

Fuel Cells Challenges and New Opportunities

Qiu'an Huang^{1,2}, Bin Zhu^{1*}

¹Department of Energy Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

²Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan

Email: binzhu@kth.se

Received: Aug. 6th, 2012; revised: Aug. 15th, 2012; accepted: Sep. 5th, 2012

Abstract: Fuel cells, or specifically on solid oxide fuel cells (SOFCs) are complex electrochemical energy conversion devices, compared to conventional thermal power system with the advantages of high conversion efficiency, low emissions and zero noise. Throughout the 100 years of history of SOFCs development, a number of challenges still hamper their commercialization, such as high cost and low durability; these challenges are mainly attributed to the high temperature operating condition required by ionic conductivity and catalytic activity. Traditional SOFC with structure of cathode, electrolyte and anode three parts today focuses mainly on reducing the electrolyte thickness and enhancing electrode catalytic activity, the development of key technologies and scientific breakthroughs are still not enough. Therefore, we have to reflect that of SOFCs 100 years, the direction and focus of research. 2010, single-component electrolyte-free fuel cell was invented in the Swedish Royal Institute of Technology (Adv. Funct Mater. (2011) 2465), it means that the bottleneck of a revolution and commercialization of fuel cell breakthrough, the results were selected as a 2011 research highlights by Nature Nanotechnology titled as: "The FUEL CELL: Three in one".

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell; Electrolyte-Free Fuel Cell; Nanocomposites; Composite Ion and Electron Ion Conductors

燃料电池的挑战和新的机遇

黄秋安^{1,2}, 朱斌^{1*}

¹瑞典皇家工学院能源技术系, 斯德哥尔摩, 瑞典

²湖北大学物理学与电子技术系, 武汉

Email: binzhu@kth.se

收稿日期: 2012年8月6日; 修回日期: 2012年8月15日; 录用日期: 2012年9月5日

摘要: 固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)是复杂的电化学能源转换设备, 相比于传统的火力发电系统, 具有高转换效率、低排放、零噪音的优势。纵观 100 多年的 SOFCs 发展史, 一系列的挑战仍阻碍着其商业化进程, 如高成本和低稳定性, 上述挑战主要归咎于离子电导率和催化活性所要求的高温运行条件。传统的阴极、电解质和阳极三部件结构 SOFCs 主要从降低电解质厚度和提高电极催化活性入手, 至今, 所取得的关键技术发展和科学突破仍不够。因此, 我们不得不反思 SOFCs 100 年来发展方向和研究焦点。2010 年, 单部件无电解质燃料电池在瑞典皇家工学院的发明和研制成功(Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 2465), 意味着燃料电池的一个革命和商业化瓶颈的突破, 该研究成果被 Nature Nanotechnology 选为 2011 年研究亮点, 以 "FUEL CELL: Three in one" 编辑文章报道。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 无电解质燃料电池; 纳米复合材料; 复合式电子离子导体

*通讯作者。

1. 引言

全球范围一次性能源消费结构中, 仍然以化石类能源为主, 其中石油占 40%, 煤炭 27.3%, 天然气 23%, 核能和水电等仅为 9.7%。在中国, 化石类燃料在能源消费结构中比例更大, 达 92%。中国富煤贫油, 是世界上少有几个以煤炭为主要能源的国家, 煤炭在一次能源生产和消费构成中占 70%以上, 而煤炭的污染又居各种燃料之首^[1]。

化石类能源在满足人类消费需求时, 会放出 CO、CO₂、NO_x、SO₂ 等物质, 严重污染环境。另外, 能量利用效率也不够理想。作为 21 世纪世界范围内大力发展和推广的燃料电池技术, 通过电化学反应过程使化石类燃料中的化学能直接转化为电能, 可大大降低污染; 同时, 由于能量转换不受卡诺循环限制, 能量利用效率也得以大大提高, 可达 40%~80%^[2]。因此, 洁净、安静和高效的燃料电池技术是解决化石类燃料污染环境的最有效的技术之一, 也是我国“新能源和可再生能源发展纲要”中优先支持的项目^[3]。在种类繁多的燃料电池中, SOFC 和 PEMFC 被认为最具推广应用价值^[4]。

SOFCs 研究开发始于 20 世纪 40 年代, 80 年代后得到蓬勃发展。以美国西屋电气公司为代表, 研制了管状结构的 SOFCs, 1987 年, 该公司在日本安装了 25 kW 级发电和余热供暖 SOFCs 系统, 成功运行了约 1.3 万小时。1997 年 12 月, 西门子西屋公司在荷兰安装了第一组 100 kW 管状 SOFCs 系统, 累计运行 1.7 万小时, 能量效率为 46%。另外, 加拿大的环球热电公司和美国 GE 等公司在开发平板型 SOFCs 上取得进展。德国西门子公司 1995 年开发出 10 kW 级的平板型 SOFC, 1996 年又推出 7.2 kW 级模块。英国的“先进燃料电池计划”开始于 1992 年, 该计划又并入英国“新能源和可再生能源计划”中, 同时, 以英、法、荷等国家的大学和国立研究所为中心的研究机构, 正在积极研究开发中、低温型 SOFC 电池材料。为推动 SOFC 发展, 欧共体 1994 年建立了“欧洲十年燃料电池研究发展和演示规划”项目, 目的是集中力量, 加速推动 SOFC 商业化进程。2001 年, BMW 与 Delphi Automotive System Corporation 经近两年合作, 研制出第一辆由 SOFC 作为辅助电源系统 APU(Auxiliary Power Unit)的汽车在慕尼黑问世, 作为第一代 SOFCs/

