

公告本

申請日期	88. 4. 9
案 號	88 100914
類 別	H01M 8/10

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

90年6月12日修正/更正/補充

發明專利說明書 457740

一、發明 名稱	中 文	固體氧化物燃料電池用之改良亞錳 酸鋇基質之空氣電極 (90年6月修正)
	英 文	Improved lanthanum manganite-based air electrode for solid oxide fuel cells
二、發明 人	姓 名	1. 羅斯威爾 J. 路卡 Roswell J. Ruka 2. 路易斯郭 Lewis Kuo 3. 李寶成 Baozhen Li
	國 籍	1. 美國 2. 美國 3. 中國
三、申請人	住、居所	1. 美國賓州15235匹茲堡邱吉爾路51號 2. 美國賓州15146蒙羅維里哈佛道100號第314號公寓 3. 美國佛蒙特州05452艾賽克斯點#14花園巷14號
	姓 名 (名稱)	西門斯西屋能源股份有限公司 Siemens Westinghouse Power Corporation
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國佛羅里達州 32826-2399 奧蘭朵拉法葉路 4400 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	丹尼爾 J. 史圖特 Daniel J. Staudt

457740

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
美

1998年1月23日 09/012, 778

呈專利申請案：09/012, 778

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

官方聲明

根據美國能源部授與之契約 DE-FC21-91MC28055 號，美國政府對本發明有一定的權利。

發明領域

本發明係有關於一種固體氧化物燃料電池，更特定係有關於一種燃料電池用之電極材料，其包括亞錳酸鋁基質，且錳位置上實際並不含摻雜劑。

發明背景

固體氧化物燃料電池(SOFCs)係透過空氣和烴燃料氣體之電化學反應來於外電路產生電子流而產生電能。基於SOFCs之發電機，提供一種又清潔又高效率之電化電能。傳統的固體氧化物燃料電池被揭示於Isenberg之美國專利第4,395,469號，Poppel等人之美國專利第4,476,196號，Ackerman等人之美國專利第4,476,198號，Isenberg之美國專利第4,490,444號，Ruka之美國專利第4,562,124號，Zymboly之美國專利第4,751,152號，Maskalick之美國專利第4,767,518號，Reichner之美國專利第4,888,254號，Singh等人之美國專利第5,106,706號，Carlson等人之美國專利第5,108,850號，Ruka等人之美國專利第5,277,995號，和Vasilow等人之美國專利第5,342,704號。上述每篇專利均併入本文參考。

傳統固體氧化物燃料電池之空氣電極或陽極，典型具有約20至約40百分比的孔隙率，而且還具有優良的導電

五、發明說明(>)

率，空氣電極常常是由具有鈣鈦礦型結晶結構(ABO_3)之氧化物所形成，如 $LaMnO_3$ ，其中La佔據A-位置，而Mn佔據B-位置。除了經摻雜之 $LaMnO_3$ 空氣電極外，SOFCs典型係由氧化釔安定之 ZrO_2 電解質、摻雜 $LaCrO_3$ 之聯結器、以及Ni- ZrO_2 陶瓷燃料電極或陰極所構成。

SOFCs元件在室溫和 $1000^\circ C$ 之重要性質包括每種成分間的化學相容性，以及空氣電極在空氣中的化學安定性，以及燃料電極在還原燃料環境之化學安定性，以及在氧化和還原環境下之聯結器的化學安定性，以及下列所述的數個物性。

一種常用空氣電極材料，具有的公稱組成為 $La_{0.7}Ca_{0.2}Ce_{0.105}Mn_{0.94}Cr_{0.04}Ni_{0.02}O_3$ 。該材料是另一個先前之式 $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ 材料的改進材料，其在25至 $1000^\circ C$ 間的熱循環收縮性較差。但是，希望能發明一種與氧化鋯電解質之熱膨脹更接近、且熱循環收縮更低的組成物，該組成物的熱膨脹隨著時間少有變化或沒有任何變化，而且在SOFC製造和操作的溫度範圍內，沒有明顯相變化。

發明總論

本發明提供一種改良的SOFC用空氣電極材料，該材料實際上在Mn-位置上並不含有摻雜，而且該材料滿足上述化學條件。除了上述化學性質的優點外，對SOFC電解質而言，本發明之電極材料較佳地在25至 $1000^\circ C$ 間具有1百分比內之熱膨脹係數，如對氧化釔安定之 ZrO_2

五、發明說明()

電解質來說熱膨脹係數約為 $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。本發明電解材料在 600 至 1000 $^\circ\text{C}$ 的溫度範圍之重複循環中顯示極低熱循環收縮性，較佳每個循環約 0.001 百分比或更少。該材料還進一步具有比傳統材料相同或更低的電阻值。

本發明目的在於提供一種固體氧化物燃料電池用之空氣電極組成物，其含有 ABO_3 之鈣鈦礦型結晶結構，其中 A-位置包括 La、Ca、Ce 以及至少一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之族群的銲系金屬，且 B-位置包括中實質上不含摻雜劑之 Mn。A : B 的比例約為 1 : 1 至約 1.02 : 1。

本發明另一個目的在於提供一種如式 $\text{La}_w\text{Ca}_x\text{Ln}_y\text{Ce}_z\text{MnO}_3$ 之固體氧化物燃料電池用之空氣電極組成物，其中 Ln 至少包括一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之銲系金屬，w 約 0.55 至約 0.56，x 約 0.255 至約 0.265，y 約 0.175 至約 0.185，且 z 約 0.005 至約 0.02。

本發明上述和其他目的將更詳細說明如下。

圖式簡單說明

第 1 圖為固體氧化物燃料電池之橫截面透視圖，其包括含有本發明所述組成之空氣電極。

第 2 圖顯示本發明之 SOFC 電極材料的較佳熱膨脹特性。

第 3 圖顯示本發明之 SOFC 電極材料的較低熱循環環收縮性。

第 4 圖顯示本發明之 SOFC 電極材料的較佳電阻性。

第 5 圖顯示傳統創 SOFC 電極材料的熱膨脹特性，其熱

五、發明說明(4)

膨脹曲線在約460至480℃溫度間包含一個相轉移隆起。

第6圖顯示根據本發明另一個具體實施例之SOFC電極材料的較低循環收縮性之圖。

第7圖顯示根據本發明再一個具體實施例之SOFC電極材料的較低循環收縮性之圖。

第8圖顯示根據本發明個具體實施例之SOFC電極材料，在延長的期間，其改良的熱循環性質。

第9圖顯示比較用之SOFC電極材料，在延長期間之熱循環性質。

第10圖顯示另一個比較用之SOFC材料，在延長期間之熱循環性質。

較佳具體實施例的說明

固體氧化物燃料電池發電機包括氣密、熱絕緣外殼，該外殼罩住獨立的腔室(包括發電之發生腔和燃燒腔)。發生腔中會產生粉末，該腔包括固體氧化物燃料電池堆疊，其係由一陣列軸狀延長、末，該腔包括固體氧化物燃料電池堆疊(其係由一陣列軸狀延長、管狀、系列平行連結的固體氧化物燃料電池所構成)、以及燃料與空氣散佈設備。包括在發生腔內之固體氧化物燃料電池，可以採取數種已知構形，包括管狀、平狀板、和波浪狀設計，此部份已被揭示在Isenbeng之美國專利第4,395,468號、第4,490,444號的管狀SOFCs，Poppel等人之美國專利第4,476,196號的平板狀SOFCs，以及Ackerman等人之美國專利第4,476,198號的波浪狀SOFCs。在此首先討論

五、發明說明(5)

