

低温固体氧化物燃料电池的复合电解质材料

谢富丞,王 诚,毛宗强

(清华大学核能与新能源技术研究院,北京 100084)

[摘要] 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、环保的发电装置。低温化是SOFC的主要发展方向。探索适合在低温(400~600 °C)条件下操作的高性能电解质材料是SOFC低温化发展的关键。近年来,研究人员发展了新型的复合电解质材料,取得了较好的成果。本文综述了近年来低温SOFC复合电解质材料的研究进展,简要介绍了复合电解质材料的特点、类型和传导机理。

[关键词] 低温SOFC;复合电解质;传导机理

[中图分类号] TQ174 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2013)02-0072-05

1 前言

燃料电池是一种通过电化学反应将燃料(氢气或碳氢燃料)和氧化剂(氧气)中的化学能直接转变为电能的发电装置。由于具有能量转化效率高、环境友好的特点,燃料电池的研究与开发吸引了越来越多的关注。根据电解质材料的不同,燃料电池可以分为碱性燃料电池(AFC)、磷酸燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)。其中,SOFC具有积木性强、燃料适用范围广等优点,同时,高的工作温度(>400 °C)避免了贵金属催化剂的使用,排出的高质量余热可实现热电联供,进一步提高燃料利用率,可用于固定电站发电、小型家用热电联供、交通工具用电源等许多领域^[1-3]。

传统SOFC以氧化钇掺杂氧化锆(YSZ)为电解质,在800~1 000 °C的高温区工作。但SOFC在高温运行,电极与电解质界面之间发生的反应以及电极由于高温烧结而使活性降低等都可能降低电池的性能和稳定性。同时,电解质、电极、双极板材料的选择受到极大的限制,电池成本很高^[4,5]。这些因素都制约了SOFC的商业化进程。目前的研究表明,如果能将SOFC的操作温度降低到400~600 °C

的低温区,则不仅可以提高其热效率,增强材料稳定性提高电池寿命,使用廉价不锈钢连接体材料降低成本,而且有望实现快速启动和关闭,从而使SOFC应用在电动汽车及便携式电池等移动电源领域成为可能^[6,7]。低温SOFC是实现SOFC商业化的必然趋势,也是近年来的研究热点。

降低SOFC操作温度有两条途径:YSZ电解质的薄膜化和新型电解质材料的开发。通过电泳沉积^[8]、旋转涂覆^[9]、原子层沉积^[10]等方法都可以获得微米或纳米级的YSZ电解质薄膜。然而,电解质的薄膜化由于存在薄膜制备成本高昂、机械强度差、电流均匀性及气密性不佳等一系列问题,限制了其实用价值^[11]。因此,SOFC低温化的关键还在于寻找在低温下具有较高离子电导率的新型电解质材料来替代传统YSZ电解质。近年来,研究人员发展了新型的复合电解质材料,取得了比较好的成果。

2 复合电解质材料概述

所谓复合电解质材料是一类由两种或多种离子导电特性不同的物质混合形成的两相或多相体系。这类材料一般表现出比单相材料更高的离子电导率。1973年,Liang等^[12]将LiI和Al₂O₃复合后大大提高了Li⁺的电导率。此后,人们对这种现象进行了大量

[收稿日期] 2012-11-07

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划“973计划”资助项目(2012CB215401)

[作者简介] 王 诚(1974—),男,四川绵阳市人,副研究员,主要研究方向为氢能燃料电池;E-mail: wangcheng@tsinghua.edu.cn

的研究。这类复合电解质材料主相是掺杂 CeO₂ (DCO)或 Al₂O₃相,第二相是无机化合物相,包括碳酸盐、硫酸盐、卤化物、氢氧化物和质子传导型氧化物等,工作时以固态或熔融态分布在主相晶粒的空隙中。

复合电解质一般具有以下一些特点:a. 第二相的浓度对电导率有强烈影响;b. 第二相的本质决定了电导率的增强程度;c. 第二相的粒径对复合效果有很大的影响;d. 温度影响电导率的增强;e. 制备路线是制约电导率增强的另一个重要因素;f. 在复合电解质体系中,组成相同时存在。

部分复合电解质材料具有氧离子-质子共传导的特性,质子和氧离子的共迁移可以大大增强燃料电池中迁移离子浓度以及由此引起的电流和功率输出,质子和氧离子在各自阳极和阴极的活性有利于改善燃料电池和电极动力学过程,从而产生优异的燃料电池性能。

