

# 微管 SOFC 复合支撑体 $\text{NiO}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ 的相转化纺丝法制备与性能

Preparation and characterization of composite support  $\text{NiO}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  by phase-conversion spinning method for micro-tubular SOFC

王松林, 徐向棋, 王东生

(铜陵学院 机械工程学院, 安徽 铜陵 244061)

WANG Song-lin, XU Xiang-qi, WANG Dong-sheng

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

**摘要:** 采用固相反应法合成  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  (LCC) 粉体, 用相转化纺丝法制备  $\text{NiO}/\text{LCC}$  (1 : 1) 中空纤维膜, 1400℃ 空气中烧结作为微管固体氧化物燃料电池的复合支撑体。借助粒度分析仪、热分析仪、X 射线衍射仪、扫描电镜、四端子测量仪、热膨胀仪、万能材料试验机等对复合支撑体的粉体粒度、烧结性能、致密度、断面微结构、电导性能、热膨胀性能和抗弯强度进行分析。结果表明: LCC 与  $\text{NiO}$  粉体在 1400℃ 的电池共烧温度下化学性质稳定, 烧结性能良好。微管断面总体呈现表面皮层和内部双层径向平行排列且均匀分布的手指状孔隙结构, 孔隙率达到 60.6%, 还原后的孔隙率增加到 68.1%。纯  $\text{H}_2$  中的电导率随温度升高而降低, 700℃ 时达到  $10.8\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。还原前后的抗弯强度分别为 39.6MPa 和 33.2MPa, 热膨胀系数 TEC 为  $12.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 与其他电池材料相匹配。

**关键词:** 微管固体氧化物燃料电池 (微管 SOFC); 中空纤维膜; 烧结性能; 电导率

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000216

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)02-0042-07

**Abstract:** Using solid-phase reaction process to synthesize  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  (LCC) primary powder, composite hollow fiber membrane of  $\text{NiO}/\text{LCC}$  (1 : 1) was prepared by phase-conversion spinning method and then sintered at 1400℃ in air as micro-tubular solid oxide fuel cells (SOFC) support. The particle size distribution, TG-DTA thermal analysis, structure, morphologies, electrical conductivity, thermal expansion and bending strength were characterized by laser particulate size analyzer, thermal analyzer, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, standard DC four-probe technique, thermal expansion dilatometer and universal material testing machine. Results indicate that LCC and  $\text{NiO}$  powders have considerable chemical and sintering compatibilities at SOFC co-firing temperature (1400℃). The fracture section of the hollow fiber membrane exhibits a sandwich-like structure with homogeneous porous surfaces. Two layers of obviously bigger parallel finger-like pores distribute uniformly between the inner and outer surfaces of the microtubule section. The porosity of the sample is 60.6%, and increases to a relatively high value of 68.1% after reduction. Electrical conductivity of the sintered specimen decreases as the temperature increasing in pure  $\text{H}_2$ . The value reaches  $10.8\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 700℃. Bending strength before and after reduction are 39.6MPa and 33.2MPa respectively. Thermal expansion coefficient (TEC) value of the  $\text{NiO}/\text{LCC}$  hollow fiber membrane gets to  $12.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , which is very close to that of other SOFC components, such as  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  anode and LCC interconnect.

**Key words:** micro-tubular SOFC; hollow fiber membrane; sintering ability; electrical conductivity

固体氧化物燃料电池具有能量转换效率高、环境友好等众多技术优势, 已成为世界各国争相研发

的热点领域之一<sup>[1-3]</sup>。为了获得足够高的电能输出, 必须将 SOFC 单电池组装成电池堆。当前 SOFC 电

池堆的构型主要有平板式和管式两大类<sup>[4]</sup>。平板式 SOFC 采用耐热钢作为单电池片的双极连接板材料,表面用等离子喷涂或 CVD 等工艺制备耐热抗氧化涂层,制备工艺复杂、成本高、电池堆密封困难。较之平板式 SOFC,管式构型具有更突出的优势:有效工作面积大,可以高温下操作( $1000^\circ\text{C}$ );具备更高的能量转换效率,电池堆的密封问题容易解决;方便实现热电联供等。但是管式 SOFC 目前仍面临着一个最大的技术难题,那就是连接材料及其制备技术。

