

# 固体氧化物燃料电池铈基电解质的研究进展

赵雪雪, 门引妮, 邢亚哲

(长安大学 材料科学与工程学院 道路铺面材料教育部工程研究中心, 西安 710061)

**摘 要:** 开发在中、低温下具有高电导率的电解质材料是未来发展低成本固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的重要方向。掺杂氧化铈 (DCO) 在 500~700 °C 时, 具有良好的导电性能, 其离子电导率远远高于同温度下氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 电解质材料, 因此其成为中温 SOFC 电解质材料应用与研究的重点。但 DCO 在还原气氛下  $\text{Ce}^{4+}$  部分还原为  $\text{Ce}^{3+}$ , 会引起电子电导增加、制造成本提高、开路电压降低等问题。针对这些问题, 大量研究通过稀土或碱金属掺杂、电解质复合进行了探索, 发现掺杂和多相电解质复合有助于提高 DCO 的离子电导率和稳定性。在概述锆基固体电解质、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质、 $\text{LaGaO}_3$  基氧化物、 $\text{CeO}_2$  基氧化物等 SOFC 电解质的基础上, 重点综述了单掺杂、双掺杂和多掺杂的氧化铈电解质, 同时综述了掺杂氧化铈-碳酸盐复合电解质和两种电解质复合的电解质材料的研究进展。另外, 介绍了流延、丝网印刷、浆料涂覆、电泳沉积、喷雾热解、溅射、大气等离子喷涂、激光脉冲沉积等制膜方法, 在铈基电解质膜制备方面的应用。最后, 对铈基电解质的发展前景和方向进行了展望。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; 工作温度; 掺杂氧化铈; 薄膜; 制备方法

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0125-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.013

## Research Progress in Ceria-based Electrolytes of Solid Oxide Fuel Cell

ZHAO Xue-xue, MEN Yin-ni, XING Ya-zhe

(Engineering Research Center of the Ministry of Education for Pavement Materials,  
School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**ABSTRACT:** The development of electrolyte materials with high conductivity at low and medium temperatures is an important direction for the future development of low-cost solid oxide fuel cells (SOFC). Doped cerium oxide (DCO) has good electrical conductivity at 500~700 °C, and its ionic conductivity is much higher than that of yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte materials at the same temperature, so it becomes the focus in application and research of medium temperature SOFC electrolyte material. However,  $\text{Ce}^{4+}$  in DCO is easy to be partially reduced to  $\text{Ce}^{3+}$  in reducing atmosphere, increasing electronic conductivity and manufacturing costs, and reducing open circuit voltage. Therefore, many studies have been conducted on rare

收稿日期: 2020-02-16; 修订日期: 2020-04-25

Received: 2020-02-16; Revised: 2020-04-25

基金项目: 陕西省自然科学基金项目 (2016JM5059)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2016JM5059)

作者简介: 赵雪雪 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为功能涂层。

Biography: ZHAO Xue-xue (1994—), Female, Master, Research focus: functional coatings.

通讯作者: 邢亚哲 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面强化及涂层技术。邮箱: xingyz@chd.edu.cn

Corresponding author: XING Ya-zhe (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface strengthening and coating technology. E-mail: xingyz@chd.edu.cn

引文格式: 赵雪雪, 门引妮, 邢亚哲. 固体氧化物燃料电池铈基电解质的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 125-132.

ZHAO Xue-xue, MEN Yin-ni, XING Ya-zhe. Research progress in ceria-based electrolytes of solid oxide fuel cell[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 125-132.

earth elements and alkaline earth metals doped cerium oxide electrolytes and composite electrolytes to overcome these problems, and it has been found that the two-phase composite electrolyte is conducive to improving the ionic conductivity and stability of DCO. Based on the overview of zirconium-based solid electrolytes,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based electrolytes,  $\text{LaGaO}_3$ -based oxides,  $\text{CeO}_2$ -based oxides and other SOFC electrolytes, the single doped, double doped, and multi-doped cerium oxide electrolytes were summarized. The research progress of doped cerium oxide-carbonate composite electrolyte and two kinds of electrolyte composite electrolyte materials was also reviewed. In addition, the application of film-forming methods such as casting, screen printing, slurry coating, electrophoresis deposition, spray pyrolysis, sputtering, atmospheric plasma spraying, and laser pulse deposition was introduced in the preparation of cerium-based electrolyte film formation. In the end, the research direction of cerium base electrolyte was prospected.

**KEY WORDS:** solid oxide fuel cell; operating temperature; doped cerium oxide; thin film; preparation method

长期使用化石能源会导致环境污染、能源资源短缺等问题,因而降低环境污染及提高能量转化效率极为重要<sup>[1-2]</sup>。SOFC 能够有效地解决这些问题,SOFC 具有燃料种类选择多、电极反应速率快、耐久性高、能量转换效率高、可使用非贵金属电极、无一氧化碳中毒威胁等诸多优点,而引起了人们的关注,被认为是最有前途的绿色能源转换技术<sup>[3-4]</sup>。然而,SOFC 较高的操作温度限制了其大规模商业化,在高温( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ )下 SOFC 会引起一系列问题,如电极微观结构发生改变(源于电极/电解质界面发生副反应)、电解质和电极的材料选择受到限制、电池寿命短、电池密封困难、不易启动、热冷循环性能差、电池制备成本高等<sup>[5-9]</sup>。为了发展低成本 SOFC,可采取两条途径:第一,发展在中、低温( $300\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ )下有足够高的离子电导

率、高性能和高输出功的新材料;第二,利用薄膜技术减小电解质的厚度,从而减小电解质的欧姆电阻,使之前不适宜在中低温下使用的材料可以使用。目前,降低 SOFC 的工作温度、开发低成本 SOFC 制备技术已成为主要的研究方向<sup>[10-13]</sup>。

SOFC 的三个主要组成部分为阳极、阴极和电解质,图 1 为工作原理图,电解质的离子电导率和电解质膜的厚度决定离子传输内阻,在很大程度上决定着 SOFC 的工作温度,电解质材料的热膨胀性质以及其与电极的化学相容性,也决定着电池结构设计、电极材料和相应制备工艺的选择<sup>[14-15]</sup>。因此,使用在中、低温下具有较高离子电导率的电解质材料,是降低工作温度的主要手段之一<sup>[16-17]</sup>。另外,在中、低温具有高离子电导率的电解质薄膜的制备工艺也尤为重要。

