

固体氧化物燃料电池电堆及相关系统发展现状与展望

杜柯¹, 林凯生^{2*}, 宋琛², 文魁², 刘太楷², 杨成浩¹, 刘敏², LIAO Hanlin³

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东省广州市 510006;

2. 现代材料表面工程技术国家工程实验室(广东省科学院新材料研究所), 广东省广州市 510650;

3. ICB-LERMPS 实验室(勃艮第-弗朗什孔泰大学), 法国 贝尔福 90100)

Current Status and Prospects of Solid Oxide Fuel Cell Stacks and Related Systems

DU Ke¹, LIN Kaisheng^{2*}, SONG Chen², WEN Kui², LIU Taikai², YANG Chenghao¹, LIU Min², LIAO Hanlin³

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong Province, China;

2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology (Institute of New Materials,

Guangdong Academy of Sciences), Guangzhou 510650, Guangdong Province, China;

3. ICB-LERMPS (Université de Bourgogne Franche-Comté), Belfort 90100, France)

ABSTRACT: Solid oxide fuel cells (SOFCs) represent a highly efficient and environmentally friendly power generation technology, whose widespread adoption offers significant opportunities for both technological advancement and economic development. The current development focus of SOFCs is on the research and development of high-performance stack components, integrated system configuration, and service life prediction. This article reviews the recent research results and development challenges of stack cells, stack components, and power generation auxiliary systems from multiple dimensions. Based on the understanding of the failure behavior and working principle of the stack, the important guiding significance of using life prediction technology for SOFC life optimization is emphasized. At this stage, SOFC development still faces multiple challenges, and related materials, preparation processes, and prediction models need further research.

KEY WORDS: solid oxide fuel cell (SOFC); stack components; power generation auxiliary systems; life prediction

摘要: 固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)作为一种高效、绿色发电装置, 推动其应用可为技术创新和经

济增长提供关键机遇。当前 SOFC 发展重点在于高性能电堆组件研发、集成系统配置和使用寿命预测上。该文从多个维度梳理有关电池单元、电堆组件和发电辅助系统的研究成果和未来发展挑战。基于对电堆失效行为和作用原理的理解, 强调运用寿命预测技术对 SOFC 寿命优化的重要指导意义。现阶段 SOFC 发展仍面临着多重挑战, 相关材料、制备工艺和预测模型还需进一步研究。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 电堆组件; 发电辅助系统; 寿命预测

0 引言

随着能源安全问题越发受到重视, 如何实现能源转型、研发高效绿色能源体系成为当今国际社会的重要议题。我国作为能源消耗大国, 未来能源需求将持续增长, 为实现“双碳”目标, 节能提效和大力发展“绿氢”产业至关重要^[1]。

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种能源转换装置, 既有高发电效率, 又可利用天然气(liquefied natural gas, LNG)、沼气乃至生物质气等绿色能源实现发电, 具有广阔的应用前景^[2]。在固定式发电、住宅和商业用电等领域, 已有 Bloom Energy、FuelCell Energy、Kyocera、Ceres Power 等公司相继推出 SOFC 产品; 而在应用范围拓展方面, 日本新能源与产业技术开发机构(New Energy and Industrial Technology Development

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFE0108000); 国家自然科学基金项目(52201069); 广东省科学院新材料研究所专项资金项目(2023GINMZX-202301020104)。

National Key R&D Program of China (2023YFE0108000); Project Supported by National Natural Science Foundation of China (52201069); Special Fund Project of Guangdong Academy of Sciences New Materials Research Institute (2023GINMZX-202301020104).

Organization, NEDO)和美国国家能源技术实验室(National Energy Technology Laboratory, NETL)等机构正积极开展微型便携式发电设备和车用辅助动力系统的开发。国内 SOFC 技术起步较晚,工程化进度慢、挑战大,为促进能源转型和化石能源清洁利用,有必要全面推进 SOFC 发展^[3]。

1 SOFC 电堆结构及组件

如图 1 所示,SOFC 单电池呈全固态结构,包含 2 个扩散反应气体的多孔电极和隔绝气体接触的致密电解质。以离子传导型 SOFC 为例,电池运行时阴极内 O_2 被催化还原为 O^{2-} 并通过氧空位传导穿过电解质,最终与阳极中 H_2 或其他可燃物结合生成 H_2O 等产物,推动外电路电子循环,实现发电^[4]。为实现良好输出性能并保证机械强度,通常 SOFC 需要某一功能层作为支撑。典型电池构型为阳极、阴极和电解质支撑的全陶瓷 SOFC。然而,将功能层增厚($\geq 300 \mu m$)不可避免放大其弊端,如电极作为支撑体会影响反应气扩散速度,导致浓差极化;而电解质作为支撑体则会提高电池整体欧姆电阻,限制输出性能。随着 SOFC 技术发展,出现其他支撑类型的 SOFC,包括可搭载多种活性催化粒子的惰性陶瓷支撑的电池和高性价比金属支撑的电池。

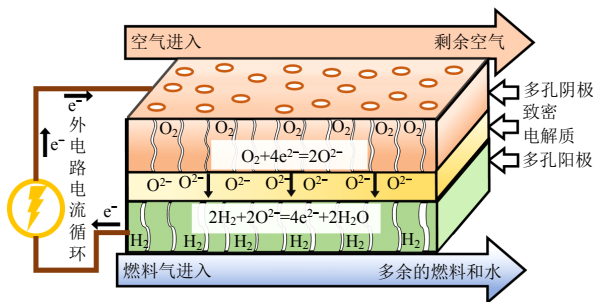


图 1 SOFC 电池结构及工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SOFC single cell structure and working principle

制备技术升级推动 SOFC 性能不断提高,中温 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 下单电池最大输出功率密度已接近 2 W/cm^2 ^[5]。但考虑到实际应用中 kW 到 MW 级发电量需求,SOFC 单电池必须通过串并联结合起来形成电堆。除电池单元外,电堆搭建还需要连接体、密封和集流材料等,同样是影响输出性能和使用寿命的关键组件。

1.1 单电池

1.1.1 管式 SOFC

管式 SOFC(tubular SOFC, T-SOFC)是一种自密

封,具有良好稳定和循环耐受性的电池构型,通过简单连接即可组成图 2 所示电堆^[6]。Westinghouse 和 Siemens^[7]共同开发的首个 100 kW 热电联产系统和 220 kW 级 SOFC 燃气轮机联合系统采用的均是阴极支撑的 T-SOFC。

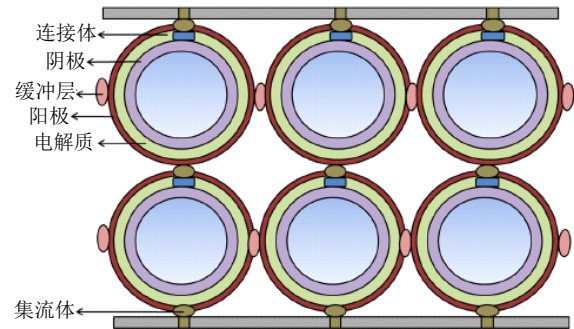


图 2 T-SOFC 电堆结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of T-SOFC cells stack structure

阴极支撑的 T-SOFC 在循环氧化过程中具有阳极体积变化小的优点,但阴极极化随之升高。此外,阴极支撑体成本相对较高也是不可忽视的问题。如表 1 所示,其他 T-SOFC 类型中,电解质和金属支撑电池由于输出性能偏低受到较少关注,阳极和惰性陶瓷支撑的 T-SOFC 凭借高性能成为研究热点。

表 1 2018—2023 年 T-SOFC 相关研究文献

Table 1 Relevant literature on T-SOFC research between 2018 and 2023

年份	支撑体	最大功率密度/(mW/cm^2)	参考来源
2023	电解质	222(@750 $^\circ\text{C}$ 固体碳)	[11]
2018	电解质	178(@750 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[12]
2022	金属	271(@800 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[13]
2023	阳极	570(@700 $^\circ\text{C}$ 丙烷)	[14]
2023	阳极	465.8(@700 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[15]
2022	阳极	1 190(@700 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[16]
2021	阳极	1 004(@750 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[8]
2020	阳极	640(@700 $^\circ\text{C}$ 氢气) 670(@700 $^\circ\text{C}$ 丙烷)	[17]
2020	惰性陶瓷	462(@750 $^\circ\text{C}$ 氢气) 335(@750 $^\circ\text{C}$ 辛烷)	[18]
2020	惰性陶瓷	1 150(@700 $^\circ\text{C}$ 氢气) 1 230(@700 $^\circ\text{C}$ 甲烷)	[9]
2019	阳极	251(@800 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[19]
2019	阳极	360(@750 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[20]
2019	阳极	670(@700 $^\circ\text{C}$ 氢气) 220(@700 $^\circ\text{C}$ 甲烷)	[21]
2019	阳极	400(@750 $^\circ\text{C}$ 氢气) 500(@750 $^\circ\text{C}$ 甲烷)	[22]
2019	惰性陶瓷	542(@750 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[23]
2018	惰性陶瓷	559(@800 $^\circ\text{C}$ 氢气)	[24]
2018	阳极	853(@750 $^\circ\text{C}$ 氢气) 562(@750 $^\circ\text{C}$ 甲烷)	[25]

