

中低温固体氧化物燃料电池半导体复合异质结电解质研究进展

高栋栋¹, 马翰博¹, 史李嘉¹, 许瑞¹, 王婉如¹, 赵君昊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: 2023年11月19日; 录用日期: 2023年12月20日; 发布日期: 2023年12月27日

摘要

中低温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)是未来发展的趋势, 单相电解质的离子电导率在600°C以下达不到 ≥ 0.1 S/cm的商业化应用标准, 因此必须开发适合于中低温SOFC的复合电解质材料。本文通过大量研究对比综述了钐掺杂氧化铈-半导体复合异质结电解质、钆掺杂氧化铈-半导体复合异质结电解质、其他离子导体-半导体复合异质结三类半导体-离子导体复合电解质, 以及两相半导体复合异质结电解质的研究进展。研究表明与半导体复合后形成的异质结电解质最高电导率 ≥ 0.2 S/cm, 是单相电解质电导率的2~3倍, 其中钐掺杂氧化铈(SDC)-半导体复合异质结电解质具有更高的离子电导率和更高的功率密度, SDC与多种半导体材料复合后制成的电池最大功率密度 ≥ 1000 mW/cm², 体现出更加优异的性能。这是由于半导体与离子导体的两相复合存在大量异质界面, 在异质界面产生内建电场, 从而提高材料的离子电导率, 同时抑制其电子电导, 显示出优异的电学性能。研究结果期望为实验上制备出性能优异的半导体复合异质结电解质提供理论指导。

关键词

中低温固体氧化物燃料电池, 异质结电解质, 离子电导率, 开路电压, 功率密度

Research Progress on Semiconductor Composite Heterojunction Electrolyte Materials for Medium-Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Dongdong Gao¹, Hanbo Ma¹, Lijia Shi¹, Rui Xu¹, Wanru Wang¹, Junhao Zhao¹, Jie Zhang^{1,2,3*}

*通讯作者。

文章引用: 高栋栋, 马翰博, 史李嘉, 许瑞, 王婉如, 赵君昊, 张洁. 中低温固体氧化物燃料电池半导体复合异质结电解质研究进展[J]. 材料科学, 2023, 13(12): 1114-1123. DOI: 10.12677/ms.2023.1312124

¹College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

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

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

Received: Nov. 19th, 2023; accepted: Dec. 20th, 2023; published: Dec. 27th, 2023

Abstract

Medium-low temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) is the development trend in the future, and the ion conductivity of single-phase electrolytes cannot meet the commercial application standard of ≥ 0.1 S/cm below 600°C. Therefore, it is necessary to develop composite electrolyte materials suitable for medium-low temperature SOFCs. This article provides a comprehensive review of the research progress of three types of semiconductor-ion conductor composite electrolytes: samarium doped ceria-semiconductor composite heterojunction electrolytes, gadolinium doped ceria-semiconductor composite heterojunction electrolytes, and other ion conductor-semiconductor composite heterojunctions, as well as the two-phase semiconductor composite heterojunction electrolytes. Research has shown that the highest conductivity of heterojunction electrolytes formed by compounded by semiconductors is ≥ 0.2 S/cm, which is 2~3 times that of single-phase electrolytes. Among them, samarium doped cerium oxide (SDC) - semiconductor composite heterojunction electrolytes have higher ion conductivity and power density. The maximum power density of batteries made by combining SDC with various semiconductor materials is ≥ 1000 mW/cm², reflecting more excellent performance. This is due to the presence of a large number of heterogeneous interfaces in the two-phase composite of semiconductors and ionic conductors, which generates an internal electric field at the heterogeneous interface, thereby improving the ion conductivity of the material while suppressing its electronic conductivity, so the excellent electrical performance can be obtained. The research results are expected to provide theoretical guidance for the preparation of semiconductor composite heterojunction electrolytes with excellent performance in experiments.

Keywords

Medium-Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell, Heterojunction Electrolyte, Ionic Conductivity, Open Circuit Voltage, Power Density

Copyright © 2023 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

能源短缺与环境污染问题变得日益严峻,因此开发绿色环保、高效便捷的新能源技术具有重要意义。固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种能够将化学能转化为电能,且具有能量转化率高、环境友好、无污染以及燃料多样性等优点的电源技术。传统的SOFC运行温度为800°C~1000°C,高温运行增加了燃料电池的生产成本,并且降低其运行的可靠性。因此固体氧化物燃料电池中低温化(600°C以下)是未来的发展趋势,这就要求探索适用于中低温(600°C以下)SOFC的新型电池材料。电解质是燃料电池的核心部分,目前常用的SOFC电解质有:ZrO₂基电解质[1][2]、Bi₂O₃基电解质材料[3][4]、LaGaO₃基电解质[5][6]、CeO₂基电解质材料[7]-[12]。研究表明单相电解质的离子电导率在600°C以下均达不到 ≥ 0.1 S/cm的商业

