

公告本

398098

申請日期	88. 3. 22
案 號	87121176
類 別	H01M 4/88

A4
C4

398098

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物
	英 文	Air electrode composition for solid oxide fuel cell
二、發明 創作人	姓 名	1. 路易斯郭 (Kuo, Lewis) 2. 羅斯威爾 J. 路卡 (Ruka, Roswell J.) 3. 蘇伯哈須辛海 (Singhal, Subhash)
	國 籍	1-3 皆屬美國
	住、居所	1. 美國賓州 15146 蒙羅維里哈佛道 100 號 第 314 號公寓 2. 美國賓州 15235 匹茲堡邱吉爾路 51 號 3. 美國賓州 15668 慕瑞斯維里佛比斯崔爾道 3614 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	西門斯西屋能源股份有限公司 Siemens Westinghouse Power Corporation
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國佛羅里達州 32826-2399 奧蘭朵 MC301 拉法葉路 4400 號
	代 表 人 姓 名	丹尼爾 J. 史圖特 (Daniel J. Staudt)

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權

1997年12月19日 08/995,078號

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

政府權益聲明

根據美國能源部授予之編號為DE-FC21-91MC28055號合約，美國政府對於本發明具有一定之權利。

相關申請案

本申請案為1996年2月29日所提出而序號為08/608,889之美國專利申請案之延續部份。

發明範圍

本發明是關於固體氧化物燃料電池，更特定而言，是關於用作含有混合之鈷系元素之此種燃料電池中之電極組成物。

背景資訊

固體氧化物燃料電池(SOFCs)是用於在空氣和烴燃料氣體之間經過電化學反應以發生電能而在外電路中產生電子流。以SOFCs為基礎之發電器，對於以電化學產生電能的作用，提供一種清潔而有高度效率之途徑。常用之習知SOFCs包含由摻雜之亞錳酸鈷製成之多孔管狀陶瓷空氣電極或陰極。空氣電極之外表面大部份由以氧化釷所穩定之氧化鋯製成之固體電解質材料所覆蓋。固體電解質之外表面通常被覆蓋以一種由陶瓷合金(ceramet)燃料電極或鎳一氧化鋯所製成之陽極。

習用之固體氧化物燃料電池揭示於授予Isenberg之美國專利第4,395,469號，授予Poppel等人之4,476,196號，授予Ackerman等人之4,476,198號，授予Isenberg之4,490,444號，授予Ruka之4,562,124號，授予Zymboly

五、發明說明(2)

之 4,751,152 號，授予 Maskalick 之 4,767,518 號，授予 Reichner 之 4,888,254 號，授予 Singh 之 5,106,706 號，授予 Carlson 等人之 5,108,850 號，授予 Ruka 之 5,277,995 號，授予 Vasilow 等人之 5,342,704 號，各該專利均列入參考。

習用固體氧化物燃料電池之空氣電極通常具有約為 20 至 40 百分比之孔性，而且也有良好的導電性。空氣電極通常含有具有似鈣鈦礦之晶體結構 (ABO_3) 之氧化物，其如 $LaMnO_3$ ，其中 La 佔據 A 位而 Mn 佔於 B 位。習用基於 $LaMnO_3$ 之 SOFC 空氣電極材料通常以高純度之氧化鎳製成，成本很高。為了降低原料成本，採用成本較低之混合鎳化物以替代空氣電極在產製中所用之高純度鎳，業經探究。

由日本電力工業中央研究所之 Mori 等人所撰「在固體氧化物燃料電池中以 $Ln_{1-x}AE_xMnO_3$ (Ln =鎳濃縮物準鎳金屬， $AE=Sr, Ca$) 作為陰極材料」文中，揭示用混合的鎳化物合成空氣電極組成物。由 Mori 等人所提出之組成物，其通式為 $Ln_{1-x}AE_xMnO_3$ ，其 Ln 是一種混合的鎳系元素，而 AE 是 Sr 或 Ca 。與常見含 La 、 Ce 、 Pr 和 Nd 之混合鎳系元素不同，Mori 等人所提出之混合鎳系元素是在 Nd 分離後所留下的一種稀土礦物。此材料主要含有 La 、 Ce 、 Pr 和微量的 Nd 。Mori 等人揭示在空氣電極組成物中改變在 A 位摻雜之含量 (為 Sr 或 Ca)，可以得到適合的熱膨脹係數 (CTE) 和導電性。然而此種途徑連帶發生若干缺點。

五、發明說明(3)

尺寸穩定性之問題未見表示。CTE 值受到 Sr 或 Ca 摻雜量的控制。為求達成所需之 CTE 值，例如， $10.5 \pm 0.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，在 A 位中 Sr 摻雜量須接近 15 原子百分比而 Ca 摻雜是必須接近 30 原子百分比。此項要求明顯影響到組成物在調整適應空氣電極其他關鍵性質所需的彈性。雖然 Mori 等人並未揭示熱膨脹性質，然已提及摻雜 Sr 和摻雜 Ca 等之組成物在室溫和 1000°C 之間的熱膨脹曲線顯示異常。此等異常通常在此溫度範圍內可能由於相的轉變而發生（對摻雜 Sr 之組成物由菱面體變為正菱形，而摻雜 Ca 之組成物由六方體轉變成正方體）。然而 Kori 等人所揭示，因為 Sr 或 Ca 摻雜之量為達所需 CTE 值而被固定於一預定量，所以組成物不具調整之彈性。

