第 49 卷第 1 期
2021 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 1
January，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200470

综 合 评 述

固体氧化物燃料电池的制备工艺

田丰源，刘 江

(华南理工大学环境与能源学院，广州 510006)

摘 要：介绍了不同形状和类型的固体氧化物燃料电池的各结构部件的常用制备工艺方法，包括：用于平板式支撑体制备的干压法和流延成型法，制备平板膜的涂刷、丝网印刷、离心沉积和旋涂法，管式支撑体制备的注浆成型、挤出成型、热压注、浸涂、凝胶铸模和相转换法，以及用于管式膜制备的涂刷、浸涂、料浆喷涂、电化学气相沉积和热喷涂法。针对每种工艺方法，介绍了其原理和基本工艺操作流程及其在固体氧化物燃料电池制备中的应用，讨论了工艺影响因素。

关键词：固体氧化物燃料电池；制备工艺；平板式；管式；陶瓷膜；多孔电极
中图分类号：TM911.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0136–17
网络出版时间：2020–12–18



Processing Techniques for Fabricating Solid Oxide Fuel Cells

TIAN Fengyuan, *LIU Jiang*
(School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Some techniques for fabricating the structural parts of the solid oxide fuel cells were reviewed. These techniques includes dry pressing and tape casting techniques for making planar supports; brush painting, screen printing, centrifugal casting, and spin coating for preparing films on planar supports; slip casting, extrusion, dip coating, hot injection moulding, gel casting, and phase inversion methods for fabricating tubular supports; brush painting, dip coating, suspension spraying, electrochemical vapor deposition, and thermal spraying technique for coating films on tubular supports as well. For each processing technique, the principle and specific process flow were introduced, and some problems regarding the processing parameters were discussed. Some applications of these techniques in preparing solid oxide fuel cells were given.

Keywords: solid oxide fuel cell; processing technique; planar; tubular; ceramic film; porous electrode

固体氧化物燃料电池(SOFC)由多孔的阴极和阳极及其中间一层致密的电解质构成(图 1)，通过连续地向阳极提供燃料(通常为气体)、向阴极提供氧化剂(通常为空气)，就能得到源源不断的电能输出[1]。SOFC 具有高效、低污染的优点，有望在分布式电源等领域得到广泛的应用。

根据 SOFC 的基本形状一般可分为平板式和管式结构，对于每一种形状，根据起支撑作用的部件不同，又可以分为电解质支撑型、阳极支撑型、阴极支撑型以及多孔骨架支撑型[1–2] (图 1)。制备工艺对 SOFC 非常重要，它直接影响到 SOFC 的性能和成本。

针对不同形状和类型的 SOFC 中的各部件，需要配合不同的制备工艺和工序。常用的制备工艺如表 1 所示。对于平板式支撑体，一般采用干压法和流延成型法制备。对于平板式膜的制备，可采用涂刷、丝网印刷、浸涂、离心沉积、旋涂等方法；对于管式支撑体，一般采用注浆成型、挤出成型、热压注、旋涂、凝胶铸模、相转换法。对于管式膜的制备，可采用涂刷、浸涂、料浆喷

收稿日期：2020–06–29。　修订日期：2020–07–24。
基金项目：国家科学自然基金(91745203，U1601207)。
第一作者：田丰源(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：刘 江(1963—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–06–29.　**Revised date:** 2020–07–24.
First author: TIAN Fengyuan (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 645189221@qq.com
Correspondent author: LIU Jiang (1963–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: Jiangliu@scut.edu.cn

涂、电化学气相沉积、热喷涂等方法。本综述对这些制备工艺及其在 SOFC 制备中的应用分别进行介绍。

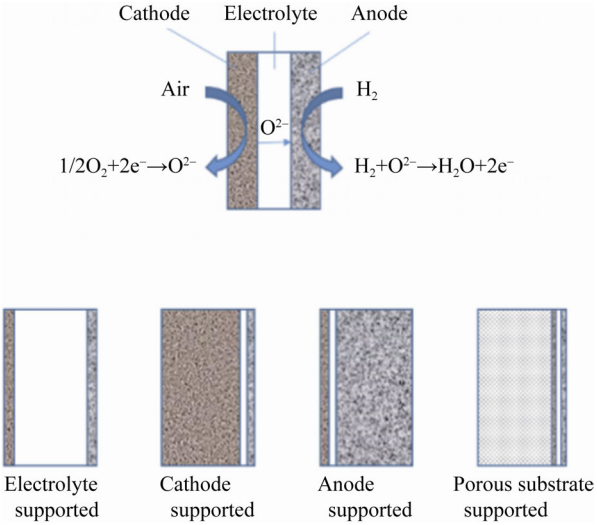


图 1　SOFC 工作原理及几种典型结构的示意图

Fig. 1　Schematic illustration of the operating mechanism and typical configurations of SOFCs

表 1　常用 SOFC 制备工艺

Table 1　Commonly used processing techniques for fabricating SOFCs

Shape	Type	Processing techniques
Planar	Support	Dry pressing, tape casting
	Film	Brush painting, screen printing, tape casting, centrifugal deposition, spin coating
Tubular	Support	Slip casting, extrusion, hot injection moulding, dip coating, gel casting, phase reversion
	Film	Brush painting, dip coating, suspension spraying, electrochemical vapor deposition, thermal spraying

1　平板式支撑体的制备

1.1　干压法

干压法[3–6]是实验室制备扣式 SOFC 的常用方法，是将陶瓷粉体或金属粉体装入压制模具中，通过对其施加压力使之成型的一种方法。典型的干压成型操作主要包括：1) 前驱粉体的制备通常要确保粉体粒径分布合理，加入适当的黏结剂和润滑剂；2) 压制将制备好的前驱粉体装入模具中，施加压力后形成特定的形状和尺寸；3) 脱模将压制好的坯体取出。

干压成型法的优点是生产简便，生产周期短、废品率低。在 SOFC 实验研究中，采用干压法制备电解质片，有利于研究电解质的体相性质，如研究掺杂对氧化钇稳定氧化锆(YSZ)的烧结性能和导电性的影响[7–9]，将掺杂物(例如 Al_2O_3、Fe_2O_3 等)粉末按照设定比例与 YSZ 粉末混合、预烧、干压成片状样品、烧结制成片式电解质，然后在电解质两面制备相应的电极和电荷搜集层，进行相关电化学性能测试。用干压法制备电解质片时，为保证电解质具有足够的致密性，在粉体中添加的黏结剂等有机物质应该尽量少，避免这些物质在烧结过程中挥发后留下孔洞。

由于干压法制备的电解质片致密，在电解质上制备的电极不必经受电解质烧结所需要的高温，因此普遍用于电极材料的电化学性质研究，能够快速筛查和优化电极材料。如：银基电极一般不能承受高的烧结温度，因为金属 Ag 的熔点只有 961 ℃，对比较常用的 SOFC 电极材料 Ag-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(GDC)中的成分比进行优化，可将 Ag-GDC 制成浆料，涂刷在电解质上，在 800~880 ℃共烧，通过阻抗谱测试，观察不同比例的电极材料所引起的极化阻抗变化，获得最优的 Ag 和 GDC 的比例[10]。

为减小电解质厚度所造成的 Ohmic 阻抗，目前电极支撑的薄膜电解质 SOFC 受到更多的重视，特别是 Ni-YSZ 阳极支撑的 SOFC，具有很好的电化学性能和稳定性。实验室中一般采用干压法制备阳极支撑 SOFC 的多孔阳极支撑体[11–13]。由于电极支撑体必须是多孔的，因此在制备中需要向原料中添加造孔剂，造孔剂一般是在高温下能够氧化挥发的物质，例如各种淀粉、树脂、球形石墨等。电极支撑的 SOFC 要经过跟电解质共烧的过程，因此电极材料必须能够承受电解质烧结致密所需的高温，一般为 1 400 ℃左右。一个采用干压法制备 NiO-YSZ 阳极支撑体的例子是：将 NiO 和 YSZ 粉末按照质量比 1:1 充分混合，加入 10%(质量分数)的面粉作为造孔剂，充分混合后，将适量粉末加入压片模具中，在 480 MPa 的实际压强下(压力表读数约为 10 MPa)压制成直径为 13.0 mm，厚度为 0.5 mm 的小圆片，然后将其在 970 ℃煅烧 4 h，就得到多孔的 NiO-YSZ 支撑体[14]，在支撑体上制备 YSZ 膜，1 400 ℃烧 4 h。阳极支撑的 SOFC 在运行时，阳极的氢气将 NiO 还原成金属 Ni。

虽然干压成型法有上述优点，但在实际应用中其坯体的尺寸和形状往往受到模具的限制。模具的造价高且在长期使用中可能存在模具的表面破损，从而影响制备的坯体质量。此外，采用单轴加压的方式使得坯体组织结构的均匀性相

对较差。

1.2 流延成型法

流延成型法[15–16]可用来制备大面积的薄平的陶瓷材料。1947 年由 Howatt 等[15]提出采用流延成型法来制备陶瓷电容器片，此后该法在工业上被广泛应用于薄片陶瓷[16–17]的制备，其原理如图 2 所示。通过刮刀将料浆均匀分布在基体上，形成厚度均匀的薄层，干燥后，将薄膜与基体分开，然后根据需要，将多层薄膜叠在一起，经热压形成坯体。对于 SOFC 而言，流延法常用来制备平板式电池的电解质或阳极支撑体以及电解质膜或电极膜。

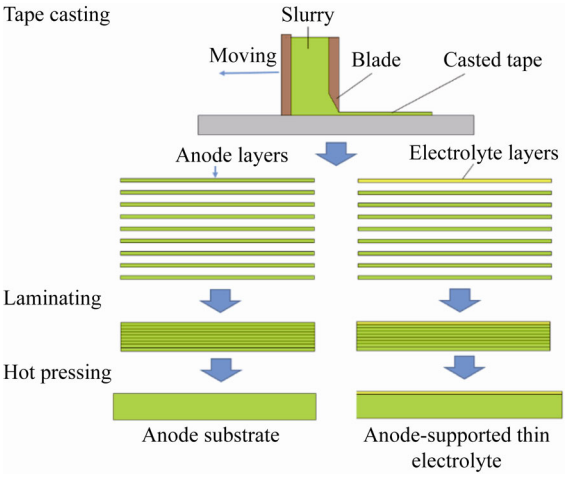


图 2 流延成型制备平板式 SOFC 阳极支撑体和电解质膜的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of manufacturing anode support and thin electrolyte

在实验室研究中，常用流延法制备 YSZ 电解质片[18–19]，过程主要涉及浆料制备、平板流延、干燥、叠压、剪裁以及烧结。例如：1) 将 YSZ 粉体加入到乙醇溶剂中，并向其中加入三乙醇胺(TEA)作为分散剂，聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为黏结剂，邻苯二甲酸二辛酯(DOP)以及聚乙二醇(PEG)作为塑化剂，Al_2O_3 作为烧结助剂并进行球磨，得到均一稳定的浆料(图 3)；2) 把得到的浆料抽真空，排除浆料中的气体，以得到更好的生坯；3) 把浆料倒在光滑的玻璃板上，调节刮刀的高度以控制薄片的厚度，随后推动刮刀使浆料均匀地分布在玻璃板上；4) 待薄膜干燥后取下；5) 将多层流延薄片叠压在一起，每一层流延的 YSZ 生坯约有 30 μm 的厚度，所制备的 YSZ 支撑体生坯通常由 10 层左右叠压在一起，即生坯在 300 μm 左右的厚度；6) 将叠压在一起的生坯裁剪成需要的圆片形或者方形，并将其进行烧结。

