

单部件燃料电池的研究进展

胡慧庆^{1,2}, 林其钊^{2*}, 朱斌³

(1. 安徽省质量和标准化研究院, 安徽 合肥 230026; 2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026; 3. 瑞典皇家工学院, 瑞典 斯德哥尔摩 S-10044)

摘要: 简要介绍了单部件燃料电池的定义、工作原理及其性能优点, 综述了单部件燃料电池领域的最新成果和研究进展, 为单部件燃料电池的下一步发展奠定基础。

关键词: 单部件; 燃料电池; 研究进展

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0031-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.007

Research progress of single layer fuel cell

HU Hui-qing^{1,2}, LIN Qi-zhao^{2*}, ZHU Bin³

(1. Anhui Institute of Quality and Standardization, Hefei 230026, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Royal Institute of Technology, Stockholm S-100 44, Sweden)

Abstract: The definition, working principle and the superior performance of single layer fuel cell are briefly introduced. The latest achievement and research progress in this field are summarized, which lay a foundation for the next development of single layer fuel cell.

Key words: single layer; fuel cell; research progress

随着世界经济的迅速发展,人类对能源的需求日益增加,传统的能源正在不断被消耗,常规的化石能源正面临着日益短缺的局面。能源短缺成为世界性的亟待解决的问题和重大挑战^[1]。能源消费结构中,仍然以化石类能源消费为主。化石能源的使用过程中产生大量污染,威胁着人类的身体健康和环境的可持续发展。环保已经成为全世界范围内达到共识的重大问题,成为人类社会可持续发展战略的核心,是影响当前世界各国的能源决策和科技导向的关键因素。因此,高效清洁的新能源技术越来越成为各国科学家们关心的重点。各种新兴的能源技术如太阳能电池、燃料电池、风能发电等在上世纪末和本世纪初得到了迅猛的发展。燃料电池就是一种很有吸引力的选择,它能产生满足生态环境要求的清洁、高效的电力,是一种很好的能源转换装置^[2]。燃料电池发电技术是一种较为理想的既有较高的能源利用效率又不污染环境的新型能源利用方式,不同于常规意义上的电池,与普通意义上的电池的区别在于燃料电池是一种能量转换装置而非能量储存装置,燃料电池所使用的燃料和氧化剂都是从外部供给,生成物也可以即时排出而不占用电池本身的空间,因此,只要能连续提供燃料和氧化剂,燃料电池可不间断工作。它不经过传统的热机过

程,因此不受卡诺循环的限制,能量转化效率达到40%~60%;环境友好,几乎不排放NO_x、氯化物和硫氧化物;二氧化碳的排放量也比常规发电厂减少40%以上。正是由于这些突出的优越性,燃料电池技术的研究和开发受到了各国的高度重视,被认为是21世纪首选的洁净、高效的发电技术^[3]。

燃料电池工作时,燃料在阳极失去电子被氧化,氧气在阴极得到电子被还原,一个电极反应生成的离子则通过电解质与在另一电极生成的离子结合生成最终反应物,电子从燃料向氧气的转移通过外部电路进行,从而实现对外供电。传统的燃料电池由氧离子或质子为导体的电解质及两侧的阳极和阴极构成“汉堡包”式的三部件结构,它能将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能^[3]。所有现行的燃料电池都是基于19世纪Grove发明的阳极-电解质-阴极三部件的结构,所谓的MEA(membrane electrode assembly)技术。其中电解质是关键部件,它是一种纯的离子导体用于燃料电池的隔膜,实现对阳极和阴极的隔离,防止燃料电池短路,以及输运离子来实现燃料电池反应和转化电能。电解质的离子导电纯度越高越好,通常需要90%~98%,任何电子导电都会带来燃料电池的电能泄露而降低燃料电池的电能转化效率^[4]。由于受电解质材料的限

收稿日期:2016-05-27;修回日期:2016-12-22

作者简介:胡慧庆(1983-),女,博士,研究方向为固体氧化物燃料电池,0551-63356375, huhq@ustc.edu.cn;林其钊(1956-),男,博士,教授,研究方向为燃料电池,通讯联系人,0551-63602487, qlin@ustc.edu.cn。