管式 SOFC 对连接材料性能要求极为苛刻,可供选择的材料非常稀少,现在最有发展潜力的是  $\text{LaCrO}_3$  基陶瓷连接材料,但是  $\text{LaCrO}_3$  基材料电导率低、烧结性能差<sup>[5]</sup>。近年来对铬酸镧连接材料进行了大量的改性研究,通过制备高活性粉体、A 位或 B 位的低价元素掺杂、添加烧结助剂等工艺手段使得铬酸镧基连接材料的性能日臻完善,电导率大幅提升,烧结温度降到 SOFC 共烧制备温度(约  $1400^\circ\text{C}$ )以下,初步满足了实用化的性能要求<sup>[6-9]</sup>。但在连接材料的薄膜化制备上,目前还只能通过采用电化学气相沉积(electrochemical vapor deposition, EVD)或等离子喷涂工艺(plasma spraying, PS)来进行<sup>[10]</sup>,这些要求技术难度大、成本高,严重限制了管式 SOFC 的商业化进程。因此,发展低成本的连接材料薄膜化制备技术已成为当务之急。目前,在单电池多层共烧制备致密  $\text{LaCrO}_3$  基连接体薄膜上已取得初步的研究进展<sup>[11-12]</sup>。

管式 SOFC 可以采用阳极支撑,也可以用阴极或电解质支撑,尺寸灵活。如将管式 SOFC 缩小到微管(直径  $< 2\text{mm}$ ),则在微型便携式电源等领域必将具有广阔的应用前景<sup>[13]</sup>。将微管单电池组装成微型电池堆的集电问题目前还未能得到有效解决。有部分研究者利用银丝和导电胶来进行集电<sup>[14]</sup>,但只限制在单电池上且不能满足长期运行需要,因此必须借鉴现有的管式 SOFC 的连接材料制备和集电技术。由于阴极材料的烧结温度偏低,电解质层又要求尽量的薄和致密,因此阴极和电解质均不宜作为微管 SOFC 的支撑体。为了便于利用共烧工艺来制备铬酸镧连接材料,微管 SOFC 宜采用支撑体支撑或阳极支撑。微管 SOFC 支撑体需要满足一系列性能要求,例如,为了便于燃料气高效到达电化学反应区域(阳极/电解质界面),支撑体必须具有良好的孔隙率和孔隙分布;支撑体与连接材料、阳极和电解质材料均要具有良好的化学相容性和烧结匹配性能;在燃料气氛下具有良好的电导性

能;足够的力学性能等。研究表明,将阳极材料  $\text{NiO}$  与连接材料  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  (LCC) 进行复合,可以获得一种性能优良的阳极支撑体材料  $\text{NiO}/\text{LCC}$  (1 : 1),通过廉价的共烧工艺,能够在其表面制备致密铬酸镧连接体薄膜<sup>[15]</sup>。

微管 SOFC 支撑管的制备方法主要有挤出法和相转化纺丝法<sup>[16]</sup>。挤出法制备的支撑管孔隙率低、孔型难以控制、易变形、成本高。相转化纺丝法具有工艺简单、孔隙率高、孔径孔型分布可控等优势<sup>[17]</sup>。本工作选用  $\text{NiO}/\text{LCC}$  复合材料作为微管 SOFC 的支撑体,用相转化纺丝法制备微管,研究微管的烧结性能、孔隙率及分布、还原气氛下的电导性能、弯曲强度及热膨胀性能等,以期寻找到一种工艺简单、性能优良微管 SOFC 支撑体材料。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 微管 SOFC 复合支撑体 $\text{NiO}/\text{LCC}$ 坯体的制备

采用固相反应法制备 LCC 粉体:将分析纯  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉体按  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  的化学剂量比混合,球磨罐中以乙醇为介质低速球磨 48h 后干燥,  $1100^\circ\text{C}$  两次煅烧 20h,球磨粉碎。采用相转化纺丝法制备  $\text{NiO}/\text{LCC}$  中空纤维膜:以聚醚砜(polyethersulfone, PESf) 为聚合物, N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidone, NMP) 为溶剂, 聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP K-30) 为添加剂,所用试剂均为分析纯。将计量好的 PESf 和 NMP 烧杯中混合搅拌 4h,形成溶液,再将 LCC 和  $\text{NiO}$  粉体(兰州金川金属材料技术有限公司)按照质量比 1 : 1 分批次加入,持续搅拌 10h 形成浆料,其间将 PVP K-30 加入浆料中调整黏度。用  $\text{N}_2$  给浆料加压,通过图 1 所示的中

