

固体氧化物电池直孔电极结构的 制备技术与性能研究进展

凌意瀚, 郭 胜, 曹志强, 田云峰, 刘方升, 金芳军, 高 源

(中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221000)

摘 要: 固体氧化物电池(Solid Oxide Cell, SOC)因其燃料电池(SOFC)模式下的高效清洁发电能力和电解池(SOEC)模式下的优异制氢及储能潜力, 近年来受到广泛关注。传统 SOC 通常采用石墨、碳粉等造孔剂制备多孔电极支撑体, 存在孔隙无序分布、孔结构复杂的问题, 从而产生较高的曲折因子, 尤其在稀薄燃料或高电流密度条件下, 容易引发浓差极化, 这限制了电池性能的进一步提升。为解决这一问题, 近年来直孔结构的应用得到了广泛关注。该结构通过有序的孔道设计, 有效促进了气体扩散与传输, 减轻了浓差极化现象, 并提高了电极材料的浸渍效率及活性位点的利用率, 从而显著提升了 SOC 的电化学性能。本文系统综述了直孔结构 SOC 的最新制备技术研究进展, 详细阐述了相转化法、冷冻干燥法及海藻酸盐离子凝胶法等关键技术的成孔机理、工艺特点及其在平板式和管式 SOC 中的应用; 深入分析了直孔结构在 SOFC 和 SOEC 两种模式下对氢气、碳氢燃料适应性和电解性能(包括传统水/CO₂ 电解及燃料辅助电解)的提升作用与机制。尽管直孔结构在 SOC 应用中展现出巨大的潜力, 但目前关于这一制备技术的系统性综述仍较为缺乏。本文旨在总结直孔结构 SOC 的最新制备技术进展, 分析其技术优势与存在的问题, 并提出未来的发展方向, 以期对相关研究提供参考。

关 键 词: 固体氧化物电池; 直孔结构; 制备技术; 电化学性能; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1311-13

Research Progress on Preparation Technologies and Performance of Straight-pore Electrode Structures for Solid Oxide Cells

LING Yihan, GUO Sheng, CAO Zhiqiang, TIAN Yunfeng,
LIU Fangsheng, JIN Fangjun, GAO Yuan

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, China)

Abstract: Solid oxide cell (SOC) has attracted extensive attention in recent years due to its high-efficiency clean power generation capability in fuel cell (SOFC) mode and excellent hydrogen production and energy storage potential in electrolysis cell (SOEC) mode. Conventional SOC typically employs pore-forming agents such as graphite or carbon powder to fabricate porous electrode supports. This approach results in disordered pore distribution and complex pore structure, leading to high tortuosity factor. Particularly under conditions of dilute fuel or high current

收稿日期: 2025-03-24; 收到修改稿日期: 2025-07-07; 网络出版日期: 2025-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(52272257); 江苏省杰出青年基金(BK20240109)

National Natural Science Foundation of China (52272257); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20240109)

作者简介: 凌意瀚(1986-), 男, 教授. E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

LING Yihan (1986-), male, professor. E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

通信作者: 田云峰, 副教授. E-mail: yunfengup@cumt.edu.cn; 凌意瀚, 教授. E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

TIAN Yunfeng, associate professor. E-mail: yunfengup@cumt.edu.cn;

LING Yihan, professor. E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

densities, these factors cause concentration polarization, limiting further performance improvements. To address these challenges, application of straight-pore structures has shown significant progress. The ordered pore channels in this structure enhance gas diffusion and transport, reduce concentration polarization, and improve the impregnation efficiency of electrode materials while increasing the utilization of active sites, thereby significantly boosting the electrochemical performance of SOC. This review systematically summarizes recent advancements in the preparation techniques for straight-pore structured SOC. It details the pore-forming mechanisms, process characteristics, and applications of key technologies (phase inversion, freeze-drying and alginate ion gelation) in both planar and tubular SOC configurations. Furthermore, it provides an in-depth analysis of how the straight-pore structure enhances performance in both SOFC mode (hydrogen and hydrocarbon fuel adaptability) and SOEC mode (conventional $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ electrolysis and fuel-assisted electrolysis), elucidating the underlying mechanisms. Despite the great potential demonstrated by straight-pore structures in SOC, comprehensive reviews focusing on their fabrication techniques remain scarce. This paper aims to consolidate the latest progress in straight-pore SOC preparation technologies, analyze their technical advantages and existing challenges, and propose future research directions.

Key words: solid oxide cell; straight-pore structure; fabrication technology; electrochemical performance; review

在全球变暖的背景下, 清洁、可持续的能源逐渐成为全球关注的焦点。固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)凭借其全固态结构、高能量转化效率(不受卡诺循环限制)、广泛的燃料适应性以及环境友好性, 在分布式发电、热电联供等领域展现出广阔的应用前景^[1-4]。作为 SOFC 的逆过程, 固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)能够将水和二氧化碳电解转化为氢气和一氧化碳, 具备高能量转换效率、大电流密度、强稳定性及无需贵金属催化剂等显著优势, 是一种高效、清洁的电化学能量转换与储存技术。因此, SOFC 与 SOEC 的研究与开发在能源转换、储存及环境保护等领域具有重要意义。

SOC 是一种全固态电化学转换装置, 主要由多孔燃料电极、致密电解质和多孔空气电极组成。SOFC 的工作原理如图 1(a)所示。氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)和氢氧化反应(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)均发生在电极与电解质的三相界面(Triple Phase Boundary, TPB)处。致密电解质隔绝了空气电极和燃料电极的气体, 仅允许离子导电。空气电极吸附氧气并催化其解离, 生成的氧离子(O^{2-})通过电解质传导至燃料电极, 参与燃料电极的氧化反应生成水。SOEC 的工作原理如图 1(b)所示, 其反应过程与 SOFC 恰好相反, 在电解模式下, 燃料电极催化 H_2O 或 CO_2 解离, 而空气电极则催化氧气析出。

传统 SOC 多孔电极支撑体通常通过添加石墨、淀粉等造孔剂并调节其含量来优化孔隙结构^[5-7]。尽管这些造孔剂可以有效提高电极的孔隙率并提供较

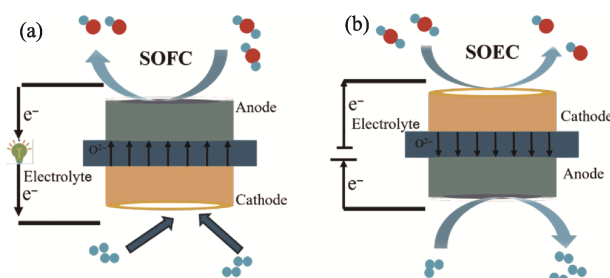


图 1 (a) SOFC 和(b) SOEC 工作原理示意图

Fig. 1 Working principles of (a) SOFC and (b) SOEC

大的反应表面积, 但其形成的孔隙通常不规则、无序、曲折分布, 导致气体扩散路径的曲折因子(综合了孔隙率与路径弯曲共同影响的传输阻力参数)高和扩散阻力显著。这种结构缺陷会引发浓差极化, 尤其是在稀薄燃料供给或高电流密度工况下, 进而降低电池的输出电压和功率密度^[8]。更重要的是, 支撑体内的孔隙分布不均匀或曲折度(描述孔道形态的拓扑特性, 反映气体传输路径的弯曲程度)高不仅导致气体传输不畅, 还可能引发局部反应不平衡, 形成热应力, 影响电流密度分布及电池的长期稳定性。

相比之下, 近年来发展的直孔结构通过设计有序排列的孔道, 从根本上解决了上述问题。直孔孔道显著缩短了气体传输路径, 降低了传输阻力, 从而有效减小了浓差极化。这种改进的气体传输特性不仅提高了电池的输出性能, 还增强了电池的响应速度和整体效率。此外, 直孔结构还有助于浸渍新型电极材料, 提高反应活性位点利用率, 进而显著提升电化学性能, 为 SOC 的进一步发展提供了新的机遇。

直孔电池的制备技术众多, 包括相转化法、冷冻干燥法、海藻酸盐离子凝胶法等多种方法。每种技术都有其独特的优缺点, 构建的直孔结构也有差异。例如, 图 2(a)为相转化法制备的具有高强度和优异气体传输性能的微通道多孔结构^[9]。图 2(b)为相转化法制备的具有树枝状孔结构的支撑电极, 相转化法制备电极支撑体的操作过程相对简单^[10]。图 2(c)为冷冻干燥法制备的具有梯度针状孔结构的支撑电极, 梯度针状孔可以实现气体快速扩散, 但是其制备成本和对设备的要求也相对较高^[11]。图 2(d)为海藻酸盐离子凝胶法制备的定向直通孔道结构, 直通孔道分布均匀, 制备步骤简单, 成本低, 孔道结构通透, 但是商业化难度较大^[12]。

本文通过全面梳理和总结直孔电池的最新研究进展, 探讨其制备技术的核心原理与优势, 分析不同方法的适用性和局限性, 以期对相关研究提供清晰的认识和参考框架。此外, 尽管直孔电池的应用前景广阔, 但关于直孔的系统性综述文献却相对偏

