用，不僅達到模組化之效用，亦可增進系統效率。(已獲中華民國發明專利 I423513)
- (3) 【平板型固態氧化物燃料電池之電池堆】：一種平板型固態氧化物燃料電池之電池堆，尤指一種易於組裝、搬移、載重施壓及包裝，電池堆之堆疊片數沒有限制，且性能可達到最佳效能之平板型固態氧化物燃料電池之電池堆。(已獲中華民國新型發明專利 M471680)
- (4) 【多功能固態氧化物燃料電池檢測裝置】：本發明揭示了一種多功能固態氧化物燃料電池檢測裝置，以複數個大小相同、位置對稱，且各具有一組電壓、電流線的獨立集電單元，分別設於陰、陽極分流板，可檢測商業化電池陰、陽極的橫向阻抗及電池片局部區域的特性。(已獲中華民國發明專利 I427308)
- (5) 【多層圓管型固態氧化物燃料電池模組】：包括複數個管狀電極、一反應物提供部以及一預熱管路，管狀電極呈同心排列。反應物提供部可分別提供氣體及燃料給該管狀電極之陰極層以及陽極層。預熱管路可接收燃料及氣體燃燒之熱以預熱反應物提供部內之氣體及燃料。(已獲歐洲發明專利 EP1837943B1)
- (6) 【一種儲氫材料之載流氣體輔助放氫裝置】：一種儲氫材料之載流氣體輔助放氫裝置，將儲存之氫氣從擔持觸媒儲氫材料中進行脫附，使用載流氣體作為輔助，將使用一般放氫方法無法放出之氫氣從擔持觸媒儲氫材料上脫附，以達到提升擔持觸媒儲氫材料之放氫量之功效。(已獲美國發明專利 US8,641,803B2)
- (7) 【一種二氧化碳使用於固態氧化物燃料電池—二氧化碳能源轉化循環方法及其裝置】：本項發明藉由固態氧化物燃料電池(SOFC)之電化學反應，將 CO₂ 轉化為 CO 能源原料，再利用 CO 生產有用材料，藉此有效定置 CO₂，進一步減少大氣中 CO₂ 含量，並可掌握碳排放貿易權。(已獲日本特許 5468533、美國 US8,679,700B2 發明專利) (2 件)
- (8) 【用於燃料電池之密封材料】：本發明係有關於一種用於燃料電池之密封材料，且特別是有關於一種可在常溫下快速硬化，減少烘乾動作之用於燃料電池之密封材料。(已獲歐洲發明專利 EP2053026A1)

- (9) **【燃料電池接合結構及其製造方法】**：一種燃料電池接合結構及其製造方法，藉由一加壓裝置及一模具組合，於高溫或常溫壓合成形之塊體作為複數流道板中，其流道板與流道板間之接合結構，適合應用於固態氧化物燃料電池中，以達到氣密及尺寸易控制之功能。(已獲中華民國發明專利 I438956)
- (10) **【應用於燃料電池發電系統之燃燒重組器】**：本發明特點為重組器將燃燒器包覆其內，同時吸收燃燒器燃燒後產生之高溫氣流、及燃燒器之傳導與輻射之熱能，不僅可降低表面溫度且重組器與燃燒器之間無管線連接，因此能有效降低熱散失，同時可降低燃燒器之操作溫度。(已獲中華民國發明專利 I438957)
- (11) **【高性能固態氧化物燃料電池膜電極組合元件(單元電池)中全緻密之濺鍍電解質層之創新製作程序】**：藉由薄膜製程之磁控濺鍍法製備電解質層，結合燃料電池製作程序，與燒結技術最佳化之控制，製備全緻密/氣密電解質層。全電池之開路電壓達 1.0 V 以上，發電測試功率密度達 500 mW/cm^2 以上。(已獲中華民國發明專利 I441384)
- (12) **【高性能固態氧化物燃料電池組合元件(單元電池)中全緻密電解質層之創新製作程序】**：藉由刮刀成型程序，配合其他輔助薄膜製作程序與燒結條件之設計控制，製備全緻密/氣密電解質層。電解質層之氣體滲透率為 $1 \times 10^{-6} \text{ L/cm}^2/\text{sec}$ 以下。(已獲中華民國發明專利 I441385)
- (13) **【觸媒檢測裝置】**：一種觸媒檢測裝置，提供燃料電池發電需求之產氣體積及組成進行分析，藉由提供觸媒性能之穩定性測試，俾供使用者了解重組觸媒之產氫效能。(已獲中華民國 I441379、美國 US8,703,060B2 發明專利)(2 件)
- (14) **【固態氧化物燃料電池發電系統用之燃料重組觸媒製作方法】**：製備奈米重組觸媒，其產氫氣濃度皆可達 68% 左右，顯示對天然氣產氫有不錯之效能，不僅轉化率大於 99% 以上，並具耐久性與抗積碳能力。(已獲中華民國發明專利 I441382)
- (15) **【提升活性碳擔持白金試樣(Pt/AC)體積儲氫量之創新方法】**：一種提升活性碳擔持白金試樣(Pt/AC)體積儲氫量之創新方法，其包含提供材料合成步驟、粉末混摻葡萄糖、壓錠及碳化步驟，以提供一種將一活性碳材擔持白金以製作出高體積儲氫密度的儲氫材料之方法。(已獲中華民國 I443064、美國 US8,754,003B2 發明專利)(2 件)
- (16) **【固態氧化物燃料電池之電流收集裝置及其加工方法】**：利用導電膠網印於 SOFC 之電極表面形成電流收集層，再以導電膠將金屬導線黏結於電流收集層，由陶瓷膠將金屬導線固定於電極表面，藉此連結，降低電極/電流收集層介面阻抗，提昇單元電池之輸出功率密度及穩定電量。(已獲中華民國 I451619、美國 US8,790,850B2 發明專利)(2 件)
- (17) **【具高溫穩定性之奈米孔道天然氣重組觸媒擔體改質方法】**：以耐高溫且硬度較高並具有奈米孔道之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作為擔體，製備成 Pt/CeO₂/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，

具抗積碳能力之重組觸媒極具長效性之優點外，更具有 800°C 以上之高溫穩定性。(已獲中華民國發明專利 I446961)

- (18) **【應用於高溫燃料電池之多孔性介質燃燒器】**: 一種應用於高溫燃料電池之多孔性介質燃燒器，可配置於燃料電池系統中，作為系統啟動暖機時之熱量來源，或燃燒燃料電池堆尾氣中之殘餘燃料，為可適應燃料電池系統在不同運轉條件下所衍生之不同氣流條件之燃燒裝置。(已獲中華民國發明專利 I450439)
- (19) **【具特定孔隙率與氣體透過率之固態氧化物燃料電池之電極層製備方法】**: 研製一項具有調控固態氧化物燃料電池膜電極組合元件之電極層之孔隙率與氣體透過率之創新技術與策略，藉由結合造孔劑與燒結技術控制電極層孔隙率之體積，電極層之氣體透過率。(已獲歐盟發明專利 EP2117167A1)
- (20) **【一種奈米級電解質懸浮體之漿液配方與製程與其應用於製備具氣密/全緻密電解質層之高性能固態氧化物燃料電池之膜電極組合元件(SOFC-MEA)之製作程序】**: 一種奈米級固態氧化物燃料電池之電解質懸浮體之漿液配方與製備程序及其應用程序。藉由旋轉鍍膜技術可製備具氣密/全緻密之電解質層之固態氧化物燃料電池之膜電極組合元件，其具備高電化學性能與耐久抗劣化之特性。(已獲中華民國發明專利 I458173)
- (21) **【開放式平板型固態氧化物燃料電池單元檢測裝置】**: 一種固態氧化物燃料電池單元檢測裝置，其包含一承載機構；一氣體傳輸機構；以及一燃料傳輸機構。可將燃料電池設置於承載機構中，分別通入空氣及所需之燃料於承載機構中進行反應，以檢測燃料電池之效能狀態。(已獲中華民國發明專利 I456230)
- (22) **【高穩定高效率固態氧化物燃料電池陽極結構及其製造方法】**: 一種高穩定高效率固態氧化物燃料電池陽極結構及其製造方法，將多孔金屬底材、擴散屏障膜及奈米結構複合膜透過大氣電漿噴塗堆疊而成。金屬氧化物形成的骨架可有效防止金屬粉粒聚集，適用在中低溫固態氧化物燃料電池。(已獲中華民國發明專利 I462384)

申請中專利：12 件

- (1) **【燃料電池用平板型重組器】**: 中華民國、美國、日本發明專利，申請案號 103113460、14/297,604、2014-099350。(3 件)
- (2) **【緻密型固態氧化物燃料電池發電系統】**: 中華民國、美國、歐盟發明專利，申請案號 103113113、14/322,640、EP14177549.4。(3 件)
- (3) **【保護固態氧化物燃料電池金屬連接板之膜層生成方法】**: 中華民國發明專利，申請案號 103125119。
- (4) **【燃料電池重組蜂巢觸媒反應裝置】**: 中華民國發明專利，申請案號 103131670。
- (5) **【平板型固態氧化物燃料電池堆單元及平板型固態氧化物燃料電池堆模組】**: 中華民國發明專利，申請案號 103135990。

- (6) 【具有陽極陣列式孔洞結構之燃料電池膜電極組的製備方法】：中華民國、歐盟發明專利，申請案號 103137420、EP14190594.3。(2 件)
- (7) 【用於固態氧化物燃料電池之高透氣基板及其製作】：中華民國發明專利，申請案號 103137641。

經濟效益

1. 完成觸媒測試評估技術，並進行自製奈米觸媒催化實驗及測試產率，將技術授權台灣中油公司，對未來國內發展 SOFC 及氫能產業建立堅強之基礎。
2. 本所與九豪精密陶瓷股份有限公司之「固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術」技術授權案於 103 年 1 月完成簽約事宜，透過技術授權相關專利予國內廠商，達成產業平台建立之初步成效。
3. 與國內的電漿噴塗大廠-漢泰科技集團，簽訂「建立以大氣電漿噴塗法製備固態氧化物燃料電池金屬連接板之 LSM 保護膜技術及性能分析」之合作開發案，針對所製備的 LSM 膜層品質進行分析，並據以改善相關製程。該公司並規劃投入大面積 APS-LSM 保護膜及電池單元製備，以成為 SOFC 產業鏈之一環。
4. 由於開採技術的進步，原本無法開採的頁岩氣(shale gas) 等「非常規型」的天然氣，已可進行開採，大幅增加天然氣產量；本計畫研發之具高溫穩定性奈米孔道天然氣重組觸媒，除了可以應用於 SOFC 發電外，亦可延伸應用於天然氣為原料製合成氣(syngas)等高價值化學品的製程鏈中。
5. 完成與中鋼公司技術授權之 kW 級 SOFC 發電系統計畫之履約；中油公司及愛迪生能源公司等將與本計畫進一步合作開發 SOFC 發電系統，預期產業界將投入更多之資源於 SOFC 發電系統之開發。

社會影響

1. 配合經濟部標檢局之需求，就定置型燃料電池發電系統之「術語」、「燃料電池模組」、「安全」、「性能試驗法」等草案，協助其內容之編訂。
2. SOFC 為一新能源技術，透過技術授權國內相關業者之加入，將本所已建立之技術，進行專利技術授權，輔導廠商進行單元電池試製與產品驗證。本所與九豪精密陶瓷股份有限公司之技術授權案於 103 年 1 月完成簽約事宜，持續積極進行技術授權相關事項，以助於政府發展替代能源施政目標之達成。
3. 配合 SOFC 計畫與中油公司之技術授權案，提供所需之自製奈米天然氣重組觸媒，提升 SOFC 發電系統整體自製率與燃料使用多元性。
4. 多所國內學術單位及外賓參訪 SOFC 實驗室，藉以了解本所 SOFC 之發展現況，並增進在校學生對研究實務及能源領域之認知及興趣。明細如下：
 - (1) 1 月 24 日中油綠能所顏子翔博士拜訪 SOFC 實驗室，洽談 103 年度核研所與中油之 SOFC 委託計畫案，雙方就技術規格進行討論與溝通。
 - (2) 2 月 13 日電聯運通公司曾董事長令遠來訪，會中就目前規劃中的 Edison 國際能源公司之現況及欣中瓦斯之需求交換意見。

- (3) 2月19日中原大學電機系洪穎怡教授及綜計組郭宛儀小姐陪同日本琉球大學 Tomonobu SENJYU 與 Atsushi YONA 教授參訪 SOFC 實驗室。
- (4) 3月4日國立聯合大學電機系薛康琳教授率該校學生參訪 SOFC 實驗室。
- (5) 3月10日惠利電子材料有限公司楊裕鏡董事長、台灣雅比達國際石油股份公司林永燦董事長及中技社能源發展技術中心王金鈺博士參訪 SOFC 實驗室，雙方討論未來合作之方向。
- (6) 3月12日 Air Products 公司 Mr. Ted Foster (Director, Business Development, Advanced Gas Separation)、Dr. Phillip A. Armstrong (Senior Program Manager, ITM Oxygen)、Dr. Andrew Mak (Technology Director)及 Dr. Jack Chen (Project Manager)參訪本所，並參觀 SOFC 實驗室。
- (7) 4月15日國立交通大學材料科學與工程學系林健正教授、交通大學應用化學系林明璋教授(中央研究院院士)暨博士生魏伸紘蒞所，以“固態氧化物燃料電池固態電解質與連接板的接合”為題進行演講。會議中，雙方就 SOFC 電池單元組件及電池堆封裝材料及未來之工作方向進行討論，以利國內 SOFC 技術之發展。
- (8) 4月22日馬來西亞新茂公司林鎧宣總經理、李紐克 Lee Nyuk Kheng (馬來西亞拿督森林業者)及林凱文 Kevin Lim Jong Lin(馬來西亞沙巴洲研發局顧問)參訪 SOFC 實驗室，以了解我國 SOFC 技術發展現況。
- (9) 4月24日國立海洋大學輪機系李成原教授率該校學生參訪 SOFC 實驗室。
- (10) 5月2日雅比達國際能源股份有限公司陳濟康總裁、林永燦董事長、郭美蓉小姐、林芷蕙小姐及電聯運通公司曾令遠執行長來所洽談合作事宜。
- (11) 5月7日輔仁大學電機系李永勳教授率該校學生參訪 SOFC 實驗室。
- (12) 5月8日陸軍專科學校飛機工程科鄭善仁助理教授率該校學生參訪 SOFC 實驗室。
- (13) 5月28日國立中央大學機械系學生參訪 SOFC 實驗室。
- (14) 6月10日中原大學與菲律賓瑪布阿科學技術學院學生參訪 SOFC 實驗室。
- (15) 7月2日香山中學能源科技電機深耕暑期營、光華國中數理資優班能源科學營學生參訪 SOFC 實驗室。
- (16) 7月3日嘉義民生國中學生參訪 SOFC 實驗室。
- (17) 7月15日中鋼公司陳俊達組長、吳展維博士、王俊修博士等來訪，討論生質物氣化結合 SOFC 合作案。
- (18) 7月18日台伸藝陶公司黃伸光創辦人帶領同仁黃詠渝小姐、黃星翔與黃韋倫先生，參訪本所 SOFC 實驗室，針對 SOFC 電池堆技術合作進行討論。
- (19) 7月30日全華精密公司業務專員黃隆儀先生及 Werner Mathis AG 公司區域銷售經理 Clemens Disch 拜訪本所，討論塗佈機相關事宜。
- (20) 8月5日財團法人全國認證基金會實驗室認證處光電組組長盛念伯先生來訪，針對 SOFC 實驗室認證之相關文件準備及程序進行座談。
- (21) 8月8日元智大學張進福副校長參訪 SOFC 實驗室，藉以增進其對本所研發相關活動及現況之了解。

- (22) 8月19日一實公司營業部主任顏厥皇先生及寺坂涼先生來訪，針對SOFC零組件開發應用進行會談，討論SOFC電池堆零組件及電池單元等相關議題，期盼加強雙方之合作。
 - (23) 8月22日中興電工公司董事長特助張存德先生及新能源中心副處長張榮貴博士參訪SOFC實驗室，期待與本所建立合作關係。
 - (24) 9月22日愛迪生能源公司張文師博士、朱鴻彬博士及王舜宇博士來所拜訪，洽談第二期合作之技轉相關事項與時程。
 - (25) 9月30日尖點科技總經理特助戴源政先生來所拜訪，討論目前燃料電池與SOFC之國內外發展現況，並就該公司若欲投入SOFC相關產業最佳之切入技術及時機等交換意見。
 - (26) 9月30日中國文化大學學生約40人參訪SOFC實驗室。
 - (27) 10月14日大同公司林蔚山董事長與勞動部勞動力發展署中彰投分署陳瑞嘉分署長率員參訪SOFC實驗室。
 - (28) 10月15日中鋼公司陳俊達組長、吳展維博士及王俊修博士來所洽談生質物氣化結合SOFC相關事宜。
 - (29) 10月23日日立商事品本部協理許文彬博士、材料部主任江宜洳小姐、Hitachi High-Tech化學營業部本部課長田中健、Nihon Yamamura Glass開發部部長真弓禎隆、開發部主任高山卓也來所參訪。
 - (30) 10月23日愛迪生國際能源公司周宜國董事長及群光電子公司許崑泰董事長率員參訪本所SOFC實驗室及054館電漿製程成品。
 - (31) 10月27日清華大學物理系載明鳳教授率該校學生參訪SOFC實驗室。
 - (32) 11月4日九豪公司陳清金董事長及汪睿凱副總經理來所參訪。
 - (33) 11月10日俊鼎機械公司創新研發部資深工程師謝昌倫博士來所參訪。
 - (34) 11月18日台塑石化公司陳偉堅協理、周有利副組長及王淳逸先生來所參訪。
 - (35) 11月19日愛迪生國際能源公司曾令遠執行長、張文師博士、朱鴻彬博士及王舜宇博士來所參訪。
 - (36) 12月1日中央大學陳志臣教務長及中原大學謝冠群教授分別率學生參訪SOFC實驗室。
5. 11月21日李瑞益博士參加台北福華文教會館舉辦之「103年度替代能源主軸-儲能分項計畫執行分享及未來策略發展」討論座談會，並以「高效率固態氧化物燃料電池技術開發及產業化平台建構經驗分享」為題進行簡報。
 6. 12月1日李瑞益博士率員參加工研院綠能所、台灣燃料電池夥伴聯盟、台灣中油公司、台灣電力公司及群翌能源股份有限公司聯合舉辦之「分散式發電暨儲能技術現況與展望」研討會。

其它效益

1. 本計畫本年度執行期間共投入自聘10人、替代役14人、專支人員11人，合計提供35個就業機會。

2. 奧地利 Plansee SE 公司及德國陶瓷科技與系統研究所(IKTS)續與本所簽訂“Metallic Interconnect Components, Cell Components and Stack Technology for SOFC Applications”保密協議書，有利本計畫於國際合作關係建立與維繫、研究能量擴充與資源選擇，以及計畫推展與提昇國際可見度。

(二) 目標達成情形說明

預期成果 (查核點)	實際成果	差異分析
高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構		
1. 國外期刊獲得及申請 6 篇。 2. 會議論文發表 11 篇。 3. 研究報告 20 篇。 4. 國外專利獲得及申請 7 件、國內專利獲得及申請 6 件。 5. 技術報告 4 篇。 6. 技術移轉 2 件。	1. 國外期刊發表 10 篇、國內期刊 1 篇。 2. 會議論文發表 28 篇。 3. 研究報告 13 篇。 4. 專利獲得：國外 9 件、國內 17 件。申請中專利：國外 5 件、國內 7 件。 5. 技術報告 1 篇。 6. 技術授權：中鋼、中油、九豪；先期參與：愛迪生；開發合作：漢泰。	1. 研究成果多以期刊論文、研討會論文及專利呈現。 2. 國內 SOFC 產業聚落逐漸成型，有利於後續技術產業化之推展。
(一)固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構		
完成鏽鋁鈷鐵氧化物混摻型陰極集電層材料之比例優化及高溫(800°C, 500 hours)面積比電阻量測。	完成不同混摻比例(0, 3, 5, 7, 10wt%)之 LSCF/Cu ₂ O 集電層材料於 800°C 1,000 h 之面積比電阻量測，結果以 LSCF 混摻 3wt% Cu ₂ O 試樣之電性最佳。	符合目標
完成以本所 ASC 電池片進行五片裝電池堆與重組器之整合測試。	完成自製 ASC 5-cell 電池堆之 reformer-stack 組合測試。於溫度 800°C，OCV 為 4.92 V，電壓在 3.63 V 時之輸出功率為 88.27 W。顯示將電池堆及重組器整合為可行之方案。	符合目標
完成 Elcogen 電池片及電池堆之不同參數效能測試。	完成不同溫度、氫氣及空氣流量之 Elcogen 電池片及電池堆效能測試，結果顯示兩者效能接近，於 700°C，電壓 0.81 V 條件下，電池堆與電池單元之發電效率分別為 49.64 及 49.35%。	符合目標
完成 1 kW 級無電熱裝置之 SOFC 發電系統之設計及測試，燃料轉換率達 90% 以上。	完成以本所自製陽極支撐型電池片組裝之 18 片裝電池堆在 kW 級無電熱裝置 SOFC 發電系統之測試，當進氣條件為：天然氣=4.2 lpm、水=6.1 cc/min、空氣=3.5 lpm 時，電池堆在電流 36 A 時可輸出電力 472 W。	符合目標
(二)廣溫陶瓷基板支撐型固態氧化物燃料電池元件(MEA)及材料技術研發		
HT-SOFC-MEA 單元電池生產 10 pcs (10×10 cm ²)供 SOFC-Stack 使用。	已生產陶瓷基板電池片共 26 片並提供電池堆研究團隊使用。	符合目標
HT-SOFC-MEA 單元電池生產 15 pcs (10×10 cm ²)供 SOFC-Stack 使用。	已生產陶瓷基板電池片共 26 片並提供電池堆研究團隊使用。	符合目標

(1)HT-SOFC-MEA 單元電池生產 15 pcs (10×10 cm ²)供 SOFC-Stack 使用； (2)LT-SOFC-MEA 研製； (3)新型 SOFC-MEA 電解質材料研製(A ₂ B ₂ O ₇)。	已生產陶瓷基板電池片 68 片並提供電池堆研究團隊使用。初步完成商品化規格之低溫型 SOFC 研製(SDC 系列)及完成 Sm ₂ Zr ₂ O ₇ 粉末研製與基礎性質分析。	符合目標
(1)HT-SOFC-MEA 單元電池生產 10 pcs (10×10 cm ²)供 SOFC-Stack 使用。(2)LT-SOFC-MEA 研製。(3)新型 SOFC-MEA 電解質材料研製(A ₂ B ₂ O ₇)。	完成商品化 ASC 單元電池技術精進與效能提升,YSZ 系列之 10×10 cm ² 單元電池產品電性效能提昇達到平均單片發電效能大於 33 W (800°C)；完成商品化 ASC 單元電池 15,000 h 耐久性測試，電性劣化率<1.0 %/kh。	符合目標
(三)金屬支撐型固態氧化物燃料電池元件研製		
LSGM 粉末造粒成果實品。	利用噴霧造粒技術，完成 65 公克商用外購 LSGM 粉末之球型造粒測試，經電子顯微鏡觀察確認其為球型，並可順利應用於 APS 系統之氣動式送粉裝置，可望大幅降低金屬支撐 SOFC 電池電池片的材料成本。	符合目標
5×5~10×10 cm ² 高透氣鎳鉬多孔基板實品。	已完成 5×5 cm ² 電池片電性測試，電池的功率輸出以及電池片長時間穩定性均有顯著提升，並成功製備出 1 片新型態 10×10 cm ² MSC 電池片。	符合目標
LSM 保護膜報告。	完成「以大氣電漿噴塗法製備固態氧化物燃料電池金屬連接板之 LSM 保護膜技術及性能分析」成果報告一份。實驗證實 APS 技術可製備緻密無貫穿龜裂、晶相正確具無化學元素析出的 LSM 保護膜，確實達到保護效果。	符合目標
36 片 10×10 cm ² MSC 電池片。	已完成 36 片大氣電漿噴塗金屬支撐型固態氧化物燃料電池片之製備，達成分項計畫年度目標。	符合目標
(四)固態氧化物燃料電池熱電共生系統用燃料重組奈米觸媒研發		
完成奈米重組觸媒及載體改質。	完成使用二氧化鈾(CeO ₂)促進劑輔助奈米鉑催化劑塗在熱處理後具多孔道的 α-Al ₂ O ₃ 的觸媒載體上。此觸媒具有高溫熱穩定性大於 1,000°C 且具高抗積碳能力；成本較一般商用同等級觸媒大幅降低。	符合目標
完成自製重組觸合成 500 g。	完成一批次 500 g 自製奈米天然氣重組觸媒，供 1 kW 熱能自持的 SOFC 發電系統使用。	符合目標
完成自製重組觸媒合成 1,000 g。	新製程環狀重組觸媒的開發及測試，結果顯示此環狀觸媒之優點具高抗積碳能力；成本較一般商用或同等級觸媒大幅降低。完成自製 1 kW 系統連續運轉所需之重組觸媒重量 2,000 g。	符合目標
完成自製重組觸合成 1,500 g。	本所開發之具高溫穩定性抗積碳奈米重組觸媒觸媒正與國內業者洽談專利技術授權事宜。	符合目標

計畫工作項目實施步驟或研究方法 (參見附錄二：103 年度期末工作成果說明)

二、量化成果

量化績效指標表

績效屬性	績效指標	初級產出量化值	效益說明	重大突破
(科技基礎研究) 學術成就 甲	1.論文	國內期刊論文(1篇) 國外期刊論文(10篇) 國內會議論文(13篇) 國際會議論文(15篇)	國外重要期刊論文刊登於刊登於 Journal of Fuel Cell Science and Technology、Waste Management、Journal of Fuel Cell Science and Technology、Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX、Journal of Power Sources、Fuel Cells、Surface & Coatings Technology 等國際知名期刊，提高國際能見度。	在國際知名期刊刊登研究報告，除展示研發成果外，並可與該領域之專家做交流，促進學術及技術水平之提昇。
	2.研究團隊養成	6 隊	各分項計畫均將建置專業實驗室，包括： <u>SOFC 電池堆設計及組裝技術開發實驗室</u> ； <u>SOFC 發電系統設計及驗證實驗室</u> ； <u>SOFC 材料與元件研製與測試團隊與製作實驗室</u> ； <u>電漿噴塗鍍膜專業實驗室</u> ； <u>建置重組觸媒合成、分析與測試專業實驗室</u> 等。	建立專業開發及標準驗證平台。
	3.博碩士培育	碩士：2 人	藉由與國內學界之合作計畫，有效整合國內的研發能量；從基礎研究突破研發瓶頸，並培育及培訓人才，做為研發後盾。	
	4.研究報告	13 篇	呈現研發之成果及後續研發的重點及方向，使研發成果可交流、傳承。	
	6.形成教材	1 件	執行 SOFC 先期參與計畫之教育訓練，使參與人員能了解系統技術。	
(科技整合創新) 技術創新 乙	8.專利 (智慧財產)	發明專利申請(12 件) 發明專利獲准(25 件) 新型-專利獲准(1 件)	相關研究於國內外充分掌握專利佈局，以突破專利權之壟斷，使計畫之研發成果可推展至產業界。	建立自主的專利技術，後續可供國內業界參考、擴充，促進國內產業升級。
	9.技術報告	技術報告(1 種)		

	<p>10 技術活動</p>	<p>發表於國內研討會(10 場次)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 2014 玻璃技術研討會，聯合大學，2014-04-18。(1 場次) 2. 參加 2014 年陶業年會，國立台灣大學，2014-05-22~23。(4 場次) 3. 參加 IUMRE-ICEM 國際研討會，台北南港，2014-06-13。(1 場次) 4. 參加 2014 International Conference on Machining, Materials and Mechanical Technology (IC3MT)，台大醫院國際會議廳，2014-08-31~09-05。(4 場次) 	<p>發表於主要之國際研討會(8 場次)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 參加第 38 屆國際先進陶瓷與複合材料會議及展覽會 (The 38th International Conference & Exposition on Advanced Ceramic & Composites, ICACC'14)，美國佛羅里達州代托納比奇市 (Daytona Beach, FL, USA)，2014-01-26~31。(4 場次) 2. 參加 2014 年能源及環境領域電化學研討會(2014 Electrochemical Conference on Energy and Environment ECEE)，中國上海，2014-03-13~16。(2 場次) 3. 參加 2014 European fuel cell forum, Lucerne/Switzerland, 2014-07-01~04。(2 場次) 	
	<p>11.技術移轉</p>	<p>可移轉技術項數(3 項) 先期技術移轉項數(1 項) 先期技術移轉單位數(1 家) 技術移轉項數(2 項) 技術移轉單位數(2 家)</p>	<p>先期技術移轉授權金額(3,000 仟元) 技術移轉金額(17,630 仟元)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 已成功輔導廠商建立基礎自有技術，進行單元電池小量製與產品效能驗證，有利於產業平台之建立。 2. 系統開發將加速國內 SOFC 系統相關組件之研發與整合，激發有興趣業者相繼投入，對國內潔淨科技能源產業之發展及就業率之提昇將有所助益。

(產業經濟發展) 經濟效益 丙	18 促成與學界或產業團體合作研究	與國內 2 所學界簽訂合作研究計畫 2 件，研究金額 13,000 千元。	與學界之合作案包括 <u>清華大學</u> :(合金設計耐熱連接板合金材料)； <u>中央大學</u> :(環境效應對 SOFC 玻璃陶瓷接合劑高溫機械性質之影響)。	
	社會影響 丁 民生社會發展	23 增加就業	本計畫本年度執行期間投入：自聘 10 人、替代役 14 人、專支人員 11 人，合計提供 35 個就業機會。	因計畫的執行，聘用計畫相關研發人力，以創造就業機會。

依上述選定績效指標作如下之敘述：

高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構			
項目	年度目標	年度衡量指標	實際達成度
分項一 固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構	1. 低軟化點、高強度耐壓之玻璃陶瓷或混成密封材料研製	(1)玻璃/無機混成密封材料研製及特性優化 (2)進行密封材料封接檢測及高溫封裝效能驗證	(1)完成 SOFC 混成型雲母/GC9 玻璃混摻材料研製與特性效能驗證。混摻比例 1:4 (in wt%)試樣之高溫(800°C)長時(>2,200 h)電阻為 280 kΩ，與金屬連接板封裝效能量測之平均洩漏率為 2.1×10^{-4} mbar·l/s/cm (可容許上限值： 5.2×10^{-4} mbar·l/s/cm)。 (2)進行以 GC9 玻璃為基底，調整 B ₂ O ₃ /BaO 組成比例之低軟化點(≤700°C)封裝玻璃成分設計及熔煉。 (3)完成「SOFC 電池堆密封性檢測 X 射線機型概覽」研究報告。 (4)完成 ss441/GC9 高溫長時(800°C, 1,000 h)接著試驗及界面微結構觀察分析。
	2. 金屬連接板保護層披覆及接觸介面層材料研製與高溫穩定性研究	(1)金屬連接板披覆保護膜試樣高溫電性量測及氧化層特性研究 (2)陰極集電層混摻材料配製與高溫電性量測	(1)完成 Cu-doped SMMO 粉末最佳化合成程序及物性量測。 (2)進行不同條件預氧化 ss441 披覆 MCO 保護膜試樣之高溫 ASR (800°C)電性量測。完成無電鍍 Ni 保護層應用於 SOFC 連接板之研究論文。 (3)完成 ss441/MCO 鍍膜試樣電化學量測及等效電路模擬分析。完成電池堆接觸層材料 La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ (LSCF)混摻 Cu ₂ O 試樣之高溫(800°C) 600 h 電導率量測及微結構觀察。

高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構			
項目	年度目標	年度衡量指標	實際達成度
	3. 平板型重組器開發與測試	(1) 進行燃料濕度與穩定性測試 (2) 以本所 ASC 電池片進行五片裝電池堆與重組器之整合測試	(1) 以單電池堆進行陽極回收初步測試，在定電流 400 mA/cm ² 的條件下，陽極回收+400 cc/min 其電壓由標準流量的 0.801 提升至 0.814 V。 (2) 陽極回收噴嘴之相關測試，當進口壓力為 6 atm 時，回收量約為進口 8-9 倍。
	4. 3~5 kW 電池堆設計及實驗設施建立	(1) 進行 Elcogen 電池片及電池堆之效能測試，評估選用電池片之效能及所需數量 (2) 以該電池片之效能進行內建歧管 kW 電池堆設計，並完成該電池堆之短電池堆測試設施建立	(1) 以電池堆之熱通量邊界條件進行模擬計算，其結果顯示電池片之溫度分佈有較佳的計算結果。 (2) 進行新型電池堆測試之 adaptor 設計，規劃短電池堆測試封裝之步驟與方法。測試設施方面，已建置 3-5 kW 之測試平台及高溫爐，並初步完成整合測試。
	5. 1 kW 級無電熱裝置之 SOFC 發電系統之設計及測試，且連續運轉 1,000 h，系統 CHP 效率高於 70 %	(1) kW 級 SOFC 無電熱裝置發電系統長期運轉驗證 (2) 無電熱裝置 kW 級 SOFC 發電系統整合及測試	(1) 完成 kW 級無電熱式 SOFC 發電系統之設計及測試，在結合本所組裝 14 片裝電池堆之長期測試時，系統熱工組件性能無衰退現象，驗證發電系統之設計及控制邏輯通過初步考驗。 (2) 完成以自製電池片組裝之 18 片裝電池堆在 kW 級無電熱裝置發電系統測試，當電流 36 A 時可輸出 472 W，燃料轉換率 95% 以上。
	6. 學術成就	預期產出 A. 國外期刊申請 2 篇。 B. 會議論文發表 6 篇。 C. 研究報告 12 篇。 D. 國外專利獲得及申請 3 件、國內專利獲得及申請 3 件。 E. 技術報告 4 篇。	實際達成 A. 國外期刊獲得 4 篇。 B. 會議論文發表 14 篇(國內 7 篇、國外 7 篇)。 C. 研究報告 9 篇。 D. 國外專利獲得 4 件及申請中 4 件、國內專利獲得 9 件及申請中 3 件。 E. 技術報告 0 篇。
分項二 廣溫陶瓷基板支撐型固態氧化物燃料電池元件 (MEA) 及材料技術研發	1. 製作 SOFC-MEA 單元電池 (ASC-Type)，Durability：2000 hrs, Degradation rate：<1.0%/1,000 hrs. Power density P _{max} 大於 500 mW/cm ² (750°C)	SOFC-MEA 製作/測試/驗證報告	已生產陽極粉體超過 12.0 kg 供陶瓷基板電池片小型量產使用，並小量生產鈰銀鋇鈷、鋇鋇鈷鐵，以及鈰安定氧化鈹、鈰摻雜之二氧化鈷等氧化物陰極與電解質材料，供單元電池開發使用，進行發電效能精進研發。

高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構			
項目	年度目標	年度衡量指標	實際達成度
	2. 研製 SOFC-MEA 相關材料供研發使用	SOFC-MEA 相關新材料製作	(1) 已生產陶瓷基板電池片 68 片，並提供 18 片符合商品規格之全電池片予電池堆研究團隊使用；並於發電系統測試平台，完成相關驗證測試。 (2) 完成 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末研製與基礎性質分析。
	3. 學術成就	預期產出 A. 國外期刊獲得及申請 2 篇。 B. 會議論文發表 2 篇。 C. 研究報告 5 篇。 D. 國外專利獲得及申請 1 件、國內專利獲得及申請 1 件。	實際達成 A. 國外期刊獲得 2 篇。 B. 會議論文發表 7 篇(國內 3 篇、國外 4 篇)。 C. 研究報告 3 篇。 D. 國外專利獲得 4 件及申請中 1 件、國內專利獲得 4 件及申請中 1 件。
分項三 金屬支撐型 固態氧化物 燃料電池元 件研製	1. 建立 1 kW 級 MSC 電池片	SOFC-MEA 製作/測試	完成 36 片 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 之 MSC 電池片製備，提供電池堆測試小組進行組裝與測試。
	2. 完成陰極粉末 SSC 之合成測試及分析及外購電解質粉末 LSGM 之造粒技術建立	奈米級 SSC 粉末及 LSGM 之造粒結果之分析結果	(1) 進行新式成孔劑 (ADVANCELL) 配比調整與協同 Ni-Mo 金屬進行噴霧造粒，做為多孔金屬基板的加壓成型前驅原料。 (2) 改變陰極材料進行影響電池片性能之研究，以 BSCF 為陰極材料之 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 之電池片在 750°C 條件下，其最大發電功率大於 $1,000 \text{ mW/cm}^2$ 。
	3. 研製電漿噴塗金屬支撐基板，並分析基板及電池特性	SOFC-MEA 製作/測試	(1) 進行新式成孔劑 (ADVANCELL) 配比調整與協同 Ni-Mo 金屬進行噴霧造粒，做為多孔金屬基板的加壓成型前驅原料。 (2) 以模壓型鎳鉬金屬為基板之 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 電池片在 700°C 的最大發電功率大於 550 mW/cm^2 ，在 688°C 、 400 mA/cm^2 的條件下，經過 1,102 h 測試後，持續就衰退率努力改進中。 (3) 完成 Sulzer-Metco 電源機及電漿火炬升級，可進行更大電漿氣體流量與更高功率之噴塗程序，有益於後續之電池片製程開發。

高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構			
項目	年度目標	年度衡量指標	實際達成度
	4. LSM 連接板保護膜層研製	LSM 保護膜層製作/測試	藉由噴霧造粒與粉末篩分處理，將商用 LSM 粉末進行球型化與分級處理，並且透過 TriplexPro 200 噴塗系統進行 LSM 保護膜之製備，該膜層之晶相分析結果顯示，LSM 膜層沒有第二相產生，表面形貌觀察結果也顯示膜層沒有明顯的貫穿龜裂紋路產生，適合做為 SOFC 金屬連接板保護膜。
	5. 學術成就	預期產出 A. 國外期刊申請 1 篇。 B. 國內會議論文發表 3 篇。 C. 研究報告 1 篇。 D. 國外專利獲得及申請 2 件、國內專利獲得及申請 1 件。	實際達成 A. 國外期刊獲得 4 篇。 B. 會議論文發表 7 篇(國內 3 篇、國外 4 篇) C. 研究報告 1 篇。 D. 國外專利獲得 0 及申請中 0 件、國內專利獲得 1 件及申請中 2 件。 E. 國內期刊 1 篇。
分項四 固態氧化物 燃料電池熱 電共生系統 用燃料重組 奈米觸媒研 發	1. 自製 1 kW 系統之連續 1,000 h 運轉，CHP 效率高於 70% 所需之重組觸媒	完成自製 kW 級 SOFC 系統用之燃料重組奈米觸媒	配合與中油公司綠能所委託案，完成五批次共 1,500 g 自製奈米天然氣重組觸媒，供 1 kW 熱能自持的 SOFC 發電系統使用。
	2. 奈米重組觸媒及載體改質	完成新製程自製重組觸媒微結構分析	(1)開發奈米重組觸媒及載體改質，並藉由觸媒特性鑑定分析技術之建立，分析觸媒反應前後物性、化性及結構之變化，提供做為改善之理論基礎。 (2)開發新觸媒製程，合成低貴金屬用量之奈米重組觸媒。 (3)自製 1 kW 系統之連續運轉所需之重組觸媒。
	3. 學術成就	預期產出 A. 國外期刊 1 篇。 B. 研究報告 2 篇。 C. 國外專利獲得及申請 1 件、國內專利獲得及申請 1 件。	實際達成 A. 國外期刊 0 篇。 B. 研究報告 0 篇。 C. 國外專利獲得 1 件及申請 0 件、國內專利獲得 3 件及申請中 1 件。 D. 技術報告 1 篇。

肆、主要成就與成果所產生之價值與影響 (outcomes)

重要成就與重大突破項目	權重(%)
	原計畫設定
一、學術成就(科技基礎研究)	30%
二、技術創新(科技整合創新)	30%
三、經濟效益(產業經濟發展)	20%
四、社會影響(民生社會發展、環境安全永續)	10%
五、其它效益(科技政策管理及其它)	10%
總計	100%

重大突破

1. 已生產商品化規格之陶瓷基板支撐型全電池片 68 片，其中 18 片已組裝為電池堆，完成在無電熱裝置 SOFC 發電系統之測試，以天然氣為燃料，當電池堆電流為 36 A 時，可輸出電力 472 W。
2. 以自行開發之 GC9 封裝材料製成薄膜膠卷進行電池堆封裝，經過單電池堆測試，輸出功率可達 46.4 W，與用塗佈封裝方式之 47 W 接近，證實新設計之封裝方式可行，使未來電池堆組裝程序更為簡便。
3. 製作具有特殊流道設計的新型多孔透氣金屬基板，實驗結果證實此類型電池片可大幅提升發電效率。
4. 完成緻密無貫穿裂痕電漿噴塗 LSM 保護膜層研製，其面積比電阻值及隨時間增加率均滿足預期目標及國際標準。
5. 完成撰寫壁報論文“A high performance of metal substrate for intermediate metal supported solid oxide fuel cells”，參加 2014 年台灣化工學會年會之壁報論文競賽，在 414 件參賽論文中，選出 13 件特優論文，本項論文亦榮獲特優獎。

重要成果效益說明

一、學術成就(科技基礎研究) 30%

- (一) 本計畫成員林泰男、劉建國博士赴美國參加第 38 屆國際先進陶瓷與複合材料會議及展覽會與第 11 國際固態氧化物燃料電池材料、科學與技術研討會(ICACC'14, 2014/01/25~2014/01/31)。劉建國博士受邀為封裝材料及連接板分組之共同主持人，二人進行口頭報告，並發表學術論文三篇。該論文“Recoverable Performance of Plasma-Sprayed Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell、Characterization and Performance of a High-temperature Glass Sealant for Solid Oxide Fuel Cell”、“Synthesis of $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ powder and its application as composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell”已被接受，將發表於會議論文集專書。

- (二) 本計畫成員黃振興博士及高維欣先生赴中國大陸參加 2014 年能源及環境領域電化學研討會(ECEE 2014, 2014/03/13~2014/03/16)，發表學術論文兩篇。該論文“The Preparation of Perovskite Oxide Powders Adopted in ITSOFCs via Inductively Coupled Plasma Technique”及“Fabrication and Characterization of a $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}-Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ Composite Cathode for an Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell”已被接受，將發表於會議論文集專刊。
- (三) 本計畫成員劉建國博士受邀參加 2014 玻璃技術研討會(2014/04/18，國立聯合大學)，進行專題演講「固態氧化物燃料電池封裝玻璃與技術」。彰顯及推廣本計畫研發成果技術，吸引國內電子封裝及陶瓷等業者興趣，雙方進行洽商合作討論。
- (四) 本計畫成員與委託學界研究共同發表學術論文“Interfacial Fracture Resistance of the Joint of a Solid Oxide Fuel Cell Glass-ceramic Sealant with Metallic Interconnect”於知名期刊 J. of Power Sources, (261(1), 227-237 (2014))。詳細探究本計畫開發之封裝玻璃材料與金屬連接板接著之微觀結構與機械特性，對於玻璃陶瓷/金屬高溫封接之時效處理與破壞機制之關係，作了更深入的闡釋。
- (五) 完成 2014 陶業學會論文發表『Fabrication and characterization of $Sm_2Zr_2O_7$ powders via glycine nitrate combustion process』；完成 2014 全球百大科技獎報名程序，參賽主題為『INER-SOFC- CO_2 Energy Conversion Cycle (INER-SOFC- CO_2 -ECC)/Institute of Nuclear Energy Research, Taiwan』。
- (六) 本計畫成員林泰男博士 6 月 13 日赴台北南港參加 IUMRE-ICEM 國際研討會，發表論文『Performance and durability evaluation of anode-supported Solid Oxide Fuel Cell after 10,000 hours operation』，並榮獲最佳海報論文獎(Best Poster Award)。
- (七) The effect of plasma spraying power on $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d}$ composite cathode interlayer microstructure and cell performance”，Fuel Cells 14 (2014) 83-90 (SCI)。討論不同的噴塗功率對於複合陰極微結構的影響，透過功率變化分析陰極微結構之變化，進一步了解噴塗功率對於 MSC-SOFC 電池之 OCV、極化阻抗與發電功率的影響。
- (八) The development of plasma sprayed metal-supported solid oxide fuel cells at Institute of Nuclear Energy Research”，Ceramic Engineering and Science Proceedings, 34 [4] (2013) 31-39 (EI)。介紹核能研究所自行研發製備的 MSC-SOFC 電池片在單電池、短電池堆與電池系統環境下的發電行為，藉由積極參與國際會議並發表相關國際期刊，增加本計畫在國際間的能見度。
- (九) “Plasma Sprayed Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell and Stack with Nanostructured Anodes and Diffusion Barrier Layer”已被接受於 Thin Solid Films (SCD)期刊發表。
- (十) 本所 SOFC 計畫主持人為歐盟燃料電池論壇之國際諮議委員，獲邀於 2014 年 7 月舉辦之第十一屆 SOFC & SOE 論壇發表「台灣 SOFC 技術發展之現況與前景」，說明國內 SOFC 技術之發展現況及願景。