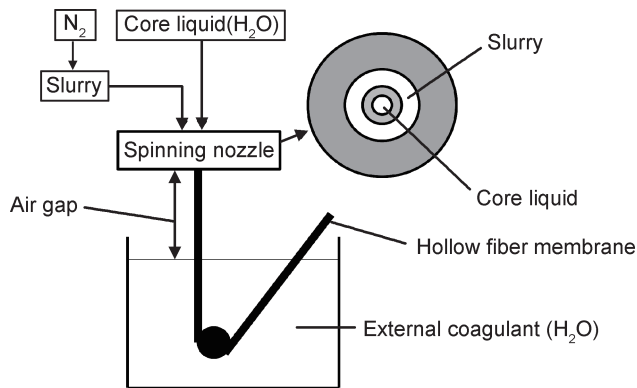


图 1 纺丝法制备中空纤维膜示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hollow fiber membrane prepared by spinning method

空纤维膜纺丝装置(中国科学技术大学无机膜研究所自制)挤出微管坯体。相转化纺丝法制备中空纤维膜的浆料成分和具体工艺参数分别见表 1 和表 2 所示。将所制得的中空纤维膜坯体在 80℃干燥箱中干燥,置于高温炉中 1400℃烧结 4h,随炉冷却至室温,再在纯 H<sub>2</sub> 中 750℃还原 3h,升温速率均控制为 100℃·h<sup>-1</sup>。

表 1 相转化纺丝法制备 NiO/LCC 中空纤维膜的浆料成分(质量分数/%)

Table 1 Slurry compositions of NiO/LCC hollow fiber membrane prepared by phase-inversion spinning method(mass fraction/%)				
LCC	NiO	PESf	NMP	PVP K-30
30.0	30.0	6.0	33.5	0.5

表 2 相转化纺丝法制备 NiO/LCC 中空纤维膜的工艺参数

Table 2 Process parameters of NiO/LCC hollow fiber membrane prepared by phase-inversion spinning method						
Diameter of spinning nozzle (internal/external)/mm	Internal coagulant	External coagulant	Flow rate of the internal coagulant/(mL·min <sup>-1</sup> )	Spinning temperature/℃	Nitrogen pressure on slurry/Pa	Air gap/cm
1.0/2.5	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	20	20	10 <sup>5</sup>	5

1.2 性能表征

用激光粒度分析仪(Coulter LS100,USA)测量 NiO 和 LCC 粉体的粒径分布;坯体烧结过程的热分析在热重-差热分析仪上进行(Shimadzu,DTG-60H),测量温度区间为室温至 1300℃,升温速率为 10℃·min<sup>-1</sup>;在 DIL402C 型热膨胀仪上测定样品热膨胀性能(由水冷式 LVDT 传输器测量样品长度变化,传输器与样品间的感应压力小于 0.2N,空气气氛),测量温度区间为室温至 1000℃,升温速率均为 10℃·min<sup>-1</sup>;用 Philips PW 1730 型 XRD 衍射仪(CuK<sub>α</sub>)对粉体和烧结试样进行物相分析;烧结样品的孔隙率用 Archimedes 排液法测量;样品的微结构用 KYKY 1010B 型扫描电镜观察;用银丝为探针,利用万用表(HP34401)在纯 H<sub>2</sub> 中 500~850℃范围内四端子法测量样品的电导率;三点弯曲强度在 Instron-5566 (America)万能材料试验机上测量。

2 结果与讨论

2.1 粉体粒度及相结构

NiO 粉体以及用固相反应法制备的 LCC 粉体的粒度分布见图 2 所示。可以看出,NiO 粉体的粒度分布范围较窄,粒径在 0.6~2.5μm 之间,d<sub>50</sub>(累计分布达 50%时所对应的粒径)为 1.1μm。LCC 粉体的粒度分布范围在 0.9~6.0μm 之间,d<sub>50</sub>为 2.2μm。与溶胶-凝胶工艺制备相比,固相反应法制备的 LCC 粉体粒径较粗,分布范围更宽。但从技术成本角度考虑,固相反应法更具优势,适合大批量生产。X 射线衍射(图 3)结果表明,用 1100℃固相反应法制备的 LCC 粉体为纯钙钛矿相结构,但其中包含有少量的 CaCrO<sub>4</sub> 第二相(图 3 中 a 曲线)。NiO 粉体为纯立方相结构(图 3

中 b 曲线)。文献报道,La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3-δ</sub> 在 650~1150℃范围内煅烧会出现脱溶出来的 CaCrO<sub>4</sub> 相<sup>[18]</sup>,这与本研究的结果一致。由图 3 中 c 曲线可以看出,当煅烧温度达到 1400℃时,CaCrO<sub>4</sub> 分解重新溶入钙钛矿基体,第二相消失。

