

质子导体 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)电解质改性策略研究进展

邢天童¹, 张富豪¹, 黄 涵¹, 王 谦¹, 崔耘硕¹, 张 洁^{1,2,3*}

¹郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州

²郑州大学物理学院(微电子学院), 河南 郑州

³郑州威科姆科技股份有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2025年12月12日; 录用日期: 2026年1月4日; 发布日期: 2026年1月9日

摘 要

开发兼具高质子电导率与优异化学稳定性的电解质, 是中温SOFC面临的核心挑战, $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)质子导体因其高质子电导率而备受关注, 但其应用受限于烧结温度高、化学稳定性不足及晶界电阻大等问题。本文系统综述了BZCY电解质的改性研究进展, 重点阐述了通过B位掺杂(如Ni、Cu、Dy等)调控和优化质子传导性能, 分析了烧结助剂(如 NiO 、 ZnO 、 Bi_2O_3)在促进致密化与优化微观结构方面的作用, 探讨了BZCY-碳酸盐、BZCY-半导体等复合电解质中独特的界面协同传导效应, 并总结了制备工艺在BZCY电解质致密化程度、微观结构均匀性及最终服役性能方面的作用。论文指出, 多元协同改性是提升BZCY综合性能的关键。未来研究应致力于揭示多组分掺杂的协同机制, 优化复合界面的离子传输行为, 并推动高性能BZCY电解质的实际应用。

关键词

固体氧化物燃料电池, BZCY电解质, 质子导体, 复合电解质, 烧结助剂

Research Progress on Modification Strategies of Proton Conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) Electrolytes

Tiantong Xing¹, Fuhao Zhang¹, Han Huang¹, Qian Wang¹, Yunshuo Cui¹, Jie Zhang^{1,2,3*}

¹School of Physics and Electrical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

²School of Physics (College of Microelectronics), Zhengzhou University, Zhengzhou Henan

³Zhengzhou Vcom Technology Co., Ltd., Zhengzhou Henan

*通讯作者。

文章引用: 邢天童, 张富豪, 黄涵, 王谦, 崔耘硕, 张洁. 质子导体 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)电解质改性策略研究进展[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(1): 44-53. DOI: 10.12677/amc.2026.141006

Received: December 12, 2025; accepted: January 4, 2026; published: January 9, 2026

Abstract

Developing electrolytes that combine high proton conductivity with excellent chemical stability represents a core challenge for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). The proton conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) has attracted significant attention due to its high proton conductivity. However, its practical application is limited by issues such as high sintering temperature, insufficient chemical stability, and high grain boundary resistance. This review systematically summarizes recent advances in the modification of BZCY electrolytes. It highlights the regulation and optimization of proton conduction performance through B-site doping (e.g., Ni, Cu, Dy), analyzes the role of sintering aids (e.g., NiO, ZnO, Bi_2O_3) in promoting densification and optimizing microstructure, and discusses the unique interfacial synergistic conduction effects in composite electrolytes such as BZCY-carbonate and BZCY-semiconductor systems. Furthermore, the role of interface engineering strategies, including bilayer or multilayer electrolyte structures, in improving the chemical compatibility and ion transport efficiency at the electrode/electrolyte interface is examined. The study concludes that multi-component synergistic modification is key to enhancing the overall performance of BZCY. Future research should focus on elucidating the synergistic mechanisms of multi-element doping, optimizing ion transport behavior at composite interfaces, and advancing the practical application of high-performance BZCY electrolytes.

Keywords

Solid Oxide Fuel Cell, BZCY Electrolyte, Proton Conductor, Composite Electrolyte, Sintering Aid

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种能够高效、清洁地将燃料的化学能直接转化为电能的能源转换装置,在分布式发电和可持续能源领域展现出广阔的应用前景。然而,传统 SOFC 基于钇稳定氧化锆(YSZ)电解质,其最佳工作温度通常高达 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。高温运行不仅导致材料退化加速、密封困难,也显著提高了系统制造与维护成本。为了推动 SOFC 技术的商业化进程,将其操作温度降低至中低温区间($400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$)已成为该领域发展的必然趋势与核心挑战。这一“中温化”进程的关键在于开发出在此温度范围内仍具有高离子电导率、优异化学与结构稳定性的电解质材料[1]。

在众多候选材料中,钇掺杂的 BaCeO_3 (BCY)和 BaZrO_3 (BZY)基质质子导体备受关注。BCY 电解质虽具有较高的质子电导率且易于烧结,但其在富含 CO_2 和 H_2O 的气氛中化学稳定性差,易发生碳酸化反应而分解;与之相反,BZY 电解质拥有卓越的化学稳定性,却面临着极高的晶界电阻和难致密化烧结的固有难题[2]。为兼顾质子电导率、烧结活性与化学稳定性,研究者将 BZY 与 BCY 形成固溶体,其中 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)因其在 Ce/Zr 比例上取得的优化平衡,实现了较高的体相质子电导率和显著改善的化学稳定性,被视为极具潜力的中温 SOFC 电解质材料[3]。