- (十一) 2014 年 8 月日本陶瓷協會邀請本所 SOFC 計畫主持人為「SOFC 專書」之共同編輯委員，該專書預定明年出版。
- (十二) SOFC 計畫於 2014 年 IC3MT 國際會議投稿 5 篇論文，說明電池單元、電池堆相關技術，皆於大會中做口頭報告。
- (十三) 與美國蒙大拿大學團隊合作研究論文“High-temperature (800°C) dual atmosphere corrosion of electroless nickel-plated ferritic stainless steel”發表於 J. of Hydrogen Energy 期刊。
- (十四) 「具奈米結構陽極及擴散阻隔層之電漿噴塗金屬支撐固態氧化物燃料電池片及電池堆」已發表於 Thin Solid Film 國際期刊之網路版，持續透過論文發表達到提升國際能見度。
- (十五) 無電鍍鎳層披覆於肥粒鐵系不銹鋼基板，應用於 SOFC 連接板並組裝單片電池堆測試，於不銹鋼基材與鎳膜之間引入適當之擴散阻障層，可有效改善抗氧化特性，其氧化行為及微結構研究論文發表於國際期刊 J. of Hydrogen Energy。
- (十六) “The Comparisons of Electrical Performance and Impedance Spectrum for Two Commercial Cells”已發表於國際期刊 J. of Fuel Cell Science and Technology，該論文經由電池片之微結構、阻抗及效能分析，探討影響電池片功率輸出之因素，可為電池片開發測試之參考。
- (十七) 2014 年 8 月林泰男博士獲邀至日本九州大學進行專題演講，並參訪日本相關業界進行交流；另於 11 月 20 日至 12 月 19 日至日本九州大學擔任訪問學者，進行 SOFC 電池單元技術之研究與開發，尋求未來可能之國際合作計畫機會。
- (十八) 「鋁摻雜鈷酸鈣奈米纖維陰極之製備與性分析」已接獲 J. of Alloys and Compounds 期刊編輯之通知，接受本論文之刊登申請，持續透過論文發表提升國際能見度。
- (十九) 發表於 SCI 期刊 Thin Solid Films 之論文“Plasma Sprayed Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell and Stack with Nanostructured Anodes and Diffusion Barrier Layer”獲 Elsevier Journals 通知已被下載或看過的次數已超過 248 次。
- (二十) 開發新式蜂巢狀觸媒載體及觸媒披覆製程，將空白基材經前處理後，藉由氫氧化鋁和奈米碳管塗佈於蜂巢基材上，可大幅增加基材的表面積，完成奈米的活性成分塗佈於基材表面上，並進行分析鑑定及測試，此技術已申請中華民國及美國專利。
- (二十一) 本所開發之具高溫穩定性抗積碳奈米重組觸媒觸媒，經長時間測試天然氣轉化率保持 95% 以上(最高達 99.08%)，微結構分析結果顯示形成具奈米孔道載體，觸媒顆粒小於 10 奈米，此項學術突破已發表於 SCI 國際期刊，獲得中華民國及美國專利，並技術授權國內業者。
- (二十二) 研究團隊養成：建置專業實驗室，包括：SOFC 電池堆設計及組裝技術開發實驗室；SOFC 發電系統設計及驗證實驗室；SOFC 材料與元件研製與測試團隊與製作實驗室；電漿噴塗鍍膜專業實驗室；重組觸媒合成、分析與測試專業實驗室。

二、技術創新(科技整合創新) 30%

- (一) 完成肥粒鐵系不銹鋼等 4 種連接板鍍覆 LSM 保護膜試樣之高溫(800°C)長時(10,103 h)面積比電阻(ASR)量測及測試後氧化層微結構分析，其 ASR 值分別為 49.9, 16.4, 19.4 及 4.6 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。
- (二) 完成以自製 ASC 電池片進行 5-cell reformer-stack 之組合測試，該 reformer 已累計測試約 1,000 h，於 800 cc/min 之 CH_4 流量下轉化率高於 98%，電池堆於溫度 800°C，OCV 為 4.92 V，電壓在 3.63 V 時之輸出功率達 88.27 W。該項測試顯示將電池堆及重組器整合為一可行之方案。
- (三) 完成以自製 ASC Cell 組裝成之 18 片裝電池堆在 kW 級無電熱裝置之 SOFC 發電系統進行測試，在燃料進料為 H_2 :10 LPM、 N_2 : 9 LPM 時，在定電流為 26.7 A 時功率輸出為 364 W，在燃料進料為 N.G.: 2 LPM、 H_2O : 9 cc/min 時，在定電流為 19.5 A 時功率輸出為 255 W。此套系統從粉末、電池片、封裝材料、電池堆組裝、熱工元件開發、系統設計與組裝及控制系統皆由本計畫自主完成。
- (四) 完成以 HC Stark 電池片組裝成之 14 片裝電池堆在 kW 級無電熱裝置之 SOFC 發電系統進行測試，連續運轉 1,000 h。在啟動過程及長期運轉過程中無需任何電熱裝置以進行系統之升溫及持溫，而以燃燒器燃燒後產生之熱能來建立 SOFC 所需之高溫環境並使其輸出電能，在燃料進料為 N.G.: 1.68 LPM、Air: 1.4 LPM 及水: 6 cc/min 時 CH_4 之轉化率在 97% 以上，在定電流為 18 A 時功率輸出為 200 W，此系統為國內成功開發之第一套無電熱裝置之 SOFC 發電系統。
- (五) 奈米級/次微米級 SOFC-MEA 相關粉體量產(kg-scale)，已生產陽極粉體($\text{NiO}+\text{YSZ}$)約 6.0 kg，電解質(YSZ/SDC)粉體約 2.0 kg，供單元電池小型量產使用。製作 SOFC-MEA 單元電池(ASC-Type) ($10\times 10\text{ cm}^2$)，共完成 36 片商品化規格單元電池供電池堆研究團隊使用。
- (六) 單元電池長時電性測試已達 15,000 h，800°C 時之電性衰退率約 1.0%/kh；研製商品化規格之單元電池產品及其效能精進，800°C 時之發電功率密度大於 415 mW cm^{-2} (單電池之發電功率達 33 W)。
- (七) 使用 APS 製程進行 LSGM 電解質膜層製備時，LSGM 粉末必須使用經過球型化造粒過的粉末避免送粉不均造成電解質膜層品質不良。然而，外購的可電漿噴塗 LSGM 粉末不但售價昂貴而且不易取得，為求降低 MSC 電池片材料成本，因此建立氧化物粉末噴霧造粒技術與設備。使用 FuelCell Material 公司生產的商用 LSGM 粉末進行噴霧造粒，透過製程參數的調整，目前的粉末收集率最高可達 93%，平均可達 88%，粉末二次粒徑(d_{50})落在適合 APS 製程的 32~45 μm ，而且，使用自行造粒之 LSGM 粉末所製備而成的 MSC 電池片，其功率密度($0.884\text{ W/cm}^2@800^\circ\text{C}$)較直接外購之粉末所製備的電池片($0.852\text{ W/cm}^2@800^\circ\text{C}$)為佳。
- (八) 在 $5\times 5\text{ cm}^2$ 的 Ni-Mo (7.5wt%) 基板上進行幾何結構調整後，電功率可達到 1,249、1,108、851、525 與 387 mW/cm^2 ，顯示預留氣孔的基板設計可有效提升 MSC 電池片的發電效率。

- (九) APS-LSM 保護膜製備，分別使用 Crofer 22H、Crofer APU 與 SS441 等三種耐高溫金屬合金，進行 APS-LSM 保護膜使用效果的評估。經過約 500 h 的長時電性實驗，結果顯示，具 APS-LSM 保護膜之 Crofer APU 樣品之保護效果最佳，具有最低的起始面積比電阻(ASR)以及最低的 ASR 上升率，起始 ASR 值 $1.145 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 上升率僅達 $0.001496 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2/\text{hr}$ 。
- (十) 本所自製的商品化單元電池進行產品研製與性能精進， 800°C 時之發電功率密度大於 400 mW cm^{-2} ，效能較原有產品提升，後續持續進行長時效之驗證測試。
- (十一) 本所與九豪精密陶瓷股份有限公司之「固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術」技術授權案，目前九豪公司已可生產具商品化之產品，正進行相關驗證測試工作。
- (十二) 完成本所 kW 級無電熱裝置之 SOFC 發電系統精進化之設計，其體積將較現有之無電熱裝置系統減少 20% 以上。
- (十三) 本所開發陶瓷基板型固態氧化物燃料電池相關技術多年，擁有中、美、歐、日 4 國共 26 項專利，已於本年進行「固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術」技術授權案，期能透過技術授權相關專利予國內廠商，達成產業平台建立之初步成效。
- (十四) 本計畫完成 MSC-SOFC 電池堆組裝與測試，36 片的 MSC 電池堆在 710°C 的操作溫度下，發電功率可達 1008 瓦特，完成國內第 1 套 kW 級 MSC-SOFC 電池堆的發電測試。該組電池堆經過 3 次的熱循環，電池片拆卸與重組的試驗後，其平均 OCV 值仍可穩定地維持在 1.0 V，顯示 MSC-SOFC 電池片具有耐熱震與耐機械震動的優勢，在 SOFC 技術商業化後，有利於 SOFC 系統的維修與保養作業。
- (十五) SOEC 為一種新的能源利用方式，可以將電能轉化為化學能，具有高效、潔淨、環保等特性，目前完成 SOEC 實驗裝置並進行初步測試在溫度 800°C ，陽極氫濃度 20.2% 條件下，通入 0.3 cc/min 的水，OCV 約 0.894~0.905 V，加以 100 mA/cm^2 的電流進行電解，氫濃度上升至 25.6%。
- (十六) 開發新型態之透氣金屬基板，透過新式流道設計，降低陽極側的質傳阻力，進而提升金屬支撐型 SOFC 電池片的發電效率與燃料利用率，於 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 的電池片測試結果顯示，在不同測試溫度下，新式基板的發電效率均有 50% 的提升效果。
- (十七) 設計開發陽極回收噴嘴之相關設備，並配合模擬分析條件進行相關測試，其測試結果進口壓力為 6 atm 時，回收比約為入口流量之 8-9 倍。
- (十八) 本計畫之研發成果「固態氧化物燃料電池熱工元件整合裝置」及「固態氧化物燃料電池發電系統技術」，包括最新之三合一熱工元件，以及緻密型發電系統技術，目前進行技術授權洽談中，預期將朝向本土商業模式之 SOFC 發電系統產品邁進。
- (十九) 進行陶瓷基板陽極陣列式孔洞處理技術開發，藉由刮刀成型製程製作陽極薄帶，並於其表面製作陣列(Array)式孔洞結構，再經燒結程序製成透氣良好之陽極基

板並完成單元電池製作，此項陣列造孔技術，可提供陽極側良好的燃料氣體傳導效果，降低燃料氣體阻抗的性質，氣體擴散阻抗大幅降低 40 % 以上，發電效率可顯著提昇。

- (二十) 利用高品質 APS 技術成功製備緻密無貫穿裂紋之 LSM 金屬連接板保護膜，經過 4,950 h 的高溫長時電性量測後，實驗結果顯示最佳的平均 ASR 上升率僅達 $0.569 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{h}$ ，低於 $2.5 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{h}$ 之門檻值，可大幅度地提升金屬連接板使用壽命。
- (二十一) 開發自製新型環狀觸媒降低 Pt 含量至 0.5%，重組反應測試結果，環狀觸媒經煅燒後，可增進觸媒反應性能使甲烷轉化率提升。目前評估耐久性佳，若能實際運用此觸媒，成本將大為降低。

三、經濟效益(產業經濟發展) 20%

- (一) 完成與中鋼公司合作之 kW 級 SOFC 發電系統運轉測試，並就品質及性能持續進行精進及改善，以期落實技術產業本土化的目標。
- (二) 11 月 24 日與台灣中油股份有限公司簽訂「kW 級固態氧化物燃料電池發電系統」之技術授權合約。
- (三) 9 月 12 日與愛迪生國際能源股份有限公司簽訂「kW 級 SOFC 發電系統之技術」之先期參與合約，並完成先期參與計畫履約內容。該公司之系統開發將加速國內 SOFC 系統相關組件之研發與整合，激發有興趣業者相繼投入，對國內綠能科技能源產業之發展及就業率之提昇將有所助益。
- (四) 國內正籌組「台灣 SOFC 產業聯盟」，本所積極配合以促成國內產業聚落之形成，加速 SOFC 技術產業化的進程。
- (五) 國際 SOFC 技術已進入產業拓展的階段，短中期複合年成長率大於達 30%。美國能源部預估未來一、二十年間，定置型發電系統的市場潛力即達數百億美金，市場潛力龐大。
- (六) 建立從原料端(粉末)至產品端(發電系統)的 SOFC 核心技術，有利於國內建構產業聚落、建立自有品牌，並利於國家節能減碳目標之達成，及提昇國家的長期競爭力。
- (七) 具高溫穩定性奈米孔道天然氣重組觸媒，除可以應用於 SOFC 發電外，亦可延伸應用於天然氣為原料製合成氣(syngas)等高價值化學品的製程鏈中。另配合技術授權案，提供所需之自製奈米天然氣重組觸媒，提升 SOFC 發電系統整體自製率與燃料使用多元性。
- (八) 進行新型顆粒環狀載體重組觸媒的測試，結果顯示效能和商用觸媒非常接近，優點是於固定空間體積流速的比較下，可減少白金貴金屬的使用量，降低觸媒成本。
- (九) 本所已成功輔導廠商建立基礎自有技術，進行單元電池小量製與產品效能驗證，有利於產業平台之建立。
- (十) 國內業者在金屬連接板保護膜製備技術開發持續與本所合作，並將交付品質認證；對於本所之 APS MS-SOFC 製備技術也有強烈合作意願，正著手規劃後續技術輔導與技術轉移等事項。

- (十一) 基於往後大量生產重組觸媒及計劃推動產業化平台，需要更改製程參數及條件，正與國內業者合作以現有生產線機台開發製造多孔性觸媒載體及含碳觸媒載體，以利大量生產製作重組觸媒。

四、社會影響(民生社會發展、環境安全永續) 10%

- (一) 節能減碳為國內產業技術發展及環境保護的最大公約數。SOFC 技術兼具環境友好、高效率及減排效益，橋接石化能源至次世代能源，有利於國家低碳減排政策目標之達成。
- (二) 配合科技部、經濟部及主軸計畫辦理各項研討會、展覽及技術交易展等，增加社會民眾對 SOFC 之了解，提升技術推廣的機會。
- (三) 相關技術技轉業者，新增公司或部門，有效增加 SOFC 相關從業人員數量，提升就業率。另與國內學界合作共同培育人才，進入產學研界服務，俾利於資源整合及技術推廣。
- (四) 本計畫研發之具高溫穩定性奈米孔道天然氣重組觸媒，近程可提供 1 kW 小型 SOFC 發電用，遠程可應用到 100 kW 以上 SOFC 分散式發電站以及氫站的發展。可提升長期運轉的可靠度與耐久性，改善能源利用效率、CO₂ 排放及空氣品質，對環境品質有相當的助益，因此在應用推廣方面具有低污染及高效率。
- (五) 國內產學研究可能的合作對象如經濟部標檢局、台經院、工研院、及民間公司企業等。SOFC 系統配合既有的天然氣管線配置，適合做為大賣場、社區、辦公大樓、營區等穩定之分散式電源。因此 SOFC 產業化若能做到突破系統價格降低及耐用性增加之技術，此技術的利基性市場機會在於爭取龐大的 SOFC 住家熱電與分散式發電市場。
- (六) 已完成中油公司委託研究案「高溫燃料電池系統測試與關鍵零組件開發委託研究」簽約，將建置壹套 kW 級 SOFC 發電系統於廠區測試運轉，預期對於產業界投入 SOFC 發電系統之開發將持續產生示範效果。
- (七) 參展 2014 年台北國際發明暨技術交易展，透過實體產品的展覽，及互動式 SOFC 模型與原理解說影片，加強民眾對於 SOFC 新能源技術的認識，凝聚社會共識。以利於將現有技術推廣至民間產業。
- (八) 本年度進行 SOFC 電性量測實驗室之 TAF 認證，對於 SOFC 技術驗證及提供產業服務奠下基礎。
- (九) 完成重組觸媒系統測試，並進行自製奈米觸媒催化實驗及測試產率。研發成果與專利參加科技展覽會促進與產業界交流：(A)經濟部 2014 年台北國際發明暨技術交易展。(B)台灣國際綠色產業展。(C)103 年度傳統產業創新加值研發成果展。

五、其他效益(科技政策管理及其它) 10%

- (一) 與學界之學術合作案包括：清華大學、中央大學，共培育碩士生 2 人。藉由與國內學界之合作計畫，有效整合國內的研發能量；從基礎研究突破研發瓶頸，並培育人才做為研發後盾。

伍、本年計畫經費與人力執行情形

一、計畫經費執行情形：

(一) 計畫結構與經費

單位：仟元

計畫名稱	經費	主持人	執行機關	備註
高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	54,908	李瑞益	核能研究所	

(二) 經資門經費表

預算執行數統計截止日期 103.12.31

單位：仟元

會計科目	預算數 / (執行數)				備註
	主管機關預算 〔委託、補助〕	自籌款	合計		
			金額〔仟元〕	占總經費%	
一、經常支出					
1.人事費					
2.業務費	36,738 / (36,720)		36,738 / (36,720)	66.9% / (66.9%)	
3.差旅費					
4.管理費					
5.營業稅					
6.其他					
小計	36,738 / (36,720)		36,738 / (36,720)	66.9% / (66.9%)	
二、資本支出	18,170 / (18,170)		18,170 / (18,170)	33.1% / (33.1%)	
小計	18,170 / (18,170)		18,170 / (18,170)	33.1% / (33.1%)	
合計					
金額	54,908 / (54,890)		54,908 / (54,890)	100% / (100%)	
占總經費%	100% / 100%		100% / (100%)		

與原計畫規劃差異說明：無差異。

(三) 100 萬以上儀器設備

No.	儀器設備名稱	支出金額 (仟元)
1	桌上型拉曼光譜儀	2,000
2	kW 級發電系統	2,800
3	高溫燒結爐兩套	3,500
4	溼式粉末噴塗及處理系統	3,507
	總計	11,807

二、計畫人力執行情形

(一) 計畫人力

執行情形	總人力 (人月數)	研究 員級	副研究 員級	助理研 究員級	博士後 研究	專任 助理	兼任 助理	其他
原訂	565	23	152	256				134
實際	545	23	163	233				126
差異	-20	0	11	-23				-8

與原核定計畫差異說明：

本計畫至目前實際參與人力與預定之人力相差 20 人月。因人員退休、除役、工作異動，雖陸續有加入人力，但與原訂之人力尚不足，將繼續徵聘。

(二) 主要人力投入情形(副研究員級以上)

計畫執行期間累計：

姓名	計畫職稱	投入工作	最高學歷及專長	
			最高學歷	專長
李瑞益	分支 主持人	計畫管理、電池堆組裝、模擬、 測試	最高學歷	博士
			專長	原子能工程
程永能	分項 主持人	電池堆組裝、模擬、測試	最高學歷	博士
			專長	機械工程
劉建國	子項 主持人	連接板鍍膜、封裝等材料之開 發、製程及特性研究	最高學歷	博士
			專長	材料科技
熊惟甲	研究人員	連接板、介面層材料開發與特性 量測	最高學歷	博士
			專長	能源工程
吳思翰	研究人員	電池堆組裝測試	最高學歷	博士
			專長	化學工程
林弘翔	研究人員	電池堆組裝測試	最高學歷	博士
			專長	機械工程
洪文堂	子項 主持人	SOFC 發電系統)	最高學歷	碩士
			專長	機械工程
羅世坤	研究人員	SOFC 發電系統	最高學歷	博士
			專長	機械工程
丁桓展	研究人員	SOFC 發電系統	最高學歷	博士
			專長	電子電機工程

姓名	計畫職稱	投入工作	最高學歷及專長	
			最高學歷	專長
林泰男	分項主持人	SOFC-MEA 研發	最高學歷	博士
			專長	材料科技
李茂傳	研究人員	SOFC-MEA 研發	最高學歷	博士
			專長	化學工程
溫良成	研究人員	SOFC-MEA 測試	最高學歷	博士
			專長	化學工程
黃振興	分項主持人	計畫規劃、執行及督導；電池設計、電漿噴塗製作及報告撰寫；電感電漿粉末合成規劃及實驗	最高學歷	博士
			專長	原子能工程
張鈞量	研究人員	金屬基板改質與強化；電池材料及陶瓷粉末合成；協助督導計畫。電感電漿粉末合成系統建立及實驗	最高學歷	博士
			專長	材料科技
莊誌銘	研究人員	電漿噴塗粉末研究、金屬基板製作及分析；電漿噴塗實驗	最高學歷	博士
			專長	材料科技
許寧逸	分項主持人	計畫規劃、執行及督導；觸媒製程設計、重組器開發及報告撰寫；觸媒分析及實驗規劃	最高學歷	博士
			專長	化學工程
楊昇府	研究員	粉末合成研究及系統運轉和維護，MSC 電池片製作	最高學歷	博士
			專長	材料科技
蔡俊煌	研究員	電池電漿噴塗製作、研發及電池電性量測；委託計畫協調	最高學歷	碩士
			專長	化學工程
吳明修	研究員	電池性能量測；金屬基板製作；組件熱處理。電感電漿粉末合成系統建立及實驗	最高學歷	博士
			專長	材料科技

陸、本計畫可能產生專利智財或可移轉之潛力技術(knowhow)說明

一、本計畫已列舉包含：電池單元、觸媒材料、封裝材料、熱工元件整合裝置、發電系統等 19 項技術列入公告可交易技術項目如下：

1	一種創新奈米電解質懸浮液配方與製程製備氣密/全緻密電解質層而組成高性能固態氧化物燃料電池
2	低電壓輸入型燃料電池電力調節系統
3	固態氧化物燃料電池堆在封裝製程中元件間最佳接觸壓力量測方法及其量測裝置
4	固態氧化物燃料電池密封材料
5	固態氧化物燃料電池熱工元件整合裝置

6	固態氧化物燃料電池發電系統技術
7	固態氧化物燃料電池發電系統用之燃料重組觸媒製作方法
8	燃料電池之燃料供應控制技術
9	燃料電池催化模組測試結構
10	燃料電池廢熱回收技術
11	燃料電池極板之通道結構改良與輕量化堆疊技術
12	燃料電池混合電源管理技術
13	燃料電池適用之細管型薄膜電極組合單元，及/或可應用於電化學溶液感測器之細管型薄膜電極組合單元
14	燃料電池量測裝置
15	陽極創新處理程序以提升固態氧化燃料電池之膜電極組輸出電功率密度
16	高性能固態氧化物燃料電池組合元件(單元電池)中全緻密電解質層之製作程序
17	高性能固態氧化物燃料電池膜電極組合元件(單元電池)中全緻密之濺鍍電解質層之創新製作程序
18	高整合固態氧化物燃料電池膜電極組合元件(SOFC-MEA 電池片單元)之創新複合增效製作程序與配方
19	高溫封裝用玻璃組成及封裝方法-玻璃封裝材料組成及封裝方法

二、在電漿噴塗技術金屬連接板保護膜應用方面，已完成『保護固態氧化物燃料電池金屬連接板之膜層生成方法』構想書所內審查程序，正進行中華民國專利申請書之撰寫。

柒、與相關計畫之配合

一、與中央大學合作「環境效應對 SOFC 玻璃陶瓷接合劑高溫機械性質之影響」計畫；與清華大學合作「合金設計耐熱連接板合金材料」計畫。

捌、後續工作構想之重點

- 一、協助籌組「台灣 SOFC 產業聯盟」及業務推動，建構產業平台促進產學研之交流與連結。整合國內業者，藉由早期參與、合作開發、技轉及技術授權等合作模式，帶動產業發展，厚植我國 SOFC 產業之長期競爭力。
- 二、完成 3~5 kW SOFC 無電熱裝置發電系統之設計、組裝與測試，整體電熱效率設定 85% 以上，以達世界之水平，有效減少所需燃料及降低 CO₂ 排放。
- 三、鼓勵業者投入 SOFC 產業，完成 1 kW 及 3~5 kW SOFC 發電系統技術授權或技術轉移國內廠商，經由系統之研發，由上而下逐步發展成完整之產業鏈。
- 四、開發新型電池堆，持續精進陽極支撐型陶瓷基板電池片(ASC)及金屬支撐型電池片(MSC)之效能，提升系統使用自有組件之比例。另整合國內之能量及資源、擴大我國在全球 SOFC 供應鏈體系及版圖，強化與國際產業投資合作的籌碼。

- 五、精進並開發新粉末製程、重組觸媒、封裝材料及披覆技術等，除可有效改善或加強 SOFC 效能外，亦可技轉應用於其他產業，促進相關產業之發展。
- 六、完成電池單元與電池堆標準測試實驗室之認證，成為國內之標準驗證實驗室，可為國內業者之產品進行效能檢驗，利於國內 SOFC 相關產業發展。
- 七、相關技術技轉業者，新增公司或部門，有效增加 SOFC 相關從業人員數量，提升就業率。另與國內學界合作共同培育人才，進入產學研界服務，俾利於資源整合及技術推廣。
- 八、精進 MSC 電池片性能，並進行 36 片 MSC 電池片製作。
- 九、進行蜂巢狀觸媒反應器設計，藉由天然氣及空氣帶至管中蜂巢觸媒區進行重組反應，透過後端氣相層析，將提供燃料電池發電需求之產氣體積及組成進行分析，藉由提供觸媒性能之穩定性測試，俾供了解重組觸媒之效能。

玖、檢討與展望

- 一、增加電池堆體積功率密度及整體電池堆之結構強度，進行設計修改以強化效能。
- 二、電池單元組件效能及可靠度提昇；發電系統熱能管理、水處理及回收利用，及系統整體效率之提昇。
- 三、氣轉電及電轉氣技術的整合與開發，就 SOEC 進行先期研究、開發與測試，期使技術在儲能領域能取得更佳的功效。
- 四、關鍵技術藉由技術授權、技轉，輔助國內業者建立具自主及國際競爭力的產業量能，為國家創造一新興綠能產業。

填表人：李瑞益 聯絡電話：(03)4711400 轉 7356 傳真電話：(03)471-3980

E-mail：rylee@iner.gov.tw

主管或主持人簽名：李瑞益

附錄一：GRB 佐證資料表

一、學術成就表(1)

年度	計畫名稱	中文題名	英文題名	第一作者	其他作者	發表年度	論文出處	文獻類別代碼	重要期刊資料庫簡稱	SCI impact factor	引用情形代碼	獲獎情形代碼	獎項名稱
						採西元年如：2005	期刊名稱，卷期，頁 如：科學發展月刊，409期，頁6-15	a 表國內一般期刊 b 表國內重要期刊 c 表國外一般期刊 d 表國外重要期刊 e 表國內研討會 f 表國際研討會 g 著作專書	例如：SCI、SSCI、EI、AHCI、TSSCI		Y1:被論文引用 Y2:被專利引用 N:否	Y:有獲獎 N:否	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	大氣電漿噴塗多層電極固體氧化物燃料電池之殘留應變的評估	Evaluations of the residual strains in the plasma sprayed multi-layer electrodes of the solid oxide fuel cell	楊永欽	黃振興;蔡俊煌	2013	0257-8972, Surface & Coatings Technology, 237, 2013, 341~348	d	SCI	2.102	N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	不同電漿噴塗功率製備 LSCF-LSGM 複合陰極層於電池效能之影響	The Effect of Plasma Spraying Power on $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{-Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ Composite Cathode Interlayer Microstructure and Cell Performance	蔡俊煌	黃振興;張鈞量;粘勝輝;莊誌銘;莊謝宗揚	2013	1615-6846, Fuel Cells, 2014 Volume 14, NO 1, 83~90	d	SCI	2.364	N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	固態氧化物燃料電池之玻璃膠密封與金屬接合件潛變破裂	Creep rupture of the joint of a solid oxide fuel cell glass ceramic sealant with metallic interconnect	林志光	Kun-Liang Lin;Jing-Hong Yeh;吳思翰;李瑞益	2013	0378-7753, Journal of Power Sources, 245, 787~795	d	SCI	4.908	N	N	

103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	核能研究所在固態氧化物燃料電池膜電極組技術之研究開發與應用	Development and application of SOFC-MEA technology at INER	李茂傳	林泰男;李瑞益	2014	Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 34, 4, 41~66	c	其他		N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	兩種商業化電池片之效能及阻抗比較	The Comparisons of Electrical Performance and Impedance Spectrum for Two Commercial Cells	程永能	程世偉;李瑞益	2014	1550-624X, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 11, 5, 051002-1~051002-6	d	SCI	1.136	N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	具奈米結構陽極及擴散阻隔層之電漿噴塗金屬支撐固態氧化物燃料電池片及電池堆	Plasma Sprayed Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell and Stack with Nanostructured Anodes and Diffusion Barrier Layer	黃振興	蔡俊煌;張鈞量;莊誌銘;莊謝宗揚;程世偉;吳思翰	2014	0040-6090, Thin Solid Films	d	SCI	1.849	N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	核研所電漿噴塗金屬支撐型固態氧化物燃料電池發展	The Development of Plasma Sprayed Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells At Institute of Nuclear Energy Research	張鈞量	黃振興;蔡俊煌;莊誌銘;程世偉;吳思翰;粘勝輝	2014	Ceramic Engineering and Science Proceedings , 34, 4, 31~39	c	EI				
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	製備具鈔鈷氧化物-鈾氧化物複合陰極之中溫固態氧化物燃料電池及其特性分析	Fabrication and Characterization of a $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2 - Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_2$ -Composite Cathode for an Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell	高維欣	林泰男;程世偉	2014	ECS Transactions (ECST), 59, 183~195	c	EI				
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	無電鍍線不銹鋼於高溫(800°C)雙氣氛之腐蝕	High-temperature (800°C) dual atmosphere corrosion of electroless nickel-plated ferritic stainless steel	尚未設定	尚未設定,20%; 尚未設定,20%; 熊惟甲,15%;劉建國,5%	2014	0360-3199, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 28, 15746~15753	d	SCI				
103	高效率固態氧化物燃料電池	固態氧化物燃料電池不銹鋼連接	Oxidation Behavior of Nickel Coating	熊惟甲	劉建國;吳思翰;柳輝忠;楊朋	2014	0360-3199, International	d	SCI				

	技術開發暨產業化平台建構	板鍍鎳層之氧化行為	on Ferritic Stainless Steel Interconnect for SOFC Application				Journal of Hydrogen Energy, 39, 19737~19746						
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	電漿熔融焚化爐灰渣副產物製作功能性陶瓷之研究	Functional ceramic fabricated from incinerator ash by thermal plasma technique	楊昇府	陳慶庭;黃振興;莊誌銘;張鈞量;蔡俊煌;莊謝宗揚	2013	89; 工業污染防治; 125, 97~112	a			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	開發與建置射頻電漿粉末合成系統從煉鋁爐渣提取高純度氧化鋁粉末	Development of Radio-Frequency Plasma Synthesis System to Extract Al ₂ O ₃ from Aluminum Dross	楊昇府	張鈞量;莊誌銘;蔡俊煌;莊謝宗揚;黃振興;曾錦清	2013	2013 The 8th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, National Chiao Tung University (NCTU) in Hsinchu, Taiwan , 2013-12-20~22	f			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	用於固態氧化物燃料電池堆疊之鎳銀接觸層特性	Performance of Nickel-Silver Contact Paste for SOFC Stacking	熊惟甲	劉建國;楊朋	2013	4th International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications toward a Low Carbon Society, 台北市, 2013-11-10~13	f			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	平版型固態氧化物燃料電池動態模型及控制設計	Dynamic Modeling and Control Design for a Planar Solid Oxide Fuel Cell	余冬帝	李瑞益	2013	13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan, 2013-10-06~11	f			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	鈔銀鈦鈷氧化物粉末之合成與應用在中溫型固態氧化物燃料電池	Synthesis of SmBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O ₅₊ powder and its application as composite cathode	林泰男	李茂傳;李瑞益	2014	38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and	f			N	N	

		元件中複合陰極層之研究	for intermediate temperature solid oxide fuel cell				Composites S3: 11th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC): Materials, Science and Technology, Daytona Beach Florida, USA, 2014-01-26~31						
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	鎢鈾鈦酸鹽與碳酸鹽之複合材料應用於低溫型固態氧化物燃料電池電解質之應用	Dy ₂ (ZrTi)O ₇ carbonate composite as an electrolyte used in the low temperature SOFC	林泰男	高惠春;溫良成;解佳穎;蔡昀易;張仕杰;許火順;李茂傳;李瑞益	2014	38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites S3: 11th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC): Materials, Science and Technology, Daytona Beach Florida, USA, 2014-01-26~31	f			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	可恢復性能之大氣電漿噴塗金屬支撐型固態氧化物燃料電池	Recoverable Performance of Plasma - Sprayed Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell	黃振興	蔡俊煌;張鈞量;莊誌銘;楊昇府;程世偉;莊謝宗揚;李瑞益	2014	38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, Florida, US A. 2014-01-26~31	f			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	固態氧化物燃料電池高溫玻璃封裝劑之特性與效能	Characterization and Performance of a High-temperature Glass Sealant for Solid Oxide Fuel Cell	劉建國	李瑞益;蔡坤釗;吳思翰;林金福	2014	第 38 屆國際先進陶瓷與複合材料會議及展覽會 (The 38th International Conference & Exposition on Advanced Ceramic & Composites, ICACC'14), 美國	f			N	N	

							佛羅里達州代托納比奇市 (Daytona Beach, FL, USA), 2014-01-26~31						
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	製備具鈔鋁鈷-釷參雜鈾氧化物複合陰極之中溫固態氧化物燃料電池及其特性分析	Fabrication and characterization of a $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}-Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.6}$ composite cathode for an intermediate-temperature solid oxide fuel cell	林泰男	程世偉;李茂傳	2014	2014 Electrochemical conference on Energy and Environment, 中國上海, 2014-03-13~16	f			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	千瓦級燃料電池系統性能測試	Validation System Performance Tests for a Kilowatt Grade SOFC System	羅世坤	黃正男;譚學怡;林京翰;洪文堂;李瑞益;陳俊達;鄒穎;王俊修;林勳佑	2014	2014 European fuel cell forum, Lucerne/Switzerland, 2014-07-01~04	f					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	台灣 SOFC 技術發展之現況與前景	Overview and Perspectives of SOFC Technology Development in Taiwan	李瑞益	程永能;洪文堂;許寧逸;黃振興;林泰男;李茂傳;林立夫	2014	2014 European fuel cell forum, Lucerne/Switzerland, 2014-07-01~04	f					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	固態氧化物燃料電池堆之最佳化操作參數研究	Optimization of operating conditions for an SOFC stack	盧昶璋	吳思翰;林弘翔;鍾汶修;林靖凱;程永能;李瑞益	2014	2014 International Conference on Machining, Materials and Mechanical Technology (IC3MT), 台大醫院國際會議廳, 2014-09-01~04	f					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	低孔隙度或具大厚度陽極結構之陽極支撐型固態氧化物燃料電池之電性震盪現象	Oscillation phenomenon of the cell performance for an anode-supported solid oxide fuel cell with a low-porosity / high-thickness anode structure	高維欣	林泰男;張揚狀;李茂傳	2014	2014 Machining, Materials and Mechanical Technologies, 臺大醫院國際會議中心, 2014-08-31~09-05	f					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	感應耦合電漿合成法製備中溫固態氧化物燃料電池	The Preparation of Pervoskite Oxide Powders adopted in	張鈞量	黃振興;蔡俊煌;莊謝宗揚;莊誌銘;楊昇府	2014	The 2014 Electrochemical Conference on	f					

	業化平台建構	池用之鈣鈦礦粉末	ITSOFC via Inductively Coupled Plasma Technique				Energy and the Environment, 大陸上海, 2014-03-13~16						
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	應用田口方法於固態氧化物燃料電池操作參數最佳化	Application of Taguchi method to optimize the operating parameters for a Solid Oxide Fuel Cell	林靖凱	程世偉;盧昶璋;程永能;李瑞益;郭弘毅;林泰男	2014	2014 International Conference on Machining, Materials and Mechanical Technology (IC3MT), 台大醫院國際會議廳, 2014-09-01~04	f					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	電漿噴塗 LSM 保護膜之製備與特性	Preparation and characterization of protective LSM coatings produced by atmospheric plasma spraying	張鈞量	黃振興;蔡俊煌;楊昇府;熊惟甲;莊謝宗揚;黃德榮	2014	2014 International Conference on Machining, Materials and Mechanical Technologies, 台大醫院國際會議中心, 2014-09-01~05	f					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	製備並分析鈔銀銅鐵氧化物陰極材料	Fabrication and characterization of SmBaCuFeO _{s+δ} cathode material	高維欣	李茂傳;林泰男;楊榮澤;郭弘毅	2013	2013 台灣化學工程學會, 台北--台灣科技大學, 2013-11-22~23	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	陽極回收噴嘴次要流入口角度分析研究	Study of secondary inlet angle in anode recirculation ejector for SOFC system	鍾汶修	林弘翔;程永能;李瑞益	2013	中國機械工程學會第三十屆全國學術研討會, 宜蘭大學, 2013-12-06~07	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	大氣電漿噴塗金屬支撐型固態氧化物燃料電池之性能和穩定性評估	Performance and Durability Evaluation of Plasma-Sprayed Metal-Supported Solid Oxide	蔡俊煌	黃振興;張鈞量;莊誌銘;楊昇府;程世偉;莊謝宗揚	2013	2013 中國材料科學學會年會, 中央大學, 2013-10-18~19	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	平板型固態氧化物燃料電池單元電熱特性分析	Computer methods for performance prediction in planar solid oxide fuel cells	林弘翔	程世偉;吳思翰;程永能;李瑞益	2014	中國機械工程學會第三十屆全國學術研討會, 宜蘭大學, 2013-12-06~07	e			N	N	

103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	固態氧化物金屬連接板之表面鍍膜成分的研究與開發	The research and development of the composition of surface coating on the SOFC interconnect	陳佑明	葉安洲;熊惟甲;劉建國	2013	2013 年中國材料科學學會年會，中央大學，2013-10-18~19	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	SOFC 商業化電池單元之電效能與阻抗頻譜分析	The comparisons of electrical performance and impedance spectrum for two commercial cells	程世偉	程永能;李瑞益	2014	中國機械工程學會第三十屆全國學術研討會，宜蘭大學，2013-12-06~07	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	預氧化溫度對於不銹鋼表面氧化層組成及電化學阻抗之影響	Effects of Pre-Oxidation Temperature on the Composition and Electrochemical Impedance of Oxide Scale of SS441 Stainless Steel	曾惠萍	劉建國;楊朋;鍾翠芸;李瑞益	2014	2014 年陶業年會，台灣大學，2014-05-22~23	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	SOFC 之熱工元件整合裝置性能測試	The Performance Test of the Balance of Plant Component for a SOFC	林京翰	洪文堂;黃正男;譚學怡;羅世坤;施勇全	2013	2013 氫能燃料電池學會年會暨第八屆學術研討，聯合大學，2013-10-04~05	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	以 GNC 製作 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉體及其特性分析	Fabrication and characterization of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders via glycine nitrate combustion process	溫良成	林泰男;高維欣;郭弘毅;郭任淵;葉俊彥	2014	2014 年陶業學會年會，臺灣大學，2014-05-23	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	評估電池結構對金屬支撐型固態氧化物燃料電池之長時間穩定性影響	Evaluation of The Cell Structure on Long-Term Performance Stability of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell	蔡俊煌	黃振興;張鈞量;楊昇府;莊謝宗揚;程世偉;黃德榮;林靖凱	2014	2014 年陶業學會年會，臺灣大學，2014-05-23	e			N	N	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	陽極支撐型固態氧化物燃料電池一萬小時電性效能測試及耐久性評估	Performance and durability evaluation of anode-supported Solid Oxide Fuel Cell after 10,000 hours operation	林泰男	高維欣;郭弘毅;溫良成;郭任淵;葉俊彥;程世偉;李瑞益	2014	2014 年陶業學會年會，臺灣大學，2014-05-23	e			N	N	

103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	摻鋇錳酸鋇陶瓷保護膜於不銹鋼表面之長時效電性與微結構研究	Electrical and Microstructural Evolution of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Coated Stainless Steels after Long-term Aging at 800°C	楊 朋	劉建國;吳錦裕;熊惟甲;李瑞益	2014	中華民國陶業研究學會 2014 年年會, 台灣大學, 2014-05-23	e					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	以感應耦合電漿法合成 SSC 與 LSCM 粉末	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$ and $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ Powders Synthesized by Inductively Coupled Plasma	張鈞量	黃振興;蔡俊煌;莊謝宗揚;楊昇府;莊誌銘;粘勝輝;黃常寧	2013	2013 中國材料科學學會年會, 中央大學, 2013-10-18~19	e					

合計：39 篇（國外期刊 10 篇、國內期刊 1 篇、國際會議論文 15 篇、國內會議論文 13 篇）

二、培育人才表(3)

年度	計畫名稱	姓名	學歷代碼 a 博士 b 碩士	屬性 a 培育 b 培訓	所屬執行計畫名稱 (專題研究計畫)	連絡地址	電話	E-MAIL	已畢業博碩士	服務機構名稱	備註
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	劉育安	b	a	環境效應對 SOFC 玻璃陶瓷接合劑高溫機械性質之影響					中央大學	
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	許哲銘	b	a	合金設計耐熱連接板合金材料					清華大學	

合計：2 人

三、智財資料表(8)

年度	計畫名稱	專利名稱	專利類別代碼	授予國家代碼	申請日期	獲准日期	證書號碼	發明人	專利權人	有效期間(起)	有效期間(迄)	屬性	申請人	應用對象	移轉權利金(仟元)	備註
			a 發明 b 新型 c 新式樣 d 商標 智財	a 中華 b 美國 c 歐洲 d 其他 (填國家名稱)						採西元年 月 如： 2005/01	採西元年 月 如： 2005/01	a 申請 b 獲證 c 應用 d 移轉				
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	易組裝及抽換之平板型固態氧化物燃料電池電池堆結構	a	a	2010/10/21	2014/01/01	I422096	林弘翔; 李瑞益; 程永能	核研所	2014/01/01	2030/10/20	b				
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	氣流分配盤	a	a	2010/10/14	2014/01/11	I423513	黃正男; 蔡禹擎; 洪文堂; 譚學怡; 林明達; 賴振坡; 李堅雄	核研所	2014/01/11	2030/10/13	b				
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	平板型固態氧化物燃料電池之電池堆	b	a	2013/10/04	2014/02/01	M471680	林弘翔; 吳思翰; 程永能; 李瑞益	核研所	2014/02/01	2023/10/03	b				
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	多功能固態氧化物燃料電池檢測裝置	a	a	2011/10/18	2014/02/21	I427308	程世偉; 胥耀華; 程永能; 李瑞益	核研所	2014/2/21	2031/10/17	b				
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	多層圓管型固態氧化物燃料電池模組	a	c	2006/03/24	2013/09/18	EP1837943 B1	江烈光; 蔡禹擎; 黃家烈; 黃維屏; 李堅雄	核研所	2006/03/24	2026/03/23	b				

103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	一種儲氫材 料之載流氣 體輔助放氫 裝置	a	b	2011/08/09	2014/02/04	US8,641,8 03B2	曾宦雄; 董成祥; 余明昇	核研所	2011/08/09	2032/04/06	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	一種二氧化 碳使用於固 態氧化物燃 料電池-二 氧化碳能源 轉化循環方 法及其裝置	a	d (日本)	2010/12/15	2014/02/07	特許第 5468533	李茂傳; 王俊修; 張揚狀; 高維欣; 林泰男; 張仁禎; 楊榮澤; 李凌嵩	核研所	2010/12/15	2030/12/14	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	一種二氧化 碳使用於固 態氧化物燃 料電池-二 氧化碳能源 轉化循環方 法及其裝置	a	b	2010/12/20	2014/03/25	US8,679,7 00B2	李茂傳; 王俊修; 張揚狀; 高維欣; 林泰男; 張仁禎; 楊榮澤; 李凌嵩	核研所	2010/12/20	2032/08/01	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	用於燃料電 池之密封材 料	a	c	2007/10/26	2014/04/02	EP2053026 A1	吳思翰; 林金福; 李瑞益; 劉建國; 雍敦元; 李鑽生; 程麗君	核研所	2007/10/26	2027/10/25	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	燃料電池接 合結構及其 製造方法	a	a	2011/02/18	2014/05/21	I438956	劉建國; 林金福; 蔡坤釗	核研所	2014/05/21	2031/02/17	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	應用於燃料 電池發電系 統之燃燒重 組器	a	a	2011/09/22	2014/05/21	I438957	洪文堂; 黃正男; 蔡禹擊; 譚學怡; 羅世坤; 林明達; 賴振坡; 程永能; 李瑞益	核研所	2014/05/21	2031/09/21	b				

103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	高性能固態 氧化物燃料 電池膜電極 組合元件(單 元電池)中全 緻密之濺鍍 電解質層之 創新製作程 序	a	a	2007/11/21	2014/06/11	I441384	林泰男; 李茂傳; 高維欣; 張揚狀; 王俊修; 林立夫	核研所	2014/06/11	2027/11/20	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	高性能固態 氧化物燃料 電池組合元 件(單元電 池)中全緻密 電解質層之 創新製作程 序	a	a	2007/11/07	2014/06/11	I441385	高維欣; 李茂傳; 林泰男; 王俊修; 張揚狀; 林立夫	核研所	2014/06/11	2027/11/06	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	觸媒檢測裝 置	a	a	2011/06/24	2014/06/11	I441379	許寧逸; 簡俊清; 趙裕	核研所	2014/06/11	2031/06/23	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	固態氧化物 燃料電池發 電系統用之 燃料重組觸 媒製作方法	a	a	2011/09/08	2014/06/11	I441382	許寧逸; 簡俊清	核研所	2014/06/11	2031/09/07	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	觸媒檢測裝 置	a	b	2011/07/04	2014/04/22	US8,703,0 60B2	許寧逸; 簡俊清; 趙裕	核研所	2011/07/04	2031/07/03	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	提升活性碳 擔持白金試 樣(Pt/AC)體 積儲氫量之 創新方法	a	a	2011/09/20	2014/07/01	I443064	余明昇; 吳秀珠; 莊浩宇; 曾宦雄; 董成祥	核研所	2014/07/01	2031/09/19	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	提升活性碳 擔持白金試 樣(Pt/AC)體 積儲氫量之 創新方法	a	b	2011/12/23	2014/06/17	US8,754,0 03B2	余明昇; 吳秀珠; 莊浩宇; 曾宦雄; 董成祥	核研所	2011/12/23	2033/03/04	b				

