

薄膜制备技术及其在固体氧化物电池技术发展中的应用

陈光颖¹, 王 博², 管晓敏¹, 吴 亮¹, 姚海朝², 陈 楚², 乐忠威², 郭美婷², 李智姗², 蒋三平²

(1. 上海氢器时代科技有限公司, 上海 200245; 2. 佛山仙湖实验室, 广东 佛山 528216)

摘 要: 固体氧化物电池(SOCs)是目前广泛认为的最高效且清洁的能源技术之一, 在固体氧化物电解池(SOEC)模式下, 它可将太阳能与风能产生的可再生能源转化为氢气等燃料的化学能; 而在固体氧化物燃料电池(SOFC)模式下, 则能将氢气和甲烷等蕴含的化学能转化为电能。SOCs 是至少包括阳极、阴极、电解质以及互连体组成的多层结构, 各层具有不同微观结构、电学及电化学性能。由于电解质层的离子电导率会随运行温度降低而大幅下降, 尤其是当电解质层较厚时电池阻抗增加显著, 所以早期 SOCs 的运行温度在 900 °C 以上。降低 SOCs 运行温度可以大幅降低制造成本、材料成本和延缓性能衰退, 但这也给电池制造带来了重大挑战, 特别是制造具有高离子电导率的薄而致密的电解质薄膜。本文回顾和总结了近些年来 SOCs 薄膜制备相关工作对后续制备工艺研究的指导性意义, 分类总结了 SOCs 的薄电解质膜、电极层及防护涂层的各种薄膜制备技术, 讨论了各类薄膜制备技术的重要工艺参数和规模化生产适用性和经济可行性。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 固体氧化物电解池; 薄膜制备技术; 电解质; 保护层

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1466-24

网络出版时间: 2026-03-12



固体氧化物电池(SOCs)是一种可在固体氧化物电解池(SOEC)模式下利用可再生电力将二氧化碳和水转化为化学品, 或在固体氧化物燃料电池(SOFC)模式下将燃料化学能高效转化为电能的电化学装置, 具有高效率与低排放的特点^[1-3]。高温运行的特点使其对催化剂毒物耐受性强, 且能提供高质量余热用于烃类重整, 支持直接使用碳氢燃料。单个 SOC 单元包括多孔燃料电极和空气电极与高度致密的电解质, 根据电解质类型不同又可分为氧离子电导型(O-SOC)和质子电导型(H-SOC)^[4]。其中更为常见的 O-SOC, 在 SOFC 模式下, 电池以燃料腔与空气腔的氧化学势差为驱动力, 阴极发生氧还原反应, 氧离子通过电解质迁移至阳极, 被氢气、甲烷和烃类等燃料氧化消耗, 在燃料电池模式下产生电能(见图 1a); SOEC 模式下, 水在阴极被还原, 氧离子通过电解质迁移, 在空气电极发生氧析出反

应, 阴极产生纯净氢气(见图 1b)^[5]。因此, 电解质必须致密, 以分隔空气与燃料或水蒸气, 具有足够高的氧离子导电性和低的电子导电性, 并在宽氧分压范围和温度范围内保持化学和结构稳定^[6]。阴极和阳极则需充足的孔隙以降低气体扩散阻力, 且与电解质和连接体化学和热膨胀兼容, 并对氧还原/析出反应、燃料氧化反应及水还原反应具有电催化活性^[7]。对于 O-SOC 一类, 通常以氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 或 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ (GDC) 为电解质, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) 或 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) 以及 Ni/YSZ 分别作为空气电极和燃料电极。SOCs 电极材料发展所面临的挑战与问题已有相关综述^[8-11]介绍。

降低 SOCs 运行温度是目前研究的重点之一, 低温运行可带来显著的技术经济优势, 如使用低成本金属合金作为互连和密封件以大幅降低成本, 还

收稿日期: 2025-09-08。 修订日期: 2025-10-14。

基金项目: 佛山市仙湖实验室重点课题开放基金(32XHS2024-001); 仙湖实验室青年学者计划(XHQ2023-002); 国家外国专家个人计划(S 类, S20240283); 仙湖实验室重大科研计划(XHD2024-31000000-06)。

第一作者: 陈光颖(1992), 女, 硕士, 工程师。

通信作者: 王 博(1997), 男, 硕士, 工程师;

姚海朝(1997), 男, 硕士, 工程师;

蒋三平(1957), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-09-08. Revised date: 2025-10-14.

First author: CHEN Guangying (1992-), female, Master, Engineer.

E-mail: chengy7@shanghai-electric.com

Correspondent author: WANG Bo (1997-), male, Master, Engineer.

YAO Haichao (1997-), male, Master, Engineer.

JIANG Sanping (1957-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hiwangbo@163.com; yaohaichao@xhlab.cn; sjiang@xhlab.cn

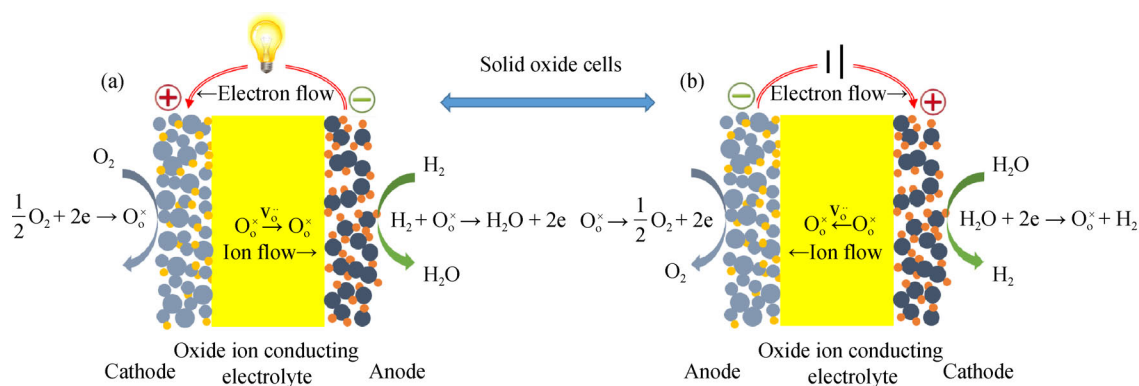


图 1 (a)固体氧化物燃料电池和(b)固体氧化物电解池的工作原理

Fig. 1 Schematic diagrams of the working principles of (a) solid oxide fuel cells (SOFCs) and (b) solid oxide electrolysis cells (SOECs)

能同时提高热力学效率、系统可靠性和电池性能耐久性^[12]。SOCs 需高温运行的主要原因之一是电解质较厚,徐而翔等^[13]发现当氧化锆基电解质的厚度较低(<200 nm)时,氧离子迁移路径缩短,其离子电导率随薄膜厚度的降低而上升,而薄膜技术是减薄电解质和其他组件厚度的关键技术。减薄电解质还可以降低欧姆阻抗以补偿低温性能损失,但减薄电解质后电池无法自支撑,需采用阳极或阴极支撑结构^[14]。在连接体材料方面,含铬铁素体不锈钢合金因在可制造性、成本、机械强度和电导率方面优于陶瓷材料,被视为 SOC 互连的主要候选材料^[15-16]。但该合金在高温下存在氧化层快速生长和铬挥发毒化空气电极,导致电池性能大幅降低的严重问题,解决方法是在金属互连上沉积薄而致密的保护涂层以减少 Cr 的挥发^[17-18]。满足以上情况的薄膜制备技术不仅可制备高密度、无孔隙或至少无贯穿孔隙的电解质和保护膜,还应实现薄膜成分和化学计量比可控^[12]。

