

2020-04-28

Materials, Micro-Stacks and Related Applications of Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells

Zhe Lv

1. School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China,;
lvzhe@hit.edu.cn

Bo WEI

Zhi-hong WANG

Yan-ting TIAN

Recommended Citation

Zhe Lv, Bo WEI, Zhi-hong WANG, Yan-ting TIAN. Materials, Micro-Stacks and Related Applications of Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(2): 230-242.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191142

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss2/9>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191142

Article ID:1006-3471(2020)02-0230-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(2): 230-242

Http://electrochem.xmu.edu.cn

单气室固体氧化物燃料电池的材料、 微堆结构与相关应用

吕喆^{1*}, 魏波¹, 王志红¹, 田彦婷²

(1. 哈尔滨工业大学物理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 单气室固体氧化物燃料电池(SC-SOFC)是一种整个电池处在单一气室中, 阳极和阴极分别对混合气体中的燃料和氧气进行选择催化产生电动势的特殊结构燃料电池. SC-SOFC 因其独特的原理和结构而具有无需密封、易于堆叠、可以快速启动和不易发生积碳等诸多优点, 有很大的应用潜力. 作者在 SC-SOFC 的原理和特点的基础上, 系统地总结了 SC-SOFC 所用材料、微堆结构设计、衰退机制及应用方面的研究进展; 以提高 SC-SOFC 微堆的输出电压和功率为目的, 改进预混气体环境下运行的微堆结构, 采取星型布局的四电池微堆其输出功率提高到 420 mW; 随后, 逐步改进供气方式, 结合计算流体力学数值模拟研究, 提出了单路多点供气和双路多点供气模式, 成功地将单个 SC-SOFC 微堆模块的输出功率提升到 8.178 W, 进而开展了微堆模块外部串并联和与燃烧器的结合实验验证. 研究表明, SC-SOFC 可以很便捷地连接成微堆模块并产生数瓦的输出功率, 未来有望用于以供热为主型的热电联供系统. 作者还借助原位电阻和开路电压的原位同步测试, 阐明了 Ni 在 CH₄-O₂ 气氛中的反复氧化-还原循环是 SC-SOFC 发生不可逆衰退的主要机制, 这一发现后来催生出氧化-还原法制备多孔金属的新技术.

关键词: 固体氧化物燃料电池; 单气室; 微堆; 选择催化

中图分类号: TM911; O646

文献标识码: A

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种先进的电化学能量转换装置, 具有清洁、高效、无腐蚀漏液以及可热电联供等优点^[1-4]. 传统的 SOFC 具有阳极和阴极两个独立气室, 在工作时分别通入燃料气体(如氢气、天然气等)和氧化剂气体(如空气). 两个气室必须通过致密电解质和密封材料隔离, 以避免发生燃烧或爆炸等危险. 此外, 还有一种新结构的燃料电池, 其特点是只有一个气室, 其阴极和阳极同时暴露燃料与氧化剂组成的混合气氛之中, 通过巧妙地设定二者的混合比例可以避免发生燃烧或爆炸, 该结构被称为单气室固体氧化物燃料电池(SC-SOFC). 它是利用阳极和阴极分别对燃料和氧化剂的选择催化作用, 在两电极之间产生电势差进行工作的^[5-9].

SC-SOFC 这种特殊的单气室结构, 使得它具有以下一些优点^[5-9]: 1) 避免了常规 SOFC 的密封难题, 可以简化电池及电堆结构和气体流场, 抗机

械和热冲击能力更强; 2) 容易实现小规模电池组堆叠, 电池排布方式和结构设计更加多样化; 3) 由于在阳极发生的燃料部分氧化是放热反应, 工作温度可以降低, 可以实现热自维持; 4) 启动速度快, 热循环升降温速率方面的限制少; 5) 由于混合气体中有比较充足的氧, 所以在直接使用含碳燃料时不容易发生碳沉积现象; 6) 产生电能的同时亦可作为电化学反应器生产高附加值化学物质. 因此, 从技术上来看, SC-SOFC 在微小型便携式电源、小型热电联供或电化学反应器等方面具有广阔的应用前景. 但是, 由于 SC-SOFC 工作在高温混合气氛中, 需要面对若干新的问题: 1) 必须要考虑混合气体可能发生爆炸问题, 需要严格控制气体混合比例范围; 2) 燃料利用率低, 需要考虑尾气再利用; 3) 反应复杂, 一些寄生的非电化学反应导致电池性能下降和燃料利用率低; 4) 存在电池或电池组的性能衰退和长时间稳定性方面问题等.

收稿日期: 2019-11-18, 修订日期: 2019-12-19 * 通讯作者, Tel: (86-451)86418420, E-mail: lvzhe@hit.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 51872067, No. 21773048, No. 51602213)资助

SC-SOFC 的设计概念最早由 Eyaud 提出,当时被称为混合反应物燃料电池^[10]。随后, Gool^[11]和 Lousi^[12]也进行了相应的研究,单气室燃料电池相关研究在很长时间里进展很缓慢。直到 1990 年 Dyer 使用氢气和空气的混合气在 Al_2O_3 固体薄膜单气室燃料电池产生了 1 V 的电动势后,才引起人们的关注^[12]。此后, Hibino 等人将单气室概念引入 SOFC,并在此方面做了大量的工作^[8, 14-15]。Shao 等人在高选择性阴极和电池组方面取得了重要进展,极大地推动了相关研究^[9, 16]。在最近 10 多年中,关于 SC-SOFC 的关键材料、电池结构设计和参数优化,以及微堆系统的应用等方面都取得了长足的进步。

本文将在介绍 SC-SOFC 工作原理的基础上,重点围绕关键材料和单电池的研究现状、微堆结构与系统设计以及模拟仿真等方面进行综述,并对未来的潜在应用领域与发展方向进行展望。

1 单气室结构 SOFC 的原理

传统 SOFC 的电动势可以理解为由于电解质两侧不同气氛的氧浓差产生的 Nernst 电势^[17-19]。一般认为, SC-SOFC 是由于燃料和空气(氧气)在两个不同材料的电极上的氧化还原性的差异产生电势差,这就要求 SC-SOFC 的电极对混合气氛中的燃料或氧气可以进行高选择性吸附和选择催化。从理论上讲,希望阳极材料对燃料的部分氧化能力强,同时对 H_2 和 CO 的催化活性高,而对氧气呈现惰性;反之,希望阴极材料只对氧气还原表现出高活性,而对燃料则是相对惰性。Riess 用氢-氧电池为例,在理论上对理想的电极过程和电池开路电压进行了讨论^[19]。然而,由于氢气的爆炸极限范围非常宽,无法直接在 SC-SOFC 中使用(见表 1)。相比之下,烃类燃料的爆炸极限相对较窄,因此是 SC-SOFC 的首选燃料,但在实际使用时仍需要控制其浓度配比在燃烧爆炸极限区以外,这样才可以在高温下与氧化气体混合使用。目前,主要采用甲烷、丙烷等烃类气体作为 SC-SOFC 的燃料。以常用的 CH_4 燃料,氧离子电解质为例,相关主要反应可表述如下:

阳极侧:

CH_4 部分氧化反应:



H_2 电化学氧化反应:



CO 电化学氧化反应:



阴极侧:

O_2 的电化学还原反应:



SC-SOFC 实际开路电压通常低于理论值,这主要是由于阴极和阳极都不具有理想的选择性,阴极对氢的氧化反应并非完全惰性,而阳极对氧也有一定的还原作用,且在阳极上实际还发生其他副反应降低两电极间的氧分压差,进而降低电池电势、电池输出性能和燃料的利用率。因此提高电极的选择催化性是至关重要的^[5, 8, 16]。

