

# 钐、钆掺杂对氧化铈基电解质材料性能的影响研究进展

张洁<sup>1,2,3\*</sup>, 任超杰<sup>1,4</sup>, 武文聪<sup>1</sup>, 任宇冰<sup>1</sup>, 李莎莎<sup>1</sup>, 巩晓宁<sup>1</sup>, 杜妮茜<sup>1</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

<sup>4</sup>河北科技大学理学院, 河北 石家庄

收稿日期: 2021年11月23日; 录用日期: 2021年12月23日; 发布日期: 2021年12月30日

## 摘要

掺杂的CeO<sub>2</sub>基电解质是中低温固体氧化物燃料电池(SOFC)理想的电解质材料。目前对于CeO<sub>2</sub>基电解质材料掺杂规律的研究还比较欠缺, 因此分析CeO<sub>2</sub>基电解质材料的掺杂规律及构效关系具有重要的意义。论文主要综述了钐、钆元素的单掺、双掺和多掺对CeO<sub>2</sub>基电解质材料性能的影响, 然后进一步地分析了钐、钆掺杂CeO<sub>2</sub>基电解质材料的掺杂规律及构效关系。通过对大量文献数据的分析得到如下结论: 钐、钆元素的单掺、双掺和多掺都能有效地提高氧化铈基电解质的离子电导率, 多掺由于掺杂的平均离子半径更接近Ce<sup>4+</sup>, 因此能够进一步提高其电导率; 且在一定温度范围内, 其电导率随掺杂离子浓度的增加呈先增后减的趋势。研究结果以期对实验上制备出性能更加优异的CeO<sub>2</sub>基电解质起到一定的指导作用。

## 关键词

固体氧化物燃料电池, CeO<sub>2</sub>基电解质, 单元素掺杂, 双元素掺杂, 氧离子电导

# Research Progress on the Influence of Samarium and Gadolinium Doping on the Properties of Cerium Oxide Based Electrolyte Materials

Jie Zhang<sup>1,2,3\*</sup>, Chaojie Ren<sup>4</sup>, Wencong Wu<sup>1</sup>, Yubing Ren<sup>1</sup>, Shasha Li<sup>1</sup>, Xiaoning Gong<sup>1</sup>, Niqian Du<sup>1</sup>

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

\*通讯作者。

文章引用: 张洁, 任超杰, 武文聪, 任宇冰, 李莎莎, 巩晓宁, 杜妮茜. 钐、钆掺杂对氧化铈基电解质材料性能的影响研究进展[J]. 材料科学, 2021, 11(12): 1264-1270. DOI: 10.12677/ms.2021.1112146

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

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

<sup>4</sup>School of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei

Received: Nov. 23<sup>rd</sup>, 2021; accepted: Dec. 23<sup>rd</sup>, 2021; published: Dec. 30<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

The doped CeO<sub>2</sub>-based electrolyte is an ideal electrolyte material for SOFC. At present, the research on the doping rule of CeO<sub>2</sub>-based electrolyte materials is still lacking, so it is of great significance to analyze the doping rule and structure-effect relations of CeO<sub>2</sub>-based electrolyte materials. In this paper, we mainly reviewed the effects of the single, double and multiple doping of samarium and gadolinium on the properties of CeO<sub>2</sub>-based electrolyte materials, and then further analyzed the doping rules and structure-effect relations of CeO<sub>2</sub>-based electrolyte materials doped with samarium and gadolinium. Through the analysis of a large number of literature data, the following conclusions are drawn: The single, double and multiple doping of samarium and gadolinium can effectively improve the ionic conductivity of cerium oxide based electrolyte, while the multiple doping can further improve the conductivity due to the closer average ion radius of doping to Ce<sup>4+</sup>. In a certain temperature range, the conductivity increases first and then decreases with the increase of the doped ion concentration. The results are expected to play a guiding role in the preparation of CeO<sub>2</sub>-based electrolyte with better performance.