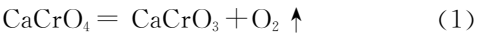


图 3 中 c 曲线是 NiO/LCC 微管坯体在经过 1400℃高温烧结 4h 后的 X 射线衍射图,只出现 NiO 和 LCC 的衍射峰,而没有其他杂相,表明 LCC 与 NiO 在 SOFC 共烧温度下化学性质稳定,没有发生明显的化学反应。

2.2 热分析

图 4 为利用相转化纺丝法制得的 NiO/LCC 中空纤维膜坯体在室温至 1300℃范围内的热分析曲线。可以看出,坯体在 250~600℃区间内约有 10%的质量损失,这是由于坯体中的聚合物 PESf 及残留溶剂 NMP 在该温度下与空气发生了氧化燃烧反应,生成挥发性气体溢出。与之相对应,在 550℃附近出现了 1 个较明显的放热峰,表明在 550℃左右该氧化反应最为明显。在 600~1000℃之间烧结时坯体仍有约 2%的质量损失,且损失速率较为缓慢,同时伴随吸热现象。这主要是由于,残留有机物的继续氧化挥发以及 NiO/LCC 晶粒生长需要吸收能量的综合结果。1050℃后质量基本恒定,表明此时有机物已挥发完全,仍然发生的吸热现象是由于晶粒长大需要吸收能量。

2.3 相对密度和 SEM 微结构分析

微管坯体在 1400℃烧结 4h 后用 Archimedes 排液法测得的孔隙率为 60.6%,H<sub>2</sub> 中还原后的孔隙率增加到 68.1%,孔隙率明显高于传统的挤压烧结工艺。图 5 所示为相转化纺丝法制备的 NiO/LCC 中空纤维膜断面及表面 SEM 照片。可以看出,NiO 与 LCC 具

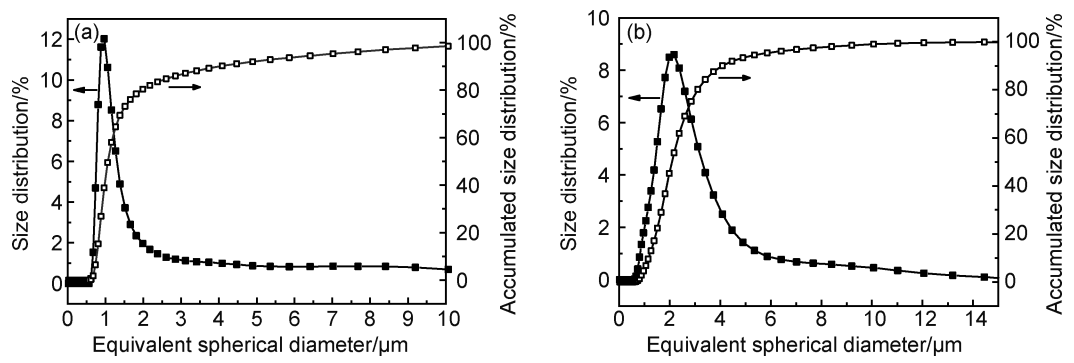


图 2 NiO(a)和 LCC(b)粉体的粒度分布  
Fig. 2 Particle size distribution of NiO powders(a) and LCC powders(b)

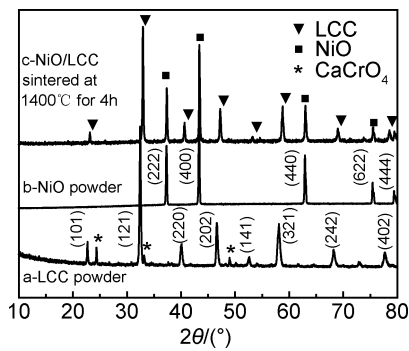


图 3 粉体及烧结样品的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of the powders and sintered specimen

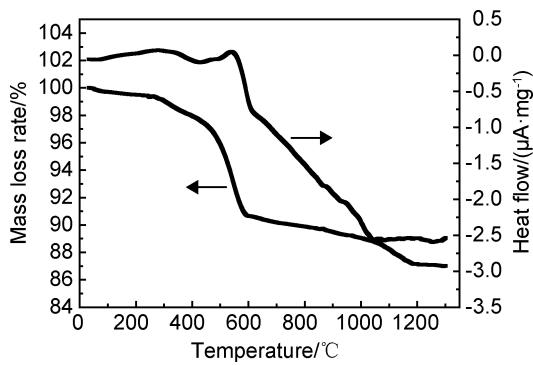


图 4 NiO/LCC 中空纤维膜坯体的 TGA-DTA 热分析曲线  
Fig. 4 TGA-DTA thermal analysis curves of NiO/LCC hollow fiber membrane