阳极上发生的部分氧化反应本身是放热反应,所以在生成合成气的同时还会导致阳极温度的升高,使得电池实际温度高于环境温度。例如, Hibino 和 Shao 等在实验中分别发现到电池温度要比设定温度要高出 $150\text{ }^\circ\text{C} \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$,进而显著降低电解质的欧姆阻抗和电极的极化^[8, 16, 20]。可见 SC-SOFC 是一种可以自加热的系统,阳极上进行的放热反应可以让电池快速启动,同时通过优化结构和保温设计可以实现电池堆的热自持工作,从而在便携式移动电源上具有更大的优势^[9]。当然,电池实际运行温度不能过高,否则会导致电极的选择催化性质下降,进而导致电池的开路电压降低和输出功率下降。通常将 SC-SOFC 的运行温度设定在 $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 750\text{ }^\circ\text{C}$,可以获得较高的开路电压和输出功率。

2 单气室 SOFC 的材料

SC-SOFC 的工作原理和常规的双气室 SOFC 不同,由于无需密封, SC-SOFC 核心材料可以不包

表 1 常见燃料气体的爆炸极限
Tab. 1 Explosive limits of typical fuels

Fuel	Molecular formula	Explosive limit/vol%
Hydrogen	H_2	4 ~ 75
Methane	CH_4	5 ~ 15
Ethane	C_2H_6	3 ~ 15.5
Propane	C_3H_8	2.2 ~ 9.5
Butane	C_4H_{10}	1.9 ~ 8.5
Carbon monoxide	CO	12.5 ~ 74
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3.4 ~ 19

含密封材料. 由于它需要利用电极材料的选择催化性工作, 从材料选择的角度上看, SC-SOFC 对电极材料本身提出了更高的要求, 其电极、电解质材料除了具备传统 SOFC 材料基本特点以外, 还应满足单室中的一些特殊条件. 例如, 电极需要在氧化和还原气体共存的气氛中保持化学稳定性, 在含碳燃料中具有一定抗碳沉积能力等. 在近些年里, SC-SOFC 的发展和性能的大幅度提升, 也主要得益于 SC-SOFC 核心材料、器件制备方法和机理研究所取得的进展.

2.1 SC-SOFC 阳极材料

SC-SOFC 的阳极主要可以分为贵金属、金属陶瓷和钙钛矿氧化物三大类. 早期的 SC-SOFC 多采用贵金属 Pt 或 Pd 作为阳极^[18, 21-23]. 但使用贵金属电极会加大电池的制作成本, 而且实验研究发现使用贵金属阳极时电池的极化电阻很大, 稳定性和输出性能都很差, 因此现在已很少采用. 目前主流的阳极材料是双气室 SOFC 中常用的 Ni 与电解质复合组成的金属陶瓷^[8, 16, 24-26], 例如 Ni-YSZ (氧化钇稳定的氧化锆)、Ni-SDC (Sm 掺杂 CeO₂) 或 Ni-GDC (Gd 掺杂 CeO₂) 等.

为了提高 Ni 基阳极在 SC-SOFC 中对燃料的催化性能, Tomita 等人在阳极中加入少量的贵金属 Ru, 提高了阳极对丁烷氧化反应的催化活性, 提高了电池的电压和性能^[27]. Hibino 等人发现在 Ni 基阳极中加入 Pb、Ph、Pt、Ru 和 SDC 制成复合材料以提高 SC-SOFC 的性能^[24]. Shao 等发现在 Ni-SDC 阳极的表面制备一层 Ru-CeO₂ 催化层, 利用催化剂对 CH₄ 部分氧化反应的高效催化性, 可以实现 SC-SOFC 的阳极在 CH₄/O₂ 气氛下的原位还原^[25], 而且由于阳极表面燃料的部分氧化反应速度的提高, 反应产生的大量热可以稳定地实现电池组的热自持工作^[9]. 他们还利用浸渍的方法, 将纳米颗粒的 Ni 颗粒引入到 Ni-ScSZ (氧化钪稳定的氧化锆) 阳极中, 改善了阳极的微结构、选择催化性和电池性能^[26].

除了阳极材料本身以外, Napporn^[28]和王志红等人^[29]的研究发现, 阳极的参数对克服 Ni 阳极在混合气体中的氧化以及 SC-SOFC 的稳定性有重要的影响, Ni/YSZ 阳极越厚则电池的性能越稳定. 朱星宝^[30]等人首次用共浸渍法在 YSZ 多孔骨架上分别引入了钙钛矿氧化物 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 和 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 与少量 Ni 的微纳米颗粒, 单电

池在炉温 800 °C 的最大功率密度分别达到了 214 和 285 mW·cm⁻², 与传统 Ni/YSZ 阳极电池相比, 这种基于钙钛矿氧化物的阳极表现了更好的抗氧化-还原性能.

2.2 SC-SOFC 电解质材料

SC-SOFC 一般主要采用 YSZ、SDC 和 LSGM 作为电解质材料. Hibino 等人系统地比较了以这三种电解质材料为基础制备的电池在 CH₄/O₂ 为燃料条件下的单室性能^[8, 31], 最后发现 Ni-SDC|LSGM|SSC 电池在单室条件下的性能是最优的^[31]. 但 LSGM 的合成比较困难, 且存在着和 Ni 基阳极化学相容性差的问题^[32]. SDC 在低温下有较高的离子电导率, 被认为是一种适合低温工作的电解质材料, 以 SDC 为电解材料的 SC-SOFC, 如果选择乙烷、丙烷为燃料, 考虑到阳极的催化放热, 电池在 350 °C ~ 450 °C 的炉温范围内就可以成功运行^[8], 但使用掺杂 CeO₂ 的电解质时需要考虑此类电解质材料在高温下会有部分电子导电存在, 这将导致电池开路电压的降低^[33]. YSZ 是 SC-SOFC 中最常采用、研究最多的电解质材料^[34-38], 这主要是由于 YSZ 材料在氧化-还原条件下都具有良好的化学稳定性, 且目前主流的阳极和阴极都能保持很好的电化学和热匹配. Shao 等人就采用双层 YSZ-SDC 电解质材料, 一方面利用了 YSZ 电解质材料的高稳定性, 另一方面又通过 SDC 避免了 YSZ 和中温阴极 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (BSCF) 在制备过程中的反应问题, 优化后的单电池 750 °C 的最大输出功率达到了 1200 mW·cm⁻²^[39].

2.3 SC-SOFC 阴极材料

电子导体 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM)^[40-42]、电子-离子混合导体 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}^[43], Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (SSC)^[8, 31] 和 BSCF^[44] 是 SC-SOFC 中研究较多的四种阴极材料. 除了前面讲到的阴极材料的导电性和热匹配是 SC-SOFC 需要考虑的因素以外, 这些阴极材料在单室条件下的化学稳定性和选择催化性也是需要重点考虑的要素. LSM 阴极就被发现对甲烷、丙烷的转换^[40]以及 CH₄ 和 O₂ 的部分氧化反应有很强的催化作用^[41]. 刘明良等人也从 LSM 表面的温度和交流阻抗谱的测试中发现, LSM 可以催化 CH₄ 和 O₂ 在其表面发生明显的部分氧化反应, 放出热量^[42]. LSCF 和 SSC 是比较理想的 SC-SOFC 低温阴极材料. Suzuki 等人发现, 在 LSCF-SDC 的复合阴极中 SDC 可以减少 LSCF 阴极对丙烷的部分氧化催化,

提高电池的开路电压和输出性能^[43]. 尽管 SSC 对甲烷和丙烷的部分氧化也有一定的催化性^[5,14], 但通过对比实验发现 SSC 阴极比 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 和 LSM 阴极都具有更小的极化阻抗^[8,31]. Shao 等人^[44]将 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF) 成功应用到 SC-SOFC 中, BSCF 阴极表现出了很强的氧还原催化活性和低的燃料催化活性. 以 BSCF-30SDC 为阴极的 SC-SOFC 单电池在炉温为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到了 $440\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高功率输出. 最近, Shao 等人采用新的 $\text{SrSc}_{0.075}\text{Ta}_{0.025}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (SSTF75) 钙钛矿作为 SC-SOFC 的阴极. 和 BSCF 阴极相比, 此电极表现出了更高的氧还原性能和高的抗 CO_2 毒化能力, 当 SSTF75/SDC 复合电极作为阴极时, 单电池最大输出功率在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 达到了 $143\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[45].

