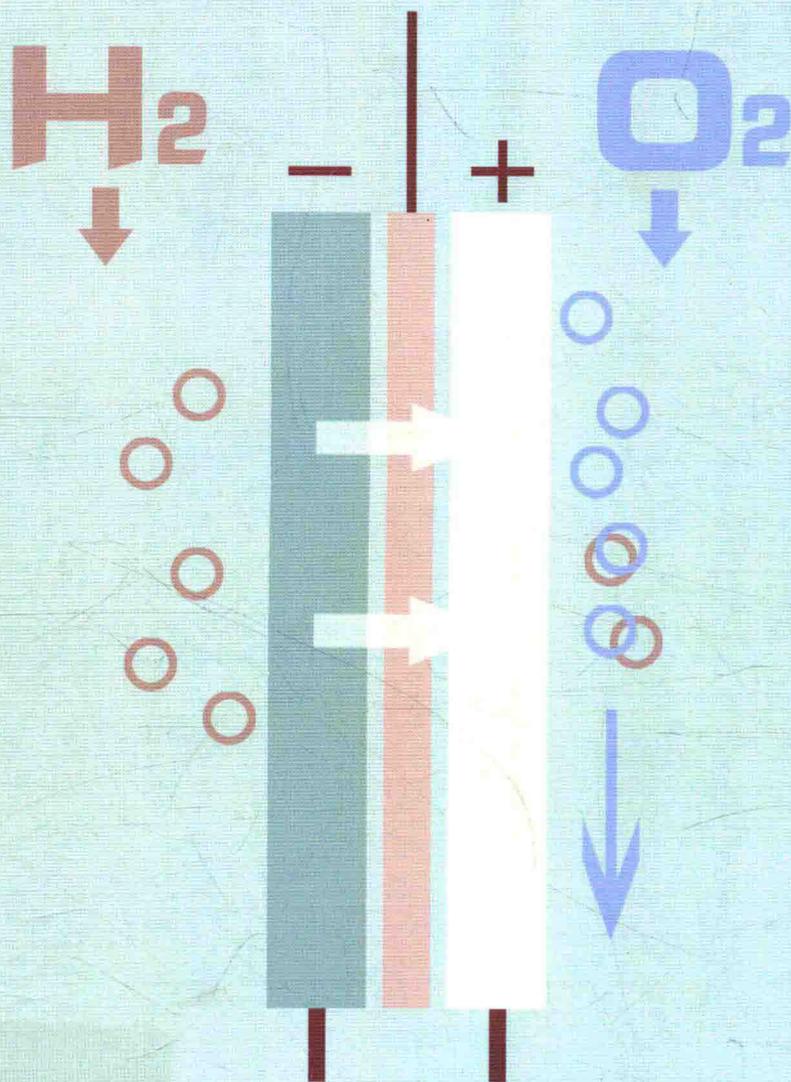


# 燃料电池及其组件

王洪涛 王 焱◎编著



合肥工业大学出版社  
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

# 燃料电池及其组件

王洪涛 王 焱 编著

 合肥工业大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

燃料电池及其组件/王洪涛,王焱编著. —合肥:合肥工业大学出版社,2019.1  
ISBN 978-7-5650-4373-4

I. ①燃… II. ①王…②王… III. ①燃料电池 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 303245 号

## 燃料电池及其组件

王洪涛 王 焱 编著

责任编辑 吴毅明 许璘琳

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2019 年 1 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2019 年 2 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1010 毫米 1/16
电 话	数字出版部:0551-62903086 市场营销部:0551-62903198	印 张	10.25
网 址	www.hfutpress.com.cn	字 数	258 千字
E-mail	hfutpress@163.com	印 刷	安徽联众印刷有限公司
		发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-4373-4

定价: 39.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

# 前 言

由于污染物的排放等问题而引起的全球气候变化使得人类的生存发展面临着前所未有的严峻挑战,能源危机和环境污染迫在眉睫,要解决能源安全和可持续发展的问题,我们不仅要大力提高现有能源高效、清洁的开发技术和使用效率,而且必须开发绿色环保、高效便捷的新型持续的能源技术。作为新能源之一的燃料电池引起了人们的研究兴趣,燃料电池(FC)可以直接高效地将碳氢燃料的化学能转化为电能,它是一种重要的洁净能源转化技术。

