

## 管式固体氧化物燃料电池技术进展

陈汝妍<sup>1</sup>, 高九涛<sup>1</sup>, 高 圆<sup>1</sup>, 张惠宇<sup>1</sup>, 李成新<sup>1,2</sup>

(1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 山东冰轮海卓氢能技术研究院有限公司, 山东 烟台 264002)

**摘 要:** 管式固体氧化物燃料电池(SOFC)的结构特征决定了其高温密封难度低于板式结构, 特殊的管式 SOFC 结构设计可以完全解决高温密封难题, 尤其是在一个管上进行多个单电池串联集成设计的管式 SOFC 结构, 其一个电池管相当于一个小型电堆, 具有独特的高电压小电流的输出特征, 可显著降低管式电池的欧姆极化损失。管式 SOFC 的密封难度降低使得管式电池组堆相对容易, 且电堆运行中的热应力约束较小, 有助于电堆长期稳定运行。与板式电池相比, 其体积功率密度和输出电流密度在同等条件下相对较低。本文综述了国内外管式 SOFC 的典型结构设计, 通过管式 SOFC 的几何结构与电池支撑体的材料类型进行了分类, 包括按电池支撑材料分类的阳极支撑型、阴极支撑型、陶瓷管支撑型、金属/金属陶瓷支撑型, 按照管式 SOFC 的几何形状分类的圆管多节、扁管多节, 单节圆管及单节扁管结构。同时综述了管式 SOFC 的常用材料及常用制备方法, 最后对管式 SOFC 的发展进行了展望。

**关键词:** 管式固体氧化物燃料电池; 支撑材料; 几何结构; 制备方法; 电堆

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1900-17

网络出版时间: 2024-05-08



面对严峻的资源环境问题, 中国于 2021 年发布了《关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》, 在双碳目标下将持续推进能源结构调整, 并逐渐将目光转向可再生能源<sup>[1]</sup>。提升效率是降低碳排放的最直接措施, 合理利用资源及开发利用清洁型能源对中国的发电技术提出了新的要求。在新型发电技术中, 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种在中高温下可以把化学能直接转化为电能的高效、环境友好的全固态化学发电装置<sup>[2]</sup>, 其发电效率可达 55%, 若将 SOFC 与燃气轮机和蒸汽轮机联合循环, 以天然气为燃料时其发电效率可提升至 60%<sup>[3]</sup>, 因此发展 SOFC 技术具有巨大的节能减排潜力。

SOFC 具有三明治结构, 即“阳极-电解质-阴极”3 层核心结构, 多孔的阳极与阴极之间由致密的电解质隔开, 电解质不仅可以将燃料气和空气隔绝, 而且还可以充当离子或质子的传输介质<sup>[4]</sup>。燃料气以氢气为例, 当 SOFC 工作时, 氢气在阳极失

去电子变成氢离子, 电子通过外电路到达阴极, 氧气在阴极得电子变成氧离子, 氧离子在氧浓度梯度的驱动下, 通过电解质中的氧空位传递到阳极, 在阳极电解质界面上与氢离子结合变成水, 生成的水在阳极侧随着燃料气排出<sup>[5]</sup>, 原理如图 1 所示。因此, SOFC 具有以下优点<sup>[6]</sup>: 1) 可以使用氢气、烃类(甲烷)、甲醇等作燃料, 同样的发电效率下 CO<sub>2</sub> 的排放量远少于热机的 CO<sub>2</sub> 排放量, 燃料适用范围广; 2) 无需贵金属作为催化剂, 成本较低; 3) 可在中高温(600~1 000 °C)运行, 电化学反应速度快; 4) 电池各部分均为固体结构, 不会发生漏液与腐蚀现象, 具有较高的化学稳定性; 5) 系统运行过程中排出的大量余热, 与蒸汽轮机等构成联合循环的发电系统, 提高燃料利用率; 6) 电极的极化电阻低, 具有高的电流密度和功率密度。

根据能斯特方程, 单个电池只能产生 1 V 左右电压且功率有限, 为了使得 SOFC 具有实际应用可能, 需要提高 SOFC 的功率, 为此可以将若干个单

收稿日期: 2024-02-01。 修订日期: 2024-03-06。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4001400)。

第一作者: 陈汝妍(1998—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李成新(1974—), 男, 博士, 教授。

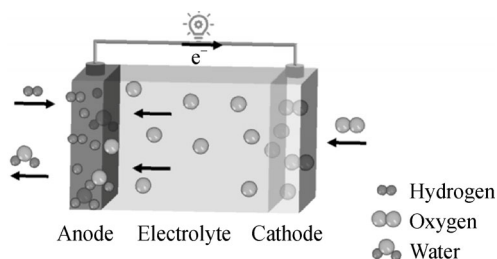
Received date: 2024-02-01. Revised date: 2024-03-06.

First author: CHEN Ruyan (1998—), female, Doctoral candidate.

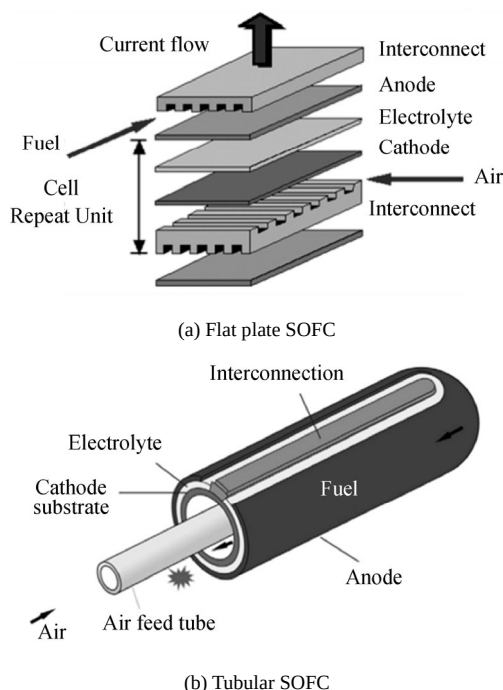
E-mail: 1074421277@qq.com

Correspondent author: LI Chengxin (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: licx@mail.xjtu.edu.cn

图 1 SOFC 工作原理(以  $H_2$  为例)Fig. 1 Working principle of solid oxide fuel cell ( $H_2$  as an example)

电池以各种方式(串联、并联、混联)组装成电池组。为了方便组装,经过多年的发展和优化目前广泛使用的 SOFC 的设计形式主要有管式和平板式 2 种结构,如图 2 所示<sup>[7]</sup>。平板式 SOFC 由于结构简单、制造工艺简单、制备成本低等特点<sup>[8]</sup>吸引了研究人员的广泛关注,电子从阳极侧行进到阴极侧的路径较短能够提供更高的功率密度。但是平板式 SOFC 也存在一定的缺点: 1) 其热稳定性较差; 2) 为了将阴极中的氧气与阳极中的燃料气分离需要较大的密封区域,从而导致密封困难<sup>[9]</sup>。与平板式 SOFC 相比,管式 SOFC 不仅具有 SOFC 的共同特性而且可以简化密封要求,其热稳定性较高、长期热循环的耐受性较高、可以有效缩短启动时间<sup>[10]</sup>。虽然管式 SOFC 功率密度低于平板式 SOFC,但由于管式 SOFC 不存在高温密封难题且可在高压下运行,提高管式 SOFC

图 2 不同结构 SOFC 的示意图<sup>[7]</sup>Fig. 2 Schematic diagram of SOFCs with different structures<sup>[7]</sup>

的运行压力,如在 0.3~0.5 MPa 下加压运行时,输出功率密度可提升约 20%<sup>[11]</sup>。目前国际上基于 SOFC 的联合循环系统均采用管式电池并在高压下运行,例如:美国西门子西屋公司(Siemens-Westinghouse)的 220 kW 管式 SOFC-微型燃气轮机(MGT)联合发电系统在 0.3 MPa 下运行<sup>[12]</sup>、日本三菱(Mitsubishi)重工的 250 kW 管式 SOFC-MGT 联合发电系统在 0.3~0.5 MPa 下运行<sup>[11]</sup>、韩国 LG 公司的 250 kW 管式 SOFC-MGT 联合发电系统在 0.5 MPa 下运行<sup>[13]</sup>。基于联合循环发电对 SOFC 的客观需求,国际市场的发展表明可高压运行的管式 SOFC 更容易与燃气轮机或蒸汽轮机联合循环发电。

管式 SOFC 最早是由美国西门子西屋公司设计的,经过不断发展国际上多家单位演变出了多种不同的圆管和扁管电池结构,如圆管单电池结构、圆管多电池结构、扁管单电池结构和扁管多电池结构。美国西门子西屋公司<sup>[14]</sup>和日本三菱重工<sup>[15]</sup>等公司研发设计的管式 SOFC 采用圆管结构具有良好的高温密封特性,其适合固定式电站的需求并成功示范了百千瓦发电系统,展现了其在能源领域的潜力。英国劳斯莱斯公司<sup>[16]</sup>开发了扁管多电池结构的 SOFC 并示范了百千瓦级电堆。美国西门子西屋公司<sup>[7]</sup>也尝试将圆管单电池结构改变为扁管单电池结构。日本京瓷集团<sup>[17]</sup>借鉴了美国西门子西屋公司的经验将扁管单电池小型化,并且制备成扁管多节电池,产品主要为 1 kW 级的 SOFC 热电联供系统,是目前商业化最成功的扁管电池结构。事实表明扁管电池小型化结构难以做到大功率输出,因此不适合组建大功率电堆,难以满足固定式电站需求。目前为止,日本三菱重工开发的圆管多节 SOFC,该结构可实现高电压小电流的输出并大幅度降低欧姆极化损失,是商业化成熟度最高的圆管式电池产品,其开发的圆管多节 SOFC 已在九州大学、丰田和东京燃气等地进行 200 kW 以上发电系统示范<sup>[18]</sup>,并且日本三菱重工采用圆管多节 SOFC 与蒸汽轮机或燃气轮机构建联合循环发电系统,其分别以煤气化气和天然气为燃料,可将发电效率提高至 60%<sup>[19]</sup>,是目前公开报道的发电领域最高的能源利用方式。

管式 SOFC 电堆的高温集成示范技术难度高,国内对 SOFC 的研究起步较晚且大多以平板结构的 SOFC 研发为主。国内从事大功率管式 SOFC 研发的单位目前有中国科学院大连化学物理研究所和西安交通大学。中国科学院大连化学物理研究所的圆管单电池结构设计理念与早期美国西屋相似,具有

低电压高电流的输出特点, 电池长度约 1000 mm, 空载电压约为 1 V, 其在千瓦级管型 SOFC 电堆成功运行千小时以上的基础上成功研制了 3 kW 级管型 SOFC 电堆, 最高输出功率达到 2.9 kW, 稳定输出功率可达到 2.2 kW 以上<sup>[20]</sup>。西安交通大学基于三菱重工的“高电压低电流”设计理念自主设计开发了一端封闭一端开口的具有金属/金属陶瓷支撑的圆管多节 SOFC 结构, 其在长度 600 mm 电池支撑管上串联集成了 20 节单电池, 空载电压约 20 V, 输出功率为 40 W 时电流仅为 3 A<sup>[3]</sup>, 通过增大电池的有效面积, 输出功率可达 100 W, 同时组建了千瓦级圆管多节 SOFC 电堆。北京理工大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、山东理工大学、广东工业大学、佛山索弗克氢能源有限公司等也进行了管式 SOFC 的研究, 其设计理念与中国科学院大连化学物理研究所相同, 均为不同直径的单管单电池结构。索弗克氢能源有限公司<sup>[21]</sup>针对微管阳极支撑 SOFC 展开研究, 已成功制备出 3 kW 微管电堆, 此外还自主研发了管式固体氧化物燃料电池移动电源, 在 700 °C 的工作温度下可以得到 12 V 的输出电压。氢邦科技<sup>[22]</sup>主要研究用丝网印刷技术制备的阳极支撑扁管单电池, 其电池输出功率可达到 100 W, 已成功实现最大功率密度超过 3 kW 扁管电堆的商业化。

