第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200649

综 合 评 述

脉冲激光沉积在中低温固体氧化物燃料电池制造中的应用

门引妮，赵雪雪，邢亚哲

(长安大学材料科学与工程学院，道路铺面材料教育部工程研究中心，西安 710061)

摘 要：综述了 PLD 技术在中低温 SOFCs 电解质、电极和连接体制备方面的研究现状。研究表明：PLD 沉积的电极薄膜可使电极表面活性增加，同时 PLD 沉积的电解质复合薄膜在显著降低 Ohm 电阻的同时可有效阻挡电子传导，并且 PLD 沉积的连接体保护膜显著减缓了连接体的氧化，从而提高了电池的性能。讨论了 PLD 在 SOFCs 制造中的发展趋势。PLD 技术在实现阴极的多孔化和调控连接体表面氧化膜的生长速率 2 个方面具有广阔的应用前景。

关键词：固体氧化物燃料电池；脉冲激光沉积；双层电解质；纳米结构薄膜
中图分类号：TM911.47　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1485–08
网络出版时间：2021–06–25



Fabrication of Intermediate- and Low-temperature Solid Oxide Fuel Cells by Pulsed Laser Deposition Technique

MEN Yinni, *ZHAO Xuexue*, *XING Yazhe*
(Engineering Research Center of the Ministry of Education for Pavement Materials, School of Materials Science and Engineering, Chang′an University, Xi′an 710061, China)

Abstract: At intermediate and low temperatures, the increase in electrolyte resistance and the decrease in the catalytic activity of electrodes can restrict solid oxide fuel cells (SOFCs) performance. The oxidation of the interconnects leads to the degradation in the output performance of SOFCs. Therefore, various thin film technologies are used to reduce the internal resistance of SOFCs, improve the electrode activity, and enhance the oxidation resistance of interconnects. Among these technologies, pulsed laser deposition (PLD) is widely used in the fabrication of the thin films for ILT-SOFCs due to its easily controlled feature, environmental friendliness, uniform composition between target and film, and capability of depositing multilayer films. The research work on PLD technology in the preparation of electrolyte, electrodes and interconnect of ILT-SOFCs were reviewed comprehensively. The existing research work show that PLD can increase the surface activity of the electrode, significantly reduce the ohmic resistance and effectively block the electron conduction of electrolyte. The protective film deposited by PLD can retard the oxidation of the interconnect. The improvements in these components increase the performance of SOFCs. Finally, the future development of PLD in SOFC manufacture was given.

Keywords: solid oxide fuel cell; pulsed laser deposition; double-layer electrolyte; nanostructured film

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cells, SOFCs)直接将燃料的化学能转化为电能，其能量转换效率高且对环境无污染，是目前较有前途的电化学能量转换技术[1]。除此以外 SOFCs 还有以下优势：1) 燃料选择灵活性高，可使用多种燃料，如 CO、H_2、CH_4 等[2]；2) 全固态结构，不存在电解质的泄漏和电极的腐蚀问题，电池运行平稳、寿命长[3]；3) 在高温下操作，电池组件的热稳定性和化学稳定性好[4]；4) 与其它燃料电池相比，其燃料可直接使用，高温操作可实现电池内部的燃料重整及高效利用[5]。

SOFCs 关键部件有阳极、阴极、电解质、连接体等，如图 1 所示[6]。SOFCs 电解质既可选择氧离

收稿日期：2020–08–27。　修订日期：2020–11–07
基金项目：陕西省自然科学基金(2016JM5059)；陕西省重点研发计划(2020GY-278)。
第一作者：门引妮(1997—)，女，硕士研究生。
通信作者：邢亚哲(1976—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–08–27.　**Revised date**: 2020–11–07
First author: MEN Yinni (1997–), Female, Master candidate.
E-mail: 2467027030@qq.com
Correspondent author: XING Yazhe (1976–), Male, Doctor, Professor.
E-mail: xingyz@chd.edu.cn

子(图 2a)导体，也可选择质子导体(图 2b)。由于所采用的固体氧化物电解质只有在高温下才具有良好的导电性，所以 SOFCs 工作温度较高(800~1 000 ℃)[7]。但是 SOFCs 在高温下工作会导致多种问题，如电极热烧结、催化剂反应中毒、电解质与电极间元素扩散、由各组元材料热膨胀系数(Thermal Expansion Coefficient，TEC)差异引起的热应力和开裂、材料选择受限、成本高等。这些问题在很大程度上限制了 SOFCs 的开发和使用。因此，通过降低工作温度，可以使电极、电解质、连接体材料在更广泛的范围中选择，同时也使其成本降低，这就促使 SOFCs 趋向中低温发展[8–9]。