单相电解质材料如氧离子传导型的 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC)、La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} (LSGM)和质子传导型的 BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.9} (BCS)等由于在 600 °C时离子电导率不足 0.1 S/cm,难以满足燃料电池在低温下工作的要求。研究人员开拓的新型掺杂 DCO 基复合电解质材料在 400 ~ 600 °C的低温范围内可以达到 0.01 ~ 1 S/cm^[13],较传统单相电解质材料高出一到两个数量级。采用这种新型电解质材料,选用合适的电极材料,无需薄膜化即可获得较好的低温性能。

3 复合电解质材料类型

3.1 掺杂氧化铈基复合电解质材料

DCO 复合电解质主相 DCO 提供高的氧离子电导率兼具支撑作用,第二相无机化合物相与 DCO 复合产生明显的质子电导。在所有开发的氧化铈基复合材料中,DCO-碳酸盐复合材料是目前用于低温 SOFC 最成功的电解质材料。

Huang 等对 SDC-碳酸盐复合电解质体系做了大量的研究^[14-18]。研究表明,复合电解质为两相材料,其中 SDC 相为萤石结构,碳酸盐相表现为无定形态并高度分散在 SDC 中。而 SDC 的存在也并不会改变碳酸盐的宏观熔点,同时界面间相互作用会影响 SDC 相及碳酸盐相表面官能团的分布。复合电解质的电导率存在一个跃迁温度,跃迁温度主要取决于碳酸盐的种类,一般比二元碳酸盐的共熔点低 20 ~ 50 °C,说明电导率的增强不是由于熔融碳酸盐引起的。根据阴阳两极产生的水的情况,可以判断复合电解质的离子传导类型,主要取决于碳酸盐

的含量和组成。这是由于在燃料电池测试条件下,复合电解质中 SDC 相传导氧离子,而 SDC-碳酸盐界面传导质子,随着碳酸盐含量的增加,氧离子传导被阻碍,而质子传导的界面逐渐增加,最终复合电解质由氧离子-质子共传导转变为质子传导。复合电解质制备的电池开路电压在 600 °C时可达 1 V 以上,表明复合电解质足够致密而且 SDC 的电子电导得到有效抑制。以 SDC-(Li₂CO₃-Na₂CO₃)为电解质的燃料电池在 600 °C时,最大功率密度达到 1 085 mW/cm²。基于该电解质通过热压技术制备的电池,经过 110 h 长期放电,稳定性良好,550 °C 时,该电池可以以 490 mW/cm² 的功率密度稳定输出 35 h,两片堆 600 °C 的功率输出达到 2 W。

Sun 等^[19]通过一步凝胶燃烧法直接合成得到 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} (SDC-BCS) 复合电解质。在复合电解质中 SDC 及 BCS 互为骨架,具有很高的化学稳定性。这种复合电解质避免了 SDC 的电子电导和 BCS 在有水或 CO₂ 环境中的不稳定,同时还表现出了氧离子和质子的复合电导。700 °C 时,电导率与 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZCY) 相当,可达 0.020 4 S/cm,功率密度可达到 505 mW/cm²。表 1 给出了部分 DCO 复合电解质燃料电池的性能。

表 1 部分 DCO 复合电解质燃料电池性能

Table 1 Performances of some low-temperature SOFC based on DCO composite electrolyte

DCO	无机化合物	最大功率密度 (mW·cm ⁻²)	温度/°C	参考文献
SDC	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	1 100	600	[17]
SDC	Li ₂ SO ₄	200	450	[20]
SDC	LiCl-SrCl ₂	600	660	[21]
SDC	NaOH	660	620	[21]
SDC	BCY	380	600	[22]
GDC	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	200	400	[21]
GDC	LiCl-SrCl ₂	580	660	[21]
GDC	NaOH	200	380	[23]
YDC	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	700	660	[24]
YDC	LiOH	508	600	[24]
CDC	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	300	500	[25]
ZDC	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	253	500	[26]
LDC	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	300	390	[27]
LCP	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	380	400	[28]

注: GDC 为氧化钪掺杂氧化铈;YDC 为氧化钇掺杂氧化铈;CDC 为氧化钙掺杂氧化铈;ZDC 为氧化锌掺杂氧化铈;LDC 为氧化镧掺杂氧化铈;LCP 为镧铈锶氧化物

3.2 氧化铝基复合电解质材料

固体酸盐具有较高的离子电导率,但是由于机

械性能较差,使其无法应用于 SOFC。将固体酸盐和 Al_2O_3 复合后,不仅可以提高其强度,而且在两相间复合效应作用下能够提高其质子电导率。电池操作温度下,固体酸盐相为熔融态, Al_2O_3 相保持刚性结构,300 ~ 600 °C 温度范围内质子电导率达到 0.01 ~ 0.1 S/cm^[29]。