应用要求, 因此制备高离子电导率的复合电解质成为发展的方向。

目前颇受关注的新型半导体离子材料, 不仅具有多离子传输路径, 而且由异质结构产生的内建电场能大大增强离子电导率, 相比于传统的电解质, 半导体复合异质结电解质具有更好的性能和成本优势[13] [14] [15]。本文主要综述了钆掺杂氧化铈-半导体复合异质结电解质、钆掺杂氧化铈-半导体复合异质结电解质、其他离子导体-半导体复合异质结三类半导体-离子导体复合电解质, 以及两相半导体复合电解质的研究进展。

2. 异质结构电解质概述

Zhu 等提出了一种将半导体离子导体复合材料作为功能层的无电解质燃料电池(EFFC) [16], 虽然这种复合电解质具有离子电导和电子电导, 但有研究将 N 型和 P 型半导体以及离子导体的复合层作为电解质应用于燃料电池中, 粒子之间的界面或粒子表面形成体异质结或 P-N 结, 通过测试发现由于能带排列, 电池不仅抑制了电子传输, 而且增强整个电解质中离子传输的特性[17]。P-N 异质结构能使电荷发生分离, 阻碍了电子在内部的传输, 并引入类似二极管的行为, 解释了电池内部的工作原理, 为 SOFC 的创新性发展提供了理论依据[18]。

近年来 Zhu 又进一步提出了体异质结(BHJ)的概念[15], 指出这种复合材料内部包含的半导体组分和离子导体组分形成了互相贯穿的网状结构, 而异质相界面处会形成体异质结[14] [19], 从而整个器件内部形成了可以有效地防止短路的 BHJ, 复合材料中由于存在了大量异质界面, 显著提升了 SOFC 的离子导电性, 使 SOFC 具有更加优异的输出性能。

3. 半导体-离子导体复合异质结电解质

通常将半导体材料与传统的 SOFC 离子电解质材料进行复合来制备半导体-离子导体复合电解质, 如掺杂氧化铈与半导体材料(n 型和 p 型)复合的异质结构。而半导体材料(n 型和 p 型)的选择既有像氧化锌、二氧化钛此类的单相半导体, 也有如钙钛矿氧化物半导体、金属氧化物电极材料立方结构的 LiNiCuSr 氧化物、层状氧化物 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ (LCF)、 ABO_3 型钙钛矿氧化物此类的多相复合半导体材料。由于二氧化铈(CeO_2)在许多领域都表现出了很好的功能性, 因此在制备半导体-离子导体复合材料时, 离子电导性更高的掺杂稀土和碱性阳离子(如 Gd、Sm、Ca 和 La)的 CeO_2 , 如 SDC(钆掺杂氧化铈)、GDC(钆掺杂氧化铈)、TDC(铽掺杂氧化铈)等常被作为离子导体材料的首选。

3.1. 钆掺杂氧化铈-半导体复合异质结电解质

Zhu B 等采用共沉淀法将离子导体 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ (SDC)和半导体 $\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.45}\text{Zn}_{0.4}$ 氧化物合成了复合电解质, 所制备的电解质在 550°C 下取得了高达 600 mW/cm^2 的性能输出[16]。童语竹利用湿化学法将 SDC 和 TiO_2 制成了类似核壳结构的 SDC@TiO_2 复合材料, 该复合材料在 550°C 时开路电压达到 1 V, 最大输出功率密度达到 761 mW/cm^2 , 比用干混法制备的 SDC- TiO_2 复合材料作为电解质的电池性能高出 21% [20]。邵康采用半导体材料 NaCoO_2 和离子导体 SDC 以及添加 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_2$ (NCAL)的催化层构建了新类型半导体-离子导体燃料电池(SIMFC), 当半导体 NaCoO_2 含量为 30wt%时, 550°C 时最大离子电导率约为 0.204 S/cm , 开路电压 1.025 V, 最大功率密度为 631 mW/cm^2 , 450°C 时仍有开路电压 1.06 V, 最大功率密度的 450 mW/cm^2 的优异性能[21]。刘开将 SDC 与半导体材料 SnO_2 复合构筑半导体离子导体隔膜燃料电池(SIMFC), 当质量分数为 20 SnO_2 -80SDC 时, 在 550°C 条件下电池的最大输出功率可达 1059 mW/cm^2 , 为了进一步提高 SnO_2 的离子电导率, 构建了以 Ce 掺杂 SnO_2 /SDC 复合材料为电解质的燃料电池, 该器件提供了大于 1 V 的开路电压, 在 550°C 下最大输出功率达到了 1177 mW/cm^2 [22]。