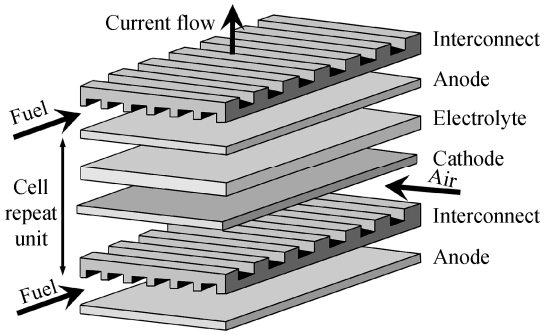
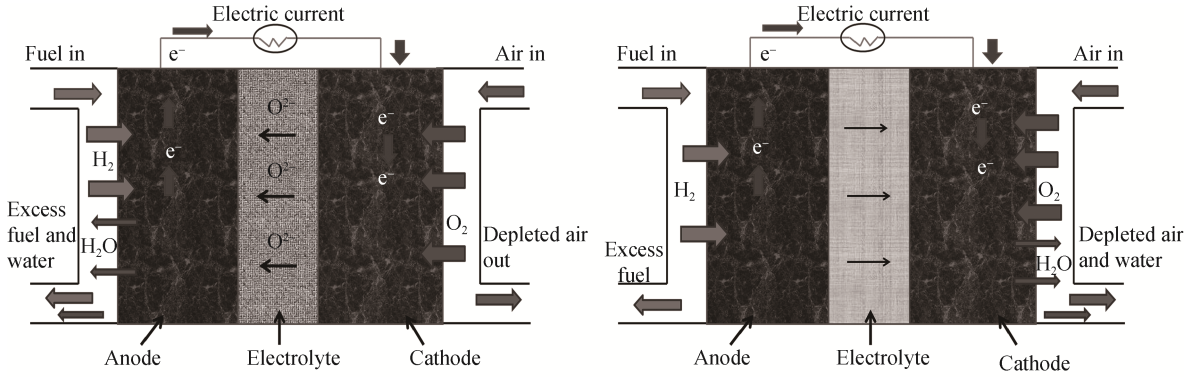


图 1 平板式 SOFC 示意图[6]

Fig. 1 Schematic diagram of flat SOFC[6]



(a) Oxide ion conductive electrolyte (b) Proton conductive electrolyte

图 2 SOFC 的工作原理图[7]

Fig. 2 Working schematic diagram of solid oxide fuel cell (SOFC)[7]

脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)的最大优势在于其使用灵活性，非常适合制备基于新材料的薄膜。PLD 的工作原理如图 3 所示，脉冲激光器产生的高功率脉冲激光在短时间内直接轰击固体靶材表面，使其表面的物质气化，并激发等离子体，等离子体在基板上冷凝形成薄膜[10]。较其它薄膜制备技术，PLD 具有以下优点[5,11–13]：1) 产生等离子体的能量源自高能量密度激光束，其不产生污染且易精确控制；2) 可精确控制薄膜的化学计量比，实现靶、膜成分一致；3) 可装置多个靶材，变换灵活，容易制备多层膜；4) 可原位引入多种气体，在反应气氛中制膜；5) 工艺简单，薄膜沉积速率易于控制。

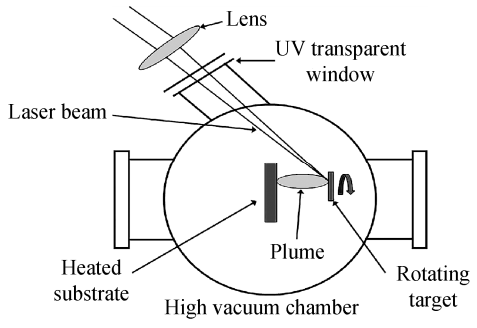


图 3 PLD 沉积系统示意图[10]

Fig 3 Schematic diagram of PLD deposition system[10]

由于 PLD 技术在 SOFCs 制备中得到广泛应用，下面将从 PLD 法在电解质、电极和连接体薄膜制备 3 个方面综述其应用和研究进展。

1 PLD 在电解质制备中的应用

在 SOFCs 工作过程中，电解质对电池的工作温度和性能起关键作用[14]，电解质层需满足以下要求：1) 只传导离子而不传导电子；2) 在服役条件下化学性质稳定；3) 足够致密，以有效隔绝燃料和氧化剂；4) 与电极及连接体的化学相容性好；5) 与电池其它部件的热膨胀系数接近；6) 机械强度高。目前普遍研究的电解质材料主要是氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)，其只在高温下(1 000 ℃以上)具有高的离子电导率，故而以其为电解质材料的电池在高温下才会表现出良好的输出性能[15]。但高的工作温度会引发电极材料失效、电池性能衰退及成本升高等一

系列问题[16]，因此有必要降低 SOFCs 的工作温度。研究发现：铈基电解质和质子传导型电解质在中低温条件下表现出了良好的性能[17–18]。

1.1　PLD 在铈基电解质制备中的应用

近年来，铈基电解质材料由于其高的离子电导率而受到广泛的关注。钆掺杂氧化铈(GDC)和钐掺杂氧化铈(SDC)的离子电导率比 YSZ 电解质高 2~3 个数量级[19]。相比 YSZ，GDC 和 SDC 的 TEC 与 Ni 基金属阳极和铁素体不锈钢连接体更接近[20]。但在还原气氛中，二氧化铈中的 Ce^{4+}易被还原为 Ce^{3+}而引起电子导电，使电池短路，电池输出性能变差[21]。为解决这一问题，一些研究者发现在电解质的阳极侧引入电子阻挡层可抑制电子导电，从而防止导电损失。在电解质薄膜的制备方面，流延(tape casting)和电泳沉积(electrophoretic deposition)虽然效率高、成本低且可大规模生产，但需要较高的烧结温度才能使电解质膜致密。流延法制备的薄膜在固化时易产生裂纹，相对密度提高有限，所以不适合制备厚度小于 5 μm 的电解质薄膜[22]。电泳沉积的薄膜中颗粒团聚严重，孔隙率较大[23]。与 PLD 电解质膜的电池相比，利用以上技术制备电解质膜的电池表现出较高的 Ohm 电阻，输出功率密度较低[24–25]。利用 PLD 技术沉积致密氧化物薄膜时，不仅不会出现明显化学成分波动，还可直接在较低温度下成形，不需要高温处理[26–27]。Yang 等[28]采用 PLD 制备 ScSZ/SDC 双层电解质，ScSZ 阻挡层阻止了 SDC 电解质的漏电。由于两者都是高导电的立方相，以 ScSZ/SDC 为电解质的电池在低温下表现出了良好的导电性。与单层 SDC 电解质的电池相比，双层电解质的电池表现出非常高的开路电压(Open circuit voltage，OCV)和最大输出功率密度。Lu 等[29]在 1 000 ℃下通过 PLD 在阳极基板上制备出均匀无孔的 YSZ/SDC 双层电解质，其在 600~700 ℃时的 OCV 为 0.94~1.00V，高于单层 SDC 电解质电池的 OCV，这表明 YSZ 层有效地阻止了电解质的漏电，显著提高了电池的性能及稳定性。Myung 等[30]在 GDC 电解质的阳极侧用 PLD 沉积了超薄(小于 220 nm)YSZ 阻挡层，发现没有电子阻挡层电池的 OCV 仅为 0.60 V，而引入阻挡层后电池的 OCV 超过 1.00 V，相应地电池在 600 ℃时的最大输出功率密度从 0.377 W/cm^2 增加到 1.000 W/cm^2。Park 和 Wachsman[31]利用 PLD 在 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$(SDC)基板上沉积 1.3 μm 厚的 $Er_{0.2}Bi_{0.8}O_{1.9}$(ESB)薄膜，发现在相同工作条件下双层 ESB/SDC 电解质组成的电池的 OCV 均高于单层 SDC 电解质组成的电池，这是由于 ESB 膜起到了阻挡电子的作用。这说明利用 PLD 可成功制备超薄、连续、致密的 ESB 薄膜。

