

# 氧化铈基复合电解质材料研究进展

张梦珂<sup>1</sup>, 张梦杰<sup>1</sup>, 付晓斐<sup>1</sup>, 张天培<sup>1</sup>, 柴沈阳<sup>1</sup>, 李楠<sup>1</sup>, 张洁<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州

<sup>2</sup>郑州大学物理学院(微电子学院), 河南 郑州

<sup>3</sup>郑州威科姆科技股份有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2023年5月26日; 录用日期: 2023年7月14日; 发布日期: 2023年7月21日

## 摘要

固体氧化物燃料电池(SOFC)中低温化是未来的发展趋势, 而单相电解质的离子电导率在600°C以下达不到应用的要求, 制备高离子电导率的复合电解质成为发展的方向。本文主要综述了掺杂CeO<sub>2</sub>-无机盐(碳酸盐, 硫酸盐)、掺杂CeO<sub>2</sub>-(金属)氧化物、掺杂CeO<sub>2</sub>-钙钛矿三类复合电解质, 分析了第二相对CeO<sub>2</sub>基电解质性能的影响。掺杂CeO<sub>2</sub>-无机盐由于具有独特的H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup>共传导能力从而使复合电解质的电导率得到提高; 掺杂CeO<sub>2</sub>-钙钛矿体系由于提高晶界电导率从而提高总电导率; 掺杂CeO<sub>2</sub>-(金属)氧化物体系中氧化物的加入可以降低烧结温度并提高晶界电导率。研究结果有望为实验上制备性能优异的氧化铈基复合电解质提供理论指导。

## 关键词

固体氧化物燃料电池(SOFC), 掺杂CeO<sub>2</sub>, 复合电解质, 电导率

# Research Progress of Cerium Oxide-Based Composite Electrolyte Materials

Mengke Zhang<sup>1</sup>, Mengjie Zhang<sup>1</sup>, Xiaofei Fu<sup>1</sup>, Tianpei Zhang<sup>1</sup>, Shenyang Chai<sup>1</sup>, Nan Li<sup>1</sup>, Jie Zhang<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

<sup>2</sup>School of Physics (School of Microelectronics), Zhengzhou University, Zhengzhou Henan

<sup>3</sup>Zhengzhou Vcom Science & Technology Co., Ltd., Zhengzhou Henan

Received: May 26<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 14<sup>th</sup>, 2023; published: Jul. 21<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

Medium-low temperature solid oxide fuel cells is the development trend in the future, but the io-

文章引用: 张梦珂, 张梦杰, 付晓斐, 张天培, 柴沈阳, 李楠, 张洁. 氧化铈基复合电解质材料研究进展[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(4): 304-311. DOI: 10.12677/hjct.2023.134034

nic conductivity of single-phase electrolytes cannot meet the application requirements below 600°C, so the preparation of composite electrolytes with high ionic conductivity has become the development direction. In this paper, doped CeO<sub>2</sub>-inorganic salts (carbonate, sulfate), doped CeO<sub>2</sub>-(metal) oxides, and doped CeO<sub>2</sub>-perovskite composite electrolytes are reviewed, and the influence of second phase on the performance of CeO<sub>2</sub>-based electrolytes is analyzed. Due to the unique H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup> co-conductivity, the adding of inorganic salt can improve the conductivity of the doped CeO<sub>2</sub>-inorganic salt composite electrolyte. The increasing total conductivity of doped CeO<sub>2</sub>-perovskite system may be caused by the increasing the grain boundary conductivity. The addition of oxide in the doped CeO<sub>2</sub>-(metal) oxide system can decrease the sintering temperature and increase the grain boundary conductivity. The results are expected to provide theoretical guidance for the preparation of excellent cerium oxide composite electrolytes.