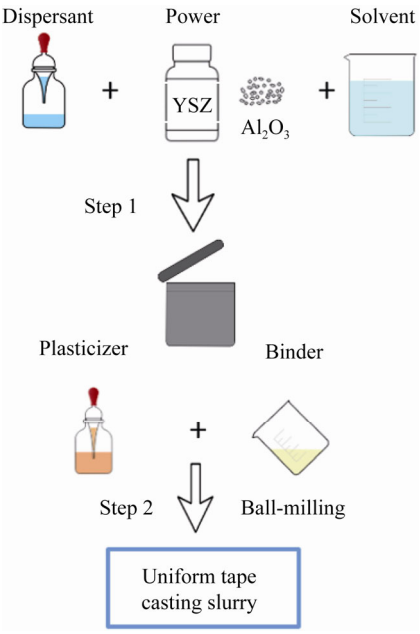


图 3 流延成型电解质浆料的制备

Fig. 3 Preparation process of electrolyte slurry for tape casting

流延成型法成品率高，可大批量生产，生坯可以裁剪成所需的形状，通过叠层可以控制制备的支撑体厚度也可以制备具有梯度孔结构的支撑体。每一薄层近似为二维结构，所以生坯的缺陷相对少；但随着制备面积的增大，可能存在烧结弯曲的现象。

流延成型的浆料制备十分重要。为得到合适的浆料，浆料中粉体的比表面积以及粒度要合适。对于溶剂的选择既要使得粉体很好地悬浮在溶剂中，也要使其他的添加剂很好地溶解在其中，还要清洁环保。实验室通常采用乙醇作为溶剂[20]。近年来，对采用水作溶剂的水系流延[20–21]的研究也在增加，但相关工艺还远没有采用有机溶剂的成熟。

浆料中的添加剂[22–23]，主要是表面活性剂(分散剂)、黏结剂、塑化剂以及烧结助剂。表面活性剂能够有效改善颗粒表面的性质，使得其空间位阻保持在一个合适的范围内，使颗粒能较好地悬在溶剂中。加入黏结剂[24]是为了使流延网格具有黏度，当黏结剂加入到溶剂后，经过球磨，黏结剂形成网格将粉体颗粒包裹在其中。黏结剂加入的量要合适，过少会使得黏结剂不足以包裹住全部粉体颗粒，难以得到较好的流延生坯。过多会导致最后烧结的成品致密性降低，因为过多的黏结剂会占据空间，使生坯中单位面积内的粉体颗粒减少，加大了烧结的难度。塑化剂的加入是为了使得流延生坯具有柔韧性、折叠性等，实质上，塑化剂本身是作用于黏结剂的，改善了黏结剂分子链之间的柔韧度，使得流延揭膜

的过程更容易，得到较好的流延生坯。烧结助剂使生坯在烧结的过程中促进晶界结合在一起，从而形成致密的电解质层。流延的浆料要加入的添加剂种类较多，因此协调好各类添加剂的量对成型工艺来说十分重要。当改变其中的一个变量时，为了使得最后成品具有较好的性能，往往也要调配其他添加剂的种类和数量。表 2 是一组制备 YSZ 电解质的流延浆料的配方，其中采用 PVB 为黏结剂、TEA 为分散剂；DOP 和 PEG 为塑化剂。

表 2　一种流延成型 YSZ 电解质浆料的配方[25]

Table 2　A typical formula of YSZ electrolyte slurry for tape casting[25]

Material	Mass/g	Mass fraction/%	Function
YSZ	35.0	40.4	Support body
Al_2O3	1.40	1.6	Sintering aid
Ethanol	44.3	51.2	Solvent
PVB	2.80	3.2	Binder
TEA	0.700	0.8	Dispersant
DOP	1.05	1.2	Plasticizer
PEG	1.40	1.6	Plasticizer

YSZ is yttria-stabilized zirconia; PVB is polyvinyl butyral; TEA is triethanolamine; DOP is dioctyl phthalate; PEG is polyethylene glycol.

流延成型过程中的球磨是为了使得浆料中的粉体颗粒和添加剂能均匀地分散，因此球磨的转数和时间要合适，时间太短无法充分混匀，但时间过长的话会使得有机添加剂的长链断裂，生坯性质变差，通常采取 400~500 r/min 以及 2~3 h 进行球磨，具体的转速和时间与球磨机的型号有关，也与配置的浆料性质有一定的关系。在具体的流延过程中，控制好刮刀两面的高度保持一致，流延片的厚度由此决定，保持生坯的厚度在 20~30 μm 之间进行调节是合理的。当得到每张约 30 μm 平整的流延薄片后，用热压机加热加压将多层叠压在一起，热压机的温度不宜太高，要使其中的添加剂不发生大规模位移以及熔融。以 YSZ 电解质流延片的叠压为例，控制温度在 60 ℃，压力表读数在 20 MPa，压制时间为 15 min。流延生坯中加入了较多的有机添加剂，为得到致密性良好的电解质片，其烧结要遵循 3 个过程。文献[20]表明，增塑剂 PEG300 在 150 ℃开始烧结减少，其最高放热峰在 186.4 ℃。PVB 黏结剂的主要质量损失发生在 350~450 ℃。流延法制备的浆料中有机添加剂的质量损失主要发生在 450 ℃以下，因此由室温升至 450 ℃的过程中要有足够的时间来减少这些有机物，就要降低升温速率，通常 1 ℃/min。8%摩尔分数 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2(8YSZ)在 968.9 ℃开始收缩[19]，由 450 ℃升至 1 000 ℃的过程中，可以加快升温速率，这一过程主要使 YSZ 粉体颗粒重排同时进行传质，升温速率设置为 3~5 ℃/min。YSZ 在 1 279.9 ℃加速收缩[19]，而 1 400℃后收缩率基本稳定，因此由 1 000 ℃升至 1 450 ℃的过程要慢，并在 1 450 ℃保温，以确保有足够的时间使得晶粒的团聚与长大，这一过程使得晶粒进一步长大，内部气孔变成孤立孔，得到致密性良好强度足够的电解质片，其升温速率设置为 1 ℃/min，并在 1 450 ℃保温 4 h。

由于流延成型法成品率高且操作简便，形状可裁剪，通常将其叠压后制备成电解质支撑的圆片电池，来研究电极催化过程中的一些问题，比如探讨具有双过渡层和无过渡层碳电池的性能差异[26]。由于流延法可以制备片式电池，将其封装后，可以直接加入固体燃料进行测试[27]。流延法的浆料配方涉及一些科学问题，包括固含量的选择，添加剂的用量，可以采用 Zeta 电位仪和黏度计来进行测试，以选择出最佳的配方组合。流延法制备的电解质片生坯，具有很好的可加工性，在单片电解质上面打孔可制备多个相互串联的 SOFC 电池组。图 4 是在一 3.5 cm×6.0 cm 的电解质片上通过打孔，将 4 节单电池相互串联构成的 SOFC 电池组，该电池组直接使用碳燃料，在 820 ℃的开路电压为 3.82 V，输出功率达 2.2 W[25]。

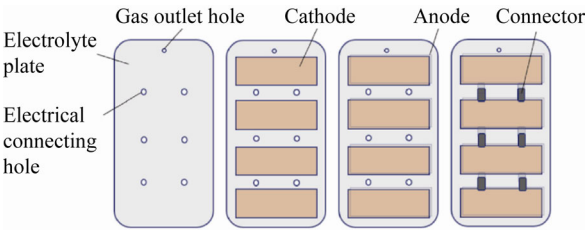


图 4　通过流延成型制备打孔电解质构成的 4 节串联 SOFC 电池组[25]

Fig. 4　A 4-cell-stack of SOFC based on a single electrolyte, with punched holes, fabricated by tape casting technique[25]

2　平板膜的制备

平板膜是制备在平板式支撑体上的膜，这里“膜”的概念相较于半导体等领域的微纳米级的“膜”而言，实际上是一种“厚膜”，一般为 10~100 μm。如果 SOFC 的结构是电解质支撑型，那么多孔的

阴极和阳极就以厚膜的形式制备在电解质支撑体的两侧。如果是阳极支撑型，那么致密的电解质要制备在阳极支撑体的一侧，然后在电解质膜上制备多孔阴极膜。在平板支撑体上制备厚膜的方法主要有：涂刷法、流延法、浸涂法、旋涂法、离心法、丝网印刷法。

2.1 涂刷法

涂刷法一般用于实验室制备多孔电极厚膜，即直接用刷笔将电极浆料涂刷在电解质上。涂刷法用到的电极浆料一般需要有一定的黏稠度，类似于膏体。在 SOFC 研究中，实验室一般自制电极浆料，最简单的方法是将电极材料粉体与质量分数为 10% 的 PVB-松油醇均匀混合，注意 PVB-松油醇与粉体的质量比，如果 PVB-松油醇过多，制备的浆料中粉体的含量就少，通过烧结要达到需要的电极厚度就需要增加涂刷次数；若 PVB-松油醇太少，可能造成电极粉体颗粒分布不均，还可能使电极烧结后孔隙率不够，减少催化反应的活性面积。

要达到电极所需的厚度，一般需要涂刷多次，每涂刷 1 遍，需要置于烘箱中(140 ℃)烘干，再进行下一次涂刷，直到达到所需的厚度。由于电极浆料中含有较多的有机添加剂，烧结过程中，400 ℃以下需要慢速升温，使有机添加剂逐渐挥发，随后可以加快升温速率，如 2~5 ℃/min，在最终烧结温度保持 2 h。

涂刷法是制备电极材料的一种比较便利的方法，通常用在实验室研究电极本身的性能中，以正确的评估电极的性能，包括电极在各种燃料下的性能[28–30]。

2.2 流延法

前面提到流延法制备平板支撑体是将流延出的薄膜多层叠加，如果在多层叠加的阳极材料上叠加 1 层或 2 层电解质层(图 2)，共压烧结后，就能够直接制备阳极支撑的电解质膜。共压时，要考虑阳极支撑体和电解质的热匹配性。用于流延的阳极浆料中一般会加入一定量的造孔剂，其球磨过程与电解质浆料的球磨过程有区别。将各类有机添加剂加入之后，待其均匀混合，再加入造孔剂球磨 0.5 h 左右。阳极生坯中加入了较多的有机添加剂，热压会发生变形，可在常温下将多层阳极生坯与单层电解质片压在一起。

2.3 丝网印刷法

丝网印刷被用于印刷电路板和一些厚膜制备领域，所采用的丝网一般为钢丝网。具体步骤主要为丝网印版的制备[31]和印制。将丝网用边框绷紧，采用感光的方法在丝网上制备出所需印制花样，使对于印制部分的网孔被留出，而不需要印制部分的网孔被封住，这样就得到丝网印版。印制时，将油墨(或浆料)倾倒在丝网印版的一端，刮板对浆料施加一定压力的同时，向丝网印版的另一端匀速移动，这个过程中，浆料被刮板从丝印网版留出的网孔中挤压到承印件上，该过程如图 5 所示。