1.2　PLD 在质子传导型电解质制备中的应用

相比于传统的氧离子传导型电解质材料，钙钛矿结构的质子传导型电解质材料的离子电导率更高，但通常需要在高温下(1 400℃以上)烧结才能获得致密的电解质层[32–33]。由于 PLD 技术可沉积容易烧结的氧化物薄膜，且沉积温度低，不会与其它部件发生反应，因此该技术适用于中低温电池的制备。Kariya 等[34]采用 PLD 技术在基体上无孔钯镀层上沉积 1.2 μm 厚的 $Sr(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_3$(SZYO)薄膜，并对以其组装的电池性能进行测试，结果表明虽然该电电池的功率密度较低，但在 400~450℃低温下仍可工作，具有进一步改进的空间。Basbus 等[35]研究了 $BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BCZY)/$BaCe_{0.8}Pr_{0.2}O_{3-\delta}$(BCP) 双层质子传导电解质。BCP 的烧结性能好，但对 CO_2 的耐受性较差，在湿空气下为混合导电，而 BCZY 对 CO_2 耐受性较好，且其在氧化气氛下可阻挡 BCP 的电子传导，因此利用 PLD 技术在 BCP 上生长 BCZY 膜，可抑制其电子导电并提高对 CO_2 的耐受性。因此，BCZY/BCP 双层电解质是 SOFCs 在 400~600 ℃之间运行的良好选择。另外，PLD 薄膜的化学成分和微观结构与制备参数(如激光能量、基体温度、氧气压力等)有关。Magraso 等[36]在不同的单晶基材(MgO、$GdScO_3$、$SrTiO_3$、$NdGaO_3$、$LaAlO_3$ 和蓝宝石)上采用 PLD 制备了质子传导型 Y 掺杂 $BaZrO_3$(BZY)薄膜，发现 BZY 可以在许多基体上外延生长，并组装了相应的燃料电池。发现激光能量和基体温度对电池的性能影响较小，但氧分压对 BZY 薄膜的晶格参数产生重要影响。较高氧分压导致薄膜中各元素的化学计量比产生偏差，进而影响氧离子和阳离子的占比，导致电池性能降低。在 PLD 沉积过程中经常会观察到基体表面烧蚀而散落的碎屑，导致气体泄漏和电池短路[37]。为了解决这个问题，Iguchi 等[38]改进了 PLD 方法，如图 4 所示，即分 2 次完成沉积过程，第 1 次沉积后对膜层进行超声清洗，再进行第 2 次沉积。利用该方法沉积了 Sr 和 Co 共掺杂的 $LaScO_3$ 电解质膜层，SEM 结果表明：沉积 1.5 μm 的薄膜后表面存在碎屑颗粒，通过用超声清洗去除碎屑，薄膜表面露出孔隙。当第 2 次沉积时会填充孔隙而获得致密膜层，可防止气体的泄漏和电池的短路。随后由该电解质组成的电池在中等温度范围内可正常运行，说明利用改进的 PLD 方

法可以将烧结性差的材料沉积成电解质膜，并以其成功组装电极支撑型 SOFCs。

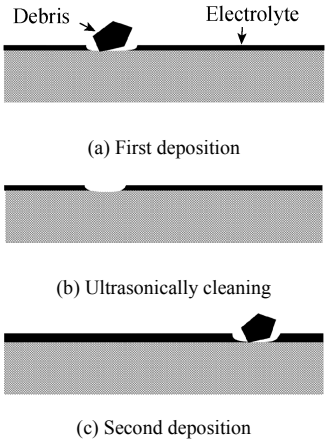


图 4 改进的 PLD 方法原理图[38]

Fig. 4 Schematic of the modified PLD method [38]

2 PLD 在电极制备中的应用

SOFC 电池中的阳极侧发生燃料的氧化反应，而阴极侧发生氧气的还原反应。电极应具有良好的电子导电性和电催化活性、足够的孔隙率以便于气体和反应产物的输送，在服役条件下具有良好的化学稳定性，与电池其它部件有良好的化学相容性和相近的热膨胀系数。阳极材料中研究最多是 NiO/YSZ，阴极材料研究最多的分别是 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$(LSM)、$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$(LSF)、$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$(LSC)、$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$(LSCF)以及 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$(BSCF)[39]。