宓有全将制备的掺杂氧化铈氧化物(RE)与制备的金属氧化物 LiNiCuSr (LNCS)混合, 成功开发出

RE-LNCS 离子和半导体纳米复合材料,用其制备的半导体离子隔膜燃料电池在 550°C 的开路电压为 1.08 V,输出功率达到 1108 mW/cm²,并设计了一种功能强大的半导体(p 型)层状氧化物 LiCo_{0.8}Fe_{0.2}O₂(LCF),通过引进共沉淀法制备的离子导体 SDC 材料构造 LCF-SDC 的异质复合结构,在 550°C 时具有 0.23 S/cm 的离子电导率,以及 1150 mW/cm² 的输出功率[23]。Sajid Rauf 设计的 Co_{0.2}Zn_{0.8}O-SDC 异质结构材料在 550°C 下输出功率密度达到 928 mW/cm²,离子电导率为 0.24 S/cm,其设计的另一种异质结构材料 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}-SCDC 在 520°C 下输出功率密度达到 900 mW/cm²,离子电导率为 0.22 S/cm [24]。

表 1 列出了 SDC-半导体复合异质结电解质性能的对比,从表 1 可以看出 SDC 与半导体复合异质结电解质的电导率比纯 SDC 的电导率提高 2~3 倍,其中 Sajid Rauf 等设计的 Co_{0.2}Zn_{0.8}O-SDC 电解质电导率最高,550°C 时达到 0.24 S/cm [8];用半导体复合后的异质结电解质制备的电池测试的开路电压均超过 1 V,功率密度也大幅提高,许多半导体-复合异质结电解质制备的电池在 550°C 时功率密度超过 1000 mW/cm² [22] [23] [25],其中刘开等制备的 SDC-Ce 掺杂 SnO₂ 电解质制备的电池功率密度最高,550°C 时功率密度达到 1177 mW/cm² [22]。

Table 1. Comparison of performance of SDC-semiconductor composite heterojunction electrolytes

表 1. SDC-半导体复合异质结电解质性能对比

SDC-半导体复合	开路电压(V)	最大电导率(S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm ²)	温度	备注
SDC-Sr ₂ Fe _{1.5} Mo _{0.5} O _{6-δ}			841	550°C	Ref.7
SDC-Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}			741	550°C	Ref.8
SDC-Ni _{0.4} Zn _{0.6} Fe ₂ O ₄			760	550°C	Ref.9
SDC-SrFe _{0.75} Ti _{0.25} O _{3-δ}		高于 0.1	920	520°C	Ref.10
SDC-Li _{0.15} Ni _{0.45} Zn _{0.4} -oxide			600	550°C	Ref.16
SDC-TiO ₂	1		761	550°C	Ref.20
SDC-NaCoO ₂	1.025	0.204	631	550°C	Ref.21
SDC-NaCoO ₂	1.06		450	450°C	Ref.21
SDC-SnO ₂			1059	550°C	Ref.22
SDC-Ce 掺杂 SnO ₂	1		1177	550°C	Ref.22
SDC-LiNiCuSr 氧化物	1.08		1108	550°C	Ref.23
SDC-LiCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₂		0.23	1150	550°C	Ref.23
SDC-Co _{0.2} Zn _{0.8} O		0.24	928	550°C	Ref.24
SDC-La _{0.7} Sr _{0.3} Cr _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-δ}			553~1059	470°C~550°C	Ref.25
SDC-La _{0.65} Sr _{0.3} Ce _{0.05} Cr _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-δ}		0.15	837	550°C	Ref.25

Dong W 等将半导体 SrCo_{0.8}Nb_{0.1}Ta_{0.1}O_{3-δ}(SCNT)与离子导体 Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ca_{0.15}O_{2-δ}(SCDC)合成半导体-离子导体复合材料,制备的电池在 450°C 时开路电压为 1.08 V,最大功率密度达到 400 mW/cm² [26]。Wang B 等人将 Ca_{0.04}Ce_{0.8}Sm_{0.16}O_{2-δ}(SCDC)和 LSCF 以质量比为 2:1 复合,在 550°C 时的输出功率为 814 mW/cm²,600°C 时离子电导率为 0.188 S/cm [11]。张炜将 SCDC 与一种半导体镍钴铝锂氧化物(NCAL)混合,制备了 SCDC-NCAL 半导体-离子混合传导型隔膜的燃料电池,在 550°C 的功率密度达到 617 mW/cm²,然后将 Sm 掺杂的 CeO₂-Na₂CO₃(NSDC)复合材料与 NCAL 半导体材料 6:4 混合,这种复合隔膜材料制备的燃料电池在 550°C 时输出功率达到了 1072 mW/cm² [12]。

表 2 列出了 SCDC、NSDC 与半导体复合异质结电解质性能的对比,从表 2 可以看出 SCDC 及 NSDC

与半导体复合后的电解质所制备的电池在 550℃时的功率密度均超过 600 mW/cm² [11] [12] [27], 其中张炜等用 NSDC-NCAL 制备的单部件燃料电池 550℃时输出功率达到了 1072 mW/cm² [12]。

