

固体氧化物燃料电池阳极微观结构优化的研究进展

杜宇峰, 黄 晔, 郑化安, 师铜墙, 张 旭, 张 磊, 魏 涛

(陕西氢能研究院有限公司, 西安 712046)

摘 要: 作为潜力巨大的先进能源装置, 固体氧化物燃料电池(SOFC)在近年来备受关注, 发展迅速。为了提升 SOFC 综合性能, 开展阳极微观结构的优化具有重要意义, 其不仅探究了微观结构的作用机理, 而且将指导高性能电极的制备。目前 SOFC 阳极微观结构的优化呈现多领域的状态, 本文主要围绕 Ni 基金属陶瓷复合阳极, 先整理观测重构和模拟制备的研究现状, 再从仿真模拟和实验制备综述优化的进展, 接着介绍新型仿真、新型制备的优化研究, 最后完成总结和展望, 旨在为未来 SOFC 阳极微观结构优化的方向提供指导。

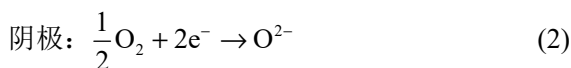
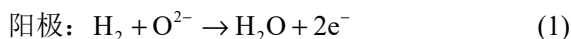
关键词: 固体氧化物燃料电池; 阳极; 微观结构; 优化

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-2040-13

网络出版时间: 2025-05-26



氢能作为新质生产力备受关注。随着氢能被纳入能源法, 正式获得国家法律层面支持, 氢能产业发展已步入新阶段。在氢能产业下游的应用端, 固体氧化物燃料电池(SOFC)占据着重要地位。SOFC 是一种在中高温(600~1100 °C)运行的全固态化学发电装置, 与其他类型的燃料电池相比, SOFC 的优势是全固态结构易组装, 不需要贵金属催化, 燃料兼容性较高, 具有更快的化学反应速率和传输动力学特性。氢燃料的 SOFC 反应方程式如式(1)和式(2)所示。



SOFC 电极是疏松多孔的耐高温复合材料, 电极的微观结构具有复杂的几何构型。电极的微观结构参数是影响 SOFC 工作性能的主要因素, 可以说, SOFC 的性能寿命与电极微观结构息息相关。电极微观结构不仅影响电池内部的热量传递与物质流动, 而且极大地影响电化学反应的发生过程, 电极微观结构的改变将导致电催化活化点位减少、应力过大, 从而使得电极断裂或者密封失效^[1]。优质的阳极微观结构能兼顾传热流动和电化学反应, 使得电池性能极佳。大量研究表明, SOFC 性能与三相

界面(TPB)的密度之间存在强关联性, 提升 TPB 密度是优化微观结构的重要突破口^[2]。

近年来, 在提升 SOFC 性能的研究中, 除探究新型的电极材料之外, 电极微观结构优化的研究已经成为学术界新的热点。随着实验手段和仿真方法的进步, SOFC 阳极微观结构的观测量化与虚拟重构成为可能, 先进的制备方法也提供了更加可靠的依据。在此基础上, 优化 SOFC 阳极微观结构的研究逐渐增多, 各种模拟和实验的优化方法层出不穷。在目前的优化研究中, 单目标优化已经难以满足要求, 多目标优化被广泛应用^[3], 阳极复合材料微观结构的定制设计优化也在不断发展, 微观结构优化后的 SOFC 性能获得显著提升。

1 SOFC 阳极微观结构的研究现状

1.1 SOFC 关键组成材料

典型的 SOFC 电解质材料为氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)。SOFC 的阳极和阴极是多孔复合材料, 不仅需要足够的孔隙来传输气体, 满足氧化还原过程中的催化活性要求, 而且还需要足够的结构稳定性, 以承受高温下的制造与运行。电极的复合材料应该具备的特点有: 1) 降低气体扩散阻力所需的充足的孔隙; 2) 高电子电导率和离子电导率;

收稿日期: 2024-11-01。 修订日期: 2025-01-03。

基金项目: 陕西省关键核心技术攻关(2024CY2-GJHX-19)。

第一作者: 杜宇峰(1999—), 男, 硕士, 研究员。

Received date: 2024-11-01. Revised date: 2025-01-03.

First author: DU Yufeng (1999—), male, Master, Researcher.

E-mail: dyf868@stu.xjtu.edu.cn

3) 与其他材料类似的热膨胀系数, 来避免热失配引发的电池破裂; 4) 良好的机械性能及强度, 来满足运行需求^[1]。目前, 常用的阳极材料有 Ni-YSZ、镍-氧化钬稳定氧化锆(Ni-ScSZ)、镍-钆掺杂氧化铈(Ni-GDC)等, 阴极材料有镧锶锰氧化物(LSM)、镧锶钴铁氧体(LSCF)、镧锶钴氧化物-氧化钬稳定氧化锆(LSCoO-YSZ)、镧锶钴铁氧体-钆掺杂氧化铈(LSCF-GDC)等, 本文主要针对常用的 Ni 基金属陶瓷复合材料的阳极展开综述。

Ni-YSZ 具有氢气催化活性高、甲烷重整稳定性好、电导率高等优点, 是目前 SOFC 中最常用的阳极材料。Ni-YSZ 微观结构的改变和操作条件的优化可以有效地延长 SOFC 的使用寿命, 有助于商业化发展^[4]。除了开发更高有效电导率的材料之外, 目前提升电极性能的研究热点逐渐转向优化微观结构, 并结合 3D 打印多孔电极来实现制备。

1.2 阳极微观结构的观测与重构

为了将微观结构与宏观性能联系起来, 需要在微观尺度上确定影响性能的参数, 定量分析阳极的微观结构和相应的物化特性是必不可少的。目前, 已有大量关于 SOFC 阳极微观结构的观测与重构的研究, 采用实验方法观测, 并利用仿真手段三维重构^[5]。

目前, X 射线纳米层析成像和聚焦离子束扫描

电子显微镜(FIB-SEM)技术是常用的成像技术, 为 SOFC 微观结构的三维重构提供了完美的数值支撑^[1]。FIB-SEM 技术的分析示意如图 1a 所示, 融合了聚焦离子束(FIB)的微区加工能力和扫描电子显微镜(SEM)的高分辨率成像技术。Izzo 等^[6]运用 X 射线计算机断层扫描对阳极三维微观结构进行了无损成像, 达到 42.7 nm 的空间分辨率。El-amiri 等^[7]利用脉冲红外热成像对 SOFC 的电极热图像进行了定量分析, 得到了裂纹所在的位置和深度。Shimura 等^[8]认为定量分析 Ni-YSZ 微观结构的参数时, 有必要考虑 FIB-SEM 分辨率的依赖性。Kennouche 等^[9]利用透射 X 射线显微镜研究了 Ni-YSZ 阳极功能层在 1000~1200 °C 加速老化的形态变化, 预测了 700~850 °C 工作温度下, 阳极长期工作的微观结构和电化学性能演变。Brus 等^[10]观测了运行 3700 h 后的阳极微观结构, 认为长期运行会使微观结构的组织形态发生明显的不均匀变化。Kishimoto 等^[11]定量评价了与传质运输和电化学反应密切相关的阳极微观结构参数, 包括体积分数、渗透概率、扭曲系数、表面体积比和三相边界密度。Cronin 等^[12]对 SOFC 的整个活性区域进行了三维重建, 达到 50 nm 的空间分辨率, 提供了准确的三相连接信息, 结果如图 1b 所示, 红色区域为 LSM, 黄色区域为 YSZ, 绿色区域为 Ni。

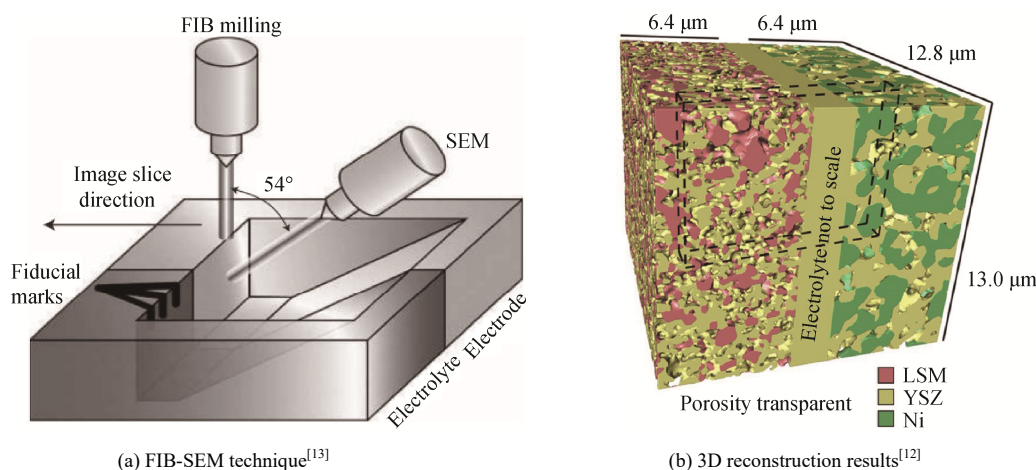


图 1 阳极微观结构的观测与重构示意图
Fig. 1 Diagram of observation and reconstruction of anode microstructure