尽管如此,BZCY 电解质在实际应用中仍面临若干严峻挑战[4]: (1) 其完全致密化烧结仍需较高温度

(通常 $>1500^{\circ}\text{C}$)，易导致 Ba 元素挥发并增加制造成本；(2) 在苛刻的还原性气氛或含 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 环境中，其长期化学稳定性仍有待进一步提高；(3) 晶界对质子传输的阻碍作用(即高晶界电阻)仍是限制其总电导率的关键因素。因此，对 BZCY 电解质进行有效的改性优化，是推动其走向实际应用的必由之路。

基于此，本文旨在系统梳理 BZCY 电解质改性策略的最新研究进展。全文将围绕以下四个方向展开综述：(1) B 位掺杂调控，通过引入不同价态与半径的金属元素，精准优化其缺陷化学与微观结构；(2) 烧结助剂的应用，借助外部添加物降低致密化温度并优化晶界特性；(3) 复合电解质构建，通过引入第二相材料(如碳酸盐、半导体等)利用界面效应开创协同传导新路径；(4) 不同制备工艺在 BZCY 电解质致密化程度、微观结构均匀性及最终服役性能方面的作用。通过对上述策略的深入总结与展望，以期为高性能 BZCY 基电解质的未来发展提供有价值的参考。

2. $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质的 B 位掺杂调控

B 位掺杂是优化 BZCY 电解质性能的核心策略。其钙钛矿结构中的 B-O 键与 Y^{3+} 掺杂产生的氧空位是质子传导的基础，但单一 Y^{3+} 掺杂仍面临晶界电阻高、化学稳定性不足与烧结困难等问题。通过引入不同价态或半径的 B 位掺杂离子，可精准调控其缺陷化学环境。具体而言，低价态阳离子可增加氧空位浓度；合适的离子能降低质子迁移能垒；而高键能离子则可增强结构稳定性以抵抗 CO_2 毒化。同时，部分过渡金属离子的引入还能形成低温液相，显著促进烧结致密化。因此，B 位掺杂已成为全面提升 BZCY 电解质导电性、稳定性及烧结性能的关键途径。

2.1. 金属元素单掺杂

单掺杂策略是研究 B 位掺杂效应最基本且有效的方法。通过在 BZCY 中引入单一种类的异价或同价金属离子，可以清晰地揭示该元素对电解质结构、烧结性、电导率及稳定性的特定影响。近年来，研究者们对多种金属元素的单掺杂效果进行了深入探索。

Khan 等[5]通过燃烧法成功设计并制备了 B 位 Ni 掺杂 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Ni}_{0.04}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZNY) 的电解质，研究表明，在 N_2 气氛中，BCZNY 在 700°C 时获得了 $0.05\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高质子电导率。以其 BCZNY 为电解质、以 $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SFM) 为对称电极的燃料电池，在 800°C 下实现了 $254\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度，并在 700°C 、 $120\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定运行超过 100 小时。Tseng 等[6]创新性地采用柠檬酸-EDTA 络合溶胶-凝胶法与成分交换法相结合的方法，合成了一系列 K 掺杂的 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.025\sim 0.2$) 电解质。研究表明，当 K 掺杂量为 10% 时，电解质在 1600°C 烧结后获得了最高相对密度($>97\%$)和最优的相均匀性，其在 800°C 时的质子电导率达 0.012 S/cm 。此外，该组分 $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在 600°C 的纯 CO_2 气氛中暴露 16 小时后结构未发生分解，以其组装的 Pt|电解质|Pt 对称电池在 800°C 下的最大功率密度相较于未掺杂样品有显著提升(图 1)。

Wang 等[7]采用凝胶浇注法制备了 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYCu $_x$, $x = 0\sim 0.1$) 并系统研究了 Cu 在 B 位掺杂的微观结构和对电性能的影响。研究表明在 700°C 的湿空气气氛中，优化后的 BZCYCu $_{0.075}$ 电解质的电导率达到 $1.64 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，是未掺杂 BZCY 样品的两倍。以其制备的阳极支撑型单电池，在 700°C 以湿润 H_2 为燃料和空气为氧化剂的条件下，峰值功率密度达到 $810\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

Wei 等[8]研究了 Zn 掺杂对 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) 电解质的改性效果。研究表明， Zn^{2+} 的引入形成了 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYZn)，在 750°C 时，BZCYZn 在湿润 H_2 和 CH_4 气氛中的质子电导率分别达到 $0.022\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $0.019\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，均优于未掺杂的 BZCY 电解质。以其作为电解质的阳极支撑单电池在 H_2 和 CH_4 燃料下的峰值功率密度分别达到 $1324.63\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $647.49\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，显著优于 BZCY 为电解质的单电池。

