第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200290

燃料电池多孔陶瓷电极薄层的喷墨打印制造

屈 飘，欧阳竟，龚志远，刘长勇，劳长石，陈张伟

(深圳大学增材制造研究所，深圳 518060)

摘 要：通过研发水基镧锶钴铁氧体(LSCF)陶瓷墨水，制造喷墨打印固体氧化物燃料电池(SOFC)阴极薄层，通过粒径电位仪、流变仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等对墨水和打印干燥烧结制得的薄层进行表征。结果表明：通过研磨细化，粉体平均粒径由数微米减少为 100 nm；以此配制了具有优异分散稳定性的水基 LSCF 墨水；通过优化打印电压波形有效解决了卫星液滴及铺展不均问题；通过减少打印层数和延长层间打印间隔时间制备了表面形貌较好的多孔阴极薄层，可满足 SOFC 的使用需求。

关键词：固体氧化物燃料电池；陶瓷电极；喷墨打印；墨水；薄层；多孔微结构
中图分类号：TM911.47　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1613–09
网络出版时间：2020–07–28



Fabrication of Porous Fuel Cell Electrode Layers *via* Inkjet Printing

QU Piao, *OUYANG Jing*, *GONG Zhiyuan*, *LIU Changyong*, *LAO Changshi*, *CHEN Zhangwei*
(Shenzhen University, Additive Manufacturing Institute, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) cathode thin layers were fabricated *via* inkjet printing with a novel water-based lanthanum cobalt strontium ferrite (LSCF) ceramic ink. The prepared inks and thin cathode layers after printing, drying and sintering were characterized by particle size and zeta potential measurements, surface tensiometry, rheometry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that a fine particle size is obtained by wet grinding, and the average particle size is reduced from a few micronmeters to approximately 100 nm. Water-based LSCF inks with superior rheological properties and dispersion stability were prepared with the nanoparticles. The problem of satellite droplets during printing and uneven distribution of the jetted droplets on the substrate were effectively solved by optimizing the voltage waveforms of printing parameters, thus greatly improving the quality of droplet injection and distribution. Thin cathode layers with a good surface morphology and a porous microstructure suitable for SOFC applications could be prepared by reducing the number of printing layers and extending the printing time interval between layers.

Keywords: solid oxide fuel cell; ceramic electrode; inkjet printing; ink; thin layer; porous microstructure

化石能源的减少、二氧化碳气体排放的加剧、全球能源需求的增长和能源安全意识的提高是制约传统能源发展的重要因素，同时也促使着当今可再生能源转换器件的快速发展和应用，以替代传统的化石能源发电[1]。因此以燃料电池为代表的新能源和绿色能源转换器件是未来能源发展的热门研究方向之一，具有十分重要的战略意义[2]。

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其高效率、无污染、全固态结构以及燃料选择和移动灵活性等优点，近年来在世界范围内获得各类科研机构和能源动力公司的广泛关注与研究[3–4]，在大型集中供电、中型分布式供电和小型家用热电联供等民用领域

收稿日期：2020–04–25。　修订日期：2020–06–09。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51975384)；广东省自然科学基金面上项目(2020A151501549)；深圳市基础研究面上项目(JCYJ20190808144009478)。
第一作者：屈 飘(1998—)，男，硕士研究生。
通信作者：陈张伟(1985—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–04–25.　**Revised date:** 2020–06–09.
First author: QU Piao (1998–), male, Master candidate.
E-mail: 1123407905@qq.com
Correspondent author: CHEN Zhangwei (1985–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: chen@szu.edu.cn

作为固定电站，以及作为航空航天、航海船舶、交通车辆动力电源等移动电源，都有广阔的应用前景[5]。SOFC 主要由 3 种薄层组成，也就是电解质层两侧包裹阳极层和阴极层组成的三明治结构[6]。而这 3 层组件均采用陶瓷材料制成，其中电解质为全固态致密结构，阳极和阴极则均具有多孔结构。

除了材料本身外，SOFC 性能的提升还与其电极制造技术的发展密不可分。至今已有多种制备工艺可用于 SOFC 电极薄层的制造[6–7]，例如丝网印刷[8]、流延成型[9]、化学和物理气相沉积[10]等，其中丝网印刷等接触型制造工艺尽管较经济方便，但获得的层厚较大、用料较多、对整体形貌尺寸把控能力较弱[8]。物理和化学气相沉积等由于能从纳观尺度方面提升组件电化学性能，已受到极大的关注，但其成本昂贵、制造时间长、无法规模化生产，因此它们的应用也受到很大制约[11–12]。

喷墨打印技术有望克服以上挑战。作为一种非接触式和无掩模制造方法，喷墨打印工艺主要通过精确定位打印头，将含有所需材料的墨水以细微墨滴的形式可控地喷射沉积到预设的基底表面上进行制造[13]。喷墨打印具有低成本、简便、快速和精确的制造优势，可以通过重复沉积来实现逐层累加 3D 打印制造，目前已用于一些精密陶瓷器件特别是陶瓷薄层的制造[14–16]，其在陶瓷成形方面所具有的独特优势，有望成为极具吸引力的制造 SOFC 电极等薄层组件的替代方法之一。

喷墨打印技术通过采用陶瓷纳米粉末悬浮液作为墨水逐滴喷射到基底表面进行铺展融合叠加成薄层，并经干燥烧结等后处理，制备出多孔或致密的电极和电解质薄层等陶瓷部件[17]。近年来也有一些学者将喷墨打印与浸渍等工艺结合，制备出了性能良好的复合陶瓷电极组件[18–21]。实现高质量喷墨打印的重要因素之一是制备具有匹配打印要求的陶瓷墨水，一般要求具有良好的稳定性、分散性和均匀性[22]。同时还需要在后处理，如干燥和烧结工艺处理后，能够拥有表面平整、结构和材料分布均匀的特性，以满足 SOFC 的使用需求。本工作进一步深入优化了前期研发的一款新型水性镧锶钴铁氧体($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$，LSCF)阴极陶瓷墨水的各方面性能，并探讨了各性能与打印效果的关系，从减小 LSCF 材料粒径和调节打印机电压波形和电压值、提高基底的亲水性以及减小打印层厚、延长层间打印时间等方面进行优化，同时对其烧结效果进行了深入研究。最后，成功在致密阻隔层基底上制备了具有平整表面、均匀厚度和合适孔隙结构的阴极陶瓷薄层，能够满足 SOFC 的使用需求。