APU 系统, 其功率为 3 kW, 电压输出为 21 V, 其燃料消耗比传统汽车降低 46%。最近 10 年世界范围 SOFCs 研究和开发, 把重点放在了电堆性能改进上, 如继续扩展电堆的输出功率、降低电堆单位输出功率成本以及减少电堆的动态和瞬态衰减速率等。2011 年 7 月, 美国 SECA 项目报告了第一阶段取得的成果: 静态衰减速度 1%/1000 hrs, 瞬态衰减速度 1%/10 次, 堆输出功率 25 kW, 成本 685 \$/kW, 这代表了当前 SOFCs 所取得的最佳性能指标^[5]。但是, SOFCs 要想同目前已成熟的发电技术竞争, 必须在成本和寿命上取得更进一步的突破。

我国上个世纪 50 年代开始了燃料电池研究。1971 年, 中科院上海硅酸盐研究所开始开展 SOFCs 研究, 1995 年, 我国出台了“新能源和可再生能源发展纲要”, 燃料电池技术被列入“新能源和可再生能源发展优先项目”之中。“九五”期间将“燃料电池技术”列为重大发展项目, 逐渐培育出了一批中国固体氧化物燃料电池研究团队, 如中科院上海硅酸盐研究所、中科院大连化物所、中国科学院过程工程研究所、中科院山西煤炭所、中国科学技术大学、吉林大学、浙江大学、清华大学、中国矿业大学(北京)、华南理工大学、华中科技大学等, 这些研究团队不仅在关键材料和制备工艺等方面相继开展了探索和研究工作, 为 SOFCs 从单电池到堆运行打下了良好的基础。经济高速发展的中国, 正面临越来越大的能源供给和环境污染的压力, 十一五期间, 国家更是加大了 SOFCs 研发力度, 重点开展了 2~5 kW 电堆示范运行测试研究, 这标志着我国基本迈入了 SOFCs 发电示范运行的先进行列。

2. SOFCs 优势以及面临的挑战

2.1. SOFCs 的优势

SOFCs 是将煤、石油、天然气以及其它碳氢化合物等化石燃料中的化学能转换为电能的发电装置, 与传统的以燃烧为基础的发电方式相比, SOFCs 极大地降低了化石燃料在能量转换中的能量损失和对生态环境的破坏^[6-8], 如图 1 所示。

由上图可见, 传统的热电发电过程, 首先将化学能转换为热能, 再将热能转换为机械能, 最后机械能转换为电能; 而 SOFCs 发电经过电化学反应直接将化

学能转换为电能。而且, SOFCs 因其自身特点具备如下优点^[6-8]: 1) 利用 SOFCs 进行能量转换没有燃烧和机械过程, 极大地提高了能量转化效率, 避免/减少了 NO_x、SO_x、CO、CO₂ 以及粉尘等污染物的产生, SOFCs 发电与煤火力发电污染产物对比如表 1 所示, 而且具有安静和可靠的特点; 2) SOFCs 的工作温度在 600℃~1000℃, 其副产品是高品质的热和水蒸气, 在热-电联供 CHP(Combined Heat and Power)的情况下, 能量利用率高达 80%左右, 是一种清洁高效的能源系统; 3) 与低温工作的质子交换膜燃料电池相比, 除效率高以外, 还避免了使用贵金属电极 Pt 材料, 而且消除了 CO 对电极毒化, 降低了对燃料质量要求, 从而增加了燃料选择的灵活性; 4) 与相对高温工作的熔融碳酸盐燃料电池相比, 具有非常高的功率密度, 而且没有液态的熔盐腐蚀介质, 排除了燃料电池材料的热腐蚀, 有望实现长期稳定运行; 5) 较高的电流密度和功率密度。

2.2. SOFCs 商业化道路为什么如此艰难?

自 SOFCs 诞生之日, 其诱人的优点吸引了一代又一代的科学家投入其中, 特别是进入二十一世纪, 全球变暖和环保意识的增强, 世界各国对 SOFCs 的研究热情更是空前高涨。回顾 SOFCs 走过的 100 多年的历

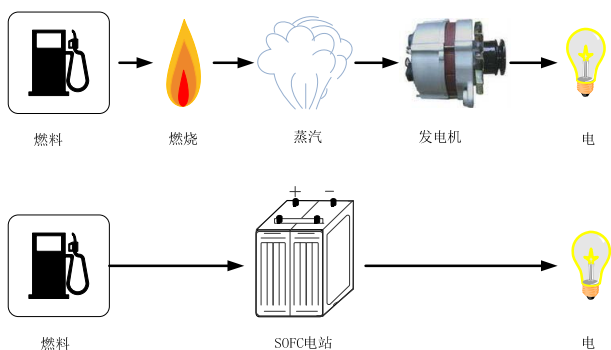


Figure 1. Comparison between SOFCs and traditional thermal power generation
图 1. SOFCs 与传统火力发电方式比较