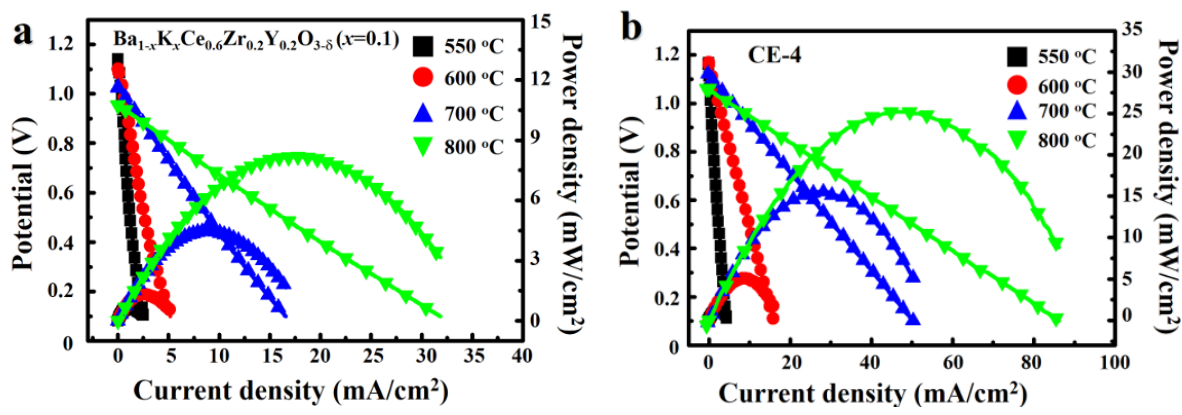


Figure 1. I~V curves and power density outputs of Pt/Ba_{1-x}K_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}/Pt single cells, in which the electrolytes were (a) x = 0 and (b) x = 0.1 (CE-4), respectively. The measurements were performed in the temperature range of 550°C~800°C. [6]

图 1. 单电池的 I~V 曲线和功率密度输出，其中 Ba_{1-x}K_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} 电解质分别为(a) x = 0 和(b) x = 0.1 (CE-4)。测量在 550℃至 800℃的温度范围内进行[6]

Wenzhao 等[9]通过引入 Dy 元素制备了中熵电解质 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Dy_{0.1}O_{3-δ} (BZCYD)。研究表明，掺杂 Dy³⁺的 BZCY 在一系列处理后，BZCYD 的物相和微观结构保持稳定，其电导率衰减率(分别为 44.1%和 52.5%)远优于 BZCY 电解质(分别为 88%和 74%)。以其作为电解质的阳极支撑单电池在 700℃的湿润 H₂ 中，峰值功率密度达到 510 mW·cm⁻²。

Table 1. Performance comparison of single-doped BZCY electrolytes

表 1. 单掺 BZCY 电解质性能对比

掺杂元素	材料组成	电导率	功率密度	数据来源
Ni	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Ni _{0.04} Y _{0.2} O _{3-δ}	0.05 S·cm ⁻¹ (700°C)	254 mW·cm ⁻² (800°C)	Khan 等[5]
K	Ba _{1-x} K _x Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	0.012 S·cm ⁻¹ (800°C)		Wang 等[7]
Cu	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2-x} Cu _x O _{3-δ}	1.64 × 10 ⁻² S·cm ⁻¹	810 mW·cm ⁻² (700°C)	Wei 等[8]
Zn	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Zn _{0.1} O _{3-δ}	0.022 S·cm ⁻¹ (750°C)	1324.63 mW·cm ⁻²	Wei 等[8]
Dy	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Dy _{0.1} O _{3-δ}		510 mW·cm ⁻² (700°C)	Wenzhao 等[9]

通过对上述单一元素掺杂效应的系统对比(表 1)，可明晰其改性规律：过渡金属(如 Ni、Cu)擅长作为“烧结促进剂”和“晶界净化剂”，通过优化微观结构显著提升电导率；而稀土元素(如 Dy)则扮演“晶格稳定剂”角色，利用熵增效应等机制专攻于化学稳定性。然而，这种“单功能”特性也构成了其固有局限，即难以同时解决 BZCY 面临的多重挑战。例如，追求高电导的 Cu/Ni 掺杂对稳定性改善有限，而专注于稳定性的 Dy 掺杂对电导率的提升不足。因此，突破单掺杂的性能瓶颈，将不同优势元素进行组合，通过协同效应实现质子电导率、烧结活性与化学稳定性的均衡优化，已成为必然的研究趋势。下文将重点综述多元掺杂策略在此方面的最新进展。