管狀固體氧化物燃料電池，因為其空氣電極被用來作為本發明範圍內之其他的 SOFC 構形。

第 1 圖顯示一個較佳管狀固體氧化物燃料電池 10。該較佳構形係基於一個燃料電池系統，其中流動之氣體燃料(如天然氣、氫氣、一氧化碳)則被導向燃料電池軸向之電池外壁的部份，如箭頭 F 所示。流動的氧化劑(如空氣或氧氣)透過視需要選用升管 12 進入，該管位於燃料電池的輪狀結構內，並延長到接近燃料電池的密封端，然後離開升管回到燃料電池軸向電池內壁部份，如箭頭 O 所示。

固體氧化物燃料電池包括管狀空氣電極 14(或陰極)。空氣電極 14 之典型長度約 50 至 250 公分，典型長度約 1 至 3 毫米。根據本發明之空氣電極 14，包括具有如式 ABO_3 之鈣鈦礦型結晶結構的摻雜亞錳酸鋇，其係擠壓或均衡地壓製成管狀再經燒結而成。製造空氣電極的方法，已被揭示在美國專利申請案第 08/608,889 號，該專利併入本文參考。

空氣電極 14 之最外圍覆蓋為緻密、氣密、氧離子可穿透的固體電解質 16 之層，其典型由氧化鈣-安定之氧化鋯或氧化鈦-安定之氧化鋯所構成。較佳的固體電解質組成物為 $(Y_2O_3)_{0.1}(ZrO_2)_{0.9}$ ，其熱膨脹係數約 $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 。固體電解質 16 典型約 0.001 至 0.1 毫米厚，而且能夠用傳統電化學蒸氣沈積技術(EVD)，沈積至空氣電極 14 上。

五、發明說明 (b)

在固體電解質製造期間，於空氣電極 14 上掩蓋上逕用之徑向節片 20，其較佳沿著整個活性電池長度方向延伸，且於該節片上還覆蓋有一層薄、緻密且氣密之互聯 22，在已知技術中，該互聯提供一種與相鄰電池（未顯示出來）或與電源接觸點（未顯示出來）電接觸之區域。沿著多數徑向節片 20 覆蓋在空氣電極 14 表面之互聯 22，必須能在氧化劑和高溫之燃料兩者環境下導電。互聯 22 典型由摻雜鈣、鋇、鋁、鎂或鈷之鉻酸鋁 (LaCrO_3) 所構成，而且熱膨脹係數約 $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。互聯 22 與固體電解質 16 的厚度大致相當。互聯 22 應為無孔隙的，至少約 95% 緻密，而且在 1000°C 還具導電性，因為該溫度是燃料電池常見的操作溫度。互聯 22 可以藉由高溫之電化學蒸氣沈積法 (EVD) 技術，沈積至空氣電極 14 上。最頂部的導電層 24 約 0.05 至 0.1 毫米厚，其係沈積至互聯 22 上，而且典型係由下列燃料電極相同組成物之鎳或鎳-氧化鈳或鈷-氧化鈳的陶瓷所構成。

環繞在燃料電池 10 的其餘外圍部分，在固體電解質 16 頂部但不包括互聯區域 20，係為燃料電極 18（或陽極），其在電池操作期間與燃料接觸。燃料電極 18 為薄、又具導電性的多孔結構，典型係由鎳-氧化鈳或-鈷-氧化鈳的陶瓷所構成，約 0.03 至 0.1 毫米厚。如圖顯示，固體電解質 16 和燃料電極 18 為不連續的，燃料電極藉由與互聯 22 隔開一段間隔來避免電直接接觸。燃料電極 18 和導電層 24 可分別藉由已知技術（如浸漬或噴霧）沈積固體電

五、發明說明(2)

解質 16 和互聯 22 上。

操作溫度約 1000°C ，氣體燃料如氫氣 (H_2) 或一氧化碳 (CO)，有時候也可為天然氣 (主要包括甲烷) 被直接注入燃料電池 10 的外部，接著氧來源如空氣或氧氣 (O_2) 則通入燃料電池的內部。氧分子通過多也導電空氣電極 14，並在空氣電極 14 和固體電解質 16 的界面間形成氧離子。接著氧離子移動橫越過固體電解質 16 材料而與固體電解質 16 和燃料電極 18 界面間的燃料結合。氧離子在燃料電極 18 處釋放電子，然後透過外負載電路而由空氣電極 14 收集，因此於燃料電極 18 至空氣電極 14 的外電路上產生了電流。氧氣與燃料之電化學反應在外負載電路產生了電位差而維持在發電期間電子和氧離子在密閉電路閉電路內的連續流動。複數個電池可以藉由將電池互聯和另個電池之燃料電極接觸來將電池串聯，也可藉由一個電池之燃料電極與另個電池之燃料電極的接觸而將電池並聯。

在發電期間多孔隙的空氣電極 14 保持曝露在加熱至約 1000°C 之熱氧化劑氣流 (常指的是空氣) 環境下。此外，氧氣在空氣電極和電解質的界面間發生還原。在管狀燃料電池構型中，多孔導電的空氣電極 14 維持與緻密、氣密、藉氧離子導電之固體電解質 16 以及緻密、氣密且導電之互聯 22 接觸著。必須小心適當地選擇空氣電極以確保空氣電極在高操作溫度下的高導電性，以及與固體電解質的低電阻接觸，在高操作溫度下優良的化學、結構

五、發明說明(8)

和尺寸安定性，充分的氣體穿透孔隙率，以及與固體電解質和互聯間具有膨脹係數的優良配合度。

特別是空氣電極之結構和尺寸安定性，是燃料電池是否能成功地長期維持機械整體性的重要因素考量，尤其是在等溫或熱循環用之電池製造及操作情況下必要考量的因素。例如若長度為100公分空氣電極，其熱收縮與固體電解質或互聯的差異達0.05百分比時，則空氣電極和固體電解質或互聯間長度即可能發生達0.5毫米的差異。這會造成材料間的嚴重應力而破壞燃料電池。空氣電極14的熱膨脹係數較佳與固體電解質16和內聯22的熱膨脹係數配合，以降低空氣電極材料的收縮差異度。較佳的具體實施例中，空氣電極材料的之熱膨脹係數約 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 間。

根據本發明另個具體實施例，空氣電極組成物包括如式 ABO_3 之鈣鈦礦型結晶結構，其中A-位置包括La、Ca、Ce以及至少一種選自Sm、Gd、Dy、Er、Y和Nd之族群的錒系金屬。A-位置的錒元素較佳包括Sm、Gd、Dy和Er，其中特別適合的是Sm。空氣電極組成物的B-位置包括Mn，較佳在B-位置不含摻雜。A:B的比例約為1:1至約1.02:1，更佳約1.001:1至約1.01:1。A-位置的結構含量充分，足以使空氣電極材料的熱膨脹係數達約 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。較佳的空氣電極組成物之熱循環收縮性在每個循環均小於約0.001百分比。在此使用的「熱循環收縮性」意指材料在600°C至

五、發明說明(9)

1000°C 間之每週期循環的收縮量，其以每循環的收縮百分比來表示。

根據本發明 A-位置之 Ce 含量需夠充分以便控制燒結性，並在約 1000°C 的操作溫度下能清除 CeO_2 的沈澱。控制 A-位置之 鈾 含量以達最佳熱膨脹性。控制 A-位置之 鈣 含量以提供低電阻。此外，實質降低 B-位置的 Ni 含量得以避免在 1000°C 的高溫下有低於 10^{-7} atm 之氧氣分壓之重大損失。上述改良得到高電流的輸出，使得 SOFCs 有最高的瓦特功率。本發明電極材料也可降低或減少傳統 SOFC 電極材料常見之熱膨脹曲線的相變化隆起。此外根據本發明，無須因為 A-位置材料組成的變異或必要之分析測定結果而調整組成。

