

复合阳极共烧制备致密 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ 连接体薄膜的研究

王松林^{*,1,2} 凤 仪² 王东生¹ 孟广耀³

(¹ 铜陵学院机械工程系, 铜陵 244061)

(² 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

(³ 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)陶瓷连接材料的低成本薄膜化制备是现在公认的技术难题。为了改善传统 NiO/YSZ 阳极与 LaCrO_3 基连接材料的共烧匹配性能, 将化学性质稳定的 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (YCCZ)连接材料创造性地引入到 NiO/YSZ 阳极中, 制备 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2, m/m/m)三相复合阳极, 并进行烧结特性、微观结构、电导率、热膨胀系数等系列性能的对比测试, 结果表明 NiO/YSZ/YCCZ 新型复合阳极具有优良的综合性能。以 NiO/YSZ/YCCZ 为支撑体, 采用浆料浸渍法制备湿膜, 1400 °C 空气条件下共烧, 成功制备致密 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ 连接体薄膜。

关键词: 陶瓷连接材料; 薄膜; 共烧; SOFC

中图分类号: O611.6; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)04-0779-06

Fabrication of Dense $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ Interconnect Thin Membrane on Composite Anode Support by Co-firing

WANG Song-Lin^{*,1,2} FENG Yi² WANG Dong-Sheng¹ MENG Guang-Yao³

(¹Department of Mechanical Engineering, Tongling University, Tongling, Anhui 244061, China)

(²Department of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(³Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Developing cost-effective methods to prepare ceramic interconnect thin membrane for solid oxide fuel cell (SOFC) stacks is currently considered as a major technical obstacle. In order to improve co-firing compatibility of the traditional anode support NiO/YSZ with LaCrO_3 -based interconnects, chemically stable interconnect material of $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (YCCZ) was introduced to NiO/YSZ anode. Triple-phase composite NiO/YSZ/YCCZ with the weight ratio of 6:4:2 was prepared, and then examined as novel anode support. Sintering character, microstructure, electrical conductivity, and thermal expansion coefficient of the composite anode were respectively investigated in detail as a function of YCCZ addition. Results indicate the NiO/YSZ/YCCZ anode has excellent overall performance. Furthermore, by using a simple and cost-effective drop-coating/co-firing process, dense $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ interconnect thin membrane was successfully prepared on the novel NiO/YSZ/YCCZ anode support. This work provides a simple technical solution for dense ceramic interconnect fabrication for YSZ-based SOFC stacks.

Key words: ceramic interconnect; thin membrane; co-firing; SOFC

收稿日期: 2011-10-14。收修改稿日期: 2011-11-29。

国家自然科学基金(No.21171131)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wsl-hf@126.com, Tel: 0562-2614855

固体氧化物燃料电池(SOFC)因具有能量利用率高、燃料适用范围广、对环境污染小等优点而倍受关注^[1-3]。为了获得具有实用价值的高输出功率,需要用连接材料(连接体)将多个 SOFC 单电池串联起来组成电池堆。连接材料的使用环境异常苛刻,因此需要满足一系列特殊的性能要求^[4-5]。中低温运行的平板型 SOFC 可使用高温合金作为连接材料^[6],但对于高温运行的管式 SOFC 则只能使用陶瓷连接材料。

LaCrO₃ 和 YCrO₃ 基的钙钛矿型氧化物是最有希望的 SOFC 陶瓷连接材料^[7-11]。当前大量的研究集中在 LaCrO₃ 上,已发展出一系列优化材料性能的方法,例如:A 位和 B 位掺杂^[12],非化学计量比控制^[13],掺入少量的电解质材料^[14],加入烧结助剂^[15],使用高活性的超细粉体等。研究表明,少量 Cr 缺位可显著促进 LaCrO₃ 在空气中的烧结和电导性能。La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-δ}(LCC)在 1 250 °C 空气中烧结可获得 97.7% 的高致密度,850 °C 时电导率达到 62 S·cm⁻¹,是一种具有优良综合性能的 SOFC 陶瓷连接材料^[13]。