近年来,各种用于制备薄而致密的电解质薄膜及 SOC 保护涂层的薄膜制备技术持续取得显著进展。这些技术既包括旋涂、浸涂、流延成型等常规方法,也涵盖磁控溅射、电子束物理气相沉积(EB-PVD)、脉冲激光沉积(PLD)等先进手段^[19-27]。根据物质相态转化路径和能量作用方式将这些技术大致归为化学气相沉积、物理气相沉积、溶胶-溶液覆膜工艺和胶体-浆料成型工艺,前两者又合并为气相沉积技术,后两者合并为液相前驱体涂覆技术。鉴于目前 SOC 相关文献主要集中于 SOFC 的开发研究,本文重点讨论以 YSZ 和 GDC 为代表的 SOFC 电解质薄膜和金属连接体保护涂层的制备,这些薄膜制备技术的优势与局限性同样适用于 SOEC 制备方面。

1 气相沉积技术

1.1 化学气相沉积技术

化学气相沉积体系主要包括化学气相沉积(CVD)和电化学气相沉积(EVD),是一种兼具分子级均匀性与相对低温的制备工艺,易于实现对薄膜组分的精确控制并获得致密薄膜。该技术虽然在其他工业领域已被广泛用于大规模生产,但在 SOC 薄膜制备领域还未能实现。

1.1.1 化学气相沉积 化学气相沉积(CVD)是一种在特定温度条件下,将气体前驱体沉积在基底表面形成固体薄膜的化学工艺。近年来,CVD 作为替代传统溶液法制造的新型工艺,在 SOC 薄膜器件制备方面展现出了广阔前景。CVD 具有以下优点:图案化操作简便、成分控制精准、具备批量生产能力、易于大面积均匀沉积等。典型 CVD 装置示意图如图 2a 所示^[28],根据前驱体的反应活性,先将熔融石英玻璃加热至 600~1200 °C 作为沉积基底材料,再调控前驱体浓度和温度以控制薄膜的厚度生长速率在合适范围内约 20 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ^[29]。在制备 SOFC 组件时,常见前驱体材料包括卤化物(如 $ZrCl_4$ 和 YCl_3 ^[30-31])、金属有机化合物(如金属醇盐^[32]或 β -二酮^[33-34])两类。例如, Kim 等^[29]研究了基底温度和时间对沉积薄膜的影响,使用 β -二酮螯合物源在 750 °C,以约 20 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的生长速率制得了表面致密的颗粒状的 YSZ 薄膜。基于 CVD 还衍生出了多种改良技术,如气溶胶辅助 CVD(AACVD)、物理-化学气相沉积(HPCVD)、等离子体增强 CVD(PECVD)和激光 CVD(LCVD)等。例如 Sakai 等^[35]使用 LCVD 技术,在 700 °C 以 31 W 和 36 W 的激光功率在多孔 Ni/YSZ 金属陶瓷基底上,经过 20 min 沉积后制备出厚度约 15 μm 的致密 YSZ 电解

质薄膜。该薄膜具有柱状结构和小晶粒尺寸特点，但存在裂纹，因此 MS-SOFC 测试的开路电压低于理论值，欧姆损耗较高。此工作虽然实现了低温快速沉积，但还有待改进工艺以抑制裂纹产生。同样

在约 700 °C，Espinoza- Pérez 等^[36]通过 PECVD 工艺调整蒸发温度、氧气浓度和基底相对位置，成功于合金基底上沉积了以单斜晶系和四方晶系结构为主的 YSZ 涂层。

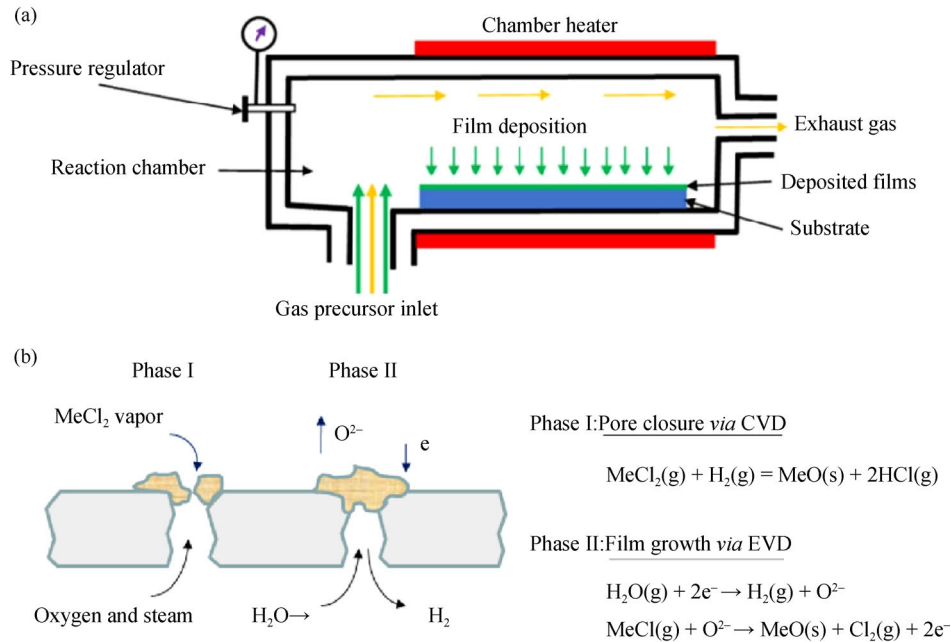


图 2 (a)CVD 沉积过程示意图^[28], (b)EVD 孔封闭过程原理^[37]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the CVD process^[28], (b) Schematic diagram of the pore-sealing mechanism in EVD^[37]

1.1.2 电化学气相沉积 电化学气相沉积(EVD)是在 CVD 基础上发展起来的新型薄膜制备技术。该技术在制备 SOFC 的 YSZ 电解质薄层时使用的两步法工艺如图 2b 所示^[37]：第 1 阶段与 CVD 相似，即生成 YSZ 前驱体并封闭电极孔隙，该阶段先由水蒸气(或氧气)携带着金属氯化物(如 $ZrCl_4$ 和 YCl_3)与氢气在多孔空气电极表面发生高温气相反应，接下来薄膜的生长过程将由沉积膜两侧的电化学势梯度驱动继续推进。实验研究表明^[38–39]，通过调节 CVD/EVD 工艺条件可以使 YSZ 的沉积位置从基底表面向孔隙内部移动，特别是反应物蒸汽的浓度比例增加使得沉积相向孔隙内部延伸，而沉积区域的宽度在很大程度上取决于沉积温度。在该阶段，固态氧化物层形成会使孔隙逐渐收缩，从而有效地密封了基底中的孔隙。其中的机理是：在基底的水蒸气侧(即高氧分压侧)形成的氧离子会通过已沉积的薄层金属氧化物向金属氯化物侧(即低氧分压侧)扩散，这些氧离子随后与金属氯化物蒸汽发生反应，生成新的金属氧化物产物；然后，这些固态产物(即电解质材料)会以薄膜的形式沉积在空气电极或膜基底内部孔隙表面的特定区域，实现精确的孔隙封

闭和功能化。反应第二阶段称为 EVD，YSZ 电解质膜的生长遵循抛物线型时间依赖规律，即膜厚平方与时间成正比，膜增长的控速步骤是电子通过电解质薄膜的传输过程^[40]。另有研究表明^[41–42]，金属氧化物(如 NiO)解离出的氧可替代气态氧作为氧源，基底 NiO 含量会对 YSZ 膜生长速率产生影响。Hermawan 等^[37]为了制备金属支撑 SOFC 的致密 YSZ 电解质层，结合大气等离子喷涂与 EVD 工艺以解决生长速率慢的问题，经优化沉积 5 h 后获得了致密的 YSZ 层。Jiang 等^[43]在不同取向单晶 MgO 上沉积了约 100 nm YSZ 膜，观察到 YSZ 沉积受到基底影响，薄膜在 MgO 的(110)和(111)晶面上较稳定且具取向一致性，而在(100)晶面上生长不稳定，并测得薄膜离子导电性接近或低于单晶 YSZ。总之，EVD 制膜的生长速率缓慢且需要严格的工艺控制，这限制了 EVD 在 SOCs 大规模制备中的推广。

