



管状固体氧化物燃料电池前沿技术研究进展

董乐贤, 郑群, 黄悦, 田志鹏, 刘建平, 王超, 梁波, 雷励斌
(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 管状固体氧化物燃料电池(SOFCs)因为具有启停速度快、热循环稳定性好、转换效率高、燃料适用范围广和排放物无污染等优点, 是一种理想的发电装置。本综述对近5年管状SOFCs领域的相关文献信息进行了可视化分析, 分析了论文的年度发表数量、关键词共现网络和全球文献数量分布。随后对该领域的前沿研究工作进行了调研和追踪, 涵盖的范围有电池结构、制备方法和关键材料, 这几方面是影响管状SOFCs工作效率、电输出性能、运行稳定性和成本的重要因素。在电池结构部分, 讨论了各种支撑形式的技术特点, 接着介绍了关于电池支撑结构改进和优化的最新研究成果; 在制备方法部分, 对相转化法、冷冻注模法和激光3D打印技术的应用进行了重点介绍; 在关键材料部分, 对组件材料的微结构调控和新材料开发进行了介绍。本文介绍的管状SOFCs近年来的代表性和创新性工作及解决管状SOFCs存在问题的先进策略和方案, 可为推动管状SOFCs技术的高质量发展和商业化应用提供指引。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 管状; 可视化分析; 电池结构; 制备方法; 关键材料

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0528

中图分类号: TM 911.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2023) 01-131-08

Research progress on cutting-edge technology of tubular solid oxide fuel cells

DONG Lexian, ZHENG Qun, HUANG Yue, TIAN Zhipeng, LIU Jianping, WANG Chao,
LIANG Bo, LEI Libin

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Tubular solid oxide fuel cells (SOFCs) have the advantages of fast start-stop speed, good thermal cycle stability, high conversion efficiency, a wide range of fuel applicability, and no emissions pollution. Therefore, they are an ideal power generation device. In this review, a visual analysis of the relevant literature on tubular SOFCs published in the past 5 years was conducted. First, the research hotspots, significant points of technology development, and the main countries researching tubular SOFCs were analyzed. Then, we investigated and tracked cutting-edge research works in tubular SOFCs. The following areas were covered: cell structure, preparation methods, and critical materials. These variables significantly impact the efficiency, output performance, operational stability, and cost of tubular SOFCs. In the section on cell structure, the characteristics of different support structures are discussed, and then some new research results on improving and optimizing cell configuration are introduced. In the fabrication section, the applications of the phase-inversion method, freeze-casting method, and three-

收稿日期: 2022-09-15; 修改稿日期: 2022-10-08。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52002082), 中国科学技术发展战略研究院(氢能前沿技术追踪和差距分析)。

第一作者: 董乐贤(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体氧化

物燃料电池, E-mail: 2741867220@qq.com; 通讯作者: 雷励斌, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为固体氧化物燃料电池/电解池, E-mail: libinlei23@gdut.edu.cn。

dimensional laser printing are introduced. Finally, in the section on key materials, the microstructure regulation and the development of new materials are introduced. In all, representative and innovative research works on tubular SOFCs are introduced in this study. Additionally, the advanced strategies and solutions to solving the problems of tubular SOFCs are explored. This review provides guidelines for the high-quality development and commercialization of tubular SOFC technology.

Keywords: solid oxide fuel cells; tubular; visual analysis; cell structure; preparation methods; key materials

1 管状固体氧化物燃料电池(SOFCs) 技术介绍

管状SOFCs是一种绿色环保、稳定可靠的发电装置,能将燃料中的化学能高效地转换成电能。又由于其独特的构型,启停速度很快,抗热冲击能力强,循环稳定性良好,机械强度高,且高温密封容易,极具应用潜力,成为SOFCs领域的研究热点。

管状SOFCs是由多孔阳极和阴极、致密的电解质等部件以管状的形式按一定次序组合而成,并通过连接体和电集流体分别实现电气连接和电流传输,内部的空心通道则一般为燃料气流道。按照电解质中离子传输的特点,管状SOFCs可分为氧离子导体型和质子导体型两类,而根据电池的支撑结构又可分为自支撑型(阳极支撑、阴极支撑、电解质支撑)和外支撑型(金属支撑、惰性基体支撑)^[1]。

2 全球管状SOFCs的发展现状

本文检索了2018—2022年期间被Web of Science核心数据库收录的关于管状SOFCs的SCI论文,并收集了相应的数据信息。随后基于文献计量学的原理和方法,以及借助VOSviewer软件,从文献的年度出版数量、高频关键词、来源国家以及发表数量的全球分布等方面对近5年管状SOFCs的发展状况进行了可视化分析^[2]。

