

## 微管式固体氧化物燃料电池阳极微结构及其性能

杨乃涛<sup>1</sup>, 申义驰<sup>1</sup>, 延 威<sup>1</sup>, 孟秀霞<sup>1</sup>, 谭小耀<sup>2</sup>, 马紫峰<sup>3</sup>

(1. 山东理工大学 化工学院, 淄博 255049; 2. 天津工业大学 化工系, 天津 300387; 3. 上海交通大学 化工系, 上海 200240)

**摘 要:** 利用相转化纺丝法制备了 NiO-YSZ 中空纤维, 在其外表面负载 YSZ 膜 1450℃ 共烧后形成 YSZ/NiO-YSZ 双层中空纤维。阳极孔结构通过芯液(N-甲基吡咯烷酮(NMP)+乙醇)中溶剂 NMP 的含量来控制。当 NMP 含量从 0、30wt%、50wt%、70wt% 增加到 100wt% 时, 阳极的孔结构由指状孔/海绵孔/指状孔三明治结构逐渐成为贯通的指状孔结构, 电解质膜致密性、还原后的双层中空纤维的机械强度、阳极电导率逐渐减小, 而孔隙率则增加。多孔的阴极 Ag 涂敷于致密的电解质膜外表面构成微管 SOFC。H<sub>2</sub>/空气微管 SOFC 的浓差极化随着指状孔长度的增加而减小, 当 NMP 含量为 70wt% 时, 输出性能最佳, 最大功率密度为 662 mW/cm<sup>2</sup> (800℃), 此时极化阻抗最小。

**关 键 词:** 微管固体氧化物燃料电池; 相转化法; 阳极微结构; 浓差极化

中图分类号: O646; TQ174 文献标识码: A

## Microstructure and Performance of Anode for Microtubular Solid Oxide Fuel Cells

YANG Nai-Tao<sup>1</sup>, SHEN Yi-Chi<sup>1</sup>, YAN Wei<sup>1</sup>, MENG Xiu-Xia<sup>1</sup>, TAN Xiao-Yao<sup>2</sup>, MA Zi-Feng<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Chemical Engineering Department, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. Chemical Engineering Department, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** NiO-YSZ hollow fibers were fabricated *via* a phase-inversion spinning technique. An YSZ electrolyte film was dip-coated on the outer surface of the fiber and then co-sintered at 1450℃ to form electrolyte/anode hollow fiber half cell. The microstructure of the NiO-YSZ anode was modulated by controlling NMP/ethanol ratio of the inner coagulant during spinning process. Experimental results showed that, with the 1-Methy 1-2-Pyrrolidinone (NMP) content increase from 0 to 30wt%, 50wt%, 70wt% and 100wt%, the microscopy of the anode hollow fibers evolved from a sandwiched structure, *i.e.* finger-like pore/sponge voids/finger-like pore morphology, to a finger-pore-penetrating structure, leading to porosity increase of the anode. Meanwhile, gas tightness of YSZ electrolyte film, mechanical strength of the reduced dual-layer hollow fibers, and conductivity of anode could decrease. Microtubular fuel cells were fabricated by coating a porous Ag cathode onto the dense YSZ electrolyte film. The concentration polarization in the H<sub>2</sub>/air cell decreased with increasing the length of the finger-like pores. The microtubular SOFC made from the anode hollow fibers with 70wt% of NMP-ethanol as the inner coagulant demonstrated the minimum polarization resistance and the highest output performance with 662 mW/cm<sup>2</sup> power density.

**Key words:** microtubular solid oxide fuel cell; hollow fiber; anode microstructure; concentration polarization

收稿日期: 2014-04-14; 收到修改稿日期: 2014-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(21376143); 山东省自然科学基金(ZR2013BM010)

National Natural Science Foundation of China (21376143); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2013BM010)

作者简介: 杨乃涛(1973-), 男, 副教授. E-mail: naitaoyang@126.com

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有较高的能量效率和较高的燃料利用率等优点, 是较有前景的能量转化装置之一<sup>[1-6]</sup>。根据 SOFC 几何形式, 主要可分为平板式和管式两种。平板式 SOFC 多用于大型集成供电装置, 但密封困难, 热循环性较差<sup>[7-8]</sup>; 管式 SOFC 则具有工作面积大, 容易密封等优点<sup>[9-11]</sup>。若能将管式 SOFC 尺寸改进为微管结构(直径 $<2\text{ mm}$ ), 则会具有微反应器的特点, 有望应用于便携电源领域。