Table 1. Pollutant comparison between SOFCs and coal thermal power generation^[9]
表 1. SOFCs 发电与煤火力发电污染产物对比^[9]

单位 g/kWh	SO _x	NO _x	CO	CH ₄	PM
SOFCs	0.013	0.06	0.012	0.43	0
煤火力发电	0.33	1.02	0.43	0.57	0.01

史, 科研工作者从新材料的合成、制备工艺的革新、运行条件的优化等方面进行了浩繁的科学实验和艰难的理论探索^[10-17]。可是, 如 2011 年美国 SECA 的研究报告所言, SOFCs 当前所取得的最好性能指标距离市场化要求还有一段距离, 尤其在成本和寿命这两个关键性指标上。可以这么认为, SOFCs 的商业化过程依旧任重道远, 这令我们不得不反思 SOFCs 100 多年的研究历程, 问题的症结到底出在哪里? 传统的三明治结构 SOFC, 为了保证其高性能和稳定性, 在各部件材料特性的选择和互相的匹配上, 必须同时满足如下表 2 所示要求^[10]。由表 2 可知, 上述要求可归纳为: 部件的催化活性、电导率、稳定性、相容性、热膨胀系数、孔隙率等参数间的指标要求, 有些要求是相互矛盾和冲突的, 无法取得一致, 此时妥协和折衷在所难免。如高离子电导率要求高运行温度, 而高运行温度加速了部件间的相互反应和扩散^[18]。100 多年的 SOFCs 研究发展史, 基本上就是围绕上述要求展开, 大致归结为两条路线: 1) 开发在较低的温度下具有高催化活性的新电极材料和高离子电导率的新电解质材料; 2) 在现有的材料体系中, 筛选匹配性能好的部件材料组合, 构建性能高且稳定性好的 SOFC 系统。在这两条路线的研究开发过程中, 都取得了一系列可喜的进步。可是, 如美国 SECA 2011 年报告所述, SOFCs 距离商业化指标要求, 仍有一段不小的距离。

基于对 SOFCs 100 多年发展历史的调研、思考和反思, 结合我们研究团队近二十年 SOFCs 研究经历, 下面给出我们自己对 SOFCs 研究进展如此艰难的理解和反思。SOFCs 中多部件自身特性的要求及部件间苛刻的匹配要求, 尤其后者, 如表 2 所述, 决定了 SOFCs 研究开发的高度复杂性和极具挑战性, 造价也非常昂贵, 100 多年的研究历程证明了这一点, 这也是 SOFCs 商业化进展步履如此艰难, 进展相当缓慢的根源所在。上述本源问题主要涉及两个关键难点^[10-13]: 1) 高温运行条件。电解质离子电导率的要求, 决定了 SOFCs 的运行温度, 即使采用薄膜电解质, 如普遍采用的 YSZ, 也不得低于 700℃。在如此高温下, 如何阻止部件界面的反应和扩散? 如何平衡连接体材料的可加工性和抗氧化性? 如何保证密封材料的热稳定性和可密封性? 如何保证在热循环条件下相邻部件间热膨胀系数的一致性? 这些问题的系统解决, 极具挑战性; 2) 微米级电解质层。为了降低欧姆

Table 2. Compatibility requirements of components for SOFCs
表 2. SOFCs 各组元及组元间匹配的要求

组元	要 求				
	电导和催化活性	稳定性	相容性	多孔性	热膨胀
电解质	高离子电导 低电子电导	在燃料和氧化气氛中，化学、相、晶形和尺寸稳定	与相邻组元间无化学反应和内部扩散	致密性	和相邻组元热膨胀匹配
阴极	高电子电导 高催化活性	在氧化气氛中，化学、相、晶形和尺寸稳定	与相邻组元间无化学反应和内部扩散	多孔性	和相邻组元热膨胀匹配
阳极	高的电子电导 高催化活性	在燃料气氛中，化学、相、晶形和尺寸稳定	与相邻组元间无化学反应和内部扩散	多孔性	和相邻组元热膨胀匹配
连接体	高的电子电导 低的离子电导	在燃料和氧气氛中，化学、相、晶形和尺寸稳定	与相邻组元间无化学反应和内部扩散	致密性	和相邻组元热膨胀匹配
密封件	电绝缘性	在燃料和氧气氛中保持稳定	与相邻组元间无化学反应	致密性	和相邻组元结合性

损失，电解质层已实现了微米级厚度。微米级电解质层不仅要求具有气密性，而且还要求具有良好的化学稳定性和一定的机械强度，而离子迁移伴随着一定数量的质量迁移，这与薄膜部件保持化学稳定性的相矛盾，甚至不可克服。此外，薄膜 SOFCs 对制备工艺提出了更严格的要求。在致密性、化学稳定性和力学性三重条件约束下，电解质层微米级厚度基本上已达到了极限。