1.1.3 火焰辅助气相沉积 火焰辅助气相沉积(flame assisted vapor deposition, FAVD)和燃烧化学气相沉积(combustion chemical vapor deposition, CCVD)是喷雾热解与火焰合成技术的融合工艺，通过将雾化的前驱体溶液喷射至火焰中，前驱体溶液

经过高温燃烧分解氧化,剩下的固相组分沉积在加热基底表面形成致密的功能薄膜。通过调控火焰温度与基底温度可在开放环境中实现材料从分子态到纳米晶态的直接转变。FAVD 的沉积速率约 $5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, 显著优于传统 CVD 工艺; CCVD 则能制备从致密态到多孔态的多种涂层形态。Wang 等^[44]为了探究阴极和电解质间的界面结构对固体氧化物燃料电池阴极性能的影响,通过调节 FAVD 工艺中火焰大小,控制了沉积颗粒的形貌和基底连接颈的大小和强度,最终在 YSZ 基底上密集沉积了连接紧密的直径约 $20 \mu\text{m}$, 连接颈直径约 $30 \mu\text{m}$ 的凸面 YSZ 颗粒。相较于常见的扁平结构,凸面结构颗粒的 YSZ 电解质总比表面积增大了约 3.45 倍,进一步拓展了电极与电解质间的三相边界长度,并在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上测试,结果表明电池极化阻抗能最高降低 2/3。另一项研究喷涂距离对沉积 YSZ 颗粒形貌影响的工作中,也报道了类似的结构和现象^[45]。Dhonge 等^[46]根据不同的掺杂钇的浓度,通过 CCVD 方法成功制备了分别具有单斜相、四方相和立方相结构的薄氧化锆膜;随着沉积温度的升高,观察到纳米晶粒团簇(约 100 nm)聚集度变高和相对致密的 YSZ 膜开始形成。Tarragó 等^[47]采用与 CCVD 高度相似的喷雾燃烧(airbrushed solution combustion, ASC)方法,在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的空气氛围下,使用含有金属盐和有机燃料的前驱体溶液在致密的 YSZ 基底上沉积了 $10 \mu\text{m}$ 厚的 LSM 膜用于制备 LSM/YSZ 半电池,所制备的电极表现出良好的连通孔隙结构和较低的活化能,但电池电阻并未显著降低。此外, Kretzschmar 等^[48]的工作对关于 CCVD 技术中前驱体溶液的制备和浓度影响进行了深入研究; Workie 等^[25]的综述对喷雾热解技术的发展、工艺参数和应用方面进行了总结和回顾。

1.1.4 原子层沉积 原子层沉积(ALD)属于一种改进的 CVD 技术。该方法是将前驱体气体和反应蒸汽交替脉冲式地输送到基底表面,随后进行前驱体的化学吸附或表面反应,在各前驱体脉冲之间,需要惰性气体吹扫,再进行循环沉积。ALD 的特点是 1 个反应周期仅生成 1 个原子层,通过控制薄层的逐层生长而实现对薄膜厚度和成分的精确控制和近 100% 的保形性,故适合沉积超薄薄膜^[49]。为了保持自限制沉积,原子层沉积过程中通常需要以较低的温度制备具有类非晶结构的薄膜^[50]。ALD 仅能保证小面积和高度平整基底上薄膜的优异均匀性,当拓展至大面积时,基底中心与边缘及

不同区域易出现前驱体扩散梯度。大面积基底难以实现精准的全域温度均匀性,基底易存在微小翘曲、褶皱,导致局部与前驱体的接触效率有差异,进一步破坏均匀性。尽管如此,在更加关注超薄、高致密性、精准掺杂的技术领域,ALD 技术依然优势明显。

近期相关研究中^[51],通过 ALD 在 SOCs 的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCrM)电极沉积 18 nm 的 Pt 纳米颗粒,在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 和电解模式 1.5 V 下的合成气产率提高约 62%,燃料电池模式功率输出提升约 84%。Yu 等^[52]在 SOFC 不同阴极上沉积 CeO_x 和 SrO 以研究其对电极性能的抑制作用,通过 ALD 沉积亚单层 CeO_x 和 SrO 薄膜覆盖阴极以实现物理方式遮挡阴极暴露面积并观察电极性能变化,研究发现经过 CeO_x 覆盖的不同电极具有不同表现,这可能与 SrO 薄膜在物理意义上阻挡了电极表面积从而减少了催化活性位点有关。另有研究通过 ALD 修饰 LSCF 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)可实现 SOFC 阴极纳米级表面调控,如沉积 $1\sim 12 \text{ nm}$ LSC 于 LSCF 阴极,优化了电荷转移动力学,提升了电化学性能^[53]。Yu 等^[54]用高沉积速率的 ALD 沉积了 CeO_2 作为低温固体氧化物燃料电池(LT-SOFC)阴极中间层,在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电池的最大功率密度提高 45%,运行 24 h 后衰减率降低 25 倍。Yang 等^[55]通过优化 ALD 沉积条件和循环配制获得了高度密实的 GDC 薄膜,在 SOFC 模式, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测得了功率密度为 $288.24 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。李华等^[56]利用 CVD 以有机金属盐为前驱体在 SUS430 铁素体不锈钢上成功制备了 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 保护层,通过对比不同沉积温度制备的涂层的微观形貌和氧化增重结果,得出在 923 K 沉积的涂层保护效果最优,该涂层有效减缓了 SUS430 表面氧化物的生成。

1.2 物理气相沉积技术

物理气相沉积是一类在真空环境中,将层前驱体材料汽化后,以原子或离子态在基底材料表面气相凝结、扩散生长形成高性能的涂层或薄膜的先进表面技术。在 SOCs 薄膜器件制备领域主要涉及磁控溅射沉积、脉冲激光沉积和等离子喷涂沉积。它们涉及的物理过程各不相同,磁控溅射是通过高能等离子体轰击靶材表面,使靶材原子脱离靶材并在基底沉积形成薄膜;而激光烧蚀是利用高能激光束瞬间熔融靶材产生等离子体羽流,再撞击基底得到沉积膜;等离子喷涂沉积则是粉末被加热至熔融态撞击固体表面形成薄膜。物理气相沉积因制备过程

绿色环保、薄膜致密和结合牢固等优点，被广泛应用于耐磨涂层、半导体集成电路和各功能性薄膜等领域。

1.2.1 磁控溅射沉积 磁控溅射因高效可控被广泛用于合金及组件薄膜的制备，尤其适用于含一种或多种挥发性组成元素的体系。其核心原理是通过磁场约束等离子体，等离子体轰击靶材原子脱离表面，以气相形式迁移至基底并沉积成膜，薄膜相形成过程主要受动力学调控，避免了热力学因素(如高温导致的元素挥发或相分离)引发的缺陷，该技术的显著优势在于可在未加热的基底上制备高熔点材料的低缺陷密度薄膜^[57-58]。磁控溅射可以分为射频磁控溅射和直流磁控溅射两类(如图 3a 和图 3b)，直流磁控溅射采用直流电源，更适用于溅射导电靶材和沉积金属薄膜。射频磁控溅射采用射频电源，既可以用于导电靶材，也可以用于非导电靶材，因此适用于沉积氧化物、氮化物等绝缘薄膜。磁场强度会影响溅射过程中离子的分布和能量，磁

