

引文格式:王亚丽,孙航宇,李晓艳,等. 固体氧化物燃料电池电解质材料研究进展[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(3): 36–46.
WANG Yali, SUN Hangyu, LI Xiaoyan, et al. Research progress of electrolyte materials for solid oxide fuel cell[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 36–46.

固体氧化物燃料电池电解质材料研究进展

王亚丽, 孙航宇, 李晓艳, 李明川, 付云枫, 杜国山, 陈宋璇

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 固体氧化物燃料电池(SOFC)电解质作为离子传输的重要载体,决定着 SOFC 的运行温度和电化学效率。根据 SOFC 的运行温度电解质材料分为高温电解质($>850\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中温电解质($650\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$)和低温电解质($<650\text{ }^{\circ}\text{C}$)。氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是高温电解质中应用最多的离子传导型电解质,其氧离子电导率偏低,高温运行条件下电池寿命短;氧化钪稳定氧化锆(ScSZ)和 LaGaO_3 基电解质都适用于中温 SOFC, ScSZ 电解质因原材料成本较高限制了其商业化应用, LaGaO_3 基电解质由多种元素合成制备,容易引入杂质相,进而增大材料内阻;氧化铈基(GeO_2)材料和具有立方萤石型结构的氧化铋($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)材料在低温环境中具有稳定的离子电导率,然而,这两种材料在氧化还原气氛下易被还原,从而导致 SOFC 电池内部短路; BaCeO_3 基质离子传导型电解质的研发尚处于初级阶段,其掺杂改性机理复杂,仍需要进行深入理论分析。未来,降低电解质材料使用温度、稳定电解质材料晶相结构、提高电解质材料离子电导率和降低电解质材料的制备成本是 SOFC 电解质研究和发展的重要方向。

[关键词] 固体氧化物燃料电池(SOFC); 电解质; 运行温度; 离子电导率; 晶相结构; 制备成本; 薄膜制备

[中图分类号] TM911

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2025)03-0036-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.004

0 引言

我国以煤为主的能源消费结构影响了环境质量,而发展氢能是实现能源结构转型升级、纾解环境问题的有效途径^[1-2]。固体氧化物燃料电池(SOFC),是一种能实现氢能和当前化石燃料高效清洁利用的绿色能源转换技术,并且与我国现有能源供应系统兼容^[3],加速推动多燃料供给的 SOFC 技术将改善我国能源结构,推进“双碳”目标的实现。国家相关部门相继出台了一系列的文件来规划 SOFC 技术的发展,如《能源技术革命创新行动计划

(2016—2030 年》中提到积极推进 SOFC 系统集成技术研究,《氢能产业发展中长期规划(2021—2035 年)》、《“十四五”能源领域科技创新规划》则重点提及支持 SOFC 技术的攻关。由此可见,SOFC 技术的开发是推进我国能源结构优化的重要渠道。

欧美、日韩等发达国家和地区已具备成熟的 SOFC 技术,发展了以 Bloom Energy、Ceres Power、日本三菱为代表的多具有特色技术的 SOFC 企业,形成了瓦级固定式 SOFC 发电系统^[4,5]。而我国由于在 SOFC 技术方面研发起步晚、应用技术薄弱、关键技术缺失,与国外水平相差甚远^[6]。

SOFC 由电化学反应场所、传导电子的阴/阳极材料和传导离子的电解质材料构成^[7],其中,电解质材料的性质决定了 SOFC 的工作温度和发电效率,同时也影响着与其适配的阴/阳极材料体系和制备工艺的选择^[8]。因此,开发高强度、高电导率和高致密性的电解质材料成为当前的重要研究方向之一。本文概括了电解质材料的特性、种类、制备方法

[收稿日期] 2024-11-18 [修订日期] 2024-12-18

[录用日期] 2024-12-21 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 王亚丽(1997—),博士研究生,从事固体氧化物燃料电池钪锆电解质材料的研发。

[通信作者] 杜国山(1980—),硕士研究生,从事稀土金属、冶金、燃料电池的研发。

[基金项目] 中国恩菲自研项目(YZ2389);中国五矿科创基金项目。

及其对 SOFC 电化学性能的影响,并综述了近几年 SOFC 中电解质材料的研究应用,展望了电解质材料未来发展方向。

1 电解质特性

图 1 为典型的 SOFC 结构^[7],SOFC 单元由阴极、阳极和电解质构成。燃料(氢气)在阳极被氧化,释放出电子;氧气在阴极被还原为氧离子,氧离子通过电解质迁移到阳极,与燃料(氧气)反应生成水或其他产物,同时电子通过外部电路流动,形成电流,实现电能的输出。电解质作为 SOFC 的离子传导核心,其微观结构(晶界、缺陷、相组成)和宏观形貌(厚度、致密度)直接决定离子迁移路径和活化能,进而主导电池的工作温度与输出性能;电解质与电极的化学兼容性(界面反应能垒)和热膨胀匹配性(热膨胀系数)共同约束电池堆的设计边界,影响连接体选材与烧结工艺窗口^[9-11]。

随着对 SOFC 性能要求的提高,电解质材料的性能需要不断改善,这就要求电解质必须具备优良的特性以适应 SOFC^[12,13]:①良好的离子/质子导体和电子绝缘体,保证高效的离子/质子传导,降低欧姆极化损失和提高发电效率;②良好的致密性,阻碍阴极氧气和阳极燃料的互相渗透,保证阴阳极电化学反应的正常进行,同时降低电解质内阻;③良好的相容性,使得阴阳极材料与电解质材料的热膨胀性相互匹配,阻碍化学反应和界面扩散;④高度的稳定性,保证电解质材料在室温至高温工作范围内的化学稳定性、热稳定性、形貌和尺寸稳定性;⑤良好的力学性能和耐热冲击性,易于电解质的加工和组装;⑥较低的成本,利于电解质材料的应用推广。因此,设计开发高性能电解质材料对于高转化效率的 SOFC 的发展具有重要的意义。

2 电解质的种类

电解质材料的种类决定了 SOFC 的运行温度^[10],根据 SOFC 的运行温度可划分为以下 3 类:将运行温度高于 850 °C 的电解质材料称为高温电解质;将运行温度介于 650 ~ 850 °C 的电解质材料称为中温电解质;将运行温度低于 650 °C 的电解质材料称为低温电解质。

2.1 高温电解质

氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是高温 SOFC 中应用

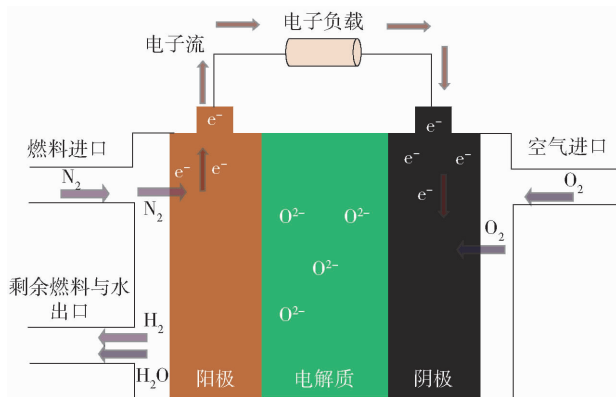


图 1 SOFC 的组成结构^[7]