LaCrO₃ 在 1 300 °C 以下与最经典的电解质材料 YSZ(氧化钇稳定的氧化锆)具有良好的化学稳定性,但是在电池制备温度下(通常为 1 400 °C 以上),它们之间会发生化学反应并生成高电阻的 La₂Zr₂O₇ 相,这就严重限制了 LaCrO₃ 材料在 YSZ 基 SOFC 上的应用^[16]。较之 LaCrO₃,YCrO₃ 基连接材料的烧结和电导性能更差,但是却具有更高的化学稳定性。在 SOFC 制备温度下,YCrO₃ 不会与 YSZ 发生化学反应而生成影响电池性能的杂相。通过在 A 位和 B 位分别掺杂 Ca 和 Zn 可以大大优化 YCrO₃ 材料的烧结和电导性能。Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Zn_{0.1}O_{3-δ}(YCCZ)具有优良综合性能,是一种特别适合于 YSZ 基 SOFC 的连接材料^[17]。

当前,连接材料所面临的更大难题是如何开发利用低成本的制备技术(如共烧技术)来进薄膜化的制备。美国西屋电气公司先后采用化学气相沉积(CVD)和电化学气相沉积技术(EVD)在管式 SOFC 上制备掺杂 LaCrO₃ 致密薄膜^[18];美国 SWPC 公司则利用等离子喷涂技术制备致密 LaCrO₃ 连接材料^[19]。但是这些技术均因成本太高,严重限制了其商业化应用。

掺杂铬酸盐不仅是性能优良的 SOFC 连接材料,同时还是一种很有发展前景的阳极材料,有望解决传统镍基阳极因使用碳氢燃料而造成的阳极

积碳问题^[20-22]。因此,将连接材料引入到传统的 Ni 基阳极中在技术上是切实可行的。为了改善 NiO/YSZ 阳极支撑体与 LaCrO₃ 基连接材料的共烧匹配性能,探索连接材料与阳极支撑体的双层共烧的薄膜化制备工艺,在本论文中,利用自燃烧工艺合成 YCCZ 和 LCC 超细粉体,将与 YSZ 具有良好化学相容性的 YCCZ 粉体引入到 NiO/YSZ 阳极中进行掺杂改性,详细研究少量 YCCZ 掺杂对 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极的烧结性能、微观结构、电导率,以及热膨胀系数等的影响。以 NiO/YSZ/YCCZ 三相复合阳极为支撑体,以具有优良综合性能 LCC 连接材料为薄膜化制备对象,采用浆料浸渍法,进行双层共烧的连接材料薄膜化制备研究。

1 实验部分

1.1 复合阳极支撑体试样制备

分别按照 Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Zn_{0.1}O_{3-δ} 和 La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-δ} 的化学计量比配料,采用自燃烧工艺合成高活性的超细粉体^[13,17]。自燃烧所形成的黑色粉末前驱体在 800 °C 煅烧 2 h 以去除残留的碳。将 NiO(兰州金川金属材料技术有限公司)、YSZ(型号:YSZ-F-DM-8.0,江西九江泛美亚高科技材料有限公司)和 YSCZ 粉体按照 6:4:x(x=0,2,m/m/m)混合,以乙醇为介质球磨 24 h 后干燥,在单轴油压机上,360 MPa 压力下分别压制成片状(φ 15×0.8 mm)和条形(50×5×1.8 mm)坯体。片状坯体在 1 000 °C 下预烧 2 h;条形试样在 1 400 °C 空气中烧结 4 h,随后在纯 H₂ 中 750 °C 还原 3 h。加热速率恒定为 100 °C·h⁻¹。