3 SC-SOFC 的若干微堆结构设计与实现

单个 SC-SOFC 的开路电压通常不足 1 V , 无法直接使用, 主要用以验证 SC-SOFC 的材料和进行相关的机理研究. 实际应用必须将多个 SC-SOFC 单电池进行串并联, 组成电堆以获得一定的电压和功率输出. SC-SOFC 无需密封的特点, 决定了它在电堆设计和实验方面的显著优势, 即将若干个单电池连接成微电堆置于一个通入燃料-空气混合物的气室中, 用以构建小型便携式电源. 作者课题组曾对微堆结构进行过较多研究, 并对早期的进展情况进行过详细的总结评述^[32], 因此本文重点介绍在阳极支撑型薄膜 SC-SOFC 微堆方面的若干进展.

3.1 阳极支撑型 SC-SOFC 微堆在预混气体条件下的性能

以 Ni-YSZ 阳极支撑的 YSZ 薄膜结构的 SC-SOFC 单电池可以获得相当稳定的电压和功率输出^[46]. 刘明良等人^[35,47]对 2 节阳极支撑型 Ni-YSZ/YSZ/LSM-SDC 电池组成的串联微堆进行了系统的研究(如图 1 所示), 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 产生 371 mW 级的功率输出, 还发现间距是影响电池性能的重要因素. 间距较小时阳极对甲烷部分氧化反应的催化作用导致氧气大量消耗, 相邻的阴极氧分压受到影响, 单电池的性能存在较大的差异^[47]. 在这一研究的基础上, 设计了一种 V 型结构的电池堆以减轻间距对电池性能的影响^[48], 这种结构有助于维持微堆的温度, 并消除单电池之间的差异. 对于三个单电池组成的电池堆, 中间位置的单电池性能明显高于两侧的电池, 这也是由于甲烷的部分氧化反应放热造成的, 各个电池之间温度的差异造成了电池性能的差异^[49]. 为了更好地利用电池的热效应, 刘明良等人^[50]制备了一个环形结构的微堆, 该电池堆由四个单电池串联组成, 其中两个电池的阳极朝里, 两个电池的阳极朝外, 气流沿着微堆的内壁传输. 微堆在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 甲烷/氧气气氛下的最大输出功率为 380 mW , 单电池的平均功率密度为 $190\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 在环形电池堆的气流尾部添加一个单电池有助于进一步提高电池的燃料利用率. 他们还将五个单电池交错排列形成阵列式电池组, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 甲烷/氧气气氛下获得的最大输出功率为 420 mW ^[51].

为了保证单电池之间流场分布的均匀性, 同时提高空间利用率, 魏波等人^[52]利用四个阳极支撑

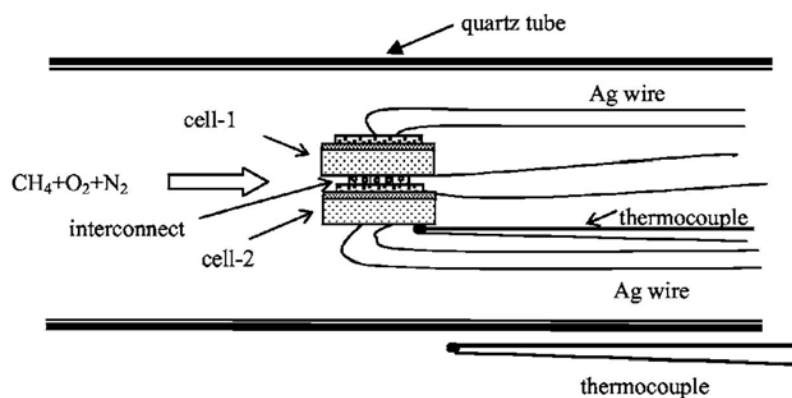


图 1 两节电池串联组成的 SC-SOFC 微堆结构示意图^[35]

Fig. 1 Schematic illustration of a two-cell SC-SOFC stack^[35]

型 Ni-YSZ/YSZ/LSM-SDC 单电池制备了一种星型结构的电池堆,在甲烷/氧气的工作条件下成功运行.在 750 °C 甲烷和氧气的比例为 1.5 时,电池开路电压为 3.54 V,最大输出功率为 421 mW,单个电池的平均功率密度为 420 mW·cm⁻²,该电池微堆可以驱动一个 USB 风扇运转.

这些微堆的工作,证实可以在通以甲烷和氧气预混合气体的单一气室内实现由两节以上单电池串联组成 SC-SOFC 微堆,但也发现了在高温管路中流动的混合气体自身会不断发生反应物的消耗,特别是阳极对甲烷部分氧化的催化作用,在为电池提供 H₂ 和 CO 反应气体及高温所需的热量的同时,在逐步耗尽反应物而造成气路下游电池的反应物匮乏,导致无法保证电池组中每个单电池性能统一,难以在这种简单的气路环境中获得更高的功率输出.

3.2 SC-SOFC 微堆系统供气方式的改进

3.2.1 单气路多点供气方式

传统 SC-SOFC 的燃料和氧气预混供气方式经单一管路进入反应气室不但存在流动过程的消耗,在对微堆放大时也很难保证单电池之间气体组分的均匀性和输出性能的一致性,而且也对电极的选择催化性能提出了很高的要求.事实上,SC-SOFC 电堆的总输出功率应当来自所有电池的共同贡献,单电池的性能如果存在很大差异,会严重影响电池堆的输出性能.为了使微堆中位于气流前端和后端的电池拥有相同的气体流场和组分,因此,田彦婷等人^[53]提出一种新型的单路多点供气方式,使每个单电池都处于气流进气口的位置,单电池输出性能一致,微堆的输出功率也高于

传统供气方式下的性能,这是一种在微堆的组装和实际应用中非常适用的气体供给方式.

3.2.2 双路多点供气方式

单气路多点供气基本解决了混合气体在腔体中缓慢流动所导致的气体消耗问题,但电池阳极和阴极对氧气的争夺问题仍然存在,导致 SC-SOFC 的燃料利用率还是很低,而且经过阴极一侧的燃料没有参与反应也造成极大的损失.为此,田彦婷等人^[54]在 SC-SOFC 的基础上借鉴双气室 SOFC 的优点,提出一种双路供气的方式.采用两个通气管路将燃料和氧气的混合气体分别传输到电池的阳极和阴极,以保证阳极和阴极同时获得反应气体,单电池的输出功率比传统的 SC-SOFC 提高了 67%.将单路多点供气 and 双路供气相结合,提出一种双路多点供气的电池微堆结构^[55],为电池阳极提供燃料,阴极提供氧气,氧气从阴极侧扩散到阳极侧与燃料混合,从而为电池的阳极提供所需的气体组分.采用弯曲成 Z 型的银片作为连接体把电池连成微堆,并发挥其在两个电池的阴阳极之间的气体阻挡作用(如图 2 所示),Z 型微堆的输出功率为 119 mW,由液化石油气(LPG)火焰燃烧器供热系统的温度保持微堆温度在 710 °C ~ 750 °C 之间.后续研究发现,同种电极相对的 V 型微堆输出性能优于 Z 型^[56],阳极与阳极相互面对的结构可以提高电池的实际温度,对提升电池的输出性能有利.