103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	固態氧化物燃料電池之電流收集裝置及其加工方法	a	a	2012/02/03	2014/09/01	I451619	張仁禎; 李茂傳; 楊榮澤; 林泰男; 張揚狀; 高維欣; 李凌嵩	核研所	2014/09/01	2032/02/02	b					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	固態氧化物燃料電池之電流收集裝置及其加工方法	a	b	2012/03/01	2014/07/29	US8,790,850B2	張仁禎; 李茂傳; 楊榮澤; 林泰男; 張揚狀; 高維欣; 李凌嵩	核研所	2012/03/01	2032/03/01	b					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	具高溫穩定性之奈米孔道天然氣重組觸媒擔體改質方法	a	a	2013/10/19	2014/08/01	I446961	許寧逸; 邱顯都; 林素賢; 曾華源; 黃婉敏; 張原銘; 李瑞益; 鄭俊才	核研所	2014/08/01	2032/10/18	b					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	應用於高溫燃料電池之多孔性介質燃燒器	a	a	2009/10/22	2014/08/21	I450439	蔡禹擎; 顏子翔; 洪文堂; 黃正男; 王宏瑜; 黃維屏; 李堅雄	核研所	2014/08/21	2029/10/21	b					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	具特定孔隙率與氣體透過率之固態氧化物燃料電池之電極層製備方法	a	c	2008/05/09	2014/08/13	EP2117167A1	李茂傳; 張揚狀; 林泰男; 高維欣; 王俊修; 林立夫	核研所	2008/05/09	2028/05/09	b					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	一種奈米級電解質懸浮體之漿液配方與製程與其應用於製備具氣密/全緻密電解質	a	a	2008/05/01	2014/10/21	I458173	張揚狀; 李茂傳; 王俊修; 林泰男; 高維欣	核研所	2014/10/21	2028/04/30	b					

		層之高性能 固態氧化物 燃料電池之 膜電極組合 元件(SOFC- MEA)之製 作程序														
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	開放式平板 型固態氧化 物燃料電池 單元檢測裝 置	a	a	2010/10/21	2014/10/11	I456230	程世偉; 胥耀華; 彭成昌	核研所	2014/10/11	2030/10/20	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	高穩定高效 率固態氧化 物燃料電池 陽極結構及 其製造方法	a	a	2012/05/04	2014/11/21	I462384	黃振興; 張鈞量; 蔡俊煌; 程世偉; 粘勝輝; 莊誌銘	核研所	2014/11/21	2032/05/03	b				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	燃料電池用 平板型重組 器	a	a	2014/04/11		申請案號 103113460	吳思翰; 程世偉; 林弘翔; 程永能; 李瑞益	核研所			a				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	緻密型固態 氧化物燃料 電池發電系 統	a	a	2014/04/09		申請案號 103113113	洪文堂; 黃正男; 羅世坤; 譚學怡; 林京翰; 施勇全	核研所			a				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	燃料電池用 平板型重組 器	a	b	2014/06/05		申請案號 14/297,604	吳思翰; 程世偉; 林弘翔; 程永能; 李瑞益	核研所			a				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開 發暨產業化 平台建構	燃料電池用 平板型重組 器	a	d (日本)	2014/05/13		申請案號 2014-0993 50	吳思翰; 程世偉; 林弘翔; 程永能; 李瑞益	核研所			a				
103	高效率固態 氧化物燃料 電池技術開	緻密型固態 氧化物燃料 電池發電系	a	b	2014/07/16		申請案號 14/322,640	洪文堂; 黃正男; 羅世坤;	核研所			a				

	發暨產業化平台建構	統						譚學怡; 林京翰; 施勇全										
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	緻密型固態氧化物燃料電池發電系統	a	c	2014/07/14		申請案號 EP1417754 9.4	洪文堂; 黃正男; 羅世坤; 譚學怡; 林京翰; 施勇全	核研所				a					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	保護固態氧化物燃料電池金屬連接板之膜層生成方法	a	a	2014/07/22		申請案號 103125119	黃振興; 張鈞量; 蔡俊煌; 莊謝宗揚; 楊昇府; 黃德榮	核研所				a					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	燃料電池重組蜂巢觸媒反應裝置	a	a	2014/09/12		申請案號 103131670	黃孟涵; 許寧逸; 周宜欣; 邱顯都; 林素賢; 曾華源; 李瑞益	核研所				a					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	平板型固態氧化物燃料電池堆單元及平板型固態氧化物燃料電池堆模組	a	a	2014/10/17		申請案號 103135990	林弘翔; 程世偉; 鍾汶修; 吳思翰; 程永能; 李瑞益	核研所				a					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	具有陽極陣列式孔洞結構之燃料電池膜電極組的製備方法	a	a	2014/10/29		申請案號 103137420	林泰男; 郭任淵; 郭弘毅; 高維欣; 葉俊彥	核研所				a					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	具有陽極陣列式孔洞結構之燃料電池膜電極組的製備方法	a	c	2014/10/28		申請案號 EP1419059 4.3	林泰男; 郭任淵; 郭弘毅; 高維欣; 葉俊彥	核研所				a					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	用於固態氧化物燃料電池發電系統	a	a	2014/10/30		申請案號 103137641	黃振興; 蔡俊煌;	核研所				a					

電池技術開發暨產業化平台建構	池之高透氣基板及其製作					張鈞量; 莊謝宗揚; 楊昇府; 黃德榮; 程世偉								
----------------	-------------	--	--	--	--	--------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

合計：專利申請 38 件 (含獲得 26 件、申請中 12 件)

四、技術報告表(9)

年度	計畫名稱	報告名稱	作者姓名 <small>作者姓名間以半型分號「;」隔開</small>	出版年 <small>採西元年如：2005</small>	頁數	出版單位	備註
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	SOFC 先進金屬連接板材料成份之研究與開發	葉安洲;陳佑明;曾祥宇;劉鈞	2013		核研所	委託計畫報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	Al ₂ O ₃ 摻雜入(R,M) ₂ (Zr,Ti) ₂ O _{7-d} 作為 SOFC 電解質材料的研究開發	高惠春	2013		核研所	委託計畫報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	SOFC 電池堆接合件高溫耐久機械性能分析 (III)	林志光	2013		核研所	委託計畫報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	熱工元件整合裝置應用於 SOFC 系統之測試報告	譚學怡;洪文堂;黃正男;羅世坤;林京翰;施勇全;李瑞益	2013		核研所	研究報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	赴美參加第 38 屆國際先進陶瓷與複合材料會議及展覽會暨第 11 屆固態氧化物燃料電池材料與技術國際論壇出國報告	林泰男;劉建國	2014		核研所	出國報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	赴上海參加 2014 年能源與環境電化學大會出國報告	黃振興;蘇棋翹;高維欣	2014		核研所	出國報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	以電化學方法量測預氧化連接板氧化層之電性探討	曾惠萍;劉建國;鍾翠芸;楊朋;李瑞益	2014		核研所	研究報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	SOFC 電池堆密封性之非破壞檢測方法研究	熊惟甲;劉建國	2014		核研所	研究報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	赴瑞士琉森參加歐盟第 11 屆 SOFC&SOE 論壇出國報告	李瑞益	2014		核研所	出國報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	燃料重組奈米觸媒製造程序	黃孟涵;周宜欣;許寧逸	2014		核研所	技術手冊及技術程序書

2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	應用於無電熱式 SOFC 發電系統中之程式控制邏輯	譚學怡;洪文堂;黃正男;羅世坤;林京翰;施勇全;劉庭璋;賴振坡	2014		核研所	研究報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	Elcogen SOFC 單電池堆操作條件之最佳化測試	盧昶璋;吳思翰;林弘翔;李大正;程永能;李瑞益	2014		核研所	研究報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	以甘胺酸-硝酸鹽法合成鈇安定氧化鋯粉體及其特性分析	高維欣;林泰男;郭弘毅;郭任淵;葉俊彥	2014		核研所	研究報告
2013	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	應用實驗設計法於固態氧化物燃料電池單元測試	林靖凱;程世偉;程永能;李瑞益	2014		核研所	研究報告
合計：研究報告 13 篇；技術報告 1 篇							

五、技術移轉表(11)

年度	計畫名稱	技術名稱	類別代碼	授權單位	被授權廠商或機構	權利金(千元)			採西元年月 如：2005/01	採西元年月 如：2005/01	移轉 年度	國內/ 國外	備註
						先期技術 授權金	技術移轉 授權金	合計					
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	kW 級 SOFC 發電系統技術	a	核研所	愛迪生國際能源股份有限公司	3,000		3,000	2014/09	2015/01			
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	高溫燃料電池系統測試與關鍵零組件開發	c	核研所	台灣中油公司綠能所		4,630	4,630	2014/10	2015/10			
103	高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術	c	核研所	九豪精密陶瓷股份有限公司		13,000	13,000	2014/1	2025/1	103	國內	
合計：20,630 千元													

附錄二

高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨 產業化平台建構

(103 年度) 期末分項工作成果說明

目 錄

頁次

固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構-連接板及封裝材料研發	1-1
固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構-系統研發	2-1
固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構-電池單元與電池堆之測試及分析	3-1
廣溫陶瓷基板支撐型固態氧化物燃料電池元件(MEA)及材料技術研發	4-1
金屬支撐型固態氧化物燃料電池元件研製	5-1
固態氧化物燃料電池熱電共生系統用燃料重組奈米觸媒研發	6-1

固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構— 連接板及封裝材料研發

一、前言

應用於固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)高溫密封之玻璃陶瓷材料多以適當的熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)、良好的熱性及化學穩定性為指標。由於BaO可有效提高玻璃陶瓷的CTE，因此含BaO的矽酸鹽玻璃常被應用為SOFC的高溫密封材料，然而玻璃中的Ba元素容易與SOFC連接板材料中之Cr元素反應，形成BaCrO₄化合物，其CTE大於玻璃基材因而易產生裂紋使密封失效，因此減少Ba的含量或是尋找替代物為目前開發SOFC高溫密封材料的方向之一。以雲母作為SOFC密封材料的優點在於不需高溫封裝程序，不需考慮CTE匹配的問題，也避免了因熱循環而對結構有所破壞，但雲母於高溫環境失去內含之結晶水，使得結構膨鬆而失去氣密效果及長期的熱穩定性不足。PNNL的學者以玻璃滲入雲母的方式，可以降低雲母的洩漏率；本研究則是以雲母和GC9玻璃粉末混摻製備混成密封材料，除達成BaO減量之目的，亦希望藉由無機物混摻於玻璃基質內，有效阻止微裂縫之傳播，進一步提升密封材料之高溫抗破斷強度。隨著SOFC操作溫度降低，密封材料特性亦需隨之改變，例如玻璃軟化點、結晶溫度、熱膨脹係數等。因此，本研究亦以GC9玻璃為基礎，調整組成物比例，進而降低軟化點，但仍維持高熱膨脹係數及強度等性質。此外，GC9玻璃高溫封裝劑與金屬基板於氧化氣氛接著之界面探討，以及應用於氫質子傳輸陶瓷膜之適用性，亦為本年度之研究重點。

高含鉻不銹鋼廣泛應用為平板式固態氧化物燃料電池(Planar Solid Oxide Fuel Cells, pSOFCs)之金屬雙極連接板，當其處於高溫氧化環境時，除了於金屬表面形成氧化鉻(Cr₂O₃)層之外，於其外側並可另形成尖晶石結構之錳鉻氧化層((Mn,Cr)₃O₄)，由於尖晶石結構之化學性質穩定，若可形成緻密之氧化層，則有利於降低鉻元素之擴散。此外，為達到於高溫操作時兼顧電傳導性、抗氧化及阻絕鉻揮發之目的，於連接板表面鍍覆保護層亦為常用之解決方法。同時，本研究亦持續進行保護層及集電層材料之研製，以期藉由介面層材料的精進及連接板材料之選擇，得出最佳之材料組合，使能達到同時提升覆膜連接板電性與降低鉻高溫逸散之最佳化效果。

Ni/YSZ陶金具有高催化效率及性能穩定等特性，常用為SOFC之陽極材料。然而，於高溫環境中隨著時間之增加，細小且分散的金屬Ni顆粒逐漸團聚成大顆粒，降低Ni的催化活性，且減少氣體的擴散通道。若使用天然氣或甲烷等碳氫化合物作為燃料，Ni基陽極材料存在碳沉積和硫中毒等問題；因此，開發高性能陽極材料是SOFC當前必須解決的問題之一。Sr₂MgMoO_{6-δ} (SMMO)為一種雙鈣鈦礦結構的金屬氧化物，具高氧離子電導和電子電導，電化學反應可在電極/氣體的相界面上發生，而不侷限於三相界面，有效降低電池的濃差極化。SMMO具有很高的電導率，800°C時電導率可達8.60 S/cm；以SMMO做為SOFC之陽極材料可應用於較高的氧分壓和操作溫度，且其具有相結構穩定性，並與多種電解質材料相容，而不發生物理和化學反應，除了可使

用氫氣作為燃料外，亦可以使用其他生質原料來源之碳氫化合物作為燃料，且不會出現碳沉積、硫中毒等現象，且此材料具有高氧化還原(redox)穩定性。本研究針對SMMO的製備流程進行探討，以及自製且利用Ba/Sr及Cu/Mo等取代以改質SMMO陽極材料，並對其結構和性能進行分析。

SOFC電池堆於封裝、組裝之量產化程序時，產品品質的控管為重要的一環。因此，電池堆的檢驗便成為必要的程序之一，其中密封性是否完整為重要的檢驗項目，包括封(組)裝缺陷、氣孔及裂隙等，以避免高溫操作時造成陰陽極氣體互通，導致電池堆內部發生局部燃燒損壞電池片，造成整個電池堆失效。密封完整性不易由肉眼觀察得知，缺陷(如穿孔)可能微小或缺陷位於電池堆內部。因此，可能的檢驗方式為進行氣體洩漏測試或藉由X-ray、超音波等進行穿透式造影等非破壞檢測方式進行。

綜合上述，本年度之研究重點包括：(1)SOFC混成型密封材料研製與特性效能驗證；(2)金屬連接板批覆保護膜試樣高溫電(化學)性量測及氧化層分析；(3)新穎陽極材料SMMO及陰極集電層材料研製；以及(4)固態氧化物燃料電池封裝非破壞性檢測評估。

二、實驗方法步驟

(一) SOFC混成型密封材料研製與特性效能驗證

本節實驗包括：

1. 調整 GC9 玻璃組成並熔煉，不同 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 等及其他成分組成比例之玻璃原料(純度 $\geq 99.5\%$)經配料、混勻後，於高溫電爐中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率，加熱至 $1,550^\circ\text{C}$ 使形成玻璃並持溫 10 h 後，將玻璃膏倒出淬冷於石墨板上成型，並將玻璃立即置入 680°C 之退火爐中持溫 8 h 後爐冷至室溫，以消除殘留之熱應力，將退火完成之玻璃切割成適當尺寸。
2. 使用金雲母(Phlogopite mica)與 GC9 玻璃粉末混摻製得混成密封材料。金雲母片材購自 Cogebi Inc. 公司，其分子式為 $\text{KMg}_3(\text{AlSiO}_{10})(\text{OH})_2$ ，將雲母片材置於 850°C 爐中烘烤 6 h 以除去結晶水，爐冷後球磨成粉末。GC9 玻璃原料(純度 $\geq 99.5\%$)經配料、混勻後，於高溫電爐中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率，加熱至 $1,550^\circ\text{C}$ 使形成玻璃並持溫 10 h 後，將玻璃膏倒出淬冷於石墨板上成型，並立即置入 680°C 之退火爐中持溫 8 h 後爐冷至室溫，以消除殘留之熱應力。將所得之玻璃球磨並過篩得粒徑小於 $45\ \mu\text{m}$ 之粉末；取雲母粉末與玻璃粉末各依 1:4、1:9、1:19 及 0:1 之質量比例混合均勻後，置入模具中施加 46.8 MPa 之壓力持壓 60 秒，製成直徑 40 mm、高度 1.1 mm 之圓餅狀試片。將試片置入高溫爐中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 850°C 後持溫 4 h 進行燒結，再冷卻至 750°C 並持溫 4 h 進行結晶化。
3. 將 GC9 玻璃膠塗佈於 2 片 ss441 不銹鋼基板之間，製成三明治結構試樣，經於空氣中以 800°C 持溫 1,000 小時後爐冷至室溫，觀察試樣接著界面之微結構。
4. 將 GC9 玻璃膠塗佈於氫傳輸膜(Hydrogen Transport Membrane, HTM)之試樣 $(\text{Sr}(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}, x=0.15)$ 表面，經於空氣中以 800°C 持溫 1,000 h 後爐冷至室溫，觀察試樣接著界面之微結構。
5. 試樣特性量測，包括：

(1) 熱膨脹係數量測

分別將熔煉所得玻璃及燒結並結晶化後之雲母/GC9 玻璃混摻柱狀試片經切割、研磨，使試片的上下面保持平行。將試片置於高溫熱膨脹儀 (SETARAM DHT 2050kN, France) 中以氫氣為保護氣氛，並以 5°C/min 之升溫速率及 1 g 之荷重，由室溫升溫至試片軟化或 900°C 為止。

(2) 微結構觀察及結晶結構分析

燒結完成之試片經切割、研磨、拋光處理，並在試片表面鍍一薄 Pt 層，以掃描式電子顯微鏡 (Hitachi S-4800 SEM, Japan) 觀察試片之微結構，使用 15 kV 之電子加速電壓及二次電子成像。此外並以 X-ray 粉末繞射儀 (Burker D8 Discover, Germany) 分析試片之結晶結構，使用銅靶及 $K\alpha$ 之 X 光 (1.5406 Å)，操作電壓及電流分別為 40 kV 及 40 mA，掃描角度範圍 $2\theta=15\sim60^\circ$ ，掃描速率為 4°/min。

(3) 高溫電阻量測

將 1:4、1:9 及 0:1 質量比例混摻之雲母/GC9 玻璃粉末之片狀燒結試片，厚度 1 mm，分別於試片兩面塗覆 Ag 膠做為導電極，置入 800°C 高溫爐中持溫，使用 2 點 4 線式量測法，利用 Keithley 2400 電錶施予試片適當的電流值，並利用 Keithley 2700 電錶量測基板兩端點電壓值，由此計算並記錄其電阻值隨持溫時間變化。

(4) 高溫熱循環密封洩漏率量測

將雲母/GC9 玻璃粉末添加黏結劑及溶劑製得密封膠，塗佈於上下兩層 Crofer22APU 基板之間，經高溫接著固化程序後，製成一封膠範圍為高度 0.5 mm、寬度 7 mm 及邊長 45 mm 之矩形中空結構試片，試片上基板開孔使可通入氣體，將洩漏率量測試片施加 0.03 MPa 之應力並通入 2 psi 之 He 氣後，並以 3°C/min 之速率升溫至 800°C 持溫 4 h，記錄氣室密封壓力隨時間的變化；再以相同速率降至室溫，重複熱循環 (RT↔800°C) 過程及量測。

(二) 金屬連接板批覆保護膜試樣高溫電性量測及氧化層分析

本節實驗方法為將 Crofer22H, ZMG232L, ZMG232G10, ITM 等不銹鋼切割為尺寸 10×10 mm² 試片，其中 Crofer22H 及 ZMG232G10 之厚度為 1.5 mm，ZMG232L 及 ITM 之厚度分別為 1.0 及 0.3 mm。試片表面均經細研磨 (#1200 砂紙) 加工，量測試片基板均經 LSM 保護膜披覆。另以肥粒鐵系不銹鋼 ss441，試片尺寸 1.5×10×10 mm³，披覆 MCO 保護膜，研究變因為不同預氧化溫度 (800, 850°C) 及保護膜層厚度 (1.5, 3.5 μm)。

1. 保護層鍍覆

本節鍍覆摻鋇錳酸鋇 (LSM) 及錳鈷氧化物 (MCO) 膜採用脈衝直流磁控濺鍍 (Pulsed DC Magnetron Sputtering) 方式，濺鍍靶材為 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃，靶材與試片距離 5 cm，濺鍍功率 1.5 kW，使用 Ar 為濺鍍氣氛及流量 130 sccm，腔體真空度 7.5~8.0×10⁻³ torr，濺鍍時間 180 分鐘，鍍膜厚度約 3~4 μm。Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ 靶材與連接板基板距離為 5 cm，濺鍍功率 100 W，使用 Ar 為濺鍍氣氛及流量 130 sccm，腔體真空度 7.5~8.0×10⁻³ torr，濺鍍時間 90 min，鍍膜厚度約 3~4 μm。濺鍍完成

之鍍膜試樣，均依電池堆組裝之封裝固化程序，經高溫爐850°C煅燒4 h，亦使陶瓷保護膜形成結晶結構形態。

2. 微結構觀察及結晶結構分析

特性分析包括使用SEM (Hitachi S-4800I SEM, Japan)觀察微結構，利用EDS (Horiba EX-250 EDS, Japan)分析元素組成及分佈，XRD (Bruker D8 Discover, Germany)繞射分析用以獲得鍍膜之結晶結構。

3. 高溫電性量測

面積比電阻(Area Specific Resistance, ASR)電性量測為先於試片鍍膜面塗覆固定面積(0.28 cm²)之Ag導電極，反面則將氧化層磨除，以金線做為導線並使用2點4線式量測法，利用Keithley 2400電錶施予基板固定的電流值(140 mA)，並利用Keithley 2700電錶量測基板兩端點電壓值。試片持溫800°C於空氣氣氛(流量固定2 l/min)，計算並記錄其電阻值，所得值乘以Ag膠塗覆面積即得ASR值。

(三) 金屬連接板批覆保護膜試樣電化學量測及模擬分析

本節實驗方法為分別將尺寸10×10 mm²之Crofer22APU、Crofer22H及ss441等金屬連接板，分別於流量固定2 l/min之空氣氣氛中，於溫度700、750、800及850°C持溫25 h，再以電化學分析儀(Radiometer analytical, VoltaLab PZG301, France)量測其電阻性質。電化學量測使用pH值為8.2的0.075 M Na₂B₄O₇·10H₂O與0.3 M H₃BO₃之硼酸緩衝液為電解液，Ag/AgCl(sat.)為參考電極，白金線為輔助電極。

1. OCP量測

量測試樣置於工作電極後，於硼酸緩衝液中靜置60 min，使量測試片得到充分的潤濕及穩定的表面電位，並記錄期間的電位變化，其穩定的電位值即為OCP值。

2. EIS量測

電化學阻抗頻譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)分析，係以定電位的方式，改變不同的頻率並以一振幅為10 mV rms的交流電信號，紀錄該連續頻率下的阻抗、相位及電導率等電性性質，量測電化學電性的電位為-0.3、-0.1、0.2及0.7 V，頻率範圍為10 kHz~1 mHz，電位間的極化時間間隔30 s，用以得到Bode plot及Nyquist plot，再將阻抗頻譜測得的數據以等效電路進行模擬擬合，可求得氧化層的阻抗值。

3. L-V量測

線性掃描伏安法(Linear Sweep Voltammetry)係將一線性的電位掃描施加於電解槽中的工作電極與輔助電極之間，並記錄電流隨電位的變化，本實驗的掃描速率為1 mV/s，掃描範圍為-0.4~1.2 V，經由其結果換算得極化曲線，並求得腐蝕電位。

4. C-V量測

循環伏安法(Cyclic Voltammetry)量測的範圍為-0.4~1.2 V，循環10個迴圈，待循環伏安圖穩定後即為該試樣的穩定氧化還原狀態，可由循環伏安法的圖形求得其氧化、還原電位及氧化、還原電流。

(四) 固態氧化物燃料電池封裝非破壞性檢測評估及陰極集電層材料研製

本節實驗係先以二片金屬連接板材與GC9玻璃封裝劑接合後，以工業用X光機，x aminer及nanome x，進行射線造影並由透視影像觀察試樣封接之缺陷。ss441連接板試樣尺寸 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 、厚度2.5 mm，四周塗佈密封膠後與另一片ss441連接板黏合，一組之密封膠僅經過 70°C 烘乾，另一組則經密封膠固化程序及 850°C ，4小時燒結。兩種機型的主要差別為細部檢測能力分別為 $0.5 \mu\text{m}$ 及 $0.2 \mu\text{m}$ 。

另 SOFC 電池堆陰極及連接板介面之接觸層材料研製包括： $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)、LSCF分別摻雜3, 5, 7, 10 wt% Cu_2O 粉末壓錠試樣，以及 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ (NiCoO)、 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ 摻雜 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ， $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM)， MnCo_2O_4 (MCO)粉末壓錠試樣之高溫電阻量測。

1. 試樣製備

將LSCF分別混摻0,3, 5, 7, 10wt%之 Cu_2O 粉末，以及NiCoO及混摻LSCF, LSM, MCO等加入適當之溶劑調和成漿料(固含量80%)，分別經 70 及 120°C 烘乾，以及球磨、篩分、造粒等程序後，將粉末置入模具中，以壓模機施以270 MPa壓力及持壓60 s，製成直徑8 mm、厚度1或2 mm之壓錠試樣。

2. 高溫電性量測

高含鉻合金面積比電阻(Area Specific Resistance, ASR)電性量測為於試樣之一側塗佈 0.28 cm^2 之金膠做為導電極，另側則電鍍金線；另三明治試樣先將兩側表面氧化層磨除，再行電鍍Au導線。使用2點4線式量測法，利用Keithley 2400電錶施予基板固定的電流密度值(0.5 A/cm^2)，並利用Keithley 2700電錶量測基板兩端點電壓值。試片持溫 800°C 於空氣氣氛(流量固定 2 l/min)，計算並記錄其電阻值，所得值乘以試樣面積即得ASR值。

(五) 新穎陽極材料SMMO研製

本實驗以溶膠-凝膠熱分解法及使用檸檬酸(Citric acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)為螯合劑製備雙鈣鈦礦相之 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6.6}$ (SMMO)粉末。探討不同螯合劑濃度及煅燒溫度、氣氛對於SMMO粒徑及成相特性之影響，以及Ba及Cu摻雜改質SMMO之特性分析。SMMO具有高氧離子導率和電導率，做為固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)之陽極材料可應用於較高之氧分壓及操作溫度，且具有相結構穩定性，並可與多種電解質材料相容。

1. 試樣製備

依化學莫耳數比分別秤取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等試劑(純度 $>99.99\%$ ，購自SIGMA-ALDRICH, Germany)，分別溶於去離子水中後混合，而後加入螯合劑水溶液，持續攪拌使其混合均勻後，置於加熱板上先後以 80°C 及 110°C 加熱配製好之溶液，並持續攪拌加熱至溶液形成膠狀後，移入烘箱中於 110°C 烘乾至其完全乾燥，將乾燥的海綿狀固體研磨後，移入高溫爐中進行 300°C ，24 h熱處理，使有機物分解。取出後將粉末研磨後，再於 800°C 煅燒6 h，以移除殘留的有機物。完成後再次研磨粉末，並分別於空氣及 $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 氣氛中以 $1,200^\circ\text{C}$ 煅燒24 h，使之成相完整，即得雙鈣鈦礦結構的SMMO粉體。Ba/Sr及Cu/Mo取代之SMMO試樣則經上述溶

膠-凝膠熱分解法所得粉末，經於高溫爐中進400°C及800°C熱處理，以及進行1,200°C於空氣氣氛下煅燒24 h，再於1,300°C於5% H_2 /Ar還原氣氛下煅燒4 h即得。

2. 熱膨脹係數量測

SMMO粉末添加黏結劑(20wt%)及適量溶劑，經混勻、烘乾、造粒及過篩後，取約0.1~0.3 g粉體置於模具中(D=3.5 mm)，利用油壓機將粉末壓成圓柱狀試樣。試樣經於空氣氣氛中以1,450°C燒結10 h後爐冷取出。試樣置於熱機械分析儀(PerkinElmer Diamond TMA, USA)以5°C/min之速率，由室溫加熱至1,050°C，並記錄試片於升溫過程之熱膨脹曲線，量測過程爐內以50 ml/min之氮氣作為保護氣氛。

3. 結晶結構分析

SMMO粉末試樣以X-ray粉末繞射儀(Burker D8 Discover, Germany)分析成相之結晶結構，使用Cu靶及 K_{α} -X光(1.5406 Å)，操作電壓及電流分別為40 kV及40 mA，掃瞄角度範圍 $2\theta = 10\sim 100^\circ$ ，掃瞄速率為4°/min。

4. 微結構觀察及組成分析

使用掃瞄式電子顯微鏡(Hitachi S-4800I SEM, Japan)觀察SMMO粉末及壓錠燒結試樣之微結構，以15 kV之電子加速電壓及SE成像觀察試片表面型態，並以能量分散式X-ray元素分析儀(HORIBA EMAX-Energy EDS, Japan)分析試片之元素種類與濃度組成。此外，利用影像分析軟體(Image Pro Plus)，分析SEM微結構觀察影像並計算SMMO壓錠燒結後試樣之孔隙率。

5. 高溫電性量測

SMMO壓錠試樣以Pt網做為電極，置入氧化鋁治具中，於800°C高溫爐中先通以 H_2 進行還原48小時後，以直流0.009 mA進行電導率量測。AC impedance量測以電壓25 mV，頻率範圍0.1 Hz~1 MHz，量測試樣自800°C降溫至500°C之交流阻抗頻譜。所得數據取 $\ln(\sigma T)$ 對 $1/T$ 做圖，求得活化能值。

三、結果與討論

(一) SOFC 混成型密封材料研製與特性效能驗證

GC9 玻璃之熔煉溫度為 1,550°C，玻璃軟化溫度為 745°C。本研究以 GC9 玻璃為基礎，藉由調整玻璃成分組成比例(B_2O_3/BaO)以調控玻璃的特徵溫度，成分優化後之硼鋇鋁矽酸鹽玻璃組成比例 $B_2O_3/BaO=16.7:30$ (mol%)時，玻璃之軟化溫度 $\leq 690^\circ C$ ，熱膨脹係數 $\geq 8 \times 10^{-6}/^\circ C$ ，如(圖 1)所示。雲母具有高熱耐受性及可壓縮性，GC9 玻璃則具有高熱膨脹係數及高溫熱、化學穩定等特性。本研究以不同質量比例的雲母和 GC9 玻璃粉末混摻後進行燒結及結晶化，製成混成性的玻璃陶瓷材料，並探討其高溫長時電性及密封效能，以及 ss41/GC9 玻璃/ss441、GC9 玻璃/Sr($Ce_{0.6}Zr_{0.4}$) $_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\delta}$ 於高溫(800°C)長時(1,000 h)之界面接著微結構，探討高溫密封劑與金屬及陶瓷材料接合應用之適用性。

藉由不同雲母含量的摻加，可以調整雲母/GC9玻璃燒結試片的熱膨脹係數，當雲母/GC9 玻璃混摻組成比例為 1:4 時，其軟化溫度為 820°C，熱膨脹係數為

$11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，其高溫(800 $^{\circ}\text{C}$)長時(2,200 h)電阻為 280 k Ω ，如(圖 2)所示。將優化組成之雲母/GC9 玻璃混成封裝劑塗佈於兩片 Crofer22APU 基板，經高溫接著固化後，試片上基板開孔使可通入氣體，將洩漏率量測試片施加 0.03 MPa 之應力並通入 2 psi 之 He 氣後，於 RT 與 800 $^{\circ}\text{C}$ 之間進行反復昇降溫，800 $^{\circ}\text{C}$ 持溫總時間超過 1,000 h，計算所得熱循環之洩漏率如(圖 3)所示，其平均洩漏率(2.1×10^{-4} mbar·l/s/cm)低於可容許上限值(5.2×10^{-4} mbar·l/s/cm)。

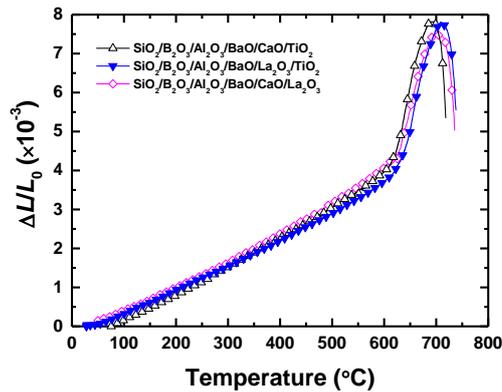


圖 1. 不同組成之鋇鋁硼矽酸鹽玻璃的熱膨脹曲線

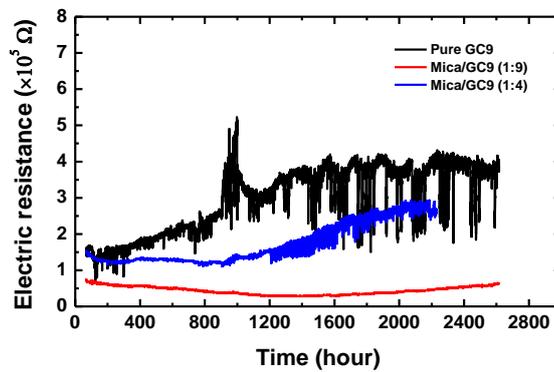


圖 2. 不同比例 Mica/GC9 混成封裝劑之高溫電阻演變

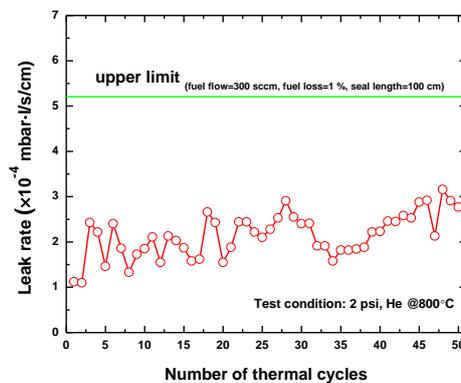


圖 3. Mica/GC9 混成(1:4 in wt%)封裝劑之高溫熱循環洩漏率

(圖 4(a)~(c))分別為 GC9 玻璃膠與 ss441 經高溫固化程序後形成接著，並於 800°C 持溫 1,000 及 800 h 後，其接著界面微結構及 EDS 成分分析圖譜。圖 4(a) 顯示 GC9 玻璃膠與 ss441 之接著界面於 800°C 持溫 1,000 h 後，接著界面存在部分裂隙，由 EDS 元素分析結果，亦可見 ss441 之 Cr 元素明顯擴散至玻璃陶瓷中，改變玻璃陶瓷之組成而造成微結構之改變，其原因除了 ss441 高溫抗氧化能力較差之外，接著相鄰之玻璃陶瓷孔隙亦提供氧氣使得促進了界面層之生成，如圖 4(b) 所示。此外，圖 4(c) 之橫截面圖則顯示了與空氣相接鄰之玻璃陶瓷表層，亦為孔隙缺乏層，其原因則為表層之氣體易於封裝固化過程散失，因而留下緻密無孔洞層。(圖 5) 為 GC9 玻璃陶瓷高溫封裝劑與 $\text{Sr}(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (SCZY) 於 800°C 接著試樣之橫截面微結構圖，結果顯示接著界面緊密。此外，試樣無翹曲，接著界面無脫層及裂隙產生，足證此接合系統之適用性。

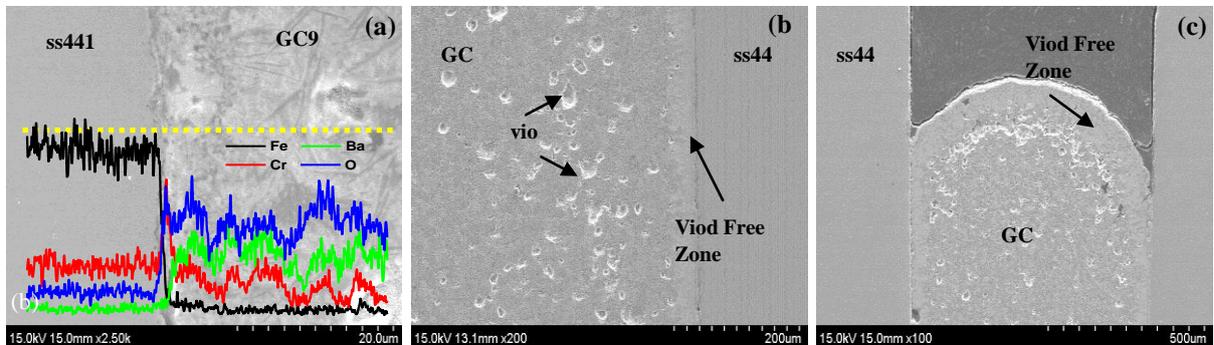


圖 4. ss441/GC9 接著經 800°C 持溫(a)1,000 h，(b)，(c)800 h 後，試樣之橫截面微結構圖

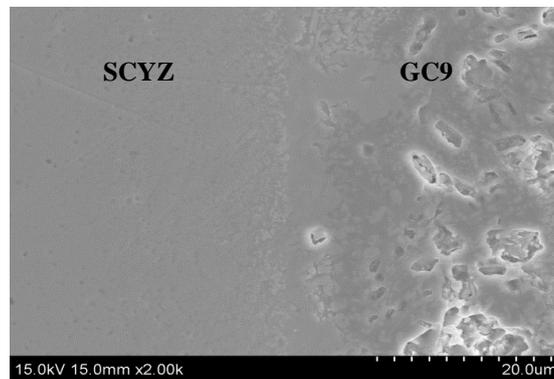
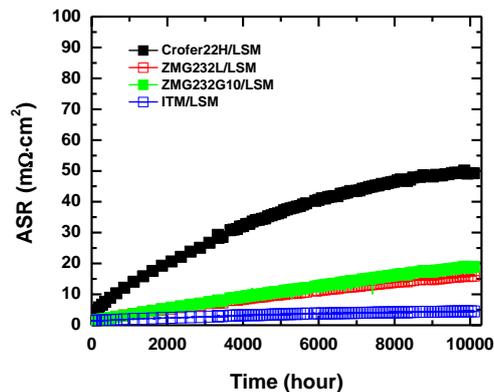


圖 5. SCZY/GC9 接合件橫截面微結構 (試樣經 800°C, 482 h 恆溫熱處理)

(二) 金屬連接板批覆保護膜試樣高溫電性量測及氧化層分析

本研究已完成應用脈衝直流磁控濺鍍(Pulsed DC Magnetron Sputtering)法於金屬連接板表面披覆 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 保護層，經 800°C, 10,000 h 時效處理後，由面積比電阻(ASR)量測及 SEM/EDS 分析結果顯示，不銹鋼基板鍍覆 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 可降低 ASR 值，其原因為緻密之 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 鍍層可阻擋外界之氧進入而使氧化層無法增厚，且緻密及穩定之保護層，可有效阻絕 Cr 元素擴散。

然而，不同不銹鋼基板形成之氧化層所提升 ASR 值亦因試片而異，因此本研究持續以 Crofer22H, ZMG232L, ZMG232G10, ITM 等鐵鉻系金屬連接板試樣披覆 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 保護膜於 800°C 進行高溫長時效之面積比電阻(ASR)量測，藉以做為連接板材料選擇之參考。目前量測已達 10,103 h，前述試樣之 ASR 值分別為 49.9, 16.4, 19.4 及 $4.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，(圖 6)為前述試樣之 ASR 值隨時間演變曲線，結果顯示以 ITM/LSM 覆膜試樣電阻值最低且最為穩定。



6. 不同金屬連接板披覆 LSM 膜試樣之高溫(800°C)面積比電阻(ASR)演變曲線

於金屬連接板表面鍍覆 MnCo 氧化物，亦可做為阻擋 Cr 擴散之保護層，MnCo 氧化物鍍層主要為尖晶石相之 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ，由於與基材表面之 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 氧化層同相，因此除熱膨脹係數較匹配，可有效減少界面層熱應力之外，經高溫熱處理程序後，亦不易因相變化致體積收縮，而引致裂紋產生，如(圖 7)所示。此外，本研究亦著重於金屬不銹鋼基材經預氧化處理，再施以保護膜層披覆，可藉由預氧化層及保護膜層等雙重效果，增益阻抑 Cr 擴散及抗氧化之功效。實驗結果顯示，不同預氧化條件及不同保護膜厚度之試樣中，以 ss441 不銹鋼基板於 850°C 預氧化 25 h，再以脈衝直流磁控濺鍍方式披覆 $3.5 \mu\text{m}$ 厚度之 MCO 保護膜，其高溫(800°C)面積比電阻(ASR)值最低，如(圖 8)所示，適合應用於 SOFC 電池堆之鍍膜連接板。

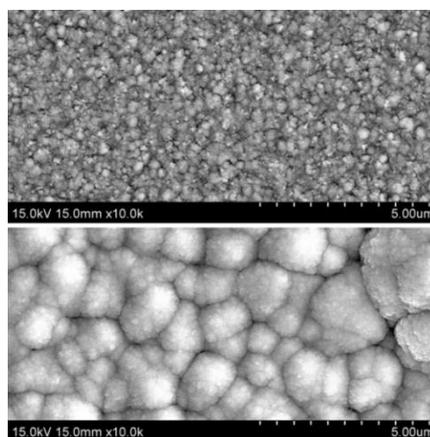


圖 7. 於(a)未預氧化，及(b)預氧化之 ss441 基板濺鍍 MCO 初鍍膜的表面微結構

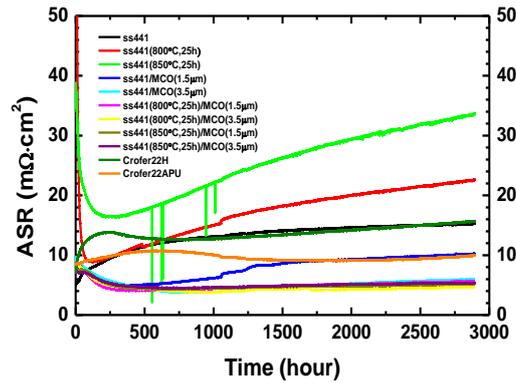


圖 8. 不同預氧化處理之 ss441 金屬連接板披覆不同厚度 MCO 膜試樣之高溫(800°C)面積比電阻(ASR)演變曲線

(三) 金屬連接板批覆保護膜試樣電化學量測及模擬分析

先前之研究已顯示使用 800°C 預氧化製程及配合 LSM 保護膜披覆可有效抑制氧化層增生並阻絕 Cr 元素擴散，然而預氧化溫度及氣氛可影響氧化層組成，而造成電性之差異性。因此本實驗將不同金屬連接板分別以 700、750、800 及 850°C 持溫 25 h，使其預氧化形成 Cr_2O_3 及 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 氧化層，並以電化學方法量測及探討試樣電性，以求得電性最佳化之預氧化程序及瞭解機制。(圖 9)為不同金屬連接板預氧化條件 850°C, 25 h 之 EIS 數據等效電路模型。隨著預氧化溫度提高，隨著預氧化溫度提高，ss441 的氧化層厚度、阻抗值及 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 含量均呈隨預氧化溫度而增加之趨勢，而外氧化層之 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 的平均粒徑隨預氧化溫度而增加，如(圖 10、11)所示，當預氧化溫度達 850°C 時，表面皆為錳鉻尖晶石所覆蓋。本研究也發現，雖然氧化層厚度會影響阻抗，但不同不銹鋼基材所生成的氧化層組成不盡相同，當 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 含量越高其阻抗相對較低。

不同預氧化處理後之 ss441 金屬連接板，以脈衝直流磁控濺鍍法披覆不同厚度 $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ 陶瓷保護膜之電化學量測及模擬分析，其等效電路示意圖如(圖 12)所示。實驗結果顯示以 850°C, 25 h 預氧化之 ss441，披覆 3.5 μm 厚度之 MCO 保護膜之試樣，具最低之 ASR 值。其試樣之橫截面微結構、EIS 量測曲線，分別如(圖 13, 14)所示。

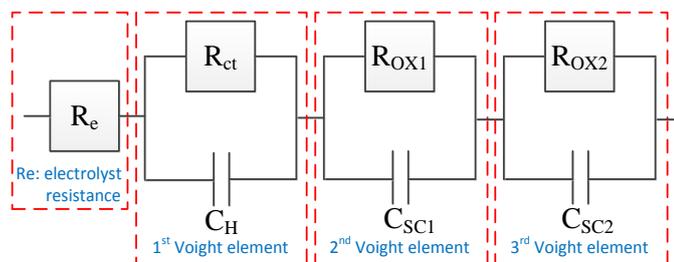


圖 9. 金屬連接板預氧化試樣之 EIS 量測數據等效電路模型

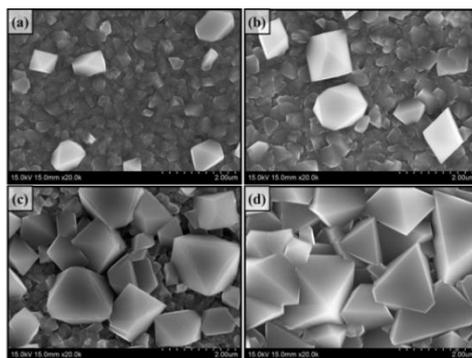


圖 10. ss441 經(a)700°C, 25 h; (b)750°C, 25 h; (c)800°C, 25 h; (d)850°C, 25 h 預氧化後之表面 SEM 微結構圖

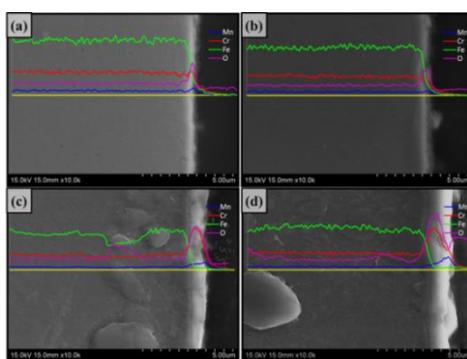


圖 11. ss441 經(a)700°C, 25 h; (b)750°C, 25 h; (c)800°C, 25 h; (d)850°C, 25 h 預氧化處理後，試樣橫截面之微結構 SEM 圖及 EDS 成分分析圖譜