有良好的烧结性能,粒子之间烧结熔合良好。除了粒子之间形成的烧结空隙外,微管断面形成了内外两层径向平行排列并且均匀分布的手指状孔隙结构(图 5(a)~(f)),孔径约为  $10\mu\text{m}$ ,长度约为  $100\mu\text{m}$ ,至表皮附近孔径收窄消失。在内外表面形成的是均匀分布的多孔膜皮层(图 5(g),(h)),平均孔径在  $0.5\sim 1\mu\text{m}$  左右,外膜孔径略大于内膜。纤维膜断面总体呈现内外表面皮层和内部手指状孔隙的“三明治”结构,表面孔隙率低,孔径小,内部孔隙率高,孔径大,指状孔沿径向

排列,成为表面膜层的支撑体。这种结构有利于燃料气体的传输和在表面上进一步制作其他电池功能层(阳极层、电解质层或连接材料层),是作为 SOFC 微管支撑体较为理想的孔隙分布状态。

表面膜层和表层以下的指形孔隙具有不同的形成机制。表层主要是旋节分离,表层以下膜孔主要是形核生长机理<sup>[19]</sup>。由于 NMP 与水互溶程度很高,当浆料与水接触时,浆料中的溶剂快速扩散到水中从而发生瞬间分相,在 NiO/LCC 纤维管表面形成较为致密的皮层,经过高温处理除去有机物后即会形成具有细小孔隙且分布均匀的表面层。由于皮层的存在,阻碍了皮层以下浆料中的溶剂 NMP 与水之间的相互扩散,当水进入皮层以内时会瞬间发生分相,形成液滴,即微孔形核(新相)。液滴周围聚合物溶液中溶剂的扩散和流动是微孔生长的主要控制因素。只有液滴前端溶剂的浓度保持相对稳定,且超过某个最小值的条件下才会形成指状孔结构。由于内外凝固剂均为水,因此在内外皮层之间形成了双层排列的手指状孔结构。烧结后的纤维膜保持了这种孔结构,并且由于去除了有机物,因此可以获得 60.6% 的高孔隙率。烧结样品在  $\text{H}_2$  中还原,基体中的 NiO 还原成 Ni 会发生体积收缩,并形成多孔的金属 Ni 粒子,因而试样的孔隙率进一步增大。

2.4 电导率

在纯  $\text{H}_2$  中, NiO/LCC(1 : 1) 中空纤维膜复合支撑体在  $450\sim 800^\circ\text{C}$  范围内的电导率如图 6 所示。可以看出,随着温度的升高电导率逐渐减小,呈现出明显的金属特性。致密 LCC 在还原性气氛下的电导率较低,  $500\sim 850^\circ\text{C}$  时只有约  $2\sim 3\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,且随着温度的升高而增大<sup>[5]</sup>。中空纤维膜中的 NiO 在纯  $\text{H}_2$  气氛下被还原成 Ni,因此样品的电导率主要由金属 Ni 的电导性能决定。中空纤维膜在  $700^\circ\text{C}$  纯  $\text{H}_2$  中的电导率达到  $10.8\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,能够满足作为微管 SOFC 支撑体

