

文章编号: 0254-0096(2005)01-

新型低温固体氧化物燃料电池研究进展

黄建兵¹, 杨立寨², 彭冉冉², 汤志勇¹, 张 萍¹, 毛宗强²

(1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074; 2. 清华大学核能技术设计研究院 北京 100084)

摘 要: 综述了近年来低温固体氧化物燃料电池(LTSOFC)的研究进展。分别介绍了氧离子传导型 LTSOFC、质子传导型 LTSOFC 以及氧离子-质子共传导型 LTSOFC 的工作原理、关键电池材料(电解质、电极)和电池制备技术的研究现状和发展趋势,并指出了目前存在的问题。

关键词: 低温固体氧化物燃料电池; 质子传导; 氧离子-质子共传导

中图分类号: TM619

文献标识码: A

0 引 言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是通过一种离子传导陶瓷直接将燃料和氧化剂气体中的化学能转化为电能的发电装置,也称为陶瓷燃料电池(CFC)。SOFC 是继碱性燃料电池(AFC)、磷酸燃料电池(PAFC)和熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)之后的第四代燃料电池。与前几代燃料电池相比,SOFC 能量转换效率高、全固态结构操作方便;与目前正在应用开发作为汽车动力电源的固体聚合物燃料电池(SPEC)相比,又具有燃料适用面广、不须用贵金属催化剂等优点,因此被认为是最具发展前途的燃料电池^[1]。

高温 SOFC 通常以 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 为固体电解质,受其离子电导率较低的限制,需在 1000°C 左右操作,这大大增加了电池和系统配套材料选择及制备上的困难,使其成本居高不下。若能使 SOFC 操作在 600°C 以下,不仅可以选用较廉价的材料,提高电池稳定性,延长电池寿命,更重要的是有利于 SOFC 的规模化和民用化^[2]。尤其是当温度降至 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 时,电池的快速启动问题也较易解决,从而使 SOFC 用于电动汽车成为可能^[3-4]。因此,低温($400 \sim 600^\circ\text{C}$)固体氧化物燃料电池(LTSOFC)成为燃料电池研究与开发的热点课题。

传统意义上的 SOFC 是基于氧离子传导电解质材料,近年来基于质子传导材料的 SOFC 开始受到人们的广泛重视,而基于氧离子-质子共传导材料的 SOFC 则是燃料电池的全新概念。目前新型 LTSOFC 的研究与开发已经取得重大进展。本文分别介绍了各种 LTSOFC 的工作原理、关键电池材料(电解质、电极)、电池制备技术的研究现状和发展趋势,指出了新型 LTSOFC 研究开发中亟待解决的一些问题。

1 LTSOFC 的研究与开发

1.1 氧离子传导型 LTSOFC

1937 年 Baur 和 Peris 首次将 ZrO_2 陶瓷用于燃料电池,研制出世界上第一台 SOFC,从此以氧离子(O^{2-})导体为固体电解质的 SOFC 得到广泛的开发与应用。在 SOFC 中,固体电解质起传递 O^{2-} 和分隔燃料与空气的双重作用。SOFC 工作时, O^{2-} 经电解质由阴极流向阳极,电子经外电路由阳极流向阴极,其工作原理如图 1 所示^[5]。

固体电解质是 SOFC 的核心部件,其性能不但直接影响电池的工作温度及电能转换效率,还决定了所需的相匹配的电极材料及其相应制备技术的选择。作为 LTSOFC 的固体电解质,要求低温下具有较高的氧离子电导率,电子电导可以忽略,而且能

收稿日期: 2003-12-17

基金项目: 国家氢能 973 项目(TG2000026410);

中国-意大利氢能合作项目(2001AA515080)