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是两种典型的 Al_2O_3 基复合电解质。以 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料为电解质, H_2S 为燃料,600 °C 时功率密度为 56 mW/cm²,成功实现了脱硫和发电联用^[30];以 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为电解质的低温 SOFC 在 400 °C 和 0.75 V 的操作电压下得到的电流密度达到 300 mA/cm²,相应的功率密度达到 225 mW/cm²^[31]。但是两种体系中存在的问题为 Li^+ 、 Rb^+ 是高度运动的,燃料电池电极被这些阳离子阻塞,在电解质/电极界面形成高的阳离子浓度,从而影响燃料电池中的质子传导,导致放电电流和电压的衰减。

3.3 新型纳米复合电解质材料

DCO-碳酸盐复合电解质在研究当中表现出了优越的性能,但由于复合电解质中的碳酸盐在 500 °C 以上的燃料电池操作温度下为熔融态,使其长期稳定性受到质疑。为此,Wang 等^[32]提出了一种新型的低温 SOFC 纳米复合电解质材料。该复合物具有核-壳结构, Na_2CO_3 均匀地覆盖在 SDC 表面周围,形成厚度为 6 nm 的壳层。该特殊结构为离子传导提供了更便利的路径。在 300 °C 时,电导率为 0.1 S/cm。与传统的 SDC-碳酸盐微米复合电解质相比,SDC- Na_2CO_3 纳米复合电解质表现出了更加优越的性能。采用简单的一步合成法合成的 SDC- Na_2CO_3 纳米复合电解质,燃料电池的最高功率密度在 500 °C 达到了 1 150 mW/cm²^[33],是目前报道的在该温度下性能最高的燃料电池。该纳米复合物同样表现出了良好的长期稳定性,燃料电池在 1 A/cm² 的电流密度下,经过 12 h 的长期测试,性能没有衰减^[34]。双元素掺杂的 DCO-碳酸盐纳米复合电解质也获得了不错的性能^[35]。由于 SDC- Na_2CO_3 纳米复合物电解质制备方法简单,在低温 SOFC 操作温度下可以保持很好的结构稳定性,同时,电池可以采用非常简单的干压法、低温烧结来进行制备,使该材料成为颇具应用前景的低温 SOFC 电解质材料。

4 复合电解质材料传导机理

针对复合物电解质中离子的传导机理,研究者

已经做过了大量的研究。1991 年,Lunden 等^[36]发现 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料在燃料电池中具有质子导电性,并提出了“Paddle-Wheel”机制^[37]来解释质子的传导, H_2 与 SO_4^{2-} 中的氧相结合形成 O-H 键,O-H 键旋转,当质子与邻近氧的角度满足共价键的键角时,形成 O-H-O 键,随后原 O-H 键断裂,实现质子转移。而在 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料中,质子的传导采用的则是界面机制。

复合电解质中一般存在多种离子共传导。Xia 等^[38]研究了 SDC- $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)$ 复合电解质的电性能,提出复合电解质在 H_2 、 O_2 和 CO_2 的气氛中存在质子、氧离子和碳酸根离子三元离子的共传导。然而,Zhu 等^[39]研究 DCO-碳酸盐复合电解质的电导率和输运性质时,发现在 500 °C 下碳酸根离子的迁移数约为 0.67,而质子迁移数低于 0.1,这意味着 DCO-碳酸盐复合电解质主要是一种碳酸根离子导体,但这个结论还值得商榷。因为其研究方法主要采用气体浓差电池,但燃料电池并不是单一的气氛,离子的输运性质更加复杂,只有通过原位测量才能真正弄清复合电解质材料中的传导机理。

目前的研究倾向于认为复合电解质在燃料电池操作的环境中以氧离子和质子的传导为主。Zhu 等^[40]采用 SDC- $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3)$ 为电解质构造了固体氧化物电解池,发现在电解池的正极和负极通入水蒸汽都有电流通过,说明电解质中确实存在质子和氧离子导电。采用氢氧浓差电池研究 MF_x (M 可为 Li、Na、Ca、Ba、Sr、Mg, x 可为 1、2)- Al_2O_3 复合电解质材料,表明复合物可以同时传导氧离子和质子,并可计算在不同浓差电池中的离子迁移数。缺陷化学传导机理表明,掺杂离子的替代产生了氟化物点阵中的 F^- 空位或过剩间隙 F^- 离子,成为其传导的主要途径^[41]。Li 等^[42]以 $\text{LiAlO}_2\text{-(Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3)$ 为电解质,证明了质子在复合电解质中是通过界面机理进行传导,该复合电解质在燃料电池环境中存在着氧离子和质子的共传导。一定的质子传导的存在可以促进电极反应和电解质/电极界面间的动力学,而且氧离子-质子共传导可以提高电解质总的离子迁移数和相应的离子电导率,同时提高了电流交换速率,导致高的电流输出^[43]。