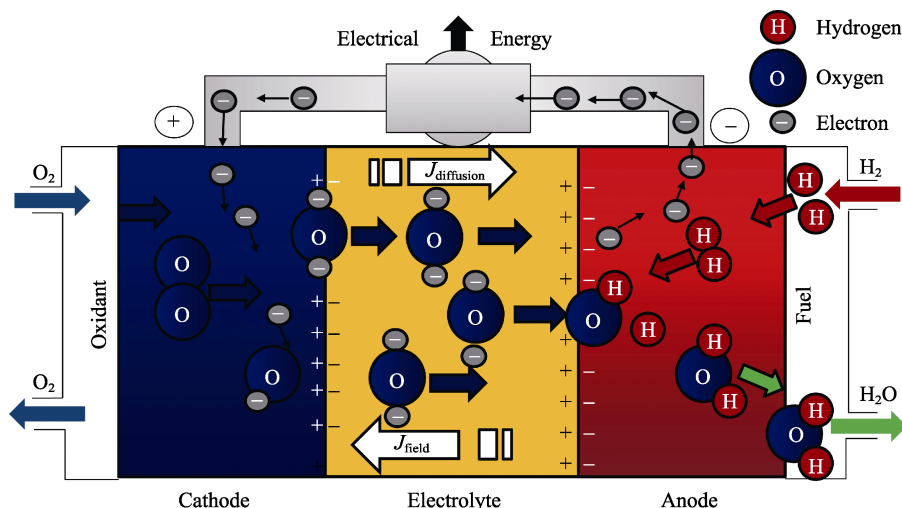


图 1 SOFC 工作原理

Fig.1 Working principle of SOFC

## 1 中、低温 SOFC 电解质

电解质对实现离子和/或质子传导起着至关重要的作用,中、低温 SOFC 的电解质材料需要具备一系列必要的条件<sup>[15-18]</sup>:(1)为了尽可能降低电解质薄膜的欧姆电阻,在工作温度下,所选择的电解质材料应

该具备较高的氧离子或者质子电导率,一般情况下,离子电导率不得低于  $10^{-2}\text{ S/cm}$ ;(2)为了确保燃料电池获得高的电能转换效率,固体电解质材料的电子电导率应尽量小到可以忽略不计;(3)为了电解质薄膜能够有效分隔阳极燃料和阴极氧化剂,其必须完全致密,一般要求其密度必须达到块材理论密度的 95%

以上; (4) 在室温到工作温度范围内, 电解质材料应该在强还原和强氧化气氛下保持化学、物相和微结构的长期稳定; (5) 在电池运行温度甚至更高的制备温度下, 电解质材料应该与相邻的阳极、阴极以及密封材料等具备很好的化学相容性, 不会发生界面扩散和化学反应; (6) 从室温到运行温度甚至制备温度的范围内, 电解质材料应该与电池其他组件具有相近的热膨胀系数, 从而避免界面弯曲、开裂或者脱落等现象发生; (7) 电解质薄膜应有较高的机械强度、韧性和抗热震性能, 以及低廉的成本、简单的成形工艺等。

SOFC 可根据所使用的电解质来分类, 因为电解质决定了 SOFC 系统的工作温度, 在某种程度上也决定了可以使用的燃料种类<sup>[3]</sup>。SOFC 电解质主要可以分为锆基固体电解质、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质、钙钛矿结构的  $\text{LaGaO}_3$  基氧化物、萤石结构的  $\text{CeO}_2$  基氧化物:

1) 锆基固体电解质。氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 是 SOFC 应用最广泛的电解质, 该电解质在高温下具有较高的氧离子电导率。据报道, 8YSZ (8%mol $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ) 块材在 1000 °C 下的离子电导率高达 0.14 S/cm<sup>[19]</sup>。但是, 该电解质需要的工作温度高, 引起大量的工程和材料选择问题。据报道, 氧化锆与含有镧的钙钛矿结构的阴极材料, 在较高温度下发生反应形成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  电阻层<sup>[20]</sup>, 使得电池性能下降。

2)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质。相对于其他固体电解质,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  衍生的氧化物有更高的离子电导率。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  表现出明显的多态性, 其有两个稳定的相, 即  $\alpha$  相 (单斜相) 和  $\delta$  相 (面心立方相)。在常温常压下,  $\alpha$  相稳定存在。当温度升高到 730 °C 以上时,  $\alpha$  相转变为  $\delta$  相。同时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基材料在还原性气氛中不稳定,  $\text{Bi}^{3+}$  在低氧分压下极易被还原成金属 Bi 而丧失其导电性。在 973~1073 K 温度下, 可以通过稀土掺杂 (如 Y、Dy 或 Er) 使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  稳定在  $\delta$  相中<sup>[3,21-23]</sup>。

3) 钙钛矿结构的  $\text{LaGaO}_3$  基氧化物。在 770~1100 K 温度范围内, 镓酸镧具有比稳定氧化锆更高的离子电导率<sup>[24]</sup>。Sr、Mg 掺杂的  $\text{LaGaO}_3$ , 即  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\sigma}$  (LSGM), 具有高离子电导率, 最早由 Ishihara 和 Feng 等人于 1994 年报道<sup>[25-26]</sup>。LSGM 电解质由于存在相位不稳定性、Ga 在高温下挥发、与 Ni 会在高温下反应形成离子绝缘的  $\text{LaNiO}_3$  等问题, 而较少被使用<sup>[3]</sup>。

4) 萤石结构的  $\text{CeO}_2$  基氧化物。在掺杂条件相同的情况下, 氧化钪的离子电导率大约比稳定氧化锆的离子电导率大一个数量级。这是因为  $\text{Ce}^{4+}$  的离子半径 (0.097 nm) 比  $\text{Zr}^{4+}$  的 (0.084 nm) 大, 产生更开放的结构有利于氧离子迁移, 所以钪基比锆基的电解质表现出更高的电导率<sup>[3]</sup>。但掺杂的  $\text{CeO}_2$  (DCO) 电解质中, Ce 元素存在 +3 和 +4 两种价态, 在还原性气氛中,  $\text{Ce}^{4+}$  易被还原成  $\text{Ce}^{3+}$ , 引起电子电导和制造成