当获得微观结构的层析成像之后, 还需经过图像处理才能有效地量化提取特征参数。除了人工的图像量化方法, 还有众多增强识别的自动化图像处理和量化方法, 随着图像处理技术的不断发展和完善, 它们在优化 SOFC 性能、提高可靠性和成本效益方面发挥关键作用^[14]。Lee 等^[15]开发了一种图像

分析方法来区分阳极微观结构的 Ni、YSZ、孔隙 3 组, 获得了各相的尺寸、分布和邻近度, 并认为此方法将有助于优化 Ni-YSZ 的微观结构。Taillon 等^[16]提出了一些改进技术来提高 FIB-SEM 所获得数据的质量, 采用更易实施的方法来获得微观结构的量化结果。Cui 等^[17]结合了机器学习分割与 FIB-SEM

技术,重建了积碳后的 Ni-YSZ 的三维显微结构,研究了极化对碳形貌的影响,结果表明,靠近电解质的活性 TPB 附近的 Ni 表面没有碳形成,而一定距离的 TPB 附近的 Ni 表面则有严重的碳沉积。Hwang 等^[18]利用深度学习对 Ni-YSZ 微观结构的 FIB-SEM 成像结果进行了综合分析,在无人工参与的情况下实现了微观结构参数的自动提取和定量分析,并应用自动语义分割方法消除了诸多成像过程中存在的问题,显著提高了图像质量,有助于更高效地理解多相复合材料的复杂随机结构。

1.3 阳极微观结构的模拟与制备

经过实验观测与图像处理之后,研究人员能够得到 SOFC 阳极微观结构的量化指标。基于观测和重构的数据,模拟与制备不仅能够帮助研究人员更深入地理解阳极微观结构对电池性能的影响,还能优化结构设计提供了理论依据和技术支持。通过对不同尺度下的模型构建与计算分析,可以更准确地预测阳极微观结构在实际运行环境中的表现,从而指导更具针对性的制备工艺和优化方法的发展^[19]。

基于 FIB-SEM 技术及其三维重构结果开展阳极微观结构的模拟研究已得到广泛应用。Timurkutluk 等^[20]定量确定了阳极各层的密度,认为阳极支撑层的微观结构影响了气体供应和电流收集,从而显著影响电池性能,有必要对其进行优化设计。Vivet 等在其第 1 篇研究^[21]中,分析了不同 Ni 体积比下 SOFC 阳极的电渗透和电化学活性,结果表明,电子电导率最高、TPB 密度最大的 Ni 和 YSZ 的体积比是 40:60;在第 2 篇研究^[22]中,量化了有效热导率、电子电导率和离子电导率等物性,在 800 °C 时,有效热导率为 $4.54 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Shikazono 等^[23]对 SOFC 阳极过电位进行了三维模拟,得到了阳极微观结构中电化学电位和电流密度的局部三维分布,预测的阳极过电位符合实验数据。Moussaoui 等^[24]采用了原始三维随机模型来模拟 SOFC 电极的复杂微观结构,并通过 FIB-SEM 层析成像验证了虚拟微观结构的代表性和准确性。Kapun 等^[25]对在 1100~1400 °C 的不同烧结条件下制备的纳米 Ni-SDC 微观结构进行了表征,结果表明优化微观结构之间的拓扑关系对于电极性能的提升至关重要。Xiang 等^[26]在先前的研究中,分析了相同混合物制备的 6 种不同阳极样品的微观结构,对比了工作温度下的热机械应力分布,结果表明,微观结构对阳极的强度有重要影响;在此基础上,后续的研究中^[27],模拟了相同混合物制备的 9 种不同阳极的 Ni 粗化过

程,定量比较了 TPB 密度、Ni 比表面积、Ni-YSZ 界面面积、体积分数和弯曲系数随时间演变的规律。Holzer 等^[28]阐述了多孔 Ni 基阳极的主要微观结构特征(体积分数、粒径及分布)与更复杂的拓扑特征(TPB 长度和比表面积)之间的定量关系,结果表明,在烧结初期(200 h 内),TPB 长度快速减小,之后(1000 h 以上)Ni 的粗化停止,但 TPB 长度以较低的速率继续减小。

阳极微观结构的模拟为制备工艺提供了精确的结构参数指导,使制备过程能够有效实现预期的微观结构特性,同时为模拟结果提供了实验验证。Liu 等^[29]详细介绍了 SOFC 的 Ni 基陶瓷阳极材料制备方法,包括流延法、丝网印刷、等离子喷涂、热解喷涂、辅助气相沉积、脉冲激光沉积、磁控溅射等。Han 等^[30]通过流延法结合相变、共烧结技术,一步成功制备了指数状 Ni 基阳极,具有出色的附着力,在共烧结过程中没有任何裂纹,结果表明,SOFC 性能随着指数状孔长度的增加而提高,随着阳极厚度的减小而提高。Hua 等^[31]制备分析了 NiO 浸渍、(Ni, Mg)O 浸渍和传统 Ni-YSZ 的 3 种阳极,结果表明, NiO 浸渍的阳极中, NiO 的最佳负荷质量分数为 40%, (Ni, Mg)O 浸渍阳极的耐久性和氧化还原能力大幅提高,原因是分布在预烧结 YSZ 支架表面的纳米级 Ni 颗粒具有稳定的微观结构,未还原的 (Ni, Mg)O 抑制了细小 Ni 颗粒的团聚。Lian-he 等^[32]利用相转化法制备了锥管状 NiO-YSZ 的阳极支撑型 SOFC,结果表明以石墨作为造孔剂时阳极支撑体的综合性能相对较好。Meng 等^[33]制备了 YSZ/Ni-YSZ 双层中空纤维的微观结构,实验结果表明双层中空纤维性能优越,孔隙率为 38%~35%,电导率为 $3000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,弯曲强度高达 180 MPa,最大功率密度为 $485 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Liu 等^[34]通过改进的相反转烧结技术制备了高度不对称的电解质中空纤维,最大输出功率能达到 $159.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,结果表明中空纤维结构的存在能较大影响电池的输出功率密度,后续应该进一步优化中空纤维的微观结构。

综上所述,目前常用的 SOFC 阳极是由 Ni 基金属陶瓷复合材料组成,在 SOFC 阳极微观结构的研究现状中,第 1 部分是实验观测与三维重构,为实际中的参数量化奠定基础,而第 2 部分是仿真模拟和实验制备,能够帮助开展更加细致的研究。在此基础上,学术界进一步聚焦于微观结构的优化路径及其性能提升的作用机制。

2 SOFC 阳极微观结构优化的研究进展

SOFC 阳极微观结构的优化已成为提升电池性能的核心课题, 优化特征包括孔隙率、体积分数、粒径及分布、随机多孔微观结构和孔隙形态的方向性等^[35]。基于微观结构特征与电化学特性之间的深层关联, 各种仿真模拟和实验制备的优化策略相继发展, 力图在导电性、反应活性及长期稳定性等方面实现突破, 以满足高效稳定运行的实际应用需求。