国际管式 SOFC 的结构演变和发展历程表明, 具有“高电压小电流”特征的管式多电池设计理念符合大功率管式电池结构设计, 日本三菱重工依此理念开发的圆管多电池结构 SOFC 满足固定式发电站的需求是目前世界上商业化进程最快的管式 SOFC, 而国内对管式 SOFC 的研究较少且与国外存在显著差距。目前所有的 SOFC 存在一个共性问题, 即运行温度高、高温稳定性和耐久性较差, 而管式 SOFC 相比于其他 SOFC 的制备工艺更为困难且成本较高, 以上问题是限制管式 SOFC 商业化运行的主要原因。为了降低运行温度, 目前公认的研究方向为选择电导率较高的新材料和降低电解质的厚度<sup>[23]</sup>, 为了得到高电压高功率的 SOFC, 主要集中在新材料开发研究上。通常使用纽扣电池测试新材料的性能, 而对单电池长期运行稳定性及耐久性研究较少, 特别对管式多节 SOFC 的研究更少。因此需重点研究管式电堆集成技术、提高管式 SOFC 电堆的效率与稳定性, 同时需要突破低成本电解质薄膜制备技术、提高产品的良品率、开发规模化电池制造技术。总之, 当解决了管式 SOFC 的稳定性问题、耐久性

问题及电池制备的一致性问题后, 方可突破制约管式 SOFC 商业化的瓶颈。

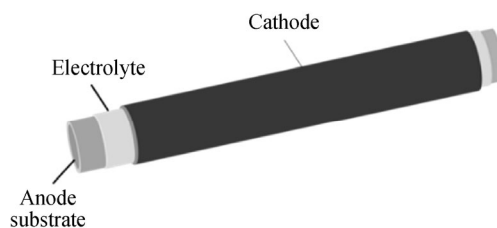
## 1 管式电池结构设计

管式 SOFC 工作温度范围大, 通常在 600~1000 °C 之间均可有效服役, 这一高温特性使其具有出色的电化学性能, 但同时也带来了材料耐久性和热循环等问题。针对这些挑战, 研究人员在管式 SOFC 的结构设计方面取得了显著的进展, 管式 SOFC 根据不同的特点发展出许多不同的类型, 如根据支撑材料划分或根据几何形状划分。

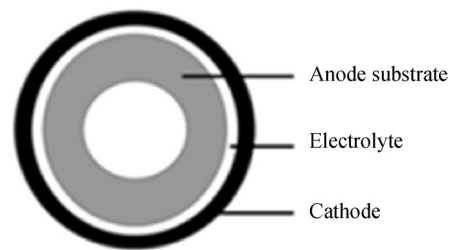
### 1.1 根据支撑材料划分

在 SOFC 中支撑体起到一种机械支撑作用, 支撑体制备完成后需要在该基体上依次完成不同功能层的制备, 因此它必须具有较高机械强度, 并与其他功能层具有良好的高温匹配性, 同时也需要考虑基体上方电池功能层制备方法<sup>[24]</sup>。SOFC 根据支撑材料可以分为自支撑和外支撑。自支撑包括: 阳极支撑、阴极支撑及电解质支撑。外支撑包括: 陶瓷支撑、金属支撑及金属陶瓷支撑。目前, 管状 SOFC 的主流支撑结构为阳极支撑、阴极支撑、陶瓷支撑以及金属陶瓷支撑。

1.1.1 阳极支撑 在自支撑结构的 SOFC 中, 阳极支撑的成本最低, 因此是研究阶段使用最广泛的结构, 其结构如图 3 所示。镍基阳极电导率高且能够显著降低电解质的厚度, 降低欧姆电阻, 与电解质匹配较好, 因此在相对较低的温度下就可以得到较好的



(a) Schematic diagram of anode support tubular SOFC



(b) Cross-sectional view of anode support tubular SOFC

图3 阳极支撑管式 SOFC

Fig. 3 Anode support tubular SOFC

性能<sup>[25]</sup>。在阳极支撑上制备单电池时, 考虑燃料气扩散所需的高孔隙率、氧化反应所需的活性位点以及良好的机械强度是非常重要的, 这些特性决定了管式 SOFC 的性能; 阳极支撑也适合多节电池的结构, 在同一根管上制备多节单电池时需要增加不参加反应的惰性材料作为绝缘层, 因此更需要考虑的是阳极基体的孔隙率以及与绝缘功能层的匹配性。

阳极支撑的 1 个显著缺点是阳极还原后再次氧化的可能性, 阳极的氧化还原伴随着镍较大的体积变化<sup>[26]</sup>, 这可能会产生机械应力导致电池损坏, 使电池发生故障。同时, 阳极支撑也面临着电极支撑的普遍问题: 阳极为起到支撑作用通常做的比较厚(或孔隙率与强度不可兼得), 过厚的阳极将会限制燃料气的扩散, 影响电化学反应速率, 导致浓差极化的产生, 降低电池性能。

**1.1.2 阴极支撑** 阴极支撑管式 SOFC 最早是由西门子西屋公司开发的, 其结构如图 4 所示。一般来说, 阴极支撑电池具有较高的功率密度。在不同工作温度下阴极支撑 SOFC 的性能都是最高的<sup>[27]</sup>, 与电解质支撑相比, 其欧姆极化较小; 与阳极支撑相比, 阴极支撑的管状 SOFC 可以通过减少阳极的厚度来防止阳极氧化还原反应引起的体积变化, 氧化还原循环稳定性较好。因此, 西门子西屋<sup>[14]</sup>开发的电堆均采用这种阴极支撑结构的单管电池, 并在全球示范运行了百千瓦级的 SOFC 发电系统, 其通过巧妙的结构设计使得阴极电流在还原气氛下收集而降低阴极电流的欧姆损失。

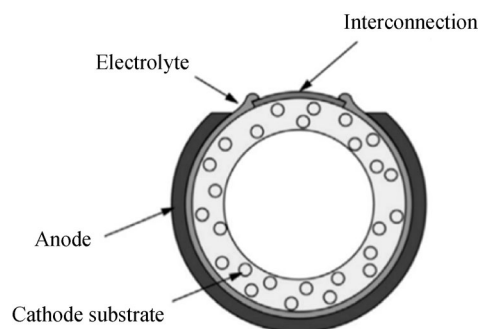


图 4 阴极支撑管式 SOFC(西门子西屋)的截面图<sup>[7]</sup>

Fig. 4 Cross-sectional view of cathode support tubular SOFC (Siemens-Westinghouse)<sup>[7]</sup>

由于阴极材料的电导率相对于阳极材料较小, 阴极材料比其他基体材料昂贵, 所以阴极支撑的电池成本高于阳极支撑<sup>[25]</sup>, 因此阴极支撑 SOFC 并没有得到广泛的应用。而且阴极支撑常被制备成单节结构, 如西门子西屋的圆管单节及扁管单节, 而少有管式多节结构。

**1.1.3 陶瓷支撑** 随着 SOFC 电解质薄膜化研究趋势上涨, 陶瓷支撑开始发展起来。陶瓷支撑体仅起到支撑电池功能层的作用, 不参与导电和化学反应, 同时可以减小电解质及其他功能层的厚度, 有效降低电池的极化<sup>[28]</sup>, 有助于降低 SOFC 的工作温度及提高 SOFC 的性能。为了解决镍基阳极上的碳沉积问题, 惰性基底还可以作为用于承担催化剂的载体, 所述催化剂使得烃燃料能够重整成合成气, 通常是氢气和一氧化碳的混合物<sup>[29]</sup>。陶瓷支撑体通常由较为便宜的材料制备、成本较低, 更适用于商业化发展。陶瓷支撑型 SOFC 的支撑层通常由稳定的陶瓷材料制成<sup>[30]</sup>, 如掺杂氧化锆、镁铝尖晶石或其他氧化物, 这些陶瓷材料在高温和氧化还原环境中具有较好的稳定性, 并且几乎不导电。许多国外知名 SOFC 企业均采用陶瓷材料作为串联结构的 SOFC 支撑材料, 如日本三菱重工使用 CSZ 作为支撑材料<sup>[15]</sup>, 制备出的圆管多节电池单管功率超过 100 W, 其结构如图 5 所示。Rolls Royce 使用镁铝尖晶石作为陶瓷支撑材料, 制备出的扁管多节电池单管功率超过 50 W<sup>[31]</sup>。

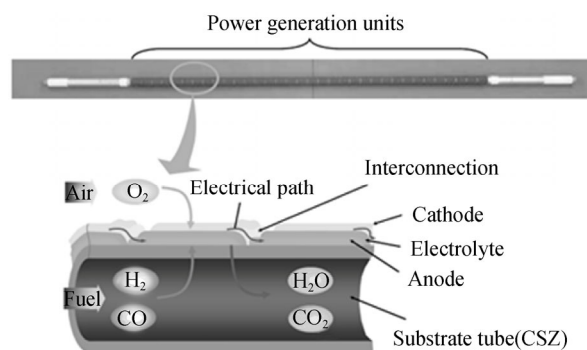


图 5 陶瓷支撑管式 SOFC(三菱重工)的示意图及实物图<sup>[15]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram and physical diagram of ceramic support tubular SOFC (Mitsubishi Heavy Industries)<sup>[15]</sup>

虽然陶瓷支撑型 SOFC 在某些方面具有显著的优势, 但也面临一些挑战: 在 SOFC 中引入额外的材料增加了其设计和制造技术的复杂性, 需要高精度的制造工艺和技术, 还增加了异种陶瓷的界面, 需要考虑支撑材料与其他功能层的烧结收缩匹配性; 功能层薄膜化有可能导致功能层的不连续性, 当其制备在多孔基体上时, 可能会导致电池发生故障影响整节电池的性能; 与阳极支撑相比, 较厚的多孔支撑体可能导致较高的浓差极化电阻, 并且阳极功能层较薄可能会导致 NiO 不连续, 使其导电性降低。

**1.1.4 金属陶瓷支撑** 为了减薄电极与电解质功能层、降低电池极化而发展了陶瓷支撑, 但是多孔

陶瓷材料强度相对较低,其在电池储运与使用过程中容易出现碎裂现象。陶瓷导热较差,陶瓷支撑体通常与电极直接接触,升温速度如果过快会使局部温度不均匀,导致应力开裂从而无法快速启动。然而,金属陶瓷支撑体具有比多孔陶瓷支撑体更好的中低温力学性能且抗热震能力高,当支撑体为热导率及强度更高的金属时,其成本可进一步低。

金属陶瓷支撑的管式电池还可分为 2 种结构:

- 1) 金属陶瓷管为阳极的一部分(阳极支撑),如氢邦科技开发的金属陶瓷支撑的阳极支撑扁管结构;
- 2) 金属陶瓷管不是阳极的一部分,主要是支撑作用,如西安交通大学开发的金属陶瓷支撑<sup>[3]</sup>的圆管多节和扁管多节结构,该结构采用金属陶瓷支撑体,通过调整支撑体的热膨胀系数(CTE)可以得到金属陶瓷支撑体;通过合理的结构设计,采用导电的支撑体可以将阳极或阴极的电流从高温区收集到低温区,降低电池的欧姆极化,可以避免在管式电池中使用贵金属作为汇流功能。

根据 Zhang 等<sup>[3]</sup>对金属陶瓷支撑管式 SOFC 的研究,金属陶瓷支撑管可使用 Ni/氧化钇稳定氧化锆(YSZ)或 Ni50Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等金属陶瓷材料,该材料可以通过调控金属和陶瓷相的含量使其与电解质的 CTE 接近,采用挤出成型、注浆成型或喷涂等方式制备支撑管,随后在支撑体上制备镁铝尖晶石或掺杂氧化锆的绝缘层,接着在金属陶瓷支撑管的绝缘层上,以设定的间距制备一定数量的单电池,每节单电池由阳极、电解质、阴极层叠构成,连接体可以采用金属或陶瓷导电材料作为连接体,将邻近 2 个电池的阳极及阴极连接起来,其结构如图 6 所示,经过测试,单管电池电压可达到 29 V,功率达到 100 W。此外,京瓷也使用过渡金属氧化物或过渡金属作为支撑材料,如 NiO 或 Ni 和绝缘性陶瓷 MgO 或 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 MgO 的混合物,制备出的扁管单电池单功率超过 10 W<sup>[32]</sup>。

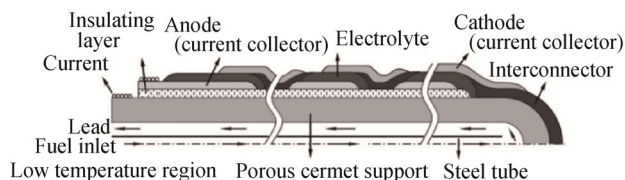


图 6 金属陶瓷支撑管式 SOFC 的断面示意图<sup>[3]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of the cross-section of a cermet support tubular SOFC<sup>[3]</sup>