现阶段主要将燃料电池分为五类:碱性燃料电池(AFC)、质子交换膜型燃料电池(PEMFC)、磷酸盐型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)和固体氧化物型燃料电池(SOFC)。有关燃料电池系统中各种电解质、阴极、阳极、密封材料和连接体材料等制备、性能及应用的研究报道,世界范围内均做出了大量研究并取得了重大进展。

本书共分为七个部分:第一部分为燃料电池简介。第二、三部分为燃料电池阴极、阳极材料,主要包括介绍它们的基本要求、分类、制备方法、性能及在燃料电池中的应用。第四、五部分为燃料电池密封(封接)材料、连接体材料,主要包括介绍它们的基本要求、制备方法及性能。第六部分为燃料电池电解质材料,主要包括 $ZrO_2$ 基、 $CeO_2$ 基、 $LaGaO_3$ 基氧离子导体;典型质子导体 $BaCeO_3$ 基电解质材料及一些复合电解质材料。第七部分为附录。两位作者,著作量相当。

本书作者王洪涛自2002年至今从事固体电解质材料研究已16年,积累了不少关于固体电解质材料的合成、导电性能及燃料电池性能的测试与研究经验。深入研究过系列质子导电性 $SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ 电解质、新型中温氧离子导体钨酸铟及中温离子导体焦磷酸锡,也参与过 $BaCeO_3$ 基材料、镓酸铟基陶瓷及薄膜燃料电池的研究。本书是作者根据多年从事固体电解质、燃料电池的研究经验,并参考国内

外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成。本书可作为高等学校无机非金属材料专业研究生的参考用书,也可供科研部门有关专业的科技人员作为参考。

本书得到了国家自然科学基金青年基金项目(51402052)、安徽省教育厅自然科学重点项目(KJ2018A0337)、安徽省高校优秀青年人才支持计划一般项目(gxyq2018046)、阜阳市政府-阜阳师范学院横向合作科研一般项目(XDHX2016019)、阜阳市政府-阜阳师范学院合作科研创新团队项目(XDHXTD201704)经费的资助,特此表示感谢。

在本书的编写过程中,参考和借鉴了大量的文献资料。在此,向参考过的文献的作者表示诚挚的谢意。由于作者水平有限,书中错误及不妥之处在所难免,敬请读者不吝指正。

王洪涛 王 焱

2019年1月

# 目 录

前 言 .....	(001)
第 1 章 燃料电池简介 .....	(001)
1.1 燃料电池(FC)分类 .....	(002)
1.2 固体氧化物燃料电池(SOFC) .....	(003)
1.3 固体氧化物燃料电池工作原理 .....	(003)
1.4 固体氧化物燃料电池关键材料概述 .....	(004)
第 2 章 燃料电池阴极材料 .....	(015)
2.1 燃料电池阴极材料基本要求 .....	(015)
2.2 阴极材料的分类 .....	(015)
2.3 阴极材料的结构分析 .....	(016)
2.4 阴极材料的制备 .....	(018)
2.5 阴极材料的性能 .....	(027)
2.6 阴极材料在燃料电池中的应用 .....	(032)
2.7 结语 .....	(033)
经典实例 1 .....	(042)
经典实例 2 .....	(044)
第 3 章 燃料电池阳极材料 .....	(048)
3.1 阳极材料的作用及要求 .....	(048)