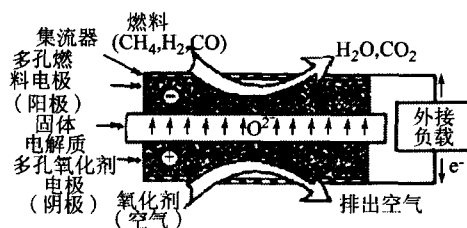


图1 氧离子传导型 SOFC 的工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mechanism on oxygen-ion conducting SOFC

在工作温度下保持高的结构和化学稳定性, 与电极匹配良好^[6]。目前发现的可能用于 LTSOFC 的电解质包括掺杂的 CeO_2 、 Bi_2O_3 和 LaGaO_3 等氧离子导体。

这些材料的氧离子电导率均高于 SOFC 中普遍使用的 YSZ 电解质, 如图 2 所示^[7]。其中掺杂的 Bi_2O_3 的离子电导率最高, Sr、Mg 掺杂的 LaGaO_3 (LSGM) 和掺杂的 CeO_2 (DCO) 的电导率相当。但 Bi_2O_3 只能在 $730 \sim 850^\circ\text{C}$ 保持萤石结构, 低温时由 α 相 $\rightarrow$ δ 相的相变导致材料断裂和性能恶化, 同时 Bi_2O_3 基材料在低氧分压下极易被还原成金属 Bi, 从而限制了其在 SOFC 中的应用^[8]。钙钛矿结构的 LSGM 在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 的中温范围内是良好的氧离子导体, 但 LSGM 电解质难以寻找与之匹配的电极材料, 特别是阳极^[9]。DCO 虽然在低氧分压下易被还原而产生电子电导, 但温度降低时, DCO 的离子迁移数增加, 在足够高的离子电流密度下, 电子电导可以被抑制, 因此可以在中低温应用 DCO 电解质而不会显著降低 SOFC 效率^[10]。目前 DCO 电

解质 SOFC 已经取得了良好的低温工作性能(见表 1)。对于 DCO 电解质 LTSOFC, 采用高性能的阴极和阳极材料有利于提高其功率输出, 同时实现直接利用碳氢燃料。LTSOFC 的阴极材料主要有 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}$ (LSCF)^[19-20]、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-8}$ (SSC)^[12-16, 21]、 $\text{Ag}-(\text{Bi}, \text{Y})_2\text{O}_3$ (YDB)^[22] 和 $\text{Ag}-\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ (BICUVOX)^[23] 等, 阳极材料主要是 $\text{Ni}-\text{DCO}$ ^[12-16, 24]、 $\text{Ru}-\text{Ni}-\text{DCO}$ ^[17] 和 $\text{Cu}-\text{DCO}$ ^[25] 等金属陶瓷。在单电池制备技术方面, 采用干压法^[15-16, 24] 和丝网印刷法^[13-14] 等成本低廉的工艺, 有望开发出市场应用的 LTSOFC。