对于氧离子及质子在 DCO-碳酸盐复合电解质中的传导,一般认为,在燃料电池气氛下,氧离子主要通过 CeO_2 晶格的氧空位传导,而质子可能通过与碳酸根离子形成离子对的方式在碳酸盐中传导^[44]。

复合电解质的导电性能与两相组成及界面形貌相关。根据复合材料的渗流理论,只有在特定的体积分数范围内,才能保持两相的导通,要实现氧离子-质子共传导,必须在DCO相与碳酸盐相之间形成连续的界面,质子传导过程会抑制碳酸根离子的反向传导,当然在阴极气体中CO₂浓度很高的情况下,碳酸根离子传导会变得显著。

复合电解质中盐的引入构建了两相界面,研究表明,两相界面的形成对于离子电导率的增强起到了至关重要的作用。Zhu等^[45]对复合电解质进行了简单的模型计算,认为界面离子传导的活化能(< 0.2 eV)要远远低于体相传导的活化能(1.0 eV),两相界面在离子传导过程中可以充当传导“高速公路”的作用。Huang等^[14-18]研究了SDC-碳酸盐复合电解质材料,研究中复合电解质所表现出的电导跃迁现象可以认为是SDC相的存在导致界面区域碳酸盐的共熔点降低的结果,在电导跃迁温度附近的电导率增强效应是两相界面处存在高的离子缺陷浓度的表现,而在较高温度下的电导率增强效应与熔融碳酸盐有关。

5 结语

工作温度在600℃以下的低温SOFC具有诸多优点,适合在未来的电动汽车及便携式电池等移动电源领域应用,是近年来燃料电池领域的研究热点。目前SOFC所采用的单相电解质材料由于电导率较低无法满足低温操作的要求,因此发展实用的低温SOFC的关键在于开发低温下具有较高性能的电解质材料。近年来,研究人员发展了新型的复合电解质材料,取得了比较好的成果,被认为是很有前景的低温SOFC电解质材料。然而,尽管目前已经对复合电解质材料进行了广泛的研究,但主要集中在材料制备方法和性能的研究上。复合电解质体系中由于同时存在多种离子的共传导,导致其离子传导机理不甚明了。同时,在燃料电池操作条件下,其长期稳定性也受到质疑。但对于低温SOFC却有着很大的发展机遇,如果能够弄清其机理,就可以采用各种廉价易得的材料设计出新型电解质材料,从而推动SOFC向商业化发展。

参考文献

[1] 毛宗强. 燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[2] 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[3] 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池材料及制备[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
[4] Brett D, Atkinson A, Brandon N, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37: 1568-1578.
[5] Stambouli A B, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6: 433-455.
[6] 毛宗强, 黄建兵, 王 诚, 等. 低温固体氧化物燃料电池研究进展[J]. 电源技术, 2008, 32: 75-79.
[7] Zhu B. Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for traction applications [J]. Journal of Power Sources, 2001, 93: 82-86.
[8] Hosomi T, Matsuda M, Miyake M. Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO-YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 173-178.
[9] Chen Y Y, Wei W C. Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC[J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 351-357.
[10] Shim J H, Chao C C, Huang H, et al. Atomic layer deposition of yttria-stabilized zirconia for solid oxide fuel cells[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 3850-3854.
[11] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature, 2001, 414: 345-352.
[12] Liang C C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1973, 120: 1289-1292.
[13] Zhu B. Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications[J]. Journal of Power Sources, 2003, 114: 1-9.
[14] Huang J B, Mao Z Q, Yang L Z, et al. SDC-carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2005(8): 437-440.
[15] Huang J B, Yang L Z, Gao R F, et al. A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures[J]. Electrochemistry Communications, 2006(8): 785-789.
[16] Huang J B, Mao Z Q, Liu Z X, et al. Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes[J]. Electrochemistry Communications, 2007(9): 2601-2605.
[17] Huang J B, Mao Z Q, Liu Z X, et al. Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2008, 175: 238-243.
[18] Huang J B, Gao Z, Mao Z Q. 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: 4270-4275.
[19] Sun W P, Jiang Y Z, Wang Y F, et al. A novel electronic current-blocked stable mixed ionic conductor for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 62-68.
[20] Liu X R, Zhu B, Xu J, et al. Sulphate-ceria composite ceramics for energy environmental co-generation technology[C]// High-Performance Ceramics III, PTS 1 and 2. Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd., 2005.
[21] Zhu B. Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications[J]. Journal of Power Sources, 2003, 114: 1-9.