降低 SOFC 的工作温度会导致电池内阻升高，而通过减少电解质厚度可降低内阻[22]，但仅减少电解质厚度不能充分降低电池内阻。如果电极颗粒尺寸比电解质厚度大的多，由于电流收缩，不能有效利用电解质区域，因此需要使用具有薄膜化的电解质和纳米颗粒组成的电极[40]。为了使用厚度小于 1.0 μm 的电解质层，需要使用由至少几百纳米颗粒组成的电极，以确保电解质薄膜的结构稳定性[41]。如前所述，通过优化 PLD 工艺参数和后续的热处理可获得致密的电解质薄膜。为了获得多孔电极层，可以先利用 PLD 制备致密电极层，然后利用随后的在还原气氛中的退火处理将电极材料中的金属氧化物还原，从而在电极层中产生孔隙[42–43]。

2.1 PLD 在阳极制备中的应用

当碳氢化合物作为燃料时，阳极中的 Ni 会加速碳氢键的断裂，在高温下使燃料裂解而在阳极表面沉积焦炭[44–45]。因此需要使用陶瓷阳极材料加以避免，如 $Sr(La)TiO_{3-\delta}$，$La(Sr)Cr(Mn)O_{3-\delta}$ 和 $Ce(Mn,Fe)O_{2-\delta}$，这些阳极材料对氧化还原循环和焦炭沉积具有优异的耐受性[46–48]。Ju 等[49]采用 PLD 技术在 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$(LSGM)电解质上制备了 Mn—Fe 共掺杂的 $CeO_{2-\delta}$(CMF)阳极薄膜，发现在不同氧分压下沉积的 CMF 膜的电导率均高于 CMF 片，且 CMF 薄膜在降低内阻的情况下有助于提高 LSGM 支撑型 SOFCs 的功率密度。但是这种陶瓷阳极材料在低温下的机械耐受性差，而镍基阳极支撑型 SOFCs 可有效避免这一问题。

对于镍金属–陶瓷氧化物复合材料，金属相的粗化和阳极表面的偏析会导致阳极的退化。与常规阳极相比，这种效应会在晶粒较小的薄膜上增强，原因是 Ni 较高的表面能会促进粗化和偏析，主要问题是阳极薄膜在还原气氛中使用的长期稳定性[50]。PLD 技术适用于复合氧化物薄膜的沉积，可使目标材料以其化学计量比转移到基板上。Infortuna 等[51]用 PLD 技术制备了 $Ni–Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}$ 金属陶瓷阳极致密薄膜，随后在 600 ℃的 H_2/N_2 气氛中还原 NiO 后，得到了由金属镍、陶瓷和气孔组成的稳定的三相三维互连微观结构。发现在较高温度下沉积的膜层表面出现了镍的粗化和偏析现象。在 500℃沉积 $Ni–Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}$ 薄膜时，低的氧分压(≤20 Pa)有利于抑制 Ni 的粗化。在 800 ℃和较高氧分压(>20 Pa)下沉积 $Ni–Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}$ 薄膜后，在 1 000℃空气中退火，可减少沉积后 Ni 的粗化，该膜在还原性气氛中热循环时表现出优异的金属陶瓷导电性和良好的稳定性。在 Ni–YSZ 复合薄膜中，严重的 Ni 团聚导致电极的接触电阻增大和高温稳定性变差。热处理不仅会使 Ni 的粗化现象减轻，而且会抑制纳米复合薄膜中 Ni 的团聚[52]。Noh 等[53]在 800~1 200 ℃范围内改变退火温度以抑制 PLD 沉积的 Ni–YSZ 纳米薄膜中的 Ni 团聚。结果表明：通过 1 200 ℃的后退火和 NiO–YSZ 薄膜的还原，获得了微观结构稳定且均匀的纳米多孔 Ni–YSZ 薄膜。

2.2 PLD 在阴极制备中的应用

随着 SOFCs 工作温度的降低，阴极氧还原反应的活化能提高，导致阴极产生更高的极化损耗。为实现中温下 SOFCs 的高能量转换效率，需用活性阴极材料。通过 PLD 技术制备的阴极薄膜具有较高的有效表面积及表面活性，阴极电学性能以及其与电解质之间的结合强度均较高[54]。Chen 等[55]采用 PLD 技术在 YSZ 上沉积了 $SrNb_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$(SNC)阴极薄膜，发现 SNC 薄膜轮廓清晰，表面粗糙度低，氧空

位浓度高，因此该薄膜在中温下表现出较低的极化电阻。

复合阴极与单相电解质的相容性和稳定性比单相阴极好。为了使电池性能得到大幅度提高，扩大电解质与复合阴极的有效接触面积，并使电解质与阴极有效接触界面处的缺陷数量减少，可以通过改变阴极复合材料的混合比，缩短阴极层内电子传导路径以降低电极电阻[56]。Park 等[57]采用 PLD 技术制备了 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$(LSC–GDC)纳米复合阴极膜。在 LSC–GDC 复合薄膜沉积过程中，通过改变 LSC：GDC 的混合比例可以精确控制薄膜的成分，并且不会产生第二相。交流阻抗谱测试结果表明 LSC–GDC 纳米复合阴极的电化学性能随 LSC 含量的增加而增强。另外阴极膜层的电学性能还受其它因素(集流器和缓冲层)的影响。Yu 等[58]在电池中以溅射 Au 膜作为集流器，以 PLD 沉积的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{1-\delta}$(LSCF)膜作为阴极，发现溅射的 Au 膜增强了 LSCF 膜的电导率，且其对应电池的峰值输出功率密度几乎是没有 Au 层电池的 4 倍。Napolitano 等[59]通过 PLD 技术制备了具有垂直排列纳米孔的纳米结构 $La_{1-y}Sr_yCoO_{3-\delta}$(LSCO)阴极层。为了促进电极反应，在阴极和 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(CGO)电解质之间引入 PLD 制备的垂直排列的纳米 LSCO/CGO 复合缓冲层(如图 5 所示)，缓冲层的引入使阴极的电化学性能在测试温度范围内均得到了明显改善，而且阴极面比电阻(Area–Specific Resistance，ASR)值处于 IT–SOFCs 阴极材料 ASR 的最低范围之内。