Fig.1 The component and structure of SOFC^[7]

最多的离子传导型电解质,尤其稳定应用在 1 kW ~ 1 MW 的商业 SOFC 电堆中^[14,15]。YSZ 在 850 ~ 1 000 °C 温度范围具有较好的离子电导率,在宽泛的氧分压范围几乎无电子导电性,且来源广泛、成本低廉^[16]。当掺杂 8 mol% Y_2O_3 后,YSZ 在 800 °C 和 1 000 °C 时的离子电导率分别为 0.036 S/cm 和 0.164 S/cm^[17]。高温操作环境容易使 YSZ 电解质的力学性能变差,因此 Lu 等^[18]在 YSZ 中添加 30% (质量比)的四方氧化锆多晶(TZP),使 YSZ 的抗弯强度提高到 300 MPa,断裂韧性提高到 3.7 MPa · m^{1/2},电导率在 1 000 °C 时为 0.11 S cm⁻¹。然而,YSZ 的电导率随温度降低迅速衰减,难以满足 SOFC 在中低温下的运行需求。因此,研究者通过调控电解质薄膜的厚度来降低 YSZ 电解质的内阻,如 Chuankrerkkul 等^[19]在多孔 NiO-YSZ 阳极板上沉积了 8% (物质的量比)的 YSZ,烧结后得到厚度介于 2 ~ 3 μm 的致密 YSZ 电解质薄膜,SOFC 单电池的开路电压为 1.06 V (800 °C)。如图 2 所示,Lee 等^[20]通过磁控溅射法制备了厚度仅为 1.4 μm 的 YSZ 电解质薄膜,并组装了 SOFC 单电池,测试发现该电池在 600 °C 下的输出功率为 1 700 mW cm⁻²,并在 200 mA cm⁻²的恒定电流下平稳运行 7 h。虽然降低 YSZ 电解质薄膜的厚度可以有效降低电池的欧姆电阻,但是过薄的电解质会破坏电池的机械强度。

YSZ 的氧离子电导率偏低,只适合于高温运行的 SOFC,而较高的运行温度会引发一系列问题,如材料微相结构转变、电极腐蚀和有害界面扩散、电解质及电极材料匹配性差、电池寿命缩减、电池密封难

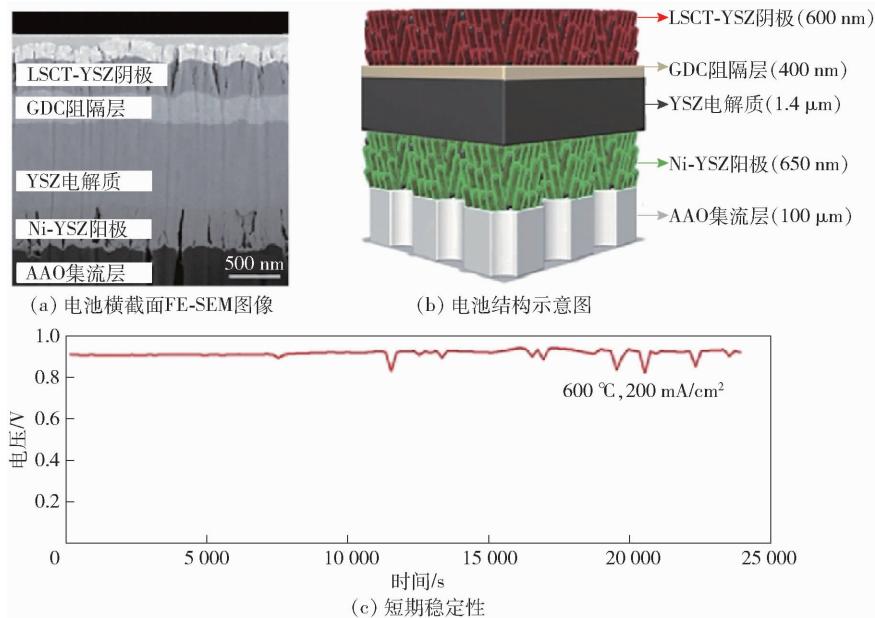


图2 Ni-YSZ 阳极支撑型电池结构及稳定性测试^[20]

Fig.2 Ni-YSZ anode-supported cell structure and stability test^[20]