图1(a)展示了2018—2022年管状SOFCs领域发表的SCI论文数量。近5年SCI论文的发表数量随时间推移呈现出上下波动的趋势,2018—2021年文章数量都在50篇以上,在2022年(统计截止至2022年8月)文章数量已经超过35篇,说明近5年管状SOFCs的研究热度不减。

图1(b)是管状SOFCs领域SCI论文关键词的共现网络图。图中的节点大小和颜色分别代表着关键词

的出现频率和研究集群,连接线的粗细则表示不同关键词之间的联系强度^[3-4]。SOFCs和管状SOFCs是文献中使用频率最高的关键词,它们与各个研究集群都有着不同程度的联系。其中,红色集群里的关键词有管状SOFCs、甲烷、碳沉积、稳定性、数值模拟等;蓝色集群里有微管、挤出、烧结、浸渍涂覆、阳极支撑等;绿色集群里有相转化、电解质、质子导体、浓差极化等,浅蓝色集群里有氧化锆、镍、固体氧化物电解池等。由此可知,当前管状SOFCs的研究热点集中在结构、制备技术、组件材料和模型等方面,而本文将围绕管状SOFCs的结构、制备技术和关键材料这3个重要方面展开讨论。

图1(c)展示了近5年全球主要参与管状SOFCs技术研发的国家及其SCI论文发表数量。中国、美国、英国、日本、俄罗斯和韩国等是最值得关注的几个国家,特别是中国和美国在这方面的研究非常活跃,发表的论文数量最多,远超其他国家,在国际上占有重要地位;其次,发表论文数量较多的是英国、日本、俄罗斯、韩国等,它们近年来也取得了较多的科研成果。因此,这些国家的最新研究动向十分值得科研工作者关注。

表1整理出了近5年关于管状SOFCs的代表性工作,下面的章节将围绕这些工作,分别从电池结构(3.1节)、制备方法(3.2节)、电解质材料(4.1节)和电极材料(4.2节)这几方面介绍管状SOFCs的前沿研究进展。

3 管状SOFCs的结构与制备技术前沿研究

3.1 结构

管状SOFCs有自支撑型和外支撑型两种结构。自支撑型包括电解质支撑和电极支撑,而外支撑型

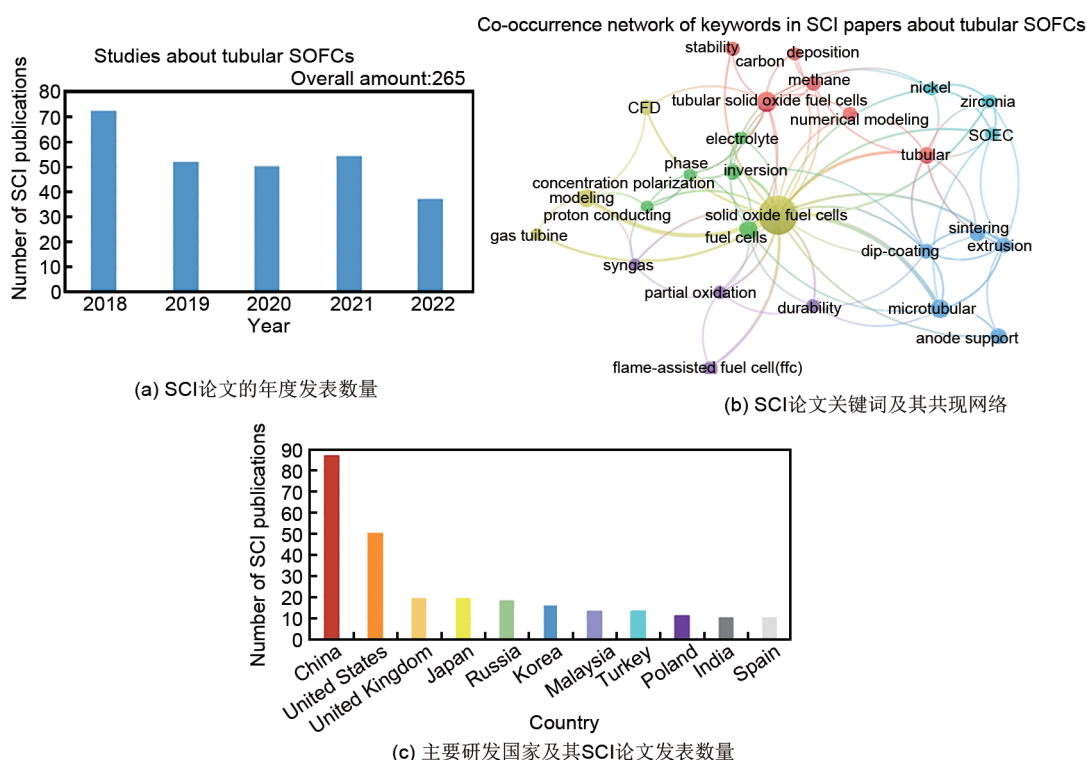


图 1 2018—2022 年管状 SOFCs 领域 SCI 论文的科学计量学分析

Fig. 1 Scientometric analysis of SCI papers in the field of tubular SOFCs from 2018 to 2022