## Keywords

Solid Oxide Fuel Cell, CeO<sub>2</sub> Base Electrolyte, Single Element Doping, Double Element Doping, Oxygen Ion Conductivity

Copyright © 2021 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

固体氧化物燃料电池(SOFC)工作温度高、对材料性能要求高,限制了其应用。为了实现 SOFC 技术的商业化发展,需要研究和探索适合在中低温下工作的高氧离子电导率的 SOFC 电解质材料。CeO<sub>2</sub> 基电解质在中低温(500°C~750°C)区有较高的氧离子电导[1]-[21],被认为是非常有发展潜力的中低温 SOFC 电解质材料。但纯相的 CeO<sub>2</sub> 氧空位浓度很低,600°C 时其离子电导率仅为 10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup>,因此纯的 CeO<sub>2</sub> 无法用作 SOFC 电解质材料,但是在 Ce<sup>4+</sup> 位用二价或三价阳离子来替代时,由于电荷的补偿作用,体系中会出现大量氧空位,从而提高其离子电导率。

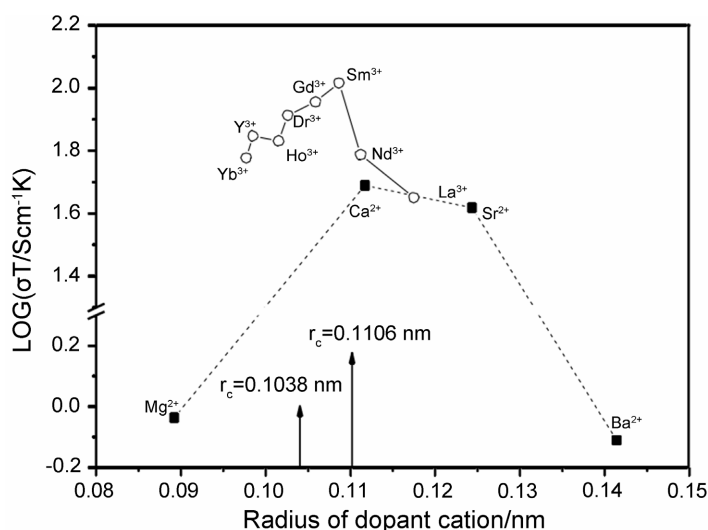
对 CeO<sub>2</sub> 基电解质掺杂二价或三价的稀土元素或碱土元素,是提高其氧离子电导率的有效方法之一[1]-[21]。一般认为,掺杂离子半径越接近 Ce<sup>4+</sup> 的离子半径(0.97 Å),晶格畸变越小,活化能越低,离子电导率也越高。目前文献报道中,单掺的 CeO<sub>2</sub> 基电解质中 Sm 和 Gd 单掺的 CeO<sub>2</sub> 基电解质表现出最高的氧离子电导[5] [6] [21],而双掺和多掺则更有优势[7]-[13] [15]-[20],因此研究钐、钆掺杂对氧化铈基电解质性能的影响规律对实验上制备出性能优异的 CeO<sub>2</sub> 基电解质具有重要的意义。

本该文首先分析了  $\text{CeO}_2$  基电解质的构效关系, 然后综述了钐、钆元素的单掺、双掺和多掺对  $\text{CeO}_2$  基电解质材料性能的影响, 并进一步地分析了钐、钆掺杂  $\text{CeO}_2$  基电解质材料的掺杂规律及构效关系。

## 2. $\text{CeO}_2$ 基电解质的构效关系(结构和性能的关系)

目前对于  $\text{CeO}_2$  基电解质材料掺杂规律的研究尤其是双掺和多掺规律还比较欠缺, 因此分析  $\text{CeO}_2$  基电解质材料的掺杂规律及构效关系具有重要的意义。