本發明較佳之空氣電極組成物如式 $\text{La}_w\text{Ca}_x\text{Ln}_y\text{Ce}_z\text{MnO}_3$ ，其中 Ln 至少包括一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之 鈾 系金屬，w 約 0.55 至約 0.56，x 約 0.255，y 約 0.0175 至約 0.185，且 z 約 0.005 至約 0.02。式中 Ln 較佳為 Sm、Gd、Dy、和 / 或 Er，其中 Sm 特佳。w、x、y 和 z 之和，較佳約為 1 至約 1.02，更佳約為 1.001 至約 1.01。特佳組成物為如式 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Ln}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 。

第 2 圖至第 4 圖顯示本發明之如式

$\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Sm}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 的空氣電極組成物所達到之較佳的性質。第 2 圖顯示的是空氣電極組成物熱膨脹特性的優點，而第 3 圖顯示該材料低熱循環收縮性之圖。

五、發明說明(10)

第4圖則顯示空氣電極組成物之較佳電阻之圖。

第5圖顯示的顯示傳統SOFC空氣電極材料的熱膨脹特性，其電極材料如式 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ce}_{0.105}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ 。如第5圖所示，熱膨脹曲線在約460至約480°C溫度間包含一個相轉移隆起。

第6圖顯示本發明如式 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Gd}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 之一個空氣電極材料的較低熱循環收縮性之圖。

第7圖顯示本發明如式 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Dy}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 之另一個空氣電極材料的較低熱循環收縮性。

表1列出如式 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ce}_{0.105}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ 之傳統電極材料的性質(樣品號數1)，如式

$\text{La}_{0.52}\text{Nd}_{0.13}\text{Pr}_{0.054}\text{Sm}_{0.001}\text{Ca}_{0.20}\text{Ce}_{0.105}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ 之比較用材料(樣品號數2)，以及如式 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Sm}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 之本發明之電極材料，其在Mn-位置不含摻雜(樣品號碼3)。

表1

樣品 號數	樣品 型態	孔隙 率%	電阻 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	熱膨脹率 $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	每循環之循 環收縮率%
1	管狀	30	12.5	10.8-10.9	0.001-0.003
2	管狀	31	20.8	10.5	0.002
3	條狀	31	15.4	10.5	<0.001

五、發明說明(一)

本發明樣品號數3與樣品號數1和2比較，得知樣品號數3顯示優異有用的性質：約1原子百分比之低含量的氧化鈾，其可降低操作期間因 CeO_2 沈澱所產生的熱膨脹變化；25至1000°C範圍間的熱膨脹曲線，無明顯的相變化隆起；實際上在Mn-位置上並無取代，其可降低或減少低氧氣壓力下過早的氧氣漏失，此種現象發生在1000°C下 PO_2 低於 10^{-2} atm之Ni-摻雜組成物中；用大於98百分比 La_2O_3 和 Sm_2O_3 來代替鎳濃度，其可消除分析鎳材料且調整公稱組成之的必要性。此外，與樣品號數1相比較樣品號數3的熱收縮率相當低，也幾乎沒有變化。此外，樣品號數2的沈澱，在開始的500個小時運轉期間，熱膨脹率約增加1百分比，此現象於樣品號數3之空氣電極組成物則未發生。

如式 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Sm}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 之SOFC空氣電極材料，經歷約一星期的嚴格熱循環測試後，結果列第8

圖。第8圖數據與進行相同測試之如式 $\text{La}_{0.52}\text{Nd}_{0.13}\text{Pr}_{0.054}\text{Sm}_{0.001}\text{Ca}_{0.20}\text{Ce}_{0.105}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$

材料(第9圖)做比較。又將另個如式 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之空氣電極參考例，進行相同的測試且結果示於第10圖，該參考電極雖然，具有高的熱膨脹率，但已知其在5個循環的收縮值例外地低，接近零。在經歷一個星期後，如式 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之低循環收縮參考材料之總收縮率為0.013百分比，其優異的程度與本發明

$\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Sm}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 相等，而且還是如式

$\text{La}_{0.52}\text{Nd}_{0.13}\text{Pr}_{0.054}\text{Sm}_{0.001}\text{Ca}_{0.20}\text{Ce}_{0.105}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$

五、發明說明(12)

之材料收縮值0.026的一半。因此本發明電極材料相較於傳統電極材料可以提供更優異的SOFC性能及可靠性。

為說明本發明起見，前文已經詳細敘述本發明特定的具體實施例，對於習知技藝者而言極明顯地可在不遠離本發明申請專利範圍所定義之範圍內而對本發明細節進行多種修正。

(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用之改良亞錳酸錳基質之空氣電極)

本發明揭示一種固體氧化物燃料電池用之空氣電極。該電極材料係為亞錳酸錳基質，其具有鈣鈦礦型結構 ABO_3 。空氣電極材料的 A-位置較佳包括 La、Ca、Ce 以及至少一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之錳系金屬。空氣電極材料的 B-位置較佳包括 Mn，且實際並不含摻雜劑。A : B 的比例較佳稍微大於 1。較佳的空氣電極組成物為 $La_wCa_xLn_yCe_zMnO_3$ ，其中 Ln 至少包括一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之錳系金屬，w 約 0.55 至約 0.56，x 約 0.255 至約 0.265，y 約 0.175 至約 0.185，且 z 約 0.005 至約 0.02。空氣電極材料具有優良化學和電極性質、以及較佳熱膨脹性、和熱循環收縮性的優點。

英文發明摘要 (發明之名稱：Improved lanthanum manganite-based air electrode for solid oxide fuel cells)

An air electrode material for a solid oxide fuel cell is disclosed. The electrode material is based on lanthanum manganite having a perovskite-like crystal structure ABO_3 . The A-site of the air electrode material preferably comprises La, Ca, Ce and at least one lanthanide selected from Sm, Gd, Dy, Er, Y and Nd. The B-site of the electrode material comprises Mn with substantially no dopants. The ratio of A:B is preferably slightly above 1. A preferred air electrode composition is of the formula $La_wCa_xLn_yCe_zMnO_3$, wherein Ln comprises at least one lanthanide selected from Sm, Gd, Dy, Er, Y and Nd, w is from about 0.55 to about 0.56, x is from about 0.255 to about 0.265, y is from about 0.175 to about 0.185, and z is from about 0.005 to about 0.02. The air electrode material possesses advantageous chemical and electrical properties as well as favorable thermal expansion and thermal cycle shrinkage characteristics.

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁各欄)

裝

訂

線

90年6月2日修正/更正/補充本

第 88100914 號「固體氧化物燃料電池用之改良亞錳酸鐳基質之空氣電極」專利案 (90年6月修正)

1. 一種固體氧化物燃料電池用之空氣電極組成物，其包括如式 ABO_3 之鈣鈦礦型結晶結構，其中：
 - (a) A-位置包括 La、Ca、Ce 以及至少一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之族群的鐳系金屬；
 - (b) B-位置包括 Mn；且
 - (c) A：B 的比例約為 1：1 至約 1.02：1。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A-位置包括約 55 至約 56 原子百分比之 La、約 25.5 至約 25.6 原子百分比之 Ca、約 0.5 至約 2 原子百分比之 Ce、以及約 17.5 至約 18.5 原子百分比之至少一種鐳系金屬。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中至少一種鐳系金屬選自 Sm、Gd、Dy、和 Er 之族群。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中至少一種鐳系金屬為 Sm。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 B-位置實際並不合摻雜劑。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A：B 的比例約為 1.001：1 至約 1.01：1。
7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A-位置之 La、Ca、Ce 和至少一種鐳系金屬之含量足以使組成物的熱膨脹係數達約 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。
8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組成物之熱循環收縮性在每個循環均小於約 0.001 百分比。
9. 一種如下式之固體氧化物燃料電池用之空氣電極組成物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

