



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I662007 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：106141532

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : *C04B35/01 (2006.01)* *C04B35/505 (2006.01)*
C04B35/63 (2006.01) *C04B35/64 (2006.01)*
H01B1/08 (2006.01) *H01M4/86 (2006.01)*
H01M4/90 (2006.01) *H01M4/88 (2006.01)*
H01M8/10 (2016.01)

(71)申請人：國立臺北科技大學 (中華民國) NATIONAL TAIPEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區忠孝東路三段 1 號

(72)發明人：王錫福 WANG, SEA-FUE (TW)；劉怡心 LIU, YI-XIN (TW)；林彤 LIN, TUNG (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

(56)參考文獻：

Nunzio Russo, Stefania Furfori, Debora Fino, Guido Saracco, Vito Specchia; " Lanthanum cobaltite catalysts for diesel soot combustion" ; Applied Catalysis B: Environmental 83 (2008) 85-95
 陳柏安, 許正興；「以固態反應法製備 MgTiTa₂O₈ 陶瓷與其微波介電特性之探討」；2007 年中華民國陶業研究學會會員大會論文。

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 10 頁

(54)名稱

用於固態氧化物燃料電池的陰極材料及其製法

CATHODE MATERIAL FOR A SOLID OXIDE FUEL CELL AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(57)摘要

一種用於固態氧化物燃料電池的陰極材料，包含如下所示的鈣鈦礦型複合氧化物： $Gd_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$ 。其中，M 表示一鹼金屬元素；x 大於 0 且不大於 0.030；及 δ 的範圍為 0 至 2。本發明亦提供一種製備如上所述的陰極材料的方法。本發明陰極材料具有較鈣鈦礦型陶瓷氧化物材料 $GdCoO_3$ 更高的導電率。

A cathode material for a solid oxide fuel cell, comprising a perovskite type complex oxide represented by $Gd_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$, wherein M represents an alkali metal, x is larger than 0 and not more than 0.030, and δ ranges from 0 to 2. A method for making the cathode material for a solid oxide fuel cell is also disclosed. The cathode material has an electrical conductivity higher than the electrical conductivity of the perovskite type ceramic material $GdCoO_3$.

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】用於固態氧化物燃料電池的陰極材料及其製法

【英文發明名稱】CATHODE MATERIAL FOR A SOLID OXIDE FUEL CELL
AND METHOD FOR MAKING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種用於固態氧化物燃料電池的陰極材料，特別是指一種包含經摻雜的鈣鈦礦型(perovskite type)複合氧化物的陰極材料及其製備方法。

【先前技術】

【0002】 鈣鈦礦型(Perovskite type)的陶瓷氧化物(ABO_3)具有良好的熱穩定性、機械強度及導電率，因此常用於低污染且發電效率高的固態氧化物燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)；其中，含有Co的陶瓷氧化物($ACoO_3$)由於容易接受電子，因此常用於SOFC的陰極材料。然而，由於固態氧化物的高活化能，使得SOFC的操作溫度往往需高達 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ，可在較低操作溫度(例如 $500\sim 800^\circ\text{C}$)中操作並符合導電率需求的鈣鈦礦型陶瓷氧化物材料亟待開發。

【0003】 *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1187-1190揭露一種用於SOFC的鈣鈦礦型複合氧化物 $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$ ，其具有較鈣鈦礦型陶瓷氧化物材料 $GdCoO_3$ 更高的導電率。

【0004】 *Physics of the Solid State*, 49 (2007) 1498-1506揭露 $GdCoO_3$ 、 $Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 及 $Gd_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$ 在低溫中的電磁性質。