少。这使得研究者在探索新的制备方法和优化现有技术时缺乏足够的参考和指导。本文从直孔电池的制备技术、性能优势以及未来发展前景等方面进行详细探讨。

1 直孔电池制备技术的研究进展

SOC 主要分为平板式和管式两种结构, 如图 3 所示^[13]。电池结构一般由燃料电极、电解质、空气电极组成, 空气中的 O_2 (管式 SOFC 处于管壁外) 在空气电极得电子后还原为 O^{2-} , O^{2-} 通过电解质 (如氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ)) 迁移至燃料电极, 燃料 (如 H_2) 在阳极与 O^{2-} 反应生成 H_2O 并释放电子, 电子经外电路返回空气电极, 形成回路。

平板式 SOC 的优势在于制作工艺相对简单、成本较低、电流路径较短, 同时具有较高的功率密度和均匀的电流密度分布, 但其对密封性的要求较高。管式 SOC 在密封性方面的要求较低, 且在承受机械应力和热冲击时表现出更好的稳定性, 但其电流路径较长, 导致功率损耗较大, 制造成本也相对较高。平板式和管式直孔结构的 SOC 不同制备技术的优缺点见表 1。

平板式 SOFC 的支撑体通常通过流延法制备, 能够有效控制支撑体的厚度和均匀性, 适合大规模生产^[14]。相比之下, 管式 SOFC 的支撑体则更多采用挤出成型工艺, 能够更好地适应管式结构复杂的几何形状, 并确保支撑体的机械强度和一致性^[15]。本章节将从平板式和管式直孔结构的 SOC 出发, 探讨其制备技术及研究进展。

1.1 平板式直孔 SOC 的制备技术

1.1.1 不锈钢网辅助相转化法

图 4(a)为通过不锈钢网辅助相转化法制备具有微通道直孔结构的 NiO -YSZ 燃料电极支撑体的工艺流程^[10]。将陶瓷粉体 (如 NiO -YSZ、 NiO -SSZ (氧

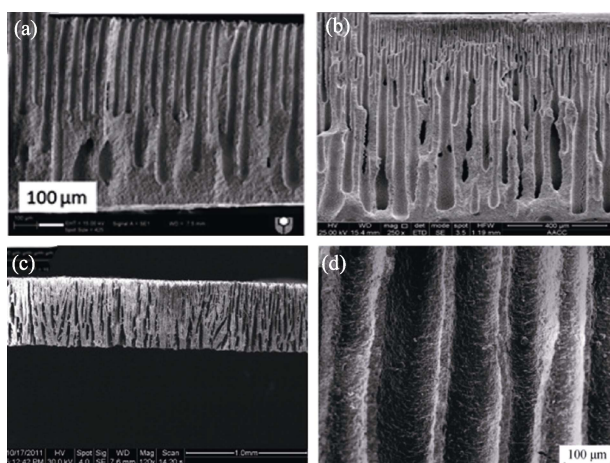


图 2 不同孔结构的 SEM 照片^[9-12]

Fig. 2 SEM images of different pore structures^[9-12]

(a) Microchannel pore structure^[9]; (b) Dendritic pore structure^[10]; (c) Gradient needle-like pore structure^[11]; (d) Straight-through pore structure^[12]

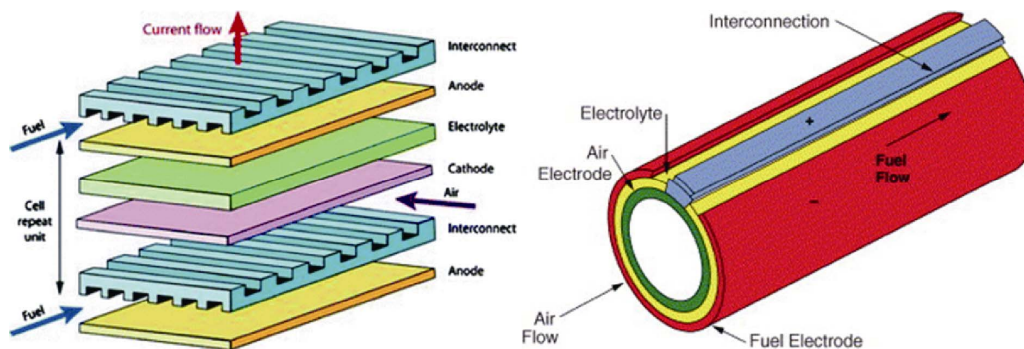


图 3 平板式与管式电池结构^[13]

Fig. 3 Structures of planar and tubular cells^[13]

表 1 各种制备技术的优缺点比较

Type	Fabrication technique	Technical advantages	Limitations
Planar	Stainless steel mesh-assisted phase inversion	Simple removal of skin/sponge layer	Difficult mass-production; Mechanical weakness
	Phase inversion tape casting method	High consistency; Suitable for mass production; Low cost; High porosity and permeability	Poor consistency; Sponge layer removal difficulty; Mechanical weakness
	Freeze-drying method	Membrane formed without post-processing; High porosity and permeability	High process complexity; High cost; Being only suitable for producing thick films (>3 mm); Mechanical weakness
	Alginate ion gelation method	Simple operation; Low cost	Difficult commercialization; Relatively large functional layer thickness
Tubular	Phase inversion combined with extrusion technology	Suitable for mass production; Simple operation	Small pore size; Difficult current collection
	Phase inversion combined with dip coating	Simple operation; Low cost	Difficult mass-production; High cost

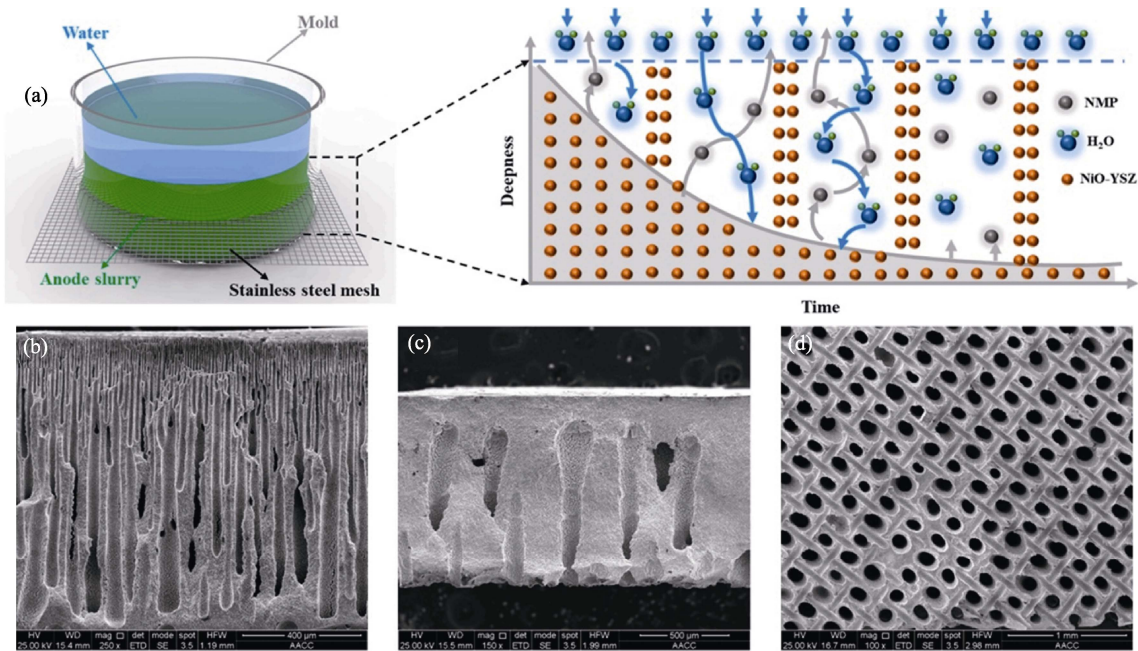


图 4 (a)不锈钢网辅助相转化法制备树枝状燃料电极支撑体的过程示意图以及(b)顶部基底、(c)底部基底和(d)基底表面的 SEM 照片^[10]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of stainless steel mesh-assisted phase inversion method for preparing dendritic fuel electrode supports, along with SEM images of (b) top substrate, (c) bottom substrate, and (d) substrate surface^[10]

化钨稳定氧化锆)等)、有机溶剂(如 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP))、黏合剂(如聚醚砜树脂(PESF))、分散剂(如聚乙烯吡咯烷酮(PVP))等按特定比例混合球磨后,倒入模具中,将不锈钢网置于浆料中间。接着,在浆料表面加入水作为凝固剂,水与 NMP 之间强烈的对流作用是形成垂直微通道孔结构的主要驱动力^[16]。当水与浆料接触时,首先在其表面形成一层薄的“皮肤层”。随着相转化过程的进行,水和 NMP 的对流作用使 NMP 通过不锈钢网从浆料底部向上扩散,形成垂直的微通道孔结构。NMP 逐渐被消耗,浆料底部形成致密的“海绵层”。相转化完成后,可以通

过去除不锈钢网和剥离底部的致密层,最终得到具有微通道孔结构的燃料电极支撑体^[17-19]。这种结构可以促进气体在载体内扩散,并为电极反应提供 TPB, 有效提高气体传输效率,优化电极性能。