物， $\text{La}_w\text{Ca}_x\text{Ln}_y\text{Ce}_z\text{MnO}_3$

其中 Ln 至少包括一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之鐳系金屬，w 約 0.55 至約 0.56，x 約 0.255 至約 0.265，y 約 0.175 至約 0.185，且 z 約 0.005 至約 0.02。

10. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中 Ln 係自 Sm、Gd、Dy、和 Er 之族群。

11. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中 Ln 為 Sm。

12. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中 w、x、y 和 z 之和約為 1 至約 1.02。

13. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中 w、x、y 和 z 之和約為 1.001 至約 1.01。

14. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中組成物之式係為 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Ln}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 。

15. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中組成物之式係為 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Sm}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 。

16. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中組成物之式係為 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Gd}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 。

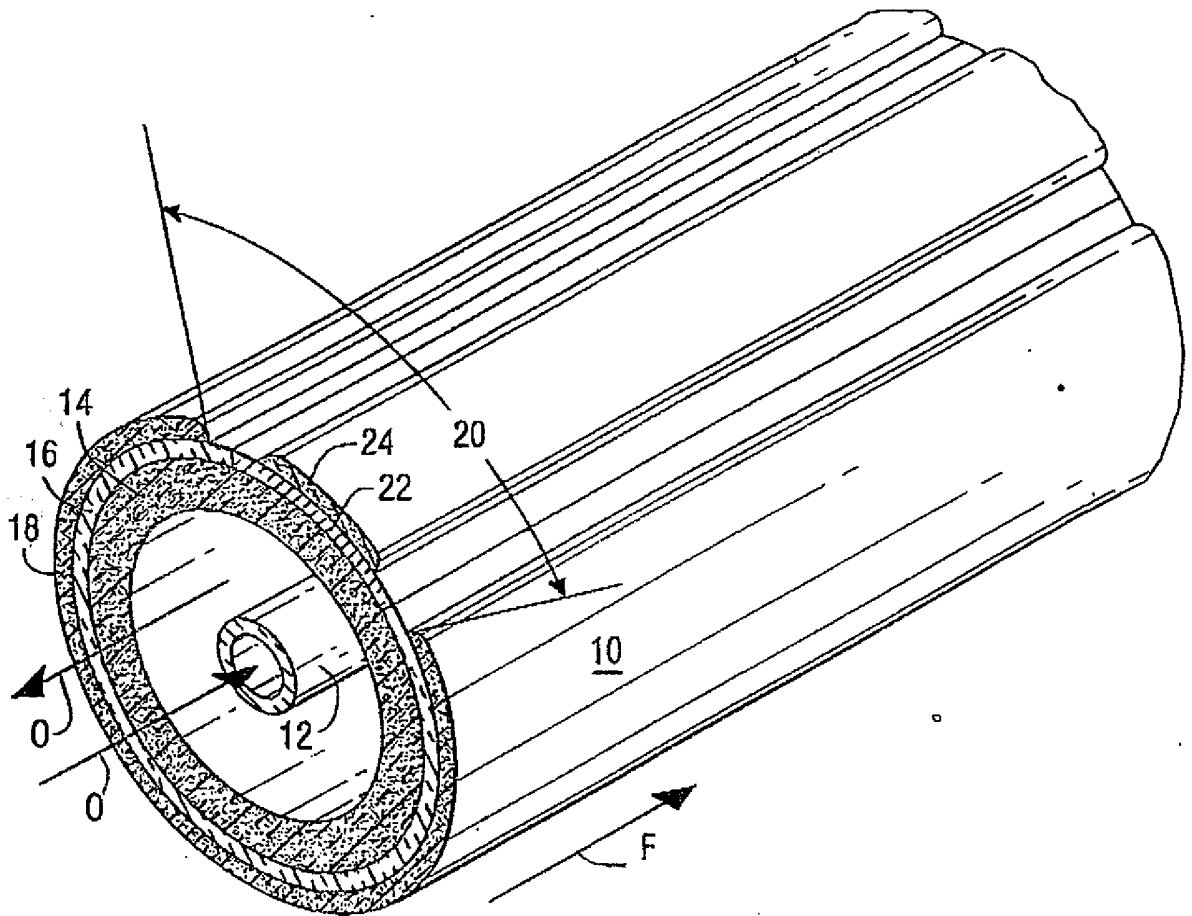
17. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中組成物之式係為 $\text{La}_{0.555}\text{Ca}_{0.26}\text{Dy}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{MnO}_3$ 。

18. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中組成物之熱膨脹係數達約 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

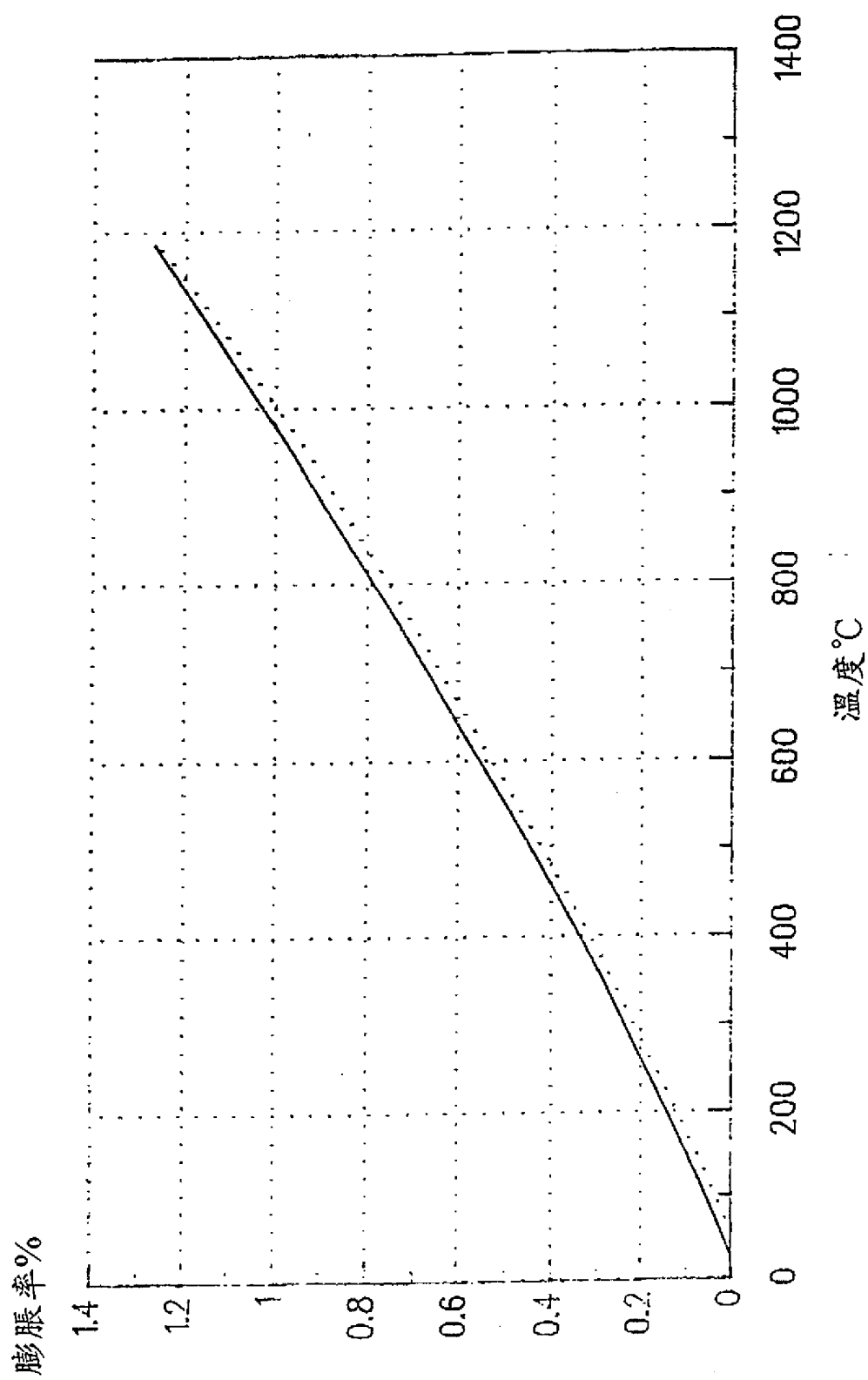
19. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中組成物之熱循環收縮性在每個循環均小於約 0.001 百分比。