Milcarek 等^[8]和 Ren 等^[9]制备的阳极支撑和惰性支撑 T-SOFC 在 750℃ 下输出功率分别可达 1 004 和 1 150 mW/cm², 高出电解质支撑 T-SOFC。此外, 惰性陶瓷抗积碳性好, 骨架上还可以负载催化重整剂, 使电池可在碳氢燃料中稳定运行^[10]。如文献^[9]中 T-SOFC 在 700℃ 干甲烷中实现 1 230 mW/cm² 高输出功率。

有关 T-SOFC 的研究主要集中在圆管式和扁管式两种电池, 鉴于扁管式设计综合管式和平板式 SOFC 的特点, 因此本节主要讨论圆管式 T-SOFC。传统圆管式 T-SOFC 电流传导路径长, 集电效率低。为加快电传输可将管径和长度缩小至毫米级, 形成微管式 T-SOFC(micro T-SOFC, MT-SOFC)。尺寸缩小赋予 MT-SOFC 更快启动速度和良好抗热循环稳定性^[26]。Wang 等^[27]将 MT-SOFC 与火焰燃料电池结合, 组合电池体仅需 120 s 就可达到工作温度。Milcarek 等^[28]基于火焰直接加热的 MT-SOFC 系统在经 3 000 次快速升降温后, 开路电压(open circuit voltage, OCV)仅下降 0.054 V, 电池气密性依然满足使用条件。得益于以上特性, MT-SOFC 被认为非常适宜用作移动式电源。由 Atrex Energy 研发的 MT-SOFC 便携系统可实现 250~1 500 W 供电, 目前已供应至亚洲和欧洲部分地区^[29]。Kendall 等^[30]结合 100 W 丙烷 MT-SOFC 与车用铅酸电池的移动供电系统也已成功演示(如图 3 所示)。当前, MT-SOFC 已取得部分成果, 后续研究将关注电堆负载模式下长期性能和相关失效行为分析。



图 3 MT-SOFC 集成的丙烷发电系统

Fig. 3 Propane power generation system with MT-SOFC integration

1.1.2 平板式 SOFC

平板式 SOFC(planar SOFC, P-SOFC)构型简单, 易实现批量化生产, 是商业化首选。P-SOFC 制备过程见图 4^[31-32], 通过湿化学法, 基体上可快速稳定获得高性能薄膜功能层。尽管 P-SOFC 对密封和集流要求更复杂, 导致成本升高, 但整体价格可通过规模化生产降低至可接受范围内。据美国 NETL 估算, 2020~2030 年 SOFC 在燃烧发电市场份额占比预计达到 40%, 此时系统发电成本将缩减

到 1 000 \$/kW^[33]。

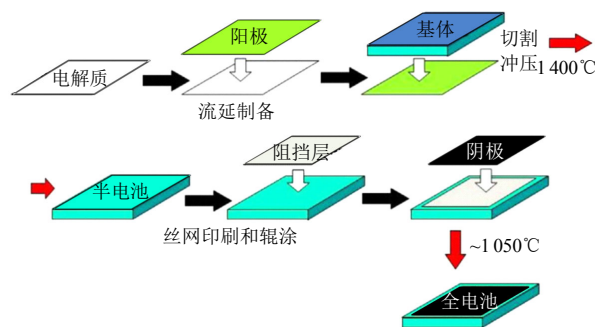


图 4 P-SOFC 电池制备示意图

Fig. 4 Schematic of P-SOFC cell preparation

部分已商业化 P-SOFC 如表 2 所示。表中 ES、AS、MS 缩写分别表示电解质支撑、阳极支撑和金属支撑的电池。高稳定性的电解质支撑体是商业化应用首选, ES 演示发电系统运行超过 40 000 h^[34]。具体应用方面, Bloom Energy 开发的箱式 ES 电堆系统已成功为苹果、沃尔玛、谷歌等数据中心和办公楼供电^[35]。其余如 Hexis 和 Sunfire 等公司则将应用场景锁定在住宅或商户, 满足小型用电需求。值得一提的是, Upstart Energy 公司率先推出高启停循环耐受的间歇式 P-SOFC 发电装置, 可充当电网故障时的备用电源。然而, ES 为保证性能通常需高温工作(850~1 000℃)。为降低发电温度, 延缓组件老化速度, 部分研究者尝试以中低温电解质作为支撑体。Che Abdullah 等^[36]尝试以 Sm₂O₃ 掺杂的 CeO₂(SDC) 作为 ES, 其单电池 734℃ 下最大功率仅 81.3 mW/cm², 远低于 Meng 等^[37]阳极支撑的 SDC 电池, 后者 550℃ 下功率最高达 647 mW/cm²。可见 AS 在中低温化上比 ES 更具潜力。以 Elcogen 公司为例, 采用 NiO、YSZ(Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96})和 LSC(La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ})构成的 AS 在 600~700℃ 下功率达到 650~1 500 mW/cm²^[38]。长期稳定性方面, Jülich 的 AS 短堆在实验室条件下已运行超过 100 000 h, 衰减率仅 0.00 05%/h^[39]。但考虑到实景运行时潜伏各种突发故障, AS 电堆热循环和氧化还原稳定性还有待提高。随着薄膜技术发展, 亚微米及纳米级电解质的出现大幅降低电池工作温度至最低 400℃, 高性价比金属逐步成为支撑体的有力候选。金属支撑体不但具有良好机械强度、热循环和氧化还原耐性, 优异导热和导电性也有助于快速启动^[40]。Ceres Power 是现阶段唯一致力于商业化 MS 的公司, 其最新一代 V5 SteelCell 演示短堆已负载运行超过 30 000 h, 衰减率低于 0.00 02%/h^[41]。此外, Ceres Power 对

MS 短堆还进行过 200-600°C 快速热循环测试, 电堆仅升温 15 mins 就可全功率输出, 并且经 200 次循环后性能未出现明显下降(如图 5 所示)^[42]。

表 2 商用 P-SOFC 性能数据

Table 2 Commercial P-SOFC performance data

公司名称	输出功率	参考来源
Bloom Energy	200~300 kW(ES)	bloomenergy.com
Hexis	0.5~1.5 kW(ES)	hexis.ch
Sunfire	0.75 kW(ES)	sunfire.de
Fraunhofer IKTS	0.3~20 kW(ES)	ikts.fraunhofer.de
Kerafol	4.3~9.8 W(ES)	kerafol.com
Upstart Power	1.25 kW(ES)	upstartpower.com
Nexceris	8.8~44.55 W(ES)	nexceris.com
Elcogen	3 kW(AS)	elcogen.com
SOFCMAN	3~5 kW(AS)	sofcman.com
CCTC	210 kW(AS)	htech360.com
H2-Bank	2~3 kW(AS)	h2-bank.com
SolydEra	1.75~8.0 kW(AS)	solydera.com
Fuel Cell Energy	250 kW(AS)	fuelcellenergy.com
Delphi	5 kW(AS)	netl.doe.gov
Murata	1 kW(AS)	nedo.go.jp
Redox Power Systems	25 kW(AS)	redoxenergy.com
Ceres Power	1~25 kW(MS)	[34]

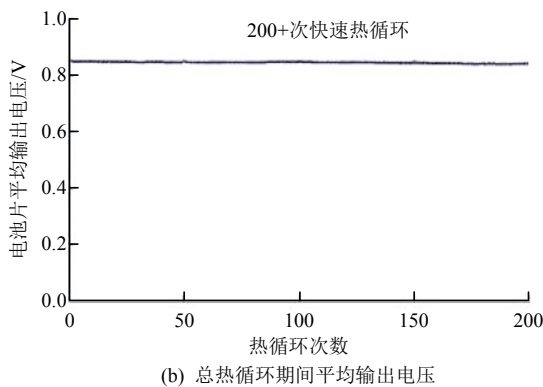
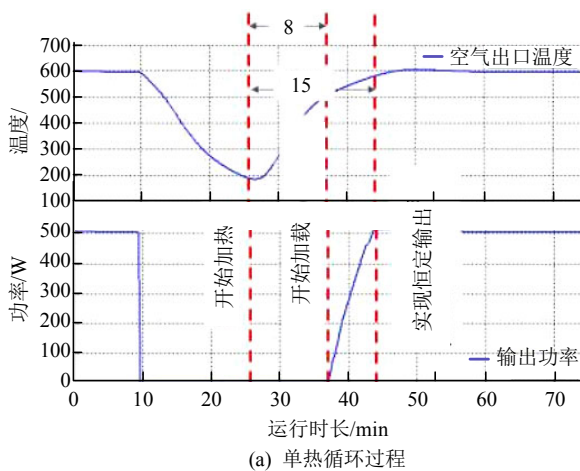


图 5 Ceres Power 150 W 短堆热循环测试:

Fig. 5 Ceres Power 150 W short stack thermal cycle test result

得益于优异稳定性, 1 kW 级 V5 SteelCell 热电联产系统在模拟实景运行中遭受 10 次意外停止和 100 次热循环后衰减率依旧稳定在 0.00044%/h。后续, Ceres Power 将在电动公交车安装 30kW LNG-MS 发电系统作为增程器, 这可能是 MS 首次作为道路车辆动力设备^[43]。MS 正经历迅速发展, 但有关其性能衰减的机理尚不清晰。