由于 SOEC 比 SOFC 更依赖于功能层的微观结构,于是 Wang 等^[20]在之前研究的基础上,又开发了一种树枝状孔结构,其具有来自电极表面的大孔通道作为微通道结构,微通道逐渐变成像树枝一样的小通道,表现出优秀的气体传输能力。树枝状孔结构的电极在气体扩散性能方面优于微通道结构的电极,其气体扩散路径较短。树枝状结构在气体扩

散及 CO_2 电解反应的 TPB 构建方面优于微通道结构。Yang 等^[10]将不锈钢网置于阳极浆料中间, 经过相转化过程, 可以得到具有不同孔结构的上下两种 Ni-YSZ 燃料电极支撑体。如图 4(b)所示, 顶部基底为树枝状孔结构, 这种孔结构可以增强大分子乙醇的传输性能。从图 4(c)可以看出, 微通道尺寸明显更大, 并且在基体末端可以观察到一层致密的海绵状结构层。图 4(d)为支撑体底部的表面 SEM 照片。孔隙分布均匀, 压痕由不锈钢网制成, 所有孔隙都是开放的, 以保证气体能够扩散, 孔径约为 $120\ \mu\text{m}$ 。研究发现, 采用不锈钢网辅助相转化技术, 可以构建具有高孔隙率 (39.8%) 和高渗透率 ($0.32\ \mu\text{m}^2$) 的直孔结构的电极支撑体, 显著缩短了气体传输路径、降低了传输阻力, 解决了传统燃料电极支撑型 SOFC 在使用低浓度燃料时出现的浓差极化问题。Wang 等^[21]、Fan 等^[22]、Zheng 等^[23]同样研究了不锈钢网辅助相转化法, 在相转化过程中形成的独特树枝状孔道结构展现出优异的界面特性改善能力, 为催化剂浸渍提供了理想载体, 也增加了 TPB 密度。

1.1.2 相转化流延法

相转化流延法是一种成熟且广泛应用于非对称薄膜材料制备的技术。Jin 等^[24]将其用于 SOFC 领域, 通过将陶瓷粉体与聚合物溶液混合制备了多孔电极。相转化浆料制备参考 1.1.1 节, 相转化流延法的制备流程如图 5(a)所示^[25], 将制备完成的浆料倒入凹槽模具中, 调整刮刀与流延带的高度, 从而精确控制电极厚度。流延完成后浸入水中, 进行相转化, 得到具有三层结构的支撑电极。如图 5(b)所示^[26], 顶部为几微米厚的相对致密层(皮肤层), 中间为几

百微米厚的指状多孔层, 底部为相对致密的海绵层, 这些独特的结构在高温烧制后得以保留。近年来, 随着相转化流延法逐步应用于制备 SOFC 电极, 相关研究逐渐成为热点。该技术具有一致性好、孔隙率高和渗透性好、工艺简便、成本低廉且易于实现商业化等优点, 在制备垂直开放孔道结构方面受到了广泛关注。垂直孔道结构能够有效减小电极内部的浓差极化, 从而提升电池的性能。

相转化流延法在 SOC 电极制备中展现出独特优势^[27-28]。Shi 等^[29]进一步拓展了该技术的应用范围, 开发了直孔 YSZ 电极结合 Ni-Co-CeO₂ 复合催化剂, 其独特的开孔结构同时提升了反应活性与机械强度。这些研究表明, 相转化流延法在电极微观结构设计与功能化修饰方面具有独特优势。Zhang 等^[30]进一步验证了相转化流延法在 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3\text{-Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$ (LSM95-3YSZ) 空气电极支撑电池上的应用。他们创新性地采用 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) 浸渍工艺, 在直孔通道内构建了高密度的 TPB, 显著提升了氧还原反应速率。Sha 等^[31]将相转化流延法与不锈钢网辅助相结合, 改进了传统流延机, 优化了制备工艺, 制备出具有开放指状孔道结构的燃料电极。Pan 等^[32]采用石墨牺牲层替代传统海绵层的创新设计进一步优化了孔道连通性, 使气体传输阻力显著降低。

1.1.3 冷冻干燥法

冷冻干燥, 也称为冰模板, 是一种用于制造具有三维孔网络的陶瓷和其他材料的通用方法^[33]。冷冻干燥产生具有针状孔的功能梯度支撑体, 用于气体快速扩散^[34-36]。冷冻干燥法的核心原理基于定向冷冻-升华-烧结三步工艺。图 6(a)为冷冻干燥法的制

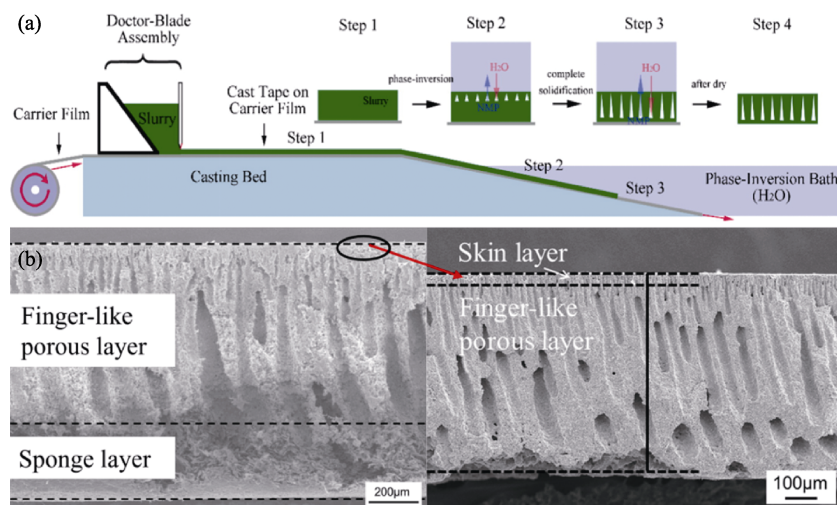


图 5 (a)相转化流延法制备流程示意图^[25]以及(b)电极横截面的 SEM 照片^[26]
Fig. 5 (a) Schematic illustration of phase inversion tape casting fabrication process^[25]
and (b) cross-sectional SEM images of electrode^[26]

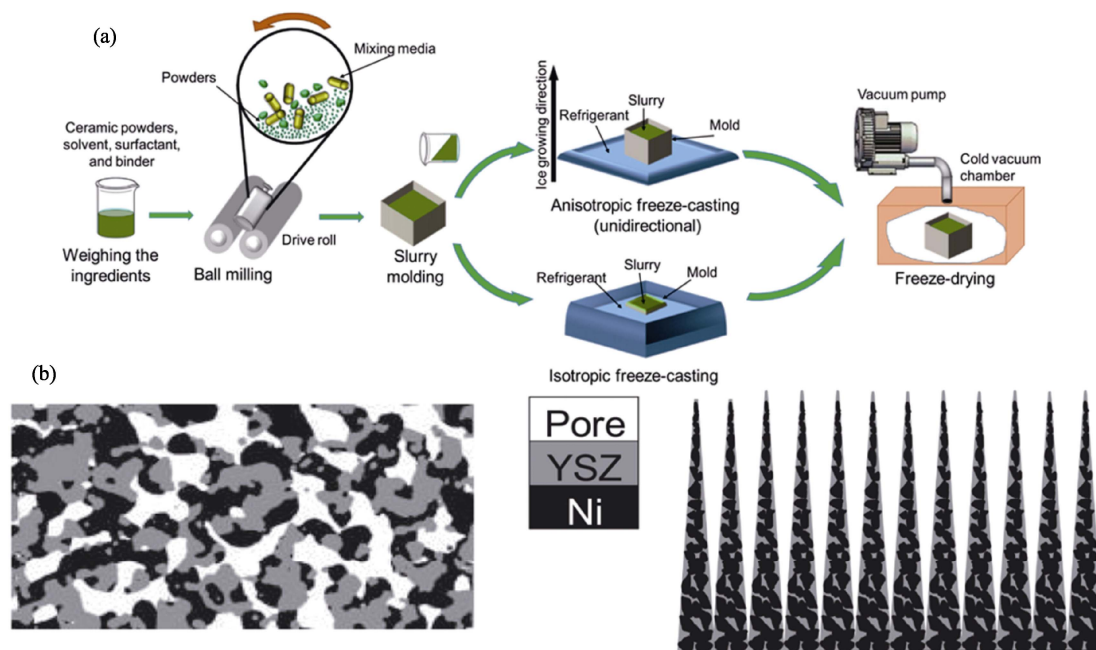


图 6 (a)冷冻干燥法制备支撑体的步骤示意图和(b)无规则多孔结构电极与梯度针状结构电极^[37]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the steps for preparing support by freeze-drying and (b) random porous structure of electrode and gradient needle-like structure of freeze-dried electrode^[37]