场较强的区域会约束更多电子并激发更多离子，提高靶材的溅射速率，从而在相同时间内形成更厚的薄膜；磁场分布同时会影响沿轴线的薄膜沉积物分布和薄膜厚度的均匀性^[59]，并且控制低总气压环境十分重要^[60]。磁控溅射使用的靶材可选材料很广，几乎包括所有金属和合金以及陶瓷材料等，还可以将氧、氮或其他活性气体加入放电气体中，这些气体与溅射出的靶材发生反应形成化合物沉淀薄膜层^[61]。沉积时，金属、氧化物和氧物种会不断到达基板被吸附、结合到稳定晶核中形成连续薄膜；但氧气会与靶材表面反应形成氧化层，而氧化物比金属更难溅射，氧分压增加会使得沉积速率显著下降，因此控制氧分压可以控制靶材中金属与氧的比例，间接影响沉积薄膜的电学性质^[62-63]。溅射气体氧分压还能影响薄膜沉积速率、晶体取向和金属与氧的比例，有研究表明在氧分压小于 1 kPa 时影响更加明显，因此也可借助氧气流量调整薄膜元素和相组成^[64-65]。

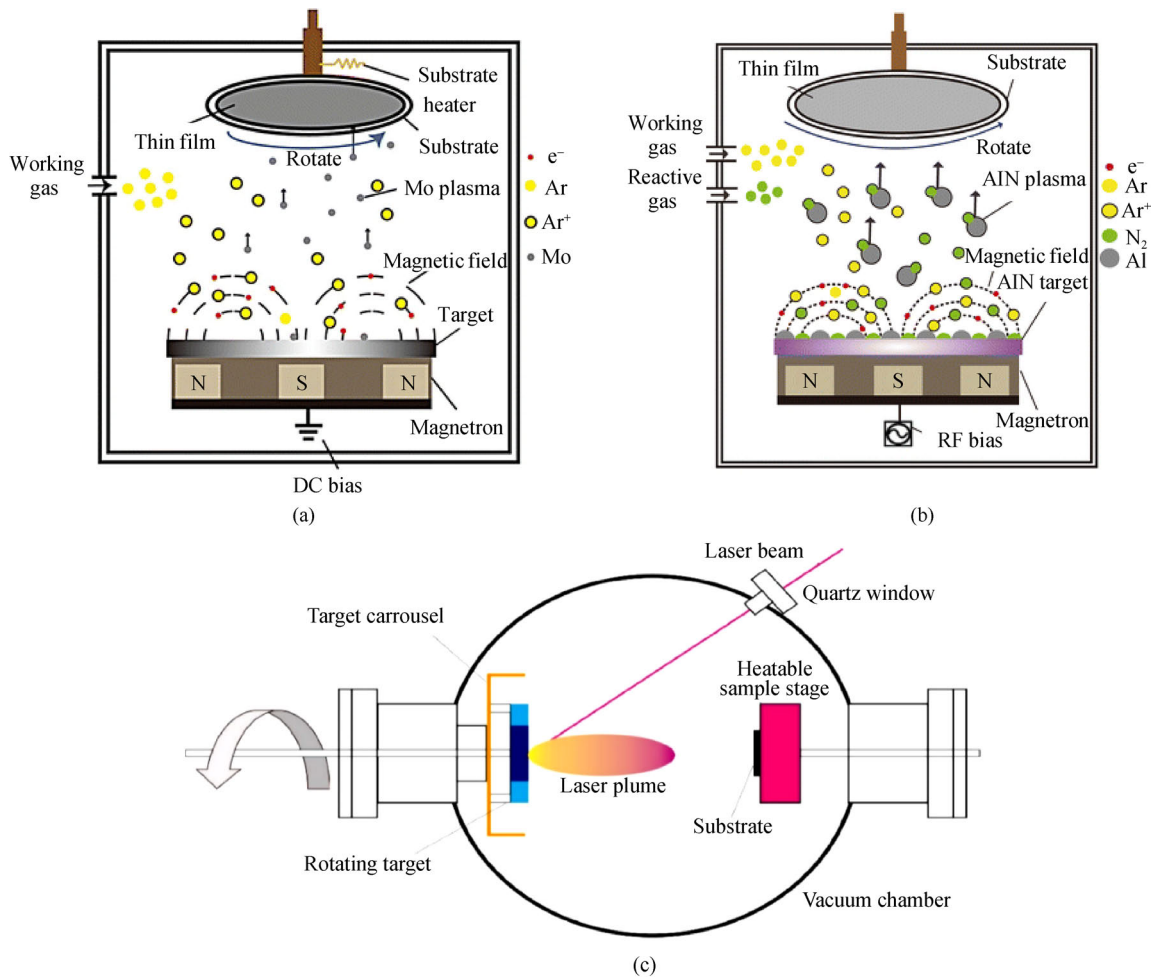


图 3 (a)直流磁控溅射, (b)射频磁控溅射和(c)脉冲激光沉积工艺示意图^[82]

Fig. 3 Schematic diagram of (a) DC magnetron sputtering, (b) RF magnetron sputtering and (c) the pulsed laser deposition (PLD) apparatus^[82]

相关研究还发现溅射沉积的膜形貌会在一定程度上跟随基底表面的形貌, 调整基底表面形貌(如孔径和孔径分布)对 Ni/YSZ 阳极基底上沉积薄而致密的电解质薄膜至关重要, 基底存在大孔隙会导致 YSZ 电解质薄膜沉积时形成开放孔隙, 只有基底表面的孔径较小时才能获得致密均匀的 YSZ 电解质薄膜, 这可以通过采用具有精细微观结构和低孔隙率的中间层或功能层来实现^[66-67]。孙红燕等^[68]研究了采用射频磁控溅射时气压和退火温度对 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM)薄膜的影响, 发现磁控溅射制备薄膜的沉积速率、黏附力及致密度会随 Ar 气压的增大而先增大后减小。磁控溅射广泛用于在多孔支撑体上沉积薄 YSZ 电解质, 靶材可以是锆钪合金单一靶材或纯金属多个靶材, 多个靶材时可以通过靶材相对暴露表面积控制沉积薄膜的组成^[69-70]。Solovyev 等^[71]利用磁控溅射沉积了 YSZ/GDC 双层电解质, YSZ 薄膜在其中作为阻挡层, 该双层电解质电池在 800 °C 实现了 $1.25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的最大功率密度。Ye 等^[72]也采用磁控溅射法在 YSZ 基底上制备了 La_2NiO_4 (LNO)薄膜电极, 并研究不同退火温度下的电极形貌和结构演变, 经 1000 °C 高温退火 2 h 的 LNO/YSZ/LNO 对称半电池表现出更低的极化电阻和活化能。利用磁控溅射技术制备 YSZ 薄膜以及 YSZ 基双层或多层电解质薄膜的方法可参考 Yang 等^[22]的最近综述。Huang 等^[73]以射频磁控溅射并辅以光刻蚀, 制得了 50~150 nm 超薄 YSZ 电解质, 再以直流磁控溅射制备了 SOFC 的多孔 Pt 电极, 该电池在 350 °C 即实现了 $200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的最大功率密度。Bouleau 等^[74]采用磁控溅射成功制备出具有面心立方(fcc)结构和与基底紧密贴合的钆掺杂氧化铈(GDC)缓冲层, 全电池在 790 °C 表现出了 $1650 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高功率密度。Coppola 等^[75]也通过射频磁控溅射在阳极支撑的电解质上沉积了致密的 GDC 阻挡层, 研究了其结构特性并优化了退火工艺, 与采用丝网印刷层的标准 SOFC 相比, 在 650 °C 时极化电阻最高可减小 50%。

磁控溅射还被用于制备 SOCs 金属连接体的保护涂层。Zhang 等^[76]在 SUS430 钢表面采用磁控溅射沉积了 La-Cr 涂层, 随后在 800 °C 空气中暴露氧化后得到 LaCrO_3 保护层, 该层既抑制了氧化皮增厚又有效滞留了合金中的 Cr 物种, 高温工作数周后连接体的面积比电阻(ASR)仅为 $33.912 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Zhao 等^[77]通过溶胶-凝胶法和磁控溅射技术在不锈钢表面制备了 $\text{FeCoNi}/\text{CeO}_2$ 双层涂层, 经过长达 20 周