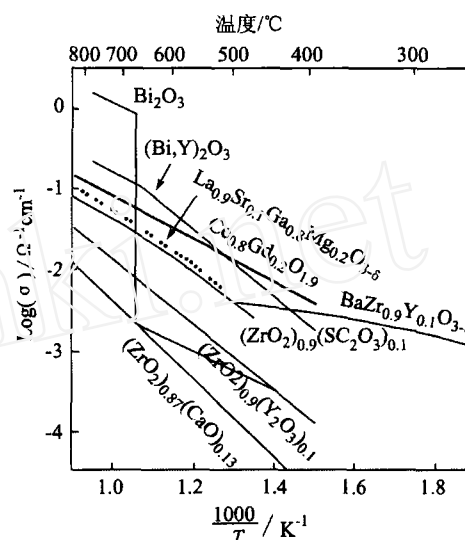


图2 SOFC 的氧离子传导电解质材料的电导率

Fig. 2 Conductivities of oxygen-ion-conducting electrolyte materials for SOFC

表1 一些氧离子传导型 SOFC 的性能

Table. 1 Performances of some oxygen-ion conducting SOFC

电解质(厚度)	阴极	阳极	燃料	氧化剂	电池结构	操作温度/ $^\circ\text{C}$	最大功率密度/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$
YSZ($30\mu\text{m}$) ^[11]	LSM/SDC	SDC/Ni-YSZ	CH_4 + 75% 空气	空气	阳极支撑型	700	0.3
SDC(0.15mm) ^[12]	SSC	Ni-SDC	C_2H_6	空气	单室结构	350 ~ 500	0.101 ~ 0.403
SDC($30\mu\text{m}$) ^[13]	SSC-SDC	Ni-SDC	$\text{CH}_4 + 3\% \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$	空气	阳极支撑型	500 ~ 600	0.078 ~ 0.304 0.188 ~ 0.397
YDC($15\mu\text{m}$) ^[14]	SSC	Ni-YDC	$\text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$	空气	阳极支撑型	500 ~ 650	0.078 ~ 0.36
GDC($8\mu\text{m}$) ^[15]	SSC	Ni-GDC	$\text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$	空气	阳极支撑型	500 ~ 600	0.14 ~ 0.38
GDC($20\mu\text{m}$) ^[16]	SSC-GDC	Ni-GDC	$\text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$	空气	阳极支撑型	500 ~ 600	0.145 ~ 0.4

续表

电解质(厚度)	阴极	阳极	燃料	氧化剂	电池结构	操作温度/℃	最大功率密度 / $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$
GDC(20-40 μm) ^[17]	SSC	Ni-GDC - 3wt. % Ru	CH ₄ H ₂ + 2.9% H ₂ O	空气	阳极支撑型	600	0.75 0.769
LSGM(130 μm) ^[18]	LSC	Ni-SDC	H ₂ + 3% H ₂ O	空气	电解质支撑型	700 ~ 800	0.4 ~ 0.7

注: SDC-Ce(Sm)O₂(或CSO) GDC-Ce(Gd)O₂(或CGO) YDC-Ce(Y)O₂(或CYO)LSM-La(Sr)MnO₃ SSC-Sm(Sr)CoO₃ LSC-La(Sr)CoO₃

1.2 质子传导型 LT-SOFC

质子传导型 SOFC 的原理类似于 SPFC, 燃料在阳极离解成质子(H^+), H^+ 通过固体电解质到达阴极, 与氧气发生反应生成水。由于水是在阴极侧生成, 可以随空气排出, 因此燃料不必经过水处理就可以循环利用, 从而简化装置, 降低操作成本, 同时提高能量转换效率。

目前 SOFC 中研究较多的质子导体是 ABO_3 钙钛矿型材料。例如, SrCeO_3 ^[26] 和 BaCeO_3 ^[27] 基材料在 600 ~ 800℃ 表现出较高的质子导电性, 适合用于中温 SOFC。文献^[28] 报道了电池: H_2 , 3wt% 载 Pt FeO//25mol% Y 掺杂 BaCeO_3 (BCY25) // $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 在 350-500℃ 的性能。当采用 0.5mm 厚的 BCY25 为电解质, 电池在 600℃ 的最大功率密度达到 0.134 Wcm^{-2} 。但是 BaCeO_3 基电解质对 CO_2 的化学稳定性低, 导致严重的问题。要使 BaCeO_3 基电解质 SOFC 实用化, 需要进一步考察其长期稳定性。

近年来, 一类新型质子导体无机盐-氧化物复合物(SOC)被发现, 并成功应用于 SOFC^[29]。这类新材料具有高质子电导率, 在 300 ~ 600℃ 的温度范围内为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ^[30]。在 SOC 中, 盐(硫酸盐、硝酸盐等)相在操作温度下是熔融的, 氧化物(Al_2O_3)相保持刚性结构。通过控制微结构, 在氧化物晶粒的界面区域嵌入微量的熔融盐, 由于复合效应导致电导率增加, 但不削弱机械强度, 因此系统可以保持固相。这类新材料比纯的熔融相腐蚀更少, 但比固相的电导率更高。因此, SOC 是一类介于固相和熔融相之间的中间相, 相应的燃料电池系统介于 SOFC 和 MCFC 之间^[31]。