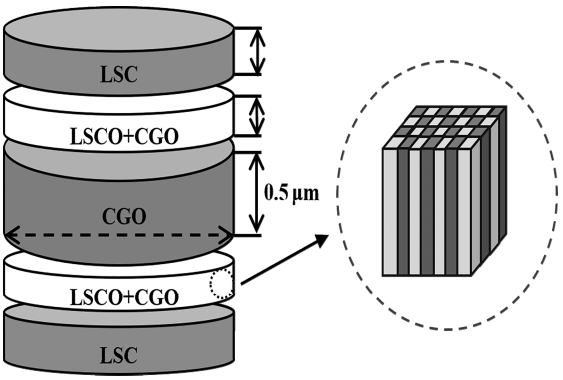


图 5　对称单元和垂直排列层示意图[59]

Fig 5　Schematic diagrams of a symmetric cell and a VAN interlayer[59]

3　PLD 在连接体制备中的应用

SOFCs 的单体实际输出电压小、输出功率有限，难以满足电池的实际需要和应用。因此，需要将 SOFCs 的许多单体经连接体通过串联或并联的方式连接起来，以达到实际应用所需的功率[60]。连接体除了可以连接 SOFCs 许多单体，还可将阴极(氧化剂气体)和阳极(燃料气体)分隔开来。由于连接体同时处在氧化和还原气氛下，因此需满足以下条件[61–62]：1) 导热性和化学稳定性良好；2) 电子电导率高且完全无离子电导；3) 与其它组件有良好的热匹配性；4) 应耐硫中毒、耐氧化和不渗碳；5) 具有高比密度和无开孔性；6) 具有良好的加工性能和低成本。传统的陶瓷连接体材料大多是半导体氧化物，需要在高温下(≥1 000 ℃)才具有较高的电导率[63]，因此其不适用于在 300~800 ℃中低温下工作的 SOFCs。金属及其合金材料具有良好导电性、机械强度高、容易加工、成本更低以及在中低温 SOFCs 工作条件下机械性能良好，因此可作为连接体材料，其中不锈钢是中低温 SOFCs 中最有前景的连接体材料之一[64–65]。然而不锈钢的耐硫化、耐氧化及耐碳化的性能较差，其中的元素(如 Cr)容易扩散到阴极中，并有部分 Cr 通过阴极在阴极与电解质之间的界面上积聚，消耗氧气，降低了界面的导电性能，从而导致电极性能退化[66–67]。

为了防止 Cr 从含 Cr 钢基材中迁移并提高合金的抗氧化性能，可在金属连接体上沉积一层致密且导电的涂层，限制氧化物生长并增加阴极与连接体之间的界面接触[68]。PLD 技术制备的膜层可保留原始靶材的组成和结构，被认为是在连接体上沉积致密薄涂层的一种有前景的技术。Kruk 等[69]通过 PLD 技术在 DIN 50049 钢上沉积了 1 层 Co 涂层，并在 800℃进行氧化处理，发现没有 Co 涂层的连接体氧化 160 h 后，其 ASR 超过 $1\times10^{-5}\ \Omega\,m^2$。沉积 Co 涂层后的连接体氧化 350 h 后，其 ASR 值仅为 $5\times10^{-6}\ \Omega\,m^2$，表明 PLD 技术可在 DIN 50049 连接体上制备 Co 防护涂层。Mikkelsen 等[70]利用 PLD 技术在 Fe20Cr9Ni 不锈钢基板上沉积 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_{3-\delta}$(LSC)保护膜。研究结果表明：基体温度为 700 ℃、氧分压为 5 Pa 时，膜层表面存在第二相 La_2CrO_6 和 La_2O_3；当氧分压为 10 Pa 时，仅形成少量的第二相 $SrCrO_4$；当氧分压为 20 Pa 时，第二相 $SrCrO_4$ 增多。这说明氧分压为 10 Pa 时获得的膜层质量最好。当将氧分压固定在 10 Pa 时，发现在 800 ℃基体上沉积的薄膜比 700 ℃时更均匀致密。另外，Mikkelsen 等[71]利用 PLD 技术在 Crofer 22APU 连接体上沉积 LSC 和 $MnCr_2O_4$ 薄膜，并在空气中对沉积的样品在 900 ℃氧化 500 h，结果发现在 LSC 涂层下面生长的

氧化层致密，而 $MnCr_2O_4$ 涂层下的氧化层孔隙较多，说明 PLD 沉积的 LSC 涂层对 Crofer 22APU 连接体层的保护作用更加有效。

4 结论与展望

SOFCs 的中低温化已经成为其商业化发展的主要趋势，但在中低温下工作的 SOFCs 依然存在内阻大、连接体氧化、电极催化活性低等问题，致使电池输出性能降低。为此，一方面，需要开发新型电池材料，其应具有高的中低温电化学性能，能够满足中低温条件下 SOFCs 的运行要求；另一方面，根据 SOFCs 各个功能层的需求，开发相应的薄膜制备技术，如利用 PLD 技术通过制备电解质薄膜、电极薄膜及连接体保护膜可显著提高 SOFCs 的输出性能。现有研究表明，PLD 技术可以高效制备均匀、连续、致密的多种膜层。PLD 沉积的阳极薄膜可抑制膜层中 Ni 的团聚，PLD 沉积的阴极膜层表面活性显著增加，同时 PLD 还可用来沉积超薄、致密、连续的电解质及电子阻挡层。另外，PLD 沉积的连接体保护膜可使连接体氧化速率明显降低。