【發明內容】

【0005】 因此，本發明之目的，即在提供一種用於固態氧化物燃料電池的陰極材料，可以克服上述先前技術的缺點。

【0006】 於是，本發明用於固態氧化物燃料電池的陰極材料包含一如下化學式1所示的鈣鈦礦型複合氧化物：



【0007】 在化學式1中，M表示一鹼金屬元素；x大於0且不大於0.030；及 δ 的範圍為0至2。

【0008】 因此，本發明之另一目的，即在提供一種製備用於固態氧化物燃料電池的陰極材料的方法，包含以下步驟：

【0009】 (a) 處理一第一混合物以得到一如下化學式1所示的鈣鈦礦型複合氧化物：



【0010】 在化學式1中，M、x及 δ 的定義如上所述，該第一混合物包括氧化鈮(III)、四氧化三鈷及一含有該鹼金屬元素M的先質(precursor)；

【0011】 (b) 將該鈣鈦礦型複合氧化物研磨成粉末；

【0012】 (c) 混合該粉末及一黏結劑(binder)，以得到一第二混合物；

【0013】 處理該第二混合物以得到一生壓胚(green compact)；及

【0014】 (e) 將該生壓胚進行燒結(sinter)以得到該陰極材料。

【0015】 本發明之功效在於：該用於固態氧化物燃料電池的陰極材料在較低操作溫度中具有較鈣鈦礦型陶瓷氧化物材料 GdCoO_3 更高的導電率。

【0016】 以下將就本發明內容進行詳細說明：

【0017】 較佳地，在本發明的陰極材料中，在化學式1中，**M**表示Na，且x的範圍為0.005至0.030。

【0018】 較佳地，在本發明的陰極材料中，在化學式1中，**M**表示K，且x的範圍為0.005至0.025。

【0019】 較佳地，在本發明的製備陰極材料的方法中，該步驟(a)是藉由煅燒(calcination)而進行。

【0020】 較佳地，在本發明的製備陰極材料的方法中，該含有該鹼金屬元素**M**的先質是選自於碳酸鈉、硝酸鈉、氫氧化鈉、乙醇鈉、碳酸氫鈉、過氧化鈉、碳酸鉀、硝酸鉀、氫氧化鉀、亞硝酸鉀或氯化鉀。

【0021】 較佳地，在本發明的製備陰極材料的方法中，該鹼金屬元素**M**為Na，且該含有Na的先質的鈉元素與氧化釷(III)的釷元素之莫耳比值範圍為 $5 \times 10^{-3} \sim 31 \times 10^{-3}$ 。

【0022】 較佳地，在本發明的製備陰極材料的方法中，該鹼金屬元素**M**為K，且該含有K的先質的鉀元素與氧化釷(III)的釷元素之莫耳比值範圍為 $5 \times 10^{-3} \sim 26 \times 10^{-3}$ 。

【0023】 較佳地，在本發明的製備陰極材料的方法中，該步驟(d)是藉由壓製(pressing)成型而進行。

【0024】 較佳地，在本發明的製備陰極材料的方法中，在該步驟(e)中，該燒結溫度的範圍為1150~1350℃。

【0025】 較佳地，在本發明的製備陰極材料的方法中，該黏結劑是選自於聚乙烯醇(PVA)、石蠟(paraffin wax)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)或乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)。

【實施方式】

【0026】 本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

【0027】 [實施例]

【0028】 <實施例1> 包含 $\text{Gd}_{0.990}\text{Na}_{0.010}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的陰極材料E1

【0029】 將 Gd_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Co_3O_4 粉末(純度皆為99.5%以上)以0.990：0.005：0.333的莫耳比例混合，置入裝有3 mm之氧化鋯球的PE球磨罐內(混合粉末與氧化鋯球的重量比為1：10)，並加入乙醇進行球磨24小時，出漿後置於烘箱中以90℃乾燥，乾燥後得到一粉體。將得到的粉體置於研鉢中並搗碎，接著置於氧化鋁坩鍋中，在高溫爐內以5℃/min的速率升溫至950℃並維持溫度4小時以進行煅燒，得到 $\text{Gd}_{0.990}\text{Na}_{0.010}\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉體(即第一混合物)。

【0030】 將 $\text{Gd}_{0.990}\text{Na}_{0.010}\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉體置入裝有氧化鋯球的PE球磨罐內(混合粉末與氧化鋯球的重量比為1：10)，並加入乙醇進行球磨24小時，以降低煅燒造成的團聚現象，出漿後置於烘箱中以90℃乾燥，乾燥後得到一粉末。

【0031】 在得到的粉末中添加5 wt%黏結劑(15 wt% PVA水溶液，以該粉末為95 wt%)，混合造粒後(即第二混合物)以80 mesh

的篩網過篩。接著取0.3 g篩下的粉末置入圓形碟狀模具中，藉由單軸冷壓機以成型壓力150 Mpa加壓30 s，得到一直徑約為9 mm、厚度約為2 mm的生壓胚。

【0032】 將該生壓胚置於氧化鋁坩鍋中，在高溫爐內以5℃/min的速率升溫至550℃並維持溫度4小時以去除黏結劑，接著以5℃/min的速率升溫至1250℃(由最佳化實驗得知緻密化程度最高時的溫度)並維持溫度4小時以進行燒結，得到實施例1的陰極材料E1。