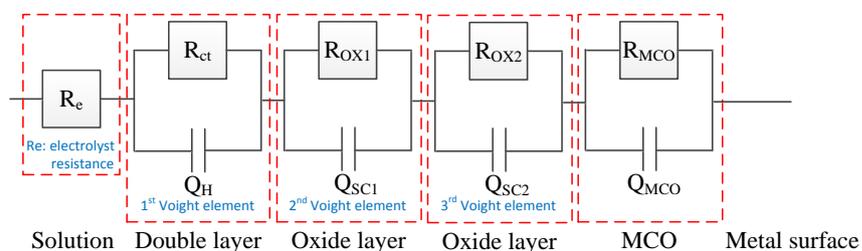


圖 12. 金屬連接板預氧化鍍膜(ss441/MCO)試樣之 EIS 量測數據等效電路模型

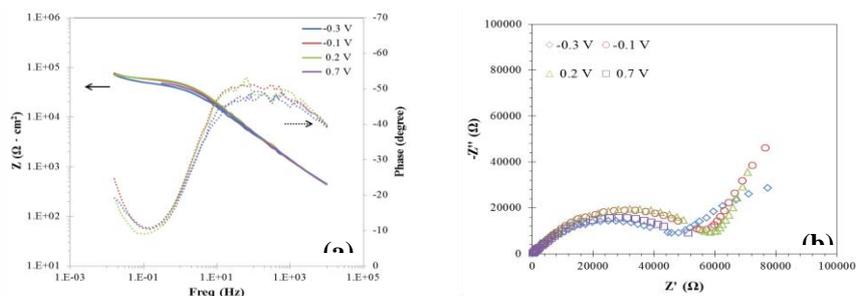


圖 13. ss441 經 850°C, 25 h 預氧化後披覆 3.5 μm 厚度 MCO 膜，再經 850°C, 4 h 煅燒後試樣之電化學量測(a)Bode, (b)Nyquist 圖

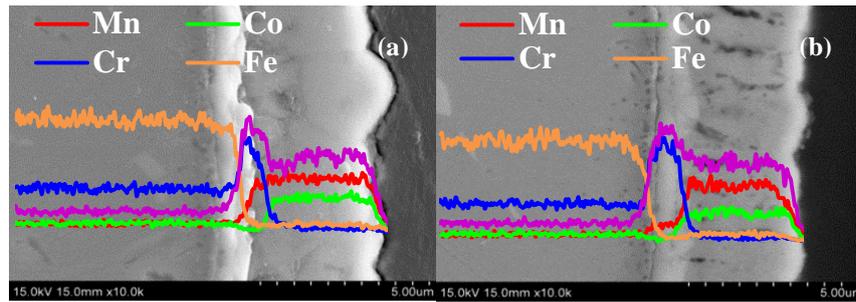


圖 14. (a)ss441 經 850°C, 25 h 預氧化後披覆 3.5 μm 厚度 MCO 膜, 及 (b)經 850°C, 4 h 煅燒後試樣之橫截面微結構

(四) 固態氧化物燃料電池封裝非破壞性檢測評估及陰極集電層材料研製

以 nanome x 3D CT X-ray 檢測樣品之圖像如(圖 15)所示。影像中顯示密封膠外圍輪廓平整, 約為原初塗佈機施加密封膠的形狀, 但內圍輪廓極不規則, 與原初平整形狀差異甚多, 推測可能原因為加熱過程密封膠中有機溶劑揮發散逸時造成之結果, 且有部分區段密封膠幾乎被穿通, 特別是在轉角處此種情形更可能發生; 另有區段形成尖銳狀, 使得裂縫易由此產生。

本節進一步研究將 LSCF 分別混摻 0, 3, 5, 7, 10wt% 之 Cu_2O 粉末後, 加入適當之溶劑調和成漿料(固含量 80%), 分別經 70 及 120°C 烘乾, 以及球磨、篩分、造粒等程序後, 將粉末置入模具中, 以壓模機施以 270 MPa 壓力及持壓 60 s, 製成直徑 8 mm、厚度 1 mm 之壓錠試樣。將塗覆金電極之 LSCF 壓錠及塗覆銀電極之 LSCF/ Cu_2O 壓錠, 置於 800°C 高溫爐中, 量測其電阻值隨時間之變化。(圖 16)為不同 Cu_2O 混摻比例之 LSCF/ Cu_2O 壓錠試樣之 ASR 值(@800°C)隨時間之演變曲線, 經超過 1,000 小時時效處理後, 純 LSCF 及分別混摻 3, 5, 7, 10 wt% Cu_2O 等 5 組試樣之 ASR 值分別為 3.3, 1.9, 2.4, 3.1, 3.9 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 量測值均已呈現平穩狀態。然而實驗結果顯示, 當 Cu_2O 混摻比例為 3 wt%, 可使 LSCF/ Cu_2O 之 ASR 值最小, 顯示為一最佳混摻比例。

美國太平洋西北國家實驗室(PNNL)之 Z. Lu 等人研製 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ 應用於 SOFC 陰極與連接板之介面集電層材料, 渠等之 LSM/ $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ /AISI441 試樣於 800°C, 1,200 h 持溫後之 ASR 值為 5.5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。本節研究亦以 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}$ 混摻陰極材料, 如 LSCF, LSM, 以及保護層材料, 如 MCO。將混摻試樣壓錠後, 量測其於 800°C 持溫之 ASR 值演變, 初步結果顯示以 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 混摻試樣之 ASR 值為最低, 如(圖 17)所示。

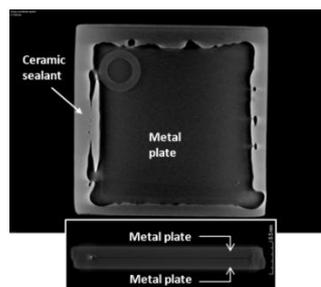


圖 15. 工業用 nanome x 3D CT X-ray 檢測透視圖像。(試樣: 不銹鋼/GC9 陶瓷/不銹鋼; 註: Minimum Detectability 200 nm)

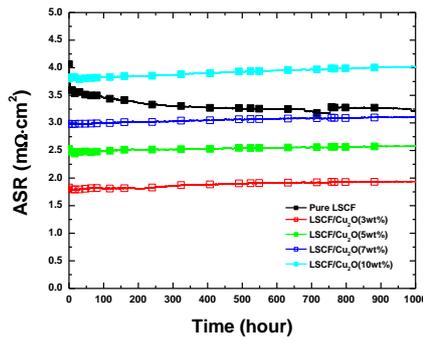


圖 16. 不同混摻比例 LSCF/Cu₂O 壓錠試樣之 ASR 值(@800°C)隨時間演變曲線

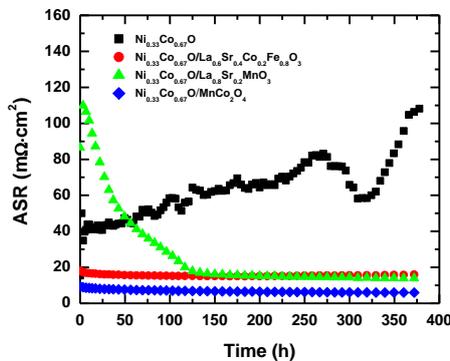


圖 17. Ni_{1-x}Co_xO 混摻 LSM, LSCF, MCO 等氧化物之高溫(@800°C)ASR 量測曲線演變

(五) 新穎陽極材料 SMMO 研製

本節探討以不同螯合劑(檸檬酸, Citric acid; C₆H₈O₇)濃度及煅燒溫度、氣氛對於以溶膠-凝膠熱分解法製備雙鈣鈦礦相之 Sr₂MgMoO_{6-δ} (SMMO)粉末粒徑及成相特性之影響, 以及 Ba 及 Cu 摻雜改質 SMMO 之特性分析。

實驗結果顯示粒徑控制之 SMMO 粉末壓錠燒結體具較低的熱膨脹係數, 相對密度及收縮率均較大。實驗結果亦顯示當前驅物濃度較高時, 所合成之 SMMO 粒徑較小, 亦可使成相之雜相比(S/P ratio)降低。電導率及交流阻抗之量測, 則在 500~800°C 之 H₂ 氣氛中進行, 其電導率為熱活化之動力學過程, 藉由 ln(σT)對 1/T 之 Arrhenius Plot 做圖, 可計算得其活化能分別為 0.264 及 0.286 eV, 與文獻相較近似。

根據文獻資料, 移除不純相可於空氣氣氛或於 5%H₂/Ar 還原氣氛, 進行煅燒程序, 即可移除 SMMO 粉末中不純相, 得到純相的 SMMO 粉末。一般而言, SMMO 的不純相主要為 SrMoO₄ 及 Sr₃MoO₆, 需要較高溫度與適當時間方能完全移除; 而不同的合成方法, 所需要的煅燒條件也有所差異。以固相反應法合成 SMMO 之煅燒溫度需達 1,350°C 以上, 才能完全移除不純相; 相反地, sol-gel 法與冷凍法, 通常煅燒溫度在 1,350°C 以下, 即可移除不純相。本研究分別探討煅燒氣氛、煅燒溫度及煅燒時間對於 SMMO 粉末中不純相含量比率影響, 實驗結果發現,

SMMO 粉末經過 1,200°C/24 h/空氣氣氛下與 1,300°C/4 h/5% H_2 /Ar 還原氣氛下之連續煅燒程序，可有效移除 SMMO 粉末之 $SrMoO_4$ 及 Sr_3MoO_6 不純相，經由 XRD 圖譜(圖 18)與 TOPAS 軟體分析得到晶相為 triclinic 結構(空間群為 I-1)之完全純相 SMMO 材料，從 ICP 分析 SMMO 粉末中 Sr、Mg 和 Mo 各金屬元素成分，其金屬莫耳比約為 2:1:1，與理論值相同。同時，也將不同條件參數所合成的 SMMO 粉末，進行相同煅燒程序，實驗結果發現，不同條件參數所合成的 SMMO 粉末經此煅燒程序，均可有效移除 $SrMoO_4$ 及 Sr_3MoO_6 不純相，得到完全純相之 SMMO 材料。本研究證實了煅燒條件對於得到以 sol-gel 法合成之純相 SMMO 有很大的影響，並提出了一種煅燒程序有助於移除 sol-gel 法合成之 SMMO 粉末中不純相。

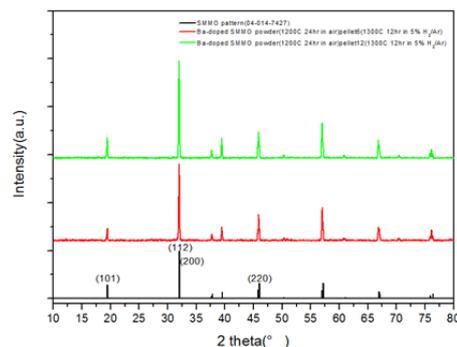


圖 18. SMMO 粉末先於空氣氣氛熱處理，再於 5% H_2 /Ar 氣氛下，不同煅燒程序之 XRD 圖譜

此外，本研究以摻雜 Ba 離子取代部份 Sr 離子，增加試樣電化學催化活性，以 Cu 離子取代部分 Mo 離子，以增加電導率等。當 Ba 取代 SMMO 莫耳比含量在 $0 \leq x \leq 0.2$ ，經由特定之煅燒程序，可得到純相之 Ba-doped SMMO 粉末，如(圖 19)所示，而當 Ba 取代 $x \geq 0.3$ 時，所合成的 Ba-doped SMMO 粉末則會產生微量的 $BaSr_{0.5}Mo_{0.5}O_3$ 及 $SrMoO_3$ 不純相。實驗結果顯示，以 Ba 取代 Sr 之 SMMO 材料有助於提升 SMMO 材料之導電性，如(圖 20)所示。當 Cu 摻雜莫耳比微量($x < 0.2$)時，可合成得 Cu-doped SMMO 純相，如(圖 21)所示；而當 Cu 摻雜莫耳比 $x \geq 0.2$ 時，所合成 SMMO 粉末出現 MgO, SrO, $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ 等不純相，其摻雜機制近於混摻而非取代，其粉末粒徑分布亦因不純相影響產生局部燒結而不均勻，如(圖 22)所示。其餘電性等相關試驗目前進行中。

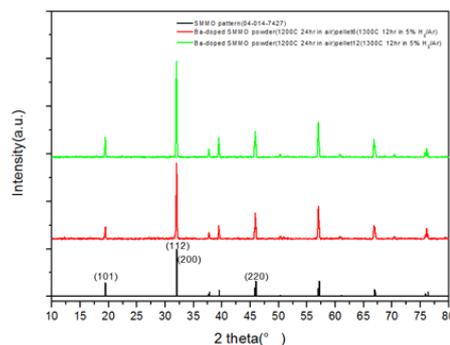


圖 19. Ba-doped SMMO 粉末經 1,200°C, 10 h (in air)熱處理後，壓製成 pellet，經 1,300°C, 12 h (in 5% H_2 / Ar)煅燒處理，可得純相結構

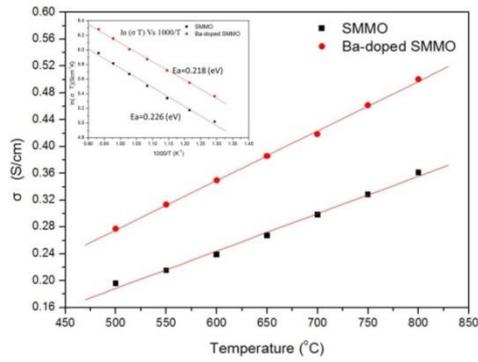


圖 20. SMMO 及 Ba-doped SMMO 試樣之導電率-溫度關係圖及 Arrhenius 圖 (Ba 莫耳數比 $x=0.2$ ，量測氣氛： H_2)

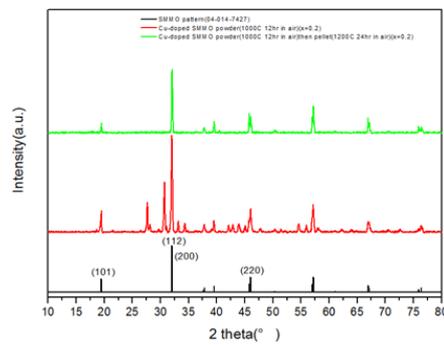


圖 21. Cu-doped SMMO 粉末經 $1,000^{\circ}C$, 12 h (in air) 熱處理後，壓製成 pellet，經 $1,200^{\circ}C$, 24 h (in Air) 煅燒處理，可得純相結構

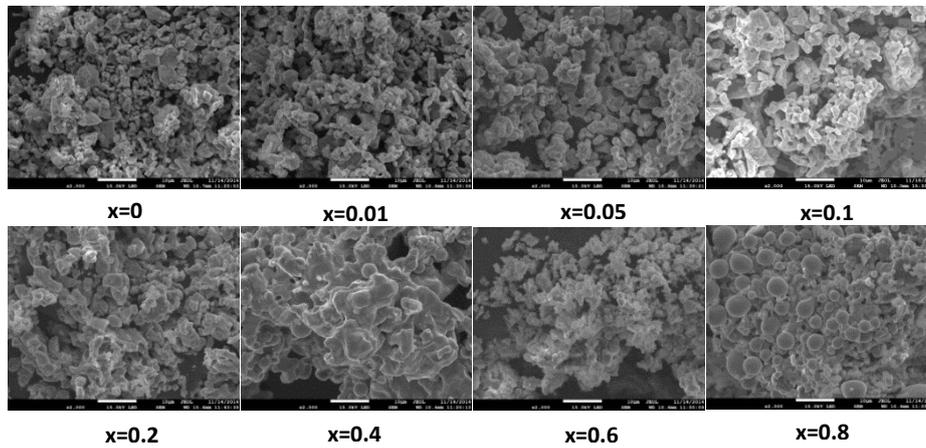


圖 22. Cu-doped SMMO 粉末之微結構，粉末粒徑隨著 Cu 摻加莫耳數比而增加

四、結語與未來工作重點

本年度連接板及密封材料子項的工作除配合達成計畫目標之外，未來實驗工作之重點將接續本年度之工作成果並持續精進：

- (一) 以組成優化之玻璃或玻璃/雲母混成密封材料，進行電池堆高溫封裝效能驗證，以及與不同金屬連接板及陶瓷材料之封裝適用性之研究。
- (二) 開發及探討不同封裝方式及材料應用於SOFC與金屬連接板之接合件。
- (三) 持續進行不同金屬連接板披覆保護膜試樣之高溫長時ASR電性量測，以及不同保護膜材料(MnCo系氧化物)之披覆製程精進及高溫電性量測。
- (四) 完成不同金屬連接板預氧化最佳程序及鍍覆LSM、MCO保護膜之電化學分析。
- (五) 開發及探討金屬連接板披覆保護膜之低真空製程及特性。
- (六) 持續進行新穎SOFC陽極材料(SMMO)之研製、改質及特性分析。
- (七) 精進接觸層材料(LSCF, LSCF/Cu₂O, NiCoO, NiCoO/LSCF, LSM, MCO)之組成優化及相關接著特性試驗。
- (八) 利用測漏、超音波或高能射線等技術，進行封裝材料及封裝製程之非破壞檢測方法及程序研究研究。

附註：學術活動及研究成果(包含主撰及共撰或共同發明人)

1. 期刊論文

- (1) Huey-Jiuan Lin, Fu-Yuan Hsu, Chun-Yu Chiu, Chien-Kuo Liu, and Ruey-Yi Lee, "Simulation of Glass Molding Process for Planar Type SOFC Sealing Devices," *Key Eng. Mater.*, 573, 131-136 (2014).
- (2) Chih-Kuang Lin, Wei-Hong Shiu, Si-Han Wu, Chien-Kuo Liu, and Ruey-Yi Lee, "Interfacial Fracture Resistance of the Joint of a Solid Oxide Fuel Cell Glass-ceramic Sealant with Metallic Interconnect," *J. Power Sources*, **261(1)**, 227-237 (2014).
- (3) Chien-Kuo Liu, Ruey-Yi Lee, Kun-Chao Tsai, Szu-Han Wu, and Kin-Fu Lin "Characterization and Performance of a High-temperature Glass Sealant for Solid Oxide Fuel Cell," *Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX*, **35(3)** (2014).
- (4) McLain E. Leonard, Roberta Amendola, Paul E. Gannon, Wei-Ja Shong, and Chien-Kuo Liu, "High-temperature (800°C) Dual Atmosphere Corrosion of Electroless Nickel-plated Ferritic Stainless Steel," *Int. J. Hydro. Energy*, **39(28)**, 15746-15753 (2014).
- (5) Wei-Ja Shong, Chien-Kuo Liu, Szu-Han Wu, Hui-Chung Liu, and Peng Yang, "Oxidation Behavior of Nickel Coating on Ferritic Stainless Steel Interconnect for SOFC Application," *Int. J. Hydro. Energy*, **39(34)**, 19737-19746 (2014).
- (6) Shih-Wei Cheng, Chun-Huang Tsai, Szu-Han Wu, Chien-Kuo Liu, Yung-Neng Cheng, and Ruey-Yi Lee, "Effects of Reduction Process on the Electrochemical and Microstructural Properties for Electrolyte Supported SOFC," *Int. J. Hydro. Energy*, In press (2014).

2. 國際會議

- (1) Chien-Kuo Liu, Ruey-Yi Lee, Kun-Chao Tsai, Szu-Han Wu, and Kin-Fu Lin, "Characterization and Performance of a High-temperature Glass Sealant for Solid Oxide Fuel Cell," The 38th International Conference & Exposition on Advanced Ceramic & Composites, Daytona Beach, FL (USA), Jan. 26-31 (2014).

- (2) Yu-Ming Chen, An-Chou Yeh, Wei-Ja Shong, and Chien-Kuo Liu, "Development of Materials Systems for SOFC Interconnector Application," The 38th International Conference & Exposition on Advanced Ceramic & Composites, Daytona Beach, FL (USA), Jan. 26-31 (2014).
- (3) Chien-Kuo Liu, Peng Yang, Wei-Ja Shong, Ruey-Yi Lee, and Jin-Yu Wu, "Electrical and Microstructural Evolutions of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Coated Ferritic Stainless Steels after Long-term Aging at 800°C," The 39th International Conference & Exposition on Advanced Ceramic & Composites, Daytona Beach, FL (USA), Jan. 25-30 (2015), Abstract Accepted.

3. 國內會議

- (1) 曾惠萍、楊 朋、鍾翠芸、劉建國、李瑞益, "預氧化溫度對於不銹鋼表面氧化層組成及電化學阻抗之影響", 2014陶業年會, May 23, 台北市(國立台灣大學), 台灣, 2014中華民國陶業研究學會年會暨學術論文發表會論文摘要集, p.88。
- (2) 楊 朋、劉建國、吳錦裕、熊惟甲、李瑞益, "摻鋇錳酸釧陶瓷保護膜於不銹鋼表面之長時效電性與微結構研究", 2014陶業年會, May 23, 台北市(國立台灣大學), 台灣, 2014中華民國陶業研究學會年會暨學術論文發表會論文摘要集, p.64。
- (3) 熊惟甲、劉建國、盧昶璋、吳思翰, "La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃/Cu₂O混摻物做為固態氧化物燃料電池堆接觸層材料研究", 2014第九屆全國氫能與燃料電池學術研討會, Oct. 3-4, 臺南市(國立台南大學), 台灣, 2014第九屆全國氫能與燃料電池研討會論文集。
- (4) 鍾翠芸、劉建國、黃裕清、張鈞量、程世偉、熊惟甲、曾惠萍、李瑞益, "鋇取代鋇鎂鋇氧化物材料製備、特性及其導電度研究", 2014第九屆全國氫能與燃料電池學術研討會, Oct. 3-4, 臺南市(國立台南大學), 台灣, 2014第九屆全國氫能與燃料電池研討會論文集。
- (5) 楊 朋、曾惠萍、劉建國、吳錦裕、熊惟甲、李瑞益, "連接板以脈衝直流磁控濺鍍法披覆(Mn, Co)₃O₄膜層之微結構及電性研究", 2014中國機械工程學會第三十一屆全國學術研討會, Dec. 6-7, 台中市(逢甲大學), 台灣, 中國機械工程學會第三十一屆全國學術研討會論文摘要集。
- (6) 鍾翠芸、劉建國、黃裕清、曾惠萍、李瑞益, "銅取代鋇鎂鋇氧化物材料製備及其特性研究", 2014台灣化學工程學會61週年年會, Dec. 12-13, 中壢市(元智大學), 台灣, 2014台灣化學工程學會61週年年會論文集。

4. 邀請演講

劉建國, "固態氧化物燃料電池封裝玻璃與技術", 2014玻璃技術研討會, 苗栗市(國立聯合大學), Apr. 18 (2014)。

5. 專利

- (1) Szu-Han Wu, Kin-Fu Lin, Ruey-Yi Lee, Chien-Kuo Liou, Tung-Yuan Yang, Tzann-Sheng Lee, and Li-Chun Cheng, "Sealing material for solid oxide fuel cells," European Patent No. EP2053026 B1 (Apr. 2, 2014).
- (2) 劉建國、林金福、蔡坤釗, 「燃料電池接合結構及其製造方法」, 中華民國發明專利I438956號 (2014.05.21)。

固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構— 系統研發

一、前言

本計畫首先以美國阿崗國家實驗室(ANL)所發展之 GCTool 為模擬工具，進行規劃在電池堆操作電壓為 0.78 V 及電流為 400 A/cm² 下，電池堆之發電效率在 40% 以上及輸出功率在 1 kW 以上之固態氧化物燃料電池平衡系統(SOFC BOP)。依據分析之平衡系統，可得到各熱工元件之溫度、壓力及質量流率，據此開發氣流分配盤、燃燒器、燃料重組器、燃燒重組器以及熱交換器等熱工元件，以建立國內 SOFC 各關鍵熱工元件製作之自主能力。在 100 年成功開發各熱工組件後，於該年底與電池堆組成本所第一代之 kW 級固態氧化物燃料電池發電系統，並成功發出 762 W 之電力。第一代 SOFC 發電系統之主要目的為測試各關鍵組件與電池堆組合後，輔以本所開發之控制邏輯以測試系統能否穩定運轉並發出電力，系統之升溫乃藉由高溫爐加熱，系統之整體體積略嫌龐大，熱散失量亦較為偏高。於 101 年開始進行燃燒器、燃料重組器、蒸汽產生器以及熱交換器等 SOFC 熱工元件之整合設計，經測試後其性能符合新一代進步型 SOFC 無電熱發電系統之需求。102 年以 SOFC 熱工元件之整合裝置與電池堆組裝成新一代進步型 SOFC 無電熱發電系統，不僅易於組裝且使系統更為緻密簡潔，體積較第一代減少 40% 以上。在完成無電熱 kW 級 SOFC 發電系統之組裝並以 10 片裝本所自製電池堆進行系統之升溫測試，測試結果其性能符合預期，證實無電熱 kW 級 SOFC 發電系統之設計理念及控制邏輯符合電池堆之需求，無電熱裝置發電系統其體積較第一代 SOFC 原型系統體積減少 55% 超出目標值體積減少 40%。本年度在不影響 SOFC 發電系統性能下，將致力於點火器及 SOFC 熱工元件整合裝置之縮小化，使系統在整合後其體積能再縮小 20%，使系統能更為快速的進行升溫及提升系統效率。

二、實驗方法步驟

(一) SOFC BOP 規劃

本研究乃開發輸出功率 kW 級及發電效率在 40% 以上之 SOFC 發電系統。本研究以 N.G. 為燃料且重組器之 S/C=1.7、O/C=0.3，電壓為 0.78 V 及電流為 400 A/cm² 時，電池堆之燃料使用率為 64.2%、發電效率為 43%，且電池堆之輸出功率為 1.145 kW，滿足系統設計需求。(圖 1) 為以 GCTool 規劃之 SOFC 平衡系統。依據分析之平衡系統，可得到各熱工元件之溫度、壓力及質量流率，據此以開發燃燒器、燃料重組器、以及熱交換器等 SOFC 熱工元件之整合裝置，然後再與電池堆組成新一代之無電熱式 SOFC 發電系統。

(二) 熱工元件整合裝置之精進

1. 點火器之改善

點火器之大小攸關系統整合後之體積，由(圖 2)所示本計畫自行設計之點火器比商用舊型之點火器其體積減少了約 80%。

2. 熱工元件整合裝置之改善

本研究開發之第一代SOFC熱工元件整合裝置雖然其性能皆符合需求，然為使無電熱發電系統其體積更緻密，熱工元件整合裝置其體積有再精進之空間，(圖3)所示改善後新一代之熱工元件整合裝置其體積減少了30%以上。

(三) 精進版熱工元件整合裝置測試平台之建置及其性能測試

在設計新一代熱工元件整合裝置及製造完成後，需先建置一熱工元件整合裝置測試平台以測試其性能是否符合系統需求。新一代熱工元件整合裝置測試平台及其測試結果如(圖4)所示，主要包含：熱工元件整合裝置、氣體及水供應之質量控制器、點火電極、熱電偶及氣體成份分析儀，並以資料擷取與控制系統來控制氣體及水之流量及燃燒器之內部溫度。在重組器之進料為N.G.=2.52 LPM、Air=2 LPM及Water=3.66 cc/min時(燃料額定值之60%)，其燃燒器無需添加額外之燃料及冷卻空氣，此時燃燒器內最高溫度約為900°C，即陰陽極出口溫度分別達650°C及702°C，且重組後之氣體成份為H₂=65.93%、CO=12.85%、CO₂=7.09%及CH₄=0.63%，天然氣重組率達97.5%以上。

(四) 無電熱式SOFC發電系統之長期測試

無電熱式SOFC發電系統之長期測試為本年度工作重點之一，以驗證系統熱工元件及控制邏輯之可靠性。(圖5)所示為無電熱式SOFC發電系統，結合以本所組裝HC Starck 14片裝電池堆之長期測試之結果圖，由圖所示系統歷經稀釋氣體升溫、轉換至以氫氣進行P-I-V測試、轉換至以重組氣體進行P-I-V測試、以重組氣體進行定電流長期穩定運轉至降載降溫，全程系統共運轉超過1,000 h，系統熱工組件性能無衰退現象，驗證無電熱SOFC發電系統之設計及控制邏輯通過初步考驗。

(五) 無電熱式SOFC發電系統以本所自製ASC 18片裝電池堆之性能測試

在完成無電熱kW級SOFC發電系統以本所組裝HC Starck 14片裝電池堆之長期測試後，進行本所自製ASC 18片裝電池堆之性能測試，以測試本所自製電池堆之性能。(圖6)為以稀釋氣體進行系統升溫後再以H₂:11 LPM、N₂:6LPM進行電力拉載至511 W時，氣體流量及系統熱工元件之溫度分佈；(圖7)則為電池堆之表面溫度及每片電池之電壓電流分佈圖。(圖8)為陽極以CH₄:4.2 LPM、Air:3.5及H₂O:6.1 cc/min進料進行燃料重組後，再以重組氣體進行電力拉載至472 W時，氣體流量及系統熱工元件之溫度分佈；(圖9)則為電池堆之表面溫度及每片電池之電壓電流分佈圖，由圖9與圖7比較可發現，以重組氣體進行電力拉載時其電池堆之表面溫度較以氫氣進行電力拉載時其電池堆表面溫度低約10°C，這亦是其功率稍低之故。(圖10)為無電熱式SOFC發電系統進行ASC 18片裝電池堆性能測試時，氫氣與重組氣體之P-I-V與電池堆表面溫度比較圖。

(六) 中鋼公司kW級SOFC發電系統性能測試

101年與中鋼公司進行SOFC之合作計劃，並在中鋼公司建置1 kW SOFC原型發電系統，103年5月以30片裝Elcogen ASC電池堆進行測試。陽極進料為天然氣(甲烷=92.19%、乙烷=5.43%、丙烷=1.6%、丁烷=0.64%，氮氣=0.13%)，並進行水蒸氣重組反應、部分氧化反應與水氣轉移反應，將反應後所得合成氣作為燃料使用。性能測試結果如(圖11)所示。電池堆平均溫度664°C，陰陽極流量分別為：

陽極為天然氣3.79 LPM，空氣3.15 LPM，水6.43 cc/min；陰極為空氣90 LPM。電池堆拉載電流34 A時，輸出功率852 W。(圖12)與(圖13)分別為不同拉載電流下電池堆電壓與電池堆溫度比較圖。結果顯示此Elcogen電池堆於拉載操作下電池堆內部電壓與溫度分布相當平均，顯示電池片與電池堆組裝工藝技術皆相當良好，可提供一穩定電池性能。長時間運轉性能如(圖14與15)所示。結果顯示，其電池電壓於操作中相當穩定，整體電池堆最高溫度為674°C，觀察其溫度變化量，電池堆並無異常升溫之情況。其陰陽極兩端壓力差低於30 mbar。整體系統於長時間拉載中，其電池堆電壓為26.3 V(單電池電壓=0.877 V)，系統燃料使用率與發電效率分別為48.68%與32.85%。

(七) 緻密型kW級SOFC發電系統之設計及組裝

在大幅改善點火器及熱工元件整合裝置之體積後，再與氣流分配盤及啞電池堆組裝成第三代之緻密型kW級SOFC發電系統，且僅需製作一絕熱保溫爐包覆熱工組件及電池堆即可，不僅使系統更易於組裝且有效減少系統體積以提升系統之整體效率，(圖16)所示為kW級SOFC發電系統之演進，第三代之緻密型kW級SOFC發電系統較第一代原型發電系統體積減少約64%，較第二代系統體積減少約20%。

(八) 3~5 kW級熱工元件整合裝置之設計及加工製作

本計畫之未來目標是開發3~5 kW級SOFC發電系統，故本年度先進行3~5 kW級熱工元件整合裝置之設計及製作，待測試其性能符合系統需求時，再進行3~5 kW級SOFC發電系統之設計組裝，(圖17)所示為3~5 kW級熱工元件整合裝置與kW級熱工元件整合裝置之比較圖。

三、結果與討論

第二代無電熱SOFC發電系統以HC Starck 14片裝電池堆進行長期測試，在歷經稀釋氣體升溫、轉換至以氫氣進行P-I-V測試、轉換至以重組氣體進行P-I-V測試、以重組氣體進行定電流長期運轉至降載降溫，全程系統共運轉超過1,000 h，系統各熱工組件性能無衰退現象，驗證無電熱SOFC發電系統之設計理念及控制邏輯通過初步考驗。再次以第二代無電熱式SOFC發電系統並以本所自製ASC 18片裝電池堆進行測試時，以稀釋氣體H₂:11 LPM、N₂:6 LPM進行電力拉載時，在電流為39 A時功率輸出達511 W。以CH₄:4.2 LPM、Air:3.5及H₂O:6.1 cc/min進料進行燃料重組後，再以重組氣體進行電力拉載時，在電流為36 A時功率輸出達472 W。

四、結語與未來工作重點

SOFC熱工元件之整合裝置在完成精進版之設計、製作、建置SOFC熱工元件整合裝置之測試平台及進行測試後，其性能皆符合需求，在與電池堆組成精進版之第三代緻密型kW級SOFC發電系統後，其體積較第一代原型發電系統減少約64%，較第二代之無電熱式發電系統減少約20%。使系統更易於組裝且有效減少系統體積進而提升系統之整體效率。後續將進一步與本所組裝之電池堆進行性能測試。在完成3~5 kW級熱工元件整合裝置之設計及製作後，待測試其性能後，進一步與氣流分配盤及電池堆等，整合成3~5 kW級SOFC發電系統再進行性能測試。

重要KPI指標

技術授權

1. 圓滿達成第一代原型之kW級SOFC發電系統技術授權給中鋼公司之履約條件，技術授權金額共1,028萬。
 2. 執行與愛迪生國際能源公司簽訂先期參與合作計劃之教育訓練課程及技術諮詢，金額共300萬。
- 與台灣中油公司簽署無電熱kW級SOFC發電系統技術授權，金額共463萬。

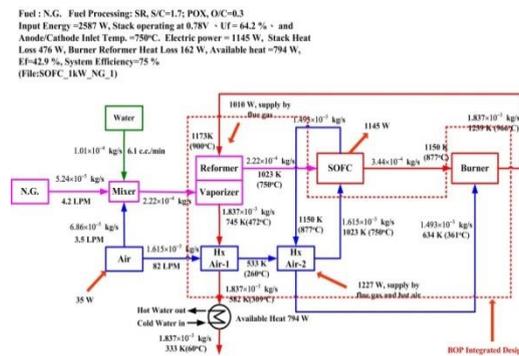


圖1. 以GCTool規劃之SOFC平衡系統

舊型點火器 111(L)*52(W)*36(T)mm 新型點火器 36(D)*42(L)mm



	新型點火器	舊型點火器
本體體積(mm ³)	42729 (縮減約80%)	207792
價格	本所自製	商用產品

圖2. 點火器之比較圖



圖3. 熱工元件整合裝置之比較圖

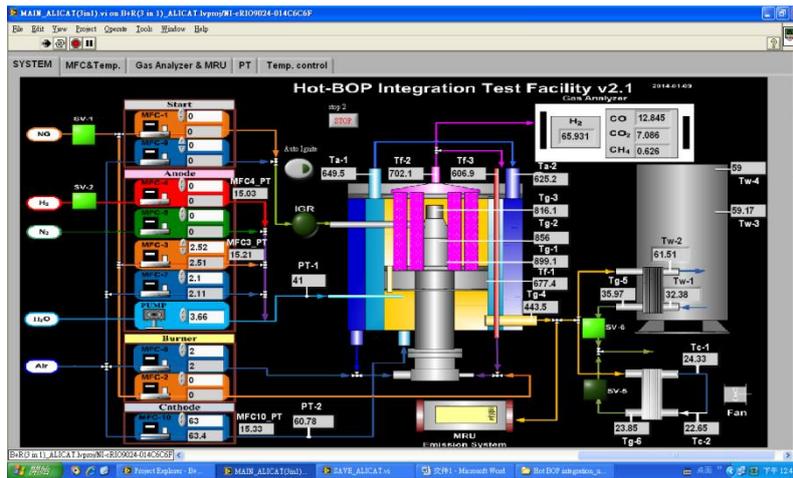


圖4. 精進版熱工元件整合裝置之測試流程及結果圖

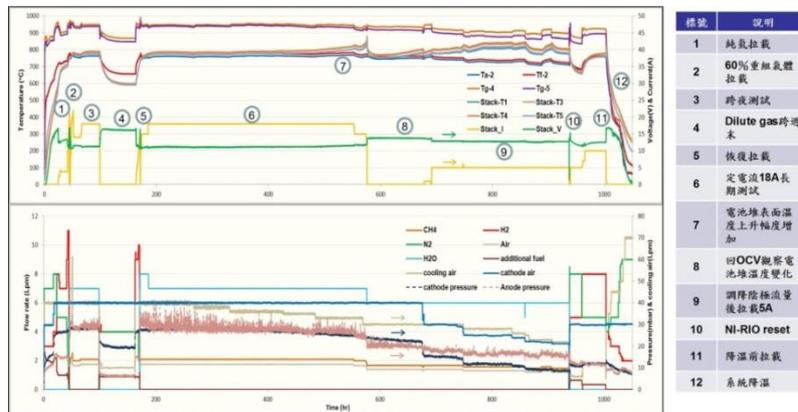


圖5. 無電熱式 SOFC 發電系統結合本所組裝 HC Starck 14 片裝電池堆之長期測試之結果圖

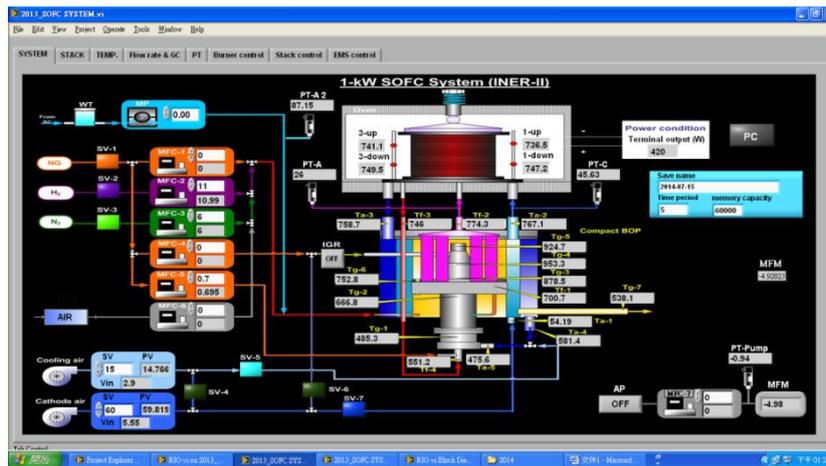


圖6. 以氫氣進行電力拉載至 511 W 時，氣體流量及系統熱工元件之溫度分佈

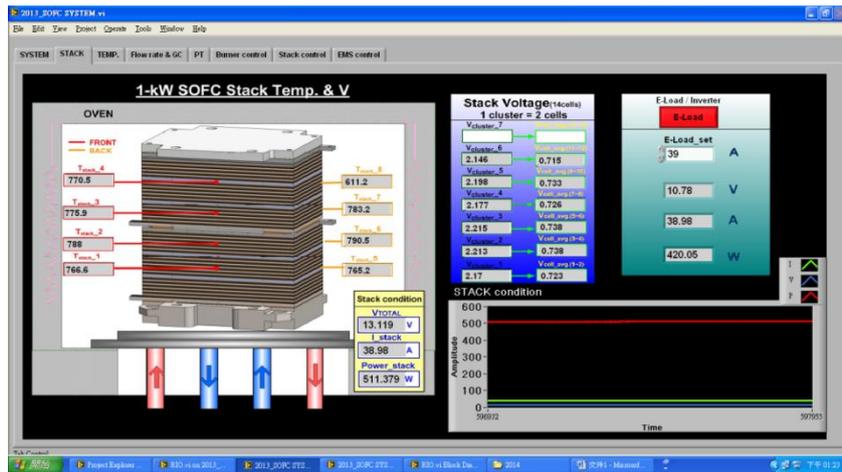


圖 7. 以氫氣進行電力拉載至 511 W 時，電池堆之表面溫度及每片電池之電壓電流分佈圖

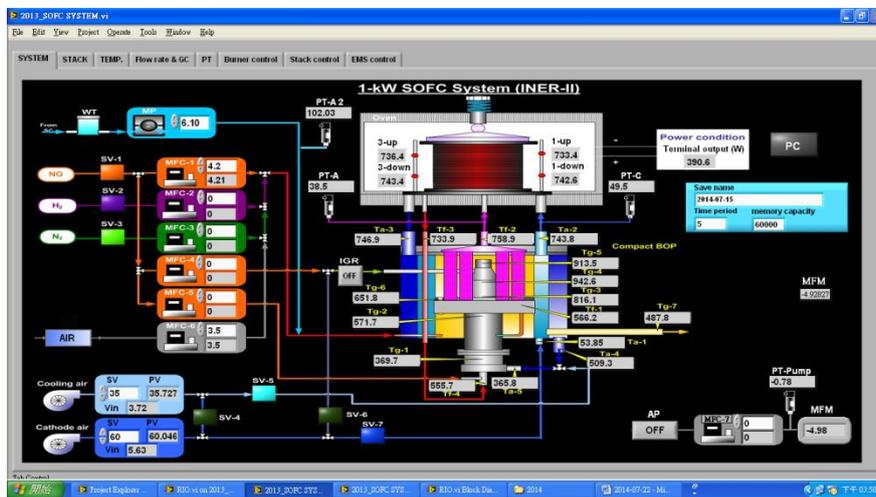


圖 8. 以重組氣體進行電力拉載至 472 W 時，氣體流量及系統熱工元件之溫度分佈

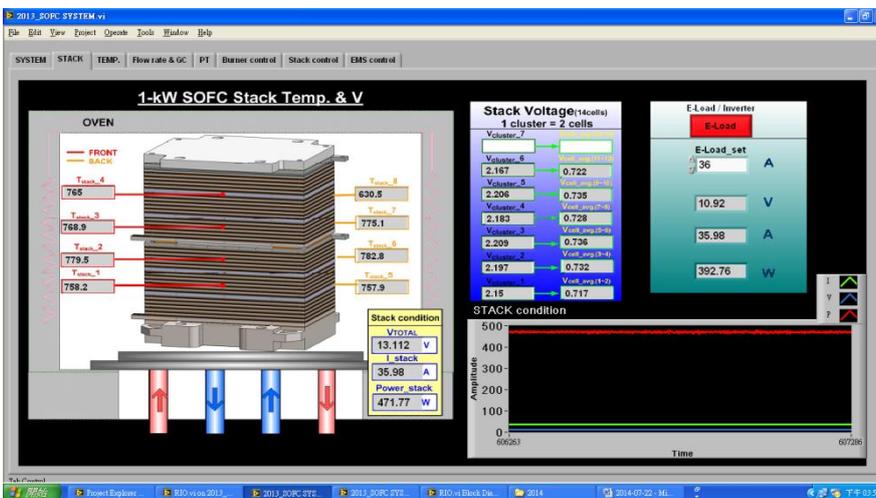


圖 9. 以重組氣體進行電力拉載至 472 W 時，電池堆之表面溫度及每片電池之電壓電流分佈圖

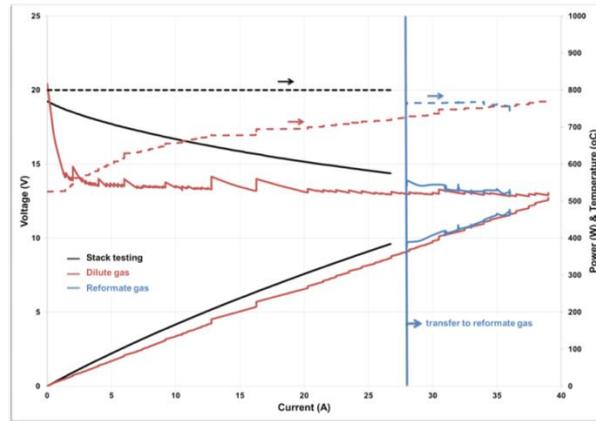


圖 10. 無電熱式 SOFC 發電系統進行 ASC 18 片裝電池堆性能測試時，
氫氣與重組氣體之 P-I-V 與電池堆表面溫度比較圖

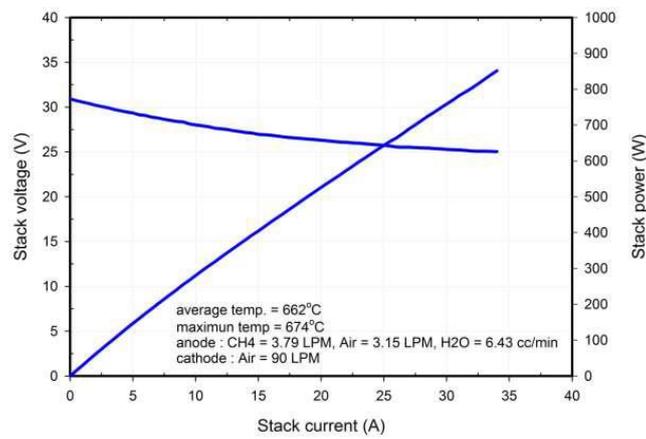


圖 11. Elcogen 電池堆性能圖

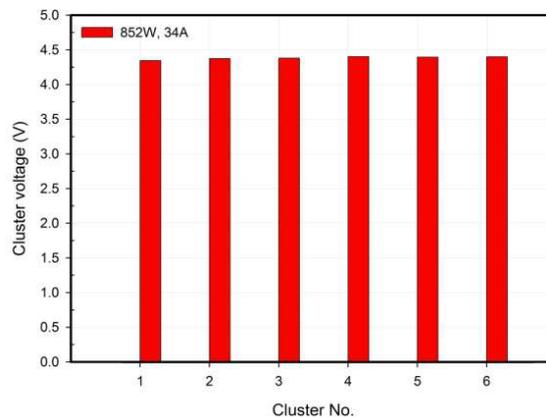


圖 12. Elcogen 電池堆電壓分布圖

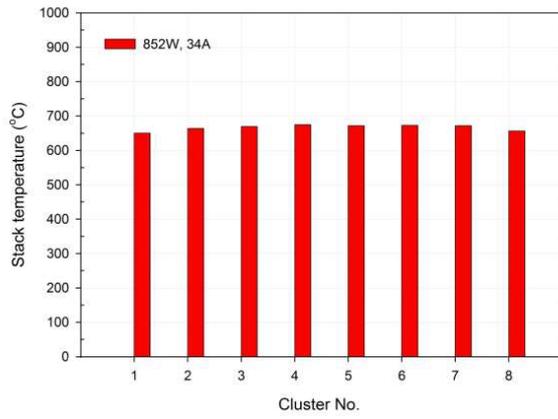


圖 13. Elcogen電池堆溫度分布圖

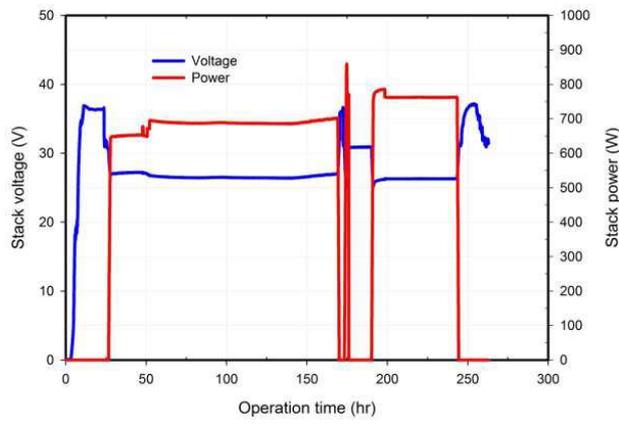


圖 14. 系統長時間運轉電壓與功率圖

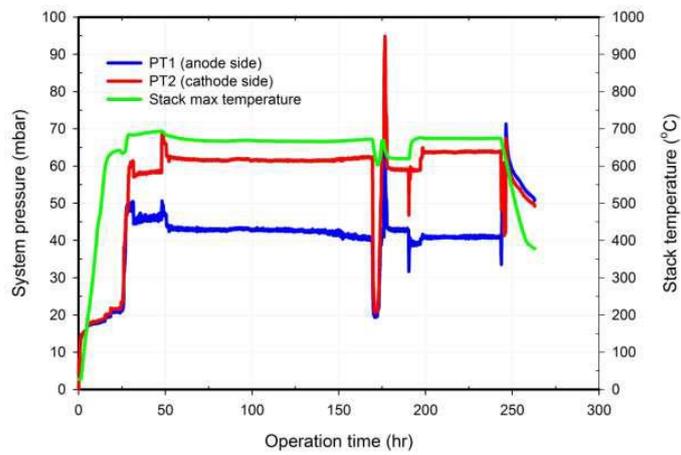


圖 15. 系統長時間運轉溫度與壓力圖

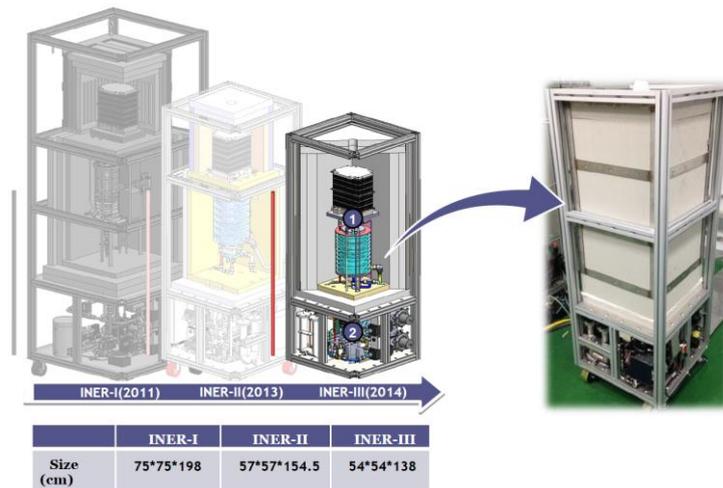


圖16. kW級SOFC發電系統之演進圖



圖17. 3~5 kW級熱工元件整合裝置與kW級熱工元件整合裝置之比較圖

固態氧化物燃料電池發電系統開發暨產業化建構— 電池單元與電池堆之測試及分析

一、前言

電池單元與電池堆之測試及分析為 SOFC 發展之關鍵技術，其涵蓋範圍廣泛且複雜，需有適當的人力投入以解決相關問題，方能為系統奠定良好之基礎。一般而言，電池單元測試的目的為展現電池本身之特性，測試裝置採用陶瓷材料並以 Non-sealed 的方式進行，避免其它非電池本身因素的影響，其測試結果相對較為單純，可提供電池片製程與電池堆組裝之參考依據。而電池堆除了高溫之材料問題外，必須考慮流道與歧管之流體流量分布、反應氣體密封及堆疊等問題，而效能測試為檢驗整體成果之最直接方式，用於檢視電池堆之組裝效果。而數值分析工作則為實驗之後盾，除了可驗證實驗之結果外，更可有效預估不同參數之影響，進而進行最佳化設計，節省不少人力、經費與時間，值得投入資源建立相關能力。