2.1 阳极微观结构优化的仿真模拟研究

大量研究表明, 优化微观结构的 TPB 长度、活性比表面积、有效电导率等可以减小极化损失, 提高电化学性能, 而优化电极材料的孔隙率、厚度、体积分数、热膨胀系数、弹性模量等可以改善热稳定性^[36]。Shimura^[37]的研究表明电极的微观结构对电化学性能有着至关重要的影响, 气体和电荷的传输路径以及反应位点的分布是由微观结构的几何决定的。Koyama 等^[38]提出一种新的阳极微观结构模拟方法, 用于优化多孔阳极的微观结构, 能够定量评价微观组织、横截面积、TPB 等参数, 并成功预测了电导率和过电位特性。Baniassadi 等^[39]利用两点相关函数实现 SOFC 阳极微观结构优化, 先对二维图像初始重构, 再将优化后的参数作为三维重构算法的初始值, 其算法可以归类为一种动态规划方法, 能够实现各种期望的微观结构优化。Timurkutluk 等^[40]对合成的微观结构进行了数值优化, 生成了具有相同粒度分布的 Ni-YSZ 微观结构, 结果表明, 各相的体积分数尽量接近才能最大化活性 TPB 密度, 当 Ni、YSZ、孔隙率的体积分数分别为 35%、35%、30% 时, 活性 TPB 密度最高为 $9.53 \mu\text{m}^{-2}$ 。紧接着, Timurkutluk 等^[41]又开展了颗粒尺寸和体积分数的研究, 针对生成的每个微观结构计算了活性、非活性和总的 TPB 密度, 结果表明, 颗粒体积分数相同时, TPB 密度随着平均粒径的增大而下降。Zheng 等^[42]研究了材料组成、孔隙率、粒径和接触角等对有效电导率的影响, 结果表明, 有效电导率主要受电极材料的体积分数和孔隙率的影响, 增大体积分数、电极颗粒尺寸或电极颗粒之间的接触角, 可以提高有效电导率。Ostrovskiy 等^[43]评估了在阳极层中孔隙所产生载荷的作用, 采用分级孔隙来优化阳极微观结构, 使孔隙朝向燃料侧更多、朝向电解质侧更少, 提高了 SOFC 阳极的传输性能。Razmi 等^[44]对比分析了由 Ni-YSZ 阳极, YSZ 电解质, GDC-PNO 阴极组成的 8 种不同微观结构, 结果表明, 电化学性能最佳的平均阳极粒径为

$1.75 \mu\text{m}$, 电解质的厚度对电池性能的影响更大。Zeng 等^[45]分析了阳极支撑型 SOFC 的阳极孔隙率对热应力的影响, 两者之间表现出复杂的关系, 但是阳极的孔隙率显著影响了交换电流密度和电流密度, 能够指导缓解热应力对孔隙率的优化。

梯度阳极作为一种创新的优化策略, 通过在阳极材料中逐层调整成分和孔隙结构, 实现了电导率与反应活性在不同深度上的合理分布, 从而有效提高了电化学性能。梯度阳极不仅增强了阳极与电解质之间的界面反应效率, 而且显著改善了离子和电子的传输路径, 有力支撑了电池的性能提升, 逐渐成为阳极优化的一大研究热点。Fu 等^[46-47]提出了梯度阳极 SOFC 的三维数值模型, 并对建模和优化进行了验证, 通过背散射电子成像定量分析了微观结构, 与实验数据相比, 优化后的孔隙率和粒径分布的最大值分别提高了 17.10% 和 37.42%。Timurkutluk 等^[48]研究了梯度阳极微观结构对微管 SOFC 性能的影响, 结果表明, 孔隙度梯度可以增强气体传输和整体电池性能。Gao 等^[49]的研究首次分析了梯度孔隙阳极对残余应力的影响, 结果表明, 梯度孔隙的阳极显著提高了 SOFC 的机械兼容性, 同时能保持较高的电化学性能, 提供了一种通过控制阳极孔隙率来优化 SOFC 性能的可靠方法。

另一大研究热点是根据优化方案建立各种优化模型, 旨在采用不同的微观结构优化模型来提升电池综合性能。这类研究主要集中在利用数值模拟和多尺度建模, 深入探讨孔隙率、颗粒大小、比表面积及 TPB 分布等关键参数的综合优化方案, 为优化设计提供了坚实的理论基础, 并为后续制备工艺的发展奠定了数据支持。Abdullah 等^[50]假设电极粒子是随机填充的球体, 建立了一个完整的多尺度极化模型, 结果表明, 优化后的微观结构可以抵消工作温度降低带来的不利影响, 非线性梯度电极 SOFC 的输出功率提高了 28%, 而且在中低温下能保持高温的性能。Marmet 等^[51]采用数字材料设计框架优化了电极, 认为该优化方法对微观结构的描述较为恰当, 对性能的预测结果要优于实验。Fu 等^[52]分析了阳极 Ni 团聚与性能退化, 采用综合模型和响应面法对初始阳极微观结构参数进行了优化, 结果表明, 优化后的 SOFC 在 0.6 V 下的平均功率密度提高了 11.9%, 而衰退程度降低了 69%。Zhao 等^[53]采用三维重建和人工生成相结合的二维晶格玻尔兹曼方法, 研究了电极的传质过程和动态性能, 将 3 种人工方法(高斯滤波、随机球体和纤维棒体)生成的微

观结构进行比较,结果表明,由随机球体法得到的有效扩散系数和电池性能远高于高斯滤波法和纤维棒体法。Lu 等^[54]通过多尺度三维层析成像与建模相结合的方法,对微观结构进行了优化,结果表明,阳极中嵌入的指状微观通道可使质量输运提高 250%,渗透率提高 2~3 个数量级,将海绵层的孔隙率增加 10%以上,其有效输运参数呈指数倍增加。Parhizkar 等^[55]为了减缓 SOFC 在长期运行中的衰退速率,开发了基于退化的优化框架,进行了与衰退机制相关的微观结构优化,并推导出了电费最低的运行条件,结果表明,优化运行条件后可使电力成本降低 7.12%;在此基础上,后续研究中^[56]又开发了基于退化的能量管理的综合热力学模型和优化框架,结果表明,在长期运行中,基于退化的优化更有利于提高整体性能,系统生产率能提高 7.4%。Wu 等^[57]提出了一种基于非均匀功能层的优化方案,在阳极功能层中形成非均匀分布的导电颗粒,结果表明,最佳阳极功能层的厚度随着粒径的增大而增大,而且当粒径较大时,电池性能随着阳极功能层的厚度增加而提升。Machaj 等^[58]将计算流体力学用于优化阳极功能层,优化后的微观结构使得燃料在阳极内部的分布更均匀,当孔隙率增加 30%时,电池功率甚至可以提高 15%,但是当孔隙率高于 0.49 时,进一步增大孔隙率对结果的影响不大。

2.2 阳极微观结构优化的实验制备研究

基于实验手段的阳极微观结构优化也成为了研究焦点,大量的实验研究致力于通过精确控制材料成分、改善制备工艺和调整微观结构参数,进一步提升 SOFC 阳极性能。Shri Prakash 等^[59]详细介绍了制备优化 NiO-YSZ 复合粉末以及 Ni-YSZ 阳极所用的各种合成方法,还详细讨论了 Ni-YSZ 阳极的失效原因并提出了延长稳定性的策略。Seo 等^[60]在阳极-电解质界面,通过介观结构的修饰提高了 SOFC 电化学性能。Mehran 等^[61]通过优化操作条件和改变微观结构,提高了 Ni-YSZ 阳极的耐硫性,实现了 SOFC 的

稳定运行,在特定条件下,其研制的阳极能降低 7 倍 SOFC 的性能退化。Faes 等^[62–63]基于实验设计的结构化方法,优化了氧化还原稳定性增强的微观结构,结果表明,样品再氧化后的膨胀直接受到孔隙率的影响,首次还原后的 Ni 颗粒呈圆形,经过一个氧化还原循环后, Ni 颗粒含有微孔隙,在加湿还原气氛下稳定保持了超过 300 h。Bischof 等^[64]基于完整电池架构的改进工艺,优化了 Ni-GDC 阳极微观结构,电解质的厚度降低了 2 μm ,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 和 0.7 V 的工作条件下,电池的电流密度提高了 38%。Timurkutluk 等^[65]通过挤压和浸涂技术制备了微管阳极支撑型 SOFC,并对微观结构的重要参数进行了系统优化,在 800 $^{\circ}\text{C}$,优化后的单电池功率由 0.136 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升到 0.49 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,优化后的电堆最大功率约为 26 W。Pirou 等^[66]介绍了一种新型单片金属支撑 SOFC 的设计、制造和测试,经过优化制造工艺的关键参数,使电池整体的耐用性提高了 100 倍,并表明密封成分和组装方法是电池耐久性的关键。

在实验优化的策略中,指状阳极逐渐成为研究热点,直孔通道由于其出色的传输特性而引起关注。Li 等^[67]在之前的实验基础上^[30],在阳极内渗透 BaO 并成功地一步制备了 Ni 基阳极,在 850 $^{\circ}\text{C}$ 的工作温度下,由活性炭和氢气分别做原料时,电池功率为 505 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 825 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,而且指状阳极的运行更稳定,燃料利用率提升达 23.4%。Sha 等^[68]采用新型相转化结合流延技术,制备了一种 NiO 阳极基底掺杂 ZrO_2 的指状孔,还浸渍了 $\text{Ni}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 作为催化剂,优化后的电池显著提升了甲烷干重整能力,在 750 $^{\circ}\text{C}$, CH_4 和 CO_2 的转化率分别从 49.65% 和 55.2% 提高到 69.3% 和 67.2%。Lu 等^[69]采用相反转技术制备了直孔微通道的阳极,结果表明,嵌入的指状孔隙显著提升了传质能力,与常规海绵状结构相比该能力提高了 4 倍。Tian 等^[70]表明首次采用自组织方法成功制备了具有高度有序分布的蜂窝状直孔 Ni 基阳极,结果如图 2 所示。