1 实验

1.1 试剂

亚微米级钙钛矿材料、LSCF 阴极陶瓷粉末和电极阻隔材料氧化钆掺杂氧化铈(CGO)粉末均购于青岛天尧实业有限公司。自制去离子水。20% (质量分数)的聚乙二醇(PEG-4000)溶液、三乙醇胺(TEA)、0.1 mol/L 的盐酸均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。粒径为 0.1 mm 的氧化锆球磨珠购于深圳微纳达研磨科技有限公司。

1.2 墨水制备

以制备总质量为 500.0 g 墨水为目标，首先将 373.5 g 去离子水与 25.0 g 的 PEG-4000 溶液均匀充分混合作为预混液，在电子天平上秤取 1.5 g 三乙醇胺作为分散剂加入预混液，然后逐渐加入 LSCF 粉末至目标固体含量(10%，质量分数)，同时予以搅拌，使用深圳微纳研磨科技有限公司的 VW-0.5 型立式湿法研磨机和氧化锆研磨珠以 2 800 r/min 运行 8 h 进行高速研磨以进一步减小粒径。基于 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)分散稳定机制[23]，将获得的墨水再以盐酸作为 pH 调节剂，并采用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤后，获得最终的喷墨打印用 LSCF 陶瓷墨水。

1.3 多孔电极薄层喷墨打印

将 CGO 粉末通过干压法并经 1 400 ℃烧结制备成直径为 2 cm、厚度约为 1 mm 的致密基底。将上述制备的 LSCF 墨水装入工业级按需喷墨打印机(美国 FUJIFILM Dimatix DMP-2850)的墨盒中，通过打印机程序设计打印形状并打印墨水于 CGO 基底。打印完毕后将样品放入 50 ℃烘箱空气干燥 24 h，之后放入高温炉烧结，升温速率为 5 ℃/min，目标温度为 1 200 ℃。

1.4 样品表征

采用德国 Sartorius 的 PB-10 型 pH 计测量 LSCF 墨水的酸碱度。采用英国 Malvern 的 Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪测试 LSCF 粉末的粒度与墨水的 zeta 电位。采用奥地利 Anton Paar 的 MCR 302 型流变仪测试墨水在不同剪切速率下的黏度。采用上海本杉仪器有限公司的 ZL300A 型自动表面张力测试仪测试墨水表面张力。采用美国 Keyence 的 VHX-5000 型超景深光学显微镜观察打印表面形貌。采用日本 Hitachi 的 SU-70 型扫描电子显微

镜(SEM)观察打印样品的表面与截面微结构形貌。采用日本 Rigaku 的 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪(XRD)测试材料的物相衍射谱。

1.5　可打印性能计算

陶瓷墨水除了稳定性和均匀性之外也应具有适当的可印刷打印性。Fromm[24]对液滴的喷射机理进行了系统的分析，提出了描述墨水可打印性的 Z 值的计算方法：

$$Z=\frac{\sqrt{\gamma\rho a}}{\eta} \tag{1}$$

式中：a 为喷头特征尺寸，通常取 1/2 喷嘴尺寸(10.5 μm)；ρ、η 和 γ 表示墨水的密度、黏度和表面张力。适合打印的墨水 Z 值范围为 1~10[25]，此时可以产生适当的液滴，并防止形成卫星液滴[26]。

2　结果与讨论

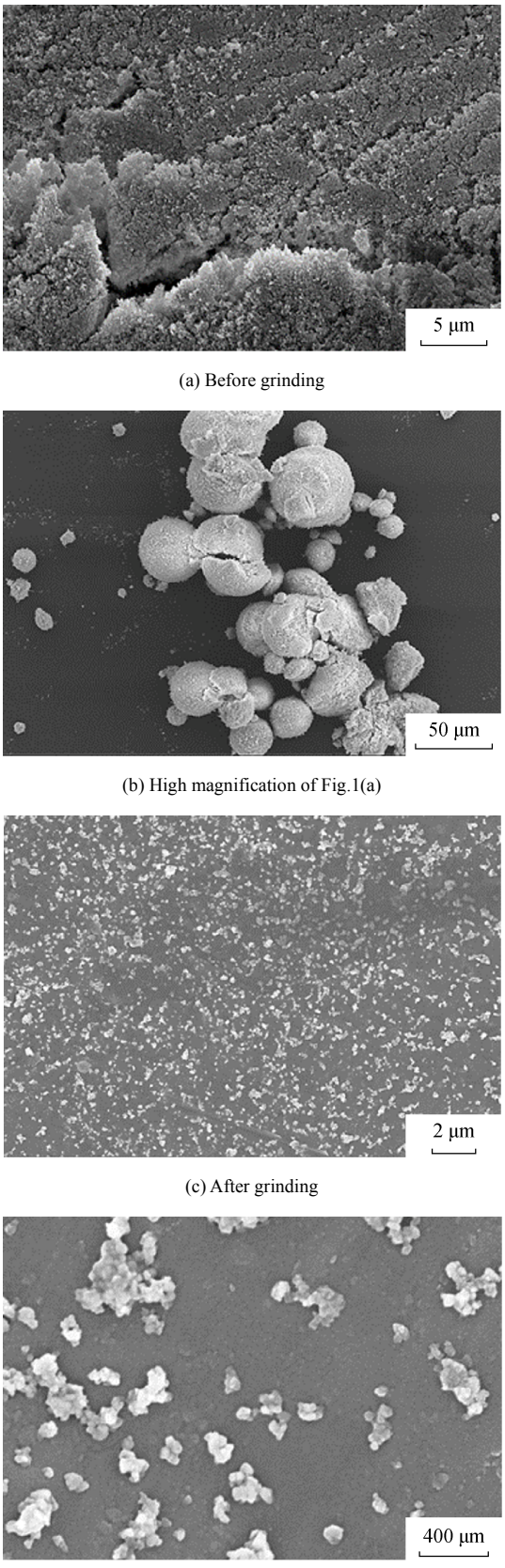
2.1　LSCF 粉末特征

墨水中颗粒的大小是影响喷墨打印过程中稳定性和流畅性的关键因素，粉体颗粒粒径的最优尺寸不能超过喷嘴尺寸(21 μm)的 1%即 210 nm。购买的原始 LSCF 粉末形貌与经过研磨后获得的粉末形貌以及粒径测试结果如图 1 和图 2 所示。