## 1.2 根据几何形状划分

管式 SOFC 也可以根据几何结构和尺寸进行分

类,目前已经开发出来的几何形状管式结构中圆管状和扁管状 SOFC 是研究最广泛的 2 种结构。

**1.2.1 圆管 SOFC** 圆管 SOFC 经过不断的发展,由圆管单节发展到圆管多节电池。圆管单节电池由美国西门子西屋提出的,其采用整个管状结构作为 1 个电池单元,最初西门子西屋采用氧化钙稳定氧化锆(CSZ)陶瓷材料作为支撑结构<sup>[4]</sup>,在基体上依次沉积阴极、电解质、阳极,由于陶瓷材料的孔隙率与强度不可兼得,此结构固有的气阻使电池产生了较大的浓差极化。为了降低空气的扩散阻力,西门子西屋<sup>[14]</sup>采用阴极支撑制备圆管单节电池,如图 4 所示,实验证明阴极支撑的圆管单电池性能明显高于陶瓷支撑 SOFC,且单电池有效面积越大单电池的输出功率越大,西门子西屋使用 1.5 m 长的圆管单节电池设计了 1 套小型 SOFC 系统,当时的管状设计消除了电池密封难题,与平板电池相比具有明显的优势。

在西门子西屋的基础上,日本三菱重工开发的圆管多节电池缩小了单电池的尺寸,通过在 1 根 1.5 m 长的管上制备多个串联电池来提高单管输出电压<sup>[33]</sup>,采用具有较高强度的绝缘陶瓷材料作为支撑体,功能层从里往外依次是阳极电解质阴极,并使用陶瓷连接体将单电池串联起来,其结构如图 5 所示。多个电池单元的组合可以提供更高的功率,与圆管单节电池相比,降低了纵向电流传导路径使得电池系统在相对较小的空间内提供更多的电力。日本三菱重工开发的管式电池可在高压下运行,单管电池可以达到 100 W 的发电水平<sup>[15]</sup>,大大提高其输出功率密度;其还可实现低温区密封高温区发电,降低密封难度,具有高电压低电流的特点,将低电流直流转变为交流,满足电网要求。圆管多节电池的低电流可以使欧姆损耗降低,与圆管单节电池相比可降低制备成本。另外三菱设计的圆管多节 SOFC 气体扩散性得到了改善,降低了阴极和电解质之间的界面电阻和阴极的纵向电阻,其管状电池在 0.65 V 下达到了 151 W 的最大功率输出,成功进行了 1400 h 的连续运行没有明显衰减,且热循环稳定性较高<sup>[33]</sup>。随后日本三菱重工开发了 250 kW 圆管结构电堆与 MGT 组合的新型加压混合发电系统<sup>[34]</sup>,成功制备了兆瓦级混合发电系统,但其有以下缺点:

- 1) 由于单管上的多电池为串联结构,当有 1 个电池出现问题将会导致整根管失效,损耗较大;
- 2) 另外相对于平板电池来说,其制备工艺更为复杂且制造成本较高。

西安交通大学在圆管多节电池基础上自主研发了一端密封的圆管多节电池, 即竹节管式电池。与三菱重工相比, 竹节管式电池自密封性能更好, 仅需单端密封, 对电堆约束较小。目前, 使用热喷涂技术制备出了内径为 21 mm 的 30 节圆管多节电池, 800 °C 时电池最大输出功率可以达到 110 W。

对于圆管 SOFC 来说, 体积功率密度与电池管径成反比, 减小圆管的直径并满足支撑强度, 能够最大限度地发挥管式 SOFC 的独特优势<sup>[35]</sup>。国内外已经开展了许多针对微管 SOFC 的研究, 1990 年 Singhal 和 Kendall 成功制备出以直径约 1 mm 的 YSZ 微管作为支撑体的微管 SOFC<sup>[36]</sup>。通常微管直径为毫米级, 其微型结构带来了更高的表面积和更短的离子电子传输距离, 从而提高了功率密度; 由于微管结构的独特设计, 微管 SOFC 通常能够更快地达到工作温度, 因而更容易实现快速启动; 微管结构对热循环具有较好的稳定性, 即在电池温度发生变化时, 微管 SOFC 能够更快速地适应和响应, 减少了由于温度变化而引起的热应力问题; 微管电池通常较小, 生产和制造成本较低, 此外微管电池的小型化还有助于更轻松地批量生产。这些优势<sup>[37-38]</sup>使得微管 SOFC 电池在便携发电和移动电源方面有出色表现, 微管式 SOFC 在制备工艺和结构设计方面均获得了快速的发展, 因此微管式 SOFC 具有广阔的应用前景。Lawlor 等<sup>[39-40]</sup>详细的介绍了微管 SOFC 的结构、材料、几何设计及电池性能优化等。自支撑的微管 SOFC 受到了广泛的研究, 而外支撑结构的微管 SOFC 则鲜有研究, Hedayat 等<sup>[41]</sup>使用 3YSZ 作为陶瓷支撑微管, 分别涂覆 NiO-SSZ/SSZ/LSM-SSZ 作为功能层, 在 1250 °C 的温度下共烧结成功获得致密的电解质, 800 °C 最大功率密度可达到 616 mW·cm<sup>-2</sup>, 并且 50 h 内在 700 °C 和 400 °C 之间进行 50 次热循环后完好无损, 表明惰性基底支撑的微管 SOFC 对于具有重复启动和关闭循环的移动的应用的潜力。

圆管式 SOFC 的广泛适用性源于其独特的性能特点, 其高温密封容易以及电堆热应力低的特点使得电堆容易进行大功率设计, 同时容易与燃气轮机和蒸汽轮机联合循环发电而更适合于分布式功能的需求, 此外其也在多个小型场景中展现出优越性能。但由于管式 SOFC 使用的电解质需要高温(通常在 700~1000 °C, 甚至更高)才能实现高效能的电化学反应, 因此高温下材料降解和耐久性问题、热膨胀、热应力将会对电池带来不利影响, 增加了热管理复

杂性。对于大直径的圆管电池, 运行时加热速度过快可能会导致电池的破裂, 通常需要几十分钟甚至更长时间。另外, 在管式结构中气体的均匀分布和流动是至关重要的, 由于管的长度较长, 极有可能发生气流不均匀的情况, 这会影响电池的性能。Fan 等<sup>[42]</sup>对 1 个 20 节电池串联的管状 SOFC 模型的运行温度、开路电压、电流密度进行了模拟, 研究发现温度升高和燃料消耗会导致电池电压的不均匀分布, 燃料最充足的地方温度最高、开压最高, 随着燃料的消耗, 温度降低开压降低, 可以通过调整管的长度、单管上单电池数量、单电池最优发电面积、各功能层厚度等得到最优电池管输出功率及开路电压, 针对这些影响因素可以对电池进行模拟分析得到最优性能, 再进行实验验证及优化, 从而得到具有最优性能的圆管多节电池。对于微管 SOFC 来说, 其主要问题为集流引线较为困难, 管外壁的电极通常使用银线缠绕, 但在直径为 2 mm 甚至更小的管内引线将会非常困难, 同时可能会影响电池的密封。另外, 电池的一致性和质量难以保证, 需要更加严格的制造和工程控制, 限制了其在一些商业应用中的竞争力。

**1.2.2 扁管** 扁管 SOFC 结合了平板式电池的优势, 提供了相对较大的表面积, 从而增加了电池的功率, 这使得扁管 SOFC 在相对较小的体积内能够提供更多的电力。扁管 SOFC 还结合了管式电池的密封性良好的优势, 仅需对进气口进行密封即可。扁管 SOFC 通常由扁平的基体及 2 个平面上的功能层组成, 这些层均沿着 1 个平面排列, 扁管电池的结构使得它们更容易进行堆叠和集成为更大功率的电池系统, 以满足不同规模的能源需求。扁管电池主要开发企业为美国西门子西屋公司、日本京瓷以及韩国 LG。扁管电池同圆管电池一样, 也可分为扁管多节和扁管单节, 扁管多节又如圆管多节一样, 在扁管平面制备多个单电池, 使用连接体连接, 并且可在扁管 2 个平面设置多个电池。

对于西门子西屋开发的扁管单节电池, 也被称为高功率密度电池(HPD), 依旧采用阴极支撑的单节结构, 仅基体上制备 1 个电池, 另一平面制备连接体, 连接体与下一个电池的阴极相连, 从而便于集成电堆。西门子西屋电气公司经过对 HDP 型电池的几何参数的系统研究<sup>[43]</sup>, 开发了具有不同流道的 HPD 电池, 通常会在电池名称后附上表示扁管内流道数量的数字, 图 7 示出了 HDP5 的结构, 其具有 5 个空气流道。西门子西屋电气公司还开发了具有

三角形流道的 Delta 型 HPD 电池, 如图 7 所示。Iyengar 等<sup>[44]</sup>利用模拟比较了西门子西屋 8 个流道的 Delta 型 HPD 电池与 5 个流道的 HPD 5R1 电池, 结果表明 Delta 型 HPD 电池具有更好的性能。此外 Lu 等<sup>[45–46]</sup>研究了 HPD 电池流道数对扁平管 SOFC 性能的影响, 结果表明, 在相同的电池活性表面积下 HPD 型 SOFC 的性能优于管式 SOFC, 增加流道数量可以提高 HPD 型 SOFC 的整体性能, 并且在流道的数量不太多时增加流道数量可以提高开路电压, 随着流道数量的增加这种影响减小。此外, 在低电流密度下(小于  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 流道数量对开路电压的影响可以忽略不计。Lu 等的研究还表明输出功率几乎与流道数量成比例, 因为增加的流道数量直接增加了扁平管 SOFC 的活性表面。对扁管电池来说, 增加流道数量不一定会增大开路电压, 但会大大增加其功率密度。

后来日本京瓷在 HPD 电池的基础上, 与东京燃气合作开发了分段串联(SIS)电池堆<sup>[32]</sup>, SIS 电池堆用的电池就是扁管多节电池, 其具体结构如图 8b 所示。由图 8b 可见, 在一个支撑扁管上形成 16 个单电池(在支撑扁管的每一侧上形成 8 个单电池), 每个单电池具有 Ni-YSZ 阳极、YSZ 电解质和

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 阴极, 燃料通过扁管内的流道扩散到每个电池, 空气从扁管的外表面供应到阴极, 电流在一侧纵向流动, 另一侧方向则相反。SIS 电池采用绝缘性较高的氧化镁基多孔陶瓷基体, 不仅材料成本更低, 还利于设置多节电池。采用陶瓷互联材料, 不需要金属连接体, 这将使电堆耐久性 & 稳定性更高, 串联结构具有高电压/低电流的发电特点, 低电流可以降低材料的欧姆损耗, 并且高压可以直接转化为 480 V 交流电, 满足电网的要求。因此京瓷与东京燃气、电力工业中央研究所和九州大学合作, 对 1 个由 4 个 SIS 电池组成的电堆(共 64 节单电池)的耐久性进行了研究<sup>[47]</sup>, 除去人为因素外, 电堆稳定运行 8000 h 后电压衰减率只有 5%, 随后将 36 个输出功率为 11 W 的单管电池组装成电堆, 用于热电联供系统, 输出功率可达到 400 W, 稳定运行将近 6000 h 发电效率降低不到 2%。

Rolls Royce 制备的集成平板固体氧化物燃料电池(IP-SOFC)与京瓷结构类似, 属于扁管多节电池<sup>[31]</sup>, 均采用陶瓷支撑体及陶瓷连接体, 其结构如图 8a 所示, 该电池同样采用镁铝尖晶石陶瓷材料作为支撑, 但与京瓷的区别在于添加了 1 层阻挡层, 防止镍镁反应形成无限固溶体, 如无阻挡层将会使阳极的极