2.2. 多元掺杂 BZCY 改性

上述单掺杂研究清晰地揭示了特定元素与 BZCY 性能提升间的“关系”，然而，其“单功能”导向的特性也决定了难以在单一材料中同步实现高质子电导率、优异化学稳定性及低温烧结性等多重目标。为突破此瓶颈，研究者将目光转向多元掺杂策略，旨在通过不同元素间的协同效应，实现对 BZCY 电解

质性能的“一体化”协同优化。该策略的核心在于将具有互补功能的掺杂剂(如促进烧结的过渡金属、稳定晶格的稀土元素等)进行理性组合,以期在晶格中产生“ $1 + 1 > 2$ ”的增强效果,下文将综述几种代表性的多元掺杂体系。

郭锐等[10]创新性地在 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)中引入了 Sn^{4+} 、 Dy^{3+} 和 Cu^{2+} 进行三掺杂,成功制备出 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Dy}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BCSDCu)电解质。研究表明在 600°C 的湿 H_2 气氛中,BCSDCu 的质子电导率达到 $13.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,以其为电解质($40 \mu\text{m}$)的阳极支撑单电池在 600°C 下实现了 $390 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度。王雨晴等[11]的工作通过三掺杂策略合成了 $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Sn}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZDSCu)电解质,该电解质在含水或 CO_2 环境中均表现出优异的结构与化学稳定性,在 $600^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 的湿氢气气氛中,其电导率可达 2.09×10^{-3} 至 $4.19 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。以BCZDSCu为电解质组装的阳极支撑单电池稳定运行72小时无衰减,证明了其长期运行的可靠性。

综上所述,B位掺杂,无论是单掺还是多掺策略,均能通过精准调控BZCY的缺陷化学与微观结构,有效提升其质子电导率、化学稳定性或烧结活性。特别是多元掺杂展现出的协同效应,为设计高性能BZCY电解质提供了强大工具。

3. $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质的烧结助剂

B位掺杂能在一定程度上改善BZCY的烧结性能,但其中低温下的致密化程度不高,添加烧结助剂通过形成液相、增加晶格缺陷浓度等显著促进晶界迁移和颗粒重排,成为解决BZCY致密化难题的关键方案。

3.1. 单种助烧剂的添加

Chen [12]等开展了一项关键对比研究,他们均采用 $2 \text{ mol}\%$ NiO 作为烧结助剂,系统比较了 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)与 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)两种典型电解质。结果表明,在 1400°C 烧结后,NiO的添加使两种材料均能致密化。以BZCY为电解质的电池在 700°C 下获得了 $855 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度,显著高于BZY电池的 $360 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Wang [13]等对比了NiO外部添加与内部B位掺杂两种策略。研究发现,虽然两种方法都能改善烧结性,但将NiO掺杂到B位形成的 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Ni}_{0.04}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 效果远优于简单的外部添加。内部掺杂的 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Ni}_{0.04}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 为电解质的电池在 600°C 下实现了 $477 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度。

Luo 等[14]系统考察了NiO烧结助剂的粒径大小对BZCY电解质性能的影响。结果表明,使用小粒径BZCY粉体(BZCY(sg))与尺寸细小且分布均匀的NiO(I)助剂组合(样品sg-I)时,效果最优。该组合在 1500°C 烧结后获得了最高的致密度和最粗大的晶粒平均尺寸 $26.08 \mu\text{m}$,从而具有最少的晶界和最高的电导率 800°C 时为 $0.039 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Wan 等[15]制备了Co为烧结助剂的 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.68}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质,研究表明Co的添加显著提升了BZCYb的烧结活性,使其在 1400°C 烧结后的相对密度从85%(未掺杂)提高至99%(10%Co掺杂)。以BZCYbC2为电解质的单电池在 700°C 下实现了 $0.67 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度。Liu 等[16]创新性地采用硝酸锌浸渍法将Zn引入(BZCY4)电解质生坯中,显著降低了其致密化温度。与Co掺杂会牺牲部分电导率不同,该研究显示,添加4 wt% Zn的BZCY4在 1250°C 烧结后即可获得95.3%的相对密度,在 600°C 湿润空气中达到 $0.56 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。基于此电解质制备的单电池(厚度 $\sim 25 \mu\text{m}$)在 700°C 下实现了 $360 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度,且电解质层致密无裂纹。

Gui 等人[17]利用低熔点的氧化铋(Bi_2O_3) ($2 \text{ mol}\%$)提升材料致密化程度的同时使得材料 $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $2 \text{ mol}\%$ Bi_2O_3 在 700°C 的电导率提升至 $0.0119 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,相较于未掺杂样品提升了56%以上,并最终实现了在 700°C 下 $0.67 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高功率输出,实现了烧结性与导电性的协同优化。