1.2 浆料浸渍法制备 LCC 连接材料薄膜

浆料浸渍法(drop-coating process)是一种可靠性较高的薄膜制备技术,已经成功应用于制备致密 SOFC 电解质薄膜^[23-24]。将 LCC 粉体、分散剂、粘结剂和乙醇混合球磨 24 h,得到稳定的浆料,浆料中固含量控制在 10%。利用浆料浸渍涂膜法,在经过预烧后的片状阳极坯体上制备 LCC 湿膜,自然干燥,再置于高温炉中 1 400 °C 空气气氛下烧结 4 h。升温速率在 400 °C 之前固定为 1 °C·min⁻¹,400 °C 之后为 2 °C·min⁻¹。

1.3 性能表征

粉体和烧结试样的相分析在 Philips PW 1730 型 XRD 衍射仪上进行,使用 Cu 靶 Kα 线,λ=0.154 178 nm。烧结样品的相对密度用 Archimedes 排液法测量。用 KYKY 1010B 型(China)扫描电镜进

行样品的微结构观察。使用四端子测量技术,用银丝为探针,利用万用表(H.P. multimeter, Model 34401)在纯 H_2 中 500~850 $^{\circ}\text{C}$ 范围内测量条形试样烧结后的电导率。使用热膨胀仪(SHIMADZU50)测定样品在空气中的热膨胀系数(TEC),升温速率均恒定为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度范围为由室温到 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。利用实验用泡点仪(中国科学技术大学固体化学与无机膜研究所),对双层共烧并还原后的连接材料薄膜进行氮气渗透性能测试,氮气测试压力范围 0.1~1.0 MPa。

2 结果与讨论

2.1 NiO/YSZ/YCCZ 三相复合阳极性能研究与表征

2.1.1 XRD 相结构分析

图 1 所示为 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2, m/m/m)三相复合阳极在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 空气中烧结 4 h,再在 750 $^{\circ}\text{C}$ 的纯氢中还原 3 h 后的 XRD 图。由图中可以看出,复合阳极中的 NiO 已完全转变为金属 Ni,图中只对应出现了 YSZ、Ni 和 YCCZ 3 个相的衍射峰,而无其他衍射峰存在,表明在 SOFC 的制备条件下,YCCZ 在 NiO/YSZ 阳极中化学性质稳定,不会与 YSZ 或 NiO 发生反应而生成其他影响电池性能的杂相。

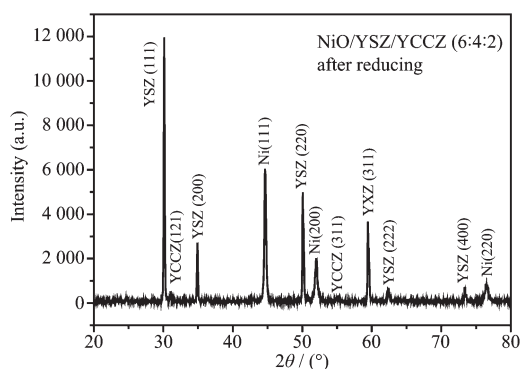


图 1 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极在 750 $^{\circ}\text{C}$ 纯氢中还原 3 h 后的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the sintered NiO/YSZ/YCCZ anodes after reducing in pure H_2 at 750 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h

