

中低温固体氧化物燃料电池电解质材料研究进展

林旭平¹, 徐舜^{1,2}, 艾德生¹, 葛奔³, 彭志坚²

1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 清华大学核能与新能源技术研究院先进核能技术协同创新中心, 北京 100084
2. 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083
3. 中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京 100083

摘要 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种全固态的电化学能量转换装置,它的能量转换效率高达70%,且其尾气中的有毒成分含量极低,是未来化石燃料发电技术的理想选择之一。SOFC具有较宽的工作温度范围,通常在450~1000℃。高温下(800~1000℃)尽管SOFC在燃料选择方面具有更高的灵活性,但是材料性能衰减的加快、运营成本的提高,以及系统的开关速度变慢等一系列缺点也愈加明显。因而,SOFC主要朝着低温化的趋势发展。降低SOFC工作温度最有效的方法是提高固体电解质的电导率,以尽量减少电池的欧姆阻抗。本文综述了萤石型、钙钛矿型和复合型3类固体电解质材料国内外的研究进展,同时展望了未来中低温SOFC电解质材料的研究方向。钙钛矿型电解质材料在中低温下具有较高的纯离子电导率,且具备丰富的改性空间,有望成为将来中低温SOFC电解质材料的首选。

关键词 固体氧化物燃料电池;固体电解质;萤石型电解质;钙钛矿型电解质;复合型电解质

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种能将化学能直接转化为电能的清洁、高效的能量转换装置,在能源利用、环境保护、交通运输、国防建设等领域都能发挥其独特的优势^[1]。早期的SOFC多以钇稳定氧化锆(YSZ)作为电解质,工作温度达1000℃,导致材料性能衰减较大,操作成本过高,同时密封材料、连接体材料的选择也受到局限,极大地限制了SOFC在各个领域的应用。因此,降低成本和提高易操作性的要求都促使SOFC朝低温化的方向发展。除此之外,由于燃料电池的热力学效率随温度升高而降低,低温化可以提高燃料的利用率^[2]。

SOFC主要由阴极、阳极和电解质3个部分组成,电解质是其中的核心部件,用于隔绝燃料和助燃剂,同时起着传导氧离子的作用。电解质需要满足以下3个条件:1)在强氧化还原气氛下具有高稳定性;2)具有足够高的离子电导率(>0.1 S/cm)以及可以忽略的电子电导;3)可以薄膜化且具有较高的机械强度^[3-4]。开发高效的电解质材料是实现SOFC低温化的重要途径。目前,电解质材料主要分萤石结构、钙钛矿

结构以及复合材料3种类型,本文将对上述3类电解质材料的国内外文献报道进行综述,同时对电解质材料的发展趋势进行展望。

1 萤石型电解质材料

萤石型氧化物具有面心立方结构,阳离子和氧离子的Wyckoff位置分别为4a(0,0,0)和8c(1/4,1/4,1/4)。在萤石结构中, O^{2-} 形成的4个八面体均未被填满,为 O^{2-} 的扩散提供有利条件,因而,这类材料通常具备比较高的离子电导率^[5]。在SOFC领域,ZrO₂、CeO₂和Bi₂O₃这3种萤石型氧化物已经成为备受关注的电解质材料并且激起了研究学者们极大的兴趣。

1.1 氧化锆基电解质材料

纯净的氧化锆(ZrO₂),具有单斜(<1170℃)、四方(1170~2370℃)和立方(2370~2680℃)3种晶型,晶型的转变会导致体积发生较大的变化,容易产生裂纹,降低材料的抗热震性^[6]。稳定氧化锆指可以在熔点以下的温度维持稳定单一的立方相或者四方相的氧化锆,可以通过微量掺杂Y、Er、Sc等

收稿日期:2016-11-25;修回日期:2017-03-03

基金项目:国家科技重大专项(2010ZX06901-020);国家自然科学基金项目(51272127,51502153,61274015)

作者简介:林旭平,副研究员,研究方向为新材料技术,电子信箱:xplin@mail.tsinghua.edu.cn;徐舜(共同第一作者),硕士研究生,研究方向为固体氧化物燃料电池,电子信箱:xushun2013@163.com

引用格式:林旭平,徐舜,艾德生,等.中低温固体氧化物燃料电池电解质材料研究进展[J].科技导报,2017,35(8):47-53;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2017.08.005

离子半径较大的元素来实现。此外,低价元素掺杂还能在ZrO₂晶体中引入大量的氧空位,大幅提高稳定ZrO₂的离子电导率,使其成为一类优异的电解质材料。研究发现,在相同掺杂量下,稳定氧化锆的离子电导率与掺杂元素的离子半径有关^[5]。图1展示了离子电导率与掺杂元素离子半径的变化规律^[5,7-8]。随着掺杂元素离子半径的增大,稳定氧化锆的激活能也随之增大,电导率逐渐减小。