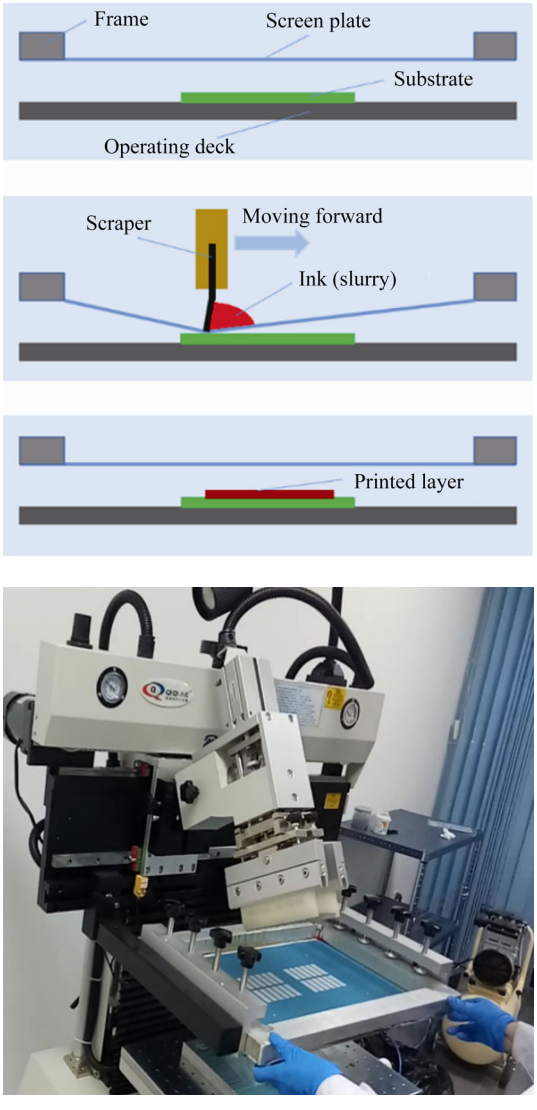


图 5 丝网印刷工艺示意图

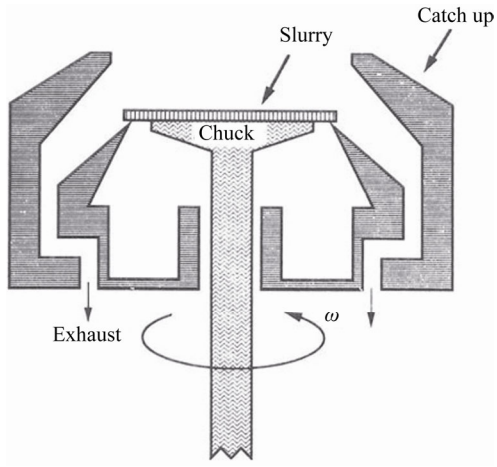
Fig. 5 A schematic illustration of screen printing process

在 SOFC 制备中，丝网印刷法主要应用于大面积平板式 SOFC 的电极制备，也可用于阳极支撑体上涂刷电解质[32–33]。实验室用采用半自动丝网印刷机，其中丝网是 165 目的钢丝网，边框为铝合金框，网版的花样可请专业公司加工。丝网印刷机可显著提高印制膜的生产效率和一致性。

影响印制膜品质的工艺参数包括浆料的特性、丝网的目数及钢丝的尺寸、丝网与承印件的距离、刮板所施加的力、刮板移动速率等。这些参数之间相互影响，如，浆料的固含量和黏度较低时，刮板施加的力不必过大，此时印制的膜一般会较薄；而当浆料的固含量较高时，一般需要对刮板施加足够高的压力，使浆料能从丝网的网孔中被挤出，并附着在承印件上，此时可得到较厚的膜。具体采用的工艺参数，可通过实验进行优化。

2.4　旋涂法

旋涂法是制备薄膜的一种方法，广泛用在生物、医学、微电子、能源材料[34–35]等领域。其特点是厚度可控，节能低污染，因此可将其应用于 SOFC 电解质薄膜的制备中。旋涂法制备 SOFC 电解质主要涉及旋涂浆料的制备，滴胶、高速旋转、干燥[36]，其工艺原理如图 6 所示。具体步骤为：1) 配备具有均一性良好，流动性适中的浆料；2) 将阳极支撑体放在匀胶机的载台上，随后用滴管抽取一定量的浆料，将其滴在阳极支撑体表面，具体取多少，要根据阳极支撑体的表面积而定，滴胶后保证其能覆盖住表面积的一半即可，过多容易造成旋转时到处飞溅；3) 启动匀胶机，控制转速，使浆料在表面匀速旋转分布；4) 干燥，干燥方式取决于采取的溶剂，如果是酒精则采取自然干燥，如果是水则采取红外加热干燥。



ω is spinning rate.

图 6　旋涂法原理[34]

Fig. 6　Principle of spin coating[34]

旋涂法制备电解质膜的过程中，电极浆料本身的性能对后续旋转干燥有着重要的影响，浆料要具备良好的均一性和合适的黏度。因此，在添加剂的组合上要充分考虑不能使其黏度过小，否则旋转的时候，会使得大部分浆料溅出，每一次旋转得到的电解质很薄；也不能使其黏度过大，否则浆料会粘接在表面。旋涂过程中的高速旋转和干燥是精确控制厚度的关键[35]。电解质浆料附着在电极支撑体表面，首先会从电极支撑体的孔隙渗入一部分进去与其紧密结合，在高速旋转的过程中，由于离心力使得这部分液体向周围扩散。液体的上表面层，紧合着表面向四周扩散，如果转速太快的话，浆料会飞洒出去，造成表面一部分空缺，使得浆料分布不均匀。具体过程要结合所采用的材料分析及观察，每旋涂一遍后观察干燥后的颜色深浅，来判定旋涂是否均匀，以及调整转速。总之，转速越快，会导致电解质膜越薄，但同时也会使得其电解质表面出现缺陷的可能性越大。具体选择转速，要结合材料本身的性能，浆料的流动性、每次滴胶的量以及所要得到的厚度调整。要确保每一次的旋涂干燥后浆料均匀分布，其厚度的大小可以根据滴胶体积与旋涂支撑体的表面积进行估算。

旋涂法由于本身操作相对简便，所以用来对一些电极材料或者燃料的性质进行探讨，制备中温 SOFC 可采用旋涂法将阴极浆料涂附在电解质上[36]，也可以对采用此法制备的电池分析其电化学性能，根据阻抗谱来评价这种方法所制备的电解质膜的性能[37]。

2.5　离心沉积法

离心沉积法[38]应用在建筑材料、环境监测、化学物质分离、生物医学、能源材料等领域。悬浮液中的物质受到自身重力作用和扩散作用，重力大于扩散力则物体沉降。在重力场中，物质的沉降速度与重力加速度成正比，为提升其沉降速率，增大作用在颗粒上的重力加速度是一种方法[39]。将悬浮液置于离心场中，作用于颗粒上的离心加速度可以是重力加速度的数 10 倍，这样极大地提升沉降的效率。离心法可用来制备薄膜，就是将流动性良好的悬浮液经过离心沉积后，其中的固体颗粒附着于一定载体上的过程[40]。

将离心法应用于电极支撑的 SOFC 的电解质膜制备中，需要采用甩平式离心机，可以在平面基底上得到所需厚度以及均匀性良好的膜。具体操作可分为：1) 均匀分散性良好的电解质悬浮液的制备：在溶剂(通常采用乙醇)中加入黏结剂和电解质粉体；超声处理，打破粉体颗粒之间的团聚；2) 将待沉积的电极支撑体放在平底离心管的底部，往其中加入计算所需的悬浮液体积，随后放

到离心机中；3) 调节离心机转速和时间，启动离心机，在离心作用下，原来竖直放置的离心管被甩平，悬浮液中的电解质颗粒沉积到置于平底的电极基体上；4) 待离心机停止运转，取出离心管，可发现原来浑浊的悬浮液也变得清澈，将液体倒出，取出离心沉积了电解质膜的电极支撑体，在空气中自然干燥。

对于离心沉积法而言，离心用的悬浮液本身的性能十分关键。离心沉积所用的浆料跟流延法以及浸涂法的浆料要求不同，离心沉积本身就是利用颗粒沉积到载体表面[38]，对其沉降稳定性能不用像流延法严格。关键点是要保证离心沉积的悬浮液具有较好的均匀性，使得其中的颗粒能够均匀地分散在溶剂中。悬浮液由粉体颗粒、溶剂、黏结剂组成，选择合适的颗粒尺寸，添加剂的组合使得离心后的悬浮液具有较好性能，通常可在离心前进行超声处理，超声产生的冲击波可较大幅度地弱化颗粒间的作用能，有效地防止颗粒团聚而使之充分分散。离心沉积的时间和转速与悬浮液中颗粒本身的性质也是有关的，在具体的实验操作中，要根据沉积的结果来随时调整，要得到更好的沉积效果可以调节转速和时间。

采用离心沉积法可较为精确的控制沉积的厚度，如将 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$(LSGM)沉积在阳极支撑体上来评价电解质的性能[40]，也可将 YSZ 电解质层沉积在 Ni-YSZ 阳极基底上，得到的膜约为 25 μm[39]。

3 管式支撑体的制备

3.1 注浆成型

注浆成型法[41–43]是一种制备陶瓷的传统工艺方法，由于多孔石膏能吸收水分，将配好的具有流动性的陶瓷浆料，注入石膏模具内，水分被吸收后，粉体形成与模具同样形状且具有一定厚度的泥层，脱水干燥后便形成具有一定强度的坯体。注浆成法主要用于制备管式电解质支撑体和管式阳极支撑体，涉及石膏模具的制备[44]、粉体浆料的制备、浆料注入、脱模以及干燥，其工艺流程如图 7 所示。具体操作为：1) 将熟石膏粉与水按比例混匀，倒入容易拆卸的容器中，然后将所需尺寸和形状的模具静置于石膏浆料中(图 7a)，待石膏浆凝固成型，脱模并烘干，得到石膏模(图 7b)；2) 制备浆料：将粉体加入到水中，并加入分散剂和黏结剂，球磨混匀；3) 将制备好的浆料倒入预先准备好的石膏模具中，浆料中的水分(或溶剂)通过石膏模中微孔的毛细作用被石膏模吸收，浆料中的固体颗粒沉积在壁上(图 7c)，在此过程中，石膏模中浆料的水平面会下降，要及时补充浆料，维持水平面的高度,待沉积层达到所需的厚度时，将剩余的浆料倒出；4) 沉积在石膏模壁上的泥层经适当干燥后，发生收缩，与石膏模分离，将此坯体取出，进一步干燥(图 7d)。

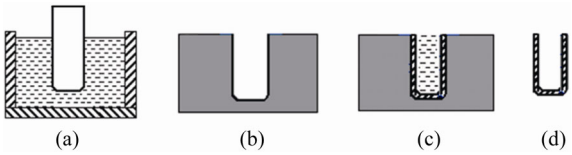


图 7 注浆成型法工艺流程[45]