2.1.2 相对密度和 SEM 微结构分析

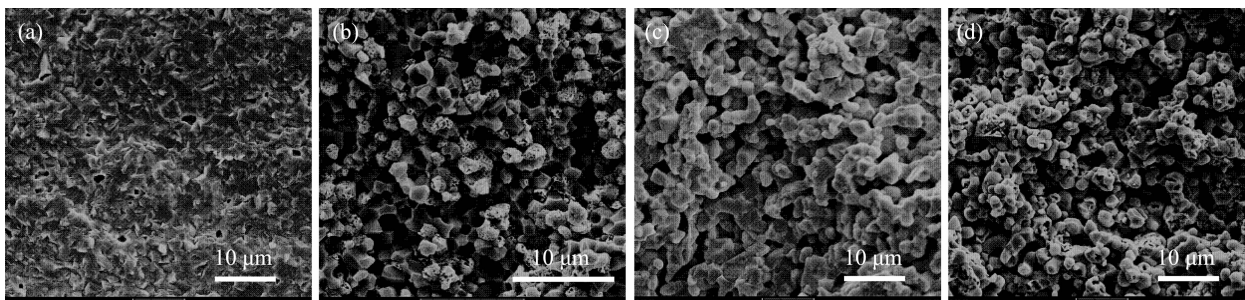
见表 1 所示,NiO/YSZ(6:4, m/m)阳极在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h 后的相对密度达 97.2%, H_2 中充分还原后的相对密度为 71.3%。三相复合阳极 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2)在还原前后的相对密度分别为 81.7%和 62.5%,均低于 NiO/YSZ 阳极。由于基体中的 NiO 还原为金属 Ni 会产生一定量的体积收缩,因此还原后阳极的孔隙率较还原前有显著增加。阳极在还原后的孔隙由两部分组成,即烧结时形成的孔隙和 NiO 还原所形成的孔隙。YCCZ 连接材料具有良好的化学稳定性,少量 YCCZ 掺入会对 NiO 和 YSZ 粒子的烧结起到一定隔离和阻碍作用,因此 NiO/YSZ/YCCZ 烧结后的孔隙率(18.3%)相对于 NiO/YSZ 的孔隙率(2.8%)有明显增加。虽然 NiO/YSZ/YCCZ 三相复合阳极中的 NiO 含量低于 NiO/YSZ 阳极,但是在还原后却获得了 37.5%的高孔隙率,远大于 NiO/YSZ 还原后的孔隙率(28.7%)。实验结果表明,YCCZ 的掺入对 NiO/YSZ 阳极孔隙率的提高具有促进作用。

图 2 所示为 NiO/YSZ 和 NiO/YSZ/YCCZ 阳极试样在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h 后的断面 SEM 照片。由图中可以看出,NiO/YSZ 在还原前具有均匀致密的微观结构,基体中只有很少量的针状闭气孔存在(图 2a),而 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极只在部分粒子间产生了烧结融合,基体中存在着大量的明显孔洞(图 2c)。这两种微观形貌对比再次表明 YCCZ 对 NiO/YSZ 的烧结起着一定的阻碍作用。由于阳极中的 NiO 还原会发生体积收缩,形成多孔的金属 Ni 粒子,因而在试样中产生均匀细小的多孔结构,见图 2b 所示。Ni/YSZ/YCCZ 复合阳极在还原前就存在大量不均匀孔隙,因而在还原后孔隙较 Ni/YSZ 试样明显增加且大小分布不均匀(图 2d),这种大量且宽的孔隙分布有利于燃料气与阳极的充分接触,提高阳极的催化性能。从粒子尺寸来看,Ni/YSZ 粒子尺寸均匀细小,粒子平均直径约为 1 μm (图 2b),而 Ni/YSZ/YCCZ 的粒子尺寸有所增大,约为 1~3 μm (图 2d),表明 YCCZ 的掺入促进了部分粒子的烧结长

表 1 NiO/YSZ 和 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极的主要性能参数

Table 1 Characteristics of NiO/YSZ and NiO/YSZ/YCCZ composite anode

Composite anode	Weight ratio	Relative density before reducing / %	Porosity after reducing / %	Conductivity at 700 $^{\circ}\text{C}$ in H_2 / ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Thermal expansion coefficient (TEC) / K^{-1}
NiO/YSZ	6:4	97.2	28.7	311.5	1.28×10^{-5}
NiO/YSZ/YCCZ	6:4:2	81.7	37.5	222.3	1.14×10^{-5}



(a) and (b) NiO/YSZ; (c) and (d) NiO/YSZ/YCCZ; (a), (c) Before reducing; (b), (d) After reducing