3. 无电解质单部件燃料电池

美国矿物能源部长助理克·西格尔说：“燃料电池技术在 21 世纪上半叶在技术上的冲击影响，会类似于 20 世纪上半叶内燃机所起的作用。”但其经过 100 多年的发展，直到今天，成本和寿命依旧严重制约着商业化进程，如 SECA 2011 年研究报告所言。或许，今天我们可以尝试一下新的思路和新的概念，为 SOFCs 寻找新的方向。

3.1. 无电解质燃料电池诞生的哲学思考

面对 SOFCs 的研究现状，我们是否可以换个角度思考问题：1) SOFCs 研究人员都在努力降低电解质的厚度，我们是否可以考虑干脆不用电解质薄膜层？2) 既然传统 SOFCs 中多部件的匹配是其高成本和高衰减的根源，我们是否可以考虑减少部件的数量而避免这一难题？3) 既然微米级厚度已达极限，我们是否可以考虑一种全新的无电解质的燃料电池？燃料电池直接把化学能转换为电能，典型结构为阳极、阴极以及将两者隔开的电解质膜。传统 SOFCs 中氧离子从阴

极经电解质传导到阳极，工作在 700℃~1000℃，减少电解质厚度可降低其操作温度。2010 年夏，瑞典皇家工学院(Royal Institute of Technology, KTH)朱斌教授领导的研究团队成功研制出无电解质燃料电池(Electrolyte-Free Fuel Cell, EFFC)^[19]，该电池由单一同态层构成。该层组成为钐掺杂的氧化铈和锂-镍-锌基氧化物纳米粒子构成的混和物，该混和物同时具有离子传导特性和半导体特性。更有趣的是，当氧化剂(空气)和燃料(氢气)同时供应给同态层两侧时，此复合物即扮演将氧催化还原的角色，又扮演将氢催化氧化的角色。具体过程可分解为如下单个步骤：1) 在氢气侧，氢原子被分解为质子和电子，其功能类似于典型燃料电池的阳极；2) 在空气侧，通过外电路传导过来的电子与氧原子结合形成氧离子，其功能类似于典型燃料电池的阴极；3) 氧离子和质子在纳米粒子的表面直接结合生成水，产物水蒸汽直接由多孔介质排出。而且，其输出功率密度在 550℃达到了 600 mW/cm² 以上，该性能完全可以和传统的 SOFCs 性能相媲美。最近，我们的理论计算显示，无电解质单层燃料电池性能应优于传统 SOFCs 性能^[20]，因为传统三部件燃料电池构造其阳极-电解质和电解质-阴极两个界面是导致 SOFC 功率损失的关键因素^[21]。

3.2. 无电解质燃料电池工作原理及潜在优势

图 2 示为单部件无电解质燃料电池工作原理示意图，该单电池为多孔同态单层结构，成份为氧离子导体和半导体的混和物，其电极完整过程(电子 e⁻、离子 O²⁻和质子 H⁺在主体/表面传输)全部在单部件中实现，

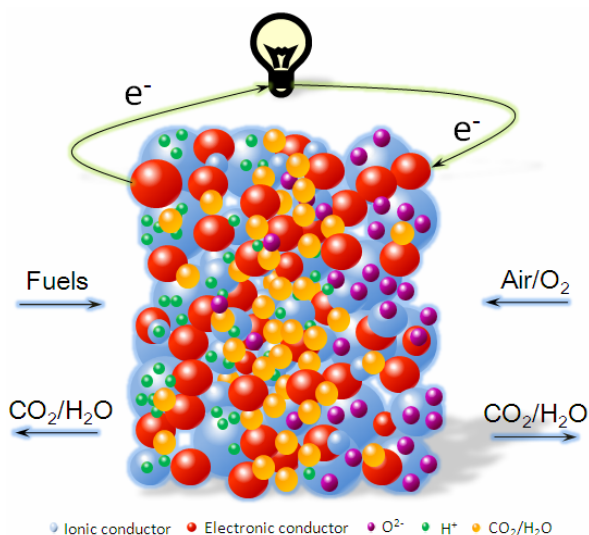


Figure 2. A schematic illustration of an electrolyte-free solid oxide fuel cell. Current collectors were not shown which should be mounted on both sides of the component
图 2. 无电解质燃料电池工作原理示意图。电流收集板此图未显示，它们应粘附于单部件两侧

运行温度在 350°C~600°C。

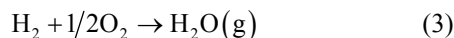
在燃料供应侧，燃料(氢气，甲醇，或乙醇)被氧化同时释放电子；在氧化剂(空气)侧，氧化剂(空气中氧)被电化学还原为氧离子，与外电路迁移过来的电子结合。下文以氢气为例说明单部件无电解质燃料电池电化学反应机理。在氢气侧，发生如下氧化反应，于是，单部件的燃料侧扮演传统燃料电池阳极角色：