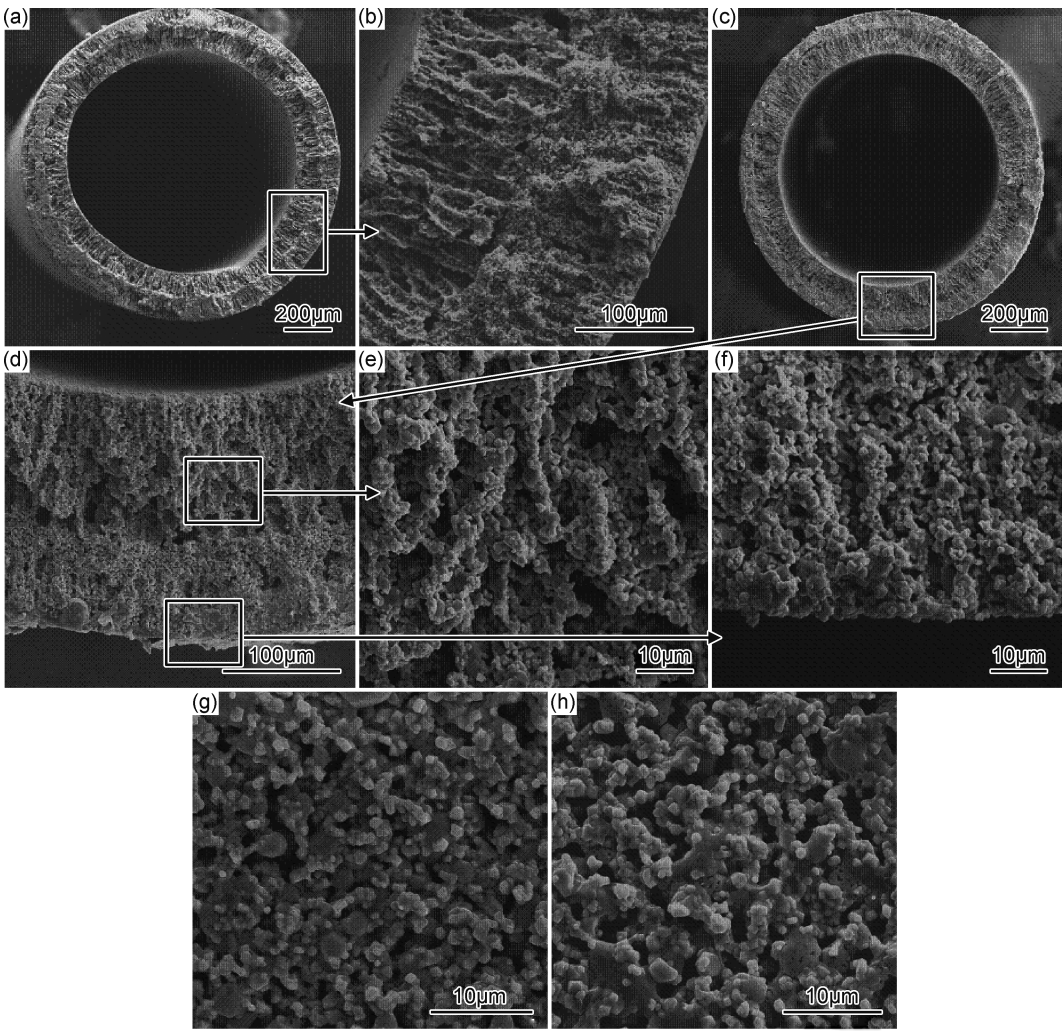


图 5 NiO/LCC 中空纤维膜的 SEM 照片 (a),(b)烧结前的生坯断面;

(c),(d),(e),(f) 1400℃烧结 4h,并在 H<sub>2</sub> 中 700℃还原 2h 后的样品断面;(g)内表面;(h)外表面

Fig. 5 SEM micrographs of NiO/LCC hollow fiber membrane (a),(b)fracture surface of the green samples before sintering; fracture surface(c),(d),(e),(f),inside surface(g) and outside surface(h) of the specimens after sintered at 1400℃ for 4h and then reduced at 700℃ for 2h in pure H<sub>2</sub>

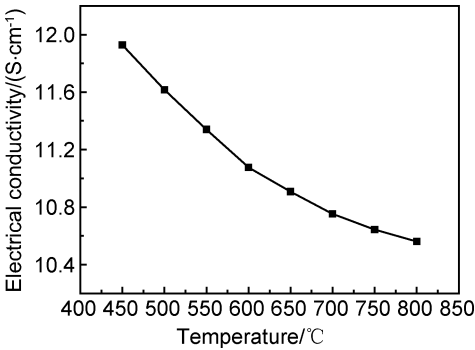


图 6 NiO/LCC 中空纤维膜在纯 H<sub>2</sub> 中的电导率

Fig. 6 Electrical conductivity of NiO/LCC hollow fiber membrane in pure H<sub>2</sub>

率,这是由于中空纤维膜的孔隙率高,Ni 在基体中并没有形成连续的网络结构。作为微管 SOFC 的支撑体,必须同时具备良好的孔隙率和电导性能,但高孔隙率会造成电导性能的下降。在本制备工艺条件下,可以通过调整有机物含量和工艺参数来调整孔形和孔隙率,通过调整 NiO 和 LCC 的相对含量来调整其电导性能,从而可以对微管支撑体的性能作进一步的优化。

2.5 强度与热膨胀系数 TEC

为了保证正常运行,微管 SOFC 支撑体必须有足够的机械强度。通过三点弯曲实验来测定中空纤维膜的抗弯性能,其抗弯强度  $\sigma_F$  为<sup>[20]</sup>:

$$\sigma_F = \frac{8FLD}{\pi(D^4 - d^4)} \tag{2}$$

式中: $F$  为抗弯压力; $L$  为样品跨距( $L=24\text{mm}$ ); $D,d$  分别表示中空纤维膜的外径和内径。

的电导性能要求。该电导率高于致密 LCC 连接材料在还原气氛下的电导率,但却远低于金属 Ni 的电导

测量一组 4 个试样后取平均值,得到  $1400^\circ\text{C}$  烧结后的中空纤维膜的抗弯强度为  $39.6\text{MPa}$ ,在  $\text{H}_2$  中还还原后的试样孔隙率增加,抗弯强度有所下降,但也能达到  $33.2\text{MPa}$ 。表明利用相转化纺丝法制备的  $\text{NiO}/\text{LCC}$  微管在氧化和还原性气氛中均具有较高的机械强度,能够满足作为微管 SOFC 支撑体的要求。