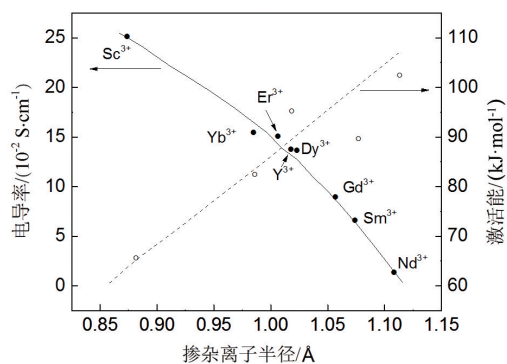


图1 氧化锆基电解质的电导率和激活能随掺杂元素离子半径变化关系

Fig. 1 Relationship between the conductivity, the activation energy and the change of the ionic radius of the doped elements in doped ZrO₂

YSZ是研究最充分的一种电解质材料,由于其元素储量丰富、化学性质稳定、无毒且价格便宜等优势而被广泛的应用于SOFC中^[4,9-10]。但是,由于其在低温段的离子电导率过低,阻碍电池性能的提升,因而有逐渐被替代的趋势。钪稳定氧化锆(ScSZ)的离子电导率在氧化锆基电解质材料中是最高的,物质的量分数为11% Sc₂O₃-ZrO₂在800℃的电导率达到0.15 S/cm,相当于8YSZ在1000℃时的值^[8]。Shi等^[11]制备阳极支撑的SOFC(Ni-ScSZ|ScSZ|SDC|La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.1}Mn_{0.9}O₃)功率密度在800℃达到788 mW/cm²,阴极材料替换成BSCF-SDC后,达到1760 mW/cm²。研究表明,当Sc的掺入量超过10%时,ScSZ在室温下为六方晶系,升温至400℃时,转变为立方晶系,这无疑会引发ScSZ的稳定性问题^[12-13]。Takao等^[14]通过在物质的量分数为12%掺杂的ZrO₂中掺入0.5%的Al₂O₃,成功的使ScSZ在熔点以下稳定为立方相。另一方面,当Sc元素的物质的量分数超过9%时,ScSZ在长期运行时容易生成高阻相Sc₂Zr₇O₁₇,导致其电导率降低^[10]。因此,ScSZ在实际应用中还存在诸多问题。此外,Sc元素的昂贵价格也在一定程度上阻碍了其商业化进程^[15-16]。

1.2 氧化铈基电解质材料

与ZrO₂不同,纯净的氧化铈(CeO₂)在熔点以下为单一稳定的立方萤石结构。但由于CeO₂的氧空位浓度不高,无法表现出较高的离子电导率,因此不能直接作为SOFC的电解质材料使用。通过用低价离子如Gd³⁺、Y³⁺、Sm³⁺等对Ce⁴⁺进行取代,可以在晶格中引入大量氧空位,从而大幅提高其离子电

导率。掺杂氧化铈(DCO)的离子电导率高于ZrO₂基电解质,运行温度通常低于700℃。Yahiro等^[17]用一系列稀土元素对CeO₂进行掺杂,并测定了其电导率,如图2所示。从图中可知,稀土元素掺杂的CeO₂基电解质的离子电导率明显优于YSZ,其中Sm掺杂的CeO₂具备最高的离子电导率,600℃时达0.015 S/cm。尽管如此,DCO的不足也很明显。在SOFC运行状态下,阳极侧处于低氧分压状态(P_{O₂} < 10⁻¹⁴ Pa),Ce⁴⁺容易被还原为Ce³⁺,由此带来一系列问题,如:引入电子电导,造成开路电压下降;Ce元素离子半径增大,引起化学性膨胀;力学性能降低等^[18-20]。稀土掺杂在增大CeO₂离子电导率的同时也能提升其抗还原性。Yahiro的研究结果也表明Sm掺杂的CeO₂具有最高的抗还原性^[17]。图3是DCO离子电导率及抗还原性随掺杂离子半径的变化规律^[17]。从图中可以发现,DCO的离子电导率与抗还原性均随掺杂离子半径的增大,先提高后下降。通过在DCO阳极侧表面镀上一层很薄的YSZ阻挡层,阻断其与还原性气体的接触,可以有效地避免Ce⁴⁺的还原,进一步增强其抗还原性,但也存在由于化学相容性引发的阻抗问题^[21-22]。适当降低DCO电解质工作温度以及增加其厚度也可使开路电压(OCV)维持在较高水平,但是会在一定程度上降低SOFC的性能^[23]。