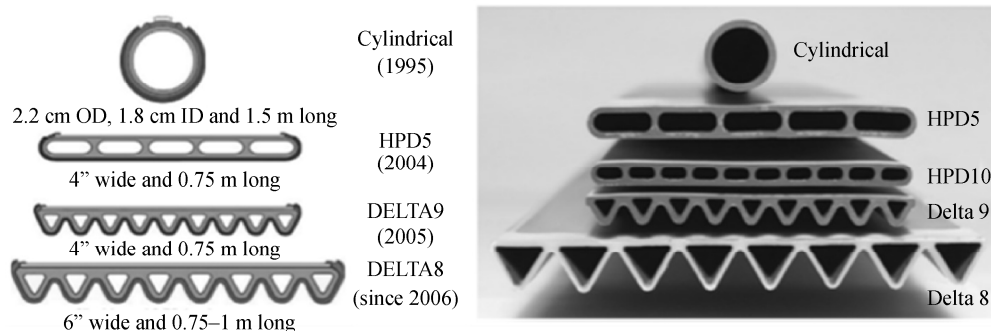
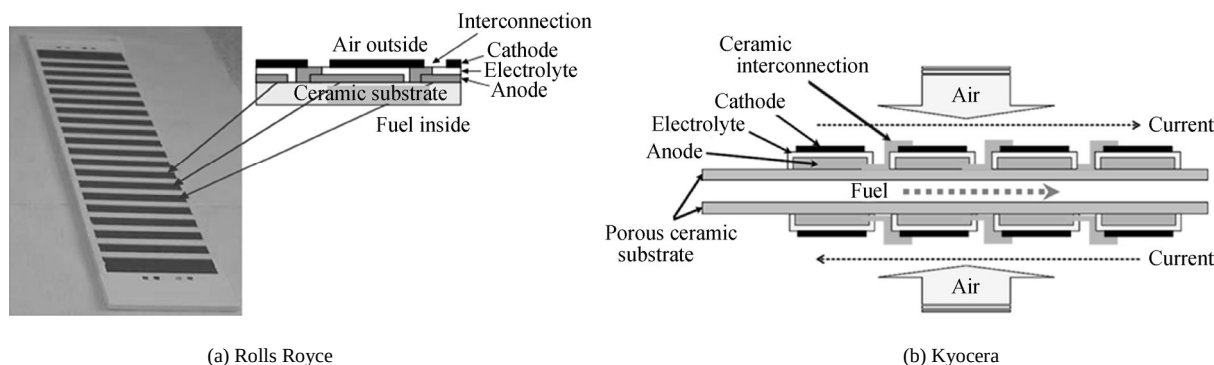


图 7 西门子西屋公司开发的不同结构 SOFC 支撑体<sup>[7]</sup>

Fig. 7 SOFC supports of different structures developed by Siemens-Westinghouse<sup>[7]</sup>



(a) Rolls Royce

(b) Kyocera

图 8 不同类型扁管 SOFC 的示意图及实物图<sup>[13]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram and physical diagram of different types of flat tube SOFC<sup>[13]</sup>

化增加,进而减小电池的性能。由图 8a 可见,其上方依次制备阳极、电解质、阴极、连接体,燃料在电池内部流动,空气在电池外扩散,与京瓷的 SIS 电池并无明显差异,因此 IP-SOFC 具有与京瓷 SIS 电池几乎相同的优势。Almutairi 等<sup>[48]</sup>对 Rolls Royce 制备的 3 片相同的 SOFC 的耐久性展开研究,其中 2 片扁管电池在 900 °C、30min 内还原完全;另一个扁管电池在 900 °C、60 min 内还原完全,该电池相对来说还原速度更缓慢,结果表明还原速度缓慢的电池性能在 200 h 内提高 1.5%。Almutairi 等还对管的耐久性进行了测试,结果表明由于欧姆电阻增加和连接体的损坏,使管的性能加速降低,在 900 °C、1 A 的恒定电流下还原速度更快的电池测试超过 1 200 h,而还原更慢的电池超过 4 940 h,两者的平均电压退化率分别为 1.3%/1000 h 和 1.5%/1000 h。

扁管电池存在气流分布不均的问题,气体分布均匀才能确保发生均匀的电化学反应。与圆管电池相比,扁管电池内的流道数目更多,确保气体的均匀分布可能需要更复杂的设计和工程。理想情况下,当氢气在流道内均匀分布时,才能得到完美的电池性能,从而使整个电池的电流密度均匀。然而在实际情况中由于流道位于不同的位置,想要得到均匀的气体分布变得更加困难,一般扁管边缘侧的流道氢扩散量最小,每个流道中氢含量的变化将会导致不均匀的电流密度和温度分布。因此必须详细研究性能与形状之间的相关性。实验证明随着流道数量的增多平均电流密度也越大,但存在密封材料阻塞流道入口的风险,且使入口的宽度大于出口也会大大增加平均电流密度,这是由于出入口宽度不同从而使流道内部加压,从而提高电池性能<sup>[49]</sup>。Khazaee 等<sup>[50]</sup>通过数值模拟研究了流道形状对 SOFC 性能影响,结果表明矩形流道的性能更好,而梯形通道的性能较差。Park 等<sup>[51]</sup>对支撑体厚度和流道直径进行了模拟研究,结果表明当燃料气流道直径减小 50% 时,平均电流密度降低 14.6%;当支撑体厚度增加 50% 时,平均电流密度会降低 10.2%。另外,不同功能层厚度对扁管电池性能也有一定的影响,阳极层厚度为 0.25 mm 时电池功率最高,增加电解质厚度会使欧姆阻抗增加,但在高温下电导率增加将会抵消掉一部分欧姆阻抗,反而使性能提高<sup>[52]</sup>。

不论是何种支撑材料或支撑结构,都面临一些挑战。Masahiro 等<sup>[53-54]</sup>对不同类型的 SOFC 进行了 3 000~11 000 h 的耐久性试验和性能因素分析,包括三菱日立电力系统的圆管多节 SOFC、京瓷的扁管

多节 SOFC、东陶的微管 SOFC 等,结果表明阴极过电压和极化是各类型 SOFC 性能劣化的主要因素,其中扁管多节及圆管多节 SOFC 表现出优异的稳定性。尽管 SOFC 存在不少的问题,但在研究人员和工程师们的不断努力下,材料、制造工艺和设计一直在不断进步,以推动 SOFC 的性能、可靠性和其在实际应用中的发展。

## 2 管式电池常用材料

在管式多节电池中,阳极电解质和阴极连接体组成 1 个单元,将这些单元重复制备就可以得到 1 个几伏甚至几十伏的高电压,因此这些功能层材料的选择是非常重要的,不仅取决于各组分的独立性,而且还取决于材料之间的相容性,如化学稳定性和热匹配性。

### 2.1 阳极材料

燃料气体在阳极发生氧化反应,失去的电子通过连接体或外电路传输给阴极,因此阳极必须是对燃料气有催化作用的材料,并且还需要具有氧离子传导路径,这就要求阳极材料需要是离子电子的混合导体。为提高阳极的电化学反应活性,需要将阳极层设置为有一定厚度的多孔层,通常孔隙率为 30%~40%(体积分数),这样可以有效的提高三相界面(气相、离子导体及电子导体之间的交界处)的有效面积,提高电化学反应活性区,降低活化极化及浓差极化对电池性能的影响。阳极层需要和电解质层接触良好,同时在还原环境下,需要保持良好的化学稳定性,与电解质及基体之间不发生化学反应,CTE 互相接近。

目前最常用的阳极材料就是金属陶瓷复合材料,镍是最常用的金属材料,陶瓷材料通常取决于使用的电解质材料,如商业上最常用的是 YSZ,组成 Ni-YSZ 阳极材料。以 Ni-YSZ 阳极材料为例,Ni 是纯电子导电相,YSZ 是离子导电相,当 Ni 含量低于 30%(质量分数)时,电导率主要由 YSZ 决定,随着 Ni 含量的增加,逐渐变为 Ni 主导的电子导电相,电导率逐渐增加,从而使阻抗降低<sup>[55]</sup>。然而不能为了高电导率无限增加 Ni 的含量,这会导致 CTE 失配,导致电池运行过程中的破损,此外高镍含量比低镍含量的阳极烧结退化更快。研究人员发现在不同成分含量中 40%Ni(质量分数)和 60%YSZ 的复合材料具有几乎最低的电阻<sup>[35]</sup>,目前最常用的 NiO 与 YSZ 的比例为 40%~60%(质量分数)。为了确保阳极层的孔隙,除了 NiO-YSZ 在还原过程中还原成

Ni 可以获得均匀的孔隙, 还需要额外添加适量的造孔剂, 当孔隙率在 30%~40% 能够确保浓差极化影响较小, 为燃料气在阳极中的扩散提供路径<sup>[56]</sup>, 使 Ni、YSZ、孔隙这 3 部分形成了电子传输、离子传输以及气体扩散的联通路程。

然而, Ni 基阳极还有一些缺点。经计算氧化镍还原过程中有 40% 的体积收缩, 镍的氧化过程中会有 66% 的体积膨胀, 镍的氧化/还原循环会引起体积变化和微观结构缺陷, 这将会损耗电池的电化学性能, 因此在运行过程中, 需要使阳极一直处于还原气氛中。另外, 燃料灵活性是 SOFC 最独特的优势之一, 然而这一优点在镍基阳极上尚未完全体现, 当阳极对含碳燃料进行电化学催化时, 大量的碳会迅速生成并直接沉积在阳极上, 堵塞活性反应位点, 阻碍燃料/气体流动破坏微结构, 导致 SOFC 性能下降和失效。此外, Ni 的粗化和迁移也会影响 SOFC 的长期稳定性, 管式 SOFC 更适合于高温运行, Ni 通过团聚来降低比表面积从而降低自由能, 所以温度越高, Ni 的粗化越严重, 这将会导致三相界面的减少, 使电池极化增加导致 SOFC 性能衰减。

为了解决镍基金属陶瓷材料的缺陷或寻找其替代材料, 研究人员进行了大量的研究工作。与贵金属(金、钯、铑、铂、银)结合是减少积碳的有效途径之一<sup>[57]</sup>, 但考虑到成本问题, 不可能大规模应用; 将 YSZ 换成离子电子的混合导体, 如氧化铈掺杂的氧化钆(GDC)提高三相界面的面积<sup>[58]</sup>, 也不失为一种良好的解决办法。研究人员还发现了更耐积碳的钙钛矿基阳极材料, 如掺杂 La 的钛酸锶材料, Marina 等<sup>[59]</sup>报道了在氢气中制备的  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 的电导率在  $80\sim 500\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  之间, 并进行了电池测试证明了掺杂钛酸盐作为 SOFC 阳极的潜力。

## 2.2 电解质材料

电解质在 SOFC 中发挥着巨大的作用, 且电解质决定了 SOFC 的工作温度。电解质必须是可以传导离子或者质子的电子绝缘材料, 氧离子导体的电解质是把氧离子从阴极传导到阳极, 对于质子导体来说则相反; 在氧化还原及高温下应具有良好的稳定性, 且应当与其他功能层的 CTE 匹配良好; 电解质漏气将会导致电池的开路电压降低, 电解质层为了防止氧气与燃料气反应因此必须做到完全致密。

电解质中最常用的材料为锆基电解质, 通过向氧化锆中添加与  $\text{Zr}^{4+}$  半径相似的阳离子( $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ )作为稳定剂固溶进氧化锆中, 使氧化锆

在使用过程中不发生相变, 并且电荷补偿效应产生了更多氧空位, 从而提高了氧化锆的电导率。目前 YSZ 是 SOFC 中最常用的氧化锆电解质材料, 其电导率约为  $0.1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), 而在这些掺杂剂中, 氧化钪稳定的氧化锆(SSZ)显示出比 YSZ 更高的离子电导率, 可达到  $0.3\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[60]</sup>, 这是由于与  $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  之间的尺寸失配相比,  $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Sc}^{3+}$  之间的尺寸失配更小, 缺陷缔合的能量更小, 增加了迁移率并因此增加了电导率。Hedayat 等<sup>[60]</sup>使用 SSZ 作为阳极支撑微管 SOFC 的电解质,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时功率密度超过  $700\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 并且在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下稳定运行 50 h 以上, 表现出优异的热循环稳定性。Hedayat 等<sup>[41]</sup>以 3YSZ 陶瓷支撑微管作为基体, SSZ 作为电解质, 在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时以氢为燃料的陶瓷支撑微管 SOFC 的最大功率密度为  $183\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

YSZ 作为最常用的 SOFC 电解质, 其电导率远远不如电极材料的电导率, 所以存在较大的欧姆极化, 目前人们公认的电解质优化趋势是电解质减薄或使用电导率较高的材料, 从而提高电池的性能。