Table 2. Comparison of performance of SCDC, NSDC-semiconductor composite heterojunction electrolytes
表 2. SCDC、NSDC 与半导体复合异质结电解质性能对比

氧化铈基复合电解质 - 半导体复合	开路电压(V)	最大电导率(S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm ²)	温度	备注
LSCF-SCDC		0.188		600℃	Ref.11
LSCF-SCDC			814	550℃	Ref.11
SCDC-NCAL			617	550℃	Ref.12
NSDC-NCAL			1072	550℃	Ref.12
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.1} Fe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ} -SCDC		0.22	900	520℃	Ref.24
SCNT-SCDC	1.08		400	450℃	Ref.26
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} -SCDC	高于 1.0	高于 0.1	1000	550℃	Ref.27

3.2. 钆掺杂氧化铈 - 半导体复合异质结电解质

Chen G 等将钙钛矿氧化物 SrTiO₃(STO)半导体与(GDC)制备了 SIFC 电池, 在 550℃时最大功率密度为 620 mW/cm², 并获得了 0.24 S/cm 的离子电导率[28]。Zhu B 等采用固相反应法将 LiOH 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 合成半导体材料 LiNiO₂, 然后与 GDC 复合制备的 SIFC 单电池在 550℃时的最大功率密度为 450 mW/cm² [29]。Asghar 等采用固相反应法将 Li_{0.15}Ni_{0.45}Zn_{0.4}-oxide 与 GDC 混合制备出的 SIFC 在 550℃开路电压为 1.02 V, 最大功率密度为 800 mW/cm² [30]。董婷等将半导体 LiCo_{0.225}Ni_{0.7}Cu_{0.075}O_{3-δ}(LCNC)与 GDC 制备 GDC-LCNC 复合电解质材料, 在 550℃下质量比为 2:1 时, 功率密度为 223 mW/cm² [31]。Xia Y 将 LiNiCuZn-氧化物与 GDC 按照一定的质量比制备的燃料电池在 550℃时开路电压为 1.05V, 最大功率密度为 800 mW/cm² [32]。周晓蜜将 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-Na₂CO₃(NGDC)与半导体材料 La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Ti_{0.3}O_{3-δ} (LSTF) 进行复合, LSTF 质量百分比为 50 % 时, 形成的离子 - 半导体隔膜层燃料电池在 600℃时开路电压为 0.8 V, 输出功率密度为 654 mW/cm², 将另一种半导体材料 NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Cu₂O_{5+δ} (NBSCu)与 NGDC 制得 NGDC-NBSCu 复合隔膜燃料电池, 在 600℃时开路电压为 1.0 V, 获得 726 mW/cm² 的稳定输出功率[33]。

表 3 列出了 GDC、NGDC 与半导体复合异质结电解质性能的对比, 从表 3 可以看出用 GDC、NGDC 与半导体复合异质结电解质制备的电池开路电压在 1 V 左右, Asghar MI 等利用 GDC-Li_{0.15}Ni_{0.45}Zn_{0.4}-oxide [30]和 Xia Y 等利用 GDC-LiNiCuZn-氧化物制备的电池在 550℃时最大功率密度达到 800 mW/cm² [32]。

Table 3. Comparison of performance of GDC, NGDC-semiconductor composite heterojunction electrolytes
表 3. GDC、NGDC-半导体复合异质结电解质性能对比

GDC-半导体复合	开路电压(V)	最大电导率(S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm ²)	温度	备注
GDC-SrTiO ₃		0.24	620	550℃	Ref.28
GDC-LiNiO ₂			450	550℃	Ref.29
GDC-Li _{0.15} Ni _{0.45} Zn _{0.4} -oxide	1.02		800	550℃	Ref.30
GDC-LCNC			223	550℃	Ref.31
GDC-LiNiCuZn-氧化物	1.05		800	550℃	Ref.32
NGDC-LSTF	0.8		654	600℃	Ref.33
NGDC-NBSCu	1.0		726	550℃	Ref.33

3.3. 其他离子导体 - 半导体复合异质结电解质

王广军采用溶胶凝胶法制备了铽掺杂氧化铈 TDC, 然后与层状氧化物半导体材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (LNCA)进行了异质复合, 所制备的单电池在温度为 $460^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时输出功率为 $190\text{--}610\text{ mW}/\text{cm}^2$ [34]。乔峥将 ZnO 中引入离子导体 La/Pr 掺杂 CeO_2 (LCP)从而设计了新型的复合电解质 ZnO-LCP, 该复合电解质在 550°C 时的离子电导率为 $0.156\text{ S}/\text{cm}$, 并获得 $864\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的输出功率[35]。邢月明将 LaNiO_3 (LNO)作为电解质应用在 SOFC 中, 进一步引入 CeO_2 构建了 LNO- CeO_2 异质结, 在 LNO: $\text{CeO}_2 = 7:3$ 时, 制备的燃料电池在 520°C 输出功率达到了 $983\text{ mW}/\text{cm}^2$ [36]。高洁制备了 ZnO 和 YSZ 的复合电解质, 并研究了两种材料的重量比对电池性能的影响, 结果表明在 550°C 下当两者重量比为 1:1 时, 电池获得 $721\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的最佳功率密度[37]。