图 2 NiO/YSZ 和 NiO/YSZ/YCCZ 阳极在 1 400 °C 烧结 4 h 后的断面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the fracture surfaces of NiO/YSZ and NiO/YSZ/YCCZ anode after sintered at 1 400 °C for 4 h

大。这可能是由于 YCCZ 中含有少量的 Zn (10mol%), Zn 具有良好的促进烧结作用^[12,17], 因而有利于部分粒子的烧结长大。

2.1.3 电导率

在纯 H₂ 气氛下, NiO/YSZ(6:4) 阳极与 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2) 三相复合阳极(还原后)在 500~850 °C 温度范围内的电导率见图 3 所示。可以看出, 两种样品的电导率均随着温度的增加而减小, 呈现出明显的金属电导特性。Ni 基阳极在还原性气氛下的电导率主要是由基体中金属 Ni 的电导性能决定的, 即由基体中金属 Ni 组成网状的连续相主导了材料的电导性能。YCCZ 也具有一定的电导性能, 但电导率较低, 在纯 H₂ 条件下只有约 1 S·cm⁻¹^[17], 并且在基体中的含量较少, 因此 YCCZ 对 NiO/YSZ/YCCZ 复合基体的电导贡献可忽略不计。YCCZ 的掺入使得 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极中的 NiO 含量较 NiO/YSZ 阳极有所降低, 由 60% 降低到 50% (m/m), 因此 NiO/YSZ 在纯 H₂ 气氛中的电导率较高, 并且表现出更加明显的金属电导特性。NiO/YSZ/YCCZ 还原后基

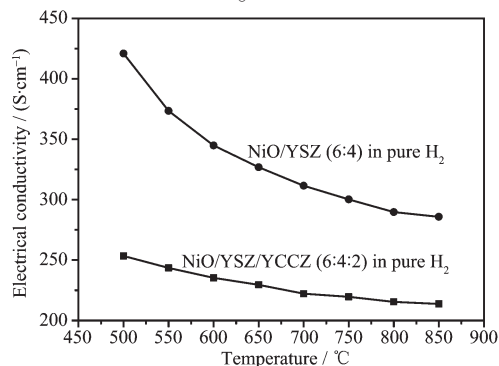


图 3 NiO/YSZ(6:4) 和 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2) 阳极(还原后)在纯 H₂ 中的电导率与温度关系曲线

Fig.3 Temperature dependence of the electrical conductivity of NiO/YSZ (6:4) and NiO/YSZ/YCCZ (6:4:2) anodes (after reducing) in pure H₂

体中的金属 Ni 仍然可以保持连续的网络结构, 因此 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极在纯 H₂ 中仍具有较高的电导率, 700 °C 时电导率达到 222.3 S·cm⁻¹, 完全可以满足 SOFC 阳极的电导性能要求。

2.1.4 热膨胀系数(TEC)

为了尽可能地减小在 SOFC 制备和操作条件下电池组件之间所产生的热应力, SOFC 阳极支撑体的热膨胀系数(TEC)要与其它电池组件, 如电解质、连接材料等的 TEC 相匹配。图 4 所示为 NiO/YSZ(6:4) 和 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2) 复合阳极(还原前)在 30~1 000 °C 的温度范围内空气中的热膨胀曲线。由曲线的斜率可以计算得到 NiO/YSZ 和 NiO/YSZ/YCCZ 的 TEC 分别为 1.28×10⁻⁵ K⁻¹ 和 1.14×10⁻⁵ K⁻¹ (见表 1), 表明少量 YCCZ 的掺入使得 NiO/YSZ 阳极的热膨胀系数有所降低。YCCZ 连接材料的 TEC 为 1.05×10⁻⁵ K⁻¹^[17], 小于 NiO/YSZ 阳极的 TEC, 因此 YCCZ 的掺入有利于 NiO/YSZ 阳极 TEC 的降低, 使之与 YSZ 电解质(TEC~1.08×10⁻⁵ K⁻¹) 和 LCC 连接材料(TEC~1.15×10⁻⁵ K⁻¹) 的热膨胀系数更接近, 有助于改善阳极支撑体的热匹配性能。

