



管式固体氧化物燃料电池堆的研究进展

宋世栋^①, 韩敏芳^{①*}, 孙再洪^②

① 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 煤气化燃料电池联合研究中心, 北京 100083;

② 苏州华清京昆新能源科技有限公司, 昆山 215313

* 联系人, E-mail: hanminfang@sina.com

2012-11-18 收稿, 2013-02-06 接受, 2013-06-20 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2012CB215400, 2012CB215406)和教育部新世纪人才计划(80051803)资助

摘要 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、洁净的发电装置,其发电效率高、应用范围广,尤其适合作为分布式发电和热电联供系统,被认为是现阶段最有应用前景的绿色发电装置.管式结构电池堆是燃料电池中 SOFC 所特有的电池堆结构,虽然管式结构电池仍存在电流路径长、内电阻大、功率密度低、制造难度大以及成本高等问题,但其密封容易,具有现今燃料电池中最好的长期稳定性.因此,管式结构电池一直是燃料电池研究中的前沿和热点方向.本文介绍了近年来国内外管式固体氧化物燃料电池堆的研究进展,以及国际上具代表性研发单位的最新技术现状,并提出了管式 SOFC 在商业化进程中亟待解决的问题.

关键词

固体氧化物
燃料电池
电池堆
发电系统
管式结构
碳氢燃料

1 管式固体氧化物燃料电池堆的发展概述

固体氧化物燃料电池(SOFC)因具有燃料适应性广(可通过内部重整直接使用汽油、柴油、液化气、天然气等各种燃料)和余热利用价值高(通过 SOFC-燃气-蒸汽透平联合循环可望将发电效率提高至 80%以上)^[1]等优点,而受到高度重视,被称为能源转换的战略高技术,一直是国际学术界及产业界研究的热点^[2].世界上许多国家,尤其是发达国家和地区,如美国、欧洲、日本、澳大利亚和韩国等都相继制定了长期研究开发计划,力求在未来 5~15 年中,促成 SOFC 技术商业化.目前研制开发的 SOFC 结构中,主要有管式(包括圆管式、扁管式、Delta(Δ)式和锥管式等)和平板式两种基本结构.其中管式 SOFC 由于无需高温密封(可以在冷端进行密封)、性能稳定、运行数万小时无明显衰减(衰减率约为 0.1%/1000 h)等突出优点而受到研究机构和产业界的青睐.根据电解质、阴极和阳极的组合方式及电池结构中支撑体的类型,管式 SOFC 又可分为支撑体支撑型、阴极支撑型和阳极支撑型.随着 SOFC 操作温度向中低温

化发展的趋势,阳极或阴极支撑成为主流.早在 20 世纪 60 年代,人们已开始使用干粉压制法制造管式 SOFC^[3].美国的西屋(Westinghouse)公司自 1960 年开始研发面向商业化的管式 SOFC 电池堆.他们使用电化学气相沉积(electrochemical vapor deposition, EVD)法制备管式单电池^[4,5],大幅度提高了电池的輸出性能.1997 年,西屋公司展示了第一个高温管式 SOFC 发电站,并成功运行了 20000 h 以上^[6],而单管电池则稳定运行 80000 h 以上,并实现 100 多次热循环操作,电压衰减率小于 0.1%/1000 h^[7].然而,高温管式 SOFC 由于制造和维护成本高,阻碍了其商业化进程,因此管式 SOFC 正在向中低温方向发展(500~800℃).为了推动 SOFC 的产业化,发达国家和地区普遍对 SOFC 给予政策倾斜,投入大量的研发资金,并成立专门的机构或组织,集中优势力量和资源,降低 SOFC 的制造和运营成本,推动其早日实现商业化.

美国在能源部的直接领导下,于 1999 年成立了固态能量转换联盟(Solid State Energy Conversion Alliance, SECA, <http://www.seca.doe.gov>),以有实力的专

引用格式: 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. 科学通报, 2013, 58: 2035–2045

Song S D, Han M F, Sun Z H. The progress on research and development of tubular solid oxide fuel cell stacks (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 2035–2045, doi: 10.1360/972012-1611

业公司为主体承担整体系统的开发, 联合大学和国家实验室一起开展系统深入的基础研究工作(主要成员单位见表 1), 促进 SOFC 的商业化发展. SECA 组织针对阳极支撑微管式 SOFC 的目标是千瓦级快速启动系统, 针对阴极支撑管式 SOFC 的目标是数百千瓦(300 kW)联合汽轮机的大型发电系统. SECA 除了对发电性能提出要求外, 还重点强调了 SOFC 系统的成本目标: 第一期为\$800/kW, 第二期则为\$400/kW. 2007 年 SECA 完成了第一期目标, 针对不同结构的

SOFC 展示了相应的示范发电系统, 达到了成本指标(<\$800/kW). 目前, SECA 项目进展到第二期, 主要针对工程放大和进一步降低成本(<\$400/kW). SECA 已在世界各地建成了从千瓦到数十千瓦甚至数百千瓦不同规模的多个示范电站. 美国布鲁姆能源(Bloom Energy)公司虽然未加入 SECA 项目组, 却是目前 SOFC 电池堆领域走在商业化最前端的单位之一. 美国布鲁姆能源公司的 SOFC 技术起源于美国国家航空和宇宙航行局(NASA)的火星计划, 核心技术

表 1 美国 SECA 项目的主要承担单位

公司	国家实验室	研发团队	
		大学	其他
Fuel Cell Energy 公司	西北太平洋国家实验室 (Pacific Northwest National Laboratory)	麻省理工学院 (Massachusetts Institute of Technology)	NexTech 材料公司(NexTech Materials Inc.)
		波士顿大学(Boston University)	阿库门崔克斯公司(Acumentrics Inc.)
		乔治亚理工学院(Georgia Institute of Technology)	Celltech 电源公司 (Celltech Power Inc.)
沃利帕森斯有限公司 (Worley Parsons Ltd.)	劳伦斯·伯克利国家实验室 (Lawrence Berkeley National Laboratory)	阿勒格尼山谷理工学院 (Allegheny Valley Institute of Technology)	研发动力公司(R&D Dynamics Co.)
		卡耐基梅隆大学(Carnegie Mellon University)	精密燃烧公司(Precision Combustion, Inc.)
Versa 电源系统公司 (Versa Power System)	国家能源技术实验室 (National Energy Technology Laboratory)	阿尔弗雷德大学(Alfred University)	海军海上系统指挥部(Naval Sea Systems Command)
		蒙大拿州立大学(Montana State University)	美国机械工程师学会(American Society of Mechanical Engineers)
		西维吉尼亚科技学院(West Virginia Institute of Technology)	通信电子研究开发和工程中心 (Communications-Electronics Research, Development, and Engineering Centre)
		奥本大学(Auburn University)	
劳斯莱斯燃料电池系统公司 (Roll Royce Fuel Cell System Inc.)	阿岗国家实验室 (Argonne National Laboratory)	田纳西理工大学(Tennessee Tech University)	国家标准技术局(National Institute of Standards and Technology)
		俄亥俄大学(Ohio Univeristy)	ATI 阿勒格尼陆德伦用品公司(ATI Allegheny Ludlum Properties Inc.)
		德克萨斯大学(University of Texas at San Antonio)	凤凰分析与设计技术公司(Phoenix Analysis & Design Technologies Inc.)
联合技术公司 (United Technologies Co.)	橡树岭国家实验室 (Oak Ridge National Laboratory)	加利福尼亚大学尔湾分校(University of California, Irvine)	直接碳技术有限责任公司 (Direct Carbon Technology LLC)
		西北大学(Northwestern University)	斯坦福研究院(SRI International)
德尔福公司 (Delphi Co.)	圣地亚国家实验室 (Sandia National Laboratory)	密歇根大学(University of Michigan)	数学科学研究所(Mathematical Sciences Research Institute)
		密苏里大学罗拉分校(University of Missouri-Rolla)	Ceramatec 公司(Ceramatec Inc.)
通用电气公司 (General Electric Co.)		辛辛那提大学(University of Cincinnati)	Eltron 研发公司(Eltron Research & Development Inc.)
		阿尔巴尼大学(University at Albany)	Arcomac 表面工程有限责任公司 (Arcomac Surface Engineering LLC)
西门子-西屋 (Siemens-Westinghouse)电气公司		犹他大学(University of Utah)	古德里奇涡轮燃料技术 (Goodrich Turbine Fuel Technologies)
		维吉尼亚理工大学(Virginia Polytechnic Institute and State University)	Mesta 电子公司(Mesta Electronics, Inc.)
		西弗吉尼亚大学(West Virginia University)	TDA 研究公司(TDA Research, Inc.)

