

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2011年10月6日 (06.10.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/120420 A1

- (51) 国际专利分类号:
D01F 9/08 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/072249
- (22) 国际申请日: 2011年3月29日 (29.03.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
PCT/CN2010/071488 2010年3月31日 (31.03.2010) CN
201010149735.2 2010年4月19日 (19.04.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 丰田自动车株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 日本爱知县丰田市丰田町1号, Aichi 471-8571 (JP)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 潘伟 (PAN, Wei) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 李彬 (LI, Bin) [CN/CN]; 中国北京市海淀区

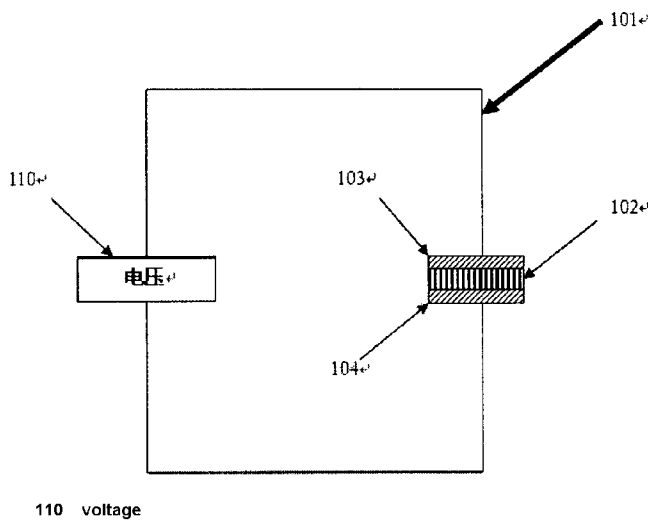
区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 刘燕祎 (LIU, Yanyi) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 川井将司 (KAWAI, Masashi) [JP/JP]; 日本爱知县丰田市丰田町1号, Aichi 471-8571 (JP)。

- (74) 代理人: 北京市中咨律师事务所 (ZHONGZI LAW OFFICE); 中国北京市西城区平安里西大街26号新时代大厦7层, Beijing 100034 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,

[见续页]

(54) Title: METAL OXIDE NANOFIBER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 金属氧化物的纳米纤维及其制造方法



(57) Abstract: A method for preparing a metal oxide nanofiber is disclosed, wherein the metal oxide is that one of at least one of metals selected from Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Zr, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Mg and Ga. The method comprises: a) spinning a spinning solution containing the metal salt compound to produce a nanofiber containing metal oxide precursor, and b) firing the nanofiber containing metal oxide precursor at the temperature of 500-800°C to obtain the metal oxide nanofiber containing at least one of the metal elements. A metal oxide nanofiber, a solid electrolyte material, a fuel cell and an oxygen sensor are further disclosed.

[见续页]

图 1 / Fig.1

WO 2011/120420 A1

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

公开了一种金属氧化物的纳米纤维的制造方法, 所述金属氧化物为选自 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Zr, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Mg 以及 Ga 中的至少一种金属的金属氧化物, 包括: a) 将含有所述金属盐化合物的纺丝液进行纺丝, 以制造含有所述金属氧化物前体的纳米纤维; 以及 b) 将含有所述金属氧化物前体的纳米纤维在 500—800 °C 温度范围内煅烧, 获得含有所述至少一种金属元素的金属氧化物纳米纤维。进一步公开了一种金属氧化物的纳米纤维、固体电解质材料、燃料电池和氧传感器。

金属氧化物的纳米纤维及其制造方法

技术领域

本发明涉及固体电解质材料及其制造方法，尤其涉及一种高离子电导率或离子/电子混合导电型电解质材料及其制造方法。

背景技术

燃料电池理论上仅由氧与氢发生反应生成水伴随电力输出，是一种清洁能源，不会对环境带来负担。燃料电池所用的电解质材料主要有固体高分子型（简称 PEFC）、磷酸盐型（简称 PAFC）、熔融碳酸盐型（简称 MCFC），固体氧化物型（简称 SOFC）等。其中 SOFC 采用离子导电的金属氧化物作为电解质，采用混合导电型的氧化物作为（阴极）空气电极。

固体电解质材料是应用于汽车等领域的燃料电池和氧传感器等领域的关键材料。目前世界上成熟的固体电解质材料有钇稳定氧化锆（简称 YSZ）等氧化物材料，用于燃料电池和氧传感器等。其工作温度一般在 1000℃ 左右，具有优异的性能，同时价格也比较低。但是，1000℃ 高温的工作温度带来设备制造和运行的困难，YSZ 与构件材料间的化学反应也会造成高温下长期使用的材料劣化问题，且难于进行材料连接等工艺。另一方面，作为汽车尾气传感器用电解质材料需要克服热冲击破坏、启动时间长等问题。近年来世界各国都在关注较低温下具有高离子电导率的材料开发。特别是要求在较低温条件下有高功率输出的设备，需要固体电解质材料在较低温下具有高离子电导率、高稳定性。此外，燃料电池的空气侧的电极材料需要具有高混合导电率的氧化物材料。

到目前为止，已开发公开的固体电解质材料有镓酸铈氧化物系（专利文献 1），稳定氧化铋系及稳定氧化锆混合体系（专利文献 2），氧化铈系复合氧化物（专利文献 3-6）。

氧化铈（ CeO_2 ），氧化锆，氧化铋等都是萤石结构的离子导体材料。通过掺入低价态的金属元素，在晶体结构中产生氧的缺陷（空位）进而形

成高氧离子传导性。例如专利文献 3 中提出了在氧化铈中掺入 3 价的稀土类元素，如在氧化铈中掺杂氧化钇的基础上进一步掺杂其他 1 价或 2 价元素。在专利文献 4 中通过在氧化铈中用大离子半径的镧原子部分取代铈原子并且用 2 价的锶 (Sr) 或钡 (Ba) 置换铈原子使得材料中的氧空位更加无序化,进而获得高的离子电导率。专利文献 5 中介绍用较大的 2 价和 3 价阳离子取代 4 价铈的位置,获得氧的缺陷, 并带来较大结晶应力, 由此获得高的离子电导率。专利文献 6 中介绍在氧化铈中掺杂镱 (Yb), 钇 (Y), 钆 (Gd), 钐 (Sm), 钕 (Nd) 和镧 (La) 等元素获得在 800℃ 以下, 氧分压 10⁻³⁰-10⁻¹⁵ 大气压 (atm) 下高的氧离子传导率。