CeO₂基电解质的电导率比传统YSZ要高,适合作为中温段的SOFC电解质材料,通过调整SOFC的结构设计可以增加其运行的稳定性。

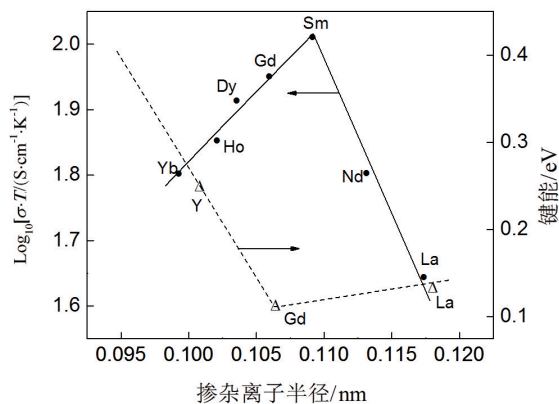


图2 氧化铈基电解质的电导率与键能随掺杂元素离子半径的变化关系

Fig. 2 Relationship between the conductivity, the bond energy and the change of the ionic radius of the doped elements in DCO

1.3 氧化铋基电解质材料

纯净的氧化铋(Bi₂O₃)属于多晶型氧化物,在730℃存在由单斜相(σ)向面心立方相(δ)的转变。δ相为缺陷萤石结构,氧空位浓度高达25%,具有极高的离子电导率,730℃时的离子电导率高达1 S/cm,比同等温度下的YSZ高近2个数量级,是已知固体电解质中离子电导率最高的材料^[24]。然而,当

Bi_2O_3 在低温段时(为 σ 相),其离子电导率会急剧下降。并且,即使在高温下运行, Bi_2O_3 也会因为还原性气氛而出现结构稳定性问题。目前,通过用稀土金属或者高价金属离子(如Er、Y、Nb、Zr等)掺杂可以使 Bi_2O_3 在较低温度下维持 δ 相,但是在实际应用中仍然存在诸多问题^[25-29]。

2 钙钛矿型电解质材料

钙钛矿结构氧化物通常具有 ABO_3 型化学式,理想的钙钛矿晶体属于PM3M空间群,A、B和O的Wyckoff位置分别为1b(1/2,1/2,1/2)、1a(0,0,0)和3d(0,0,1/2)。钙钛矿晶体的结构容忍性极强,只要其几何容忍因子 t 在一定的范围内($0.77 < t < 1.1$)就能稳定存在,因此具有较高的结构修饰改性空间^[30]。应用于SOFC中的钙钛矿型电解质材料主要有镱酸镧基(LaGaO_3)和铈酸钡(BaCeO_3)基2类,其性能也非常优异。

2.1 镱酸镧基电解质材料

纯净的 LaGaO_3 导电性很差,当对其A位和B位用碱土金属部分取代时,其晶体结构中会出现大量的氧空位,使离子电导率大幅增大。Ishihara等^[31]对 LaGaO_3 的掺杂取代做了系统的研究,发现Sr和Mg的掺杂效果最好,同时提出 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 体系(LSGM)具有最高的离子电导率,并且即使在850℃高温下仍然在很大的氧分压范围内($1 \sim 10^{-15}$ Pa)表现为纯离子导体。LSGM的离子电导率很高,在600℃能达到0.03 S/cm,是YSZ的20倍,这使得其在SOFC领域获得极大的关注度。

Sr、Mg的掺杂量对LSGM的电导率起着关键作用。Chen等^[32]研究发现,当Sr和Mg的掺杂达到饱和浓度增大后,LSGM内部会出现 La_4SrO_7 、 $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ 等导致电导率下降。LSGM中,杂相的数量随La位/Ga位离子比例增大而增大,而相应的电导率随之减小^[33]。Ishihara等继续研究了少量稀土(Nd、Sm、Gd、Y等)阳离子对LSGM中La位掺杂对电导率的影响,发现其电导率略微降低^[34]。电导率的降低与LSGM晶体结构的几何容忍因子下降相关。为进一步提高LSGM电导率,有学者尝试在Ga位上用过渡金属元素进行取代。Litty等^[35]研究了Ni、Co、Cu、Zn对LSGM的掺杂,如图3所示。结果表明Ni掺杂的LSGM具有最高的电导率(0.056 S/cm, 800℃),但是其中电子电导的成分较高,而Zn掺杂的LSGM主要表现为离子电导(0.015 S/cm, 800℃)。Co元素对Ga位的掺杂研究较为常见,普遍得出的结论是:Co元素掺杂能降低氧离子在LSGM晶格中的迁移能,从而增大离子电导率,但是Co元素的价态变化会导致少量电子电导的出现,这种情况在氧分压较低的情况下($P_{\text{O}_2} = 10^{-16}$ Pa)较为突出^[36-37]。也有文献报道用Li部分取代对LSGM中的Mg,可以在不引入电子电导的同时有效的提高LSGM的离子电导率^[38]。