800 °C 的测试表明该涂层将界面反应显著抑制, 有效阻挡 Cr 外扩散。另有工作还尝试采用射频磁控溅射技术在铁素体钢表面沉积了含 4%(摩尔分数) Y_2O_3 的 YSZ 涂层作为氦渗透屏障^[78]。近期其他工作还在 SUS430 钢表面分别制备了 $\text{CuFe}_{0.8}$ 合金层、 FeCoNiMnCu 高熵合金涂层以及 $\text{Cr}_x\text{N}/\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{1.3}$ 双层涂层等, 长期暴露实验表明上述通过直流磁控溅射制备的涂层均表现出优异的阻隔功能与稳定性^[79-81]。

1.2.2 脉冲激光沉积

脉冲激光沉积(PLD)又称为激光烧蚀, 是一种利用高能激光与靶材相互作用的物理薄膜沉积技术, 核心原理是采用波长为 200~400 nm 的紫外脉冲激光(如 YAG、KrF、XeCl 等)轰击靶材表面, 靶材原子/分子在激光高温下脱离并形成等离子体羽流, 然后羽流在基底表面沉积得到薄膜。其中基底温度会直接决定沉积原子的表面迁移率, 进而影响薄膜的结晶度与致密性, 是调控 PLD 薄膜质量的关键参数^[83-84]。PLD 技术的显著优势在于可精准制备多组分化学计量比薄膜, 且对靶材材料兼容性极强。金属、半导体、绝缘体、聚合物及生物材料等均可沉积; 同时, 沉积过程不会受限于气体压力环境(包括惰性或反应性气体)。目前, PLD 已被广泛应用于高温超导薄膜、氧化物功能涂层及异质结器件等领域的制备研究^[85]。图 3c 中展示了脉冲激光沉积工艺的示意图。

PLD 制备的 YSZ 和 GDC 薄膜的特性与沉积环境气氛的压力与组分有显著关联^[86-87]。Infortuna 等^[87]研究了 PLD 过程中基底温度和氧分压对 GDC 与 YSZ 薄膜微观结构的影响, 研究表明 2 种材料对温度和压力的依赖性相同, 在较高的环境压力下更易得到多孔膜, 此时从室温到 800 °C 的基板温度均难以获得完全致密的结构; 而在 2.6 Pa (0.026 mbar) 的氧气中, 仅需 400 °C 的基板温度就可得到致密的沉积膜。Develos-Bagarinao 等^[88]通过 PLD 在 750 °C 较低温度和 1.33 Pa ($\approx 10 \text{ Torr}$) 氧分压下, 制得致密 YSZ 薄膜和 NiO-YSZ 纳米复合层, 研究了 YSZ 与阳极功能层(AFL)之间的接触和 Ni 元素扩散现象; 与丝印工艺相比, PLD 制备的 Ni-YSZ 纳米复合层与底层 AFL 的 Ni 和 YSZ 晶粒接触更加紧密, 三相边界更长, 且相对较低的沉积温度使得 Ni 扩散被显著抑制, 使得 PLD 沉积的 YSZ 层中几乎没有 Ni 扩散侵入。Heiroth 等^[89]还在室温下通过 PLD 制备了致密非晶 YSZ 薄膜, 并研究了低温退火过程中的薄膜结晶和微观结构演变, 研究发现非晶 YSZ 薄膜的相变在 200~250 °C 下开始, 而通过颗粒沉淀技术制

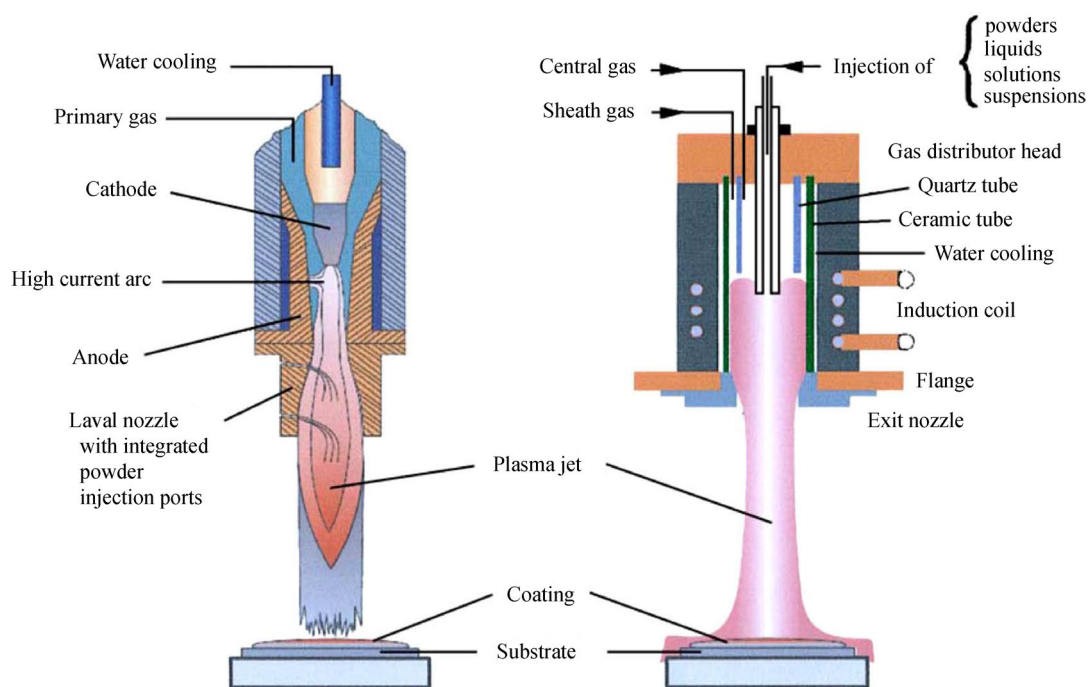
备的 YSZ 薄膜的结晶温度通常大于 400 °C, 且退火后晶粒的优先取向(111)与 PLD 在升高的衬底温度下生长的沉积结晶态 YSZ 薄膜的结构一致; 这为低温制备 YSZ 电解质提供了新思路。马可贞等^[90]采用 PLD 技术经过多次沉积与原位氧退火交替实施获取了厚度约为 200 nm 的 YSZ 薄膜, 测试证实 YSZ 中氧离子在氧空位中传输是薄膜主要的传导机制, 该 YSZ 沉积膜载流子传导主要受到晶粒之间的界面影响, 且过高或过低的沉积温度均对 YSZ 薄膜的离子传导性能有不利影响, 在 753 K 下经过多次原位氧退火处理的薄膜, 其立方相衍射峰强度最高, 离子电导率最大(2.53 S·cm⁻¹)。张靖松等^[91]通过对比 PLD 制备的 YSZ 薄膜经不同退化温度后的表现, 发现升高退火温度利于促进晶粒生长和再结晶, 表面 Y、Zr 含量逐渐增加, 其离子电导率随之增大, 直到接近 1223 K 时晶粒长大趋于饱和, 但升高退火温度没有改变 YSZ 薄膜中的 Zr、Y、O 元素的结合能和总体化学状态。此外, PLD 沉积的晶体微观结构可能会出现各向异性的柱状晶粒特征, 这种特征会导致 PLD 薄膜的电导率低于块体材料^[92–93]。在薄膜制备中引入应变限制可以改善该情况, 例如将 YSZ 沉积层厚度控制在低于临界值(5 nm)时形成连贯无位错的薄膜界面从而提高电导率^[94]。更多 PLD 相关因素(如基底温度、腔室压力和晶格应变)对 SOFC 电解质薄膜结构和性能的影响, 可以进一步参考 Tang 等^[23]的综述。