授予 Kuo 等人在 1996 年 2 月 29 日申請之美國專利申請案，序號 08/608,889，在此列入參考，揭示使用混合的鐳系元素以製成 SOFC 之空氣電極。揭示兩種空氣電極組成物的通式： $(\text{La}_{1-w-x-y} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Ma}_y)(\text{Mn}_{1-z} \text{Mb}_z)\text{O}_3$ ；和 $(\text{La}_{1-w-0.2} \text{Ln}_w \text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{1-z} (\text{Ni 或 Mg})_z)\text{O}_3$ 。在兩式中，Ln 是混合的鐳系元素，包含 La、Ce、Pr、Nd 和 Sm，Ma 是 Ca、Sr 或 Ba，而 Mb 為 Mg、Ni、Cr、Al 或 Fe。在此等組成中，CTE 值主要是由 La/Ln 比所控制。

發明概述

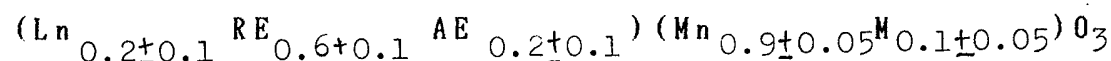
本發明揭示達成具有良好的 SOFC 空氣電極性質的有效方法。個別的稀土元素如 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 及 / 或 Gd 被用作另加之 A 位摻雜物而與 Ca 或其他鹼土摻雜物

五、發明說明 (4)

結合。此外，某些 B 位摻雜物，其如 Cr、Ni、Mg、Co 和 Al，被加入至鈣鈦礦結構以抑制空氣電極在氧化上的非化學計量性而改善尺寸穩定性。

本發明之一項目的為提供一種固體氧化物燃料電池的空氣電極組成物，具有似鈣鈦礦結晶結構，如式 ABO_3 ，其中 A 位含有混合的鐳系元素和多種 A 位摻雜物的結合物；B 位含有 Mn 和至少一種 B 位摻雜物的結合物。混合的鐳系元素包括 La、Ce、Pr 和適量的 Nd。A 位摻雜物包括至少一種稀土元素，選自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Gd，和至少一種鹼土元素，選自 Ca、Sr 和 Ba。B 位摻雜物則選自 Mg、Al、Cr、Ni、Co、Fe 和其間之結合物。

本發明之另一目的在於提供一種固體氧化物燃料電池的空氣電極組成物，其化學式為：

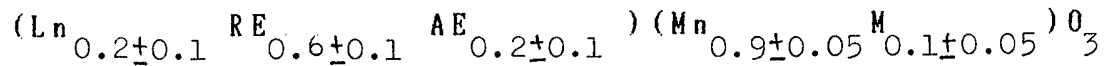


其中 Ln 為包括 La、Ce 和 Pr 之混合鐳系元素，RE 是選自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Gd 的至少一種稀土元素，AE 是選自 Ca、Sr 和 Ba 的至少一種鹼土元素，而 M 是選自 Mg、Cr、Ni、Co 和 Fe 的至少一種元素。

本發明之另一目的在於提供一種製造具有如式 ABO_3 之似鈣鈦礦晶體結構之固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物之方法。此方法包括形成氧化物混合物之各個步驟，混合物中含有混合的鐳系元素；含有稀土和鹼土元素結合物的 A 位摻雜物；和至少一 B 位摻雜物，繼而煅燒並燒結此混合物。

五、發明說明(5)

本發明之另一目的在於提供一種製造如下式之固體氧化物燃料電池空氣電極組成物之方法：



其中，Ln為混合的鏷系元素，包括La、Ce和Pr，RE為選自包括La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu和Gd一組中之至少一種稀土元素，AE是選自包括Ca、Sr和Ba一組中之至少一種鹼土元素，而M為選自包括Mg、Al、Cr、Ni、Co和Fe一組中之至少一種元素。此方法包括形成一氧化物混合物之各項步驟，混合物中包含混合的鏷系元素，至少一種稀土A位摻雜物，至少一種鹼土A位摻雜物，和至少一種B位摻雜物，繼而予以煨燒並燒結。

本發明之此等目的將於如後之說明中更易明瞭。

圖式簡單說明

第1圖為根據本發明含有空氣電極組成物之固體氧化物燃料電池的剖面示意圖。

第2圖為根據本發明之一具體例，一種固體氧化物燃料電池所表現熱膨脹行為之圖形。

第3圖為根據本發明之另一具體例，一種固體氧化物燃料電池所表現熱膨脹行為之圖形。

較佳具體例之詳細說明

固體氧化物燃料電池發電器，包含一個氣密絕熱的外殼，容納之各室包括一發電室和一燃燒室。發生產生電力作用之發電室，含有一組固體氧化物燃料電池疊，由一系列軸向延伸、管狀、經串一並聯連結之各個固體氧化物

五、發明說明(6)