尽管LSGM具备高电导率,但其与一些成熟的电极材料(如Ni-GDC, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 等)的化学相容性不好。Lee^[39]研究了LSGM电解质与NiO-GDC复合阳极的烧结过程,发现

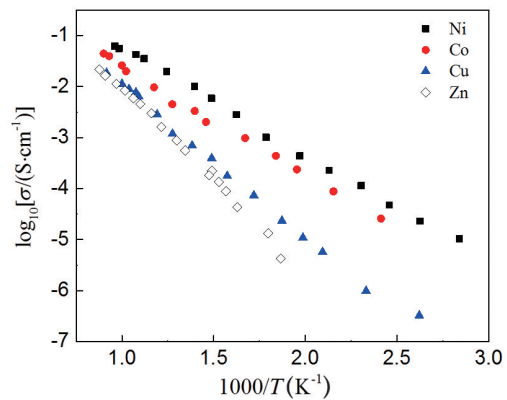


图3 不同掺杂元素的LSGM的电导率与温度的阿累尼乌斯关系图

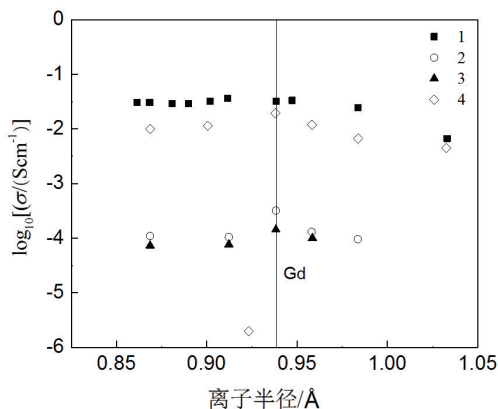
Fig. 3 Arrhenius plots of LSGM with different dopants

Ni元素容易在两相界面处富集,同时扩散到LSGM电解质层。Huang等^[40]的研究也发现,在NiO与LSGM的界面处极易形成 LaNiO_3 和 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 相。实际应用时,通常在LSGM电解质与电极层之间加入一层阻挡层,可以防止其与电极材料发生作用。Huang等^[40]通过引入LDC($\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$)过渡层,在不影响电性能情况下有效地降低了Ni对LSGM的影响。Wan^[41]以LSGM为电解质,SCF($\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\sigma}$)和Ni-LDC分别作为阴极和阳极做成SOFC电池,并将LDC作为阻挡层,在800℃纯 H_2 燃料中连续运行30 d,电池的最高功率密度维持在1.4 W/cm²。Guo^[42]用同样方式研究了LSGM电解质的性能,发现在电池连续运行100 h后,功率密度有略微的衰减,但是OCV基本维持不变。综上所述,对于LSGM电解质而言,通过优化电池结构设计可有效的弥补其稳定性的不足,是有望得到大范围应用的中低温电解质材料。

2.2 铈酸钡基电解质材料

BaCeO_3 基氧化物是应用和研究最为广泛的一类固态质子离子混合导体^[43-46]。在高温下,通过氧空位与水蒸气发生作用形成质子导电。高温质子导电现象在钙钛矿结构材料中较为常见。 SrZrO_3 基氧化物是最早被发现的一类高温质子导体,之后 SrCeO_3 和 BaCeO_3 基氧化物相继被发现^[47-48]。除此之外,还有 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 等类钙钛矿结构氧化物也具有高温质子导电现象^[49-50]。 BaCeO_3 基氧化物作为电解质材料应用有其独特的优势:一方面,由于同时存在质子导电和离子导电,因此具备更高的理论电动势和电化学效率;另一方面, H_2 反应生成的 H_2O 出现在阴极,可以避免阳极燃料稀释,同时简化电池的设计^[45]。对 BaCeO_3 基氧化物的改性主要通过元素掺杂实现。Amsif等^[51]研究了B位镧系元素掺杂引起的晶体结构参数变化对 BaCeO_3 电导率的影响,发现当掺杂后体系晶体结构扭曲变形较小而自由体积较大时,可以提高离子电导率。结合其他学者研究,发现 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 具有较小的晶格形变同时具有较大的自由体积,具备最高的电导率,如