3.2	阳极材料的分类 .....	(049)
3.3	阳极材料的结构分析 .....	(052)
3.4	阳极材料的制备 .....	(052)
3.5	阳极材料的性能 .....	(061)
3.6	影响阳极性能因素 .....	(062)
3.7	阳极材料在燃料电池中的应用 .....	(063)
3.8	直接甲醇燃料电池阳极催化剂 .....	(064)
3.9	阳极材料发展前景与展望 .....	(065)
<b>第4章</b>	<b>燃料电池密封(封接)材料 .....</b>	<b>(079)</b>
4.1	密封(封接)材料的作用及要求 .....	(080)
4.2	密封(封接)材料的制备 .....	(080)
4.3	密封(封接)材料的性能 .....	(084)
4.4	密封(封接)材料的作用机理 .....	(089)
4.5	结语 .....	(090)
	经典实例 1 .....	(092)
	经典实例 2 .....	(094)
<b>第5章</b>	<b>燃料电池连接体材料 .....</b>	<b>(096)</b>
5.1	连接体材料的作用及要求 .....	(096)
5.2	连接体材料的分类 .....	(097)
5.3	连接体材料的制备 .....	(099)
5.4	连接体材料的结构分析 .....	(101)
5.5	连接体材料的性能 .....	(101)
5.6	结语 .....	(102)
	经典实例 1 .....	(105)
	经典实例 2 .....	(107)
<b>第6章</b>	<b>燃料电池电解质材料 .....</b>	<b>(110)</b>
6.1	电解质材料简介 .....	(110)
6.2	ZrO <sub>2</sub> 基电解质材料 .....	(110)

6.3	CeO <sub>2</sub> 基电解质材料	(115)
6.4	LaGaO <sub>3</sub> 基电解质材料	(117)
6.5	BaCeO <sub>3</sub> 基电解质材料	(120)
6.6	一些复合电解质材料	(123)
	经典实例 1	(128)
	经典实例 2	(131)
	经典实例 3	(133)
	经典实例 4	(136)
	经典实例 5	(139)
	经典实例 6	(141)
附 录		(144)
	附录 1 饱和水蒸气压力表	(144)
	附录 2 各种气体的安全使用方法	(148)
	附录 3 各种仪器的规范使用	(149)
	附录 4 电化学工作站相关测试说明	(150)

# 第 1 章 燃料电池简介

迄今为止,几乎所有的能源动力都来自直接燃烧固、液、气三种燃料。工业化程度一直在扩展,日常生活和现代工业的能量消耗量在不断增多,环境污染以及能源危机成了举世关注的重大问题。因此,眼下最重要的事就是研究动力产生方式以及新能源。固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种能够直接把化学能转化为电能电化学装置,它具有燃料可选择范围广、无须任何金属来催化、能量转化效率高、能够给全固态结构带来操作简便等特性,是一种新型绿色能源。由于 SOFC 释放污染环境气体少、且有高的发电效率,所以得到了密切关注。SOFC 成了继水电、火力和核电的第四代新型发电技术<sup>[1-27]</sup>。SOFC 大部分是由一层表面较为致密的电解质材料和附着在电解质两侧的多孔阴极与阳极组成,阴极性能和电解质决定了它的操作温度。SOFC 的中低温化可以大大降低其制造成本,并且可以提高操作寿命,这样既能保持传统 SOFC 的突出优点,又可避免因工作温度过高而带来的一系列问题,因而成了当前 SOFC 的研究热点<sup>[28-39]</sup>。

20 世纪 40 年代人们便开始了对 SOFC 的研究,而在 80 年代以后对其研究才得到蓬勃发展。早期开发出来的 SOFC 工作温度较高,一般在  $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。现如今科学家们已经成功研发得到了工作温度在  $800^{\circ}\text{C}$  左右的中温固体氧化物燃料电池。部分国家的研究人员也正在努力开发低温 SOFC,使其工作温度可以降低至  $650^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 。也正是因为工作温度的进一步降低,才使得 SOFC 的实际应用得到进一步的拓展。从绿色经济和可持续发展角度来看,SOFC 被普遍认为在未来会得到广泛应用的一种燃料电池。

## 1.1 燃料电池(FC)分类

燃料电池是通过化学反应将化学能直接转换成电能的一种装置,具有以下五个特点:(1)因为它不经过燃烧,所以不受卡诺循环的限制,没有中间转换能量损失,综合能量利用率较高,因此具有较高的发电效率;(2)设备容量对发电效率并无影响;(3)小型轻便,适用于分散型供电系统,无须远距离传输系统;(4)电池工作时没有噪音,被称为“安静电站”;(5)排放废物量少,污染较小<sup>[40-56]</sup>。

现阶段主要将燃料电池分为五类:碱性燃料电池(Alkaline Fuel Cell, AFC)、质子交换膜型燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)、磷酸盐型燃料电池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、熔融碳酸盐型燃料电池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)和固体氧化物型燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)。