表 4 列出了其他离子导体与半导体复合异质结电解质性能的对比, 从表 4 可以看出高洁等设计的 YSZ-ZnO 复合电解质在 550°C 时电导率最大, 达到 $0.338\text{ S}/\text{cm}$ [10]。邢月明等用 CeO_2 -LNO 异质结制备的电池在 520°C 输出功率最大, 达到了 $983\text{ mW}/\text{cm}^2$ [36]。

Table 4. Comparison of properties of other ionic conductors-semiconductor composite heterojunctions electrolyte

表 4. 其他离子导体 - 半导体复合异质结电解质性能对比

离子导体 - 半导体复合	开路电压(V)	最大电导率(S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm^2)	温度	备注
TDC-LNCA			190~610	$460^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$	Ref.34
LCP-ZnO		0.156	864	550°C	Ref.35
CeO_2 -LNO			983	520°C	Ref.36
YSZ-ZnO		0.338	721	550°C	Ref.37
LCP-ZnO	1.07	0.156	960	550°C	Ref.38

4. 两相半导体复合异质结电解质

钙钛矿型半导体因其较好的热力学、化学稳定性、较高的催化性能成为 SIFC 的最佳材料之一。董婷将 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)按照不同质量比混合, 制备的 LSCF-LTO 复合材料在 550°C 时, LSCF:LTO (质量比) = 1:1 时所制备电池的性能最佳, 此时复合电解质的电导率达 $0.677\text{ S}/\text{cm}$, LSCF-LTO 电池的峰值功率密度达 $343\text{ mW}/\text{cm}^2$ [31]。LIUL 等将 Sm_2O_3 和半导体 NiO 复合异质结材料为电解质, 将喷涂 NCAL 的泡沫镍作为阴阳极制备的燃料电池在 550°C 下最大功率密度为 $718\text{ mW}/\text{cm}^2$ [38] [39]。湖北大学朱斌教授等将 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 新型高离子电导率材料用于低温型 SIFC, 在 550°C 下获得了 $837\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的最大功率密度和 1.117 V 的开路电压[40]。中国地质大学吴艳等以 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 的复合异质结材料为电解质制备的 SIFC 在 600°C 取得了 $467\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的功率密度[41]。

Xia 等[42]打破了具有电子传导性的半导体不适用于 SOFC 的理论, 利用 BCFZY-ZnO 复合材料形成异质结构从而构建出的 SIFC 电池在 500°C 时的开路电压为 1.01 V , 最大功率密度达到 $643\text{ mW}/\text{cm}^2$, 优异的性能表明没有明显的短路问题。孙子元[43]基于 BHJ 的设计理念利用 p 型 NiO 纳米颗粒与 ZnO 颗粒形成体 p-n 结来构建 BHJ 电池, 所构建的电池在最佳比例 7ZnO-3NiO 条件下, 550°C 时电压为 0.964 V , 功率密度为 $644\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。Wu 等人对 ZnO-SrTiO₃(STO)复合异质结材料的研究表明, 单相材料 ZnO 和 STO 均不表现出离子导电, 而 ZnO-SrTiO₃ 复合异质结材料由于形成了大量的异质界面, 表现出可观的离子导电性[44]。Shah 等制备了由 p 型 SFT 和 n 型 ZnO 组成的半导体异质结复合材料

$\text{SrFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-ZnO}$, 用作 LTSOFCs 电解质, 在 520°C 下其离子电导率为 0.21 S/cm , 组装成的电池功率密度峰值为 650 mW/cm^2 [45]。

邢月明利用在线还原气氛处理的方法在 CeO_2 表面构建了质子快速传输通道, 该材料呈 $\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-\delta}$ 核壳结构。研究表明该异质结构材料在 520°C 下质子电导率高达 0.16 S/cm , 应用于 SOFC 电解质层后获得了 697 mW/cm^2 的功率密度。之后邢月明构建了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)- CeO_2 复合异质结电解质, 采用湿化学法将不同比例的 CeO_2 与 LSCF 复合, 发现 LSCF-20% CeO_2 异质结电解质在 520°C 时其输出功率达到了 501 mW/cm^2 , 电导率高达 0.23 S/cm 。又将不同比例的 CeO_2 与 LaNiO_3 (LNO) 复合制备 LNO- CeO_2 半导体复合异质结电解质, 所制备的电池在 520°C 时功率密度达到 983 mW/cm^2 (7:3) [36]。