图4、图5所示^[51-53]。对B位用多元素掺杂可以更容易的实现上述条件,从而提高电导率。Zhao等^[54]同时用Y和In对Ce元素进行取代,得到 $BaCe_{0.7}In_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 和 $BaCe_{0.7}In_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 并将其作为电解质,在700°C功率密度分别达到385 mW/cm²和269 mW/cm²。Bi等^[55]研究了In元素含量对 $BaCe_{0.8-x}Ln_{0.2}In_xO_{3-\delta}$ (Ln=Sm, Gd, Y, Nd)电导率的影响,发现其晶内电阻随着In含量的增加而增大。这一现象主要由于 $BaCe_{0.8-x}Ln_{0.2}In_xO_{3-\delta}$ 的晶格参数变小,阻碍质子扩散,因而导致激活能增大而引起。



1. $BaCe_{0.85}Ln_{0.15}O_{3-\delta}$ (700°C); 2. $Ba_{0.975}Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ (225°C),
3. $BaCe_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ (225°C); 4. $BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-\delta}$ (600°C)

图4 掺杂铈酸钡在湿空气下的总电导率与Ln元素的关系
Fig. 4 Total conductivity dependence on ionic radii of Ln^{3+} in wet air

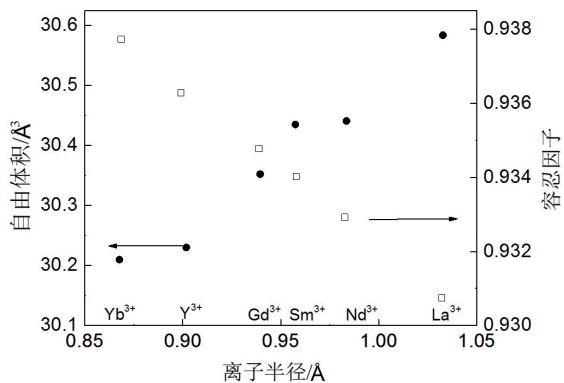


图5 $BaCe_{0.9}Ln(Ln=La, Nb, Sm, Gd, Yb, Y)_{0.1}O_{3-\delta}$ 的自由体积与容忍因子与Ln元素离子半径的关系

Fig. 5 Free volume and tolerance factor dependence on dopant's (Ln^{3+}) ionic radii for $BaCe_{0.9}Ln(Ln=La, Nb, Sm, Gd, Yb, Y)_{0.1}O_{3-\delta}$ materials

$BaCeO_3$ 基电解质在实际应用中仍然存在诸多问题。 $BaCeO_3$ 基氧化物的烧结温度很高,普通固相法合成的粉体需要在1500°C以上烧结才能达到作为电解质的要求^[56-57]。同时, Ba元素在烧结过程中容易挥发,导致电导率下降^[56]。 $BaCeO_3$

基氧化物的热稳定性和化学稳定性存在较大的问题,在 H_2O 或者 CO_2 气氛下尤为突出^[45]。因此,对 $BaCeO_3$ 基电解质材料的研究还需从这几个方面入手,对其进一步优化。

3 复合电解质材料

复合电解质材料通常由2种性质不同的材料构成,通过复合达到优势互补的目的。近些年,复合电解质正逐渐成为行业内非常热门的一个研究方向。复合电解质根据复合材料的性状分类,通常可分为固固复合型电解质和固液复合型电解质2类。

3.1 固固复合型电解质材料

固固复合型电解质材料一般由2种类型不同的电解质材料构成,通过复合使其同时具备2种材料的性质,甚至在某些方面达到增强的效果。固固复合的增强机制可归纳为以下3个方面:1) 保留优势,弱化劣势;2) 引入界面缺陷,提高离子传输能力;3) 促进晶粒生长,降低晶界电阻。Sun等^[58]将 $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSC)和 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC)以质量比1:1复合,得到的复合电解质对 CO_2 和 H_2O 的化学抵抗力明显高于BSC,同时电池状态下开路电压也高于SDC,电导率在700°C达到0.0204 S/cm,并且同时具备质子电导和离子电导。Li等^[59]对GDC-LSGM复合电解质的特性进行研究,发现其平均晶粒尺寸大于纯净的GDC,同时具备更高的晶界电导。Xu等^[60]报道了质量分数为90wt% SDC-10 wt% LSGM复合电解质相比纯的SDC具备更高的电导率,并且在电池模式下具备更高的开路电压,说明LSGM对SDC的电子电导起到一定的阻塞作用。固固复合型电解质也存在如不易烧结、易形成杂相等问题,有待进一步研究^[61]。