采用多点分类供气、气室内混合的结构设计后,进一步优化微堆结构为两个单电池组成的嵌入式电池微堆,输出性能可以达到 1 W^[57].在此基础上放大电池和电极的尺寸、增加电池的数量,由 6 片

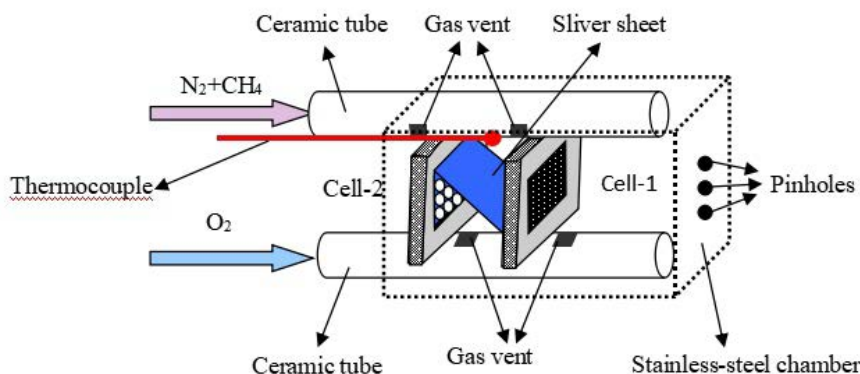


图 2 双路多点供气微堆结构示意图^[54]

Fig. 2 The perspective view of the SC-SOFC stack with dual-gas supply method^[54]

有效工作面积为 4 cm^2 单体电池组装成的输出性能的微堆模块,由 6 个单电池组成的模块最大功率达到 8.178 W .将两个模块进行串并联研究,串联时最大输出功率为 10.10 W ,并联状态的最大功率为 11.62 W ,加热装置和 SC-SOFC 尾气燃烧的热量通过流水换热器回收的热功率为 $2.54\text{ kW} \sim 2.78\text{ kW}$,初步实现了供热为主、发电为辅的功能演示(图 3).

3.3 直接火焰供气方式

直接火焰燃料电池是将电池的阳极面向富含燃料的火焰,阴极面向空气,这种结构进一步降低对电极选择催化性的要求,同时燃烧的火焰可以为电池工作提供所需的温度,这种新型的供气方式最早由 Horiuchi 在 2004 年提出^[58].朱星宝等人^[59-60]将 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM)和 NiO 共浸渍的阳极应用于直接火焰燃料电池,相比于传统的 Ni-YSZ 阳极稳定性更高.采用液化石油气(LPG)火焰的热电联供系统能同时提供热量和电能,可以实现家庭厨房在做饭和烧水的同时输出电力,具有结构

简单、便携,容易改装等优点.

4 SC-SOFC 性能影响因素的机理分析

4.1 SC-SOFC 的失效机理

在过去的数十年里,SC-SOFC 从最初的相关概念的提出到当前微堆的实现,已经取得了长足的进步,单电池的输出性能指标甚至已接近双室 SOFC.但仍存在着一些明显的缺点和不足,其中最主要的就是 SC-SOFC 输出性能稳定性问题. SC-SOFC 的稳定性既包括电池的短期电压稳定性也包括其长期运行的稳定性,目前众多研究已经表明,SC-SOFC 的衰退和其阳极失效有密切的关系.

双室电池中的 Ni 基金属陶瓷阳极依然是目前 SC-SOFC 中最主流的阳极材料,但在 SC-SOFC 的工作条件下,阳极处于混合气体环境之中, CH_4 、 CO 、 H_2 等还原性气体和氧化性气体(O_2)同时共存,内部气体成分相当复杂.这使得作为 SC-SOFC 阳

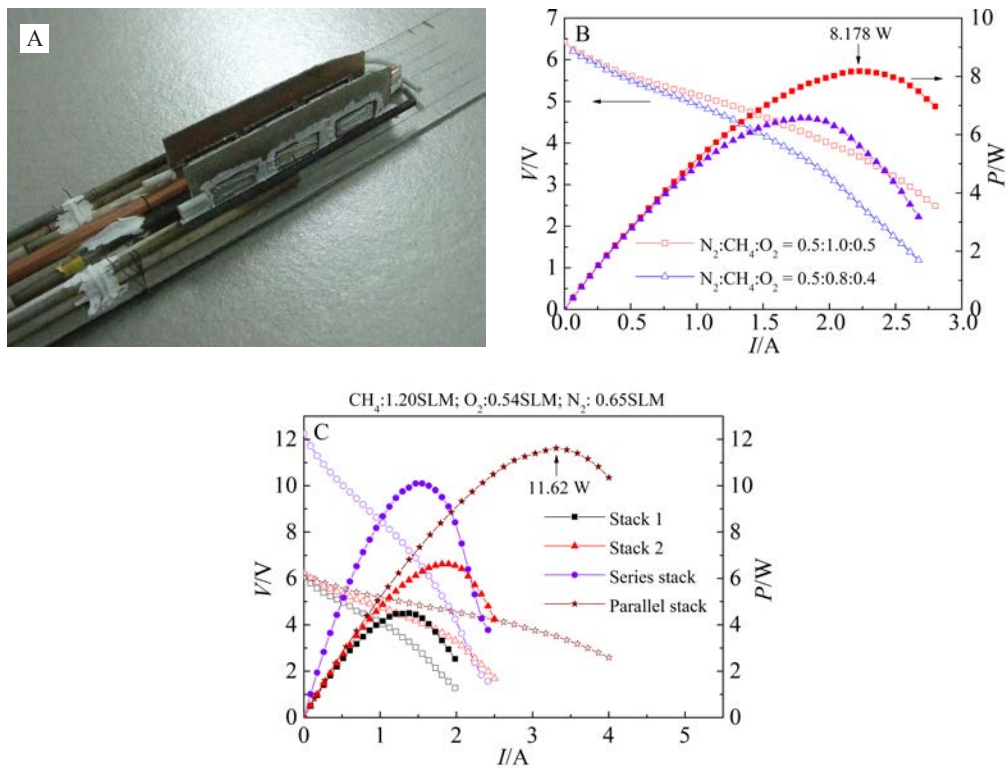


图 3 多点分路供气-内混合方式的微堆模块及其输出性能:(A) 6 片电池组成的微堆系统照片;(B) 6 片电池组成微堆的输出特性;(C)两个微堆及其进行串并联时的输出性能

Fig. 3 Output performance of the micro-stack with multi-way and multi-vent gas supply method: (A) Photograph of the SC-SOFC stack consisting of six cells; (B) Output performance of the stack; (C) Electrochemical performances of two stacks and their characteristics in series and parallel

极催化剂的 Ni 金属在 SC-SOFC 的运行温度和气氛中面临着各种严峻的挑战^[5,58]. 当 CH_4 和 O_2 的气体摩尔比(M) ≥ 2 时, 碳沉积就可能发生^[8,61-62], 这种碳沉积会大大的减低 Ni 的活性面积, 更重要的是有可能由于持续的碳沉积破坏整个 Ni 基阳极的微结构, 导致电池的机械损坏^[63]. 当甲烷与氧气的比例 $M < 0.5$ 时, 一方面 Ni 金属很容易被多余的氧气氧化失去活性, 另一方面会促进 CH_4 完全氧化的发生, 减少了电池工作所需要的还原气体 H_2 和 CO 的含量, 最终降低了电池开路电压和输出功率, 同时也减低了燃料利用率^[37]. 另外, 这种水蒸气存在的条件下也容易促使 Ni 金属转化为 Ni 的氢氧化物并挥发^[64], 导致阳极微结构的变化和电池性能的衰退.

