

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03141207.6

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1292510C

[22] 申请日 2003.6.6 [21] 申请号 03141207.6

[30] 优先权

[32] 2002.6.6 [33] JP [31] 165456/2002

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 谷口昇

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

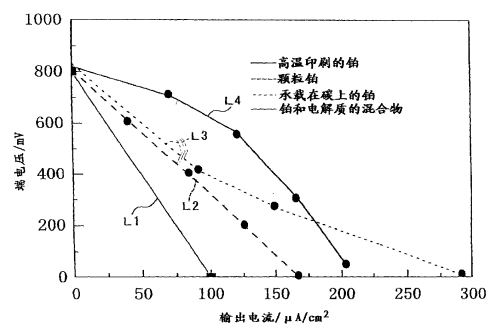
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 9 页

[54] 发明名称

固体电解质燃料电池及其制造方法

[57] 摘要

本发明公开了一种固体电解质燃料电池，包括具有表示为 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}M_yAl_zO_{3-a}$ 的组成的质子氧化物导体(M：一种或多种选自三价稀土元素和In的元素， $1 \geq x \geq 0$ ， $0.3 > y > 0$ ， $0.04 > z \geq 0$ ，和 $1.5 > a > 0$)；和主要由铂制成并具有催化性能的电极；其中电解质具有膜厚度 $300 \mu m$ 或更低，和一种制造它的方法。该固体电解质燃料电池即使在等于 500 摄氏度或更低的低温下也可得到电池输出。



1.一种固体电解质燃料电池,包括:一对电极;和位于电极之间的固体电解质;其中固体电解质是一种具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体,其中 M 是一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1>x>0$, $0.3>y>0$, $0.04>z>0$, 和 $1.5>\alpha>0$ 。

2.权利要求 1 中所提出的固体电解质燃料电池,进一步包括树脂材料制成的支撑固体电解质的支撑结构。

3.权利要求 2 中所提出的固体电解质燃料电池,其中质子氧化物导体的组成中的 M 是一种或多种选自 In,Gd,Y 和 Yb 的元素。

4.权利要求 2 中所提出的固体电解质燃料电池,其中电极由承载在碳上的铂制成。

5.权利要求 2 中所提出的固体电解质燃料电池,其中电极由颗粒铂和具有与质子氧化物导体相同的组分的材料的混合物制成。

6.一种固体电解质燃料电池,包括:一对电极;和位于电极之间的固体电解质;其中电极对中的一个电极是主要由铂制成的电极;且另一电极是由携带铂的多孔体制成的多孔电极,

其中固体电解质是一种具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体,其中 M 是一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1>x>0$, $0.3>y>0$, $0.04>z>0$, 和 $1.5>\alpha>0$ 。

7.一种固体电解质燃料电池,包括:一对电极;位于电极之间的固体电解质;膜体和支撑膜体的支撑结构,其中电极是主要由铂制成的电极;和固体电解质是一种具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体,其中 M 是一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1>x>0$, $0.3>y>0$, $0.04>z>0$,和 $1.5>\alpha>0$;其中膜体和支撑膜体的支撑结构成一体。

8.一种固体电解质燃料电池,包括:一对电极;和位于电极之间的固体电解质;其中固体电解质是一种具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体,其中 M 是一种或多种选自三价稀土元素和

In 的元素, $1 > x > 0$, $0.3 > y > 0$, $0.04 > z > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$, 以及密集烧结体和多孔烧结体的集成体。

9.一种固体电解质燃料电池, 包括:

包括一对电极;位于电极之间的固体电解质;和位于电极的两侧的分离器的电池;和

与集电极一起包围电池的外壳;其中固体电解质是一种具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体, 其中 M 是一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1 > x > 0$, $0.3 > y > 0$, $0.04 > z > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$;和

分离器、集电极和外壳中的至少任何一个由树脂、碳和金属中的至少任何一种形成。

10.权利要求 9 中所提出的固体电解质燃料电池, 其中金属是主要由铁制成并包含 20% 或更低的铬的不锈钢。

11.权利要求 9 中所提出的固体电解质燃料电池, 其中金属是不锈钢, 其热膨胀系数是 9×10^{-6} - $15 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

12.一种制造包括一对电极、位于电极之间的固体电解质、膜体和支撑膜体的支撑结构的固体电解质燃料电池的方法, 其中电极主要由铂制成;固体电解质是一种具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体, 其中 M 是一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1 > x > 0$, $0.3 > y > 0$, $0.04 > z > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$;且膜体和支撑膜体的支撑结构成一体, 该方法包括:

将电解质淤浆的至少两片或多片片材重叠并共烧结, 这样形成集成体。

13.一种制造包括一对电极和位于电极之间的固体电解质的固体电解质燃料电池的方法, 其中固体电解质是一种具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体, 其中 M 是一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1 > x > 0$, $0.3 > y > 0$, $0.04 > z > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$; 以及密集烧结体和多孔烧结体的集成体, 该方法包括:

制备用于密集烧结体和具有不同量的有机粘结剂的多孔烧结体的

电解质淤浆的片材;和

将至少两片或多片片材重叠并共烧结,这样形成密集烧结体和多孔烧结体的集成体。

固体电解质燃料电池及其制造方法

本发明的背景

本发明的领域

本发明涉及固体电解质燃料电池及其制造方法。

相关技术的描述

燃料电池作为清洁和可节能的电源机和设备已在开发固定或机动的消费者能源中得到发展。具体地,燃料电池作为家庭废热发电能源和用于电动汽车的能源而正受到关注。

按照电解质的差异,有各种燃料电池,可在室温至基本上较高温度如 1000 摄氏度的任何温度下操作;其中,目前极力发展的那些是可在 100 摄氏度或更低的温度下操作并具有有机聚合物作为电解质的聚合物型燃料电池。

用于这些种类燃料电池的几乎所有的聚合物电解质是由 E.I. du Pont de Nemours and Company 开发的全氟磺酸膜(商品名:NAFION);该膜在室温至 100 摄氏度的任何温度下具有高质子导电率(1×10^{-2} - 1×10^{-1} S/cm)。

另外,近年来,称作微燃料电池的非常小的燃料电池作为代替二次电池的移动式电源正受到关注。另外,在这种电解质膜中,NAFION 膜处于研究中。燃料电池是一种通常向其中供给气体燃料如氢和空气并从中提取电力的设备。作为用于机动的和轻便的燃料电池的燃料,考虑一种称作直接甲醇的易携带的液体燃料。

目前在使用 NAFION 膜的聚合物燃料电池中,因为 NAFION 膜必需保持为水饱和态,水处置是必要的。

另一方面,其中电解质是固体的固体电解质燃料电池没有水;而且因为整个燃料电池可无需使用液体构成,没有液体泄漏和液体补充的问题。但在以氧化物离子导体作为电解质的现有的固体电解质燃料电

池中,没有关于在 500 摄氏度或更低的温度下质子传导现象的报道。即,为了降低膜耐性,质子氧化物导体已制成更薄。但考虑到膜的机械强度问题,约 450 μm 是下限;因此,为了得到足够的电池输出,加热至 500 摄氏度或更高被认为是必要的。结果问题在于,固体电解质燃料电池不能用于在低于 500 摄氏度的温度下操作的共生体系且在室温附近操作的移动式电源之类的场合。

另外,在可操作于 1000 摄氏度附近的高温操作固体氧化物燃料电池中,如果制造集合电池,问题在于,必须使用难以制造且昂贵的陶瓷或耐热性合金作为分离器和外壳材料。

因此,本发明意欲提供一种固体电解质燃料电池,其中即使在低于 500 摄氏度的温度下也可得到电池输出,可容易机器制造且更便宜的材料可用作分离器和外壳材料,和一种制造它的方法。

本发明的综述

为了实现以上意图,本发明如下构成。

即,根据本发明的固体电解质燃料电池包括一对电极和位于电极之间的固体电解质。以上固体电解质是一种具有表示为,例如, $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体(M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1>x>0$, $0.3>y>0$, $0.04>z>0$,和 $1.5>\alpha>0$)。

其中,M 是一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素;作为三价稀土元素,可以提及 La,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Sc 和 Y。如果 M 由两种或多种元素组成,其组成比的总和成为 M_y 的 y。

根据本发明,如果使用具有以上组成的质子氧化物导体,没有溶液的蒸发、消散或泄漏的无水固体电解质燃料电池赋予了优异的机械强度并且即使在室温至低于 500 摄氏度的温度下也能进行电池输出。