表 1 近 5 年管状 SOFCs 的代表性工作

Table 1 Representative work on tubular SOFCs in last 5 years

序号	电池材料组成(阳极 电解质 阴极)	电解质类型	工作温度/℃	支撑方式	功率密度/(mW/cm ²)	年份	文献
1	Ni/Fe-YSZ YSZ LSM-YSZ	氧离子导体	800	阳极支撑	480	2018	[5]
2	Ni-ScSZ ScSZ LSM-ScSZ		800	惰性基体支撑	616	2018	[6]
3	Ni-YSZ YSZ LSM		800	阳极支撑	1270	2019	[7]
4	Ni-YSZ YSZ LSM		—	金属支撑	—	2019	[8]
5	Ni-SDC LSMO LSCF		850	阳极支撑	240	2020	[9]
6	Ni-YSZ GDC LSCF-GDC		700	阳极支撑	2270	2020	[10]
7	Ni-SDC SDC PBCO		700	惰性基体支撑	1150	2020	[11]
8	NiMo-YSZ YSZ/SDC LSCF		750	惰性基体支撑	354(CH ₄ 为燃料)	2021	[12]
9	Ni-GDC GDC NSCO-GDC		700	电解质支撑	460	2021	[13]
10	Ni-YSZ YSZ PBFZr-GDC		750	阳极支撑	1260	2021	[14]
11	Ni-YSZ LSGM SSC	质子导体	600	阳极支撑	440	2022	[15]
12	Ni-YSZ BSCZGY LSCF-BSCZGY		600	阳极支撑	187	2018	[16]
13	Ni-BZi20 BZi20 LSCF		600	阳极支撑	143	2019	[17]
14	Ni-BCZYYb BCZYYb LSCF-BCZYYb		600	金属支撑	189	2019	[18]
15	Ni-BCZYYb BCZYYb LSCF-SDC		600	阳极支撑	700	2019	[19]
16	Ni-BCZYYb BCZYYb PNOF-BCZYYb		650	阳极支撑	580	2021	[20]
17	Ni-BCZYYb BCZYYb BCFZY		600	阳极支撑	517	2021	[21]
18	Ni-BCZYYb(Fe) BCZYYb PBSCF		700	阳极支撑	1078(NH ₃ 为燃料)	2022	[22]
19	Ni-BCZYYb(Fe-CeO _x) BCZYYb PBSCF		700	阳极支撑	1060(NH ₃ 为燃料)	2022	[23]

注：电解质材料：YSZ—Y₂O₃稳定的ZrO₂；ScSZ—Sc₂O₃稳定的ZrO₂；SDC—Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}；LSMO—La_{0.8}Si_{0.2}Mg_{0.3}O_{2.65}；GDC—Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.5}；LSGM—La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}；BSCZGY—Ba_{0.5}Sr_{0.5}Ce_{0.6}Zr_{0.2}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}；BZi20—BaZr_{0.8}In_{0.2}O₃；BCZYYb—BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}；电极材料：LSM—La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_{3-δ}；LSCF—La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃；PBCO—PrBaCo₂O_{5+δ}；NSCO-GDC—NdSrCo₂O_{5+δ}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}；PBFZr—PrBaFe_{0.1}Zr_{0.9}O_{5+δ}；SSC—Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}；PNOF—Pr₂NiO_{3.9+δ}；BCFZY—BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}；PBSCF—PrBa_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}。除了特别标注外，上述电池都是以H₂为燃料。

则有金属支撑和惰性基体支撑，表2分别比较了它们的特性。经调研发现，管状SOFCs的结构经历了从电解质支撑到阴极支撑，再到阳极支撑，近年来又趋向于外部支撑的发展过程^[24]。

表2 不同支撑结构的管状SOFCs特点对比
Table 2 Comparison of characteristics of tubular SOFCs with different support structures

结构类型	电解质支撑型	阴极支撑型	阳极支撑型	金属支撑型	惰性基体支撑型
机械强度	高	较低	较低	很高	高
欧姆损耗	高	低	低	低	低
功率密度	低	较低	高	较高	较高
循环稳定性	良好	一般	一般	一般	良好
成本	较高	较高	低	较低	较低