除此以外, 很多的研究者都发现在燃料和氧气混合气氛下 Ni 金属表现出来的各种振荡行为, 这也直接导致了 SC-SOFC 电池输出性能持续振荡和快速衰退. Zhang 等人首先在 Ni 作为催化剂催化 CH_4 和 O_2 生成合成气体的时候发现反应气体、生成的合成气体和 Ni 表面的温度都出现了有规律的振荡行为^[65-67]. 在 SC-SOFC 领域, Napporn 等

人在 Ni/YSZ|YSZ|LSM 的阳极支撑单电池的测试中也发现了电池电压的振荡行为^[37-38], 认为是 Ni 金属在燃料和氧气混合气体条件下持续的氧化-还原导致了这些振荡现象, 但这些研究没给出最直接的证据, 并且也不能排除碳沉积或者阴极改变对这种振荡的影响. 王志红等人巧妙地采用阳极区域电阻和 SC-SOFC 性能的原位同步测试的方法, 将电池性能的变化和阳极中 Ni 的状态改变直接联系起来, 如图 4 所示^[68]. 阳极区域电阻振荡规律和电池电压的振荡保持一致, 电压的低点正好对应着电阻值高点(图 4B), 直接证明 SC-SOFC 性能的振荡是由于电池阳极中 Ni 氧化-还原引起. 在此基础上, 他们进一步研究了 CH_4 和 O_2 的比例、电池放电电流和阳极厚度对阳极中 Ni 氧化还原及电池性能衰退的影响^[29,68], 确认气体比例和阳极厚度是影响 Ni 氧化还原及电池性能衰退的主要原因, 在高氧气浓度或薄阳极的 SC-SOFC 中, Ni 的氧化-还原只是一个过程, 伴随着这种氧化-还原 Ni 逐渐趋于氧化的结果是 SC-SOFC 电池性能快速衰退的主要原因. 另外, Ni 阳极在单室条件下经历多次氧化-还原循环后, 会

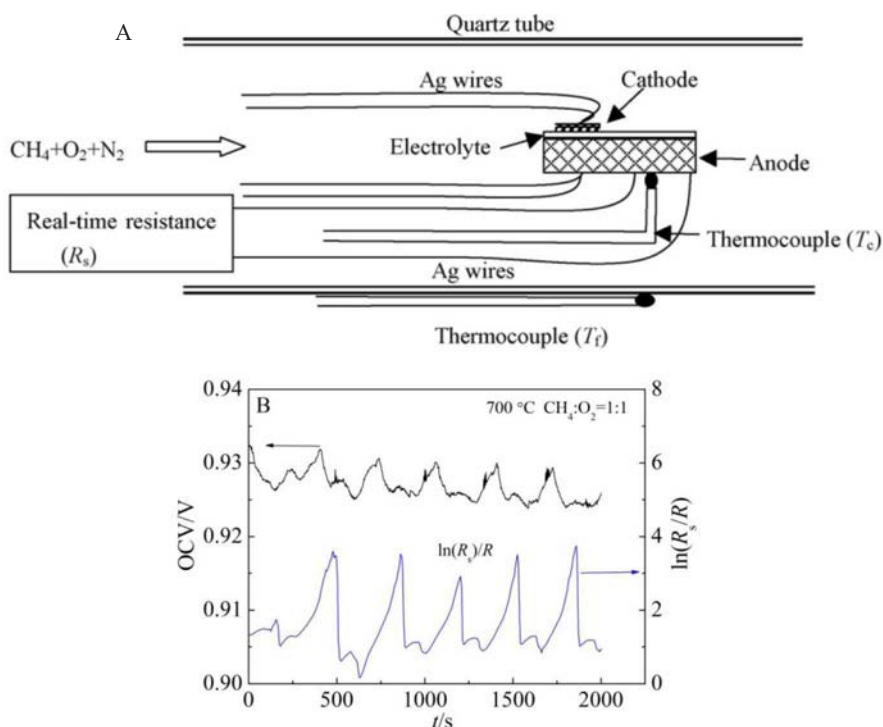


图 4 (A) SC-SOFC 电池性能原位测试示意图和 (B) 开路条件下区域电阻 (R_s) 和开路电压 (OCV) 振荡图^[68]

Fig. 4 (A) Schematic diagram of the single-chamber set up for SC-SOFC; (B) Oscillation cycles of the local anode resistance (R_s) and open circuit voltage (OCV)^[68]

发生不可逆的细化、团聚和机械破裂,这是SC-SOFC性能即使在后续完全还原后依然无法恢复,不可逆衰退的主要原因。

相比之下,关于阴极衰退方面的研究较少。Morales等人通过SEM-EDS发现衰退与LSGM-Ni/SDC阳极和LSGM-LSC/SDC阴极的界面变化有关^[69]。阴极处主要是由于LSC电极颗粒粗化和界面生成的第二相有关。通过以上讨论可以发现,Ni基阳极的失效已被广泛观察到,主要是由于阳极表面发生的燃料部分氧化反应容易导致不可逆金属Ni氧化,如何有效抑制还需要深入研究。而在阴极表面应以氧气含量高的气氛为主,可以通过优化制备和工作条件来抑制阴极衰退。

目前关于电池与电堆稳定性的研究也较少。Jacques-Bédard等人系统考察了CH₄和O₂的气体摩尔比(*M*)和电流负载对单电池稳定性的影响^[7]。结果表明,800℃开路状态下*M*=2时电池最稳定,随着*M*值减小电池电压稳定性变差。通过进一步地考察*M*=2,不同工作电流密度的影响。电池在0、330和800 mA·cm⁻²时较稳定而在最大功率密度对应的535 mA·cm⁻²出现明显衰退,猜测可能与该条件下容易出现碳沉积有关(图5A)。Morales等人研究了LSGM电解质支撑电池在SC-SOFC条件下的稳定性^[70]。经过100 h测试后发现运行温度对稳定性起到关键作用,电池可以在650℃的低温稳定运行而在800℃下出现明显衰退(图5B)。Shao等人通过精心设计的Ru-CeO₂催化层包覆Ni/SDC阳极,成功实现2节单电池构成的微堆系统在500℃~600℃低温区间自热维持工作^[9]。使用C₃H₈作为燃料,微堆可以稳定运行200 h而没有明

显衰退。

4.2 流场-温场-气体成分分布对SC-SOFC的影响机制的模拟

由于SC-SOFC是基于阴极和阳极对混合气体的选择催化性进行工作,反应气体的流场相对于电极的分布情况也会严重影响电池的输出性能。Napporn等人^[70]发现沿着气流方向在电极表面存在温度梯度和性能变化,Stefan等人^[71]的研究表明气体流场对电池性能的影响主要是由于电极表面产生的气体组分和浓度不同导致的。因此,作者采用计算流体动力学(CFD)软件FLUENT对SC-SOFC的流场分布进行了数值模拟^[72],这种模拟可以给出气室中的气体流场(速度分布)、温场(温度分布)和成分分布的结果。对单电池的数值模拟发现,在电池后端形成了回流区域,如图6(A)所示,这是电池后端的阳极表面温度波动的原因。在气流方向平行于电极表面和气流方向垂直于阴极这两种流场分布下,两个电池的阴极氧分压和阳极氧分压都比较接近,阳极热效应产生的实际温度也基本相同,预示着这两种流场布局下单电池的开路电压和输出功率相当。当气流平行流经电池的两个电极时,在电极表面存在温度和气体组分的梯度分布,对单电池的性能影响不大,但是不利于进行微堆的组装。在气流方向垂直于阴极的流场分布下,既没有影响到阴极的氧分压,也能保证阳极对燃料的催化作用,是合理的流场分布,在单电池以及电池微堆的实际组装和应用中都是可取的。而当气流方向垂直于阳极表面时,电池阴极的氧分压比较低,对阴极性能影