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是两种典型的 SOC 电解质。这两种复合电解质的质子传导机理不同: 对于前者, 质子直接与 SO_4 基团配合形成强的 H-

SO_4 键, 导致一种“桨轮式”的主体质子传导机理; 对于后者, 界面的质子与 RbNO_3 和 Al_2O_3 松散地配合, 导致一种界面质子传导机理。采用合适的电极材料, 如 Ni-NiO/NiO-AgO 电极对, $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为电解质的 LT-SOFC 的工作性能良好。例如, 400℃ 时在 0.75V 的电池电压下得到 0.2 Acm^{-2} 的电流密度。但是两种体系中存在的问题是 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。在 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中引入第二种阳离子 M^{2+} ($\text{M} = \text{Mg}$ 、 Ba 、 Sr), 可以有效地抑制 Rb^+ 的运动, 导致电池输出稳定的电流, 如图 3 所示^[32]。

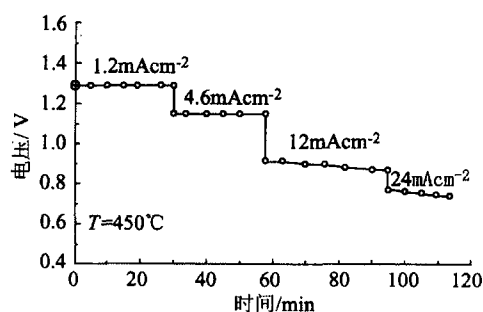


图3 采用 $\text{RbNO}_3\text{-MgCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为电解质的燃料电池在不同负载下的放电曲线

Fig. 3 Discharge under different loads for a fuel cell using $\text{RbNO}_3\text{-MgCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the electrolyte

以 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为电解质的燃料电池, 用 H_2S 作燃料, 得到大于 0.2 Acm^{-2} 的短路电流和大于 0.07 Wcm^{-2} 的功率密度^[33]。该装置操作过程中连续稳定地输出电流, 在阳极和阴极分别收集到 S_2 和 H_2O , 成功实现了脱硫和发电联用, 从而开辟了新的应用领域。

1.3 氧离子-质子共传导型 LT-SOFC

氧离子-质子共传导型 SOFC 是近年来燃料电池领域提出的新概念, 它不同于任何传统的燃料电池。在操作过程中, 氧离子和质子分别从阴极和阳极通过固体电解质向相反的方向迁移, 与燃料和氧气发生反应, 分别在阳极室和阴极室生成水。

近年来报道的一类氧离子-质子混和导体是 CeO_x 无机盐复合物 (CSC) [34~41]。在这种新型复合材料中, DCO 具有高的氧离子电导率, 而与无机盐(碳酸盐、卤化物、氢氧化物和硫酸盐)复合, 可产生明显的质子传导。图 4 是 CSC 两相材料中质子和氧离子共传导的示意图[42]。

研究发现, 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, 同时也提高了电流交换速率, 导致高的电流输出。作为全固态 CFC, CSC 能有效减少 MCFC 中出现的严重的材料腐蚀问题。这种复

合物电解质新型燃料电池类似于 SOFC 而不同于 MCFC。在低温下, 电极-电解质界面是决定燃料电池性能的关键。选用合适的阴极和阳极, 可以极大地发挥 CSC 电解质的优势, 大幅降低 SOFC 的操作温度。表 2[42] 比较了各种 CSC 电解质的电导率和燃料电池性能。