最早的管状SOFCs大多是电解质支撑体型的。由于电解质支撑体密度高、厚度大，电极能以薄膜状的形式附着在其表面，使这类电池具有优异的气密性和机械强度，在氧化和还原气氛中表现出了良好的循环稳定性^[25]，且浓差极化较小。但随着电解质厚度增大，欧姆电阻迅速上升，电池的功率密度会大幅下滑。因此，目前管状SOFCs的研究重点大多集中在电极支撑型或外支撑型上。阴极支撑型管状SOFCs的特点是电解质层和阳极层能以薄膜状的形式覆盖在阴极基底上，可降低电池的欧姆电阻，在使用碳氢燃料时阳极侧受碳沉积的影响较小^[1,26]。但该结构会使阴极的极化损耗较大，且阴极材料的价格高，限制了其大规模应用。

从表1的各项工作中可观察到，近5年来，阳极支撑型是被采用最多的结构形式。该结构的电池可在中温条件下高效运行，这得益于电解质和阴极能以薄膜状的形式沉积在阳极基底上，欧姆电阻和阴极大化都较小^[24]，而且它的制造难度和成本较低，适用于大规模应用。但燃料气在厚度大的阳极中扩散阻力大，容易产生较大的浓差极化，且易受碳沉积影响。为此，Chen等^[19]在2019年开发出了一种具有“海绵状微孔电极/均质多孔功能层”非对称孔结构的阳极支撑型管状SOFCs(表1工作15)。支撑体中的孔隙率、孔径大小呈梯度分布，在满足支撑强度要求的同时有较好的气体扩散效果，电池展示出了良好的电输出性能。Li等^[7]则在2019年设计出了一种呈蜂窝状的具有7个轴向通道的阳极支撑型微管SOFCs(表1工作3)，整体构型如图2所示。在

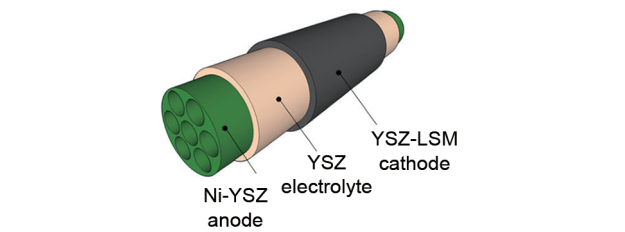


图2 七通道阳极支撑型微管SOFCs的结构^[7]
Fig. 2 Schematic diagram of the structure of seven channel anode-supported microtubular SOFCs^[7]

此基础上，Li等^[10]还在2020年制备出了一种包含6个液滴状子通道的非对称阳极支撑的微管SOFCs(表1工作6)，海绵状支撑体在不同的位置其厚度会发生变化，缩短了气体扩散路径，传质阻力和阳极浓差极化大幅降低，而且该结构能让阳极侧有很大的活性反应面积，电池在700℃时的最大功率密度高达2270 mW/cm²，是同类型电池中性能最好的。此外，蜂窝结构使电池具有优异的热循环和机械稳定性，再加上几何不对称结构以及运行时轴向上逐渐增加的水蒸气浓度可有效抑制碳沉积的发生，电池耐久性良好。

为了进一步提升发电效率和机械稳定性，降低制备成本，一些研究者将目光投向了金属支撑型。相较于其他的自支撑型电池，它机械强度更高，抗冲击性能更好，欧姆和极化损耗较小，且制备的难度和成本更低，适合在中低温环境中使用。如Vafaeenezhad等^[18]在2019年开发了一种由金属Ni支撑的管状SOFCs(表1工作14)。此外，铜^[8]、Ni-Fe合金^[27]也被用作金属支撑体的材料，如Choi等^[9]在2019年报道采用带有多个气体传输孔道的金属铜管来为微管SOFCs提供机械支撑(表1工作4)，燃料气能顺畅通过铜支撑层，均匀分布到阳极侧的活性部位，可确保氧化反应的高效进行。但目前金属支撑型电池还存在着耐腐蚀性较差、氧化还原循环稳定性不高等问题，其工作寿命要低于使用陶瓷基材料作支撑体的电池，这些技术难点仍有待攻克。

在金属支撑型管状SOFCs的基础上，近年来还发展出了惰性基体支撑的方式。该结构使电池具有很高的热循环稳定性，且支撑体可作为催化剂的载体，使用碳氢燃料时可一定程度抑制碳沉积对电极催化活性的影响，在耐久性上具有优势。Ren等^[11]则在2020年报道了一种以Al₂O₃或NiAl₂O₄为支撑基体的微管SOFCs(表1工作7)，测试表明：其抗碳沉

积能力良好, 电池表现出了良好的稳定性。此外, 目前报道过的惰性支撑体材料还有多孔氧化锆^[6](表 1 工作 2)、多孔 YSZ^[12](表 1 工作 8)。然而, 惰性基体支撑的微管 SOFCs 其阳极侧的电流通路较长, 且集电层厚度较薄, 整体欧姆电阻较大, 在使用相同的电极和电解质材料时, 该电池的功率密度要比阳极支撑型电池的低^[28], 需寻找有效的解决方案。