度大、热冷循环不充分和开发成本高等^[21-23]。因此,需要研究适用于中低温条件下的新型电解质薄膜材料。

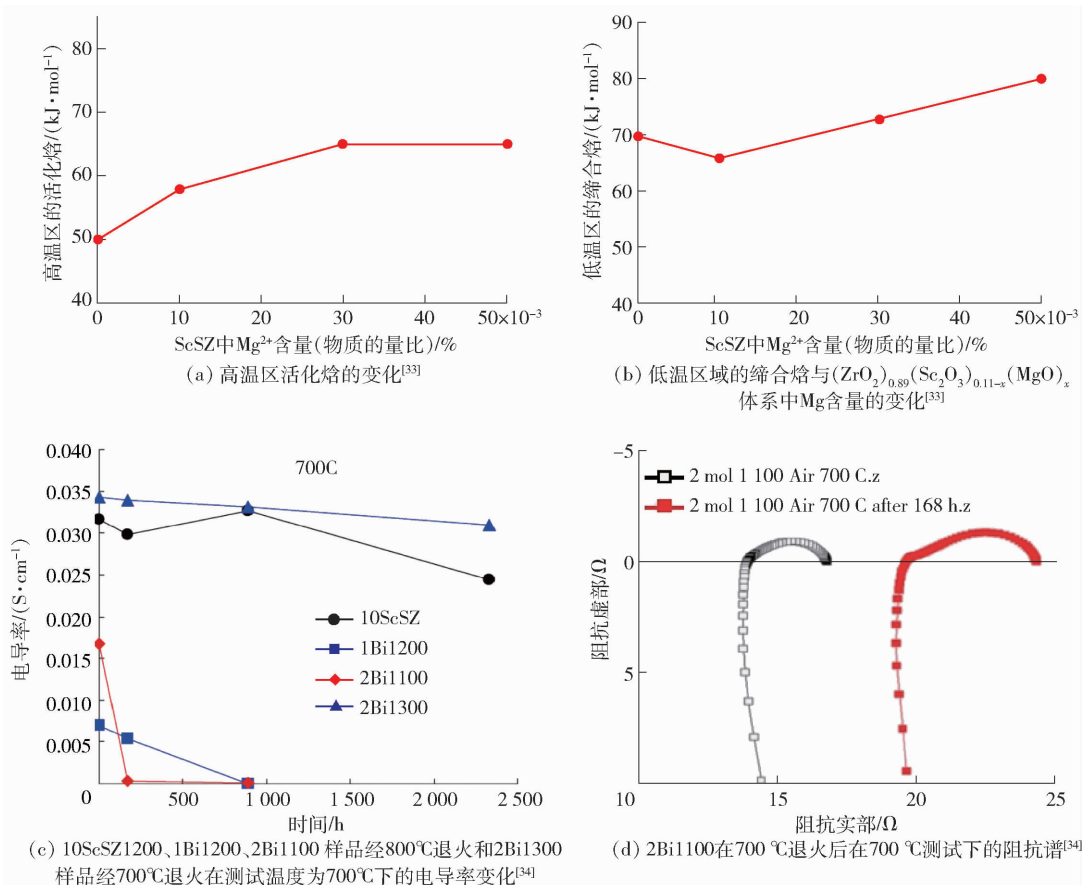
2.2 中温电解质

氧化钪稳定氧化锆(ScSZ)电解质材料在中温范围(650~850℃)可以维持较高的离子电导率。相较于 Y^{3+} 、 Sc^{3+} (0.84 Å)与 Zr^{4+} (0.87 Å)的半径更为接近, Sc^{3+} 更利于氧离子的迁移,因此,ScSZ电解质在800℃的离子电导率约为 0.12 S cm^{-1} ,接近YSZ在950℃的电导率;在1000℃时ScSZ的电导率为 0.34 S cm^{-1} ,约为8YSZ(8 mol%的氧化钇掺杂氧化锆)的3倍^[24-26]。具有高离子电导率的ScSZ在低于600℃时易发生立方到菱方的相结构转变,引起电导率的突降^[27]。因此,有学者通过调控 Sc_2O_3 含量和共掺杂的方法,研究ScSZ体系的低温立方相结构和抗电导老化性能。Yamamoto等^[28]发现, Sc_2O_3 物质的量比为5%~9%时,ScSZ体系以立方相结构为主; Sc_2O_3 物质的量比为10%~15%时,ScSZ体系以菱形相结构为主。Ukai等^[29]发现,ScSZ体系中 Sc_2O_3 物质的量比为8%时,具有稳定的立方相结构和较高的离子电导率;然而, Sc_2O_3 物质的量比过高(10%~12%)时,会导致菱形相的形成,降低离子扩散,进而引发电解质破裂。通过共掺杂Mn^[30]、Ce^[31]、Dy^[32]、Mg^[33]等金属元素也可以防

止菱形相的形成,增强ScSZ立方相的结构稳定性,提高电解质的离子电导率。如图3(a)(b)所示,在ScSZ中掺杂物质的量比为0.03%的Mg,有利于形成高度均一的单向立方结构,改善电解质从高温至中低温的活化能^[33]。图3(c)(d)显示,在ScSZ中掺杂物质的量比为2%的Bi,可显著提升SOFC在中低温下立方结构稳定性,该电解质在700℃下离子电导率为 0.034 S cm^{-1} ,退火后未出现电导老化现象^[34]。

钙钛矿型氧化物(ABO_3)掺杂镓酸镧($LaGaO_3$)材料具有稳定的晶体结构,是新一代中温SOFC电解质^[35]。通过在 $LaGaO_3$ 的A位掺杂稀土/碱金属和在B位掺杂过渡金属的方式可以增加氧空位浓度,提高电解质材料的离子电导率^[36]。Huang等^[37]发现以Sr和Mg掺杂的 $LaGaO_3$ (LSGM)电解质材料不仅在中温区具有较低电子电导率,而且在800℃时离子电导率高达 0.14 S cm^{-1} ,是8YSZ电解质离子电导率的4倍。Ishihara等^[38]将物质的量比为3% Fe^{3+} 、8.5% Co^{3+} 和7% Ni^{3+} 引入到B位,由于 Fe^{3+} (0.064 nm)、 Co^{3+} (0.061 nm)、 Ni^{3+} (0.060 nm)与 Ga^{3+} (0.062 nm)具有较为相似的半径,使得掺杂元素稳定存在于 $LaGaO_3$ 晶格中,氧离子电导率得以提高。

ScSZ电解质和 $LaGaO_3$ 基电解质都适用于中温

图3 共掺杂 ScSZ 电解质的电化学性能^[33, 34]Fig. 3 Electrochemical performance of co-doped ScSZ electrolyte^[33, 34]

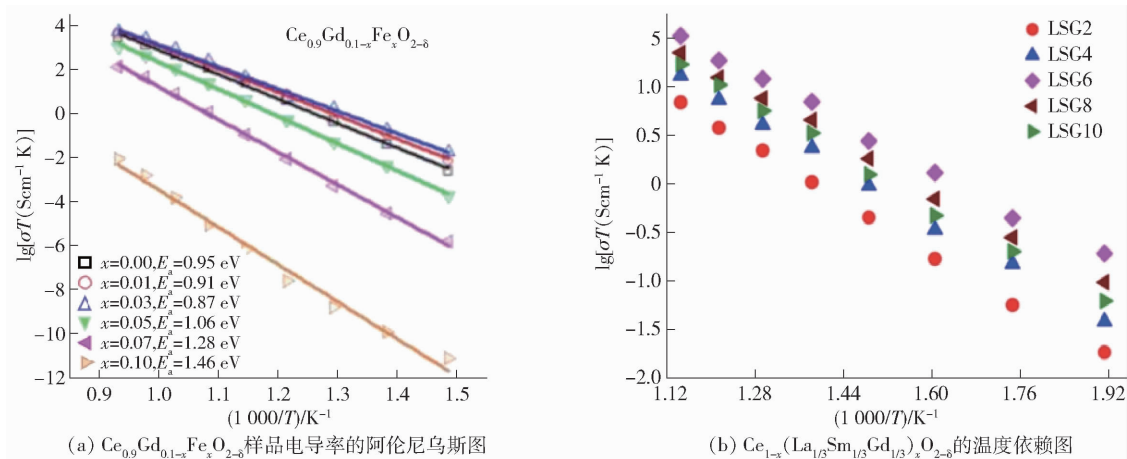
SOFC 材料,但又存在各自的缺点和不足。ScSZ 电解质较高的原材料成本进一步限制了其商业化应用^[39];掺杂的 LaGaO₃电解质由多种元素合成制备,难以获得高纯相,此外,其极易与电极材料 Ni 发生化学反应,生成高阻相的 LaNiO₃,不仅影响离子电导率还增大了阳极和电解质的接触电阻^[40, 41]。