既能制备致密的电解质薄膜，又能制备多孔的电极薄膜，对于 PLD 技术是一个重大挑战。目前，利用 PLD 技术很容易沉积低孔隙率的薄膜，故电解质薄膜可直接通过 PLD 技术制备。对于镍基复合阳极，可先利用 PLD 技术制备致密薄膜，然后对该膜层进行退火处理，使其中 NiO 被还原为 Ni，从而形成多孔结构。然而，通过调节 PLD 工艺参数难以直接获得满足孔隙率要求的阴极膜层。因此，在利用 PLD 技术沉积阴极薄膜时，可引入一定含量的有机造孔剂，形成含有有机材料的复合阴极，然后对阴极复合膜层进行热处理，使其中的有机造孔剂反应气化，从而实现阴极的多孔化。

利用 PLD 技术在合金连接体上制备导电保护涂层可以减缓连接体材料的氧化。各种连接体保护涂层都可不同程度减缓连接体的氧化，但是随着服役时间的增加，在连接体表面形成的氧化膜不断增厚，不但将导致保护层和连接体间产生较大的氧化膜生长应力，而且导致界面电阻增加。因此，如何控制氧化膜的生长速率成为解决这一问题的关键。如果在 SOFCs 服役的初期，在 PLD 涂层防护作用下，在连接体表面能够快速形成一层连续、致密的氧化膜，就可以有效阻挡氧向基材(连接体)的扩散，从而显著减小氧化膜的生长速率并抑制连接体材料的进一步氧化。对于致密的 PLD 保护涂层，氧难以通过孔隙扩散，只能借助于膜层中的晶界等缺陷进行扩散。因此，深入研究 PLD 膜层微观结构和晶体结构的形成机理，探索控制膜层微观结构和晶粒尺寸的方法，都有利于实现对 PLD 膜层微观结构和晶体结构的精准控制，从而进一步降低氧化膜的生长速率，提升 PLD 膜层对连接体的防护效果。

参考文献:

[1] WANG F F, LYU Y M, CHU D, et al. The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature: review[J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(13): 1551–1562.

[2] GARDNER F J, DAY M J, BRANDON N P, et al. SOFC technology development at Rolls–Royce[J]. J Power Sources, 2000, 86(1–2): 122–129.

[3] 马小玲. 氧化锆基固体电解质制备与性能研究[D]. 汉中: 陕西理工学院, 2011.
MA Xiaoling. Study on preparation and properties of zirconia-based solid electrolytes (in Chinese,dissatation). Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2011.

[4] GADSBOLL R O, THOMSEN J S, BANGMOLLER C, et al. Solid oxide fuel cells powered by biomass gasification for high efficiency power generation[J]. Energy, 2017, 131: 198–206.

[5] 毛宗强, 王诚. 低温固体氧化物燃料电池[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.

[6] TAN K H, RAHMAN H A, TAIB H. Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review[J]. Int J Hydrogen Energ, 2019, 44(58): 30591–30605.

[7] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. Prog Mater Sci, 2015, 72: 141–337.

[8] MAH J C W, MUCHTAR A, SOMALU M R, et al. Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: a review on protective coating and deposition techniques[J]. Int J Hydrogen Energ, 2017, 42(14): 9219–9229.

[9] 徐江红. 固体氧化物燃料电池 CeO_2 基电解质复合过渡族金属氧化物的制备及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2011.
XU Jianghong. Preparation and performance of CeO_2-based electrolyte composite transition metal oxides for SOFCs[Dissatation, in Chinese]. Jilin: Jilin University, 2011.

[10] LORENZ M. Pulsed laser deposition[M]. Encycloped Appl Phys, 2019.

[11] BECKEL D, BIEBERLEHUETTER A, HARVEY A S, et al. Thin films for micro solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2007, 173(1): 325–345.

[12] GREER J A, TABAT M D. Large-area pulsed-laser deposition-techniques and applications[J]. J Vac Sci Technol A, 1995, 13(3): 1175–1181.

[13] GRECR J A, TABAT M D, LU C. Future trends for large-area pulsed laser deposition[J]. Nuclear Instrum Methods Phys Res, 1997, 121: 357–362.

[14] MENZLER N H, TIETZ F, UHLENBRUCK S, et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells[J]. J Mater Sci, 2010, 45(12): 3109–3135.

[15] MEDVEDEV D, LYAGAEVA J, GORBOVA E, et al. Advanced materials for SOFC application: strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes[J]. Prog Mater Sci, 2016, 75: 38–79.

[16] LIU W, LIU G M, PENG N S, et al. Study on preparation and properties of yttria stabilized zirconia solid state electrolyte[J]. Key Eng Mater, 2013, 544: 64–67.

[17] SOUZA S D, ViSCO S J, JONGHE L C D. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature[J]. Solid State Ionics, 1997, 98(1): 57–61.

[18] ELANGOVAN S, HECK B, BALAGOPAL S, et al. Lanthanum gallate electrolyte for intermediate temperature SOFC operation[M]. Ceram Eng Sci Proc, 2004, 25(3): 21, 217.

[19] ARABAC A. Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria[J]. Ceram Int, 2015, 41(4): 5836–5842.

[20] SHIMONOSONO T, HIRATA Y, EHIRA Y, et al. Electronic conductivity measurement of Sm and La doped ceria ceramics by Hebb–Wagner method[J]. Solid State Ionics, 2004, 174(1): 27–33.