AFC 现阶段技术比较成熟稳定,主要用于航空任务的燃料电池。

PEMFC 是应用广泛的一种,一般采用全氟磺酸膜作为电解质。然而,由于其电解质膜成本昂贵而阻碍商业化进程。PEMFC 主要采用铂作为电催化剂,最早直接采用铂黑为电极催化剂, Pt 载量高达  $10\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 分散度低, 粒度较大, 成本很高, 目前大多使用负载型 Pt/C 电催化剂。PEMFC 在技术上已经成熟, 但是由于膜和催化剂的成本居高不下, 对其推广应用发展造成了很大障碍。膜电极是 PEMFC 最关键部件, 由质子交换膜、催化剂层和气体扩散层组成。其制备技术不但直接影响电池性能, 而且对提高电池比功率和比能量、降低电池成本至关重要。故 PEMFC 的电催化剂及膜电极是近年来的研究热点<sup>[57-62]</sup>。PAFC 是目前商业化应用程度最高, 但是需要贵金属铂作催化剂的燃料电池。

MCFC 发电站现今已接近商业化发展。MCFC 不仅具有燃料电池环保高效的特点, 而且噪音低, 在高温条件下工作时不需要贵金属作催化剂, 耐受硫化物的能力相对较高, 因此系统比较简单, 电池堆易于组装, 成本较低。MCFC 的发电效率通常达到 50% 以上, 而且其余热品位高, 可用作燃料的处理和联合发电, 或甲烷的内部重整, 若电热两方面都利用, 效率可提至 80%。MCFC 工作温度为  $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ , 可适用的原料气种类广泛, 可使用煤气或天然气为燃料, 是一种发电效率高于传统火力发电的清洁能源。由于其高效率低排放的特点, 被认为是目前商业化应用前景最广阔的一种高温燃料电池。目前, MCFC 的发展正处于大型化和商业

化阶段,被誉为 21 世纪最有希望的发电技术<sup>[63-69]</sup>。

SOFC 是具有诸多优点的、全固态封装结构的、无须贵金属催化剂的、最具发展潜力的燃料电池。

## 1.2 固体氧化物燃料电池(SOFC)

SOFC 的单电池是一层致密的电解质材料与两层多孔的电极三层结构组成的电化学发电装置,多孔电极主要发生电化学催化反应及传输电流,电解质层传导氧离子或质子,并且具有隔离作用<sup>[51]</sup>。

SOFC 具有如下的一系列优点:(1)不受卡诺循环限制,能源转换效率高,污染小;(2)使用全固体组件,不存在蒸发、腐蚀和电解液流失等问题;(3)操作温度高,排出的高质量余热既可用于取暖也可与蒸汽轮机联用循环发电,可提高能量利用综合效率;(4)不须使用贵金属电极,因而电池成本大大下降;(5)燃料范围广,不仅可以用  $H_2$  和  $CO$ ,还可直接用天然气或其他碳氢化合物为燃料<sup>[53]</sup>。

## 1.3 固体氧化物燃料电池工作原理

SOFC 的工作原理如图 1-1 所示。

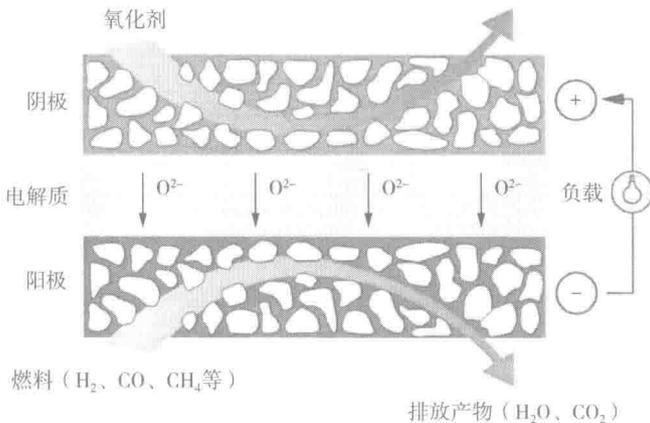


图 1-1 SOFC 的工作原理图

发生化学反应的装置主要由阳极、阴极和电解质构成,其中阳极供给燃料,阴极提供氧化剂,中间是电解质材料。当氧化剂通过阴极时,氧分子得到电子后变成

氧离子,然后氧离子在电解质隔膜两侧电位差与浓度驱动力的作用下,透过电解质隔膜中的氧空位,定向跃迁至阳极侧,并与燃料(如  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  及  $\text{CH}_4$  等)进行氧化反应,单电池的电化学反应中,在使用  $\text{H}_2$  为燃料的情况下,为  $\text{H}_2$  氧化生成水的反应,即水之电解的逆反应;若是使用  $\text{CO}$  为燃料的情况下,为  $\text{CO}$  氧化生成  $\text{CO}_2$  的反应<sup>[54]</sup>。