1.1.3 扁管式 SOFC

扁管式 SOFC (flat-tubular SOFC, FT-SOFC) 结构设计兼具 T-SOFC 和 P-SOFC 特点(如图 6 所示), 具有良好密封性和高反应面积^[44]。FT-SOFC 最早由 Westinghouse 联和 Siemens 公司研发, 相继推出 HPD5 (数字代表流道数量) 和 DELTA 系列电池, 输出性能逐步提高^[45]。其中 HPD10 电堆在 900°C 以 225 W 发电功率负载稳定运行超过 26 000 h, 电压衰减率仅 0.00002%/h。然而, 需注意 Westinghouse 公司的 FT-SOFC 仍是以阴极作为支撑, 成本偏高。有研究还指出, FT-SOFC 中发电面积、输出功率和支撑机械强度之间存在竞争关系, 一味追求高输出性能将不利于电池长期稳定运行。

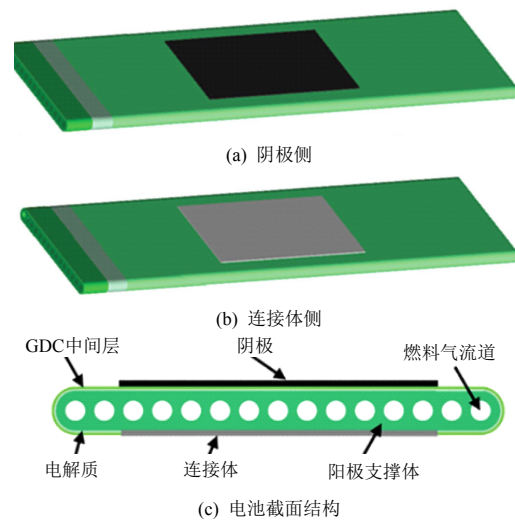


图 6 FT-SOFC 示意图:

Fig. 6 Schematic diagram of FT-SOFC

除常规 FT-SOFC 外, 分段式串联 (segmented-in-series, SIS) 也是一种常见 FT-SOFC 结构。SIS 可以降低集流难度并规避某功能层损坏导致全电池失效的风险^[46]。NEDO 项目旗下的 Kyocera 和 NGK 都致力于 SIS 结构电池的开发。在长达 14 000 h 测试过程中, SIS 电池展现出良好稳定性, 衰减率分别为 0.00033 和 0.00029%/h^[47]。研究还发现, SIS 阳极对退化贡献极少 (<0.00002%/h), 电阻增长部分主要来自欧姆阻抗和阴极极化阻

抗。欧姆阻抗增加是由于：1) YSZ 电解质发生四方相转变；2) YSZ 电解质界面生成 SrZrO_3 电阻相。而阴极极化阻抗增加主要归结于金属连接体中 Cr 元素挥发毒化。FT-SOFC 非常适宜于构建固定式发电系统，但当前还需对支撑体结构设计、连接体材料等进行更多优化研究^[48]。

1.2 连接体

SOFC 电堆中单电池必须通过连接体传输反应气和电子。作为关键组件，连接体需具备优异机械强度和热电传导特性、匹配的热膨胀系数(thermal expansion coefficient, TEC)、绝对气密和高氧化还原气氛稳定性^[49]。根据使用环境不同，连接体主要分陶瓷和金属两类。常用陶瓷连接体包括掺杂的 LaCrO_3 、 SrTiO_3 和 YCrO_3 等，常见于高温 SOFC^[50]。 LaCrO_3 物理特性稳定并且与多数电池组件兼容性好，但烧结活性差难以保证气密； SrTiO_3 和 YCrO_3 烧结活性好，但成相后电阻偏高。此外，陶瓷连接体普遍需要贵金属 Ag 或 Pt 增强导热性，部分含 Cr 连接体还可能被燃料还原导致局部边缘翘曲，损害电堆密封性^[51]。因而，陶瓷连接体多用于需较少连接体的高温 T-SOFC 电堆^[52]。

中低工作温度下，金属连接体是 SOFC 更高性价比的选择。金属连接体制备简单、易满足导热($\geq 6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)和导电($\geq 1 \text{ S}/\text{cm}$)性能需求，也与电池组件热适配(组件 TEC 约 $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[53]。金属连接体研发主要关注含 Cr 合金，因为 Cr 的高电导性可补偿表面热生长氧化层。迄今为止，已评估 Cr 基、Ni-Cr 和 Fe-Cr 合金。Plansee 推出的 Ducrolloy ($\text{Cr}_3\text{FeY}_2\text{O}_3$)是最早的 Cr 基合金连接体。然而，Zhu 等^[54]在其服役过程中发现氧化层初期生长过于迅速，这不利于电堆密封烧结。氧化层生长不仅会增加连接体面比电阻(area specific resistance, ASR)，而且随着元素偏析加重还可能产生分离型氧化，引入非接触电阻。Ni-Cr 合金氧化层导电性较好，但高 TEC 难以适配多数 SOFC 陶瓷组件^[53]。

与 Cr 基、Ni-Cr 合金相比，Fe-Cr 合金抗氧化性高、加工性和延展性好、与 SOFC 热适配高，尤其是体心立方铁素体不锈钢($\text{TEC} \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)，具有良好应用潜力。表 3 给出代表性不锈钢连接体牌号。美国钢铁协会(American iron and steel institute, AISI)最早提出 430 不锈钢作为连接体，但较低的 Cr 含量导致保护性氧化层不连续生长和严重元素偏析，因而长期稳定性欠佳。Yang 等^[55]认为 Fe-Cr

合金的最佳 Cr 含量为 17~25%，高 Cr 含量和微量 Si 将显著降低氧化层电阻和生长速度。因此，AISI 在 430 基础上相继推出 441(Cr=17.8%)和 444(Cr=17.6%)牌号不锈钢。二者不仅减少 Si 含量，还额外添加 Mn、Mo 和 Nb 以提高合金抗氧化性。Crofer 22 APU 和 ZMG 232 进一步提高合金的 Cr 含量(22%)。其中，由 Jülich 开发的 Crofer 22 APU 凭借良好的高温抗氧化性得到广泛应用，是最常见的连接体合金^[56]。ZMG 232 由 Hitachi Metals 研发，在发现 Al 和 Si 可能转化为高电阻氧化物后，改良出低 Al、Si 含量的 ZMG 232L 和以 W、Cu 和 Ni 改进的 ZMG 232 G10^[57]。最后，Cr 含量超过 25%的仅有 ITM 和 E-bright 金属连接体。值得注意的是，高 Cr 含量下，部分元素易在 800℃或更低温度下诱发合金中脆性 σ 相沉淀析出。因此，需仔细筛选合金元素，避免电堆运行过程生成高 TEC 的 σ 相。

表 3 Fe-Cr 合金连接体

Table 3 Interconnectors for Fe-Cr alloys

牌号	Cr 含量/%	其他微量金属/%	参考来源
AISI 430	16.5	0.4Mn-0.35Si	^[58]
Crofer 22 APU	22	0.5Mn-0.02Si-0.02Al-0.1Ti-0.1La	^[56]
ZMG 232	22	0.5Mn-0.4Si-0.21Al-0.22Zr- 0.04La-0.26Ni	^[56]
ITM	25.7	0.04Mn-0.03Si-0.04Al- 1.9Mo-0.21Ti-0.24Y	^[56]
E-bright	26	0.05Mn-0.2Si-1Mo-0.1Nb-0.15Ni	^[56]

金属连接体服役时存在 Cr_2O_3 连续生长和含 Cr 物质蒸发毒化电极的现象，致使输出性能缓慢衰减。为延长电堆使用寿命，已研发出钙钛矿和尖晶石保护层。 ABO_3 钙钛矿结构容忍度高，可通过置换 A 或 B 位离子优化材料导电性和 TEC。已开发出的钙钛矿保护层有 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 等^[59]。但钙钛矿保护层存在还原气氛下电导率降低和不易致密的问题，有待进一步优化。尖晶石保护层方面，由 Mn、Co、Ni 或 Fe 组成的无 Cr 二元尖晶石氧化物关注度较高^[60]。特别是 (Mn, Co) 氧化物，其 TEC 适配度好($11 \sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、导电性高且成本低。Yang 等^[61]将 Crofer 22 APU 涂敷 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 后，服役过程中 ASR 不增反减，约 400 h 后稳定在 $13 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ (如图 7 所示)^[61]。现阶段有关保护层研究还不够丰富，仅依靠短期热暴露实验不能有效反映出长期运行过程中保护层和连接体界面元素扩散和结构演变过程^[62]。

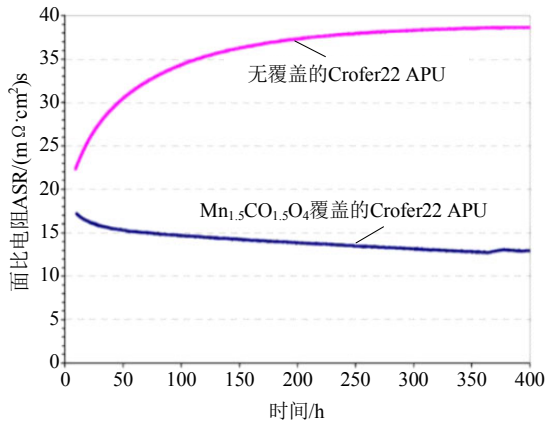


图7 Crofer 22 APU 与阴极界面处 ASR @800°C

Fig. 7 ASR at the interface between Crofer 22 APU and cathode @800°C

1.3 集流体

电堆中电池与连接体接触必定会产生接触电阻。为提高电传导效率,需要集流体建立稳定电流通路。研究表明,集流体不仅能提高电流传输速度,还可补偿不同组件接触面间尺寸偏差^[63]。在燃料侧还原气氛下,连接体和阳极间常采用 Ni 网/膏进行集流;而在阴极侧(见图 8)氧化气氛下,集流体需满足多种要求。具体包括:1) 适宜的尺寸,避免过大阻碍气体扩散或过小导致电流收缩产生局部热点^[64]; 2) 空气中保持高导电性^[65]; 3) 集流体 $TEC < 14 \times 10^{-6} K^{-1}$, 并与其余组件热失配 $< 10\%$ ^[66]; 4) 高电流密度下成分和结构稳定^[67]; 5) 不可含 Cr 毒化阴极; 6) 能自主释放热应力(塑性流动或开裂)。