457740

88100914



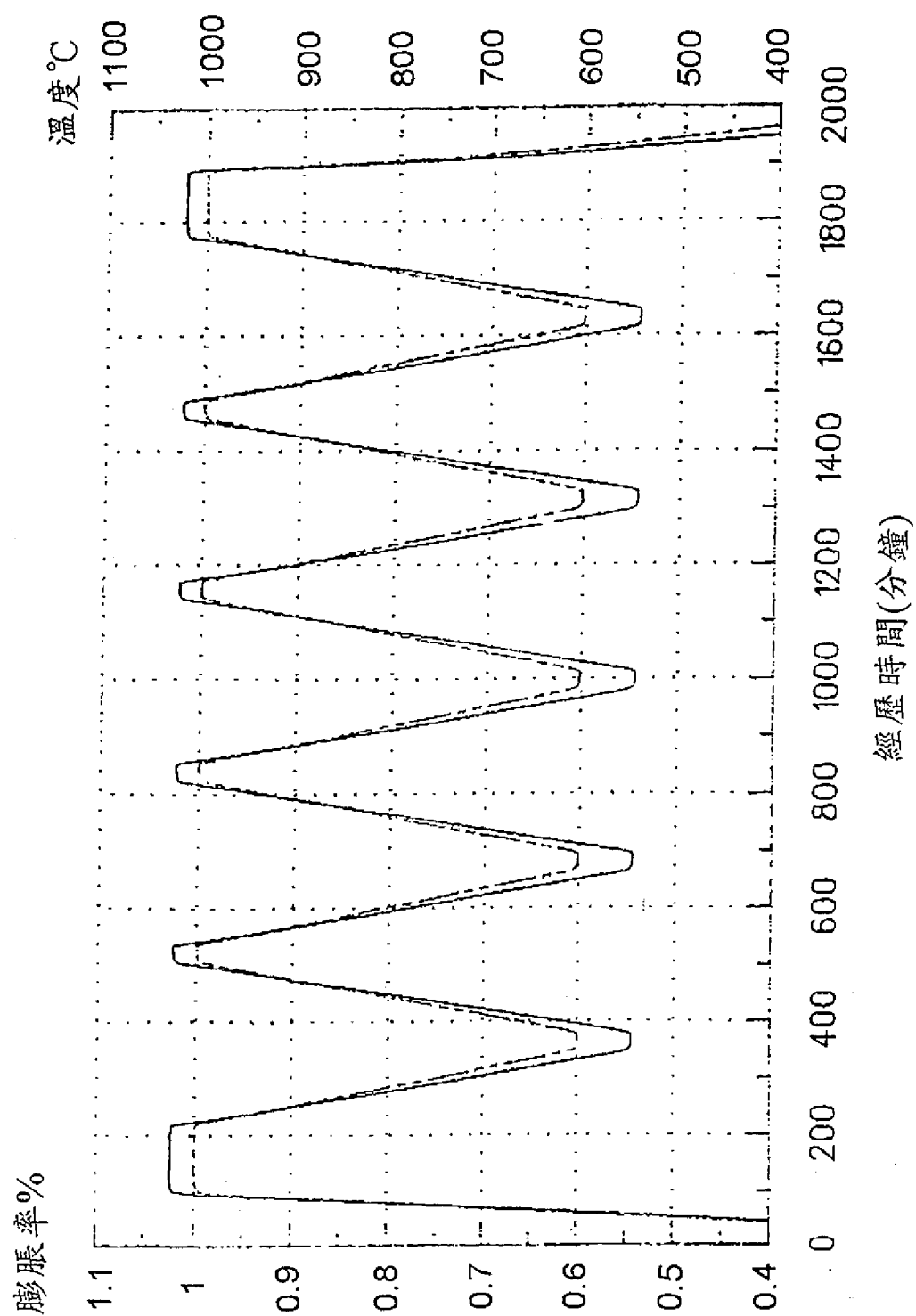
第 1 圖



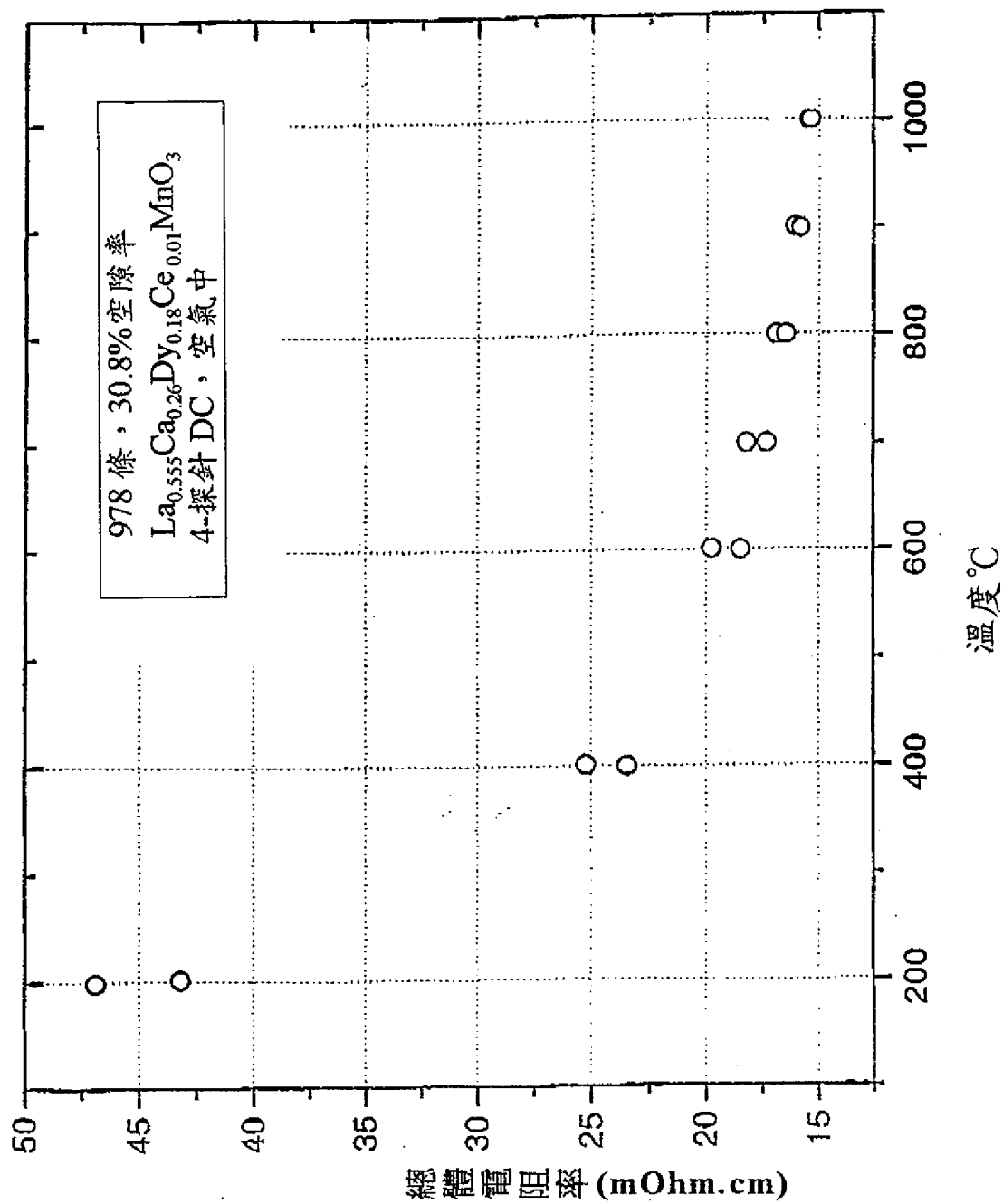
第2圖

457740

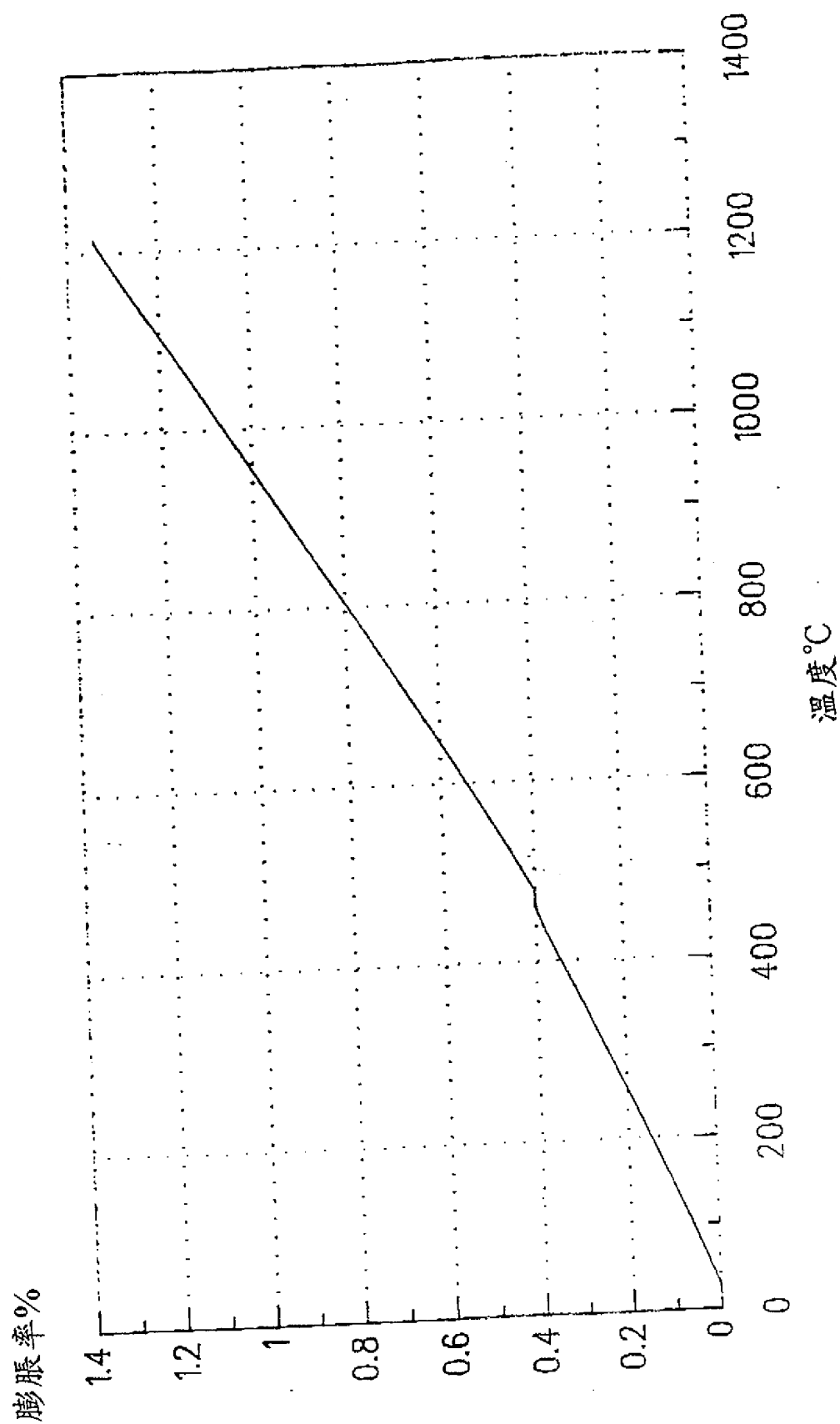
90年6月12日修正/更正/補充



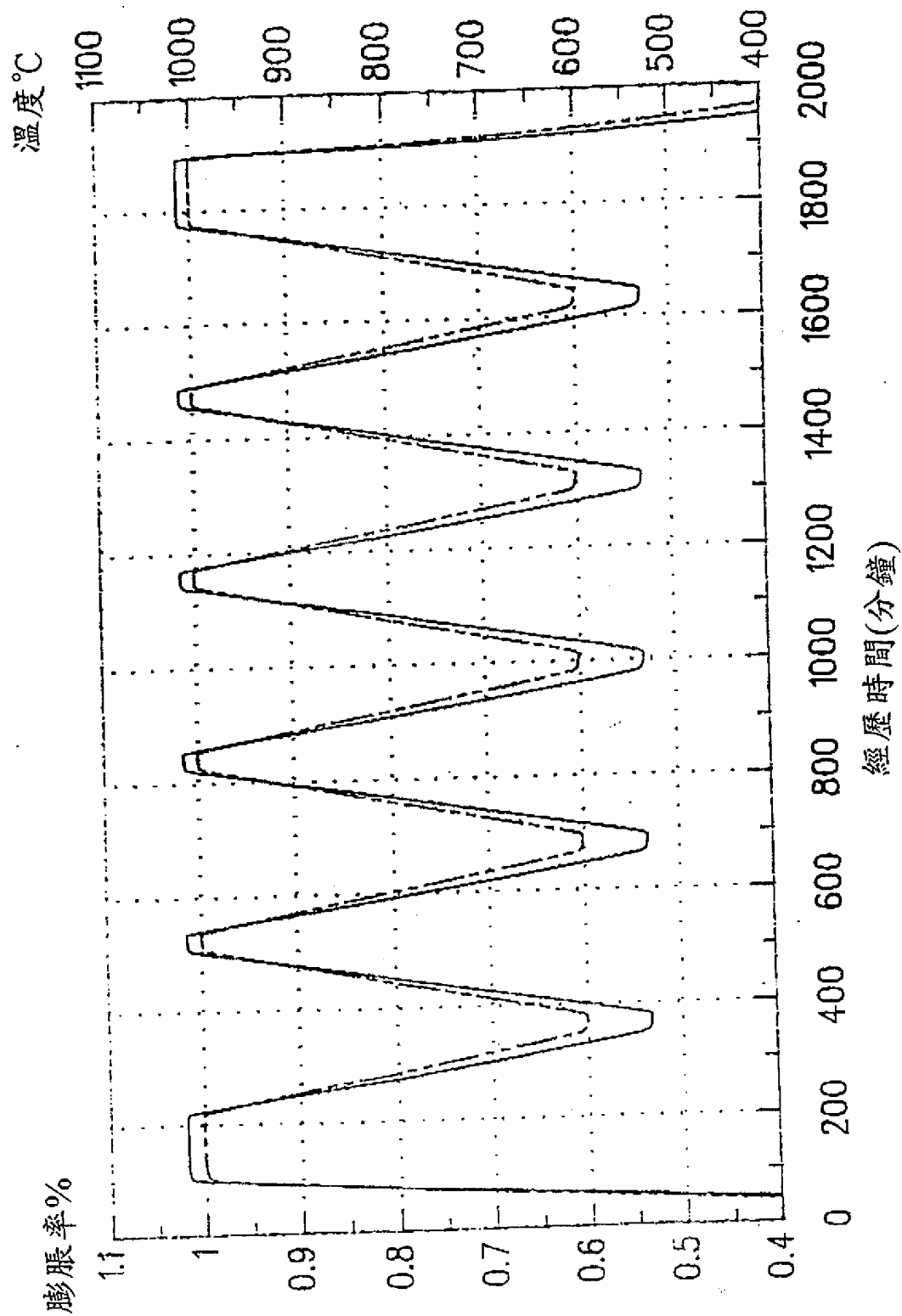
第3圖



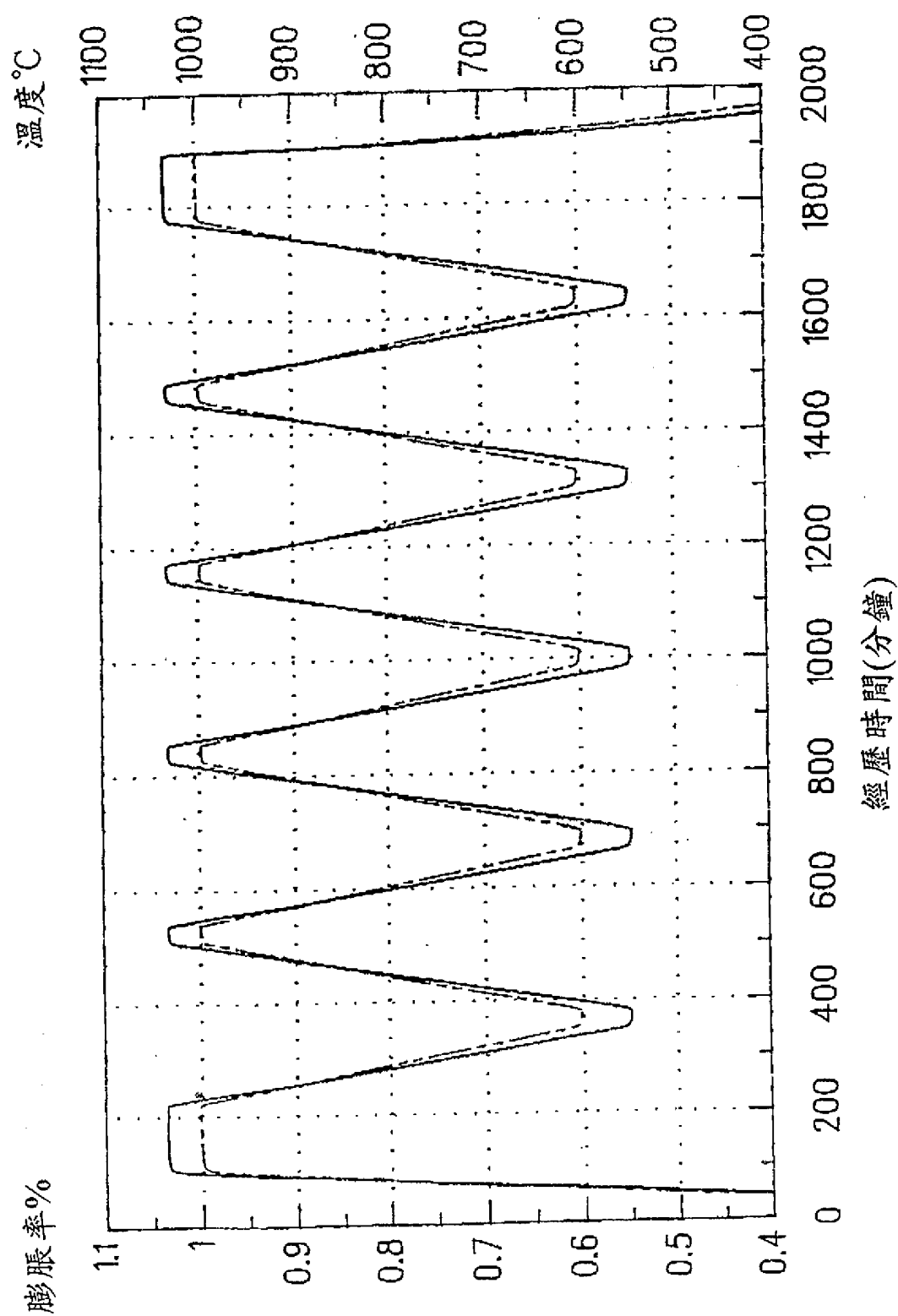
第4圖



第5圖



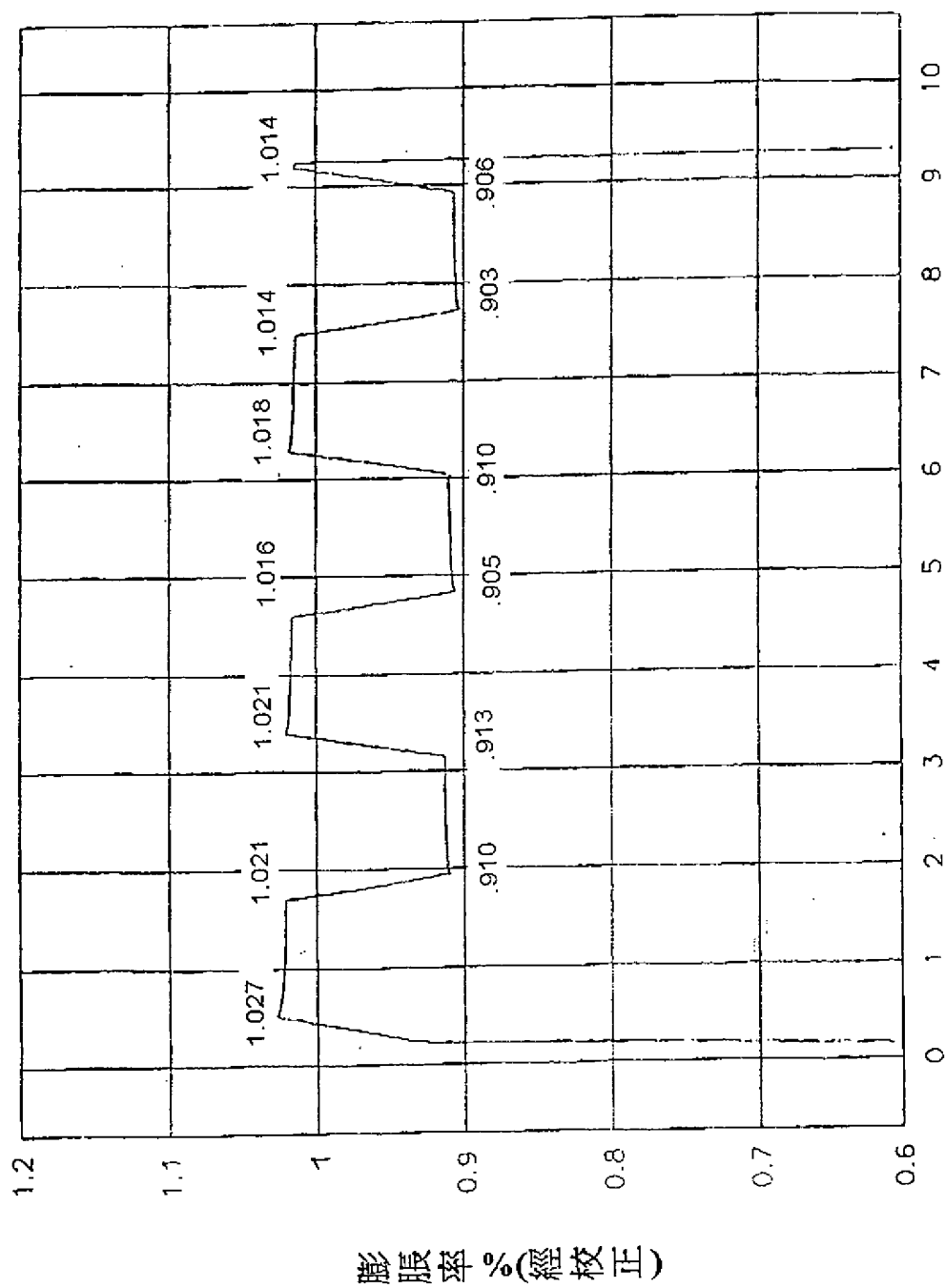
第6圖



第7圖

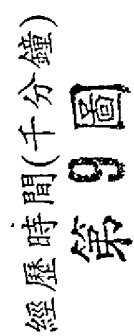
457740

90年6月P日修正/更正/補充



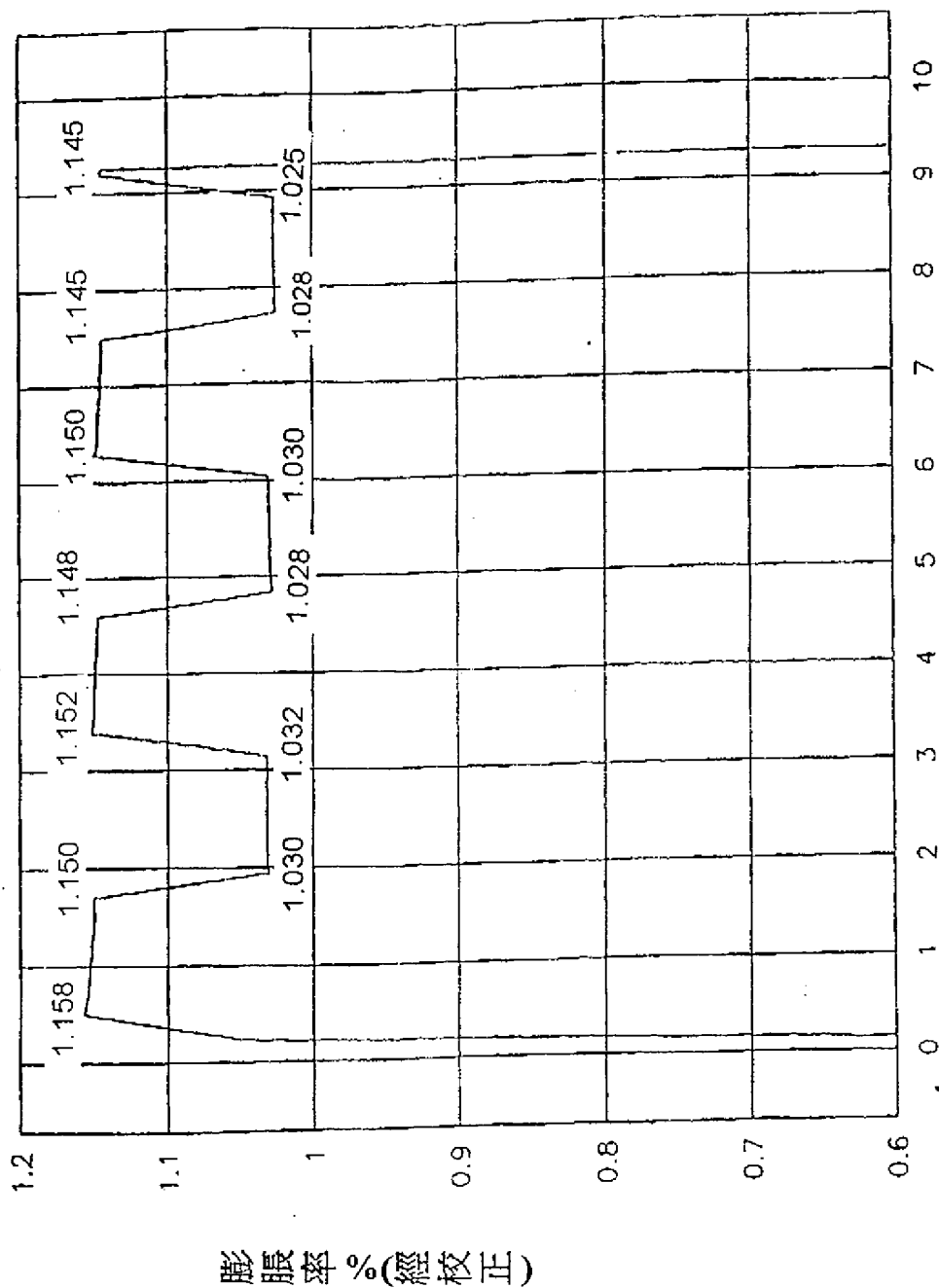
經歷時間(千分鐘)

第8圖



457740

90年6月2日修正/更正/補充



經歷時間(分鐘)

第10圖

公告本

申請日期	88. 4. 9
案 號	88 100914
類 別	H01M 8/10