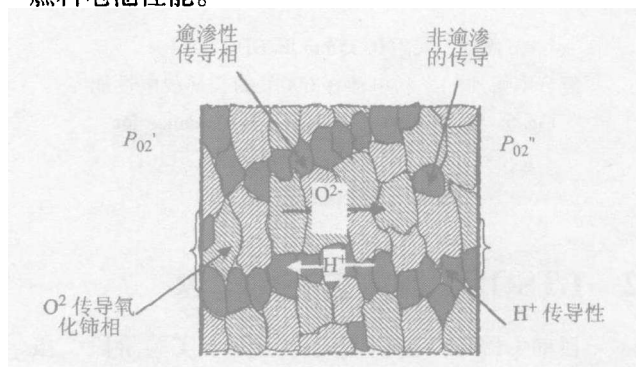


图 4 氧离子传导 CeO_2 与质子传导无机盐之间的两种相互渗透的相

Fig. 4 Two interpenetrated percolative phases between oxygen ion conducting ceria and proton conducting salt

表 2 三种典型的无机盐复合物的 CSC 电解质样品的电导率和燃料电池性能

Table 2 Conductivity and fuel cell performance of the CSC electrolyte samples with three typical salt compositions

氧化铈	无机盐	电导率 $/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	燃料电池性能 $/\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$
GDC	20wt. % of 1 LiCl; 1 SrCl_2 (mol%)	0.015-0.21	0.1-0.58	400-600
GDC	15wt. % NaOH	0.02-0.45	0.1-0.62	380-620
GDC	22wt. % of 2 Li_2CO_3 ; 1 Na_2CO_3 (mol%)	0.01-0.80	0.2-0.78	400-660
SDC	20wt. % of 1 LiCl; 1 SrCl_2 (mol%)	0.02-0.24	0.1-0.60	400-660
SDC	15wt. % of NaOH	0.03-0.50	0.2-0.66	380-620
SDC	22wt. % of 2 Li_2CO_3 ; 1 Na_2CO_3 (mol%)	0.02-0.90	0.2-0.80	400-660
YDC	22wt. % of 1 LiCl; 1 SrCl_2 (mol%)	0.01-0.18	0.1-0.52	400-660
YDC	15wt. % of NaOH	0.02-0.4	0.2-0.58	380-620
YDC	22wt. % of 2 Li_2CO_3 ; 1 Na_2CO_3 (mol%)	0.01-0.78	0.2-0.70	400-660

长期稳定性对燃料电池的商品化十分重要。G. Y. Meng 等[43] 考察了用厚度为 0.35mm 的 GDC-LiCl 作为电解质的燃料电池在 600 $^{\circ}\text{C}$ 的放电性能(见图5)。该电池以大约 0.35 Wcm^{-2} 的功率密度连续放电 10h 以上, 表明这种复合电解质是化学稳定的; 相比而言, 采用 Li_2SO_4 电解质的燃料电池在氢气中很不稳定[44], 但在含硫气氛中的化学稳定性良好, 采用 40mol% Li_2SO_4 -60mol% SDC 为电解质的燃料电池, 在低于

500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下获得 0.26 Wcm^{-2} 的最大功率密度[45]。

由于目前报道的 CSC 电解质大多没有薄膜化, 因此可以预见对 CSC 电解质采用薄膜化工艺, 优化微结构可以进一步降低 SOFC 的操作温度, 同时显著提高电池的性能。基于这种新型电解质材料, 发展不同的技术, 如热压法、流延法、丝网印刷法和溶胶-凝胶法可以用来制备和规模化生产 LT-SOFC 的 CSC 电解质。

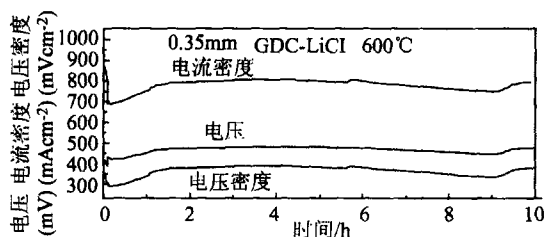


图5 采用0.35mm厚 GDC-LiCl
复合电解质的燃料电池在600℃的长期放电性能

Fig. 5 Long-term discharging performance for
a fuel cell with 0.35mm-thick GDC-LiCl
composite electrolyte at 600℃