贵金属由于优异耐腐蚀、抗氧化、高电导和易延展等优点常用作阴极集流体。Yang 等^[61]以 Pt 膏集流后,连接体界面电阻降低近 2 个数量级,200 h 内 ASR 维持在 $10 m\Omega/cm^2$ 以下。但贵金属中除 Ag 外, Au、Pd、Pt 等价格过高。Ag 电导率高($1.46 \times 10^6 S/cm$), 烧结活性与粘附性好。虽然 TEC 偏高($1.9 \times 10^{-6} K^{-1}$), 但能通过形成多孔结构、塑性变形或应力松弛等形式解决热失配问题^[68]。然而, Ag 在 SOFC 工作时蒸发损失的问题值得关注。据 Lu 等^[69]估算, $800^\circ C$ 下每过 1000 h, Ag 质量损失可达 $0.016 g/cm^2$ 。Ag 缺失导致的集流接触点减少将对电堆稳定运行产生不可逆影响。为降低蒸发速率,可考虑将 Ag 合金化或将工作温度降至 $600 \sim 750^\circ C$ 或更低^[70]。此外,具有保护作用的钙钛矿和尖晶石陶瓷也被视为有潜力的集流体材料,但普遍结构柔顺性差,当电极微结构变化时易产生接触失效,材料导电性也还需提高^[64]。

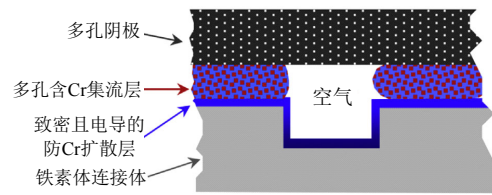


图8 阴极侧集流体示意图

Fig. 8 Schematic diagram of cathode side current collector

1.4 密封材料

密封材料是确保电堆安全工作的关键,尤其对于接触面积较大的 P-SOFC。除要求绝缘、气密外,由于与阴阳极、电解质和连接体都有接触,密封剂还需在高温和氧分压急剧变化环境中保持热稳定、良好机械性和抗蠕变性^[71]。依照原理,密封方式可分为压缩密封、柔顺密封和刚性粘接密封 3 种。压缩密封通过对非粘接可变形材料(金属垫圈、云母片等)施加高负荷实现密封。一定程度上允许电堆组件延展或收缩, TEC 容忍度较高,但所施加负荷需分布均匀且不可致使陶瓷组件破损。柔顺密封在室温形成嵌合密封,施加应力少,如 P-SOFC 得 MS 可采用钎焊密封^[72]。较为特殊的是,顺应性“自愈合玻璃”密封剂,这种材料玻璃化温度远低于电堆工作温度,而结晶温度又远高于电池工作温度。因此高热稳定性使自愈合玻璃可主动修复因热循环产生的孔隙和裂纹^[73]。Hsu 等^[74]发现用碱土硼硅酸自愈合玻璃密封的不锈钢经过 148 次室温~ $800^\circ C$ 热循环后依然保持气密。但自愈合玻璃粘附性低,易从密封点流出。刚性粘接密封剂通常由低成本陶瓷、玻璃复合而成,同时具有良好黏结性和流动性,已在 SOFC 密封方面取得初步研究成果。然而,通过调控复杂的成分比例以实现密封剂的理想粘流态还存在一定挑战。此外,还需关注玻璃化温度、软化温度、结晶温度等对刚性密封剂热稳定性和机械性能的影响^[71]。

2 SOFC 电堆相关系统

SOFC 发电效率理论上高达 60%, 但实际应用中往往难以接近这一数值。为提高燃料利用率和发电效率,将燃料废气结合电机或燃气轮机等进行二次回收利用十分有效^[75]。以 Kim 等^[76]研发的 SOFC-均质充量压缩点火发动机(homogeneous charge compression ignition engine, HCCI)系统为例(见图 9)^[76], 流量计控制的湿燃气和空气通过鼓风机和热交换器(heat exchanger, HEX)后分别送入 SOFC 电极中进行发电。其中,碳氢燃料会预先经历蒸汽重

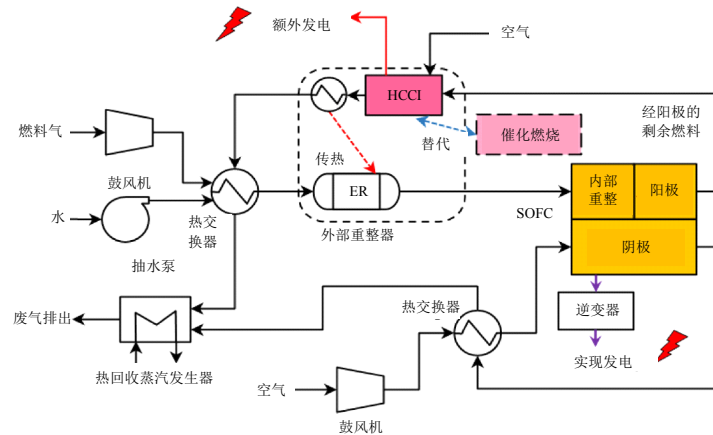


图 9 SOFC-HCCI 发动机联合发电系统

Fig. 9 SOFC-HCCI engine combined power generation system

整再送入阳极，而重整所需热量的一部分就来自 HCCI。当 SOFC 发电完毕后，空气端不含产物，可再次通入阴极循环利用，燃料废气则直接通入 HCCI 中燃烧发电。一方面可以获得额外发电量，另一方面副产热可为外部重整器(external reformer, ER)提供所需能量。这种由 SOFC 电堆和 HCCI 构成的 5 kW 级发电系统整体燃料利用率最高可达 80%。

由图 9 可知，SOFC 电堆需联合多种组件才能构成一套完备的系统，这些组件连同气道歧管等都统称为发电辅助组件(balance of plant, BOP)^[77]。其中电堆加热炉、燃料气 HEX、空气预热 HEX 等构成热管理系统，维持运行温度稳定；鼓风机、水泵、ER 和热回收蒸汽发生器(heat recovery steam generator, HRSG)等构成原料供应管理系统；最后，整个运行过程中还需热电偶、电控辅助设备、压力计和电化学工作站等进行实时监测控制^[78]。这些辅助系统对于 SOFC 长期、高效、稳定发电至关重要，其成本和使用寿命也是走向商业化的关键之一。

2.1 热管理系统

通常，SOFC 升温启动后会同步开启电堆加热炉和反应气 HEX 以减少温度梯度。热管理系统的作用就在于避免电堆内温度梯度过大或温度场失衡对电堆造成不可逆应力损伤。无外部机械损伤情况下，电堆内热应力是影响使用寿命的重要因素之一。

稳定运行阶段前，电池升温过程产生的温度梯度非常大，产生的热应力极易损坏电池功能层。因此，陶瓷电池堆常用 1~5 °C/min 的速度缓慢升温，而金属支撑的 P-SOFC 和 MT-SOFC 加热速度可以适当提高。此外，热管理 BOP 和电堆也需置于隔热环境以减少边界热损失导致的温度梯度升高^[79]。

电池平稳运行后，热管理系统应侧重于调节电化学反应引起的温度场波动。由于电池中三相反应界面(triple-phase boundary, TPB)上活性位点可视作独立热源，产生的焦耳热会通过接触传热、气体对流传热和辐射传热释放^[80]。当电池中 TPB 分布不均或传热过程受阻都会诱发电堆内温度梯度扩大，使结构中尤其是薄膜层承受高应力冲击。

为控制温度梯度、维护运行稳定，可协调原料供应管理系统调整工作气分布以增强 TPB 位点均匀性^[81]。例如利用泡沫 Ni 分流燃料气，消除局部热点或加大空气流量增强对流传热来平衡温度场^[82]。更直接控温方式是改善电池组件的接触传热，实现快速热平衡。但研发兼具良好电化学性能和热传导的电池材料仍充满挑战。至于电堆运行过程中的辐射传热，多数研究认为其影响可忽略不计^[82-83]。此外，集成热管到电堆中，利用高导热和高比热容液态金属吸放热以降低温度梯度也是一种有效办法(如图 10 所示)^[84-85]。Marocco 等^[86]和 Zeng 等^[84]分别将热管集成在 P-SOFC 和 T-SOFC 电堆后，峰值温度梯度分别降低 20 和 28 °C/cm，输出性和稳定性获得显著提升。但 Marocco 也指出 P-SOFC 中单一热管的作用效果随电池单元增加逐渐弱化。若添加复数热管，首先需考虑成本和工艺复杂程度，其次厚重的体积和缓慢启动时间也是不可忽视的问题^[87]。

2.2 原料供应管理系统

原料供应系统与温度场分布密切相关。理想情况下，风机将燃料气通过连接体后会均匀分配至电池阳极。但实际上燃料会随着消耗程度不同从入口到出口逐级减少，这种分布不均会提高电池内温度梯度^[88]。采用合理的气流输送方式可一定程度减缓