Fig. 7 Process flow chart of slip-casting technique[45]

注浆成型法的石膏模具的制作对整个过程很重要，所选用的石膏粉体颗粒[46–47]大小要合适，与水混合后，将其倒入到可拆卸模具的过程中，要注意搅拌保持各部分的均匀性，这样模具成型后烘干才能使得模具内的微孔分布均匀。

注浆成型采用的浆料对成品的质量起到至关重要的作用[48]，确保固体颗粒能均匀稳定地分散在溶剂中，如果稳定性差，在制备过程中浆料会发生沉降，导致制备出的坯体上部薄、下部厚。因此，对于浆料的调配就要格外注意，通常要考虑到各种固体颗粒之间的相互作用，通过加入适当的表面活性剂(分散剂)，使各种颗粒之间呈相互排斥的作用。以 NiO-YSZ 阳极浆料的制备为例，其中固体颗粒为 YSZ、NiO、石墨造孔剂，可采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为石墨分散剂，聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)作为 YSZ 和 NiO 的分散剂。表 3 是 NiO-YSZ 阳极浆料的一个配方[48]。

表 3 注浆成型制备 NiO-YSZ 阳极管的一种浆料配方[48]

Table 3 A slurry formula for preparing NiO-YSZ anode tube by slip casting[48]

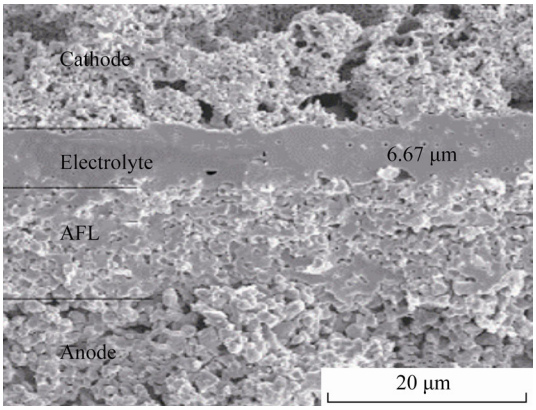
Material	Mass/g	Mass percentage/%	Function
YSZ	3.00	17.4	Anode component
NiO	3.00	17.4	Anode component
Graphite	0.60	3.5	Pore former
Deionized water	10.00	58.0	Solvent
PVP	0.03	0.2	Graphite dispersant
PDAC	0.60	3.5	NiO and YSZ dispersant

PVP is polyvinylpyrrolidone; PDAC is poly dimethyl diallyl ammonium chloride.

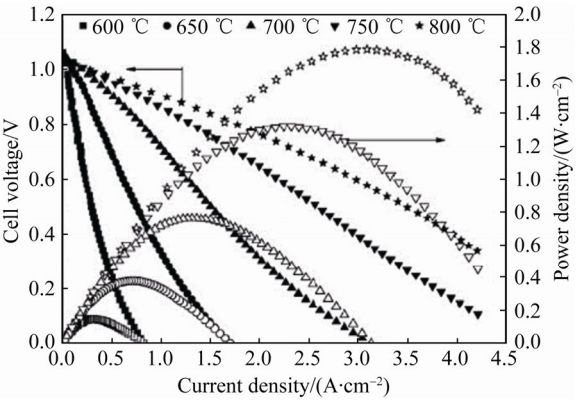
注浆成型多用来制备电解质管或者阳极管。采用注浆成型法制备 Ni-YSZ 阳极支撑体短管，结合浸涂法和涂刷法在其上制备阳极功能层(AFL)、YSZ 电解质膜和 LSM-YSZ 阴极及银网格电荷搜集器，制备的 SOFC 如图 8 所示，其截面的 SEM 照片表明电极多孔，电解质的厚度只有约 7 μm，该电池采用加湿氢气(体积分数为 3%H_2O)为燃料，空气为氧化剂，在 800 ℃时的功率密度接近 1.8 W/cm^2[49]。



(a) Anode tube



(b) Microstructure



(c) Output performance

图 8　采用注浆成型法制备的管式阳极支撑 SOFC 及其微观结构和输出性能[49]

Fig. 8　Tubular anode supported SOFC prepared by slip casting and its microstructure and output performance[49]

3.2　挤出成型

挤出成型(extrusion molding)是常用的制备陶瓷管的工艺，通过将具备良好均匀性和塑形的浆料注入到挤压模具中，控制好挤压的压力和温度获得具备一定厚度和形状的陶瓷体。在 SOFC 的制备中，由于该法不容易制备薄壁，主要用来制备阳极支撑体，其制备过程[50–51]包括浆料制备、炼泥、陈腐、塑化、挤压成型。以 NiO-YSZ 阳极支撑体为例，具体操作：1) 将 NiO 与 YSZ 放在水中均匀混合，可以采用辊磨机也可以采用球磨机，前者所需时间较长，随后将得到的原料放在 140 ℃左右烘干，并将研细备用；2) 将得到的原料粉加入到水中，并加入造孔剂、有机黏结剂和塑化剂后，置于捏合机内混合 3 h 左右得到所需的泥料；3) 泥料在 4~15 ℃下静置 2~3 d，目的是使黏结剂与其中的水充分作用，增强泥料本身的塑性；4) 将已经制备好的塑性良好的泥料放在挤压模具中。

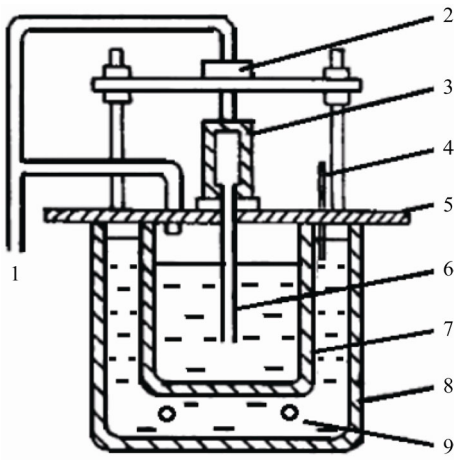
炼泥时确保泥料混合均匀，其中添加剂的种类和数量要根据加入的颗粒合理的选择，使得黏结剂能充分的包裹在颗粒物的表面。炼泥过程结束后要让泥料充分的陈腐塑化，保持合适的温度，这一过程会发生一些氧化反应，泥料可能存在一定的膨胀，要注意观察，看是否需要调节温度，一般在 4~15 ℃，温度升高可加速塑化过程，也会致使泥料膨胀性能提升，使得泥料的陈腐塑化不完全，陈腐塑化的一个简要的标准就是，用手捏泥料具有泥块一样的质感，否则需要再次静置，在合适的温度下，陈腐塑化通常需 3 d 左右的时间。将泥料放入模具前，可以将陈腐塑化后的泥料放在挤出机内真空炼泥，除去其中的气体，并使其均匀的填充在挤出机内。控制好挤出成型电极主轴的转数及挤出速率，从而改变作用于泥料上的压力[52]，太快不易控制成型管的形状，会导致其形态不平整；太慢会使得最后成型得到的管壁过厚，通过调节转数与挤出速率可以较好的控制制备的管壁厚度在合适的范围内。挤压的时候其喷嘴[53]形状以及大小会改变作用在泥料上的应力，应当保持其有一定的平整度，否则容易造成挤压变形。

3.3　热压注成型

热压注成型是一种用来制备陶瓷的传统成型方法，石蜡具有受热溶解以及遇冷凝固的特性[54]。石蜡作溶剂，将粉料和添加剂加入到其中后混匀作为成型用的浆料，并制备成所需的形状，最后排出其中的石蜡就可得到所需的陶瓷体，其工艺原理如

图 9 所示。用热压注成型法制备 SOFC，根据工艺本身的特性，通常用来制备阳极支撑体[55–56]。

热压注成型包括热压注模具的制备、陶瓷粉料预处理、热压注料浆的制备、模具成型、脱蜡、烧结。具体操作为：1) 在 3~7 个大气压下制备出热压注用的模具，其形状可以根据所需来进行制造，如可制造为锥管状的形态；2) 以阳极粉体的预处理为例，热压注所用粉体需要先经过煅烧，NiO 与 YSZ 在 1 200 ℃煅烧 2 h，然后按照质量比混合后，加入造孔剂和乙醇溶剂后球磨混合，烘干后作为粉体备用；3) 将加热后的石蜡作为溶剂、加入处理后的粉体以及表面活性剂，温度在 80 ℃左右，置于真空搅拌机中加热搅拌混合 12 h 形成均匀流动的浆料；4) 将配置好的浆料抽真空以脱除其中的空气；5) 将浆料放在热压注机的浆料桶中，保持 80 ℃左右的温度，压缩空气，使其注入到金属模具中，最后即可得到指定形状的 NiO-YSZ 阳极生坯；6) 将得到的生坯埋在坩埚或空心砖中，将其周围包裹上吸附剂，将整个有生坯的坩埚或空心砖加热后，固化的石蜡将溶解，随即经过毛细作用得以析出挥发。



1: Compressed air inlet; 2: Compression piston; 3: Metal mold; 4: Thermometer; 5: Workbench; 6: Feed pipe; 7: Wax pulp barrel; 8: Oil bath constant temperature barrel; 9: Electric heating element.

图 9 热压注原理示意[54]

Fig. 9 Schematic diagram of hot injection[54]

热压注成型的模具制作[57]是得到形状良好的生坯的先决条件，如果存在结构设计不当，则会导致最后成型的生坯存在结构缺陷等问题；模具壁厚度应合适，此外，还要考虑排气，散热，压注口等问题，可采用铝合金作为模具材料。粉料预处理的时候要将粉体预烧结是因为要获得较大颗粒的粉料，否则会由于粉体表面积过大而需要过多的石蜡导致浆料的流动性降低，为了改善陶瓷粉体与石蜡溶剂的浸润性，可加入少量硬脂酸作表面活性剂。热压注时，采用适当的压力，压力过小，会使动力不足，流入模具的速度变慢，致使成型的生坯均匀性变差，实验室采用热压注制备 SOFC 阳极支撑体时，采用压缩空气使模具内部的压力可达到 0.8 MPa。

热压注成型得到的生坯含有较多的石蜡，所以需要在烧结前将其脱除[58]，加入吸附剂将生坯包围，可以使生坯在脱蜡的时候不会发生大的变形，而吸附剂可采用预先在 1 400 ℃烧结 4 h 的 YSZ 粗颗粒粉，避免吸附剂与坯体发生烧结或反应。

3.4 浸涂法

浸涂成型法是一种将液体浆料黏附在固体表面的一种成型方法[59–63]。工艺流程包括管式模具制备、浆料制备、浸涂、干燥、脱模。具体操作步骤为：将管式模具(例如玻璃试管)浸入盛有浆料的容器中，停留 1~3 s，将模具从浆料中提拉出来，此时模具的表面就有了一层液体浆料的膜；干燥后，重复上述浸涂步骤，直到达到要求的厚度，将坯体与模具分离(脱模)。浸涂前可在模具表面涂一层石蜡，脱模时对模具适当加热，使石蜡层融化。