## Keywords

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Doped CeO<sub>2</sub>, Composite Electrolyte, Conductivity

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

当今世界能源紧缺, 环境污染问题日益严重, 尽快找到清洁环保可持续的新能源替代传统的化石燃料资源, 进而缓解能源匮乏的局面, 是当务之急。固体氧化物燃料电池(SOFC)因自身结构稳定, 能量转换效率高, 燃料适用性强等优点成为世界各国科研工作者关注的焦点。目前 SOFC 使用最广泛的电解质是 YSZ (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub>), 但工作温度较高, 会导致机械和热降解, 热膨胀不匹配, 材料成本高等一系列问题。

CeO<sub>2</sub> 基电解质具有优异的离子导电率, 但是纯 CeO<sub>2</sub> 中的 Ce<sup>4+</sup> 易被还原成 Ce<sup>3+</sup> 降低离子电导率, 研究发现单掺杂, 双掺杂, 多掺杂能够有效抑制电子电导, 提高离子电导率。但是由于掺杂浓度的限制等原因, 600°C 以下所有单相电解质的离子电导率都达不到推荐值 0.1 S/cm [1], 因此研究者将目光转向复合电解质材料。2002 年瑞典皇家工学院 Zhu B. 教授提出了一系列新型的、具有高离子导电率的氧化铈基复合电解质材料[2], 接着许多氧化铈基复合电解质被制备出来[2]-[35]。氧化铈基复合电解质包含两相, 由传统氧离子导体——掺杂 CeO<sub>2</sub>(DCO)与无机盐、氧化物或钙钛矿材料等第二相复合而成。第二相在工作时通常处于熔融态, 分布在掺杂 CeO<sub>2</sub> 晶粒的空隙中, 与掺杂 CeO<sub>2</sub> 复合产生明显的质子传导, 形成可调控的多离子导电性, 显著地提高了氧化铈基电解质的离子电导率。本文主要综述掺杂的 CeO<sub>2</sub>-无机盐、掺杂的 CeO<sub>2</sub>-氧化物、掺杂的 CeO<sub>2</sub>-钙钛矿三类复合电解质的特点及性能。

## 2. 掺杂的 CeO<sub>2</sub>-无机盐复合电解质

### 2.1. DCO-碳酸盐复合电解质

DCO-碳酸盐复合电解质电导率在低温区(400~600°C)可达 0.01~0.1 S/cm, 较传统单相电解质材料高出 1 到 2 个数量级, 并且还具有独特的 H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup> 共传导能力。碳酸盐的掺杂既能提高燃料电池的发电性能, 又能有效地降低燃料电池的成本。在复合电解质中, 碳酸盐相可以使用单组分碳酸盐(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 二元碳酸盐(Li/NaCO<sub>3</sub>, Li/KCO<sub>3</sub> 或 Na/KCO<sub>3</sub>)或三元碳酸盐(Li/Na/KCO<sub>3</sub>)。

管清梅等以溶胶-凝胶法低温(900℃)制备(Li/K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>复合电解质,该复合电解质在600℃氮气中电导率达到最大值3.3×10<sup>-2</sup> S/cm。600℃最大输出功率密度为130 mW/cm<sup>2</sup> [8]。张广洪等人通过柠檬酸-硝酸盐法成功合成了Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(NSDC)纳米复合电解质,制备的电池在600℃最大输出功率密度为281.5 mW/cm<sup>2</sup> [9]。周晓亮等研究发现适当的碳酸盐材料的引入能有效提高电解质离子电导率,过多则会破坏内部离子传输导致电池性能下降[14]。Zhang Lei等人通过甘氨酸-硝酸盐工艺合成Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.05</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>1.9-40 wt.% (Li<sub>0.52</sub>Na<sub>0.48</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>复合电解质,该复合电解质在550℃电导率达到了0.4 S/cm,用此复合电解质制备的单电池具有670 mW/cm<sup>2</sup>的高功率密度[23]。</sub>