## 1.4 固体氧化物燃料电池关键材料概述

### 1.4.1 阳极材料

燃料气和从电解质中迁移过来  $\text{O}^{2-}$  在阳极反应,因此阳极材料应满足:(1)电子导电性好,反应时能够实现快速电荷交换;(2)透气性好,为了使燃料气顺利地扩散到电极处参与反应并将产生的水移走;(3)在还原气氛下稳定,对燃料气具有良好的氧化催化活性;(4)耐热,能够适应从室温到高温的热循环,还要有合适的热力学性能和化学兼容性,以匹配 SOFC 其他元部件。

SOFC 的性能与阳极性能有重要联系,阳极性能与其组成、微观结构、制造工艺及电池结构等有关。国内外进行了大量研究寻求新的阳极材料,优化电极的组成和微观组织结构,提高阳极性能<sup>[70-79]</sup>。

### 1.4.2 阴极材料

SOFC 的阴极是为氧化剂的电化学反应还原提供场所,因此阴极材料应具备:第一,较高的电子电导率和离子电导率。阴极的电导率越高,电子传输过程中的欧姆损失就越低,足够的氧离子电导率会提高表面反应和离子扩散能力。第二,较高的催化活性。阴极起着催化剂的作用,它要将氧分子的共价键打开,因此,必须具有足够高的氧还原催化活性,这与阴极材料的化学组成和阴极的微观结构有关。第三,具有良好的相容性,阴极在室温和电池操作及制备的温度范围内,与相邻组件(电解质、连接体等)之间应无化学反应,无明显的互扩散,并且有相近的热膨胀系数<sup>[80-85]</sup>。

$\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pb}$  等贵金属对氧分压变化敏感,具有优良的吸附、催化、抗中毒性能,是人们较早深入研究的一类阴极材料,但是由于其成本较高和高温稳定性差等原因,目前已很少单独使用,所以目前对于贵金属修饰的陶瓷阴极氧还原催化机制有

待进一步研究。

钙钛矿结构的  $ABO_3$  型氧化物和类钙钛矿的  $A_2BO_4$  型氧化物是目前研究较热的阴极材料,比较常见的钙钛矿阴极有锰酸镧基和亚钴酸镧基阴极材料,其中以比较有实用性的  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM) 为代表。

### 1.4.3 连接材料

SOFC 的连接材料主要起到将电池单元之间连接起来,以及将阴极氧化气和阳极燃料气隔开的作用。因此应具备:(1)较高的电子导电性和较低的离子导电性;(2)在氧化与还原气氛中性能稳定;(3)与电池各结构材料不发生反应又有良好的热匹配性;(4)较高的机械强度和热导率以及密封性强。连接体材料是 SOFC 的重要组成部分,传统的 SOFC 在大约  $1000^\circ\text{C}$  下工作,所以连接体材料通常用的是氧化物陶瓷,例如铬酸镧、掺杂铬酸镧的材料。虽然此种材料在氧化气氛和还原气氛中有比较高的稳定性和电导率,但是它还是有一些缺陷的,比如耐热冲击性能低、硬度和脆性高、很难将其烧结致密化、价格昂贵等。因此,近年来随着技术的改进,燃料电池的工作温度可以保持在  $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ , 衍生出了金属连接体材料取代陶瓷材料,具有代表性的有 Ni 合金材料、Cr 合金材料和不锈钢材料<sup>[86-89]</sup>。