本增加, 最终降低了电池的开路电压和输出功率, 也降低了电解质层的机械强度和燃料利用率。但在足够高的离子电流密度下, 电子电导会被抑制。为了获得高浓度的载流子 (即氧空位), 通过向萤石结构氧化物中掺杂/共掺杂二价或三价的稀土/碱土金属阳离子来实现电荷补偿。因此, 在中低温下钪基电解质表现出高的离子电导率, 不会显著降低 SOFC 的效率<sup>[27-33]</sup>。

图 2 为不同固体氧化物电解质材料的离子电导率变化。

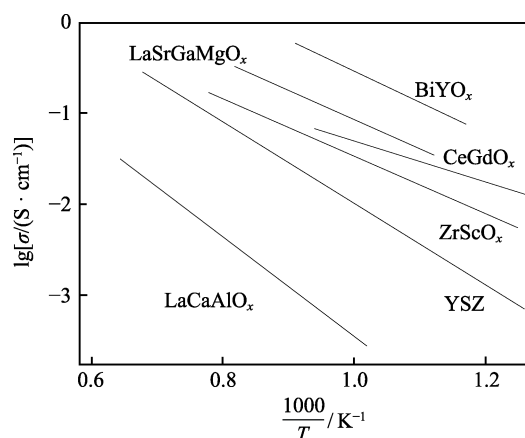


图 2 不同固体氧化物电解质材料的离子电导率变化比较图<sup>[10,34-35]</sup>

Fig.2 Comparison of ionic conductivity changes of various solid oxide electrolyte materials<sup>[10,34-35]</sup>

## 2 钪基电解质的研究进展

### 2.1 单掺杂的氧化钪

通过向氧化钪电解质中掺杂/共掺杂二价或三价的离子, 形成高浓度氧空位来实现电荷补偿<sup>[3]</sup>。在掺杂条件相同的情况下, 钪基电解质比锆基电解质表现出更高的电导率<sup>[3,36-37]</sup>。为了增加氧空位的浓度, 必须遵循最小晶格畸变使氧离子迁移率最大的原则<sup>[36-37]</sup>。对于掺杂稀土元素的钪基电解质, 研究最多的为钆 (Gd) 掺杂的氧化钪 (GDC) 和钐 (Sm) 掺杂的氧化钪 (SDC), 由于  $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{4+}$  的半径相近, 故缺陷结合能较低。

表 1 列出了部分单掺杂氧化钪的氧离子电导率。从表 1 可以看出,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  在 500 °C 时的电导率已经接近  $10^{-2}$  S/cm, 能够满足对中温电解质的基本要求, 因而这些电解质采用薄膜化技术可以用于中温燃料电池。

氧化钪电解质除单掺杂 Sm 和 Gd 外, 还可掺杂镧系等其他稀土阳离子和碱土金属离子。Arai 和 Yahiro 等<sup>[39]</sup>研究碱土金属氧化物 ( $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ )、稀土金属氧化物 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  等) 及氧化钇掺杂氧化钪电解质, 结果表明,

表 1 部分单掺杂氧化铈的氧离子电导率<sup>[38]</sup>Tab.1 Oxygen ions conductivity of some single doped cerium oxide<sup>[38]</sup>

DCO content	Dopant	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$		
		500 °C	600 °C	700 °C
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	Gd <sup>3+</sup>	0.0095	0.0253	0.0544
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	Gd <sup>3+</sup>	0.0053	0.0180	0.0470
Ce <sub>0.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	Sm <sup>3+</sup>	0.0033	0.0090	0.0200
Ce <sub>0.887</sub> Y <sub>0.113</sub> O <sub>1.9435</sub>	Y <sup>3+</sup>	0.0087	0.0344	0.1015

掺杂离子的尺寸是决定其在氧化铈基体中固溶度的主要因素, 由于稀土金属离子半径更接近 Ce<sup>4+</sup> 的半径, 所以稀土氧化物比碱土金属在氧化铈基体的固溶度大, 氧化钇和稀土金属在氧化铈中的极限固溶度达 40%, 而 SrO、CaO 在氧化铈中的极限固溶度分别只有 8% 和 23%, MgO 和 BaO 更低。值得注意的是, 尽管 Mg<sup>2+</sup> 的半径(0.089 nm)与 Ce<sup>4+</sup> 的半径(0.097 nm)最接近, 但固溶度值远低于 Ca<sup>2+</sup> 和 Sr<sup>2+</sup>, 说明离子半径不是决定掺杂离子固溶度的唯一因素。基于能量最低化原则, 马志芳等<sup>[40]</sup>研究了二价碱土金属掺杂氧化铈的固溶反应能, 固溶反应能取决于氧化铈的晶格能、异价离子氧化物晶格能以及缺陷形成能, 研究表明氧空位电荷补偿的固溶反应能最低, 因此氧空位是电荷补偿的最佳形式。在碱土金属氧化物系列中, 固溶反应能的大小为 BaO>MgO>SrO>CaO, 而在 La<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> 等三价掺杂中, 氧化钇的固溶反应能最小。所以, 氧化钇和氧化钙分别在稀土氧化物和碱土金属氧化物系列的固溶反应能最小, 因此具有最高的固溶极限<sup>[41]</sup>。

Grope<sup>[42]</sup>采用动力学模拟研究了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂氧化铈氧离子传导行为, 分析掺杂量对电导率的影响, 发现低掺杂量时, 电导率升高是由于氧空位增多的结果, 而高掺杂量时, 虽然氧空位增多, 但是氧空位与掺杂离子之间的静电引力作用以及氧空位之间的排斥力增强, 使氧空位迁移困难, 导致氧离子的电导率下降, 所以稀土掺杂量范围一般为 1%~10%。