Zuo Ning等人由碳酸钠共沉淀法制备出Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9-25 wt.%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>复合电解质,该复合电解质在700℃电导率达到0.17 S/cm,具有600 mW/cm<sup>2</sup>的高功率密度[24]。GaoZhan等人采用柠檬酸和EDTA联合络合法制备出Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-LiNaCO<sub>3</sub>复合电解质,该复合电解质600℃时开路电压达到0.92 V,此电解质制备的电池峰值功率密度高达900 W/cm<sup>2</sup> [25]。Raza R等人通过共沉淀法制备出Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>复合电解质,该电解质制备的电池在560℃下的最大输出功率约为1000 W/cm<sup>2</sup> [26]。Huang Jianbing等采用草酸盐共沉淀法制备了Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC)和(Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>SDC-(Li-K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>电解质。复合电解质的离子电导率为0.067 S/cm,用此电解质制备的电池600℃时最大功率密度为0.55 W/cm<sup>2</sup> [27]。</sub>

表1列出了DCO-碳酸盐复合电解质性能对比,由表可知采用不同方法制备的复合电解质,其电导率和功率密度也不同,其中ZhangLei等通过甘氨酸-硝酸盐工艺制备的DCO-碳酸盐复合电解质550℃时具有较高的电导率0.4 S/cm [23]。

**Table 1.** Comparison of properties of DCO-carbonate composite electrolytes

**表 1.** DCO-碳酸盐复合电解质性能对比

制备方法	复合电解质	最大电导率 (S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm <sup>2</sup> )	温度	备注
溶胶-凝胶法	(Li/K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub>	3.3 × 10 <sup>-2</sup>	130	600℃	[8]
柠檬酸-硝酸盐燃烧	Sm <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (NSDC)		281.5	600℃	[9]
甘氨酸-硝酸盐法	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.05</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>1.9</sub> - (Li <sub>0.52</sub> Na <sub>0.48</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	670	550℃	[23]
碳酸钠共沉淀法	Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9-25 wt.%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>	0.17	600	700℃	[24]
柠檬酸和EDTA联合络合法	Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> -LiNaCO <sub>3</sub>		900	600℃	[25]
共沉淀法	Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2-x</sub> Ca <sub>x</sub> O <sub>2-δ</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		1000	560℃	[26]
草酸盐共沉淀法	SDC-(Li-K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.067	0.55	600℃	[27]

## 2.2. DCO-硫酸盐复合电解质

陈卫等人采用硝酸盐-柠檬酸燃烧法制备出单一电解质Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.1</sub>Tm<sub>0.1</sub>O<sub>2-a</sub>和Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.1</sub>Tm<sub>0.1</sub>O<sub>2-a</sub>-KLiSO<sub>4</sub>复合电解质。研究发现在800℃时Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.1</sub>Tm<sub>0.1</sub>O<sub>2-a</sub>-KLiSO<sub>4</sub>和Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.1</sub>Tm<sub>0.1</sub>O<sub>2-a</sub>电导率分别达到1.0×10<sup>-2</sup> S/cm和5.1×10<sup>-3</sup> S/cm,复合后电解质电导率是单一电解质的二倍[3]。陈卫等人将Lu<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>双掺杂的CeO<sub>2</sub>粉末与二元硫酸盐制备复合电解质Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.1</sub>Lu<sub>0.1</sub>O<sub>2-a</sub>-KLiSO<sub>4</sub>,复合电解质在800℃电导率达到4.1×10<sup>-3</sup> S/cm [4]。

胡天辉通过溶胶-凝胶法制备复合电解质Ce<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-a</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,复合电解质在700℃电导率达到1.9×10<sup>-2</sup> S/cm,此复合电解质制备的电池最大输出功率达到197.1 mW/cm<sup>2</sup> [5]。胡天辉通过微乳液法制备Ce<sub>0.8</sub>Er<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-a</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>复合电解质,在700℃电导率达到2.1×10<sup>-1</sup> S/cm,制备的电池在700℃最大输出功率98.1 mW/cm<sup>2</sup> [5]。佟泽等人通过固相反应法制备SDC(钆掺杂CeO<sub>2</sub>)-(Li/Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