但是, 在使用金属氧化物作为燃料电池 (SOFC) 的阴极以及电解质材料的场合下, 往往伴随着气体、离子和电子同时参加的气体/电极/电解质三相材料间的化学反应。为了有利于上述反应进行, 发明出了有纤维状金属氧化物的固体电解质和电极, 如专利文献 7 和 8 所示。

如上述 3-5 专利文献中所描述的氧化铈系列复合氧化物在掺杂碱土金属时, 受环境气氛的影响容易产生碳酸盐进而导致电导率下降, 进而在使用过程中产生作为固体电解质材料的结构稳定问题。一般, 在 4 价铈的氧化物中添加 3 价的稀土元素或 2 价的碱土金属元素都可以增加氧的空位浓度, 但是过量的掺入会导致其他化合物的生成而导致电导率下降。此外在高温还原气氛条件下氧化铈中的四价铈离子 Ce⁴⁺ 会被还原为 3 价的铈离子 Ce³⁺ 进而导致电子导电而降低离子导电率, 降低燃料电池的效率。另外还原反应也会导致氧化铈固体电解质材料的龟裂, 进而失效。

因此, 人们至今虽然开发了各种各样的复合氧化物固体电解质材料, 但是仍然难以满足燃料电池 (SOFC) 的低工作温度下高离子电导率, 高输出功率的要求。

专利文献 1: 特开 2004-339035 号公报;

专利文献 2: 日本专利, 特开昭 59-18271 号公报;

专利文献 3: 日本专利, 特开平 09-2873 号公报;

- 专利文献 4: 日本专利, 特开 2000-109318 号公报;
专利文献 5: 日本专利, 特开 2004-87271 号公报;
专利文献 6: 日本专利, 特开 2004-143023 号公报;
专利文献 7: 日本专利, 特开 2006-244810 号公报;
专利文献 8: 日本专利, 特开 2009-197351 号公报。

发明内容

有鉴于此, 本发明的目的在于提供一种金属氧化物的纳米纤维, 其在低温下具有高离子电导率。

此外, 本发明的另一目的在于提供一种由所述金属氧化物所形成的固体电解质和/或燃料电池, 所述固体电解质材料在低温下具有高离子电导率以及离子/电子混合导电性, 所述燃料电池在低温下具有高输出功率。

此外, 本发明的再一目的在于提供一种金属氧化物的纳米纤维的制造方法。

为了达到上述目的, 发明人等在研究了前人发明专利的基础上, 以上述具有离子电导性的金属氧化物为对象, 采用纳米纤维的制造技术, 通过低温合成煅烧控制晶粒生长, 由此获得了材料的晶内和晶界阻抗很低的高离子电导率固体电解质材料, 该材料在低温下具有很高的电导率。

具体而言, 本发明主要如下所述:

根据本发明的一方面, 提供一种金属氧化物的纳米纤维的制造方法, 所述金属氧化物是选自 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Zr, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ma 以及 Ga 中至少一种金属的金属氧化物, 包括:

a) 其可以将含有上述金属的盐的前驱体进行纺丝, 获得含有上述金属的盐的前驱体的纳米纤维;

b) 可以将含有上述金属的盐的前驱体的纳米纤维在 500 ~ 800°C 温度范围内煅烧, 获得金属氧化物的纳米纤维。

根据本发明的一方面, 其中所述金属氧化物可以是选自 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm 及 Gd 中至少一种金属的金属氧化物。

根据本发明的一方面，其中所述前驱体中可以包含高分子化合物。

根据本发明的一方面，其中可以利用电场纺丝或液相纺丝法制造所述金属氧化物的前驱体的纳米纤维。

根据本发明另一方面，提供了一种金属氧化物的纳米纤维，所述金属氧化物为选自 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Zr, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ma 以及 Ga 中至少一种金属元素的金属氧化物，其中，所述纳米纤维平均直径可以为 20 至 1000nm 的范围，所述纳米纤维中的结晶体的平均晶粒可以为 2 至 20nm 范围。

根据本发明的一方面，提供了一种固体电解质材料，其可以包含上述的金属氧化物的纳米纤维。

根据本发明的一方面，提供了一种燃料电池，其可以由如上所述的固体电解质材料制成。

根据本发明的一方面，提供了一种氧传感器，其可以由如上所述的固体电解质材料制成。

根据本发明所制造的氧化铈系列固体电解质纳米纤维可以显著降低材料的晶内和晶界电阻，同时材料具有高氧离子或氧离子/电子及空穴复合导电特征，与传统的块体材料或薄膜材料相比在低温下具有明显高的离子或混合电导率，可以作为一种新型的具有高离子电导率或混合导电型固体电解质材料。

附图说明

本发明的上述和/或附加的方面和优点从下面结合附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

图 1 显示了根据本发明的一个实施例制备的金属氧化物纳米纤维固体电解质组成的燃料电池的示意图。

图 2 显示了测试一维纳米金属氧化物纳米纤维的电学特性的装置示意图，其中图 2(a) 为一维纳米纤维的制造示意图；图 2(b) 为纳米纤维在石英晶片上定向排列示意图；图 2(c) 为用于测试定向排列纳米纤维电学

性能的装置示意图。

图 3 显示了根据本发明的一个实施例的钆掺杂氧化铈（简称 GDC）的纳米纤维在场发射扫描电子显微镜（简称 FESEM）下观察的照片，其中，图 3（a）为最初形成的 GDC/聚乙烯醇复合纳米纤维的场发射扫描电子显微镜下观察的照片；图 3（b）为经过 500℃煅烧后的 GDC 纳米纤维的 FESEM 图像。