Table 2. Comparative analysis of the effects of different sintering additives on the properties of BZCY electrolyte
表 2. 不同烧结助剂对 BZCY 电解质性能的影响对比

烧结助剂	最佳添加量	致密化温度与相对密度	峰值功率密度(mW/cm ²)	数据来源
NiO (内掺)	4 mol% (Ni ²⁺)	1400℃, 高密度	477 (600℃)	Wang [13]等
NiO (外掺)	2 mol%	1400℃, 高密度	855 (700℃)	Chen [12]
NiO (小粒径)		1500℃, 致密	电导率 0.039 S·cm ⁻¹ (700℃)	Luo 等[14]
Co	2 mol% (Co ²⁺)	1300℃, 致密	670 (700℃)	Luo 等[14]
ZnO (浸渍)	4 wt%	1250℃, >95%	360 (700℃)	Liu 等[16]
Bi ₂ O ₃	2 mol%	显著提升收缩率(17.4%)	670 (700℃)	Gui 等[17]

通过对上述单一烧结助剂改性效果的总结与对比(表 2), 不同助烧剂不同, 对 BZCY 电解质性能的优化效果呈现出显著差异。例如, Co 等通过掺杂进入 B 位的元素, 虽能极大改善烧结密度, 但往往伴随着对质子迁移的“捕获”效应导致电导率下降。与之相比, Zn、Bi 等倾向于形成液相促进烧结的助剂, 则展现出在显著降低烧结温度的同时, 能够更好保持甚至协同提升材料质子电导率的潜力。然而, 这两种作用路径均存在其固有局限: 前者难以规避对导电性的潜在负面影响, 后者则可能面临液相组分挥发等长期稳定性挑战。因此, 为了同时获得极致的烧结活性和优异且稳定的电导性能, 将上述具有互补作用机制的助剂进行组合, 构建“复合双助烧剂”体系, 便成为了突破单一组分性能瓶颈的必然研究方向。下文将重点综述 Li₂O/ZnO、ZnO/Na₂CO₃ 等代表性复合体系的研究进展。

3.2. 多种助烧剂的协同

Yang 等[18]在 BaZrO₃ 中添加 Li₂O/ZnO 双助烧剂, 研究发现当 Li/Zn 摩尔比为 1:1 时, BZY 在 1400℃ 获得 95.6% 的相对密度, 其电导率在 700℃ 湿空气中达到 $6.90 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Li [19]等他们在已添加 ZnO 助烧剂的(BCZY)电解质中, 进一步引入了 Na₂CO₃ 进行改性, 成功构建了 ZnO/Na₂CO₃ 复合助烧体系。表征结果显示, 烧结收缩率从 14.9% 进一步提升至 17.5%, 最终, 优化后的 BCZY-Z-C² 电解质在 700℃ 下获得了 $7.68 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的优良电导率, 以其制备的阳极支撑单电池实现了 302 mW·cm⁻² 的峰值功率密度。

Babar [20]等的研究选用 CuO 与 Bi₂O₃ 的助烧剂组合对 BCZY 进行改性。使电解质在极低的 1150℃ 下烧结 5 小时即可实现高达 95% 的相对密度, 线性收缩率大幅提升至 19%~21%。以该电解质制备的单电池在 700℃ 下实现了 400 mW·cm⁻² 的峰值功率密度, 显著优于未添加或仅添加单一助烧剂的样品。至此, 从 Li₂O/ZnO 到 ZnO/Na₂CO₃ 再到 CuO/Bi₂O₃ 所展现的复合助烧剂策略清晰地表明: 通过理性选择具有互补功能的助剂进行组合, 能够针对 BZCY 电解质的烧结致密化、电导率与稳定性等多重目标, 实现更为精准和高效的协同优化, 这为其实际应用奠定了坚实基础。

4. BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} 基复合电解质

综上所述, 通过引入单一或复合烧结助剂, 能够有效降低 BZCY 电解质的致密化温度、优化其微观结构, 并在此基础上有望提升其电化学性能。然而烧结助剂策略虽有效提升了 BZCY 的致密化与微观结构, 但其性能优化仍局限于单相材料体系内部。为突破此本征限制, 研究策略从“单相修饰”转向“多相复合”, 通过将 BZCY 与第二相材料(如碳酸盐、氧化物)结合, 利用界面效应构建新型离子传输路径。下文将系统阐述 BZCY 基复合电解质的研究进展。