制,高和纯的离子电导,以及复杂的三部件(即阳极、阴极和电解质)构造技术,燃料电池自从发明以来,一直没有达到商业化的程度^[5]。现行燃料电池研发一个主流方向是电解质进行减薄制备微米级的薄膜来减少电解质材料的电阻,以达到降低燃料电池操作温度的目的。但是微米级薄膜电解质无法保证燃料电池的性能和重复性。电解质成为实现燃料电池商业化的瓶颈。如果将宏观意义的电解质材料减薄为 0 厚度,即没有电解质,那么这个商业化瓶颈将被根本去除^[6]。

1 单部件燃料电池 (single layer fuel cell, SLFC) 概述

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种典型的高温运行燃料电池 (图 1^[7]), 其运行温度一般在 500 ~ 1 000 °C。它是将燃料中的化学能直接转化为电能, 具有发电效率高、系统设计简单、燃料适用范围广、环境友好、材料成本较低及寿命长等优点。SOFC 单电池内部呈三明治结构, 与其他燃料电池不同之处在于它是用致密的固体氧化物作为电解质材料的燃料电池。SLFC 是在 SOFC 的基础上发展出的新型燃料电池, 属于新一代的燃料电池和能源转化装置^[8-9]。SLFC 在功能上能实现传统 SOFC 的性能输出, 即实现电化学反应完成燃料的化学能到电池电能的转化, 但却有着与传统 SOFC 完全不同的单部件结构。该电池为多孔同态单层结构, 成分为半导体和氧离子导体的混和体, 其运行温度在 300 ~ 600 °C, 电极完整运行过程 (电子 e^- 、离子 O^{2-} 和质子 H^+ 在本体/表面传输) 全部在单部件内部实现。

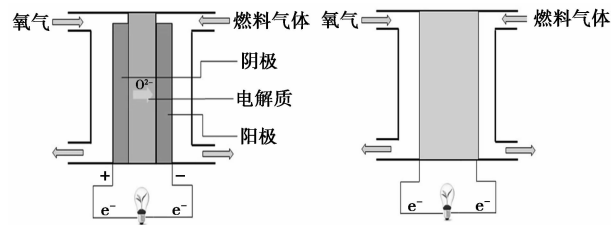


图 1 SOFC 和 SLFC 的结构图对比

2 SLFC 工作原理

对于传统固体氧化物燃料电池, 多孔的阴极和阳极由中间致密的电解质层隔开, 在电池中起传递 O^{2-} 、 H^+ 和分离氧化剂 (氧气)、还原剂 (燃料) 的作用。电解质层作为电池的核心构成, 是 SOFC 中关

键部分。但对于与传统 SOFC 机构完全不同的 SLFC, 不存在宏观上的电解质层, 氧离子传导存在于整个电池中, 此时表面离子传导和本体相中离子传导并存^[9-10]。早前的一些工作表明, 单部件燃料电池的输出性能受诸多因素影响, 特别是制备材料的组成、材料颗粒的大小、制备方法及实验操作条件等。性能良好的单部件电池材料需达到以下要求: ①达到合适比例的离子导体和电子导体相; ②具有连续的电子-空穴簇; ③包含 n 型半导体 (如氧化锌) 和 p 型半导体 (如氧化镍), 并形成类似于太阳能电池的半导体 p-n 结。典型的单部件燃料电池微观形态表现为许多小的纳米半导体颗粒黏附在大的离子导体颗粒表面而连续的连接相 (如图 2 所示), 其中同时包含 n 型半导体和 p 型半导体的纳米半导体形成本体异质结结构 (BHJ)。