为基于平板式 SOFC 结构. 目前该公司已开发出商业化的 100 kW 发电系统模块, 2011 年装机容量达到 4 MW (<http://www.bloomenergy.com/fuel-cell/es-5700-data-sheet/>). 欧洲从事 SOFC 研发的单位主要为德国的于利希(Forschungs Zentrum Jülich, FZJ)研究中心、丹麦的托普索(Topsoe)公司、荷兰能源研究中心(Netherlands Energy Research Centre, ECN)、瑞士的苏尔寿(Sulzer Hexis)公司以及英国的劳斯莱斯(Rolls-Royce)和锡里斯(Ceres Power)公司. 这些研发单位主要致力于平板式 SOFC 电池堆及发电系统的研发. 欧盟从第六框架计划起, 重点支持了诸如 REAL SOFC(实现可靠、持久、节能和具有成本效益的 SOFC 系统)、SOFC 600 等数十个项目. REAL SOFC(<http://www.real-sofc.org>)项目主要目的为提高平板式 SOFC 电池堆的寿命, 并对其衰减机理开展基础研究工作. 要求在稳态及热和氧化还原循环条件下实现数万小时稳定运行、100 次热循环以及 0.5%/1000 h 衰减率; SOFC 600(<http://www.sofc600.eu/about-sofc600/>)项目则是针对在 600℃运行的 SOFC 进行研究, 以提高其寿命和降低成本. 从 2008 年开始, 欧盟又启动了第七框架计划, 在 2008~2013 年间, 欧盟计划投入研发资金 5 亿多欧元, 进行燃料电池示范工程的建设.

日本最早于 1974 年开始 SOFC 的相关研究^[8], 此研究得益于政府与高技术公司的良好合作. 日本在燃料电池方面的经费预算已达到世界第一, 且投资政策和经费注入稳定而持续. 目前, 日本在国际燃料电池领域已居于领导地位, 成为 SOFC 商业化最成功的国家^[9]. 日本以新能源产业技术综合开发机构(New Energy and Industry Technology Development Organization, NEDO)为首, 从 1989 年开始 SOFC 的相关研究和技术开发(www.nedo.go.jp/english/index.html). 代表性研发单位主要集中于高技术公司, 研发规模位于领导地位的公司主要有: 日本三菱重工业株式会社(Mitsubishi Jukogyo KK)、日本京瓷株式会社(Kyocera Co.)、日本日产自动车株式会社(Nissan Motor Co. Ltd.)、日本东京瓦斯株式会社(Tokyo Gas Co. Ltd.)、日本东陶机器株式会社(Toto Ltd.)和大阪燃气株式会社(Osaka Gas Co. Ltd.)等. 日本电子综合技术研究所(Electrotechnical Laboratory, Japan)于 1986 年研究出 500 W 圆管式 SOFC 电池堆, 并组成 1.2 kW 发电装置. 关西电力公司(Kansai Electric

Power Co. Inc)、东京煤气公司(Tokyo Gas Co. Ltd.)与大阪煤气公司(Osaka Gas Co. Ltd.)等机构则从美国西屋电气公司引进 3 和 2.5 kW 圆管式 SOFC 电池堆进行研发. 日本三菱重工业株式会社于 1984 年开始研发 SOFC 技术, 主要致力于管式 SOFC 电池堆及大功率发电系统的研制. 东京电力公司(Tokyo Electric Power Co. Ltd.)与三菱重工合作获得了输出功率为 35 W 的单电池, 燃料利用率达到 58%. 1987 年 7 月, 电源开发株式会社(Electric Power Development Co, EPDC)加入合作, 开发出 1 kW 圆管式 SOFC 电池堆, 并连续试运行达 1000 h, 最大输出功率为 1.3 kW. 三菱重工于 1991 年成功示范 1 kW SOFC 电池堆, 运行时间 1000 h; 1993 年成功示范新型 1 kW SOFC 电池堆, 运行时间 3000 h; 1996 年研制成功 10 kW 常压 SOFC, 连续运行 5000 h. 1998 年 3 月, 三菱重工与电力开发株式会社合作, 成功运行加压式 10 kW 级 SOFC. 电池阳极为氧化镍/氧化钇稳定的氧化锆(NiO/YSZ), 阴极为 LaCoO₃, 最大输出功率达到 21 kW, 发电效率为 35%, 燃料利用率为 75%. 到 1998 年年中, 已成功运行 4000 h, 功率输出稳定, 性能衰减率为 1%~2%/1000 h. 近年来日本在千瓦级分布式 SOFC 热电联供系统方面取得成功, 已开始了家用 700 W 管式 SOFC 热电联供系统为代表的商业化推广. 日本吉坤日矿日石能源公司(JX Nippon Oil & Energy)于 2011 年 10 月向市场推出 700 W 的家用 SOFC 热电联供系统, 其发电效率为 45%, 热效率为 42%, 总效率达到 87%. 这种家用 SOFC 热电联供系统以民用天然气为燃料, 天然气通过重整分解为 H₂ 和 CO, 供 SOFC 发电, 废热提供给重整器及用于加热水, 价格大约为 270 万日元. 此前已实现商业化的家用热电联供系统主要为基于质子交换膜燃料电池堆(PEMFC), 其发电效率仅为 37%~40%, 使用 SOFC 电池堆代替 PEMFC 可使发电效率提高 5%~10%, 且其系统的体积更小. 但系统的启动时间从 50 min 延长为 130 min. 因此, 使用 SOFC 技术的热电联供系统被设计为 24 h 连续工作模式, 而使用 PEMFC 的系统可以为间歇式工作模式. 该系统从上市的 2011 年 10 月~2012 年 3 月销量为 700 台. 在 2012 年 3 月 13 日, 日本大阪煤气公司(Osaka Gas Co. Ltd.)、爱信精机(Aisin Seiki Co.)、京瓷、长府制作所(Chofu Seisakusho Co. Ltd.)和丰田(Toyota Motor Co.)5 家公司对外宣布, 家用 700 W SOFC 热电联供系统“ENE-