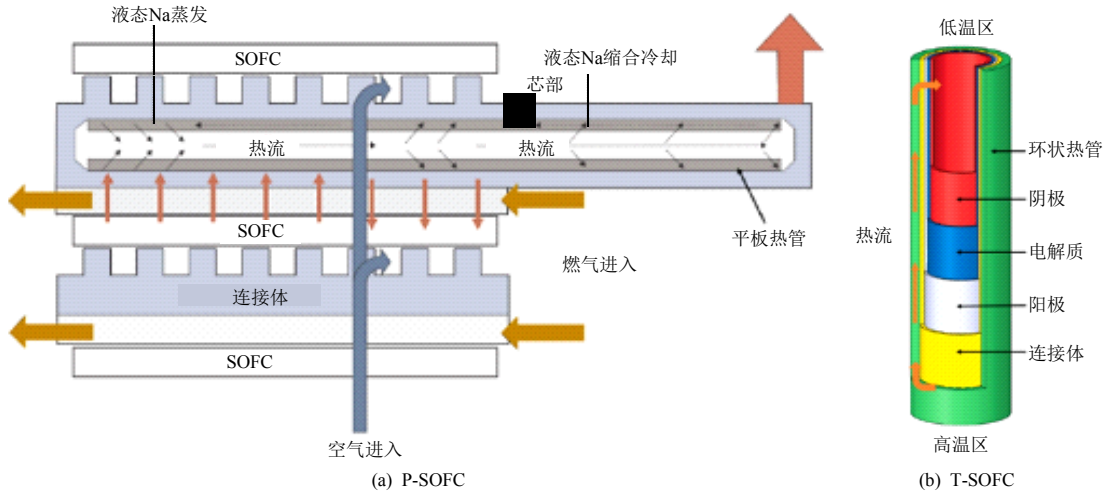


图 10 电堆集成热管控温

Fig. 10 Stack integrated heat pipe temperature control

温度梯度效应。例如 P-SOFC 中常见布气方式分为同流布置、逆流布置和横流布置 3 种(见图 11), 其中同流布置最多, 因为温度梯度偏低^[80]。Wongchanapai 等^[89]认为同流布置并未抑制局部热

点生成, 而是通过改善电池片与空气流动侧的局部温差实现控温。当空气入口侧温度比燃气入口侧低 100℃ 时, 逆流布置则会表现出更低温度梯度。因此, P-SOFC 电堆具体布气方式要根据使用环境调整。T-SOFC 内燃料气因定向流动仅产生轴向温差, 并且单电池体积发热量随管径减小升高^[90]。此外, T-SOFC 可灵活配置外部气流实现均匀气体分布, 降低电堆温度梯度, 因而 T-SOFC 电堆中相邻电池距离和管径设计十分重要。

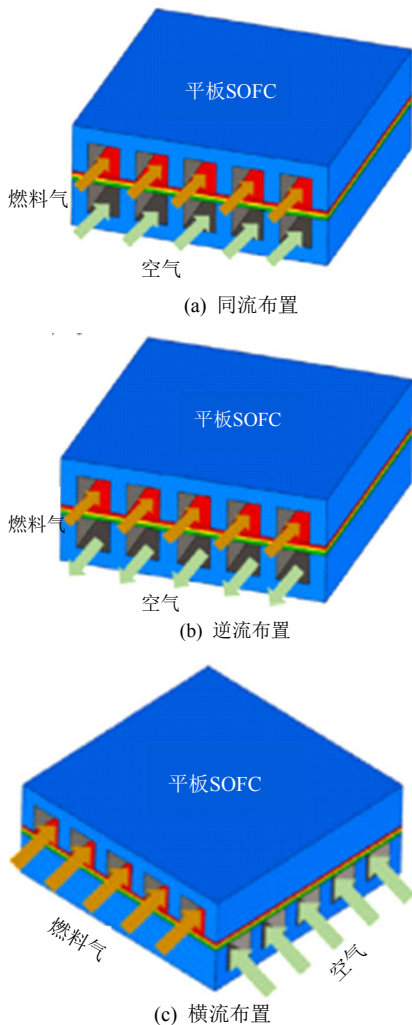


图 11 三种布气方式:

Fig. 11 Three types of gas distribution

此外, 由燃料供应管理系统调控的反应气配比也是重要工作参数。广泛燃料适应性是 SOFC 独特优势之一, 但现阶段除 H₂ 和部分碳氢燃料外, 多数燃料仍处在探索阶段。其中, 主要难点在于碳氢燃料重整过程引发的温度场波动和电极微观结构改变。以 Ni 基阳极为例, 首先高温水蒸气重整将促进 C-H 键解离吸热, 造成温度场失衡^[91]; 其次, 碳氢燃料在电极内重整易焦化积碳, 降低 Ni 催化活性和 TPB 面积, 严重时甚至破坏阳极结构完整性^[92]。Jülich 研究在电堆运行中途更换 LNG 燃料的影响。每当 LNG 通入后, 不同电池片间输出电压差距明显增大, 尤其在高燃料利用率下。最终, LNG 总运行不到 250 h, 底部电池片发生明显电燃气泄露, 运行被迫停止^[32]。因此, 在已报道的碳氢燃料 SOFC 电堆中多采用外重整催化剂转化燃料, 通过蒸汽发生器和 ER 等 BOP 提前催化, 隔离该过程的热影响。如 Hexis 公司的外部重整电堆已采用 LNG 实地演示运行超过 30 000 h, 系统稳定性良好, 未出现明显性能衰减^[93]。近期, Aydın 等^[94]还提出将 ER 紧贴阳极侧的设计思路。一方面提高系统紧凑程度方便热管理, 另一方面重整过程直接所需热

量由电堆反应提供，通过合理设计可配合热管理系统平衡温度场。

2.3 控制监测系统

控制监测系统旨在获取热电耦合关系参数以整体评价发电性能，分析各变量的影响并指导热管理系统和原料供应管理系统的运行模式。工作温度、负载状态和气体流量等数值作为反映电堆运行状态的重要指标，对优化 SOFC 工作效率和使用寿命具有重要意义。为保证可靠运行，需要对各关键部件运行状况进行实时监测，重点在于负荷跟踪、温度控制、避免燃料短缺或空气过剩^[95]。如 Blum 等^[96]提出一系列故障响应措施以避免阳极微结构发生机械损坏，包括气体超压后及时减压、气体中断时关闭负载并更换保护性气氛，以及温度、电压超过阈值后急停相关 BOP 等。

电堆系统的电特性参数响应为毫秒级，而输气响应为秒级，温度响应则更久，不同参数响应的滞后效应为系统控制策略和故障维稳运行带来挑战。合理的控制策略可以提高电堆性能、维持运行效率等，如依据气体利用率数值前馈和滑模控制器保证负载波动时及时调整空燃配比；或是通过气化学计量前馈控制气流量以维持负载转换时温度场稳定^[97-98]。受益于仿真技术发展，将实测数据结合相关数字模型可以为控制策略提供更多理论指导。Kupecki 等^[99]采用验证后的准一维模型优化重整电堆工作模式，得出工作电流 $>22\text{ A}$ 时重整过程会引发较大温度梯度的运行指导建议。此外，还有 Corigliano 等^[100]和 Lorenzo 等^[101]将系统能耗、尾气成分、电效率等参数，结合仿真模型优化沼气 SOFC 积碳问题。结果表明，一定比例尾气混合燃气重新通入循环发电，不仅将减缓积碳，还能提高燃料整体利用率。

除控制策略，维持 SOFC 系统运行参数处于安全稳定范围也非常重要，特别是容错策略。Wu 等^[102]开发出一种容错策略以在部分 Ni 粗化或氧化失效时通过改变燃料流速来维持输出性能稳定，即由迭代学习控制器分解输出性能退化信号后根据衰减趋势调节工作气供应。Xue 等^[103]以模糊容错策略主导热管理过程，电堆系统热安全性得到提高。然而，多数容错控制现阶段仅经过计算机模拟测试，实际可靠性待验证，并且面对复杂的实际故障需更灵活的控制策略以降低控制监测系统复杂程度。因此，在多元耦合关系、原型验证和非理想情况下系统动静

态特性方面，控制监测系统还需更深入优化研究。

3 失效行为与寿命预测

SOFC 商业化进程与电堆系统寿命紧密相关，关键在于如何解析失效行为和做出有效寿命预测。电堆失效行为可分为部件物理变形和功能层微观结构变化，前者易在电堆运行初期诱发明显性能波动，严重时甚至破坏整体气密性；后者需长时间累积最终造成不可逆机械损伤^[104]。Fang 等^[105]对电堆进行超 10 000 h 长期运行过程中，底端电池由于集流接触不良导致负载运行前期($<4\ 000\text{ h}$)输出电压明显偏低。随着后续加载条件剧烈变化，底端电池中由电流分布不均和局部燃料耗尽导致的应力不断积累，最终电解质层不可逆损伤破裂，造成底端电池和电堆功率分别下降 12 和 54 W，性能衰减超过 30%。后续拆解电堆发现底端电池存在 Ni 氧化变黑和燃烧痕迹。Menzler 等^[106]在电堆恒流放电时，前 28 000 h 电压衰减缓慢($0.00\ 02\%/h$)，稳定性良好。28 000 h 后中间层电池输出电压突然陡降，电堆仅再运行 5 000 h 后被迫关停。后续拆解分析认为中间层电池失效源于阴极中 Mn 持续扩散至 YSZ 电解质以形成多孔 Zr-Y-Mn 氧化物异相。但该异相出现并未立刻破坏电解质结构稳定，转折点在于 Mn 吸收电解质内 O_2 后致使电解质的封闭孔隙同时遭受外围固相膨胀和内部气压收缩的双重作用，应力不断施加最终导致 YSZ 破裂并引发气体泄露和阴极劣化分层。有关含 Mn 阴极对 YSZ 电解质的破坏作用在 Malzbender 等^[107]研究中有报道。表 4 总结出当前研究阶段中部分常见的 SOFC 失效类型^[108]，对作用原理、失效特征乃至应对措施已进行大量研究。