备流程^[37]。首先将含有陶瓷颗粒的浆料置于低温环境中,通过控制温度梯度诱导溶剂(如水)沿特定方向结晶生长,形成有序的冰晶模板;随后在真空条件下冷冻干燥,使冰晶直接升华留下与冰晶形貌互补的多孔结构;最后高温烧结固化陶瓷骨架。该技术的关键优势在于能够精确调控孔道结构。通过调整冷冻速率、浆料固含量、溶剂类型等,可制备具有梯度孔径(1~300 μm)、低曲折度的多孔陶瓷。冷冻干燥法也已被用于制造具有低曲折度和高孔隙率的针状梯度结构的 SOFC^[38-39],但是其工艺难度大,成本大大超过相转化法,只适用于生产厚膜(大于 3 mm),而且机械强度也较低^[40-43]。图 6(b)显示了常规无序多孔电极和梯度针状多孔电极之间的结构差异^[37]。

Wei 等^[44]使用冷冻干燥法制备金属支撑 SOFC 支撑体,研究发现铸造温度在 $-80\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间变化不会影响支撑体孔径和结构。Hu 等^[45]研究了冷冻干燥过程中不同冷冻温度在控制 YSZ 陶瓷孔通道大小方面的潜在用途,发现孔通道尺寸与冻结温度成反比,并且与远离冷却板的距离成正比。Chen 等^[46]通过冷冻干燥和燃烧相结合的方法,制备了有助于气体传输的梯度针状孔结构的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (SSC-GDC) 空气电极以及多孔 Ni-GDC 燃料电极(图 7),针状孔结构空气电极加速了氧气的电化学还原过程。与传统的燃烧合成方法相比,该技术可以更高效地制备颗粒细小和相纯度高的三维电极网络。

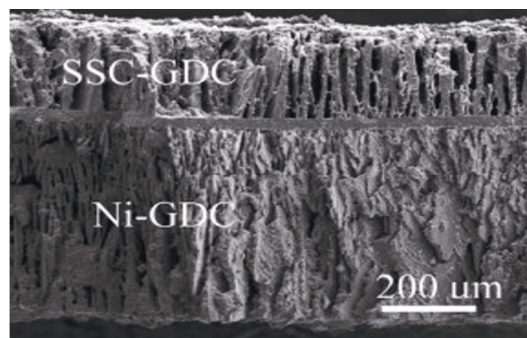


图 7 冷冻干燥和燃烧法相结合制备的 SOFC 横截面 SEM 照片^[46]

Fig. 7 Cross-sectional SEM image of SOFC prepared by combining freeze-drying and combustion^[46]

1.1.4 海藻酸盐离子凝胶法

海藻酸钠是一种纯天然环保材料,因其自组装特性能够形成规则排列的直通孔结构,被广泛应用于制备蜂窝状多孔陶瓷^[47-49]。Long 等^[48]通过海藻酸钠离子凝胶法制备了孔径和长度可控的 Al_2O_3 直通孔陶瓷。该方法具有步骤简单、成本低廉的特点,且所制备的孔道结构通透性优异。

郭祥等^[50]利用海藻酸盐离子凝胶法制备了直通孔 YSZ 支撑体,其孔径约为 100 μm ,孔隙率达到 46.9%。通过在 YSZ 直孔内部浸渍 Ni 颗粒,制备了 Ni-YSZ 阳极,并结合 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (LSM-SDC) 空气电极,制备了直通孔陶瓷结构的 SOFC。然而,由于直通孔 YSZ 支撑体的开放孔道结构,在涂覆电解质层时容易出现浆料下渗问题,需多

次涂覆才能形成致密电解质层, 最终膜厚高达 175 μm , 延长了离子传输路径, 影响了电池的性能^[51]。

为解决上述问题, 吴萍萍等^[52]创新性地利用海藻酸盐与金属阳离子的反应特性, 一体化制备了具有定向孔道的直孔燃料电极支撑体及功能层。该方法不仅克服了在直通孔电极上制备电解质薄膜的难题, 缩短了燃料电极功能层的制备时间, 而且降低

了成本。在海藻酸盐离子凝胶反应中, 金属阳离子(如 Ca^{2+})与海藻酸根离子结合, 形成允许阳离子通过的薄膜。随着阳离子渗透, 逐步形成毛细管结构, 这些毛细管自薄膜起点呈伞状扩展并有序排列, 孔径逐渐增大(图 8(a))^[53]。从坯体中部截取可获得开放直孔(孔径约 80 μm)结构均匀分布的 NiO-YSZ 燃料电极支撑体(图 8(b, c))^[53]。

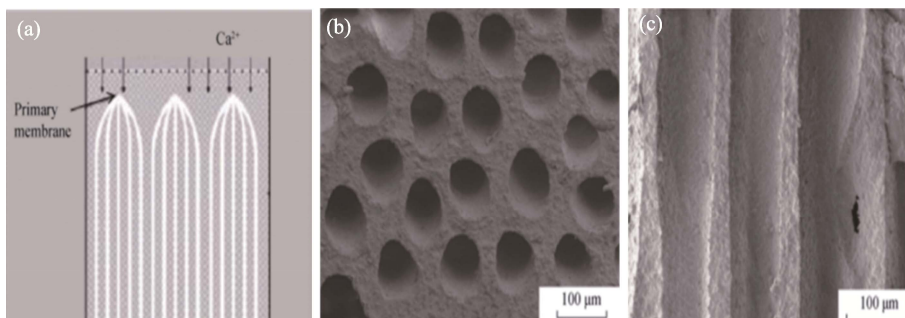


图 8 (a)直孔燃料电极支撑体的形成过程示意图; (b, c)未还原的直孔 NiO-YSZ 燃料电极支撑体的(b)横向截面和(c)纵向表面的 SEM 照片^[53]

Fig. 8 (a) Schematic diagram illustrating the formation process of a straight-pore fuel electrode support; (b, c) SEM images of (b) transverse cross-section and (c) longitudinal surface of unreduced straight-pore NiO-YSZ fuel electrode support^[53]

1.2 管式直孔 SOC 的制备技术

1.2.1 相转化挤出成型技术

相转化结合挤出成型技术制备管式直孔 SOC 的关键材料包括陶瓷粉体、溶剂、非溶剂、分散剂、聚合物黏合剂、去离子水(内混凝剂)及水(外混凝剂)^[54]。该工艺主要分为三步: (1)支撑层浆料制备; (2)空心管成型(相转化挤出); (3)高温烧结^[55-57]。该方法制备的管式直孔 SOC 具备良好的结构和电化学性能, 但对浆料均匀性、挤出速度与烧结温度控制要求严苛, 增加了工艺复杂度与应用挑战。

Lu 等^[58]通过相转化结合挤出技术制备管式直孔 SOC(直径 ≤ 2 mm)的过程如图 9(a)所示, 管式电池的管壁上为相转化制备出的直孔结构。在浆料的挤压过程中使用了两种不同的流体, 包括溶剂 NMP 和聚乙烯醇(PVA)水溶液。浆料通过喷丝孔(图 9(b))挤压到水槽中, 由于溶剂/非溶剂交换, 当悬浮液与 PVA 接触时, 形成短的指状孔, 使局部悬浮液黏度迅速增加, 最终聚合物黏合剂析出。随后通过烧结, 得到单个电池(图 9(c))。

Li 等^[59]通过相转化结合挤出成型技术制备了典型管式结构 SOFC(图 10(a)), 其横截面包含 6 个水滴形状通道(图 10(b))。基于相转化制备技术, 得到如图 10(c)所示的短指状孔。通过控制沉淀速率并利用内部凝固剂的水力压力, 可以定制子通道的形状, 将其从传统设计的圆形转变为水滴形。大多数传

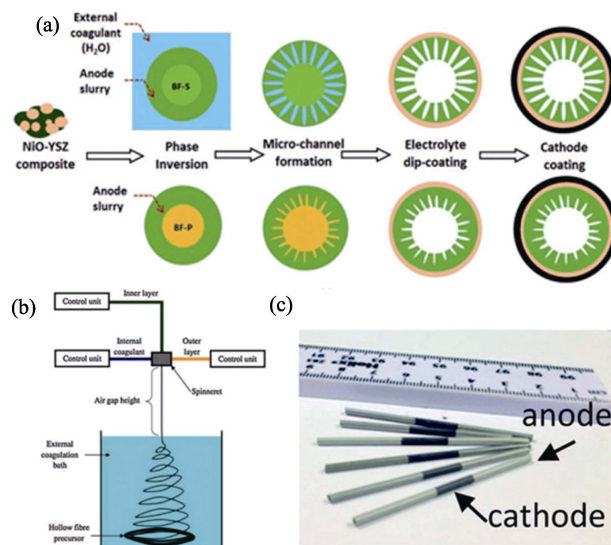


图 9 相转化法结合挤出技术的(a)制作工艺、(b)实验装置示意图以及(c)管式电池的照片^[58]

Fig. 9 Schematic diagrams of phase inversion method combined with extrusion technology for (a) fabrication process, (b) experimental device, and (c) photograph of tubular cells^[58]

统的陶瓷燃料电池设计中, 气体燃料必须在参与活性区发生的电化学反应之前通过支撑体运输, 导致了额外的质量传输阻力, 而这种新的燃料电极设计消除了额外的传输阻力。相转化法不仅可以与单层挤出技术结合制造管式直孔 SOFC^[59-60], 还可以与双层挤出技术结合制备管式直孔 SOFC, 从而降低电池的变形系数。