另外,在按照本发明的固体电解质燃料电池中,该固体电解质的支撑结构由树脂材料制成。

根据本发明,通过使用由树脂材料制成的支撑结构,可以增强固体电解质膜的机械强度。

另外,在按照本发明的固体电解质燃料电池中,至少任何一种分离

器,集电极和外壳由树脂材料、碳材料和金属中的至少任何一种制成。

根据本发明,可加工性与现有的陶瓷材料或类似物相比更加优异,从而导致成本降低。

附图的简要描述

本发明的这些和其它目的通过参考附图对本发明优选实施方案的以下描述而变得明显,其中:

图 1 是按照本发明一个实施方案的固体电解质燃料电池的截面示意图;

图 2 给出了本实施方案中的发电特性;

图 3 给出了该实施方案中的弯曲强度试验;

图 4 给出了该实施方案中用树脂增强电解质的一个例子;

图 5 给出了在该实施方案中的燃料电池的一个例子,其中电解质被树脂增强;

图 6 给出了本实施方案中的发电特性;

图 7 是该实施方案中的蓄电池的截面图;

图 8 是该实施方案中的蓄电池的截面图;

图 9 是该实施方案中的蓄电池的截面图;

图 10 是集合电池的分解透视图;

图 11 是给出了图 10 的发电特性;

图 12 是另一集合电池的分解透视图;

图 13 是给出了图 12 的发电特性;和

图 14 是包括外壳的集合电池的图解构成图。

在所有的这些图中,同样的元件表示为相同的数字。

优选实施方案的详细说明

根据本发明的固体电解质燃料电池包括一对电极和位于电极之间的固体电解质。在以上中,固体电解质是一种具有表示为,例如, $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体(M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1>x>0$, $0.3>y>0$, $0.04>z>0$, 和 $1.5>\alpha>0$) 并可得到即使在低于 500 摄氏度的温度下的电池输出。

另外,在本发明,固体电解质是一种即使在低于 500 摄氏度的温度下也得到电池输出的质子氧化物导体,其组成表示为 $\text{BaCe}_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ (M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $0.3 > y > 0$, $0.04 > z > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$), $\text{BaZr}_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ (M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $0.3 > y > 0$, $0.04 > z > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$), $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\alpha}$ (M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1 > x > 0$, $0.3 > y > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$), $\text{BaCe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\alpha}$ (M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $0.3 > y > 0$, 和 $1.5 > \alpha > 0$) 或 $\text{BaZr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\alpha}$ (M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $0.3 > y > 0$ 和 $1.5 > \alpha > 0$).

在本发明,质子氧化物导体的组成中的 M 优选由一种或多种选自 In, Gd, Y 和 Yb 的元素组成。

另外,在本发明,质子氧化物导体优选具有任何一种如下组成: $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 或 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$.

另外,在按照本发明的固体电解质燃料电池中,因为电极由承载在碳上的铂制成,即使在低于 500 摄氏度的低温下也可得到优异的电池输出。

另外,在按照本发明的固体电解质燃料电池中,因为电极由细颗粒铂和具有与质子氧化物导体相同的组分的材料的混合物组成,即使在低于 500 摄氏度的低温下也可得到优异的电池输出。

在此,细颗粒铂具有平均颗粒直径 $1\mu\text{m}$ 或更低,优选 20-30 nm。

另外,根据本发明的固体电解质燃料电池包括一对电极和位于电极之间的固体电解质。在以上中,固体电解质是一种质子导体,电极对之一主要由铂制成,另一电极是一种由支撑铂的多孔材料制成的多孔电极。在以上中,即使在低于 500 摄氏度的温度下也可得到优异的电池输出,且多孔电极具有增强固体电解质膜的机械强度的作用。

主要由铂制成的电极包括铂电极。

根据本发明的固体电解质燃料电池包括一对电极和位于电极之间的固体电解质。在以上中,电极主要由铂制成且固体电解质是质子氧化物导体。在以上中,膜体和支撑膜体的结构在一个集成体中形成,这样

固体电解质的膜体的机械强度可通过集成支撑结构增强。

另外,根据本发明的固体电解质燃料电池包括一对电极和位于电极之间的固体电解质。在以上中,固体电解质是质子氧化物导体,密集烧结体和多孔烧结体的集成结构即使在低于 500 摄氏度的温度下可得到优异的电池输出,且多孔烧结体可用于增强机械强度。

在此,密集烧结体是不让气体透过的一种,而多孔体是能够让气体透过的一种。

另外,在按照本发明的固体电解质燃料电池中,至少任何一种分离器,集电极和外壳由至少任何一种树脂材料,碳材料和金属制成。因为使用的材料与现有的陶瓷相比具有优异的可加工性,可实现成本降低。

分离器可构造成与集电极结合。

一种制造按照本发明的固体电解质燃料电池的方法包括,将电解质淤浆的至少两种或多种片材重叠并共烧结,这样形成固体电解质和支撑结构的集成结构。在以上中,共烧结使得可以容易地集成能增强固体电解质的机械强度的支撑结构。

另外,按照本发明的一种制造固体电解质燃料电池的方法包括,制备电解质淤浆的片材,其中有机粘结剂的量在密集片材和多孔片材之间存在差异;并将至少两种或多种片材重叠并共烧结这些片材,提供具有密集烧结体和多孔烧结体的集成结构的固体电解质。共烧结能够得到固体电解质,其中用于增强机械强度的多孔烧结体与密集烧结体集成。

以下,本发明的实施方案参考附图详细描述。

实施例

(实施例 1)

如图 1 所示,根据本实施例的固体电解质燃料电池包括由质子氧化物导体制成的固体电解质 30,和一对电极 31 和 31。

在图 1 的构型中,该实施例的固体电解质燃料电池组成为:由具有表示为 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{Al}_z\text{O}_{3-\alpha}$ 的组成的质子氧化物导体(M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1 \geq x \geq 0, 0.3 > y > 0, 0.04 > z \geq 0$,和 $1.5 >$

$\alpha > 0$);和主要由铂制成和具有催化剂功能的电极。在以上中,固体电解质具有厚度 $300\mu\text{m}$ 或更低并能够使燃料电池在没有加湿的情况下在室温至低于 350 摄氏度的温度下操作。

在实施例中,首先,将作为固体电解质的质子氧化物导体的圆柱形烧结体(直径: 13mm ,厚度: 10mm)根据高温固体相方法配混,随后将其切割并抛光得到具有厚度 $300\mu\text{m}$ 或更低的薄板。在圆盘的两个表面上,涂覆并印刷铂糊(得自 Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 这样制备出用于燃料电池的电池。

向用于燃料电池的所制电池的相应电极供给没有湿化的氢气和空气以研究燃料电池的发电性能。另外,用于燃料电池的电池构造使得它可通过用加热器外加热而保持恒温。

在图 2 中,给出了蓄电池电池在各种温度下的发电性能(I-V 特性)的一个例子,其中 $220\mu\text{m}$ 厚 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 用作固体电解质。

即,图 2 给出了端电压(mV),输出电流($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)和输出密度(mW/cm^2)在 200 和 350 摄氏度下的关系。

从附图明显可确认,即使在 200 摄氏度下无需加湿也可发电。

另外,在下表 1 中,给出了燃料电池的多个电池的电解质的膜厚度和在多个温度下表现发电性能的最大输出密度之间的关系,其中具有本发明组成的质子氧化物导体(电解质材料)用作固体电解质。

[表 1]

电解质材料	膜厚度 厚度(μm)	最大输出密度(mW/cm^2)			
		350℃	200℃	100℃	30℃
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	220	0.12	0.004	-	-
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300	0.1	0.003	-	-
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300	0.2	0.006	-	-
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250	0.4	0.01	0.001	-
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300	0.9	0.03	0.002	0.0005
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	150	1.2	0.04	0.003	0.001
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	100	0.25	0.01	0.001	0.0001
$\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	150	0.2	0.006	0.0002	-
$\text{BaZr}_{0.52}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.24}\text{O}_{3-\alpha}$	150	1.0	0.03	0.001	0.0002
$\text{BaZr}_{0.56}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	100	1.5	0.06	0.004	0.002
$\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	100	1.4	0.05	0.003	0.002

从表1可清楚地确认,即使在室温附近,存在无需加湿就可产生电力的电解质材料。越发认为,质子氧化物导体即使在这种低温下也确认可产生电力。

根据本发明,由于在室温附近确认是质子导电的电解质材料和薄膜技术,可提供一种能够在室温附近发电的固体电解质燃料电池。从图1和表1清楚地看出,即使在高于室温,例如,300和500摄氏度的温度下,可以产生电力。