$\text{CeO}_2$  基电解质中掺杂元素离子半径和电导率的关系如图 1 所示: 掺杂 3 价金属离子的  $\text{CeO}_2$  基电解质和掺杂 2 价金属离子的  $\text{CeO}_2$  基电解质的电导率都表现出类似的升降趋势: 随着掺杂离子半径的增大, 电导率增加, 达到峰值后, 电导率与掺杂离子半径呈负相关。掺杂 3 价金属离子的离子电导率普遍高于掺杂 2 价金属离子的电导率。其中, 掺杂 Sm 和 Gd 的  $\text{CeO}_2$  基电解质具有较高的离子电导率。这主要是因为  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  的离子半径最接近  $\text{Ce}^{4+}$  半径, 所以这两种离子掺杂的  $\text{CeO}_2$  得到了最广泛的研究[3] [4]。



**Figure 1.** The relationship between ionic radius of doped element and ionic conductivity of doped cerium oxide at 1073 K. Where  $r_c$  represents the critical radius of the cation [4]

**图 1.** 在 1073 K 时掺杂元素的离子半径与掺杂氧化铈离子电导率的关系, 其中  $r_c$  代表阳离子的临界半径[4]

由于 Sm 和 Gd 单掺的  $\text{CeO}_2$  基电解质表现出最高的离子电导率, 下文分别讨论了钐、钆单掺、双掺和多掺以及钐和钆的共掺对  $\text{CeO}_2$  基电解质材料的影响。

## 3. 掺杂钐对 $\text{CeO}_2$ 基电解质材料的影响

### 3.1. 单掺钐的影响

田瑞芬用甘氨酸法制备了钐掺杂的  $\text{CeO}_2$ (SDC), 制备得到的  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  粒子具有较好的分散性, 且从其分别在  $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$  下烧结 5 h 得到样片的 X 射线衍射(XRD) 花样。其实验得出: 所有样品均为萤石结构; 随着烧结温度的升高, 晶格常数增大, 其原因是高温烧结导致掺杂氧化铈中的  $\text{Ce}^{4+}$  还原为  $\text{Ce}^{3+}$ ; SDC 比  $\text{CeO}_2$  有更高的氧离子电导率[5]。

马良利用低温燃烧法合成了固体电解质  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  材料, 添加氧化铋(0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%, 4 wt%, 5 wt%) 作助剂烧结(将其简称为 Bi-SDC), 研究其电导性能。利用 XRD 对其进行物相分析, 结果表明该材料为单一立方萤石结构。在 SDC 中加入  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂有利于样品的烧结致密化。样品的晶粒电导率和晶界电导率随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  添加量的增加而增大, 因为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  助剂的加入有效地提高了 SDC 的电导率[6]。

通过对比上述两种 SDC，我们可以得出：单掺钐的  $\text{CeO}_2$  基电解质较之纯的  $\text{CeO}_2$  有较高的氧离子电导率；SDC 也是稳定的立方萤石结构；在单掺钐的基础上，添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  烧结助剂，有助于样品的烧结致密，并且可以进一步地提高  $\text{CeO}_2$  基电解质的电导率。

### 3.2. 含钐的双掺的影响

杜春生等人研究了掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  的氧化铈基固体电解质的电导率和微观结构。研究发现，在  $800^\circ\text{C}$  下，对比单掺的 SDC，加入  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和 5 mol%  $\text{CaO}$  进行双掺的  $\text{Sm}_{0.14}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_{0.81}\text{O}_{1.93}$  的电导率最大[7]。

马良用低温燃烧法制备了  $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ )，并研究其电性能。其研究得出：SDC 固体电解质在掺入  $\text{Bi}^{3+}$  后烧结温度显著降低，随着  $\text{Bi}^{3+}$  的不断增多，烧结温度下降；该材料表现为单一立方萤石结构[6]。研究结果表明  $1250^\circ\text{C}$  下保温 3 小时的  $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ，当  $x = 0.05, 0.1, 0.15$  时，电导率随  $\text{Bi}^{3+}$  的增加而增大并且高于 SDC，当  $x = 0.2$  时电导率低于 SDC [6]。