在空气侧，发生如下还原反应，于是，单部件的空气侧扮演传统燃料电池阴极角色。



随之， H^+ 从阳极侧向阴极侧迁移，或者 O^{2-} 从阴极侧向阳极侧迁移，从而完成了燃料电池的电化学反应过程。对于传统 SOFCs，氧离子传导主要发生在阴极和阳极之间的电解质本体中。但是，对于无电解质燃料电池，氧离子传导被纳米颗粒表面上的离子传导得以加强，换言之，此时表面离子传导和本体相中离子传导并存^[22,23]。在无电解质燃料电池单同态层中，发生的总电化学反应为：



该装置从原理上被命名为无电解质燃料电池 (Electrolyte-Free Fuel Cells, EFFCs)，因为它没用电解

质隔膜而只用一个同态单层，但是实现了传统三明治结构燃料电池的功能。EFFC 制备流程非常简单，只需采用电子(电极)和离子(电解质)混合物材料制备标准膜电极组件燃料电池中的一个电极组件即可。不同的地方，在于新装置只用一个部件即实现了标准膜电极组件燃料电池中的三部件的功能。朱斌和他的研究团队开创并建立了纳米复合材料的低温陶瓷燃料电池/氧化物燃料电池领域，www.nanocofc.com 和自己独特的先进燃料电池研究领域。

上海硅酸盐研究所占忠亮教授，采用多孔纳米复合材料电极 SSC-LSGM ，在 600°C 低温下取得了 $R_p = 0.044 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，最大输出功率密度 $P = 1.46 \text{ W/cm}^2$ 优异性能，这一成果再次显示了纳米复合材料对燃料电池性能改进和低温运行的重要贡献和应用潜力^[24]。

图 3 为 EFFC 在对称氛围(此时 EFFC 可等价于燃料电池对称电极情形)和开路条件下测试的电化学阻抗谱图，测试温度为 500°C。首先，由阻抗谱图可知，在空气氛围下的阻抗谱值略高于在氢气氛围下的阻抗谱值，此观测结果与氧气还原反应动力学慢于氢气氧化动力学的规律相吻合。更进一步，EFFC 阻抗谱图表现出了典型 Warburg 扩散阻抗谱行为，这与传统 SOFC 阻抗谱图差异很大^[25,26]。我们后继的工作，将对 EFFC 中质量扩散与电荷传导进行理论建模与仿真，对其机理进行进一步的研究。

图 4 为 EFFC 在 480°C，525°C 和 550°C 运行温度下的电压和输出功率密度相对于电流密度的曲线图。由图 4 可见，开路条件下，输出电压高于 1.0 伏，因此，高输出电压间接支持了无电解质单部件燃料电池 (EFFC) 并未出现短路电流。另外，在 550°C 时，单部件燃料电池的输出功率密度超过了 600 mW/cm²，显示了单部件电池在低温运行时优良的性能，而低温行为连接体和密封材料提供了更多的选择。

基于上文对 EFFC 工作原理和基本运行特性的初步阐述，我们总结 EFFC 具有如下优点：1) 单部件燃料电池，因此结构简单，制备方法非常简单，大大降低了制造成本；2) 单部件结构，相比于传统三明治结构，减少了两个电极/电解质界面，从而绕开了电极/电解质界面扩散反应问题和电极/电解质界面热应力问题，有利于提高电池的长效稳定性；3) 单部件的混合物中，包含氧离子导体和半导体，纳米离子本体和

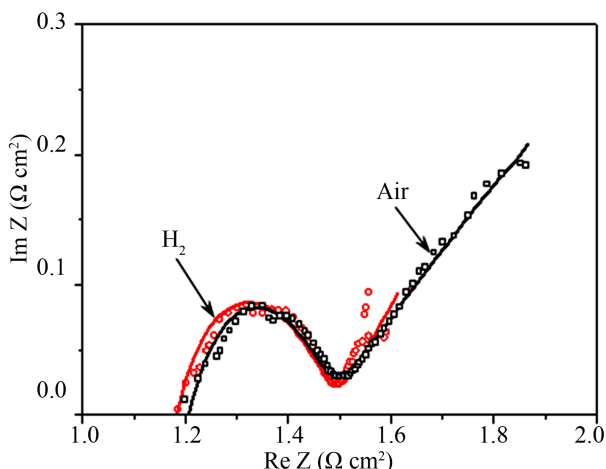


Figure 3. Under OCV, electrochemical impedance spectra for LiNiCuZn oxide-NSDC EFFC in air and H₂ at 500°C
 图 3. 在 500°C 和开路条件下, 无电解质燃料电池(EFFC)在空气和氢气两种不同氛围下的电化学阻抗谱, EFFC 单部件为锂-镍-铜-锌基氧化物和钆掺杂的氧化铈组成的混合物