图 4 显示了根据本发明的一个实施例的制造方法所制造的 GDC 和 YSZ 纳米纤维的 X 射线衍射图。

图 5 显示了根据本发明的一个实施例的制造方法所获得的 GDC 纳米纤维的高分辨投射电子显微镜图像，其中，图 5（a）为 500℃煅烧后的 GDC 纳米纤维的高分辨投射电子显微镜图像；图 5（b）为 600℃煅烧后的 GDC 纳米纤维的高分辨投射电子显微镜图像；图 5（c）为煅烧后的 GDC 纳米纤维的高分辨投射电子显微镜图像。

图 6 显示了根据本发明的一个实施例的制造方法所获得的分别由 500℃，600℃或 750℃煅烧后的 GDC 纳米纤维，在空气中测得的交流阻抗谱图。

图 7 显示了根据本发明的一个实施例的制造方法所获得的 GDC 和 YSZ 纳米纤维的电导率与温度的关系图。

符号说明

- 101: 燃料电池
- 102: 固体电解质
- 103: 阴极
- 104: 阳极
- 110: 外部电路

具体实施方式

本发明附加的方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面

直径，含有至少一种金属元素的氧化物纳米纤维。煅烧工艺如下所述。

在这里，“煅烧工艺”是指金属的盐被氧化形成金属氧化物，在低于金属氧化物熔点温度以下金属氧化物结晶、小的金属氧化物结晶体逐步聚集生长为较大晶体的过程。也就是“煅烧工艺”包含金属氧化物形成、金属氧化物结晶和晶粒生长的过程。本发明的金属氧化物纳米纤维是由具有三维晶体结构的金属氧化物晶体构成。本发明的金属氧化物纳米纤维由相邻金属氧化物晶体粒子连接构成晶界网络结构，由此可以得到较高的离子导电性。这里，金属氧化物纳米纤维的平均晶粒尺寸范围优选为 2~20 nm，较优选为 4~10 纳米。在这种情况下，煅烧后的金属氧化物纳米纤维的密度应为理论密度的 90% 以上，优选为 95% 以上或更高。通过使用具有上面所述性能的纳米纤维可以得到具有高性能的固体电解质材料，它可以满足并促进固体电解质燃料电池的小型化应用。本发明中纳米纤维材料的结晶相以及平均晶粒尺寸可以通过 SEM 以及 HRTEM，由 10 个以上的晶粒的长轴方向的长度测量后取平均值得到、也可以由 XRD 测量方法来确定。煅烧密度可以根据阿基米德方法计算得到。利用 X 射线衍射方法 (XRD) 得到晶格常数，根据晶格常数可以计算得到理论密度。

本发明中，“固体电解质”是指具有离子导电性的固体材料。如上所述的本发明的金属氧化物纳米纤维固体电解质，在低温下具有非常高的导电性能 (图 7)。本发明的金属氧化物纳米纤维与以往的发明相比，具有比以往的纳米纤维和块体材料更小的晶粒尺寸，并以三维结晶排布 (参考专利文献 8)。本发明的金属氧化物纳米纤维的晶粒电阻和晶界电阻显著降低。因此，本发明的金属氧化物纳米纤维固体电解质的电导率，在工作温度 400~600℃ 范围，相比具有同样化学组成的以往的块体金属氧化物固体电解质高 100~1000 倍。并且，本发明的金属氧化物纳米纤维固体电解质，在相同的电导率时，比传统的固体电解质材料的使用温度范围低数百度。

上述电导率测量，可以利用等效电路模型，采用交流阻抗谱测量方法，使用 Cole-Cole 图计算得出纳米纤维的总电阻，晶粒电阻和晶界电阻，进而可以计算出相应的电导率。

由于本发明的金属氧化物纳米纤维固体电解质在低温范围内具有高的离子电导率，可以优选用作固体电解质燃料电池或氧传感器。图 1 显示的是一个包括本发明的金属氧化物纳米纤维的固体电解质燃料电池单元示意图。但是，本发明在实际燃料电池的应用方面并不限制于此。图中 101 为上述包含本发明的金属氧化物纳米纤维固体电解质燃料电池，由本发明的金属氧化物纳米纤维固体电解质 102, 103 阴极和 104 阳极的一对电极组成。在这里，空气由阴极 103 端通入，氢气和其他燃料由阳极 104 端提供，在外部电路负载 110 上产生电动势。由上述金属氧化物纳米纤维组成的燃料电池具有优异的性能，特别是在工作温度 400 ~ 600℃ 的较低温区域可以有稳定的电力输出。

二、金属氧化物纳米纤维的制造方法

本发明的金属氧化物纳米纤维的制造方法包括纳米纤维的制备工艺和煅烧工艺。对于每一个工艺，说明如下。

纳米纤维的制备

这个工艺，其目的是对含有金属盐的前驱体进行纳米纤维纺丝过程，形成含有金属盐的纳米纤维。在这里，“前驱体”是指用来形成含有金属盐的纳米纤维的物质。在纳米纤维形成过程中，前驱体的化学成分里除应含有最后形成金属氧化物纳米纤维所必须的金属盐外，还包含溶剂和多种化合物。该前驱体通常是溶胶状。在这种情况下，作为溶剂的组成并不加以特别限定，可以是一种有机溶剂，也可以是水或酒精，优选是水。金属盐可以是前面所说金属阳离子的盐，对其组成并不具体限定，根据具体的金属阳离子不同盐的种类可以是硝酸盐、硫酸盐、卤化物等各种无机盐类，以及包含该阳离子的有机盐类，本发明中优选为含硝酸根离子的盐。前驱体中金属盐的浓度，优选其质量百分浓度在 2-10wt% 之间。

为了使纳米纤维形成光滑均匀的直径，前驱体的化学成分中一般包含高分子聚合物，还可能包含其他化合物。选择这种前驱体的组成的目的是获得高粘度的溶胶状物质。用于前驱体中的高分子化合物，不做具体限定，可以有多种选择，例如，聚乙烯醇 (PVA)，聚乙烯醇缩丁醛，聚乙二醇等。