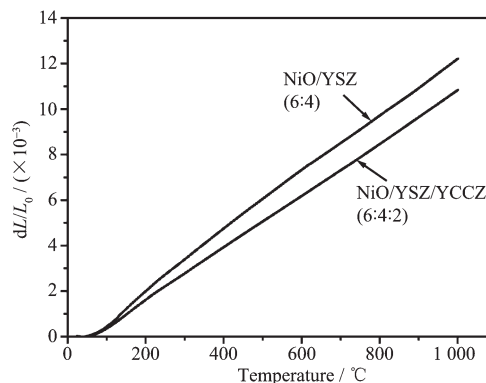
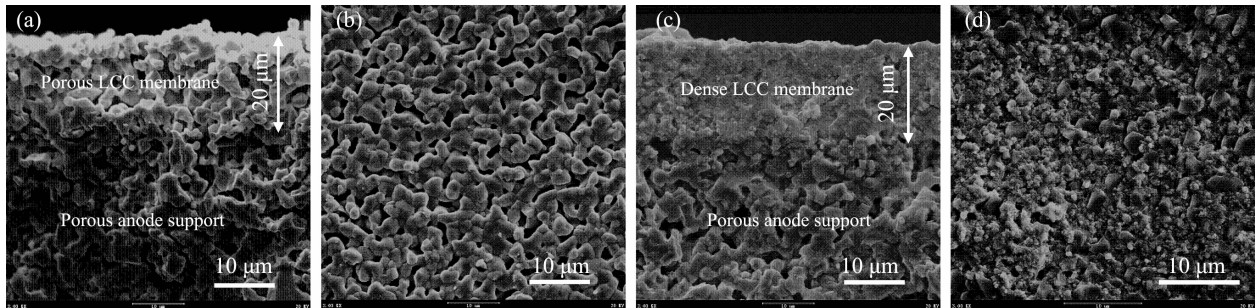


图 4 NiO/YSZ 和 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极的热膨胀曲线
Fig.4 Thermal expansion of the NiO/YSZ and NiO/YSZ/YCCZ composite anodes

2.2 LCC 致密薄膜的制备及表征

以上实验结果表明 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2)三相复合阳极具有优良的综合性能,完全能够满足其作为 SOFC 阳极支撑体的性能要求。采用浆料浸渍法,分别在 NiO/YSZ 和 NiO/YSZ/YCCZ 两种阳极支撑体上制备 LCC 湿膜,自然干燥后在 1400 °C 温度下烧结 4 h。图 5a、5b 所示为以 NiO/YSZ 阳极为支撑体共烧制备的 LCC 薄膜的断面和表面微观形貌

SEM 照片,可以很明显的看出只有部分 LCC 粒子结合到了一起,薄膜呈现多孔结构,没有烧结致密。图 5c 和 5d 为在 NiO/YSZ/YCCZ 支撑体上共烧制备的 LCC 连接材料薄膜的断面和表面微观形貌照片,从图中可以看出 LCC 连接材料薄膜厚度为 20 μm ,表面基本光洁平整,晶粒细小均匀,呈多边形,相互之间紧密接触,薄膜基体中没有明显的针孔等缺陷,表明 LCC 连接材料薄膜已烧结致密。



(a) Fracture surface and (b) surface of LCC membrane co-fired on NiO/YSZ (6:4) support;

(c) Fracture surface and (d) surface of LCC membrane co-fired on NiO/YSZ/YCCZ (6:4:2) support