通过引入烧结助剂, BZCY 电解质的致密化温度和微观结构得到有效优化。为进一步提升性能, 研

究策略已从单相修饰转向多相复合。构建 BZCY 基复合电解质可利用界面效应, 开辟新型离子传输通道。

吴国春等[21]成功制备了 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 新型复合电解质, 这种复合结构在 600℃ 的空气中电导率高达 0.095 S·cm⁻¹, 比单一相 BZCY 高出近一个数量级; 在加湿氢气中更是达到 0.126 S·cm⁻¹, 基于该电解质组装的单电池在 600℃ 时输出功率密度高达 741 mW·cm⁻², 且展现出良好的短期稳定性(0.6 A·cm⁻² 恒流放电 90 分钟性能稳定)。Zhu 等[22]采用 NCAL 作为对称电极, 将 BZCY 与宽禁带 N 型半导体 SnO₂ 复合制备了 BZCY-SnO₂ 复合电解质, 基于质量比为 7:3 的 7BZCY-3SnO₂ 复合电解质的单电池实现了优异的宽温域性能, 不仅在 550℃ 下功率密度达到 1101.56 mW/cm², 更在 350℃ 的低温下仍能输出 92.19 mW/cm² 的功率密度。

Pan 等[23]的最新研究提出了一种复合质子传导电解质由 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZCY) 和 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO) 组成, 并采用超快高温烧结技术, 将其烧结温度显著降低至 1170℃。结果表明, 该新型复合电解质的质子电导率在 600℃ 时达到 0.028 S·cm⁻¹ 是纯 BZCY 的 4.5 倍。

综上所述, 通过 BZCY-碳酸盐、BZCY-半导体及 BZCY-锂离子导体等复合电解质的研究发现这些复合电解质普遍实现了烧结温度的显著降低和致密化程度的提高, 在低温下获得了远超传统 BZCY 电解质的电导率与电池输出性能。但优异的材料设计理念最终需要通过可控、高效且可规模化的制备工艺来实现。因此, 在优化 BZCY 基电解质材料组分的同时, 开发与之相匹配的先进制备技术, 对于确保材料微观结构的精确调控与综合性能的充分发挥至关重要, 这也是推动其走向实际应用的关键环节。

5. 制备工艺

制备工艺是决定 BZCY 电解质致密化程度、微观结构均匀性及最终服役性能的核心环节。传统固相烧结需在 1600℃~1700℃ 高温下保温 5~6 h, 不仅造成大量能源消耗, 还易引发 Ba 元素挥发、晶粒异常长大及冷却过程中残余应力集中, 进而导致电解质力学断裂失效。为突破这一瓶颈, 研究者们开发了火焰喷雾合成、碳酸盐共沉淀、超快高温烧结等多种创新工艺, 通过调控制备过程中的温度、压力、原料形态及反应路径, 实现 BZCY 电解质的低温致密化、性能优化与规模化制备潜力提升。

Bozza [24]等创新性将火焰喷雾合成(FSS)技术制备的 BaZr_{0.8}Y_{0.18}Ni_{0.02}O_{3-δ} 电解质致密度高、晶粒均匀, 450℃ 湿 H₂/N₂ 气氛中质子电导率达 3.8 mS·cm⁻¹, 这种方法为改进为 BZCY 的工艺优化提供了不错的思路。

Fan Z D [25]等针对 BZCY 电解质传统固态反应法制备中颗粒团聚(大尺寸多边形颗粒)、生坯堆积密度低导致烧结温度高(超 1500℃), 且添加烧结助剂易劣化电性能的问题, 创新性以 Tween-80 为表面活性剂, 采用碳酸盐共沉淀法合成高性能 BZCY 粉体, 其获得平均粒径 200 nm、无明显团聚的 BZCY 粉体; 将该粉体作为电解质原料, 与镍基阳极粉体复合, 无需任何烧结助剂即可形成 20 μm 厚的致密电解质。该工艺较传统固态反应法烧结温度降低 100℃ 以上, 且制备的电解质性能优异: 700℃ 时以湿 H₂ (3% H₂O) 为燃料、环境空气为氧化剂, 峰值功率密度达 1050 mW·cm⁻²。

Turino [26]等采用超快高温烧结(UHS)工艺, 基于石墨片焦耳加热实现快速致密化, 在极短时间内完成烧结, 同时抑制晶粒异常长大与元素挥发。该工艺较传统烧结(1450℃ × 10 h)时间缩短; 制备的 BCZY 电解质相对密度达 95% 以上, 平均晶粒尺寸 350 nm (仅为传统烧结的 50%, 有效抑制晶粒粗化), XRD 分析证实无 Ba 元素缺失与杂相生成化性能方面, 700℃ 湿 H₂/Ar 气氛中电导率达 10.2 mS·cm⁻¹, 与传统烧结样品(0.92 × 10⁻² S·cm⁻¹)相当。