本发明中优选为聚乙烯醇，平均聚合物分子量（Mw）优选在 1000-100000 范围内。聚合物浓度一般为质量百分比 5wt% 至 15wt%。在形成包含金属盐、溶剂，高分子化合物的前驱体溶胶状物质的过程中，工艺顺序没有特殊限定，可以先将高分子化合物溶解在溶剂中，也可以先将金属盐溶解在溶剂中，也可以同时将金属盐和高分子化合物溶解在溶剂中。优选先将高分子化合物溶解在溶剂中，再将金属盐溶解在预先溶解了高分子化合物的溶剂中。由上述方法可以获得适合制备纳米纤维的溶胶状的前驱体溶液。在本发明的纳米纤维的纺丝工艺中，不限于特定的工艺，例如，除了电纺丝方法之外，也可采用溶胶甩丝法，溶液喷射纺织法，或纳米聚合物共混熔融纺丝方法等其他方法。但本发明中优选采用电纺丝方法。各种纺丝方法都是已经公开的技术。例如，电纺丝的方法，将上述方法调制好的前驱体溶液通过一个喷嘴喷射到与喷嘴间施加了一定电压电场的基板上，形成含有金属盐的纳米纤维。在这种情况下，喷嘴直径选择为 0.5~4 毫米范围，施加电场的电压选择 10~30 千伏范围。喷嘴与基板之间的距离选择 10~30 厘米的范围。

如果采用溶液高压喷射法，在一个有狭缝的容器中注入上述方法调制好的前驱体溶液，在容器中施加高压，使其金属盐前驱体溶液从缝隙中喷出形成纤维。这种情况下，缝隙宽度优选在 0.1~0.5 毫米范围内。加载压力优选在 1~10 兆帕斯卡（MPa）范围内。

由此，可以获得含有金属盐的前驱体的纳米纤维。接着，通过下述的煅烧过程有可能获得形状与长度合适的金属氧化物纳米纤维。

煅烧工艺

这个过程是将上述工艺过程中获得的含金属盐的纳米纤维通过煅烧形成金属氧化物煅烧体形式的纳米纤维。通过这一工艺，金属被氧化并形成金属氧化物，金属氧化物结晶、聚集、晶体长大，形成晶粒尺寸较大的金属氧化物晶体。在这个过程中，煅烧温度范围是 500~800℃，优选在 550~650℃ 范围内。煅烧时间一般为 2 至 10 个小时以上，优选为 2~4 小时。虽然这个煅烧过程可以在空气气氛中进行，为加速煅烧也可以降低气氛中的

氧气分压，如在氢气气氛、氮气气氛，真空或氢气和氮气混合气氛中煅烧。

本发明中，在比以往工艺低很多的温度下实施了煅烧，获得了结晶良好的金属氧化物纳米纤维。由于采用较低温度煅烧，获得了纳米晶粒的金属氧化物三维结晶排列的纳米纤维。这种金属氧化物纳米纤维，其三维结晶排列的相邻金属氧化物晶粒间连接构成晶界网络结构，最终使得晶界和晶内阻抗大幅度降低。因此，根据本发明的技术可以获得在较低温领域中高离子电导率的金属氧化物的纳米纤维。

此外，在前驱体中含有高分子化合物的情况下，煅烧过程中，金属盐的纳米纤维中的高分子化合物通过燃烧被从纳米纤维中除去。除去高分子化合物会导致纳米纤维直径收缩，最终得到具有适当直径的金属氧化物的纳米纤维。

由此获得的高离子传导性的金属氧化物的纳米纤维可以用作小型的固体电解质材料。

根据以上说明，由本发明的制造方法，可以得到在较低温范围中高离子传导性的金属氧化物的纳米纤维。

因此，根据本发明的制造方法所得到的金属氧化物纳米纤维固体电解质，可以用来制作例如手机、笔记本电脑或其他便携式电器设备的动力源的小型燃料电池，或氧传感器。

下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，仅用于解释本发明，而不能解释为对本发明的限制。

原料:

Ce(NO₃)₃·6H₂O (纯度 99.9% 以上);

Gd(NO₃)₃·6H₂O (纯度 99.9% 以上);

Y(NO₃)₃·6H₂O (纯度 99.9% 以上);

ZrO(NO₃)₂·2H₂O (纯度 99.9% 以上);

聚乙烯醇 (PVA, MW=80000)。

制造金属氧化物纳米纤维:

根据以下的方法，配制 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) 的前驱体溶液。

将 0.6 克的 PVA 颗粒溶解至 5.4 克去离子水中, 在温度 60°C 下一边加热一边搅拌 3 小时得到 PVA 水溶液。之后, 将 0.48 克的含有铈与钷金属硝酸盐 (摩尔比为 Ce:Gd=9:1) 加入上述的 PVA 水溶液。在室温下搅拌 2 小时之后, 得到含钷的硝酸铈 / PVA 的透明溶胶状的前驱体溶液。

同样地, 配制 8 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ (YSZ) 的前驱体溶液。以与上述相同的方法配制 PVA 水溶液。之后, 将 0.36 克的含钷的锆硝酸盐 (Zr:Y 的摩尔比=23:4) 加入上述的 PVA 水溶液中。在室温下搅拌 2 小时之后得到含有硝酸锆 (钷) / PVA 的透明溶胶状的前驱体溶液。

将上述得到的透明溶胶状的前驱体溶液, 加入到皮下注射用的注射器中, 在注射器的针头和纤维接收基板电极间施加 16 kV 电压, 同时, 使注射器的针头和纤维接收基板电极间距离为 16cm。这时前驱体的纳米纤维从注射器针头喷出, 收集在基板上。电纺丝的详细装置如图 2 所示。

图 2 为特殊设计的制造一维定向排列纳米前驱体纤维的装置示意图。利用这种一维定向排列纳米前驱体纤维的装置可以获得一维定向排列的纳米前驱体纤维, 进而可以方便对煅烧后的纳米纤维的电学性能测试, 同时也方便制备燃料电池或氧传感器用的固体电解质材料。如图 2 (a) 所示, 作为纳米前驱体纤维接受基板的阴极采用宽度 1 cm 的 2 个接地的导电良好的平行铜板构成, 在电场作用下纺出的含金属盐的前驱体纳米纤维平行排列在 2 个铜板电极之间, 然后直接转移到 1mm 厚的石英玻璃基板上。