FARMtype S”已联合开发成功, 达到了全球最高水平的发电效率(46.5%), 并于 4 月投放商业市场, 价格大约为 275.1 万日元. 其他日本公司也相继提出了家用及商用 SOFC 的研发计划. 住友精密工业公司(Sumitomo Precision Products Co. Ltd.)将于 2013 年推出 1 kW 的家用发电系统和 10 kW 的商用系统. 三菱重工将从 2013 年开始接收功率为 250 kW 的 SOFC 电池堆订单, 通过与燃气轮机耦合, 可将系统的发电效率提高到 55%左右. 三菱重工还计划将 SOFC 与燃气轮机和蒸汽涡轮组合, 推出 800000 kW 的发电系统, 实现 70%以上的发电效率.

此外, 加拿大的 Versa 电源系统(Versa Power Systems)公司、澳大利亚的陶瓷燃料电池(Ceramic Fuel Cell Ltd.)公司等也在 SOFC 电池堆及发电系统方面有着较高的技术水平, 但其主要致力于平板式 SOFC 的研发.

中国科学院大连化学物理研究所(简称大连化物所)主要研发阳极支撑的管式 SOFC 电池堆. 大连化物所的中高温 SOFC 研究组研制的千瓦级管型 SOFC 电池堆已成功运行千小时以上, 最近又成功研发出 3 kW 级管型 SOFC 电池堆, 最高输出功率达到 2900 W, 稳定输出功率可达到 2200 W 以上, 是国内输出功率最高的 SOFC 电池堆. 中国矿业大学(北京)则开展了管式 SOFC 关键材料及阴极支撑管式单电池的研究工作. 目前已在电解质薄膜制备和低温烧结技术方面取得了突破, 开发的“亚微米晶氧化锆基陶瓷低温烧结技术”于 2009 年 7 月通过了教育部组织的技术鉴定, 三步法烧结制备亚微米晶氧化锆陶瓷达到国际领先水平. 采用浸渍-提拉技术在锰酸镧-氧化钇稳定氧化锆(LSM-YSZ)阴极上制备 LSM-YSZ 阴极功能层、YSZ 电解质薄膜和 NiO-YSZ 阳极薄膜, 经 1250℃共烧结, 实现了电解质的致密化, 单管电池的开路电压(OCV)高于 1.0 V. 华南理工大学基于分段-串联结构提出了阳极支撑锥管式 SOFC 的电池及电池堆集成方案^[10], 并组装了由 11 个锥管式 SOFC 单电池组成的电池堆, 可以直接使用甲烷工作. 电池堆

在 800℃的输出功率高达 421.4 mW/cm², 体积功率密度达到 0.9 W/cm³. 在湿氢气气氛中, 电池堆经过 10 次热循环开路电压保持稳定^[11]. 锥管式阳极支撑体可以采用浸渍涂覆^[12]或注浆成型方法制备, 电解质膜采用浸渍涂覆工艺得到^[13]. 进一步的研究表明, 应用凝胶浇注^[14]或相转化方法也可以成功制备出高性能的锥管式 SOFC. 通过凝胶浇注工艺制备的锥管式 SOFC 单电池在 800℃的功率密度高达 900 mW/cm², 由 4 个单电池组成的电池堆功率达到 3.4 W. 而相转化方法制备的锥管式阳极支撑体的微结构对电池性能影响很大^[15], 其最佳孔隙率范围为 30%~40%, 相应的相转化温度为 20 和 50℃^[16].

然而, 我国 SOFC 技术水平与发达国家还存在较大的差距. 1995 年, 美国西屋公司就首次运行了 25 kW 管式 SOFC 示范发电系统, 1998 年运行了百千瓦级(1100 kW)管式 SOFC 示范发电系统. 而到目前为止, 我国的管式 SOFC 发电系统仍然处于基础研究阶段. 表 2 为目前发达国家/地区在 SOFC 领域的技术水平.

2 管式 SOFC 电池堆的技术现状

SOFC 电池堆的发展自 1930 年以来, 出现了多种电池堆的设计方式. 而从 1960 年以后, 电池堆的设计主要集中于平板式和管式两种结构. 管式电池是 SOFC 所特有的结构, 其他形式的燃料电池, 如质子交换膜燃料电池、碱性燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池等都采用平板式电池堆结构^[18,19]. 管式 SOFC 目前已在世界上示范运行了多台百千瓦级系统, 表现出良好的长期稳定性, 而其不足之处在于功率密度低、制备成本高. 平板式与管式 SOFC 电池堆对比见表 3. 管式 SOFC 可以设计为盲管结构, 从而实现无密封设计; 而平板式结构则无法回避电池与连接体之间在高温下的密封难题. 管式结构中通过管与管集束构建电池堆, 可以使用廉价的过渡金属材料作为电池之间的连接材料; 而平板式电池堆则必须使用能够耐高温和耐氧化气氛腐蚀的高成本金属材料进行集电.

表 2 发达国家/地区在 SOFC 领域的技术水平

国家/地区	美国	美国	欧盟	日本
系统	250 kW 管式 SOFC/汽轮机联合系统	100 kW 平板式 SOFC 发电系统模块	天然气为燃料, 50 kW 平板式 SOFC 电池堆	350 kW 管式 SOFC/汽轮机联合系统 ^[17]
制造商	西门子能源系统公司	布鲁姆能源公司	于利希研究中心	三菱重工

表 3 平板式与管式 SOFC 电池堆性能对比

类型	管式	平板式
功率密度(W/cm ²)	低(0.2~0.35)	高(0.6~2.0)
体积功率密度(kW/m ³)	低(~0.1)	高(0.2~1)
电池内阻(Ω cm)	高(1~10)	低(0.1~1)
制造成本(\$/kW)	高(~1000)	低(400~600)
性能衰减率(/1000 h)	低(~0.1%)	高(1%~5%)

2.1 管式 SOFC 电池的支撑类型

管式 SOFC 主要包括阴极、电解质、阳极、连接体、电池间集流体 5 个组件,其中阴极和阳极为多孔结构,为电化学反应提供场所;电解质和连接体为致密结构,起到隔绝燃料气和空气以及电连接的作用。管式 SOFC 根据电解质、阴极和阳极的组合方式以及电池结构中支撑体的类型,可分为支撑体支撑型、阴极支撑型和阳极支撑型。大直径管式 SOFC 主要采用阴极支撑型结构,而小直径微管式 SOFC 多采用阳极支撑型结构。下面分别对这 3 种管式 SOFC 的发展现状进行介绍。