### 1.4.4 电解质材料

电解质是 SOFC 的核心,一般都是采用陶瓷氧化物制作,电解质的性能直接影响电池的工作温度和性能,主要起到对燃料气及氧化气的隔离作用和阴、阳极之间传递氧离子的作用,因此必须满足:(1)较高的氧离子导电率,较低电子导电率;(2)相稳定性好;(3)有足够的机械强度;(4)抗热冲击性好;(5)在反应气体中具有最佳稳定性;(6)密封性强。

固体电解质从不同的角度进行划分可分为不同的类型。根据传导离子的差异可分为阴离子固体电解质、阳离子固体电解质和混合型固体电解质;从晶体中传导离子通道的类型和材料的结构划分来看,可分为一维传导离子通道的固体电解质、二维传导离子通道的固体电解质和三维传导离子通道的固体电解质;依照材料的应用领域可分为传感器类和储能类;按照温度来划分可分为低温固体电解质和高温固体电解质<sup>[90-93]</sup>。

## 参考文献

[1] Radojkovic A, Savic S M, Jovic N, et al. Structural and electrical properties of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ee}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  electrolyte for IT-SOFC[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 161: 153 - 158.

[2] Dimpul Konwar, Ngoc Thi Quynh Nguyen, Hyon Hee Yoon. Evaluation of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte prepared by carbonate precipitation for a mixed ion-conducting SOFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40: 11651 - 11658.

[3] Feng Su, Changrong Xia, Ranran Peng. Novel fluoride-doped barium cerate applied as stable electrolyte in proton conducting solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 3553 - 3558.

[4] Kim-Lohsoontorn P, Paichitra C, Vorathamthongdee S. Low-temperature preparation of  $\text{BaCeO}_3$  through ultrasonic-assisted precipitation for application in solid oxide electrolysis cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 13 - 18.

[5] Bin Lin, Yingchao Dong, Songlin Wang, et al. Stable, easily sintered  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte-based proton-conducting solid oxide fuel cells by gel-casting and suspension spray[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478: 590 - 593.

[6] Kui Xie, Ruiqiang Yan, Xiaoxiang Xu, et al. A stable and thin  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membrane prepared by simple all-solid-state process for SOFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187: 403 - 406.

[7] Shangquan Zhang, Lei Bi, Lei Zhang, et al. Stable  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$  thin membrane prepared by in situ tape casting for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188: 343 - 346.

[8] Ruiqiang Yan, Qingfeng Wang, Guihua Chen, et al. A cubic  $\text{BaCo}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ceramic cathode for solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488: L35 - L37.

[9] Ling Zhao, Beibei He, Zhiqin Xun, et al. Characterization and evaluation of  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, 35: 753 - 756.

[10] Jun Xu, Xiaoyong Lu, Yanzhi Ding, et al. Stable  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte-based proton-conducting solid oxide fuel cells with layered  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488: 208 - 210.

[11] Hanping Ding, Xingjian Xue. Novel layered perovskite  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy 2010, 35: 4311 - 4315.

[12] Bin Lin, Mingjun Hu, Jianjun Ma, et al. Stable, easily sintered  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite cathode[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183: 479 - 484.

[13] Youmin Guo, Ye Lin, Ran Ran, et al. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting  $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 0.8$ ) for fuel cell applications[J]. Journal of Power Sources, 2009, 193: 400 - 407.

[14] Nadja Zakowsky, Sylvia Williamson, John T. S. Irvine. Elaboration of  $\text{CO}_2$  tolerance limits of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolytes for fuel cells and other applications[J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 3019 - 3026.

[15] Wenping Sun, Zhen Shi, Shumin Fang, et al. A high performance  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cell with a cobalt-free  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode[J]. International Journal of Hydrogen Energy 2009, 35: 7925 - 7929.

[16] Hanping Ding, Xingjian Xue. Proton conducting solid oxide fuel cells with layered  $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  perovskite cathode[J]. International Journal of Hydrogen Energy 2010, 35: 2486 - 2490.

[17] Wenping Sun, Litao Yan, Bin Lin. High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 3155 - 3158.

[18] Hanping Ding, Xingjian Xue. A novel cobalt-free layered  $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode for proton conducting solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 4139 - 4142.

[19] Lei Bi, Zetian Tao, Wenping Sun, et al. Proton-conducting solid oxide

fuel cells prepared by a single step co-firing process[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191: 428 - 432.