- [22] Zhu B, Bai X Y, Chen G X, et al. Fundamental study on biomass-fuelled ceramic fuel cell[J]. *International Journal of Energy Research*, 2002, 26: 57–66.
- [23] Zhu B. Advanced hybrid ion conducting ceramic composites and applications in new fuel cell generation[J]. *Key Engineering Materials*, 2005, 280-283: 413–418.
- [24] Zhu B, Liu X R, Zhou P, et al. Cost-effective yttrium doped ceria-based composite ceramic materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20: 591–594.
- [25] Zhu B, Liu X, Sun M, et al. Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Science*, 2003, 5: 1127–1134.
- [26] Huang J, Yang L, Mao Z. High performance low temperature ceramic fuel cell with zinc doped ceria-carbonates composite electrolyte[J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 336-338: 413–416.
- [27] Zhu B, Liu X, Sun J. Fuel cell studies using the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ based electrolytes[J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 336-338: 490–493.
- [28] Zhu B, Liu X, Zhu Z, et al. Solid oxide fuel cell (SOFC) using industrial grade mixed rare-earth oxide electrolytes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33: 3385–3392.
- [29] Zhu B, Mellander B. Proton conduction in salt-ceramic composite systems[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 77: 244–249.
- [30] Li J, Luo J L, Chuang K T, et al. Proton conductivity and chemical stability of Li_2SO_4 based electrolyte in a H_2S -air fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160: 909–914.
- [31] Zhu B, Mellander B. Intermediate temperature fuel cells with electrolytes based on oxyacid salts[J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 52: 289–293.
- [32] Wang X D, Ma Y, Raza R, et al. Novel core-shell SDC/amorphous Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10: 1617–1620.
- [33] Raza R, Wang X D, Ma Y, et al. Improved ceria-carbonate composite electrolytes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 2684–2688.
- [34] Ma Y, Wang X D, Raza R, et al. Thermal stability study of SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 2580–2585.
- [35] Raza R, Wang X D, Ma Y, et al. Study on calcium and samarium co-doped ceria based nanocomposite electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 6491–6495.
- [36] Lunden A, Mellander B, Zhu B. Mobility of protons and oxide ions in lithium sulphate and oxyacid salts[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1991, 45: 981–985.
- [37] Tarneberg R, Lunden A. Ion diffusion in the high-temperature phases Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , LiAgSO_4 and $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 90: 209–220.
- [38] Xia C, Li L, 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: 156–162.
- [39] Zhu W, Xia C R, Ding D, et al. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41: 2057–2064.
- [40] Zhu B, Albinsson I, Andersson C, et al. Electrolysis studies based on ceria-based composites[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006(8): 495–498.
- [41] Zhu B. Proton and oxygen ion-mixed-conducting ceramic composites and fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 371–380.
- [42] Li S, Wang X D, Zhu B. Novel ceramic fuel cell using non-ceria-based composites as electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9: 2863–2866.
- [43] Zhu B, Yang X T, Xu J, et al. Innovative low temperature SOFCs and advanced materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 118: 47–53.
- [44] Zhu B, Mat M. Studies on dual phase ceria-based composites in electrochemistry[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2006(1): 384–402.
- [45] Zhu B, Li S, Mellander B. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600 °C) solid oxide fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008 (10): 302–305.

The composite electrolyte materials for low-temperature solid oxide fuel cell

Xie Fucheng, Wang Cheng, Mao Zongqiang

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

[Abstract] Solid oxide fuel cell (SOFC) has been extensively identified as one of the most promising energy conversion technologies characterized by high efficiency and environmental friendly. Low-temperature SOFC is the main direction of development of SOFC. Exploitation of new electrolytes with excellent performance is urgently required to develop low-temperature SOFC (400 ~ 600 °C). Functional composite electrolytes are regarded as the promising electrolyte materials, and the ion conductivity is significantly improved compared to single-phase materials. The recent progress in composite electrolyte, the characteristics, type and conductive mechanism of composite electrolyte were introduced in the paper.

[Key words] low-temperature SOFC; composite electrolyte; conductive mechanism