(实施例2)

在质子氧化物导体中,随着电解质的厚度变得更薄,电池内阻可变得更低,导致蓄电池的输出特性的提高。

但通过和抛光对膜的磨薄作用极大地取决于该材料的机械强度。在现有的质子导体材料中,厚度下限是450-500 μm 。一般来说,实际观点上衡量是否有能够各自制成300 μm 或更低材料。即,在本发明,固体电解质优选具有膜结构300 μm 或更低。

就此而论,作为表1所示多个质子导电材料的固体电解质材料的机

械强度评估如下。

即,由根据用于实施例1的烧结方法得到的电解质材料,通过如图3所示进行机械抛光使其更薄,制备出具有直径13 mm的圆盘状样品1。圆盘状样品1承载在相距10 mm的其两边上,并在其中心的直径部分上施加1 kg的重物以评估弯曲强度。

在下表2中,给出了可经受1 kg重物的极限厚度。

[表2]

电解质材料	可经受 1 kg 重物的极限厚度(μm)
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	350
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	200
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.52}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.24}\text{O}_{3-\alpha}$	250
$\text{BaZr}_{0.56}\text{Ce}_{0.24}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	200
$\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	250

如表2所示,尽管一些固体电解质可自身保持强度至膜厚度 $100\mu\text{m}$,对于几乎所有的固体电解质可以确认,这些可通过机械抛光而变得薄至膜厚度约 $300\mu\text{m}$ 。

在实施例,具有不足的机械强度的那些用树脂增强机械强度。

在实施例,类似于以上,将烧结电解质切割并通过抛光而变薄。如图4所示,在固体电解质2的薄化膜的周围,增强作用使用环氧树脂支架3作为支撑结构而应用。

环氧树脂支架3形成的形状使它具有厚度1 mm和在9 mm X9mm

的中心部分中的开口 3 mm X3mm。在环氧树脂支架 3 的中心部分,5 mm X5 mm 长方形固体电解质膜 2 保持在其外周部分,且固体电解质膜 2 的面和底表面构造使得朝向环氧树脂支架 3 的开口。另外,在该实施例中,固体电解质膜 2 在环氧树脂支架 3 的厚度方向上保持在基本上中心的位上。

将具有这些环氧树脂支架 3 的样品 4 进行类似于以上试验。即,支撑台放置在与位于中心的长方形环氧树脂支架 3 的对角线左右相距 5 mm 处,并沿着的对角线将 1 kg 的重物施用到环氧树脂支架 3 上。

如果强度根据弯曲强度试验评估,可以确认,表 2 所示的所有材料能够经受 1 kg 重物的重量。另外可以发现,在所有的样品中,在尺寸 5mm X5 mm 下,厚度可薄至 50 μ m,而且如图 5 所示,固体电解质燃料电池的多个电池 5 可同时用环氧树脂支架 6 增强

在环氧树脂支架 6 中,固体电解质燃料电池的电池 5 的上表面通过长方形开口朝向供气通路,且固体电解质燃料电池的电池 5 的底表面朝向在环氧树脂支架 6 中形成的氢通路。

在图 5 中,箭头记号分别显示氢通路和空气通路的方向。

从该实施例可明显确认,如果强度用树脂增强,甚至可以使用难以形成薄板的材料作为蓄电池的电解质。

在实施例中,树脂是环氧基树脂;但也可使用其它树脂,例如,聚丙烯基,聚乙烯基,聚酰胺基,聚酰亚胺基,硅氧烷基,和 Teflon 基树脂。

(实施例 3)

在本实施例中,在电极材料中,使用主要由铂制成的材料,承载在碳上的铂,或铂的细颗粒和质子氧化物导体的固体电解质的混合物,所述质子氧化物导体具有表示为 $Ba(Zr_{1-x}Ce_x)_{1-y}M_yAl_zO_{3-\alpha}$ 的组成(M:一种或多种选自三价稀土元素和 In 的元素, $1 \geq x \geq 0, 0.3 > y > 0, 0.04 > z \geq 0,$ 和 $1.5 > \alpha > 0$)。

向类似于实施例 1 的烧结电解质上粘附各种电极并研究燃料电池发电特性。在实施例中,220 μ m 厚 $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-\alpha}$ 电解质用作电解质材料。将除用于实施例 1 的铂之外的电极材料,如细颗粒铂的糊,金,

银,铜和镍的各种糊,承载在碳上的铂的糊,以及细颗粒铂和 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 的 1:1 混合物(重量)的糊进行试验。在实施例中,在糊中,2% 重量的聚乙烯基醇用甲苯稀释,且粘度通过滴加萘品醇而调节。另外,各种金属糊通过在 850 摄氏度下加热 3 hr 而粘附,且承载在碳上的铂的糊在 200 摄氏度下压制的同时粘附。

在图 6 中,给出了在使用各种电极时燃料电池在 200 摄氏度下的输出特性(I-V 特性)。在图 6 中,线 L1,线 L2,线 L3 和线 L4 分别给出了高温印刷铂电极,颗粒铂电极,承载在碳电极上的铂,以及颗粒铂和电解质的混合物电极的输出特性。

足够的特性不能通过使用金,银,铜和镍的糊而得到。另一方面,在铂基材料中观察到输出。尤其,高输出在使用颗粒铂和在使用承载在碳上的铂时观察到。另外发现,高输出另外在颗粒铂和电解质材料的混合物中得到。

从该实施例明显确认,如果使用质子氧化物导体(电解质材料)和颗粒铂,或承载在碳上的铂的混合物,可获得较高电池输出。另外,除了得到高电池特性,铂颗粒和电解质的混合物的电极具有增强电极薄板的强度的大的作用。如果弯曲强度实际上根据实施例 2 所示的方法测定,发现该混合物电极最高为 2 倍强。

在实施例中,给出了的颗粒铂和电解质材料的 1:1 混合比率的一个例子;但混合比率可以是 1:2 或 2:1;另外,电解质材料可不与电解质完全一样。另外,在该实施例中,使用 20-30 nm 的颗粒铂;但可以使用除以上之外的细颗粒。

(实施例 4)

本实施例涉及一种燃料电池,包括由质子氧化物导体制成的固体电解质,主要由铂制成并具有催化剂性能的电极,和由携带铂的多孔材料形成的多孔电极;其中固体电解质的膜在多孔电极上形成,和一种制造它的方法。

作为燃料电池的电解质,如上所述,因为膜越薄(如果电极之间的距离变得更小),膜的电阻越低,可以提高可提取的电量(输出电流)。因此,

电解质需要变得更薄和更密集。但如果电解质变得更薄,机械强度变得更小,导致难以构成蓄电池。

在该实施例中,多孔电极支撑机械强度。

在实施例,在电解质材料中,使用 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ 。将预定量的乙酸钡,二氧化铈,氧化钆,和氢氧化铝称重并粉碎,然后在醇溶剂中通过使用研钵混合,随后用球磨机混合直至得到平均颗粒直径 $1\mu\text{m}$ 或更低。

粉末混合物进行脱脂,随后充分干燥。将粉末转移至陶瓷坩埚并在 1050 摄氏度下烧结 12 hrs,随后取出,并在作为非水溶剂的苯中通过使用行星式球磨机粉碎。通过用行星式球磨机粉碎,颗粒粉碎至 $1\mu\text{m}$ 或更低的颗粒尺寸。将粉碎的粉末通过使用真空干燥器充分脱水,在比率 $1:1$ 体积下与具有颗粒直径 $1\mu\text{m}$ 或更低的铂粉末在甲苯中混合,进一步与 10% 重量聚乙烯基醇混合,另外与 5% 重量作为增塑剂的邻苯二甲酸二丁酯混合,这样制备出淤浆。甲苯作为溶剂以粉末量(重量比)的一半加入。

淤浆根据刮片方法以厚度 1 mm 涂覆在聚对苯二甲酸乙二醇酯片材上,随后在脱气和干燥之后,在电炉中在 1100 摄氏度下烧结 8 hr。

所得片材是一种具有孔隙率约 20% 和厚度 0.7 mm 的多孔铂金属陶瓷(多孔电极)。另外,根据实施例 2 的测量方法,片材的弯曲强度足以经受 1 kg 的重量。