3.2 固液复合型电解质材料

固液复合型电解质材料通常由一种电解质材料与低熔点化合物(如:碳酸盐、硫酸盐、卤化物等)构成。在SOFC工作温度下,低熔点化合物处于熔融或者半熔融状态。在固液复合型电解质材料中,应用研究最广泛的是DCO与碳酸盐复合的电解质材料。通常,DCO与碳酸盐的复合时的体积比为1:1,这样使得熔融碳酸盐处于连续状态,可以独自传导氧离子、碳酸根离子,同时又能在DCO界面处进行高速传导,因此离子电导率极高^[62-63]。Jing等^[64]研究了一系列SDC-(Li, Na, K)₂CO₃复合电解质,发现其在600°C空气中的最高电导率达到0.4 S/cm。同时,也有证据表明,DCO碳酸盐复合电解质可以在相界面处传导质子^[65-66]。Xia等^[67]将SDC-(Li, Na)₂CO₃复合电解质应用于电池中,在阳极通入 H_2/CO_2 混合气为燃料,运行过程中在阴极侧检测到大量水蒸气。这一结果为碳酸盐复合电解质中存在质子导电的推断提供了直接证据。由于此类电解质的电导率极高,在450~600°C的低温段应用较为广泛,且是目前用于低温SOFC最成功的电解质材料。但是,由于温度过高会加剧碳酸盐的熔融流失,也限制其只能应用于低温,并对其长期稳定性带来巨大挑战。

4 结论与展望

固体氧化物燃料电池的中低温化发展是大势所趋,其关键点在于电解质材料上的突破。寻找在中低温段具有高离子电导率且长期稳定的电解质材料至关重要。从前面的分析可知,各类电解质材料均存在或多或少的问题,包括材料本身性质以及电池制备工艺等。具备高物理化学稳定性的YSZ电解质因中低温下电导率过低而限制其应用,而电导率极高的 Bi_2O_3 基电解质材料又因稳定性差而难以发挥其优势。固液复合型电解质也因其稳定性问题而备受质疑。相比之下,钙钛矿结构的电解质材料在中低温下具备较高的离子电导率,通过改善其物理化学稳定性,有望成为中低温SOFC电解质材料的首选。并且,钙钛矿结构材料极为丰富,对其掺杂改性也极具多样化,尚可对其做更深入的研究。

参考文献(References)