通过分析，可知在 SDC 基础上加入  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Bi}^{3+}$  进行双掺，可以得到比单掺更高的电导率；对氧化铈基电解质进行双掺之后，也可以得到稳定的立方萤石结构；对一定温度下的 SDC 进行双掺时，电导率随 SDC 中掺入的另一离子的浓度的变化而变化，在低浓度范畴内，电导率和浓度呈正相关，直至达到峰值，之后两者呈负相关。

### 3.3. 含钐的多掺的影响

$\text{Ca}^{2+}$  的离子半径与铈离子半径最匹配， $\text{Ca}^{2+}$  单独掺杂的氧化铈也具有较高的电导率，接下来论述一下进行  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  共掺杂效应。

孟祥伟采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)成功制备了  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Sm}_{0.17-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) 电解质粉体，实验得出： $\text{Ca}^{2+}$  在  $0.00\sim 0.08$  mol 这一掺杂范围内，共掺杂的  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Sm}_{0.17-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$  电解质形成了良好的固溶体；适量  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂能提高电导率，但当  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂过量后，电解质晶格内形成的氧空位过多，导致明显的缺陷缔合，使电导率降低[1]。研究结果表明  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Sm}_{0.17-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$  随着 Ca 含量的增加，电解质样品的电导率先增加后减小，当 Ca 掺杂量为 0.02 时， $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Sm}_{0.17-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$  电解质获得了最高的电导率，在此掺杂量下， $800^\circ\text{C}$  时，其离子电导率达到最高，为  $0.0735 \text{ Scm}^{-1}$  [1]。

综上所述，对于掺杂钐的氧化铈基电解质来说，不论是单掺、双掺还是三掺，其电导率的变化都类似，在一定温度下，都随其掺入的离子浓度的增加先增后减；而对比与单掺而言，双掺和三掺的 SDC 具有更高的电导率。

## 4. 掺杂钐对 $\text{CeO}_2$ 基电解质材料的影响

### 4.1. 单掺钐的影响

田瑞芬采用甘氨酸法(GNP)制备了一系列  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{1.9-\delta}$  粉体，研究不同 Gd 掺杂浓度对电导率的影响，确定 GNP 法制备 Gd 掺杂氧化铈(GDC)的最佳 Gd 浓度[5]。其研究得出：所有样品均表现出单一的立方萤石结构，并且在  $1300^\circ\text{C}$  烧结 5 h 后也没有产生任何杂相。研究结果表明： $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{1.9-\delta}$  ( $x = 0.0\sim 0.3$ ) 在低浓度范畴内，GDC 的电导率与  $\text{Gd}^{3+}$  浓度呈正相关；掺杂浓度在  $x = 0.1\sim 0.15$  时，有最大电导率；当掺杂浓度大于 0.15 后，电导率逐渐变小[5]。

毕海林采用甘氨酸-硝酸盐法制备了  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  电解质样品并且分别在  $1150^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C}$ 、 $1350^\circ\text{C}$  和  $1450^\circ\text{C}$  烧结 10 h。其样品烧结后均为单相的立方萤石结构；除  $1150^\circ\text{C}$  烧结 10 h 的样品外，其它所有样品都形成了致密结构，能清楚地分辨晶粒和晶界；烧结 10 h 的样品，只有  $1150^\circ\text{C}$  下烧结的相对密度较小，92% 左右，而对于其余三种温度下烧结的样品，相对密度都高于 95% [8]。

由上述两种 GDC 可知：与 SDC 相同，单掺钆的氧化铈基电解质同样能够具有稳定的立方萤石结构；GDC 的电导率高于纯的氧化铈的电导率，且其电导率在一定温度下随钆离子浓度的增大先增后减。