(i) 支撑体支撑型 SOFC。早在 20 世纪 70 年代以前,美国的西门子-西屋公司和日本的三菱重工公司采用氧化钙稳定的氧化锆(Ca-FSZ)作支撑体,前者采用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法制备电解质薄膜,后者采用喷镀技术成膜,均制备出了性能稳定的管式 SOFC^[4]。由于这种支撑体支撑型管式 SOFC 的输出功率密度偏低,已基本被放弃。近年来,鉴于这种支撑体构型的管式 SOFC 具有性能稳定、无需特殊密封的突出优点,而大功率单电池均面临着大电流收集困难的问题,英国的劳斯莱斯公司结合管式电池堆和平板式电池堆结构的优点,采用多孔惰性支撑体(MgO+Al₂O₃),在管式支撑体上通过丝网印刷技术构建分段串联的支撑体型管式 SOFC,这种结合了管式与板式结构优点的 SOFC 取得了较好的电性能输出指标和较高的稳定性。此外,加拿大国家研究委员会(National Research Council, Canada, NRC)在前期成功研制平板式金属支撑电池的基础上开发了金属支撑管式 SOFC,此电池在 600℃时最大功率密度达到 165 mW/cm²,性能衰减率为 2%/100 h^[20]。

(ii) 阴极支撑管式 SOFC。由支撑体结构发展为阴极支撑结构降低了反应气的传质极化,大幅度

提高了管式 SOFC 的性能。20 世纪 70 年代末,美国的西门子-西屋公司制备了以 LSM 为阴极、YSZ 为电解质、Ni-YSZ 为阳极的阴极支撑管式 SOFC,已成功建立了几个示范电站,累积运行数万小时。其最大优点是不需要特殊的高温密封,电池间的连接可以使用廉价金属材料在还原气氛中实现,且性能无明显衰减。但是,其制备方法(如 EVD 方法)较昂贵,导致制备成本居高不下,远远高于美国能源部所设定的商业化指标(\$400/kW),难以实现商业化推广。目前,这种 SOFC 主要由西门子-西屋电气公司继续开发。在 SECA 计划中,西门子-西屋电气公司正在专注于开发新型高功率密度管式 SOFC,包括扁管式和 Δ 型结构,以阴极为支撑管,运行温度从 1000℃降至 800℃,以期提高功率密度、降低制造成本。2005 年年底的评估结果表明,其 SOFC 在成本上尚未达到 SECA 制定的一期目标。图 1 为中国矿业大学(北京)研发的 SOFC 阴极支撑管。

(iii) 阳极支撑管式 SOFC。鉴于阴极 LSM 材料的电导率偏低,以及 LSM 与常用电解质材料 YSZ 的高温相间反应问题(高于 1250℃时,二者会发生反应生成低电导率的 La₂Zr₂O₇),很多学者和研究机构又致力于 Ni-YSZ 阳极支撑管式 SOFC 的研发^[21]。美国阿库门崔克斯公司正在开发阳极支撑微管式 SOFC,电池运行温度可以降低到 750℃。尽管该公司的微管 SOFC 在性能衰减方面已经达到 SECA 二期的指标,但其总体性能及成本在 2005 年年底的评估结果表明其尚未达到 SECA 一期目标。

2.2 管式 SOFC 电池的制造技术

目前最常用也是最成熟的阳极和阴极材料分别为 Ni-YSZ 和 LSM。Ni-YSZ 阳极在循环使用过程中,伴随着 Ni 的氧化-还原反应,会有 2%~2.5%的体积变



图 1 中国矿业大学(北京)研发的 SOFC 阴极支撑管

化,当以该阳极为支撑体时容易在阳极/电解质界面产生较大的应力,可能导致电解质薄膜产生微裂纹甚至与阳极支撑体剥离。此外,当使用碳基燃料在 SOFC 阳极上直接重整时,在阳极上,既要发生燃料电池的电化学反应,也存在碳基燃料的重整反应。多种方式的反应产生不同的热效应,很容易在阳极厚度方向上造成温场不均匀,这些都是造成阳极不稳定导致电池性能衰减及破坏的隐患。而在阴极上,仅发生氧的电化学吸附和传递反应。相对阴极电极反应而言,阳极上的反应过程更复杂,更加难以控制。所以,与阳极支撑型 SOFC 相比,阴极支撑型 SOFC 在结构稳定性等方面更具有优势。然而,由于常规 YSZ 粉体的烧结温度较高(通常需要 1300℃,有时甚至达 1400℃以上),而阴极 LSM 材料与氧化锆类电解质(包括 YSZ 和氧化钬稳定的氧化锆(ScSZ)在高于 1250℃进行共烧结时会发生不利的相间反应,生成低电导率的锆酸铈或/和锆酸镧中间物相,增加电池内阻进而降低电池电化学性能,使阴极支撑 SOFC 上电解质及其他薄膜制备工艺受到限制,需要采用特殊的电解质薄膜制备技术,导致制备成本居高不下。由于西屋公司第一代 SOFC 制备过程中采用的 EVD 技术^[5],工艺复杂、成本较高,所以近几年来为降低制造成本,已开始采用热喷涂技术来代替 EVD 方法制备电池元件。电极和电解质全部采用热喷涂工艺制备的 10 kW 级加压 SOFC 发电系统于 1998 年在日本三菱重工研制成功,通过实际运行考核,其性能和工作稳定性已达可实用化程度。尽管电解质的薄膜技术取得了长足进展,采用廉价的大气等离子喷涂(atmospheric plasma spray, APS)技术,使阴极支撑管式 SOFC 的成本从原来的 1000 \$/kW 降低至 670 \$/kW,但离 SECA 制定的 400 \$/kW 的商业化目标仍有较大差距。居高不下的管式 SOFC 的制作成本,是这种类型 SOFC 电池堆商业化推广的主要障碍。专家预测,今后 5~10 年将是 SOFC 转向实用化的重要时期,优化制备工艺、降低成本、提高电池稳定性将是其获得应用的重要课题,也是实现 SOFC 商业化推广的关键所在。国内外科研机构已经对 SOFC 电解质薄膜的制备进行了广泛研究,涉及的制备工艺归纳起来可分为 3 类:

(i) 气相沉积技术。主要是指各种物理和化学气相沉积法,这类方法往往需要昂贵的沉积设备,目前的研究主要包括 EVD 技术、物理气相沉积(physical

vapor deposition, PVD)技术、改进的 EVD 技术以及新型 CVD 法等。

(ii) 热喷涂技术。主要包括 APS 等方法。热喷涂法与 CVD 法类似,是将电解质前驱体的盐溶液雾化后喷涂于热的基体表面,热解后得到电解质薄膜,其制备温度比一般的 EVD 或 CVD 低几百摄氏度,改进的热喷涂法往往将电解质粉体加入盐溶液一同雾化,以提高薄膜的制备效率。