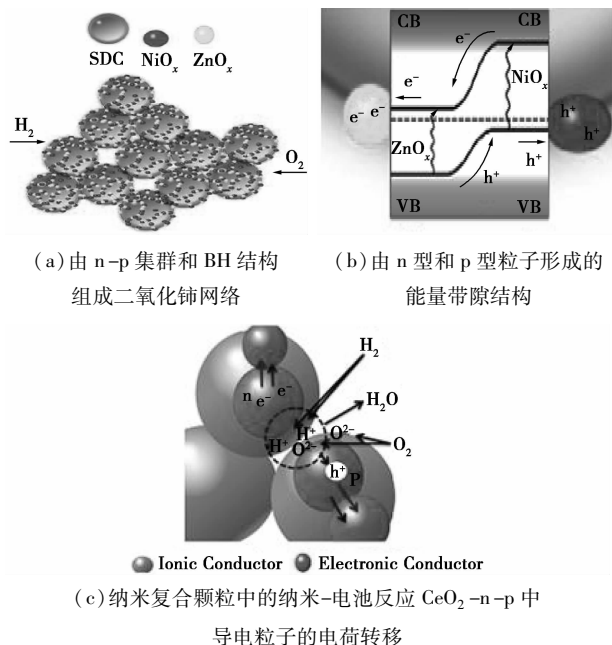


图 2 SLFC 微观结构及电荷转移示意图

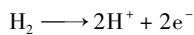
一个特别需要说明的问题是 SLFC 单电池作为一个同质功能混合层如何避免内部短路问题, 实现电荷 (电子和离子) 的分离和传输。在太阳能电池中这个问题同样存在。在半导体设备中, 耦合不同的半导体可以形成统一的 p-n 结二极管或多结结构。对于太阳能电池来说, 制备过程中按一定比例均匀混合 n 型和 p 型纳米半导体材料, 形成互相连接并互穿的网络 BHJ 结构, 可避免电池内部短路, 同时提高其输出性能。太阳能电池原理同样适用于 SLFC。以 SDC-NiZn 纳米复合材料为例, 这个典型的 SLFC 电池材料中同时包含了离子导体和 BHJ 结构。

当电池工作时, 材料中电子和电子空穴促进了

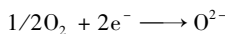
H^+ 和 O^{2-} 的生成, ZnO 和 NiO 的费米能级的位置和带隙的不同促进了 p-n 结的生成。这个 p-n BHs 黏附在离子导体(SDC)上, 提供了类似电解质的功能, 促进了离子(H^+ 和 O^{2-})的电荷转移过程, 在 n- $ZnO/p-NiO$ 和 SDC 颗粒中完成了燃料电池反应。

作为一种新型能源转化装置, SLFC 的工作原理与传统 SOFC 也不同。在阳极(燃料供应侧), 燃料被催化氧化, 释放电子; 在阴极, 空气中的氧气(氧化剂)与来自外电路的电子, 在具有催化功能的电极材料作用下, 还原成氧离子。随之, H^+ 从阳极侧向阴极侧迁移, O^{2-} 从阴极侧向阳极侧迁移, 从而完成整个电池的 electrochemical 反应过程。下面以氢气为例来说明 SLFC 的 electrochemical 反应机理^[10]。

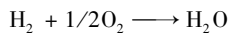
在氢气侧:



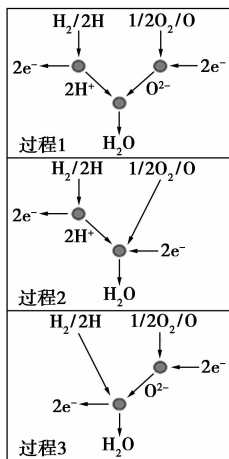
在氧气侧:



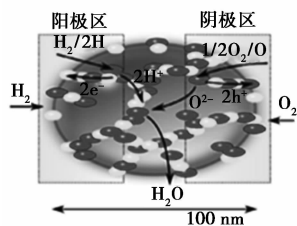
总反应:



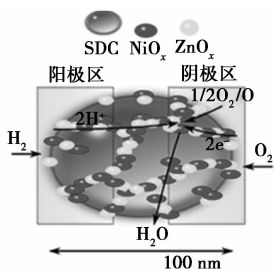
SLFC 装置的基本工作原理是纳米-氧化还原反



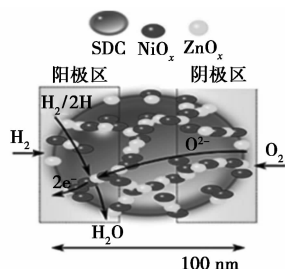
(a) 3种反应机理的简单示意图



(b) 过程1: H^+ 和 O^{2-} 分别在氢气极和空气极形成, 并通过输运在纳米颗粒表面实现电池反应 $2H^+ + O^{2-} = H_2O$



(c) 过程2: 质子导电型纳米-燃料电池过程



(d) 过程3: 氧离子导电型纳米-燃料电池过程

图3 几种反应机理的过程示意图

应和纳米-燃料电池过程。具体氧化还原反应有以下3种过程:①由 H^+ 和 O^{2-} 离子直接实现;②由混合 H^+ 和 O 原子(或 O_2 分子)反应实现;③由混合 O^{2-} 和 H 原子(或 H_2 分子)反应实现。图3演示了几种反应机理的过程示意。