然后,制备出图 7 截面图所示的燃料电池的电池。向事先根据烧结方法制备的 $100\mu\text{m}$ 密集的 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ 电解质膜 7 上印刷铂电极 8 并烘烤。随后,在如此得到的多孔电极 9 的一个表面上涂覆炭黑电极 10,随后热压接合上电解质膜 7,这样制备出燃料电池的电池。如图 6 所示,可以理解,多孔电极 9 用作增强电解质膜 7 的结构材料增强。

类似于实施例 1,向电池中加入氢和空气以研究电池的发电性能。稳定地提取输出量,且在室温下得到最大输出 0.004 mW/cm^2 。它作为燃料电池确实在室温下操作。

在该实施例中,给出了一种方法,其中多孔电极通过在片材形成之

后烧结而制成;但无需形成片材,可以使用本体,或在制备淤浆时,可以使用其它材料用于粘结剂和溶剂,且不规定混合量。淤浆可根据任何方法制成,而且,电解质膜,尽管在该实施例中由烧结体制成,可由片材制成或通过使用气态相方法如蒸气沉积和溅射而得到。

(实施例 5)

本实施例涉及一种其中质子氧化物导体的电解质是密集烧结体和多孔烧结体的集成体的固体电解质燃料电池,和一种制造它的方法。在该制造方法中,将电解质淤浆的片材烧结;在那种情况下,制备出其中有机粘结剂的量变化的未成熟片材,并将至少两种或多种片材悬浮并共烧结。

在实施例中, $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ 用作电解质材料。将预定量的乙酸钡,氢氧化锆,二氧化铈,氧化钒,和氢氧化铝称重并粉碎,然后在醇溶剂中通过使用研钵混合,随后用球磨机混合直至得到平均颗粒直径 $1\mu\text{m}$ 或更低。

粉末混合物进行脱脂,随后充分干燥。粉末转移至陶瓷坩埚并在 1300 摄氏度下烧结 12 hrs ,随后取出并在作为非水溶剂的苯中通过使用行星式球磨机而粉碎。通过用行星式球磨机粉碎,颗粒粉碎至 $1\mu\text{m}$ 或更低的颗粒尺寸。将粉碎的粉末通过使用真空干燥器充分脱水,这样得到干电解质粉末。向粉末中以粉末重量一半的量加入丁基乙酸酯和丁基溶纤剂(4:1 通过重量比)的溶剂混合物作为溶剂,随后混合并随后通过使用球磨机进行粉碎。粉末用 5ϕ 氧化锆球和聚乙烯容器粉碎 24 hrs ,在粉碎之后,经过一个#32 网孔过滤器以作为介质的单独的球和淤浆。

在此,制备出两种淤浆。一种用于密集膜且另一种用于多孔膜。

首先,制备出用于密集膜的淤浆。在再次测定淤浆的重量之后,向其中混合 6% 重量的聚乙烯基丁(PVB)作为粘结剂,另外加入 2% 重量的丁基苯偶酰邻苯二甲酸酯(BBP)作为增塑剂,这样制备出淤浆。溶剂的量设定为粉末重量的一半。淤浆再次通过使用球磨机混合,在真空脱气之后,根据刮片方法在聚对苯二甲酸乙二醇酯片材上涂覆成片材。刮片的间隙在该实施例中设定为 $500\mu\text{m}$ 且片材以基本上 20 mm/sec 的速度

操作。在涂覆之后,将片材干燥。所得片材的厚度是 130-140 μm 。

在下一步骤中,制备出用于多孔膜的淤浆。类似于以上,通过改变淤浆的粘结剂和增塑剂的量,制备出片材。在该实施例中,作为粘结剂的 PVB 和增塑剂的量分别设定为 12% 重量和 4% 重量。类似于以上,片材通过使用刮片而制成,且所得片材的厚度是约 100-120 μm 。

具有密集烧结体和多孔烧结体的集成结构的燃料电池制造如下。首先,将用于密集体的一个未成熟的片材和四个用于多孔膜的片材切成 2 cm^2 并在 80 摄氏度下在压力 $4 \times 10^7 \text{ Pa}$ 的压力下加压层压。在层压之后,将层压体进一步切成 15 mm^2 ,投入电炉,并上下夹有平板台。上铝板的重量是约 100 g。在该态状态下,电炉加热至 1600 摄氏度,并将层压体在空气中在该温度下烧结 10 hrs。所得片材是密集膜和多孔膜的集成烧结体,它具有总厚度约 0.35mm,并根据实施例 2 的测量方法具有可经受 1 kg 重量的弯曲强度。另外,如果进行气密试验,发现它具有渗透性 $1 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{atm} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 或更低,即,足够的气密性。

使用该集成电解质,制备出用于燃料电池的电池,其截面图在图 8 中给出。在集成电解质 12 的两个表面上涂覆铂碳糊 13,在 200 摄氏度下进行热压制,这样制备出蓄电池。因此发现,多孔体 12₁ 和密集体 12₂ 的集成电解质 12 可用作结构材料。

类似于实施例 1,向电池中加入氢和空气以研究电池的发电性能。稳定地提取输出量,而且在室温和 300 摄氏度下,分别得到最大输出 $0.006 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 和 $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。可以确认,它作为燃料电池在室温至 300 摄氏度下优异地操作。

淤浆的制备不限于该实施例;即,粘结剂和溶剂可以是其它物质,且不规定混合量或刮片间隙。另外,如果制备出密集和多孔膜的集成电解质,在本实施例中,使用一个密集膜和三个多孔膜;但例如,可以将三个多孔膜层压到一个密集膜的相应表面上,层压的数目和层压方法可遵照电池设计。烧结温度和烧结方法可具有任何模式。也不提供电极的制备。

(实施例 6)

本实施例涉及一种包括质子氧化物导体的固体电解质,和主要由铂制成并具有催化剂性能的电极的燃料电池,其中固体电解质是平整膜体,且平整膜体和支撑结构被集成为一体,和一种制造它的方法。根据制备质子氧化物导体电解质的平整膜体和支撑结构集成结构的方法,采用一种由电解质淤浆的片材烧结的方法,其中至少两种或多种片材被堆积并共烧结,这样制备出集成结构。

在实施例中,作为电解质材料,使用 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ 类似于实施例 5,将预定量的乙酸钡,氢氧化锆,二氧化铈,氧化钬,和氢氧化铝称重并粉碎,然后在醇溶剂中通过使用研钵混合,随后用球磨机混合直至得到平均颗粒直径 $1\mu\text{m}$ 或更低。粉末混合物进行脱脂,随后充分干燥。粉末转移至陶瓷坩埚并在 1300 摄氏度下烧结 12 hrs,随后取出并在作为非水溶剂的苯中通过使用行星式球磨机而粉碎。通过用行星式球磨机粉碎,颗粒粉碎至 $1\mu\text{m}$ 或更低的颗粒尺寸。将粉碎的粉末通过使用真空干燥器充分脱水,这样得到干电解质粉末。向粉末中以粉末重量一半的量加入丁基乙酸酯和丁基溶纤剂(4:1 通过重量比)的溶剂混合物作为溶剂,随后首先混合并随后通过使用球磨机进行粉碎。粉末用 5ϕ 氧化锆球和聚乙烯容器粉碎 24 hrs,随后经过一个#32 网孔过滤器以作为介质的单独的球和淤浆。

然后,制备出淤浆。在再次测定淤浆的重量之后,向其中混合 6% 重量的聚乙烯基丁(PVB)作为粘结剂,另外加入 2% 重量的丁基苯偶酰邻苯二甲酸酯(BBP)作为增塑剂,这样制备出淤浆。溶剂的量设定为粉末重量的一半。淤浆再次通过使用球磨机混合,在真空脱气之后,根据刮片方法在聚对苯二甲酸乙二醇酯片材上涂覆成片材。刮片的间隙在该实施例中设定为 $500\mu\text{m}$ 且片材以约 20 mm/sec 的速度操作。在涂布之后,将片材干燥。所得片材的厚度是 $130-140\mu\text{m}$ 。

其中平整膜体和支撑结构被集成为一体的燃料电池制备如下。首先将未成熟的片材按照原样切成 2 cm²,随后将四个未成熟的片材切成为 2 cm² 和 1 cm 宽的支架。这些片材在对齐其边缘的情况下堆积并在 80 摄氏度和在压力 4×10^7 Pa 下层压。将其放入电炉,并将层压体上