燃料電池所製成，並結合燃料與空氣的分配裝置。含於發電室內之各個固體氧化物燃料電池可以採取各種熟知之形狀，包括管狀、平板狀，和瓦楞狀設計，其如教示於各美國專利，如授予 Isenberg 之 4,395,468，授予 Isenberg 之 4,490,444 中之管狀 SOFCs，授予 Poppel 等人之 4,476,196 中之平板狀 SOFCs，和授予 Ackerman 等人之 4,476,198 中之瓦楞狀 SOFCs。雖然在此主要討論管狀固體氧化物燃料電池，也可瞭解在發明範圍內其他 SOFC 形狀所用之空氣電極。

第 1 圖表示一較佳的管狀固體氧化物燃料電池 10。此較佳之形狀是基於一種燃料電池系統，在其中流通氣態燃料，其如天然氣、氫或一氧化碳，如箭頭 F 指向軸向而至燃料電池之外。一種流動的氧化劑，其如空氣或氧，經由適當之提升管 12 飼入，其為位於燃料電池環體之內並延伸至近於燃料電池之封閉端，然後出於提升管軸向回落至燃料電池而經其內壁，如箭頭 O 所指示。

固體氧化物燃料電池含有一管狀空氣電極 14 (或陰極)。此空氣電極 14 可有約為 50 至 250 厘米之習常長度和約 1 至 3 厘米厚度。根據本發明，空氣電極 14 含有經摻雜之亞錳酸鋁，具有 ABO_3 似鈣鈦礦之晶體結構，是經擠壓或均等加壓而製成管狀，然後燒結。製作空氣電極之一種方法，詳細揭示於美國專利申請案序號 08/608,889，列入參考。

圍繞於空氣電極 14 之大部份外週是一層密實而氣密，

五、發明說明(7)

可讓氧離子透過之固體電解質16, 通常製自以氧化鈣或氧化釔所穩定之氧化鋯。一種較佳之固體電解質組成物是 $(Y_2O_3)_{0.1}(ZrO_2)_{0.9}$, 具有約為 $10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 之熱膨脹係數。固體電解質16通常為約0.001至0.1毫米厚, 並且可以用習用電化學蒸鍍技術(EVD)澱積於空氣電極14之上。

空氣電極14上一選定之徑向輻射形段20, 較佳沿整個電池長度延伸, 在固體電解質之製作時被加罩而複以一薄、密實、氣密的連接物22, 對相鄰之電池(未示)或對電力接觸點(未示)提供電的接觸區, 如業者所已知。沿徑向輻射段20之大部份, 覆蓋於空氣電極14表面之連接物22, 在昇高的溫度, 在氧化劑和燃料環境兩者之中必須有導電性。連接物22通常製自摻雜以鈣、鋇、鋇、鎂或鈷之亞鉻酸鹽($LaCrO_3$), 而且具有約 $10.5 \times 10^{-6} / ^{\circ}C$ 之熱膨脹係數。連接物22之厚度與固體電解質者大致相似。連接物22須為非孔性, 例如至少約有95%為密實而且在 $1000^{\circ}C$ 時能導電, 此溫度為燃料電池之習常運作溫度。連接物22可以用電化學蒸鍍(EVD)技術以高溫在空氣電極14上澱積。一大約0.05至0.1毫米厚之導電性頂層24被澱積於連接物22上, 且通常由鎳或鎳-氧化鋯或鈷-氧化鋯等陶瓷合金製成, 其組成與下述燃料電極相同。

燃料電池10外週其餘之週圍, 在固體電解質16頂上, 除連接物區20之外, 是一燃料電極18(或陽極), 在電池

五、發明說明(8)

運作時與燃料接觸。燃料電極 18 是一薄而導電的多孔結構，通常製自鎳-氧化鋯或鈷-氧化鋯等陶瓷合金，大約 0.03 至 0.1 毫米厚。如所表示，固體電解質 16 和燃料電極 18 為不連續，用燃料電極與導電層 24 隔開以避免直接的電接觸。燃料電極 18 和導電層 24 分別用如浸入或噴灑等習知技術澱積於固體電極 16 和連接物 22 之上。

在大約於 1,000℃ 的操作中，用如氫 (CH_2) 或一氧化碳 (CO)，或有時為天然氣 (主含甲烷) 等之氣態燃料，指向燃料電池 10 之外側而經過，而如空氣或氧 (O_2) 之氧源則通過燃料電池之內側。氧分子通過多孔性而導電的空氣電極 14，在空氣電極 14 與固體電解質 16 間的介面形成氧離子。然後氧離子滲移經過固體電解質 16 而與在電解質 16 和空氣電極 18 之間的燃料化合。氧離子釋出電子於燃料電極 18 中，然後通過外部負載電路而被收集於空氣電極 14，於是產生從燃料電極 18 而至空氣電極 14 的外載電路中的流動電流。氧與燃料之電化學反應如此產生跨越外載的電值差，在電的產生當中，保持電子和氧離子繼續流動於封合電路之中。各個電池也可以在一個電池之燃料電極與另一個電池的燃料電極接觸而作電的並聯。