3 国内外研究现状

固体氧化物燃料电池发展至今已有100多年的历史,但是一直没有得到大规模的商业应用,其根本原因在于材料和固有的三部件结构缺乏革命性的技术突破。SLFC的研究从这方面取得根本性突破,是一个开创性的研究,为燃料电池开创了一个崭新的方向。SLFC的问世时间非常短,2010年,瑞典皇家工学院朱斌博士发明和研制成功了第一个SLFC,这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^[11],以“FUEL CELL: Three in one”编辑文章报道。截至目前,已经有近20篇文章分别在以下两方面对SLFC进行了研究和报道:一是实验研究,通过设计和发展基于纳米复合方法的新型电池复合材料,提高SLFC的电池输出性能和循环性能;二是通过理论模拟,探索SLFC的确切性质和运行机理。

3.1 SLFC 关键材料的选择依据

SLFC 是对传统 SOFC 的开创性突破。现阶段,对 SLFC 研发的基础性工作还在进行中,用于 SLFC 的多功能纳米复合材料的研制和探索是其研究的主要方向。总的来说,一种好的用于 SLFC 的多功能纳米复合材料必须具备以下要求。

(1) 良好的稳定性。在氧化和还原环境中,以及从室温到工作温度的范围内,这种纳米复合材料必须化学、结构和外形尺寸稳定。

(2) 适合的电导率。在双重气氛(一侧 H_2 另一侧 O_2)中,要有恰当的离子电导率和电子电导率,保证电池运行过程中无短路电流出现。

(3) 足够的机械强度和韧性。结构部件在电池操作温度下应该有足够的机械强度和韧性。

(4) 良好的催化性。复合材料在电池工作温度范围内应有良好的双催化活性。

(5) 适合的孔隙率。保证电池工作时两侧的燃料气体和氧气能渗透到电池内部参加反应,同时保证电池运行过程中无安全隐患。

3.2 实验研究

SLFC 是全固态结构,由多功能纳米复合材料即半导体材料(p型半导体、n型半导体)和氧离子导

体复合材料构成的单一同态层构成^[12]。这种多功能纳米复合材料集合了传统燃料电池阳极、阴极和电解质层的全部功能。现阶段,这种多功能纳米复合材料的研制和探索是 SLFC 研究的主要方向之一。

3.2.1 氧离子导体材料

目前对 SLFC 中氧离子导体材料的开发研究,多设计基于氧化铈掺杂氧化钆(SDC)或氧化铈掺杂氧化钇(GDC)的复合材料体系,实验研究表明,原材料性质、化学配比和实验条件都对最终合成产物的电化学性能有较大的影响。

(1) SDC

目前,应用于 SLFC 的 SDC 合成主要方法有化学共沉淀法和溶胶凝胶法。Zhu 等^[9]用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作原料,用 Na_2CO_3 作共沉淀剂,采用一步共沉淀法制备了纳米级 SDC 粉体材料。Xia 等^[13]采用溶胶凝胶法,于 70℃ 将固体柠檬酸水化物加入到 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Sm_2O_3 的混合溶液(金属离子与柠檬酸的摩尔比是 2:3),接着在 60~70℃ 的温度下,将混合溶液干燥,最后干的前驱体在 800℃ 烧结、研磨制备成 SDC 粉体材料。

(2) GDC

除 SDC 外,GDC 也是常用的制备 SLFC 的氧离子导体材料,Zhu 等^[8]用碳酸盐共沉淀法,将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}^{3+}:\text{Gd}^{3+}=9:1$)溶于去离子水中,形成均匀分散的混合物,室温下在搅拌下加入 Na_2CO_3 ,得到白色的沉淀物,接着将这种沉淀物水洗 3 次,接着在 80℃ 的温度下干燥得到 GDC 前驱体,最后在 800℃ 烧结、研磨制备成 GDC 粉体材料。