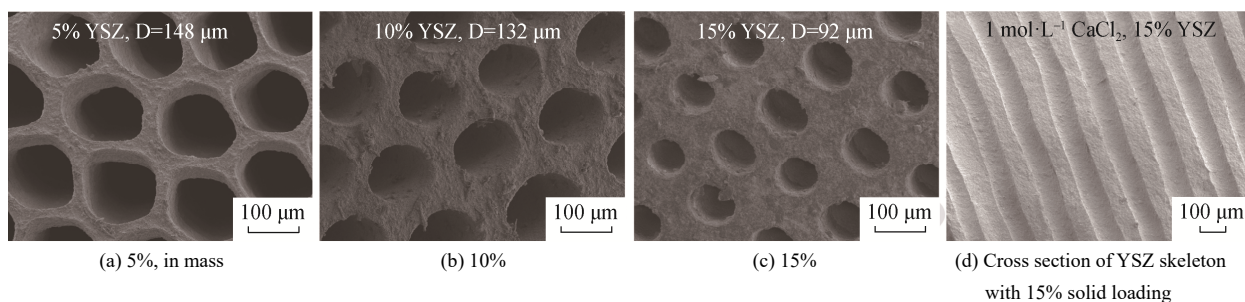


图 2 具有不同负载量的 YSZ 骨架表面照片^[70]

Fig. 2 Surface images of YSZ skeletons with different solid loading^[70]

此外,学者们还利用各种方法制备了优化阳极,为优化微观结构提供了可靠的实践支持和丰富的实验数据。Ai 等^[71]采用浆料旋涂法制备了阳极功能层,优化了 Ni-SDC 阳极的性能,有效降低了电极极化和欧姆损耗。Chen 等^[72]采用相反转铸造法、丝网印刷法和浸渍法成功制备了双层阳极 SOFC,确定了高孔隙率、低弯曲度的阳极功能层让电池性能显著提高,而且最佳阳极功能层的厚度为 7.6 μm 。Cubero 等^[73]采用 CO_2 激光系统对阳极进行了激光熔化处理,得到 NiO-YSZ 共晶层状微观结构,在 800 $^{\circ}\text{C}$,优化后样品的极化电阻降低约一半,证实了激光表面处理能优化阳极陶瓷微观结构。Hauch 等^[74]的测试结果显示,在 800 $^{\circ}\text{C}$,优化后的 Ni-YSZ 长期衰退程度降低至 0.35%/kh,而且粒径分布的致密性和精细度越高,越有益于电极性能。Wang 等^[75]优化设计了阳极支撑微管 SOFC 的通道几何形状,并采用相反转辅助挤出法制备,对比后可知,在保证机械强度的前提下,多通道设计可以缩短阳极气体扩散的路径,降低气体传递阻力,从而提高电化学性能。

3 SOFC 阳极微观结构的新型优化方法

值得注意的是,SOFC 阳极微观结构的优化是一项复杂且庞大的系统工程,仅仅考虑单独的参数优化难以获得更佳的效果。现在,各种新型优化方法不断发展,并开始广泛应用到 SOFC 阳极微观结构的优化研究之中。这些新型优化方法不仅推动了阳极性能的进一步改善,也为 SOFC 的高效稳定运行提供了新的思路。

3.1 阳极微观结构的新型仿真优化

从微观结构拓扑构型方面入手的优化研究

正在兴起,推动了对微观结构影响机理更深层级的认识。利用多目标拓扑优化的方法进行优化设计,复合材料各种性能,包括热膨胀系数、弹性系数、体积模量、剪切模量等均能提升,甚至能得到具有负泊松比和负热膨胀系数的新型材料^[76]。这种根据目标函数主动设计高性能结构的方法,现已成功应用到 SOFC 微观结构的研究之中。Li 等^[77]以最小化热膨胀系数为目标,基于渐近均匀化方法进行二维优化,得到了 2 种阳极微观结构,结果如图 3a 所示,优化后的微观结构具有较低的热膨胀系数,能够有效消除热失配。He 等^[78]开展了一系列阳极和阴极的微观结构拓扑优化研究,走在该领域的前沿。针对 Ni-YSZ 阳极的微观结构,以最大化反应电流为目标,采用了多相水平集方法和伴随法进行三维拓扑优化,优化后的微观结构由 Ni 颗粒嵌入 YSZ 支架组成,该支架沿阳极厚度方向呈柱状,结果如图 3b 所示。Liu 等^[79]利用均匀化理论将 SOFC 的微观结构与宏观性能联系起来,结果表明,基于深度学习的均匀化框架能够加速 SOFC 微观结构的连续建模,为微观结构优化提供有利手段。Pejman 等^[80]开发了一种多目标多物理密度的拓扑优化框架,解决了最大化离子电导率和最小化刚度的多目标问题,并以体积分数和最大运行温度为约束条件,结果表明,其方法在不同载荷情况下具有适用性,有助于更好地理解 SOFC 复合材料微观结构的设计。综上所述,多目标拓扑优化方法对 SOFC 电极微观结构优化,能实现特定形貌的结构设计,获得性能更优的微观结构,这种研究思路将在未来不断发展壮大。