微管 SOFC 按支撑结构主要分为阳极支撑、阴极支撑和电解质支撑型<sup>[12]</sup>。其中阳极支撑微管 SOFC 电解质膜较薄, 可大大降低电池欧姆阻抗, 大幅度提高输出性能。研究发现, 发生电化学反应的三相界面(TPBs)主要位于离电解质  $10\text{ }\mu\text{m}$  的阳极内, 因此较厚的阳极其他部分只需要将电子及时导出和快速传递燃料或反应物就可以提高阳极的电催化性能<sup>[13]</sup>。基于此, 人们设计了具有气体传输通道的指状孔和作为功能层的海绵孔组成的高度不对称阳极中空纤维<sup>[14-15]</sup>。通过优化阳极铸膜液的组成, 可以使海绵孔靠近电解质侧, 而指状孔起支撑作用。但是, 这种指状孔嵌在阳极中空纤维膜体内, 在相转化过程中形成的表皮层仍然具有较低的孔隙率, 这限制了气体的快速扩散, 不利于降低浓差极化。本课题组已基于相转化技术, 通过调整芯液制备了指状孔延伸到内表面和外表面致密的陶瓷电解质和透氧膜<sup>[16-18]</sup>。在本研究中, 利用此方法制备一种具有新型结构的阳极中空纤维, 以期降低微管 SOFC 浓差极化, 提高微管 SOFC 输出性能。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

聚醚砜(PESf-A300, 南京德缘科技有限公司), NiO(国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 皆为分析纯, N-甲基吡咯烷酮(NMP, 山东庆云长信化学科技有限公司)为电子级, 8%氧化钇稳定的氧化锆(8YSZ, 胶州市惠丰纳米材料经营中心),  $20\sim 30\text{ nm}$ 。

阳极粉体的配制如下: 为了使 NiO-YSZ (60:40, wt%)阳极粉体与电解质具有良好的热和化学匹配性, 先将 NiO 置于箱式电阻炉中  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  下预烧 2 h, 之后将其与 YSZ 粉体混合均匀,  $74\text{ }\mu\text{m}$  过筛, 烘干备用。

### 1.2 NiO-YSZ 阳极中空纤维膜的制备

基于相转化技术制备 NiO-YSZ 阳极中空纤维, 具体操作如下: 按质量比 1:2:8 的比例称取 PVP、

PESf、NMP, 加入广口瓶中, 连续搅拌 24 h 使其溶解并混合均匀; 加入 4 倍于 PESf 的阳极粉体, 继续搅拌 48 h, 即得到稳定均匀的铸膜液; 将铸膜液加入料罐中, 抽真空除去铸膜液中的气泡, 同时配制内凝胶浴 (a: 100%乙醇; b: 70%乙醇-30%NMP; c: 50%乙醇-50%NMP; d: 30%乙醇-70%NMP; e: 100%NMP)。在  $0.1\text{ MPa}$  压力下使铸膜液通过双孔喷丝头进行纺丝, 内凝胶浴流速  $20\text{ mL/min}$ , 水做外凝固浴, 无气隙。将纺出的阳极中空纤维前驱体浸入水中固化 48 h 后, 拉直、晾干。

为了增加阳极中空纤维膜的强度, 将 YSZ 电解质浸渍液通过浸渍-提拉的方式涂敷于阳极中空纤维前驱体外侧, 吊入高温管式电阻炉中于  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  焙烧 4 h, 形成双层 YSZ/NiO-YSZ 中空纤维, 即阳极支撑微管 SOFC 半电池(YSZ/NiO-YSZ)。

### 1.3 微管 SOFC 的制备与表征

为了便于观察阳极极化性能, 采用稀释的银浆(DAD-87, 上海合成树脂研究所)作为微管 SOFC 阴极, 性能测试方法见文献[19]。用银浆密封好后置于自制的微管 SOFC 性能测试仪中, 银丝为导线, 阴极侧通入  $90\text{ mL/min}$  的空气, 阳极侧  $\text{H}_2$  流速为  $40\text{ mL/min}$ 。用数字源表(Keithley 2440 5A, 美国)电子负载测试微管 SOFC 的输出性能, IM6ex 电化学工作站(德国 Zahner)测定其开路电压(OCV)条件下的电化学阻抗谱(EIS), 频率范围  $0.01\sim 10^5\text{ Hz}$ , 扰动电压  $10\text{ mV}$ , 测量温度为  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.4 性能表征