复合电解质, 结果发现 550℃时, 复合电解质的电导率高达 0.217 S/cm [17]。

表 2 列出了 DCO-硫酸盐复合电解质性能的对比, 由表可知佟泽等人通过固相反应法得到的 DCO-硫酸盐复合电解质在 550℃时具有较高的电导率 0.217 S/cm [17]。

**Table 2.** Comparison of properties of DCO-sulfate composite electrolytes

**表 2.** DCO-硫酸盐复合电解质性能对比

制备方法	复合电解质	最大电导率 (S/cm)	最大输出功率密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	温度	备注
硝酸盐 - 柠檬酸燃烧法	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.1</sub> Tm <sub>0.1</sub> O <sub>2-α</sub> -KLiSO <sub>4</sub>	1.0 × 10 <sup>-2</sup>		800℃	[3]
柠檬酸 - 硝酸盐燃烧法	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.1</sub> Lu <sub>0.1</sub> O <sub>2-α</sub> -KLiSO <sub>4</sub>	4.1 × 10 <sup>-3</sup>		800℃	[4]
溶胶 - 凝胶法	Ce <sub>0.8</sub> Yb <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2-α</sub> -LiSO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	197.1	700℃	[5]
微乳液法	Ce <sub>0.8</sub> Er <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2-α</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.1 × 10 <sup>-1</sup>	98.1	700℃	[5]
固相反应法	SDC-(Li/Na) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.217		550℃	[17]

### 3. 掺杂的 CeO<sub>2</sub>-氧化物复合电解质

易光宇采用固液混合的方法合成了 SDC (Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub>)-NaOH 复合电解质, 复合电解质单电池的功率密度最大值在 750℃达到 210 mW/cm<sup>2</sup>, 同温度下单纯的 SDC 电解质单电池功率密度仅为 70 mW/cm<sup>2</sup>。在燃料电池环境下, 复合电解质的电导率 600℃时达到 0.024 S/cm, 是相同温度下单纯的 SDC 电解质的 2~3 倍[7]。李硕等将利用熔融 LiOH 与 SDC (掺钐的氧化铈)相复合获得电导率更高的 SDC-LiOH 复合电解质, 该复合电解质制备的单电池在 550℃的最大功率密度约为 290 mW/cm<sup>2</sup> [13]。

赵君义等通过固相反应法制备了 SDC-x mol.% TiO<sub>2</sub> 复合电解质。其中 SDC + 0.4 mol% TiO<sub>2</sub> 的复合电解质在 800℃时离子电导率达到 0.104 S/cm, 以 SDC + 0.4 mol% TiO<sub>2</sub> 电解质支撑的单电池 800℃最大功率密度为 507 mW/cm<sup>2</sup> [16]。冯楚等人将 ZnO 与铜镧共掺杂氧化铈(LCP)制备成复合电解质材料, 当二者比例为 5:5 时, 单电池在 550℃时最大功率密度达到 1150 mW/cm<sup>2</sup> [15]。张恒等人通过溶胶 - 凝胶法合成了 Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>(GDC)-xMgO 复合电解质。研究表明 400℃时 GDC-20 vmol% MgO 的晶界电导率为 1.726 × 10<sup>-5</sup> S/cm, 是纯 GDC 的 9.16 倍, 650℃时 GDC-10 mol% MgO 的总电导率为 2.037 × 10<sup>-2</sup> S/cm [6]。

李硕等将 MnO<sub>2</sub> 与离子导体 SDC (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub>)复合构建复合电解质 MnO<sub>2</sub>-SDC, 该复合电解质在 550℃、20 wt%时达到电池的最大输出功率密度[13]。徐江红等人采用甘氨酸 - 硝酸盐法制备了 1 mol% CoO-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (CoCGO)复合电解质, 研究表明 CoCGO 为电解质的单电池在 800℃时的最大功率密度约为 480 mW/cm<sup>2</sup>, 又采用甘氨酸 - 硝酸盐法制备了过渡族金属氧化物 MgO 复合 Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>(CGO + x MgO)的电解质材料, 以 CSO + 1MgO 为电解质的单电池在 800℃时的最大功率密度约为 534 mW/cm<sup>2</sup> [18]。