#### 4.2. 含钆的双掺的影响

田瑞芬将 Ca 掺入  $Gd_{0.15}Ce_{0.85}O_{1.9}$ ，用甘氨酸法制备了  $Gd_xCa_{0.15-x}Ce_{0.85}O_{1.9-\delta}$  (GCDC)陶瓷粉体，研究 Ca、Gd 共掺杂的氧化铈的电学性能。研究得出：实验样品都表现出单一的立方萤石结构，晶体内没有其他杂相生成；不同 Gd、Ca 含量的样品在 1300℃ 烧结 5 h 后，其相对密度均大于 98%，已经烧结完全致密，样品具有较好的烧结性能；研究结果表明： $Gd_{0.15}Ce_{0.85}O_{1.9}$  样品表面粒子颗粒细小，大小分布不均，同时存在少量开孔；Ca 掺杂量分为 0.03 和 0.06 的样品都得到了较为致密的表面形貌，样品表面无气孔，粒子分布也较为均匀；当 Ca 含量进一步增加，样片表面又开始出现开孔， $Ca_{0.15}Ce_{0.85}O_{1.9}$  样品开孔最多，说明 CaO 与  $Gd_2O_3$  的共掺才能提高粉体的烧结性能[5]。

表 1 给出了不同 Gd、Ca 掺杂量，在 600℃~800℃ 测试得到的电导率大小。从表中可以看到，当测试温度为 800℃ 和 750℃ 时，随着  $Ca^{2+}$  浓度的增加，电导率先增后减，Ca 掺杂量为 0.03 时，样品的电导率最高，说明对比于 GDC，少量的  $Ca^{2+}$  的掺杂提高了 GDC 的导电性能；而当测试温度降低到 700℃ 甚至更低时，共掺杂氧化铈电导率均低于 Gd 单独掺杂的氧化铈，并且，电导率随 Ca 掺杂量的增加而降低。

**Table 1.** Conductivity of samples with different doping amount [5]

**表 1.** 不同掺杂量样片的电导率[5]

试样	800℃	750℃	700℃	650℃
$Gd_{0.15}Ce_{0.85}O_{1.9-\delta}$	0.06101	0.04082	0.03348	0.02265
$Gd_{0.12}Ca_{0.03}Ce_{0.85}O_{1.9-\delta}$	0.06514	0.04764	0.03145	0.02075
$Gd_{0.09}Ca_{0.06}Ce_{0.85}O_{1.9-\delta}$	0.05674	0.04285	0.02980	0.02039
$Gd_{0.06}Ca_{0.09}Ce_{0.85}O_{1.9-\delta}$	0.05334	0.03831	0.02711	0.01826
$Gd_{0.03}Ca_{0.12}Ce_{0.85}O_{1.9-\delta}$	0.04595	0.03364	0.02148	0.01311
$Ca_{0.15}Ce_{0.85}O_{1.9-\delta}$	0.03035	0.02312	0.01470	0.00924

Wang 等人发现，在 500℃~700℃ 内，以共掺杂的  $CeO_2$  为电解质的电池性能优于以单掺的  $CeO_2$  做电解质的电池[9]。并且在掺杂以三价离子为主，二价离子为辅时，此类的共掺杂可以获得较高的电导率。

#### 4.3. 含钆的多掺的影响

高红杰采用硝酸-柠檬酸盐自燃法制备了  $Gd_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  和 CaO 三掺的  $Ce_{0.90-2x}Gd_{0.10}Y_xCa_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 0.015, 0.025, 0.05, 0.075$ ) 电解质材料，并对其电学性能进行研究[10]。研究结果显示：所有样品都具有立方萤石结构，在  $x = 0$  时，单掺 GDC 电解质的总电导率远小于晶粒电导率，而三掺杂的电解质的总电导率与晶粒电导率相差无几，说明三掺电解质的晶界效应远小于单掺 GDC 的晶界效应，三掺电解质的总电导率比 GDC 的大， $x = 0.05$  时三掺电解质在 725℃ 时有最大值  $2.45 \times 10^{-2} Scm^{-1}$  [10]。

对比含钆的氧化铈基电解质的单掺、双掺和三掺，综合发现：三种模式的掺杂都提高了氧化铈基电解质的电导率，以三掺最为明显；进行这几种掺杂时，在一定温度下，其电导率与掺杂离子浓度先呈正相关，后呈负相关；三种掺杂模式下的氧化铈基电解质都可以具有稳定的立方萤石结构。