- [1] 李永峰,董新法,林维明. 固体氧化物燃料电池的现状和未来[J]. 电源技术, 2002, 26(6): 462-465.
Li Yongfeng, Dong Xinfu, Lin Weiming. State-of-art and future of solid oxide fuel cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(6), 462-465.
- [2] George R A, Bessette N F. Reducing the manufacturing cost of tubular solid oxide fuel cell technology[J]. Journal of Power Sources, 1998, 71(1): 131-137.
- [3] Zhu B, Albinsson I, Andersson C, et al. Electrolysis studies based on ceria-based composites[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(3): 495-498.
- [4] Singhal S C. High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications[M]. New York: Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [5] Etsell T H, Flengas S N. Electrical properties of solid oxide electrolytes[J]. Chemical Reviews, 1970, 70(3): 339-376.
- [6] Taylor M A, Kilo M, Borchardt G, et al. ^{90}Zr diffusion in polycrystalline scandia stabilized zirconia[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(9): 1591-1595.
- [7] Molenda J, Świerczek K, Zając W. Functional materials for the IT-SOFC[J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(2): 657-670.
- [8] Arachi Y, Sakai H, Yamamoto O, et al. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln= lanthanides) system[J]. Solid State Ionics, 1999, 121(1): 133-139.
- [9] Badwal S P S, Ciacchi F T, Milosevic D. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation[J]. Solid State Ionics, 2000, 136: 91-99.
- [10] Kharton V V, Marques F M B, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review[J]. Solid State Ionics, 2004, 174(1): 135-149.
- [11] Shi H, Ran R, Shao Z. Wet powder spraying fabrication and performance optimization of IT-SOFCs with thin-film ScSZ electrolyte[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 1125-1132.
- [12] Ruh R, Garrett H J, Domagala R F, et al. The System zirconia-scandia[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1977, 60(9-10): 399-403.
- [13] Spiridonov F M, Popova L N, Popil'skii R Y. On the phase relations and the electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1970, 2(3): 430-438.
- [14] Ishii T. Structural phase transition and ionic conductivity in $0.88\text{ZrO}_2\text{-}(0.12-x)\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Solid State Ionics, 1995, 78(3): 333-338.
- [15] Sasaki K, Susuki K, Iyoshi A, et al. H_2S poisoning of solid oxide fuel cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(11): A2023-A2029.
- [16] Gong M, Liu X, Trembly J, et al. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(2): 289-298.
- [17] Yahiro H, Eguchi K, Arai H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell[J]. Solid State Ionics, 1989, 36(1): 71-75.
- [18] Momma A, Kaga Y, Takano K, et al. Experimental investigation of anodic gaseous concentration of a practical seal-less solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2005, 145(2): 169-177.
- [19] Badwal S P S, Ciacchi F T, Drennan J. Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments[J]. Solid State Ionics, 1999, 121(1): 253-262.
- [20] Eguchi K, Hatagishi T, Arai H. Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia-or ceria-based electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1996, 86: 1245-1249.
- [21] Noh H S, Yoon K J, Kim B K, et al. Thermo-mechanical stability of multi-scale-architected thin-film-based solid oxide fuel cells assessed by thermal cycling tests[J]. Journal of Power Sources, 2014, 249(1): 125-130.
- [22] Bettge M. Processing of porous electrodes for solid oxide fuel cells using tape casting and unidirectional freeze-drying[D]. Florida: The Florida State University, 2004.
- [23] Duncan K L, Lee K T, Wachsman E D. Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(5): 2445-2451.
- [24] Jiang N, Wachsman E D. Structural stability and conductivity of phase-stabilized cubic bismuth oxides[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(11): 3057-3064.
- [25] Takahashi T, Iwahara H. Oxide ion conductors based on bismuthsesquioxide[J]. Materials Research Bulletin, 1978, 13(12): 1447-1453.
- [26] Shuk P, Wiemhöfer H D, Guth U, et al. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 [J]. Solid State Ionics, 1996, 89(3): 179-196.
- [27] Takahashi T, Iwahara H, Nagai Y. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1972, 2(2): 97-104.
- [28] Sammes N M, Tompssett G A, Näfe H, et al. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(10): 1801-1826.
- [29] Jiang N, Wachsman E D, Jung S H. A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte[J]. Solid State Ionics, 2002, 150(3): 347-353.
- [30] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics [M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 136.
- [31] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 116(9): 3801-3803.
- [32] Chen T Y, Fung K Z. Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO_3 and LaAlO_3 [J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1): 1-10.