从图 1a 和图 1b 可见，原始 LSCF 粉末颗粒团聚明显，不易分散，且团聚物的尺寸非常大，达到几十微米。即使在酒精中进行简单分散用于粒度测试，最后得到的颗粒粒度依然较大，如图 2 所示，而且存在平均粒径分别为 1.0 μm 和 5.5 μm 两个峰值，粒径分布极度不均匀，因此不适合直接用于墨水配制。而经过研磨处理后，如图 1c 和图 1d 所示，其团聚现象得到了极大改善，基本不再团聚，颗粒分散明显。图 2 所示的粒度测试结果也进一步表明了经过研磨得到的颗粒粒径分布集中，粒径尺寸有效降低，平均粒径 d_{50} 降至 100 nm 左右，且没有出现其它峰，取得了较好的研磨效果，再经过微孔滤膜过滤后能够非常好的满足喷墨打印设备的要求。

2.2　LSCF 墨水性能

表 1 是配制获得的 LSCF 墨水的部分关键性能。由表 1 可见，经过酸碱度调节的墨水为中性，不会对打印机喷头和喷射系统产生腐蚀破坏。此外，墨水需要具有适当的黏度和表面张力。黏度过高会造成墨水在墨盒中流动不畅和喷墨头堵塞；而较小的黏度会显著降低摩擦力，影响喷射



(a) Before grinding

(b) High magnification of Fig.1(a)

(c) After grinding

(d) High magnification of Fig.1(c)

图 1　研磨前后的 LSCF 粉末 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of lanthanum cobalt strontium ferrite (LSCF) powder before and after grinding

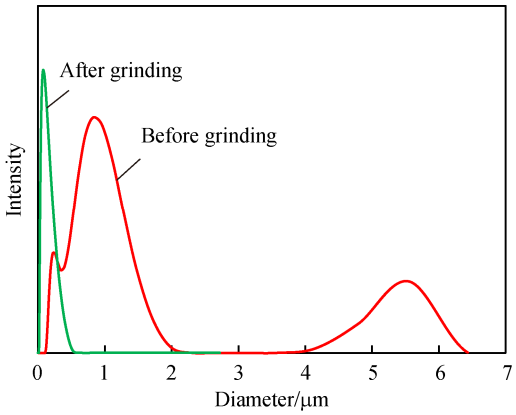


图 2 研磨前后粒径测试结果

Fig. 2 Particle size distribution before and after grinding

速率。适宜的表面张力能有效地控制墨滴的喷射方向，提高喷射速率。墨水表面张力一般需要控制在 30~65 mN/m (20 ℃)[27]。由表 1 可见，墨水的黏度和表面张力符合要求。另外，zeta 电位达到 30 mV，说明该条件下的墨水具有较好的均匀分散稳定性[28]。可打印性能指标 Z 值为 6.9，处于理论可打印值范围，理论上能够满足喷墨打印要求。