3.2 制备方法

制备方法可调控电池组件的微结构和质量, 是影响电池性能的一个关键因素, 对于不同类型的管状 SOFCs, 选择合适的制备方法和操作工艺极为重要。管状支撑体的制备可采用挤出法、相转化法、凝胶注模法和等静压法等, 而管状薄膜电解质或电极则一般使用浸渍涂覆技术、涂刷法和电化学沉积法制备^[29], 近年来则发展出了激光 3D 打印这种先进的电池生产技术, 各种方法的特点见表 3。

由表 3 可知, 当前较成熟的管状 SOFCs 支撑体制备方法有挤出法^[30]、凝胶注模法^[31]和等静压法^[29]。它们都具有操作容易、设备简单, 生产成本低等优点。但采用挤出法制备的管状组件在干燥和烧结过程中易变形; 凝胶注模法则存在着组件内部的均匀度较难控制, 质量稳定性不佳的问题; 而等静压法的缺点是制备耗时长, 小尺寸组件对成型模具的要求很高。为此, 研究人员提出了许多优化策略与方法, 但前沿性的工作相对较少。相转化法则是近几年来被研究较多的管状支撑体制备方法之一, 其优点是生产效率高, 所制备的组件缺陷少、质量良好, 但浆料的配制是它的一个技术难点。为此, Ren 等^[32]在 2019 年报道了他们在浆料非溶剂成分方面的研究, 试验表明非溶剂中存在乙醇或异丙醇会抑制阳极支撑体中指状孔的生长, 因此多孔支撑体需要选择具有较大互扩散系数的溶剂和非溶剂, 有利于促进指状孔的形成和气体扩散。在此基础上, 还有研

究者利用基于相转化的共挤出技术制备管状 SOFCs 的支撑体^[33]。此外, 较先进的管状支撑体制备方法还有冷冻铸造法^[31], 它有效解决了凝胶注模法的不足, 能稳定控制组件的孔隙率和孔的形状。Panthi 等^[34]在 2019 年开发了用于制备管状阳极支撑体的新型冷冻铸造和冷冻干燥工艺, 它是通过向具有冷冻铸造和干燥双重作用的模具中注入含水阳极浆料来完成组件制造的, 4 h 内实现了管体的完全干燥, 能使阳极支撑体产生径向排列的柱状孔道, 显著增强了气体扩散。

在管状薄膜电解质或电极的制备方面, 浸渍涂覆技术和电化学沉积法是较常用的方法。浸渍涂覆技术的特点是组件厚度能被精确控制, 且表面缺陷较少, 但其生产速度慢, 效率较低^[9]。而电化学沉积法的操作流程较简单, 但对于不同的部件材料, 需要经过大量的试验来确定合适的胶体参数和沉积条件^[35], 否则组件性能会受到严重影响。

近年来随着 3D 打印技术的不断发展, 已有研究者将其应用于管状 SOFCs 的制备。该方法能精确调控组件的微结构和形状, 且组件材料可快速成型、干燥和烧结固化, 生产效率较高^[36-37]。Mu 等^[38]在 2020 年报道了一种集合了 3D 打印、激光加工、激光干燥、高能激光烧结的技术, 可高效和精确地制造具有复杂几何形状与微结构的管状 SOFCs 组件, 并利用该技术成功制备出了质子导体型的半电池。但目前这种方法所用到的机器设备复杂, 成本高昂, 且不适合生产大尺寸组件, 仍需进行技术攻关。

4 管状 SOFCs 关键材料前沿研究

4.1 电解质材料

氧离子导体型氧化物是管状 SOFCs 中最常见的电解质材料。如表 1 所示, 氧化锆基材料(如 YSZ、ScSZ)是典型的代表, 它们在高温(700~1000 °C)

表 3 常用的管状 SOFCs 制备方法的特点对比

Table 3 Comparison of the characteristics of commonly used preparation methods for tubular SOFCs

制备方法	主要制备对象	特点
挤出法	支撑体	操作简单、成本低、生产效率高, 但管体在干燥和烧结时易变形
相转化法	支撑体	组件缺陷少、生产效率高, 但浆料的配制要求高
凝胶注模法	支撑体	成本低、耗时短, 但组件质量稳定性不高
等静压法	支撑体	组件质量稳定性高, 但生产效率低, 微管组件对成型模具的要求较高
浸渍涂覆技术	薄膜状电解质/电极	组件厚度能被精确控制, 表面缺陷少, 但生产效率低
电化学沉积法	薄膜状电解质/电极	操作简单, 但胶体参数和沉积条件较难控制
激光 3D 打印技术	半电池	能精确调控组件的微结构和形状, 且组件可实现快速成型、干燥与烧结, 但生产设备复杂、成本高昂