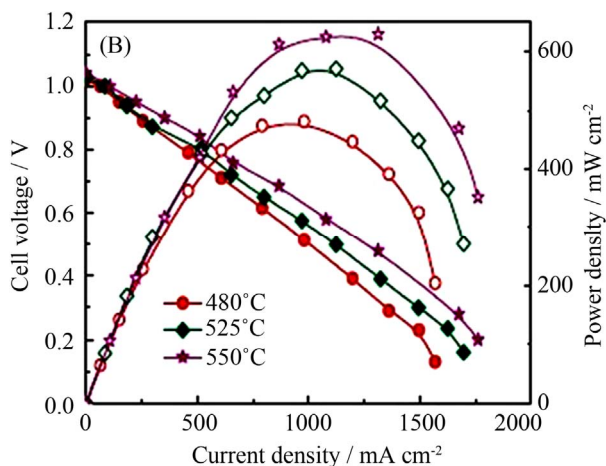


Figure 4. Cell voltage and power density versus current density for an electrolyte-free fuel cell device at various operating temperatures of 480°C, 525°C and 550°C, respectively
 图 4. 在不同的运行温度下, 无电解质燃料电池(EFFC)电压和输出功率密度 vs. 电流密度的曲线图, 测试温度分别为 480°C, 525°C 和 550°C

表面同时传导氧离子, 极大提高了单部件的离子电导率, 同时, n 型半导体/p 型半导体与氧离子导体之间离子、电子、空穴之间的协同, 有利于阻止短路电流的发生, 也有利于提高单部件的离子电导率, 从而将 EFFC 运行温度从传统的 600°C~1000°C 高温区间降低到 350°C~600°C 低温区间。运行温度的降低, 不仅为 EFFC 材料的选择提供了更多机会, 从而有效降低了电池材料成本, 而且降低了单部件/连接体界面扩散反应, 从而提高了电堆长效稳定性^[27]; 4) 单部件结构, 有利于降低燃料电池的极化损失, 提高燃料电池的性

能, EFFC 的理论性能应优于传统的 SOFC。新生的高效能源转换装置 EFFC 是一种全新的能源装置, 单部件结构 EFFC 急需国家的支持和扶植, 从而组织力量攻关, 进行深度的技术优化和规模的工程努力以提高其实际性能, 最终实现商业化。

3.3. 无电解质燃料电池的两个关键问题

3.3.1. 无安全隐患

传统的燃料电池技术要求致密的电解质隔层, 而 EFFC 无致密电解质层作为气体分隔层, 工作时氢气与氧气是否穿透多孔单部件直接相遇, 从而引发爆炸呢? 最小化或消除爆炸的潜在可能性是 EFFC 商业化的前提, 运行条件、孔隙率、催化活性和 EFFC 的特性, 共同决定其安全等级。我们的实验结果显示, 合理控制好实验条件, 可以保证 EFFC 安全运行。而且, 我们建立了数学模型调查氢气侧和空气侧的反应深度^[28]。假定孔隙率 ϵ 为 0.5, 扭曲度 τ 定义为 $\epsilon/\tau = \epsilon 1.5$, 气压为一个标准大气压。在此条件下, 当电流在 100~2000 mA·cm⁻² 范围变化时, 阳极的反应深度是 5.3~1.0 × 10⁻⁵ m, 阴极的反应深度是 1.4~0.25 × 10⁻⁶ m, 如图 5 所示。

由此可见, 阳极和阴极的反应深度都比 EFFC 的厚度 0.5 × 10⁻³ m 小一个数量级以上, 计算结果说明 EFFC 安全等级高。另外, 从爆炸学来说, 有一个熄火距离, 即氢和氧分子少于一定的间距, 不会爆炸。这个距离称为“熄火距离”, 文献报道为 1 mm^[29]。而 EFFC 是纳米结构装置, 其孔径在几十纳米量级, 所以氢和氧微通道的最大值远远小于熄火距离, 即使它们两者在纳米结构的微通道相遇, 也不存在爆炸的可能性。

3.3.2. 无短路电流

EFFC 无电解质充当电子阻挡层, 燃料侧产生的电子是否会直接经由单部件到达空气侧呢? 即是否存在短路电流。图 2 的实验结果显示, 开路条件下 EFFC 的输出电压高于 1.0 伏, 此结果不支持短路电流的存在。从 EFFC 单部件的组成来看, 电子导体(n 型半导体 + p 型半导体)和离子导体(氧离子导体)的混合物, 该混合物不仅具有催化活性与离子导电性, 而且, 具有典型的半导体特性。图 6 为 EFFC 单同态层在 500°C 时电压电流关系曲线, 当外加偏置电压高于

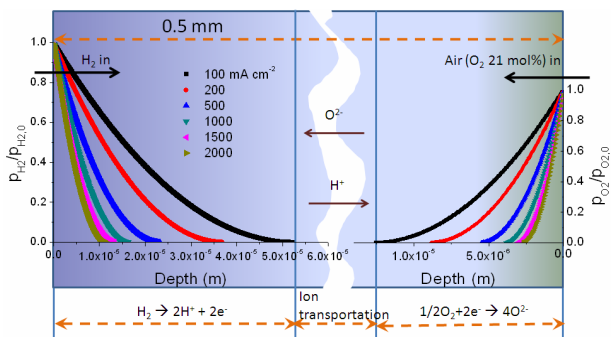


Figure 5. The reaction depth of anodic and cathodic processes with H₂ and O₂ under different current density. The porosity and thickness are 0.5 and 0.5 mm, respectively