在 SOFC 制备和操作条件下,电池组件之间应尽可能地减小热应力的产生,因此微管 SOFC 支撑体的热膨胀系数(TEC)要与阳极、电解质、连接材料等其他 SOFC 组件相匹配。图 7 所示为  $\text{NiO}/\text{LCC}$  中空纤维膜在  $30\sim 1000^\circ\text{C}$  范围内的热膨胀曲线。由曲线斜率可以计算得到其热膨胀系数 TEC 为  $12.4\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ,略高于 LCC 的 TEC( $11.3\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ),但小于  $\text{NiO}$  的 TEC( $14.3\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )。 $\text{NiO}/\text{LCC}$  中空纤维膜的热膨胀系数与  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  阳极(约  $12.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )、LCC 连接材料的热膨胀系数均相接近,表明其与其他电池组件之间具有良好的热匹配性能。

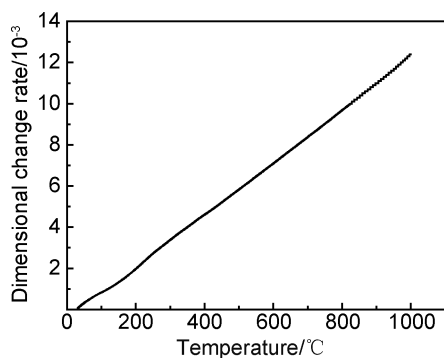


图 7  $\text{NiO}/\text{LCC}$  中空纤维膜的热膨胀曲线

Fig. 7 Thermal expansion curve of  $\text{NiO}/\text{LCC}$  hollow fiber membrane

### 3 结论

(1) 用相转化纺丝法制备的  $\text{NiO}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $1:1$ ) 复合中空纤维膜作为微管 SOFC 的支撑体。LCC 与  $\text{NiO}$  粉体具有良好的共烧匹配性能。在  $1400^\circ\text{C}$  烧结 4h 后,微管坯体断面总体呈现内外表皮层和内部手指状孔隙的“三明治”结构。内外表皮层孔隙均匀分布,平均孔径为  $0.5\sim 1\mu\text{m}$ ;内外表皮层之间形成双层径向平行排列并且均匀分布的手指状孔隙结构,孔径约为  $10\mu\text{m}$ ,长度约为  $100\mu\text{m}$ 。样品孔隙率为  $60.6\%$ ,在  $\text{H}_2$  中还还原后的孔隙率进一步增高到  $68.1\%$ 。这种高孔隙率和“三明治”式的孔结构有利于将管内燃料气体输运到有效反应区域和在其表面制备其他电池功能层。

(2)  $1400^\circ\text{C}$  烧结后的  $\text{NiO}/\text{LCC}$  复合中空纤维膜

在  $\text{H}_2$  中的电导率随着温度的升高而逐渐降低,呈金属特性, $700^\circ\text{C}$  时达到  $10.8\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,明显高于 LCC 的电导率;试样抗弯强度为  $39.6\text{MPa}$ ,在  $\text{H}_2$  气中还还原后的抗弯强度下降到  $33.2\text{MPa}$ ;  $\text{NiO}/\text{LCC}$  中空纤维膜的热膨胀系数 TEC 为  $12.4\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ,与  $\text{NiO}/\text{YSZ}$  阳极、LCC 连接材料相匹配。