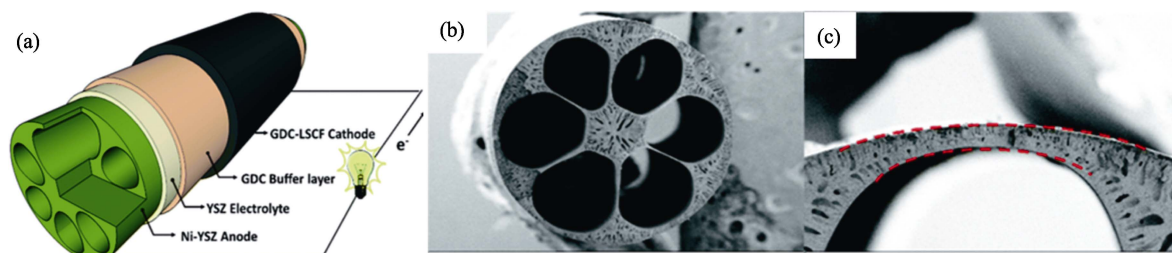


图 10 (a)相转化结合挤出成型技术制备的单 SOFC 结构图和(b)电池横截面及(c)管壁多孔区域的 SEM 照片^[59]

Fig. 10 (a) Schematic diagram of single SOFC prepared by phase transformation combined extrusion molding technology and SEM images of (b) cell cross-section and (c) porous region of tube wall^[59]

1.2.2 相转化浸渍法

相转化法结合浸渍工艺制备管式直孔 SOFC 具有操作简便、成本低廉的优势^[61]。该工艺的具体步骤如图 11(a)所示^[62]。首先,将粉体与有机溶剂混合,得到电极浆料。将玻璃棒浸入浆料后,放入水中,进行相转化处理^[63]。经过一定时间的水浸泡后,管式直孔结构在室温下干燥并经高温烧结,最终得到指状孔结构的管式电池支撑体。尽管该方法难以精确控制管的尺寸,但操作简便且成本较低,因此在实际应用中具有较大的潜力。

Chen 等^[64]和 Pan 等^[65]采用相转化浸渍技术制备了基于 $\text{Ni-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Ni-BZCYYb1711) 的燃料电极,其指状孔结构可以有效促进燃料气体扩散,增大电极的活性面积。此外, Yang 等^[66]结合相转化与浸渍技术,制备了管式直孔 SOC,如图 11(b)所示,多孔 Ni-YSZ 层由两个不同的层组成:一个薄的小指状多孔层($\sim 15\ \mu\text{m}$)用作管式直孔 SOC 燃料电极功能层,靠近发生电化学反应的电解质;以及一个具有较大指状孔隙的多孔层,为电极功能层提供有效的燃料输送。

2 直孔电池性能研究

在 SOC 中引入直孔结构颠覆了传统多孔电极的设计理念,其独特的传质优势为提升电化学性能提供了全新路径。本领域研究已从早期的结构验证阶段发展到机理探索与性能优化的深层次阶段,在 SOFC 与 SOEC 模式下均展现出突破性进展,但同时也面临着关键科学问题的挑战。研究工作者通过一系列实验验证了直孔 SOC 在电化学性能、长期稳定性等方面的显著提升,进一步推动了该技术在能源领域的应用与发展。

2.1 SOFC 模式下的性能优势

2.1.1 氢气燃料下的高效能表现

直孔结构在氢气燃料 SOFC 中展现出卓越性能,其核心价值在于它系统性重构了电极内部的物质传输路径与电化学反应界面,有效突破了传统无序多孔电极的固有瓶颈。如图 12 所示,采用相转化法制备具有直孔结构的 NiO-YSZ 支撑 SOFC,在 $700\ ^\circ\text{C}$ 氢气燃料下达到了 $2.27\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 峰值功率密度和

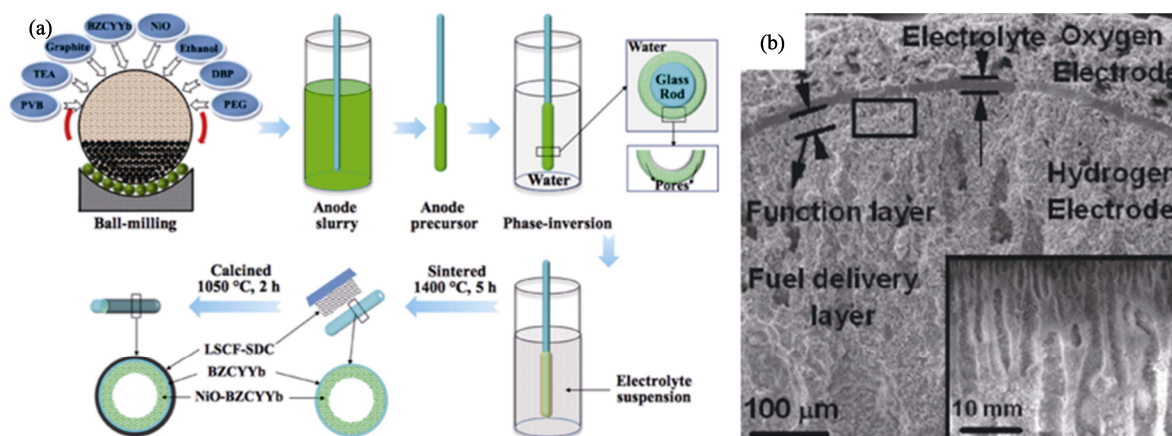


图 11 (a)通过相转化浸渍工艺制备的管式直孔 SOFC 的典型制造工艺^[62];

(b)管式直孔 SOC 横截面的 SEM 照片^[66]

Fig. 11 (a) Typical manufacturing process of tubular straight hole structure SOFC prepared by phase transformation impregnation process^[62]; (b) SEM image of the cross-section of a tubular straight hole SOC^[66]

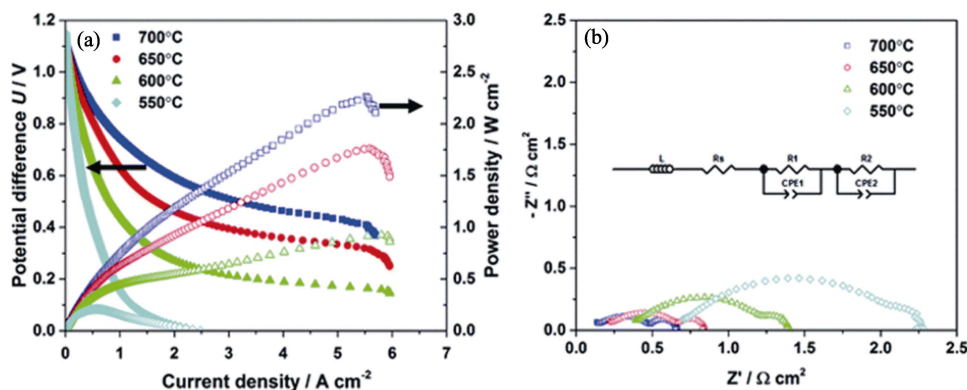


图 12 (a)在 550~700 °C 下电流密度对 SOFC 电势差及功率密度的影响; (b) 550~700 °C 下的 EIS 谱图^[59]
Fig. 12 (a) Effect of current density on cell potential difference and power densities of micro-monolithic SOFC at 550–700 °C; (b) EIS spectra at 550–700 °C^[59]

0.16 $\Omega \cdot cm^2$ 极化电阻^[59]。Pan 等^[32]使用相转化技术制备的直孔结构 Ni-BZCYYb1711 支撑电极在 700 °C 下的峰值功率密度为 1.389 $W \cdot cm^{-2}$, 极化电阻为 0.039 $\Omega \cdot cm^2$, 而干压法制备的无序孔结构电池的峰值功率密度仅为 0.929 $W \cdot cm^{-2}$, 极化电阻为 0.113 $\Omega \cdot cm^2$ 。

微通道孔、树枝状孔、指状孔、针状孔或海藻酸盐离子凝胶法形成的直通孔, 其核心在于构建了低曲折度、高连通性的气体传输通道。这直接解决了传统电极因无序孔隙导致的气体扩散路径长、阻力大以及高电流密度下浓差极化显著的核心痛点。拓展与活化微观反应界面为孔道结构, 特别是内表面的有序开放, 提供了理想的载体, 从而为负载催化活性组分提供了充分暴露的表面。如 Lin 等^[67]通过在直孔孔道中负载 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 催化剂, 在 750 °C 氢气燃料下功率密度达到了 726 $mW \cdot cm^{-2}$, 而未负载催化剂仅有 298 $mW \cdot cm^{-2}$ 。这极大扩展了有效 TPB 的长度和密度, 提升了 ORR 和 HOR 的动力学速率。梯度孔径设计则精妙地平衡了低传质阻力与大比表面积/高活性位点密度的需求, 是获得超高功率密度(在 750 °C 下功率密度达到 1.507 $W \cdot cm^{-2}$ ^[65], 在 700 °C 下功率密度达到 2.62 $W \cdot cm^{-2}$ ^[62])的关键。