浸涂法制备管式电解质主要的优点是操作简便，循环过程简单；模具制备简单，而且没有大规模器械，生产成本低，成品率高。

浸涂法采用的浆料对产品的质量起到关键的作用。表 4 和表 5 分别给出了浸涂法制备管式电解质支撑体和阳极支撑体的浆料配方。相对固载量，阳极浆料中的有机添加剂(PVB、DOP、PEG)比电解质浆料中的多，这些添加剂在阳极中除了起到黏结剂和塑化剂的作用外，还起到造孔剂的作用。

研究单电池的性能可以为解决电堆的技术问题提供数据参考。制备的管式电池通常表面积较大，因此得出的数据比起片式电池更接近实用性，以此能更好的评价电极材料的性能[66]，并为燃料在实际应用中作参考。将单节的电池串接在一起可以制备输出功率更高的电堆[67]。制备的电解质可以储备更多的燃料，以此来研究燃料作用的机理，例如研究直接碳作燃料的反应机理[68–69]。在实际应用方面，多个单电池串接在一起可以做成电堆[70]，以此获得更高的输出性能，并期望能将其应用于便携式设备中，图 10 为采用浸涂法制备的阳极支撑体。

表 4　用于浸涂法制备电解质支撑体的浆料配方[64]

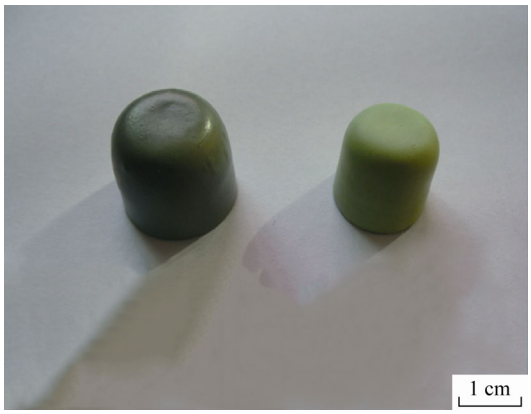
Table 4　Slurry formula for electrolyte support in dip coating process[64]

Material	Mass/g	Mass fraction/%	Function
YSZ	25.00	37.0	Electrolyte component
Al_2O3	0.25	0.4	Sintering aid
Ethanol	38.00	56.2	Solvent
PVB	2.00	3.0	Binder
TEA	0.65	1.0	Dispersant
DOP	0.80	1.2	Plasticizer
PEG-600	0.80	1.2	Plasticizer

表 5　用于浸涂法制阳极支撑体的浆料配方[65]

Table 5　Slurry formula for anode support by dip coating method[65]

Material	Mass/g	Mass fraction/%	Function
YSZ	22.50	22.6	Anode component
NiO	22.50	22.6	Anode component
Ethanol	40.50	40.7	Solvent
PVB	5.40	5.5	Binder
TEA	1.35	1.4	Dispersant
DOP	3.60	3.6	Plasticizer
PEG-600	3.60	3.6	Plasticizer



(a) Anode support body



(b) Series connection of anode support

图 10　浸涂法制备的 SOFC 阳极支撑体[65]

Fig. 10　Anode support body prepared by dip coating[65]

3.5　凝胶铸模

凝胶注模成型工艺利用高分子单体的聚合反应进行成型，是一种非常有前景的新型陶瓷成型工艺[71]。该过程涉及链的引发、增长以及中止反应。将其应用于 SOFC 的制备中，可以用来制备电极粉体以及支撑体。凝胶注模制备 SOFC[72–74]阳极支撑体的工艺如图 11 所示，包括模具制作、浆料制备、注模、脱模。具体包括；1) 制造所需形状的成型模具；2) 将溶剂、分散剂、有机单体交联剂制备成混合溶液，加入 NiO、YSZ 以及石墨随即球磨混合得到所需的凝胶；3) 向凝胶中加入引发剂，并迅速加入模具中，引发剂使凝胶发生交联反应成型；4) 脱模，干燥。

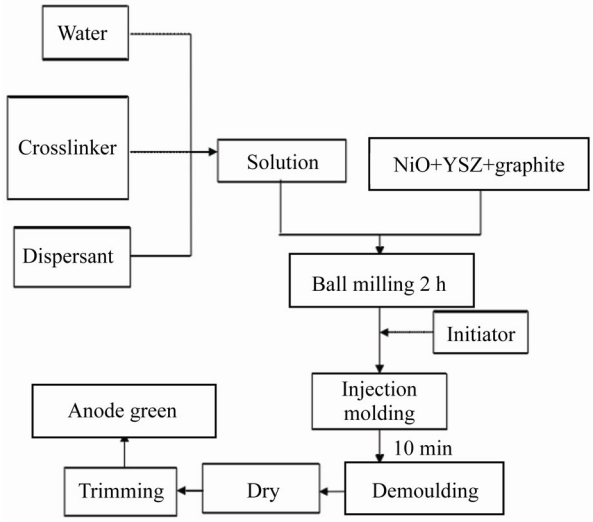


图 11　凝胶注模工艺流程

Fig. 11　Flow chart of gel casting process

凝胶注模的浆料添加剂的选择和用量很重要，由于主要依靠引发剂将有机单体进行交联，从而将粉体颗粒包裹在其中的网格里，而粉体本身应当在浆料中具备良好的稳定性和均一性，这就需要改善粉体的空间位阻，加入分散剂可以增大空间位阻，从而减少粉体颗粒的团聚沉降，加入交联剂能更好的将浆料各组分充分组合在一起。整个浆料要具备较高的固含量，黏度不能过大，表 6 给出了一种浆料配方。要得到机械性能[75–76]良好的生坯，在进行凝胶注模前，要排除浆料中的气泡，避免其对生坯的结构造成破坏。坯体的干燥要有合适的程序，干燥过快会导致坯体弯曲甚至开裂，因此要先放慢干燥的速度，可以将坯体放在湿度较大的空间中，降低其干燥速率；当坯体干燥一段时间后，坯体形状基本固定，可以加快干燥的速率。

表 6 凝胶注模法制备 SOFC 阳极支撑体的浆料配方[77]

Table 6 Formulation of slurry for preparing anode support of SOFC by gel casting[77]

Material	Mass/g	Mass fraction/%	Function
NiO	12.00	30.3	Anode component
YSZ	12.00	30.3	Anode component
Graphite	6.00	15.2	Pore former
AM	4.80	12.2	Monomer
APS	0.48	1.2	Initiator
PAA	0.72	1.8	Dispersant
MBAM	0.24	0.6	Cross linker
H_2O	3.30	8.4	Solvent

AM is acrylamide; APS is ammonium persulfate; PAA is polyacrylic ammonia; MBAM is N,N'-methylenebisacrylamide.

凝胶注模成型工艺应用在 SOFC 制备中以研究电极材料的电化学性能[78]，采用此法制备阳极支撑体(图 12a)，在上面采用浸涂法沉积上 YSZ 电解质层，制备的锥管式 SOFC 单电池，800 ℃时的输出功率密度达 900 mW/cm^2。进一步将 4 节该方法制作的锥管式 SOFC 串联成电池组(图 12b)，在 800 ℃工作温度下，其峰值输出功率达 3.4 W(图 12c)[77]。

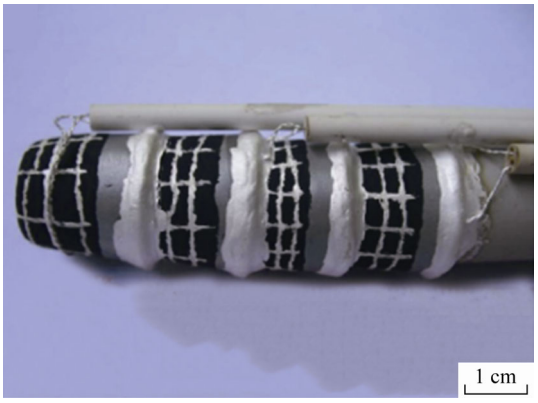
3.6 相转换法

相转化法是早期用于制备聚合物非对称膜的一种方法[79–82]，其基本原理是：聚合物与溶剂组成的均匀溶液进入一种能够跟其溶剂混溶而不能溶解聚合物的促凝剂(非溶剂)中时，由于溶剂和非溶剂(促凝剂)之间的相互扩散，导致溶液相的不稳定，最后发生相分离，形成非对称结构的膜。自从 20 世纪 50 年代 Sidney 等[83]成功地将相转换法制备的醋酸纤维素膜用来进行海水淡化处理后，这种方法就被广泛地用来制备各种非对称膜，并成功地被应用在纤维、气体分离器等各个领域。

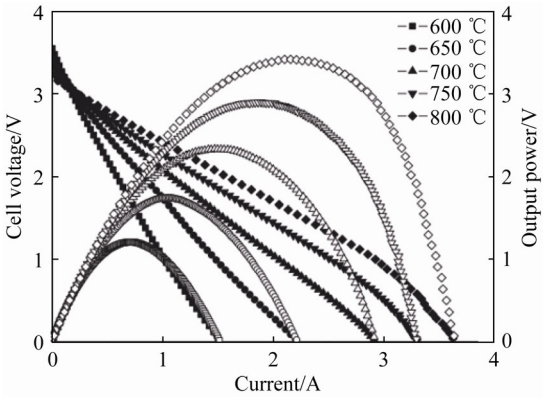
相转化法在 SOFC 的制备中可用来制作阳极支撑体[84–86]，工艺流程如图 13 所示，图 13 中表示的比例关系为质量比，NiO-YSZ 阳极支撑体的制备包括浆料配置、溶胶态形成、注模、相转化成型、脱模。具体操作[84–85]：1) 将聚合物聚醚砜(PES)溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，其质量比为 1:2，均匀搅拌后密封 12 h 得到所需的溶胶；2) 将 NiO、YSZ 和造孔剂按比例加入到无水乙醇中，并球磨混匀后干燥研磨，得到阳极粉料备用；3) 按照合适的比例(可采用质量比 4:3)将阳极粉和溶胶混合，并将其放在研钵中混匀，再加入适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮增强其流动性；4) 随即倒入锥管模具中，等待一段时间后将多余浆料倒出；5) 管式模具内壁会有一层浆料，倒入与 NMP 混溶但不能溶解 PES 的水，实现相转化，待其固化后，会自动与模具分离即得到阳极生坯。图 14a 为制备的 NiO-YSZ 阳极支撑管的微观结构，其中 W-surface 是制备过程中与促凝剂(水)接触的面，这一侧的结构由于溶剂和非溶剂的相互作用，形成手指状的孔，有利于电极中气体的扩散；I-surface 是远离促凝剂的面，其附近的结构呈海绵状，有利于增加电极的三相反应界[84]。对于制备的溶胶，应当有一定的黏度但同时也要保持一定的流



(a) Green NiO-YSZ anode supports prepared by gel-casting technique



(b) A four-cell-stack of SOFC



(c) Output performances of the four-cell-stack of SOFC

图 12 阳极支撑电池及其性能[77]

Fig. 12 Anode-supported cells and its performance[77]

动性，在制备阳极粉料的过程中，要注意确保颗粒的细度，可使用 300 目筛(孔径约 48 μm)过筛，使得阳极粉的粒径保持在合适的范围内。混合阳极粉和溶胶的过程，要注意其不应太粘稠，如果黏度较大，可以加入 N-甲基-2-吡咯烷酮改善其流动性，造孔剂的加入除了可以采用传统的石墨以外，也可以加入 PEG[87–88]，既能起到造孔的作用，也能够改变浆料整体的流动塑性。注模的时候要注意控制时间，根据浆料黏度的情况，来确定倒入浆料的稳定时间。如果时间过长，会导致模具内壁黏附较多的浆料，会使得在发生相转化时存在坯体结构不均的现象，因此，控制好浆料的黏度和在模具中的时间，对制备理想厚度和均匀性良好的坯体十分重要。