## 5. 钐、钆共掺对 CeO<sub>2</sub> 基电解质材料的影响

Wang 等人研究了 Sm、Gd 共掺的 Sm<sub>y</sub>Gd<sub>0.15-y</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>1.925</sub> (y = 0, 0.05, 0.1, 0.15) 的电导率, 研究显示: 在 400℃~700℃ 内, Sm、Gd 共掺的氧化铈的电导率明显高于单掺钐或钆氧化铈的电导率, 在 y = 0.05 时, Sm<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.85</sub>O<sub>1.925</sub> 有最高的电导率[11] [12]。

表 2 展示了在 900℃ 氧化铈基电解质中掺杂不同比例的钐和钆时, 其电导率的大小。从表格可以看出, 虽然单掺钐或者钆时, 氧化铈的离子导电性已经得到了改善, 但效果不如某些钐、钆双掺的样品。在 900℃ 时, 掺杂 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 8%, 掺杂 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 2% 时, 试样的电导率最大, 达到 0.103 Scm<sup>-1</sup> [13]。

**Table 2.** Relationship between Samarium and Gadolinium doping ratio and conductivity [13]

**表 2.** 钐、钆掺杂比例与电导率的关系[13]

试样	电导率(Scm <sup>-1</sup> )
(CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub>	0.088
(CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.02</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.08</sub>	0.747
(CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.04</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.06</sub>	0.048
(CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.06</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.04</sub>	0.0987
(CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.08</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.02</sub>	0.103
(CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub>	0.059

## 6. 结论及展望

综上所述, 掺杂的氧化铈基电解质和纯的氧化铈一样, 具备稳定的立方萤石结构; 在进行含钐的多掺时, 当 Ca 掺杂量为 0.02, Sm 掺杂量为 0.15 时, Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.03</sub>Sm<sub>0.17-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 电解质在 800℃ 有最高的离子电导率 0.0735 Scm<sup>-1</sup>; 在进行含钆的单掺时, 钆含量为 0.15 时, 有最大电导率; 钐钆共掺时, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 0.08, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度为 0.02 时, 在 900℃ 有最高电导率 0.103 Scm<sup>-1</sup>; 掺杂钐或钆的氧化铈基电解质的单掺、双掺和多掺都能有效地提高离子电导率, 多掺能进一步提高其电导率, 且在一定温度范围内, 其电导率随掺杂离子浓度的增加先增后减。虽然掺杂钐和钆的氧化铈基电解质具有良好的导电性, 但是尚不能将其应用于固体氧化物燃料电池达到工业化要求, 仍有以下问题需要解决:

- 1) 钐和钆的价格都较为昂贵, 不易将其大量运用到工业中去;
- 2) 对于掺杂的氧化铈基电解质材料, 需克服其在高温还原氛围下 Ce<sup>4+</sup> 易被还原, 从而使电导率降低的缺点;
- 3) 选择开发与之匹配的阴极材料, 真正降低固体氧化物燃料电池的操作温度。

## 基金项目

本项目由 2021 河南省科技厅科技攻关项目, 金红石结构二氧化钛半导体材料的光催化性能关键技术研究(212102210486), 河南省大学生创新训练计划项目(S202112949006), 郑州师范学院线上线下混合式一流课程建设项目(XSXXHHSYLK20908), 郑州师范学院大学生创新训练计划项目(DCZ2020008)提供经费支持。

## 参考文献

- [1] 王灿灿, 陈永红. Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.1</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质材料的制备和性能研究[J]. 淮南师范学院学报, 2015(5): 83-87.