2.1.2 碳氢燃料下的抗积碳能力

直孔结构在碳氢燃料应用中的核心价值不仅在于缓解浓差极化, 更在于其通过设计有序孔道与梯度孔径重构了燃料传输-反应-积碳清除的动态平衡机制。传统无序多孔电极中, 碳沉积往往导致燃料局部富集并覆盖活性位点, 造成性能不可控, 而直孔通道通过定向传质与界面暴露实现了突破。首先是孔道自清洁效应, Chen 等^[68]通过相转化浸渍法制备了直孔结构的对称电池 $Sr_2Fe_{1.3}Mo_{0.5}Ni_{0.2}O_{6-\delta}$ -YSZ(SFMNi@YSZ), 在 750 °C 丙烷燃料下功率密度达 100 $mW \cdot cm^{-2}$ (图 13(a)), 仅略低于含 3% H_2O 的潮湿 H_2 , 进一步表明 SOFC 在丙烷燃料下可以保持足够的电化学性能, 且在 0.8 V 恒压运行中电流密度无衰减(图 13(b))。这表明直孔通道的气体传输效率高, 显著抑制了碳前驱体滞留, 结合原位析出的 Ni-Fe 合金纳米催化剂, 反应生成的积碳可被孔道内持续流动的氧化性中间体(如 H_2O 、 CO_2)及时氧化移除。梯度孔对于调控反应路径的作用如图 4(b, c) 所示, 树枝状孔结构较微通道孔结构更有利于碳氢燃料重整。其分级孔径设计(大孔加速气体扩散→小孔富集活性位点)迫使 CH_4 在抵达电解质界面前经历扩散-重整-氧化的多步转化。

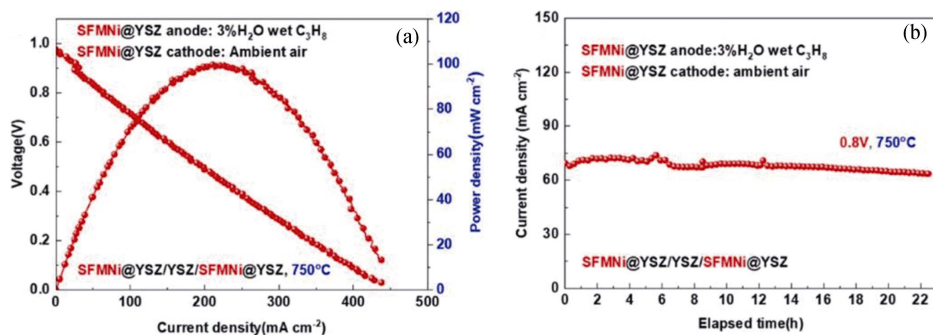


图 13 SFMNi@YSZ 单电池的(a) I - V - P 曲线和(b)在 750 °C、0.8 V 下的耐久性测试^[68]
Fig. 13 (a) I - V - P curves and (b) durability at 750 °C and 0.8 V of SFMNi@YSZ single cell^[68]

2.2 SOEC 模式下的性能突破

在 SOEC 模式, 特别是高电流密度下 H_2O 和 CO_2 电解, 传统结构燃料电极面临更为严峻的气体扩散问题。反应物(H_2O 、 CO_2)需从电极/气体界面逆浓度梯度向深层的电解质/电极界面扩散, 同时高密度的产物气体(H_2 、 O_2 、 CO)需克服显著增加的局部压力快速向外排出。传统无序孔道在此场景下极易形成严重的传质阻塞和浓差极化, 成为限制 SOEC 性能跃升的关键问题。直孔结构低曲折度的定向孔道为反应物和产物气体提供了高效的气体传输通道。图 14(a)中, Yu 课题组^[69]采用冷冻干燥法制备的针状直孔结构 SOEC 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.3 V 下具有 $5.96\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度, 并稳定运行超过 200 min, 表明 SOEC 模式可以解决气体扩散问题。这种结构不仅加速了 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 向反应界面渗透, 更重要的是为瞬间产生的高压、高流量 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{CO}$ 提供了低阻力的快速逸出通道, 从而在 SOEC 最核心的高电流密度运行区间实现了性能突破(图 14(b))。

燃料辅助电解(如 CH_4 辅助 CO_2 电解、乙醇辅助 H_2O 电解)通过引入还原性燃料在燃料电极发生氧化反应(部分氧化重整或电化学氧化), 利用其释放的热量和/或化学能来驱动吸热的电解反应, 理论上可实现能量自洽和净能量输出。然而, 这一模式对电极结构提出了更为苛刻的要求, 不仅需要高效的双向气体传输(反应物输入、产物输出), 还需在有限空间内高效耦合燃料氧化与电解反应, 并有效管理反应热分布和抑制副反应(如积碳)。

Liu 等^[70]采用相转化法制备的直孔结构 SOEC 在 CH_4 辅助 CO_2 电解中展现出卓越的性能优势。首先, 直孔孔道与反应路径共同作用, 直通孔道保障了燃料气体快速通入以及合成气顺畅排出, 而靠近电解质界面的微孔区域则富集活性位点, 促进了电解反应。这种结构设计显著降低了浓差极化, 使得 SOEC 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 高电流密度下稳定运行了 400 h(图 15(a))。其次, 反应产生的碳可被孔道内持续流动的氧化性中间体(如电解产生的 O^{2-} 或燃料

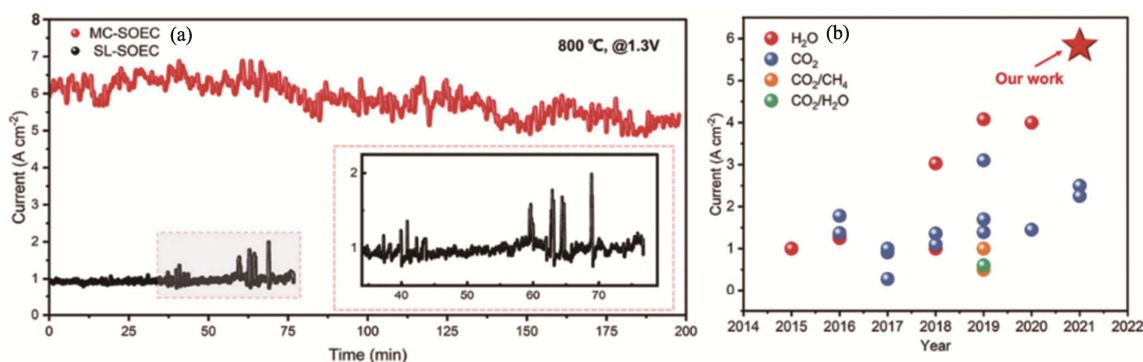


图 14 (a)在 1.3 V 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下新型 SOEC(MC-SOEC)与传统海绵状 SOEC(SL-SOEC)的电流密度随时间的变化曲线; (b) MC-SOEC 在 1.3 V 下的高电流密度与以前的工作对比^[69]

Fig. 14 (a) Time dependence curves of current density for novel SOEC (MC-SOEC) and conventional sponge-like SOEC (SL-SOEC) under 1.3 V at $800\text{ }^\circ\text{C}$; (b) High current density of MC-SOEC at 1.3 V compared with previous work^[69]

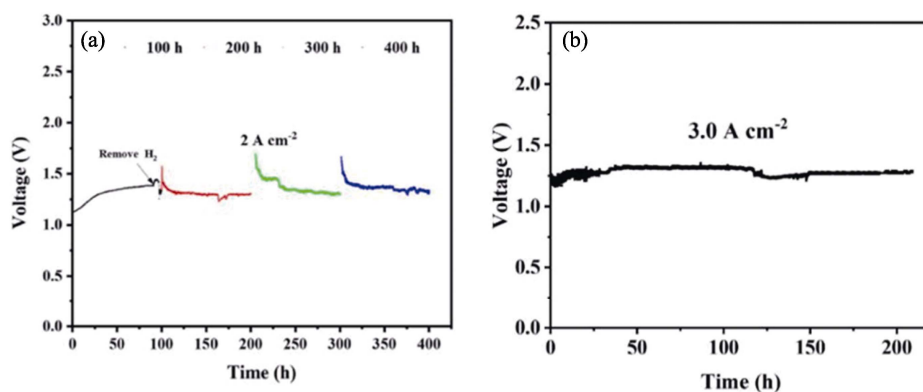


图 15 (a) SOEC 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 CH_4 辅助 CO_2 电解的长期稳定性^[70];
(b) SOEC 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $3.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下乙醇辅助电解水的长期稳定性^[71]

Fig. 15 Long-term stability of (a) CH_4 -assisted CO_2 electrolysis at $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ for SOEC^[70] and (b) ethanol-assisted water electrolysis at $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $3.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ for SOEC^[71]

氧化产物 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$)及时氧化移除, 从而抑制积碳。Liu 等^[71]同样采用相转化法制备了直孔结构 SOEC, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.3 V 下电流密度达到 $3.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且无衰减地稳定运行 209 h (图 15(b)), 证明了直孔结构在燃料辅助电解和维持界面稳定性方面的优势。

3 展望

虽然现有的直孔电极结构在提升气体传输和电池性能方面已取得一定成效, 但在实际应用中仍面临一些挑战, 特别是在机械强度和制造工艺方面。未来的研究方向应着重于以下几个关键领域, 以推动直孔电池的广泛应用。