微结构采用扫描电子显微镜(FEI Sirion 200, 荷兰)观察; 抗弯强度由 Instron Model 5544 万能力学试验机测定; 采用阿基米德法测定孔隙率; 气密性的测试方法见文献[15, 20]; 采用四端子法测量阳极的电导率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiO-YSZ 阳极中空纤维膜微结构与电导率、孔隙率

基于相转化技术制备的阳极中空纤维一般具有指状孔/海绵孔/指状孔的三明治结构<sup>[19]</sup>, 指状孔有利于燃料的输送, 而海绵孔可以增加电化学反应的三相界面<sup>[21-22]</sup>。若能制备出指状孔作为支撑体, 而海绵孔作为反应功能区的高度不对称微管, 将会大大减小燃料的输送阻力, 提高 TPBs 数。目前主要通过改变铸膜液的粘度、纺丝条件、内外凝胶浴等来调节阳极的微结构<sup>[14, 23]</sup>。本实验主要通过改变内凝

胶浴的组成来调节,其微结构如图 1。从图 1 可以看出,使用纯乙醇作为芯液制备的 NiO-YSZ 阳极中空纤维膜为典型的三明治结构(图 1(a)),即靠近内表面和外表面均为短的指状孔,而中间位置具有一层未被指状孔贯穿的海绵层。图 1(b)的结构接近于三明治结构,但靠近内表面的指状孔变短了,而靠近外表面的变长了。从图 1(c)、(d)和(e)可以发现,阳极中空纤维膜的三明治结构消失,变为贯通的指状孔结构。从外表面来看,随着 NMP 含量的增加,电解质膜表面致密度降低,这主要与阳极中空纤维前驱体表面性质有关。

这种基于相转化法制备的非对称中空纤维膜微

结构主要是由聚醚砜在溶剂和内、外凝固浴中扩散性质不同引起的<sup>[22, 24]</sup>,这可通过溶解度参数来分析。溶解度参数( $\delta$ )可由公式(1~4)求出。

$$\delta_d = x_1\delta_{d1} + x_2\delta_{d2} \quad (1)$$

$$\delta_p = x_1\delta_{p1} + x_2\delta_{p2} \quad (2)$$

$$\delta_h = x_1\delta_{h1} + x_2\delta_{h2} \quad (3)$$

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (4)$$

其中  $x_i$  为组分  $i$  的体积分数,  $\delta_d$ 、 $\delta_p$  和  $\delta_h$  分别为分散力,极化力和氢键。