## 2.2 双掺杂和多掺杂的氧化铈

采用两种或两种以上阳离子共掺杂不仅可以阻碍氧空位的有序化, 还可以调控氧化铈固溶体的晶格畸变。Herle 等人<sup>[43]</sup>报道了掺杂两种或两种以上阳离子的氧化铈的导电性能优于单掺杂。Guan 等<sup>[44]</sup>研究表明, 在 500 °C 时, Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.05</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>1.9</sub> 的氧离子电导率为 0.013 S/cm, 其为 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电导率的近 3 倍。研究发现, 在 500~700 °C 的温度范围内, Ce<sub>0.85</sub>Gd<sub>0.15-y</sub>Sm<sub>y</sub>O<sub>1.925</sub> (0.05≤y≤0.1) 的离子电导率明显高于单掺杂的氧化铈, 共掺杂不仅可以抑制电子电导, 还提高了电池的开路电压<sup>[45]</sup>。Wang 等<sup>[46]</sup>的研究表明, Y<sub>0.065</sub>Mg<sub>0.12</sub>Ce<sub>0.815</sub>O<sub>2-σ</sub> 离子的电导率比 Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> 稍高, 而且样品在还原状态下表现出比

GDC 更好的长期稳定性, 而且其成本比 GDC 低得多。

在陶瓷加工、成形、烧成和燃料电池操作过程中普遍存在 SiO<sub>2</sub> 杂质<sup>[47]</sup>, 这些杂质常聚集在晶界处而引起晶界电阻增加, 可通过添加晶界改进剂来降低晶界电阻。研究发现, 在氧化铈电解质中, 添加 MgO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均可以有效克服 SiO<sub>2</sub> 杂质对晶界电导率的影响<sup>[48]</sup>。Cho 等<sup>[48]</sup>研究了 CaO 添加对含有 0.05%SiO<sub>2</sub> 杂质的 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 晶界电导的影响, 相比未添加 CaO 的 GDC, 添加 2%CaO 可以将晶界电导率提高将近 50 倍, 而晶粒的电导率不受影响。WANG 等<sup>[49]</sup>发现 Gd<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 共掺杂 (Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>) 显著提高了氧化铈的烧结性能, 使其烧结温度减少 500 °C, Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.07</sub>Fe<sub>0.03</sub>O<sub>1.95</sub> 在 800 °C 时表现出最高的电导率 38 mS/cm, 比 Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> 电解质在 1500 °C 烧结 5 h 时的值高约 36%。SINGH 等人<sup>[50]</sup>提出 Gd<sup>3+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 共掺杂的 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.15</sub>O<sub>1.825</sub> 在 1300 °C 烧结 4 h 后, 密度达到理论密度的 85% 以上, 700 °C 时离子的电导率最高 (2.03×10<sup>-2</sup> S/cm), 活化能最低为 0.62 eV。Venkataramana 等人<sup>[51]</sup>进行了氧化铈的多掺杂实验, 部分 Ce<sup>4+</sup> 被 Pr<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> 替换形成 Ce<sub>1-x</sub>(Pr<sub>1/3</sub>Sm<sub>1/3</sub>Gd<sub>1/3</sub>)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>, 结果表明, Ce<sub>0.76</sub>Pr<sub>0.08</sub>Sm<sub>0.08</sub>Gd<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> 的离子电导率最高, 600 °C 时的电导率为 1.86×10<sup>-2</sup> S/cm, 激活能最小为 0.56 eV, 其热膨胀系数在 30~1000 °C 与常用的电极材料一致。Mori 等<sup>[52]</sup>研究发现, 在湿化氢气气氛中, (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.05</sub>)Ce<sub>0.825</sub>O<sub>1.891</sub> 比 Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> 更不易被还原, 因为它的离子电导率高, 抗还原性更好。(La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.05</sub>)Ce<sub>0.825</sub>O<sub>1.891</sub> 在 1000 °C 时的最大功率密度达到 0.82 W/cm<sup>2</sup>, 比 Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> 的大两倍多。多元掺杂可以有效地提高氧离子电导率, 但限于结构 (掺杂位置和掺杂浓度), 电导率的提高是有限的。

## 2.3 两相复合电解质

单相氧化铈固体电解质已得到广泛的研究和应用。然而, 掺杂二氧化铈电解质在还原气氛下 Ce<sup>4+</sup> 部分还原为 Ce<sup>3+</sup>, 会引起电子电导率增加, 导致短路, 从而降低开路电压, 同时也降低了机械强度<sup>[27-32]</sup>。为了解决该问题, Zhu 等人<sup>[33]</sup>对两相铈/盐基纳米复合材料进行了广泛的研究, 观察到纳米复合材料在较低温度 (300~600 °C) 下表现出更高的离子导电, 这就引入了一种新的 LT-SOFC 电解质材料。

### 2.3.1 掺杂氧化铈-碳酸盐复合电解质

盐类具有质子导电, 在复合材料中通过两相盐的界面导电, 构建两相界面并提供离子界面传导的功能, 以 CeO<sub>2</sub> 和共晶混合物 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 盐为基础的复合材料应用于 LT-SOFCs 的电解质。在各种铈/碳酸盐复合材料中, 在低温区 SDC/(Li-Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的最大电导率可达 10<sup>-1</sup> S/cm<sup>[53-54]</sup>。Liu 等<sup>[53]</sup>研究 (SNDC)/(Li-Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 复合电解质中发现, 含 20% 碳酸

盐的复合电解质的电导率最高, 在 481 °C 时电导率可达 0.01 S/cm, 原因是 SNDC 与  $(\text{Li-Na})_2\text{CO}_3$  界面的氧离子迁移路径增多。碳酸盐自身的离子电导率也会影响复合电解质的性能,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  在 900 °C 时的电导率分别为 5.4、2.8、2 S/cm, 二元碳酸盐电导率  $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3 > (\text{Li/K})_2\text{CO}_3$  [55]。Huang 等 [56] 也发现复合电解质空气中的电导率与盐的组成有关,  $\text{SDC-(Li/Na)}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SDC-(Li/K)}_2\text{CO}_3$  和  $\text{SDC-(Na/K)}_2\text{CO}_3$  在 500 °C 时的电导率分别为 0.071、0.067、0.044 S/cm。