通过相转换法制备 SOFC 阳极中空纤维管的工作也备受关注[89–91]，具体操作是采用纺丝喷头将混有阳极粉末的聚合物溶液喷出的同时，促凝剂从喷出的中空纤维状材料的内部流过，促进凝固过程。图 14b 为该方法制备的 SOFC 阳极微管的微观结构，可见，促凝剂流过的内侧结构为直孔状，外侧为海绵状[89]。

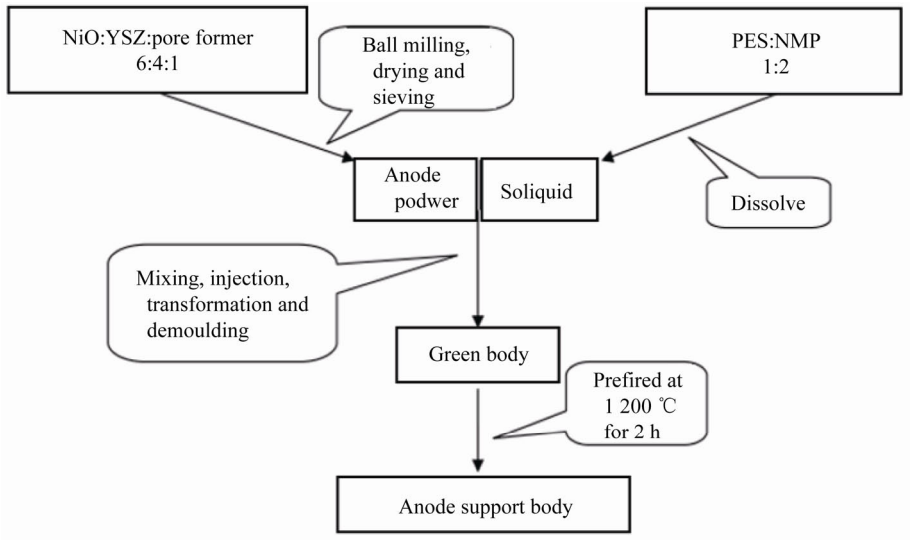
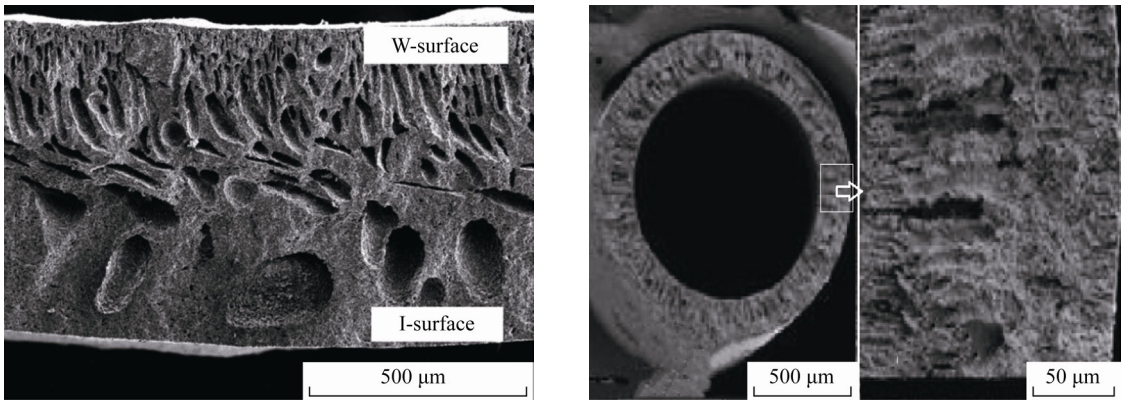


图 13　相转化法工艺流程

Fig. 13　Process flow chart of phase inversion method



(a) NiO-YSZ anode structure[84]　　(b) Structure of hollow fiber SOFC anode microtubes[89]

图 14　相转换法制备的 NiO-YSZ 阳极结构及中空纤维 SOFC 阳极微管结构

Fig. 14　NiO-YSZ anode structure and the structure of hollow fiber SOFC anode microtubes prepared by phase conversion method

4　管式膜的制备

有些工艺也可用在管式支撑体上制膜，例如涂刷法、浸涂法等，这些工艺用于制备管式膜时基本是一样的，只是具体的浆料配方稍有不同。

4.1　浸涂法

浸涂法是在多孔电极上制备电解质致密膜的主要方法之一，其方法同浸涂电解质管和阳极管一样，

当在制备好的阳极支撑体表面上浸涂 1~2 层的电解质膜时可采用这种方法，简便快捷。

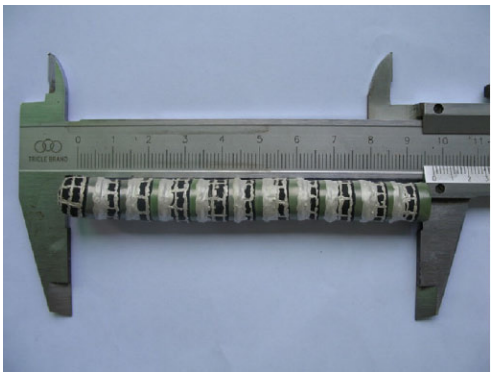
为能够很好地控制在阳极支撑管上浸涂的电解质膜的质量和厚度，电解质膜的浆料的固载量比制备电解质支撑体的低，表 7 为一种制备电解质膜的浆料配方。

如图 15 所示，采用这些单体组装成 11 节串联的电池组，用甲烷燃料，在 800 ℃的输出功率达到 8 W。

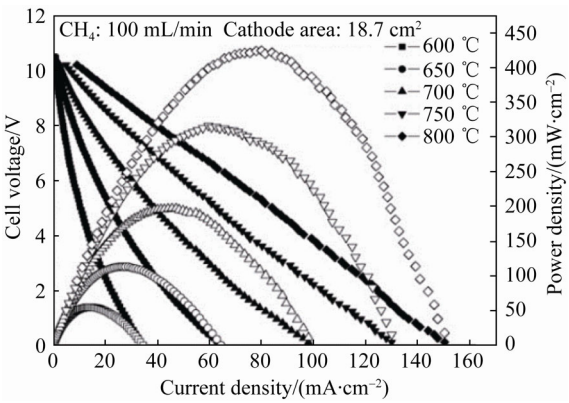
表 7 用于浸涂法制备 YSZ 电解质膜的浆料配方[65]

Table 7 Slurry formula for YSZ electrolyte membrane prepared by dip coating[65]

Material	Mass/g	Mass fraction/%	Function
YSZ	24.50	24.5	Electrolyte
Ethanol	72.00	72.0	Solvent
PVB	1.00	1.0	Binder
TEA	0.70	0.7	Dispersant
DOP	0.90	0.9	Plasticizer
PEG	0.90	0.9	Plasticizer



(a) 11 tapered tube series SOFC



(b) Output performance

图 15 采用浸涂法制备的 11 节锥管串接式 SOFC 电池组及其输出性能[92]

Fig. 15 11 tapered tube series SOFC battery pack prepared by dip coating method and its output performance[92]

4.2 料浆喷涂法

料浆喷涂法通常是利用压缩气体将料浆雾化，然后通过喷笔将料浆喷到载体上的过程[93]，该法所需仪器简单、廉价、成本低。料浆喷涂法[93]的工艺过程主要包括：1) 喷涂浆料的准备，将 YSZ 颗粒溶于无水乙醇中，并加入 PVB 作黏结剂。2) 超声处理，为了使浆料具有更好的悬浮性、分散性以及稳定性，确保没有大颗粒的团聚。除此之外，超声处理时所选的超声发生器的频率要合适，过大的话，反而会因为长时间的超声使体系的内能升高，颗粒有聚集变大的倾向，不利于颗粒的分散。3) 喷涂在基体上。

喷涂法的关键问题是怎样均匀的沉积在基体上，当配置的浆料具备良好的悬浮性、分散性和稳定性后，主要的问题就是喷枪喷口的形状、喷涂过程中出液量、喷涂速率、喷涂距离、喷涂时间以及压力的影响[94]。在压力不变的情况下，如果喷嘴过小，可能堵塞影响后续喷涂，同时也会使得每次喷涂的面积较小。出液量会影响 YSZ 沉积在支撑体上的速率，每次少量喷涂，确保每次间隔喷涂的乙醇溶剂能尽快的挥发，从而提升沉积效率。喷嘴压力应当保持在一定的合适范围内，0.2~0.5 MPa，过小可能导致无法均匀分布在基体表面，如果过大会使得刚喷出的浆料具有较大的动能，从而冲刷掉先前已经沉积上的浆料颗粒，导致膜存在缺陷。喷涂时间与喷涂距离的作用是相反的，增加喷涂时间会增加沉积的厚度，增加距离会减少沉积的厚度，在实际操作中，可以据此来调节沉积的厚度，一般控制在 10~20 μm 即可。

料浆喷涂法用于 SOFC 中，多是将电解质喷涂到阳极基底上。这种方法快速、有效，不受阳极基底形状的限制，膜厚均匀并易于控制。将其沉积在阳极基底上，得到的电解质膜较薄[95]，有效的降低了电池的 Ohmic 阻抗，便于研究阴极材料性能并正确评价。

4.3 电化学气相沉积法

电化学气相沉积(EVD)是一种在多孔基材上生产薄且气密性良好的金属氧化物层的技术[96–97]。成膜的第一步通过常规的气相沉积反应进行，金属氧化物的沉积物在多孔基材上形成，该基材将金属氯化物与 H_2O (蒸汽)和 O_2 的混合物分开。一旦完成孔封闭，反应物将不再直接接触，其化学反应式为：$2MeCl_2+2H_2O\rightarrow 2MeO+4HCl$，Me 代表金属。之后膜的生长主要依靠基底两侧的氧分压，使得 O^{2-}通

过膜的氧空位到达金属氯化物一侧并与之反应，其化学反应式为：$MeCl_2+2O^{2-}\rightarrow 2MeO+2Cl_2+4e^-$。此法可用于在多孔基底上制备金属氧化物电极材料，也可以用来制备 10 μm 以下的电解质薄膜。

电化学气相沉积法中实现孔封闭十分重要，对最终成膜的厚度有决定性的影响[97]。通常化学气相沉积(CVD)阶段形成的膜是在金属氯化物一侧，因此金属氯化物的分子扩散率以及其相对反应速率起主要的影响[97]，并且在 CVD 阶段形成的膜也为后续电化学气相沉积阶段作基底。而在 EVD 阶段，其 O_2/H_2O 的相对分压决定了膜表面的分子相对分布，膜两侧的分压差将作为其影响扩散速率的重要因素。