當發電器在運作當中，多孔的空氣電極 14 依然曝於熱的氧化劑氣體氣氛之中，通常空氣被加熱至大約 1000℃。另外，氧的還原作用發生於空氣電極-電解質的介面。在管狀的燃料電池形態中，多孔的導電空氣電極 14 與

五、發明說明(9)

密實、氣密、導通氧離子的固體電解質16, 和密實、氣密的導電的連接物22等保持密切的接觸。適當空氣電極的選擇必須小心從事, 用以確保空氣電極具有某些性質, 包括在高的操作溫度的高傳導性, 和在高操作溫度時與固體電解質有低電阻的接觸, 在化學、結構和尺寸各方向的良好穩定性, 有充份的透氣孔性, 與固體電解質和連接物有可妥善匹配之熱膨脹係數。

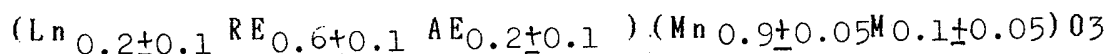
空氣電極在結構上和尺寸上的穩定性, 尤其是對成功的燃料電池操作所必需, 為維持長期機械完整性的一項重要準據, 特別是在電池的製作和運作當中, 處於恆溫或加溫循環之時。例如, 如果長度為100厘米之空氣電極, 則出現比固體電解質或連接物有0.05百分比的差別熱收縮, 在空氣電極與固體電解質或連接物之間在長度上將出現0.5毫米之差異。這將在各項材料之間造成嚴重的應力, 可能破壞燃料電池。

根據本發明之較佳具體例, 空氣電極組成物含有一種如式 ABO_3 之似鈣鈦礦晶體結構, 其中A位含有混合的鐳系元素和多種A位摻雜物之結合物, 而B位含有Mn和至少一種B位摻雜物。A位物摻雜物包括至少一種稀土元素, 選自La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu和Gd, 和至少一種鹼土元素, 選自Ca、Sr和Ba。B位摻雜物選自Mg、Al、Cr、Ni、Co和Fe。在一具體例中, 混合的鐳系元素包含La、Ce、Pr和Nd, 而與微量其他元素在一起。在另一具體例中, 混合的鐳系元素包含La、Ce和Pr, 而只與微量

五、發明說明(10)

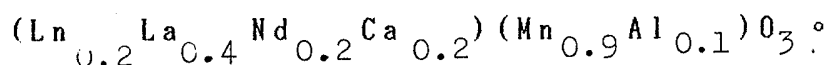
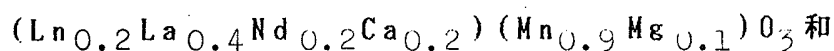
的 Nd 和其他元素在一起。稀土 A 位摻雜物較佳為包含 La、Nd 或其結合物。鹼土 A 位摻雜物以 Ca 為較佳。較佳的 B 位摻雜物是 Mg 和 Al。A 位和 B 位摻雜物最好有充份的用量，使空氣電極材料達到約為 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 的熱膨脹係數。

本發明之一項較佳的空氣電極組成物為如下式所示：



其中 Ln 是一種含有 La、Ce 和 Pr 混合的鐳系元素，RE 是至少一種選自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Gd 一組中之稀土元素，AE 是至少一種選自包括 Ca、Sr 和 Ba 一組中之鹼土元素，而 M 為至少一種選自包括 Mg、Al、Cr、Ni、Co 和 Fe 一組中之元素。除 La、Ce 和 Pr 外，混合的鐳系元素可以適當選自包含 Nd。一種特別受稱許之混合鐳系元素是如下之大略組成：

La_{0.598} Nd_{0.184} Ce_{0.131} Pr_{0.081} Sr_{0.004} Ca_{0.002}。本發明例示之空氣電極組成物包含、



根據本發明，空氣電極 14 之熱膨脹係數是與固體電解質 16 或連接物 22 等之熱膨脹係數匹配，以求減低空氣電極材料尺寸的收縮，而也產生一種低成本的結構，以改進此等燃料電池在商業上的吸引力，但無損於其他所企的空氣電極性質，其如低電阻和受控制的孔性。在一較佳的具體例中，空氣電極材料之熱膨脹係數為自約

五、發明說明 (11)

$10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

實施例

若干空氣電極組成物依據如下通式而配成：

$((\text{Ln})_{1-x-z}(\text{RE})_x(\text{Ca})_z)(\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_3$ ，其中 Ln 之概略組成為 $\text{La}_{.598}\text{Nd}_{.184}\text{Pr}_{.081}\text{Sm}_{.000}\text{Ce}_{.131}\text{Ca}_{.002}\text{Sr}_{.(\text{k})1}$ (Molycorp 5211 Lot1-0423-1 材料)。RE 為 La 及 / 或 Nd，而 M 為 Ni、Mg 或 Al。這些樣品被用習知之固態方式於 $1,500^\circ\text{C}$ 經三次煨燒，並燒結成密度為 $70 \pm 1\%$ 之棒件。用此等棒件測定 CTE 值。結果列於表 1。