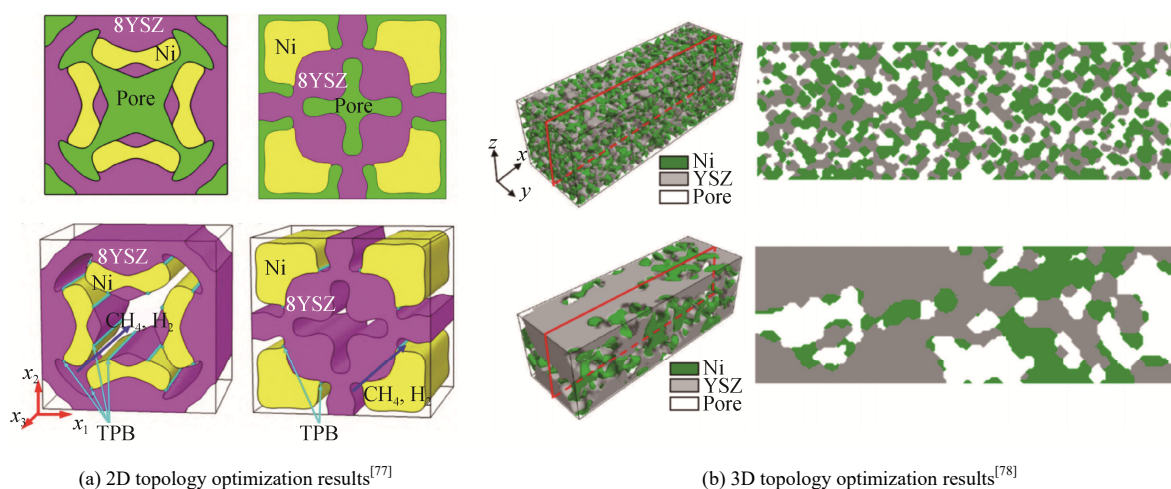


图 3 Ni-YSZ 阳极微观结构
Fig. 3 Ni-YSZ anode microstructure

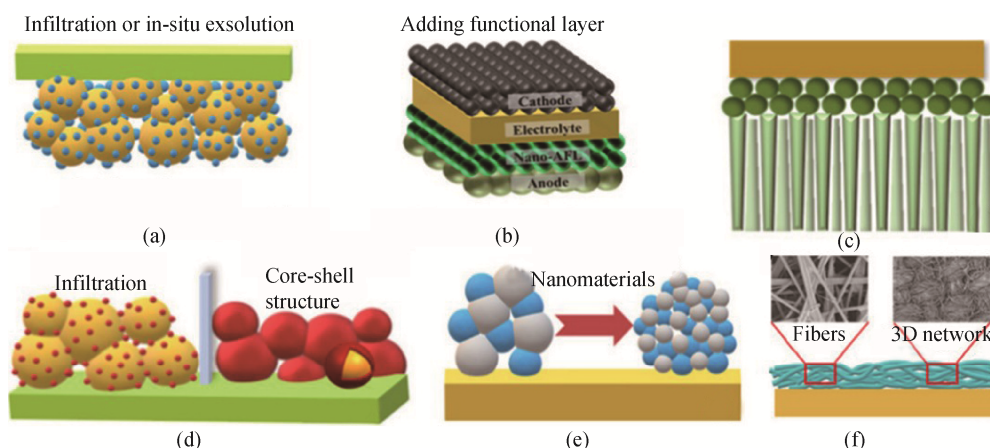
此外, 为了实现多目标优化的效果, 大量研究人员将人工智能和改进算法结合到 SOFC 微观结构的优化研究中, 旨在探索高效可靠的优化方案, 加速优化过程, 同时提升预测模型的准确性和优化设计的适应性, 为 SOFC 阳极微观结构优化开辟了新的路径。Gholaminezhad 等^[81]对甲烷燃料 SOFC 的微观结构进行了多目标优化, 以有效反应面积、总电导率和平均孔隙半径为目标函数, 以最大化系统效率和功率密度为多尺度目标, 确定了 SOFC 阳极最佳的电子和离子粒径分别为 $0.40\ \mu\text{m}$ 和 $0.26\ \mu\text{m}$, 电子体积分数为 59%, 孔隙率为 0.48, 最优方案下的工作效率为 52%, 功率密度为 $0.699\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Buchaniec 等^[82]提出了一种基于进化算法的新型优化方法, 利用遗传算法和粒子群算法将 16 个微观结构参数组合进行优化, 在不同工作温度下得到了最佳的微观结构并可视化, 优化后微观结构的 TPB 密度提升约 50%, 电流密度提升约 2 倍。Epting 等^[83]结合了相场粗化模型、微观结构空间分析和连续介质多物理场模拟, 开发了一个全分辨率的 4D 模型, 定义初始微观结构的独立参数至少 11 个, 采用了机器学习模型分析了 SOFC 运行 1000 h 以后的微观结构和性能变化, 结果将指导优化电极的制备。Lyu 等^[84]提出了一种将长短期记忆神经网络和动态电化学阻抗谱相结合的方法, 在无须提前了解退化机制的情况下, 根据历史测试数据精确预测了电流电压和电化学阻抗谱(EIS)特征的未来演变, 该方法在时域和频域的预测结果令人满意, 有望将 EIS 的测试时间减少一半以上。Xia 等^[85]提出了人工神经网络与非支配排序遗传算法相结合的智能优化框架, 针对 SOFC 的三维网状梯形流场的结构参数进行了多目标优化, 与传统平行流场相比, 优化结果的氧气摩尔浓度更高、电流密度分布更均匀, 该方法有助于下一代 SOFC 流场的优化设计。Sciazko 等^[86]首次通过机器学习辅助图像处理框架, 定量重建了 SOFC 电极中碳沉积的三维结构, 在 FIB-SEM 对阳极样品无树脂渗透的测量基础上, 开发了一种多输入的神经网络来识别未填充的孔隙, 推进了碳沉积的定量调查和缓解阳极退化的策略研究。Sebdani 等^[87]在之前实验获得的阳极最佳 Ni-YSZ 体积分数基础上, 引入了一种新的设计范式, 生成了一系列优化后的微观结构, 还利用了人工神经网络算法和遗传算法对所提出的蒙特卡罗技术的参数控制进行了串联调制, 使得各向同性和各向异性的 TPB 长度分别增长了 3 倍和 5 倍。Fei 等^[88]开发了一种基于

SOFC 的新型电力、淡水和热空气三联产系统, 采用多目标优化方法, 优化后的系统能产生 2.1 MW 电力、837 g/h 的淡水和 $57\ \text{m}^3/\text{h}$ 热空气, 效率为 43.5%。Kishimoto 等^[89]提出了一种基于生成对抗网络的结构生成模型, 用于合成 SOFC 阳极的人工多孔微观结构, 该方法可以准确控制体积分数进行训练, 得到多样化的真实微观结构, 有助于构建电极的制造和评估过程的数字孪生。Suzue 等^[90]提出了一种基于随机结构重构技术和晶格玻尔兹曼方法的 SOFC 阳极建模新方案, 用于阳极微观结构的性能评估和优化, 通过处理横断面的显微图像, 得到各相的分辨图像, 并根据显微图像的两点相关函数重构了三维模型, 预测结果表明最佳烧结温度约为 $1350\ ^\circ\text{C}$ 。Yan 等^[91–92]利用人工智能辅助的多目标优化, 研究了 SOFC 的起始粉末粒度、粒度分布和成孔剂含量等参数对过电位、衰退速率的影响, 结果说明, 利用人工智能方法可以帮助更好地预测起始微观结构参数对最终电化性能的影响。

3.2 阳极微观结构的新型制备优化

纳米 3D 打印技术的创新性发展, 为高性能、可操控的复合材料的设计与制备开创了新的时代。通过纳米 3D 打印技术, 实现 SOFC 微观结构的精准打印, 调控电极构成, 提高材料催化活性, 进而提升整体性能^[93]。Hu 等^[94]总结了目前 SOFC 电极材料的先进制备的研究进展, 结果如图 4 所示。其中, 阳极微观结构的方法包括: 1) 阳极基底表面的渗透或原位出溶; 2) 纳米级功能层的添加; 3) 指状直孔的设计。阴极微观结构的方法包括: 1) 表面渗透和构建核壳结构; 2) 纳米材料的引用; 3) 纳米棒、纳米纤维、海胆状或者 3D 网格等特定形态。

Tang 等^[95]总结了脉冲激光沉积(PLD)用于 SOFC 制备的研究进展, 认为 PLD 技术可以用于设计和制造新型异质结构, 通过调整沉积过程的参数和控制材料晶体结构, 提高稳定性与电化性能。Yang 等^[96]采用包括 3D 打印技术和 PLD 在内的全新制造工艺, 设计了具有特定形状的微观结构, 测量结果显示表面氧交换系数提高了 3 个数量级, 反应活性显著增强。Tian 等^[97]认为 3D 打印和蜂窝材料的集成, 将会在先进电化领域诞生巨大机会, 并总结了现已报道的技术手段, 包括微立体光刻($\mu\text{-SLA}$)系统、数字微镜器件(DMD)等, 得到的微观结构最小特征尺寸约 $0.6\ \mu\text{m}$ 。Shin 等^[98]总结了原子层沉积(ALD)方法用于设计 SOFC 微观结构的研究

图 4 阳极与阴极先进制备方法示意图^[94]Fig. 4 Schematic of advanced fabrication methods for anode and cathode^[94]

进展, 在处理超薄厚度、致密形态、指状孔结构的情况时具有巨大优势, 并指出在设计新型纳米结构时, 直孔通道的研究前景价值更高。Rahumi 等^[99]研究了一种单步湿法合成 NiO-SDC 胶体墨水的新型方法, 用于 SOFC 阳极层的纳米结构喷墨打印, 油墨溶液中稳定的纳米颗粒尺寸为 11.85 nm 且保持 6 个月不变, 在致密的电解质上, 使用商用级喷墨打印机成功制备了厚度为 15~25 μm 的多孔阳极, 具有较高的催化活性, 极化电阻降低 80% 以上。Asmedianova 等^[100]提出一种新颖的微观结构优化方法, 结合了 3D 喷墨打印和逐层激光处理来定制 Ni-GDC 阳极的微观结构, 结果表明, 随着激光曝光值的增加, 孔隙率增加了 2 倍, 平均孔径从 0.2~0.3 μm 增加到了 2~5 μm , 烧结收缩率降低 80%, 电导率明显提高, 这种方法为制造具有定制形态的 SOFC 阳极创造了可能性。

4 总结与展望

为了提升 SOFC 性能和寿命, 学术界开展了多方面多领域的优化研究, 其中针对阳极微观结构的优化已取得较为可靠的成果, 而且多年来一直是研究热点, 各种新型优化方法不断推陈出新。SOFC 阳极微观结构的观测成像及三维重构作为基石, 支撑了微观结构的仿真模拟及实验制备, 更为后续持续的优化研究提供了可靠方法和真实数据。本文主要从仿真模拟、实验制备、新型仿真、新型制备 4 个方面论述了 SOFC 阳极微观结构优化的研究进展。

总体来看, SOFC 阳极微观结构优化研究已经从特征参数优化走向多目标综合优化, 不再局限于单独某一项性能的提升, 而是期望在电化学、热力

性能、稳定性等多方面均有突破。随着先进优化方法的不断加入, 研究人员对阳极微观结构与 SOFC 综合性能关系的理解更加深入, 能够主动设计特定微观结构的形貌并制备出真实的样品进行验证。多目标优化必将在未来的 SOFC 阳极微观结构优化中大放异彩, 制备形貌可控的样品将打开一道新的大门。

在此基础上, 本文认为未来的研究方向主要有:

1) 通过现代的先进表征技术更全面地量化 SOFC 生命周期中的微观结构演变情况。在现有的观测及三维重构基础上, 系统地研究 SOFC 烧结制备、工作运行、性能衰退等不同状态下的微观结构情况, 未来的图像处理和改进算法具有提供全面了解 SOFC 微观结构和行为的巨大潜力。更重要的是, 有必要制订相关标准来准确地比较 SOFC 微观结构的量化结果, 现阶段的研究人员强烈地感觉到缺乏系统的标准来深度理解微观结构。

2) 将仿真模拟与实验制备紧密结合, 探索效果最佳的阳极微观结构。通过在阳极装饰某些特殊形貌的材料, 设计出性能更加优异的电极, 加强梯度阳极和指状阳极的研究。通过主动设计阳极微观结构, 广泛利用多目标优化方法, 实现与预期性能一致的电极的成功制备。通过操作条件和制备工艺的调整, 提出更多增强 SOFC 阳极稳定性的方案。

3) 人工智能与大数据的结合在 SOFC 优化领域受到越来越多的关注, 利用机器学习确定优化参数和最佳模型, 而非盲目尝试, 将节省大量资料, 为了设计功能独特的阳极, 深度学习将会是强有力的工具。在制备具有特殊形态的电极微观结构时, 纳米 3D 打印技术是实用且经济的技术, 有望应用

于微观结构优化设计领域，为先进电极的成功制备提供可能。

参考文献:

- [1] ZARABI GOLKHATMI S, ASGHAR M I, LUND P D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 161: 112339.
- [2] TIMURKUTLUK B, MAT M D. A review on micro-level modeling of solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(23): 9968–9981.
- [3] ZHANG Y C, SHANG S P, LIU S T. A novel implementation algorithm of asymptotic homogenization for predicting the effective coefficient of thermal expansion of periodic composite materials[J]. *Acta Mech Sin*, 2017, 33(2): 368–381.
- [4] KHAN M S, LEE S B, SONG R H, et al. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni-YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 35–48.
- [5] MALZBENDER J, STEINBRECH R W. Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2007, 173(1): 60–67.
- [6] IZZO J R, JOSHI A S, GREW K N, et al. Nondestructive reconstruction and analysis of SOFC anodes using X-ray computed tomography at sub-50 resolution[J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(5): B504.
- [7] EL-AMIRI A, SAIFI A, ELHASSNAOUI A, et al. Control of solid oxide fuel cells damage using infrared thermography[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(20): 11695–11703.
- [8] SHIMURA T, JIAO Z J, SHIKAZONO N. Dependence of solid oxide fuel cell electrode microstructure parameters on focused ion beam–Scanning electron microscopy resolution[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(47): 22373–22380.
- [9] KENNOUCHE D, CHEN-WIEGART Y K, RISCOE C, et al. Combined electrochemical and X-ray tomography study of the high temperature evolution of Nickel–Yttria Stabilized Zirconia solid oxide fuel cell anodes[J]. *J Power Sources*, 2016, 307: 604–612.
- [10] BRUS G, IWAI H, SCIAZKO A, et al. Local evolution of anode microstructure morphology in a solid oxide fuel cell after long-term stack operation[J]. *J Power Sources*, 2015, 288: 199–205.
- [11] KISHIMOTO M, IWAI H, SAITO M, et al. Quantitative evaluation of solid oxide fuel cell porous anode microstructure based on focused ion beam and scanning electron microscope technique and prediction of anode overpotentials[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(10): 4555–4563.
- [12] CRONIN J S, CHEN-WIEGART Y K, WANG J, et al. Three-dimensional reconstruction and analysis of an entire solid oxide fuel cell by full-field transmission X-ray microscopy[J]. *J Power Sources*, 2013, 233: 174–179.
- [13] WILSON J R, KOBSIRIPHAT W, MENDOZA R, et al. Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode[J]. *Nat Mater*, 2006, 5(7): 541–544.
- [14] TAN K S, LAM C K, TAN W C, et al. A review of image processing and quantification analysis for solid oxide fuel cell[J]. *Energy AI*, 2024, 16: 100354.
- [15] LEE K R, CHOI S H, KIM J, et al. Viable image analyzing method to characterize the microstructure and the properties of the Ni/YSZ cermet anode of SOFC[J]. *J Power Sources*, 2005, 140(2): 226–234.
- [16] TAILLON J A, PELLEGRINELLI C, HUANG Y L, et al. Improving microstructural quantification in FIB/SEM nanotomography[J]. *Ultramicroscopy*, 2018, 184(Pt A): 24–38.
- [17] CUI D X, SCIAZKO A, KOMATSU Y, et al. Three dimensional microstructures of carbon deposition on Ni-YSZ anodes under polarization[J]. *J Energy Chem*, 2023, 87: 359–367.
- [18] HWANG H, AHN J, LEE H, et al. Deep learning-assisted microstructural analysis of Ni/YSZ anode composites for solid oxide fuel cells[J]. *Mater Charact*, 2021, 172: 110906.
- [19] GORTE R J, VOHS J M. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2009, 14(4): 236–244.
- [20] TIMURKUTLUK B, ARI A, ALTAN T, et al. Evaluation of anode support microstructure in solid oxide fuel cells using virtual 3D reconstruction: A simulation study[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 82: 1157–1170.
- [21] VIVET N, CHUPIN S, ESTRADA E, et al. Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: A three-dimensional study by FIB-SEM tomography[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(23): 9989–9997.
- [22] VIVET N, CHUPIN S, ESTRADA E, et al. 3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(18): 7541–7549.
- [23] SHIKAZONO N, KANNO D, MATSUZAKI K, et al. Numerical assessment of SOFC anode polarization based on three-dimensional model microstructure reconstructed from FIB-SEM images[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(5): B665.
- [24] MOUSSAOUI H, LAURENCIN J, GAVET Y, et al. Stochastic geometrical modeling of solid oxide cells electrodes validated on 3D reconstructions[J]. *Comput Mater Sci*, 2018, 143: 262–276.
- [25] KAPUN G, MAJOROVITS E, ŠTURM S, et al. The microstructural reconstruction of variously sintered Ni-SDC cermets using focused ion beam scanning electron microscopy nanotomography[J]. *Materials*, 2024, 17(13): 3068.
- [26] XIANG Y, DA Y L, ZHONG Z, et al. Thermo-mechanical stress analyses of solid oxide fuel cell anode based on three-dimensional microstructure reconstruction[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(38): 19791–19800.
- [27] XIANG Y, DA Y L, SHIKAZONO N, et al. Quantitative study on solid oxide fuel cell anode microstructure stability based on 3D microstructure reconstructions[J]. *J Power Sources*, 2020, 477: 228653.
- [28] HOLZER L, MÜNCH B, IWANSCHITZ B, et al. Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(17): 7076–7089.
- [29] LIU Y, SHAO Z P, MORI T, et al. Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells—Now and future[J]. *Mater Rep Energy*, 2021, 1(1): 100003.
- [30] HAN T T, LI L, XIE Y J, et al. New insights into single-step fabrication of finger-like anode/electrolyte for high-performance direct carbon solid oxide fuel cells: Experimental and simulation studies[J]. *Appl Energy*, 2024, 354: 122206.
- [31] HUA B, ZHANG W Y, LI M, et al. Improved microstructure and performance of Ni-based anode for intermediate temperature solid

- oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2014, 247: 170–177.
- [32] LIAN-HE L I, CHAO J I N, JIANG L I U. Preparation of cone-shaped anode-supported SOFC by phase inversion [J]. *Chin J Power Sour*, 2010, 34(3): 265–267.
- [33] MENG X X, GONG X, YIN Y M, et al. Microstructure tailoring of YSZ/Ni-YSZ dual-layer hollow fibers for micro-tubular solid oxide fuel cell application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(16): 6780–6788.
- [34] LIU Y, LIU N, TAN X Y. Preparation of microtubular solid oxide fuel cells based on highly asymmetric structured electrolyte hollow fibers[J]. *Sci China Chem*, 2011, 54(5): 850–855.
- [35] RAMADHANI F, HUSSAIN M A, MOKHLIS H, et al. Optimization strategies for solid oxide fuel cell (SOFC) application: A literature survey[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 76: 460–484.
- [36] CONNOR P A, YUE X L, SAVANIU C D, et al. Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(23): 1800120.
- [37] SHIMURA T. The use of anisotropic microstructures to modify solid oxide cell electrodes [Z]. *Nanoengineered Materials for Solid Oxide Cells*. IOP Publishing, 2023.
- [38] KOYAMA M, TSUBOI H, HATAKEYAMA N, et al. Development of three-dimensional porous structure simulator for optimizing microstructure of SOFC anode[J]. *ECS Trans*, 2007, 7(1): 2057–2064.
- [39] BANIASSADI M, GARMESTANI H, LI D S, et al. Three-phase solid oxide fuel cell anode microstructure realization using two-point correlation functions[J]. *Acta Mater*, 2011, 59(1): 30–43.
- [40] TIMURKUTLUK B, ALTAN T, TOROS S, et al. Engineering solid oxide fuel cell electrode microstructure by a micro-modeling tool based on estimation of TPB length[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(24): 13298–13317.
- [41] TIMURKUTLUK B, CIFLIK Y, ALTAN T, et al. Synthetical designing of solid oxide fuel cell electrodes: Effect of particle size and volume fraction[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(73): 31446–31458.
- [42] ZHENG K Q, NI M. Reconstruction of solid oxide fuel cell electrode microstructure and analysis of its effective conductivity[J]. *Sci Bull*, 2016, 61(1): 78–85.
- [43] OSTROVSKIY Y, SAQIB M, HONG J, et al. Optimization of SOFC anode microstructure for performance and highly scalable cells through graded porosity[J]. *J Electrochem Soc*, 2024, 171(4): 044509.
- [44] RAZMI A R, SHARIFI S, VAFAEENEZHAD S, et al. Modeling and microstructural study of anode-supported solid oxide fuel cells: Experimental and thermodynamic analyses[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 54: 613–634.
- [45] ZENG S M, XU M, PARBEY J, et al. Thermal stress analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell: Effects of anode porosity[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(31): 20239–20248.
- [46] FU P, LI X H, CHEN J, et al. Modeling and optimizing of anode-supported solid oxide fuel cells with gradient anode: Part I. Model description and validation by experiments[J]. *Numer Heat Transf Part A Appl*, 2019, 76(12): 925–948.
- [47] FU P, SHI H N, SONG Y S, et al. Modeling and optimizing of anode-supported solid oxide fuel cells with gradient anode: Part II. Optimization and discussion[J]. *Numer Heat Transf Part A Appl*, 2019, 76(12): 949–966.
- [48] TIMURKUTLUK C, ALTAN T, ONBILGIN S, et al. Design and optimization of functionally graded anode electrode with integrated functional layer for microtubular solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(20): 38118–38127.
- [49] GAO M M, WANG K, SONG D X, et al. Stress relief in solid oxide fuel cells by leveraging on the gradient porosity design in anode layers[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2024, 232: 125900.
- [50] ABDULLAH T, LIU L. Simulation-based microstructural optimization of solid oxide fuel cell for low temperature operation[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(31): 13632–13643.
- [51] MARMET P, HOLZER L, HOCKER T, et al. Multiscale-multiphysics model for optimization of novel ceramic MIEC solid oxide fuel cell electrodes [J]. *Int J Multiphys*, 2024, 18(2): 58–83.
- [52] FU Q R, TIAN C Y, HUN L M, et al. Ni agglomeration and performance degradation of solid oxide fuel cell: A model-based quantitative study and microstructure optimization[J]. *Energy*, 2024, 289: 129997.
- [53] ZHAO H F, ZHOU J, ZONG Z, et al. Three-dimensional reconstruction and optimization of porous fuel electrode in reversible solid oxide cells based on the Lattice Boltzmann method[J]. *Electrochim Acta*, 2024, 476: 143702.
- [54] LU X K, TAIWO O O, BERTEI A, et al. Multi-length scale tomography for the determination and optimization of the effective microstructural properties in novel hierarchical solid oxide fuel cell anodes[J]. *J Power Sources*, 2017, 367: 177–186.
- [55] PARHIZKAR T, ROSHANDEL R. Long term performance degradation analysis and optimization of anode supported solid oxide fuel cell stacks[J]. *Energy Convers Manag*, 2017, 133: 20–30.
- [56] PARHIZKAR T, HAFEZNEZAMI S. Degradation based operational optimization model to improve the productivity of energy systems, case study: Solid oxide fuel cell stacks[J]. *Energy Convers Manag*, 2018, 158: 81–91.
- [57] WU C R, YANG Z R, HUO S, et al. Modeling and optimization of electrode structure design for solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(31): 14648–14664.
- [58] MACHAJ K, KUPECKI J, NIEMCZYK A, et al. Numerical analysis of the relation between the porosity of the fuel electrode support and functional layer, and performance of solid oxide fuel cells using computational fluid dynamics[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 52: 936–951.
- [59] SHRI PRAKASH B, SENTHIL KUMAR S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 36: 149–179.
- [60] SEO H, KISHIMOTO M, NAKAGAWA T, et al. Mechanism of improved electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by mesostructural modification of electrode–electrolyte interface[J]. *J Power Sources*, 2021, 506: 230107.
- [61] MEHRAN M T, KHAN M Z, LEE S B, et al. Improving sulfur tolerance of Ni-YSZ anodes of solid oxide fuel cells by optimization of microstructure and operating conditions[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(24): 11202–11213.
- [62] FAES A, FUERBRINGER J M, MOHAMEDI D, et al. Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode supported solid oxide fuel cell. Part I: Microstructure optimization[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(17): 7058–7069.
- [63] FAES A, WUILLEMIN Z, TANASINI P, et al. Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode

- supported solid oxide fuel cell. Part II: Electrical, electrochemical and microstructural characterization of tape-cast cells[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(21): 8909–8917.
- [64] BISCHOF C, NENNING A, MALLEIER A, et al. Microstructure optimization of nickel/gadolinium-doped ceria anodes as key to significantly increasing power density of metal-supported solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(59): 31475–31487.
- [65] TIMURKUTLUK C, TIMURKUTLUK B, KAPLAN Y. Experimental optimization of the fabrication parameters for anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(43): 23294–23309.
- [66] PIROU S, TALIC B, BRODERSEN K, et al. Durability enhancement of novel monolithic metal supported Solid oxide fuel cells through processing optimizations[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(29): 11017–11028.
- [67] LI L, XIE Y J, HAN T T, et al. BaO-modified finger-like nickel-based anode for enhanced performance and durability of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Fuel*, 2024, 368: 131656.
- [68] 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[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(17): 29155–29163.
- [69] LU X, LI T, TAIWO O O, et al. Study of the tortuosity factors at multi-scale for a novel-structured SOFC anode[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2017, 849: 012020.
- [70] TIAN Y T, GUO X, WU P P, et al. Preparation and evaluation of Ni-based anodes with straight open pores for solid oxide fuel cells[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 153244.
- [71] AI N, ZHE L, TANG J K, et al. Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing Ni/Samaria-doped ceria anode functional layer[J]. *J Power Sources*, 2008, 185(1): 153–158.
- [72] CHEN X, LIN J, SUN L, et al. Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing the active anode functional layer[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 298: 112–120.
- [73] CUBERO A, PEÑA J I, LAGUNA-BERCERO M A. Optimization of Ni-YSZ solid oxide fuel cell anodes by surface laser melting[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 335: 39–43.
- [74] HAUCH A, BRODERSEN K, CHEN M, et al. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability[J]. *Solid State Ion*, 2016, 293: 27–36.
- [75] WANG B, LI T, LIN Y Z, et al. Enhancing multi-channel electrode structures in ceramic fuel cells: Influence of channel geometry on mass transport and electrochemical performance[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(20): 37833–37843.
- [76] LI X, GAO L B, ZHOU W Z, et al. Novel 2D metamaterials with negative Poisson's ratio and negative thermal expansion[J]. *Extreme Mech Lett*, 2019, 30: 100498.
- [77] LI Q Q, DUAN Y Q, CHAI D, et al. Topology optimization of microstructure of solid-oxide fuel cell anode to minimize thermal mismatch[J]. *Int J Energy Res*, 2021, 45(2): 3214–3230.
- [78] HE A, GONG J M, ONISHI J, et al. Three-dimensional topology optimization of Ni-YSZ anode for solid oxide fuel cells *via* multiphase level-set method[J]. *Nano Energy*, 2022, 103: 107817.
- [79] LIU X H, ZHOU S H, YAN Z L, et al. Correlation between microstructures and macroscopic properties of nickel/yttria-stabilized zirconia (Ni-YSZ) anodes: Meso-scale modeling and deep learning with convolutional neural networks[J]. *Energy AI*, 2022, 7: 100122.
- [80] PEJMAN R, NAJAFI A R. Multiphysics topology optimization of a multifunctional structural battery composite[J]. *Struct Multidiscip Optim*, 2023, 66(3): 46.
- [81] GHOLAMINEZHAD I, JAFARPUR K, PAYDAR M H, et al. Multi-scale multi-objective optimization and uncertainty analysis of methane-fed solid oxide fuel cells using Monte Carlo simulations[J]. *Energy Convers Manag*, 2017, 153: 175–187.
- [82] BUCHANIEC S, SCIAZKO A, MOZDZIERZ M, et al. A novel approach to the optimization of a solid oxide fuel cell anode using evolutionary algorithms[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 34361–34372.
- [83] EPTING W K, LEI Y K, MASON J H, et al. Optimization of SOFC electrode microstructures with long term performance modeling and machine learning[J]. *ECS Trans*, 2021, 103(1): 909–919.
- [84] LYU Z W, WANG Y G, SCIAZKO A, et al. Prediction of fuel cell performance degradation using a combined approach of machine learning and impedance spectroscopy[J]. *J Energy Chem*, 2023, 87: 32–41.
- [85] XIA L, KHOSRAVI A, HAN M F, et al. Artificial intelligence based structural optimization of solid oxide fuel cell with three-dimensional reticulated trapezoidal flow field[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(72): 28131–28149.
- [86] SCIAZKO A, KOMATSU Y, NAKAMURA A, et al. 3D microstructures of solid oxide fuel cell Ni-YSZ anodes with carbon deposition[J]. *Chem Eng J*, 2023, 460: 141680.
- [87] SEBDANI M M, BANIASSADI M, JAMALI J, et al. Designing an optimal 3D microstructure for three-phase solid oxide fuel cell anodes with maximal active triple phase boundary length (TPBL)[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40(45): 15585–15596.
- [88] FEI Z J, SU Z G, KUMAR N B, et al. Clean and sustainable power/fresh water/hot air production scheme based on solid oxide fuel cell feed by apricot stone biomass: A multi-attribute optimization[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2023, 180: 808–826.
- [89] KISHIMOTO M, MATSUI Y, IWAI H. Conditional generative adversarial network for generation of three-dimensional porous structure of solid oxide fuel cell anodes with controlled volume fractions[J]. *J Power Sources*, 2023, 580: 233411.
- [90] SUZUE Y, SHIKAZONO N, KASAGI N. Modeling of SOFC anodes based on the stochastic reconstruction scheme[J]. *ECS Trans*, 2007, 7(1): 2049–2055.
- [91] YAN Z, HE A, HARA S, et al. Modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) electrodes from fabrication to operation: Correlations between microstructures and electrochemical performances[J]. *Energy Convers Manag*, 2019, 190: 1–13.
- [92] YAN Z, HE A, HARA S, et al. Modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) electrodes from fabrication to operation: Microstructure optimization *via* artificial neural networks and multi-objective genetic algorithms[J]. *Energy Convers Manag*, 2019, 198: 111916.
- [93] TIAN X Y, TODOROKI A, LIU T F, et al. 3D printing of continuous fiber reinforced polymer composites: Development, application, and prospective[J]. *Chin J Mech Eng Addit Manuf Front*, 2022, 1(1): 100016.
- [94] HU S M, LI J, ZENG Y, et al. A mini review of the recent progress of electrode materials for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Phys*