下夹有砒土板。上部的铝板的重量是约 100 g。随后,电炉加热至 1600 摄氏度,并将夹层体在空气中在其中烧结 10 hrs。所得集成烧结体具有在其外周处的厚度约 0.5 mm 且平整膜体是密集的并具有厚度约 100 μ m。根据实施例 2 所述方法的弯曲强度足以经受 1 kg 的重量。另外,气密性试验表明,它具有渗透性 $1 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{ mm/atm} \cdot \text{ min} \cdot \text{ cm}^2$, 即,足够的气密性。

使用平整膜体和支撑结构的集成电解质,制备出燃料电池的电池,其截面图在图 9 中给出。在集成电解质 14 的两个表面上涂覆作为电极 15 的铂糊并在 850 摄氏度下烘烤,这样制备出蓄电池。

因此发现,平整膜体 14₁ 和支撑结构 14₂ 的集成电解质 14 也用作结构材料。

类似于实施例 1,向电池中加入氢和空气以研究电池的发电性能。稳定地提取输出量,而且在室温和 300 摄氏度下,分别得到最大输出 0.003 mW/cm² 和 0.5 mW/cm²。可以确认,它作为燃料电池在室温至 300 摄氏度下优异地操作。

淤浆的制备不限于该实施例;即,粘结剂和溶剂可以是其它物质,且规定混合量或刮片间隙。另外,如果制备平整膜体和支撑结构的集成电解质,在本实施例中,至于未成熟的片材,使用一个平板台片材和四个切割片材;但例如,可以层压两个平板台片材和五个切割片材,且切割方法可遵照电池设计。烧结温度和烧结方法可具有任何模式。也不提供电极的制备。

(实施例 7)

本实施例表明,事实上由碳材料和用于外壳和分离器的不锈钢装配的集合电池可稳定地操作。

首先,给出了其中不锈钢用于外壳和分离器的一个例子。在图 10 中,给出了根据该例子制成的燃料电池的构型。作为固体电解质 16,使用具有直径 13 mm 和厚度 220 μ m 的 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$, 而且,在相同的附图中,在上表面上的阳极和在下表面上的阴极使用铂材料形成。它粘附到陶瓷基材 17 上进行固定。

粘附进行如下。即,在具有四个直径 9mm 的开口且其中形成用于容纳固体电解质 16 的中心位于开口中心的具有直径 13.5 mm 的圆形凹口基材 17 凹口部分中,容纳有具有阳极和阴极的固体电解质 16 且其外周部分粘附到基材上。阳极和阴极形成为朝向开口。

另外,该电池由包括上下叠放的分离器 18 的不锈钢集电极构成。在实施例中,包括分离器 18 的集电极与外壳结合。

作为不锈钢,使用包含 18% Cr,8% Ni,71% Fe 和其它元素 3% 的 SUS 304。另外,其热膨胀系数是 $11 \times 10^{-6}/K$,且电解质和陶瓷基材的热膨胀系数分别为 $10.5 \times 10^{-6}/K$ 和 $11 \times 10^{-6}/K$,接近不锈钢。燃料电池的总电极面积是 2 cm^2 。

使用受热至 200 摄氏度的电池,分别如箭头标记所示向阳极和阴极分别以流速 50 cc/min 流动氢和空气,这样进行发电试验。集合电池可优越地操作且结果示于图 11。集合电池的发电性能与单个电池的总和相同,即,发现它作为集合电池而操作。另外,SUS 304 的机制与氧化物相比容易且不太昂贵。另外,它也具有优异的耐久性。

在本实施例中,电解质由 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ 制成且电极由铂制成;但可以使用其它质子氧化物导体且电极可以不是铂。另外,在该实施例中,SUS 304 不锈钢用于与分离器结合的集电极;但不锈钢可以是 SUS 430 或可以使用包含 18% 或更低 Cr 的以铁作为主要组分的金属,或碳材料或树脂材料。如果集电极由树脂材料形成,可事先排列用于集电极的配线。另外,作为用于固定电解质的基材,陶瓷基材用于实施例;但其设计和材料可以是任何一种。

不锈钢优选为主要由铁制成并包含 20% 或更低的 Cr 元素的那种,和其热膨胀系数优选为 $9-15 \times 10^{-6}/K$ 。

(实施例 8)

在本实施例中,给出了其中碳材料用于分离器的一个例子。

在图 12 中,给出了根据该例子制成的三电池堆燃料电池的构型。对于固体电解质 19,使用 20 mm^2 和 $280 \mu\text{m}$ 厚的 $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$ 板,而对于阳极 20 和在背表面上的阴极,

使用铂材料。由碳材料制成的分离器 21 位于电池的上下以形成集合电池。作为碳材料,使用由 Tokai Carbon Co.,Ltd 制造的各向同性石墨 G347。其热膨胀系数和电阻分别为 $4.2 \times 10^{-6}/K$ 和 $11\mu\Omega m$ 。燃料电池的总电极面积是 6.75 cm^2 。使用受热至 200 摄氏度的电池,向阳极 20 和阴极分别以流速 50 cc/min 流动氢和空气, 这样进行发电试验。参考数字 21₁ 和 21₂ 分别表示氢的入口和出口, 且参考数字 21₃ 和 21₄ 分别表示空气的入口和废气的出口。

集合电池可优异地产生电力且结果示于图 13。集合电池的发电性能与单个电池的总和相同,即,发现它作为集合电池而操作。另外,碳的机制与氧化物相比更加容易且不太昂贵。另外,碳材料具有优异的耐久性。

在实施例, 20 mm^2 和 $280\mu m$ 厚的 $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Gd_{0.2}Al_{0.02}O_{3-\alpha}$ 用于电解质且铂用于电极;但可以使用其它质子导电氧化物,且电极可以不是铂,且形状和尺寸可以不是所提供的。另外,在实施例中,对于分离器,使用由 Tokai Carbon Co.,Ltd.制造的各向同性石墨 G347;但碳材料可以是 G348 或 SiC 的涂覆材料;即,可以使用主要由石墨制成的任何碳材料。另外,代替碳材料,可以使用金属,如不锈钢或树脂材料。不规定形状或尺寸。

在图 14 中,给出了容纳图 11 的集合电池的外壳的示意图。在相同的附图中,参考数字 25 表示由树脂材料制成的壳体,参考数字 26 表示由金属制成的气体加料部分,和参考数字 27 表示由金属制成的集电极(集电极外壳)。

(其它实施例)

电解质膜的离子导电率(S/cm)越高和膜厚度(cm)越薄, 燃料电池的输出越高。作为与此有关的数值, 有片材电阻率(Ωcm^2)。片材电阻率越小, 电池输出变得越大。片材电阻率根据以下等式给出。

片材电阻率(Ωcm^2) = {1/离子导电率(S/cm)} × 膜厚度(cm) = 比电阻(Ωcm) × 膜厚度(cm)

在本实施例中, 电池发电的下限设定为 0.001 mW/cm^2 ; 根据此时的

片材电阻率(约 $10000\Omega\text{cm}^2$),电解质膜根据三个等级评估: 优异的材料 \circ , 可应用的材料 \circ 和难以应用的材料 \times 。结果示于表 3。在表 3 中, 给出了在室温下的最低片材电阻率。

[表 3]

电解质材料	最低片材电阻率(Ωcm^2)<比电阻 \times 膜厚度>	评估
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	1000	\circ
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$	920	\circ
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	2050	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	1220	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	2340	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	1655	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	4550	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Pm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	3310	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	8620	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	4680	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	6770	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	7930	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	9620	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	8440	\circ
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	2660	\circ
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	3260	\circ
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3-\alpha}$	1580	\circ
$\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{3-\alpha}$	12000	\times
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.1}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\alpha}$	10050	\times
$\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	10100	\times
YSZ	>50000	\times