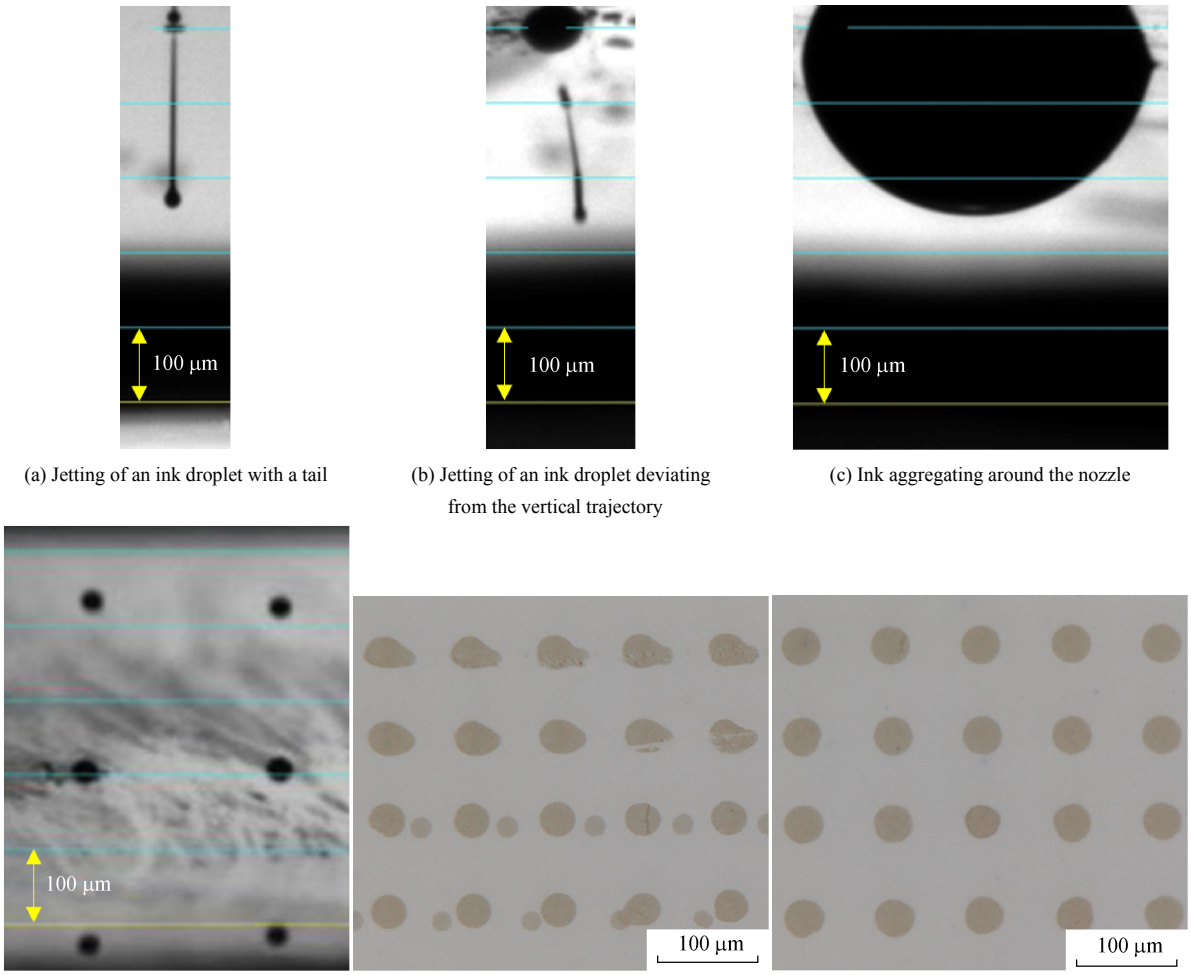
2.3 墨水喷墨打印过程

配制的 LSCF 墨水尽管理论上已经具备了一定的可打印性，但还需要进行实际的打印操作与优化以获得良好效果。如图 3a~图 3c 所示，在打印过程中，墨水仍然有可能出现墨滴飞溅形成卫星液滴

表 1 LSCF 墨水的部分关键性能参数

Table 1 Essential parameters for the LSCF ink

Density ρ/(g·cm^{-3})	Viscosity at 100 s^{-1} η/(mPa·s)	Surface tension γ/(mN·m^{-1})	pH value	Zeta potential/mV	Printability value Z
1.15	3.6	52	7.0	30	6.9



(a) Jetting of an ink droplet with a tail

(b) Jetting of an ink droplet deviating from the vertical trajectory

(c) Ink aggregating around the nozzle

(d) Normal jetting with sound spherical droplets

(e) Spreading of abnormal droplets printed onto substrate

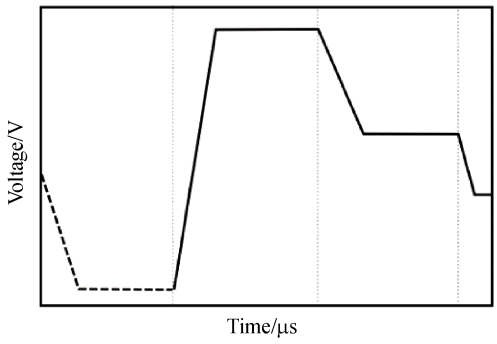
(d) Spreading of normal droplets printed onto substrate

图 3 墨滴滴落效果及打印在基底的效果

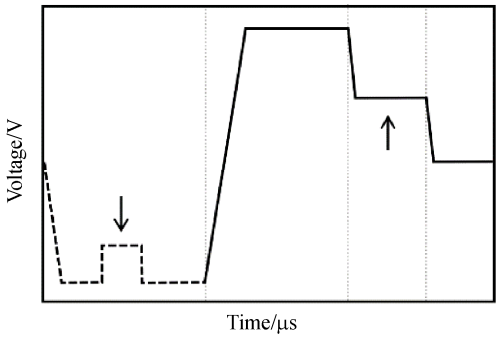
Fig. 3 Jetting of ink droplets and printed droplets onto the substrate

以及墨水在喷口聚集无法喷射等现象，打印在基底后出现了铺展不均等问题(图 3e)。由于经过优化所得的墨水材料，特别是粉末粒径、墨水流变性和稳定性等综合性能均较好的符合了喷墨打印机使用要求，因此需要进一步从其他方面，特别是针对打印参数及喷嘴电压波形角度进行分析优化，从而避免产生上述问题。

图 4a 是适配于原厂测试墨水的喷墨打印初始的电压波形。由于测试墨水是油基的，且不含固相颗粒，与本工作开发的墨水不同，使用该电压波形进行水基 LSCF 墨水打印时导致了如图 3a~图 3c 所示的各种异常喷射问题，因此需要调节打印参数。由于本工作使用的是水基墨水，黏度较低，容易挤出，所以需要的电压值也会变低。图 4b 是经过改善的适用于自配的水基墨水的波形图。在吸墨(虚线)和出墨(实线)波段中各增加一小段台阶(如图 4b 箭头所指)，以缓和电压变化，降低墨滴挤出和打印速率，从而控制打印的稳定性，以防止喷头在吸取、喷射及恢复过程速率过快。