### 参考文献

- [1] WHISTON M M, BILEC M M, SCHAEFER L A. Influence of the charge double layer on solid oxide fuel cell stack behavior[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 767-777.
- [2] FRANCIS J S C, COLOGNA M, MONTINARO D, et al. Flash sintering of anode-electrolyte multilayers for SOFC applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(5): 1352-1354.
- [3] XU M, LI T S, YANG M, et al. Modelling of an anode supported solid oxide fuel cell focusing on thermal stresses[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(33): 14927-14940.
- [4] SINGHAL S C, KENDALL K. 高温固体氧化物燃料电池—原理、设计和应用[M]. 韩敏芳, 蒋先锋译. 北京: 科学出版社, 2007: 169-197.  
SINGHAL S C, KENDALL K. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications[M]. Translated by HAN M F and JIANG X F. Beijing: Science Press, 2007: 169-197.
- [5] FERGUS J W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects[J]. Solid State Ionics, 2004, 171(1): 1-15.
- [6] FU Y P, WANG H C, OUYANG J. Electrical conduction behaviors and mechanical properties of Cu doping on B-site of  $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$  interconnect materials for SOFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(20): 13073-13082.
- [7] LIU M F, ZHAO L, DONG D H, et al. High sintering ability and electrical conductivity of Zn doped  $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$  based interconnect ceramics for SOFCs[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177: 451-456.
- [8] ZHOU X L, MA J J, DENG F J, et al. A high performance inter-connecting ceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs)[J]. Solid State Ionics, 2007, 177(39/40): 3461-3466.
- [9] CHEN Y H, LU X Y, DING Y Z, et al. Microwave assisted synthesis, sinterability and properties of Ca-Zn co-doped  $\text{LaCrO}_3$  as interconnect material for IT-SOFCs[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(1): 153-157.
- [10] 袁伟, 邓畅光, 毛杰, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积制备 7YSZ 热障涂层及其热导率研究[J]. 材料工程, 2017, 45(7): 1-6.  
YUAN T, DENG C G, MAO J, et al. Preparation and thermal conductivity of 7YSZ thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(7): 1-6.
- [11] 王松林, 凤仪, 王东生, 等. 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[J]. 无机化学学报, 2012, 28(4): 779-784.

- WANG S L, FENG Y, WANG D S, et al. 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[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(4): 779-784.
- [12] 王松林, 凤仪, 王东生, 等. 三层共烧制备  $\text{LaCrO}_3$  基连接体/复合阳极/YSZ 电解质的研究[J]. 金属学报, 2012, 48(5): 587-592.
- WANG S L, FENG Y, WANG D S, et al. Three-layer co-firing fabrication of  $\text{LaCrO}_3$ -based ceramic interconnect, composite anode support and YSZ electrolyte[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(5): 587-592.
- [13] KENDALL K, LIANG B, KENDALL M, et al. Microtubular SOFC (mSOFC) system in mobile robot applications[J]. ECS Transactions, 2017, 78(1): 237-242.
- [14] 孟秀霞, 杨乃涛, 尹屹梅, 等. 微管式固体氧化物燃料电池制备技术及电堆组装工艺[J]. 化工学报, 2011, 62(11): 2977-2986.
- MENG X X, YANG N T, YIN Y M, et al. Fabrication techniques and stack assembling methods for micro tubular solid oxide fuel cells[J]. CIESC Journal, 2011, 62(11): 2977-2986.
- [15] 王松林, 王东生, 孟广耀, 等. 新型复合支撑体共烧制备致密  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$  连接体薄膜[J]. 无机材料学报, 2012, 27(9): 911-916.
- WANG S L, WANG D S, MENG G Y, et al. Fabrication of dense  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$  interconnect membrane on novel SOFC composite support by co-firing[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(9): 911-916.
- [16] 杨鹏. 管式固体氧化物燃料电池制备及电化学性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- YANG P. Preparation and electrochemical characterization of the tubular SOFC[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [17] 杨乃涛, 申义驰, 延威, 等. 微管式固体氧化物燃料电池阳极微结构及其性能[J]. 无机材料学报, 2014, 29(12): 1246-1252.
- YANG N T, SHEN Y C, YAN W, et al. Microstructure and performance of anode for microtubular solid oxide fuel cells[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(12): 1246-1252.
- [18] CHICK L A, LIU J, STEVENSON J W, et al. Phase transitions and transient liquid-phase sintering in calcium-substituted lanthanum chromite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(8): 2109-2120.
- [19] 黄加乐. 相转化聚醚砜超滤膜的孔结构形成机理研究[D]. 福州: 福州大学, 2003.
- HUANG J L. Study on formation mechanism of pore structure in polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase inversion[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2003.
- [20] ZHANG X Z, HU J P, CHANG Q B, et al. Influences of internal coagulant composition on microstructure and properties of porous YSZ hollow fibre membranes for water treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 147: 337-345.
- 
- 基金项目:**安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2017A468); 国家自然科学基金项目(51301122); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqzd2016318)
- 收稿日期:**2018-03-05; **修订日期:**2018-09-18
- 通讯作者:**王松林(1973—), 男, 教授, 博士后, 主要从事固体氧化物燃料电池关键材料研究, 联系地址: 安徽省铜陵市翠湖四路 1335 号铜陵学院机械工程学院(244061), E-mail: wsl-hf@126.com
- (本文责编: 王 晶)