环境下有较高的 O^{2-} 电导率, 氧化还原稳定性良好, 但随温度的降低离子电导率会快速减小。为了满足管状 SOFCs 的低温化发展, 降低材料成本, 研究人员利用了 GDC 和 SDC 等 CeO_2 基材料作为电解质, 它们在中温条件下的离子电导率是 YSZ 的数倍。Ren 等^[11]在 2020 年制备了以 SDC 为电解质的微管 SOFCs(表 1 工作 7), 在 700 °C 时获得了优异电输出性能。但其中的 Ce^{4+} 易被还原成 Ce^{3+} , 引起导电性降低和热膨胀系数增大, 长期使用后与相邻部件的结合质量下降。于是科研人员将目光转向了非 ZrO_2 基和非 CeO_2 基的材料, 如 Wang 等^[9]在 2020 年报道了 LSMO 这种新型的电解质材料(表 1 工作 5), 它的热膨胀系数较小, 与常用的 Ni 基阳极材料、LSCF 阴极材料等不会发生化学反应, 物理化学稳定性良好, 在 850 °C 时离子电导率超过了 $1.70 \times 10^{-2} S/cm$, 但其电输出性能较差, 且工作温度较高。

针对氧离子导体型电解质存在的问题, 近年来质子导体型电解质得到了快速发展。已应用到管状 SOFCs 中的相关材料有 $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCY)、 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY20)、 $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZY) 和 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb) 等^[24,39-40]。虽然当前这类电解质还有许多特性没被了解清楚, 技术仍不成熟, 但它们在中低温条件下(400~600 °C)普遍有较高的离子电导率, 受到了许多研究者的关注。如表 1 所示, BZCYYb 是目前综合性能较好的质子导体电解质材料, Chen 等^[19]在 2019 年制备了以 BZCYYb 为电解质的管状 SOFCs(表 1 工作 15), 中低温环境下电化学性能良好, 且电池整体受到的热应力和部件材料的退化速率较小, 机械稳定性高, 使管状 SOFCs 的低温化和长寿命成为了可能。

4.2 电极材料

目前, 管状 SOFCs 中所使用的阳极材料绝大部分是 Ni 基的, 只有极少数是陶瓷基的。这些常见的阳极材料有 Ni-YSZ、Ni-SDC、Ni-GDC 和 Ni-BZCYYb 等。其中, Ni-YSZ 由于具有较高的电催化活性, 与 YSZ 电解质之间的相容性良好, 且制备技术成熟, 应用最为广泛。为了进一步提升其性能, Han 等^[9]在 2018 年提出利用纳米 Ni 或 Fe 颗粒对管状 Ni-YSZ 阳极表面进行修饰(表 1 工作 1)。但 Ni 颗粒在长期使用后会团聚在一起, 催化活性会大幅下降。对此, Ishihara 等^[15]在 2022 年发现用 CeO_2 和

NiO 对 Ni-YSZ 管状阳极基体进行改性具有良好的协同效应(表 1 工作 11), 能很好地抑制 Ni 颗粒的结块。然而 Ni 基阳极在使用碳氢燃料时易受碳沉积和硫毒化作用影响^[41], 且工作时 Ni 和 NiO 之间会反复转换, 破坏了阳极的电催化活性和结构稳定性。为此有学者提出, 可将 Ni 与贵金属、碱土金属或过渡金属合金化来解决这一缺陷^[24]。而在质子导体型管状 SOFCs 的阳极材料方面, Pan 等^[22]在 2022 年报道了一种以 Ni-BZCYYb 为阳极, 氨为燃料的管状 SOFCs(表 1 工作 18), 将 Fe 催化层嵌入到阳极中, 可加速氨的分解, 使 Ni 和氨之间的接触被最小化, 减小氨对 Ni 基电极颗粒粗化的不利影响^[42], 因此该阳极能较好保持电催化活性, 且功率密度非常优异。为了解决 Fe 暴露在氨气中时易中毒以及 Fe 颗粒团聚的问题, Hou 等^[23]在 Ni-BZCYYb 阳极内部沉积了铁掺杂氧化铈($Fe-CeO_x$)的催化层(表 1 工作 19), 虽然相较于沉积纯铁催化层的电池其电输出性能有所降低, 但它的长期工作稳定性更好。