具体的制备，以 YSZ[98–99]的沉积为例：1) 气相沉积阶段法，金属氯化物($YCl_3/ZrCl_4$)和氧化剂(O_2/H_2O)相向扩散反应浸入到衬底孔隙，并于孔隙中反应，生成 YSZ 固体电解质，并最终使其封闭；2) 电化学气相沉积反应阶段，先涉及氧空位的生长扩散，随即发生离子转移反应，从而开始 EVD 膜的生长。

4.4 热喷涂

热喷涂是利用高温热源将粉料加热、破碎后使其雾化，沉积到基底上的一种涂层技术[100–102]，其热源可分为电弧、火焰和电弧等离子体以及激光等。热源将材料融化后，并用高速气流使其雾化，使材料的熔滴以一定速度喷向经预处理过后的干净表面形成涂层。

热喷涂技术可用于 SOFC 的纳米粉生产和在电解质支撑体上沉积电极。以等离子喷涂[103–104]为例，当产生足够高的温度，熔化所有送入等离子体的材料，加热的材料可以淬火成氧化物粉末沉积成涂层。特别地，可以在基于氧化锆的电解质上直接制造低熔点和高活性的电极。这是一种简单的加工技术，不需要使用有机溶剂，可以灵活调整工艺参数，与流延成型，丝网印刷相比，可显着节省电池生产时间并降低成本。最重要的是，等离子体喷涂显示出强大的潜力，可以通过在多孔金属基板上以连续的沉积集成制造膜电极组件(MEA)来沉积金属负载的 SOFC。另外，将等离子体喷涂加工用于生产 SOFC 的应用面临一些挑战，例如电极的孔隙率不足，难以获得薄(<10 μm)且致密的电解质层。

5 结论和展望

针对不同形状和类型的 SOFC 元件，需要采用不同的工艺进行制备，但有些工艺可以用于多种形状和类型的元件制备，例如，浸涂法几乎可以在任何形状的元件上制备膜。可供实验室制备的工艺选择很多，但目前商业化的 SOFC 制备工艺还很有限，只有流延成型法可用于平板式电解质和阳极的商业化生产，丝网印刷法可用于商业化制备平板式 SOFC 电极。与平板式 SOFC 的制备相比，管式 SOFC 的制备相对落后，目前依然缺乏商业化的用于 SOFC 的电解质管或阳极支撑管，说明大批量制备管式 SOFC 元件的工艺还不够成熟。近年来，随着 SOFC 技术向固体氧化物电解池(SOEC)和高温电化学合成方向转化，管式器件的需求正在迅猛增加，将实验室使用效果较好的管式 SOFC 制备工艺自动化和商业化是下一步发展的重点。

参考文献:

[1] NGUYEN Q MINH. Ceramic fuel cells[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 76(3): 563–588.

[2] 肖钢. 固体氧化物燃料电池–吃粗粮的大力士(新能源丛书)[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2013.

[3] JILL G, KEVIN G EWSUK. Ceramic powder compaction[J]. Mrs Bull, 1997, 22(12): 24–28.

[4] JAMES S. REED, ROBERT B. RUNK. Dry pressing[J]. Treat Mater Sci Technol, 1976, 9: 71–93.

[5] HENG J M, CARLSON W B, REED S J. Dependence of compaction efficiency in dry pressing on the particle size distribution[J]. J Am Ceramic Soc, 1995, 78(9): 2527–2533.

[6] XIN X S, LU Z, ZHU Q S, HUANG X Q, et al. Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders[J]. J Mater Chem, 2007, 17(16): 1627–1630.

[7] JI Y, LIU J, LV Z , et al. Study on the properties of Al2O3-doped $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1999, 126(3/4): 277–283.

[8] GAO H B, LIU J, CHEN H Y, et al. The effect of Fe doping on the properties of SOFC electrolyte YSZ[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1620–1624.

[9] YU F Y, XIAO J , LEI L B , et al. Effects of doping alumina on the electrical and sintering performances of yttrium-stabilized-zirconia[J]. Solid State Ionics, 2016, 289: 28–34.

[10] 余亮, 于方永, 苑莉莉, 等. 银基陶瓷复合电极的电性能及其在固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 物理化学学报, 2016(2): 503–509.
YU Liang, YU Fangyong, YUAN Lili, et al. J Phys Chem (in Chinese), 2016(2): 503–509.

[11] SELMAR S, VISCO J S, LUTGARD C. Reduced-Temperature solid oxide fuel cell based on YSZ thin-film electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(3): L35–L37.

[12] JAI K, ANIL V V, KARUN M, et al. Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells[J]. Electrochem Soc, 1999, 146(1): 69–78 .

[13] LIU J, BARNET S. Thin yttrium-stabilized zirconia electrolyte solid oxide fuel cells by centrifugal casting[J]. J Am Ceram Soc, 2002.

[14] DING J, LIU J. An anode-supported solid oxide fuel cell with

spray-coated yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1246–1249.

[15] HOWATT G N, BRECKENRIDGE R G, BROWNLOW J M. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors[J]. J Am Ceram Soc, 1947, 30(8): 237–242.

[16] JANTUNEN H, HU T, ANTTI UUSIM K, et al. Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(6): 1077–1081.

[17] 宋占永, 董桂霞, 杨志民, 等. 陶瓷薄片的流延成型工艺概述[J]. 材料导报, 2009(9): 47–50.
SONG Zhanyong, DONG Guixia, YANG Zhimin, et al. Mater Rev (in Chinese), 2009(9): 47–50.

[18] 贺连星, 温廷琏. 流延法制备陶瓷资料电池电解质膜的研究进展[J]. 材料科学与工程, 1994, 15(3): 15–18.
HE Lianxing, WEN Tinglian. Mater Sci Eng (in Chinese), 1994, 15(3): 15–18.

[19] 韩敏芳, 王玉倩, 李伯涛, 等. 流延成型制备8YSZ电解质薄片及其性能研究[J]. 北京科技大学学报, 2005(2): 209–212.
HAN M F, WANG Y Q, LI B T, et al. J Beijing Unisci Technol (in Chinese) 2005(2): 209–212.

[20] MARTIN M, GURDIAL B, THOMAS G, et al. Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of fully stabilized ZrO_2 suspensions[J]. Powder Technol, 2015, 274: 276–283.

[21] WAN C C, LUO L H, WU Y F. A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell[J]. Mater Lett, 2011, 65(14): 2251–2253.

[22] CEYLAN A, SUVACI E, MANDA H. Role of organic additives on non-aqueous tape casting of sialon ceramics[J]. J Euro Ceram Soc, 2011, 31(1/2): 167–173.

[23] HOTZA D, GREIL P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders[J]. Mater Sci Eng A, 1995, 202(1/2): 206–217.

[24] SALAM L A, MATTHEWS R D, ROBERTSON H, et al. Pyrolysis of polyvinyl butyral (PVB) binder in thermoelectric green tapes[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1375–1383.

[25] WANG W, LIU Z J, ZHANG Y P, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell stack on a single electrolyte plate fabricated by tape casting technique[J]. J Alloy Compd, 2019, 794: 294–302.

[26] 汪维, 刘志军, 张亚鹏, 等. 双过渡层阴极对流延法制备的阳极支撑直接碳固体氧化物燃料电池性能的改善作用[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(2): 232–240.
WANG Wei, LIU Zhijun, ZHANG Yapeng, et al. Chin Rare Earth J (in Chinese), 2019, 37(2): 232–240.

[27] 汪维, 苑莉莉, 丘倩媛, 等. 流延法制备单片式直接碳固体氧化物燃料电池组及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2006, 34(5): 207–216.
WANG Wei, YUAN Lili, QIU Qianyuan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2006, 34(5): 207–216.

[28] CAI W Z, ZHOU Q, XIE Y, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell operated on a plant derived biofuel with natural catalyst[J]. Appl Energy, 2016, 179(1): 1232–1241.

[29] CAI W Z, ZHOU Q, XIE Y, et al. A facile method of preparing Fe-loaded activated carbon fuel for direct carbon solid oxide fuel cells[J]. Fuel, 2015, 159(1): 887–893.

[30] ZHOU Q, CAI W, ZHANG Y P, et al. Electricity generation from corn cob char though a direct carbon solid oxide fuel cell[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 91: 250–258.

[31] 张君, 郭伟, 袁倬斌. 用丝网印刷技术制备薄膜微电极的方法研究[J]. 分析化学, 2005(7): 152–155.
ZHANG Jun, GUO Wei, YUAN Zhuobin. Anal Chem (in Chinese) , 2005(7): 152–155.

[32] ZHANG Y H, LIU J, HUANG X Q, et al. Low temperature solid oxide fuel cell with $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$cathode prepared by screen printing[J]. Solid State Ionics: Diffus Reactions, 2008, 179(7/8): 250–255.

[33] DOLLEN P V, BARNETT S. A study of screen printed yttria tabilized zirconia layers for solid oxide fuel cells[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(12): 3361–3368.

[34] RONALD G L, TIMOTHY J R. Spin Coating, in, Liquid Film Coating[M]. Springer Netherlands, 1997.

[35] 王东, 刘红缨, 贺军辉, 等. 旋涂法制备功能薄膜的研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2012, 30(2): 91–101.
WANG Dong, LIU Hongying, HE Junhui, et al. Imaging Sci Photochem (in Chinese), 2012, 30(2): 91–101.

[36] SUN H Y, SEN W, MA W H, et al. Fabrication of LSGM thin films on porous anode supports by slurry spin coating for IT-SOFC[J]. Rare Met, 2014, 34(11): 797–801.

[37] LV Z, WANG J, CHEN K, et al. Study on the ohmic resistance of solid oxide fuel cells based on YSZ membrane fabricated by slurry spin coating[J]. ECS Trans, 2007, 7(1): 2155–2160 .

[38] BERG S. The influence of diffusion on the determination of particle-size distribution by gravitational and centrifugal sedimentation[J]. Analyst, 1972, 97(1157): 595–600.

[39] LIU J, BARNETT S. Thin yttrium-stabilized zirconia electrolyte solid oxide fuel cells by centrifugal casting[J]. Am Ceram Soc, 2002, 85(12): 3096–3098.

[40] GUO W M, LIU J, ZHANG Y H. Electrical and stability performance of anode-supported solid oxide fuel cells with strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate thin electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(13): 4420–4427.

[41] HENRY H. Slip casting[A]//HENRY H. New Methods for the Consolidation of Metal Powders[M]. 1967: 221–238.

[42] LIU J, LIU W Z, LU Z, et al. Study on the properties of YSZ electrolyte made by plaster casting method and the applications in solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 1999, 118(1/2): 67–72.

[43] SUI J, LIU J. Slip-Cast $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Cone-Shaped SOFC[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1335–1337.

[44] 隋静, 刘江. 锥管状电解质支撑的固体氧化物燃料电池的制备及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(12): 1461–1465.
SUI Jing, LIU Jiang. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(12): 1461–1465.

[45] DING J, LIU J, YUAN W S, et al. Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cells[J]. J Eur Ceram So, 2008, 28(16): 3113–3117.

[46] BAUER W, KLEISSL R, HAUSSELT J H, et al. Slip casting of ceramic microcomponents[J]. Microsyst Technol, 1998, 4(3): 125–127.

[47] SHIONO T, NODA K. Fabrication of ceramic composites consisting of powders with different specific gravity by the slip-casting technique[J]. J Mater Sci, 1997, 32(10): 2665–2669.