2 LTSOFC 目前存在的问题

目前 LTSOFC 的研制工作还处于实验阶段,虽然取得了一些重大的技术突破,但是离实用化的目标还有相当一段距离。LTSOFC 的研究与开发主要解决以下三个方面的问题:

1) 新材料

传统 SOFC 的材料已经不能适应低温操作要求,在目前开发的几类低温电解质中, DCO、SOC 和 CSC 是最有希望的材料,但是这几类材料的性能还有待于进一步研究,特别是材料的稳定性。此外,必须开发新型阴极材料,减小界面极化电阻。在阳极材料方面,主要是直接利用碳氢燃料,避免积碳问题。在材料体系研究的同时,要加强对材料的表征,优化控制材料微结构,开发出高性能的电池材料。

2) 新方法

LTSOFC 的挑战主要涉及到材料化学,特别是材料合成。采用分子工程合成先进的氧化物,结合溶胶-凝胶、共沉淀化学,结构化学和计算机模拟技术,在分子水平上设计、合成物质。软化学技术,如共沉淀法、溶胶-凝胶法,已经被广泛用来合成各种先进的陶瓷粉体和薄膜,然而制备含有两种完全不同相的致密的 SOC、CSC 陶瓷膜是一个挑战。

3) 新理论

新型 LTSOFC 突破了传统燃料电池的理论界限,继承了 SOFC、MCFC 和 SPFC 的优点,具有重大的理论价值和实用价值。但是对于氧离子-质子共传导型 LTSOFC 中氧离子-质子共传导的详细机

理还不清楚,例如,体系中存在两种传导相时,电导率是如何提高的?界面的本质是什么?对于相向运动的氧离子和质子,离子的迁移过程是怎样的?这些问题的解决有待于新理论的提出。

3 结 语

LTSOFC 的研制涉及多学科、多领域包括电化学、催化化学、界面科学以及材料科学等,其应用范围广泛,在固定式(或分散式)电站、移动电源以及污染治理等方面都有极大的潜力和诸多优点。采用甲醇和乙醇为燃料的 LTSOFC 技术特别适合用于电动汽车。从应用角度来看,该技术具有很好的竞争力;从理论意义来讲,新型 LTSOFC 开辟了燃料电池研究新领域。相信随着 LTSOFC 研究的深入,大力发展新型 LTSOFC 将成为人们的广泛共识。

[参考文献]

- [1] 孟广耀,付清溪,彭定坤. 中温固态燃料电池[J]. 太阳能学报, 2002, 23(3): 378—382.
- [2] 阎加强,张培新,单松高等. 中低温固体氧化物燃料电池的研究[J]. 材料导报, 1998, 12(4): 44—47.
- [3] Zhu B. Advanced Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells for Electrical Vehicles [A]. Proc. of the 13th World Hydrogen Conference [C], Beijing, 2000, 750—755.
- [4] Zhu B. Advantages of intermediate temperature solid fuel cells for tractionary applications [J]. J Power sources, 2001, 93: 82—86.
- [5] 马文会,谢刚,陈秀华. 固体氧化物燃料电池复合掺杂材料研究进展[J]. 功能材料, 2001, 5: 449—452.
- [6] 赵兵,卢立柱,谢慧琴. 中低温固体氧化物燃料电池(SOFC)电解质材料[J]. 稀土, 1998, 19(4): 55—61.
- [7] Haile Sossina M. Fuel cell materials and components [J]. Acta Materialia, 2003 (51): 5981—6000.
- [8] 魏丽,陈涌英,王琴. 中温固体氧化物燃料电池电解质材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 286—292.
- [9] Xinge Zhang, Satoshi Ohara, Radenka Maric et al. Interface reactions in the NiO - SDC - LSGM system [J]. Solid State Ionics, 2000, 133: 153—160.