三元复合碳酸盐熔融点的温度更低, 其电导率更高。Xia 等 [57] 发现  $\text{SDC-(Li/Na/K)}_2\text{CO}_3$  在 400 °C 时的离子电导率可达 0.05 S/cm, 在电流密度为 1300 mA/cm<sup>2</sup> 的情况下, 输出功率为 720 mW/cm<sup>2</sup>, 远远高于其他二元碳酸盐复合电解质的电导率。复合电解质有很高的电导率, 在工作温度范围内, 碳酸盐处于熔融状态, 电导率的稳定性显得尤为重要。Benamira 等人 [55] 对  $\text{GDC-(Li/K)}_2\text{CO}_3$  电导率的长期稳定性进行了研究, 结果表明, 在 600 °C 下 1500 h 内, 材料的电导率基本维持在 0.08 S/cm。相比其他硫酸盐、卤化物、氢氧化物等复合电解质, 氧化钪-碳酸盐复合电解质最成功地用于中温燃料电池中 [3]。

### 2.3.2 两种电解质复合的电解质

影响界面电导率变化的两个因素为同相界面和两相间的异相界面。前者可能由于杂质的聚集而降低电导率, 而后者可以提高导电能力 [58]。Pandey 等人 [59] 合成了 YSZ-SDC 复合电解质, 并对其电学性能进行了研究, 发现异相界面为离子提供了运输通道, 导致离子电导率显著增加, 且随着 SDC 质量比的增加, 电导率增加。当 YSZ 与 SDC 的质量比为 8.5 : 1.5 时, 在 400~700 °C 范围内的电导率大于 YSZ 的电导率, 这是由于在复合电解质体系中, 随着 SDC 的加入, 电极极化显著降低。Li 等人 [58] 将钐、钕共掺杂二氧化钪 (SNDC) 与硅酸镧 ( $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  缩写为 LSO) 以不同比例混合, 然后分别在 1500 °C 和 1550 °C 烧结制成复合电解质, 发现 SNDC-LSO 复合电解质的密度高, LSO 的加入可抑制 SNDC 晶粒长大, 并引起了复合电解质导电行为的变化。在 1500 °C 下烧结可获得不同配比的致密样品, 电导率随着添加 LSO 含量的变化而变化, 因为复合电解质的电导率受界面区离子导电的影响 (包括 SNDC 晶界的数量和异质界面的数量)。在不同组分中, 含 30% LSO 的复合电解质的电导率最高 (在 500 °C 下可达 0.0036 S/cm), 与 SNDC 相比提高了 37%, 在低氧分压下进行测试, 表明该复合电解质具有很高的化学稳定性。

## 3 钪基电解质薄膜的制备

降低 SOFC 的工作温度, 以降低成本, 提高燃料电池的使用寿命, 是 SOFC 发展面临的重大技术挑战

之一。然而, SOFC 工作温度的降低会导致一些问题, 如电解质的欧姆下降产生电极过电压 [60]。为了克服这些电池性能损失, 降低电解质电阻率是必要的, 可以通过降低电解质的厚度来实现, 主要是采用薄膜技术, 减小电解质的厚度 ( $< 10 \mu\text{m}$ ), 从而减小其欧姆损失。大量的实验表明, 与厚膜相比较, 薄膜有更好的化学均匀性, 而且可以更方便地控制成分。目前, 电解质薄膜化的制备技术很多, 按照成膜原理的不同, 大致可以分为陶瓷粉末法 (如流延、丝网印刷、电泳沉积等)、化学法 (化学气相沉积、喷雾热解、溶胶-凝胶等) 和物理法 (脉冲激光沉积、真空溅射、热喷涂等) [10-13]。

### 3.1 陶瓷粉末法

#### 3.1.1 流延成形法

流延成形法的成膜效率高, 薄膜均匀性好, 可以制备大面积膜片, 且设备简单、操作方便、工艺稳定、可连续生产、成本低。但流延膜片干燥固化过程中容易产生裂纹、皱纹, 故而对于干燥条件有严格的控制要求, 所以这种方法不适合制备厚度小于  $5 \mu\text{m}$  薄膜 [61]。Cheng 等 [62] 采用流延成形法制备了 Ni-GDC/GDC 复合膜, 其中 GDC 电解质膜厚度为  $15 \mu\text{m}$ , 然后用丝网印刷法制备了 LSCF 阴极, 在 650 °C  $\text{H}_2/\text{O}_2$  气氛下, 电池功率密度可达 863 mW/cm<sup>2</sup>。

#### 3.1.2 丝网印刷法

与其他技术相比, 丝网印刷法制备电解质薄膜技术已经相当成熟, 其设备简单、成本低、操作简单, 便于大规模生产, 缺点是浆料中难免存在气泡及干燥固化过程中易发生龟裂, 所以需要采取静置等方法消除气泡, 严格控制干燥过程避免龟裂。Zhao 等人 [63] 通过优化了印刷时间、油墨组成、烧结温度等丝网印刷工艺参数, 成功地在 NiO-SDC 阳极衬底上制备了钐掺杂的氧化钪 (SDC) 电解质膜。为了获得致密的 SDC 薄膜, 需要进行 7 次或 7 次以上的印刷处理。另外发现, 含 40% SDC 粉末的油墨用于丝网印刷时的效果最好, 最佳烧结温度为 1400 °C, 单电池在 600 °C 时的开路电压为 0.82 V, 输出功率密度为 0.5 W/cm<sup>2</sup>。

#### 3.1.3 浆料涂覆法

浆料涂覆法设备成本低、工艺简单、成膜较薄。Ai 等 [64] 采用浆液旋涂法制备了  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC) 薄膜, 1400 °C 烧结 4 h 后得到  $15 \mu\text{m}$  厚的致密薄膜。单电池在 450 °C 和 500 °C 下的开路电压分别为 0.85、0.83 V, 最大输出功率密度分别为 103、225 mW/cm<sup>2</sup>。