(iii) 泥浆涂覆技术。主要包括胶体沉积、注浆成型、丝网印刷、电泳沉积等方法。一般是先合成电解质粉体,然后配成泥浆,将泥浆涂覆于基体表面后进行共烧结。泥浆法的关键是降低致密化烧结温度,以避免烧结温度太高引起不利的相间反应,泥浆法的研究重点包括:通过纳米粉体合成技术降低粉体的粒径来提高烧结性;通过改善泥浆中粉体的分散性,降低粉体的团聚,并改进涂覆工艺以获得高的薄膜生坯密度,进而降低烧结致密化温度。在制备管式支撑型电解质薄膜时常用的泥浆涂覆工艺主要为浸渍-提拉、电泳沉积等工艺。

在上述薄膜制备工艺中,后两类是较有前途的低成本电解质薄膜制备工艺。美国西门子-西屋电气公司已逐渐将电解质薄膜的制备技术从 EVD 改变为低成本的 APS。基于泥浆涂覆的工艺也是目前国内外 SOFC 电解质薄膜低成本制备研究的前沿之一。在阴极支撑管式 SOFC 的连接体材料方面,国际上采用的仍是最传统的铬酸铈镧系列,而该材料难以烧结致密,其烧结温度通常高于 1250℃,因此在采用泥浆涂敷工艺制备阴极支撑管式 SOFC 时,难以采用共烧结的方法制备。此外,LSM-YSZ 阴极在中温范围由于其对氧的催化还原能力差而导致阴极极化电阻过高,采用浸渍法在多孔 LSM-YSZ 阴极中引入纳米 Co_3O_4 或 LSCF 可以提高对氧的催化还原作用,进而降低中温下的阴极极化电阻,提高电化学性能。

2.3 管式 SOFC 电池堆的结构

传统圆管式电池堆电流传导方向平行于电极表面,电流传导路径长,造成电池堆面电阻大、功率密度低。而改变管式电池的形状可以有效地缩短电流路径。围绕这一思想,美国西门子-西屋电气公司继阴极支撑圆管式 SOFC 之后开发了扁管式和 Δ 型管式结构。

(i) 传统圆管式 SOFC 电池堆结构。传统圆管

式 SOFC 电池堆由圆管式单电池集束组成, 大多采用阴极支撑结构. 单电池从内到外分别为阴极、电解质、阳极以及连接体导电条, 如图 2 所示. 单电池之间按串并联方式可组成管束(电池堆), 管束之间再通过串并联可组装出大功率电池堆^[22]. 美国西门子-西屋电气公司使用这种管式电池堆技术, 单电池间通过镍毡和双极导电条串联在一起. 圆管式电池的长度从几十厘米到几百厘米, 管径 2 cm 左右, 壁厚 1~2 mm. 由于电流方向为沿着电极平面的切线方向, 电池内电阻较大, 尤其在阴极侧欧姆极化较严重, 因此管径不宜过大. 阴极支撑管采用挤压成型方法制备, 孔隙率为 30%~40%, 使用 EVD 技术在阴极支撑管上制备 YSZ 电解质薄膜和 Ni-YSZ 陶瓷阳极, 以及掺杂的铬酸镧连接体, 阳极孔隙率为 20%~40%. 连接体材料需要具有高的电子电导, 而且由于双极连接体需要暴露在氧化和还原气氛中, 还应具有较高的化学稳定性, 如常用的掺杂铬酸镧连接体材料. 连接体导电条在沉积电解质薄膜前通过等离子喷涂技术制备于阴极支撑管上, 随后使用电化学沉积技术制备电解质, 阳极则通过泥浆沉积技术制备于电解质上. 由于管式 SOFC 电池堆的主要极化来源为欧姆极化, 因此提高管式 SOFC 各组件的电导率, 如降低电解质厚度、缩短电流传输路径等, 成为圆管式 SOFC 电池堆的研发重点. 此外, 电池各组件还需要具有良好的热膨胀匹配性, 各组件的热膨胀系数应尽可能接近, 以降低热应力的影响, 满足电池堆热循环的要求. 管式 SOFC 电池堆向中低温发展有利于使用廉价的不锈钢作为电池堆支撑材料, 而且低温工作也有利于消除电池各组件间的热应力, 延长电池堆的使用寿命. 进一步降低电解质的厚度或使用电导率更高的新型电解质材料是电池堆低温化的有效途径. 然而, 目前除氧化锆基电解质外, 其他结构电

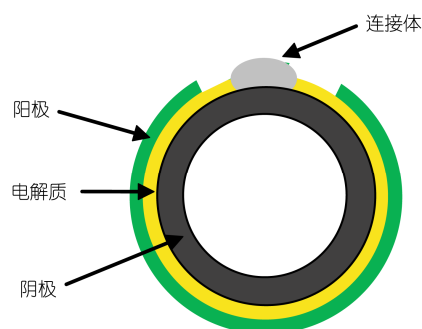


图 2 阴极支撑圆管式 SOFC 电池示意图

解质材料(如掺杂氧化铈基电解质材料)的机械强度还需要提高. 由于管式 SOFC 的性能随反应气工作压力升高而改善, 因此管式 SOFC 电池堆也适合设计成加压的工作方式. 大连化物所的 Zhou 等人^[23]制备了阳极支撑管式 SOFC, 并考察了电池在常压和加压条件下的电性能. 结果表明, 当燃料气的压力从 1 atm ($1 \text{ atm}=1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 提高到 6 atm 时, 电池在 800 °C 下的最大功率密度从 266.7 mW/cm² 升高到 306.0 mW/cm².

(ii) 扁管式 SOFC 电池堆. 为了进一步降低电流路径和电池欧姆内阻, 提高管式 SOFC 电池堆的电性能, 美国西门子-西屋电气公司在 20 世纪 90 年代开发了高功率密度(high power density, HPD)电池. 该电池采用扁管式电池结构, 通过脊条来缩短电流路径, 并形成气体流腔, 如图 3 所示. 扁管式电池采用 Ni-YSZ 为阳极, YSZ 为电解质, 铁酸镧(LSF)为阴极. 通过在阴极支撑管中加设多条脊条来缩短电流路径, 电流无需环绕管表面到达双极连接体, 可以通过脊条直接汇流, 从而大幅度提高管式电池的功率密度. 此外, 扁管式结构还允许采用更薄的阴极, 可以进一步降低阴极的传质极化和欧姆极化, 提高功率密度. 由 36 个单电池组装的电池堆输出功率达到 3.3 kW, 燃料利用率为 65%, 在 1000 °C 下运行 4000 h 性能无明显衰减. 但是目前扁管式电池管的制造难度较大、成品率较低, 还需要进一步优化制备工艺. Park 等人^[24]针对扁管式电池机械强度较差的问题, 通过数学模型研究了提高电池强度的几种方式. 结果表明, 增加支撑体的厚度和降低气腔直径均有利于提高扁管式电池的强度, 但前者对性能的影响较后者更小.

(iii) Δ 型 SOFC 电池堆. 在扁管式电池的基础上, 美国西门子-西屋电气公司又开发了新一代 HPD 电池, 电池支撑体为 Δ 型. 因为电池外表面为瓦楞型, 不仅形成气体流腔, 还大幅度提高了电极面积, 使电池性能提高 40% 以上. Δ 型结构更紧凑, 阴极集流流程短、功率高, 但制备复杂、成本高.