表 1 为纺丝过程所用的溶剂和非溶剂的溶解度参数,可以看出,聚醚砜(21.9)与 NMP(22.9)的

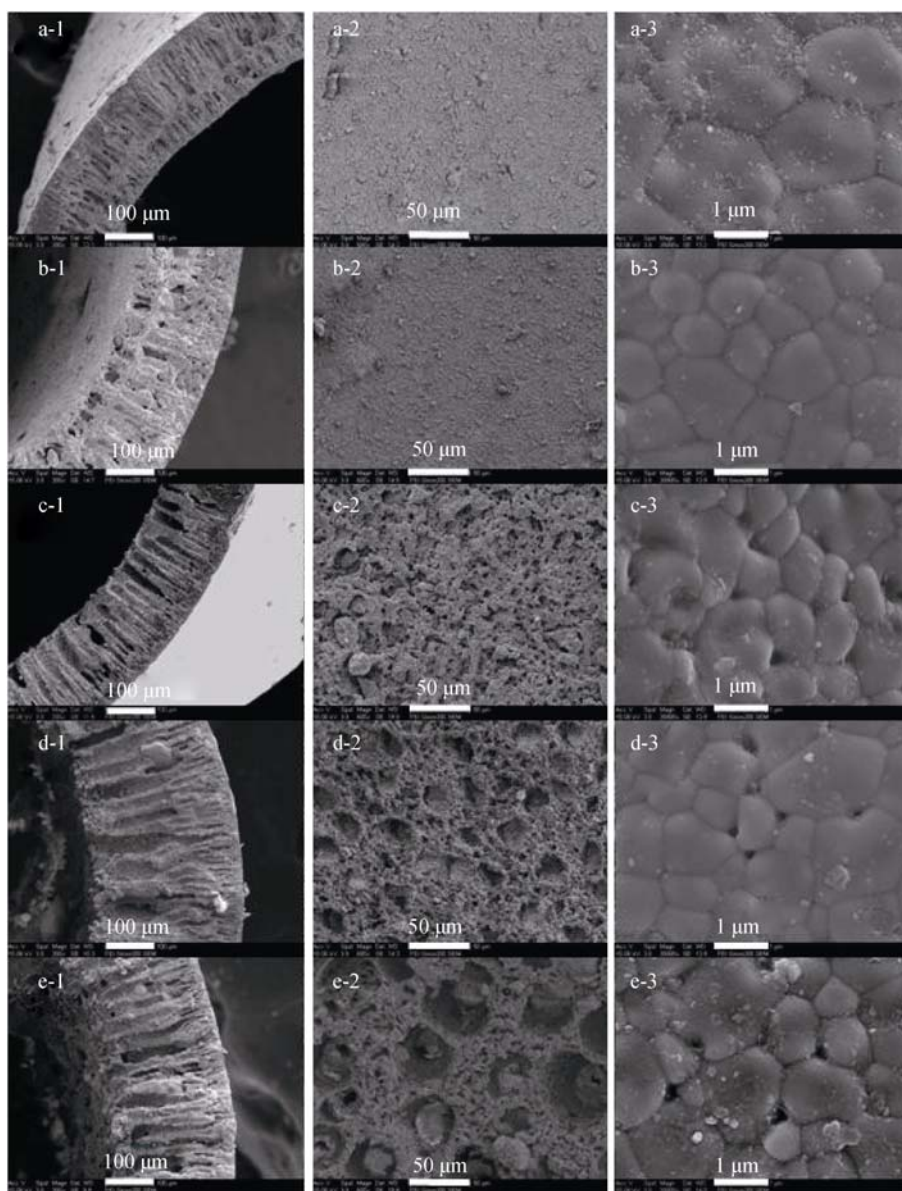


图 1 YSZ/NiO-YSZ 双层膜微结构(1450℃)SEM 照片

Fig. 1 Microstructures of YSZ/NiO-YSZ dual-layer hollow fibers (1450℃)

Internal coagulant was (a) pure ethanol, (b) 70wt% ethanol/30 wt% NMP, (c) 50wt% ethanol/50 wt% NMP, (d) 30wt% ethanol/70wt% NMP and (e) pure NMP; 1-cross-section, 2-inner surface, 3-outer surface

表 1 溶剂和非溶剂的溶解度参数  
Table 1 Solubility parameters of the solvent and non-solvent

Substance/mixtures	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
PESf	21.9	17.6	10.4	7.8
NMP	22.9	18	12.3	7.2
H <sub>2</sub> O	47.9	15.5	16.0	42.3
Ethanol(EtOH)	26.0	15.8	8.8	19.4
EtOH/NMP=7: 3	24.8	16.46	9.85	15.74
EtOH/NMP=5: 5	24.0	16.9	10.55	13.3
EtOH/NMP=3: 7	23.3	17.34	11.25	10.86

溶解度参数最接近, 因此溶解性最好; 与水(47.9)的溶解度参数相差最大, 因此很难溶于水; 在乙醇中的溶解度参数为 26.0, 可以缓慢地溶于乙醇。当用 NMP 做内凝胶浴时, 聚合物在内凝胶浴中几乎不凝固, 而在外凝胶浴中可以很快地凝固, 因此呈现出内指状孔穿透, 内表面大孔的结构。当 NMP(图 1(d, c))减少时, 芯液的溶解度参数增加, 聚醚砜在内凝胶浴中的溶解性变差, 凝固速率稍微增快, 虽然仍是长的指状孔, 但孔径会慢慢变小, 内表面大孔变为小孔; 当乙醇含量为 70wt%时, 溶解度系数相差较大, 非溶剂不能及时渗透到铸膜液中, 相分离过程被延迟, 此时不能形成长的指状孔。当内凝胶浴全部是乙醇时, 这种效果更明显, 这时靠近外表面的指状孔变短, 而靠近内表面的指状孔变长。

阳极不但要参与电化学反应, 而且是电流收集器, 因此要求其具有足够高的电导率。图 2 为不同芯液组成对应的阳极微管电导率曲线, 可以看出, 阳极微管电导率随着 NMP 含量的增加而降低, 这与阳极的微结构有关, 阳极孔隙率越小电导率越高, 相反, 孔隙率越高, 电导率越低。当 NMP 含量为 70wt%时, 电导率为 480 S/cm, 表明金属 Ni 元素已均匀地与氧离子导体 YSZ 混合在一起, 并形成了连续的网络。从图 2 还可以看出, 当芯液中 NMP 的含量从 30wt%增大到 50wt%时, Ni-YSZ 阳极中空纤维膜的电导率有一个明显下降的趋势。结合图 1 可知, 阳极中空纤维膜中的海绵层消失, 指状孔开始通到阳极中空纤维的内表面, 从而使电子的横向传导路径增长, 因此 Ni-YSZ 阳极中空纤维膜的电导率明显下降。