2.3 低温电解质

掺杂的氧化铈基(GeO₂)材料由于在低温条件下表现出优良的氧离子电导性而备受关注,有学者通过将异价稀有金属离子引入到 CeO₂电解质中来获得大量的氧空位,以促进氧离子的迁移。Gd³⁺(0.094 nm)及 Sm³⁺(0.096 nm)具有与 Ce⁴⁺(0.094 nm)相近的离子半径和较低的缺陷结合能,当掺杂 Gd³⁺与 Sm³⁺物质的量比为 10%~20%时, Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂(GDC)和 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O₂(SDC)的氧离子电导率明显高于 YSZ^[42, 43]。除了掺杂单一元素 Gd 和 Sm 外,还可引入多种金属阳离子进行共掺杂^[44]。

如图 4(a)所示,Herle 等^[45]用 Gd³⁺和 Fe³⁺共掺杂 CeO₂得到了 Ce_{0.9}Gd_{0.1-x}FeO_{2-δ},其中, Ce_{0.9}Gd_{0.07}Fe_{0.03}O_{1.95}具有较低的活化能(0.87 eV)和较高的电学活性,其离子电导率可达 0.038 S cm⁻¹^[45]。由图 4(b)可知,La³⁺、Sm³⁺、Gd³⁺共掺杂的 Ce_{0.82}La_{0.06}Sm_{0.06}Gd_{0.06}O_{2-δ}(LSG6)的活化能最小,在 600℃时的离子电导率可达 0.0381 S cm⁻¹^[46]。Nicollet 等^[47]研究发现,在 CeO₂中掺杂镧、镨元素后,La_{0.1}(Ce_{0.9}Pr_{0.1})_{0.9}O_{2-δ}在 600℃离子电导率为 9.5 × 10⁻³ S cm⁻¹。

具有立方萤石型结构的氧化铋(δ-Bi₂O₃)材料是近年来研究较多的低温电解质材料。限制 δ-Bi₂O₃电解质材料实际应用的主要原因是 δ-Bi₂O₃电解质的立方萤石结构仅能稳定在 730~825℃的极窄区间,并且在低温时出现立方方向四方结构的相转变,破坏电解质材料的机械性能^[48]。因此,研究人员通过选用同价或异价离子部分取代铋离子、与高

图4 掺杂 CeO₂基电解质的离子电导率^[45, 46]Fig. 4 Ionic conductivity of doped CeO₂-based electrolyte^[45, 46]

价态离子共掺杂和稀土金属离子掺杂的途径稳定 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的立方相结构。Dapcevic 等^[49] 用与 Bi^{3+} 半径相近的 Tm 单掺杂 Bi_2O_3 , 结果表明 $(\text{Bi}_{0.8}\text{Tm}_{0.2})_2\text{O}_3$ 在 25 ~ 985 °C 的宽泛温度区间内具有稳定的立方萤石结构, 其在 550 °C 下表现出 $0.117 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率。除了单掺杂体系外, Watanabe 等^[50] 选用 Er^{3+} 和 W^{6+} 共掺杂 Bi_2O_3 三元体系的 δ 相, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.735}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{WO}_3)_{0.055}$ 在 550 °C 下的电导率达到了 $0.05 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 氧离子传输数为 0.94。Jung 等^[51] 研究指出 Dy 和 Gd 共掺杂物质的量比低至 10% 时, 可以获得具有立方晶体结构的 Bi_2O_3 相。

CeO₂ 基电解质中的 Ce^{4+} 在氧化还原气氛中极易转变成 Ce^{3+} , 伴随着电子的释放, 造成电池内部短路, 从而降低电池效率。 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 电解质在低氧分压下及燃料气的还原气氛中极易被还原形成具有金属性的电子导体, 而目前缺乏解决该问题的有效方法, 因此单一 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 电解质实际应用有所限制。

2.4 其他电解质

随着 SOFC 电池向中低温工作条件和低成本方向发展, 新型质子传导型电解质材料因具有更低的工作温度和更高的电池效率, 得到了研究者的广泛关注。常见的质子传导型电解质材料是稀土元素掺杂的铈酸钡 (BaCeO_3) 基材料, BaCeO_3 基材料是典型的 ABO_3 结构, 通过在 B 位掺杂 Y、Sm、Yb、In、Nd 等稀土元素可以增多氧空位, 进而提高电解质材料的质子传导^[52]。

BaCeO_3 的化学稳定性较差, 极易在 CO_2 和 H_2O

的潮湿环境下反应生成 BaCO_3 和 CeO_2 等杂质相, 因此研究人员通过在 B 位掺杂稀有金属离子来改善 BaCeO_3 的化学稳定性。He 等^[53] 通过第一性原理计算研究了 Y 和 Nd 共掺杂的 BaCeO_3 中的质子稳定性, 结果表明, 与 Y 相比, Nd 掺杂促进了氧空位的形成, 但降低了质子的稳定性。采用多金属共掺杂的方式将 Y、Tm、Yb、Lu、In 和 Sc 引入到 BaCeO_3 体系, 掺杂元素离子半径越大, 电导率越大, 但体系稳定性减弱^[54]。Wang 等^[55] 制备了 Zr、Sm、Yb 三掺杂的 $\text{BaCeO}(\text{BaCeZrSmYbO})$ 电解质, 电解质薄膜的厚度仅为 13 μm , 有效降低了极化电阻。此外, BaCeO_3 可以与锆酸钡 (BaZrO_3) 形成固溶体, 在固溶体的 B 位掺杂 Y 形成 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY), 而在 BZCY 基体上进一步掺杂 Yb, 可以形成混合型离子导体 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb), 如图 5 所示, BZCYYb 在低温下具有优于 BZCY、GDC 和 YSZ 等电解质的离子电导率和电化学输出功率^[56, 57]。

3 电解质的制备

为了满足工业化生产的需要, 低成本、薄膜化的电解质制备技术成为关键。常用的电解质薄膜制备技术有类如化学气相沉积、溅射镀膜等化学物理方法和类如流延成型、丝网印刷等一系列陶瓷成型法。

3.1 化学物理方法

1) 化学气相沉积法。化学气相沉积法是将气态/蒸汽态的物质在气/气固界面上反应沉积形成致密性薄膜。以该方法制备的电解质薄膜具备良好的

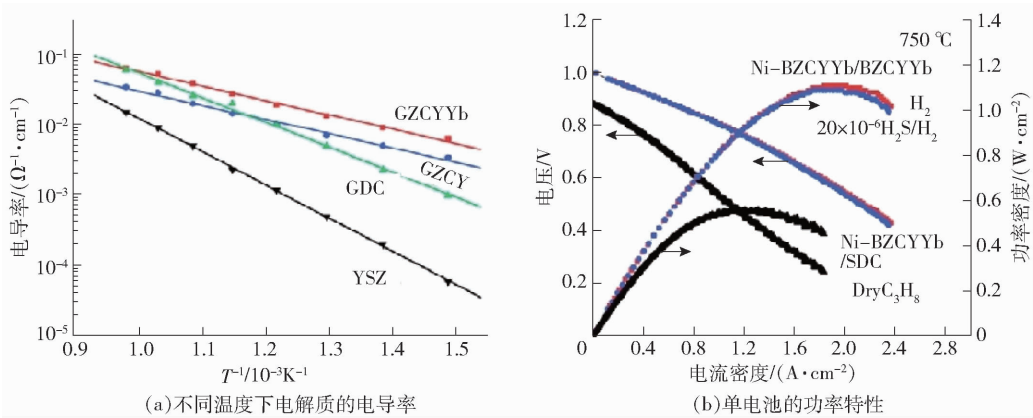


图 5 不同温度下电解质的电导率及对应单电池的功率特性^[56, 57]