在阴极材料方面, 目前可划分为 Co 基、无 Co 和复合材料这几类。常见的管状 SOFC 阴极材料有 LSCF、LSM、LSCF-SDC、LSM-SDC、LSM-YSZ、LSCF-BZCYYb、BCFZY 和 PBSCF 等(表 1)。其中, LSCF 和 LSM 是被使用最多的。此外, Wang 等^[13]在 2021 年报道了一种用于管状 SOFCs 的 NSCO-GDC 复合阴极(表 1 工作 9), GDC 相的加入增加了阴极与 GDC 电解质的热膨胀匹配性, 三相界面面积相较于原有的 NSCO 阴极扩大了 3 倍, 显著提升了电池的结构稳定性和阴极的反应速率。Li 等^[14]则在 2021 年开发了掺 Zr 的 $PrBaFe_2O_{5.6}$ 层状钙钛矿阴极(表 1 工作 10), 引入 Zr^{4+} 可以增大材料晶格的自由体积并产生更多的氧空位, 使阴极具有更大的氧表面交换系数和体扩散系数, 有利于提升氧还原反应速率。同年, Li 等^[20]还对 $Pr_2NiO_{4.6}$ 这种耐久性良好的三重导电阴极材料进行了改性(表 1 工作 16), 通过掺杂高电负性的 F, 可让金属-氧的键能下降, 有利于增强氧空位和质子缺陷的扩散。

5 结 论

管状 SOFCs 具有效率高、启停速度快、热循环稳定性好、机械强度高独特优势。经过对该领域近 5 年的文献数据进行可视化分析, 可发现中国、美国、英国、日本、俄罗斯和韩国等是开展相关

研究的主要地区。然后本文分别从电池结构、制备技术和关键材料这几方面对管状 SOFCs 的前沿研究工作进行了追踪和分析, 可归纳出以下几点:

(1) 目前最成熟和综合性能最好的管状 SOFCs 是阳极支撑型的, 而外支撑型(金属支撑和惰性基体支撑)电池结构则是开发高性能电池的重要方向。

(2) 制备管状 SOFCs 的常用方法有挤出法、相转化法、基于相变的共挤出技术和浸渍涂覆技术等, 近年来激光 3D 打印技术也被应用到管状 SOFCs 的制备, 前沿研究工作主要聚焦于对工艺流程和操作参数的优化。

(3) 管状 SOFCs 的低温化发展对各种关键材料有了新的要求。对于电解质材料, 质子导体氧化物在中低温时表现出了较高的电导率, 吸引了越来越多的关注; 而对于电极材料, 协同优化其电催化活性、导电性和耐久性, 降低热膨胀系数和成本是研究的重点。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] BELLO I T, ZHAI S, ZHAO S Y, et al. Scientometric review of proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(75): 37406-37428.
- [3] VAN ECK N J, WALTMAN L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping[J]. *Scientometrics*, 2010, 84(2): 523-538.
- [4] ARIA M, CUCCURULLO C. Bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis[J]. *Journal of Informetrics*, 2017, 11(4): 959-975.
- [5] HAN Z Y, YANG Z B, HAN M F. Optimization of Ni-YSZ anodes for tubular SOFC by a novel and efficient phase inversion-impregnation approach[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 750: 130-138.
- [6] HEDAYAT N, PANTHI D, DU Y H. 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.
- [7] LI T, HEENAN T M M, RABUNI M F, et al. Design of next-generation ceramic fuel cells and real-time characterization with synchrotron X-ray diffraction computed tomography[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1497.
- [8] CHOI D W, OHASHI M, LOZANO C A, et al. Sulfur diffusion of hydrogen sulfide contaminants to cathode in a micro-tubular solid oxide fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: doi: 10.1016/j.electacta.2019.134713.
- [9] WANG S F, HSU Y F, HSIA P, et al. Design and characterization of apatite $\text{La}_{0.8}\text{Si}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26\pm\delta}$ -based micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 460: doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228072.
- [10] LI T, LU X K, RABUNI M F, et al. High-performance fuel cell designed for coking-resistance and efficient conversion of waste methane to electrical energy[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(6): 1879-1887.
- [11] REN C L, GAN Y, YANG C Y, 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.
- [12] LIN Z X, ZHAO K, CHENG G, et al. Catalyst layer supported solid oxide fuel cells running on methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 507: doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230317.
- [13] WANG S F, HSU Y F, LIAO Y L, et al. High-performance $\text{NdSrCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes for electrolyte-supported microtubular solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(62): 31778-31787.
- [14] LI G D, GOU Y J, CHENG X J, et al. Enhanced electrochemical performance of the Fe-based layered perovskite oxygen electrode for reversible solid oxide cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 34282-34291.
- [15] ISHIHARA T, TAN Z, SONG J T, et al. Sequential-infiltration of Ce and Ni in NiO-YSZ fuel electrode for tubular type solid oxide reversible cells (SORC) using LaGaO_3 electrolyte film[J]. *Solid State Ionics*, 2022, 379: doi: 10.1016/j.ssi.2022.115914.
- [16] AMIRI T, SINGH K, SANDHU N K, et al. High performance tubular solid oxide fuel cell based on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Proton conducting electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(10): doi: 10.1149/2.0331810jes.
- [17] KUROHA T, YAMAUCHI K, MIKAMI Y, et al. Effect of added Ni on defect structure and proton transport properties of indium-doped Barium zirconate[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4): 3123-3131.
- [18] VAFAEENEZHAD S, SANDHU N K, HANIFI A R, et al. Development of proton conducting fuel cells using nickel metal support[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 435: doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226763.
- [19] CHEN C C, DONG Y, LI L, et al. Electrochemical properties of micro-tubular intermediate temperature solid oxide fuel cell with novel asymmetric structure based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(31): 16887-16897.
- [20] LI G D, GOU Y J, REN R Z, et al. Fluorinated $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as high-performance air electrode for tubular reversible protonic ceramic cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 508: doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230343.
- [21] ZHU L Z, O'HAYRE R, SULLIVAN N P. High performance tubular protonic ceramic fuel cells via highly-scalable extrusion process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(54): 27784-27792.
- [22] PAN Y X, ZHANG H, XU K, et al. A high-performance and