图 3 为阳极中空纤维膜还原前后的孔隙率。可以看出, 随着 NMP 含量的增加, 孔隙率呈上升趋势, 还原后的阳极孔隙率都大于 30%, 这有利于燃料的输送, 这与图 1 和图 2 结果相一致。

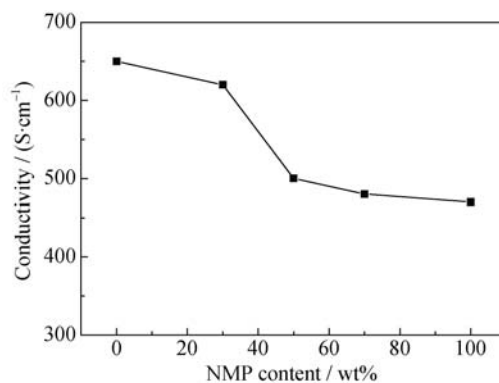


图 2 不同芯液配比制备的 Ni-YSZ 阳极中空纤维电导率  
Fig. 2 Conductivities of Ni-YSZ anode hollow fiber vs ratio of NMP/ethanol

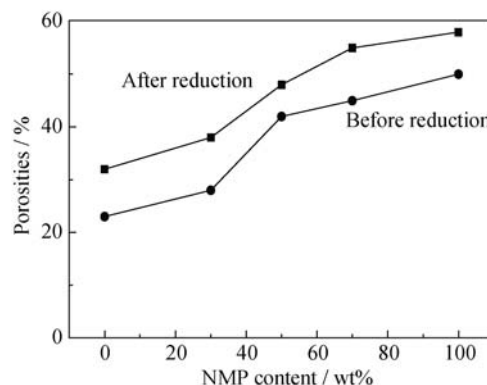


图 3 不同芯液配比制得的 NiO-YSZ 膜在氢气还原前后的孔隙率  
Fig. 3 Porosities of NiO-YSZ and reduced Ni-YSZ hollow fiber vs ratio of NMP/ethanol

## 2.2 YSZ/NiO-YSZ 双层膜机械性能与 N<sub>2</sub> 渗透性

在 SOFC 中, 作为支撑体要求具有足够高的机械强度, 这是支撑阴极、插层、电流收集器等的关键参数之一。图 4 是通过三点弯曲法测试的不同芯液配比时双层膜还原前后的机械强度。可以看出, 随着芯液中 NMP 含量不断地增加, 其机械强度逐渐下降, 可归因于随着芯液中的 NMP 含量增加, 其三明治结构中的海绵层消失, 指状孔不断延伸, 孔隙率增加, 这与图 1 和图 3 结果一致。NiO-YSZ 阳极中空纤维未还原之前的机械强度高于还原后的, 这是由于阳极中的 NiO 被氢气还原成了单质 Ni, 使其更加疏松多孔导致的。当 NMP 含量为 70wt%时, Ni-YSZ 阳极的机械强度为 70 MPa, 此值虽然不高但足以支撑其他部分。

图 5 为 YSZ/Ni-YSZ 双层膜的 N<sub>2</sub> 渗透性变化曲线, 可以看出, 电解质膜气密性均随着芯液中 NMP 的含量增加而降低, 这是与阳极中空纤维膜表面和阳极微结构有关。随着芯液中 NMP 含量增多, 其阳

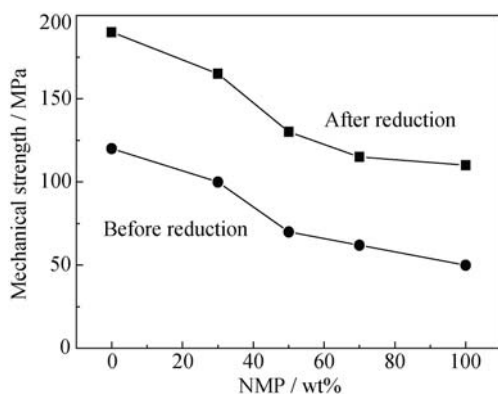


图 4 不同芯液配比时 YSZ/NiO-YSZ 双层膜在氢气还原前后的机械强度

Fig. 4 Mechanical strength of NiO-YSZ and reduced Ni-YSZ hollow fiber vs. ratio of NMP/ethanol