赵雪丽等人采用沉淀法, 制备不同组成的 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>-xCo<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>(x = 0.00~0.09, CSOCox), CSOCox 在 1300℃烧结, 钴的掺杂量为 x = 0.07 时电导率最大。500℃电导率达到 0.0229 S/cm, 600℃达到 0.0538 S/cm [21]。梁广川等用固相合成法制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 复合电解质, 研究发现加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以将烧结温度降低到 1550℃下, 并增加 CeO<sub>2</sub> 基电解质的强度, 但 CeO<sub>2</sub> 基电解质的电导率会下降[22]。Xu Hongmei 等人采用溶胶 - 凝胶低温燃烧法制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 0~10 mol% 的 Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体, 研究结果表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入显著提高了 Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的抗弯强度, 含 10 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的试样的抗弯强度为 270 MPa [19]。

Lu QiKai 等采用聚乙烯醇(PVA)助燃法合成 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-(CuO)<sub>x</sub>(CSCO)粉末, 结果表明 CuO 的加入降低了致密化烧结温度, 提高了力学强度, 与 1400℃烧结的 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>相比, 仅 900℃烧结的 CSCO-1

具有相同的致密化程度[20]。

**Table 3.** Comparison of properties of DCO-(metal) oxide composite electrolytes  
**表 3.** DCO-(金属)氧化物复合电解质性能对比

制备方法	复合电解质	最大电导率(S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm <sup>2</sup> )	温度	备注
固液混合	SDC(Ce <sub>0.85</sub> Sm <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub> )-NaOH	0.024 (600℃)	210 (750℃)		[7]
	SDC-LiOH		290	550℃	[13]
固相反应法	SDC-0.4mol%TiO <sub>2</sub>	0.104	507	800℃	[16]
	LCP(镧锶共掺杂氧化铈)-ZnO		1150	550℃	[15]
溶胶-凝胶法	(GDC)-10%MgO	2.037 × 10 <sup>-2</sup>		650℃	[6]
甘氨酸-硝酸盐法	Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub> + 1% CoO		480	800℃	[18]
	CGO + 1MgO		534	800℃	
沉淀法	Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.13</sub> Co <sub>0.07</sub> O <sub>2-δ</sub>	0.0229	500℃		[21]
		0.0538	600℃		

表 3 列出了 DCO-氧化物复合电解质的性能对比, 由图可知赵君义等人通过固相反应法制备 SDC-0.4 mol% TiO<sub>2</sub> 复合电解质在 800℃ 时的电导率具有较高的电导率 0.104 S/cm [16]。

#### 4. 掺杂的 CeO<sub>2</sub>-钙钛矿复合电解质

由于钙钛矿质子导体低温电导率高、与 CeO<sub>2</sub> 基电解质具有良好的化学相容性、电子电导率低, 因此成为与 CeO<sub>2</sub> 基电解质复合的材料之一。

汪秀萍等采用溶胶-凝胶法制备 Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(NDC)-La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSGM)复合电解质, 结果表明在 400℃ 时 10 wt% LSGM 的加入使 NDC 的总电导率提高了 1.91 倍, 其总电导率达到 3.49 × 10<sup>-4</sup> S/cm [10]。孟元靖等将共沉淀法合成的 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>(SDC)与溶胶-凝胶法合成的 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCrF)复合制得 LSCrF-SDC 复合电解质, 在低温区 470℃ 到 550℃ 获得输出功率为 553~1059 mW/cm<sup>2</sup> [11]。

康洁等人采用物理混合法制备 BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-Pr<sub>x</sub>Y<sub>x</sub>Sm<sub>0.2-2x</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub>(x = 0.025, 0.05)复合电解质。其中 Pr<sub>0.025</sub>Y<sub>0.025</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub>:BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> = 9:1 (质量比)的复合电解质在 800℃ 时离子电导率达到最高, 约为 0.11 S/cm [12]。夏梦采用溶胶-凝胶法制备了以 Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub>-BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 复合材料为电解质的全电池, 研究发现在湿空气中, 复合电解质 600℃ 时电导率达到 1.74 × 10<sup>-2</sup> S/cm, 全电池在 650℃ 输出功率高达 0.891 W/cm<sup>2</sup> [28]。