Fig. 5 The conductivity of the electrolyte at different temperatures and the power characteristics of the corresponding single cells^[56,57]

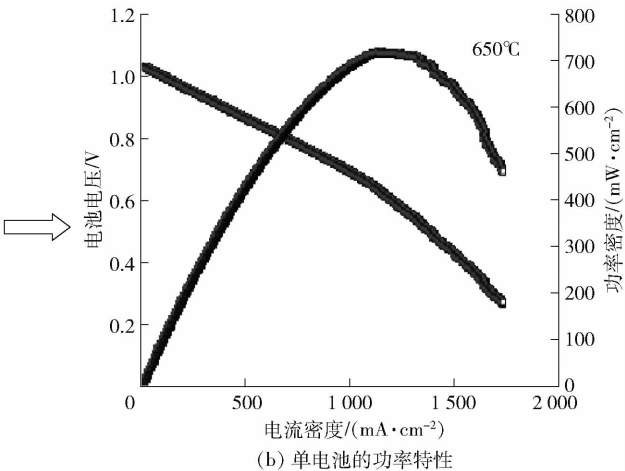
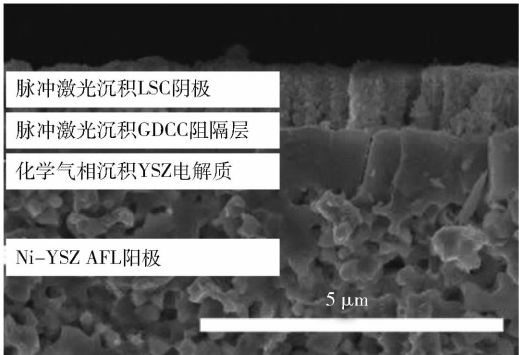
氧离子电导性、机械性能、界面稳定性和高效的粒子迁移能力等,利于提高 SOFC 电池的电流密度和功率密度。如图 6 所示,Jang 等^[58]使用化学气相沉积法在阳极支撑的 SOFC 上成功制备了厚度小于 1 μm 的全致密 YSZ 电解质薄膜,组装的燃料电池在 650 °C 下的最大功率为 720 mW cm⁻²。Sakai 等^[59]使用化学气相沉积法在 700 °C 的相对低温下制备了具有柱状结构、小晶粒尺寸和厚度为 15 μm 的致密 YSZ 电解质薄膜。

2) 溅射镀膜法。溅射镀膜技术是通过高能粒子冲击固体表层,发生能量互换并沉积成薄膜的一种方法^[60]。该方法具有流程简单、原料丰富、成本低廉和易操作等优点。Yang 等^[61]综述了溅射镀膜

机制制备氧离子传导型电解质薄膜,讨论了工艺参数对电解质薄膜、相关界面和全 SOFC 的微观结构和性能的影响。Park 等人^[62]通过射频溅射方法在 Ni-YSZ 阳极支撑体上沉积了厚度约为 0.8 μm 的致密 YSZ 电解质薄膜,制备的电解质薄膜无裂纹和针孔等瑕疵。溅射镀膜存在沉积速度慢、薄膜有瑕疵等缺点,且因配备真空系统,设备成本昂贵,限制了其商业化应用。

3.2 陶瓷成型方法

1) 流延成型法。流延成型法是将电解质粉体、溶剂、黏结剂、增塑剂、分散剂等混合分散得到均匀浆料,通过流延设备流延得到厚度可控的生胚膜,经叠压、排胶烧结等工艺制备电解质薄膜^[63]。流延成



(a) 化学气相沉积法制备的YSZ电解质微观形貌图

(b) 单电池的功率特性

图 6 化学气相沉积法制备的 YSZ 电解质微观形貌图及电化学性能^[58]

Fig. 6 Microstructure and electrochemical properties of YSZ electrolyte prepared by chemical vapor deposition^[58]

型工艺简单且设备成本低,所制得的二维薄片结构致密、机械强度高、厚度范围宽。Wang 等^[45]通过流延成型法制备了 8YSZ 电解质片,并将其串联构成 SOFC 电池组,该电池组在 820 °C 时开路电压为 3.82 V,输出功率达 2.2 W。如图 7 所示,杨等^[64]基

于流延成型工艺制备出尺寸为 10 cm × 10 cm 和厚度为 200 μm 的大面积 ScSZ 电解质薄片,该电解质薄膜宏观平整、微观致密,以该电解质片组装的 SOFC 单电池在 800 °C 氢气条件下的最大功率密度是 368 mW · cm⁻²。

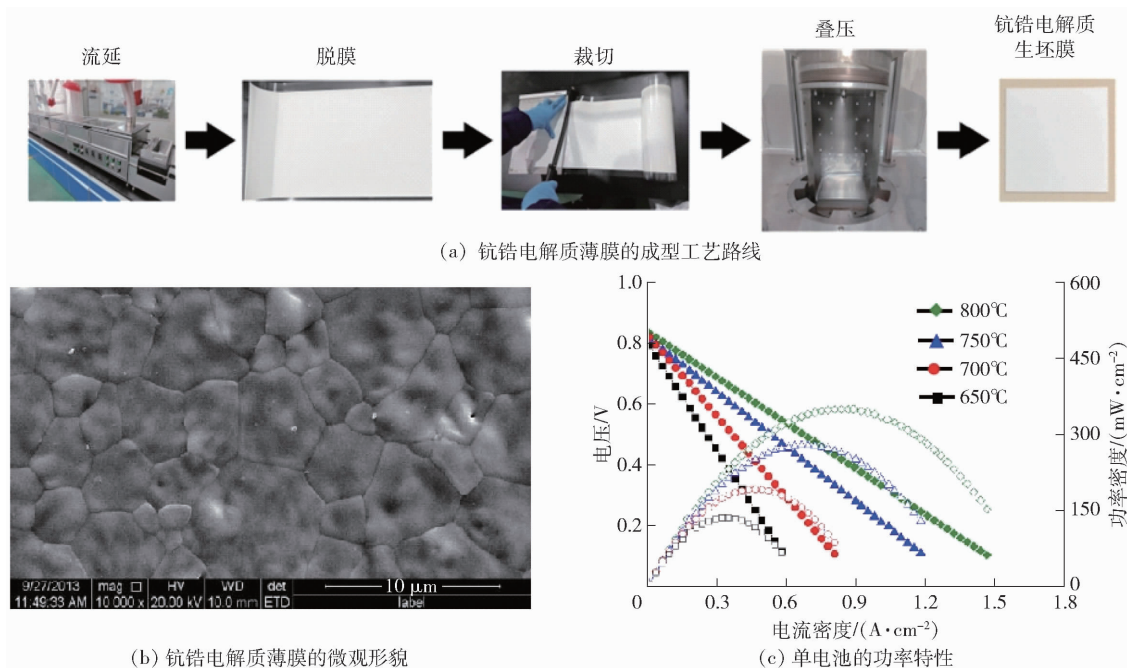


图 7 钪锆电解质薄膜的成型工艺路线及相关性能^[64]