表 1

樣品編號	組成	熱膨脹係數 ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)
1.	$(\text{Ln}_{0.6}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$	8.9
2.	$(\text{Ln}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$	8.9
3.	$(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$	10.0
4.	$(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$	10.3
5.	$(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_3$	10.5
6.	$(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$	10.6
7.	$(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_3$	10.9
8.	$(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$	11.1

如在表 1 中之數據所見，樣品 5 和 6 具有 $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_3$ 和 $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$ 等組成，在所希望 CTE $10.5 \pm 0.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 之範圍內。再者，此兩種組成物在 $25-1,1000^\circ\text{C}$ 溫度範圍內，任何相的變化所引

五、發明說明 (12)

起的熱膨脹行為均無任何異常情形，如第 2 和 3 圖所分別表示。

雖然在此說明本發明特別具體例，但須瞭解在如下申請專利各項所說明之本發明範圍之內，可以作出各種修改、變更和增添。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

參 考 符 號 說 明

10	管 狀 固 體 氧 化 物 燃 料 電 池
12	昇 起 管
14	空 氣 電 極
16	固 體 電 解 質
18	燃 料 電 極
20	徑 向
22	連 接 物
24	導 電 頂 層
F	氣 體 燃 料
0	氧 化 劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物)

揭示一種用於固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物。此空氣電極組成物是基於具有 ABO_3 似鈣鈦礦晶體結構之亞錳酸鋇。空氣電極組成物之 A 位含有一種混合的鐳系元素，與稀土和鹼土元素等摻雜物結合。組成物之 B 位含有 Mn，與如 Mg、Al、Cr 和 Ni 等摻雜物結合。混合的鐳系元素包含 La、Ce、Pr 和可選擇採用之 Nd。稀土系 A 位摻雜物較佳含有 La、Nd 或其間之結合物，而鹼土系 A 位摻雜物較佳含有 Ca。採用混合的鐳系元素實質上減低原材料之成本而優於由高純度鐳作起始材料所製成之組成物。控制 A 位和 B 位摻雜物之用量而得提供一種空氣電極組成物，所具有之熱膨脹係數接近於固體氧化物燃料電池中其他成份所具有者。

英文發明摘要 (發明之名稱： Air electrode composition for solid oxide fuel cell)

An air electrode composition for a solid oxide fuel cell is disclosed. The air electrode material is based on lanthanum manganite having a perovskite-like crystal structure ABO_3 . The A-site of the air electrode composition comprises a mixed lanthanide in combination with rare earth and alkaline earth dopants. The B-site of the composition comprises Mn in combination with dopants such as Mg, Al, Cr and Ni. The mixed lanthanide comprises La, Ce, Pr and, optionally, Nd. The rare earth A-site dopants preferably comprise La, Nd or a combination thereof, while the alkaline earth A-site dopant preferably comprises Ca. The use of a mixed lanthanide substantially reduces raw material costs in comparison with compositions made from high purity lanthanum starting materials. The amount of the A-site and B-site dopants is controlled in order to provide an air electrode composition having a coefficient of thermal expansion which closely matches that of the other components of the solid oxide fuel cell.

六、申請專利範圍

1. 一種固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物，含有式

ABO_3 之似鈣鈦礦晶體結構，其中：

(a) A 位含有、

(1) 一種混合的鏷系元素；和

(2) A 位摻雜物，含有至少一種稀土元素，選自包括鏷 (La)、鈰 (Ce)、鐑 (Pr)、鈹 (Nd)、釷 (Sm)、鎔 (Eu) 和 釔 (Gd) 之組合中；和至少一種鹼土元素，選自鈣 (Ca)、銦 (Sr) 和 鋇 (Ba) 之組合中；和、

(b) 在 B 位含有錳 (Mn) 和至少一種選自包括鎂 (Mg)、鋁 (Al)、鉻 (Cr)、鎳 (Ni)、鈷 (Co) 和 鐵 (Fe) 之組合中之 B 位摻雜物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A 位和 B 位等摻雜物的份量係足以使組成物獲得約自 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 之熱膨脹係數。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中混合之鏷系元素包含 La、Ce、Pr 和 Nd。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中混合之鏷系元素包含 La、Ce 和 Pr。

5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中混合之鏷系元素實質上無 Nd。

6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A 位摻雜物中至少一種稀土元素，是 La、Nd 或其間之結合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中為 A 位摻雜物

六、申請專利範圍

中至少一種稀土元素，是La和Nd的結合物。

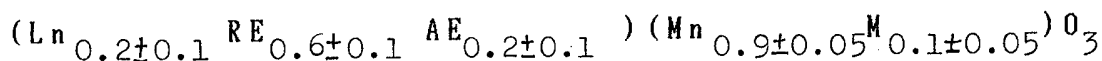
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中為A位摻雜物中至少一種鹼土元素是Ca。

9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中B位摻雜物為Mg。

10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中B位摻雜物為Al。

11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中在A位摻雜物中至少一種稀土元素是La和Nd的結合物，在A位摻雜物中至少一種鹼土元素是鈣，而在B位之摻雜物是Mg或Al。