(3) 基于 SDC 或 GDC 的掺杂改性纳米材料。Hu 等^[7]通过化学共沉淀法,在 SDC 纳米材料制备的基础上,在共沉淀过程中引进 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,制备了 MgZn-SDC 材料,这种新型纳米复合材料制备的单电池,在性能上达到了基于纯 SDC 制备的单电池的输出性能,同时由于引进了价格较低的 Mg 和 Zn,进一步降低了电池的材料成本。Ma 等^[14]用两步共沉淀法制备了 GDC-KAlZn(KAZ)材料。首先将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}^{3+}:\text{Gd}^{3+}=4:1$)溶于去离子水,制备均匀分散的混合物,在搅拌下将制备的溶液逐滴加入 120℃ 的 Na_2CO_3 溶液中,将白色的沉淀物过滤和干燥,得到 GDC 前驱体。接着通过共沉淀法制备 KAlZn,将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}^{3+}:\text{Zn}^{2+}=4:3$)溶于去离子水,用 K_2CO_3 作为沉淀剂,在所得悬浮液中加入 GDC 前驱体,150℃ 干燥。将 GDC-KAlZn(KAZ)前驱体研磨,空气中 700℃ 烧结 4 h,得到 GDC-KAlZn(KAZ)纳米粉体材料。

3.2.2 半导体材料

到目前为止,制备 SLFC 需要的半导体材料(n 和 p 型)均是基于过渡态金属氧化物如 NiO、CuO、 FeO_x 、 ZnO 、 CoO_x 、 LiNiO_2 及其进一步复合掺杂材料。Zhu 等^[8]用 LiOH 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备出半导体材料 LiNiO_2 ,并与 GDC 混合制备 SLFC 单电池,其 550℃ 最大输出功率达到了 450 mW/cm²。他们利用 Li_2CO_3 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等材料通过固态反应法制备了 LiNiZn-氧化物,与离子导体 SDC 混合制备 SLFC 单电池,450~550℃ 时最大输出功率达到 300~600 mW/cm²;当进一步掺杂氧化还原催化剂 Fe 的时候,其 550℃ 最大输出功率达到 700 mW/cm²^[9],混合离子导体和半导体材料的 $\text{LiNiZnO}_{2-\delta}$ -NSDC 的总电导率达到了 0.1~1.0 S/cm,这种材料制备的单部件燃料电池在 550℃ 时最大输出功率达到了 600 mW/cm²^[10]。文中还指出,尽管其结构与传统的燃料电池不一样,SLFC 仍具有将燃料的化学能转换成电能的燃料电池的功能。半导体材料 LiNiCuZnFe-氧化物与 SDC 按照一定的质量比制备出的 SLFC,550℃ 时最大输出功率达到 700 mW/cm²^[15]。LiNiCuZn-氧化物与 GDC 按照一定的质量比制备出的 SLFC,开路电压达到了 1.05 V,550℃ 时最大输出功率达到 800 mW/cm²^[13]。LiNiCuSr-氧化物与 MgZnDC 按照给定的质量比制备出的 SLFC,开路电压达到了 1.02 V,600℃ 时最大输出功率达到 600 mW/cm²^[7]。采用 EDTA-络合法制备了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM),用 SDC 和 SFM 按照一定配比制备的 SLFC,750℃ 时最大输出功率达到 360 mW/cm²^[16]。

3.3 SLFC 的建模分析

SLFC 的研究工作起步较晚,其实验研究基础还较为不充分。用数学模型预测 SLFC 的性能,对电池运行温度、材料、电池尺寸和燃料及其相关性能的研究,有助于人们加深对其机理的理解和加快电池的商业化开发。相比较为成熟的 SOFC 的建模研究,SLFC 的建模研究才刚刚开始。Liu 等^[17]开发了一个基于电化学阻抗谱(EIS)测量的阳极和阴极反应的动力学模型来评估 SLFC 的性能。他们在开路条件和正常运行条件下分别分析了无电解质材料分

隔氧化剂和燃料情况下电池的安全问题。研究了阳极和阴极过程的反应深度(图4^[17])及表面电化学习和气相反应影响下的材料催化活性和孔隙度,计算了电池的开路电压和输出功率,并与实验结果进行对比。结果表明,尽管SLFC的运行温度较传统SOFC的运行温度低,SLFC的阳极和阴极反应仍是动力学上的快速反应进程。SLFC的多孔结构加强了电池中离子传导(H^+/O^{2+})效果,使得材料的电导率进一步增加,有助于获得良好的性能输出。电池中 H_2 和 O_2 的电极反应深度比电池的厚度要小1~2个数量级,并且随着工作温度的提高而降低,有效保证了电池运行的安全性。同时,电池运行过程中电子导体内部形成类似p-n结,可以有效消除电池短路现象。