脉冲激光沉积技术因其独特的靶材原子剥离机制, 即靶材剥离过程无选择性, 激光与气体弱相互作用特性使其可在低污染气氛下实现沉积膜组分比例与靶材几乎完全一致, 因此在沉积 LSM、LSCF 及 LSGM 等多元素 SOFC 薄膜中展现出显著优势^[95–97]。Koep 等^[98]研究表明, 500 °C 以上沉积的 LSM 薄膜为正交相, 低温沉积则为非晶态, 薄膜化学计量比与靶材一致, 700 °C 时厚度为 0.7 μm 的 LSM 薄膜电导率高达 21 S·cm⁻¹。PLD 还用于在低成相温度下(在 700 °C 基底温度下)制备钴基和铁基钙钛矿阴极, 避免了 YSZ 电解质与镧钴基阴极在高温下发生界面反应^[99–100]。例如, La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-x} (LSFN) 薄膜在 850 °C 时 ASR 为 1.59 Ω·cm², 以及 SrNb_{0.1}Co_{0.9}O_{3.5} (SNC) 对称电池在 700 °C 时 ASR 低至 0.274 Ω·cm² ^[99–101]。此外, 由于 PLD 容易制得致密结构薄膜, 因此 PLD 特别适合用于制备阻隔电极与电解质之间的中间阻隔层, 致密的中间层薄膜既可以阻止元素扩散和生成惰性相, 也可以降低离子传输阻碍。Abdullah

等^[102]采用 PLD 制备了由 Gd_{0.3}Ca_{2.7}Co_{3.28}Cu_{0.18}O_(9-δ) 和 BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.3}O_(3-δ) 组成的异质中间层, 使欧姆电阻和极化电阻均显著降低, 这归因于界面双相结构促进了质子传输。Morales 等^[103]在利用 PLD 制备大面积 GDC 中间层方面取得重大进展, 实现了高致密度与优良的可重复性。沉积 GDC 层的电池经 1150 °C 退火后化学与微观结构稳定性提升明显, 在 0.7 V 电压和 750 °C 条件下获得 1.25 W·cm⁻² 的优异功率密度; 该燃料电池堆在实际工况下运行 4500 h 后, 降解率低至 0.5%/1000 h。还有报道将 PLD 与光刻工艺结合制备三维结构化电极用于电极材料的反应过程与活性位点研究^[104–105], 或构建图案化电极微型 SOFC 器件^[106]。Crofer22APU 是一种十分适合作为 SOFC 连接体的高温合金, Mikkelsen 等^[107]研究表明采用 PLD 技术沉积的 La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O₃ 和 MnCr₂O₄ 作为致密的抗氧化膜层能显著抑制合金氧化层生长。类似地, kruk 等^[108]在 DIN50049 钢上通过 PLD 沉积了钴保护层后, 既减少了 Cr 物种向表面迁移, 还将 ASR 降至 5 × 10⁻⁶ Ω·cm² (1073 K)。

1.2.3 等离子喷涂沉积 等离子喷涂工艺是一种基于高温等离子体射流的材料表面沉积技术, 按等离子体的产生方式不同可分为直流等离子喷涂和射频等离子喷涂, 其基本沉积原理相同。氩气、氦气或氢-氩混合气体在通过等离子体发生器后, 产生温度超高的等离子体并形成高速喷射体, 再将涂层固体粉末注入等离子体后, 瞬间被加热至熔融或半熔融状态, 然后同射流一起高速撞击在基材表面形成涂层, 工艺示意图如图 4 所示。相较于磁控溅射和脉冲激光沉积, 最大不同在于等离子喷涂无须高温烧结步骤即可直接制备致密性良好的薄膜层, 以及实现毫米级厚度的涂层制备。然而, 直接在空气中进行大气等离子喷涂(APS)制备的涂层可能会呈现各向异性层状结构, 存在微裂纹(孔隙率 5%~15%)及层间连接不够紧密等问题^[109]。通过降低环境气压(4~40 kPa)减少高速喷射的阻力以提高粒子动能, 基于此改良后的低压等离子喷涂(LPPS)和真空等离子喷涂(VPS)可以将涂层密度提升 30%~50%, 这尤其适用于制备致密度要求严苛的 SOFC 电解质。

Huang 等^[111]在阴极支撑体上采用 APS 沉积了 YSZ 电解质膜, 观察到膜与基底之间存在较高压应力, 并进一步发现当喷涂操作温度高于 600 °C 后压应力逐渐降低, 而部分残余应力则被认为是膜与基

图 4 直流和射频等离子喷涂工艺示意图^[110]Fig. 4 Schematic diagrams of the direct current (left) and radio frequency (right) plasma spraying processes^[110]

底之间结合良好的标志并有利于降低接触电阻。Li 等^[112]采用 APS 制备了 LSM 阴极, 研究了等离子功率、喷涂距离等工艺参数对 LSM 电导率的影响, 发现 LSM 阴极呈现层状结构的特征和存在次亚稳相, 其电导率低于整体烧结阴极的电导率。这可能是因为喷涂过程中的快速加热和淬火会导致非化学计量比和残余应变, 进一步实验表明, 在空气中 1000 °C 退火 2 h 能够部分提高其电导率。此外, 一些研究还发现通过使用悬浮液或液态前驱体作为 APS 原料可获得结构更精细的低电阻 LSM 涂层^[113-115]。方帅帅等^[116]研究喷涂气氛及粉末粒径对 NiO/YSZ 涂层结构的影响, 选用了 D50 粒径分别为 25.1、40.0、59.7 μm 的 NiO/YSZ 颗粒作为等离子喷涂的原料粉末, 再分别采用氩氢(Ar/H₂)、氩氮(Ar/N₂)作为等离子气体, 研究发现小粒径粒子熔化程度更高, 粉末撞击在基底后形成由表面向内的熔化区域与从中心向外的未熔化区域, 且由于 H₂ 热传导更快, Ar/H₂ 等离子喷涂时粉末熔化程度更好, 阳极与电解质间接结合更好。类似地, Rambert 等^[117]的研究表明采用 APS 技术制备的 LSM/YSZ 复合阴极的性能会受原料粉末制备工艺的影响。Mirahmadi 等^[118]采用等离子喷涂制备 YSZ 薄膜时, 发现在原料粉中添加约 5%(质量分数)的铝元素能显著改善沉积膜的气密性和离子电导率, 在 1000 K 时电导率从 0.88 S·cm⁻¹ 提高至 1.14 S·cm⁻¹。杜柯等^[119]在 600 °C 的抛光金属

基底上采用 APS 沉积了 YSZ 电解质, 并检查了粒子的速率和温度分别为 348 mm·s⁻¹ 和 2709 °C, 观察涂层结构发现当粒子熔化不充分时, 粉粒撞击会产生飞溅和涂层剥落以及薄膜空洞, 另外热传递和对流问题会使得在较低基底温度沉积无法避免裂纹产生。

Yuan 等^[120]报道了采用 LPPS 制备 SOFCs 的致密钨稳定氧化锆(ScSZ)薄膜, 其中高温烧结的团聚致密 ScSZ 粉末在等离子流中更易熔融, 从而形成更均匀、致密的薄膜。Wang 等^[121]采用超低压等离子喷涂技术(100~1000 Pa)在金属支撑电池上沉积约 50 μm 厚的 ScSZ 电解质层, 结构为 NiO-ScSZ|ScSZ|LSCF 的电池在 750 °C 实现了 1112 mW·cm⁻² 的最大功率密度。Guo 等^[122]研究了喷涂压力与距离对电池电解质微观结构和电化学性能的影响, 结果表明在 4000 Pa 压力下制备的 ScSZ 电解质涂层孔隙率为 3.28%, 进一步制备的 Ni-GDC|ScSZ|LSCF 复合结构在 800 °C 获得 1.008 V 开路电压及 970 mW·cm⁻² 的最大功率密度。Guo 等^[123]分别在粗糙阳极与机械平滑阳极(研磨获得)的表面通过等离子喷涂技术制备电解质薄层, 系统地研究了阳极表面微观结构对膜结构和性能的影响, 研究结果显示, 尽管降低了阳极表面粗糙度使得电解质薄膜更加平整, 但也缩短了三相反应界面长度和降低了阳极与电解质之间的结合强度, 这将降低电池电化学性能。