[21] MARICLE D L, SWARR T E, KARAVOLIS S. Enhanced ceria: a low-temperature SOFC electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1992, 52: 173–182.

[22] 赵雪雪, 门引妮, 邢亚哲. 固体氧化物燃料电池铈基电解质研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 125–132.
ZHAO Xuexue, MEN Yinni, XING Yazhe. Surf Technol(in Chinese), 2020, 49(9): 125–132.

[23] 田长安, 赵娣芳, 尹奇异等. 固体氧化物燃料电池电解质薄膜制备技术[J]. 电源技术, 2009, 33(8): 721–724.
TIAN Changan, ZHAO Difang, YIN Qiyi, et al. Chin J Power Sources(in Chinese), 2009, 33(8): 721–724.

[24] TIMURKUTLUK B, TIMURKUTLUK C, MAT M D, et al. Development of high-performance anode supported solid oxide fuel cell[J]. Int J Energ Res, 2012, 36(15): 1383–1387.

[25] HILDENBRAND N, BOUKAMP B A, NAMMENSMA P, et al. Improved cathode/electrolyte interface of SOFC[J]. Solid State Ionics, 2011, 192:12–15.

[26] YOON J, ARAUJO R, GRUNBAUM N, et al. Nanostructured cathode thin films with vertically-aligned nanopores for thin film SOFC and their characteristics[J]. Appl Surf Sci, 2007, 254(1): 266–269.

[27] CHEN X, WU N J, RITUMS D L, et al. Pulsed laser deposition of conducting porous La—Sr—Co—O films[J]. Thin Solid Films, 1999, 342(1): 61–66.

[28] YANG D F, ZHANG X G, NIKUMB S, et al. Low temperature solid oxide fuel cells with pulsed laser deposited bi-layer electrolyte[J]. J Power Sources, 2007, 164(1): 182–188.

[29] LU Z G, HARDY J S, TEMPLETON J W, et al. Performance of anode-supported solid oxide fuel cell with thin bi-layer electrolyte by pulsed laser deposition[J]. J Power Sources, 2012, 210: 292–296.

[30] MYUNG D H, HONG J, YOON K, et al. The effect of an ultra-thin zirconia blocking layer on the performance of a 1-μm-thick gadolinia-doped ceria electrolyte solid-oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2012, 206: 91–96.

[31] PARK J, WACHSMAN E D. Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells[J]. Ionics, 2006, 12(1): 15–20.

[32] IWAHARA H, YAJIMA T, HIBINO T, et al. Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 1687–1691.

[33] SHIMADA T, WEN C, TANIGUCHI N, et al. The high temperature proton conductor $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-\delta}$[J]. J Power Sources, 2004, 131: 289–292.

[34] KARIYA T, TANAKA H, HIRONO T, et al. Development of a novel cell structure for low-temperature SOFC using porous stainless-steel support combined with hydrogen permeable Pd layer and thin film proton conductor[J]. J Alloy Compd, 2016, 654: 171–175.

[35] BASBUS J, ARCE M, TROIANI H, et al. Study of $BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ /$BaCe_{0.8}Pr_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZY/BCP) bilayer membrane for protonic conductor solid oxide fuel cells (PC–SOFC)[J]. Int J Hydrog Energ, 2020, 45: 5481–5490.

[36] MAGRASO A, BALLESTEROSA B, RODRIGUEZ–LAMAS R, et al. Optimisation of growth parameters to obtain epitaxial Y-doped $BaZrO_3$ proton conducting thin films[J]. Solid State Ionics, 2018, 314: 9–16.

[37] TCHELIEBOU F, BAIK S. Influence of the laser wavelength on the microstructure of laser ablated $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ films[J]. J Appl Phys, 1996, 80(12): 7046–7051.

[38] IGUCHI F, YAMANE T, KATO H, et al. Low-temperature fabrication of an anode-supported SOFC with a proton-conducting electrolyte based on lanthanum scandate using a PLD method[J]. Solid State Ionics, 2015, 275: 117–121.

[39] DANESHMANDI S, SOHRABI P, SALAMATI H, et al. Effect of oxygen pressure on structural and electrical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$/$SrTiO_3$(200) by reactive pulsed laser deposition[J]. Mater Lett, 2013, 109: 233–236.

[40] 郜建全, 安胜利, 宋希文, 等. 固体氧化物燃料电池阴极材料研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(12): 9–12.
GAO Jianquan, AN Shengli, SONG Xiwen, et al. J Mater (in Chinese), 2011, 25(12): 9–12.

[41] NOH H S, LEE H, LEE J, et al. Thin film electrolyte micro-SOFC: fabrication and performance improvement through thin film electrolyte and nano-structure electrodes[J]. ECS Transactions, 2009, 25: 873–879.

[42] MIKKELSEN L P, PRYDS N, HENDRIKSEN P V. Preparation of $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_{3-\delta}$ films for solid oxide fuel cell application[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(16): 6537–6540.

[43] MUECKE U P, AKIBA K, INFORTUNA A, et al. Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2008, 178: 1762–1768.

[44] SLATER P R, FAGG D P, IRVINE J T S. Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem, 1997, 7(12): 2495–2498.

[45] 李炳颖, 朱玥, 刘瑞蕊, 等. 固体氧化物燃料电池 $La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Nb_xO_{3-\delta}$ 阳极的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 293–299.
LI Bingying, ZHU Yue, LIU Ruirui, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 293–299.

[46] 谢静, 黄佳原, 徐明益. 固体氧化物燃料电池阳极积碳的研究进展[J]. 电池, 2020, 50(2): 179–182.
XIE Jing, HUANG Jiayuan, XU Mingyi. Battery Bimonthly (in Chinese), 2020, 50(2): 179–182.