【0033】 <實施例2> 包含 $\text{Gd}_{0.980}\text{Na}_{0.020}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的陰極材料E2

【0034】 實施例2的製程與實施例1類似，差異之處在於將上述實施例1中 Gd_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Co_3O_4 的莫耳比例改變為0.980：0.010：0.333，得到實施例2的陰極材料E2。

【0035】 <實施例3> 包含 $\text{Gd}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的陰極材料E3

【0036】 實施例3的製程與實施例1類似，差異之處在於將上述實施例1中 Gd_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Co_3O_4 的莫耳比例改變為0.975：0.0125：0.333，得到實施例3的陰極材料E3。

【0037】 <實施例4> 包含 $\text{Gd}_{0.970}\text{Na}_{0.030}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的陰極材料E4

【0038】 實施例4的製程與實施例1類似，差異之處在於將上述實施例1中 Gd_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Co_3O_4 的莫耳比例改變為0.970：0.015：0.333，得到實施例4的陰極材料E4。

【0039】 <實施例5> 包含 $\text{Gd}_{0.950}\text{Na}_{0.050}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的陰極材料E5

【0040】 實施例5的製程與實施例1類似，差異之處在於將上述實施例1中 Gd_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Co_3O_4 的莫耳比例改變為0.950：0.025：0.333，得到實施例5的陰極材料E5。

【0041】 <實施例6~10> 包含 $Gd_{1-x}K_xCoO_{3-\delta}$ 的陰極材料E6~E10

【0042】 實施例6~10的製程分別與實施例1~5類似，差異之處在於將上述實施例1~5中的 Na_2CO_3 改變為 K_2CO_3 ，分別得到實施例6~10的陰極材料E6~E10。

【0043】 <實施例11> 包含 $Gd_{0.925}K_{0.075}CoO_{3-\delta}$ 的陰極材料E11

【0044】 實施例11的製程與實施例6類似，差異之處在於將上述實施例6中 Gd_2O_3 、 K_2CO_3 、 Co_3O_4 的莫耳比例改變為0.925：0.0375：0.333，得到實施例11的陰極材料E11。

【0045】 <比較例> 包含 $GdCoO_3$ 的陰極材料CE

【0046】 比較例的製程與實施例1類似，差異之處在於將上述實施例1中 Gd_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Co_3O_4 的莫耳比例改變為1：0：0.333，得到比較例的陰極材料CE。

【0047】 [導電率(Electrical conductivity, σ)的測量]

【0048】 分別將實施例1~11及比較例的陰極材料E1~E11及CE製成長30 mm、寬4 mm、高2 mm的長方體(將上述混合造粒後得到的第二混合物置入長度為30 mm的模具中，以成型壓力300 Mpa加壓60 s，經燒結後裁切而得)，將其六面磨平，分別以銀線連接電化學分析儀，分別在500、600、700、800℃中量測其在固定電流下的電壓值，換算得到電阻值後計算得到導電率(σ)，結果分別如下表1所示。

【表1】

陰極材料	導電率(S/cm)			
	500℃	600℃	700℃	800℃
E1	114.2	330.6	496.6	603.0
E2	143.3	366.1	521.6	607.6
E3	143.8	365.0	506.0	623.7

E4	136.7	326.9	459.9	577.2
E5	58.7	161.5	305.1	413.4
E6	154.1	379.0	525.3	677.6
E7	136.2	373.7	564.1	717.6
E8	156.4	397.2	562.4	711.4
E9	140.0	327.3	464.8	585.9
E10	105.9	280.8	449.3	604.4
E11	114.3	289.1	459.2	618.1
CE	57.9	223.5	427.7	627.9

【0049】 由表1可以得知，相較於比較例的陰極材料CE，實施例1~11之陰極材料E1~E11的導電率在500℃中具有較GdCoO₃更高的導電率；其中，實施例1~4之陰極材料E1~E4及實施例6~11之陰極材料E6~E11在500~700℃中具有較GdCoO₃更高的導電率；特別是，實施例6~8之陰極材料E6~E8在500~800℃中具有較GdCoO₃更高的導電率。