由此得到的纳米前驱体纤维分别在 500°C、600°C 或 750°C 下煅烧 2 小时, 得到金属氧化物的纳米纤维 (图 2 (b))。

为了确保良好的电气的连接, 在与定向排布的金属氧化物纳米纤维垂直方向上制作相隔 70 微米间隔的两个白金电极。用作导电性能测量的装置如图 2 (c) 所示。在 1 对平行电极间, 平均存在大约 75 根纳米纤维。

纳米纤维的电性能测量

采用电化学工作站 (Zahner、IM 6、Germany), 在空气气氛中测量了 GDC 和 YSZ 纳米纤维在 400°C ~ 650°C 温度范围内的交流阻抗谱, 由此计算了 GDC 和 YSZ 纳米纤维的晶界、晶粒和总电导率。

图 6 是空气中 500°C 下测量的分别在 500°C、600°C 或 750°C 煅烧的 GDC 纳米纤维的交流阻抗谱测试结果。与以往的大多数研究报告结果相一致，当晶粒直径小于 30nm 的情况下，交流阻抗谱曲线中只有单一的圆弧。

测试样品的阻抗值，是由交流阻抗谱测试曲线结果根据 RQ 等效电路拟合得到。在这里，R 表示电阻，Q 表示相元素常数 CPE(constant phase element)。然后，由实部轴的半圆切线确定总阻抗（晶内 + 晶界）。如图 6 所示，随金属氧化物纳米纤维煅烧温度从 500°C 上升到 750°C，GDC 样品的阻抗值先降低后上升。在 600°C 煅烧的样品获得最小值。因此，600°C 煅烧的 GDC 纳米纤维的导电率为最高。

GDC 和 YSZ 纳米纤维的电导率，可以由公式 $4L/(n\pi Rd^2)$ 算出。在这里，R 是由交流阻抗谱测试结果得到的纳米纤维的电阻，L 是纳米纤维上的白金电极间的距离 ($L=70\mu\text{m}$)，d 是 1 根纳米纤维的直径 ($d=50\text{nm}$)，n 是纳米纤维的根数 ($n=75$)。

图 7 显示的由上算出的电导率数据。作为对比，已经公开报道的 GDC 和 YSZ 块体陶瓷（平均晶粒直径大于 500nm）的导电性能也列在图 7 中。在不同的煅烧温度下得到的 GDC 或 YSZ 纳米纤维的电导率，都远远高于已经公开报道的 GDC 或 YSZ 块体陶瓷的电导率。具体说，GDC 纳米纤维在测量温度 500°C 时的电导率是 4.00S/cm，在温度 210°C 时的电导率是 0.01S/cm。远远高于以往报道的相同组成的块体材料的性能。

尽管参照本发明的多个示意性实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的描述，但是必须理解，本领域技术人员可以设计出多种其他的改进和实施例，这些改进和实施例将落在本发明原理的精神和范围之内。具体而言，在前述公开、附图以及权利要求的范围之内，根据常规技术作出合理的变型和改进，而不会脱离本发明的精神。本发明范围由所附权利要求及其等同物限定。

权利要求

1、一种金属氧化物的纳米纤维的制造方法，所述金属氧化物为选自 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Zr, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ma 以及 Ga 中的至少一种金属的金属氧化物，包括：

a) 将含有所述金属的盐的化合物前驱体进行纺丝，从而制造含有所述金属氧化物的前驱体的纳米纤维；以及

b) 将含有所述金属的盐的前驱体的纳米纤维在 500~800℃温度范围内煅烧，获得含有所述至少一种金属元素的金属氧化物的纳米纤维。

2、根据权利要求 1 所述的制造方法，其中，所述金属氧化物为选自 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm 及 Gd 的至少一种金属的金属氧化物。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法，其中，所述前驱体中含有高分子化合物。

4、根据权利要求 1 至 3 任一项所述的制造方法，其中，所述金属氧化物的前驱体的纳米纤维利用电场纺丝或液相纺丝法制造。

5、一种金属氧化物的纳米纤维，所述金属氧化物为含有选自 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Zr, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ma 以及 Ga 中至少一种金属元素的金属氧化物，其中，所述纳米纤维平均直径为 20 至 1000nm 的范围，所述纳米纤维中的晶体的平均晶粒为 2 至 20nm 范围。

6、一种固体电解质材料，其包含权利要求 5 所述的金属氧化物的纳米纤维。

7、一种燃料电池，由根据权利要求 6 的固体电解质材料而制得。

8、一种氧传感器，由根据权利要求 6 的固体电解质材料而制得。

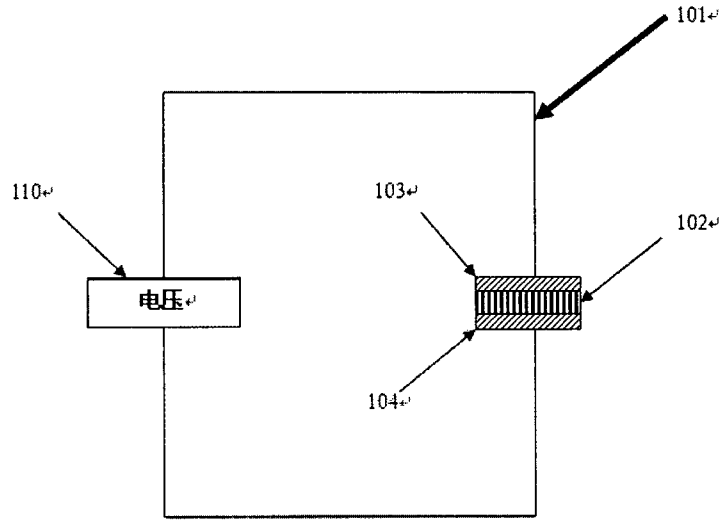
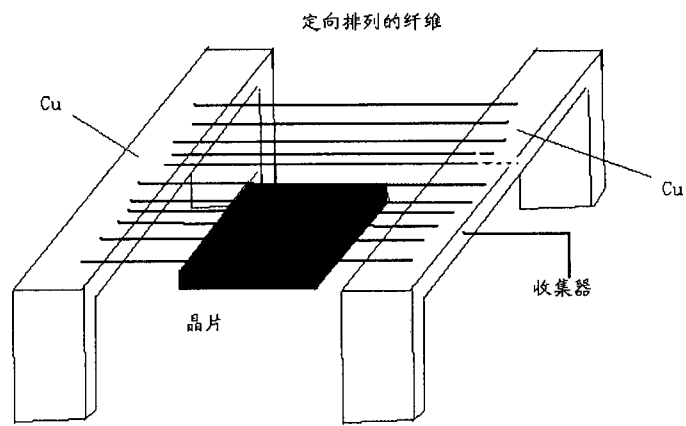