对 SOFC 电堆进行长时间负载测试是获得使用寿命最直接的方式，但过长的测试周期不利于寿命优化。随着对多种 SOFC 失效机制的理解逐渐深入，利用这些信息来加速电池性能衰减，探究运行的边界极限，是一种有前景的寿命预测方式。基于这一理念，NEDO 开展“SOFC 耐久性快速评估方法基础的研究”^[109]。该项目对各式电堆进行 3 000~16 000 h 稳态和热循环等测试，成功开发出电极极化分析模型并细分系统内阻中能斯特损耗、阳极极化、阴极极化和欧姆损耗具体贡献。实验数据结合仿真技术搭建出的寿命预测模型，不但可以评估 SOFC 电堆工作状态、诊断故障模式，还可实现系

表4 SOFC失效行为
Table 4 SOFC failure behavior

作用原理	失效特征	应对措施
机械失效(变形、开裂等)	1) 不同组件 TEC 失配; 2) 受多种物理场影响	1) 提高 TEC 匹配性; 2) 开发可靠性和适配性更高的电池组件; 3) 调控电堆系统设计来优化物理场分布
含 Cr 金属部件毒化阴极	随升温加剧	1) 添加防护涂层; 2) 采用陶瓷连接体替换
组件或界面局部相变	随升温加剧	1) 降低工作温度; 2) 优化功能层制备工艺; 3) 高稳定性材料; 4) 添加防护涂层
阳极 Ni 颗粒团聚粗化、 迁移导致微结构改变	1) 随升温加剧; 2) 随蒸气含量升高加剧	1) 降低工作温度; 2) 优化 Ni 颗粒尺寸分布; 3) 优化界面
有害元素杂质积累、 分解后重新沉淀或发生反应	1) 燃料中可检测出杂质; 2) 电池原材料包含杂质	1) 过滤燃料气(脱 S、P 等); 2) 避免含污染源组件; 3) 开发高耐受电池原件

统运行效率提升,乃至成本预估^[110-115]。然而,目前寿命预测模型多考虑单影响因素,即假设仅有一个主要失效机理主导。但实际工况中多种故障可能同时发生,并且很有可能多失效特征相互混合后突出表现为单一衰减模式,这使得对非实验室内的实地运行电堆做出寿命预测更加充满挑战^[116]。

4 结论与展望

实现“碳达峰、碳中和”充满巨大挑战和机遇。在能源发电领域,SOFC 作为绿色高效换能装置,极具发展潜力。当前 SOFC 发展重点在于高性能电堆研发、集成系统配置优化和使用寿命预测上。

首先,在电堆类型上,管式和扁管式稳定性好,易密封组装,但存在集流路径长的问题;而平板式电堆易制造,性能好,尽管对密封和集流要求更高,但依然是商业化青睐的选择。随着 SOFC 向中低温发展,电堆连接体发展逐步转向 Fe-Cr 铁素体不锈钢,并着重提高合金的高温抗氧化性。此外,集流和密封材料也在优化研发中,前者聚焦于减少长期运行中贵金属损耗或以高电导陶瓷替代,保持集流稳定;后者则关注调控成分形成兼具流动性和黏附力的密封剂。

其次,电堆系统除核心发电单元外,还需配备一系列辅助系统以维护运行稳定,包括热管理系统、原料供应管理系统和控制监测系统。有效控制电堆热场平衡,合理的气路设置和原料气成分分配比以及精准监测系统运行状态并做出及时调整,是维持 SOFC 发电系统平衡、安全和高效运行的重要前提。

最后,寿命预测技术是未来 SOFC 电堆运行策略优化和制备工艺改进的重要指导。为此需对各式电堆失效机制和作用原理进行深入探究,可考虑通过加速电池失效提取关键影响因素。此外,结合仿真模拟开发寿命预测模型和利用机器学习开发智

能诊断技术也是有颇有前景的发展方向。

目前,欧美、日本等发达国家相继推出商用 SOFC 系统,而国内仅有极少部分超 10000h 运行时长的实验性电堆,还未进入成熟应用阶段。相关技术发展和研发投入亟待加强。未来我国需积极推出鼓励政策,依托燃气管网开发适宜 SOFC 落地演示的应用场景,同时加强建设配套产业链,建立健全机制和相应标准。通过整合资源全方位推动 SOFC 产业化进程,才能有效促进绿色新能源转型。

参考文献

- [1] 《中国能源发展报告 2022》:我国能源绿色低碳转型加快推进[J]. 经济导刊, 2022(7): 6.
《China Energy Development Report 2022》: my country's energy green and low-carbon transformation is accelerating[J]. Economic Tribune, 2022(7): 6(in Chinese).
- [2] 崔志恒,王江江,霍硕杰,等. 生物质气化耦合固体氧化物燃料电池的冷热电联供系统的性能分析[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(23): 9192-9203.
CUI Zhiheng, WANG Jiangjiang, HUO Shuojie, et al. Performance analysis of a CCHP system coupled with biomass gasification and solid oxide fuel cell[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(23): 9192-9203(in Chinese).
- [3] 滕梓源,张海明,吕泽伟,等. 分布式固体氧化物燃料电池发电系统发展现状与展望[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(20): 7959-7972.
TENG Ziyuan, ZHANG Haiming, LYU Zewei, et al. Development status and prospect of distributed solid oxide fuel cell power generation system[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(20): 7959-7972(in Chinese).
- [4] 杜柯,宋琛,余敏,等. 等离子喷涂制备固体氧化物燃料电池电解质涂层研究进展[J]. 中国表面工程, 2022, 35(1): 25-33.
DU Ke, SONG Chen, YU Min, et al. Research status of preparation of solid oxide fuel cell electrolyte by plasma

- spray[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(1): 25-33(in Chinese).
- [5] WACHSMAN E, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 935-939.
- [6] IRSHAD M, SIRAJ K, RAZA R, et al. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance[J]. *Applied Sciences*, 2016, 6(3): 75.
- [7] GEORGE R A. Status of tubular SOFC field unit demonstrations[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 86(1-2): 134-139.
- [8] 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]. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 2021, 18(2): 021004.
- [9] REN Chunlei, GAN Yun, YANG Chunyang, et al. Fabrication and characterization of direct methane fueled thin film SOFCs supported by microchannel-structured microtubular substrates[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(2): 1831-1841.
- [10] ZHAO Kai, BKOUR Q, KIM B H, et al. NiMo-ceria-zirconia catalyst for inert-substrate-supported tubular solid oxide fuel cells running on model gasoline[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(1): 48-52.
- [11] HAN Tingting, XIE Yujiao, LI Lin, et al. Experimental and numerical study of micro-tubular direct carbon solid oxide fuel cell fueled by the oilseed rape straw-derived biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142948.
- [12] LIU Yixin, 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]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(11): 5703-5713.
- [13] LV Haipeng, HUANG Zuzhi, ZHANG Guangjun, et al. A new design of metal supported micro-tubular solid oxide fuel cell with sandwich structure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(78): 33420-33428.
- [14] GUO Jin, YAO Yue, YANG Wenhuan, et al. Surface decoration of ceria nanoparticles as propane/air partial oxidation catalyst integrated in a micro-tubular solid oxide fuel cell[J]. *International Journal of Green Energy*, 2023, 20(11): 1204-1213.
- [15] LIU Jiawei, WANG Chenpeng, YAO Yue, et al. Double conductive Ni-pads for a kW-class micro-tubular solid oxide fuel cell stack[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 591: 233843.
- [16] AKDUMAN O Y, SOYDAN A M. Fabrication and characterization of micro-tubular solid oxide fuel cells with yttria stabilized zirconia and Hafnia-Erbia co-doped bismuth oxide bilayer electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 873-884.
- [17] AB RAHMAN M, OTHMAN M H D, FANSURI H, et al. Development of high-performance anode/electrolyte/cathode micro-tubular solid oxide fuel cell via phase inversion-based co-extrusion/co-sintering technique[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 467: 228345.
- [18] ZHAO Kai, CHENG Gang, HU Shuozhen, et al. NiMo-calcium-doped ceria catalysts for inert-substrate-supported tubular solid oxide fuel cells running on iso-octane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(53): 29367-29378.
- [19] SOYDAN A M, YILDIZ Ö, DURĞUN A, et al. Production, performance and cost analysis of anode-supported NiO-YSZ micro-tubular SOFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(57): 30339-30347.
- [20] PANTHI D, HEDAYAT N, WOODSON T, et al. Tubular solid oxide fuel cells fabricated by a novel freeze casting method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(2): 878-888.
- [21] OMAR A F, OTHMAN M H D, GUNAEDI C N, et al. Performance analysis of hollow fibre-based micro-tubular solid oxide fuel cell utilising methane fuel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(58): 30754-30762.
- [22] MOHAMED M H, OTHMAN M D, HUBADILLAH S K, et al. Comparative study on the performance of co-extruded hollow fiber solid oxide fuel cell fuelled with hydrogen and methane[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23: 2195-2203.
- [23] HEDAYAT N, PANTHI D, DU Yanhai. Inert substrate-supported microtubular solid oxide fuel cells based on highly porous ceramic by low-temperature co-sintering[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 579-587.
- [24] ZHAO Kai, KIM B H, NORTON M G, et al. Cathode optimization for an inert-substrate-supported tubular solid oxide fuel cell[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2018, 6: 87.
- [25] YANG Xin, PANTHI D, HEDAYAT N, et al. Molybdenum dioxide as an alternative catalyst for direct utilization of methane in tubular solid oxide fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 86: 126-129.
- [26] 董乐贤, 郑群, 黄悦, 等. 管状固体氧化物燃料电池前沿技术研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(1): 131-138.
- [27] DONG Lexian, ZHENG Qun, HUANG Yue, et al.