\circ : 优异的材料, \circ : 可应用的材料, 和 \times : 难以应用的材料

按照本发明的电解质材料评估为优异的材料 \circ , 或可应用的材料

○。

尽管已描述了目前被认为是本发明优选实施方案的内容，但可以理解，可以对其进行各种改性，而且意味着落入本发明主旨和范围内的所有的这些改性包括在所附权利要求书中。

图1

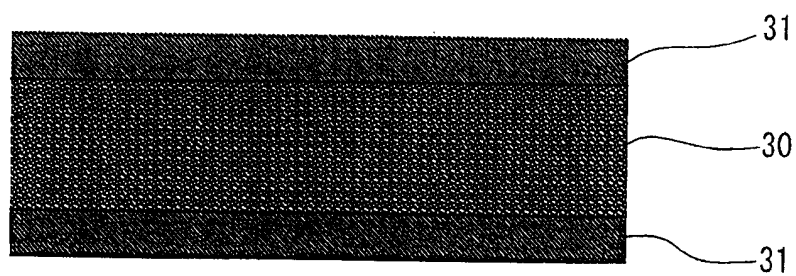


图 2

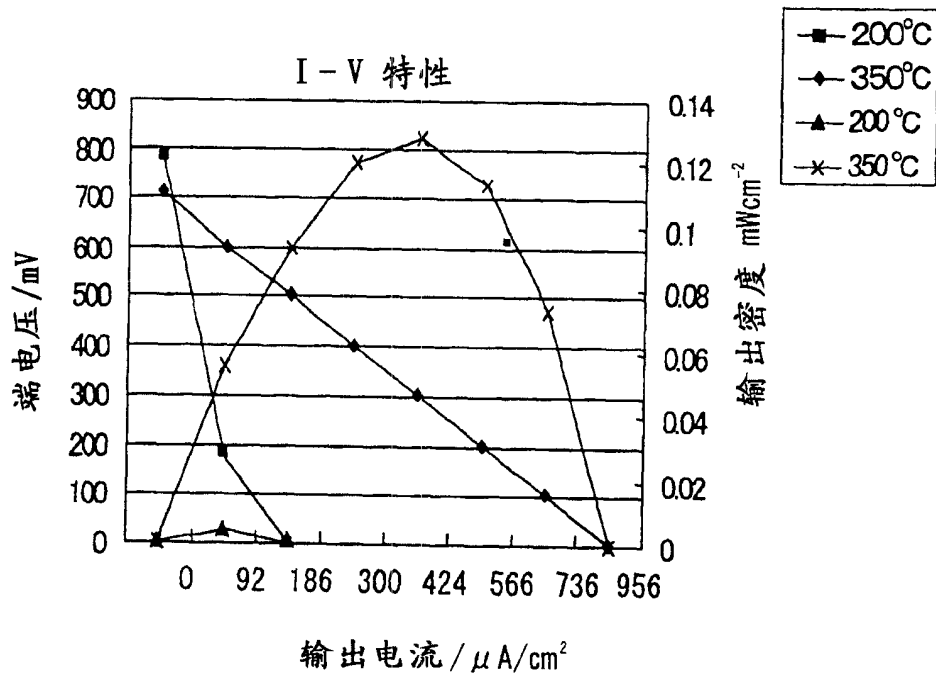