#### 3.1.4 电泳沉积 (EPD)

电泳沉积时间短、电解质膜厚度薄、成本低、环境友好。相比直流电泳沉积 (DC-EPD), 交流电泳沉积 (AC-EPD) 可制备更加致密的薄膜。Hu 等 [65] 采用 AC-EPD 技术, 成功地制备了均匀、无气泡、光滑的



钪掺杂二氧化铈 (GDC) 膜。在 pH 值为 9.0 时, GDC 颗粒在水溶液中分散良好, 交流电流通过在沉积电池的电极上施加不对称的方波电压来实现。最佳频率为 1 kHz, 沉积速率可达  $2.35 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。在频率为 1 kHz 下, 沉积厚度随时间的增加而单调增加, 这表明通过该法可以精确地调节沉积层厚度。

## 3.2 化学法

常见的化学法主要是喷雾热解法, 其工艺简单, 不需要高真空设备, 在常压即可进行, 沉积速率快, 易于实现工业化生产, 且能大面积沉积薄膜, 可在立体表面上沉积, 可选择的前驱体较多, 容易控制薄膜的化学计量比, 而且可以改变前驱物溶液中组分浓度, 从而获得多层膜或组分梯度膜, 通过调节雾化参数可以灵活控制膜厚, 与溶胶凝胶法相比较, 可以制备厚膜。Raquel 等人<sup>[66]</sup>利用喷雾热解法制备氧化钪掺杂的氧化铈 (CGO) 电解质薄膜, 研究表明空气流速对喷雾液滴的大小有影响, 进而影响膜的质量, 沉积后的薄膜呈晶体状, 膜沉积 12 个循环时, 薄膜的平均厚度为  $3.30 \mu\text{m}$ , 在  $650^\circ\text{C}$  下单电池最大功率密度为  $510 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

## 3.3 物理法

### 3.3.1 直接溅射法

溅射法制备电解质薄膜较为致密, 装置简单, 原料易得, 成本低, 但沉积速度慢, 薄膜质量差, 很难避免裂纹、针孔等缺陷, 该方法适用于在光滑基质表面沉积电解质薄膜。Brahim 等<sup>[67]</sup>在 LSM 阴极表面制备了由 GDC 和 YSZ 组成的双涂层, 在氧气: 氩气混合气氛 ( $2.5: 40 \text{ mL}/\text{min}$ ) 下, GDC 薄层首先被溅射到 LSM 衬底上, 电流放电保持在  $0.7 \text{ A}$  的恒定值 ( $20 \text{ kHz}$  的脉冲频率)。当沉积室内总压力从  $0.77 \text{ Pa}$  降到  $0.74 \text{ Pa}$  时, 总沉积时间接近  $10 \text{ h}$  时产生  $2 \mu\text{m}$  厚的 GDC 薄膜, 而后在该薄膜上沉积更薄的 YSZ 层。研究表明, 为了增加总电导率, 不仅需要减小膜层厚度, 还需要优化 GDC 和 YSZ 之间的厚度比。

### 3.3.2 等离子喷涂

大气等离子喷涂法 (APS) 的工艺特点决定了其在制备电解质薄膜时, 很难一步制备致密的薄膜, 并且薄膜易出现微裂纹, 需要通过一些前处理来保证薄膜的质量, 这样便增加了工艺成本, 限制了其工业应用。与 APS 相比, 真空等离子喷涂 (VPS) 制备的薄膜更加致密, 膜层与基体结合更好, 更适合制备电解质薄膜, 但 VPS 成本更高。Liu 等<sup>[68]</sup>采用喷涂-共压的方法, 以  $\text{H}_2$ -3% $\text{H}_2\text{O}$ /空气为燃料, 空气为氧化剂, 制备致密的  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  电解质层, 厚度为  $10 \mu\text{m}$ , 电池在  $450^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  下, 开路电压分别为  $0.903$ 、 $0.984 \text{ V}$ 。在  $600$ 、 $550$ 、 $500$ 、 $450$ 、 $400^\circ\text{C}$  下, 电池产生的峰值功率密度分别为  $1329$ 、 $863$ 、 $454$ 、

$208$ 、 $83 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

### 3.3.3 脉冲激光沉积法 (PLD)

利用 PLD 技术易沉积多元化合物薄膜, 其激光能量高, 靶材可选择的范围广, 可通过调节激光能量等参数方便控制沉积速度, 但该法的沉积速度慢, 因可控的参数多, 导致薄膜质量较差, 且设备昂贵, 生产成本低。Yang 等<sup>[69]</sup>利用 PLD 技术制备了氧化钪稳定的氧化锆 (ScSZ)/SDC 双层电解质薄膜, 其中 ScSZ 的厚度为  $1 \mu\text{m}$ , SDC 膜层的厚度为  $6\sim 7 \mu\text{m}$ 。在  $550^\circ\text{C}$  时, 单电池输出功率密度为  $0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ , 在  $600^\circ\text{C}$  时达到  $0.9 \text{ W}/\text{cm}^2$ , 开路电压大于  $1.04 \text{ V}$ 。

## 4 结语与展望

降低工作温度是降低 SOFC 制备和使用成本的主要措施, 其对 SOFC 商业化进程具有推动作用。SOFC 工作温度的降低需求, 必然伴随着电解质材料的革新及发展, 即开发在低温下具有较高电导率的电解质材料。另外, 为了提高电池系统的输出性能, 降低电池运行过程中的极化损失, 仍然是未来 SOFC 研究和生产的主攻方向。所以, 开发适用于中、低温 SOFC 的新型电解质材料和致密薄膜制备工艺必然, 是未来研究的热点和重点。除了开发新型中低温高电导电解质材料以外, 还可对现有成熟电解质材料进行掺杂改性, 以改善其中低温导电性能。通过对掺杂剂类型、浓度、晶粒尺寸、晶界杂质等进行调控, 对现有固体电解质进行掺杂改性, 从而改善其低温导电性能。鉴于单掺杂氧化铈电解质在还原气氛下具有电子电导性质, 导致开路电压降低, 可采用共掺杂进行改善。作为中、低温电解质材料, 尽管氧化铈基材料的研究尚有很长的路要走, 但其与不断发展的先进薄膜制备技术相结合, 相信在不久的将来其在 SOFC 研究和应用方面将会获得更加喜人的成绩。