- Research progress on cutting-edge technology of tubular solid oxide fuel cells[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(1): 131-138(in Chinese).
- [27] WANG Yuqing, SHI Yixiang, CAI Ningsheng, et al. Performance characteristics of a micro-tubular solid oxide fuel cell operated with a fuel-rich methane flame[J]. *ECS Transactions*, 2015, 68(1): 2237-2243.
- [28] MILCAREK R J, GARRETT M J, WELLES T S, et al. Performance investigation of a micro-tubular flame-assisted fuel cell stack with 3000 rapid thermal cycles[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 394: 86-93.
- [29] LI Guangdong, GOU Yunjie, QIAO Jinshuo, et al. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: from materials to applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477: 228693.
- [30] KENDALL K, LIANG B, KENDALL M. Microtubular SOFC (mSOFC) system in mobile robot applications[J]. *ECS Transactions*, 2017, 78(1): 237-242.
- [31] BLUM L, DE HAART L G J, MALZBENDER J, et al. Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 477-485.
- [32] FANG Qingping, BLUM L, PETERS R, et al. SOFC stack performance under high fuel utilization[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(2): 1128-1136.
- [33] VORA S D, LUNDBERG W L, PIERRE J F. Overview of U. S. department of energy office of fossil energy's solid oxide fuel cell program[J]. *ECS Transactions*, 2017, 78(1): 3-19.
- [34] MUKERJEE S, LEAH R, SELBY M, et al. Chapter 9-life and reliability of solid oxide fuel cell-based products: a review[M]. BRANDON N P, RUIZ-TREJO E, BOLDRIN P. *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*. London: Elsevier, 2017: 173-191.
- [35] 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. Commercialization and future development of the solid oxide fuel cell (SOFC) in Europe[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(3): 278-288(in Chinese).
- [36] CHE ABDULLAH S S B, TERANISHI T, HAYASHI H, et al. Millimeter-wave irradiation heating for operation of doped CeO₂ electrolyte-supported single solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 374: 92-96.
- [37] MENG Yuanjing, ZHANG Wei, HE Zili, et al. Partially reduced Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO₂- δ for low-temperature SOFC cathode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(15): 9874-9881.
- [38] UDOMSILP D, LENSER C, GUILLON O, et al. Performance benchmark of planar solid oxide cells based on material development and designs[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(4): 2001062.
- [39] FANG Qingping, BLUM L, STOLTEN D. Electrochemical performance and degradation analysis of an SOFC short stack for operation of more than 100,000 hours[J]. *ECS Transactions*, 2019, 91(1): 687-696.
- [40] OPAKHAI S, KUTERBEKOV K. Metal-supported solid oxide fuel cells: a review of recent developments and problems[J]. *Energies*, 2023, 16(12): 4700.
- [41] LEAH R, BONE A, SELCUK A, et al. Commercialization of the ceres power SteelCell® technology: latest update[J]. *ECS Transactions*, 2021, 103(1): 679-684.
- [42] LEAH R T, BONE A, SELCUK A, et al. Latest results and commercialization of the ceres power steelcell® technology platform[J]. *ECS Transactions*, 2019, 91(1): 51-61.
- [43] BALLARD A, DOMANSKI T, REES L, et al. Development of the 5kWe SteelCell® technology platform for stationary power and transport applications[J]. *ECS Transactions*, 2019, 91(1): 117.
- [44] KHAN M Z, ILTAF A, ISHFAQ H A, et al. Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: a review[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2021, 9(3): 745-770.
- [45] HUANG K, SINGHAL S C. Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: a critical review[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237: 84-97.
- [46] FAN Junhua, SHI Jixin, ZHANG Ruiyu, et al. Numerical study of a 20-cell tubular segmented-in-series solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 556: 232449.
- [47] YOKOKAWA H, SUZUKI M, YODA M, et al. Achievements of NEDO durability projects on SOFC stacks in the light of physicochemical mechanisms[J]. *Fuel Cells*, 2019, 19(4): 311-339.
- [48] REHMAN S U, HASSAN M H, BATOOL S Y, et al. Fabrication of durable and high-performance flat tubular anode-supported solid oxide cells for stack application[J]. *ECS Transactions*, 2023, 111(6): 557-564.
- [49] BADWAL S P S, DELLER R, FOGER K, et al. Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 99(3-4): 297-310.
- [50] YASUDA I, HIKITA T. Electrical conductivity and defect structure of calcium-doped lanthanum chromites[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(6): 1699-1704.
- [51] HILPERT K, STEINBRECH R W, BORROOMAND F, et al. Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO₃ for solid oxide fuel cells (SOFC)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*,

- 2003, 23(16): 3009-3020.
- [52] YOON K J, CRAMER C N, STEVENSON J W, et al. Advanced ceramic interconnect material for solid oxide fuel cells: electrical and thermal properties of calcium-and nickel-doped yttrium chromites[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(22): 7587-7593.
- [53] ZHU Weizhong, DEEVI S C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 348(1-2): 227-243.
- [54] ZHU Weizhong, DEEVI S C. Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance[J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(6): 957-972.
- [55] YANG Zhenguo, XIA Guanguang, LI Xiaohong, et al. $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(16): 3648-3654.
- [56] KENDALL K, KENDALL M. High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century: fundamentals, design and applications[M]. 2nd ed. London: Elsevier, 2015.
- [57] YAMAMURA K, UEHARA T, MOMONO S, et al. Long-term oxidation behavior of SOFC interconnects alloy ZMG232g10 for 40,000 hours[J]. *ECS Transactions*, 2021, 103(1): 2195-2204.
- [58] WONGPROMRAT W, THAIKAN H, CHANDRA-AMBHORN W, et al. Chromium vaporisation from AISI 441 stainless steel oxidised in humidified oxygen[J]. *Oxidation of Metals*, 2013, 79(5): 529-540.
- [59] LEE C, BAE J. Oxidation-resistant thin film coating on ferritic stainless steel by sputtering for solid oxide fuel cells[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(18): 6432-6437.
- [60] ZHU Huimin, ZHANG Jun, CAO Wenbo. Recent advances in spinel-based protective coatings produced by electrochemical method on metallic interconnects for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 977-991.
- [61] YANG Zhenguo, XIA Guanguang, SINGH P, et al. Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(2): 246-252.
- [62] TAN K H, RAHMAN H A, TAIB H. Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(58): 30591-30605.
- [63] WANG Guoliang, GUAN Wanbing, MIAO Fuxing, et al. Factors of cathode current-collecting layer affecting cell performance inside solid oxide fuel cell stacks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(31): 17836-17844.
- [64] PARK M Y, PARK S Y, SEO H, et al. Construction of high-temperature electronic conduction paths for the scale-up of solid oxide fuel cell technology[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(22): 11917-11925.
- [65] ZHU Jiahong, GHEZEL-AYAGH H. Cathode-side electrical contact and contact materials for solid oxide fuel cell stacking: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(38): 24278-24300.
- [66] NAKAJO A, MUELLER F, BROUWER J, et al. Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part II: modelling of mechanical failures during ageing and cycling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(11): 9269-9286.
- [67] DIGIUSEPPE G. The electrical performance of a 5-cell planar SOFC stack[J]. *ECS Transactions*, 2007, 7(1): 205-213.
- [68] CHEN Yubo, WANG Fucun, CHEN Dengjie, et al. Role of silver current collector on the operational stability of selected cobalt-containing oxide electrodes for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 210: 146-153.
- [69] LU Z G, ZHU J H. Thermal evaporation of pure ag in SOFC-relevant environments[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10(10): B179.
- [70] FÖGER K, DONELSON R, RATNARAJ R. Demonstration of anode supported cell technology in kw class stack[J]. *ECS Proceedings Volumes*, 1999, 19: 95-100.
- [71] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 72: 141-337.
- [72] GAO Jiutao, LI Jiahong, WANG Yuepeng, et al. Self-sealing metal-supported sofc fabricated by plasma spraying and its performance under unbalanced gas pressure[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2020, 29(8): 2001-2011.
- [73] KAUR G, PANDEY O P, SINGH K. Self-healing behavior of barium-lanthanum-borosilicate glass and its reactivity with different electrolytes for SOFC applications[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, 11(1): 136-145.
- [74] HSU J H, KIM C W, BROW R K, et al. An alkali-free barium borosilicate viscous sealing glass for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 14-20.
- [75] 马悦, 王哲, 曹梦龙, 等. 固体氧化物燃料电池和分部加热式 S-CO₂ 循环联合发电系统设计与分析[J]. *中国电机工程学报*, 2024, 44(19): 7706-7716.