- [10] 梁广川. 燃料电池中温固体电解质材料研究 [D]. 天津:2000, 12—13.
- [11] Sung Pil Yoon, Jonghee Han, Suk Woo Nam et al. Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell with Ni-YSZ or Ni-Ceria Anode Modified by Sol-Gel Coating Technique [A]. Proc of the 5th European SOFC Forum, Lucerne, 2002, 148—155.
- [12] Takashi Hibino, Atsuko Hashimoto, Takao Inoue et al. A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixture [J]. Science, 2000, 288 (16): 2031.
- [13] Changrong Xia, Fanglin Chen, Meilin Liu. Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Screen Printing [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4(5): 52—54.
- [14] Ranran Peng, Changrong Xia, Xingqin Liu et al. Intermediate-temperature SOFCs with thin $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ films prepared by screen-printing [J]. Solid State Ionics, 2002, 152—153: 561—565.
- [15] Changrong Xia and Meilin Liu. A Simple and cost-effective Approach to Fabrication of Dense ceramic Membranes on Porous Substrates [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(9): 1903—1905.
- [16] Changrong Xia, Meilin Liu. Low-temperature SOFCs based on $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ fabricated by dry pressing [J]. Solid State Ionics, 2001, 144: 249—255.
- [17] Takashi Hibino, Atsuko Hashimoto, Masaya Yano et al. Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 2531—2537.
- [18] Takehisa Fukui, Satoshi Ohara, Kenji Murata et al. Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ electrolyte film [J]. J. Power Sources, 2002, 106: 142—145.
- [19] A. Hartley, M. Sahibzada, M. Weston et al. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ as the anode and cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Catalysis Today, 2000, 55: 197—204.
- [20] Wang Shaorong, Kato Tohru, Nagata Susumu, et al. Performance of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ -Ag cathode for ceria electrolyte SOFCs [J]. Solid State Ionics, 2002, 146: 203—210.
- [21] Changrong Xia, William Rauch, Fanglin Chen et al. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathodes for low-temperature SOFCs [J]. Solid state Ionics, 2002, 149: 11—19.
- [22] Rajiv Doshi, Von L. Richards, J. D. Carter et al. Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(4): 1273—1278.
- [23] Xia Changrong, Liu Meilin. Novel Cathodes for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells [J]. Adv. Mater., 2002, 14(7): 521—523.
- [24] Xia Changrong, Liu Meilin. Microstructures, conductivities and electrochemical properties of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ and GDC-Ni anodes for low-temperature SOFCs [J]. Solid State Ionics, 2002, 152—153: 423—430.
- [25] Elvia Ramirez-Cabrera, Alan Atkinson, Nigel Brandon et al. $\text{Cu/Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ Anodes for Intermediate Temperature SOFCs [J]. Proceedings of the 5th European SOFC Forum, Lucerne, 2002, 531—538.
- [26] Hiraad Taherparvar, John A. Kilner, Richard T. Baker et al. Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs [J]. Solid State Ionics, 2003, 162—163: 297—303.
- [27] 蒋凯, 何志奇, 王鸿燕等. $\text{BaCe}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 固体电解质的低温制备及其燃料电池性质 [J]. 中国科学(B辑), 1999, 29(4): 355—360.
- [28] Takashi Hibino, Atsuko Hashimoto, Masanori Suzuki et al. A Solid Oxide Fuel Cell using Y-Doped BaCeO_3 with Pd-Loaded FeO Anode and $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Cathode at Low Temperatures [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(11): 1503—1508.
- [29] Zhu Bin, Bengt-Erik Mellander. Intermediate temperature fuel cells with electrolytes based on oxyacid salts [J]. J. Power Sources, 1994, 52: 289—293.
- [30] Zhu Bin, Bengt-Erik Mellander. Proton conduction in salt-ceramic composite systems [J]. Solid State Ionics, 1995, 77: 244—249.
- [31] Zhu Bin. Intermediate temperature proton conducting salt-oxide composites [J]. Solid State Ionics, 1999, 125: 397—405.
- [32] Zhu Bin, Albinsson Ingvar, Mellander Bengt-Erik, et al. Intermediate-temperature proton-conducting fuel cells - Present experience and future opportunities [J]. Solid State Ionics, 1999, 125: 439—446.
- [33] Zhu Bin, Meng Guangyao, Mellander Bengt-Erik. Non-conventional fuel cell systems: new concepts and development [J]. J. Power Sources, 1999, 79: 30—36.
- [34] Zhu Bin, Liu Xiangrong, Sun Mingtao, et al. Calcium doped ceria-based materials for cost-effective interme-