Fig. 7 Molding process route and related properties of scandium zirconium electrolyte film^[64]

2) 丝网印刷法。丝网印刷法通过将浆料挤压到基板上,并经干燥及高温烧结处理得到电解质薄膜。^[65]丝网印刷法具有工艺稳定、操作容易、成本低廉和便于大规模生产的优势,是较为成熟的薄膜制备方法。Zhao 等^[66]通过调控印刷时间、浆料成分、烧结温度及时间等工艺参数,将钐掺杂的氧化铈 (SDC) 电解质薄膜印刷在了 NiO-SDC 阳极基底上。研究发现 SDC 粉末的固含量为 40% 时,SDC 电解质薄膜均一致密,SOFC 单电池的开路电压在 600 °C 达到 0.82 V,电池的输出功率密度达到了 0.5 W · cm⁻²。

上述方法虽然在一定程度上降低了电解质薄膜的厚度和欧姆极化,但却因自身存在的弊端限制了其工业化应用。比如化学气相沉积、溅射镀膜等方法使用环境要求高、设备复杂,工艺系统严格,使得电解质薄膜的生产效率低和生产成本昂贵;相比较而言,流延成型法和丝网印刷法具备工艺路径成熟、设备构造简单、产品批次性好等优点,是最具有工业化连续生产和商业应用的制备工艺。

4 总结与展望

YSZ 作为高温离子传导型电解质材料,具有良好的离子电导率,但是高温运行环境容易缩短 SOFC 系统材料的寿命;ScSZ 作为 YSZ 的替代电解质材料,不仅适用于中温 SOFC,还具有优于 YSZ 的离子电导率,但是 Sc 元素的稀缺造成了 ScSZ 较为昂贵的成本;掺杂的 LaGaO₃ 电解质材料具有稳定的晶相结构,在中温下具有较高的离子电导率,但是其合成工艺复杂,容易引入杂质相,进而增大材料内阻;具有立方萤石结构的 CeO₂ 基和 δ-Bi₂O₃ 基电解质材料在低温环境中具有稳定的离子电导率,然而,这两种材料在氧化还原气氛下易被还原,从而导致 SOFC 电池内部短路;BaCeO₃ 基质子传导型电解质的研发尚处于初级阶段,其掺杂改性机理复杂,仍需要进行深入的理论分析。

降低电解质材料使用温度、稳定电解质材料晶相结构、提高电解质材料离子电导率和降低电解质

材料的制备成本是未来 SOFC 电解质研究和发展的方向。因此,未来可以着重从以下几个方面进行深入研究:①继续优化现有体系的电解质材料,通过元素掺杂及组分含量调控的方式,稳定晶相结构,改善材料的综合性能;②持续创新中低温电解质材料,通过研究制备方法和合成工艺,提高材料纯度,开发高离子电导的低成本材料;③不断升级薄膜化成型方法,调控电解质厚度和强度,降低电解质内部阻抗,实现规模化、批量化电解质薄膜的生产。

[参考文献]

- [1] GORDON J A, BALTA-OZKAN N, NABAVI S A. Socio-technical barriers to domestic hydrogen futures: repurposing pipelines, policies, and public perceptions [J]. *Applied Energy*, 2023, 336: 120850.
- [2] 胡亮, 杨志宾, 熊星宇, 等. 我国固体氧化物燃料电池产业发展战略研究 [J]. *中国工程科学*, 2022, 24(3): 118–126.
HU Liang, YANG Zhibin, XIONG Xingyu, et al. Development strategy for solid oxide fuel cell industry in China [J]. *Strategic Study of Chinese Academy of Engineering*, 2022, 24(3): 118–126.
- [3] ZENG Chunyuan, YANG Bo, HAN Yiming. Parameter identification for solid oxide fuel cell models: crucial comments [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10: 1–5.
- [4] 陈晓, 郝森然, 曾晓苑, 等. 直接碳固体氧化物燃料电池钙钛矿阳极的研究进展 [J]. *有色设备*, 2023, 37(1): 31–35.
CHEN Xiao, HAO Senran, ZENG Xiaoyuan, et al. Research progress of perovskite anodes for direct carbon solid oxide fuel cells [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2023, 37(1): 31–35.
- [5] ZHANG J. SOFC and MCFC: New energy technologies of the future [J]. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 2023, 59: 137–147.
- [6] 李晓艳, 付云枫, 陈宋璇, 等. 直接碳固体氧化物燃料电池研究进展 [J]. *绿色矿冶*, 2025, 41(2): 10–17.
LI Xiaoyan, FU Yunfeng, CHEN Songxuan, et al. Research progress in direct carbon solid oxide fuel cells [J]. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2025, 41(2): 10–17.
- [7] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: decade of progress, future perspectives and challenges [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 27643–27674.
- [8] DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: materials for anode, cathode and electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 23988–24013.
- [9] ELLEUCH A, HALOUANI K, LI Y. Exploration of complex electrochemical and chemo-mechanical behavior of solid oxide fuel cell fueled with pyrolysis bio-oil [J]. *Fuel Cells*, 2018, 18: 206–218.
- [10] 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.
- [11] 赵雪雪, 门引妮, 邢亚哲. 固体氧化物燃料电池钪基电解质的研究进展 [J]. *表面技术*, 2020, 49: 125–132.
ZHAO Xuexue, MEN Yinni, XING Yazhe, Research progress in ceria-based electrolytes of solid oxide fuel cell [J]. *Surface Technology*, 2020, 49: 125–132.
- [12] 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.
- [13] VOSTAKOLA M F, HORRI B A. Progress in material development for low-temperature solid oxide fuel cells: A review [J]. *Energies*, 2021, 14(5): 1280.
- [14] YAN Dong, LIANG Lingjiang, YANG Jiajun, et al. Performance degradation and analysis of 10-cell anode-supported SOFC stack with external manifold structure [J]. *Energy*, 2017, 125: 663–670.
- [15] BLUM L, BERT DE HAART L G J, MALZBENDER J, et al. Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 477–485.
- [16] NIE J, ZHENG D, GANESH K S, et al. Efficient strategy to boost the electrochemical performance of yttrium stabilized zirconia electrolyte solid oxide fuel cell for low-temperature applications [J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 3462–3472.
- [17] FERGUS J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 30–40.
- [18] LU Zhixin, YU Yanwen, GUO Ruisong, et al. Influence of t-ZrO₂ addition on mechanical property and electrical conductivity of YSZ electrolyte [J]. *Rare Metals*, 2006, 25: 378–383.
- [19] CHUANKRERKKUL N, CHAUOON S, MEEPHO M, et al. Characterisation of NiO-YSZ porous anode-support for solid oxide fuel cells fabricated by ceramic injection moulding [J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 751: 467–470.
- [20] LEE Y H, REN H, WU E A, et al. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode [J]. *Nano Letters*, 2020, 20: 2943–2949.
- [21] SHAIKAN N. 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*, 2010, 195: 1529–1542.
- [22] 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: 64–67.
- [23] RAUTANEN 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.