12. 一種固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物，其化學式為：



其中Ln是混合的鐳系元素，包括鐳(La)、鈰(Ce)和鐑(Pr)，RE是至少一種稀土元素，選自包括鐳(La)、鈰(Ce)、鐑(Pr)、釹(Nd)、釷(Sm)、鎔(Eu)和鉕(Gd)之組合中，AE是至少一種鹼土元素，選自包括鈣(Ca)、鐶(Sr)和鋇(Ba)之組合中，而M是至少一種選自包括鎂(Mg)、鋁(Al)、鉻(Cr)、鎳(Ni)、鈷(Co)和鐵(Fe)之組合中之元素。

13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中之混合鐳系元素是另含有Nd。

14. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中之混合鐳系

六、申請專利範圍

元素之概略組成為 $\text{La}_{0.598} \text{Nd}_{0.184} \text{Ce}_{0.131} \text{Pr}_{0.081} \text{Sr}_{0.004} \text{Ca}_{0.002}$ 。

15. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中至少一種稀土元素是 La、Nd 或其間的結合物。
16. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中至少一種稀土元素是 La 和 Nd 的結合物。
17. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中至少一種鹼土元素是 Ca。
18. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中之 M 是 Mg。
19. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中之 M 是 Al。
20. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中之組成如式 $(\text{Ln}_{0.2} \text{La}_{0.4} \text{Nd}_{0.2} \text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9} \text{Mg}_{0.1})\text{O}_3$ 。
21. 如申請專利範圍第20項之組成物，其中 Ln 之概略組成為 $\text{La}_{0.598} \text{Nd}_{0.184} \text{Ce}_{0.131} \text{Pr}_{0.081} \text{Sr}_{0.004} \text{Ca}_{0.002}$ 。
22. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中之組成如式 $(\text{Ln}_{0.2} \text{La}_{0.4} \text{Nd}_{0.2} \text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.9} \text{Al}_{0.1})\text{O}_3$ 。
23. 如申請專利範圍第22項之組成物，其中 Ln 之概略組成為 $\text{La}_{0.598} \text{Nd}_{0.184} \text{Ce}_{0.131} \text{Pr}_{0.081} \text{Sr}_{0.004} \text{Ca}_{0.002}$ 。
24. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中之組成物具有自約 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 之熱膨脹係數。
25. 一種製造具有如式 ABO_3 似鈣鈦礦晶體結構之固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物之方法，方法中包含：

六、申請專利範圍

(a) 形成一種混合物，含有如下各組成之氧化物：

(1) 一種混合的鑷系元素；

(2) A 位摻雜物，包括至少一種稀土元素，選自包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Gd 一組之中；和至少一種鹼土元素，選自包括 Ca、Sr 和 Ba 一組之中；和

(3) 至少一種 B 位摻雜物，選自包括 Mg、Al、Cr、Ni、Co 和 Fe 一組之中；

(b) 煨燒此混合物；並

(c) 燒結經過煨燒的混合物。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，另包含提供充份用量之 A 位和 B 位摻雜物，以獲得約自 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 之熱膨脹係數。

27. 一種製造固體氧化物燃料電池之空氣電極組成物之方法，此方法包含：

(a) 形成一種混合物，含有如下各組成之氧化物：

(1) 一種含有 La、Ce 和 Pr 的混合鑷系元素；

(2) 至少一種稀土元素，選自包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Gd 一組之中；

(3) 至少一種鹼土元素，選自包括 Ca、Sr 和 Ba 一組之中；

(4) 錳；

(5) 至少一種選自包括 Mg、Al、Cr、Ni、Co 和 Fe 一組中之元素；和

六、申請專利範圍

(b) 煨燒此混合物；和

(c) 燒結此已煨燒之混合物，

其中之組成物如式 $(Ln_{0.2 \pm 0.1} RE_{0.6 \pm 0.1} AE_{0.2 \pm 0.1})$
 $(Mn_{0.9 \pm 0.05} M_{0.1 \pm 0.05})_3$ ，Ln是混合的鏷系元素，
 RE是至少一種稀土元素，AE是至少一種鹼土元素，而
 M是至少一種選自包括Mg、Al、Cr、Ni、Co和Fe一組
 中之元素。

28. 如申請專利範圍第27項之方法，其中之組成物具有
 約自 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 之熱膨脹係數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