$\text{CeO}_2$  是萤石结构, 在还原气氛下  $\text{CeO}_2$  发生还原反应产生氧空位, 同时  $\text{Ce}^{4+}$  还原为  $\text{Ce}^{3+}$  引入了电子导电性, 因此  $\text{CeO}_2$  是离子与电子的混合导体。氧化铈基电解质在低温下的性能远高于 YSZ, 如  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时其离子电导率比 YSZ 高约 5 倍, 其中掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (SDC) 和  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GDC) 后氧离子电导率最高。然而电子导电性的存在容易使电池内部发生内短路, 降低开路电压, 为降低电子电导所带来的不利影响, 通常在电解质和阳极之间增加 1 层纯氧离子导体, 如 GDC 可以跟 YSZ 制备成双层电解质, 降低电子电导的同时还可以防止 Sr 和 Zr 的反应, 但 GDC 在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  时会与 YSZ 形成新相  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , 使电导率降低, 因此一般使用 SDC 与 YSZ 制备双层电解质。三菱重工采用电子离子导体 SDC 来减小阳离子迁移, 在常压下进行了超过 7000 h 的长期稳定性测试, 衰减率为  $0.25\%/1000\text{ h}$ <sup>[61]</sup>, 使用该结构可使空气电极与电解质之间的界面电阻降低 25%, 使用 SDC 作为中间层的降解速率比使用 LSM-YSZ 中间层的速率低, 从  $0.83\%/1000\text{ h}$  降低到  $0.38\%/1000\text{ h}$ <sup>[62]</sup>。Yue 等<sup>[63]</sup>制备了阳极支撑微管 SOFC, GDC 作为电解质材料, 孔隙率达 64.6% 的纳米蜂窝 GDC-LSCF 阴极, 在  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $1450\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时功率密度为  $475\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Milcarek 等<sup>[64]</sup>研究了 SDC 与 GDC 分别作为 YSZ 双层电解质时对阳极支撑微管 SOFC 性能的影响, SDC 厚度为 1.7

$\mu\text{m}$  时, 在  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  下最大功率密度达  $1004\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , GDC 厚度为  $1.6\text{ }\mu\text{m}$  时, 在  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  下功率密度达到达到最高  $800\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (LSGM)是目前已知低温下具有最高电导率的电解质材料, 电导率在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  可达到  $0.1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 相同温度下远远高于 YSZ。但是 LSGM 容易存在杂相, 且烧结温度较高制备较为困难, 一般通过添加氧化铝来降低烧结温度并提高其力学性能。LSGM 与 Ni 的化学相容性比较差,  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时当 Ni 的含量在  $0\sim 0.05\%$  (摩尔分数, 下同) 时, LSGM 的电导率随着 Ni 的取代量增加而降低; 当 Ni 的含量为  $0.05\%\sim 0.50\%$  时, 在晶界处反应形成新相  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ , 含量大于  $0.2\%$  时, 新相不断增多构成导电通道, NiO 开始析出, 空穴电导率增大。LSGM 中掺杂小于  $10\%$  (摩尔分数) 的 Co 将会提高氧离子电导率, 且电导率不随氧分压变化。Liu 等<sup>[65]</sup>使用 LSGM 作为电解质支撑微管, 厚度为  $263\text{ }\mu\text{m}$ ,  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  下最大功率密度为  $178\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

质子导体相对于氧离子导体来说可以在更低的温度下运行, 质子导体具有较低的活化能和较高的电导率, 因此具有更高的效率。质子导体将氢离子从阳极传导到阴极, 与氧离子导体电解质相反, 所以水蒸气不会在阳极产生进而不会影响阳极的反应。目前常用的质子导体电解质为  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY),  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY),  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYYb) 等。Vafaeenezhad 等<sup>[66]</sup>报道了 BCZYYb 电解质材料的阳极支撑管式 SOFC 的制备, 所研究的燃料电池的管径、长度分别为  $6\text{ mm}$ 、 $4\text{ cm}$ 。Zhu 等<sup>[67]</sup>使用 NiO 和 BCZYYb 来作为阳极支撑体, BCZYYb 作为电解质探究了不同材料的阴极层, 使用 BCFZY 阴极, 在  $500$ 、 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  下最大功率密度分别达到  $164$ 、 $308\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $517\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。尽管质子导体 SOFC 表现出了更高的性能, 但电子电导较高、稳定性较差等问题还没有得到完美的解决, 因此主要集中在实验室阶段的纽扣电池研究中, 目前还没有公开报道过管式质子导体固体氧化物燃料电池电堆的机构。

### 2.3 阴极材料

氧气在阴极发生还原反应变成氧离子, 阳离子通过电解质中的氧空位传递到阳极, 与氢离子反应生成水, 因此阴极应当与阳极具有同样的特点, 高离子电子电导率、高稳定性及高孔隙率。常用的阴极材料为一些金属材料或钙钛矿材料, 但金属材料如铂价格昂贵, 限制了其应用。

目前, 一些钙钛矿结构的材料通常被用于 SOFC 的阴极, 如  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) 和  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)。LSM 是最常用的阴极材料, LSM 属于 p 型半导体, 在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时电导率可以达到  $100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 其电导率虽然不如 LSCF, 但由于其 Sr 的含量小于  $30\%$  (摩尔分数), 因此  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下与 YSZ 的化学相容性较好, 经常与 YSZ 混合用作 SOFC 的阴极。在长期运行中, LSM 也存在一些缺陷, 如与 YSZ 生成高电阻相, 降低 SOFC 的性能, Mn 元素的迁移也是引起 LSM 阴极衰减的原因之一。三菱重工采用电阻最低的  $50\%$  (体积分, 下同) YSZ ( $2\text{ }\mu\text{m}$ ) +  $50\%$   $\text{LaSrCaMnO}_3$  ( $3\text{ }\mu\text{m}$ ) 作为阴极材料, 制备了圆管多节 SOFC ( $\varnothing 22\text{ mm}\times 550\text{ mm}$ ), 研究发现<sup>[68]</sup>以  $\text{LaSrCaMnO}_3$  作为阴极明显降低了电池电阻, 并在  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.4\text{ MPa}$ 、 $300\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下工作, 其输出密度为  $210\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。LSCF 是典型的混合离子和电子导体, 然而 LSCF 阴极易与 YSZ 电解质反应, 在电池制备过程和运行期间形成绝缘相 ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  或  $\text{SrZrO}_3$ ), 其最终增加燃料电池的欧姆电阻和阴极的极化电阻, 可在 YSZ 与阴极材料之间设置氧化铈基电解质, 可以抑制 LSCF 和 YSZ 之间的反应。Yao 等<sup>[63]</sup>制备了阳极支撑微管 SOFC 以 GDC 作为电解质材料, 孔隙率达  $64.6\%$  的纳米蜂窝 GDC-LSCF 阴极, 在  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  时电流密度为  $1450\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时功率密度达到最高为  $475\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Rahman 等<sup>[69]</sup>研究了 LSM 和 LSCF 作为多孔阴极支撑微管对 YSZ 电解质化学稳定性影响, 当烧结温度达到  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, LSCF/YSZ 中会形成高电阻相, 而在  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时钴相被破坏。与此相反, LSM/YSZ 在烧结过程中表现出较好的稳定性, 只有少量的烧绿石相存在, LSM/YSZ 在高温烧结时具有更好的相容性和稳定性, 在较高的烧结温度下其机械强度、透气性、晶体结构和孔隙率都能达到较好的状态。Hart 等<sup>[70]</sup>以 LSM 和 GDC 混合物为原料, 采用浆料喷涂技术制备了功能梯度阴极, 并于与传统 LSM-YSZ 阴极进行了对比。结果表明阴极掺入 GDC 后性能比 YSZ 更好, 尤其是在  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  更明显, 在  $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烧结的样品有较低水平的晶粒生长, 使活性表面积增加, 与在  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烧结的样品相比其极化电阻降低。

### 2.4 连接体材料

连接体是提高 SOFC 体积功率密度最重要的结构, 可将多个单独的 SOFC 单电池连接起来, 对于管式 SOFC 来说, 连接体具有分离燃料气和氧气的功能。连接体能够连接 2 个电池的阳极及阴极, 除

了具有高温及化学稳定性以外, 还需要具有较高的电子电导率, 另外为了分离燃料气和氧气, 连接体层也要设置为致密层。连接体可以分为金属或陶瓷连接体, 金属连接体一般为合金材料, 其成本低、易加工、导电导热性能优良, 但由于存在高温氧化、高温蠕变、阴极 Cr 毒化等问题, 因此通常只应用于中低温 SOFC 设计。针对管式单节电池, 一般阴极侧选用钙钛矿结构的导电陶瓷, 阳极侧选用镍毡; 管式多节电池大多数使用陶瓷连接体, 目前满足条件的陶瓷连接体只有少数的钙钛矿材料, 如铬酸镧及钛酸镧材料。

纯  $\text{LaCrO}_3$  电导率较低属于 p 型半导体材料, 随着氧分压的降低其电导率也随之降低, 通常需要在 A 位用碱土金属元素(如 Sr、Ca)部分取代 La 元素以提高电子空穴浓度增强其导电性能。在还原气氛下由于氧空位产生引起的离子电荷补偿机制,  $\text{LaCrO}_3$  基材料电导率会下降 1 到 2 个数量级, 使得电池的欧姆电阻显著增大。 $\text{LaCrO}_3$  基连接体中的 Cr 在烧结过程中易挥发, 即使在超过  $1\ 600\ ^\circ\text{C}$  的高温烧结也难以获得足够高的致密度, 内掺 Al, Sr, Ca 可降低 Cr 的挥发。为了缓解 Cr 挥发问题, Dwivedi 等<sup>[71]</sup>在  $1\ 000\sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$  形成不同时熔融的多相铬酸盐从而促进烧结, 通过等离子喷涂技术成功制备了致密连接体层。当烧结温度高于  $1\ 300\ ^\circ\text{C}$  时,  $\text{LaCrO}_3$  会与 Ni 阳极反应生成  $\text{NiCrO}_4$ 。此外 Ca 掺杂的  $\text{LaCrO}_3$  也不能与 Ni 阳极共烧, 其易在界面处形成  $\text{NiCrO}_4$  和  $\text{CaCrO}_3$ 。尽管  $\text{LaCrO}_3$  基材料是目前研究最成熟的陶瓷连接体, 因高昂的成本、复杂的致密化工艺和在还原气氛下低电导率的本征属性难以克服的问题, 最终限制了其在 SOFC 市场化领域的应用。

纯  $\text{SrTiO}_3$  为立方晶系结构, 其化学结构稳定、电导率较低, 也需要通过掺杂等手段提升其导电性能, 如利用  $\text{La}^{3+}$  取代部分 A 位的  $\text{Sr}^{2+}$ , La 掺杂可使  $\text{Ti}^{4+}$  变为  $\text{Ti}^{3+}$ , 产生自由电子从而提高钛酸锶的电导率。作为一种 n 型半导体氧化物,  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$  (LST) 的导电性能受到制备条件、气氛和温度等的影响显著。氧气条件下制备的 LST 表现为离子导电的性质<sup>[72]</sup>, 随着温度提高电导率提高, 电导率低于  $10\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  但满足作为连接体的要求; 而氢气中制备的 LST 具有较高的电导率<sup>[73]</sup>可作为阳极的备选材料, 因为其晶格氧易脱出可以产生较多的自由电子。还原气氛下制备的 LST 与常用电解质 YSZ 的热膨胀系数相当, 所以更适合于作为常用管式 SOFC 的连接体材料。为了寻求高性能的材料体系,

Huang 和 Gopalan 利用 LST 对氧分压较为敏感的特性提出了双层互连的概念<sup>[74]</sup>, 在阳极侧(还原气氛)和阴极侧(氧化气氛)分别制备 1 层致密的 n 型半导体和 p 型半导体膜。Xu 等<sup>[75]</sup>报道了  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  双层连接体, 可以与管状阳极共烧结制备, 证明了具有 n 型 LST 和 p 型(La, Sr) $\text{MnO}_3$  (LSM) 的双层互连的可行性。Park 等<sup>[76]</sup>采用柠檬酸辅助 Pechini 法制备了用于阳极支撑的扁管型 SOFC 连接体  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$  和 A 缺位  $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$  材料, 空气中烧结还原气氛下处理后电导率为  $9\sim 18\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 满足 SOFC 互连的电导率要求, 成功在多孔扁管阳极支撑 SOFC 上制备出了薄且致密的  $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$  薄膜。