秦嘉辰[27]针对 BZCY 电解质传统固相烧结(1600℃~1700℃ 保温 5~6 h)存在的能耗高晶粒异常长大及残余应力致力学断裂等问题, 创新性采用微波烧结工艺实现制备优化。该工艺制备的 BZCY721 相对密度达 97.35% (高于传统 96.47%), 平均晶粒 0.49 μm (细于传统 0.53 μm)。性能上, 650℃ 时电导率 6.41 ×

$10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

综上所述,通过火焰喷雾合成、碳酸盐共沉淀、冷烧结、超快高温烧结及微波烧结等先进制备工艺的开发,BZCY 电解质的制备过程实现了从“高温长时间”向“低温快速化”的根本性转变。这些创新工艺通过精准调控前驱体形态、反应路径或能量输入方式,在显著降低烧结温度($100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$)与缩短烧结时间(从数小时至数十秒)的同时,有效抑制了 Ba 挥发与晶粒异常长大,获得了晶粒细小、结构均匀且高致密的电解质微观结构。这不仅大幅降低了制备能耗,更从根本上保障了材料的本征电化学性能,使其质子电导率与单电池输出功率密度均达到甚至超过传统方法制备的样品。

6. 总结与展望

本文系统综述了针对 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)电解质的多种改性策略。得出如下结论:

(1) 通过 B 位掺杂可有效调控 BZCY 的缺陷化学与微观结构,显著提升其质子电导率与烧结活性。单掺杂可针对性地优化特定性能,而多元掺杂则通过元素间的协同效应,更全面地提升电解质的综合性能。

(2) 引入烧结助剂(如 NiO 、 ZnO 、 Bi_2O_3 等)是实现 BZCY 低温致密化的有效途径。不同助剂具有不同的作用机制,复合助剂体系则能通过协同作用,在降低烧结温度的同时,更好地兼顾电导率与稳定性。

(3) 构建 BZCY 基复合电解质(如与碳酸盐、半导体、锂离子导体复合)能利用独特的界面协同效应,开创高效的离子传输路径,从而显著提升电解质的离子电导率与单电池的输出性能。

(4) 采用双(或多)层电解质结构等界面工程策略,可有效提升电极/电解质界面的化学兼容性与离子传输效率,抑制有害反应,是提高电池综合性能与长期稳定性的有效手段。

未来研究应致力于从“性能优化”向“机理深化”与“应用集成”转变。一方面,需深入探究多元掺杂的协同机制、复合体系界面的离子传输行为以及助烧剂的长期稳定性,为材料理性设计提供理论指导。另一方面,应关注先进制备工艺的规模化潜力及其与匹配电极的共烧结兼容性,并加强在全电池层面的长期耐久性评估。通过多尺度、跨学科的协同创新,BZCY 基电解质有望在实现高效、稳定的中低温 SOFC 商业化进程中发挥关键作用。

基金项目

本项目由河南省高等学校重点科研项目(26A140016),河南省教师教育课程改革重点项目(2024-JSJJYD-027),2025 国家级大学生创新训练计划项目(202512949009),郑州师范学院数智化课程建设项目(SZHKC-0001242756),郑州师范学院大学生创新训练计划项目(DCZ2024007)提供经费支持。