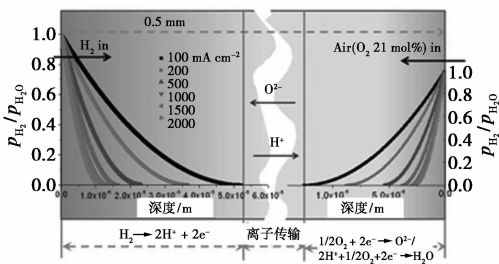


图4 不同电流条件下,SLFC氢气侧和空气侧的反应深度随电流变化曲线

4 SLFC 的优点

SLFC是一种与传统SOFC有着本质区别的新型能量转换装置。它与传统的SOFC运行机理完全不同,表现出了不同于SOFC的优点^[6,18-21]。总的来说,SLFC具有以下特点。

(1)单部件燃料电池结构和制备方法较为简单,大大降低了制造成本。

(2)由于其特有的单部件结构,相比于传统的单部件结构,减少了阳极和阴极,也就减少了2个界面(阳极/电解质和阴极/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/电解质界面的热应力问题,保障了电池的长期稳定性。

(3)单部件燃料电池的制备材料为多功能纳米复合材料,同时包含氧离子导体和半导体,纳米离子本体和表面同时传导氧离子,极大提高了电池材料的离子电导率,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,从而保证了运行温度的降低。运行温度的

降低,不仅为SLFC的制备提供了更广的材料选择机会,有效降低了电池材料制备成本,而且降低了单部件/连接体界面扩散反应效应,进一步提高了电池长效稳定性。

(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,SLFC的理论性能应优于传统的SOFC。

5 结语

SLFC是一种全新的能源装置,除了具有传统燃料电池的发电功能,理论上讲,还可被当作高温、高功率密度的太阳能电池来发电,同时它还是高性能的电解池,能够用来电解水。SLFC完全避免了电解质对燃料电池的性能以及商业化形成的瓶颈,并且由于去掉了燃料电池传统意义上的“宏观”电解质层,从根本上解决了传统燃料电池三部件之间的长期稳定性和化学相容性的问题,使得电池的性能和稳定性得到保障。这种新型的燃料转化装置技术可望从根本上解决燃料电池造价高、难度大、复杂技术对其商业化的限制,快速实现燃料电池的产业化和商业化。SLFC的实用化并非完全受制于材料成本,同时也取决于其工艺的改进、电池性能的提高及稳定,这些方面尚有大量工作有待开展。从长远科技发展需要出发,SLFC有关研究日趋活跃,其应用前景良好,我国应参与和掌握SLFC技术,加大支持SLFC研究的力度。

参考文献

- [1] Damberger T A. Fuel cells for hospitals [J]. Journal of Power Sources, 1998, 71(1/2): 45-50.
- [2] Gorte R J. Recent developments towards commercialization of solid oxide fuel cells [J]. AIChE Journal, 2005, 51(9): 2377-2381.
- [3] Singhal S C. Advances in solid oxide fuel cell technology [J]. Solid State Ionics, 2000, 135(1/2/3/4): 305-313.
- [4] Mat M D, Liu X, Zhu Z, et al. Development of cathodes for methanol and ethanol fuelled low temperature (300-600°C) solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(7): 796-801.
- [5] Maricle D L, Swarr T E, Karavolis S. Enhanced ceria—a low-temperature SOFC electrolyte [J]. Solid State Ionics, 1992, 52(1/2/3): 173-182.
- [6] 黄秋安, 朱斌. 燃料电池的挑战和新的机遇 [J]. 可持续能源, 2012, (2): 89-96.
- [7] Hu Huiqing, Lin Qizhao, Zhu Zhigang, et al. Fabrication of electrolyte-free fuel cell with $Mg_{0.4}Zn_{0.6}O/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-Li_{0.3}Ni_{0.6}Cu_{0.07}Sr_{0.03}O_{2-δ}$ layer [J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 577-581.