[48] 刘丹丹, 谢永敏, 刘江, 等. NiO-YSZ-石墨水系浆料的研制及其在注浆成型制备固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 物理化学学报, 2014, 30(2): 331–337.
LIU Dandan, XIE Yongmin, LIU Jiang, et al. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2014, 30(2): 331–337.

[49] DING J, LIU J. A novel design and performance of cone-shaped tubular anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack[J]. J Power Sources, 2009, 193: 769–773.

[50] 李媛, 高积强. 陶瓷材料挤出成型工艺与理论研究进展[J]. 耐火材料, 2004, 4: 277–280.
Li Yuan, Gao Jiqiang. Refractories (in Chinese), 2004, 4: 277–280.
[51] 王涵多, 刘江, 丁姣. 挤出成型法制备阳极支撑型固体氧化物燃料电池[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1140–1144.
WANG Handuo, LIU Jiang, DING Jiao. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(7): 1140–1144.
[52] CHOU S, SYDOW K, MARTIN P J. Stress relaxation in the extrusion of pastes[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(5): 637–646.
[53] HORROBIN D J, NEDDERMAN R M. Die entry pressure drops in paste extrusion - some aspects of numerical solutions[J]. Chem Eng Sci, 1998, 53: 3215–3225.
[54] 张昂. 热压注产品生产工艺特点[J]. 河北陶瓷, 1998(4): 30–33.
ZHANG Ang. Hebei Ceram (in Chinese), 1998(4): 30–33.
[55] XIAO J, LIU J, DING J. Electrochemical performance of cone-shaped tubular anode injection moulding technique supported solid oxide fuel cells fabricated by low-pressure[J]. ECS Trans, 2011, 35(1): 609–614.
[56] XIAO J, CAI W Z, LIU J, et al. A novel low-pressure injection molding technique for fabricating anode supported solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39: 5105–5112.
[57] 范永海. 陶瓷热压注成形模具设计[J]. 河北陶瓷, 2001, 29(2): 42–43, 47.
FAN Yonghai. Hebei Ceram (in Chinese), 2001, 29(2): 42–43, 47.
[58] 诸爱珍. 热压注成形及排蜡工艺中常见缺陷分析[J]. 山东陶瓷, 2004, 27(2): 38–40.
ZHU Aizhen. Shandong Ceram (in Chinese), 2004, 27(2): 38–40.
[59] BRINKER C J. Dip Coating[A]// THEODOR S ed .Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films[M]. 2013: 233–261.
[60] LEI L B, BAI Y H, LIU Y, et al. An Investigation on dip coating Technique for Fabricating Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2015, 12(2): 351–357.
[61] PUETZ J. AEGERTER M A. Dip coating technique[A]. AEGERTER M A. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users[M]. 2004: 37–48.
[62] RÉGLAT O, LABRIE R, TANGUY P A A. New free surface model for the dip coating process[J]. J Comput Phys, 1993, 109(2): 238–246.
[63] WANG Z H, SUN K N, SHEN S Y, et al. Effect of co-sintering temperature on the performance of SOFC with YSZ electrolyte thin films fabricated by dip-coating method[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(4):637–642.
[64] 王晓强, 刘江, 谢永敏, 等. 可用作便携式电源的高性能直接碳固体氧化物燃料电池组[J]. 物理化学学报, 2017, 8: 126–132.
WANG Xiaoqiang, LIU Jiang, XIE Yongmin, et al. J Phys Chem (in Chinese), 2017, 8: 126–132.
[65] BAI Y H, LIU J, GAO H B, et al. Dip coating technique in fabrication of cone-shaped anode-supported solid oxide fuel cells[J]. J Alloy Compd, 2009, 480: 554–557.
[66] ZHANG Y P, YU F Y, WANG X Q, et al. Direct operation of Ag-based anode solid oxide fuel cells on propane[J]. J Power Sour, 2017, 366: 56–64.
[67] BAI Y H, LIU Y, TANG Y B, et al. Direct carbon solid oxide fuel cell—a potential high performance battery[J]. Int J hydrogen energy, 2011, 36(15): 9189–9194.
[68] CAI W Z, LIU J, XIE Y M, et al. An investigation on the kinetics of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. J Solid State Electrochem, 2016, 20(8): 2207–2216.
[69] XIE Y M, TANG Y B, LIU J. A verification of the reaction mechanism of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. J Solid State Electrochem, 2013, 17(1): 121–127.
[70] BAI Y H, LIU J, WANG C L. Performance of cone-shaped tubular anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack fabricated by dip coating technique[C]. Int J Hydrogen Energy, 2009(3/4): 7311–7315.
[71] OMETETE O O, JANNEY M A, STRELOW R A. Gel casting-A New Ceramic Forming Process[J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 70(10): 1641–1647.
[72] ZHANG L, JIANG S P, WANG W et al. NiO/YSZ anode-supported thin-electrolyte solid oxide fuel cells fabricated by gel casting[J]. Journal of Power Source, 2007, 170(1): 55–60.
[73] DHARA S, KAMBOJ R, PRADHAN K, et al. Shape forming of ceramics via gel casting of aqueous particulate slurries[J]. Bull Mater, 2002, 25(6): 565–568.
[74] MORALES M, LAGUNA-BERCERO M A. Microtubular solid oxide fuel cells fabricated by gel-casting: the role of supporting microstructure on the mechanical properties[J]. RSC Adv, 2017, 7(29): 17620–17628.
[75] BARTULI C, BEMPORAD E, TULLIANI J M, et al. Mechanical properties of cellular ceramics obtained by gel casting: characterization and modeling[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(14): 2979–2989.
[76] MARCASSOLI P, CABRINI M, TIRILLO J, et al. Mechanical characterization of hydroxiapatite micro/macro-porous ceramics obtained by means of innovative gel-casting process[J]. Key Eng Mater, 2010, 417–418: 565–568.
[77] LIU Y, TANG Y B, DING J, et al. Electrochemical performance of cone-shaped anode-supported segmented-in-series SOFCs fabricated by gel-casting technique[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 921–925.
[78] JIANG S P, ZHANG L, HE H Q, et al. Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. J power sour, 2009, 189(2): 972–981.
[79] TSAY C S, MCHUGH A J. Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion[J]. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1990, 28(8): 1327–1365.
[80] TSAYC S, MCHUGH A J. Mass transfer dynamics of the evaporation step in membrane formation by phase inversion[J]. J Membr Sci, 2002, 64(1): 81–92.
[81] ISMAIL A F, YEAN L P. Review on the development of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric membranes for gas separation through manipulation of phase inversion and rheological factors[J]. Appl Polym Sci, 2003, 88: 442–451.
[82] ITTA A K, TSENG H H. Effect of dry/wet-phase inversion method on fabricating polyetherimide-derived CMS membrane for H_2/N_2 separation[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35: 1650–1658.
[83] SIDNEY L, SRINIVASA S. Sea Water demineralization by means of an osmotic membrane[J]. Saline Water Conversion, 1963, II: 117–132 .
[84] WANG H D, LIU J. Effect of anode structure on performance of cone-shaped solid oxide fuel cells fabricated by phase inversion[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 4339–4345.
[85] JIN C, LIU J, LI L H, et al. Electrochemical properties analysis of tubular NiO–YSZ anode-supported SOFCs fabricated by the phase-inversion method[J]. J Memb Sci, 2009, 341: 233–237.
[86] DONG D H, SHAO X, XIE K, et al. Microchanneled anode supports of solid oxide fuel cells[J]. Electrochem Commun, 2014, 42: 64–67.
[87] REN C, LIU T, LUCKANAGUL J A, et al. Effect of peg additive on

anode microstructure and cell performance of anode-supported mt-SOFCs fabricated by phase inversion method[J]. J Power, 2015, 279: 774–780.

[88] KIM J H, LEE K H. Effect of peg additive on membrane formation by phase inversion[J]. J Membr Sci, 1998, 138(2): 153–163.

[89] YANG N T, TAN X Y, MA Z F. A phase inversion/sintering process to fabricate nickel/yttria-stabilized zirconia hollow fibers as the anode support for micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. J Power Sour, 2008, 183: 14–19.

[90] OTHMAN M H, DROUSHIOTIS N, WU Z, et al. Electrolyte thickness control and its effect on electrolyte/anode dual-layer hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. Membr Sci, 2010, 365: 382–388.

[91] SUZUKI T, HASAN Z, FUNASHASHI Y, et al. Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells[J]. Science, 2009, 325: 852–855.

[92] BAI Y H, WANG C L, DING J, et al. Direct operation of cone-shaped anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack with methane[J]. J Power Sour, 2010, 195(12): 3882–3886.

[93] DING C S, LIN H F, TSUTHISA K, et al. Preparation of doped ceria electrolyte films for SOFCs by spray coating method[J]. J Dispersion Sci Technol, 2009, 30(2): 241–245.

[94] KOUT A，MUELLER H. Parameter optimization for spray coating[J]. Adv Eng Softw, 2009, 40(10): 1078–1086.

[95] DING J, LIU J, YUAN W S, et al. Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cells[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28: 3113–3117.

[96] SCHOONMAN J, DEKKER J P, BROERS J W, et al. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 1991, 46: 298–308.

[97] LIN Y S, VRIES K J, BRINKMAN H W, et al. Oxygen semipermeable solid oxide membrane composites prepared by electrochemical vapor deposition[J]. J Memb Sci, 1992, 66: 211–226.

[98] 马艳, 王瑞浩, 陈益栋, 等. 电化学气相沉积法(EVD)制备Y2O3—ZrO2薄膜[C]. 中国功能材料及其应用学术会议, 1998.
MA Yan, WANG Ruihao, CHEN Yidong, et al. Preparation of Y by electrochemical vapor deposition (EVD)$Y2O_3$—ZrO_2 film[C]. China conference on functional materials and their applications, 1998.

[99] ATSUSHI MINESHIGE, MINORU INABA , ZEMPACHI OGUMI，et al. Preparation of yttria-stabilized zirconia microtube by electrochemical vapor deposition[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(11): 3157–3159.

[100]关侃, 闻立时. 热喷涂工艺[J]. 粉末冶金技术, 1985(4): 32–36.
GUAN Kai, WEN Lishi. Powder Metall Technol (in Chinese), 1985(4): 32–36.

[101]STEFFENS H D, GRAMLICH M, NASSENSTEIN K. Thermal Spraying[J]. Mater Sci Forum, 1994, 163–165: 559–572.

[102]陈林, 杨冠军, 李成新, 等. 热喷涂陶瓷涂层的耐磨应用及涂层结构调控方法[J]. 现代技术陶瓷, 2016(1): 3–21.
CHEN Lin, YANG Guanjun, LI Chengxin, et al. Mod Tech Ceram (in Chinese), 2016(1): 3–21.

[103]HARRIS J, KESLER O, 张鑫. 大气等离子喷涂固体氧化物燃料电池用低温阴极材料[J]. 热喷涂技术, 2010(1): 62–67.
HARRIS J, KESLER O, ZHANG Xin. Therm Spraying Technol (in Chinese), 2010(1): 62–67.

[104]HUI R, ZHEN W, WANG Z W, et al. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges[J]. J Power Sour, 2007, 170(2): 308–323.