## 参考文献:

- [1] SCHAFFBAUER W, MENZLER N H, BUCHKREMER H P. Tape Casting of anode supports for solid oxide fuel cells at Forschungszentrum Jülich (pages 125-135)[J]. International journal of applied ceramic technology, 2014, 11(1): 125-135.
- [2] HOLTAPPELS P, SOROF C, VERBRAEKEN M C, et al. Preparation of porosity-graded soft anode substrates[J]. Fuel cells, 2010, 6(2): 113-116.
- [3] JAISWAL N, TANWAR K, SUMAN R, et al. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 781: 984-1005.
- [4] 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.
- [5] JIANG S P, ZHEN Y. Mechanism of Cr deposition and its application in the development of Cr-tolerant cathodes of solid oxide fuel cells[J]. Solid state ionics, 2008, 179: 1459-1464.
  - [6] GAN S N, QU W, IVEY D G, et al. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects[J]. Journal of power sources, 2009, 195(6): 1529-1542.
  - [7] SHAH M, VOORHEES P W, BARNETT S A. Time-dependent performance changes in LSCF-infiltrated sofc cathodes: The role of nano-particle coarsening[J]. Solid state ionics, 2011, 187(1): 64-67.
  - [8] SAHIBZADA M, STEELE B C H, BARTH D, et al. Operation of solid oxide fuel cells at reduced temperatures[J]. Fuel, 1999, 78(6): 639-643.
  - [9] PAUTANEN M, PULKKINEN V, TALLGREN J, et al. Effects of the first heat up procedure on mechanical properties of solid oxide fuel cell sealing materials[J]. Journal of power sources, 2015, 284: 511-516.
  - [10] 冯潇, 赵雪雪, 邢亚哲. 热喷涂制备固体氧化物燃料电池电解质层的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 24-31.  
FENG Xiao, ZHAO Xue-xue, XING Ya-zhe. Research progress on preparation of solid oxide fuel cells[J]. Electrolyte layer by thermal spraying, 2019, 48(4): 24-31.
  - [11] BRETT D J L, ATKINSON A, BRANDON N P, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Chemical society reviews, 2008, 37(8): 1568-1578.
  - [12] ZHANG Yao-hui, HUANG Xi-qiang, LU Zhe, et al. A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing[J]. Journal of power sources, 2006, 160(2): 1065-1073.
  - [13] CHEN Kong-fa, LV Zhe, AI Na, et al. Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2006, 160(1): 436-438.
  - [14] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. Progress in materials science, 2015, 72: 141-337.
  - [15] 邢亚哲, 郝建民. 热喷涂制备固体氧化物燃料电池的研究现状[J]. 电源技术, 2010, 34(2): 207-209.  
XING Ya-zhe, HAO Jian-min. Review of solid oxide fuel cell fabricated by thermal spraying[J]. Chinese journal of power sources, 2010, 34(2): 207-209.
  - [16] ZHENG K Q, NI M, SUN Q, et al. Mathematical analysis of SOFC based on co-ionic conducting electrolyte[J]. Actamechanica sinica, 2013, 29(3): 388-394.
  - [17] YANG L, WANG S, LOU X, et al. Electrical conductivity and electrochemical performance of cobalt-doped  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode[J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36: 2266-2270.
  - [18] PATAKANGAS J, MA Y, JING Y F, et al. Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC) [J]. Journal of power sources, 2014, 263: 315-331.
  - [19] 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(1-4): 133-139.
  - [20] JACOBSON A J. Materials for solid oxide fuel cells[J]. Chemistry of materials, 2009, 22(3): 660-674.
  - [21] MALAVASI L, FISHER C A J, ISLAM M S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features [J]. Chemical society reviews, 2010, 39(11): 4370-4387.
  - [22] ERMS I, SHAIKH S P. Study of crystallographic, thermal and electrical properties of  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{O}_3)_y$  electrolyte for SOFC application[J]. Ceramics international, 2018, 49: 240-251.
  - [23] 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(1-4): 135-149.
  - [24] TAKAHASHI T, IWAHARA H, NAGAI Y. High oxide ion conduction in sintered  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  containing SrO, CaO or  $\text{La}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of applied electrochemistry, 1972, 2(2): 97-104.
  - [25] ISHIHARA T, MATSUDA H, TAKITA Y. Doped  $\text{LaGaO}_3$  perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor[J]. Journal of the American chemical society, 1994, 116(9): 3801-3803.
  - [26] FENG M, GOODENOUGH J B. A superior oxide-ion conductor[J]. Eur j solid inorg chem, 1994, 31: 663-672.
  - [27] DOSHI R, RICHARDS V L, CARTER J D, et al. Development of solid - oxide fuel cells that operate at 500 °C [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(4): 1273-1278.
  - [28] GODICKEMEIER M, SASAKI K, GAUCKLER L J. Operation principles for fuel cells with mixed ionic electronic conductors[J]. European sofc forum, 1996, 7: 717-726.
  - [29] LI L C, LU L Z, XIE H Q. Electrolytic domain boundary between ionic and electronic conduction of doped ceria [J]. Journal of materials science & technology, 1998(5): 3-5.
  - [30] GUO X, WASER R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria[J]. Progress in materials science, 2006, 51(2): 151-210.
  - [31] ZHANG T S, MA J, KONG L B, et al. Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes[J]. Solid state ionics, 2004, 167 (1-2): 203-207.
  - [32] KIM S, MAIER J. On the conductivity mechanism of nanocrystalline ceria[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(10): J73-J83.
  - [33] ZHU B, MAT M D. Studies on dual phase ceria-based composites in electrochemistry[J]. International journal of electrochemical sciences, 2006, 1(8): 383-402.
  - [34] KENDALL K. Progress in solid oxide fuel cell materials[J]. International materials reviews, 2005, 50(5): 257-266.
  - [35] FERGUS W J. Electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2006, 162(1): 30-40.
  - [36] WANG D Y, PARK D S, GRIFFITH J, et al. Oxygen-ion conductivity and defect interactions in yttria-doped ceria [J]. Solid state ionics, 1981(2): 95-105.
  - [37] NOWICK A S. Dielectric relaxation from a network of charged defects in dilute  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  solid solutions[J]. Solid state ionics, 1981, 5: 551-554.
  - [38] STEELE B C H. Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C [J]. Solid state ionics, 2000, 129(1-4): 95-110.