尽管传统材料性能不佳, 但新开发的材料未被证明能达到商业化要求, 因此各种材料的搭配方案在很大程度上将不会进行大规模的调整。

### 3 管式电池常用制备方法

对于不同类型的管式 SOFC, 存在不同的基体及功能层的制备方法, 依据是否需要高温烧结可以划分为湿化学法和喷涂法。湿化学法包括丝网印刷、挤出成型、相转化法、流延法等; 喷涂法包括大气/低压等离子喷涂、激光沉积、电化学气相沉积等。湿化学法一般需要高温烧结, 烧结温度为  $1\ 300\ ^\circ\text{C}$  以上, 因此容易带来一些高温副反应生成杂相, 从而影响电池性能。使用湿化学法时还要考虑收缩匹配性的问题, 收缩不匹配时将会导致功能层开裂脱落, 影响电池成品率。湿化学法一般都比较简单, 操作方便, 成本较低。喷涂法制备出功能层后, 无需经过高温烧结阶段, 但是其精度较低, 无法制备尺寸较小的功能层, 如  $2\ \text{mm}$  甚至尺寸更小的连接体。对于体积较大的圆管 SOFC, 基体和功能层均可采用热喷涂的制备方法, 此外基体还可采用注浆成型、挤出成型等工艺, 制备功能层时也可考虑曲面丝网印刷、电化学气相沉积、浸渍等方法。对于扁管基体, 考虑到基体内的流道, 一般使用挤出成型的方法; 当制备扁管 SOFC 功能层时, 通常使用丝网印刷、热喷涂技术制备; 微管体积较小, 一般使用挤出成型、相转化法、浸渍法制备支撑体, 使用浸渍, 刷涂及丝印等方法制备功能层, 对于微管功能层的制备, 浸渍法是最方便、成本低且成功率高的方法。

#### 3.1 丝网印刷

丝网印刷是通过一定的压力, 将油墨通过丝网

的孔洞附着在承印物上的一种丝印方式, 该技术在 SOFC 的电解质薄膜化中发挥了巨大的作用, 可以实现各个功能层的丝印, 研究人员使用丝网印刷等方法使电解质的厚度降低到  $5\sim 10\ \mu\text{m}$ , 且大大降低了制备成本, 促进了管式 SOFC 的商业化进程。丝网印刷不仅可以丝印平面承印物如扁管 SOFC, 也可以在曲面进行丝印如圆管 SOFC, 印刷时刮刀始终垂直于承印物固定, 圆管基体随网板移动而转动。在使用丝网印刷制备 SOFC 时, 影响丝印质量的因素有很多, 包括但不限于丝网时丝网的张力, 丝网的目数及材质, 刮刀的软硬程度, 刮刀的角度、压力及移动速度, 网板距承印物的距离(网距), 各功能层浆料的固含量、粘度等。在进行丝印工作时, 需要统筹考虑各个影响因素, 根据丝印出图案的质量及时调整各个参数, 如出现洇墨现象时, 需及时调整网距及刮刀的距离; 在丝印 SOFC 的功能层时, 可以通过不同的丝网目数和浆料粘稠度来调整所需厚度。Axel 等<sup>[77]</sup>就使用丝网印刷技术在电解质生坯上成功制备了小于  $10\ \mu\text{m}$  的阳极, 随后进行共烧, 由于丝印和共烧增强了阳极和电解质的结合, 单电池测试表明新阳极结构具有较低的极化电阻。Zhang 等<sup>[78]</sup>采用丝网印刷技术在 NiO-YSZ 多孔阳极基体上制备致密的 YSZ 电解质薄膜, 制备的 Ni-YSZ/YSZ ( $31\ \mu\text{m}$ )/LSM-YSZ 单电池在  $850\ ^\circ\text{C}$  下的最大功率密度为  $1\ 300\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。三菱重工后期制备的圆管多节电池功能层均采用丝网印刷技术制备, 可得到  $5\sim 200\ \mu\text{m}$  的薄膜<sup>[68]</sup>。

### 3.2 挤出成型

陶瓷挤出成型是一种将陶瓷泥料通过模具在一定的压力下获得具有复杂结构的陶瓷生坯, 然后在高温下烧结, 得到具有较高强度的陶瓷基体的制备技术。使用挤出成型制备的陶瓷材料具有较好的力学性能, 且适合于批量加工, 一致性较高<sup>[79]</sup>。在 SOFC 的制备工艺中, 通常选择挤出成型制备 SOFC 支撑体, 其中粉料的种类、粒径, 挤出参数, 烧结温度和烧结添加剂等均会对支撑材料产生一定的影响。Liang 等<sup>[79]</sup>对制备过程中的工艺参数及影响因素进行了全面的研究, 分析了这些因素对制备出的支撑材料烧结性能的影响。在管式 SOFC 中, 根据不同的流道形状及数量, 可以设计出不同的挤压模具。一般来说, 用于挤压成型的基体都是多孔材料, 如阳极支撑、阴极支撑或陶瓷支撑, 在保证其强度的同时, 通常都需要添加一些造孔剂如淀粉、碳材料等。为确保基体的质量及一致性, 需要在每批基

体的生产过程中密切监测化学成分、尺寸、机械强度、热膨胀系数、热循环收缩率和孔隙率等<sup>[80]</sup>。西门子西屋公司开发的管式阴极支撑 SOFC 的基体便是通过挤出成型技术制造<sup>[71]</sup>, 制造阴极支撑基体的浆料是由阴极粉末、溶剂、有机粘合剂和造孔剂组成, 生坯挤出后先进行干燥, 再经过较低温度的水平排胶预烧和高温吊烧的两步烧结, 经过此流程生产出来的基体具有良好的微观结构和良好的机械强度。

### 3.3 相转化法

相转化法是目前最常用的微管基体制备方法。相转化法可以得到具有孔隙梯度的非对称结构, 外侧是均匀分布的小孔隙, 内侧为树枝状的孔隙组成的较大孔隙, 非常适合于气体传输扩散, 可显著降低浓差极化。在制备中空纤维时需要聚合物浆料(有机溶剂及聚合物)和非溶剂(外凝聚剂), 由于溶剂与非溶剂之间的混合会导致溶剂相的不稳定性而使相分离, 一般采用聚醚砜(PES)用作聚合物粘合剂, N-甲基 2-吡咯烷酮(NMP)用作溶剂, 与粉末混合形成浆料, 将浆料倒入模具加入非溶剂致使相转化发生实现微管支撑体的制备<sup>[81]</sup>。Ren 等<sup>[82-83]</sup>研究了聚合物浆料黏度及非溶剂对 YSZ-NiO 阳极支撑体显微结构的影响。增加溶剂 NMP 的量有利于树枝状孔和大孔隙的形成, 增加聚合物 PES 的量可以形成完全生长的树枝状孔, 但两者过量都将会抑制树枝状孔的形成甚至会导致树枝状孔隙消失。非溶剂中乙醇或异丙醇的存在会抑制树枝状孔的生长, 随着乙醇或异丙醇浓度的增加, 在制备的管状阳极支撑体的顶部可以观察到薄的致密层, 目前的实验证明以水为非溶剂制备的阳极支撑体的微管 SOFC 具有最好的性能, 在  $750\ ^\circ\text{C}$  时电池的最大功率密度可达  $606\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 表明阳极中较长的指状孔可以改善阳极中气体的传输, 降低阳极浓差极化。

### 3.4 流延法

流延法是较为成熟的一种薄膜成型方法, 将粉末与溶剂、分散剂、粘结剂、塑化剂混合得到流延浆料, 通一定高度的刮刀移动, 经溶剂挥发干燥后得到具有一定厚度的生坯膜。当使用流延法制备支撑材料时, 需要使用热压技术将多层薄膜结合在一起<sup>[84]</sup>。目前一种新的方法流延成型和等静压结合制备微管 SOFC 基体得到了研究者的关注, Timurkutluk 等<sup>[85]</sup>使用该方法来制造功能梯度阳极支撑微管 SOFC, 通过流延成型生产阳极条带, 接着将这些条带缠绕在金属棒上然后进行等静压, 于  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  预烧, 然后将其他功能层通过浸渍的方法制备在阳极支撑微

管上, 通过在相同条件下进行的微结构研究和电化学性能测试进行评价, 结果表明具有孔隙率梯度阳极支撑微管电池得到了  $645 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  的功率密度。Altan 团队<sup>[86]</sup>把流延成型和等静压成型工艺制备阳极支撑微管 SOFC 与挤出成型制备的 SOFC 进行了对比, 发现流延-等静压制备的基体的机械强度更高, 但挤出成型制备的 SOFC 电化学性能更好, 这是由于新工艺制备过程中基体会出现分层现象而导致的。接着 Altan 等<sup>[87]</sup>又研究了流延-等静压不同工艺参数对材料的机械强度、显微组织和电化学性能的影响, 从而解决基体分层问题。

### 3.5 热喷涂

热喷涂是一种材料累加成型工艺, 通过加热涂层材料使其变成熔融状态, 熔融颗粒高速撞击到基体上变形铺展粒子, 快速冷却凝固的过程, 形成固

态扁平粒子, 大量粒子堆叠形成具有层状结构和一定厚度的涂层。等离子喷涂是由直流电驱动的等离子电弧作为热源, 其射流中心温度高达  $20\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上可将陶瓷粉末及金属材料加热至熔融状态。等离子喷涂法制备的涂层具有结合强度高、自动化程度高等优点, 因此在制备大尺寸管式 SOFC 上具有一定的优势。在可燃芯棒上可以喷涂有一定厚度的管式 SOFC 基体, 通过控制等离子喷涂的工艺参数如喷涂距离, 电弧功率, 喷枪移动速度等, 可以实现对涂层微观组织结构的设计调控。制备 SOFC 的各个致密或多孔功能层, 当使用惰性气体作为工作气体, 喷涂材料不易氧化, 并且在制备过程中不会由于高温发生额外的副反应<sup>[88]</sup>。西屋公司使用了大气等离子喷涂技术(APS)在多孔阴极基体上制备了致密电解质膜, 在对喷枪功率、一次和二次气流、送

表 1 不同管式 SOFC 的材料体系、制备方法及性能

Table 1 Material systems, preparation methods and properties of different tubular SOFCs from the previous literature

| Structure                | Support                                                           | Materials                                                                                   | Preparation method                               | Permeance                                                                                                                            | Reference |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Single-tube, multi-cell  | Metal-ceramic ( $\text{Ni}_{50}\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{LSM}$                                               | Plasma spraying                                  | $40.5 \text{ W}$ ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                                   | [3]       |
| Microtubule              | Ceramic (YSZ)                                                     | $\text{NiO}-\text{ScSZ}/\text{ScSZ}/\text{LSM}-\text{ScSZ}$                                 | Dip coating                                      | $183 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [41]      |
| Plates                   | Electrolyte                                                       | $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{YSZ}/\text{LSM}$                          | Screen printing                                  | $250 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                    | [59]      |
| Microtubule              | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{ScSZ}/\text{ScSZ}/\text{LSM}-\text{ScSZ}$                                 | Dip coating                                      | $715 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [60]      |
| Microtubule              | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{GDC}/\text{LSCF}-\text{GDC}$                        | Dip coating                                      | $475 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [63]      |
| Microtubule              | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{SDC}/\text{LSCF}-\text{SDC}$                        | Dip coating and wet powder spray                 | $1\,004 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                    | [64]      |
| Microtubule              | Electrolyte                                                       | $\text{NiO}-\text{LDC}/\text{LDC}/\text{LSGM}/\text{LCNCO}-\text{LSGM}$                     | Dip coating                                      | $178 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [65]      |
| Single-tube, single-cell | Metal supported (Ni)                                              | $\text{NiO}-\text{BZCYYb}/\text{BZCYYb}/\text{LSCF}-\text{BZCYYb}$                          | Dip coating                                      | $326 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<br>$67 \text{ h}$ ( $0.7 \text{ V}$ , $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) | [66]      |
| Single-tube, single-cell | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{BZCYYb}/\text{BZCYYb}/\text{BCFZY}$                                       | Brushing                                         | $517 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [67]      |
| Flat tube, multiple-cell | Ceramic                                                           | $\text{YSZ}/\text{LSM}-\text{GDC}$                                                          | Slurry spraying                                  |                                                                                                                                      | [70]      |
| Flat tube, single-cell   | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{LST}$                                                          | Dip coating and screen printing                  |                                                                                                                                      | [76]      |
| Microtubule              | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{LSM}-\text{YSZ}$                                    | Dip coating                                      | $0.584 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                     | [80]      |
| Microtubule              | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{LSM}-\text{YSZ}$                                    | Phase inversion and dip coating                  | $606 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [82]      |
| Microtubule              | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{LSM}-\text{YSZ}$                                    | Phase inversion and dip coating                  | $437 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [83]      |
| Microtubule              | Anode                                                             | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{LSM}-\text{YSZ}$                                    | Tape casting, isostatic pressing and dip coating | $0.645 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                     | [85]      |
| Single-tube, multi-cell  | Metal-ceramic ( $\text{Ni}_{50}\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{LSM}/\text{Ni}_{50}\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | Plasma spraying                                  | $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [89]      |
| Flat tube, multiple-cell | Ceramic (YSZ)                                                     | $\text{NiO}-\text{ScSZ}/\text{ScSZ}/\text{LSCF}$                                            | Dip coating and screen printing                  | $522 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                                                                       | [90]      |