丁浩等采用柠檬酸燃烧法合成了 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(BiSDC-BCSbi)复合电解质, 当质量比 BiSDC:BCSbi = 8:2 时, 复合电解质 600℃ 时电导率达到最大值 2.80 × 10<sup>-2</sup> S/cm, 复合电解质所制备的电池 600℃ 的功率密度达到 397 mW/cm<sup>2</sup> [29]。LiBin 等通过甘氨酸-硝酸盐法制备了不同质量比的 SDC-BaCe<sub>0.83</sub>Y<sub>0.17</sub>O<sub>3-δ</sub>(BCY)电解质, 当质量比 SDC:BCY = 9:1 时, 电解质制成的单电池 600℃ 时的功率密度高达 159 mW/cm<sup>2</sup> [30]。

熊月龙等采用溶胶凝胶燃烧法制备 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> (SDC-BCS)复合电解质, 当摩尔比 SDC:BCS = 9:1 时, 其单电池 700℃ 时最大功率密度为 550 mW/cm<sup>2</sup> [31]。党琦等采用湿法球磨制备出 BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(BCY-GDC)复合电解质, 当摩尔比 BCY:GDC = 3:7 时, 复合电解质 700℃ 时

电导率达到 0.0115 S/cm, 功率密度达到 866 mW/cm<sup>2</sup> [32]。

**Table 4.** Comparison of properties of DCO-perovskite composite electrolytes  
**表 4.** DCO-钙钛矿复合电解质性能对比

制备方法	复合电解质	最大电导率(S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm <sup>2</sup> )	温度	备注
溶胶-凝胶法	Ce <sub>0.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> -10wt%La <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3-a</sub> )	3.49 × 10 <sup>-4</sup>		400°C	[10]
溶胶-凝胶法和共沉淀法	Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> -La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub>		553~1059	470°C~550°C	[11]
物理混合法	90%Pr <sub>0.025</sub> Y <sub>0.025</sub> Sm <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>2-δ</sub> -10%BaZr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.7</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	0.11		800°C	[12]
溶胶-凝胶法	Sm <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>2-δ</sub> -BaZr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.7</sub> Y <sub>0.1</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	1.74 × 10 <sup>-2</sup> (600°C)	891 (650°C)		[28]
柠檬酸燃烧法	80%Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.1</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> -20%BaCe <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.1</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	2.80 × 10 <sup>-2</sup>	397	600°C	[29]
甘氨酸-硝酸盐法	90%SDC-10%BaCe <sub>0.83</sub> Y <sub>0.17</sub> O <sub>3-δ</sub>		159	600°C	[30]
溶胶凝胶燃烧法	90%Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> -10%BaCe <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>2.9</sub>		550	700°C	[31]
湿法球磨	30%BaCe <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> -70%Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	0.0115	866	700°C	[32]

表 4 是 DCO-钙钛矿复合电解质性能对比图, 其中采用共沉淀法合成的 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> 与溶胶-凝胶法合成的 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 制备的复合电解质在低温区(470°C~550°C)达到最大输出功率密度 1059 mW/cm<sup>2</sup> [11]。

## 5. 小结

固体氧化物燃料电池中低温化是未来的发展趋势, 而单相电解质的离子电导率在 600°C 以下达不到应用的要求, 制备高离子电导率的复合电解质成为发展的方向。掺杂 CeO<sub>2</sub>(DCO) 可以与无机盐、(金属)氧化物、钙钛矿材料相复合制备复合电解质, 得到的复合体系中除包含氧离子的传导之外, 还可能存在质子的传导, 使电解质的总离子电导率得到显著提高, 相应的单电池在中低温区也具有良好的性能。