電池單元與電池堆測試與分析之主要目的在於建立並驗證本所自製電池單元、電池堆之整體組裝及效能檢測能力，以提供符合系統規範所需之電池堆。其相關之工作項目眾多，包含接觸層與密封材料研究、材料高溫性質量測、電池單元電化學阻抗分析、電池堆與其組件之設計與測試、熱流(含電化學)和固力分析等。電池堆之效能可分為兩部份，分別為電功率與耐久性，兩者皆與材料之高溫性質有密切的關係。電池單元與電池堆之測試結果可相互映證，藉以釐清電池堆中其它元件對效能之影響。測試與分析兩者將相輔相成，實驗可驗證分析結果並修正部分參數，而分析為了解電池片或電池堆行為特性之重要參考依據，更可預測不同參數之影響，有效提供實驗或測試規劃之方向，結合兩者將使工作之推展更加容易。

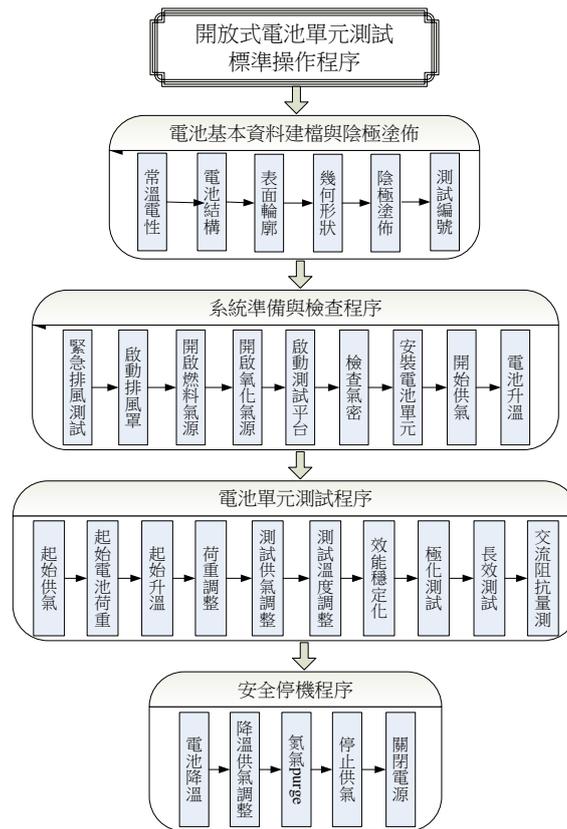
二、實驗方法步驟

開放式電池單元測試之標準操作程序：1.電池單元資料建檔，針對一些基本的特性作量測，建立各電池片之基本資料，使得每次測試的結果能夠達到經驗回饋；2.系統準備與檢查，確保實驗過程人員與設備的安全；3.電池單元測試，包含 OCV、效能曲線與電化學阻抗；4.安全停機程序，確保電池片能安全下架。詳細之電池單元測試流程如(圖一)所示。

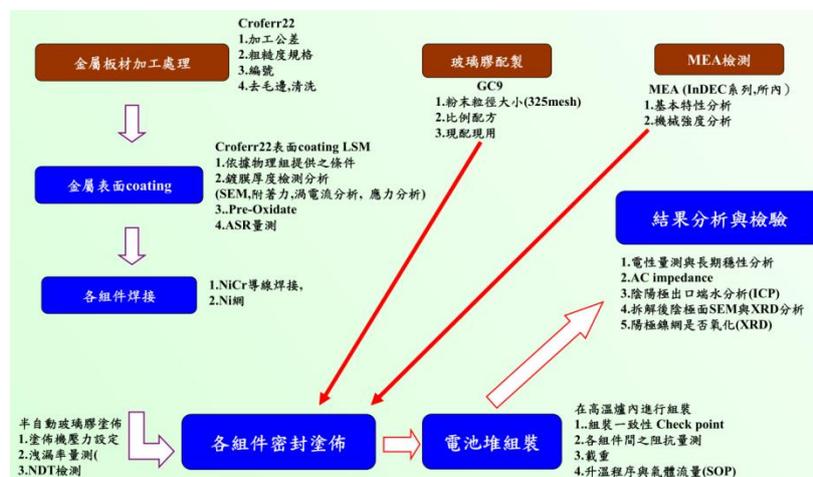
電池堆組裝與測試之簡要步驟為：1.進行組件加工、表面處理及焊接等工序；2.組件經封裝材料塗佈程序與烘乾後成為單元電池組；3.將個別單元電池組組成電池堆；4.將電池堆置入高溫爐，連接電壓、電流與溫度導線至測試平台；5.控制平台調控測試氣體流量與溫度、高溫爐升溫程序、電池片還原程序；6.進行電性測試及耐久性測試。詳細之電池堆組裝與測試流程如(圖二)所示。

電池堆測試與分析之步驟關聯如(圖三)所示，熱流與固力分析分別使用 STAR-CD、ESI-CFD 及 MARC、ABAQUS 等套裝軟體。電池堆開始測試時就失效通常為熱應力的問題，造成電池片破裂或密封處之洩露，因此結構熱應力分析極為重要，組件應力

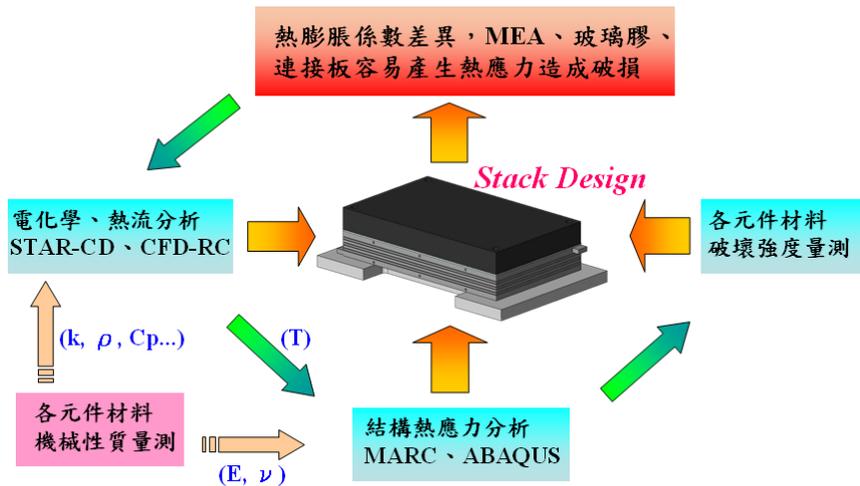
必須小於材料之容許應力。熱流分析可解析電池堆內之流體流場分布、整體電池堆之溫度分布、電池片電流與功率分布等，其中溫度場可匯入結構分析軟體，求得電池堆內部之應力及應變分布。電池堆之模擬分析步驟為：1.使用 PATRAN/Gridgen 軟體建立 3D 模型以及六面結構體網格；2.以 STAR-CD 設定熱流邊界條件(結構分析則以 Mentat 軟體設定)；3.再搭配 es-SOFC 軟體模擬電化學反應求得電池堆電性分布、壓力與流速分布及溫度場分布；4.溫度場則匯入 MARC 有限元素分析軟體進行電池堆結構熱應力分析，整體分析流程如(圖四)所示。



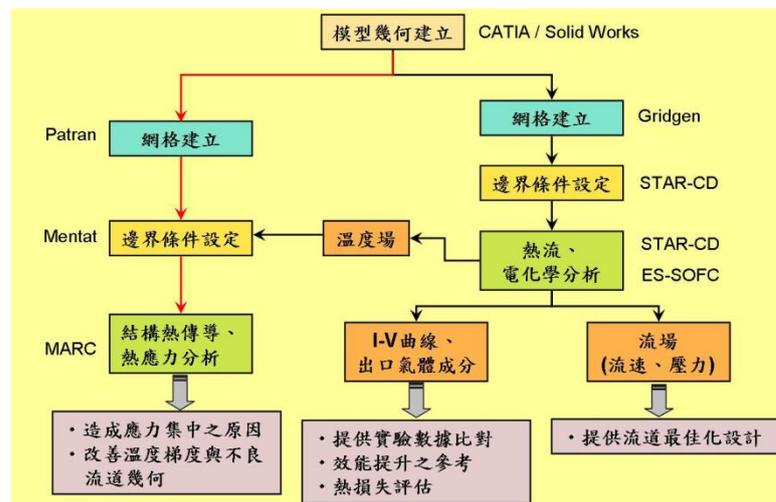
圖一. 電池單元測試流程图



圖二. 電池堆組裝與測試流程图



圖三. 電池堆堆測試與分析之步驟關聯圖



圖四. 模擬分析流程圖

三、結果與討論

本(103)年度期末電池單元與電池堆測試及分析之成果與佐證資料說明如下：

1. 建立多片裝電池堆及其電池單元於電流負載下之 EIS 量測技術，以商業用 30-cell stack 進行 EIS 量測與分析(圖 1)。定電流 300 mA/cm^2 時，電化學阻抗(R_p)降至最低。而當電流負載增加至 400 mA/cm^2 時，濃度極化開始主導電化學反應，但增加電流產生的熱持續降低歐姆阻抗(R_Ω)，使得整體阻抗(R_T)降為最低。再增加負載至 500 mA/cm^2 時，濃度極化使得整體阻抗開始增加。結果顯示，該電池堆在電流負載在 $300\sim 400 \text{ mA/cm}^2$ 之間其內阻為最小，為最佳之操作範圍。

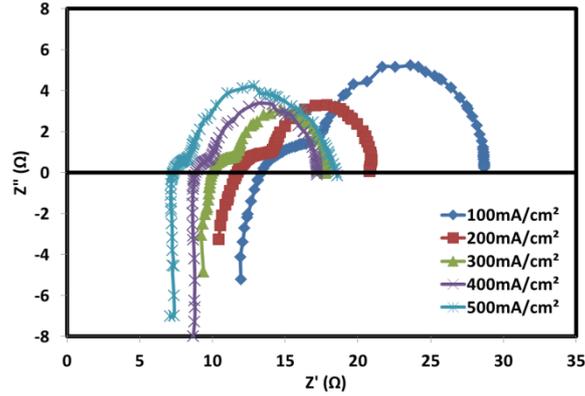


圖 1. 商業化電池堆電流負載下之 EIS

2. 以 NIMTE 30-cell stack 量測每兩片 cell 在定電流 400 mA/cm^2 下之 EIS (圖 2)，結果顯示電池堆中心部分的阻抗差異性不大，上下兩端的整體阻抗明顯大得許多，可能是電池堆兩端溫度較中心低的原因，比較 300 與 400 mA/cm^2 的結果，呈現各 cell 皆受濃度極化的影響，推測各層的流場分布均勻。未來可將此技術應用於所內自製之電池堆，了解電池堆流場在縱向分布之均勻性。

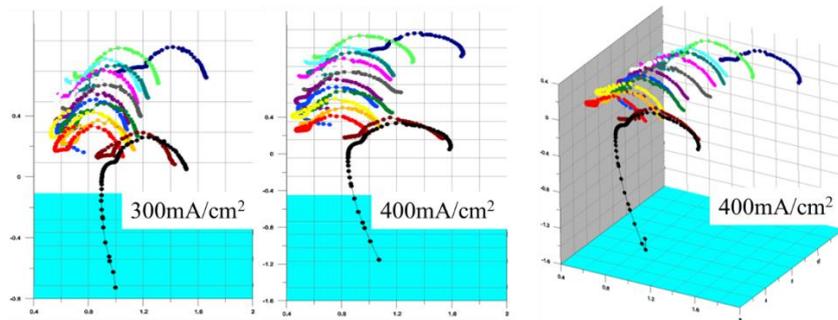


圖 2. 商業化電池堆各電池單元於電流負載下之 EIS

3. 建立電池堆陽極燃料回收機制，並以 Elcogen 單電池堆進行陽極回收初步測試，在定電流 400 mA/cm^2 的條件下，陽極回收+400 cc/min 其電壓由標準流量的 0.801 提升至 0.814 V ，與陽極流量直接增加至 $1,200 \text{ cc/min}$ 的 0.820 V 略低(圖 3)。後續將針對不同燃料使用率的條件下評估陽極回收的效益。

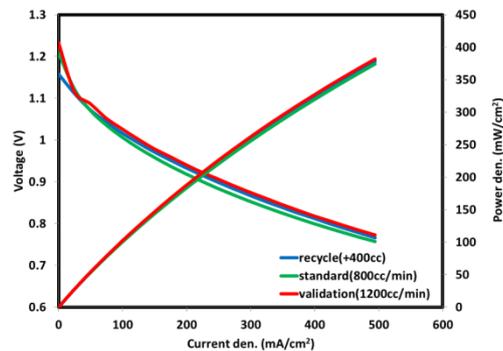


圖 3. Elcogen 單電池堆陽極回收驗證

4. 完成 SOEC 初步測試，其反應機制如(圖 4)所示。以商業化 SOFC 電池單元於溫度 800°C，進行 SOEC 測試，在陽極氫濃度 20.2% 條件下，通入 0.3 cc/min 的水，OCV 約 0.894~0.905 V，加以 100 mA/cm² 的電流進行電解，氫濃度上升至 25.6%。

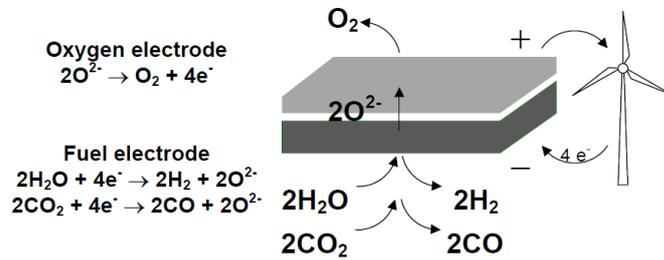


圖 4. SOEC 反應示意圖

5. 進行 Elcogen 商業化電池單元之長時效測試，該電池單元依所內 TAF 認證新制定之 SOP 標準測試程序進行 Durability test。目前於 700°C、400 mA/cm² 條件下已測試約 1,350 hr，在測試過程中依據 SOP 程序於第一次安裝升溫、500 hr 與 1,000 h 各進行一次 IVP 與 EIS 之量測，其結果如(圖 5 與圖 6)所示，其在功率輸出方面，於第一次安裝升溫時 IVP 量測結果 54 A 可達 45.34 W(約 559.71 mW/cm²)；500 h 測試時 54 A 可達 47.07 W(約 581.05 mW/cm²)；而 1,000 hr 測試時，54 A 其 Power 可達 46.07 W(約 568.81 mW/cm²)。在 Durability test 長時效測試方面，其結果如(圖 7)，在 1,000 hr 測試過程中，電壓由 0.944 V 降至 0.935 V，degradation rate 僅 0.95%，顯示該電池單元具有良好之性能。未來將持續進行該電池單元之長時效測試。

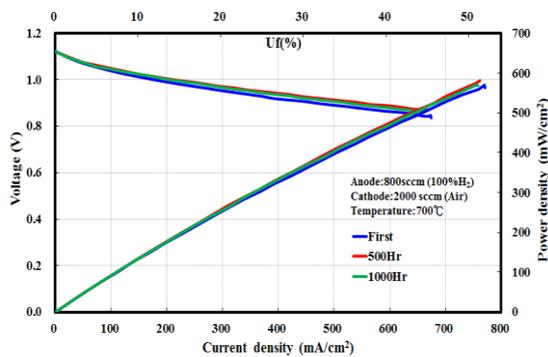


圖 5. Elcogen 長時效測試之 IVP

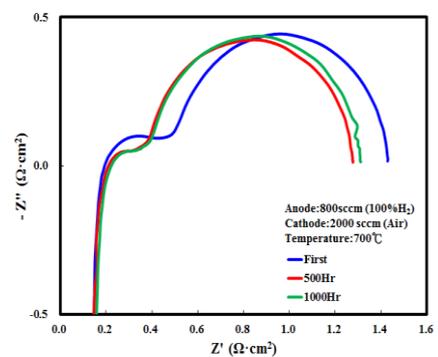


圖 6. Elcogen 長時效測試之 EIS

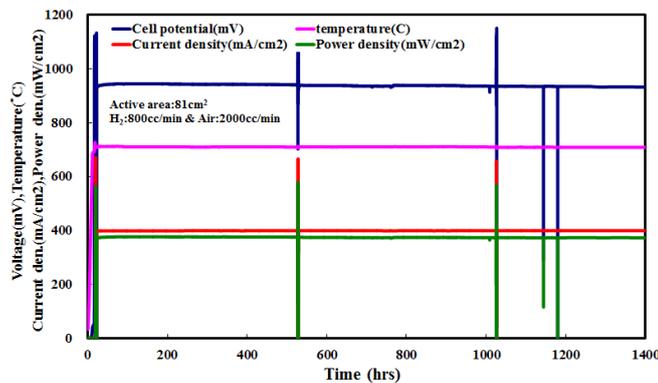


圖 7. Elcogen Durability test

6. 進行 Elcogen 電池單元之無流道測試座實驗，其在 50 A 比較下，不同燃料量對有無流道測試座之影響皆很小，如(圖 8 與圖 9) IVP 與 EIS 之量測結果；而在變動空氣量與有無流道之比較下，其 IVP 量測結果又更微小，如(圖 10 與圖 11)之 EIS。結果表明該電池單元能適用在陽陰極皆無流道之測試座，未來將持續進行無流道之實驗分析與探討，並結合等效電路模擬其阻抗部分。

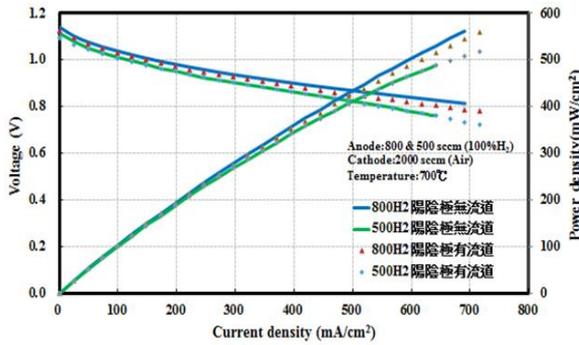


圖 8. 不同燃料量下有無流道之 IVP

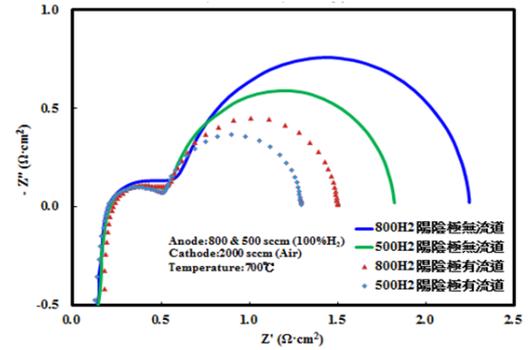


圖 9. 不同燃料量下有無流道之 EIS

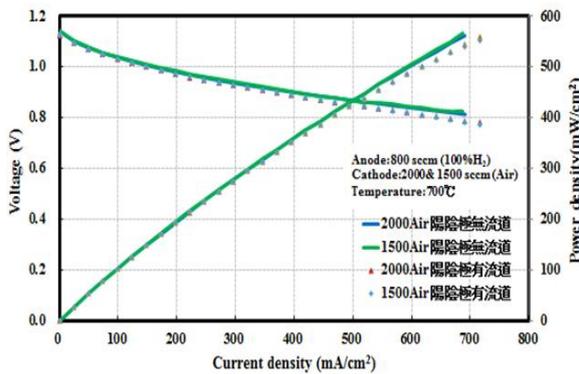


圖 10. 不同空氣量下有無流道之 IVP

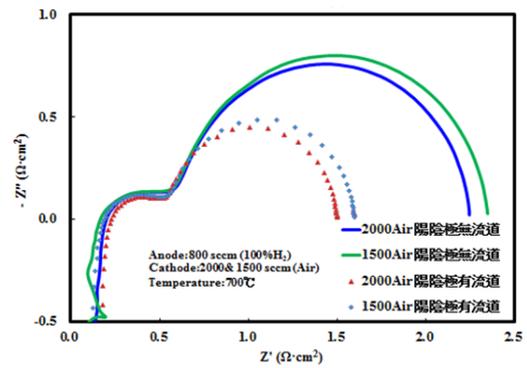


圖 11. 不同空氣量下有無流道之 EIS

7. 開發 Tape 形式的 GC9 封裝材料，其厚度有 0.15 mm 與 0.35 mm 兩種，經裁切與實際封裝測試，驗證其可應用於電池堆封裝且效果良好。該封裝材料如(圖 12)所示。



圖 12. Tape 形式的 GC9 封裝材料

8. 以商業電池片 Elcogen ASC-10B 電池片進行原型縮小式電池堆之測試，將長寬分別從原本的 210 與 120 mm 縮減至 145 與 112 mm，操作在 700°C 環境下，陽極及陰極分別供應 0.8 lpm 氫氣與 2 lpm 空氣，OCV 為 1.104 V，電壓在 0.787 V 時之輸出功率為 48.48 W (圖 13)。為該項測試結果顯示，原型縮小式電池堆為一可行之方案。

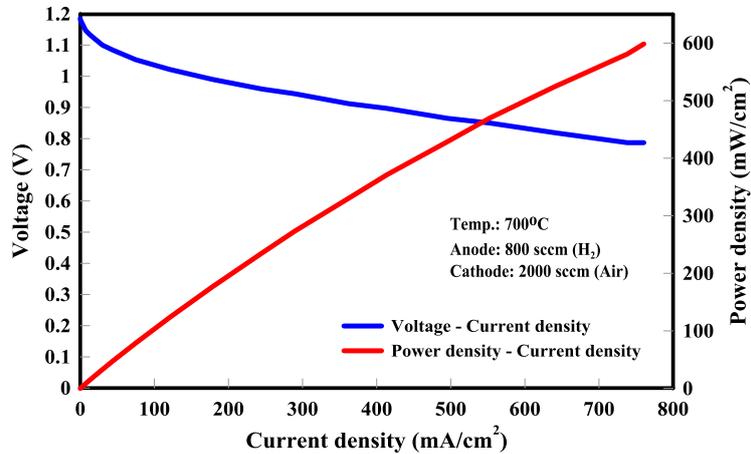


圖 13. 原型縮小式電池堆之測試結果(700°C)

9. 以 Contact paste-LSCF+3%CuO 作為陰極接觸層，進行商業電池片 Elcogen ASC-10B 單片裝電池堆之長時效穩定性測試，期間經歷過降溫等因素，至目前定電流 400 mA/cm² 下測試累計達 2,300 h，Degradation 共計 2.18%，不考慮 thermal cycle 造成之影響，Degradation 每千小時約 0.64% 如(圖 14)所示。

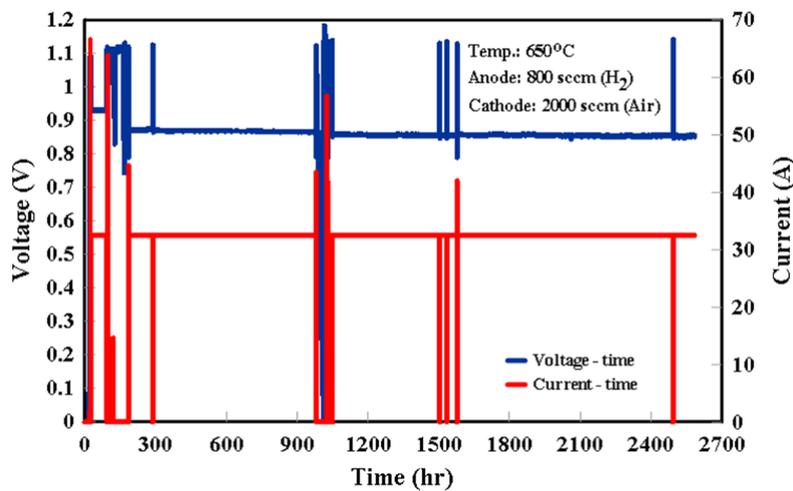


圖 14. 以 Contact paste-LSCF+3%CuO 作為陰極接觸層之耐久性測試

10. 以商業電池片 Elcogen ASC-10B 進行 3 片裝電池堆之長時效穩定性測試，過程經歷降溫、斷氣等不預期因素，目前定電流 400 mA/cm² 下測試累計達 6,700 h，Degradation 共計 10.8%，不考慮 thermal cycle 造成之影響，Degradation 為每千小時約 0.64% (圖 15)。

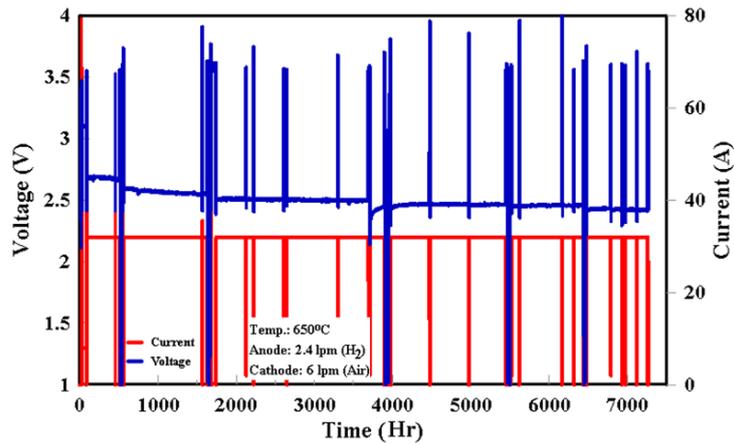


圖 15. Elcogen 3 片裝電池堆之耐久性測試

11. 完成新型電池堆設計之短電池堆數值分析。以電池單元之實驗結果作為數值模擬分析之驗證。電池堆 I-V 曲線量測相關設定：電池堆操作溫度為 750°C，陽極側為純氫燃料(100% H_2)，流量為 0.8 LPM，陰極側為空氣(80% N_2 +20% O_2)，流量為 2 LPM。(圖 16)為新型電池堆數值模擬分析結果與電池單元實驗量測值之性能曲線比較圖，比較圖中實驗與分析之結果發現，數值分析結果與實驗值之結果相當吻合，誤差為 10%以內。

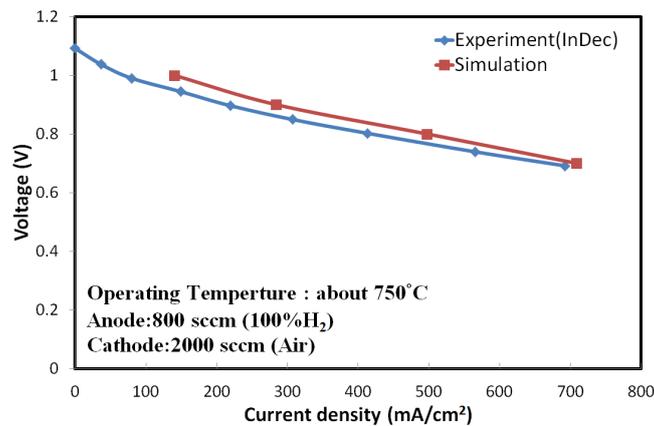


圖 16. 新型電池堆數值模擬分析結果與實驗值之電池性能曲線比較圖

四、結語

本所 SOFC 電池單元與電池堆測試分別各建置一組 TAF 認證測試平台，可以幫助國內發展單元電池與電池堆相關測試，目前已有技轉九豪公司之電池片進行測試；建置 EIS 量測設備可以準確預估電池堆最佳操作範圍，提供系統最佳運轉條件。在燃料回收實驗中建立電池堆陽極燃料回收機制，並以單電池堆進行陽極回收初步測試，可發現陽極回收為 400 cc/min 其電壓提升 13 mV；同時發展電能儲存的 SOEC 測試設備於在陽極氫濃度 20.2% 條件下 100 mA/cm² 的電流進行電解，使得陽極氫濃度上升至 25.6%。

電池堆測試方面完成測試包括：三片 Elcogen 電池片長測試、contact paste 取代 Ag、縮小型電池堆與所內開發 MSC 及 ASC 電池堆等相關測試。其中 Elcogen 三片裝電池堆已測試 6,700 h，密封材料維持在長時間運轉下，未發現劣化情形，平均衰退率 0.64%/1,000 h (不含 thermal cycle)；以 LSCF+3%CuO 作為陰極接觸層，在單片裝電池堆之長時效穩定性測試，期間經歷降溫等因素，至目前定電流 400 mA/cm² 下測試累計達 2,300 h，Degradation 共計 2.18%，不考慮 thermal cycle 造成之影響，Degradation 每千小時約 0.64%。另完成 Tape 之密封材料設計與初步測試，將利於自動化組裝之進行。

於設計及分析方面，進行新型電池堆之設計，提升電池堆單位體積之功率密度並節省所需材料，增加產品競爭力；完成新型電池堆數值模擬分析，結果與實驗值相當吻合，誤差為 10% 以內；在應力分析方面，結果顯示在 750°C 下皆未超過在該溫度下之破壞強度和降伏強度，同時應力最大區域分佈於氫氣出口端但並不會影響在高溫下電池堆的運作。

五、未來工作重點

1. 電池單元測試方面，除依照 SOP 程序進行國內外各式電池片之測試外，將針對個別電池單元以實驗設計方法，進行不同操作條件包含電壓、電流、燃料量、空氣量等參數探討其相對應之燃料使用率、發電效率與功率，建立個別電池單元之 performance map，作為電池堆及發電系統操作之依據。
2. 針對國內外電池單元，以橫向阻抗與局部特性之量測與分析，比較各電池單元於開路電壓、橫向阻抗、效能、電化學阻抗及定電流下局部電壓分布等特性，並回饋製程端以提升本所自製電池單元之效能與品質。
3. 電化學交流阻抗方面，目前已建立多片裝電池堆及其電池單元於高電流負載下之 EIS 量測技術，未來將以該技術應用於電池單元測試探討各電化學反應對於交流阻抗之貢獻，以及本所自製電池堆的測試與分析。
4. 提升電池堆陽極燃料回收技術，透過回收機制規劃與設計電池堆陽極燃料循環系統，不但可提升燃料使用率，更以大量燃料保護電池堆，藉此亦可控制進燃燒器之燃料量。
5. 持續進行技轉公司生產之電池單元效能測試，並進行各電池單元之特性分析與探討，以利未來商業化生產之需求。
6. 使用不同燃料來源如生質氣體等進行電池堆測試，探討不同燃料於電池堆之長期穩定性、燃料使用率及效能等之影響。
7. 進行各式電池片之電池堆測試，使用電化學交流阻抗比較電池堆與電池單元測試之測試差異，探討電池堆於不同電流負載下之主要阻抗來源，提升組裝技術並規範操作範圍。
8. 持續新型電池堆之設計與修正，並申請專利。配合熱應力模擬分析，藉由修改參數或接觸條件，與實際電池堆比較，以驗證分析模型之正確性。另持續進行不同接觸層材料及製程之測試，了解其效能差異及對長期劣化率之影響。

廣溫陶瓷基板支撐型固態氧化物燃料電池元件(MEA)及材料技術研發

一、前言

本計畫研究目的係製作 SOFC-MEA (ASC-Type-I)，尺寸為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ，衰減率 $< 1\%/kh$ ，功率密度 $300 \sim 600 \text{ mW/cm}^2$ ($600 \sim 800^\circ\text{C}$)。去年度(102 年) INER-SOFC-MEA-10 (陶瓷基板支撐型固態氧化物燃料電池元件及材料技術研發分項計畫)之研發改善主要進行複合陰極層(composite cathode)之研究、具高孔隙率之陽極基板以及低溫電解質研發與製造，以期增加本所自製單元電池之功率密度與耐久性測試，達到適當品質改善，並從事小型量產以供 cell/stack 之測試與組裝使用。顧及量產與研發並進行技術轉移，以有效建構台灣 SOFC 產業以獲取早期利基市場。配合本計畫之相關專利陸續獲得，可確保 SOFC 產業可立足台灣，不受制國際專利威脅，量產與品質管制是本年度計畫重點。另外提升產品製造良率與電池效能提升更是本計畫未來成功的關鍵，先進低溫 SOFC-MEA 之研發與製造亦本計畫未來在國際 SOFC 市場競爭力之要素。

本年度(103 年)持續進行本所自製單元電池技術製程改善與電性效能精進，同時將已獲得之專利技術實際授權予業界，階段性成果為：(1)單元電池(YSZ 電解質，尺寸為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$)已經過 15,000 小時耐久性測試，其 OCV=1.11 V(800°C)，於 $I=300 \text{ mA/cm}^2$ ，操作 6,761 小時，電性效能衰退率為 $0.4\%/khr$ ；於 $I=400 \text{ mA/cm}^2$ ，操作 8241 小時，電性效能衰退率為 $1.1\%/khr$ 。總體電池之電性效能穩定性良好。(2)進行陽極基板研製技術改良，包含增加陽極基板內造孔劑的比例與製作厚度較薄($550 \mu\text{m}$)之陽極，達成電性效能提升，系列單元電池功率密度可達 415 mW/cm^2 。(3)進行小型量產商用規格電池片，本年度共已生產前項電性效能提升之 YSZ 系列 SOFC-MEA 共 50 片 ($10 \times 10 \text{ cm}^2$ ，平均功率大於 30 W/pc ，超越計畫目標所列發電效能)供電池堆與系統測試使用。18-cell-stack 本年進入系統測試階段，此 18cell Stack 在無電熱式系統中進行測試，以 H_2 為燃料時，最大功率為 $302.8 \text{ W}@23.2 \text{ A} \cdot 688^\circ\text{C}$ ；降載至 12 A 並轉換至重組氣體，最大功率為 $255.5 \text{ W}@19.7 \text{ A} \cdot 682^\circ\text{C}$ 。(4)電化學性能分析 YSZ 電解質之 IT-SOFC 元件之結果顯示在 650°C 、 700°C 、 750°C 與 800°C 下之最大功率密度分別為 189、321、449 與 652 mW/cm^2 。最大功率密度與溫度搭配成果，已達成本計畫之預期目標。(5)本計畫本年度獲得 9 項國內外專利證書，提出 2 項國內外專利申請案，專利技術「硝酸鹽燃燒法製備奈米或次微米級的精密陶瓷粉體程序」參加 2014 台北國際發明暨技術交易展榮獲發明競賽區金牌肯定。相關技術於本年度 1 月 16 日執行 13 項專利技術授權合約(合約總金額 1300 萬元)與國內業界，將相關研發成果技轉廠商，將專利技術技轉業者進行產品研發，初步已輔導廠商進行 150 片以上電池商品試量產，成功朝向技術產業化之計畫目標前進。(6) 本計畫參加國際電子材料年會(IUMRS-ICEM2014)暨 103 年中國材料科學學會年會論文“*Performance and durability evaluation of anode-supported Solid Oxide Fuel Cell after 10,000 hours operation*”，榮獲最佳海報論文獎；計畫成員獲邀至日本九州大學進行 SOFC 技術發展專題演講，並參訪日本相關業界進行交流，11-12 月並派員前往九州大學進行 SOFC 燃料電池製作技術實習，促進國際學術交流與合作獲得肯定。

二、實驗方法步驟

(一) SOFC-MEA 相關材料製備

1. 陰極材料

以甘胺酸-硝酸鹽燃燒法(GNC)研製具高觸媒反應性與高氧離子傳導性之 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)、 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSC)、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)等陰極材料。實驗步驟係先以固定的計量係數比之硝酸鹽前驅物溶於去離子水中而形成硝酸鹽水溶液，再將甘胺酸水溶液加入硝酸鹽水溶液，其金屬離子對甘胺酸的莫耳比維持在 2:1，之後將混合溶液加熱至形成深褐色膠狀，最後產生自發性的燃燒反應。將反應生成的產物以 600~1,100°C 煅燒 3 小時，以去除殘餘的有機物並形成結晶相。

2. 電解質材料

藉由甘胺酸-硝酸鹽燃燒法(GNC)之技術研製 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BYCZ)、 $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ (ESB)等電解質材料。實驗步驟係先以固定的計量係數比之硝酸鹽前驅物溶於去離子水中而形成硝酸鹽水溶液，再將甘胺酸水溶液加入硝酸鹽水溶液，控制甘胺酸與硝酸鹽類之莫耳比為 0.5~1.6，之後將混合溶液經加熱形成膠狀，最後產生自發性的燃燒反應。將反應生成的產物以 600~1,550°C 煅燒 3 小時，以去除殘餘的有機物並形成結晶相。

(二) SOFC-MEA 元件製備

1. 高溫型固態氧化物燃料電池 (HT-SOFC)

本研究計畫 HT-SOFC 之主要構造係為 $\text{NiO-YSZ}(\text{anode})\|\text{YSZ}(\text{electrolyte})\|\text{YSZ-LSM}(\text{cathode function layer})\|\text{LSM}(\text{cathode})$ 。首先研製陽極支撐基板，以刮刀成型(tape casting)技術製備陽極生胚，再經由層壓與燒結程序後即可獲得。再以旋轉塗佈 (spin coating)技術，將 YSZ 電解質漿料塗佈於陽極支撐基板上，經煅燒程序後，即可得 SOFC 半電池。最後以網印 (screen printing)技術將陰極功能層與陰極層塗佈於半電池上，經煅燒程序後，即可得 SOFC 全電池。本計畫上半年度進行陽極基板研製技術改良，包含增加陽極基板內造孔劑的比例與製作厚度較薄(550 μm)之陽極，達成電性效能提升，商用規格尺寸之 YSZ 系列單元電池功率密度可達 415 mW/cm^2 。最新開發之 HT-SOFC-MEA 構造為 $\text{NiO-YSZ}(\text{anode})\|\text{YSZ}(\text{electrolyte})\|\text{YSZ-LSM}(\text{cathode function layer})\|\text{LSM}(\text{cathode})$ 。本項產品命名為 INER-SOFC-MEA-10 (10×10 cm^2)，本年度已進行小型量產 50 片電池產品。

2. 中溫型固態氧化物燃料電池(IT-SOFC)

本研究計畫 IT-SOFC 之主要構造係為 $\text{NiO-YSZ}(\text{anode})\|\text{YSZ}(\text{electrolyte})\|\text{SDC}(\text{barrier layer})\|\text{SDC-SBSC}(\text{composite cathode})$ 。首先研製陽極支撐基板，以刮刀成型(tape casting)技術，製備陽極生胚，再經由層壓與燒結程序後即可獲得。再以旋轉塗佈(spin coating)技術，將 YSZ 電解質漿料塗佈於陽極支撐基板上，經煅燒程序後，再將 SDC 阻障層漿料塗佈於其上並進行二次煅燒程序後即可得 SOFC 半電池。最後以網印(screen printing)技術，將複合陰極層塗佈於半電

池上，經煅燒程序後，即可得 SOFC 全電池。最新開發之 IT-SOFC-MEA 構造為具商業規格尺寸(10×10 cm²)之 NiO-YSZ (anode)||YSZ (electrolyte)||SDC (barrier layer)||SDC-SBSC (composite cathode)。

(三) 低溫型固態氧化物燃料電池 (LT-SOFC)

本研究計畫 LT-SOFC 之主要構造係為 NiO-SDC (anode)||SDC/GDC (electrolyte)||SSC-SDC (cathode)。單電池的製備步驟簡述如下，先以單軸壓成型/刮刀成型(tape casting)技術，製備陽極胚體，再經 900°C 熱處理 3 小時即可獲得。再以旋轉塗佈技術將 SDC/GDC 電解質漿料塗佈於陽極支撐基板上，經煅燒程序後即可得 SOFC 半電池。最後以網印技術，將 SSC-SDC 陰極膏塗佈於半電池上，經煅燒程序後，即可得 SOFC 全電池。最新開發之 LT-SOFC-MEA 構造為 NiO-SDC (anode)||SDC (electrolyte)||SDC-SSC (cathode function layer)||SSC (cathode)。另 LSGM、SDC/ESB 電解質等材料元件亦研製發展中。

(四) 電性效能測試與電池基板強度測試

多樣式之 SOFC 置入於電池片/電池堆/系統等測試設備中進行電性效能測試。針對 10×10 cm 商業規格尺寸之單元電池進行驗證測試，測試條件為：陽極通入 800 cc/min H₂ 作為燃料，陰極通入 2,000 cc/min 空氣進行功率測試，測試溫度為 600~800°C；針對 5×5 cm² 尺寸之單元電池，測試條件為：陽極通入 335 cc/min H₂ 作為燃料，陰極通入 670 cc/min 空氣進行功率測試，測試溫度為 400~800°C。電池片之 Mechanical strength 亦以不同程序，如 anode additives or sintering process，逐漸增進。另開發陣列式陽極生胚薄帶基板，提供陽極側良好的燃料氣體傳導效果，使固態氧化物燃料電池具有高導電率及低燃料氣體阻抗的性質，且能有效提升固態氧化物燃料電池單元電池性能。