(a) Before improvement



(b) After improvement

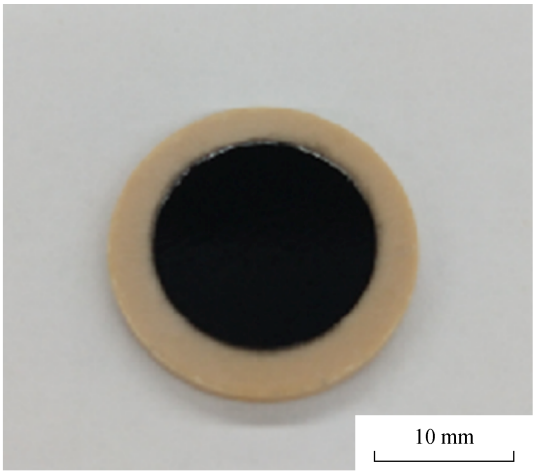
图 4　波形改善对比图

Fig. 4　Waveform before and after improvement

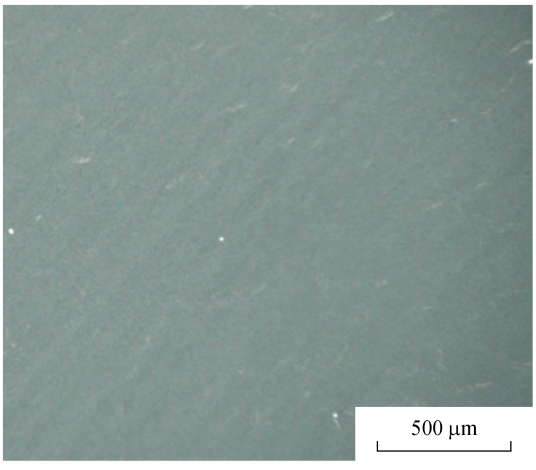
图 3d 与图 3f 分别是优化打印参数后观墨窗口的滴落效果以及打印在基底上的效果。从图 3d 可见，经过高速湿法研磨的墨水滴落效果很好，多喷嘴出墨呈现垂直下落，墨滴间距较小且大小均匀，同时也没有出现卫星液滴。从图 3f 可见，墨滴在基底铺展清晰，排列整齐而均匀，直径约为 35 μm，墨滴间距与设置的 100 μm 吻合，表明优化电压波形能够有效解决打印过程中的墨滴飞溅形成卫星液滴以及打印到基底铺展不均的问题。另外，采用多喷头打印，在打印速率上得到了大大的提升，解决了因电压波形改变使得打印速率变慢的问题。因为单喷头打印时只能由点到线再到面，而多喷头打印时则是直接滴落出并列的点来构成平行的直线，这样在打印一层的时候，多喷头打印效率提升明显。

2.4　阴极薄层烧结效果优化

在上述研究基础上，选取合适的墨水配方和打印机电压波形，采用多喷头打印，制备了具有一定厚度和表面形貌的阴极薄层干燥件，如图 5 所



(a) Photo of cathode thin layer after drying



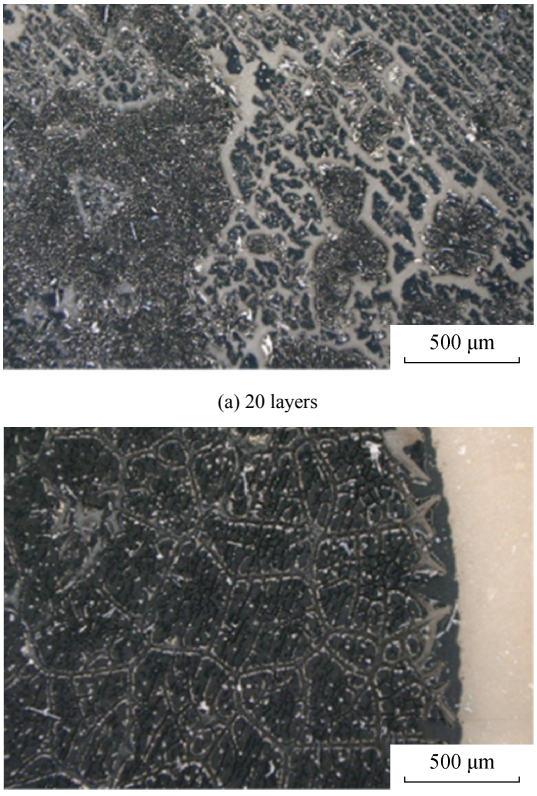
(b) Optical microscopy image of surface morphology

图 5　打印在 CGO 基底的阴极薄层干燥件表面形貌

Fig. 5　Surface morphology of cathode thin layer printed on gadolinia-doped ceria (CGO) substrate after drying

示，其中图 5b 为干燥件表面的超景深光学显微镜照片。由图 5b 可见，基底上打印的阴极层表面平整，没有结块和墨滴团聚的现象，表明墨水喷射和铺展效果较理想。但薄层的表面形貌质量需要根据烧结结果做进一步研究，如果存在开裂现象则需探讨导致开裂的原因。经过前期的热重分析可知[17]，在 400 ℃之前，有机物溶剂等已经被排除。基于此，将打印好的样品干燥后放入高温炉烧结，烧结升温速率为 5 ℃/min,目标温度为 1 200 ℃，然后再保温 2 h，随后让其自然随炉冷却。打印 10、20、40 层和 60 层并经干燥和烧结后的阴极薄层表面形貌如图 6 所示。

由图 6 可见，不同层厚的阴极薄层烧结后都出现了大面积的开裂现象，不同的是 20 层的薄层出现了孤岛型的开裂。而 40 层的薄层则出现了区域块状的开裂，块状的里面又有更细微的裂缝存在。产生这种大面积开裂现象的主要原因可能是随着层厚的增加和打印时间的延长，打印效果降低，并且干燥间隔和烧结工艺也有一定影响。因此接下来首先通过减少打印层数(降至 5、10、20 层)以及延长层间打印间隔时间(由 30 s 延长至 1 min)来优化薄层打印后的干燥效果。同时采用 5+5 层打印方式，即先打印 5 层后经过干燥烧结处理再以此为基底继续打印 5 层并干燥烧结制备。以上方式打印效果如图 7 所示。