图5 阳极支撑体共烧制备LCC薄膜的SEM微观形貌照片

Fig.5 SEM images of LCC membrane co-fired on anode supports

为了进一步验证 LCC 连接材料薄膜的致密性,对与 NiO/YSZ/YCCZ 阳极共烧并还原后的 LCC 薄膜进行了氮气渗透性能测试,测试的最大氮气压力为 0.1~1.0 MPa。结果表明,在最大为 1 MPa 的氮气压力下保持 24 h,样品未发生氮气渗漏,表明了 LCC 薄膜完全烧结致密化,薄膜中没有微观裂纹和空洞等会导致氮气渗漏的缺陷存在。图 6 所示为 LCC 薄膜表面的 XRD 衍射图。可以看出,LCC 薄膜呈现纯的正交钙钛矿相结构,表明 LCC 薄膜在阳极支撑体双层共烧条件下没有杂相产生。实验结果表明采用这种低成本的浆料浸渍/共烧工艺,完全能够

在 NiO/YSZ/YCCZ 三相复合阳极衬底上成功制备致密的 LCC 连接材料薄膜。

陶瓷连接材料在 SOFC 中不仅串接电池的两极,而且还起着密封气体的作用,因此必须具备相当高的致密度。但由于连接材料中 Cr 组分的蒸气压较高,在烧结过程中容易挥发,从而导致铬酸镧材料的致密化烧结困难^[25]。Yakokawa^[26]认为烧结性能差的原因是在烧结的初始阶段,在颗粒颈部形成了 Cr_2O_3 薄层,严重阻碍了粒子间的相互接触和进一步长大。当连接材料以薄膜形态在阳极支撑体上空气中共烧的时候,由于薄膜的比表面积远远大于块体的比表面积,所以连接材料薄膜烧结时 Cr 元素的挥发更加严重;另外,烧结过程中产生的液相会在多孔衬底的毛细管力作用下发生部分流失,从而严重影响到薄膜的烧结致密化。因此,薄膜形态的连接材料远比块体材料更加难以烧结。

将少量的 YCCZ 加入到 NiO/YSZ 阳极支撑体中,薄膜和衬底中都含有 Cr 组分,可以看作一个含 Cr 的整体,Cr 元素的挥发发生在整个块体当中,因此在空气条件下高温烧结时,连接材料薄膜上的过度 Cr 挥发就会受到了一定程度的抑制。另外,YCCZ 铬酸盐的掺入会大大优化 NiO/YSZ 衬底与 LCC 薄膜之间的烧结匹配性能。正是这些原因使得

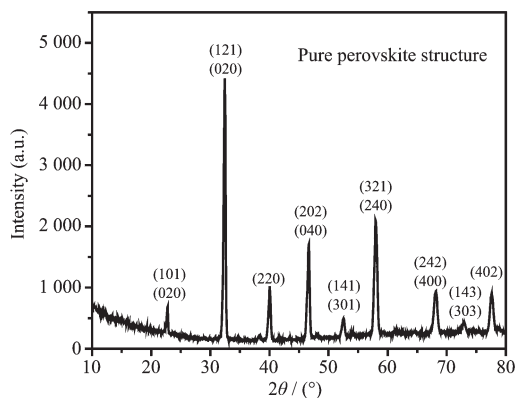


图6 LCC薄膜表面的XRD图

Fig.6 XRD pattern of the LCC interconnect membrane co-fired on NiO/YSZ/YCCZ anode support