图 5. 不同电流条件下, EFFC 氢气侧和空气侧的反应深度随电流的变化曲线。孔隙率为 0.5, 单部件厚度为 0.5×10^{-3} m

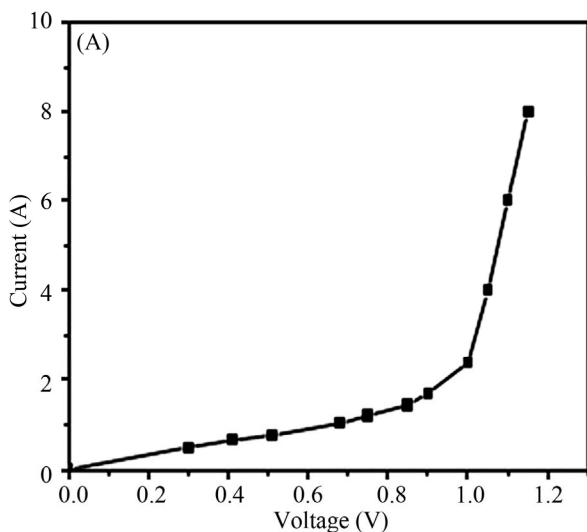


Figure 6. Current vs. voltage for the EFFC single homogenous layer at 500°C

图 6. EFFC 单同态层在 500°C 时电压电流曲线图

1.1 伏时, 其电流急剧增加, 此电压电流特性很好地印证了单同态层的半导体性质, 而纳米复合材料的半导体 p-n 结充当电子阻挡层。EFFC 中电子相和离子相形成各自的逾渗传导路径, 即电子传导路径和氧离子传导路径。离子传导通过具有离子导电性的掺杂氧化铈相材料; 但是, 对于电子的传导, 我们必须考虑在 EFFC 核心部件的同态层中所形成的 p-n 结对其影响。

事实上, 此部件的功能复合层的组成除了氧离子导体(如钐掺杂的氧化铈), 还有 n 型半导体(如氧化锌)和 p 型半导体(如氧化镍)。当 EFFC 两侧分别通上氢气和空气时, 氢在 n 型半导体粒子的表面被吸附并分解为质子和电子, 同时, 氧在 p 型半导体粒子表面被

吸附并接收电子形成氧离子, 于是, 在 n 型半导体纳米颗粒和 p 型半导体纳米颗粒的微区域, 分别产生了更多可移动的负电荷和正电荷, 在它们之间的动态接触区域可能形成了一个动态的电荷耗尽层, 随之形成一个动态的内电场, 类似于传统的半导体 p-n 结。此耗尽层有两个功能, 一是维持 EFFC 电池的电动势, 保证电能的输出; 二是形成的动态 p-n 结阻止氢气侧产生的电子直接经同态层迁移到空气侧, 即阻止了短路电流的发生, 此原理类似于太阳能电池, 不同的是太阳能电池中的 p-n 结在空间位置上是静态, 而 EFFC 中 p-n 结在空间位置上是动态的, 其具体空间分布依赖于单部件内部的气氛组成。我们下一步的理论计算和模型仿真, 将对 EFFC 中电子、离子、空穴和质子的协同问题和 p-n 结的动态分布给出更完整的科学描述。

4. 结论和展望

4.1. 结论

本文对 SOFCs 研究所取得成就、当前面临的挑战进行了简单的综述, 核心问题是高成本和低稳定性依旧制约着 SOFCs 的商业化进程。纵观 100 多年燃料电池的发展史, 根本的技术和科学突破不够, 最后, 却困于材料和固有的三明治结构。我们的研究从这方面取得突破, 产生单部件无电解质燃料电池的革命。首先是纳米复合结构材料的使用, 突破了离子在电解质本体传导的定势, 构建了离子传导在本体和表面传导的复合纳米多孔超离子传导材料, 然后是单部件实现了传统的三明治结构的发电功能。2010 年, 单部件 FEFC 在瑞典皇家工学院的研制成功, 为燃料电池和 SOFCs 开创了一个崭新的方向, 为燃料电池的商业化提供了全新契机。Nature Nanotechnology 选其为 2011 年研究亮点, 以“Three in one”编辑文章报道。NANOCOFC 和无电解质燃料电池的科学和技术具有重大的科学前瞻性和科学研究价值, 并显示了重大的商业和市场前景。

4.2. 展望

美国 SECA 计划 2011 年 7 月报告 SOFCs 最新研究进展, 静态衰减速度 1%/1000 hrs, 瞬态衰减速度 1%/10 次, 堆输出功率 25 kW, 成本 685 \$/kW, 这代表了当前 SOFCs 所取得的最佳性能指标。这些指标来