图 1



(a)

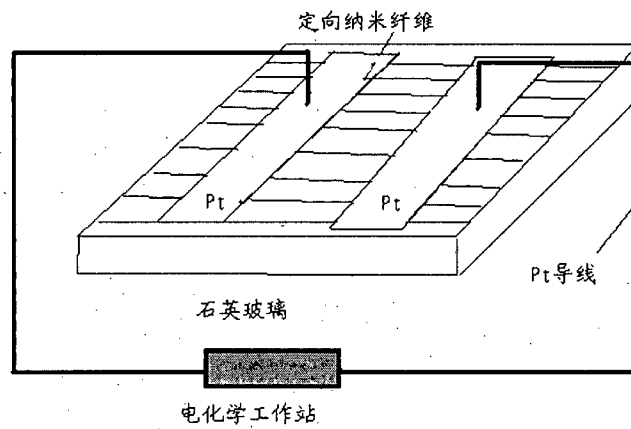
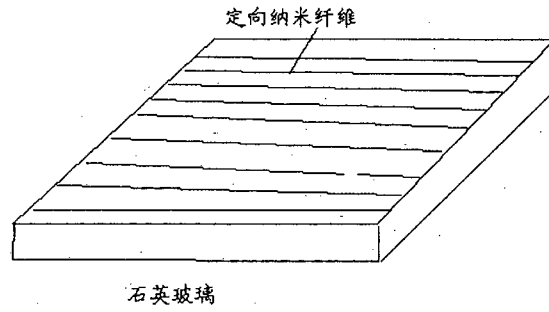


图 2

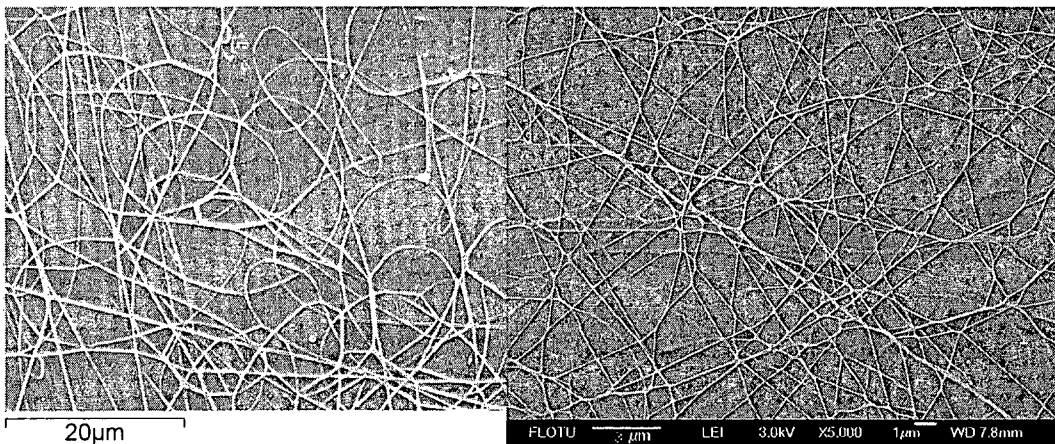


图 3 (a)

图 3 (b)

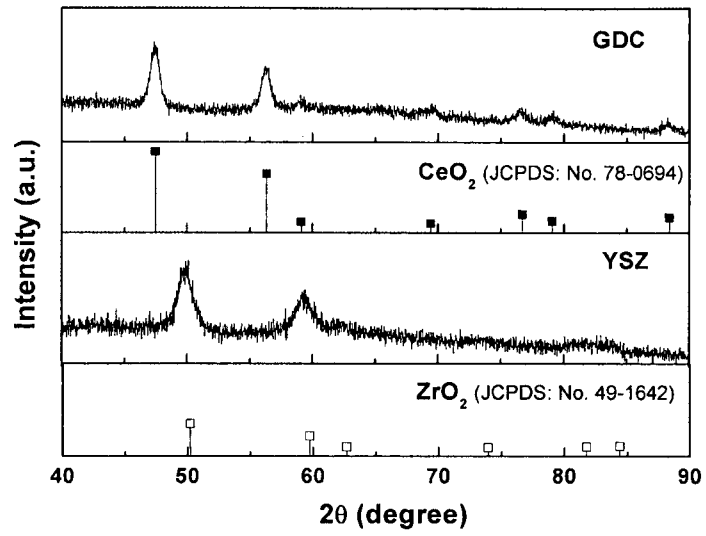
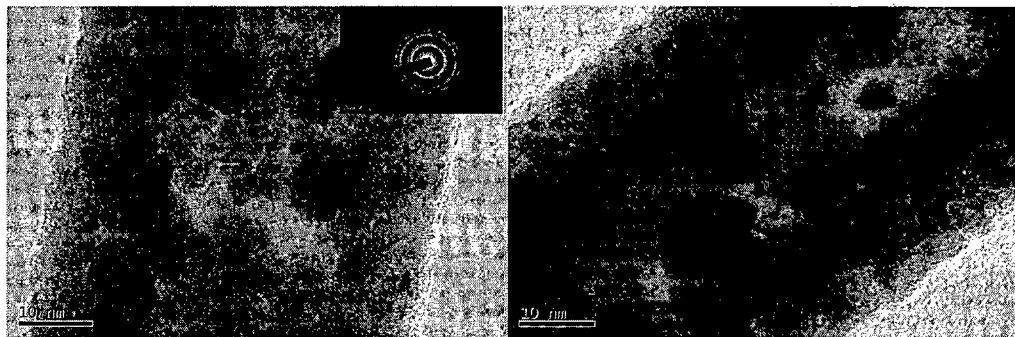