三、結果與討論

(一) SOFC-MEA 相關材料特性

本研究計畫以甘胺酸-硝酸鹽燃燒法(GNC)研製 SOFC-MEA 相關之陰極與電解質材料(圖 1)，包含 SSC、BSCF 之陰極材料與 BYCZ、ESB 等電解質材料。(圖 2)顯示研製之材料在不同煅燒溫度下之 XRD 圖譜。結果顯示，BYCZ 之粉體在煅燒溫度高於 1,550°C 下，才可獲得純相之結晶結構；SSC、BSCF 與 ESB 之粉體則高於 600°C 之煅燒處理，即可得到完整單一的結晶相結構。(圖 3)顯示研製之粉體材料經 1,000°C 煅燒處理後之 SEM 圖。此外，陰極材料 SSC、SBSC、BSCF 之粉末經由 DIL 分析可知其熱膨脹係數值分別為 23.7×10^{-6} 、 22.1×10^{-6} 、 19.8×10^{-6} (1/K)，實驗結果顯示具高性能之陰極材料其熱膨脹係數值偏高，一般需與電解質材料混合後才適合製作陰極膏。

(二) SOFC-MEA 研製技術改善與電性效能精進

進行商品化單元電池品質與效能精進相關研究工作。將現行陽極基板的製程進行改善，重點如下：縮短陽極煅燒時間、提升基板的平整度、加入適當氧化鎢粉料強化劑。改善後的電池片不只在煅燒時間及平整度上都有大幅的改善，在電池效能表現上也有所提升，電池開路電壓(OCV)提高 3%、發電功率密度(power

density)提高 22%， $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 單元電池產品初步電性效能測試在 800°C 之發電功率密度達 400 mWcm^{-2} 以上，超越去年度之產品規格，持續進行單元電池效能改善，今年度製備電池片 50 片。(圖 4)顯示不同孔隙率之 SOFC-MEA 元件之 SEM 微結構圖。圖中顯示電解質層(YSZ/SDC)均為高緻密性結構，兩側陽極與陰極為多孔性結構，且電解質與電極間有極佳的依附性(adhesion)，顯示電極與電解質間有良好的機械相容性，不會產生脫層現象(Delamination)。陽極基板之機械強度經四點抗折強度測試，達國際水準(NiO-YSZ 基板約 210 MPa)。進行陽極基板孔隙率提高測試，將陽極漿料中之造孔劑 增加 1 倍，相近厚度之陽極基板強度從 210 MPa 降至 150 MPa。進行陣列式陽極生胚薄帶基板開發，可提供陽極側良好的燃料氣體傳導效果，使固態氧化物燃料電池具有高導電率及低燃料氣體阻抗的性質，且能有效提昇固態氧化物燃料電池單元電池性能，初步測試結果顯示氣體擴散阻抗大幅降低 40 % 以上，單元電池發電效能顯著提昇 25 % 以上，後續研究仍持續進行。

(三) 電化學測試結果

電性效能提升部分，製作陽極基板厚度為 $550 \mu\text{m}$ 、電解質厚度 $7 \mu\text{m}$ 、陰極厚度 $30 \mu\text{m}$ 之商品化規格之單元電池外觀與小型量產成果如(圖 5)所示。(圖 6)顯示不同溫度下之 I-V-P 圖，在 700°C 、 750°C 與 800°C 下之功率密度分別為 177、357、 346 mW/cm^2 。(圖 7)顯示具商品規格之單元電池(YSZ 電解質，尺寸為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$)通過 15,000 h 耐久性測試結果，其 OCV 大於 1.1 V (800°C)，進行兩階段耐久性測試，於 $I=300 \text{ mA/cm}^2$ 進行 6,761 h 操作，其電性效能衰退率(degradation rate)小於 0.4%/kh；於 $I=400 \text{ mA/cm}^2$ 進行 8,241 小時操作，其電性效能衰退率小於 1.1%/khr。總體單元電池耐久性測試結果良好，符合商品水準。(圖 8)顯示自製電池片 18 片組合之電池堆的系統測試驗證結果，在無電熱式系統中進行測試。以 H_2 為燃料時功率為 $302.8 \text{ W}@23.2 \text{ A}$ 、 688°C ；降載至 12 A 並轉換至重組氣體，功率為 $255.5 \text{ W}@19.7 \text{ A}$ 、 682°C 。

四、結語與未來工作重點

103 年度期中工作之重點成果整理如下：

- (一) 以甘胺酸-硝酸鹽燃燒法(GNC)成功研製 SOFC-MEA 相關之陰極與電解質材料，包含 SSC、SBSC、BSCF 等陰極材料與 BYCZ、ESB 等電解質材料。本研究已驗證 GNC 合成技術可研製多樣化之 SOFC 相關粉體材料，此項「硝酸鹽燃燒法製備奈米或次微米級的精密陶瓷粉體程序」合成技術具備快速可量產之優勢，已獲中華民國與美國專利證書，適合作為 SOFC-MEA 相關粉體材料開發生產之用，專利技術參加 2014 台北國際發明暨技術交易展榮獲發明競賽區金牌肯定(圖 9)。
- (二) 本所自製之商業規模尺寸之單元電池(具 YSZ 電解質之陽極支撐型電池，尺寸為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$)經過 15,000 h 耐久性測試結果，其總體電性衰退率小於 1.0%/kh。上半年度進行商品化單元電池研製技術改善與電性效能精進獲成效，元件最大功率密度提升至 415 mW/cm^2 ，相當於單片電池發電功率達 33 W，且產品良率良好，已生產 50 片電池片，單元電池品質與規格超越計畫年度目標邁進。

- (三) 本年度 HT-SOFC-MEA (具 YSZ 電解質之陽極支撐型電池，尺寸為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$)，全年共計量產約 50 片商品規格提升之單元電池片，部份已用於電池堆與系統之驗證測試，顯示本計畫已具量產品質之 SOFC-MEA。
- (四) 本計畫執行『固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術』(內含 13 項專利技術授權，合約總金額 1300 萬元)之專利技術授權案，本年至今已完成 59 次雙邊討論及在工廠端試製單元電池片的合約內容，將本所相關研發成果技轉廠商進行產品研發，初步已輔導廠商進行 150 片以上電性效能良好之電池商品試量產，成功朝向技術產業化之計畫目標前進(圖 10)。本計畫參加第 38 屆 ICACC 主辦之第十一屆 SOFC 國際研討會並進行口頭演說，與國際學者交流，提昇本所及台灣之聲譽。本計畫之專利 SOFC-CO₂-ECC 參加 2014 年全球百大科技研發獎競賽、103 年國家發明創作獎競賽等相關競賽展覽，專利技術「硝酸鹽燃燒法製備奈米或次微米級的精密陶瓷粉體程序」參加 2014 台北國際發明暨技術交易展榮獲發明競賽區金牌肯定。本計畫投稿國際電子材料年會(IUMRS-ICEM 2014)暨 103 年中國材料科學學會年會之論文榮獲先進燃料電池議程之最佳海報論文獎第 1 名(圖 11)。計畫成員獲邀至日本九州大學進行 SOFC 技術發展專題演講，並參訪日本相關業界進行交流，11-12 月並派員前往九州大學進行 SOFC 固態氧化物燃料電池製作技術實習，促進國際學術交流與合作獲得肯定。

五、未來工作重點

- (一) 持續精進陽極基板之製作技術，提升商品化電池電小型量產品管與穩定度。
- (二) 執行技術授權案，積極協助業者朝向量產基板與商品規格之電池片。
- (三) 利用本計畫擁有之專利粉體開發技術進行 SOFC 相關奈米粉末之合成技術開發。

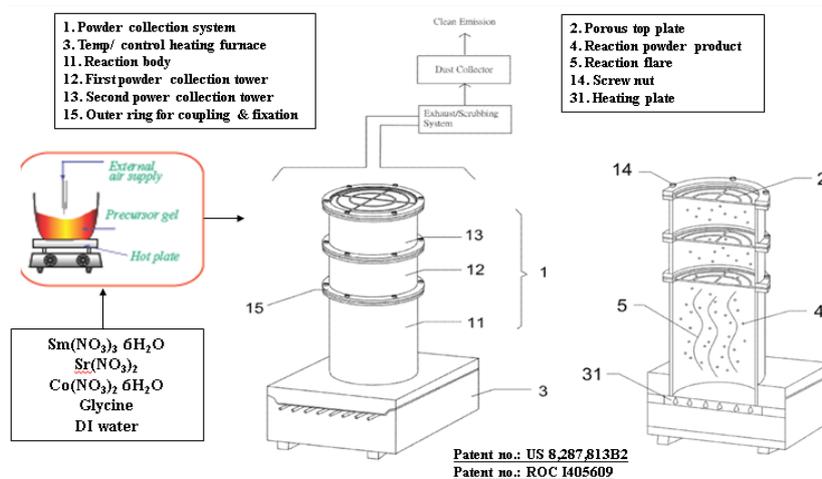


圖 1. 本計畫自有之奈米粉體小型量產專利技術圖示

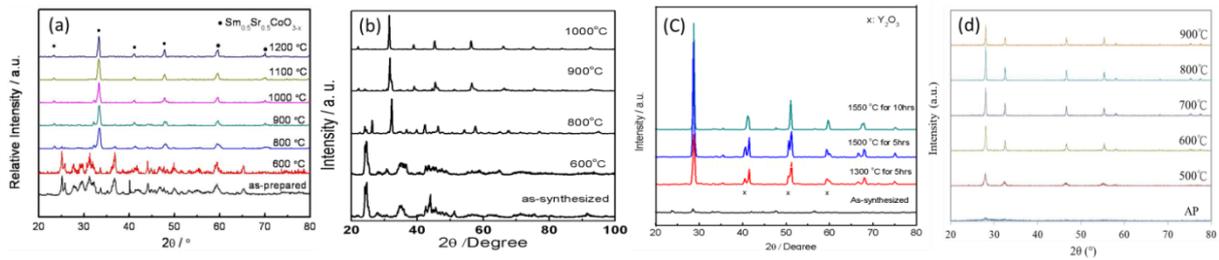


圖 2. 研製之粉體材料在不同煅燒溫度下之 XRD 圖譜：(a) SSC；(b) BSCF；(c) BYCZ；(d) ESB

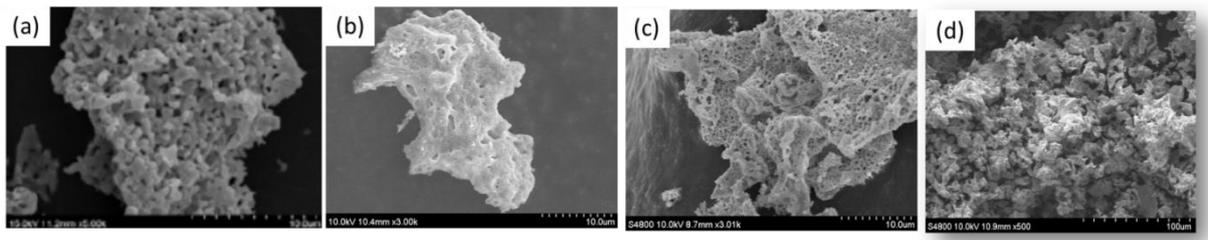


圖 3. 研製之粉體材料經煅燒處理後之 SEM 圖：(a) SSC；(b) BSCF；(c) BYCZ；(d) ESB

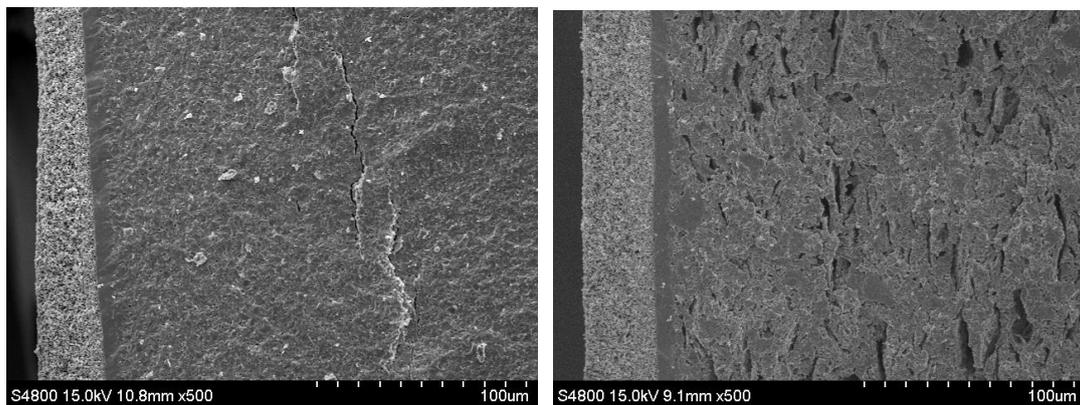


圖 4. 本年度製程技術改善所得之單元電池之 SEM 微結構圖：(a) 具一般陽極孔隙度之電池片，(b) 具高陽極孔隙度之電池片

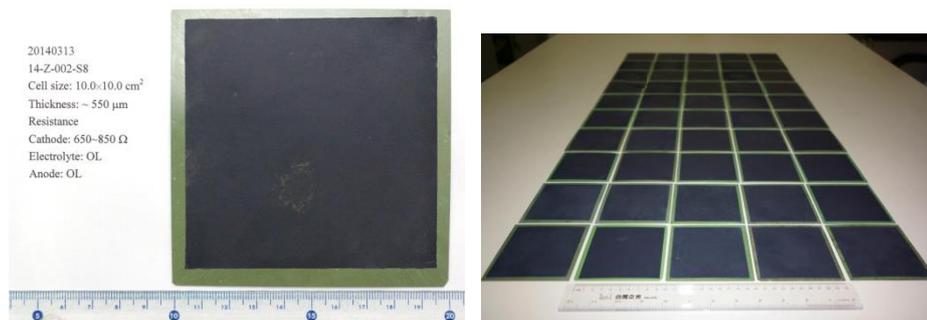


圖 5. 本年度電性效能提升之商品化規格之單元電池外觀

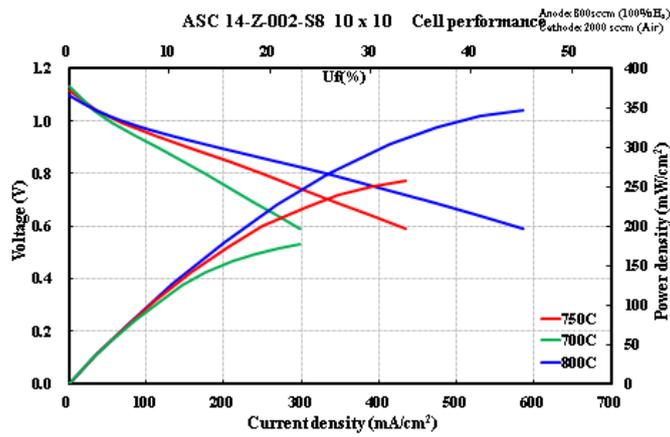


圖 6. 本年度電性效能提升之商品化規格之單元電池在不同溫度下之 V-I-P 圖

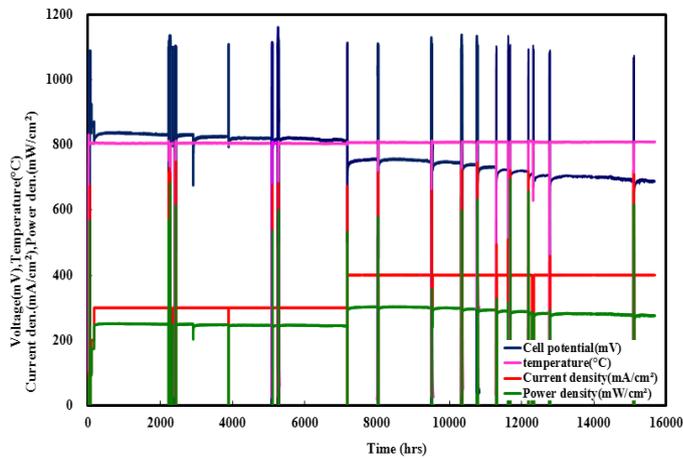


圖 7. 商品化規格之單元電池 15,000 h 之電性效能耐久性測試圖

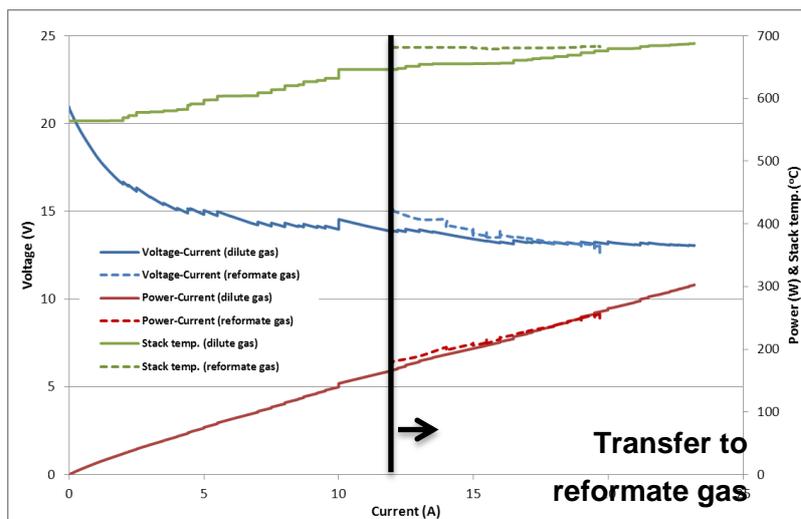


圖 8. ASC 單元電池-18 cell Stack 在無電熱式系統測試結果



圖 9. 專利技術「硝酸鹽燃燒法製備奈米或次微米級的精密陶瓷粉體程序」榮獲 2014 年台北國際技術發明展獲得金牌獎

附註：學術活動及研究成果(包含主撰及共撰或共同發明人)

一、期刊論文

1. M.C. Lee, *et al*, "Development and Application of SOFC-MEA Technology at INER", *Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2013/11, Vol. 34, Issu. 4, pp. 41-66 (SCI, EI).
2. W.X. Kao, *et al*, "Fabrication and Characterization of a $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}-Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ Composite Cathode for an Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell", *ECS Transactions*, 2014/10, 59 (1), pp. 183-195 (SCI, EI).
3. T.N. Lin, *et al*, "Synthesis of $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2}O_{5+\delta}$ powder and its application as composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell", *Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, in press (SCI, EI).
4. W.X. Kao, *et al*, "Oscillation phenomenon induced by a low-porosity anode structure in the solid oxide fuel cell", 2014/09, *Key engineering Materials*, submitted (SCI, EI).
5. W.X. Kao, *et al*, "Fabrication and characterization of the anode-supported solid oxide fuel cell with Ni current collector layer", 2014/12, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, submitted (SCI, EI).

二、國際會議

1. T.N. Lin, *et al*, “Synthesis of $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ powder and its application as composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell, 11th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC): Materials, Science and Technology, Daytona Beach, FL, USA.
2. T.N. Lin, *et al*, “ $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ carbonate composite as an electrolyte used in the low temperature SOFC”, 11th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC): Materials, Science and Technology, Daytona Beach, FL, USA.
3. W.X. Kao, *et al*, “Fabrication and Characterization of a $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Composite Cathode for an Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell, ECEE 2014 Electrochemical Conference on Energy & the Environment, Shanghai, P.R. China.
4. T.N. Lin, *et al*, “Performance and durability evaluation of anode-supported Solid Oxide Fuel Cell after 10,000 hours operation”, International Union of Materials Research Societies–International Conference on Electronic Materials 2014 (IUMRS-ICEM2014), Taipei, Taiwan.
5. R.Y. Lee, *et al*, “Overview and Perspectives of SOFC Technology Development in Taiwan”, 2014/07, 11th European SOFC and SOE Forum 2014, Lucerne, Switzerland.
6. W.X. Kao, *et al*, “Oscillation phenomenon induced by a low-porosity anode structure in the solid oxide fuel cell”, 2014/09, The International Conference on Machining, Materials and Mechanical Technologies (IC3MT 2014), Taipei, Taiwan.
7. J.K. Lin, *et al*, “Application of Taguchi method to optimize the operating parameters for commercial SOFC”, 2014/09, The International Conference on Machining, Materials and Mechanical Technologies (IC3MT 2014), Taipei, Taiwan. .

三、國內會議

1. H.Y. Kuo, *et al*, ”Fabrication and performance evaluation of the solid oxide fuel cell with YSZ-LSM Composite Cathode”, 2014/10, 2014 The 9th National Conference on Hydrogen Energy and Fuel Cell, The 1st Taiwan Energy Association Annual Meeting—HEFC2014.
2. H.Y. Kuo, *et al*, ” Investigation on the performance improvement via composite cathodes selection and fabrication of the anode-supported solid oxide fuel cell with a commercial specification”, 2014/12, 2014 TwIChE Annual Meeting, submitted abstract, Taoyuan, Taiwan.

四、邀請演講

林泰男，“Development and Application of SOFC-MEA Technology at INER”，日本國立九州大學應用化學系，August 26th (2014)。

五、專利

1. M.C. Lee, *et al*, “Process and apparatus of CO_2 energy source adopted in solid oxide fuel cell”, Japan patent No. 特許第5468533號 (2014.02.07).
2. M.C. Lee, *et al*, “Process and apparatus of CO_2 energy source adopted in solid oxide fuel cell”, US patent No. 8,679,700B2 (2014.03.25).

3. T.N. Lin, *et al*, “A novel process for fabrication of a sputter deposited fully dense electrolyte layer embedded in a high performance membrane electrolyte assembly of solid oxide fuel cell”, ROC Patent No. I441384 (2014.06.11).
4. W.X. Kao, *et al*, “A process for fabrication of a fully dense electrolyte layer embedded in membrane electrolyte assembly of solid oxide fuel cell”, ROC Patent No. I441385 (2014.06.11).
5. J.C. Chang, *et al*, “A current collection apparatus and method of processing for a solid oxide fuel cell”, ROC Patent No. I451619 (2014.09.01).
6. Y.C. Chang, *et al*, ”Formulation of nano-scale electrolyte suspensions and its application process for fabrication of solid oxide fuel cell-membrane electrode assembly (SOFC-MEA)”, ROC Patent No. I458173 (2014.10.21).
7. J.C. Chang, *et al*, “A current collection apparatus and method of processing for a solid oxide fuel cell”, US Patent 領證中 (2014.05.02).
8. M.C. Lee, *et al*, “Measurement process for determination of the optimum contact pressure among components of a solid oxide fuel cell stack in the packaging process and its measurement apparatus”, EU Patent 領證中 (2014.06.11).
9. T.N. Lin, *et al*, “A novel process for fabrication of a sputter deposited fully dense electrolyte layer embedded in a high performance membrane electrolyte assembly of solid oxide fuel cell”, US Patent 領證中 (2014.09.03).
10. T.N. Lin, *et al*, “A fabrication process for production of SOFC-MEA with a pore array anode structure for improving output power density”, EU Patent 申請中 (2014.10.28).
11. T.N. Lin, *et al*, “A fabrication process for production of SOFC-MEA with a pore array anode structure for improving output power density”, ROC Patent 申請中 (2014.10.29).

金屬支撐型固態氧化物燃料電池元件研製

一、前言

延續 102 年度工作規劃重點，103 年度之工作重點有以下幾項：(1)自製鎳鈿超合金透氣基板之特性精進以及金屬支撐型固態氧化物燃料電池片(Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell, MS-SOFC)電池片性能改進。(2)具有量產潛力之多孔透氣基板製程開發。(3)以大氣電漿噴塗技術(Atmospheric Plasma Spraying, APS)進行 LSM 金屬連接板保護膜製程開發。(4)配合計畫需求，生產 1 kW 電池堆測試所需之 MS-SOFC 電池片，並完成 SOFC 發電系統驗證。就 MS-SOFC 電池片而言，金屬基板的結構影響電池片性能甚巨，因此本計畫針對金屬透氣基板之結構與製程進行改進，觀察 MS-SOFC 電池片的性能改善情況。此外，為增進 SOFC 電池片在高溫操作時的穩定性，本計畫以嫻熟的 APS 技術進行緻密的 LSM 膜層製備，藉由保護膜層的披覆達到降低金屬連接板氧化速率與鉻蒸氣揮發現象。

根據本計畫先前的研究結果指出，金屬基板的透氣表現會大幅度地影響 MS-SOFC 電池片發電表現，增加基板透氣率可以提升電池片的發電功率，提升基板透氣率的手段主要透過金屬粉末原料粒徑選擇與降低基板厚度達成，本計畫使用大顆粒尺寸的粉末原料創造高透氣性的基板微結構。然而，在進行 MS-SOFC 電池片的製備過程中，因為噴塗過程的高溫所造成的熱應力容易造成噴塗基板的翹曲變形，不利於後續的組裝、銲接與拉電。所以在降低基板厚度的方式中，為了避免噴塗後的 MS-SOFC 電池片變形量過大，基板厚度僅能控制在 1.2 mm。為了提升 MS-SOFC 電池片的發電功率並且維持金屬基板的強度要求，本計畫設計在金屬基板的背面預留透氣孔道，在不嚴重影響基板強度的前提下，有效率地改善基板的透氣表現，預留透氣孔的密度為 4 孔/cm²，深度為 0.5 mm。

針對工作重點(2)，在目前的滾壓製程製備金屬透氣板材的方法外，另行開發 2 種具量產潛力之生產製程，第 1 種為模壓技術進行金屬透氣板材的製備，透過噴霧乾燥設備，將鎳與鈿的金屬粉末充分混合並造粒，再將已造粒過的鎳鈿粉團置入平板型模具中進行乾壓。透過噴霧造粒製程參數調整、粉團尺寸選擇、成型與燒結參數優化，完成多孔鎳鈿超合金基板製備，此法的好處是尺寸控制精準且具備未來量產的潛力，可增加 MS-SOFC 電池片的產製速度。第 2 種方式為利用刮刀成型技術進行金屬透氣板材的製備，目前做法係將鎳粉末與黏結劑、塑化劑、分散劑與溶劑充分混合完成金屬漿料製備，經過刮刀成型後之鎳金屬生胚再經過高溫燒結、合金化與表面細化等處理完成鎳鈿多孔透氣基板之製備，此技術除了具備量產潛力，還可使用大顆粒尺寸之原料粉末，有益於金屬基板在高溫環境下之材質穩定性。

針對工作重點(3)而言，作為 SOFC 連接板的金屬材料必須具備以下特性，1. 在高溫(700~900°C)氧化與還原環境下，具有抗氧化、抗還原與抗潛變的能力。2. 在氧化環境下所生成的表面氧化層具有導電性，而且不易脫落。3. 具備氣密性，避免氣體混合。4. 熱膨脹係數與 SOFC 電池片的電池組件接近。截至目前為止，最被廣泛使用

的材料以含鉻量大於 20 wt.% 以上的合金為主。然而，此類型的金屬連接板在 SOFC 電池堆的高溫氧化環境下會有 Cr 揮發(Chromium Vaporization)的現象產生，這些 6 價的氣態含鉻物質(CrO_2OH_2 或 CrO_3)會再進一步藉由電化學反應的方式，在陰極的三相點(Three Phase Boundary, TPB)與電子反應，還原成固態 Cr_2O_3 ，造成陰極的活性表面被 Cr_2O_3 覆蓋，導致發電效率衰退。相關研究指出，以 LSM 材料做為金屬連接板保護膜可以大幅地增加連接板的抗氧化與抗鉻揮發能力，但是在 APS 製程中所獲得的 LSM 膜層，常因為電漿氣體使用與其他製程參數的影響，造成不純相與龜裂嚴重的膜層產生，如此將嚴重影響連接板的電性表現，因此，本計畫規畫進行緻密、無雜相且無貫穿裂痕的電漿噴塗 LSM 保護膜製備技術開發。

此外，針對工作重點(4)，將 102 年底完成製備的 36 片 MS-SOFC 電池片，送交與電池堆與系統小組，一同合作進行 1 kW 的 MS-SOFC 發電系統測試，驗證 MS-SOFC 電池片的各項性能。此外，為配合計畫需求，仍將繼續生產 1 kW 電池堆測試所需之 MS-SOFC 電池片，進行相關測試。

二、實驗方法步驟

(一) 金屬基板製備(滾壓製程)

1. 成型：以粗(約 $\geq 130 \mu\text{m}$, $d_{50}=158 \mu\text{m}$)及細粒徑($d_{50}=128 \mu\text{m}$)之鎳粉以及鉬粉(Mo, $d_{50}=3 \mu\text{m}$)作為原始材料，混合以 PVA 與水製備而成的黏結劑，在預成型模板上進行滾壓成型，達到所需厚度後，置於陰涼處陰乾，預成型模具尺寸為 $12 \times 12 \text{ cm}^2$ ，預成型模具之示意圖(如圖 1)所示。
2. 燒結：成型後之胚體置於高溫氣氛爐內，通入氫氫混合氣，進行最高溫度 $1,200 \sim 1,400^\circ\text{C}$ 持溫 4~6 h 的成型燒結。
3. 補強：基板補強主要透過是機械加壓完成，將鎳鉬基板置於平板型模具中，在施壓 40 ton 持續 5 分鐘完成長溫機械加壓動作。
4. 表面孔洞細化：先以 $20 \sim 45 \mu\text{m}$ 的鎳漿料於鎳鐵基板表面填補孔洞，再以 $10 \mu\text{m}$ 之鎳粉均勻鋪覆於基板表面進行孔洞細化，並於 $1,200 \sim 1,250^\circ\text{C}$ 條件下燒結 3~4 h，此階段以基板透氣率做為鎳鐵基板製備的最後衡量標準。

(二) 金屬基板製備(模壓製程)

1. 噴霧造粒：以 d_{50} 約 $12.8 \mu\text{m}$ 之鎳粉、 $d_{50}=3 \mu\text{m}$ 之鉬粉(Mo)以及作為造孔劑的碳粉作為原始材料，混合以 PVA 或 HPMC 與水製備而成的黏結劑，在常溫下攪拌 12 h，完成金屬粉末漿料的製備，鎳粉、鉬粉、碳粉與黏結劑的使用份量分別為 185 公克、15 公克、10~15 公克(5~7.5 wt%)與 2 公克(0.75 wt%)。在 250°C 入口溫度、 125°C 出口溫度、16,000 rpm 的轉盤轉速下，完成鎳鉬金屬的噴霧造粒程序。
2. 乾壓：乾壓模具之結構示意圖如(圖 2)所示，將鎳鉬粉團置入乾壓模具後，在單軸加壓設備中進行機械加壓，成型壓力(20~50 噸)、加壓速度(1~20 噸/分)、持壓時間(0~5 分鐘)，完成 $6 \times 6 \text{ cm}^2$ 的平板型生胚，乾壓成型示意圖如(圖 3)所示。
3. 燒結熱處理：最後燒結溫度為 $1,000 \sim 1,250^\circ\text{C}$ 。

(三) 金屬基板製備(刮刀成型製程)

1. 漿料調配：以粗(約 $\geq 130 \mu\text{m}$, $d_{50}=158 \mu\text{m}$)及細粒徑($d_{50}=128 \mu\text{m}$)之鎳粉作為原始材料，使用三度空間混合機進行鎳粉與 PVB、塑化劑、曼哈頓魚油、甲苯等材料完成漿料製備，混合所所需時間為 12 h。
2. 成型：金屬漿料進行刮刀成形前須進行真空除泡步驟，將金屬漿料置入真空腔體中並進行抽氣動作，待腔體內壓力低於 -700 mg/cm^2 後持壓 1~3 分鐘，回復氣體壓力至常壓並重複真空除泡動作 2 次。經過成形後之鎳金屬生胚經過裁切後須進行最高溫度 $1,350^\circ\text{C}$ 持溫 6 h 的成型燒結。
3. 合金化：使用金屬鈿粉($d_{50}=3 \mu\text{m}$)為合金化材料，以真空含浸方式將鈿粉末沉積於鎳骨架表面，再輔以 $1,200^\circ\text{C}$ 持溫 2 h 之熱處理，促進鎳鈿合金之形成，重複真空含浸與合金熱處理之步驟直至鎳鈿合金中鈿含量達到 6wt%。
4. 補強：基板補強主要透過是機械加壓完成，將鎳鈿基板置於平板型模具中，在施壓 40 ton 持續 5 分鐘完成長溫機械加壓動作。
5. 表面孔洞細化：先以 $20\sim 45 \mu\text{m}$ 的鎳漿料於鎳鐵基板表面填補孔洞，再以 $10 \mu\text{m}$ 之鎳粉均勻鋪覆於基板表面進行孔洞細化，並於 $1,200\sim 1,250^\circ\text{C}$ 條件下燒結 3~4 h，此階段以基板透氣率做為鎳鐵基板製備的最後衡量標準。

(四) APS 噴塗三層電解質膜層程序

MEA 結構如(圖 4)所示，Ni-Mo-Fe 為使用之基板，LSCM 與 LDC/Ni 可視為陽極層，LDC 及 SDC 為擴散阻障層，LSGM 為電解質層，LDC 與 SDC 亦可視為電解質層，SDC/SSC(50:50)為陰極介面層，而 SDC/SSC(25:75)則可視為陰極集電層，36 片 MS-SOFC 電池片的三層電解質層噴塗程序如下所列：

1. $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.55}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC)膜層噴塗程序

- (1) 將已完成 LSCM 與 LDC/NiO 膜層噴塗的基板升溫至 940°C ，待溫度穩定後，進行電漿火炬之掃描，為防止基板表面溫度過低，只掃描 2 道次即停止噴塗。
- (2) 覆蓋保溫棉毯，待基板溫度回復至原設定溫度後，始繼續進行 LDC 膜層製備，所需之等待時間約為 30 分鐘。
- (3) 進行電漿火炬之掃描，掃描完成 2 道次後即停止掃描，進行 LSGM 膜層的製備。

2. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)膜層噴塗程序

- (1) 將已完成 LDC 膜層製備之基板升溫至 940°C ，待溫度穩定後，進行電漿火炬之掃描，為防止基板表面溫度過低，只掃描 3 道次即停止噴塗。
- (2) 覆蓋保溫棉毯，待基板溫度回復至原設定溫度後，始繼續進行 LSGM 膜層製備，所需之等待時間約為 30 分鐘。
- (3) 重複 2.a 與 2.b 之步驟，至 LSGM 膜層達到原始設定之噴塗道次為止。

3. $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)膜層噴塗程序

- (1) 將已完成 LSGM 膜層製備之基板升溫至 940°C ，待溫度穩定後，進行電漿火炬之掃描，為防止基板表面溫度過低，掃描 2 道次即停止噴塗。
- (2) 覆蓋保溫棉毯，待基板溫度回復至原設定溫度後，始繼續進行 LDC 膜層製備，所需之等待時間約為 30 分鐘。

(3) 進行電漿火炬之掃描，掃描完成 2 道次後即停止掃描，完成電解質膜層的製備。

(五) LSM 保護膜製備

1. LSM 粉末基本性質與相關處理步驟

本計畫所使用的 Inframat LSM 粉末之晶相鑑定結果如(圖 5a)所示，結果顯示所使用的粉末為具有高電子導電性之鈣鈦礦(perovskite)結晶結構。然而，本批粉末在實際應用於氣動式送粉設備時，仍有送粉不連貫之問題，因此，在進行電漿噴塗程序前，將本批粉末進行再造粒處理，經過再造粒後的 LSM 粉末具有近球型的粉團外觀，其形貌觀察如(圖 5b)所示，經實際送粉測試後，確認再造粒處理可大幅提升 LSM 粉末的流動性，因此在 LSM 保護膜製備項目中所使用的粉末，皆經過再造粒處理。此外，在本案執行初期，使用再造粒但未篩分的 LSM 粉末於電漿噴塗製程中，進行金屬連接板保護膜的製備，相關結果顯示以此類未篩分的粉末進行 APS 噴塗所得到的保護膜層具有鍍膜品質不良的缺點，因此，後續的 LSM 粉末在重新造粒處理後，皆施以粉末篩分處理，本案主要使用的粒徑範圍為 20~45 μm 。

2. 金屬連接板基本性質與相關處理步驟

本計畫所使用的金屬連接板共計有 Crofer[®] 22 H (以下簡稱 22H)、Crofer[®] 22 APU (以下簡稱 APU)以及 SS441 等 3 種基板，其中的 22H 基板經過 800°C/12 h 預氧化處理後的之晶相鑑定結果如(圖 5a)所示，確認本案所使用之金屬連接板屬於肥粒鐵系(Ferritic phase)的金屬連接板。所使用的金屬連接板表面在進行 APS 噴塗程序前，皆施以表面噴砂處理，所使用的磨砂材質為氧化鋁，在 1×1 cm^2 的基板表面進行 1 分鐘的表面噴砂，增加基板表面粗糙度提升膜層附著力。此三種金屬基板在進行 APS 噴塗程序前，有部分樣品會經過一道預氧化(pre-oxidation)處理步驟，預氧化條件為：大氣環境下以每分鐘 3°C 之升溫速率升溫至 800°C，並且在 800°C 的條件下持溫 12 h，最後以爐冷的方式完成預氧化處理步驟。初步實驗結果證明，基板預氧化處理對於後續的長時高溫電性量測具有重要影響，因此，相關結果將載明基板的預氧化處理條件。在本案執行初期，部分具有 APS-LSM 保護膜的樣品會被施以後熱處理，以求初步了解 APS-LSM 保護膜經過 1 次熱循環後的表面形貌變化，此後熱處理之條件為：大氣環境下以每分鐘 3°C 之升溫速率升溫至 800°C，並且在 800°C 的條件下持溫 2 h，最後以爐冷的方式完成後熱處理步驟。

3. 高溫長時增重分析

金屬連接板保護膜的主要功用在於降低因為高溫氧化所造成的氧化層厚度，避免金屬連接板過度氧化造成氧化層脫落，為了解 APS-LSM 保護膜對於金屬連接板的保護效果，可進行金屬連接板試片的高溫長時增重實驗了解其氧化增重行為。高溫長時增重實驗規劃如下所述，實驗對象為 Crofer 22 H 與 Crofer 22 APU 兩種材料，受測材料之尺寸為 2×2×0.15 cm^3 的塊材，有披覆 APS-LSM 保護膜的基板皆經過預氧化處理增加抗氧化能力，使用氣氛為大氣環境，所有試片根據持溫時間條件，可區分為 5 組，每組試片包含沒有保護膜的 22H 與 APU

試片各 1 件，以及有 15 μm 保護膜的 22H 與 APU 試片各 1 件，持溫時間分別為 200、480、600、800 與 1,000 h。

4. 大面積保護膜電性分析

製備商業化尺寸($10\times 10\text{ cm}^2$)之金屬連接板保護膜於經過預氧化處理之 Crofer 22H 基板表面，披覆 APS-LSM 保護膜的大面積試片如(圖 6)所示，其高溫量測位置圖如同圖 6 所示，噴塗條件如同表 3 中的 6 道次噴塗。

(六) 電池片測試

測試 $5\times 5\text{ cm}^2$ MS-SOFC 電池片之使用氣體條件為：陽極氣體(100% H_2)，總流率為 335 cc/min；陰極氣體(100% 空氣)，670 cc/min，測試溫度範圍：750~650 $^\circ\text{C}$ ，藉由 AC Impedance 量測取得 MSC 電池片之阻抗表現，施加電壓振幅為 $\pm 20\text{ mV}$ 。

(七) MS-SOFC 電池堆組裝與測試

採用標準製程 $10\times 10\text{ cm}^2$ 的鎳鉬鐵多孔透氣板完成 36 片電池堆的組裝，先在氫氧環境下進行電池堆的測試，再將測試完成的 36 片電池堆置入 SOFC 發電系統內進行測試，基板，陽極通入 28 liter/min H_2 與 10 liter/min N_2 作為燃料，陰極通入 72 liter/min 空氣進行功率測試，測試溫度 710 $^\circ\text{C}$ 。在 SOFC 發電系統測試中，陽極通入 4.2 liter/min 甲烷、3.5 liter/min 空氣以及 7.56 cc/min 水，陰極通入 66 liter/min 空氣，測試溫度 700 $^\circ\text{C}$ 。

三、結果與討論

(一) 高透氣滾壓基板結果

(圖 7a)所示為標準型與新型基板的橫截面結構示意圖，相較於標準型基板，新型基板在基板背部預留 4 孔/ cm^2 的透氣孔道，將氣體穿透路徑由 1.2 mm 降低至 0.7 mm，在不嚴重影響基板強度的前提下完成 $5\times 5\text{ cm}^2$ 的高透氣性金屬基板製備，實際照片如(圖 7b)所示，該類型基板的透氣率皆可達到 3 Darcy 以上，符合 MS-SOFC 電池片基板高透氣性需求，而且，電池片經過電漿噴塗後，曲率半徑也達到測試需求。該電池片在電池片測試環境下的 I-V-P 數據如(圖 8)所示，結果顯示在 575~750 $^\circ\text{C}$ 測試溫度區間，其 OCV 值(開路電壓)皆可達到 1.1 V 以上，顯示電池片的電解質層達到氣密性要求。在 600、650、700 以及 750 $^\circ\text{C}$ 的測試溫度下，新型 MS-SOFC 電池片在電池電壓為 0.8 V 的條件下，其發電功率有 400、644、861 與 998 mW/cm^2 的發電功率表現，相較於標準型基板的電性表現有明顯的增益效果。(圖 9)為新型基板在基板背部預留 5 孔/ cm^2 的透氣孔道之電性量測結果，相較於 4 孔/ cm^2 的透氣基板，5 孔/ cm^2 之基板可提供氣體更多的透氣孔道進而促進電池片發電功率之提升，在 600、650、700 以及 750 $^\circ\text{C}$ 的測試溫度以及 0.8 V 的電池電壓條件下，其發電功率有 426、676、1,013 以及 1,161 mW/cm^2 的發電功率表現，結果顯示 5 孔/ cm^2 的透氣孔道設計可更進一步地提升 MSC 電池片的發電功率。(圖 10)所示為新型 MS-SOFC 電池片(4 孔/ cm^2)的長時穩定性測試結果，在 650 $^\circ\text{C}$ 與 400 mA/cm^2 的測試條件下，經過約 320 h 測試後，電池電壓由 920 mV 降低至 904 mV，電池衰退率約 5.24 %/1,000 h。但是，經過 820 $^\circ\text{C}$ 的升溫與回復開路狀態的熱處理後，電池片在定電流測試之電池電壓可以回復到起始定電流測

試的電壓值 920 mV，展現 MS-SOFC 電池片的特殊性能。(圖 11)為新型 MS-SOFC 電池片(5 孔/cm²)的長時穩定性測試結果，其 MEA 結構由基板至陰極依序為 NiMo/Micro YSZ-NiO/LDC-NiO/SDC/LSGM/SDC/50%SDC+50%SSC/25%SDC+75%SSC，在 700°C、400 mA/cm² 的條件下，經過約 1,035 h 測試後，其操作電壓由 798 mV 降低至 760 mV，衰退率約為 4.2 %/1,000 h。上述電池片如有焊接框架，因框架提供更好的機械強度，再測時其衰減率有機會更低。

(二) 模壓基板結果

以模壓方式進行透氣性基板製備前，為求達到粉末均勻混合與良好流動性的要求，需先針對鎳、鈿與碳粉進行噴霧造粒，再利用所得到的近球型粉團進行乾壓成型。經過實驗後發現，大尺寸的鎳顆粒不利於噴霧造粒製程，而且在乾壓成型後所得到的生胚強度不足，因此，將鎳粉末顆粒由 d₅₀ 約 140 μm 降低至 d₅₀ 約 12.8 μm，鈿粉與碳粉的 d₅₀ 粒徑分別控制在 6.25 與 4.92 μm。(圖 12)所示為噴霧造粒後的粉團表面形貌，由圖中可知粉團的粒徑大約在 40 μm，藉由 EDS 成份分析可以確認鈿顆粒成功地附著於鎳顆粒表面。乾壓後的生胚經過高溫燒結處理後，因為碳粉添加量的變化，基板透氣率亦隨之在 0.26 至 0.45 Darcy 之間變化，相關重要參數與性質如[表 1]所示。此 3 組數據中，以編號 CM5 的電池片具有最佳的發電效率表現，該電池片在 750°C 與 0.77 V 電壓下，最高功率可達 1,112 mW/cm²，CM3 與 CM4 則分別為 1,060 與 1,087 mW/cm² (@750°C & 0.74 V)，結果顯示以模壓方式製備得到的 MS-SOFC 電池片亦具有高發電效率的特性，CM5 的 I-V-P 測試結果如(圖 13)所示。針對 CM5 進行約 130 h 的長時穩定性測試，CM5 的測試結果如(圖 14)所示，CM3 與 CM4 的衰退率達 25 %/1,000 h 以上，而提升基板燒結溫度的 CM5 樣品，其衰退率可降低至 15.5 %/1,000 h，結果顯示，模壓基板之燒結溫度若提升至 1,250°C，對於電池片後續的發電效率沒有明顯增益效果，但是對於長時穩定性能則有明顯的改善效果。(圖 15)為增加燒結溫度至 1,250°C 之模壓基板的 MS-SOFC 電池片的長時穩定性量測結果，在 700°C、400 mA/cm² 的條件下，其最佳衰退率達 7.6%/1,000 h (計算起點 1,333 h 至 2,435 h)。