- [33] Stevenson J W, Armstrong T R, Pederson L R, et al. Effect of a-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 113: 571-583.
- [34] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 79: 147-151.
- [35] Sebastian L, Shukla A K, Gopalakrishnan J. La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (M=Mn, Co, Ni, Cu or Zn): Transition metal-substituted derivatives of lanthanum-strontium-galliummagnesium (LSGM) perovskite oxide ion conductor[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2000, 23(3): 169-173.
- [36] Trofimenko N, Ullmann H. Co-doped LSGM: composition-structure-conductivity relations[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 124(3): 263-270.
- [37] Khorkounov B A, Nafe H, Aldinger F. Relationship between the ionic and electronic partial conductivities of co-doped LSGM ceramics from oxygen partial pressure dependence of the total conductivity[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2006, 10(7): 479-487.
- [38] 钟海涛. La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}电解质材料的改性研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
Zhong Haitao. Research of the modification of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte material[D]. Beijing: Tsinghua University Technology, 2014.
- [39] Lee J H, Kim K N, Kim J W S J, et al. An investigation of the interfacial stability between the anode and electrolyte layer of LSGM-based SOFCs[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(6): 1866-1871.
- [40] Huang K, Wan J H, Goodenough J B. Increasing power density of LSGM-based solid oxide fuel cells using new anode materials[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(7): A788-A794.
- [41] Wan J H, Yan J Q, Goodenough J B. LSGM-based solid oxide fuel cell with 1.4 W/cm² power density and 30 day long-term stability[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(8): A1511-A1515.
- [42] Guo W, Liu J, Zhang Y. Electrical and stability performance of anode-supported solid oxide fuel cells with strontium-and magnesium-doped lanthanum gallate thin electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(13): 4420-4427.
- [43] Kreuer K D. Proton-conducting oxides[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33(1): 333-359.
- [44] Fabbri E, Bi L, Pergolesi D, et al. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 195-208.
- [45] Medvedev D, Murashkina A, Pikalova E, et al. BaCeO₃: Materials development, properties and application[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 60: 72-129.
- [46] Medvedev D A, Lyagaeva J G, Gorbova E V, et al. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 75: 38-79.
- [47] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production [J]. *Solid State Ionics*, 1981, 3: 359-363.
- [48] Uchida H, Ogaki K, Iwahara H. High temperature hydrogen sensor and steam sensor using barium cerium oxide (BaCeO₃)-based proton conducting ceramics[J]. *Proceedings of the Electrochemical Society*, 1987, 87-89: 172-9.
- [49] Zhang G B, Smyth D M. Protonic conduction in Ba₂In₂O₅[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 82(3): 153-160.
- [50] Animitsa I, Neiman A, Kochetova N, et al. Chemical diffusion of water in the double perovskites Ba₂Ca₂Nb₂O₁₁ and Sr₂Ta₂O₁₁[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26): 2363-2368.
- [51] Amsif M, Marrero-Lopez D, Ruiz-Morales J C, et al. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-δ} proton conductors[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(7): 3461-3469.
- [52] Kikuchi J, Koga S, Kishi K, et al. Ionic conductivity in lanthanoid ion-doped BaCeLnO₃ electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27): 1413-1416.
- [53] Sharova N V, Gorelov V P. Electroconductivity and ion transport in protonic solid electrolytes BaCe_{0.85}R_{0.15}O_{3-δ}, where R is a rare-earth element[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2003, 39(5): 461-466.
- [54] Zhao F, Chen F. Performance of solid oxide fuel cells based on proton-conducting BaCe_{0.7}In_{0.3-δ}Y_{0.3-δ} electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11194-11199.
- [55] Bi L, Zhang S, Zhang L, et al. Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2421-2425.
- [56] Babilo P, Uda T, Haile S M. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(05): 1322-1330.
- [57] Lyagaeva Y G, Medvedev D A, Demin A K, et al. Specific features of preparation of dense ceramic based on barium zirconate[J]. *Semiconductors*, 2014, 48(10): 1353-1358.
- [58] Sun W, Jiang Y, Wang Y, et al. A novel electronic current-blocked stable mixed ionic conductor for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 62-68.
- [59] Li B, Liu S, Liu X, et al. Study on GDC-LSGM composite electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11392-11397.
- [60] Xu D, Liu X, Wang D, et al. Fabrication and characterization of SDC-LSGM composite electrolytes material in IT-SOFCs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 429(1): 292-295.
- [61] Wu Y C, Lee M J, Li X. Analysis of the microstructure and physical properties of La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.825} and Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925} composite electrolytes used in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(16): 4485-4495.
- [62] Wang X, Ma Y, Raza R, et al. Novel core-shell SDC/amorphous Na₂CO₃ nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(10): 1617-1620.
- [63] Wu J, Zhu B, Mi Y, et al. A novel core-shell nanocomposite electrolyte for low temperature fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 164-168.
- [64] Jing Y, Patakangas J, Lund P D, et al. An improved synthesis method of ceria-carbonate based composite electrolytes for low-temperature SOFC fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(36): 16532-16538.
- [65] Fan L, Wang C, Chen M, et al. Recent development of ceria-based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234: 154-174.
- [66] Huang J, Gao Z, Mao Z. Effects of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(9): 4270-4275.
- [67] Xia C, Li Y, Tian Y, et al. Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria-carbonate composite electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10): 3149-3154.

Review of the electrolyte materials in medium or low temperature solid oxide fuel cell

LIN Xuping¹, XU Shun^{1,2}, AI Desheng¹, GE Ben³, PENG Zhijian²

1. Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
3. School of Mechanical Electronic & Information Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

Abstract The solid oxide fuel cell (SOFC), a kind of all solid state electrochemical energy conversion device with high energy conversion efficiency (up to 70%) and less environmental pollution, is one of the ideal choice for the fossil fuel power generation technology in the future. The SOFC has a wide operating temperature range of about 450~1000°C. At high temperatures (800~1000°C), the fuel selection is more flexible, but with a series of problems, such as the more serious material performance attenuation, the higher system cost and the slower switching speed. Thus, reducing the operating temperature of the SOFC becomes an important research target at present. One of the major challenges in reducing the operating temperature of the SOFC is the development of solid electrolyte materials which can provide a sufficient conductivity to make the ohmic loss of the system acceptable during the operation process. In this paper, the research progress of the solid electrolyte materials development for the SOFC is reviewed, including the fluorite type, the perovskite type and the compound type. And the future research directions of the solid electrolyte materials towards medium or low temperature solid oxide fuel cells are discussed. The perovskite type electrolyte material is expected to become the first choice for medium and low temperature SOFC electrolyte materials in future, due to its high ionic conductivity and abundant modified space.

Keywords solid oxide fuel cell; solid electrolyte; fluorite type electrolyte; perovskite type electrolyte; compound type electrolyte

(责任编辑 祝叶华)