图 4



(a)

(b)



(c)

图 5

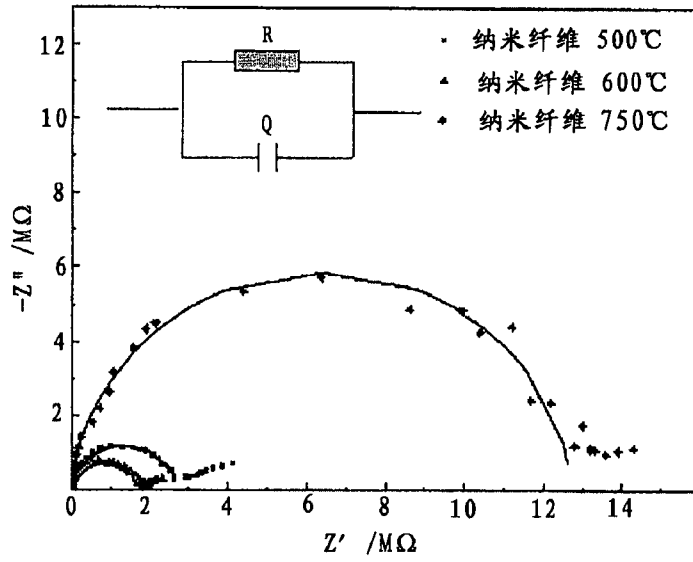


图 6

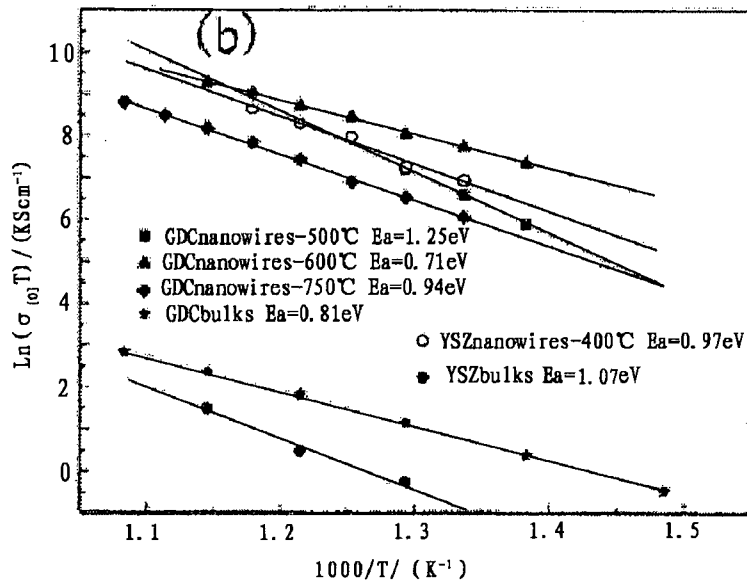


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/072249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:D01F,D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC:NANOFIBER?,NANOFIBRE?,ELECTROSPIN+,ELECTROSPUN,ELETROSTATIC,SPIN+,SCANDIUM,YTTRIUM,LANTHANUM,CERIUM,PRASEODYMIUM,NEODYMIUM,SAMARIUM,GADOLINIUM,DYSPROSIUM,HOLMIUM,YTTERBIUM,ZIRCONIUM,STRONTIUM,BARIUM,MANGANESE,IRON,COBALT,MAGNESIUM,GALLIUM,SC,Y,LA,CE,P,ND,SM,GD,DY,HO,YB,ZR,SR,BA,MN,FE,CO,MG,GA,??oxide?,Sc2O3,Y2O3,La2O3,CeO2,Pr6O11,Nd2o3,Sm2o3,Gd2o3,Dy2o3,Ho2o3,Yb2o3,Zro2,Sro,BaO,Mn2O3,Fe2O3,Fe3O4,Co2O3,Ga2O3,MgO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YANG Xinghua , Fabrication of One-dimensional Metal Oxide Nanomaterials by Electrospinning, master thesis of Northeast Normal University, pages 28-37, 07 Jul.2005(07.07.2005)	1-8
X	LI Yuejun et al. Electrospinning Preparation and Magnetic Properties of Mn ₂ O ₃ Nanofibers, Chemical Journal of Chinese Universities, Jan. 2010 ,Vol.31 No.1,pages 16—19	1,3-8
X	LIU Yanbo et al. Fabrication of MgO nanofibers by electrospinning, Journal of Molecular Science,Jun. 2004,Vol.20 No.2,pages 54-57, ISSN:1000-9035.0	1,3-8
X	GUAN Hongyu et al. Fabrication of ZrO ₂ Nanofibers by Electrospinning, Chemical Journal of Chinese Universities, Aug. 2004, Vol.25 No.8,pages 1413-1415, ISSN:0251-0790.0	1,3-8
X	LIU Li et al. Preparation and Characterization of Y ₂ O ₃ Nanofibers via Electrospinning Journal of the Chinese Rare Earth Society, Aug. 2008, Vol.26 No.4,pages 400-404	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
 31 May. 2011 (31.05.2011)

Date of mailing of the international search report
14 Jul. 2011 (14.07.2011)

Name and mailing address of the ISA/CN
 The State Intellectual Property Office, the P.R.China
 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
 100088
 Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
WANGChenhong
 Telephone No. (86-10)62084566