- [2] Eressa, L.A. and Rao, P. (2021) Electrical Properties of Praseodymium and Samarium Co-Doped Ceria Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Application. *Bulletin of Materials Science*, **44**, Article No. 255. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02543-x>
- [3] 张洁, 赵梦杰, 崔颖琦, 等. 掺杂对 CeO<sub>2</sub> 基电解质材料性能的影响研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(5): 1-5.
- [4] 李治均. 电解质(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> 和(La<sub>0.95-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ba<sub>0.05</sub>)<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> 的制备和电化学性能测试[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2008.
- [5] 田瑞芬. 掺杂氧化铈基中温固体氧化物燃料电池电解质材料的制备与表征[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
- [6] 马良. 掺杂氧化铈基电解质的制备和性能研究[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2009.
- [7] 杜春生, 吕晓娟, 彭书红, 等. 复合掺杂氧化铈基电解质电性能及显微结构研究[J]. 材料导报, 2020(14): 151-152.
- [8] 毕海林. 中温固体氧化物燃料电池 Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> 复合碱土金属氧化物(MgO, SrO)电解质材料的制备和性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [9] Wang, F.Y., Chen, S., Wang, Q., Yu, S. and Cheng, S. (2004) Study on Gd and Mg Co-Doped Ceria Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Catalysis Today*, **97**, 189-194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.04.059>
- [10] 高红杰. 三掺杂氧化铈基固体氧化物电解质离子电导性能[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [11] Wang, F.Y., Chen, S. and Cheng, S. (2004) Gd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> Co-Doped Ceria Based Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochemistry Communications*, **6**, 743-746. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.05.017>
- [12] Wang, F.Y., Wan, B.Z. and Cheng, S. (2005) Study on Gd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> Co-Doped Ceria-Based Electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **9**, 168-173. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0575-0>
- [13] 赵永旺. 氧化钪、氧化钪二元稀土掺杂氧化铈基固体电解质的制备与电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2004.
- [14] Pikalova, E.Y., Murashkina, A.A., Maragou, V.I., Demin, A.K., Strekalovsky, V.N. and Tsiakaras, P.E. (2011) CeO<sub>2</sub> Based Materials Doped with Lanthanides for Applications in Intermediate Temperature Electrochemical Devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 6175-6183. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.132>
- [15] Grünbacher, M., Schlicker, L., Bekheet, M.F., Gurlo, A., Klötzer, B. and Penner, S. (2018) H<sub>2</sub> Reduction of Gd- and Sm-Doped Ceria Compared to Pure CeO<sub>2</sub> at High Temperatures: Effect on Structure, Oxygen Nonstoichiometry, Hydrogen Solubility and Hydroxyl Chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 22099-22113. <https://doi.org/10.1039/C8CP04350G>
- [16] Li, T. and Shi, Q. (2018) Structure, Morphology and Electrical Conductivity of Sm and Bi Co-Doped CeO<sub>2</sub> Electrolytes Synthesized by Co-Precipitation Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 13925-13930. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9525-y>
- [17] Ikegami, L.T. (2002) Oxide Ionic Conductivity and Microstructures of Sm- or La-Doped CeO<sub>2</sub>-Based Systems. *Solid State Ionics*, **154-155**, 461-466. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00483-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00483-6)
- [18] Chavan, S.V., Sastry, P.U. and Tyagi, A.K. (2008) Fractal and Agglomeration Behavior in Gd and Sm Doped CeO<sub>2</sub> Nano-Crystalline Powders. *Journal of Alloys & Compounds*, **457**, 440-446. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.140>
- [19] Wei, L., Li, B., Liu, H. and Pan, W. (2011) Fabrication of Sm<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> Co-Doped CeO<sub>2</sub> Thin-Film Electrolytes by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Electrochimica Acta*, **56**, 8329-8333. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.007>
- [20] Cioatera, N., Parvulescu, V., Rolle, A. and Vannier, R.N. (2012) Enhanced Ionic Conductivity of Sm, Gd-Doped Ceria Induced by Modification of Powder Synthesis Procedure. *Ceramics International*, **38**, 5461-5468. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.058>
- [21] Cai, T.X., Zeng, Y.W., Yin, S.L., Wang, L. and Li, C. (2011) Preparation and Characterization of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC) Carbonates Composite Electrolyte via Molten Salt Infiltration. *Materials Letters*, **65**, 2751-2754. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.084>