表 5 列出了两相半导体复合异质结电解质性能的对比, 从表 5 可以看出该类异质结电解质在 $500^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 所测得的电导率均超过了 1.0 S/cm , 达到了商业化应用的标准, 用两相半导体复合异质结电解质制备的电池最大输出功率密度均超过了 500 mW/cm^2 , 其中 SajidRauf 等设计的 $\text{SrFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-SnO}_2$ 复合异质结电解质 500°C 时电导率最高达到 0.24 S/cm , 所制备电池的最大输出功率密度达到 1004 mW/cm^2 [46] [47] [48]。

Table 5. Comparison of performance of two phase semiconductor composite heterojunction electrolytes

表 5. 两相半导体复合异质结电解质性能对比

两相半导体复合异质结材料	开路电压(V)	最大电导率(S/cm)	最大输出功率密度(mW/cm ²)	温度	备注
LSCF-LTO		0.677	343	550°C	Ref.31
$\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-\delta}$		0.16	697	520°C	Ref.36
$\text{CeO}_2\text{-LSCF}$		0.23	501	520°C	Ref.36
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-NiO}$			718	550°C	Ref.39
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	1.117		837	550°C	Ref.40
BCFZY-ZnO	1.01		643	500°C	Ref.42
ZnO-NiO			644	550°C	Ref.43
$\text{SrFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-ZnO}$		0.21	650	520°C	Ref.45
$\text{SrCoSnO}_{3-\delta}\text{-CeO}_{2-\delta}$	1.001	0.2	672	520°C	Ref.46
$\text{NaCrO}_2\text{-CeO}_2$		0.173	627.5	600°C	Ref.47
$\text{SrFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-SnO}_2$	1.12	0.24	1004	500°C	Ref.48
$\text{SrFe}_{0.3}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3\text{-WO}_3$	1.04	0.2	875	520°C	Ref.49

5. 小结

固体氧化物燃料电池的中低温化成为未来发展的趋势, 单相电解质的离子电导率在 600°C 以下难以达到应用的要求, 因此制备更高性能的复合电解质成为发展的方向, 其中半导体复合异质结电解质具有更好的性能和成本优势。本文通过大量研究对比, 简要概括了异质结构电解质, 主要综述了钆掺杂氧化铈-半导体复合异质结电解质、钆掺杂氧化铈-半导体复合异质结电解质、其他离子导体-半导体复合异质结三类半导体-离子导体复合电解质, 以及两相半导体复合电解质的研究进展。

研究表明与半导体复合后形成的异质结电解质最高电导率 $\geq 0.2\text{ S/cm}$, 是单相电解质电导率的 2~3 倍, 其中钆掺杂氧化铈(SDC)-半导体复合异质结电解质具有更高的离子电导率和更高的功率密度, SDC 与多种半导体材料复合后制成的电池最大功率密度 $\geq 1000\text{ mW/cm}^2$, 体现出更加优异的性能。这是由于

半导体与离子导体的两相复合存在大量异质界面, 异质结能在半导体和离子材料接触界面产生内建电场, 从而降低活化能、增加可迁移离子浓度、为离子运动提供额外的驱动力, 促进离子传输, 形成超离子传输通道, 同时阻碍电子或空穴越过界面, 显示出优异的性能。研究结果期望为实验上制备出性能优异的半导体复合异质结电解质提供理论指导。

基金项目

本项目由 2022 河南省自然科学基金 - 青年项目, 应变诱导的自发极化对二氧化钛表面光催化性能影响机理研究(222300420378), 河南省大学生创新训练计划项目(202312949002), 河南省高等学校重点科研项目(23B140008), 河南省一流本科课程建设项目(SHHYLKC2221718), 郑州师范学院线上一流课程建设项目(XSYLKC221851), 郑州师范学院大学生创新训练计划项目(DCZ2022002)提供经费支持。