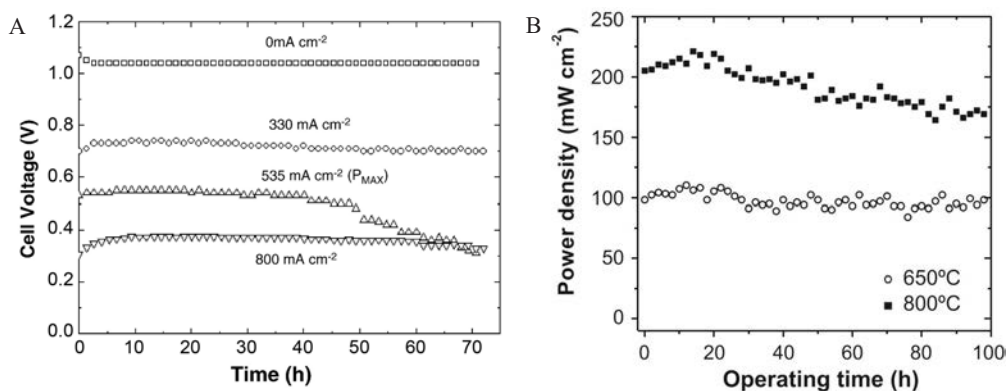


图5 (A)单电池在*M*=2和不同工作电流下的稳定性;(B)单电池在*M*=1.4和不同温度下的稳定性^[69]

Fig. 5 (A) Stability of single cell at *M*=2 and various current densities; (B) Stability of a single cell (*M*=1.4) operated at different temperatures^[69]

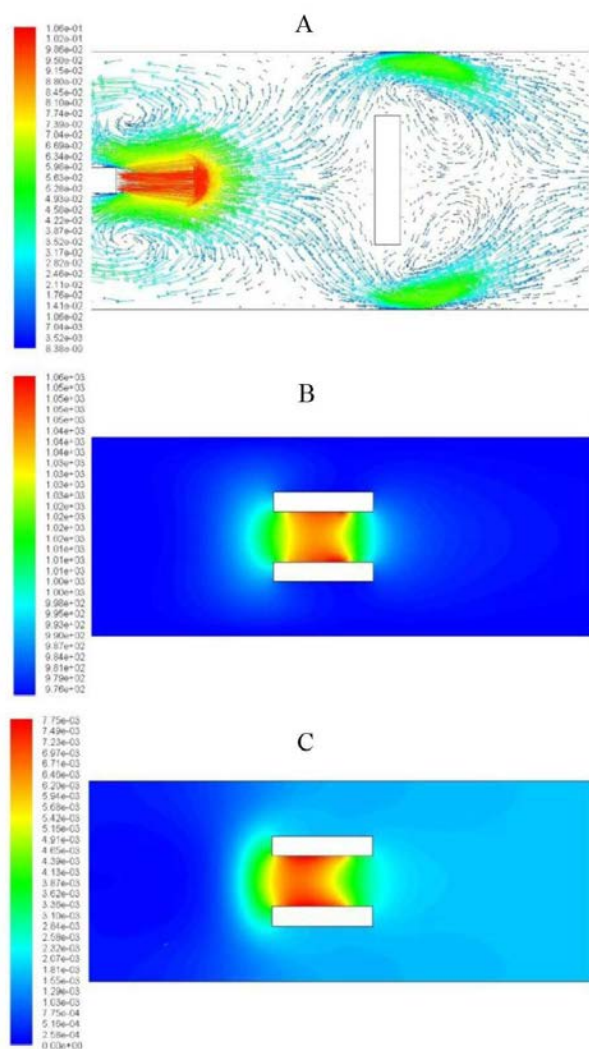


图 6 流场、温度场及组分场分布的模拟结果^[71]。(A) 气流先经过阴极的流场速度矢量图;(B) 阳极对阳极结构的温度场分布;(C) 阳极对阳极结构的氢气分布

Fig. 6 The temperature distribution of the simulated region with an anode facing anode mode^[71]. (A) The velocity vector distribution with cathode first mode; (B) Temperature distribution with anode couple configuration; (C) H_2 distribution with anode couple configuration

响较大,不适合用于微堆的组装。

电池微堆的气体流场分布比单电池的更加复杂,还存在单电池之间的相互影响。对具有阳极与阴极相对结构的两个单电池进行数值模拟,发现两个电池之间的间距是影响微堆性能的主要因素。当间距较小时主要影响位于中间区域阴极的氧分压和温度,间距越小,阴极的氧分压越低。随着间距的增大,这种影响逐渐减弱。在反应气室的尺寸

一定情况下,当电池间距较大时,主要影响的是位于微堆外侧阴极的氧分压,间距越大,外侧阴极的氧分压越低。分别对具有阳极与阳极相对和阴极与阴极相对结构的电池微堆进行数值模拟,发现对于阳极与阳极相对的结构,在两个电池中间的区域温度较高且分布均匀,如图 6(B)所示,有利于实现热量的自维持。阳极表面催化反应生成的 H_2 和 CO 也均匀分布于两个电池的中间区域,如图 6(C)所示;电池阴极侧的氧气含量较高,对电池的电化学性能极为有利。阴极与阴极相对的结构,阳极表面催化反应产生的 H_2 和 CO 由于两侧流速过高,大部分被气流带走,对电池的性能不利。

5 SC-SOFC 的相关应用

随着 SC-SOFC 发展,其耐热、耐冲击性好、结构简单、紧凑等优点进一步凸显,更多的研究工作者直接将 SC-SOFC 和其他动力装置,能源储存和转换装置和催化联用,增加系统的功能并提高对燃料的总体利用效能^[32, 37, 73]。Hibino 等人将 12 个单电池组成的 SC-SOFC 微堆放置在摩托车的尾气排放出,利用摩托车工作状态下排放的尾气和热量工作,电池组的功率超过了 1 W ^[73]。这个实验开启了 SC-SOFC 另一个工作方向,就是使 SC-SOFC 直接利用动力装置的高温尾气工作,实现了燃料化学能的二次利用提高了燃料的综合利用效率,也减少了环境的污染。Shao 等人通过合理设计将 SC-SOFC 的工作尾气再一次通过了 $Gd-Ni/Al_2O_3$ 的催化层,使尾气中的燃料进一步的催化反应,生成了工业化合成气 H_2 和 CO ^[39],在其研究中不仅单电池的性能在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 达到了 $1200\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, CH_4 的转化率也达到了 100%。这些研究都表明,SC-SOFC 和燃料动力装置或者是化工生产联用,形成生产-发电-催化的综合利用模式已经成为了 SC-SOFC 未来发展的一个重要方向。

最近,王志红等人以 SC-SOFC 中 Ni 电极和 Ag 集流体多孔化现象为起点,提出了一种高温条件下利用 CH_4-O_2 混合气体,原位在固体金属 Ni 和 Ag 表面构筑微纳米多孔结构的新策略^[74-76]。该方法具有简单、高效、环境友好、可以对外形复杂金属多孔化加工,便于构筑三维多层次孔结构等优点。他们以商业化泡沫镍为基底,在其表面成功制备了多级孔结构,并以其作为超级电容器电极 MnO_2 集流体。研究表明该多孔结构不仅提高了 MnO_2 电极比电容还提高了电极稳定性^[74]。 CH_4-O_2 混合气

体还在银金属的表面构筑微纳米多孔结构, 通过调整制备过程中处理时间可以实现多孔结构的有效调控, 将制备的多孔银作为超级电容器的自支撑电极, 获得了较好的比电容特性 ($6.8 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[76]. 这些研究表明单室条件中的混合气体可作为一种金属多孔化构筑的有效手段, 从另一个全新的角度拓展了 SC-SOFC 应用范围.

6 总结与展望

SC-SOFC 是一种工作原理独具特色、系统构造简单且结构类型变化多样的燃料电池, 经历几十年的研究, 不但在材料和微堆系统研究方面取得了很多进展, 而且在热电联供系统、热机尾气的再利用及化学反应器等特殊应用领域获得了若干原理示范性的验证, 其相关的运行和衰退机制也逐步得以阐明.