图 3

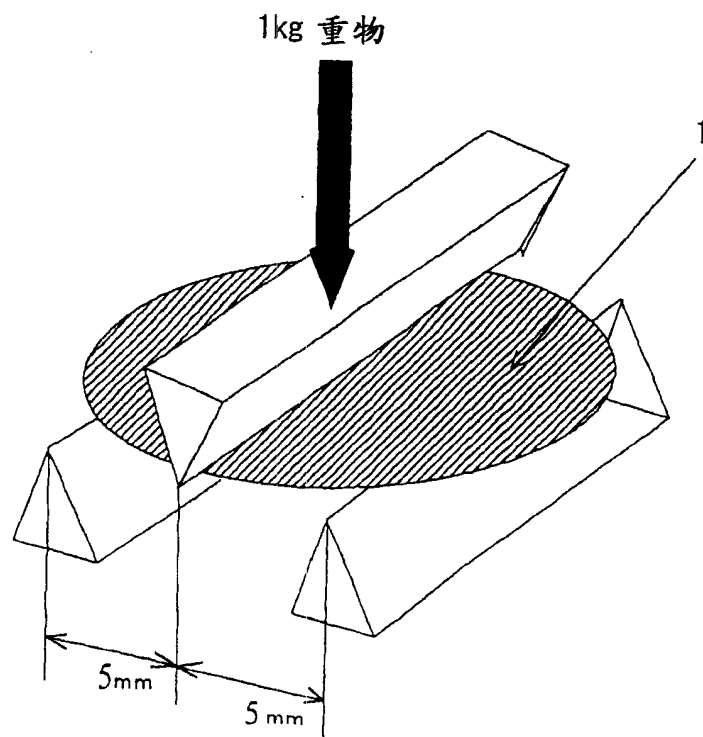


图4

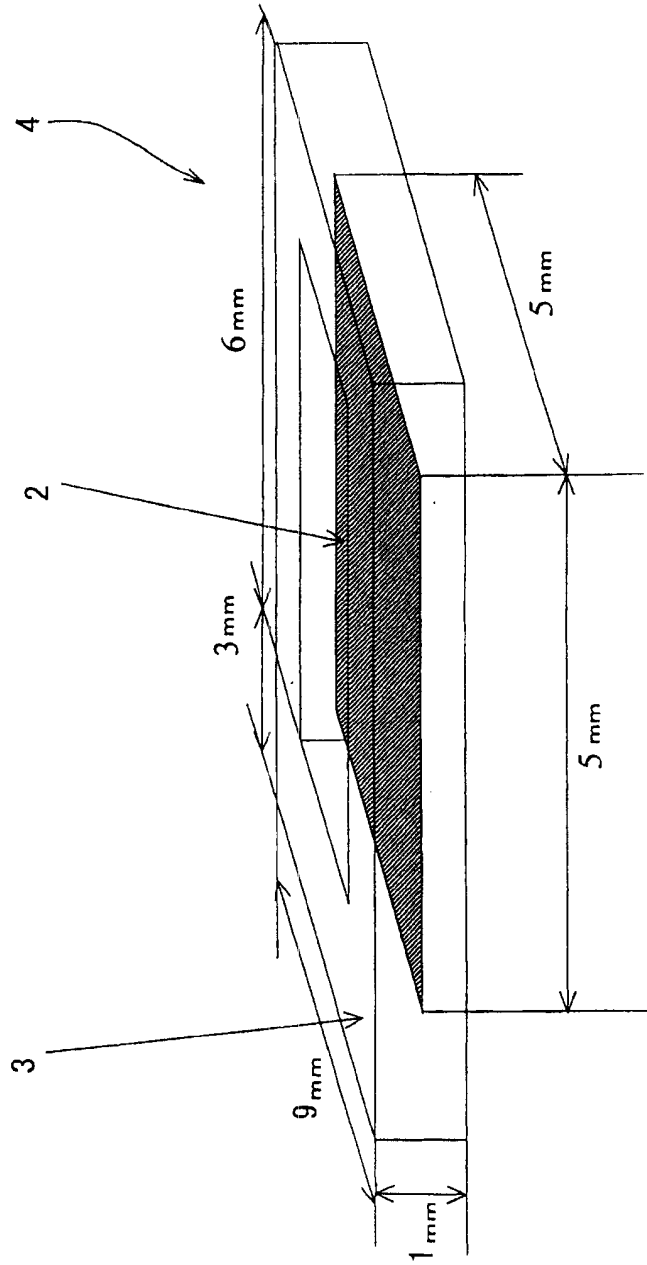


图5

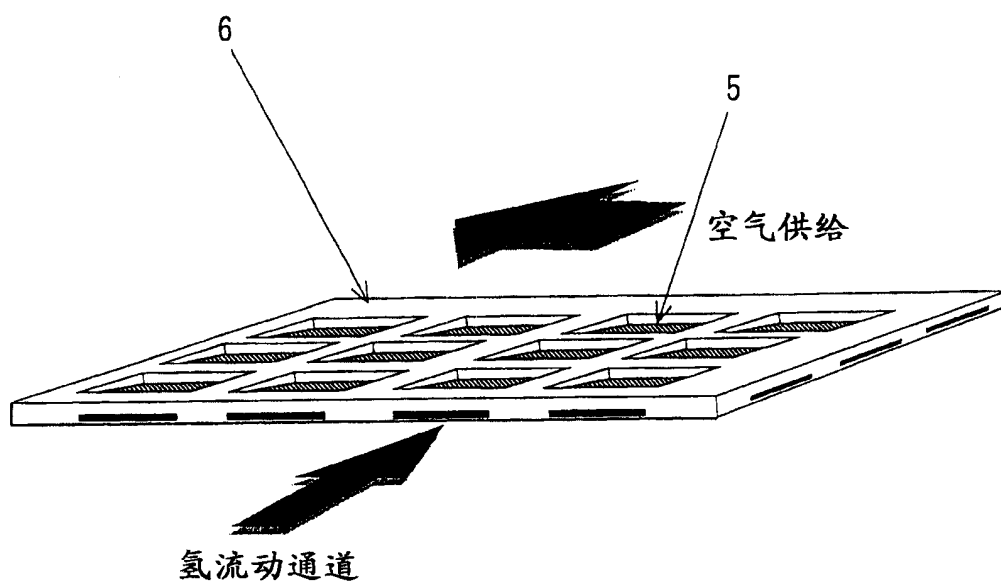


图6

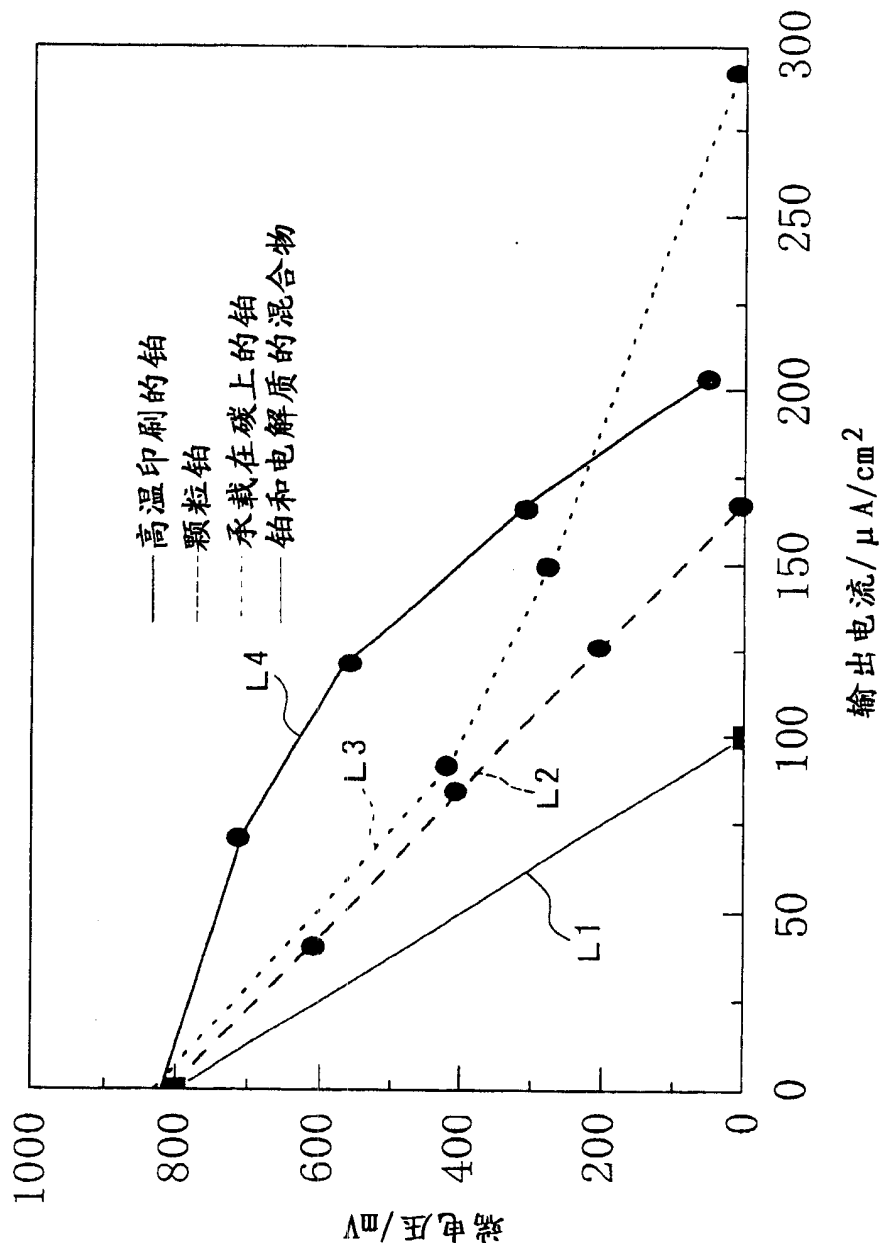


图7

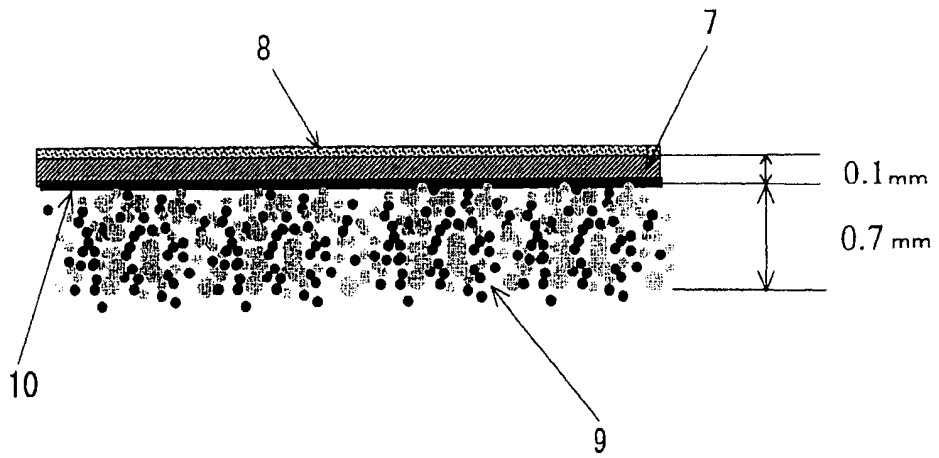


图8

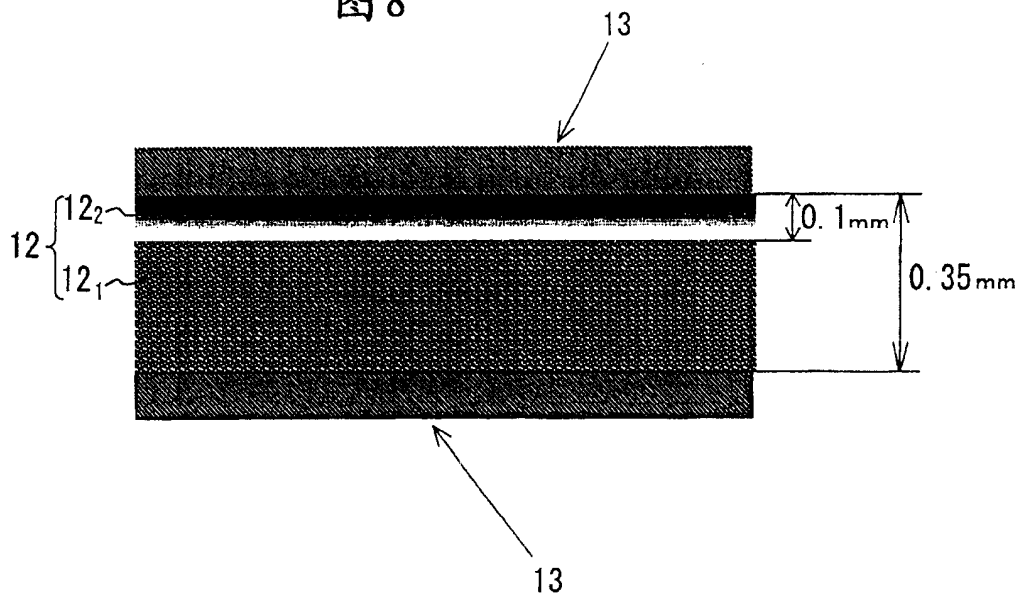