- durable direct NH_3 tubular protonic ceramic fuel cell integrated with an internal catalyst layer[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121071.
- [23] HOU M Y, PAN Y X, CHEN Y. Enhanced electrochemical activity and durability of a direct ammonia protonic ceramic fuel cell enabled by an internal catalyst layer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: doi: 10.1016/j.seppur.2022.121483.
- [24] LI G D, GOU Y J, QIAO J S, et al. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: From materials to applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477: doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228693.
- [25] 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]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(11): 5703-5713.
- [26] LAWLOR V. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (II): Cell design issues and research activities[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 421-441.
- [27] HAN Z Y, YANG Z B, HAN M F. Fabrication of metal-supported tubular solid oxide fuel cell by phase-inversion method and *in situ* reduction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(25): 10935-10941.
- [28] ZHAO K, KIM B H, XU Q, et al. Performance improvement of inert-substrate-supported tubular single cells *via* microstructure modification[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 799-805.
- [29] ZHANG X B, JIN Y M, LI D, et al. A review on recent advances in micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230135.
- [30] TIMURKUTLUK C, TIMURKUTLUK B, KAPLAN Y. Experimental optimization of the fabrication parameters for anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 23294-23309.
- [31] EMLEY B, YAO Y. Controlling porosity by freeze casting in tubular solid oxide fuel cell anode supports[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2020, (40): 2579.
- [32] 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]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(11): 6926-6933.
- [33] AHMAD S H, JAMIL S M, OTHMAN M H D, et al. Co-extruded dual-layer hollow fiber with different electrolyte structure for a high temperature micro-tubular solid oxide fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(14): 9116-9124.
- [34] 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.
- [35] KHERAD R, DODANGEI S, MOUSSAVI S H, et al. Characterization of anode supported micro-tubular solid oxide fuel cells prepared by successive non-aqueous electrophoretic deposition[J]. *Journal of Electroceramics*, 2022, 48(1): 1-7.
- [36] MU S L, ZHAO Z Y, HUANG H, et al. Advanced manufacturing of intermediate-temperature protonic ceramic electrochemical cells[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2020, 29(4): 67-73.
- [37] 郑丽娜, 王文中, 贾凯杰, 等. 3D 打印技术在固体氧化物燃料电池领域的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(6): 1952-1962.
- ZHENG L N, WANG W Z, JIA K J, et al. Three-dimensional printing technologies in the field of solid oxide fuel cells[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(6): 1952-1962.
- [38] MU S L, HONG Y Z, HUANG H, et al. A novel laser 3D printing method for the advanced manufacturing of protonic ceramics[J]. *Membranes*, 2020, 10(5): 98.
- [39] TAGHIKHANI K, DUBOIS A, BERGER J R, et al. Modeling electro-chemo-mechanical behaviors within the dense $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic-ceramic membrane in a long tubular electrochemical cell [J]. *Membranes*, 2021, 11(6): 378.
- [40] CAO D, ZHOU M Y, YAN X M, et al. High performance low-temperature tubular protonic ceramic fuel cells based on Barium cerate-zirconate electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 125: doi: 10.1016/j.elecom.2021.106986.
- [41] MA M J, YANG X X, QIAO J S, et al. Progress and challenges of carbon-fueled solid oxide fuel cells anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 209-222.
- [42] 练文超, 雷励斌, 梁波, 等. 质子导体固体氧化物电化学装置中氨的利用与合成[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(6): 1998-2007.
- LIAN W C, LEI L B, LIANG B, et al. Utilization and synthesis of ammonia in proton-conducting solid oxide electrochemical devices[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(6): 1998-2007.