【0050】 綜上所述，本發明的陰極材料在較低操作溫度中具有較GdCoO₃更高的導電率，故確實能達成本發明之目的。

【0051】 惟以上所述者，僅為本發明之實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。



公告本

第 106141532 號申請案替換頁(107.10. 修正)

I662007

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於固態氧化物燃料電池的陰極材料及其製法

【英文發明名稱】CATHODE MATERIAL FOR A SOLID OXIDE FUEL CELL
AND METHOD FOR MAKING THE SAME

【中文】

一種用於固態氧化物燃料電池的陰極材料，包含如下所示的鈣鈦礦型複合氧化物： $Gd_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$ 。其中， M 表示一鹼金屬元素； x 大於0且不大於0.030；及 δ 的範圍為0至2。本發明亦提供一種製備如上所述的陰極材料的方法。本發明陰極材料具有較鈣鈦礦型陶瓷氧化物材料 $GdCoO_3$ 更高的導電率。

【英文】

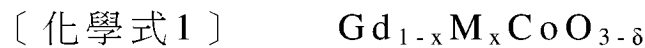
A cathode material for a solid oxide fuel cell, comprising a perovskite type complex oxide represented by $Gd_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$, wherein M represents an alkali metal, x is larger than 0 and not more than 0.030, and δ ranges from 0 to 2. A method for making the cathode material for a solid oxide fuel cell is also disclosed. The cathode material has an electrical conductivity higher than the electrical conductivity of the perovskite type ceramic material $GdCoO_3$.

【指定代表圖】無

【特徵化學式】 $Gd_{1-x}M_xCoO_{3-\delta}$

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於固態氧化物燃料電池的陰極材料，包含一如下化學式1所示的鈣鈦礦型複合氧化物：



在化學式1中，

M表示一鹼金屬元素；

x大於0且不大於0.030；及

δ 的範圍為0至2。

【第2項】如請求項1所述的陰極材料，其中，在化學式1中，M表示Na，且x的範圍為0.005至0.030。

【第3項】如請求項1所述的陰極材料，其中，在化學式1中，M表示K，且x的範圍為0.005至0.025。

【第4項】一種製備用於固態氧化物燃料電池的陰極材料的方法，包含以下步驟：

(a) 處理一第一混合物以得到一如下化學式1所示的鈣鈦礦型複合氧化物：



在化學式1中，M、x及 δ 的定義如請求項1所述，

該第一混合物包括氧化鈮(III)、四氧化三鈷及一含有該鹼金屬元素M的先質；

(b) 將該鈣鈦礦型複合氧化物研磨成粉末；

(c) 混合該粉末及一黏結劑，以得到一第二混合物；

(d) 處理該第二混合物以得到一生壓胚；及

(e) 將該生壓胚進行燒結以得到該陰極材料。

- 【第5項】如請求項4所述的製備陰極材料的方法，其中，該步驟(a)是藉由煅燒而進行。
- 【第6項】如請求項4所述的製備陰極材料的方法，其中，該含有該鹼金屬元素M的先質是選自於碳酸鈉、硝酸鈉、氫氧化鈉、乙醇鈉、碳酸氫鈉、過氧化鈉、碳酸鉀、硝酸鉀、氫氧化鉀、亞硝酸鉀或氯化鉀。
- 【第7項】如請求項4所述的製備陰極材料的方法，其中，該鹼金屬元素M為Na，且該含有Na的先質的鈉元素與氧化釷(III)的釷元素之莫耳比值範圍為 $5 \times 10^{-3} \sim 31 \times 10^{-3}$ 。
- 【第8項】如請求項4所述的製備陰極材料的方法，其中，該鹼金屬元素M為K，且該含有K的先質的鉀元素與氧化釷(III)的釷元素之莫耳比值範圍為 $5 \times 10^{-3} \sim 26 \times 10^{-3}$ 。
- 【第9項】如請求項4所述的製備陰極材料的方法，其中，該步驟(d)是藉由壓製成型而進行。
- 【第10項】如請求項4所述的製備陰極材料的方法，其中，在該步驟(e)中，該燒結溫度的範圍為 $1150 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 。