图9

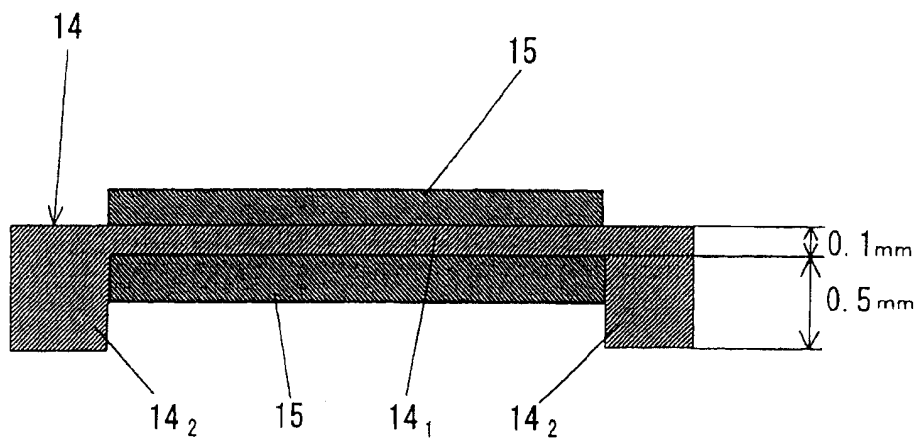


图 10

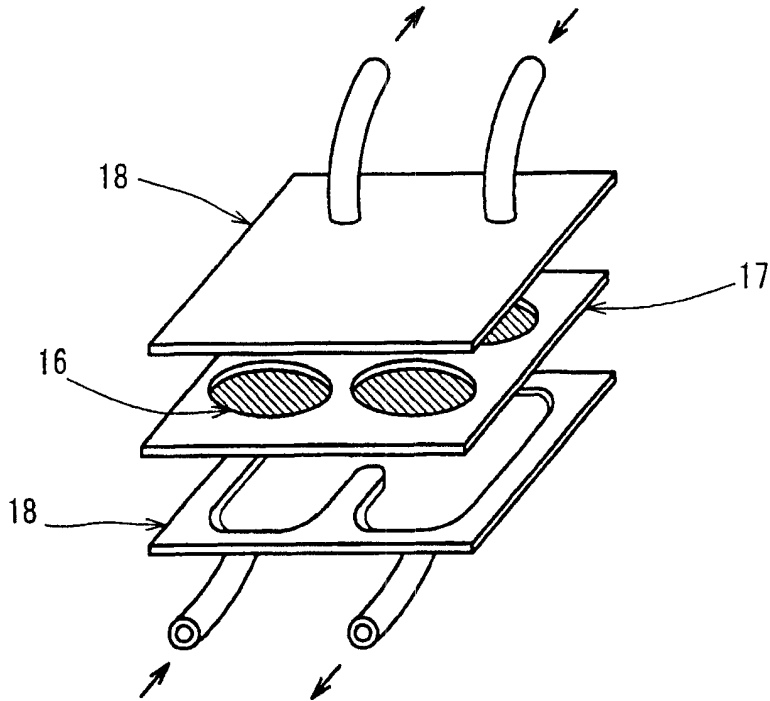


图 11

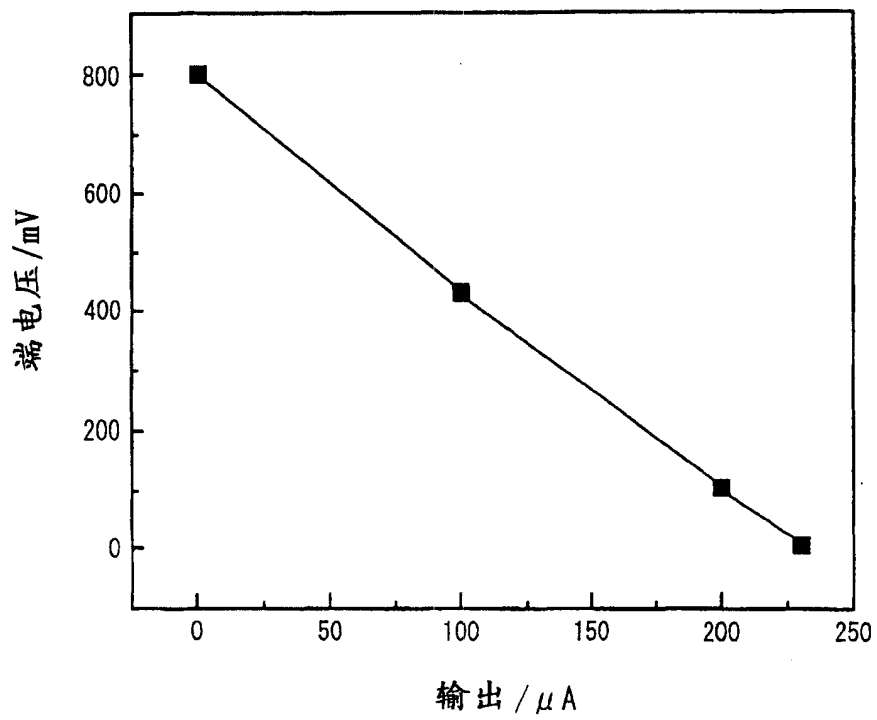


图12

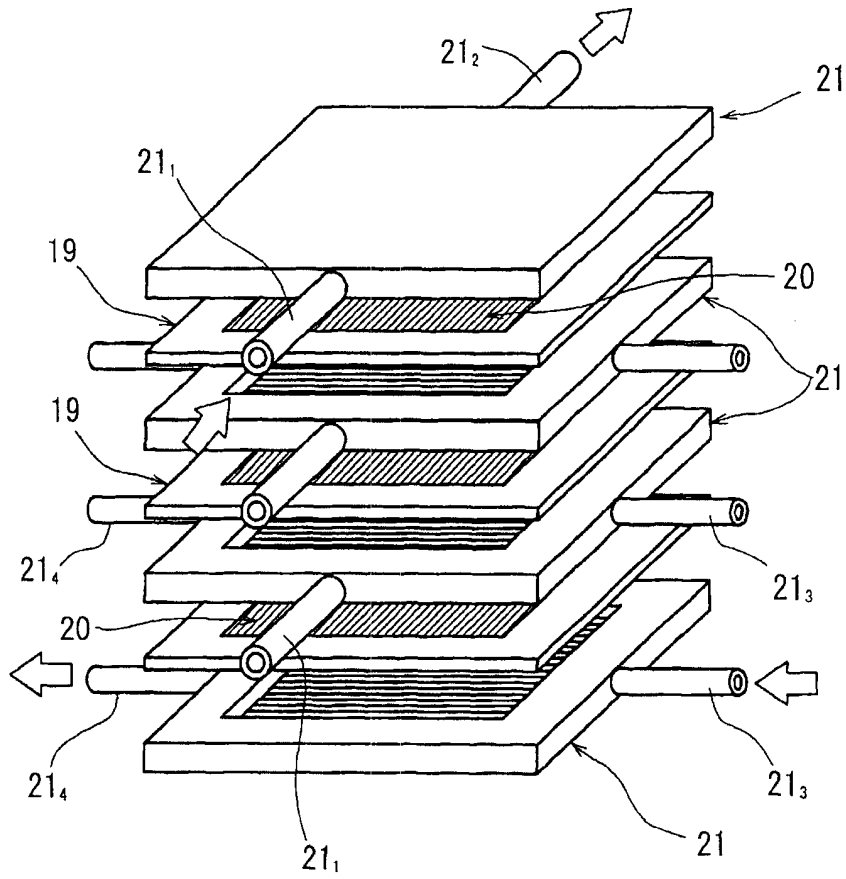


图13

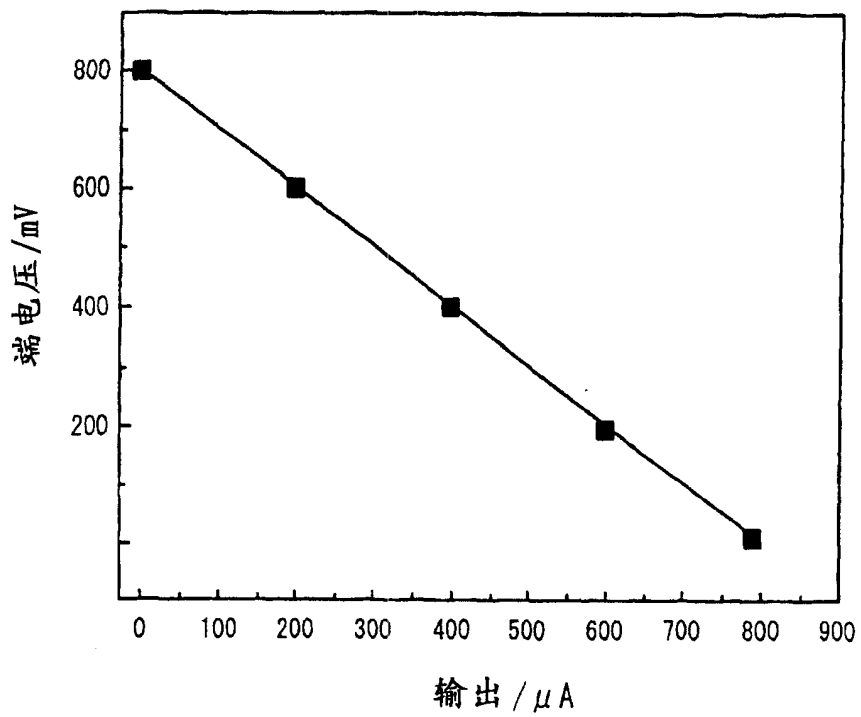


图 14