参考文献

- [1] Radici, P., Valadez Huerta, G., Geesmann, N. and Kabelac, S. (2021) A Novel Method to Determine the Transport Coefficients of an YSZ Electrolyte Based on Impedance Spectroscopy. *Solid State Ionics*, **363**, Article ID: 115591. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115591>
- [2] Gao, B., Liu, Z., Ji, S. and Ao, Q.B. (2022) Fabrication of a YSZ Electrolyte Layer via Co-Pressing/Co-Sintering for Tubular NiO-YSZ Anode-Supported SOFCs. *Materials Letters*, **323**, Article ID: 132547. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132547>
- [3] Balci, M., Al-Jafer, H. and Ari, M. (2022) Structural, Thermal and Electrical Analysis of Tb-Gd-Sm Co-Doped Bi₂O₃-Based Solid Solutions for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *Chemical Physics Letters*, **809**, Article ID: 140149. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140149>
- [4] Balci, M., Cengel, A. and Ari, M. (2022) The Microstructure and Thermo-Electrical Characterization of the Tb-Gd-Ho Co-Doped Stabilized Bi₂O₃ Based Solid Electrolyte Systems. *Chinese Journal of Physics*, **79**, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2022.08.005>
- [5] Zhang, J., Liang, E.J. and Zhang, X.H. (2010) Rapid Synthesis of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} Electrolyte by a CO₂ Laser and Its Electric Properties for Intermediate Temperature Solid Oxide Full Cells. *Journal of Power Sources*, **195**, 6758-6763. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.092>
- [6] Zhang, J., Yuan, C., Wang, J.Q., et al. (2013) Oxygen Ion Conductivity of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17-x}Co_xO_{3-δ} Synthesized by Laser Rapid Solidification. *Chinese Physics B*, **22**, Article ID: 087201. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/8/087201>
- [7] Dong, X., Tian, L., Li, J., Zhao, Y., Tian, Y. and Li, Y. (2014) Single Layer Fuel Cell Based on a Composite of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-Na₂CO₃ and a Mixed Ionic and Electronic Conductor Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}. *Journal of Power Sources*, **249**, 270-276. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.045>
- [8] Deng, H., Zhang, W., Wang, X., et al. (2017) An Ionic Conductor Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} (SDC) and Semiconductor Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (SSC) Composite for High Performance Electrolyte-Free Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 22228-22234. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.089>
- [9] Yousaf, M., Mushtaq, N., Zhu, B., et al. (2020) Electrochemical Properties of Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ and the Heterostructure Composites (Ni-Zn ferrite-SDC) for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell (LT-SOFC). *Electrochimical Acta*, **331**, Article ID: 135349. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135349>
- [10] Mushtaq, N., Xia, C., Dong, W., et al. (2019) Tuning the Energy Band Structure at Interfaces of the SrFe_{0.75}Ti_{0.25}O_{3-δ}-Sm_{0.25}Ce_{0.75}O_{2-δ} Heterostructure for Fast Ionic Transport. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 38737-38745. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13044>
- [11] Wang, B., Wang, Y., Fan, L., et al. (2016) Preparation and Characterization of Sm and Ca Co-Doped Ceria-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Semiconductor-Ionic Composites for Electrolyte-Layer-Free Fuel Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 15426-15436. <https://doi.org/10.1039/C6TA05763B>
- [12] 张炜. 氧化钪基电解质在单部件燃料电池中的应用[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2017.
- [13] Zhu, B., Lund, P., Raza, R., et al. (2013) A New Energy Conversion Technology Based on Nano-Redox and Nano-Device Processes. *Nano Energy*, **2**, 1179-1185. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.05.001>
- [14] Scharber, M.C., Hlilbacher, M.D., Koppe, M., et al. (2006) Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, **18**, 789-794.