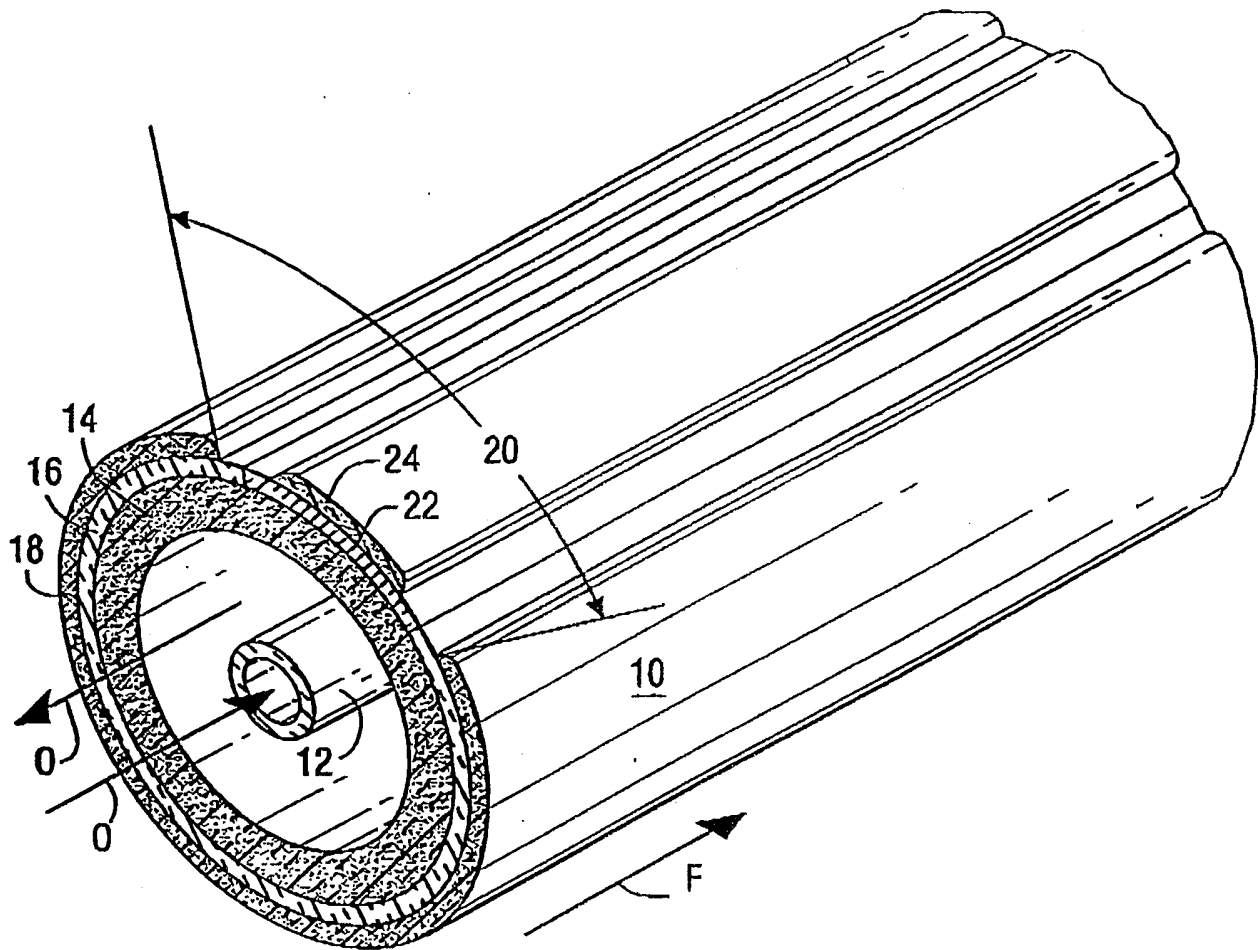
裝

訂

線

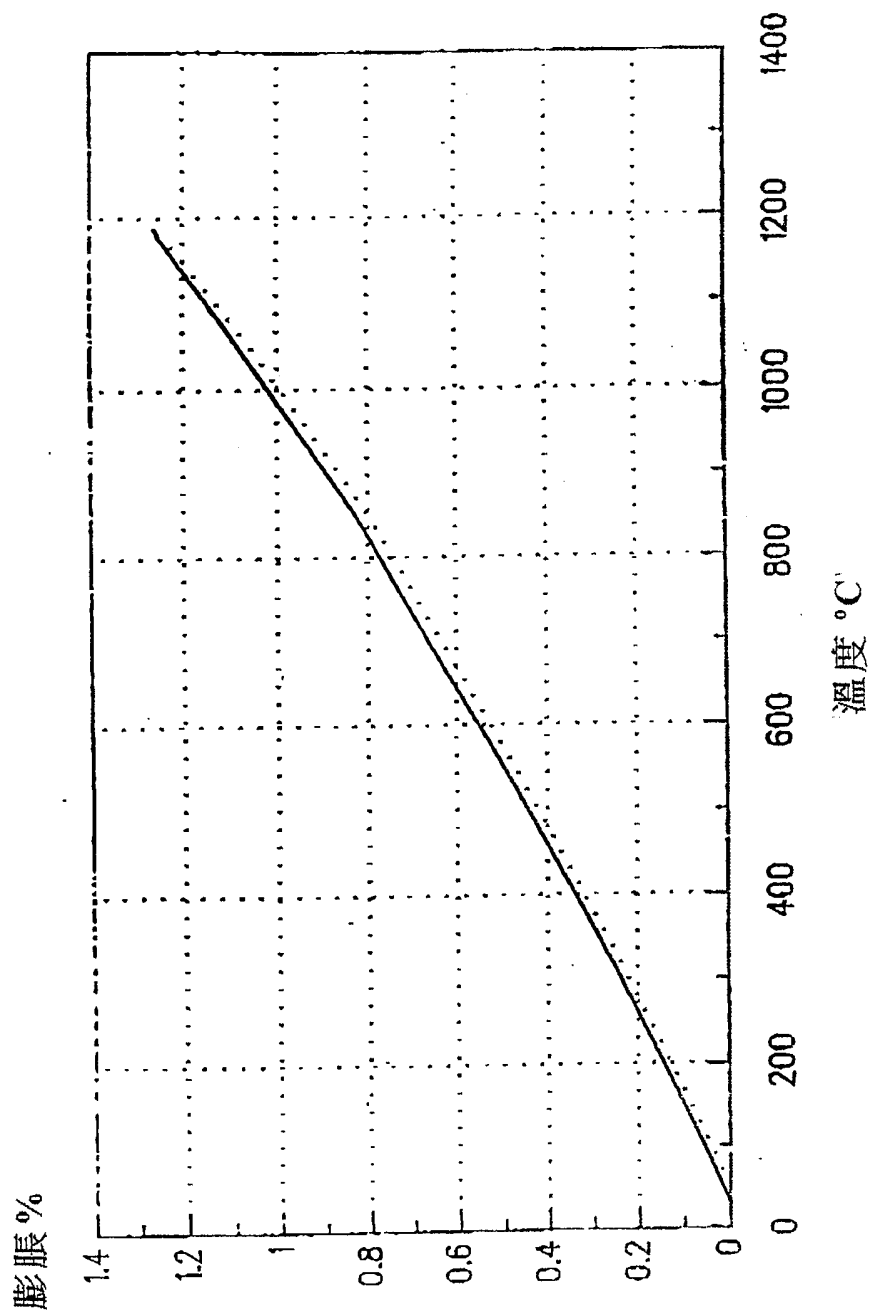