(三) LSM 保護膜成果

1. 大噴塗功率結果

利用 APS 製程進行 LSM 保護膜製備過程中，過高的噴塗功率將導致 LSM 膜層出現第二相，影響樣品的電性表現，因此，本計畫先以 50、54 kW 的大噴塗功率進行 LSM 膜層的噴塗，確認該噴塗功率是否適合進行 LSM 膜層製備。相關的製程參數如[表 2]所示，(圖 16)所示為不同噴塗功率之 LSM 膜層在後熱處理前後的晶相鑑定結果，由圖中可知，在大電漿功率(50~54 kW)條件下，LSM 的繞射峰有寬化現象產生，卻不致於因為過熱導致 LSM 產生雜相，而且由該圖可知，APS-LSM 膜層經過後熱處理仍可維持鈣鈦礦結構，沒有第二相產生。在 50 kW 的噴塗功率下，所得到的 APS-LSM 膜層之表面形貌如(圖 17a)所示，LSM 粉末熔融情況優良，沒有嚴重龜裂現象產生。經過 800°C/2 h 的後熱處理後，LSM 膜層也沒有誘發裂紋(induced crack)出現如(圖 17b)所示。(圖 18)則是 50 kW 樣品的橫截面觀察結果，沒有穿透的裂紋產生，僅發現少量的封閉式孔洞，其 EDS

成分分析結果顯示該膜層之化學組成約為 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ，與原始 LSM 粉末標示之化學組成 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_{3-\delta}$ 接近，但是在 LSM 膜層與基板界面有明顯的深色區域出現，經過線性掃描 EDS 分析，其主要由高含量的 Fe、Cr 氧化物所組成，此區域之形成與基板的預氧化處理與大氣電漿噴塗製程有關，被稱為 thermally grown oxide (TGO)，此 TGO 層對於後續 LSM 保護膜的實際影響程度有待後續實驗證明。在大噴塗功率(50、54 kW)下所得到的 LSM 保護膜披覆於未預氧化 Crofer[®] 22 H 基板之高溫(800°C)長時 ASR 量測結果如(圖 19)所示，樣品的 ASR 值上升速率隨著量測時間增加而逐步下降，主要原因與氧化層之結構、厚度或緻密性隨時間增加而有所改變所導致，例如氧化層厚度隨時間增加而增厚、氧化層結構可能隨時間增加而有所改變以及氧化層隨時間增加而更加緻密等原因，造成外界氧元素擴散至金屬連接板的速率下降有關。此外，在不同的噴塗功率下所得到的 LSM 保護膜其 ASR 電性表現也有明顯不同，以 50 kW 樣品而言，其起始 ASR 值為 $2.05083 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，經過約 599 小時的量測後，其 ASR 值上升至 $5.00675 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 值上升率為 $0.004927 \text{ m}\Omega\text{cm}^2/\text{h}$ 。54 kW 樣品之起始 ASR 值為 $2.97608 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，經過約 599 小時的量測後，其 ASR 值上升至 $6.2296 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 值上升率為 $0.005423 \text{ m}\Omega\text{cm}^2/\text{h}$ 。結果顯示，以 50 kW 功率進行噴塗的樣品具有較低的 ASR 起始值與較低的平均 ASR 上升率，造成此現象的主要原因是 50 kW 樣品在噴塗過程中所產生的 TGO 層厚度較薄，所以有較低的起始 ASR 值，而且，50 kW 樣品的 LSM 膜層已經具備足夠的緻密度，所以具有不錯的平均 ASR 上升率表現。雖然 50 kW 樣品有較低的平均 ASR 值上升率，但兩者之平均 ASR 值上升率已差異不大，可能在實驗誤差範圍內。

2. 高溫長時測試後分析結果

此部分分析結果主要針對 50 與 54 kW 樣品，經過高溫長時電性量測後的表面微結構觀察為主，(圖 20)所示為 50 kW 樣品經過 599 小時量測後的鍍膜表面形貌，結果顯示，經過高溫長時電性量測後 LSM 保護膜沒有因此產生孔洞或裂紋，而且，經過電子顯微鏡快速檢視全樣品表面沒有發現膜層有脫落現象產生。該膜層之 EDS 成份分析結果如(圖 21)所示，經過高溫長時量測後的樣品其化學成份約為 $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$ ，顯示 Sr、Mn 元素比例略為下降，推測與膜層表面析出細小的顆粒或是膜層與金屬接板之間的互相擴散有關。此外，利用電子顯微鏡放大 2,000 倍，仔細檢視 50 kW 樣品表面結果顯示，極小區域的鍍膜表面有如(圖 22)所示的多角形顆粒產生，針對此種多角型顆粒進行 EDS 成分分析後，確認其為 Mn、Cr 的氧化物，根據相關文獻指出，含鉻的肥粒鐵系不鏽鋼披覆 LSM 保護膜後，在高溫氧化的作用下，極易出現 Mn、Cr 尖晶石氧化物，因此，這些多角型顆粒應為 Mn、Cr 的尖晶石氧化物，而且，此種尖晶石氧化物的化學組成差異大，由 $\text{Mn}_{1.98}\text{Cr}_{1.02}\text{O}_{4-\delta}$ 變化到 $\text{Mn}_{2.45}\text{Cr}_{0.55}\text{O}_{4-\delta}$ ，沒有特定比例。此外，這些尖晶石氧化物出現的位置周圍並沒有明顯的裂紋出現，而且這些位置都在膜層的相對薄點，據此推斷，尖晶石氧化物的生成地點為 LSM 保護膜的微小針孔(pinhole)處。因為本樣品的噴塗道次只有 4 次，膜層相對較薄，容易有 pinhole 產生。經由仔細觀察 6.67 mm^2 的鍍膜表面，發現 40

處的 Mn、Cr 尖晶石氧化物，換言之，其尖晶石出現密度為 $5.99 \text{ 顆}/\text{mm}^2$ ，此密度相對於以濺鍍法在相同金屬連接板上鍍 LSM 保護膜的效果而言，有大幅度的改善現象，由約 $3,011 \text{ 顆}/\text{mm}^2$ 降低至約 $6 \text{ 顆}/\text{mm}^2$ 。

3. 不同連接板測試結果

根據相關文獻指出，金屬連接板保護膜在不同金屬基板上的保護效果不同，因此，本案選用 Crofer 22 H、Crofer 22 APU 以及 SS441 等三種常用的 SOFC 金屬連接板做為基板，以 TriplexPro 200 系統進行不同膜層厚度對金屬連接板高溫長時電性影響之探討，主要噴塗參數如[表 3]所示。經過約 4,930 小時的 ASR 測試後，噴塗 4 道次(約 $12.5 \mu\text{m}$ 厚)的 LSM 保護膜樣品之電性表現如(圖 23)所示。由圖中可知，APU 樣品的起始 ASR 值為 $1.35 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，經過 4,930 h 高溫量測後，ASR 值上升至 $4.16 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 上升率為 $0.569 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ 。SS441 樣品的起始 ASR 值為 $1.65 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，經過 4,930 h 高溫量測後，ASR 值上升至 $10.27 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 上升率為 $1.748 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ 。根據圖 23 可知，22H 與 APU 樣品的平均 ASR 上升率隨著量測時間增加而下降。噴塗 6 道次(約 $15 \mu\text{m}$ 厚)的 LSM 保護膜樣品之電性表現如(圖 24)所示，相關數據表現如下：22H 樣品的起始 ASR 值為 $2.11 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，經過 4,930 h 高溫量測後，ASR 值上升至 $8.44 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 上升率為 $1.284 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ 。APU 樣品的起始 ASR 值為 $1.908 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，經過 900 小時高溫量測後，ASR 值上升至 $5.133 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 上升率為 $0.654 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ 。SS441 樣品的起始 ASR 值為 $2.53 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，經過 4,930 h 高溫量測後，ASR 值上升至 $8.856 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，平均 ASR 上升率為 $1.282 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ 。綜合圖 23、24 可知隨著保護膜厚度增加所有樣品的起始 ASR 值亦隨之增加，但是平均 ASR 上升率隨之下降，確認保護膜厚度增加可以有效增加金屬連接板的保護能力。此外，三種金屬連接板中，以 APU 樣品的電性表現最好，推測與基板中的鉻金屬含量有關，三種基板中以 APU 樣品含有最高比例的鉻金屬，因此有相對較佳的電性表現。實驗結果顯示，APS-LSM 保護膜樣品之平均 ASR 上升率介於 $0.569\sim 1.748 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{h}$ 之間，此結果可滿足 SOFC 金屬連接板經過 40,000 小時操作後，其 ASR 值仍低於 $100 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 之要求。

4. 高溫長時增重分析

實驗結果如(圖 25)所示，未披覆 APS-LSM 保護膜的 22H 與 APU 試片的 1,000h 氧化增重率分別為 0.325 與 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ，分別大於有披覆 APS-LSM 保護膜試片的 0.1625 與 $0.25 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ，顯示 APS-LSM 膜層具有明顯的抗氧化能力。此結果與圖 26 與圖 27 之 XRD 結果相符，(圖 26)與(圖 27)為四種試片經過 600 h 氧化增重後的 XRD 分析結果，沒有披覆保護膜的試片經過長時間的高溫氧化後，基板表面已經形成大量的 $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 與 Cr_2O_3 氧化層，甚至因為氧化層過厚，導致無法取得基板的繞射訊號。經過 600 小時高溫氧化的 APS-LSM 試片則只有鈣鈦礦型 LSM 膜層的繞射峰存在，沒有其他第二相產生。

根據相關文獻報導指出，金屬連接板的氧化行為與離子傳導機制有關，其氧化增重率可以下式表示，

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p t + C \quad (1)$$

Δm 為氧化增重(g)， S 為試片面積(cm^2)， t 為時間(seconds)， K_p 為 parabolic rate constant ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)。以氧化增重率(g^2cm^{-4})對時間(seconds)作圖，繪製之圖形如(圖 28)，圖形顯示無論是有披覆保護或是沒有披覆保護膜的 Crofer 系列試片，其氧化增重行為皆符合 Parabolic rate law，根據方程式(1)所取得之 K_p 值已列於[表 4]。對比於美國 Pacific North National Laboratory (PNNL)所發表之無保護膜 Crofer 22 APU 數據，本案所量測得到之 K_p 值($7.41 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)與其數據($8 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)相近，顯示本案所測得的 K_p 值具有一定準確度。由表 4 中可知，披覆 APS-LSM 保護膜的 APU 試片，相較於未披覆保護膜的 APU 試片之 K_p 值降低 74.22%(由 $7.41 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ 降至 $1.91 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)，披覆 APS-LSM 保護膜的 22H 試片，相較於未披覆保護膜的 22H 試片之 K_p 值降低 71.08%(由 $2.87 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ 降至 $1.91 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)，顯示本案所製備的緻密保護膜可有效地降低金屬連接板的氧化增重情形。

5. 大面積($9 \times 9 \sim 10 \times 10 \text{ cm}^2$)試片噴塗結果

電性量測結果如(圖 29)與[表 5]所示，P1 至 P9 的數據對應圖 6 中的 Point 1 至 Point 9，結果顯示，各點間的起始 ASR 值變化落差達到 $1.575 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，主要原因是 APS 膜層的厚度差異所造成，在金屬連接板的長時操作要求下(40,000 h)，如此微小的起始數值差異將不致於影響金屬連接板的實際應用性。大面積試片的平均 ASR 上升率介於 1.321 至 $1.928 \text{ }\mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ 之間，此兩數值皆低於本案之目標值 $2.5 \text{ }\mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ ，而且接近小面積試片的平均 ASR 上升率變化範圍， $1.390 \sim 1.765 \text{ }\mu\Omega\text{cm}^2/\text{hr}$ ，顯示利用相同製程參數所製備的大面積膜層與小面積膜層之電性表現相近，有利於本案實驗結果之實際應用。

(四) 36 片 MS-SOFC 電池堆與發電系統成果

本計畫於 102 年底完成的 36 片 MS-SOFC 電池片其 MEA 結構如圖 4 所示，經由電池堆小組的組裝於 103 年初進行國內首次的 kW 級金屬支撐型 SOFC 電池堆發電測試，該組電池堆在 710°C 的測試條件下，有 $1,008 \text{ W}$ 的功率輸出(at 29.2 V ; 34.53 A)，成功達成計畫目標，相關實驗結果如(圖 30)所示。該組電池堆歷經 3 次升降溫以及拆卸再重組的過程，電池片的 OCV 值仍保持在 1.0 V 左右，顯示 MS-SOFC 電池片具有優異的耐熱震與耐機械震動的特質，對於未來 MS-SOFC 電池堆的後續維修工作有極大助益。(圖 31)所示為該組 MS-SOFC 電池堆於氫氧環境測試完畢後，置入 SOFC 系統小組所研發的 SOFC 發電系統中的測試結果，藍線為 MS-SOFC 電池堆的測試結果，紅線為商用 ASC 電池堆(HC Starck 公司產品)在相同系統中的測試結果。結果顯示，MS-SOFC 系統之總開路電壓可達 34.2 V ，僅略低於 ASC 系統的 34.9 V 。MS-SOFC 系統最大發電功率於 700°C 的爐溫下可達 642.7 W (總電流量 23 A)，功率表現幾乎等同於操作於更高溫的 ASC 系統，同時完成國內首次的金屬支撐型 SOFC 電池系統的發電測試。

此外，今年計畫中規劃生產之 36 片 MS-SOFC 電池片亦已於 12 月份完成製備與焊接作業，本次生產之 36 片電池片因為陽極隔離層所使用之材質不同，可區分成兩種型態電池片，其電池片結構資料如[表 6]所列，成功達成年度目標。

四、結語與未來工作重點

電漿噴塗團隊在 103 年度之期末工作成果如下，針對 1.自製鎳鉬超合金透氣基板之特性精進、2.具有量產潛力之多孔透氣基板製程開發、3.以 APS 進行 LSM 金屬連接板保護膜製程開發以及 4.自製 1kW 級 MS-SOFC 系統發電驗證研究，皆已達成今年度之期末預定目標。未來將持續針對基板性能改進、基板尺寸擴大、LSM 保護膜特性研究以及配合計畫需求產製 kW 級發電系統所需之 MS-SOFC 電池片進行相關研究工作。

表 1. 模壓基板相關參數與性質

	Ni (g)	Mo (g)	C (%)	binder (%)	Sintering Temp. (°C)	Permeability (Darcy)
CM3	185	15	7.5	0.75	1200	0.453
CM4	185	15	5	0.75	1200	0.37
CM5	185	15	5	0.75	1250	0.26

表 2. 大氣電漿噴塗功率之 TriplexPro 200 樣品參數表

噴塗系統	電壓(vol.)	電流(A)	噴塗功率(kW)
Triplex Pro200	115~120	348~450	50、54
氫氣 (slpm)	氮氣 (slpm)	氬氣(slpn)	氫氣(slpn)
40~50	5~30	1~5	0
掃瞄速度(mm/sec)	工作距離(mm)	送粉速率(g/min)	粉團尺寸(μm)
800	90	1.35	20~45
樣品後處理	使用基板	噴塗道次	
800°C/2hr	22H	4 次	

表 3. 使用未預氧化基板的 TriplexPro 200 樣品之噴塗參數表

噴塗系統	電壓(vol.)	電流(A)	噴塗功率(kW)
Triplex Pro200	117.5	425	50
氫氣(slp _m)	氮氣(slp _m)	氧氣(slp _m)	氬氣(slp _m)
40~50	5~30	1~5	0
掃瞄速度(mm/sec)	工作距離(mm)	送粉率(g/min)	粉團尺寸(μm)
800	90	1.35	20~45
樣品後處理	使用基板	噴塗道次	
800°C/2hr	未預氧化 22H 未預氧化 APU 未預氧化 SS441	4 or 6	

表 4. 氧化增重之 Parabolic rate constant 比較表

	Temperature (°C)	Time (hr)	Atmosphere	Parabolic rate constants, kp (10 ⁻¹⁴ g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹)	Note
Bare 22H	800	1000	Ambient air	2.87	INER
22H with APS-LSM coating	800	1000	Ambient air	0.83 (71.08% off)	INER
Bare 22APU	800	1000	Ambient air	7.41	INER
22APU with APS-LSM coating	800	1000	Ambient air	1.91 (74.22% off)	INER
Bare 22APU	800	1200	Ambient air	8	*PNNL
22APU with sputtered LSC coating	800	1200	Ambient air	3.2 (60.00% off)	*PNNL
22APU with sputtered LSF coating	800	1200	Ambient air	6.2 (22.50% off)	*PNNL

表 5. 10×10 cm² 與 1×1 cm² 試片之 ASR 上升率比較表

	Initial ASR (mΩcm ²)	Increment, ΔR (mΩcm ²)	Increasing rate, ΔR/t (μΩcm ² /hr)
Point 1	2.784	1.574	1.749
Point 2	2.099	1.414	1.571
Point 3	1.371	1.400	1.562
Point 4	1.435	1.189	1.321
Point 5	1.708	1.736	1.928
Point 6	1.441	1.710	1.900
Point 7	1.209	1.553	1.726
Point 8	1.239	1.686	1.874
Point 9	1.776	1.667	1.852
Sample 1	3.122	1.251	1.390
Sample 2	2.112	1.588	1.765

表 6. 103 年度製備之 36 片 MS-SOFC 電池片結構資料表

Type 1	Type 2
NiMo基板/LSCM/LDC-NiO/SDC/LSGM/SDC/50%SDC+50%SSC/25%SDC+75%SSC(Y型混合)	NiMo基板/microYSZ-NiO/LDC-NiO/SDC/LSGM/SDC/50%SDC+50%SSC/25%SDC+75%SSC(預先混合造粒)
編號: T1~T23、T27~T28	編號: T24~T26、T29~T36

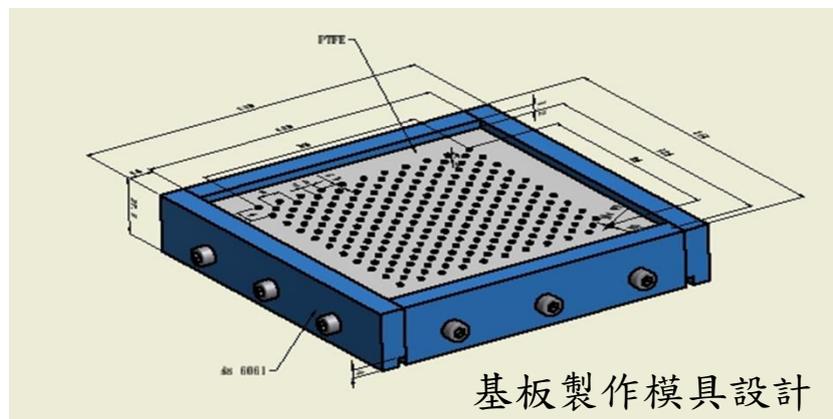


圖 1. 預留透氣孔之模具設計示意圖

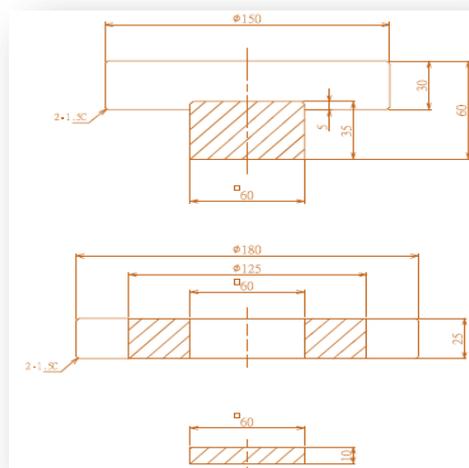


圖 2. 模壓基板之模具設計圖

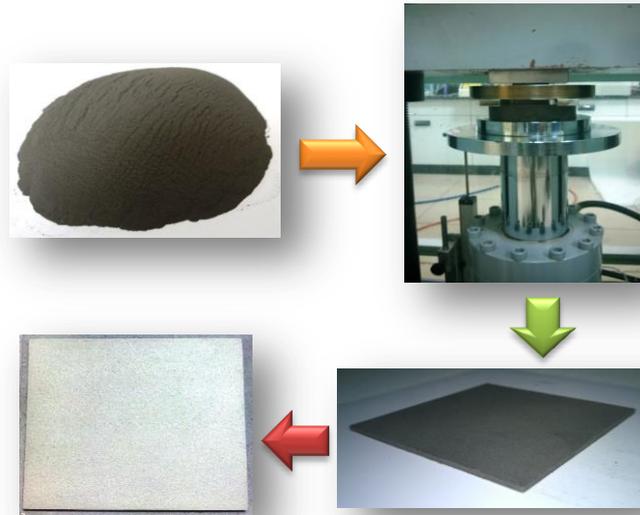


圖 3. 模壓基板製備流程示意圖

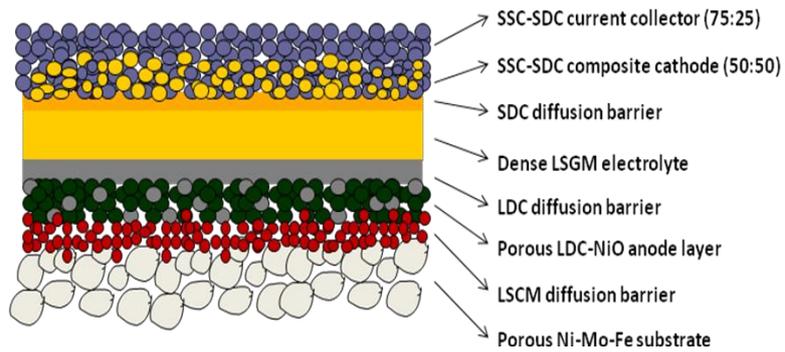


圖 4. 36 片 MS-SOFC 電池堆所使用的 MEA 結構示意圖

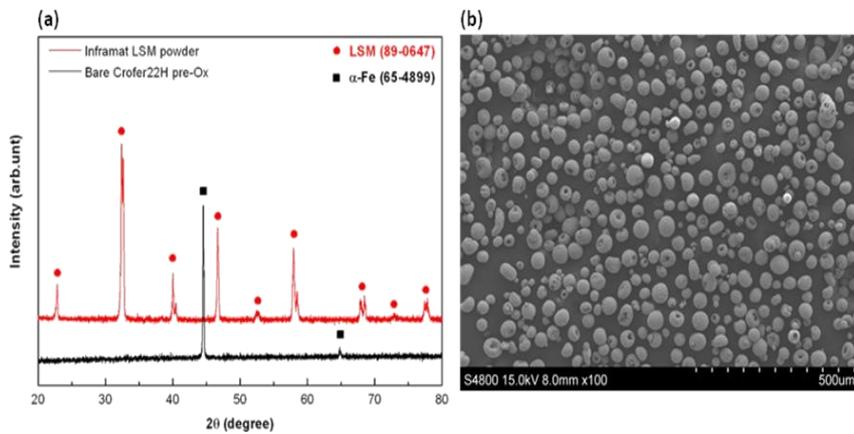


圖 5. LSM 粉末之(a)XRD 分析結果與經造粒後的(b)表面形貌

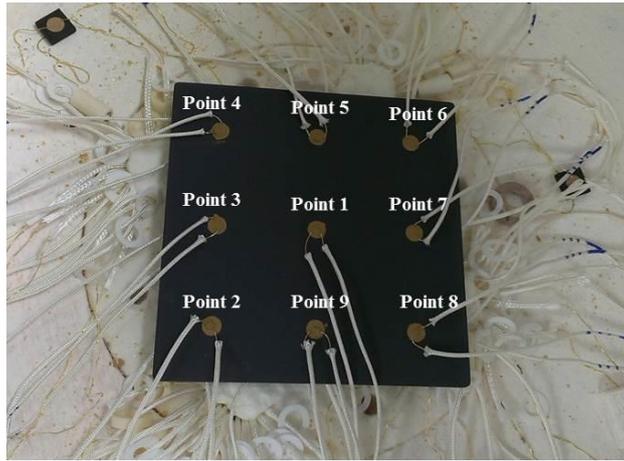


圖 6. 10×10 cm² 試片之 APS-LSM 電性量測點分布圖

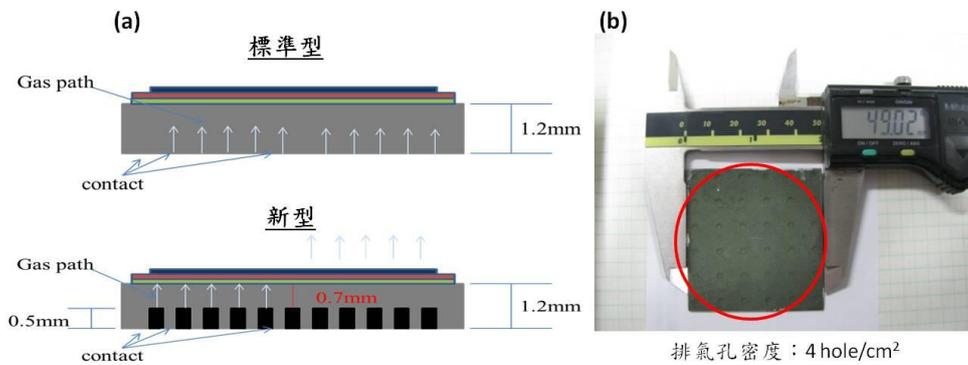


圖 7. 滾壓製程所產製的(a)標準型與新型基板結構示意圖，(b)5×5 cm² 的新型基板

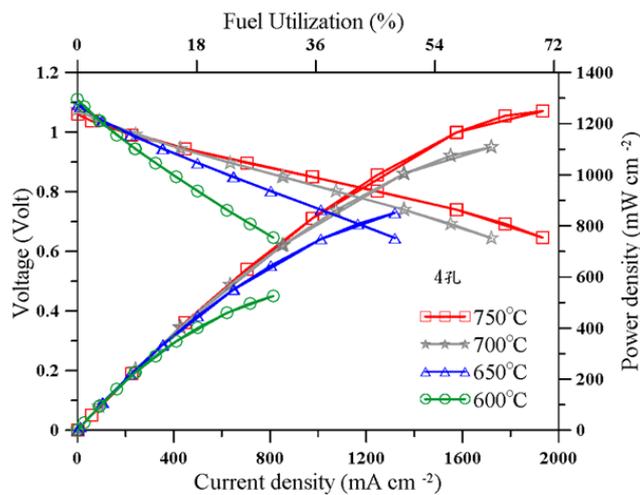


圖 8. 新型滾壓基板(4 孔/cm²)為基底的 5×5 cm² MS-SOFC 電池片 IVP 測試結果

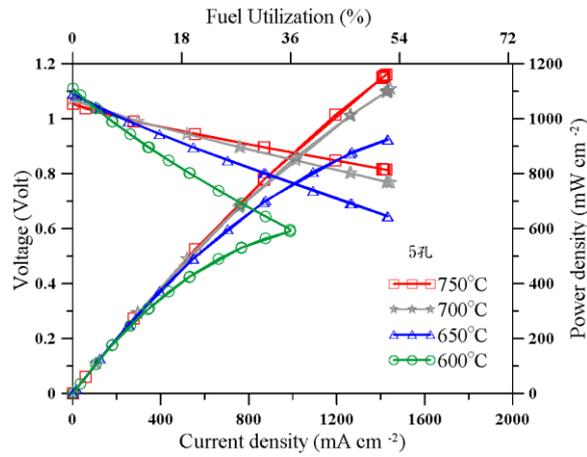


圖 9. 新型滾壓基板(5 孔/cm²)為基底的 5×5 cm² MS-SOFC 電池片 IVP 測試結果

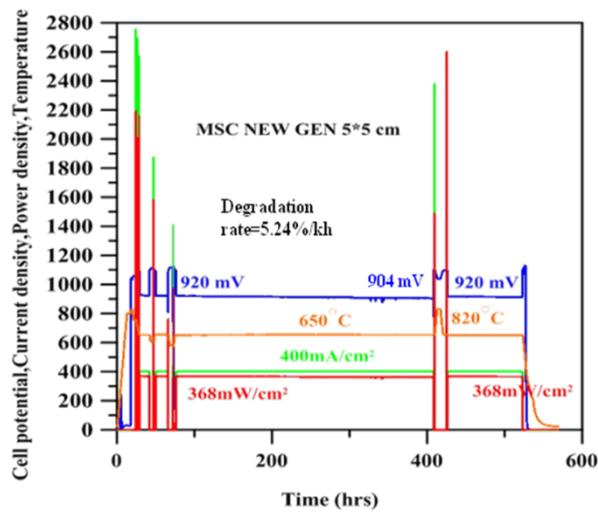


圖 10. 新型滾壓基板(4 孔/cm²)為基底的 5×5 cm² MS-SOFC 電池片長時穩定性測試結果

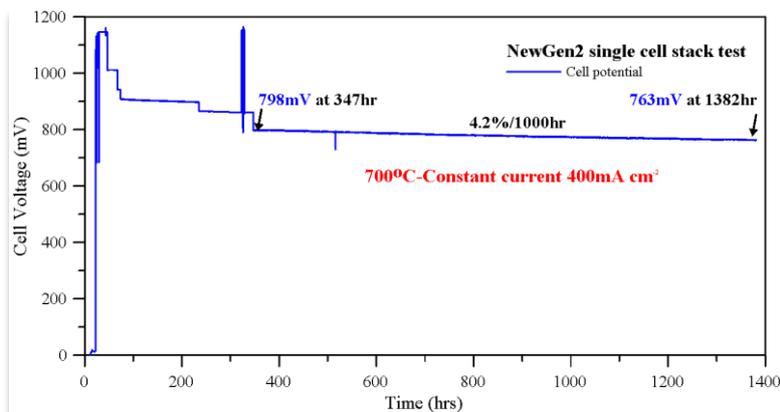


圖 11. 新型滾壓基板(5 孔/cm²)為基底的 5×5 cm² MS-SOFC 電池片長時穩定性測試結果

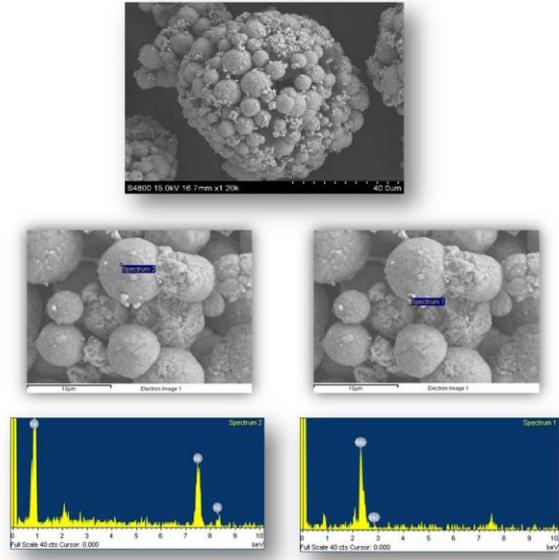


圖 12. 模壓製程原料經過噴霧造粒後的表面形貌與成分分析結果

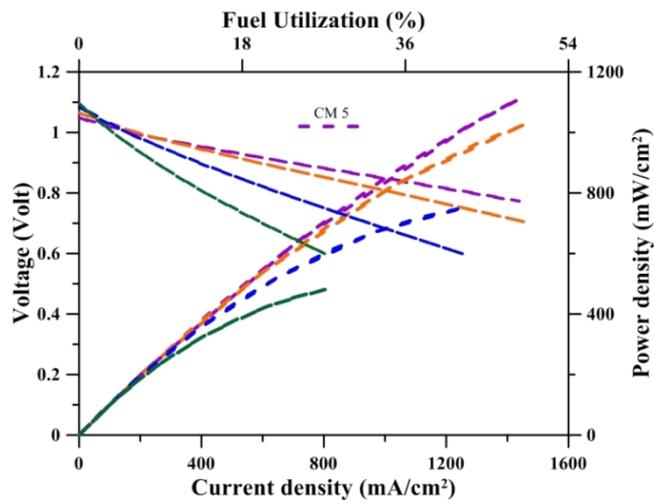


圖 13. CM5 樣品(模壓製程)之 IVP 測試結果

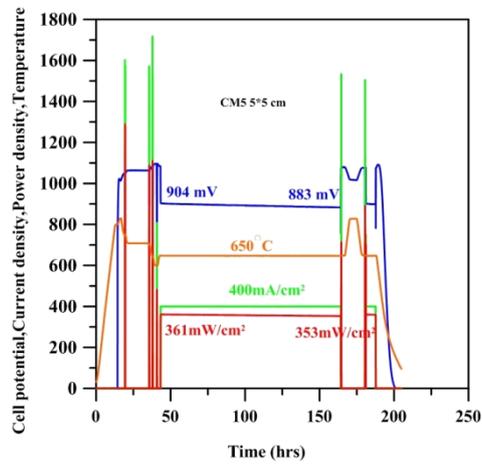


圖 14. CM5 樣品(模壓製程)之長時穩定性測試結果

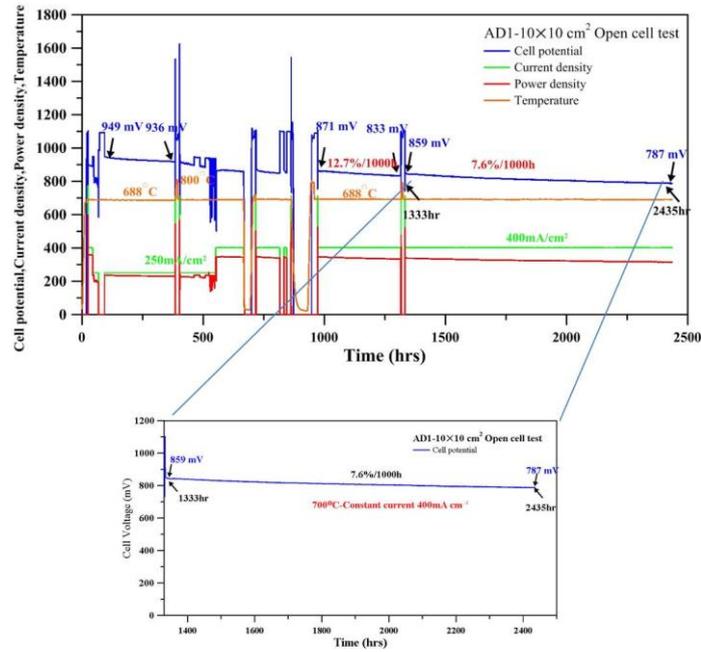


圖 15. 模壓製程所製備之電池片之長時電性量測結果

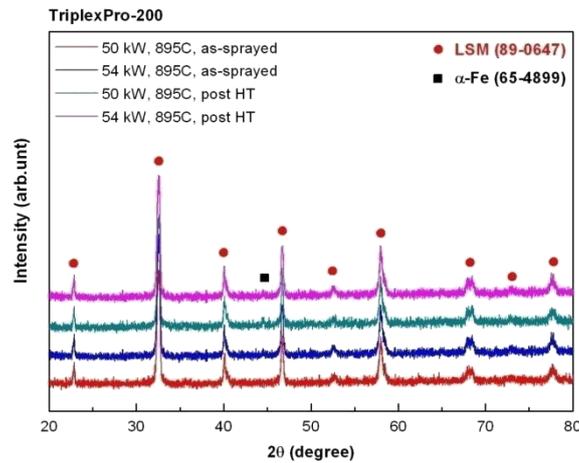


圖 16. 使用 TriplexPro 200 系統在不同噴塗功率下所得到的 LSM 膜層，在後熱處理後的晶相鑑定結果

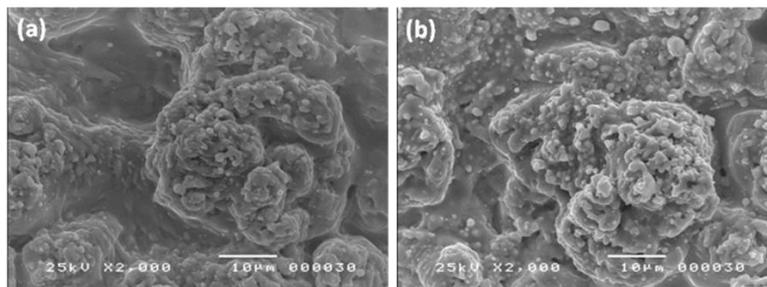


圖 17. TriplexPro 200 系統在 50 kW 噴塗條件下所得到的 LSM 保護膜表面形貌，(a)後熱處理前、(b)後熱處理後

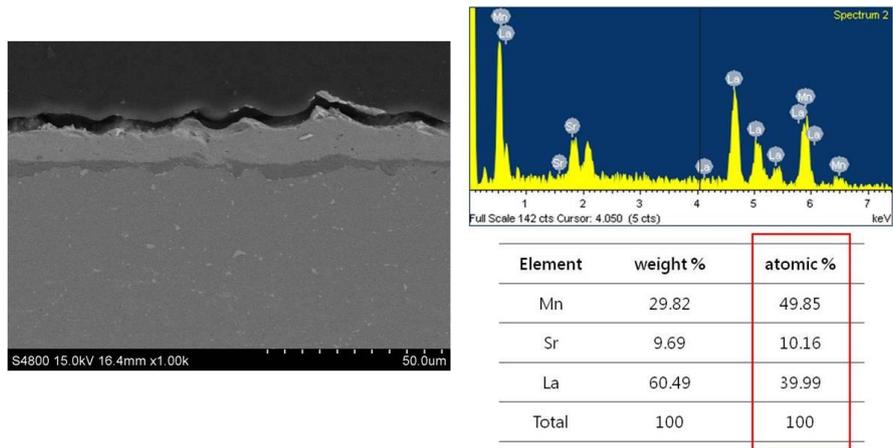


圖 18. TriplexPro 200 系統在 50 kW 噴塗條件下所得到的 LSM 保護膜橫截面觀察結果 (金屬連接板無預氧化)

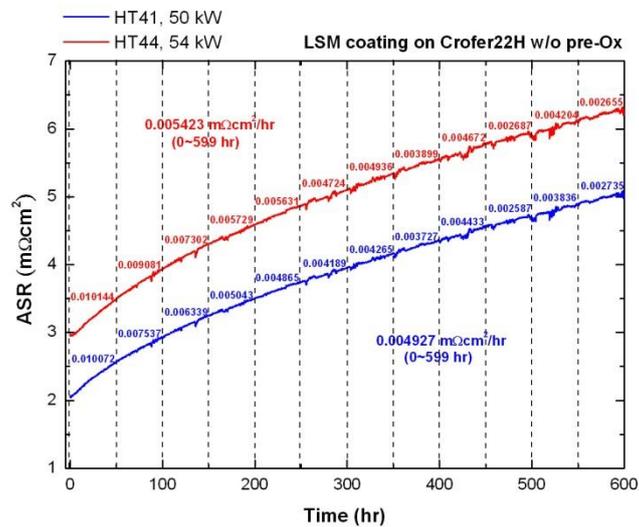


圖 19. 50、54 kW 樣品的高溫長時 ASR 量測結果

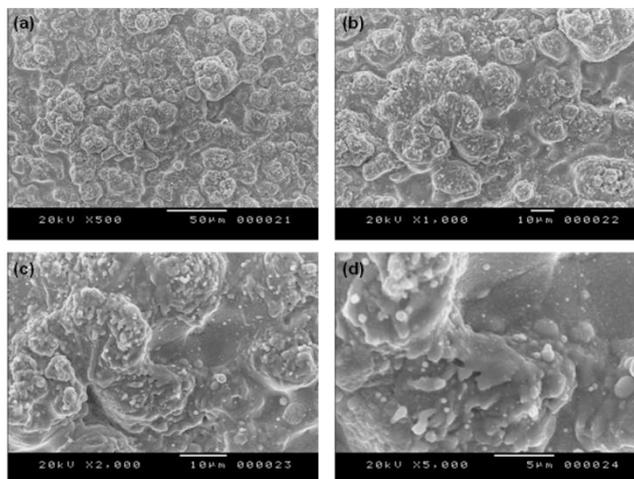


圖 20. 表 2 中的 50、54 kW 樣品經過 600 小時長時電性量測後的樣品表面形貌

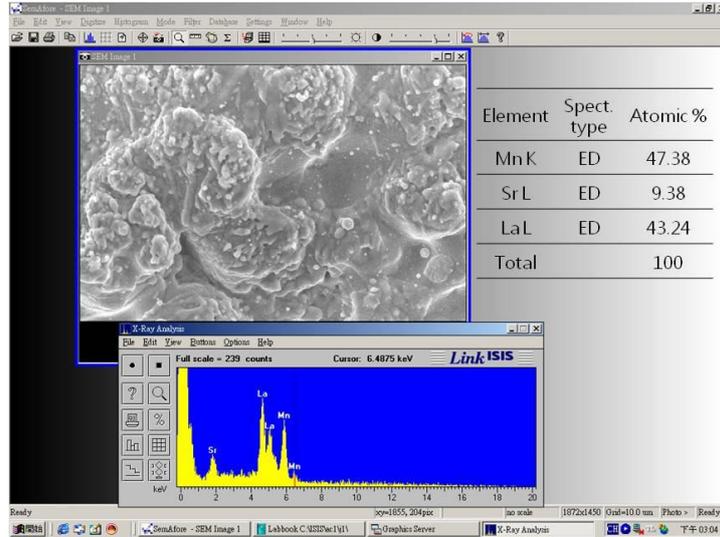


圖 21. 表 2 中的 50 kW 樣品經過高溫長時電性量測後的鍍膜成份分析

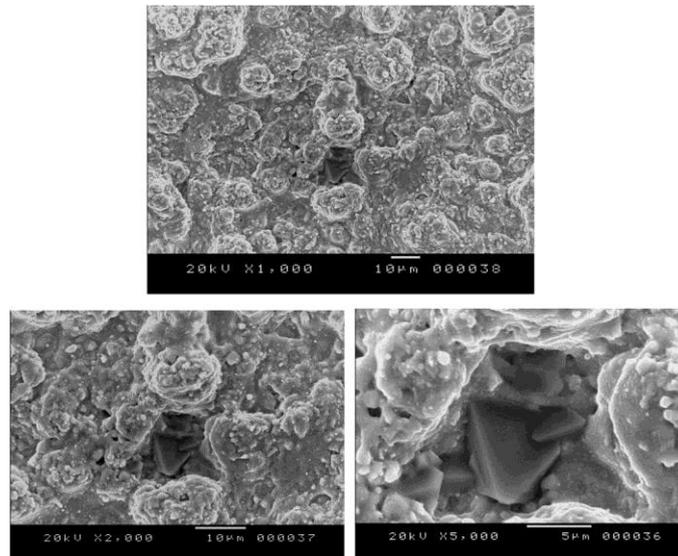


圖 22. 表 2 中的 50 kW 樣品經過高溫長時電性量測後發現的多角型顆粒

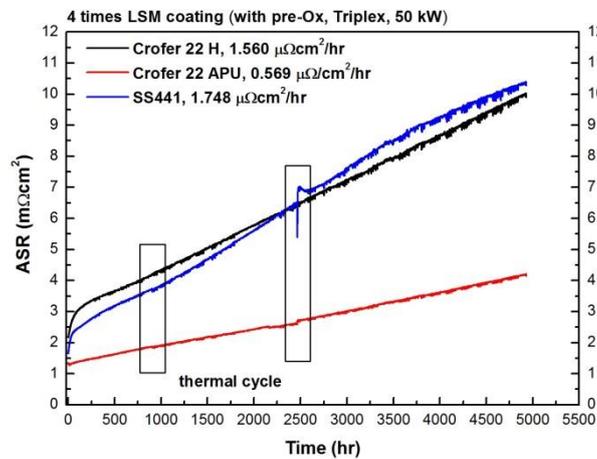


圖 23. 表 3 中噴塗 4 道次樣品的高溫長時 ASR 量測結果

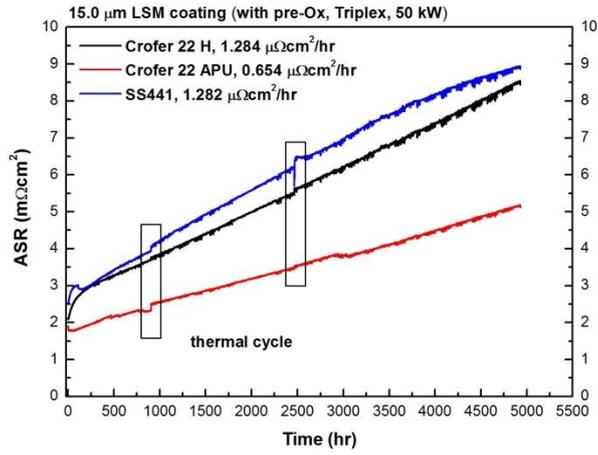


圖 24. 表 3 中噴塗 6 道次樣品的高溫長時 ASR 量測結果

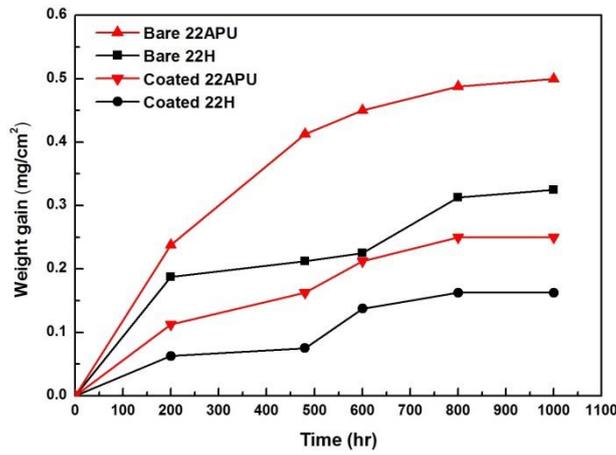


圖 25. 22H 與 APU 試片之高溫長時增重數據

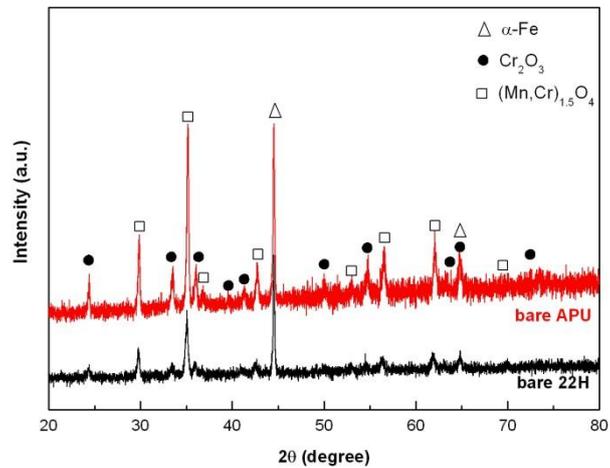


圖 26. 未鍍 LSM 膜層之金屬連接板試片經過 600 h 高溫氧化後的晶相鑑定結果

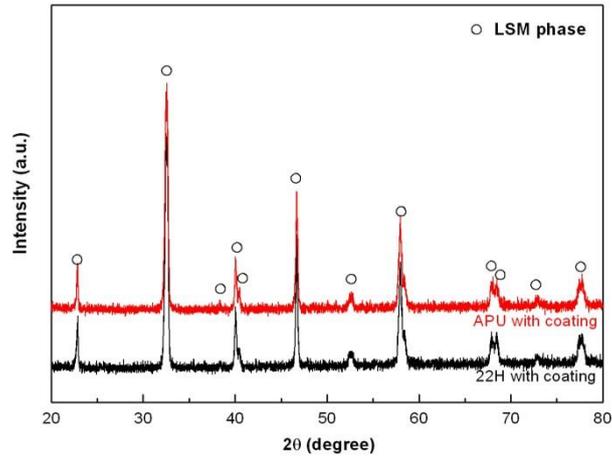


圖 27. 鍍有約 15 μm 厚 LSM 膜層的 22H 與 APU 試片經過 600 h 高溫氧化後的晶相鑑定結果

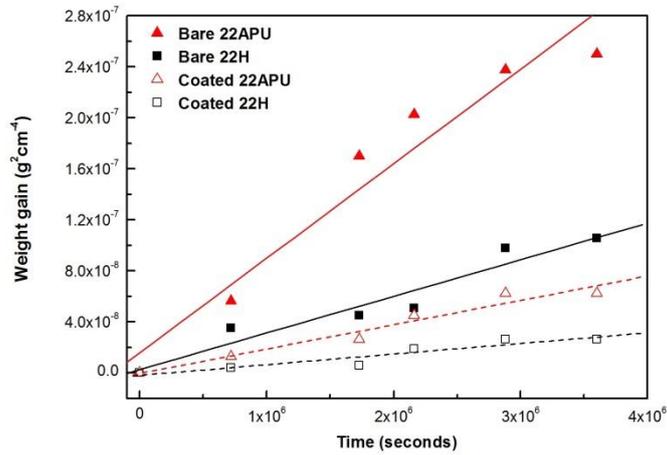


圖 28. 22H 與 APU 試片之高溫長時增重數據

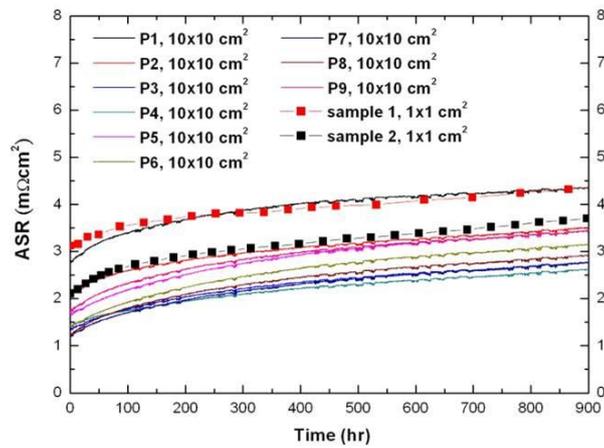


圖 29. 10 \times 10 cm^2 與 1 \times 1 cm^2 試片之電性數據圖

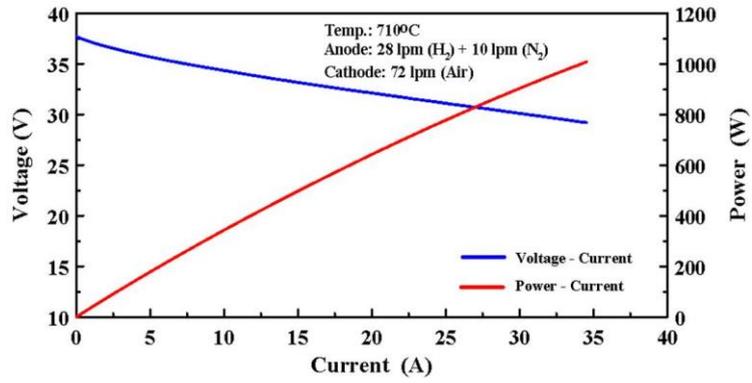
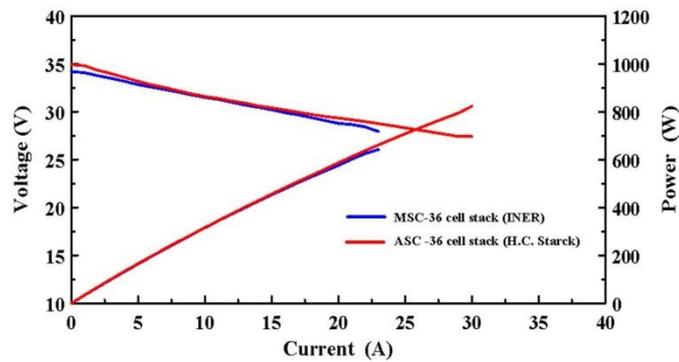