2 液相前驱体涂覆技术

2.1 溶胶-溶液覆膜工艺

2.1.1 旋涂法 旋涂法和浸涂法需先制取稳定且流变性合适的胶体浆料，即通过调整电极或电解质粉末和各类分散剂、表面活性剂等添加剂的比例以调控粉粒的分散状态，并需高度混合均匀。图 5a

和图 5b 为旋涂与浸涂操作的示意图，该工艺具有流程具有简便、设备投资低的优势，但因单次涂覆厚度有限(通常 1~5 μm)，需多次重复操作以获得致密无孔的薄层电解质膜。而且，初始薄膜均含有大量的有机添加剂，为了避免有机组分挥发和热解时产生应力裂纹，需要高度重视有机组分选用和干燥烧结过程，通常采用梯度干燥与阶梯式热处理工艺。

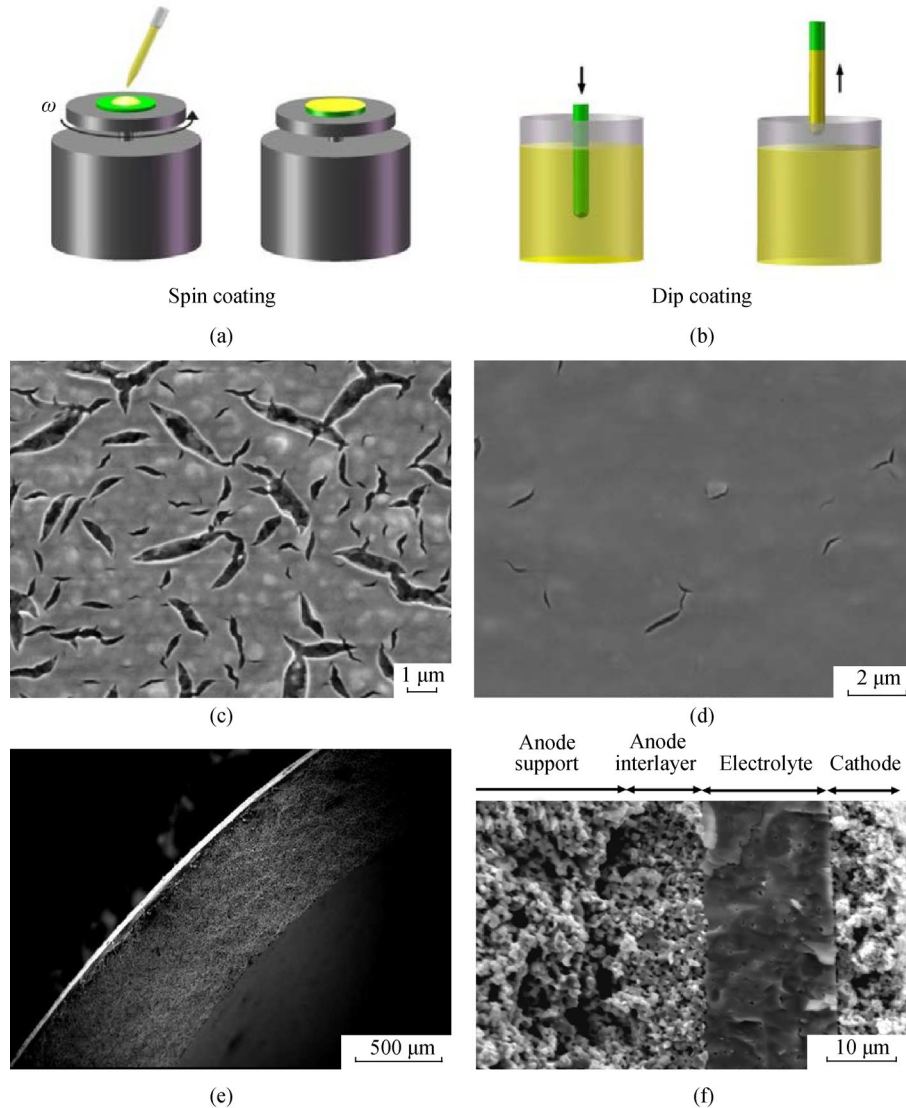


图 5 (a)旋涂与(b)浸涂操作的示意图；经(c)单次旋涂与(d)三次旋涂并 600 °C 热处理后的 YSZ 薄膜表面；通过浸涂法制备的管状电池薄层 YSZ 电解质薄膜及多层阴极(e)整体形貌及(f)测试后电池截面

Fig. 5 (a) Schematic diagrams of the spin-coating and (b) dip-coating operations; surface morphologies of YSZ thin films after single (c) spin-coating and (d) triple spin-coating followed by heat treatment at 600 °C; (e) overall morphology and (f) post-test cross-section of the thin YSZ electrolyte film and multi-layer cathode of a tubular cell prepared by dip-coating

Chen 等^[124]和 Chasta 等^[125]研究了利用旋涂法制备 YSZ 电解质薄膜过程中，浆料中的乙基纤维素(EC)质量分数对 YSZ 薄膜的物理及电化学性能的影响。Chasta 等^[125]将 EC/YSZ/松油醇旋涂浆料中的 EC 的质量分数从 3.5%调整至 6.5%后，发现

随着 EC 含量的增加，平均粗糙度从 3.01 nm 增加至 8.49 nm；最终烧结后的 YSZ 电解质为多晶立方相，在 550 °C，电导率范围为 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，活化能范围为 1.09~1.18 eV，略高于块体 YSZ。这表明 EC 的质量分数对 YSZ 电解质的性能、附着力

及离子传导性能有显著调控作用。Shahsavari 等^[126]研究发现在旋涂过程中对阳极基底适度加热可以优化烧结前的颗粒密度, 降低烧结后 YSZ 薄膜电解质的孔隙率, 从而减小了界面电阻和欧姆电阻的活化能。此外, 还有 Chen 等^[127]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为多功能助剂, 以含氢氧化锆氯与氢氧化钇氯作为 Zr/Y 源配制了 YSZ 前驱体溶液, 经 3 次旋涂才获得了表面仍有少量裂纹但整体已经致密且厚度仅 0.5 μm 的 YSZ 薄膜(图 5c 和图 5d), 但有机盐原料成本太高导致该方案难以被广泛采纳。除 YSZ 电解质外, 该方法还成功应用于 LSGM^[128]及钇掺杂锆酸钡系列电解质薄膜的制备^[129-130], 以及 SOFC 阴极的制备^[131]。