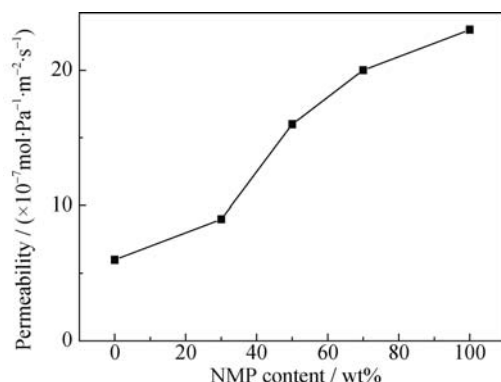


图 5 不同芯液配比时电解质膜的气密性

Fig. 5 Gas-tightness of electrolyte membrane vs ratio of NMP/ethanol

极中海绵层消失, 指状孔逐渐增长, 在全部为 NMP 时出现了内外贯通的现象, 此时不但阳极中空纤维膜的内表面形成蜂窝状的结构, 而且外表面也逐渐有孔隙产生。在 YSZ 电解质膜涂覆之后, 大的孔隙很难覆盖, 所以导致其表面出现少量的孔, 致密性变差。芯液为 100wt% NMP 时, 电解质膜的  $N_2$  渗透率达到  $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 表明部分针孔穿透了 YSZ 膜, 导致金属镍在烧结过程中渗入电解质层, 引起两极电子短路而会降低开路电压。因此 NMP 在芯液中的加入量需要控制适度的值, 加入过高反而会对提高电池性能不利。

### 2.3 微管 SOFC 性能

图 6 为基于非对称孔结构 Ni-YSZ 中空纤维膜的 MT-SOFC 电池输出性能。由图 6 可以看出, 随着芯液中 NMP 含量的增加, 电池最大输出功率增加, 当 NMP 含量为 70wt% 时达到最大值  $662 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , 之后随之降低。电池的开路电压随着 NMP 含量的增加而明显降低, 这主要是由阳极的微结构和电解

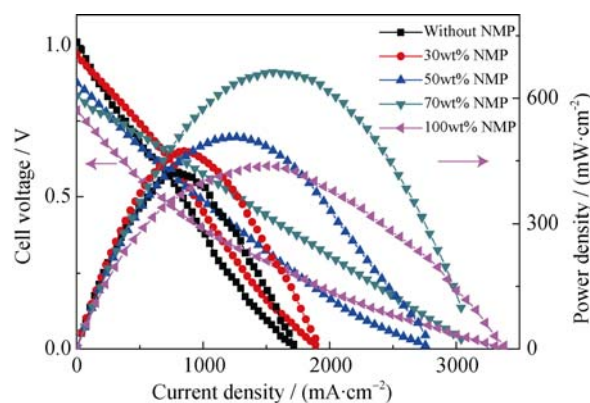


图 6 基于非对称阳极支撑 MT-SOFC 的输出性能(800°C)

Fig. 6 Potential and power density vs current density of MT-SOFC based the asymmetric anode at 800°C

质膜的致密性引起的。当 NMP 含量少时, 阳极为三明治结构, 电解质表面较致密, 虽然孔隙率在 30% 以上, 但由于存在较致密的海绵层, 增加了燃料的输送阻力, 因此输出性能较低; 当 NMP 含量增至 50wt% 时, 阳极变为长的指状孔结构, 内表面开始出现微孔, 但传质阻力仍然存在; NMP 含量继续增多, 内表面出现了大孔结构, 更有利于燃料的输送; 当全部采用 NMP 做芯液时, 内表面孔变得更大, 燃料传输阻力虽然更小, 但靠近电解质处, 阳极的孔隙也在增多, 使得发生电化学反应的三相界面在减少, 因此电池功率又出现了下降趋势。

图 7 为开路条件下微管 SOFC 的电化学阻抗谱, 可以看出, 欧姆阻抗( $R_o$ )主要包括电解质、电极、界面的接触电阻等, 此值几乎不受芯液的影响。随着芯液 NMP 含量的增加, 总阻抗( $R_t$ )和极化阻抗( $R_p$ )先减小, 在 70wt%NMP 时达到最小, 之后又增大。极化阻抗( $R_p$ )包括活化极化( $R_a$ )和浓差极化( $R_d$ ), 所占的比例如表 2, 可以看出, 随着 NMP 含量增加, 极化阻抗中  $R_a$  所占比例减小,  $R_d$  则呈现相反的趋势, 这说明指状孔的贯通有利于气体的扩散。但是当芯液全部采用 NMP 时, 气体的扩散虽然很好, 但反应区域减少, TPBs 减少, 因此总极化阻力增加, 造成电池输出性能下降, 这些结果与图 6 一致。气体的扩散阻力随着芯液中 NMP 含量的增加变化情况可通过 Stefan-Maxwell 方程(5)来分析<sup>[25-26]</sup>。

$$J_{\text{diff}} = -D_{H_2} \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{C_R^* - C_R^o}{\delta} \quad (5)$$