尽管 SC-SOFC 目前还无法在输出功率、发电效率和应用规模上挑战传统双气室结构 SOFC 的地位, 但它避开了双气室 SOFC 电堆所存在的高温密封、热应力和启动慢等方面的难题, 而且极易制成小尺寸的微堆获得一定的电压和功率输出, 作为一种可以寄生在燃烧器或反应器中的微型发电系统得到应用, 或者构成分钟级时间内快速启动的电便携式源装置加以应用, 弥补传统结构 SOFC 在小尺寸、小功率的应用方面的不足. 此外, 由 SC-SOFC 研究衍生出的金属多孔化处理技术, 已开始金属材料微纳孔结构构筑和超级电容器等新能源器件的研发方面发挥独特的作用.

参考文献(References):

- [1] Wachsmann E D, Marlowe C A, Lee K T. Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy [J]. *Energy Environmental Science*, 2012, 5(2): 5498-5509.
- [2] Gao Z, Mogni L V, Miller E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(5): 1602-1644.
- [3] Kilner J A, Burriel M. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2014, 44: 365-393.
- [4] Irvine J T S, Neagu D, Verbraeken M C, et al. Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1): 15014.
- [5] Yano M, Tomita A, Sano M, et al. Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 177: 3351-3359.
- [6] Wang K (王康), Shao Z P (邵宗平). The single chamber solid oxide fuel cell[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2007, 19(2/3): 267-275.
- [7] Kuhn M, Napporn T W. Single-chamber solid oxide fuel cell technology—From its origins to today's state of the art[J]. *Energies*, 2010, 3(1): 57-134.
- [8] Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, et al. A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures[J]. *Science*, 2000, 288(5473): 2031-2033.
- [9] Shao Z P, Haile S M, Ahn J, et al. Barnett S A. A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density[J]. *Nature*, 2005, 435(7043): 795-798.
- [10] Eyraud C, Enoir L, Gery M. Fuel cells utilizing the electrochemical properties of absorbates[J]. *Comptes Rendus*, 1961, 252: 1599-1603.
- [11] Gool W V. The possible use of surface migration in fuel cells and herogenous catalysis[J]. *Phillips Research Reports*, 1965, 20: 81-93.
- [12] Louis G A, Lee J M, Maricle D L, et al. Solid electrolyte electrochemical cell[P]. US Patent 4248941, 1981.
- [13] Dyer C K. A novel thin-film electrochemical device for energy conversion CuO[J]. *Nature*, 1990, 343(6258): 547-548.
- [14] Hibino T, Wang S, Kakimoto S, et al. Single chamber solid oxide fuel cell constructed from an yttria-stabilized zirconia electrolyte[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2(7): 317-319.
- [15] Hibino T, Wang S Q, Kakimoto S, et al. One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 127(1/2): 89-98.
- [16] Shao Z P, Haile S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. *Nature*, 2004, 431: 170-173.
- [17] Hibino T, Iwahara H. Simplification of solid oxide fuel cell system using partial oxidation of methane [J]. *Chemistry Letters*, 1993, 22(7): 1131-1134.
- [18] Hibino T, Ushiki K, Kuwahara Y. New concept for simplifying SOFC system[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 91(1/2): 69-74.
- [19] Riess I, Vanderput P J, Schoonman J. Solid oxide fuel-cells operating on uniform mixtures of fuel and air[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 82(1/2): 1-4.
- [20] Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, et al. A solid oxide fuel cell using an exothermic reaction as the heat source[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(6): A544-A549.
- [21] Bay L, Horita T, Sakai N, et al. Hydrogen solubility in pr-doped and un-doped YSZ for a one chamber fuel cell[J].

- Solid State Ionics, 1998, 113(S1): 363-367.
- [22] Mordarski G, Suski L, Kolacz J, et al. Electrode open circuit potentials and oxidation process at Au and Pt electrodes/solid oxide electrolyte interfaces in common methane plus air gas mixture[J]. Polish Journal of Chemistry, 2005, 79(6): 1063-1077.
- [23] Asano K, Hibino T, Iwahara H. A novel solid oxide fuel cell system using the partial oxidation of methane[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1995, 142(10): 3241-3245.
- [24] Hibino T, Hashimoto A, Yano M, et al. High performance anodes for SOFC operating in methane-air mixture at reduced temperatures[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(2): A133-A136.
- [25] Zhang C M, Sun L L, Ran R, et al. Activation of a single-chamber solid oxide fuel cell by a simple catalyst-assisted *in-situ* process[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(8): 1563-1566.
- [26] Zhang C M, Lin Y, Ran R, et al. Improving single-chamber performance of an anode-supported SOFC by impregnating anode with active nickel catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 8171-8176.
- [27] Tomita A, Hirabayashi D, Hibino T, et al. Single-chamber SOFC with a $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte film for low-temperature operation[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2005, 8(1): A63-A65.
- [28] Jacques-Bedard X, Napporn T W, Roberge R, et al. Coplanar electrodes design for a single-chamber SOFC—Assessment of the operating parameters[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(3): B305-B309.
- [29] Wang Z H, Lü Z, Chen K F, et al. Redox tolerance of thin and thick Ni/YSZ anodes of electrolyte-supported single-chamber solid oxide fuel cells under methane oxidation conditions[J]. Fuel Cells, 2013, 13(6): 1109-1115.
- [30] Zhu X B, Lü Z, Wei B, et al. Fabrication and evaluation of a Ni/La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3.8} co-impregnated yttria-stabilized zirconia anode for single-chamber solid oxide fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 6897-6904.
- [31] Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, et al. Single-chamber solid oxide fuel cells at intermediate temperatures with various hydrocarbon-air mixtures[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(8): 2888-2892.
- [32] Lü Z(吕喆), Wei B(魏波), Tian Y T(田彦婷), et al. Key materials and micro-stacks of single chamber solid oxide fuel cells[J]. Progress in Chemistry(化学进展), 2011, 23(2/3): 183-196.
- [33] Steele B C H. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C[J]. Solid State Ionics, 2000, 129(1/4): 95-110.
- [34] Wei B, Lü Z, Huang X Q, et al. Enhanced performance of a single-chamber solid oxide fuel cell with an SDC-impregnated cathode[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(1): 58-63.
- [35] Liu M L, Lü Z, Wei B, et al. Anode-supported micro-SOFC stacks operated under single-chamber conditions[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(6): B588-B592.
- [36] Suzuki T, Jasinski P, Anderson H U, et al. Single chamber electrolyte supported SOFC module[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2004, 7(11): A391-A393.
- [37] Jacques-Bedard X, Napporn T W, Roberge R, et al. Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions[J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(1): 108-113.
- [38] Napporn T W, Jacques-Bedard X, Morin F, et al. Operating conditions of a single-chamber SOFC[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(12): A2088-A2094.
- [39] Shao Z P, Zhang C M, Wang W, et al. Electric power and synthesis gas co-generation from methane with zero waste gas emission[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(8): 1792-1797.
- [40] Gaudillere C, Olivier L, Vernoux P, et al. Alternative perovskite materials as a cathode component for intermediate temperature single-chamber solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(15): 4758-4764.
- [41] Morel B, Roberge R, Savoie S, et al. Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC[J]. Applied Catalysis A - General, 2007, 323: 181-187.
- [42] Liu M L, Lü Z, Wei B, et al. Study on impedance spectra of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ and Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}-impregnated La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ cathode in single chamber fuel cell condition[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(20): 4726-4730.
- [43] Suzuki T, Jasinski P, Anderson H U, et al. Role of composite cathodes in single chamber SOFC[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(10): A1678-A1682.
- [44] Shao Z P, Haile S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431(7005): 170-173.
- [45] Zhang Y, Gao X C, Sunarso J, et al. Significantly improving the durability of single-chamber solid oxide fuel cells: A highly active CO₂-resistant perovskite cathode[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(3): 1337-1343.
- [46] Ai G(艾刚), Lü Z(吕喆), Wei B(魏波), et al. Performance of anode supported single chamber solid oxide fuel cells