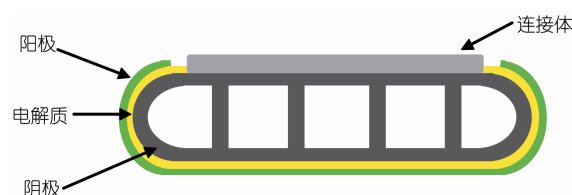


图 3 扁管式 SOFC 结构示意图

(iv) 其他管式电池堆结构. Kendall^[25]首先提出了微管式 SOFC 的设计, 其特点是启动快、热循环性能好, 且体积功率密度较大直径管式电池高. 此外, 微管式 SOFC 还具有非常好的耐氧化还原循环性能, 约衰减 2%/循环^[26]. 但由于微管式电池尺寸小, 存在着面电阻高、集成和放大困难的问题, 因此微管式 SOFC 适合应用于小功率发电装置^[27,28]. 作为 NEDO 项目的一部分, 在“先进陶瓷反应器”项目的资助下, 日本功能集成技术集团(Functional Assembly Technology Group)、产业技术综合研究所(Advanced Industrial Science and Technology, AIST)、日本精细陶瓷研究中心(Japan Fine Ceramics Center, JFCC)、日本特殊陶业株式会社(NGK Spark Plug Co. LTD.)、东邦燃气(Toho Gas Co.)联合开发了 50~200 W 的微管式 SOFC 模块(http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2009/20091204/20091204.html). 其 50 W 模块在 550℃ 下, 功率密度达到 1 W/cm², 体积功率密度达到 2 W/cm³, 可实现多次快速启动. 该模块使用氧化钪掺杂氧化锆(GDC)或 ScSZ 电解质支撑结构的单电池, 由 3 列每列 15 个微管式单电池组成 1 个子模块, 由 2 个子模块组成 1 个 50 W 模块, 电效率高达 40% 以上. 随后, 他们进一步以 8 个 50 W 模块为基础集成了 200 W 的原型机. 该团队下一步目标是为移动电子设备开发体积为几十毫升, 功率为几十瓦的小型电源; 为家用供电和汽车的辅助动力装置开发体积为几千毫升, 功率为几千瓦的动力电源系统. AIST 开发的微管式单电池, 电解质厚 8 μm, 阳极孔隙率为 22%, 单电池在 620℃ 时功率密度可达 0.42 W/cm²^[29]. Alston 等人^[30]报道了由 1000 个微管组成的热电联供系统, 可在 2 min 内循环运行, 提供 500 W 的电能和热水. 在 2000 年, 阿库门崔克斯公司也集成了 1000 个单电池的微管式电池堆, 并组装了若干 2~5 kW 的系统作为备用电源. 最近, 日本九州大学 Ishihara 课题组^[31]使用锶镁掺杂的镓酸镧(LSGM)基电解质研制出可以自热维持的 700 W 微管式 SOFC 发电模块. 能量转化效率达到 47%, 燃料利用率为 75%.

英国劳斯莱斯公司集中管式和平板式电池堆的优点, 以多孔陶瓷材料为支撑体, 采用丝网印刷技术, 开发了新型分段串联结构(segmented-in-series)管式 SOFC 电池堆^[32,33]. 电极和电解质呈条带形状, 通过丝网印刷技术制备在多孔铝酸盐陶瓷基体上. 电池以串联形式连接, 通过同样印制的导电陶瓷条带连

接一个电池的阳极和下一个电池的阴极进行电池间的连接和集电, 同时进行封接. 在这种分段串联结构中, 管的活性面积分为若干条带串联在一起, 因此平行于电极平面的电流路径长度可通过分段模式来进行控制. 而且由于是若干个小电池串联在一起, 整个管的电压很高、电流较低, 因此对大电流收集技术的要求降低. 燃料气在支撑管内流动, 氧化气氛从管外流动. 这种电池堆设计既有管式电池堆稳定性好的优点, 又可以实现较高的电性能, 是一种非常有前途的电池堆结构. 目前这种分段串联结构正在解决降低传质极化和提高集电效率等问题. 日本三菱重工使用这种设计已组装了常压和加压的圆管式 10 kW 电池堆. 自 2008 年开始, 在日本 NEDO 项目的支持下, 东京煤气公司(Tokyo Gas Co. Ltd.)和京瓷公司合作开发了分段串联结构的扁管 SOFC, 空气通到支撑管的外侧, 管内通燃料气. 该项目的目标是要实现衰减率小于 0.25%/1000 h, 热循环超过 250 次. Cui 和 Cheng^[34]通过二维数学模型研究分段串联结构 SOFC 的优化参数, 在阳极间电解质和连接体尺寸固定的前提下, 阳极的最佳长度为 5 mm; 提高阴极的厚度, 可以进一步提高电池的电性能. 最近, Fujita 等人^[35]采用分段串联结构的 SOFC 电池堆研制出家用微型热电联供系统, 该系统使用甲烷为燃料, 能量转换效率达到 50.6%, 连续操作 4000 h, 衰减率仅为 0.75%/1000 h.

此外, 日本九州大学使用 LSGM 首次成功制备出蜂巢结构的管式 SOFC 电池堆, 单电池集成在电解质蜂巢支撑体中, 形成一个整体, 使电池之间的连接变得容易, 集电效率提高. 该结构虽然为电解质支撑, 但相比于传统电解质支撑管式电池可以显著降低电解质的用量, 从而提高管式 SOFC 电池堆的体积功率密度. 该电池堆制备工艺为: 首先制备出镓酸镧蜂巢基体, 再将电极制备于支撑体上, 烧结后得到蜂巢形状的 SOFC 电池堆. 其功率密度在 700℃ 时达到 252 mW/cm², 体积功率密度高达 700 mW/cm³, 且具备一定的热循环性能^[36]. 随后, Ruiz-Morales 等人^[37]进一步优化了蜂巢结构电池堆的制备工艺, 研制出以 YSZ 为电解质的蜂巢结构电池堆, 体积功率密度提高到 1.22 W/cm³.