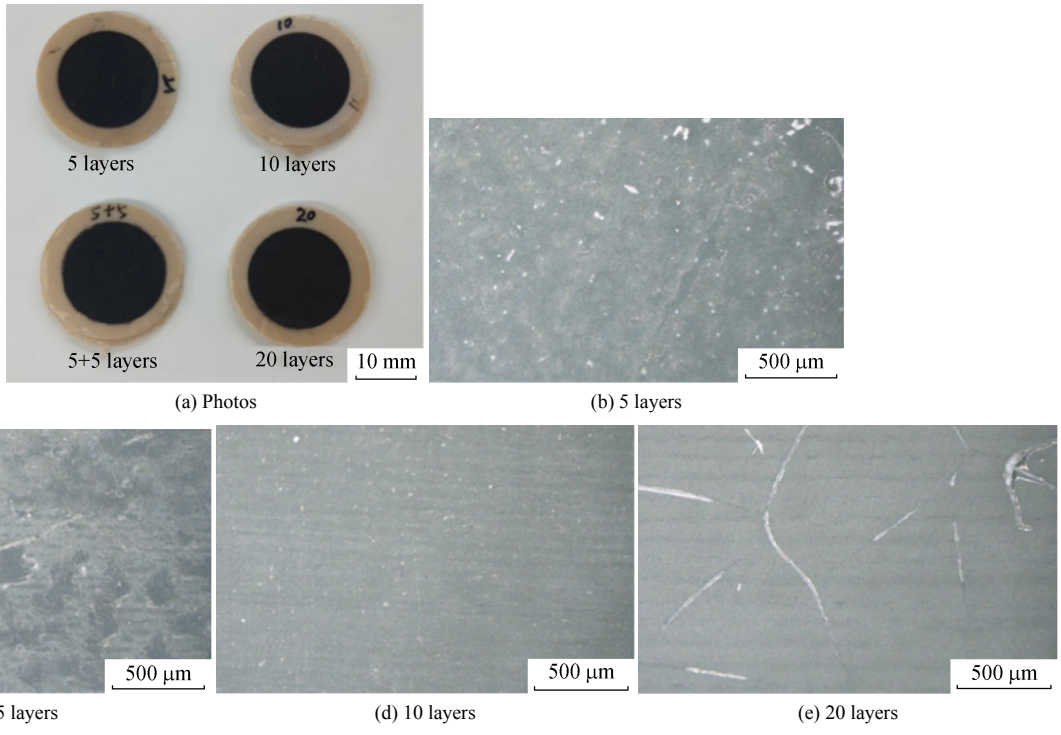


(a) 20 layers

(b) 40 layers

图 6 不同打印层数的表面形貌图

Fig. 6 Surface microstructures of thin films printed with different numbers of layers



(a) Photos

(b) 5 layers

(c) 5+5 layers

(d) 10 layers

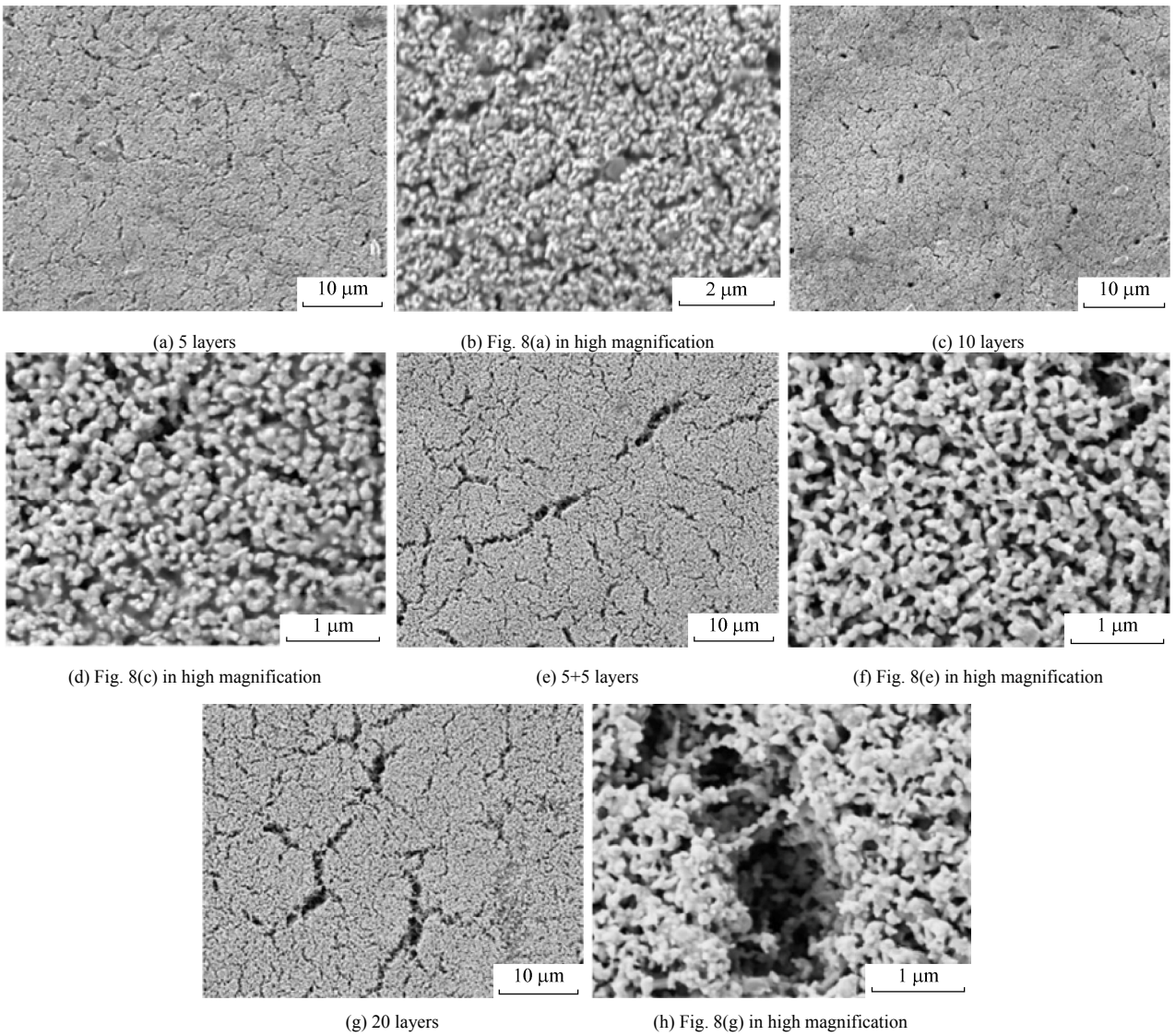
(e) 20 layers

图 7 阴极薄层烧结效果

Fig. 7 Photos of sintered cathode thin films

从图 7 可见，这几组的表面形貌都比图 6 所示的烧结效果有了极大的改善，没有出现大面积开裂现象，即使出现了裂纹也只是小区域和小尺寸的裂纹。从图 7b 可见，一次性打印 5 层干燥烧结后具有较好的表面质量。由于层数少，干燥较快，烧结后也不会出现大范围开裂区域。由图 7c 和图 7d 可见，烧结后的 5+5 层和 10 层的薄层表面形貌基本上没有太大的差别，也没有因为烧结而带来很多的裂纹，10 层的薄层表面质量看起来更加平整和光滑。而且即使出现了裂纹，裂纹的数目和大小都较少。而经过烧结后的 20 层的薄层则出现了一定数量长条状裂纹。