参考文献

- [1] 高维广,武可,岳亮,等. 固体氧化物燃料电池应用前景分析[J]. 锅炉制造, 2025(2): 48-50.
- [2] 王东港. BZCY 质子导体电解质制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 淄博: 山东理工大学, 2025.
- [3] Feng, P., Yang, K., Liu, X., Zhang, J. and Li, Z. (2025) A Review of Advanced SOFCs and SOECs: Materials, Innovative Synthesis, Functional Mechanisms, and System Integration. *eScience*. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2025.100460>
- [4] Liu, M., Gao, J., Liu, X. and Meng, G. (2011) High Performance of Anode Supported $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) Electrolyte Cell for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 13741-13745. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.087>
- [5] Khan, K., Babar, Z.U.D., Qayyum, S., Hanif, M.B., Rauf, S., Sultan, A., *et al.* (2023) Design of Efficient and Durable Symmetrical Protonic Ceramic Fuel Cells at Intermediate Temperatures via B-Site Doping of Ni in $\text{BaCe}_{0.56}\text{Zr}_{0.2}\text{Ni}_{0.04}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Ceramics International*, **49**, 16826-16835. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.043>
- [6] Tseng, C., Chang, J., Lee, K., Hung, I., Lin, J., Jang, S., *et al.* (2017) Potassium Doping Optimization in Proton-Conducting $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Oxides for Fuel Cell Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **696**, 251-256.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.249>
- [7] Wang, D., Zheng, T., Sun, H., Zhang, X., Guo, X., Hu, Q., *et al.* (2024) Large Grain Sized and High Grain Boundary Conductive $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) Proton-Conducting Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells by Cu Doping. *International Journal of Hydrogen Energy*, **71**, 357-365. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.270>
 - [8] Wei, J., Mi, F., Zhang, W. and Sun, C. (2025) Proton Conducting Zn-Doped $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte with Enhanced Ionic Conductivity for Durable CH_4 Fueled Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **122**, 180-191. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.03.365>
 - [9] Wei, W., Wang, D., Sun, H., Yu, F., Guo, X., Hu, Q., *et al.* (2025) The Entropy Increase Strategy of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) Proton-Conducting Electrolytes by Doping Dy to Enhance the Chemical Stability against CO_2 and H_2O . *Ceramics International*, **51**, 34519-34526. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.175>
 - [10] 郭锐. 低温质子陶瓷燃料电池电解质材料的设计与性能调控[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2023.
 - [11] 王雨晴. 中低温质子陶瓷燃料电池电解质的设计与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2024.
 - [12] Chen, M., Zhou, M., Liu, Z. and Liu, J. (2022) A Comparative Investigation on Protonic Ceramic Fuel Cell Electrolytes $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ with NiO as Sintering Aid. *Ceramics International*, **48**, 17208-17216. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.278>
 - [13] Wang, B., Bi, L. and Zhao, X.S. (2018) Exploring the Role of NiO as a Sintering Aid in $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **399**, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.087>
 - [14] Luo, J., Zhang, J., Wang, A., Liu, Y., Cheng, J., Zhao, Y., *et al.* (2024) Influence of Particle Size and Sintering Aid on Sinterability and Conductivity of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, **56**, 871-879. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.284>
 - [15] Wan, Y., He, B., Wang, R., Ling, Y. and Zhao, L. (2017) Effect of Co Doping on Sinterability and Protonic Conductivity of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for Protonic Ceramic Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **347**, 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.049>
 - [16] Liu, Y., Guo, Y., Ran, R. and Shao, Z. (2013) A Novel Approach for Substantially Improving the Sinterability of $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte for Fuel Cells by Impregnating the Green Membrane with Zinc Nitrate as a Sintering Aid. *Journal of Membrane Science*, **437**, 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.002>
 - [17] Gui, L., Ling, Y., Li, G., Wang, Z., Wan, Y., Wang, R., *et al.* (2016) Enhanced Sinterability and Conductivity of $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by Addition of Bismuth Oxide for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **301**, 369-375. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.029>
 - [18] Li, Y., Yang, W., Wang, L., Zhu, J., Meng, W., He, Z., *et al.* (2018) Improvement of Sinterability of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for H_2 Separation Using $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ Dual-Sintering Aid. *Ceramics International*, **44**, 15935-15943. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.014>
 - [19] Li, Y., Guo, R., Wang, C., Liu, Y., Shao, Z., An, J., *et al.* (2013) Stable and Easily Sintered $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolytes Using ZnO and Na_2CO_3 Additives for Protonic Oxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, **95**, 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.023>
 - [20] Babar, Z.U.D., Hanif, M.B., Gao, J., Li, C. and Li, C. (2022) Sintering Behavior of $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte at 1150°C with the Utilization of CuO and Bi_2O_3 as Sintering Aids and Its Electrical Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 7403-7414. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.075>
 - [21] 吴国春, 王诚, 黑远飞, 等. BZCY-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 新型复合电解质的性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(1): 231-236.
 - [22] 刘中庆. SnO_2 基复合电解质在半导体离子燃料电池中的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2024.
 - [23] Pan, Q., Huan, D., Jin, Z., Liu, X., Xiang, W., Kong, X., *et al.* (2024) A New Composite Proton Conductor as a High-Performance Electrolyte toward Low-Temperature Protonic Ceramic Cells. *ACS Energy Letters*, **9**, 2286-2292. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c02590>
 - [24] Bozza, F., Bator, K., Kubiak, W.W. and Graule, T. (2016) Effects of Ni Doping on the Sintering and Electrical Properties of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Proton Conducting Electrolyte Prepared by Flame Spray Synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, **36**, 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.010>
 - [25] Fan, Z., Cao, D., Zhou, M., Zhu, Z., Chen, M. and Liu, J. (2023) Barium Cerate-Zirconate Electrolyte Powder Prepared by Carbonate Coprecipitation for High Performance Protonic Ceramic Fuel Cells. *Ceramics International*, **49**, 8524-8532. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.015>
 - [26] Turino, A., Ferrario, A., Fasolin, S., Isopi, J., Agresti, F., Barison, S., *et al.* (2025) Ultrafast High-Temperature Sintering of $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte. *Ceramics International*, **51**, 11945-11951.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.046>

- [27] 秦嘉辰, 高燕, 焦震钧, 等. 质子导体电解质钇掺杂锆酸铈钡微波烧结制备及其电化学和力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(7): 2243-2253.