- [J]. Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2006, 27(10): 885-889.
- [47] Liu M L, Lü Z, Wei B, et al. Effect of the cell distance on the cathode in single chamber SOFC short stack[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156(10): B1253-B1256.
- [48] Liu M L, Qi X, Lü Z, et al. Effect of flow geometry on anode-supported single chamber SOFC arrayed as V-shape[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(4): 1976-1982.
- [49] Liu M L, Lü Z, Wei B, et al. Effects of the single chamber SOFC stack configuration on the performance of the single cells[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(19/20): 939-942.
- [50] Liu M L, Lü Z, Wei B, et al. Performance of an annular solid-oxide fuel cell micro-stack array operating in single-chamber conditions[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 4247-4251.
- [51] Liu M L, Lü Z, Wei B, et al. A novel cell-array design for single chamber SOFC microstack[J]. Fuel Cells, 2010, 9(5): 717-721.
- [52] Wei B, Lü Z, Huang X Q, et al. A novel design of single-chamber SOFC micro-stack operated in methane-oxygen mixture[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(2): 347-350.
- [53] Tian Y T, Lü Z, Liu M L, et al. Effects of gas supply method on the performance of the single-chamber SOFC micro-stack and the single cells[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(1): 269-275.
- [54] Tian Y T, Lü Z, Wang Z H, et al. Enhanced performance of a single-chamber solid oxide fuel cell with dual gas supply method[J]. Ionics, 2019, 25(3): 1281-1289.
- [55] Tian Y T, Lü Z, Wei B, et al. A non-sealed solid oxide fuel cell micro-stack with two gas channels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(12): 7251-7256.
- [56] Tian Y T, Lü Z, Zhang Y H, et al. Study of a single-chamber solid oxide fuel cell micro-stack with V-shaped congener-electrode-facing configuration[J]. Fuel Cells, 2012, 12(1): 4-10.
- [57] Tian Y T, Lü Z, Wei B, et al. Evaluation of a non-sealed solid oxide fuel cell stack with cells embedded in plane configuration[J]. Fuel Cells, 2012, 12(4): 523-529.
- [58] Horiuchi M, Suganuma S, Watanabe M. Electrochemical power generation directly from combustion flame of gases, liquids, and solids[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(9): A1402-A1405.
- [59] Zhu X B, Lü Z, Wei B, et al. A direct flame solid oxide fuel cell for potential combined heat and power generation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(10): 8621-8629.
- [60] Zhu X B, Lü Z, Wei B, et al. Direct flame SOFC with LSCM/Ni co-impregnated yttria-stabilized zircona anodes operated on liquefied petroleum gas flame[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(12): B1838-B1843.
- [61] Hibino T, Kuwahara Y, Wang S. Effect of electrode and electrolyte modification on the performance of one-chamber solid oxide fuel cell[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146(8): 2821-2826.
- [62] Buegler B E, Grundy A N, Gauckler L J. Thermodynamic equilibrium of single-chamber SOFC relevant methane-air mixtures[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(7): A1378-A1385.
- [63] Buegler B E, Siegrist M E, Gauckler L J. Single chamber solid oxide fuel cells with integrated current-collectors[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(19/22): 1717-1722.
- [64] Gubner A, Landes H, Metzger J, et al. Investigation into the degradation of cermet anode of a solid oxide fuel cell [C]//Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), The Electrochemical Society, Inc. Jülich Germany, 1997: 844-850.
- [65] Zhang X L, Hayward D O, Mingos D M P. Further studies on oscillations over nickel wires during the partial oxidation of methane[J]. Catalysis Letters, 2003, 86(4): 235-243.
- [66] Zhang X L, Mingos D M P, Hayward D O. Rate oscillations during partial oxidation of methane over chromel-alumel thermocouples[J]. Catalysis Letters, 2001, 72(3/4): 147-152.
- [67] Zhang X L, Lee C S M, Hayward D O, et al. Oscillatory behaviour observed in the rate of oxidation of methane over metal catalysts[J]. Catalysis Today, 2005, 105(2): 283-294.
- [68] Wang Z H, Lü Z, Wei B, et al. Redox of Ni/YSZ anodes and oscillatory behavior in single-chamber SOFC under methane oxidation conditions[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(19): 6688-6695.
- [69] Morales M, Pérez-Falcón J M, Moure A, et al. Performance and degradation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-supported cells in single-chamber configuration[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(10): 5451-5459.
- [70] Morel B, Roberge R, Savoie S, et al. Temperature and performance variations along single chamber solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 186: 89-95.
- [71] Stefan I C, Jacobson C P, Visco S J, et al. Single chamber fuel cells: Flow geometry, rate, and composition considerations[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2004, 7(7): A198-A200.

- [72] Tian Y T(田彦婷). Influence mechanism of gas flow distribution and gas component on single chamber fuel cell micro stack[D]. Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学), 2013: 18-39.
- [73] Yano M, Nagao M, Okamoto K, et al. A single-chamber SOFC stack operating in engine exhaust[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, 11(3): B29-B33.
- [74] Wang Z H, Yan Y M, Liu M T, et al. Rapid porosity for formation of silver under SOFC conditions in methane-oxygen mixed gas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22344-22353.
- [75] Wang Z H, Yan Y M, Chen Y F, et al. 3D-hierarchical porous nickel sculptured by a simple redox process and its application in high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2017, 5(39): 20709-20719.
- [76] Cao F H, Wang Z H, Wang Y Z, et al. *In situ* fabrication of cellular architecture on silver metals using methane/oxygen gas mixture and its application for energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 280: 25-32.

Materials, Micro-Stacks and Related Applications of Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells

Lü Zhe^{1*}, WEI Bo¹, WANG Zhi-hong¹, TIAN Yan-ting²

(1. School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China;

2. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Single-chamber solid oxide fuel cell (SC-SOFC) is a special type of fuel cells, in which both an anode and a cathode are placed in one chamber. Its working principle relies on the selective catalytic activity of the electrodes towards fuel and oxidant in a gas mixture, leading to the generation of an electromotive force. Because of its unique principle and structure, SC-SOFC has many advantages such as sealing-free, easy stacking, quick start-up and no carbon deposition, thus, it possesses large potential in application. Herein, the principles and characteristics of SC-SOFC are introduced. Furthermore, the SC-SOFC materials, micro-stack design, degeneration mechanisms and potential applications in recent years are reviewed systematically. In order to improve the output voltage and power of SC-SOFC micro-stack, the structure of micro-stack running in pre-mixed gas environment is modified, and the output power of four-cell micro-stack with star-type is increased to 420 mW. Then, the gas supply mode of SC-SOFC micro-stack is also improved step by step combined with the numerical simulation of computational fluid dynamics, and a single-channel/multi-point gas supply mode and a double-channel/multi-point gas supply mode are proposed. The output power of a single SC-SOFC micro-stack module is as high as 8.178 W. In addition, either external series or parallel connection of the micro-stack module, and the experimental verification with the burners are carried out. The results show that SC-SOFC can be easily connected into micro-stack module which produce several watts of output power, and are expected to be used in the combined heat-power system with heat supply prior in the future. By means of the simultaneous measurements of *in situ* resistance and open circuit voltage, it is also clarified that the repeated oxidation-reduction cycle of Ni at CH₄-O₂ atmosphere is the primary mechanism for the irreversible decay in SC-SOFC. This discovery later has promoted a new technology for the preparation of porous metals by oxidation-reduction method.

Key words: solid oxide fuel cell; single-chamber; micro-stack; selective catalytic activity