3.1 制备技术的创新与优化

随着直孔电池结构和性能的不断升级, 制备技术的创新和优化成为未来发展的关键。当前的直孔电池制备方法包括相转化模板法、相转化流延法、海藻酸盐离子凝胶法和冷冻干燥法等。这些方法各有优势, 但在效率、成本和规模化生产方面仍存在提升空间。未来, 应重点改进冷冻干燥法和相转化模板法, 以提高孔道结构的均匀性、气体渗透性和电池性能的稳定性。特别是在实现低成本、大规模生产方面, 新的工艺有助于直孔电池在工业应用中占据更大的市场份额。此外, 研究者还应探索新型多孔材料的制备方法, 结合现有的先进制造技术, 如 3D 打印和纳米技术, 进一步提高直孔电池的孔隙率和渗透率, 从而有效优化电池性能。加强绿色工艺开发, 减少使用有机溶剂, 探索水基浆料或生物模板(如纤维素)辅助成型, 以提升环境友好性。

3.2 新型材料的研发与优化

电池性能不仅依赖于制备工艺, 还与电极和电解质材料密切相关。当前, 尽管直孔结构电池在促进气体扩散和减小浓差极化方面取得了较好效果, 但仍有许多问题需要解决。未来, 应集中于开发具有更高效率、更稳定以及电化学性能更优的新型电极材料和电解质材料。比如, 通过元素掺杂或材料复合的方式, 提升电极材料的导电性和稳定性, 从而延长电池的循环寿命并增强高温稳定性。进一步优化电解质材料的离子导电性及热稳定性, 有助于提升电池的整体性能, 特别是在高温和高湿等极端环境下的稳定性。还可以研究超薄($<5\text{ }\mu\text{m}$)电解质制备技术(如原子层沉积、磁控溅射), 降低欧姆阻抗, 同时解决直孔支撑体上的涂层均匀性问题。

3.3 电池结构的进一步优化

在电池设计上, 未来的研究应深入探讨如何优

化电池的孔隙结构与气体传输通道。提高电极材料的孔隙率和渗透率, 可以有效缩短气体传输路径与减小阻力, 显著降低浓差极化, 从而进一步提高电池的放电与电解效率。精确控制孔道的尺寸、形状及分布, 可以优化电极与电解质界面, 提高气体的扩散速度, 并促进电化学反应顺利进行。此外, 随着结构设计的改进, 电池性能和制造成本之间的平衡也成为亟需解决的关键问题, 尤其是在大规模生产时既要降低成本, 同时又要保持高效的电化学性能。

3.4 机械强度的提升与可靠性研究

尽管直孔电极结构在提高气体渗透性和电化学性能方面具有明显优势, 但其机械强度通常较低, 这对电池的实际应用构成了挑战。尤其是在电堆制备和长时间运行的要求下, 电池的机械强度必须得到有效保证。未来研究可以考虑通过增厚支撑体、使用更高强度的材料或采用复合材料的方式, 来提升直孔电池的机械强度。此外, 探索电池在不同工作环境下的可靠性, 特别是在高温、高湿及振动等恶劣条件下的表现, 也是确保其长寿命运行的重要方向。

3.5 原位表征技术的开发与应用

为了深入理解直孔结构对电池性能的影响及其机理, 开发原位表征技术显得尤为重要。创新的表征技术, 如同步辐射 X 射线显微镜、电子显微镜、原位电化学表征等可以精准分析气体在 TPB 的传输过程、电化学反应机制。这些技术不仅能帮助研究者理解电池内部的反应动态, 还能为设计与优化新型电池材料提供重要依据。此外, 应用在线监测技术, 将有助于实时监控电池在工作过程中的性能变化, 从而为优化电池设计以及具体应用提供可靠的数据支持。

3.6 应用场景拓展与标准化评估

直孔电极 SOC 的研究需从多元化应用和可靠性验证两方面推进, 比如开发适配氢气、甲烷、乙醇、氨等燃料的直孔电极, 优化其在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解、热电联供及储能系统中的性能, 提升能源转换效率与废弃物利用潜力。建立统一的耐久性测试标准(如动态负载循环、燃料切换测试), 通过加速老化实验和高通量筛选明确衰减机制, 结合失效分析提出材料再生策略, 从而延长寿命, 提升稳定性。

4 结论

近年来, SOC 研究者们逐渐将重点转向直孔结

构的电池支撑体设计。直孔结构具有孔道布局有序、通畅的特点,能够显著促进气体的高效扩散与传输,减少浓差极化,进而提升电池的电化学性能。此外,这种结构为浸渍新型电极材料提供了理想的平台,能够有效提高电极活性位点的利用率,进而增强电极的催化活性。本文全面梳理了直孔电池的最新研究进展,探讨其制备技术的核心原理与优势,分析不同方法的适用性和局限性,并展望了未来研究的方向。未来,随着制备工艺和材料科学的不断进步,直孔结构的SOC有望在多个领域实现更广泛的应用,特别是在分布式发电、电解制氢及交通运输等领域。通过多学科的协同创新,直孔电池技术有望成为未来能源转换与存储领域的重要组成部分。

参考文献:

- [1] WANG Z, HAO H R, WU Z H, *et al.* Enhancing Cr-tolerance ability of double perovskite cathodes through configuration entropy engineering. *Journal of Inorganic Materials*, DOI: 10.15541/jim20240542.
- [2] VINCHHI P, KHANDLA M, CHAUDHARY K, *et al.* Recent advances on electrolyte materials for SOFC: a review. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, **152**: 110724.
- [3] ZHANG J, RICOTE S, HENDRIKSEN P V, *et al.* Advanced materials for thin-film solid oxide fuel cells: recent progress and challenges in boosting the device performance at low temperatures. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(22)**: 2111205.
- [4] JIANG Y H, SONG Y F, ZHANG L L, *et al.* Fluorination of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ as electrolyte material for proton conducting solid oxide fuel cell. *Journal of Inorganic Materials*, DOI: 10.15541/jim20240535.
- [5] GÓMEZ S Y, HOTZA D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **61**: 155.
- [6] ZHANG K, WANG Y, ZHU T L, *et al.* $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode contact material: electrical conducting property manipulation and its effect on SOFC electrochemical performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(4)**: 367.
- [7] CHEN C S, ZHAN Z L, BAN X K, *et al.* Preparation and property of GDC-LSF dual-phase composite membrane with straight pores and sandwich structure. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(5)**: 497.
- [8] 夏美荣, 田丰源, 颜晓敏, 等. 造孔剂对流延法制备的阳极支撑SOFC性能的影响. *电源技术*, 2022, **46(5)**: 492.
- [9] SHAO X, DONG D H, PARKINSON G, *et al.* A microchanneled ceramic membrane for highly efficient oxygen separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(34)**: 9641.
- [10] YANG Y, LIU F S, HAN X, *et al.* Highly efficient and stable fuel-catalyzed dendritic microchannels for dilute ethanol fueled solid oxide fuel cells. *Applied Energy*, 2022, **307**: 118222.
- [11] CHEN Y, BUNCH J, LI T S, *et al.* Novel functionally graded acicular electrode for solid oxide cells fabricated by the freeze-tape-casting process. *Journal of Power Sources*, 2012, **213**: 93.
- [12] 张月, 马宁, 王亚利, 等. 利用海藻酸钠自组装凝胶法制备YSZ多孔陶瓷. *硅酸盐学报*, 2016, **44(6)**: 785.
- [13] JAMIL S M, OTHMAN M H D, RAHMAN M A, *et al.* Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(1)**: 1.
- [14] CHAI R Y, ZHANG Z, WANG M L, *et al.* Preparation of Ceria based metal supported solid oxide fuel cells by direct assembly method. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40(7)**: 765.
- [15] SOYDAN A M, YILDIZ O, DURĞUN A, *et al.* Production, performance and cost analysis of anode-supported NiO-YSZ micro-tubular SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(57)**: 30339.
- [16] SHAO X, WANG Z T, XU S S, *et al.* Microchannel structure of ceramic membranes for oxygen separation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(13)**: 3193.
- [17] DONG D H, SHAO X, XIE K, *et al.* Microchanneled anode supports of solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2014, **42**: 64.
- [18] DONG D H, SHAO X, HU X, *et al.* Improved gas diffusion within microchanneled cathode supports of SOECs for steam electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(44)**: 19829.
- [19] YU L B, WANG J J, YE Z M, *et al.* Electrochemical conversion of CO_2 over microchanneled cathode supports of solid oxide electrolysis cells. *Journal of CO_2 Utilization*, 2018, **26**: 179.
- [20] WANG T P, TIAN Y Y, LI T P, *et al.* Essential microstructure of cathode functional layers of solid oxide electrolysis cells for CO_2 electrolysis. *Journal of CO_2 Utilization*, 2019, **32**: 214.
- [21] WANG T P, WANG R Z, XIE X Y, *et al.* Robust direct hydrocarbon solid oxide fuel cells with exsolved anode nanocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(51)**: 56735.
- [22] FAN D J, GAO Y, LIU F S, *et al.* Autothermal reforming of methane over an integrated solid oxide fuel cell reactor for power and syngas co-generation. *Journal of Power Sources*, 2021, **513**: 230536.
- [23] ZHENG G Z, CHEN T, ZHANG G J, *et al.* High strength bilayer finger-like ceramic supported reversible solid oxide cells via phase inversion tape-casting technology. *Journal of Power Sources*, 2024, **599**: 234232.
- [24] JIN C, LIU J, LI L H, *et al.* Electrochemical properties analysis of tubular NiO-YSZ anode-supported SOFCs fabricated by the phase inversion method. *Journal of Membrane Science*, 2009, **341(1/2)**: 233.
- [25] LIU T, WANG Y, ZHANG Y X, *et al.* Steam electrolysis in a solid oxide electrolysis cell fabricated by the phase-inversion tape casting method. *Electrochemistry Communications*, 2015, **61**: 106.
- [26] HUANG H, LIN J, WANG Y L, *et al.* Facile one-step forming of NiO and yttrium-stabilized zirconia composite anodes with straight open pores for planar solid oxide fuel cell using phase-inversion tape casting method. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 1114.
- [27] HE W, LIU J J, CHEN C S, *et al.* Oxygen permeation modeling for $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ -asymmetric membrane made by phase-inversion. *Journal of Membrane Science*, 2015, **491**: 90.
- [28] DING R G, CUI S S, LIN J, *et al.* Improving the water splitting performance of nickel electrodes by optimizing their pore structure using a phase inversion method. *Catalysis Science & Technology*, 2017, **7(14)**: 3056.
- [29] SHI N, XIE Y, YANG Y, *et al.* Infiltrated $\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.02}\text{CeO}_{2-x}\text{@Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ catalysts for a finger-like anode in direct methane-fueled solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(4)**: 4943.
- [30] ZHANG H L, CHEN T, HUANG Z H, *et al.* A cathode-supported solid oxide fuel cell prepared by the phase-inversion tape casting and impregnating method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47(43)**: 18810.
- [31] SHA Y H, LING Y H, YANG Y, *et al.* A finger-like anode with infiltrated $\text{Ni}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ catalyst using new phase inversion combined tape-casting technology for optimized dry reforming of methane. *Ceramics International*, 2023, **49(17)**: 29155.
- [32] PAN Y X, PEI K, ZHOU Y C, *et al.* A straight, open and macroporous fuel electrode-supported protonic ceramic electrochemical cell. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(17)**: 10789.