本文主要综述了 DCO-无机盐, DCO-氧化物, DCO-钙钛矿三类复合电解质。DCO-无机盐由于具有独特的 H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup> 共传导能力从而使复合电解质的电导率得到提高; DCO-钙钛矿结构可能由于提高晶界电导率从而提高了总电导率; DCO-(金属)氧化物中(金属)氧化物的加入可以降低烧结温度并提高晶界电导率。研究结果有望为实验上制备性能优异的氧化铈复合电解质提供理论指导。

## 基金项目

本项目由 2021 河南省科技厅科技攻关项目(212102210486), 河南省高等学校重点科研项目(23B140008), 河南省大学生创新训练计划项目(202212949010), 郑州师范学院线上一流课程建设项目(XSYLKC221851), 郑州师范学院大学生创新训练计划项目(DCZ2022002)提供经费支持。

## 参考文献

- [1] Etsell, T.H. and Flengas, S.N. (1970) Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes. *Chemical Reviews*, **70**, 339-376. <https://doi.org/10.1021/cr60265a003>
- [2] Zhu, B. (2002) Functional Ceria-Salt-Composite Materials for Advanced ITSOFC Applications. *Journal of Power Sources*, **114**, 1-9. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00592-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00592-X)
- [3] 陈卫, 胡文丽. Tm<sup>3+</sup> 和 Gd<sup>3+</sup> 双掺杂 CeO<sub>2</sub> 复合电解质的合成及其中温电性能[J]. 北部湾大学学报, 2021, 36(4): 26-30.

- [4] 陈卫, 胡文丽, 张利. 柠檬酸-硝酸盐燃烧法合成  $\text{Lu}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  共掺杂  $\text{CeO}_2$  及其复合电解质的中温电性能[J]. 阜阳师范大学学报(自然科学版), 2021, 38(2): 40-44.
- [5] 胡天辉. 稀土元素双掺杂二氧化铈复合电解质的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 阜阳: 阜阳师范大学, 2022.
- [6] 张恒. 添加  $\text{MgO}$  对  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  基电解质导电性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [7] 易光宇. 中温固体氧化物燃料电池  $\text{CeO}_2$  基复合电解质材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [8] 管清梅, 王洪涛. 溶胶-凝胶法低温制备  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\alpha}$  及其复合电解质的中燃料电池性能[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3395-3399.
- [9] 张广洪. 低温固体氧化物电池氧化铈-碳酸盐复合电解质电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 深圳: 深圳大学, 2019.
- [10] 汪秀萍, 周德凤, 杨国程, 孙世成, 李朝辉.  $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  固体复合电解质的结构和电性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(1): 95-101.
- [11] 孟元靖. 钆掺杂氧化铈与钙钛矿复合电解质在低温固体氧化物燃料电池中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [12] 康洁.  $\text{CeO}_2$  基固体氧化物燃料电池电解质材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2022.
- [13] 李硕. 用于低温固体氧化物燃料电池的电解质复合方法的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2022.
- [14] 周晓亮, 钱佳琪, 刘立敏, 崔学严, 陈春玉, 涂容陈, 赵罗蒙, 沈翰文, 吴雨欣. 具有复合电解质的低温固体氧化物燃料电池研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(7): 2015-2023.
- [15] 冯楚. 基于钕掺杂氧化铈的固体氧化物燃料电池研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2018.
- [16] 赵君义.  $\text{Sm}$  掺杂  $\text{CeO}_2$  复合  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sm}$  掺杂  $\text{CeO}_2$  复合  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  电解质材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [17] 佟泽, 尹屹梅, 殷洁炜, 马紫峰. 新型 ITSOFC 复合电解质氧化铈-硫酸盐的制备和表征[J]. 电化学, 2013, 19(3): 210-214.
- [18] 徐江红. 固体氧化物燃料电池  $\text{CeO}_2$  基电解质复合过渡族金属氧化物( $\text{CoO}$ ,  $\text{MgO}$ )的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [19] Xu, H.M., Yan, H.G. and Chen, Z.H. (2007) The Flexural Strength and Densification Behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Doped  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  Electrolyte Composites. *Materials Science and Engineering A*, **447**, 222-226. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.027>
- [20] Lu, Q.K., Dong, X.F., Zhu, Z.W. and Dong, Y.C. (2014) Effect of  $\text{CuO}$  Doping on Sinterability, Mechanical and Electrical Properties of  $\text{Sm}$ -Doped  $\text{CeO}_2$  Ceramic Thick Membrane Solid Electrolytes. *Ceramics International*, **40**, 15545-15550. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.030>
- [21] 赵雪丽. 氧化钴对钆掺杂  $\text{CeO}_2$  基固体电解质电性能影响[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- [22] 梁广川, 梁秀红.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂对  $\text{CeO}_2$  基固体电解质性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2002(S1): 122-125.
- [23] Zhang, L., Lan, R., Xu, X.X., et al. (2009) A High Performance Intermediate Temperature Fuel Cell Based on a Thick Oxide-Carbonate Electrolyte. *Journal of Power Sources*, **194**, 967-971. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.062>
- [24] Zuo, N., Zhang, M.L., Mao, Z.Q., et al. (2011) Fabrication and Characterization of Composite Electrolyte for Intermediate-Temperature SOFC. *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 3103-3107. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.030>
- [25] Gao, Z., Mao, Z.Q., Wang, C., et al. (2009) Composite Electrolyte Based on Nanostructured  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Energy Research*, **33**, 1138-1144. <https://doi.org/10.1002/er.1597>
- [26] Raza, R., Wang, X.D., Ma, Y., et al. (2010) Study on Calcium and Samarium Co-Doped Ceria Based Nanocomposite Electrolytes. *Journal of Power Sources*, **195**, 6491-6495. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.031>
- [27] Huang, J.B., Gao, Z. and Mao, Z.Q. (2010) Effects of Salt Composition on the Electrical Properties of Samaria-Doped Ceria/Carbonate Composite Electrolytes for Low-Temperature SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 4270-4275. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.063>
- [28] 夏梦. 复合  $\text{BaCeO}_3$  基材料对  $\text{CeO}_2$  基电解质在固体氧化物燃料电池中的应用性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2018.