- Chem Chem Phys, 2023, 25(8): 5926–5941.
- [95] TANG M J, NIU Y H, MUHAMMAD W, et al. Advances in solid oxide fuel cell electrolyte fabrication by pulsed laser deposition[J]. Int J Hydrog Energy, 2024, 50: 618–632.
- [96] YANG G E, NAM S H, HAN G, et al. Achieving fast oxygen reduction on oxide electrodes by creating 3D multiscale micro-nano structures for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(43): 50427–50436.
- [97] TIAN X C, ZHOU K. 3D printing of cellular materials for advanced electrochemical energy storage and conversion[J]. Nanoscale, 2020, 12(14): 7416–7432.
- [98] SHIN J W, GO D, KYE S H, et al. Review on process-microstructure-performance relationship in ALD-engineered SOFCs[J]. J Phys Energy, 2019, 1(4): 042002.
- [99] RAHUMI O, SOBOLEV A, RATH M K, et al. Nanostructured engineering of nickel cermet anode for solid oxide fuel cell using inkjet printing[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(8): 4528–4536.
- [100] ASMEDIANOVA A, MALBAKHOVA I, LOGUTENKO O, et al. A novel approach to tailoring the microstructure and electrophysical properties of Ni/GDC-based anodes by combining 3D-inkjet printing and layer-by-layer laser treatment[J]. Ceram Int, 2024, 50(8): 13508–13516.

Research Progress on the Optimization of Anode Microstructure in Solid Oxide Fuel Cells

DU Yufeng, HUANG Ye, ZHENG Huaan, SHI Tongqiang, ZHANG Xu, ZHANG Lei, WEI Tao
(Shaanxi Hydrogen Energy Research Institute Co., Ltd., Xi'an 712046, China)

Extended Abstract

As a promising advanced energy device, the solid oxide fuel cell (SOFC) has garnered increasing attention in recent years due to rapid development and substantial achievements. Compared to other types of fuel cells, SOFCs have the advantages of an all-solid-state structure that facilitates assembly, a lack of reliance on precious metal catalysts, broad fuel compatibility, and favorable chemical reaction rates and transport kinetics. The SOFC electrode is a high-temperature-resistant, porous composite material with a complex geometric configuration at the microstructural level. These microstructural parameters play a crucial role in influencing SOFC performance. In fact, the cell's lifespan and efficiency are intimately tied to the microstructure of the electrode. Therefore, optimizing the microstructure of the anode is significant for addressing existing challenges in SOFC technology. Such optimization can lead to a deeper understanding of the mechanisms underlying the microstructure's functional role and provide a foundation for designing high-performance electrodes.

At present, research on the optimization of SOFC anode microstructure spans multiple fields and approaches. Advances in experimental techniques and simulation methods have enabled the quantification and virtual reconstruction of the SOFC anode microstructure, while improved fabrication methods have provided a more reliable basis for structural control. Consequently, research on optimizing the SOFC anode microstructure is expanding, with numerous emerging simulation and experimental approaches. This paper firstly reviews the current research status on anode microstructure, covering key materials of SOFC, characterization methods, three-dimensional reconstruction, quantitative simulations, and fabrication techniques. Subsequently, progress in anode optimization research, including simulation, experimental preparation, novel simulation techniques, and innovative fabrication methods, is discussed. Overall, SOFC anode microstructure optimization research has evolved from single-parameter improvement toward multi-objective optimization, with the aim of achieving breakthroughs not only in electrochemical performance but also in thermal performance and stability. This paper concludes with a summary and perspective, providing insights to guide further research on SOFC anode microstructure optimization.

Summary and prospects To enhance the performance and lifespan of SOFCs, the academic community has undertaken multidisciplinary and multifaceted optimization research. Among these efforts, optimizing the microstructure of electrodes has yielded increasingly reliable results and remains a focal area of study, with numerous innovative approaches continuously emerging. The integration of advanced optimization methods has deepened researchers' understanding of the relationship between anode microstructure and the overall performance of SOFCs, enabling the intentional design of specific microstructural morphologies and the preparation of real samples for validation. Multi-objective optimization is anticipated to play a prominent role in future microstructural studies, opening new pathways for developing SOFC samples with controllable morphologies to further advance microstructural optimization.

Based on this foundation, the future directions for research include:

1) Employing modern advanced characterization techniques to comprehensively quantify the evolution of SOFC microstructure throughout its lifecycle. Building upon current observation and three-dimensional reconstruction techniques, future research should systematically investigate microstructural changes in various states, including sintering preparation, operation, and degradation. Advances in image processing and analytical algorithms hold significant potential for providing a thorough understanding of SOFC

microstructural behavior.

2) Integrating simulation and experimental preparation closely to identify the most effective anode microstructure. By decorating anodes with materials featuring specific morphologies, researchers can design electrodes with superior performance, promoting research into gradient anodes and anode modification. Active design of anode microstructures, with extensive use of multi-objective optimization methods, will allow for the successful fabrication of electrodes that meet anticipated performance targets. Further stability-enhancing strategies for SOFC anodes could be achieved by adjusting operating conditions and preparation techniques.

3) Increasing attention is being given to the combination of artificial intelligence (AI) and big data in SOFC optimization. Using machine learning to identify optimized parameters and ideal models, rather than relying on trial-and-error, can significantly streamline resource use. Deep learning will be a powerful tool in designing unique functional anodes. Additionally, nanoscale 3D printing—an economical and practical technology for producing electrodes with special microstructural features—holds great promise in microstructure optimization design and may facilitate the successful fabrication of advanced electrodes.

Keywords solid oxide fuel cell; anode; microstructure; optimization