- [24] SHARMA P, SINGH K, SINGH A. A study on the present status of zirconia based electrolytes for solid oxide fuel cell [J]. Research & Reviews: Journal of Pure and Applied Physics, 2016, 4: 23–26.
- [25] SOUZA J P, GROSSO R L, MUCCILLO R, et al. Phase composition and ionic conductivity of zirconia stabilized with scandia and europia [J]. Materials Letters, 2018, 229: 53–56.
- [26] CHIBA R, ISHII T, YOSHIMURA F. Temperature dependence of ionic conductivity in $(1-X)\text{ZrO}_2-(X-Y)\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{YYb}_2\text{O}_3$ electrolyte material [J]. Metal Powder Report, 1996, 91: 249–256.
- [27] TIUNOVA O V, KHABAS T A, BREDIKHIN S I, et al. Zirconia-based solid electrolyte obtained by tape casting [J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2016, 7: 278–284.
- [28] YAMAMOTO O, TAKEDA Y, IMANISHI N, et al. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia [J]. Solid State Ionics, 1995, 79: 137–142.
- [29] UKAI K, YOKOYAMA M, SHIMANO J, et al. An overview of scandia stabilized zirconia electrolyte development for SOFC application [J]. Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, 2010, 185–190.
- [30] YAMAJI K, KISHIMOTO H, BRITO M E, et al. Effect of Mn-doping on stability of scandia stabilized zirconia electrolyte under dual atmosphere of solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2013, 247: 102–107.
- [31] NG C K, RAMESH S, TAN C Y, et al. Microwave sintering of ceria-doped scandia stabilized zirconia as electrolyte for solid oxide fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41: 14184–14190.
- [32] GROSSO R L, TERTULIANO A J, MACHADO I F, et al. Structural and electrical properties of spark plasma sintered scandia- and dysprosia-stabilized zirconia [J]. Solid State Ionics, 2016, 288: 94–97.
- [33] SONOYAMA N, MARTIN S G, AMADOR U, et al. Crystal structure and electrical properties of magnesia Co-doped scandia stabilized zirconia [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162: F1397–F1401.
- [34] BAI B, SAMMES N M, SMIRNOVA A L. Physical and electrochemical characterization of Bi_2O_3 -doped scandia stabilized zirconia [J]. Journal of Power Sources, 2008, 176: 76–81.
- [35] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature, 2001, 414: 345–352.
- [36] 章蓓. 低温固体氧化物燃料电池的结构改进 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
ZHANG Lei. Structure improvement of low temperature solid oxide fuel cell [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011.
- [37] HUANG K, TICHY R S, GOODENOUGH J B. Superior perovskite oxide-ion conductor; strontium- and magnesium-doped LaGaO_3 : II, Ac impedance spectroscopy [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81: 2576–2580.
- [38] ISHIHARA T, AKBAY T, FURUTANI H, et al. Improved oxide ion conductivity of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite type oxide [J]. Solid State Ionics, 1998, 113: 585–591.
- [39] ZAKARIA Z, KAMARUDIN S K. Advanced modification of scandia-stabilized zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells application: A review [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45: 4871–4887.
- [40] ZHANG X, OHARA S, MARIC R, et al. Interface reactions in the NiO -SDC-LSGM system [J]. Solid State Ionics, 2000, 133: 153–160.
- [41] YAMAJI K, HORITA T, ISHIKAWA M, et al. Chemical stability of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ electrolyte in a reducing atmosphere [J]. Solid State Ionics, 1999, 121: 217–224.
- [42] ZHA Shaowu, XIA Changrong, MENG Guangyao. Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 115: 44–48.
- [43] MOMIN N, MANJANNA J, ARUNA S T, et al. Effect of 20mol% gadolinium doping on oxide ion conductivity of ceria as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2022, 48: 35867–35873.
- [44] 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: 837–841.
- [45] WANG Zhentao, ZENG Yanwei, LI Chuanming, et al. Structures and electrical conductivities of Gd^{3+} and Fe^{3+} Co-doped cerium oxide electrolytes sintered at low temperature for it-sofes [J]. Ceramics International, 2018, 44: 10328–10334.
- [46] VENKATARAMANA K, MADHURI C, MADHUSUDAN C, et al. Investigation on micro-structural, structural, electrical and thermal properties of La^{3+} , Sm^{3+} & Gd^{3+} triple-doped ceria as solid-electrolyte for intermediate temperature-solid oxide fuel cell applications [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126: 144901.
- [47] NICOLLET C, KALAEV D, TULLER H L. Mixed conductivity and oxygen surface exchange kinetics of lanthanum-praseodymium doped cerium dioxide [J]. Solid State Ionics, 2019, 331: 96–101.
- [48] AZAD A M, LAROSE S, AKBAR S A. Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 4135–4151.
- [49] DAPČEVIĆ A, POLETI D, ROGAN J, et al. A new electrolyte based on Tm^{3+} -doped $\Delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Type phase with enhanced conductivity [J]. Solid State Ionics, 2015, 280: 18–23.
- [50] WATANABE A, SEKITA M. Stabilized $\Delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ and its oxide-ion conduction [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 2429–2433.
- [51] JUNG D W, LEE K T, WACHSMAN E D. Dysprosium and