条件<sup>[7]</sup>。此外, Li 等<sup>[89]</sup>采用热喷涂技术成功制备出了金属陶瓷支撑的管式 SOFC, 在 800 °C 和 900 °C 粉速率和冷却效果进行了广泛的参数研究后, 西门子西屋公司最终确定了用 APS 制造 8YSZ 层的工艺时, 内径为 21 mm 的单管和 20 个电池串联的最大输出功率分别达到 31 W 和 40.5 W, 在 800 °C 时的最大功率密度达到 200 mW·cm<sup>-2</sup> 以上。

目前, 日本三菱从热喷涂法变成了丝网印刷法, 并且一直延用至今; 佛山索弗克氢能源有限公司采用浸渍的方法制备微管 SOFC; 关于管式 SOFC 的实验论文多采用湿化学法制备, 国内外企业和高校的发展历程证明了湿化学法将是以后制备管式电池的主要方法, 因此湿化学法具有较大的发展空间且更易于商业化。

## 4 结论与展望

本文结合了国内外公司、高校的研究进展及研究历程, 针对管式固体氧化物燃料电池的结构、材料及制备方法进行了综述。

管式 SOFC 的最大特征就是高温密封性能相对容易, 电堆集成及运行时热应力较低。每种管式电池结构都具有自己的特点, 一般来讲多节管式结构更适合大功率化, 单节的管式电池更适合小型的系统。目前无论何种结构的单电池, 已经有较为成熟的材料体系, 可以得到稳定的电池性能, 现在科研人员主要集中在新材料的开发制备、工艺的优化及对不同碳氢燃料电池的开发上。在诸多管式结构的电池支撑, 圆管多节和扁管多节电池更适合做成单管大功率输出, 这种多节结构设计电池的主流是单管超过 100 W 输出, 更适合被大型的分布式功能系统所采用。采用金属或金属陶瓷支撑结构的管式电池, 可以大幅度提升 SOFC 的启动速率, 由于 SOFC 与 SOEC 为可逆结构, 管式电池还可以作为电解池使用, 这种启动速度快的电池也更适合与光伏与风电的耦合, 实现能源的高效利用。对于管式多节电池来讲, 一个电池管就相当于一个电堆, 因此管式电池的制造工艺相对复杂, 其商业化进程落后于平板电池。对于管式多节电堆来说, 存在电池阵列的排列, 热交换, 气流分布等问题, 目前实验数据公开报道不多。

尽管管式 SOFC 还存在一些挑战, 但经过科学家和工程师们的努力, 研究新材料和技术创新来改善 SOFC 技术的性能、稳定性和可靠性, 从而提高其在可持续能源领域的应用前景, 使商业化的

SOFC 技术在世界各地落地。

## 参考文献:

- [1] 新华社. 中共中央国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见[EB/OL]. [2021-10-24]. [https://www.gov.cn/zhengce/2021-10/24/content\\_5644613.htm](https://www.gov.cn/zhengce/2021-10/24/content_5644613.htm)
- [2] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(54): 27643-27674.
- [3] ZHANG S L, LI C X, LIU S, et al. Thermally sprayed large tubular solid oxide fuel cells and its stack: Geometry optimization, preparation, and performance[J]. J Therm Spray Technol, 2017, 26(3): 441-455.
- [4] 孙克宁. 固体氧化物燃料电池[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [5] 代安娜, 许林峰, 税安泽. 固体氧化物燃料电池的研究与进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(增刊 1): 234-238.  
DAI Anna, XU Linfeng, SHUI Anze. Bull Chin Ceram Soc, 2015, 34(Suppl 1): 234-238.
- [6] 刘少名, 邓占锋, 徐桂芝, 等. 欧洲固体氧化物燃料电池(SOFC)产业化现状[J]. 工程科学学报, 2020, 42(3): 278-288.  
LIU Shaoming, DENG Zhanfeng, XU Guizhi, et al. Chin J Eng, 2020, 42(3): 278-288.
- [7] HUANG K, SINGHAL S C. Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review[J]. J Power Sources, 2013, 237: 84-97.
- [8] 曹静, 王小博, 孙翔, 等. 基于固体氧化物燃料电池的高效清洁发电系统[J]. 南方能源建设, 2020, 7(2): 28-34.  
CAO Jing, WANG Xiaobo, SUN Xiang, et al. Southern Energy Construction, 2020, 7(2): 28-34.
- [9] LI G D, GOU Y J, QIAO J S, et al. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: From materials to applications[J]. J Power Sources, 2020, 477: 228693.
- [10] 宋世栋, 韩敏芳, 孙再洪. 管式固体氧化物燃料电池堆的研究进展[J]. 科学通报, 2013, 58(21): 2035-2045.  
SONG Shidong, HAN Minfang, SUN Zaihong. Chin Sci Bull, 2013, 58(21): 2035-2045.
- [11] KOBAYASHI Y, TAKENOBU K, ANDO Y, et al. Development of the next generation large scale SOFC toward realization of hydrogen society[J]. Proc Mech Eng Congr Jpn, 2015, 52(2): 111-116.
- [12] QIAN Z. High-efficiency power generation - review of alternative systems[R]. 978-92-9029-569-3, London SW18 1DD: IEA Clean Coal Centre, 2015: 23.
- [13] AGNEW G D, TOWNSEND J, MORITZ R R, et al. Progress in the development of a low cost 1MW SOFC hybrid[C]//Volume 7: Turbo Expo 2004. Vienna, Austria. ASMEDC, 2004: 2-4.
- [14] SINGHAL S C. Progress in tubular solid oxide fuel cell technology[J]. Proc Vol, 1999, 19(1): 39-51.
- [15] KOBAYASHI Y, ANDO Y, KISHIZAWA H, et al. Recent progress of SOFC-GT combined system with tubular type cell stack at MHI[J]. ECS Trans, 2013, 51(1): 79-86.
- [16] TRASINO F, BOZZOLO M, MAGISTRI L, et al. Modelling and performance analysis of the Rolls-Royce Fuel Cell Systems Limited: 1 MW plant[J]. J. Eng. Gas Turbines Power, 2011, 133(2): 021701.
- [17] ONO T, MIYACHI I, SUZUKI M, et al. Development of residential SOFC cogeneration system[C]// IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2011.

- 18:132007.
- [18] BARRETT S. Mitsubishi Hitachi to integrate SOFC with micro gas turbine for Kyushu University demonstration [J]. *Fuel Cells Bulletin*, 2014, 2014:1.
- [19] KOJI I, HISATOME N, NAGATA K, et al. Development of 25kW class SOFC module[J]. *ECS Trans*, 2007, 7(1):39–43.
- [20] 中国科学院大连化学物理研究所. 我所管式固体氧化物燃料电池堆研究又上新台阶 [EB/OL]. [2010–10–28]. [http://www.dicp.cas.cn/xwdt/kyjz/201811/t20181119\\_5187034.html](http://www.dicp.cas.cn/xwdt/kyjz/201811/t20181119_5187034.html).
- [21] 佛山索福克氢能源有限公司. 研发出国内首款“铅笔式”燃料电池 [EB/OL]. [2018–11–07]. <http://www.isofcdynamic.com/Home/New/29>.
- [22] 浙江氢邦科技有限公司. 高性能平管型SOFC电堆性能再创新高 [EB/OL]. [2022–04–29]. <http://www.h2-bank.com/content/?62.html>.
- [23] AHMAD M Z, AHMAD S H, CHEN R S, et al. Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(2): 1103–1120.
- [24] KUTERBEKOV K A, NIKONOV A V, BEKMYRZA K Z, et al. Classification of solid oxide fuel cells[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12(7): 1059.
- [25] CHELMEHSARA M E, MAHMOUDIMEHR J. Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(32): 15521–15530.
- [26] WALDBILLIG D, WOOD A, IVEY D G. Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes[J]. *J Power Sources*, 2005, 145(2): 206–215.
- [27] YU Z D, LIU S J, ZHENG F, et al. Effects of the different supported structures on tubular solid oxide fuel cell performance[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2016, 11(12): 10210–10222.
- [28] HEDAYAT N, DHRUBA P, DU Y. Inert substrate-supported microtubular solid oxide fuel cells based on highly porous ceramic by low-temperature co-sintering[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 579–587.
- [29] SHAIKH S P S, MUCHTAR A, SOMALU M R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 51: 1–8.
- [30] WANKMULLER F, MEFFERT M, RUSSNER N, et al. Multi-scale characterization of ceramic inert-substrate-supported and co-sintered solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55: 11120–11136.
- [31] ALMUTAIRI G, DHIR A, BUJALSKI. Direct operation of ip-solid oxide fuel cell with hydrogen and methane fuel mixtures under current load cycle operating condition[J]. *J Fuel cells*, 2014, 14(2): 231–238.
- [32] MATSUZAKI Y, NAKAMURA K, SOMEKAWA T, et al. Multimodal assessment of durability and reliability of flattened tubular SIS stacks[J]. *ECS Trans*, 2013, 57(1): 325–333.
- [33] NISHIURA M, KOGA S, KABATA T, et al. Development of SOFC-micro gas turbine combined cycle system[J]. *ECS Trans*, 2007, 7(1): 155–160.
- [34] SHINICHI S, SUZUKI S, SUTO T, et al. Study on coal syngas applicability to SOFC module[J]. *J ECS Transactions*, 2019, 91(1): 99.
- [35] YU J H, PARK G W, LEE S, et al. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode[J]. *J Power Sources*, 2007, 163(2): 926–932.
- [36] SINGHAL S C, KENDALL. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications[M]. Elsevier, 2003.
- [37] KENDALL K. Progress in microtubular solid oxide fuel cells[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2010, 7(1): 1–9.
- [38] ROY B R, SAMMES N M, SUZUKI T, et al. Mechanical properties of micro-tubular solid oxide fuel cell anodes[J]. *J Power Sources*, 2009, 188(1): 220–224.
- [39] LAWLOR V. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities) [J]. *J Power Sources*, 2013, 240: 421–441.
- [40] LAWLOR V, GRIESSER S, BUCHINGER G, et al. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2009, 193(2): 387–399.
- [41] HEDAYAT N, PANTHI D, DU Y H. A novel method to fabricate inert substrate-supported microtubular solid oxide fuel cells by selective leaching[J]. *ECS Trans*, 2017, 78(1): 1781–1789.
- [42] FAN J H, SHI J X, ZHANG R Y, et al. Numerical study of a 20-cell tubular segmented-in-series solid oxide fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2023, 556: 232449.
- [43] DIGIUSEPPE G. High power density cell development at siemens Westinghouse[J]. *Proc Vol*, 2005, 07(1): 322–332.
- [44] IYENGAR A K S, DESAI N A, VORA S D, et al. Numerical investigation of a delta high power density cell and comparison with a flattened tubular high power density cell[J]. *J Fuel Cell Sci Technol*, 2010, 7(6): 1.
- [45] LU Y X, SCHAEFER L. Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2006, 153(1): 68–75.
- [46] LU Y X, SCHAEFER L, LI P. Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell Part I. Heat/mass transfer and fluid flow[J]. *J Power Sources*, 2005, 140(2): 331–339.
- [47] KAWABATA Y. Development and field test of residential SOFC co-generation system with all-ceramics-segmented cells[C]// International Gas Union Research Conference, 2011, Japan.
- [48] ALMUTAIRI G, KENDALL K, BUJALSKI W. Cycling durability studies of IP-SOFC[J]. *Int J Low-Carbon Tech*, 2012, 7(1): 63–68.
- [49] PARK J, BAE J, KIM J Y. The current density and temperature distributions of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cells affected by various channel designs[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36(16): 9936–9944.
- [50] KHAZAEI I, RAVA A. Numerical simulation of the performance of solid oxide fuel cell with different flow channel geometries[J]. *Energy*, 2017, 119: 235–244.
- [51] PARK J, BAE J, KIM J Y. A numerical study on anode thickness and channel diameter of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cells[J]. *Renew Energy*, 2012, 42: 180–185.
- [52] MUSTAFA C F, MUSTAFA I, SENAY Y. Effects of physical properties and operating parameters on numerically developed flat-tube solid oxide fuel cell performance[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(60): 23136–23145.
- [53] YOSHIKAWA M, YAMAMOTO T, YASUMOTO K, et al. Degradation analysis of SOFC stack performance: Investigation of cathode sulfur poisoning due to contamination in air[J]. *ECS Trans*, 2017, 78(1): 2347–2354.
- [54] YOSHIKAWA M, YAMAMOTO T, ASANO K, et al. Performance degradation analysis of different type SOFCs[J]. *ECS Trans*, 2015, 68(1): 2199–2208.
- [55] 刘欣. 固体氧化物燃料电池中 Ni–YSZ 阳极的稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- LIU Xin. The Stability of Ni–YSZ Anode in Solid Oxide Fuel Cells [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [56] SHRI PRAKASH B, SENTHIL KUMAR S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel

- cell: A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 36: 149–179.
- [57] 邵晴, 罗凌虹, 关成志, 等. 固体氧化物电池 Ni-YSZ 燃料电极长期稳定性研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(5): 759–779.
- SHAO Q, LUO L H, GUAN Z C, et al. *Journal of ceramics*, 2022, 43(5): 759–779.
- [58] WANG W, QU J F, BARROS J S, et al. Recent advances in the development of anode materials for solid oxide fuel cells utilizing liquid oxygenated hydrocarbon fuels: a mini review[J]. *J Energy Technology*, 2019, 7(1): 33–44.
- [59] MARINA O. Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate[J]. *Solid State Ion*, 2002, 149(1–2): 21–28.
- [60] HEDAYAT N, PANTHI D, DU Y H. Fabrication of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells by sequential dip-coating and reduced sintering steps[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 258: 694–702.
- [61] KOBAYASHI Y, ANDO Y, NISHIURA M, et al. Recent progress of SOFC combined cycle system with segmented-in-series tubular type cell stack at MHI[J]. *ECS Trans*, 2013, 57(1): 53–60.
- [62] YOSHIDA S, KABATA T, NISHIURA M, et al. Development of SOFC–GT combined cycle system with tubular type cell stack[J]. *ECS Trans*, 2011, 35(1): 105–111.
- [63] YAO Y, WANG C P, MA Y, et al. Preparation and performance of a nano-honeycomb cathode for microtubular solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(13): 5229–5236.
- [64] MILCAREK R J, AHN J. Micro-tubular solid oxide fuel cell polarization and impedance variation with thin porous samarium-doped ceria and gadolinium-doped ceria buffer layer thickness[J]. *J Electrochem Energy Convers Storage*, 2021, 18(2): 021004.
- [65] LIU Y X, WANG S F, HSU Y F, et al. Characteristics of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -supported micro-tubular solid oxide fuel cells with  $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  cathodes[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(11): 5703–5713.
- [66] VAFAEENEZHAD S, SANDHU N K, HANIFI A R, et al. Development of proton conducting fuel cells using nickel metal support[J]. *J Power Sources*, 2019, 435: 226763.
- [67] ZHU L Z, O'HAYRE R, SULLIVAN N P. High performance tubular protonic ceramic fuel cells via highly-scalable extrusion process[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(54): 27784–27792.
- [68] TOMIDA K, KABATA T, HISATOME N, et al. Improvement of tubular type cell stack[J]. *ECS Trans*, 2007, 7(1): 173–180.
- [69] AB RAHMAN M, OTHMAN M H D, FANSURI H, et al. Effect of sintering temperature on perovskite-based hollow fiber as a substrate for cathode-supported micro-tubular solid oxide fuel cell[J]. *J Aust Ceram Soc*, 2021, 57(4): 1199–1208.
- [70] HART N T, BRANDON N P, DAY M J, et al. Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2002, 106(1–2): 42–50.
- [71] DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(44): 23988–24013.
- [72] CHENG J Q, GONG J Y, YUE S, et al. Electrochemical investigation of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  synthesized in air for SOFC application[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, 51(8): 1175–1188.
- [73] HASHIMOTO S, POULSEN F W, MOGENSEN M. Conductivity of  $\text{SrTiO}_3$  based oxides in the reducing atmosphere at high temperature[J]. *Journal of alloys and Compounds*, 2007, 439(1–2): 232–236.
- [74] HUANG W H, GOPALAN S. Bi-layer structures as solid oxide fuel cell interconnections[J]. *J Power Sources*, 2006, 154(1): 180–183.
- [75] XU Y J, WANG S R, LIU R Z, et al. A novel bilayered  $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  interconnector for anode-supported tubular solid oxide fuel cell via slurry-brushing and co-sintering process[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(3): 1338–1341.
- [76] PARK B K, LEE J W, LEE S B, et al. La-doped  $\text{SrTiO}_3$  interconnect materials for anode-supported flat-tubular solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37(5): 4319–4327.
- [77] MULLER A C, HERBSTTRIT D, IVERS-TIFFE E. Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells[J]. *Solid state ionics*, 2002, 152: 537–542.
- [78] ZHANG Y H, HUANG X Q, LU Z, et al. Effect of starting powder on screen-printed YSZ films used as electrolyte in SOFCs[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(3–4): 281–287.
- [79] LIANG D H, HUANG J G, ZHANG H, et al. Influencing factors on the performance of tubular ceramic membrane supports prepared by extrusion[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 10464–10477.
- [80] CIGDEM T, ONBILGIN S, TIMURKUTLUK B, et al. Effects of pore former type on mechanical and electrochemical performance of anode support microtubes in solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(22): 11633–11643.
- [81] 田丰源, 刘江. 固体氧化物燃料电池的制备工艺[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 136–152.
- TIAN Fengyuan, LIU Jiang. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 136–152.
- [82] REN C, LIU T, MAO Y T, et al. Effect of casting slurry composition on anode support microstructure and cell performance of MT-SOFCs by phase inversion method[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 149: 159–166.
- [83] REN C, ZHANG Y X, XU Q, et al. Effect of non-solvent from the phase inversion method on the morphology and performance of the anode supported microtubular solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(11): 6926–6933.
- [84] DEEPI A S, DHARANI PRIYA S, SAMSON NESARAJ A, et al. Component fabrication techniques for solid oxide fuel cell (SOFC)—A comprehensive review and future prospects[J]. *Int J Green Energy*, 2022, 19(14): 1600–1612.
- [85] TIMURKUTLUK C. Development of functionally graded anode supports for microtubular solid oxide fuel cells by tape casting and isostatic pressing[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(46): 17641–17653.
- [86] ALTAN T, TIMURKUTLUK C, TIMURKUTLUK B, et al. Tape casting coupled with isostatic pressing as an alternative fabrication method for microtubular solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(16): 9735–9743.
- [87] ALTAN T, TIMURKUTLUK C, TIMURKUTLUK B. Impact of lamination conditions on microtubular solid oxide fuel cells fabricated by tape casting coupled with isostatic pressing[J]. *J Power Sources*, 2022, 532: 231369.
- [88] GAO J T, HANIF M B, ZHANG H Y, et al. Recent advances in microstructural control via thermal spraying for solid oxide fuel cells[J]. *Chem Eng J*, 2023, 478: 147352.
- [89] LI C J, CHEN X, ZHANG S L, et al. The characteristics of cermet-supported tubular solid oxide fuel cells manufactured by thermal spraying[J]. *ECS Trans*, 2019, 91(1): 285–289.
- [90] MUSHTAQ U, KIM D W, YUN U J, et al. Effect of cathode geometry on the electrochemical performance of flat tubular segmented-in-series(SIS) solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40(18): 6207–6215.

## Development of Tubular Solid Oxide Fuel Cells Technology

CHEN Ruyan<sup>1</sup>, GAO Jiutao<sup>1</sup>, GAO Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Huiyu<sup>1</sup>, LI Chengxin<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xian Jiaotong University, Xian 710049, China;

2. Shandong Moon Hydrogen Technology Research Institute Co., Ltd, Yantai 264002, Shandong, China)

### Extended Abstract

Solid oxide fuel cell (SOFC) is a power generation device that can directly convert chemical energy into electrical energy, which has a high power generation efficiency. Compared with the conventional power generation mode, the use of the SOFC to generate electricity can greatly reduce the environmental pollution. Solid oxide fuel cells can be divided into tubular and flat plate types according to their structure. The structural characteristics of SOFC determine that its high temperature sealing difficulty is lower than that of plate structure, and the special tubular SOFC structure design can completely solve the high-temperature sealing problem, especially in the tubular SOFC structure with multiple single cells in series integrated design on one battery tube. One battery tube is equivalent to a small stack with unique output characteristics of a high voltage and a low current, which can significantly reduce the ohmic polarization loss of tubular cells. The reduced sealing difficulty of tubular SOFC makes the tubular battery stack relatively easy, and the thermal stress constraint in the operation of the stack is small, which is conducive to the long-term stable operation of the stack. Compared with plate batteries, their volumetric power density and output current density are relatively low under the same conditions. In addition, tubular SOFC can be also operated under pressure due to its good sealing characteristics, further improving the power generation efficiency. After continuous development, significant breakthroughs in the technology of tubular SOFC are made, especially for establishing kilowatt level SOFC power generation systems and achieving commercialization. Most of the single tube batteries used are multi-cell structures. The development of SOFC technology starts relatively late in China, so although it is commercialized, it is mostly a single tube single cell structure, and there is little research on multiple cells. This review represented the typical structural design of tubular SOFC, and classified the geometry of tubular SOFC and the material types of battery supports, including anode supported type, cathode supported type, ceramic tube supported type, and metal/cermet supported type according to the battery support materials. The bamboo round tube, bamboo flat tube, single-section round tube and single-section flat tube structure were classified according to the geometry of the tubular SOFC. Also, a small-sized microtubule SOFC was introduced, having a higher power density, compared to large-sized tubular batteries due to their smaller size. Also, the common materials and preparation methods of tubular SOFC were reviewed, for instance, high-temperature sintering method and spraying method. Finally, the further development on tubular SOFC was prospected.

**Summary and Prospects** The main feature of tubular SOFC is its relatively easy high-temperature sealing performance and low thermal stress during stack integration and operation. Each type of tubular battery structures has its own unique characteristics. In general, multi-section tubular structures are more suitable for the construction of high-power power plants, while single section tubular batteries are more suitable for small systems. At present, regardless of the structure of a single cell, there is already a relatively mature material system that can achieve a stable battery performance. The existing work mainly focus on the development and preparation of new materials, process optimization, and the development of different hydrocarbon fuel cells. Among the tubular battery supports, round tube multi-section and flat tube multi-section batteries are more suitable for single tube high-power output. The mainstream of this multi-section design battery is a single tube output of over 100 W, which is more suitable for large distributed functional systems. In addition, tubular batteries with metal or metal ceramic support structures can significantly improve the startup speed of SOFC. Tubular batteries can also be used as electrolytic cells due to the reversible structure of SOFC and SOEC. This type of battery with a fast start-up speed is more suitable for coupling with photovoltaic and wind power, achieving an efficient energy utilization. For cylindrical multi-cell batteries, one battery tube is equivalent to a stack, so the manufacturing process of tubular batteries is relatively complex, and their commercialization process lags behind that of flat panel batteries. For battery stacks, there are some issues such as battery array arrangement, heat exchange, and airflow distribution. At present, there are not many publicly reported experimental data, a further experimental research is thus needed. Although there are still some challenges for tubular SOFC, the performance, stability, and reliability of SOFC can be improved through the development of novel materials and technological innovations, thereby enhancing their application prospects in the field of sustainable energy and enabling commercial SOFC technology to be implemented.

**Keywords** tubular solid oxide fuel cell; support materials; geometry; preparation method; stacks