- [33] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, 2007, **55**(6): 1965.
- [34] SUN H B, CHEN Y, CHEN F L, *et al.* High-performance solid oxide fuel cells based on a thin $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane supported by a nickel-based anode of unique architecture. *Journal of Power Sources*, 2016, **301**: 199.
- [35] LIU R P, XU T T, WANG C A. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. *Ceramics International*, 2016, **42**(2): 2907.
- [36] GAUDILLERE C, SERRA J M. Freeze-casting: fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. *Bulletin of the Spanish Society of Ceramics and Glass*, 2016, **55**(2): 45.
- [37] DU Y H, HEDAYAT N, PANTHI D, *et al.* Freeze-casting for the fabrication of solid oxide fuel cells: a review. *Materialia*, 2018, **1**: 198.
- [38] BUNCH J, CHEN Y, CHEN F L, *et al.* Freeze-tape casting for the design of anode-delivery layer in solid oxide fuel cells//SINGH P, BANSAL N P, HALBIG M, *et al.* Advances in solid oxide fuel cells VIII. Hoboken: Wiley, 2012: 13–21.
- [39] CHEN Y, LIU Q, YANG Z B, *et al.* High performance low temperature solid oxide fuel cells with novel electrode architecture. *RSC Advances*, 2012, **2**(32):12118.
- [40] SAMMES N M, DU Y, BOVE R. Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack. *Journal of Power Sources*, 2005, **145**(2): 428.
- [41] HEDAYAT N, DU Y H, ILKHANI H, *et al.* Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **77**: 1221.
- [42] HEDAYAT N, DU Y H, ILKHANI H. Pyrolyzable pore-formers for the porous-electrode formation in solid oxide fuel cells: a review. *Ceramics International*, 2018, **44**(5): 4561.
- [43] NISHIHORA R K, RACHADEL P L, QUADRI M G N, *et al.* Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(4): 988.
- [44] WEI P, SOFIE S, ZHANG Q, *et al.* Metal supported solid oxide fuel cell by freeze tape casting. *ECS Transactions*, 2011, **35**(1): 379.
- [45] HU L F, WANG C A, HUANG Y, *et al.* Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(16): 3389.
- [46] CHEN Y, LIN Y, ZHANG Y X, *et al.* Low temperature solid oxide fuel cells with hierarchically porous cathode nano-network. *Nano Energy*, 2014, **8**: 25.
- [47] XUE W J, SUN Y, HUANG Y, *et al.* Preparation and properties of porous alumina with highly ordered and unidirectional oriented pores by a self-organization process. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(7): 1978.
- [48] LONG M L, MA N, YANG J L. Preparation of unidirectional aligned alumina ceramics with micron pores. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2014, **42**(3): 261.
- [49] ZHANG Y, MA N, WANG L Y, *et al.* Preparation of unidirectional porous yttria-stabilized zirconia ceramics by an alginate self-assembly method. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, **44**(6): 785.
- [50] 郭祥, 田彦婷, 吴萍萍, 等. 直通孔陶瓷在固体氧化物燃料电池中的应用. *硅酸盐学报*, 2020, **48**(6): 887.
- [51] CHANG H, YAN J, CHEN H L, *et al.* Preparation of thin electrolyte film via dry pressing/heating/quenching/calcining for electrolyte-supported SOFCs. *Ceramics International*, 2019, **45**(8): 9866.
- [52] 吴萍萍, 田彦婷, 郭祥, 等. 直孔阳极支撑体及阳极功能层的制备方法及其单电池性能. *硅酸盐学报*, 2021, **49**(7): 1493.
- [53] ELJAOUHARI A A, MULLER R, KELLERMEIER M, *et al.* New anisotropic ceramic membranes from chemically fixed dissipative structures. *Langmuir*, 2006, **22**(26): 11353.
- [54] SUZUKI T, YAMAGUCHI T, FUJISHIRO Y, *et al.* Improvement of SOFC performance using a microtubular, anode-supported SOFC. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**(5): A925.
- [55] YANG N T, TAN X Y, MA Z F. 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**(1): 14.
- [56] LAWLOR V, GRIESSER S, BUCHINGER G, *et al.* Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities. *Journal of Power Sources*, 2009, **193**(2): 387.
- [57] RAHMAN A 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. *Journal of Power Sources*, 2020, **467**: 228345.
- [58] LU X K, LI T, BERTEI A, *et al.* The application of hierarchical structures in energy devices: new insights into the design of solid oxide fuel cells with enhanced mass transport. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(9): 2390.
- [59] 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. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**(6): 1879.
- [60] JARDIEL T, LEVENFELD B, JIMENEZ R, *et al.* Fabrication of 8-YSZ thin-wall tubes by powder extrusion moulding for SOFC electrolytes. *Ceramics International*, 2009, **35**(6): 2329.
- [61] MENG X X, YAN W, YANG N T, *et al.* Highly stable microtubular solid oxide fuel cells based on integrated electrolyte/anode hollow fibers. *Journal of Power Sources*, 2015, **275**: 362.
- [62] HOU M Y, ZHU F, LIU Y, *et al.* A high-performance fuel electrode-supported tubular protonic ceramic electrochemical cell. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(14): 6200.
- [63] ZHANG L, HE H Q, KWEK W R, *et al.* Fabrication and characterization of anode-supported tubular solid-oxide fuel cells by slip casting and dip coating techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(2): 302.
- [64] 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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(31): 16887.
- [65] 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **306**: 121071.
- [66] YANG C H, JIN C, CHEN F L. Performances of micro-tubular solid oxide cell with novel asymmetric porous hydrogen electrode. *Electrochimica Acta*, 2010, **56**(1): 80.
- [67] LIN Q Y, LIN J, LIU T, *et al.* Solid oxide fuel cells supported on cathodes with large straight open pores and catalyst-decorated surfaces. *Solid State Ionics*, 2018, **323**: 130.
- [68] CHEN X, WANG J T, YU N, *et al.* A robust direct-propane solid oxide fuel cell with hierarchically oriented full ceramic anode consisting with *in-situ* exsolved metallic nano-catalysts. *Journal of Membrane Science*, 2023, **677**: 121637.
- [69] CAO J W, LI Y F, ZHENG Y, *et al.* A novel solid oxide electrolysis cell with micro-/nano channel anode for electrolysis at ultra-high current density over 5 A cm^{-2} . *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(28): 2200899.
- [70] LIU F S, CHEN Z P, ZHOU H H, *et al.* Highly efficient CH_4 -assisted CO_2 electrolysis for syngas production in a quasi-symmetric Ni-ceramic electrolyzer. *Journal of Power Sources*, 2024, **609**: 234703.
- [71] LIU F S, WANG T P, LI J J, *et al.* Elevated-temperature bio-ethanol-assisted water electrolysis for efficient hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **434**: 134699.