- gadolinium double doped bismuth oxide electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163: F411.
- [52] 杨学宾, 戴磊, 周会珠, 等. 新型质子导体的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2013, 41: 15–18.
- YANG Xuebin, DAI Lei, ZHOU Huizhu, et al. Progress on new type of protonic conductors [J]. New Chemical Materials, 2013, 41: 15–18.
- [53] HE Lei, XUAN Yan, ZHANG Feng, et al. A new perspective of co-doping and Nd segregation effect on proton stability and transportation in Y and Nd co-doped BaCeO₃ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 1096–1105.
- [54] MATSUMOTO H, KAWASAKI Y, ITO N, et al. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10: B77–B82.
- [55] WANG H T, WANG S Y, WANG H D, et al. Enhanced electrochemical performance of Ba_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-δ} cathode by Zr⁴⁺, Sm³⁺ and Yb³⁺ tri-doped BaCeO₃ compositing for intermediate-temperature thin-film fuel cells [J]. Journal of Membrane Science, 2024, 704: 122870.
- [56] ZUO C, ZHA S, LIU M, et al. Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells [J]. Advanced Materials, 2006, 18: 3318–3320.
- [57] YANG L, WANG S, BLINN K, et al. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-δ}Yb_xO_{3-δ} [J]. ChemInform, 2009, 326: 126–129. DOI:10.1002/chin.200950009.
- [58] JANG D Y, KIM M, KIM H J. Fabrication of thin-film yttria-stabilized zirconia electrolyte by aerosol-assisted chemical vapor deposition [J]. ECS Transactions, 2015, 68: 429–431.
- [59] SAKAI T, KATO T, TANAKA Y, et al. Preparation of an yttria-stabilized zirconia electrolyte on a porous Ni-based cermet substrate by laser chemical vapor deposition [J]. Materials Today Communications, 2022, 33: 104169.
- [60] 赵苏阳, 胡树兵, 郑扣松, 等. 固体氧化物燃料电池(SOFC)制备方法的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20: 27–30.
- ZHAO Suyang, HU Shubing, ZHEN Kousong, et al. Research progress of preparing solid oxide fuel cell [J]. Materials Reports, 2006, 20: 27–30.
- [61] YANG Ying, ZHANG Yanxiang, YAN Mufu. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298: 121627.
- [62] PARK C-H, KIM Y H, JEONG H, et al. Development of robust YSC thin-film electrolyte by Rf sputtering and anode support design for stable IT-SOFC [J]. Ceramics International, 2023, 49: 32953–32961.
- [63] 姜彩荣. 固体氧化物燃料电池的性能优化 [D]; 合肥: 中国科学技术大学, 2007.
- JIANG Cairong. Performance optimization of solid oxide fuel cell [D]; Hefei: University of Science and Technology of China, 2007.
- [64] 杨国泉. 基于 scsz 电解质的固体氧化物燃料电池的制备及其性能表征 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- YANG Guoquan. Preparation and performance of SOFC based on scsselectrolyte [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [65] 丘倩媛. 平板式电解质支撑的直接碳固体氧化物燃料电池的制备及其应用探究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- QIU Qianyuan. Investigation of planar electrolyte-supported direct carbon solid oxide fuel cell and its application [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [66] ZHAO Lijun, HUANG Xiqiang, ZHU Ruibin, 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: 2019–2024. DOI: 10.1016/j.jpcs.2008.02.011.

Research progress of electrolyte materials for solid oxide fuel cell

WANG Yali, SUN Hangyu, LI Xiaoyan, LI Mingchuan, FU Yunfeng, DU Guoshan, CHEN Songxuan

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte, a crucial channel for ion transport, plays a key role in reducing operating temperature and improving electrochemical efficiency of SOFC. According to the operating temperature of SOFC, the electrolyte materials are divided into high temperature electrolyte ($>850\text{ }^{\circ}\text{C}$), medium temperature electrolyte ($650\sim850\text{ }^{\circ}\text{C}$) and low temperature electrolyte ($<650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is the most widely used ion-conducting electrolyte in high-temperature electrolytes. Due to its limited oxygen-ion conductivity, the cell experiences rapid degradation at elevated temperatures. Both scandium stabilized zirconia (ScSZ) and LaGaO₃-based electrolytes are suitable for intermediate temperature SOFC. The commercial viability of ScSZ electrolytes is constrained by prohibitively expensive raw materials. LaGaO₃-based electrolyte is synthesized by various elements, which tends to form impurity phases, raising the material's internal resistance.

Cerium oxide-based (CeO_2) materials and bismuth oxide ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) materials with cubic fluorite structure have stable ionic conductivity at low temperature. However, both materials undergo reduction in redox conditions, causing electronic leakage and cell short-circuiting. BaCeO_3 -based proton conductors remain at an early development stage, with complex doping mechanisms requiring further optimization. Future electrolyte research must simultaneously address four critical challenges: temperature reduction, phase stabilization, conductivity enhancement, and production cost minimization.

Key words: solid oxide fuel cell (SOFC); electrolyte properties; operating temperature; ionic conductivity; crystal phase structure; preparation cost; thin film preparation

超长坚守 6 808 天 生产原铝 1 0410 t 国内最长寿电解槽退出生产线

6 月 12 日,随着中铝股份青海分公司 6521 号电解槽内跃动的炉火缓缓熄灭,这台创下 6 808 天连续服役纪录的“电解槽之王”,正式完成使命,从生产线光荣“退役”。自 2006 年 10 月 30 日点火启动,它累计产出原铝 10 410 t,创造产值 2.7 亿元,更以开创性技术实践,为全球铝工业写下“长寿电解槽”的中国答案。

作为电解铝生产的核心装备,电解槽的使用寿命直接影响企业生产的能耗、成本与环保效益。

中铝股份青海分公司扎根行业 40 年,始终锚定“让电解槽更长寿”的技术攻坚方向。从早期的应急式维护,到如今覆盖设计、运行、检修全流程的智能管理体系,该公司完成了从“被动应对”到“主动智造”的蜕变。2002 年,该公司启动的“电解槽寿命综合技术研究”更成为技术突破的起点,6521 号电解槽正是这场持续 20 余年科研攻关的活样本。

技术团队为 6521 号电解槽量身定制“数字健康档案”,通过实时监测电解质温度、电压波动等 30 余项核心参数,结合 AI 算法预判设备风险;操作工人创新“精细化巡检+预防性维护”模式,将每一次检修精度控制在毫米级。这种“技术+匠心”的深度融合,不仅让电解槽服役周期延长 1.5 倍,更实现吨铝直流电耗降低 8%,生产效率提升 12%,真正做到“长寿”与“高效”双赢。

“电解槽就是我们的‘钢铁战友’。”中铝股份青海分公司电解厂员工将设备养护视作使命传承。数据显示,截至今年 3 月底,该厂拥有超 5 000 天“高龄”电解槽 2 台,超 4 000 天连续运行电解槽 129 台,20 台使用自产阳极炭块大修的电解槽服役超 3 000 天,构筑起全球领先的“长寿电解槽矩阵”。

随着 2024 年 12 月 26 日 600 千安电解铝产能置换项目投产,中铝股份青海分公司正以“老线有序退役、新线智能升级”的步骤,推动绿色制造迭代。

退役的 6521 号电解槽虽告别生产线,但其“全生命周期管理标准”“智能运维技术包”等成果,已转化为覆盖全国的行业解决方案,助力我国电解铝行业每年减少设备更换碳排放超 10 万吨。

这场电解槽的“退役”仪式,不仅是中铝股份青海分公司技术实力的鲜活写照,更标志着中国铝工业从“规模扩张”迈向“技术引领”的关键跨越。

未来,中铝股份青海分公司将继续深耕电解槽智能化升级,为绿色低碳转型贡献应有的智慧和力量。

(资料来源:中国有色金属报)