398098

87121176

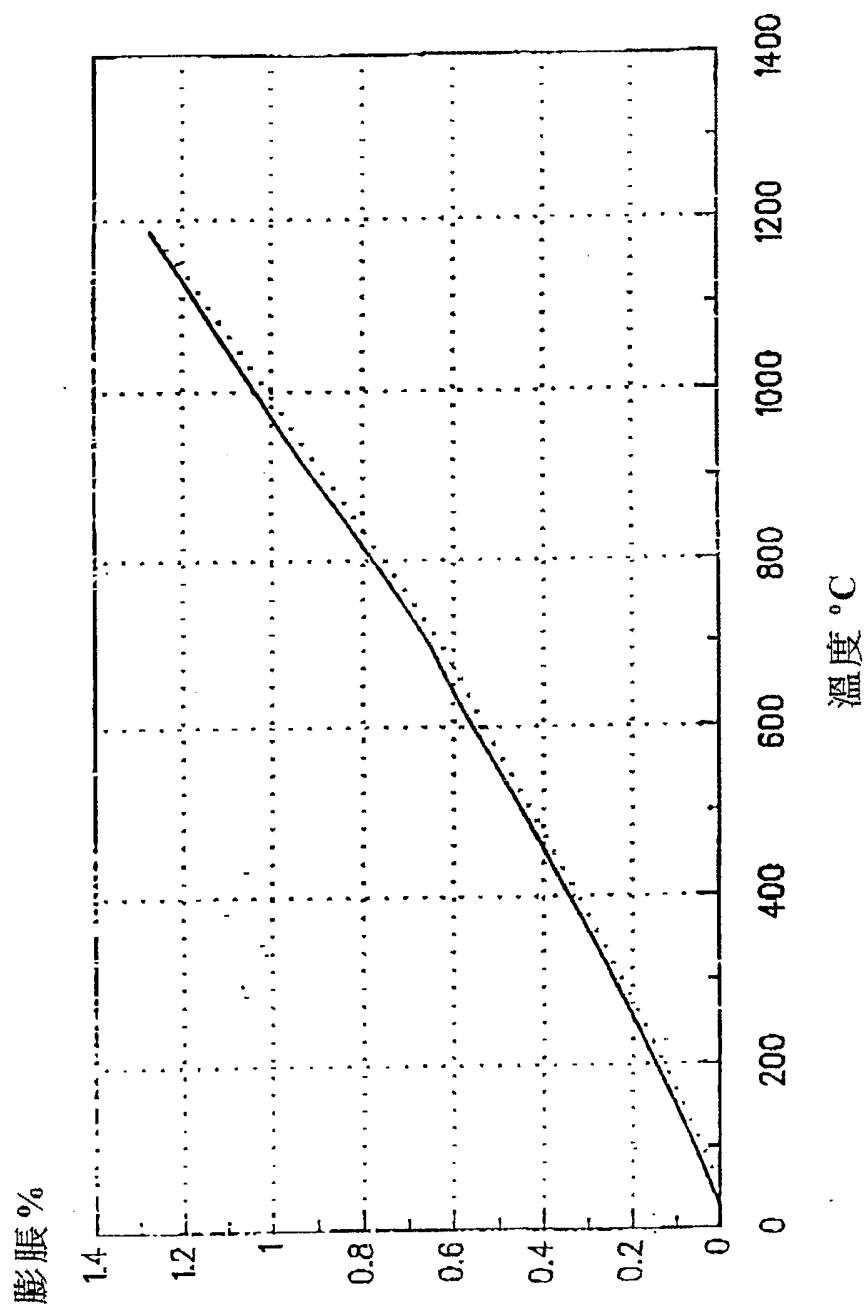


第 1 圖

398098



第2圖



第3圖