- [29] 丁浩. CeO<sub>2</sub>/BaCeO<sub>3</sub> 基固体氧化物燃料电池电解质制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 淄博: 山东理工大学, 2021.
- [30] Li, B., Liu, S.F., Liu, X.M., Qi, S., Yu, J., Wang, H. and Su, W. (2014) Electrical Properties of SDC-BCY Composite Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 14376-14380. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.129>
- [31] 熊月龙. 中温固体氧化物燃料电池复合电解质 Ce<sub>0.8</sub>Re<sub>0.2</sub>O<sub>2-α</sub>-BaCe<sub>0.8</sub>Re<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (Re = Sm, Gd, Y)的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2016.
- [32] 党琦. 中温固体氧化物燃料电池复合电解质 BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 固相反应及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2014.
- [33] Dilimon, V.S., Strandbakke, R. and Norby, T. (2022) Impedance Spectroscopy Study of Au Electrodes on Gd-Doped CeO<sub>2</sub> (GDC)-Molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (LNC) Composite Electrolytes. *Journal of Power Sources*, **522**, Article ID: 230986. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.230986>
- [34] Akbar, M., Qu, G. and Yang, W.G. (2022) Fast Ionic Conduction and Rectification Effect of NaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Nanoscale Heterostructure for LT-SOFC Electrolyte Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **924**, Article ID: 166565. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166565>
- [35] Ding, H., Wu, T., Zhao, S., *et al.* (2022) Grain Boundary Conduction Behaviors of Ultra-Fine Grained CeO<sub>2</sub>/BaCeO<sub>3</sub> Based Electrolytes. *Ceramics International*, **48**, 25314-25321. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.204>