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/072249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US2010028674A1(CORNING INC et al.), 04 Feb. 2010 (04.02.2010), examples 1,2	1,3-8
X	CN101235556(UNIV CHANGCHUN SCI & TECH),06 Aug. 2008(06.08.2008),examples 1-3	1,3-8
X	CN101362649A(UNIV BEIJING NORMAL),11 Feb. 2009 (11.02.2009) claim 6, page 1 lines 22-23 of the description	5-8
X	CN1840480A(CHINESE ACAD SCI DALIAN CHEM PHYS INST), 04 Oct. 2006 (04.10.2006) claim 1	5
X	CN101624205A(UNIV SHANGHAI ENG SCI), 13 Jan. 2010 (13.01.2010) , example 1	5
X	CN1462725A(UNIV NANJING),24 Dec. 2003 (24.12.2003) ,claim 1	5
PX	CN101899725A(TSINGHUA UNIVERSITY et al.),01 Dec. 2010(01.12.2010), claims 1-8	1-8
PX	CN101805942A(UNIV FUJIAN NORMAL), 18 Aug. 2010 (18.08.2010) ,examples 4-7	1-8
PX	CN101850245A(UNIV FUJIAN NORMAL), 06 Oct. 2010 (06.10.2010) ,claims 1-6	1-8
PX	US2010167078A1(KOREA ADV INST SCI & TECHNOLOGY et al.), 01 Jul. 2010 (01.07.2010) ,paragraphs 0013-0015	1-5
A	CN101622195A(UNIV AKRON),06 Jan. 2010(06.01.2010),the whole document	1-8
A	US2004137225A1 (UNIV TEXAS SYSTEM et al.) ,15 Jul. 2004 (15.07.2004), the whole document	1-8
A	US2008187996A1(CORNING INC et al.), 07 Aug. 2008 (07.08.2008), the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/072249

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US2010028674A1	04.02.2010	WO2010014158A2	04.02.2010
		WO2010014158A3	08.04.2010
		EP2310340A	20.04.2011
CN101235556A	06.08.2008	None	
CN101362649A	11.02.2009	CN101362649B	09.02.2011
CN1840480A	04.10.2006	CN100341787C	10.10.2007
CN101624205A	13.01.2010	CN101624205B	05.01.2011
CN1462725A	24.12.2003	CN1208250C	29.06.2005
CN101899725A	01.12.2010	None	
CN101805942A	18.08.2010	None	
CN101850245A	06.10.2010	None	
US2010167078A1	01.07.2010	EP2204349A1	07.07.2010
		JP2010162685A	29.07.2010
		KR20100076824A	06.07.2010
		KR20110028152A	17.03.2011
CN101622195A	06.01.2010	WO2008111960A2	18.09.2008
		WO2008111960A3	31.12.2008
		INDELNP200902782E	15.05.2009
		EP2086877A2	12.08.2009
		CA2664837A1	18.09.2008
		US2010009267A1	14.01.2010
		EP2267199A	29.12.2010
US2004137225A1	15.07.2004	US7794833B2	14.09.2010
US2008187996A1	07.08.2008	WO2008030457A2	13.03.2008
		WO2008030457A3	24.07.2008
		EP2061918A2	27.05.2009
		KR20090049094A	15.05.2009
		CN101535536A	16.09.2009
		JP2010502855T	28.01.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/072249

Continuation of : first sheet ,**CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

D01F9/08(2006.01)i

D01D5/00(2006.01)i

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN101235556A(长春理工大学),06.8月 2008 (06.08.2008), 实施例 1-3	1, 3-8
X	CN101362649A(北京师范大学),11.2月 2009 (11.02.2009) 权利要求 6, 说明书第 1 页 22-23 行	5-8
X	CN1840480A(中国科学院大连化学物理研究所), 04.10月 2006 (04.10.2006) 权利要求 1	5
X	CN101624205A(上海工程技术大学), 13.1月 2010 (13.01.2010) 实施例 1	5
X	CN1462725A(南京大学),24.12月 2003 (24.12.2003) 权利要求1	5
PX	CN101899725A(清华大学 等),01.12月 2010 (01.12.2010), 权利要求 1-8	1-8
PX	CN101805942A(福建师范大学), 18.8月 2010 (18.08.2010), 实施例 4-7	1-8
PX	CN101850245A(福建师范大学), 06.10月 2010 (06.10.2010), 权利要求 1-6	1-8
PX	US2010167078A1(KOREA ADV INST SCI & TECHNOLOGY 等), 01.7月 2010 (01.07.2010), 0013-0015 段	1-5
A	CN101622195A(阿克伦大学),06.1月 2010(06.01.2010),全文	1-8
A	US2004137225A1(UNIV TEXAS SYSTEM 等), 15.7月 2004(15.07.2004), 全文	1-8
A	US2008187996A1(CORNING INC 等), 07.8月 2008 (07.08.2008),全文	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/072249

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US2010028674A1	04.02.2010	WO2010014158A2	04.02.2010
		WO2010014158A3	08.04.2010
		EP2310340A	20.04.2011
CN101235556A	06.08.2008	无	
CN101362649A	11.02.2009	CN101362649B	09.02.2011
CN1840480A	04.10.2006	CN100341787C	10.10.2007
CN101624205A	13.01.2010	CN101624205B	05.01.2011
CN1462725A	24.12.2003	CN1208250C	29.06.2005
CN101899725A	01.12.2010	无	
CN101805942A	18.08.2010	无	
CN101850245A	06.10.2010	无	
US2010167078A1	01.07.2010	EP2204349A1	07.07.2010
		JP2010162685A	29.07.2010
		KR20100076824A	06.07.2010
		KR20110028152A	17.03.2011
CN101622195A	06.01.2010	WO2008111960A2	18.09.2008
		WO2008111960A3	31.12.2008
		INDELNP200902782E	15.05.2009
		EP2086877A2	12.08.2009
		CA2664837A1	18.09.2008
		US2010009267A1	14.01.2010
		EP2267199A	29.12.2010
US2004137225A1	15.07.2004	US7794833B2	14.09.2010
US2008187996A1	07.08.2008	WO2008030457A2	13.03.2008
		WO2008030457A3	24.07.2008
		EP2061918A2	27.05.2009
		KR20090049094A	15.05.2009
		CN101535536A	16.09.2009
		JP2010502855T	28.01.2010

续：第 1 页，主题的分类

D01F9/08(2006.01)i

D01D5/00(2006.01)i