[20] Lei Bi, Shangquan Zhang, Shumin Fang, et al. A novel anode supported  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 1598 - 1601.

[21] Lei Bi, Zetian Tao, Wenping Sun, et al. Proton-conducting solid oxide fuel cells prepared by a single step co-firing process[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191: 428 - 432.

[22] Kui Xie, Ruiqiang Yan, Xiaorui Chen, et al. A new stable  $\text{BaCeO}_3$ -based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472: 551 - 555.

[23] Lei Bi, Shangquan Zhang, Shumin Fang, et al. A novel anode supported  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 1598 - 1601.

[24] Kui Xie, Ruiqiang Yan, Xingqin Liu. A novel anode supported  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.3}\text{Sn}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte membrane for proton conducting solid oxide fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 1618 - 1622.

[25] Zetian Tao, Zhiwen Zhu, Haiqian Wang, et al. A stable  $\text{BaCeO}_3$ -based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 3481 - 3484.

[26] Chendong Zuo, Shaowu Zha, Meilin Liu, et al.  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells [J]. Advanced Materials. 2006, 18, 3318 - 3320.

[27] Lei Yang, Chendong Zuo, Shizhong Wang, et al. A novel composite cathode for low-temperature SOFC based on oxide proton conductors [J]. Advanced Materials. 2008, 20, 3280 - 3283.

[28] Lei Yang, Chendong Zuo, Meilin Liu. High-performance anode-supported solid oxide fuel cells based on  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (BZCY) fabricated by a modified co-pressing process[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 1845 - 1848.

[29] 凌意瀚. 基于固体氧化物燃料电池应用的基础研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学材料科学, 2013.

- [30] 任铁梅. 固体氧化物燃料电池及其材料[J]. 电池, 1993, 23(4): 191 - 194.
- [31] 郭挺. 固体氧化物燃料电池电解质和阳极材料的制备方法及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学凝聚态物理, 2014.
- [32] 周银, 马桂君, 刘红芹, 等. 固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 3(42): 13 - 18.
- [33] 马桂林, 贾定先, 马桂林.  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  固体电解质燃料电池性能[J]. 化学学报, 2000, 58(11): 1340 - 1344.
- [34] 马桂林, 仇立干, 贾定先, 等.  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  固体电解质的离子导电性及其燃料电池性能[J]. 无机化学学报, 2001, 17(6): 853 - 858.
- [35] 陶宁, 蒋凯. 固体电解质  $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$  的电导率及燃料电池性能[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2001, 24(5): 959 - 962.
- [36] 王金霞, 姚璇, 苏树兵, 等.  $\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  中温电解质的制备及单电池性能[J]. 吉林大学学报(理学版), 2007, 45(6): 1000 - 1002.
- [37] 杨晓蓉, 孙凡.  $\text{BaCe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{29}$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ) 电解质在中、低温天然气燃料电池中的性能研究[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2008, 27(3): 65 - 69.
- [38] H. Matsumoto, K. Takeuchi, H. Iwahara. Electromotive force of  $\text{H}_2\text{-D}_2$  gas cell using high-temperature proton conductors[J]. Solid State Ionics, 1999, 125: 377 - 381.
- [39] Akbar Shabanikia, Mehran Javanbakht, Hossein Salar Amoli, Khadijeh Hooshyari, Morteza Enhessari. Polybenzimidazole/strontium cerate nanocomposites with enhanced proton conductivity for proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature[J]. Electrochimica Acta, 2015, 154: 370 - 378.
- [40] 吕喆, 刘江, 黄喜强, 等.  $\text{SrCe}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_3$  固体电解质燃料电池性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(4): 630 - 633.
- [41] 谭文轶, 钟秦, 孙海波.  $\text{H}_2\text{S}$ -空气质子固体电解质燃料电池制备及电性能研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(6): 766 - 769.
- [42] 王世忠. 高性能镓酸铜基电解质燃料电池[J]. 物理化学学报, 2004, 20(1): 43 - 45.
- [43] 张峰, 陈成, 潘博, 等.  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  在常压合成氨及燃料电池中的应用[J]. 苏州大学学报, 2007, 23(2): 85 - 88.
- [44] M. A. F. Oksuzomer, G. Dönmez, V. Sariboga, et al. Microstructure and