- diated solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 5: 1127—1134.
- [35] Zhu Bin, Liu Xiangrong, Zhu Zhigang. Innovative Composite Electrolytes for Low Temperature SOFC Applications [C]. *Proc. of the 5th European SOFC Forum*, Lucerne, 2002, . 616—623.
- [36] Zha Shaowu, Cheng Jigui, Fu Qingxi, et al. Ceramic fuel cells based on ceria-carbonate salt composite electrolyte [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, 77: 594—597.
- [37] Zhu Bin, Liu Xiangrong, Zhou Peng, et al. Innovative solid carbonate - ceria composite electrolyte fuel cells [J]. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3: 566—571.
- [38] Fu Q X, Zhang W, Peng R R, et al. Doped ceria-chloride composite electrolyte for intermediate temperature ceramic membrane fuel cells [J]. *Mater. Lett.*, 2002, 53: 186—192.
- [39] Zhu Bin, Liu Xiangrong, Zhou Peng. Cost-effective yttrium doped ceria-based composite ceramic materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, 20: 591—594.
- [40] Zhu B, Fu Q X, Xia C R, et al. Novel Advanced Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceria - Halide Salt Composite Electrolytes [C]. *Proc. of the 13th World Hydrogen Conference*, Beijing, 2000: 766—776.
- [41] Zhu B, Yang X T, Xu J, et al. Innovative low temperature SOFCs and advanced materials [J]. *J. Power Sources*, 2003, 118: 47—53.
- [42] Zhu Bin. Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications [J]. *J. Power Sources*, 2003, 114: 1—9.
- [43] Meng G Y, Fu Q X, Zha S W, et al. Novel intermediate temperature ceramic fuel cells with doped ceria-based composite electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 533—537.
- [44] Tao Shanwen, Zhang Zhongliang, Wang Ping, et al. Chemical stability study of Li_2SO_4 on the operation condition of a H_2/O_2 fuel cell [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 116: 29—33.
- [45] Liu Xiangrong, Zhu Bin, Zhu Zhigang, et al. Development of low temperature and sulfur tolerant solid oxide fuel cells using Li_2SO_4 -ceria composite electrolytes [C]. *Extended Abstracts Of the 14th International conference on Solid State Ionics*, Monterey, U. S. A, 2003, 56.

RECENT RESEARCH AND DEVELOPMENT ON INNOVATIVE LOW TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS

Huang Jianbing¹, Yang Lizhai², Peng Ranran², Tang Zhiyong¹, Zhang Ping¹, Mao Zongqiang²

(1. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The R&D on Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells (LTSOFCs) in recent years was reviewed. The mechanism of oxygen-ion conducting LTSOFC, proton conducting LTSOFC and mixed oxygen-ion-proton conducting LTSOFC were introduced respectively. The status and trend of key materials, such as electrolyte and electrodes, and different fabrication methods for single cell were presented as well. Moreover, several problems to be solved for the development of LTSOFC were pointed out.

Keywords: LTSOFC; proton conducting; mixed oxygen-ion-proton conducting

联系人 E-mail: ganglizhai @ tsinghua. org. en