其中,  $J_{\text{diff}}$  为气体扩散通量,  $D_{H_2}$  为气体扩散系数, 为膜孔隙率,  $\varepsilon$  为阳极孔隙率,  $\tau$  为膜弯曲度,  $C_R^*$  为反应气体浓度,  $C_R^o$  为体相浓度,  $\delta$  为膜有效厚度, 与  $\tau$  成正比。根据公式(5), 气体的输送速率与膜弯曲度



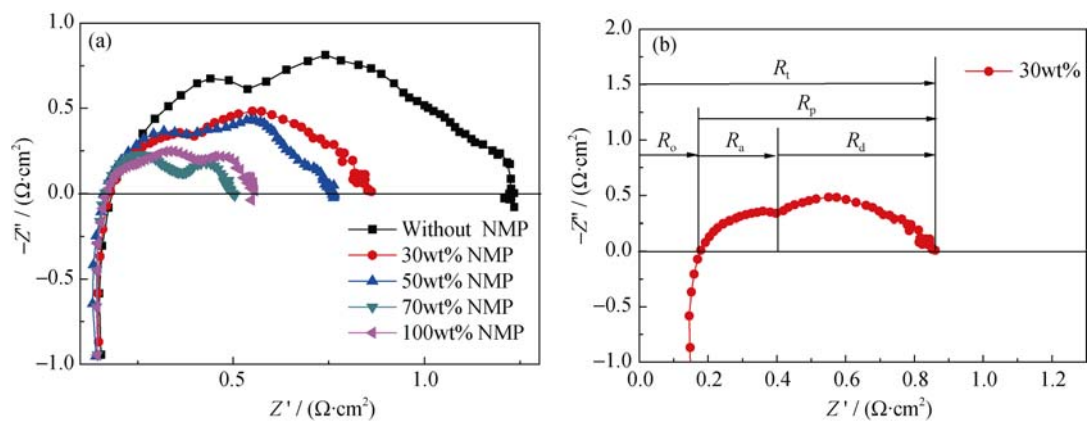


图 7 开路时微管 SOFC 的 EIS(800℃)

Fig. 7 EIS of MT-SOFC based asymmetric anode at OCV (800℃)

(a) Ratio of NMP/ethanol; (b) Total resistance( $R_t$ ), polarization resistance, activation resistance( $R_a$ ), and diffusion resistance ( $R_d$ )

表 2 芯液中 NMP 含量不同时微管 SOFC 的阻抗值  
Table 2 Resistance vs internal coagulants for MT-SOFC

NMP	$R_o/\Omega$	$R_a/\Omega$	$R_t/\Omega$	$R_p/\Omega$	$R_d/\Omega$	$(R_a/R_p)\times 100$	$(R_d/R_p)\times 100$
0	0.16	0.37	1.22	1.06	0.69	34.91	65.09
30wt%	0.16	0.23	0.86	0.70	0.47	32.86	67.14
50wt%	0.16	0.22	0.76	0.60	0.38	36.67	63.33
70wt%	0.16	0.21	0.50	0.34	0.13	61.76	38.24
100wt%	0.16	0.26	0.56	0.40	0.14	65.00	35.00

的二次方成反比。对于此工作中制备的不对称阳极中空纤维，由于芯液的变化，使阳极的微结构由两层短的指状孔变成贯通的长的指状孔结构，弯曲度降低，气体的扩散能力增加，因此气体扩散阻力减小，浓差极化降低。

3 结论

通过相转化纺丝技术结合浸渍-提拉方式制备了 YSZ/NiO-YSZ 非对称双层微管，考察了芯液中溶剂 NMP 的变化对阳极微结构和性能的影响。随着芯液中 NMP 含量的逐渐增加，NiO-YSZ 阳极中空纤维膜的三明治结构逐渐消失，其指状孔不断延伸，直至贯通内外表面，因此机械强度和孔隙率均减小，而电解质膜气密性也稍微减小。还原后的阳极中空纤维电导率均在 480 S/cm 以上。基于非对称 Ni-YSZ 阳极的 MT-SOFC 输出性能先随着芯液中 NMP 含量的增多而增大，当 NMP 含量达到 70wt%时，获得最大功率密度为 662 mW/cm<sup>2</sup>，此后又随之降低；对应的浓差极化则逐渐减少，说明通过阳极支撑体微结构调整可以提高微管 SOFC 的性能。

参考文献:

[1] KENDALL K. Progress in microtubular solid oxide fuel cells. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, **7**: 1-9.