- [39] MINERVINI L, ZACATE M O, GRIMES R W. Defect cluster formation in  $M_2O_3$ -doped  $CeO_2$ [J]. *Solid state ionics*, 1999, 116(3-4): 339-349.
- [40] 马志芳, 梁广川, 梁金生. 碱土金属氧化物掺杂氧化铈基电解质材料中的晶格缺陷[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(6): 663-667.  
MA Zhi-fang, LIANG Guang-chuan, LIANG Jin-sheng. Crystal defect behaviors in  $CeO_2$ -based electrolyte doped with alkaline earth oxides[J]. *Acta physica-chimica sinica*, 2005, 21(6): 663-667.
- [41] ANDERSSON D A, SIMAK S I, SKORODUMOVA N V, et al. Optimization of ionic conductivity in doped ceria[J]. *Proceedings of the national academy of sciences*, 2006, 103(10): 3518-3521.
- [42] DE BERNARDI-MARTÍN S, GÓMEZ-GARCÍA D, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A, et al. A first study of the high-temperature plasticity of ceria-doped zirconia polycrystals[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(16): 3357-3362.
- [43] HERLE J V, SENEVIRATNE D, MCEVOY A J. Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(6-7): 837-841.
- [44] GUAN X, ZHOU H, LIU Z, et al. High performance  $Gd^{3+}$  and  $Y^{3+}$  co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Materials research bulletin*, 2008, 43(4): 1046-1054.
- [45] WANG F Y, CHEN S, CHENG S.  $Gd^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochemistry communications*, 2004, 6(8): 743-746.
- [46] WANG F Y, CHENG S, CHUNG C H, et al. YO and MgO co-doped ceria based electrolytes[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2006, 10(11): 879-885.
- [47] STEELE B C H. Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C[J]. *Solid state ionics*, 2000, 129: 95-110.
- [48] CHO P S, LEE S B, CHO Y H, et al. Effect of CaO concentration on enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria[J]. *Journal of power sources*, 2008, 183(2): 518-523.
- [49] WANG Z, ZENG Y, LI C, et al. Structures and electrical conductivities of  $Gd^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  co-doped cerium oxide electrolytes sintered at low temperature for ILT-SOFCs[J]. *Ceramics international*, 2018, 44: 10328.
- [50] SINGH M, SINGH A K. Studies on structural, morphological, and electrical properties of  $Ga^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  co-doped ceria ceramics as solid electrolyte for IT-SOFCs[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2019.
- [51] VENKATARAMANA K, MADHURI C, REDDY Y S, et al. Structural, electrical and thermal expansion studies of tri-doped ceria electrolyte materials for IT-SOFCs[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 719: 97.
- [52] MORI T, DRENNAN J, LEE J H, et al. Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped  $CeO_2$ -based systems[J]. *Solid state ionics*, 2002, 154: 461-466.
- [53] LIU W, LIU Y, LI B, et al. Ceria ( $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ )/carbonates composite electrolytes with high electrical conductivity at low temperature[J]. *Composites science and technology*, 2010, 70(1): 181-185.
- [54] ZHU B, MELLANDER B E. Proton conduction in nitrate-based oxides and related ceramics at intermediate temperatures[J]. *Solid state ionics*, 1994, 70: 285-290.
- [55] BENAMIRA M, RINGUEDÉ A, ALBIN V, et al. Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight[J]. *Journal of power sources*, 2011, 196(13): 5546-5554.
- [56] 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.
- [57] XIA C, LI Y, TIAN Y, et al. A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction[J]. *Journal of power sources*, 2009, 188(1): 156-162.
- [58] LI T, WANG K, YUAN Y, et al. Interface dominated conductivity change in  $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Nd_{0.1}O_{2-\delta}/La_{0.33}Si_6O_{26}$  composite electrolyte[J]. *Solid state ionics*, 2019, 331: 12-17.
- [59] PANDEY R, SINGH P. Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized via glycine-nitrate method[J]. *Ceramics international*, 2017, 43: 11692.
- [60] JIANG Y, VIRKAR A V. A high performance, anode-supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol[J]. *Cheminform*, 2010, 32(42): 706.
- [61] 毛宗强, 王诚. 低温固体氧化物燃料电池[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.  
MAO Zong-qiang, WANG Cheng. Low temperature solid oxide fuel cells[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2013.
- [62] CHENG J G, FU Q X, LIU X Q, et al. Preparation and performance of IT-SOFC with anode-supported thin GDC electrolytes by tape casting process[J]. *Key engineering materials*, 2002, 224: 173-178.
- [63] ZHAO L, HUANG X, ZHU R, et al. Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen-printing used as electrolyte in IT-SOFC[J]. *Journal of physics and chemistry of solids*, 2008, 69(8): 2019-2024.
- [64] AI N, LÜ Z, CHEN K, et al. Low temperature solid oxide fuel cells based on  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$  films fabricated by slurry spin coating[J]. *Journal of power sources*, 2006, 159(1): 637-640.
- [65] HU S, LI W, LI W, et al. Aqueous electrophoretic deposition of gadolinium doped ceria[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2019, 579: 123717.
- [66] REOLON R P, HALMENSCHLAGER C M, NEAGU R, et al. Electrochemical performance of gadolinia-doped ceria (CGO) electrolyte thin films for ITSOFC deposited by spray pyrolysis[J]. *Journal of power sources*, 2014, 261: 348-355.
- [67] MINH N Q, TAKAHASHI T. Science and technology of ceramic fuel cells[M]. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [68] LIU Q L, KHOR K A, CHAN S H. High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode[J]. *Journal of power sources*, 2006, 161(1): 123-128.
- [69] YANG D, ZHANG X, NIKUMB S, et al. Low temperature solid oxide fuel cells with pulsed laser deposited bi-layer electrolyte[J]. *Journal of power sources*, 2007, 164(1): 182-188.