[47] TAO S, IRVINE J T S, KILNER J A. An efficient solid oxide fuel cell based upon single phase perovskites[J]. Adv Mater, 2005, 17(14):

1734–1737.

[48] ISHIHARA T, SHIN T H, VANALABHPATANA P, et al. $Ce_{0.6}(Mn_{0.3}Fe_{0.1})O_2$ as an oxidation-tolerant ceramic anode for SOFCs using $LaGaO_3$-based oxide electrolyte[J]. Electrochem Solid ST, 2010, 13(8): B95–97.

[49] JU Y, HYODO J, INOISHI A, et al. Ce(Mn, Fe)O_2 dense film deposited on $LaGaO_3$ electrolyte for dense anode of solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, 39(35): 20777–20782.

[50] KNAUTH P, CHARAI A, BERGMAN C, et al. Calorimetric analysis of thin film reactions: Experiments and modeling in the nickel/silicon system[J]. J Appl Phys, 1994, 76(9): 5195–5201.

[51] INFORTUNA A, HARVEY A S, MUECKE U P, et al. Nanoporous Ni–$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}$ thin film cermet SOFC anodes prepared by pulsed laser deposition[J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11(19): 3663–3670.

[52] NOH H S, PARK J, SON J, et al. Physical and microstructural properties of NiO–and Ni–YSZ composite thin films fabricated by pulsed laser deposition at T≤700 ℃[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(12): 3059–3064.

[53] NOH H S, SON J W, LEE H, et al. Suppression of Ni agglomeration in PLD fabricated Ni–YSZ composite for surface modification of SOFC anode[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(16): 3415–3423.

[54] JU Y, JUN A, INOISHI A, et al. Growth of thin-film layered perovskite cathodes by pulsed laser deposition and their electrochemical studies in IT-SOFCs[J]. J Electrochem Soc, 2014, 161(6): F698–F702.

[55] CHEN D J, CHEN C, GAO Y, et al. Evaluation of pulsed laser deposited $SrNb_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$ thin films as promising cathodes for intermediate---temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2019, 295: 117–124.

[56] MURRAY E P, SEVER M J, BARNETT S A. Electrochemical performance of (La, Sr) (Co, Fe)O_3–(Ce, Gd)O_3 composite cathodes[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1): 27–34.

[57] PARK J H, HONG W, YOON K J, et al. Physical and electrochemical characteristics of pulsed laser deposited $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ nanocomposites as a function of the mixing ratio[J]. J Electrochem Soc, 2014, 161(1): F16–F22.

[58] YU W, LEE Y, LEE Y H, et al. Performance enhancement of thin film LSCF cathodes by gold current collecting layer[J]. Int J Pr Eng Man–GT, 2016, 3(2): 185–188.

[59] NAPOLITANOA F, BAQUEA L, CHO S, et al. Characterization of SOFC cathodes prepared by pulse laser deposition[J]. ECS Transact, 2011, 35: 2379–2386.

[60] YANG Z G. Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells[J]. Int Mater Rev, 2008, 53(1): 39–54.

[61] 邢亚哲, 郝建民. 热喷涂制备固体氧化物燃料电池的研究现状[J]. 电源技术, 2010, 34(2): 207–209.
XING Yazhe, HAO Jianmin. J Power Sources (in Chinese), 2010, 34(2): 207–209.

[62] 卢凤双, 张建福, 华彬, 等. 固体氧化物燃料电池连接体材料研究进展[J]. 金属功能材料, 2008, 15(6): 43–48.
LU Fengshuang, ZHANG Jianfu, HUA Bin, et al. Metal Funct Mater (in Chinese), 2008, 15(6): 43–48.

[63] 曹希文, 张雅希, 林梅, 等. 固体氧化物燃料电池合金连接体表面改性研究进展[J].佛山陶瓷, 2019, 29(10): 5–7.
CAO Xiwen, ZHANG Yaxi, LIN Mei, et al. FoShan Ceram (in Chinese), 2019, 29(10): 5–7.

[64] GAO Z, MOGNI L, MILLER E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(5): 1602–1644.

[65] 徐红梅, 孙凯利, 万峰, 等. 固体氧化物燃料电池 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 纳米结构复合阴极的性能衰减行为[J]. 硅酸盐学报, 2019, 49(6): 752–757.
XU Hongmei, SUN Kaili, WAN Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 49(6): 752–757.

[66] TSAI S, FUNG K, NI C. Effect of thermal treatment on structural/electrical properties of protective oxides for SOFC metallic interconnects[J]. ECS Meeting Abstracts, 2016, 28: 1389.

[67] MIGUELPEREZ V, MARTINEZAMESTI A, ARRIORTUA M I. Compatibility between strontium-doped ferrite cathode and metallic interconnects in solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2015, 280: 505–515.

[68] PRZYBYLSKI K. Oxidation properties of metal/ceramic interconnectors for SOFC's in air, Ar–H_2–H_2O and Ar–CH_4–H_2O atmospheres[J]. Mater Sci Forum, 2011, 696: 400–405.

[69] KRUK A, ADAMCZYK A, GIL A, et al. Effect of Co deposition on oxidation behavior and electrical properties of ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects[J]. Thin Solid Films, 2015, 590: 184–192.

[70] MIKKELSEN L P, PRYDS N, HENDRIKSEN P V. Preparation of $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_{3-\delta}$ films for solid oxide fuel cell application[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(16): 6537–6540.

[71] MIKKELSEN L P, CHEN M, HENDRIKSEN P V, et al. Deposition of $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_3$ and $MnCr_2O_4$ thin films on ferritic alloy for solid oxide fuel cell application[J]. Surf Coat Technol, 2007, 202(4): 1262–1266.