圖 30. 36 片 MS-SOFC 電池堆於電池堆測試條件下的 IVP 測試結果



	OCV	Max Power	Temp(oven)	Anode (final condition)	Cathode
MSC	34.20 V	642.67 W (@ 23 A)	700 °C	4.2 lpm CH ₄ + 3.5 lpm Air + 7.56 c.c./min H ₂ O	66 lpm Air
ASC	34.93 V	823.17 W (@ 30 A)	800 °C	4.2 lpm CH ₄ + 3.5 lpm Air + 7.56 c.c./min H ₂ O	37 lpm Air

圖 31. 36 片 MS-SOFC 電池堆以及商用 ASC 電池堆於 SOFC 發電系統測試條件下的 IVP 測試結果

固態氧化物燃料電池熱電共生系統用燃料重組奈米觸媒研發

一、前言

在世界各國追求經濟成長之際，能源之需求與日遽增，然而可用之化石燃料存量卻日益減少，在可預見的未來，我們將會面臨能源成本日益增加與能源短缺等問題。不僅如此，在全世界對環境品質所頒訂之法規要求愈趨嚴謹之下，其中如溫室氣體(主要為二氧化碳)的排放也受到世界各國重視，因此尋求高效能、新潔淨能源的迫切需求已逐漸顯現，其中固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是未來最有希望的潔淨能源之一，主要因為它具有高發電效率與低二氧化碳釋放率。

重組產氫依含氫物料來源可分為有天然氣、石油、煤炭及電解水等方式，但目前其中仍以天然氣產氫佔大宗。由於天然氣蘊藏量豐富，約為目前已知全球化石燃料等能源之有機碳總儲量的兩倍，極可能成為二十一世紀最重要能源資源之一。因此目前各國無不爭先研發天然氣產氫之能源，以求未來能在掌握能源中占有一席之地。天然氣主要成份是甲烷(CH₄)，其含量約佔 85~95%，甲烷係含氫比例最高之碳氫化合物，可產生氫氣的比例也最高。核能研究所在 2003 年開始固態氧化物燃料電池(SOFC)系統之研發計畫，是以天然氣產氫重組反應後之富氫氣體可提供為 SOFC 系統所需之燃料，其中開發天然氣重組觸媒為 SOFC 系統的關鍵技術之一。現今奈米粒子製造技術，可用於製造各種具特殊功能的材料，是相當具有前景的。這種技術當然亦可用來產製奈米觸媒。透過適當的控制製備條件，可控制觸媒的粒徑分佈及粒子間的孔隙度等。由於奈米粒子的表面原子之比例很高，因而可充分發揮其化學反應性。近年來奈米觸媒逐漸被應用在化學反應上。其反應性較傳統觸媒大為增強，且選擇性也可能變佳，穩定性方面也有不錯的表現。

經由本所於先前的 SOFC 之重組觸媒開發歷程中發現，其 γ -Al₂O₃ 擔體製成的鎳基顆粒重組產氫觸媒，經重組產氫反應後會發生觸媒粉化和積碳現象，後端產出的富氫氣體也會造成一流量不穩的脈衝，甚至觸媒粉塵和積碳藉由氣體管路污染到後面的 SOFC 系統，造成阻塞系統當機，此觸媒重組器對其他設備造成的影響極大，因此本年度接續開發兩種新式奈米環狀重組觸媒和蜂巢重組觸媒，研究結果發現，環狀重組觸媒使用 α -Al₂O₃ 觸媒載體在重組反應時比使用 γ -Al₂O₃ 觸媒載體更能夠保持穩定，不受所需的工作溫度影響。此外，使用二氧化鈾(CeO₂)促進劑輔助奈米鉑催化劑塗在 α -Al₂O₃ 的觸媒載體上，即 Pt/CeO₂/ α -Al₂O₃，能顯著消除積碳問題且 H₂ 產量約 62%，甲烷轉化率>99% 以上，目前長效測試，仍然能夠保持良好的狀態，耐久性測試持續進行中。此兩種觸媒具有床層壓降低、催化活性高、傳質效率高的優勢，適合氣體高空間流速的反應過程並解決了現有顆粒觸媒存在的床層壓降大，導熱性能差，顆粒觸媒受熱應力衝擊易破碎等問題。

二、實驗方法步驟

(一) 新式環狀重組觸媒製程

- (1) 將 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒載體置於高溫爐中，設定溫度 $1,200^\circ\text{C}$ 煅燒製備 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒載體，製得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒載體係為平均直徑 5 mm、高度 6 mm 之環形圓柱狀體。
- (2) 配製硝酸鈰溶液。
- (3) 將 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒擔體與硝酸鈰溶液含浸放置。
- (4) 將含浸之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒擔體顆粒及硝酸鈰溶液以真空迴旋濃縮機抽去剩餘之水份。
- (5) 將水份去除後所得到之 $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 放置於烘箱中乾燥。
- (6) 將上述乾燥之 $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 置於高溫爐中煅燒。
- (7) 配製白金溶液。
- (8) 將煅燒後之 $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 顆粒與白金溶液含浸放置。
- (9) 含浸之 $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 顆粒及白金溶液以真空迴旋濃縮機抽去剩餘之水份及烘乾。
- (10) 烘乾之顆粒置於高溫爐中，設定溫度 600°C 煅燒，完成 $\text{Pt/CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒。

(二) 新式蜂巢重組觸媒製程

蜂巢重組觸媒首要條件為耐高溫、低熱膨脹係數並具有足夠的機械應力，一般可分為三部分組成：蜂巢狀載體、披覆媒介層與活性物質。本研究開發新型蜂巢重組觸媒的主要程序如下(圖 1)所示：

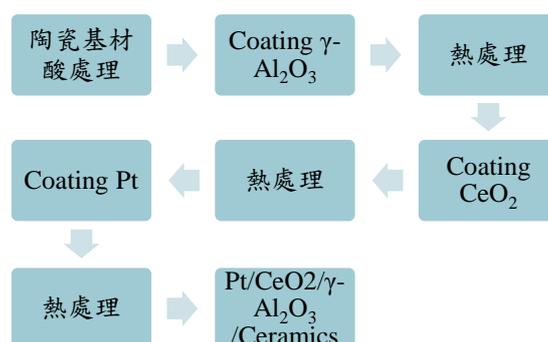


圖 1. 新型蜂巢重組觸媒的主要程序

本研究所使用的蜂巢狀載體陶瓷基材為堇青石結構(400 cpsi)，因其表面積小，通常不適合直接擔載活性物質於表面上，需要在其表面上披覆一層表面積較大之氧化物載體，此披覆載體稱為披覆媒介層，之後再將預擔載的活性金屬披覆於披覆媒介層。

A. 上述披覆媒介層的製備流程如下：

- (1) 取 DI water 配製 0.3 M 硝酸溶液。
- (2) 取擬薄水鋁石 $\text{Al}(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、尿素和硝酸溶液以重量比為 2:1:5 之比例混合均勻。
- (3) 將蜂巢載體放入上述溶液中進行披覆，靜置一段時間後取出蜂巢載體，將孔道內多餘的液體吹出，再以 80°C 烘乾(重複此步驟三次)。
- (4) 將已披覆之蜂巢載體放入高溫爐中煅燒，其升溫程序為室溫至 200°C ， $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，持溫 0.5 h，接著再升溫至 500°C ， $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，持溫 4 hr。

B.檸檬酸溶膠凝膠法擔載活性觸媒的製備流程如下:

- (1) 個別取 500 ml 的 1 M 的硝酸鉀水溶液倒入 4 M 的檸檬酸水溶液。
- (2) 60°C 水浴攪拌 1 hr。
- (3) 加入 500 ml 的 4 M 乙二醇,於溫度 80°C 迴流攪拌 4 h,將溫度提高至 85°C,使部分水分揮發,呈現凝膠狀。
- (4) 將已披覆媒介層的蜂巢載體浸入上述凝膠溶液中,靜置一段時間取出,將多餘液體吹出,再以 80°C 烘乾(重複此步驟三次)。
- (5) 將含有活性物質的蜂巢觸媒放入高溫爐中煅燒,其升溫程序為室溫至 400°C, 1°C/min, 持溫 2 h, 接著再升溫至 700°C, 2°C/min, 持溫 4 h。
- (6) 取出煅燒完成之蜂巢觸媒秤重,減去空白蜂巢基材重量後即為披覆上的觸媒重量,再以此重量的 1~2% 為含浸白金的重量,完成後再以 80°C 烘乾 24 h, 放入高溫爐中煅燒,其升溫程序為室溫至 400°C, 1°C/min, 持溫 2 h, 接著再升溫至 700°C, 2°C/min, 持溫 4 h。

三、結果與討論

(一) 自製新型環狀觸媒微結構改質

自製新型環狀載體重組觸媒的優點為於固定空間體積流速的比較下,環狀觸媒可減少白金貴金屬的使用量。為考慮高溫之觸媒重組反應,可能因擔體之影響,造成觸媒失去活性,故本實驗係於高溫 1,200°C 下將 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 轉化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相,藉此減少生成鎳鋁尖晶石(NiAl_2O_4)之可能。高溫處理前後其晶相組成可經由 X 光繞射分析儀(X-ray diffraction, XRD)判定,如(圖 2)所示,(圖 2(a))為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之 XRD 分析結果,(圖 3(b))為 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擔體之 XRD 圖。由(圖 2)比較可知本實驗之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之 XRD 所呈現之特徵峰明顯較 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 明確,顯示 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擔體結晶結構明顯變好。此外,將混合 3wt% 奈米碳管或活性碳之 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擔體進行高溫煅燒程序,形成具有奈米孔道微結構之高溫穩定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擔體,比較其與完成披覆奈米碳管之環狀觸媒外觀,如(圖 3)所示,其色澤由純白改為灰黑色,兩者之 BET 表面積分析,如(圖 4)所示,經奈米碳管進行觸媒表面微結構改質,由原先載體之凹型曲線,得知氣體分子與固體間之吸附遠小於氣體分子間作用力,一旦氣體分子被固體吸附,吸附分子與未吸附分子間之作用力,將助長氣體分子吸附於固體。載體製成觸媒後,隨著相對壓力(P/P_0)增加,觸媒內孔洞因毛細管現象,導致氣體分子吸附量急速增加,此外分析脫附曲線之遲滯現象,可發現於高相對壓力時,沒有產生趨於平緩的水平曲線,此通常表示觸媒內部為狹縫形孔洞所構成,顯示觸媒表面積有效大幅提升。經測定可得新型環狀觸媒之表面積為 $130\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔徑為 12.585 \AA , 表示此載體披覆觸媒後具有相當高表面積。

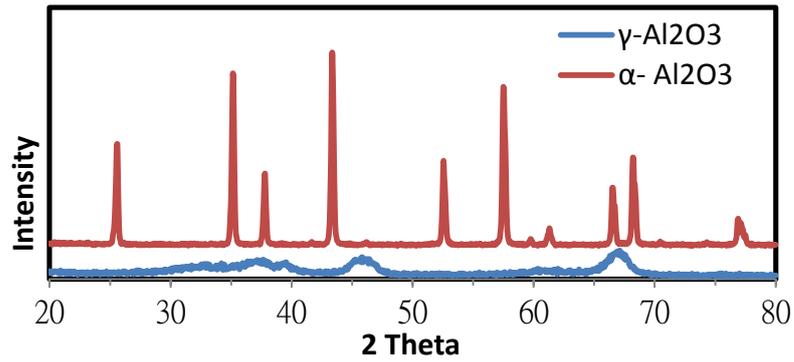


圖 2. 煅燒前後環狀觸媒擔體之 XRD (高溫 1,200°C 下將 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擔體轉化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

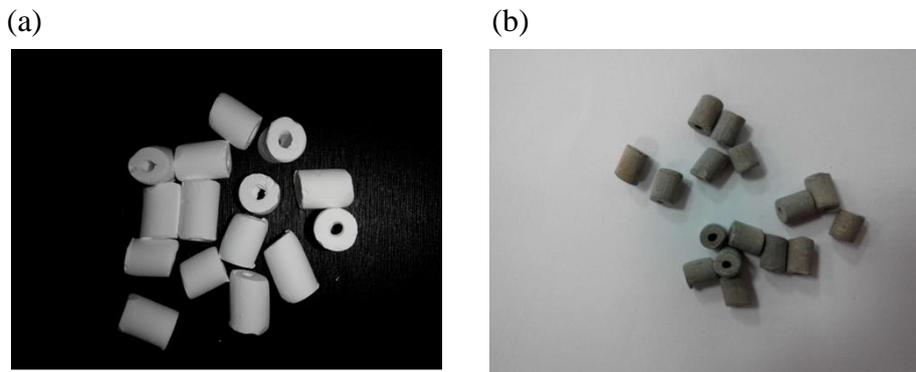


圖 3. (a)環狀 Al_2O_3 擔體；(b)新型環狀觸媒

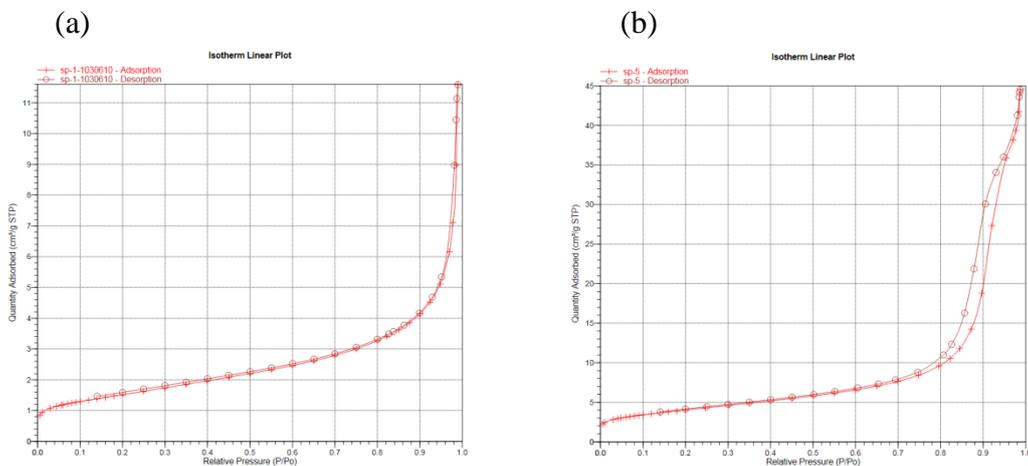


圖 4. BET 表面積測定結果，(a)環狀 Al_2O_3 擔體；(b)新型環狀觸媒

(二) 觸媒重組反應測試

INER 自製天然氣重組觸媒應用於 SOFC 系統發電，天然氣、空氣及水蒸通過 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒載體微孔道中之 Pt 觸媒及 CeO_2 輔媒(促進劑)作用，產出氫氣、一氧化碳、二氧化碳、氮氣及微量未轉化之甲烷供 SOFC 系統發電使用，詳細反應配置圖如(圖 5)所示。

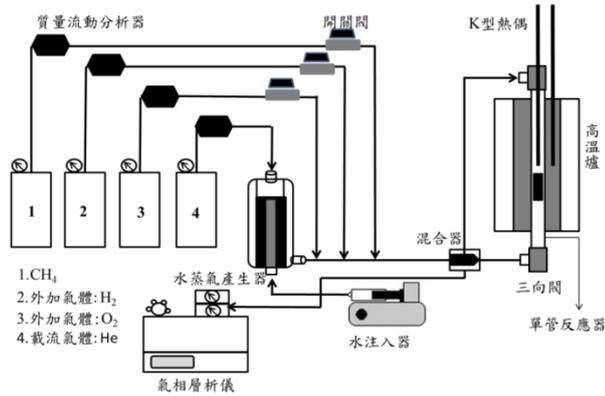


圖 5. INER 開發之觸媒性能測試系統示意圖

(三) 自製新型環狀觸媒重組反應測試

甲烷經重組作用，產物中若不考慮積碳及聚合問題，則包括 H_2 、 CO 、 CO_2 及未反應之 H_2O 與 CH_4 ，因此甲烷轉化率及選擇性可定義為：

$$\text{甲烷轉化率} = \frac{X_{CO} + X_{CO_2}}{X_{CH_4} + X_{CO} + X_{CO_2}} \quad \text{選擇性} = \frac{X_{CO}}{X_{CO_2} + X_{CO}}$$

(圖 6)為自製之環狀重組觸媒與顆粒狀觸媒性能測試結果，可得知環狀觸媒經煅燒後，可增進觸媒反應性能使甲烷轉化率提升，但效能仍較先前研製之顆粒狀觸媒遜色，不過若考慮一氧化碳的反應選擇性，可發現新型環狀觸媒較易產生非完全燃燒反應，使甲烷有效轉化為合成氣。

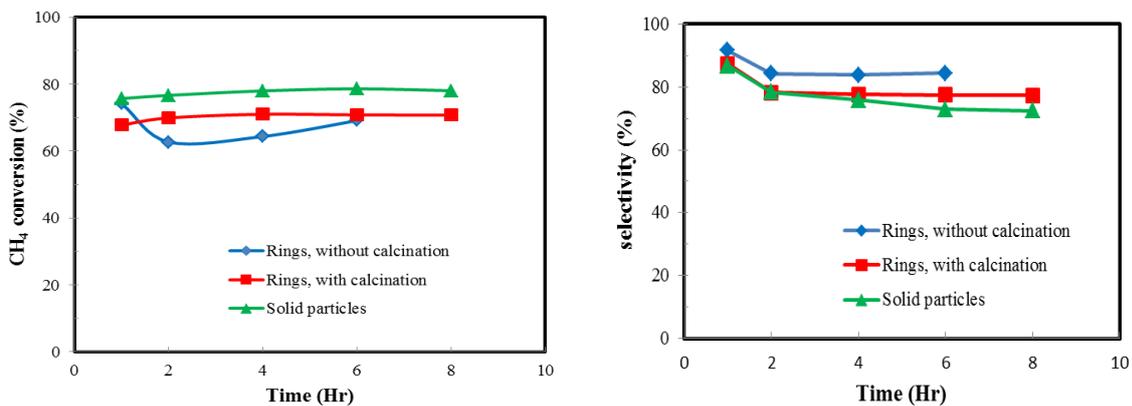


圖 6. 新型環狀重組觸媒與顆粒狀觸媒性能測試結果

(圖 7(a), (b))分別為是否經前處理煅燒之環狀觸媒，重組反應後之觸媒外觀，未經前處理煅燒之環狀觸媒，重組反應後產生嚴重積碳現象，使得圖 6 中未經前處理煅燒之環狀觸媒，一旦歷經重組反應而轉化率明顯下降，而經前處理煅燒之環狀觸媒則可明顯改善積碳現象，其反應活性不隨反應時間而明顯劣化。

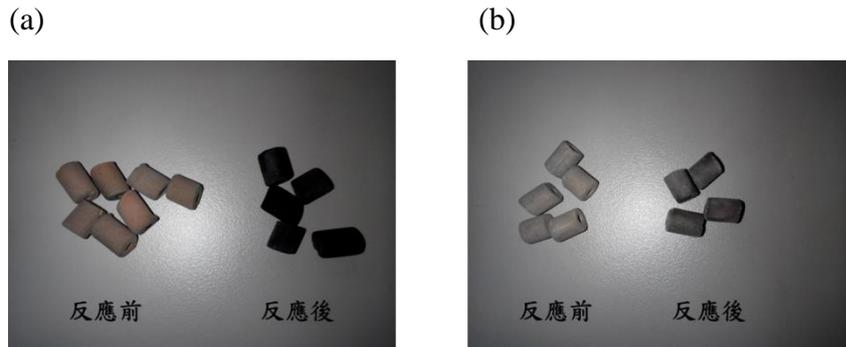


圖 7. 重組反應後之環狀觸媒外觀，(a)未經前處理煅燒；(b)經前處理煅燒

觸媒成分中成本佔比最大為白金，減少白金含量將可有效降低觸媒成本，因此將測試白金含量為 0.1%、0.5%、1.0%、2.0% 及 4.0% 重組觸媒甲烷轉化率，以求出最適之重組觸媒成分組成，經重組反應 25 小時，實驗結果如(圖 8(a))所示，白金含量為 0.1% 之重組觸媒，由於白金含量過低，不足以使白金奈米粒子完整分布於載體表面，甲烷需吸附於白金粒子表面，才能有效發生甲烷重組反應，隨著甲烷於白金表面吸附率提升，轉化率此因上升，甲烷重組反應後，觸媒局部白金奈米粒子位置富含氫氣，由於白金粒子周圍充滿 CeO_2 ，將使 Ce(IV) 還原為 Ce(III) ，喪失輔媒儲氧排碳功能，致使甲烷轉化率下降。白金含量為 0.5% 與 1.0% 時，於轉化反應初期，因白金含量仍略微不足(商業化規格 2%)，不足以使白金粒子完整分布於載體表面，致使需使甲烷分子有效吸附於白金粒子表面，隨著甲烷於白金表面吸附率提升。商業化觸媒白金含量濃度為 2.0%，結果亦顯示此狀態觸媒催化性能最佳，轉化率可達 84%。白金含量為 4.0% 時，於轉化反應初期，因 CeO_2 相對白金含量比例較低，須在觸媒內部建立微結構，使輔媒釋出氧氣，有效排解白金表面積碳，致使甲烷轉化率略微提升。但白金含量過高，白金奈米粒子聚集，粒徑過大，催化性能不佳。另外，為比較觸媒因甲烷重組反應，造成長時間的重組催化性能下降，因此估計反應約 5 小時，可達穩定反應狀態，依此時間的甲烷轉化率，估算觸媒衰退率，結果如(圖 8(b))所示，含 2% Pt 觸媒催化性能最佳，轉化率可達 84%，但反應 25 h 呈現觸媒效能略微衰退的趨勢，含 0.5% Pt 觸媒雖然轉化率僅 79%，觸媒成本可大為降低，且目前評估觸媒反應耐久性相當不錯。

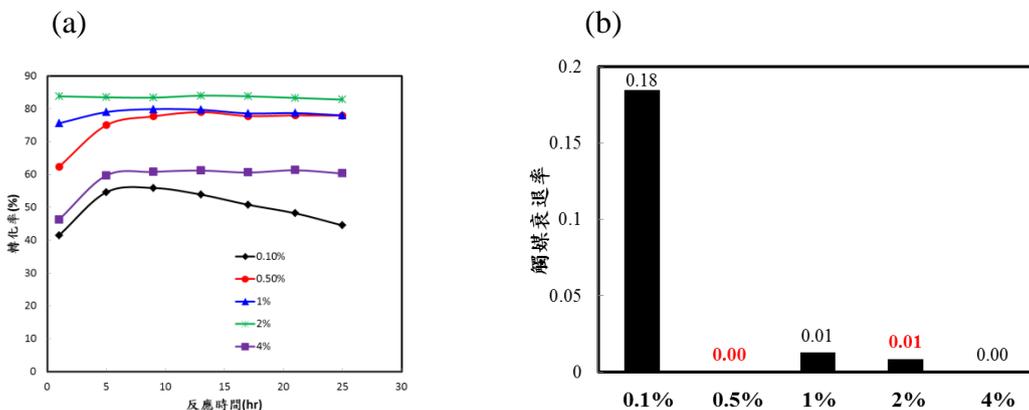


圖 8. (a)環狀觸媒 Pt 含量對甲烷轉化率之影響；(b)反應時間對甲烷轉化率之影響

此外，發現隨著環狀觸媒組成不同，外觀色澤將有明顯之差異，(圖 9(a))為呈純白色 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加 12% CeO_2 後，因 CeO_2 而呈現米白色，如(圖 9(b))所示，此狀態下的擔體添加 0.1 或 0.2% 白金奈米粒子，如(圖 9(c)、9(d))所示，因白金濃度較低，白金奈米粒子單層披覆於載體表面，白金奈米粒子吸收光譜如(圖 10)所示，因吸收 250-500 nm 的光，而呈現紅色互補光。

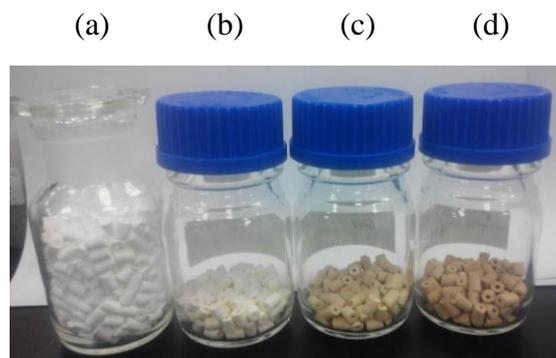


圖 9. 環狀觸媒不同組成之表面色澤，(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；(b) 12% $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；(c) 0.1% Pt/12% $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；(d) 0.2% Pt/12% $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

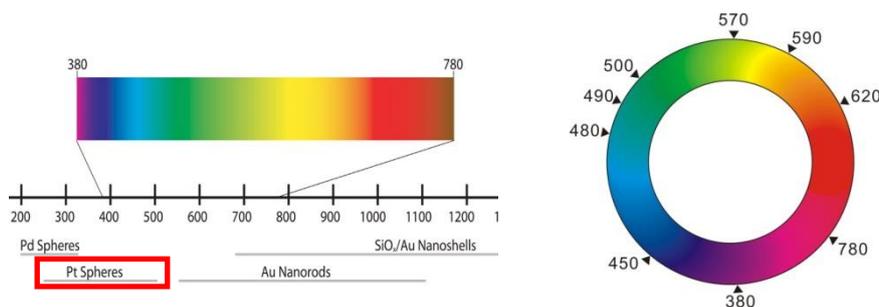


圖 10. 白金奈米粒子吸收光譜與互補光譜 [ref. Kerstin Schröder and Andrea Csáki, “Plasmonic tuning of optical fibers for biosensing.” Nanotechnology 15 June 2011]

白金濃度提高至 0.5、1.0、2.0、4.0%，使載體表面覆蓋一層以上白金奈米分子，觸媒外觀漸趨深黑色，如(圖 11)所示。

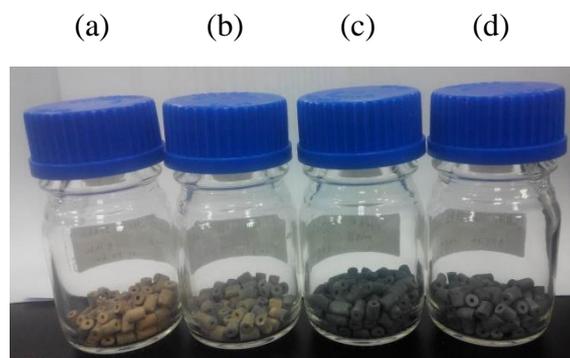


圖 11. 環狀觸媒不同組成之表面色澤，(a) 0.5% Pt/12% $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；(b) 1.0% Pt/12% $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；(c) 2.0% Pt/12% $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；(d) 4.0% Pt/12% $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(四) 未處理之自製新型蜂巢狀陶瓷基材元素成分分析

開發新式蜂巢狀觸媒載體及觸媒披覆製程，將自製未處理之蜂巢狀陶瓷基材做 EDX 元素分析，如(圖 12)所示，結果顯示所測得元素和預期結果吻合，僅測出 Al、Mg、Si 及 O 元素，顯示觸媒製程沒有受到汙染，同時製程所使用的溶劑均已去除。

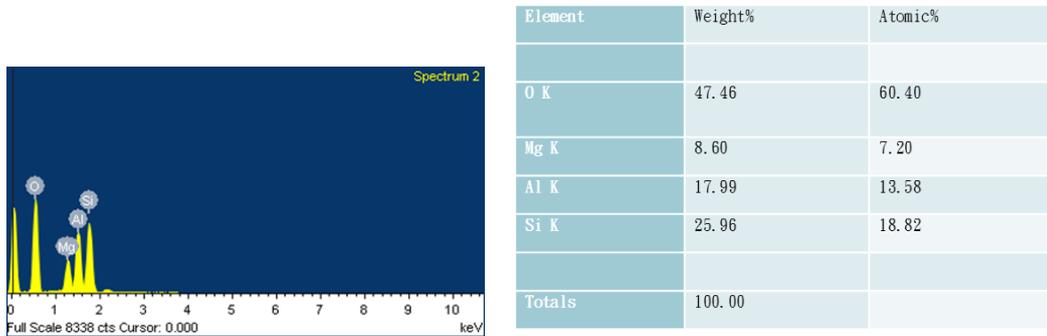


圖 12. 未處理之自製新型蜂巢狀陶瓷基材 EDX 分析

(五) 自製新型蜂巢狀觸媒結構分析

將混合 3wt.% 奈米碳管 Al_2O_3 擔體進行高溫煅燒程序，形成具有奈米孔道微結構之高溫穩定擔體。蜂巢狀觸媒外觀如(圖 13)所示，經高溫煅燒程序後，觸媒之色澤由純白改為灰黑色，由(圖 14)之 SEM 照片可看出煅燒後之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒擔體表面密佈均勻分布的狹縫狀及圓孔狀微孔道，有效增加觸媒反應表面積。

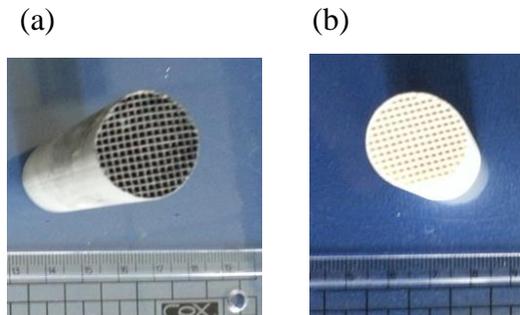


圖 13. 自製新型蜂巢狀觸媒外觀，(a)未經前處理煅燒；(b)經前處理煅燒

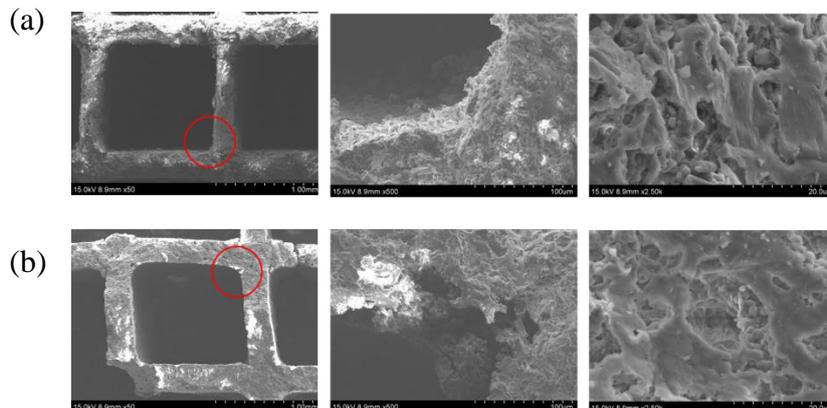


圖 14. 自製新型蜂巢狀觸媒 SEM 分析，(a)未經前處理煅燒；(b)經前處理煅燒

(六) 探討商業觸媒組成與重組反應測試比較

商業化觸媒以 ZrO_2 為輔媒搭配 2.0% 白金組成， ZrO_2 本身具耐高溫，而且 ZrO_2 亦為 SOFC 之陽極材料，因此測試將現行觸媒之輔媒 CeO_2 改為等含量(12%)之 ZrO_2 ，再以不同濃度之白金組成重組觸媒，甲烷重組反應轉化率結果如(圖 15)所示，發現含 CeO_2 之觸媒甲烷轉化率明顯較好，且白金含量 0.5-2.0% 之觸媒重組效率相距不遠。

實際商業化觸媒與本所研製之觸媒，比較甲烷重組反應前後之觸媒外觀，如(圖 16)所示，發現商業觸媒經重組反應後，因觸媒顆粒機械強度不夠，產生粉化的現象，而本所研製之觸媒則於轉化反應前後，保持無破損的顆粒狀，顯現出其優良的反應耐久性。

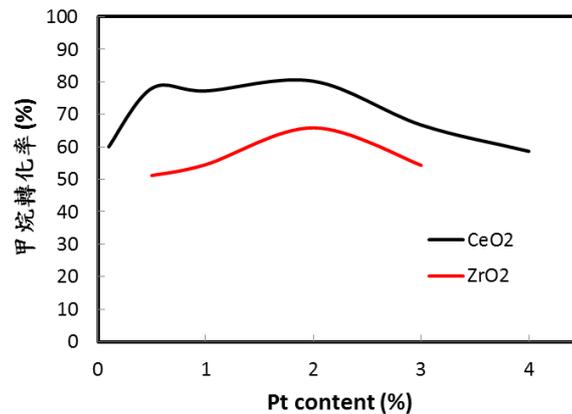


圖 15. 比較不同輔媒成分之甲烷轉化率(Pt/ $\alpha-Al_2O_3/CeO_2$ 或 ZrO_2)

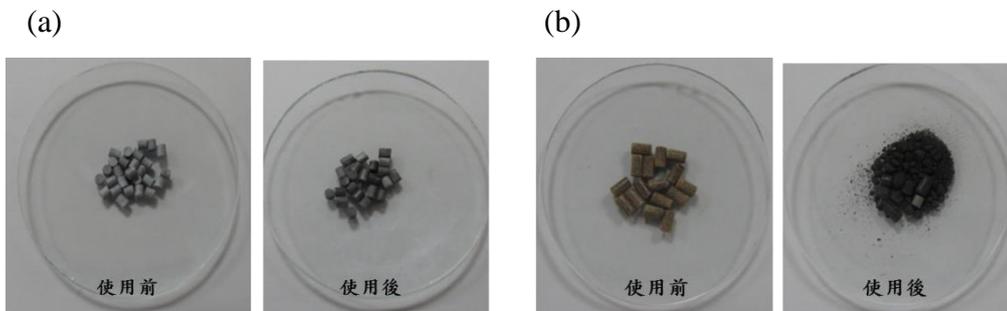


圖 16. 比較甲烷重組反應前後之觸媒外觀，(a)本所研製之觸媒；(b)商業化觸媒

四、結語與未來工作重點

甲烷直接內部重組技術目前尚未在高溫燃料電池上取得大規模應用，除了受系統組件因素限制外，甲烷重組觸媒易積碳導致穩定性下降甚至失去催化活性是重要原因之一。同時甲烷水蒸氣重組反應的吸熱作用導致陽極氣體通道入口處大幅度降溫，陽極內部之溫度梯度較大，因此增加了操作中溫度控制的難度。因此，開發新型的觸媒及找尋最佳的實驗操作條件，使其能夠有效控制甲烷水蒸氣重組反應過程，以實現熱平衡，減少觸媒表面積碳，提高電池效率與壽命，是高溫燃料電池甲烷水蒸氣催化反應的重點研究方向。進行新型顆粒環狀載體重組觸媒的

測試，結果顯示此環狀觸媒效能和先前所開發的錠狀觸媒非常接近，優點是於固定空間體積流速的比較下，環狀觸媒可減少白金貴金屬的使用量。此外，開發新式蜂巢狀觸媒載體及觸媒披覆製程，將空白基材經前處理後，藉由奈米碳管塗佈於蜂巢基材上，可大幅增加基材的表面積，完成奈米活性成分塗佈於基材表面上，並進行蜂巢狀觸媒反應器設計，如(圖 17)所示，藉由天然氣及空氣帶至管中蜂巢觸媒區進行重組反應，透過後端氣相層析，將提供燃料電池發電需求之產氣體積及組成進行分析，藉由提供觸媒性能之穩定性測試，俾供了解重組觸媒之產氫效能，另未來準備製備觸媒的加熱回流裝置，以檸檬酸溶膠凝膠法進行蜂巢狀觸媒的金屬披覆製程。

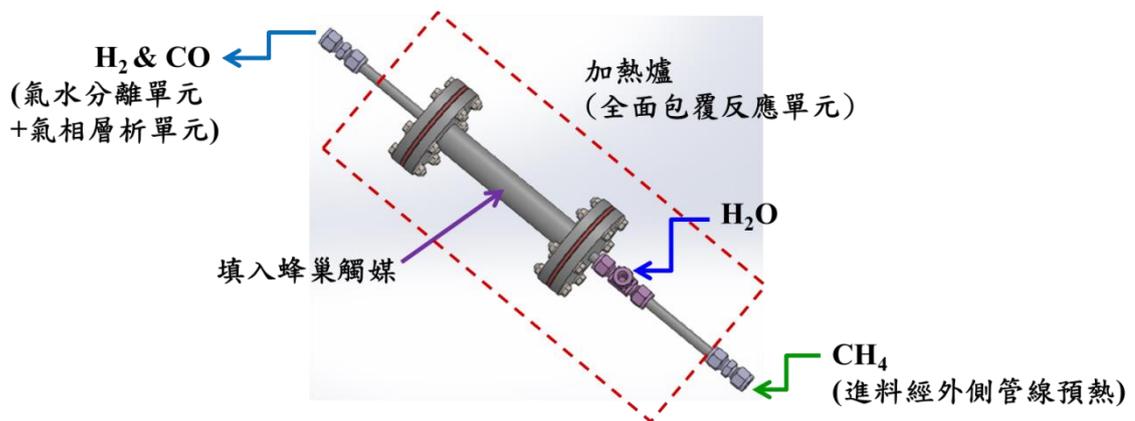


圖 17. 自製新型蜂巢觸媒檢測裝置

附註：發表專利

- (a) 許寧逸、簡俊清、趙裕，[觸媒檢測裝置]，台灣發明，100122099，發明第 I441379 號
- (b) 許寧逸、簡俊清、趙裕，[Apparatus for testing catalyst]，美國發明，13/175,914 US8,703,060B2
- (c) 許寧逸、鄭俊才、邱顯都、林素賢、曾華源、黃婉敏、張原銘、李瑞益，[具高溫穩定性之奈米孔道天然氣重組觸媒擔體改質方法]，台灣發明，101138837，發明第 I446961 號
- (d) 許寧逸、簡俊清，[固態氧化物燃料電池發電系統用之燃料重組觸媒製作方法]，台灣發明，100132490，發明第 I441382 號
- (e) 許寧逸、簡俊清，[Method of fabricating fuel reforming catalyst for SOFC power generating system]，美國發明，13/239,560，US8,575,060B2
- (f) 許寧逸、方傑、曾華源、蔡振鐸、溫冬珍，[核電廠管路鈍化注鹼裝置]，台灣發明，100116921，發明第 I416541 號
- (g) 許寧逸、方傑、曾華源、蔡振鐸、溫冬珍，[Pipe-passivating alkali-injecting device for a nuclear plant]，美國發明，13/150,303，US8,678,031B2

附錄三：103 年度期末審查意見回覆

103 年度科技計畫(期末)成果效益報告審查委員意見及回覆表

計畫名稱：高效率固態氧化物燃料電池技術開發暨產業化平台建構	
審查單位：核能研究所	
審查委員意見	回覆說明
1. Toyota 搭載全新氫燃料電池車「Mirai」，也就是「未來」之意，在 2014 年 12 月於日本市場正式販售，其並會在 2015 年於美國、歐洲陸續上市。Mirai 可巡航 500 公里、補充燃料僅 3 分鐘。是繼 2009 年 ENE-FARM 家用 CHP 上市後之新發展，亦表示燃料電池世代即將來臨。本所高溫燃料電池 SOFC，包括高溫熱氣之利用，居國內主導地位，應加速技術發展，推動產業化。	面對全球各項商業化燃料電池產品陸續問世，本計畫除持續精進技術，以提升熱電效率及耐久性、降低成本為目標之外，並積極與產業界連結，以其所具之生產製造及成本降低量能，加速技術產業化之進程。
2. 各項量化績效指標，皆已如期達成，包括論文、研究報告、技術報告、專利申請與獲得等，並發展各項創新技術。	本計畫除滿足各項量化指標，並持續強化質的提昇，對於報告及專利申請等採嚴謹之審查作業，期使經驗順利傳承並利於技術產業化之推展。
3. 產業效益顯著，「固態氧化物燃料電池陶瓷基板支撐型單元電池製作技術」技術授權九豪精密陶瓷公司，完成與漢泰科技公司合作開發案，與中鋼公司及中油公司綠能研究所合作。與愛迪生國際能源股份有限公司於 103 年 9 月簽訂 SOFC 發電系統先期參與計畫，落實技術本土化的目標。	謝謝委員肯定。表列相關業者持續與本所維持合作關係。舉例而言，目前九豪公司已建立電池單元之製作及生產技術，正建構完整量產及驗證系統；擬於後續作業中，自本所技轉電池堆製作技術。
4. 未來應加速推動產業化，創造實質經濟效益。	創造實質經濟效益為本計畫與技轉廠商共同的目標。具體而言，近期推展作業包括：(1)技術授權台灣中油公司綠能所 SOFC 發電系統技術；(2)協助中鋼公司進行生質物結合 SOFC 之先期評估作業；(3)協助九豪公司進行單元電池量產及性能驗證測試，技轉電池堆製作技術；(4)本所金屬支撐型 SOFC 電池片技術技轉國內業者；(5) SOFC 發電系統技轉國內業者，朝向產品商品化作業；(6)與國內具 SOFC 組件製造潛力且有意願之相關業者做連結，以期建立國內之 SOFC 產業聚落，創造實質經濟效益。