LCC 致密薄膜能够通过廉价的共烧工艺在 NiO/YSZ/YCCZ 三相复合阳极衬底上得以成功制备。

3 结 论

将与 YSZ 化学性质稳定的 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Zn_{0.1}O_{3-\delta}$ (YCCZ) 连接材料引入到传统 SOFC 阳极 NiO/YSZ 中,可以显著改善阳极与连接材料之间的共烧匹配性能。新型 NiO/YSZ/YCCZ(6:4:2)三相复合阳极还原后的孔隙率达到 37.5%,较 NiO/YSZ(6:4)的孔隙率有显著增加;NiO/YSZ/YCCZ 在还原性气氛下的电导率较高,700 °C 纯 H_2 中电导率达到 $222.3 S \cdot cm^{-1}$;热膨胀系数为 $1.14 \times 10^{-5} K^{-1}$,较 NiO/YSZ($1.28 \times 10^{-5} K^{-1}$)有所降低,但与 YSZ 电解质和 LCC 连接材料的热膨胀系数更相接近。研究结果表明 NiO/YSZ/YCCZ 三相复合阳极具有优良综合性能,完全能够满足 SOFC 阳极的性能要求。以该 NiO/YSZ/YCCZ 复合阳极为支撑体,采用浆料浸渍法制备湿膜,1400°C 空气条件下共烧,成功制备具有优良综合性能的 $La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-\delta}$ 致密连接材料薄膜。实验结果表明,该复合阳极双层共烧工艺是一个切实可行的低成本制备 YSZ 基 SOFC 致密连接材料薄膜的方法,有望能够解决长期困扰 SOFC 电池堆发展的连接材料的制备难题。

参考文献:

- [1] Jacobson A J. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**(3):660-674
- [2] Liu Q, Dong X H, Xiao G L, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**(48): 5478-5482
- [3] HE Fang(何芳), SUN Li-Ping(孙丽萍), ZHANG Guo-Ying(张国英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(2):281-286
- [4] Singhal S C, Kendall K, translated by HAN Min-Fang(韩敏芳), JIANG Xian-Feng(蒋先锋). *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* (高温固体氧化物燃料电池—原理、设计和应用). Beijing: Science Press, **2007**:147-168
- [5] Minh N Q, Takahashi T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier, **1995**.
- [6] CHENG Ji-Gui(程继贵), QI Hai-Tao(齐海涛), HE Hai-Gen(何海根), et al. *Transact. Mater. Heat Treat.(Cailiao Rechuli Xuebao)*, **2010**,**31**(12):14-18
- [7] Zhu W Z, Deevi S C. *Mater. Sci. Eng.*, **2003**,**A348**:227-243
- [8] Fergus J W. *Solid State Ionics*, **2004**,**171**:1-15
- [9] Sakai N, Yokokawa H, Horita T, et al. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2004**,**1**(1):23-30
- [10] Weber W J, Griffin C W, Lambert B J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1987**,**70**:265-270
- [11] Hatchwell C E, Sammes N M, Tompsetta G A, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**,**19**:1697-1703
- [12] Liu M F, Zhao L, Ding D, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**177**(2):451-456
- [13] Wang S L, Lin B, Chen Y H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **468**(1/2):499-504
- [14] Zhou X L, Ma J J, Deng F J, et al. *Solid State Ionics*, **2007**, **177**:3461-3466
- [15] WANG Song-Lin(王松林), WANG Jin-Wen(王泾文), LIU Xiao-Xue(刘晓雪), et al. *Chinese J. Mater. Sci. Eng.(Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2010**,**28**(6):876-880
- [16] Yamamoto T, Itoh H, Mori M, et al. *J. Power Sources*, **1996**, **61**:219-222
- [17] Wang S L, Lin B, Dong Y C, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **188**:483-488
- [18] Pal U B. *Solid State Ionics*, **1992**,**52**(1/2/3):227-233
- [19] Kuo L J H, Vora S D, Singhal S C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**,**80**(3):589-593
- [20] Liu J, Madsen B D, Ji Z, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**,**5**(6):A122-A124
- [21] LI Mao-Hua(李茂华), LIU Rui-Quan(刘瑞泉). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(2):195-200
- [22] Tao S, Irvine J T S. *Nature Matters*, **2003**,**2**:320-323
- [23] Liu M F, Ding D, Peng R R, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **180**(1):215-220
- [24] Liu M F, Ding D, Zhao F, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**182**(2):585-588
- [25] Group L, Anderson H U. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**,**59**(9): 449-453
- [26] Yokokawa H, Sakai N, Kawada T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**(4):1018-1027