2.4 管式 SOFC 电池堆的集成方式

管式 SOFC 电池堆的集成是通过连接体将单电

池管集结成束来实现的, 连接体向外电路传导电子. 集成方式可以为串联、并联, 或二者并用. 通过电池的串联来提高电压, 通过并联来实现大电流操作. 因不同的电池和电池堆设计差异很大, 相比于平板式电池堆的连接体结构, 管式电池堆的连接体结构简单, 仅起到导电的作用, 因此更侧重于连接体材料在电池堆操作条件下的物理和化学稳定性. 铬酸镧基陶瓷连接体在高温下具有良好的导电性和化学稳定性, 但其存在刚性大、力学强度弱的缺点. 因此在管式电池堆中常使用金属毡或导电涂料来降低电池与连接体之间的接触电阻. 此外, 铬酸镧基连接体材料需要在高温下(约 1600℃)烧结致密, 其制造难度较高. Park 等人^[38]使用镧掺杂的钛酸锶基陶瓷材料作为连接体, 在 1400℃下烧结 5 h 可以使连接体烧结致密, 且电导率在 910 S/m 以上. 管式电池堆的集成方式与管径大小有非常密切的关系. 通常小直径(<5 mm)的电池, 如微管型 SOFC, 由于电池尺寸小, 其集成难度较高; 而大直径(>15 mm)电池, 虽然集成容易, 但是电池堆的体积过大, 比功率较低, 而且燃料的利用率也较低. 由于结构限制, HPD 电池不适合进行并联, 因此主要是通过串联来构建电池堆. 因为 HPD 单电池自身功率较高, 电池堆仍旧可以实现大电流操作. 管式电池堆设计和操作灵活, 可根据负载的需要很容易地进行管式电池的相应组合, 满足用电需求. 大直径的管式 SOFC 电池堆封接及气、热管理如图 4 所示. 图 4 中显示的是阴极支撑管式单电池的封接方式. 氧化剂(空气)通过 Al_2O_3 管通入阴极盲管底部, 燃料气通到管式电池的外部; 空气从阴极管底部通入, 流经阴极后从上端颈部的开口端溢出. 燃料气从电池外部流过, 与空气流向呈平行方向; 未反应的燃料废气从开口端排出, 并与空气尾气发生燃烧反应. 反应放热用于预热氧化剂反应气. 这种无密封的封接方式不需要配置密闭性良好的气体流腔, 但导致电流路径相对过长. 大直径电池和小直径电池的集成方式如图 5 所示. 图 5(a)为大直径阴极支撑管式电池堆的集成示意图, 图中显示的是 2×2 个单电池的串并联情况. 目前, 西门子-西屋公司和日本东陶株式会社使用图 5(a)所示集成方式. 单电池之间通过镍毡连接, 镍毡和阳极处于燃料气氛中. 图 5(b)显示的是小直径阳极支撑管式电池堆的集成方式, 由于管径较小, 电池堆主要通过串联方式集成. 目前, 阿库门崔克斯公司等微管式电池堆研发公司采用图 5(b)所示集成设

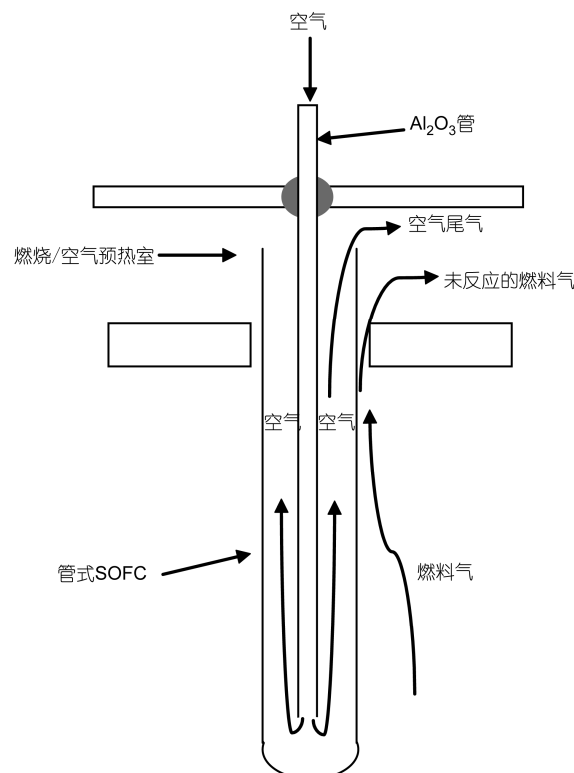


图 4 大直径阴极支撑管式电池的封接及气、热管示意图

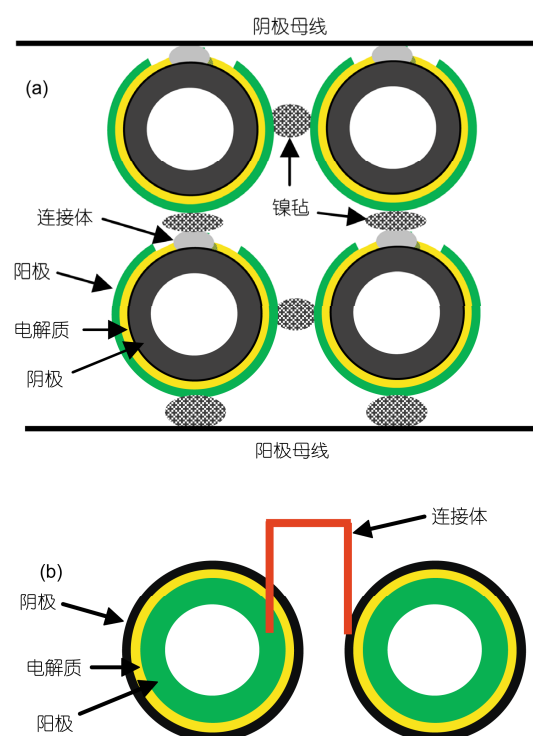


图 5 大管径阴极支撑管式电池堆(a)和小管径阳极支撑管式电池堆(b)的集成示意图

计. 电流沿管的轴线方向传导, 通常采用银作为连接体来降低阴极的面电阻. Cui 等人^[39]通过数学模型分析了微管式 SOFC 的集电方式对电性能的影响, 结果表明, 入口集流的集电方式导致电流密度差异最大, 而入口和出口两端集流是最适合于微管式 SOFC 的集流设计.

3 管式 SOFC 电池堆亟待解决的问题

目前在 SOFC 的商业化进程中, 管式 SOFC 电池堆亟待解决的关键技术问题主要还是进一步降低电

池堆的制造成本和工作温度. 主要体现在以下 6 个方面: (1) 开发低成本的电解质薄膜制备技术, 进一步降低管式 SOFC 的制造成本; (2) 研制高机械强度的中低温电解质材料, 开发使用廉价耐高温金属连接体的中低温管式 SOFC; (3) 研制高电导率的阴极材料, 降低阴极支撑型管式 SOFC 的内电阻; (4) 优化管式 SOFC 电池堆的设计, 提高电池堆的体积功率密度和发电功率规模; (5) 提高扁管式及 Δ 型管式 SOFC 的成品率; (6) 优化微管式 SOFC 的集电方式和集束工艺.