[2] LAWLOR V. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities). *Journal of Power Sources*, 2013, **240**: 421-441.

[3] LAWLOR V, GRIESSER S, BUCHINGER G, *et al.* Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2009, **193**: 387-399.

[4] SUZUKI T, LIANG B, YAMAGUCHI T, *et al.* One-step sintering process of gadolinia-doped ceria interlayer-scandia-stabilized zirconia electrolyte for anode supported microtubular solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2012, **199**: 170-173.

[5] LEI Z, ZHU Q, HAN M. Fabrication and performance of direct-Methane SOFC with a Cu-CeO<sub>2</sub> based anode. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2010, **26**(3): 583-588.

[6] LUO T, SHI J, WANG S R, *et al.* Optimization of the solid oxide fuel cell anode by tape casting. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(2): 203-208.

[7] CHEN J, ZENG F, WANG S, *et al.* The key materials and the

- stacks of SOFCs. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**: 463–469.
- [8] LI J. Solid oxide fuel cells: development status and key technologies. *Journal of Functional Materials and devices*, 2007, **13**: 683–690.
- [9] WILLIAMS M C, STRAKEY J, SUDOVAL W U S. DOE fossil energy fuel cells program. *Journal of Power Sources*, 2006, **159**: 1241–1247.
- [10] ZHEN Y D, TOK A I Y, JIANG S P, *et al.* Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **178**: 69–74.
- [11] CHEN L, YAO M, XIA C. Anode substrate with continuous porosity gradient for tubular solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2014, **38**: 114–116.
- [12] MENG X, YANG N, YIN Y, *et al.* Fabrication techniques and stack assembling methods for micro tubular solid oxide fuel cells. *CIESC Journal*, 2011, **62**: 2977–2986.
- [13] TANNER C W, FUNG K Z, VIRKAR A V. The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance: I. Theoretical Analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**: 21–30.
- [14] OTHMAN M H D, DROUSHIOTIS N, WU Z, *et al.* High-performance, anode-supported, microtubular SOFC prepared from single-step-fabricated, dual-layer hollow fibers. *Advanced Materials*, 2011, **23**: 2480–2483.
- [15] MENG X, GONG X, YIN Y, *et al.* Microstructure tailoring of YSZ/Ni-YSZ dual-layer hollow fibers for micro-tubular solid oxide fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**: 6700–6788.
- [16] LIU Y, LIU N, TAN X. Preparation of microtubular solid oxide fuel cells based on highly asymmetric structured electrolyte hollow fibers. *Science China Chemistry*, 2011, **54**: 850–855.
- [17] YIN W, MENG B, MENG X, *et al.* Highly asymmetric yttria stabilized zirconia hollow fibre membranes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **476**: 566–570.
- [18] TAN X, LIU N, MENG B, *et al.* Oxygen permeation behavior of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  hollow fibre membranes with highly concentrated  $\text{CO}_2$  exposure. *Journal of Membrane Science*, 2012, **389**: 216–222.
- [19] YANG N, TAN X, MA Z. A phase inversion/sintering process to fabricate nickel/yttria-stabilized zirconia hollow fibers as the anode support for micro-tubular solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **183**: 14–19.
- [20] GONG X, MENG X X, YANG N T, *et al.* Electrolyte thickness control and its effect on YSZ/Ni-YSZ dual-layer hollow fibres. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**: 1108–1114.
- [21] OTHMAN M H D, WU Z, DROUSHIOTIS N, *et al.* Morphological studies of macrostructure of Ni-CGO anode hollow fibres for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2010, **360**: 410–417.
- [22] JIN C, YANG C, CHEN F. Effects on microstructure of NiO-YSZ anode support fabricated by phase-inversion method. *Journal of Membrane Science*, 2010, **363**: 250–255.
- [23] KINGSBURY B F K, LI K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 2009, **328**: 134–140.
- [24] YOUNG T H, CHEN L W. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process. *Desalination*, 1995, **103**: 233–247.
- [25] YANG C, REN C, YU L, *et al.* High performance intermediate temperature micro-tubular SOFCs with  $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**: 15348–15353.
- [26] LEHNERT W, MEUSINGER J, THOM F. Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes. *Journal of Power Sources*, 2000, **87**: 57–63.