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

90年6月12日修正/更正/補充

發明專利說明書 457740

一、發明 名稱	中 文	固體氧化物燃料電池用之改良亞錳 酸鋇基質之空氣電極 (90年6月修正)
	英 文	Improved lanthanum manganite-based air electrode for solid oxide fuel cells
二、發明 創作人	姓 名	1. 羅斯威爾 J. 路卡 Roswell J. Ruka 2. 路易斯 郭 Lewis Kuo 3. 李寶成 Baozhen Li
	國 籍	1. 美國 2. 美國 3. 中國
三、申請人	住、居所	1. 美國賓州 15235 匹茲堡 邱吉爾路 51 號 2. 美國賓州 15146 蒙羅維里 哈佛道 100 號 第 314 號 公 寓 3. 美國佛蒙特州 05452 艾賽克斯 點 #14 花園巷 14 號
	姓 名 (名稱)	西門斯西屋能源股份有限公司 Siemens Westinghouse Power Corporation
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國佛羅里達州 32826-2399 奧蘭朵拉法葉路 4400 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	丹尼爾 J. 史圖特 Daniel J. Staudt

90年6月2日修正/更正/補充本

第 88100914 號「固體氧化物燃料電池用之改良亞錳酸鐳基質之空氣電極」專利案 (90年6月修正)

1. 一種固體氧化物燃料電池用之空氣電極組成物，其包括如式 ABO_3 之鈣鈦礦型結晶結構，其中：
 - (a) A-位置包括 La、Ca、Ce 以及至少一種選自 Sm、Gd、Dy、Er、Y 和 Nd 之族群的鐳系金屬；
 - (b) B-位置包括 Mn；且
 - (c) A：B 的比例約為 1：1 至約 1.02：1。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A-位置包括約 55 至約 56 原子百分比之 La、約 25.5 至約 25.6 原子百分比之 Ca、約 0.5 至約 2 原子百分比之 Ce、以及約 17.5 至約 18.5 原子百分比之至少一種鐳系金屬。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中至少一種鐳系金屬選自 Sm、Gd、Dy、和 Er 之族群。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中至少一種鐳系金屬為 Sm。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 B-位置實際並不合摻雜劑。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A：B 的比例約為 1.001：1 至約 1.01：1。
7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A-位置之 La、Ca、Ce 和至少一種鐳系金屬之含量足以使組成物的熱膨脹係數達約 $10.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 至約 $10.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。
8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組成物之熱循環收縮性在每個循環均小於約 0.001 百分比。
9. 一種如下式之固體氧化物燃料電池用之空氣電極組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線