- MA Yue, WANG Zhe, CAO Menglong, et al. Design and analysis of solid oxide fuel cell and partial heating S-CO₂ combined power generation system[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(19): 7706-7716(in Chinese).
- [76] KIM Y S, LEE Y D, AHN K Y. System integration and proof-of-concept test results of SOFC-engine hybrid power generation system[J]. Applied Energy, 2020, 277: 115542.
- [77] REDDY M J, SVENSSON J E, FROITZHEIM J. Evaluating candidate materials for balance of plant components in SOFC: oxidation and Cr evaporation properties[J]. Corrosion Science, 2021, 190: 109671.
- [78] 王雨晴, 童欣, 袁磊. 便携式固体氧化物燃料电池系统控制研究现状与进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(9): 3273-3282.
- WANG Yuqing, TONG Xin, YUAN Lei. Research status and advances in control of portable solid oxide fuel cell systems[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(9): 3273-3282(in Chinese).
- [79] LI Ang, SONG Ce, LIN Zijiang. A multiphysics fully coupled modeling tool for the design and operation analysis of planar solid oxide fuel cell stacks[J]. Applied Energy, 2017, 190: 1234-1244.
- [80] ZENG Zezhi, QIAN Yuping, ZHANG Yangjun, et al. A review of heat transfer and thermal management methods for temperature gradient reduction in solid oxide fuel cell (SOFC) stacks[J]. Applied Energy, 2020, 280: 115899.
- [81] GONG Chengyuan, TU Zhengkai, HWA CHAN S. A novel flow field design with flow re-distribution for advanced thermal management in Solid oxide fuel cell[J]. Applied Energy, 2023, 331: 120364.
- [82] CANAVAR M, MAT A, CELIK S, et al. Investigation of temperature distribution and performance of SOFC short stack with/without machined gas channels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(23): 10030-10036.
- [83] HAJIMOLANA S A, HUSSAIN M A, SOROUGH M, et al. Modeling of a tubular-SOFC: the effect of the thermal radiation of fuel components and CO participating in the electrochemical process[J]. Fuel Cells, 2012, 12(5): 761-772.
- [84] ZENG Hongyu, WANG Yuqing, SHI Yixiang, et al. Highly thermal-integrated flame fuel cell module with high temperature heatpipe[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(13): F1478-F1482.
- [85] DILLIG M, MEYER T, KARL J. Integration of planar heat pipes to solid oxide cell short stacks[J]. Fuel Cells, 2015, 15(5): 742-748.
- [86] MAROCCO P, FERRERO D, LANZINI A, et al. Benefits from heat pipe integration in H₂/H₂O fed SOFC systems[J]. Applied Energy, 2019, 241: 472-482.
- [87] ZHAO Jie, YUAN Dazhong, TANG Dawei, et al. Heat transfer characteristics of a concentric annular high temperature heat pipe under anti-gravity conditions[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 148: 817-824.
- [88] ASHRAF M A, RASHID K, RAHIMIPETROUDI I, et al. Analyzing different planar biogas-fueled SOFC stack designs and their effects on the flow uniformity[J]. Energy, 2020, 190: 116450.
- [89] WONGCHANAPAI S, IWAI H, SAITO M, et al. Selection of suitable operating conditions for planar anode-supported direct-internal-reforming solid-oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2012, 204: 14-24.
- [90] XU Qidong, GUO Meiting, XIA Lingchao, et al. Temperature gradient analyses of a tubular solid oxide fuel cell fueled by methanol[J]. Transactions of Tianjin University, 2023, 29(1): 14-30.
- [91] AYDIN Ö, KUBOTA A, TRAN D L, et al. Designing graded catalytic domain to homogenize temperature distribution while dry reforming of CH₄[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(36): 17431-17443.
- [92] SHIRATORI Y, SAKAMOTO M. Performance improvement of direct internal reforming solid oxide fuel cell fuelled by H₂S-contaminated biogas with paper-structured catalyst technology[J]. Journal of Power Sources, 2016, 332: 170-179.
- [93] MAI A, GROLIG J G, DOLD M, et al. Progress in HEXIS' SOFC development[J]. ECS Transactions, 2019, 91(1): 63-70.
- [94] AYDIN Ö, MATSUMOTO G, KUBOTA A, et al. Performance and durability of one-cell module of biogas-utilizing sofc equipped with graded indirect internal reformer[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(6): 064512.
- [95] WU Xiaojuan, GAO Danhui. Optimal fault-tolerant control strategy of a solid oxide fuel cell system[J]. Journal of Power Sources, 2017, 364: 163-181.
- [96] BLUM L, PACKBIER U, VINKE I C, et al. Long-term testing of SOFC stacks at forschungszentrum jülich[J]. Fuel Cells, 2013, 13(4): 646-653.
- [97] VREČKO D, NERAT M, VRANČIĆ D, et al. Feedforward-feedback control of a solid oxide fuel cell power system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(12): 6352-6363.
- [98] WU Xiaojuan, GAO Danhui. Optimal robust control strategy of a solid oxide fuel cell system[J]. Journal of Power Sources, 2018, 374: 225-236.
- [99] KUPECKI J, MOTYLINSKI K, MILEWSKI J. Dynamic analysis of direct internal reforming in a SOFC stack with electrolyte-supported cells using a quasi-1D model[J].

- Applied Energy, 2018, 227: 198-205.
- [100]CORIGLIANO O, FLORIO G, FRAGIACOMO P. A numerical simulation model of high temperature fuel cells fed by biogas[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2011, 34(2): 101-110.
- [101]DE LORENZO G, FRAGIACOMO P. Electrical and thermal analysis of an intermediate temperature IIR-SOFC system fed by biogas[J]. Energy Science & Engineering, 2018, 6(2): 60-72.
- [102]WU Xiaojuan, XU Liangfei, WANG Junhao, et al. Discharge performance recovery of a solid oxide fuel cell based on a prognostic-based control strategy[J]. Journal of Power Sources, 2020, 480: 229102.
- [103]XUE Tao, WU Xiaolong, ZHAO Dongqi, et al. Fault-tolerant control for steam fluctuation in SOFC system with reforming units[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(41): 23360-23376.
- [104]PENG Jingxuan, HUANG Jian, WU Xiaolong, et al. Solid oxide fuel cell (SOFC) performance evaluation, fault diagnosis and health control: a review[J]. Journal of Power Sources, 2021, 505: 230058.
- [105]FANG Qingping, DE HAART U, SCHÄFER D, et al. Degradation analysis of an SOFC short stack subject to 10000 h of operation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(14): 144508.
- [106]MENZLER N H, SEBOLD D, GUILLON O. Post-test characterization of a solid oxide fuel cell stack operated for more than 30000 hours: the cell[J]. Journal of Power Sources, 2018, 374: 69-76.
- [107]MALZBENDER J, BATFALSKY P, VABEN R, et al. Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode[J]. Journal of Power Sources, 2012, 201: 196-203.
- [108]SKAFTE T L, HJELM J, BLENNOW P, et al. Quantitative review of degradation and lifetime of solid oxide cells and stacks[C]//Proceedings of the 12th European SOFC & SOE Forum. European Fuel Cell Forum, 2016: 8-27.
- [109]KADOWAKI M. Current status of national SOFC projects in Japan[J]. ECS Transactions, 2015, 68(1): 15-22.
- [110]ZHENG Nan, ZHANG Hanfei, DUAN Liqiang, et al. Multi-criteria performance analysis and optimization of a solar-driven CCHP system based on PEMWE, SOFC, TES, and novel PVT for hotel and office buildings[J]. Renewable Energy, 2023, 206: 1249-1264.
- [111]GAO Yuefen, YAO Wenqi, WANG Jiangjiang, et al. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell based combined cooling, heating, and power system integrated with solar-assisted electrolytic cell[J]. Journal of Thermal Science, 2023, 32(1): 93-108.
- [112]ZHAO Hongbin, LU Ruihao, ZHANG Taiheng. Thermodynamic and economic performance study of SOFC combined cycle system using biomass and LNG coupled with CO₂ recovery[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 280: 116817.
- [113]LIU Guokun, QIN Yanzhou, JI Dongxu. Enhancing geothermal ORC power generation with SOFC: a comprehensive parametric study on thermodynamic performance[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 233: 121161.
- [114]KIM J, KIM Y, SONG H H. Development of a new configuration and optimization of the 5kW class energy conversion system combining a solid oxide fuel cell and internal combustion engine using a spark-assisted ignition[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 291: 117329.
- [115]DU Yang, YANG Zhenghao, HOU Yu, et al. Part-load performance prediction of a novel diluted ammonia-fueled solid oxide fuel cell and engine combined system with hydrogen regeneration via data-driven model[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 395: 136305.
- [116]LAI Yanchen, WANG Zhe, CUI Daan, et al. Thermal impact performance study for the thermal management of ammonia-fueled single tubular solid oxide fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(6): 2351-2367.



杜柯

在线出版日期: 2025-03-18。

收稿日期: 2023-10-31。

作者简介:

杜柯(1996), 男, 博士研究生, 研究方向为等离子喷涂制备固体氧化物燃料电池, duke6121@163.com;

*通信作者: 林凯生(1979), 男, 工程师, 主要从事热喷涂、镀膜和激光熔覆技术转化及应用等方面研究, links168@163.com。

(编辑 张文鑫, 张蕾)