参考文献

- 1 Choudhury A, Chandra H, Arora A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review. *Renew Sust Energ Rev*, 2013, 20: 430–442
- 2 Singhal S C, Kendall K. 高温固体氧化物燃料电池——原理、设计和应用. 韩敏芳, 蒋先锋, 译. 北京: 科学出版社, 2007. 309–331
- 3 Archer D H, Alles J J, English W A, et al. Westinghouse solid-electrolyte. In: Gould R F, ed. *Advances in Chemistry Series*. Washington DC: American Chemical Society, 1965. 332–342
- 4 Isenberg A O. Energy conversion via solid oxide electrolyte electrochemical cells at high temperatures. *Solid State Ion*, 1981, 3–4: 431–437
- 5 Pal U B, Singhal S C. Electrochemical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia films. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 2937–2941
- 6 Yamamoto O. Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2423–2435
- 7 Stambouli A B, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew Sust Energ Rev*, 2002, 6: 433–455
- 8 Noriko H B. History of solid oxide fuel cells. In: Noriko H B, ed. *Fuel Cells Current Technology Challenges and Future Research Needs*. Neitherland: Elsevier, 2013. 223–421
- 9 Noriko H B. Strengths and weaknesses of major government fuel cell R&D programs: Europe, Japan and the United States. In: Noriko H B, ed. *Fuel Cells Current Technology Challenges and Future Research Needs*. Neitherland: Elsevier, 2013. 601–619
- 10 刘江. 锥管式阳极支撑固体氧化物燃料电池单体及电池组. 中国专利, CN100347897, 2007-11-07
- 11 Bai Y H, Wang C L, Ding J, et al. Direct operation of cone-shaped anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack with methane. *J Power Sources*, 2010, 195: 3882–3886
- 12 Bai Y H, Liu J, Gao H B, et al. Dip coating technique in fabrication of cone-shaped anode-supported solid oxide fuel cells. *J Alloy Compd*, 2009, 480: 554–557
- 13 Ding J, Liu J. A novel design and performance of cone-shaped tubular anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack. *J Power Sources*, 2009, 193: 769–773
- 14 Liu Y, Tang Y B, Ding J, et al. Electrochemical performance of cone-shaped anode-supported segmented-in-series SOFCs fabricated by gel-casting technique. *Int J Hydrog Energ*, 2012, 37: 921–925
- 15 Hirofumi S, Toshiaki Y, Koichi H, et al. AC impedance characteristics for anode-supported microtubular solid oxide fuel cells. *Electrochim Acta*, 2012, 67: 159–165
- 16 Wang H D, Liu J. Effect of anode structure on performance of cone-shaped solid oxide fuel cells fabricated by phase inversion. *Int J Hydrog Energ*, 2012, 37: 4339–4345
- 17 Hosoi K, Nakabaru M. Status of national project for SOFC development in Japan. *ECS Trans*, 2009, 25: 11–20
- 18 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用. 北京: 化学工业出版社, 2003. 3–6
- 19 毛宗强. 燃料电池. 北京: 化学工业出版社, 2005. 21–31
- 20 Yoo Y, Wang Y L, Deng X H, et al. Metal supported tubular solid oxide fuel cells fabricated by suspension plasma spray and suspension high velocity oxy-fuel spray. *J Power Sources*, 2012, 215: 307–311
- 21 Mahata T, Nair S R, Lenka R K, et al. Fabrication of Ni-YSZ anode supported tubular SOFC through iso-pressing and co-firing route. *Int J Hydrog Energ*, 2012, 37: 3874–3882
- 22 Singhal S C. Science and technology of solid-oxide fuel cells. *MRS Bull*, 2000, 5: 16–21

- 23 Zhou L, Cheng M J, Yi B L, et al. Performance of an anode-supported tubular solid oxide fuel cell (SOFC) under pressurized conditions. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 5195–5198
- 24 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. *Renew Energ*, 2012, 42: 180–185
- 25 Kendall K. Solid oxide fuel cell structures. World Patent, WO1994GB00549, 1994-03-17
- 26 Monzón H, Laguna-Bercero M A. Redox-cycling studies of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells. *Int J Hydrog Energ*, 2012, 37: 7262–7270
- 27 Katie S H, Gareth J T, Kevin K. Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks. *J Power Sources*, 2011, 196: 1677–1686
- 28 Lawlor V, Griesser S, Buchinger G, et al. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell. Part I. Stack design issues and research activities. *J Power Sources*, 2009, 193: 387–399
- 29 Suzuki T, Sugihara S, Hamamoto K, et al. Performance and energy efficiency of a microtubular solid oxide fuel cell. *ECS Trans*, 2011, 35: 425–430
- 30 Alston T, Kendall K, Palin M, et al. A 1000-cell SOFC reactor for domestic cogeneration. *J Power Sources*, 1998, 71: 271–274
- 31 Watanabe N, Ooe T, Ishihara T. Design of thermal self supported 700 W class solid oxide fuel cell module using LSGM thin film micro tubular cells. *J Power Sources*, 2012, 199: 117–123
- 32 Bujalski W, Dikwal C M, Kendall K. Cycling of three solid oxide fuel cell types. *J Power Sources*, 2007, 171: 96–100
- 33 Brandon N P. Materials engineering for solid oxide fuel cell technology. *Mater Sci Forum*, 2007, 539-543: 20–27
- 34 Cui D A, Cheng M J. Design for segmented-in-series solid oxide fuel cell through mathematical modeling. *J Power Sources*, 2010, 195: 1435–1440
- 35 Fujita K, Seyama T, Sobue T, et al. Development of segmented-in-series-type solid oxide fuel cells for residential applications. *Energy Procedia*, 2012, 28: 153–161
- 36 Zhong H, Matsumoto H, Ishihara T, et al. Development of honeycomb-type solid oxide fuel cell consisting of LaGaO₃ electrolyte. *Mater Sci Forum*, 2007, 544-545: 969–972
- 37 Ruiz-Morales J C, Marrero-López D, Pena-Martínez J, et al. Performance of a novel type of electrolyte-supported solid oxide fuel cell with honeycomb structure. *J Power Sources*, 2010, 195: 516–521
- 38 Park B K, Lee J W, Lim S B, et al. La-doped SrTiO₃ interconnect materials for anode-supported flat-tubular solid oxide fuel cells. *Int J Hydrog Energ*, 2012, 37: 4319–4327
- 39 Cui D A, Liu L, Dong Y L, et al. Comparison of different current collecting modes of anode supported micro-tubular SOFC through mathematical modeling. *J Power Sources*, 2007, 174: 246–254

The progress on research and development of tubular solid oxide fuel cell stacks

SONG ShiDong¹, HAN MinFang¹ & SUN ZaiHong²

¹ Union Research Center of Fuel Cell, School of Chemical & Environment Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;

² Suzhou Hua Tsing Power Sci & Tech Co., Ltd., Kunshan 215313, China

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are electrochemical reactors that can directly convert the chemical energy of a fuel into electrical energy with high efficiency and in an environment-friendly way. SOFC technology is most suited for applications in the distributed power generation and combined heat and power system, which has been regarded as one of the most advanced power generation systems in the near future. The tubular fuel cell stack fabricated by assembling the bundles of tubular single cells is a special structure for SOFC compared with other types of fuel cells which nearly all apply planar structure. Tubular SOFC stack can be easily sealed at cool end and thereby have very high long-term stability. It has presented the best long-term stability within all types of current fuel cells and thereby has been one of the most important highlights in fuel cell fields. However, it also has some disadvantages such as the high cell ohmic resistance caused by long current route, low power density, complicated fabrication process and high fabrication cost. In this paper, the recent progress on the research and development of tubular SOFC stack is reviewed including the structures, designs and fabrication techniques of the stack. The state of the art technologies and up-to-date achievements of the companies and institutes which represent the leading technologies in SOFC fields are introduced as well. Finally, some key issues needed to be addressed for promoting the commercialization processes of tubular SOFC stacks are put forward.

solid oxide fuel cell, stack, power generation system, tubular type, hydrocarbon fuels

doi: 10.1360/972012-1611