对上述阴极薄层做 SEM 分析，图 8 为层数为 5、5+5、10 和 20 的阴极薄层在两个不同放大倍数下的微结构 SEM 照片。由图 8 可见，5 层和 10 层的表面微结构质量较好，而 5+5 层和 20 层样品的表面有微裂纹产生，但都是短距离微裂纹。从 SOFC 应用的角度来说，这些非网状的孤立微裂纹对电极性能的影响较小。从更高放大倍数照片来看，4 组样品都具有明显的多孔结构，而且孔隙大小和分布也比较均匀。LSCF 颗粒间倾向于彼此连接并发生粗化，这种微观结构有利于氧气在阴极层的扩散，提高阴极还原反应的效率，进而提高电池的电化学性能输出。



(a) 5 layers　(b) Fig. 8(a) in high magnification　(c) 10 layers

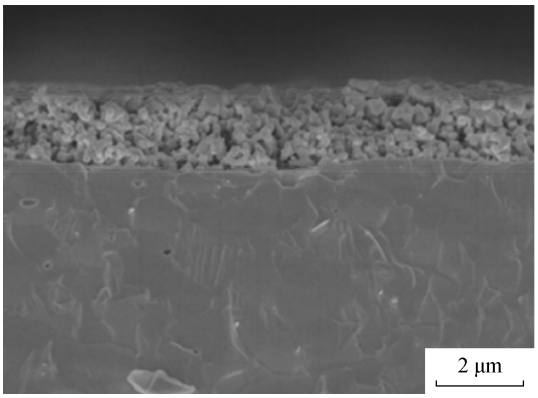
(d) Fig. 8(c) in high magnification　(e) 5+5 layers　(f) Fig. 8(e) in high magnification

(g) 20 layers　(h) Fig. 8(g) in high magnification

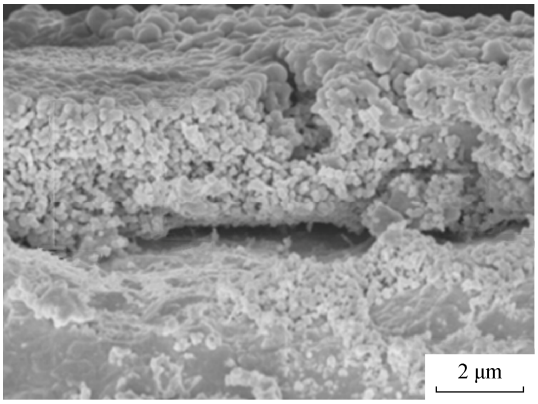
图 8　阴极薄层样品的表面微观形貌照片

Fig. 8　Surface micromorphology of cathode thin films

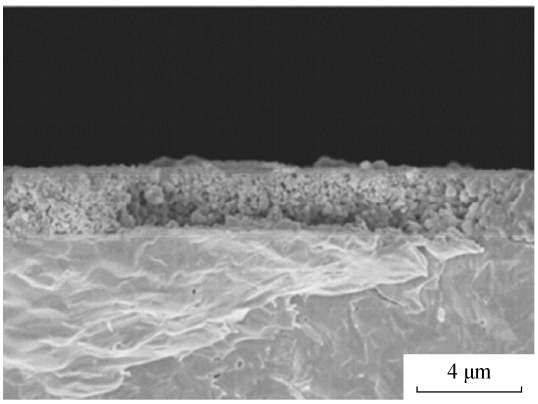
以上阴极薄层样品的断面 SEM 照片如图 9 所示。每个样品上层为具有明显多孔结构的阴极薄层，颗粒之间孔隙分布均匀。下层为致密的 CGO 阻隔层，无明显的连续开孔。根据打印 10 层以内



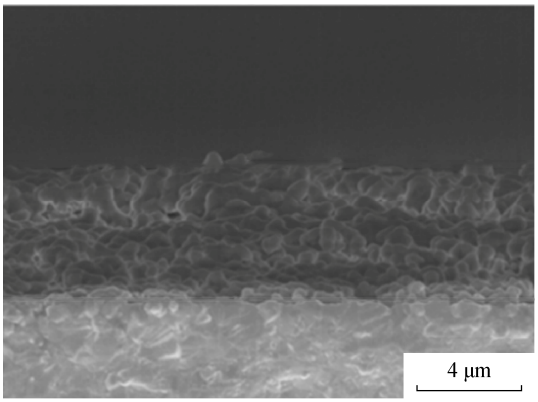
(a) 5 layers with a thickness of 1.49 μm



(b) (5+5) layers with a thickness of 2.61 μm



(c) 10 layers with a thickness of 2.48 μm



(d) 20 layers with a thickness of 5.36 μm

图 9 阴极薄层断层形貌和厚度

Fig. 9 Cross-sectional morphology and thickness of cathode thin films

的薄层计算，平均每个打印层的厚度约为 260 nm。综合图 8 和图 9 的 LSCF 表面与断面微结构 SEM 照片，测算 LSCF 薄层的平均孔隙率约为 30% (体积分数)，满足 SOFC 的使用需求[29]。

LSCF 薄层及原始粉体样品的 XRD 谱如图 10 所示。由图 10 可见，经过烧结后的 LSCF 薄层粉体中主晶相为钙钛矿结构的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 相，由于层厚较薄，亦可观察到了 CGO 基底的部分衍射峰。

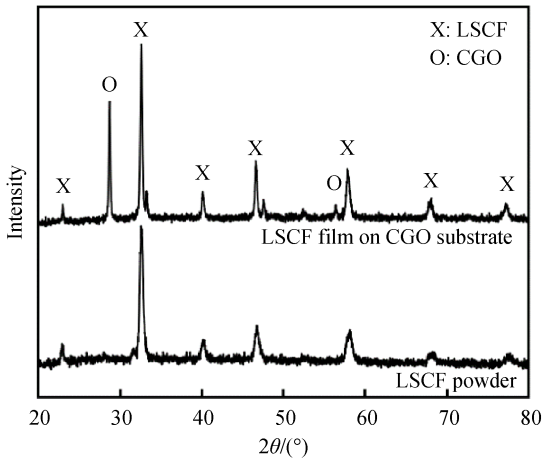


图 10 LSCF 粉末以及打印在 CGO 基底并经过烧结后的 LSCF 薄层的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of the as-received LSCF powder and the film inkjet printed on CGO substrate after sintering