- <https://doi.org/10.1002/adma.200501717>
- [15] Zhu, B., Raza, R., Qin, H. and Fan, L.D. (2011) Single-Component and Three-Component Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **196**, 6362-6365. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.078>
- [16] Zhu, B., Raza, R., Abbas, G. and Singh, M. (2011) An Electrolyte-Free Fuel Cell Constructed from One Homogenous Layer with Mixed Conductivity. *Advanced Functional Materials*, **21**, 2465-2469. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002471>
- [17] Zhu, B., Raza, R., Liu, Q., Qin, H., Zhu, Z., Fan, L., Singh, M. and Lund, P. (2012) A New Energy Conversion Technology Joining Electrochemical and Physical Principles. *RSC Advances*, **2**, 5066-5072. <https://doi.org/10.1039/c2ra01234k>
- [18] Lu, Y.Z., Li, J.J., Ma, L.G., *et al.* (2021) The Development of Semiconductor-Ionic Conductor Composite Electrolytes for Fuel Cells with Symmetrical Electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 9835-9846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.240>
- [19] Gong, X., Tong, M., Brunetti, F.G., *et al.* (2011) Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage: Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset. *Advanced Materials*, **23**, 2272-2277. <https://doi.org/10.1002/adma.201003768>
- [20] 童雨竹. 二氧化钛电解质在固体氧化物燃料电池中的应用[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2019.
- [21] 邵康. 混合半导体-离子型燃料电池新材料开发与电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 深圳: 深圳大学, 2020.
- [22] 刘开. 氧化锡基半导体-离子导体在 SOFC 中的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2021.
- [23] 宓有全. 基于新型功能半导体离子材料的低温固体氧化物燃料电池[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2019.
- [24] Sajid Rauf. 设计面向低温固体氧化物燃料电池的高离子电导型半导体和异质结构电解质[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2021.
- [25] 孟元靖. 钐掺杂氧化铈与钙钛矿复合电解质在低温固体氧化物燃料电池中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [26] Dong, W., Tong, Y., Zhu, B., *et al.* (2019) Semiconductor TiO₂ Thin Film as an Electrolyte for Fuel Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 16728-16734. <https://doi.org/10.1039/C9TA01941C>
- [27] Zhu, B., Wang, B., Wang, Y., *et al.* (2017) Charge Separation and Transport in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} and Ion-Doping Ceria Heterostructure Material for New Generation Fuel Cell. *Nano Energy*, **37**, 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.003>
- [28] Chen, G., Liu, H., He, Y., *et al.* (2019) Electrochemical Mechanisms of an Advanced Low-Temperature Fuel Cell with a SrTiO₃ Electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 9638-9645. <https://doi.org/10.1039/C9TA00499H>
- [29] Zhu, B., Qin, H., Raza, R., *et al.* (2011) A Single-Component Fuel Cell Reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 8536-8541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.082>
- [30] Asghar, M.I., Jouttijärvi, S., Jokiranta, R., *et al.* (2018) Wide Bandgap Oxides for Low-Temperature Single-Layered Nanocomposite Fuel Cell. *Nano Energy*, **53**, 391-397. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.070>
- [31] 董婷. 半导体离子型燃料电池的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2020.
- [32] Xia, Y., Liu, X., Bai, Y., *et al.* (2012) Electrical Conductivity Optimization in Electrolyte-Free Fuel Cells by Single-Component Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-Li_{0.15}Ni_{0.45}Zn_{0.4} Layer. *RSC Advances*, **2**, 3828-3834. <https://doi.org/10.1039/c2ra01213h>
- [33] 周晓蜜. 具有离子-半导体复合膜的无电解质层燃料电池的制备及性能[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.
- [34] 王广军. 新型低温固体氧化物燃料电池复合材料制备与器件设计[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [35] 乔峥. 氧化锌基固态电解质在燃料电池中的应用及电导特性研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2021.
- [36] 邢月明. CeO₂基半导体异质结材料的离子传输特性研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2022.
- [37] 高洁. 固体氧化物燃料电池半导体-离子导体复合电解质研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2021.
- [38] Xia, C., Qiao, Z., Feng, C., *et al.* (2018) Study on Zinc Oxide-Based Electrolytes in Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Materials*, **11**, Article 40. <https://doi.org/10.3390/ma11010040>
- [39] Liu, L., Liu, Y.Y., Li, L.Y., *et al.* (2018) The Composite Electrolyte with an Insulation Sm₂O₃ and Semiconductor NiO for Advanced Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 12739-12747. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.184>
- [40] Meng, Y., Wang, X., Zhang, W., *et al.* (2019) Novel High Ionic Conductivity Electrolyte Membrane Based on Semiconductor La_{0.65}Sr_{0.3}Ce_{0.05}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **421**,

- 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.100>
- [41] Wu, Y., Xia, C., Zhang, W., *et al.* (2016) Natural Hematite for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells. *Advanced Functional Materials*, **26**, 938-942. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503756>
- [42] Xia, C., Mi, Y., Wang, B., *et al.* (2019) Shaping Triple-Conducting Semiconductor $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ into an Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Nature Communications*, **10**, Article No. 1707. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09532-z>
- [43] 孙子元, 邹晗, 赵建永, 等. 半导体异质结燃料电池发电性能研究[J]. 电源技术, 2022, 46(1): 29-32.
- [44] Wu, Y., Dong, B., Zhang, J., Song, H. and Yan, C. (2018) The Synthesis of $\text{ZnO}/\text{SrTiO}_3$ Composite for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen and Electricity Conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 12627-12636. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.206>
- [45] Shah, M.A.K.Y., Mushtaq, N., Rauf, S., *et al.* (2019) The Semiconductor $\text{SrFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -ZnO Heterostructure Electrolyte Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 30319-30327. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.145>
- [46] Shah, M.A.K.Y., Tayyab, Z., Rauf, S., *et al.* (2021) Interface Engineering of Bi-Layer Semiconductor $\text{SrCoSnO}_{3-\delta}$ - $\text{CeO}_{2-\delta}$ Heterojunction Electrolyte for Boosting the Electrochemical Performance of Low-Temperature Ceramic Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 33969-33977. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.204>
- [47] Hu, M.S., Chen, M., Wang, Y.C., *et al.* (2023) A p-n Heterostructure Composite of NaCrO_2 and CeO_2 for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **962**, Article ID: 171169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171169>
- [48] Rauf, S., Hanif, M.B., Wali, F., *et al.* (2023) Highly Active Interfacial Sites in SFT- SnO_2 Hetero Junction Electrolyte for Enhanced Fuel Cell Performance via Engineered Energy Bands: Envisioned Theoretically and Experimentally. *Energy & Environmental Materials*, **6**, e12606. <https://doi.org/10.1002/eem2.12606>
- [49] Shah, M.A.K.Y., Lu, Y. and Mushtaq, N. (2022) Interfacial Active-Sites p-n Heterojunction SFT- WO_3 for Enhanced Fuel Cell Performance at 400-500°C. *Materials Today Sustainability*, **20**, Article ID: 100229. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100229>