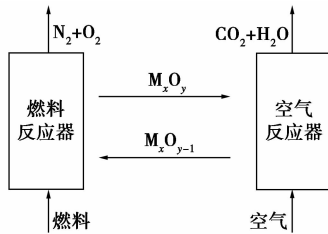
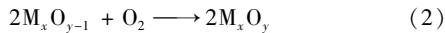
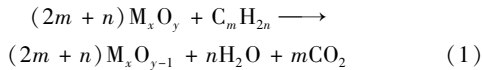


图1 CLC系统示意图



2 铁基载氧体性能优化

概括来看,铁基载氧体的优化方法大体可以分为4类:添加惰性载体、制备复合载氧体、掺杂改性、选择合适制备工艺等。

2.1 添加惰性载体

惰性载体的加入能提高载氧体比表面积、反应活性、机械强度及热稳定性。表1列出了国内外研究人员对不同惰性载体负载氧化铁的性能研究。传统的惰性载体有 Al_2O_3 、 MgO 、 $MgAl_2O_4$ 及 ZrO_2 等,研究表明, Al_2O_3 作载体时载氧体反应活性及循环性能均十分优异,活性高于 ZrO_2 和 $MgAl_2O_4$ 负载的

表1 惰性载体负载铁基载氧体现状

研究者	惰性载体	主要成果
胡月等 ^[3]	Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $MgAl_2O_4$	氧化铝作载体时载氧体具有最高的反应活性,在7次循环中转化率均保持95%以上
Qin等 ^[4]	Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO	通过密度泛函理论计算详细研究了 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 MgO 与活性组分 Fe_2O_3 间相互作用机理,为铁基载氧体合适载体的筛选提供了理论依据
石司默等 ^[5]	粉煤灰	粉煤灰的再利用,提高了载氧体活性、热稳定性和孔隙率
Li等 ^[6-7]	TiO_2	TiO_2 负载能有效促进氧离子扩散,从而提高铁基载氧体反应活性及活性稳定性
Galinsky等 ^[8]	镧锶铁钙钛矿	镧锶铁钙钛矿作载体的载氧体稳定性和抗积炭性能均有所增强,活性更是较 Al_2O_3 、 TiO_2 及 YSZ 负载提高7~50倍
Shafiefarhood等 ^[9]	镧锶铁钙钛矿	制备的镧锶铁钙钛矿-氧化铁壳核结构的载氧体,提高了载氧体对 CH_4 部分氧化成气的选择性、反应活性、稳定性及抗积炭性

(上接第35页)

- [8] Zhu B, Ma Y, Wang X, *et al.* A fuel cell with a single component functioning simultaneously as the electrodes and electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(3): 225-227.
- [9] Zhu B, Qin H, Raza R, *et al.* A single-component fuel cell reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8536-8541.
- [10] Zhu B, Raza R, Abbas G, *et al.* An electrolyte-free fuel cell constructed from one homogenous layer with mixed conductivity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(13): 2465-2469.
- [11] Fuel cells: Three in one [R]. *Nat Nanotechnol*, 2011.
- [12] Zhu B, Raza R, Qin H, *et al.* Fuel cells based on electrolyte and non-electrolyte separators [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2986-2992.
- [13] Xia Y, Liu X, Bai Y, *et al.* Electrical conductivity optimization in electrolyte-free fuel cells by single-component $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-d}-Li_{0.15}Ni_{0.45}Zn_{0.4}$ layer [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(9): 3828-3834.
- [14] Ma Y, Singh M, Wang X, *et al.* Study on GDC-KZnAl composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(30): 17460-17465.
- [15] Zhu B, Raza R, Qin H, *et al.* Single-component and three-component fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15): 6362-6365.
- [16] Dong X, Tian L, Li J, *et al.* Single layer fuel cell based on a composite of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}-Na_2CO_3$, and a mixed ionic and electronic conductor $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 270-276.
- [17] Liu Q, Qin H, Raza R, *et al.* Advanced electrolyte-free fuel cells based on functional nanocomposites of a single porous component: Analysis, modeling and validation [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(21): 8036-8040.
- [18] Fan L, Wang C, Chen M, *et al.* Recent development of ceria-based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234(21): 154-174.
- [19] Zhu B, Fan L, Lund P. Breakthrough fuel cell technology using ceria-based multi-functional nanocomposites [J]. *Applied Energy*, 2013, 106(3): 163-175.
- [20] Fan L, Wang C, Osamudiamen O, *et al.* Mixed ion and electron conductive composites for single component fuel cells: I. Effects of composition and pellet thickness [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 217(11): 164-169.
- [21] Zhu B, Raza R, Liu Q, *et al.* A new energy conversion technology joining electrochemical and physical principles [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(12): 5066-5070. ■