3 结论

1) 通过湿法研磨获得了较好的粒径细化效果，同时将 LSCF 陶瓷粉体原本的团聚及双峰大粒径分布降低到了平均粒径为 100 nm 左右的集中单峰分布，并以此为基础配制了流变性能和打印性能优异的水基陶瓷墨水。

2) 通过优化打印参数电压波形有效解决了打印过程中的墨滴飞溅形成卫星液滴以及打印到基底铺展不均的问题，墨滴喷射和铺展质量都得到了大幅提升。

3) 在基底上制备了不同层厚的阴极薄层，但烧结后出现了大面积开裂的现象。通过减少打印层数、延长层间打印间隔时间等措施制备了表面形貌较好的阴极薄层并对其断层和表面形貌进行了表征。结果表明：制备的平均层厚为 260 nm 的多层 LSCF 陶瓷阴极薄层表面微裂纹现象明显改善，表面和内部均匀分布的多孔结构可满足 SOFC 的使用需求。

参考文献:

[1] GARLAND N L, PAPAGEORGOPOULOS D C, STANFORD J M. Hydrogen and fuel cell technology: Progress, challenges, and future directions[J]. Energy Procedia, 2012, 28: 2–11.

[2] SHARAF O Z, ORHAN M F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications[J]. Renew Sustain Energ Rev, 2014, 32: 810–853.

[3] 刘少名, 邓占锋, 徐桂芝, 等. 欧洲固体氧化物燃料电池(SOFC)产业化现状[J]. 工程科学学报, 2020, 42: 278–288.
LIU Shaoming, DENG Zhanfeng, XU Guizhi, et al. Chin J Eng (in Chinese), 2020, 42: 278–288.

[4] DAMO U M, FERRARI M L, TURAN A, et al. Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. Energy, 2019, 168: 235–246.

[5] SINGHAL S C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications[J]. Solid State Ionics, 2002, 152–153: 405–410.

[6] IVERS-TIFFEE E. Materials and technologies for SOFC-components[J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21: 1805–1811.

[7] TIETZ F. Components manufacturing for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2002, 152–153: 373–381.

[8] SOMALU M R, MUCHTAR A, DAUD W R W, et al. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review[J]. Renew Sustain Energ Rev, 2017, 75: 426–439.

[9] NISHIHORA R K, RACHADEL P L, QUADRI M G N, et al. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review[J]. J Euro Ceram Soc, 2018, 38: 988–1001.

[10] PEDERSON L R, SINGH P, ZHOU X D. Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells[J]. Vacuum, 2006, 80: 1066–1083.

[11] 韩敏芳, 张永亮. 固体氧化物燃料电池中的陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45: 1548–1554.
HAN Minfang, ZHANG Yongliang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45: 1548–1554.

[12] MAHMUD L S, MUCHTAR A, SOMALU M R, Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review[J]. Renew Sustain Energ Rev, 2017, 72: 105–116.

[13] CHEN Z, LI Z, LI J, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. J Euro Ceram Soc, 2019, 39: 661–687.

[14] MOTT M, SONG J H, EVANS J R. Microengineering of ceramics by direct ink-jet printing[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 1653–1658.

[15] LEJEUNE M, CHARTIER T, DOSSOU-YOVO C, et al. Ink-jet printing of ceramic micro-pillar arrays[J]. J Euro Ceram Soc, 2009, 29: 905–911.

[16] DERBY B. Additive manufacture of ceramics components by inkjet printing[J]. Engineering, 2015, 1: 113–123.

[17] CHEN Z, OUYANG J, LIANG W, et al. Development and characterizations of novel aqueous-based LSCF suspensions for inkjet printing[J]. Ceram Int, 2018, 44: 13381–13388.

[18] VENEZIA E, VIVIANI M, PRESTO S, et al. Inkjet printing functionalization of SOFC LSCF cathodes[J]. Nanomaterials, 2019, 9: 654–670.

[19] DA′AS E, BI L, BOULFRAD S, et al. Nanostructuring the electronic conducting $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ cathode for high-performance in proton-conducting solid oxide fuel cells below 600°C[J]. Sci China Mater, 2018, 61: 57–64.

[20] HAN G D, CHOI H J, BAE K, et al. Fabrication of lanthanum strontium cobalt ferrite–gadolinium-doped ceria composite cathodes using a low-price inkjet printer[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9: 39347–39356.

[21] YASHIRO N, USUI T, KIKUTA K. Application of a thin intermediate cathode layer prepared by inkjet printing for SOFCs[J]. J Euro Ceram Soc, 2010, 30: 2093–2098.

[22] DERBY B, REIS N. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions[J]. MRS Bulletin, 2003, 28: 815–818.

[23] ADAMCZYK Z, WERОŃSKI P. Application of the DLVO theory for particle deposition problems[J]. Adv Colloid Interfac, 1999, 83: 137–226.

[24] FROMM J. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets[J]. IBM J Res Dev, 1984, 28: 322–333.

[25] REIS N, DERBY B. Ink jet deposition of ceramic suspensions: Modeling and experiments of droplet formation[J]. MRS Proc, 2000, 625: 117–122.

[26] BIENIA M, LEJEUNE M, CHAMBON M, et al. Inkjet printing of ceramic colloidal suspensions: Filament growth and breakup[J]. Chem Eng Sci, 2016, 149: 1–13.

[27] DRIESSEN T, JEURISSEN R. Drop formation in inkjet printing[C]// HOATH S D ed. Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets, New York: John Wiley & Sons, 2015: 93–116.

[28] HUNTER R J. Applications of the zeta potential[C]//HUNTER R J ed. Zeta Potential in Colloid Science. New York: Academic Press, 1981: 219–257.

[29] CHEN Z, WANG X, BHAKHRI V, et al. Nanoindentation of porous bulk and thin films of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$[J]. Acta Mat, 2013, 61: 5720–5734.