之不易, 积极地看, SOFCs 在商业化的道路上又向前迈出了一步; 如果消极地看, SOFCs 的成本控制和长效稳定性距离商业化还有距离。高效率、零/低排放和低噪音的燃料电池早日投入大规模商业化应用, 不仅是能源危机的需求, 更是环境保护的迫切愿望, 这些需求和愿望呼唤新科学和新能源技术, 期盼其在二十一世纪的能源和环境危机中脱颖而出。而集纳米复合材料与超离子传导和催化于一身的 EFFC 的研制成功, 具有在新一轮的新能源竞争中胜出的巨大潜力, 其最终的估算成本为 100 \$/kW, 而 350°C~600°C 低温运行条件, 也为其长效稳定性提供了坚实的基础。单部件装置的研发成功不光是燃料电池中技术的突破, 而且正在其它能源转换装置中获得应用, 将被广泛发展为新一代的能源技术和装置, 在国家的科学和经济中将必然发挥巨大的影响。朱斌和他的研发团队, 期望联合中国国家的攻关项目, 尽快实现 EFFC 5 kW 示范堆成功运行 5000 小时, 衰减速度小于 1%/1000 小时, 成本低于 200 \$/kW。

5. 致谢

感谢瑞典国家研究理事会的资金支持(合同号 621-2011-4983), 同时感谢中国湖北省科技厅优秀青年人才基金支持(合同号 Q20101001)。

参考文献 (References)

- [1] T. A. Damberger. Fuel cells for hospital. *Journal of Power Sources*, 1998, 71(1-2): 45-50.
- [2] A. U. Dufour. Fuel cells—A new contributor to stationary power. *Journal of Power Sources*, 1998, 71: 19-25.
- [3] 韩敏芳, 彭苏萍著. 固体氧化物燃料电池材料及制备[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [4] 衣宝廉. 燃料电池现状与未来[J]. *电源技术*, 1998, 22(5): 2-6.
- [5] D. V. Shailesh. Overview of DOE SECA program. NETL, 26 July 2011.
- [6] 李箭. 固体氧化物燃料电池的现状与发展[J]. *中国科学基金*, 2004, 3: 145-149.
- [7] 李箭. 固体氧化物燃料电池: 发展现状与关键技术[J]. *功能材料与器件学报*, 2007, 13(6): 683-690.
- [8] S. C. Singhal. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics*, 2002, 152-153: 405-410.
- [9] D. Hart, G. Hörmandinger. Environmental benefits of transport and stationary fuel cells. *Journal of Power Sources*, 1998, 71(1-2): 348-353.
- [10] 韩敏芳, 蒋先锋译. 高温固体氧化物燃料电池——原理、设计和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [11] 朱庆山, 彭练, 黄文来等. 固体氧化物燃料电池密封材料的研究现状与发展趋势[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(2): 285-290.
- [12] 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(2): 75-79.
- [13] S. C. Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1-4): 305-313.
- [14] 马建军. 中温固体氧化物燃料电池的制备与表征[D]. 中国科学技术大学, 2007.
- [15] 王志成. 基于纳米结构的中低温固体氧化物燃料电池电极的制备和性能研究[D]. 浙江大学, 2008.
- [16] 闰瑞强. 中温固体氧化物燃料电池固体电解质的制备研究[D]. 中国科学技术大学, 2006.
- [17] 黄秋安. 金属支撑固体氧化物燃料电池建模与诊断[D]. 华中科技大学, 2009.
- [18] E. D. Wachsman, K. T. Lee. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 2011, 334: 935-939.
- [19] B. Zhu, R. Raza, G. Abbas and A. Singh. Electrolyte-free fuel cell constructed from one homogenous layer with mixed conductivity. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21: 2465-2469.
- [20] B. Zhu, R. Raza, H. Qin, Q. Liu and L. Fan. Fuel cells based on electrolyte and non-electrolyte separators. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2986-2992.
- [21] Nature Nanotechnology Research Highlights. Three in one. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 330-330.
- [22] J. W. Veldsink, R. M. J. Van Damme, G. F. Versteeg and W. P. M. Van Swaaij. The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media. *Chemical Engineering Journal*, 1995, 57: 115-125.
- [23] T. Suzuki, P. Jasinski, V. Petrovsky, H. U. Anderson and F. Dogan. Impact of anode microstructure on solid oxid fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 2005, 152: A527-A531.
- [24] D. Han, X. J. Liu, F. R. Zeng, J. Q. Qian, T. Z. Wu and Z. L. Zhan. A micro-nano porous oxide hybrid for efficient oxygen reduction in reduced-temperature solid oxide fuel cells. *Surface Science Reports*, 2012, 2(462): 1-5.
- [25] Q. A. Huang, R. Hui, B. W. Wang and J. J. Zhang. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 8144-8164.
- [26] Q. A. Huang, S. M. Park. Unified model for transient faradaic impedance spectroscopy: theory and prediction. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(32): 16939-16950.
- [27] E. D. Wachsman, K. T. Lee. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 2011, 334: 935-939.
- [28] Q. H. Liu, H. Y. Qin, R. Raza, L. D. Fan, Y. D. Li and B. Zhu. Advanced electrolyte-free fuel cells based on functional nanocomposites of a single porous component: Analysis, modeling and validation. *RSC Advances*, 2012, 2: 8036-8040.
- [29] M. T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schuth, M. Fichtner and K. Schubert. The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, 2000, 191: 282-293.