2.1.2 浸涂法 浆料浸渍涂覆工艺已被广泛用于致密的 YSZ 电解质薄膜制备。Zhang 等^[132]采用浸渍涂覆法在阳极支撑管式 SOFC 上制备了阳极功能层及 YSZ 电解质薄膜, 图 5e 和图 5f 展示了该管式 SOFC 的致密 YSZ 薄膜及多层阴极结构。通过在阳极支撑体和多层阴极中浸渍纳米级 GDC 颗粒, 该电池在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的 H_2 /空气气氛中和 CH_4 /空气气氛中分别实现了 1104 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 770 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的最大功率密度。Duan 等^[133]以预烧阳极为基底, 再依次浸涂 30%(质量分数, 下同)NiO-YSZ 浆料和 40%YSZ 浆料作为阳极功能层与电解质, 制得无裂纹的管状 SOFC; 随后同样使用浸涂方式在 YSZ 电解质表面制备了 50% LSM-50% YSZ 复合阴极, 该电池在 850 $^{\circ}\text{C}$ 测得的最大功率密度为 522 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。谢永敏等^[134]以表面覆盖有一薄层石蜡的玻璃试管为模具进行重复浸渍和干燥 9 次制备了管状 YSZ 支持膜, 其厚度约为 195 μm , 致密度约为 96.2%, 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的开路电压(OCV)也达到了 1.09 V。此外, 胶体悬浮液性质由固相和溶剂相共同决定, 溶剂又受到其组分组成和分散剂、表面活性剂等添加剂的含量影响, 从而直接或间接影响薄膜质量。例如, Wang 等^[135]研究了浸渍浆料组成对 YSZ 薄膜质量的影响, 他们在分别配制和测试了多种体系的浆料后发现 YSZ 于 MEK/EtOH 体系内分散性与稳定性均最佳, 且其共沸点 74.8 $^{\circ}\text{C}$ 利于致密薄膜形成; 辅以 PVB 黏结剂及 PEG-PHT 增塑剂可进一步提升浆料稳定性。将 NiO/YSZ 基底经 2 次浸渍后获得了 16 μm 致密 YSZ 膜, 以 Pt 为阴极的单电池在 800 $^{\circ}\text{C}$ 功率密度约 262 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

Niazmand 等^[136]采用简单的溶胶-凝胶法结合浸涂法在 NiO-8YSZ 基体上制备了 8YSZ 电解质薄

膜, 研究发现, 固含量对膜质量有显著影响, 提高固含量可获得更均匀、致密且孔隙率更低的涂层。而黏度过高会阻碍溶胶渗入基体孔隙, 导致表面易形成大量裂纹; 相比之下, 提拉速率对涂层表面质量影响较小, 当提拉较快时, 溶胶在基体表面流动时间缩短, 导致涂层增厚, 反之亦然。由于电极基体通常具有多孔性, 必须优化溶胶-凝胶溶液的黏度以防止渗入形成膜缺陷点, 因此常采用 PVP 等有机添加剂以提高溶液黏度, 并增强涂层弹性以缓解应力。在实际操作过程中, 还需严格控制溶胶-凝胶的颗粒浓度、黏度及稳定性^[137]。更多其他影响因素可以参考 Dunn 等^[24]的综述文章。Kim 等^[138]采用溶胶-凝胶旋涂法研究了双层电解质 YSZ-YDC 之间的相容性, 通过在 YDC 电解质上 6 次重复旋涂获得了 2 μm 厚的 YSZ 薄膜, YSZ 薄膜呈现无裂纹和无针孔的微观结构。Tikkanen 等^[139]采用蔗糖和果胶为有机前驱体以改进溶胶-凝胶法工艺, 在多孔 NiO-YSZ 基体上浸涂制备了几乎完全致密的电解质膜。Veldhuis 等^[140]的研究表明, 溶胶-凝胶旋涂 YSZ 浆料后, 采用微波辅助快速热退火, 然后在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 处理 5 min 即可达到 95% 的最大密度和无裂纹的 YSZ 电解质薄膜。Li 等^[141]通过溶胶-凝胶法在 8YSZ 基体上涂覆 Mn-YSZ 过渡层, 该浆料以 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 其中引入了 2%(质量分数)锰, 并以乙酰丙酮作为螯合剂, 通过旋涂沉积干燥循环 3 次后再在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h。该电池在 SOEC 模式下于 0.8 V 恒压条件下运行 200 h 后, 其过渡层的不连续结构与亚微米孔隙为电化学测试过程中产生的氧气提供了逸出通道, 氧气的释放缓解了压力积聚, 从而有效抑制了阳极剥离。

除了电解质的制备, 浸涂法还常应用于金属连接体保护涂层的制备。例如, Lee 等^[142]采用溶胶-凝胶浸涂法在铁素体不锈钢(SUS444)上制备了镧铬基钙钛矿(LCC/LSC)涂层, 该浆料是将硝酸和乙二醇添加到镧、锶(或钙)和硝酸铬的混合水溶液中制得, 浸涂干燥的 LCC 和 LSC 凝胶膜在 400~800 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理得到保护涂层。两种涂层均有效抑制了 SUS444 的氧化, 其中 LCC 表现出更优的微观结构完整性。类似地, 为减少 SUS430 中铬的氧化与挥发, Jalilvand 等^[143]在表面制备了 NiCoFeO₄ 涂层, 该涂层是通过溶胶-凝胶浸涂法 Fe 掺杂 Ni-Co 尖晶石浆料制备的, 有效降低了金属连接体的氧化速率和界面电阻, 样品在 750 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 504 h 后 ASR

仅为 $0.017 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2.1.3 喷雾热解沉积 喷雾热解沉积 (spray pyrolysis deposition, SPD) 严格来说是一种基于溶液前驱体热分解的化学沉积技术, 其前驱体在沉积前依然是溶液状态。该技术通过压缩气体(通常为氮气或空气)将含无机离子的前驱体溶液(包括可溶无机盐或金属有机配合物)雾化成为微米级的小液滴, 液滴在喷射至约 $300\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热基底表面后立即热解, 残留下来的无机离子逐渐自然堆积形成薄膜生长, 如图 6 所示^[144]。在此过程中, 含无机离子的液滴将经过溶剂蒸发、溶质沉淀、热分解及结晶化 4 个连续阶段, 最终形成致密或多孔的纳米结构薄膜。喷雾热解沉积的薄膜通常呈非晶态, 这种非晶态可通过后续热处理晶化, 转变为具有垂直于膜面晶界的各向同性的微观结构^[145-146]。与传统物理气相沉积相比, 喷雾热解沉积具有 3 大显著优势: 1) 优异的成分可控性, 通过改变前驱体溶液配比可实现多元氧化物的分子级均匀掺杂; 2) 良好的形貌调控能力, 通过改变雾化压力、基底温度和沉积速率等参数, 可较大范围控制薄膜的孔隙率; 3) 较大的规模化潜力, 单次沉积面积大且无须高真空环境。喷雾热解沉积法已广泛应用于 SOFC 电解质薄膜、多孔电极薄膜以及连接体致密保护涂层的制备。关于喷雾热解技术的发展、工艺参数和应用研究, 可以参考 Workie 等^[25]和 Rahemi Ardekani 等^[147]的综述。

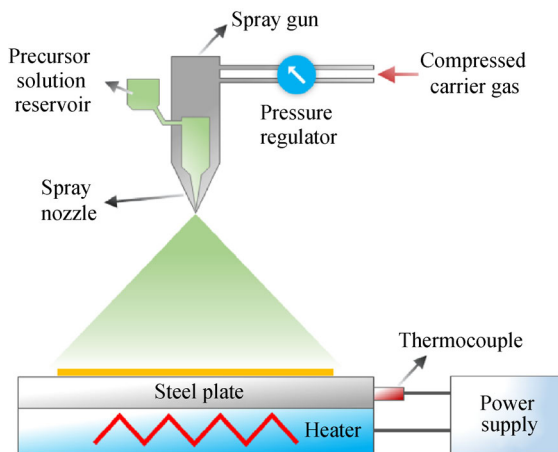


图 6 典型喷雾热解装置的示意图^[144]

Fig. 6 Schematic diagram of a typical spray pyrolysis apparatus^[144]

Molin 等^[148]研究了采用喷雾热解沉积法制备的不同厚度 GDC 阻挡层(约 300 、 700 nm 和 1500 nm)的阳极支撑电池在燃料电池与电解池模式下的电化学性能及微观结构特征。其中, 含 700 nm GDC

阻挡层的电池在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时功率密度达 $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, 还可通过优化喷雾热解烧结温度^[149]、优化循环沉积步骤^[150]以及调节基体温度^[151], 进一步改善 GDC 薄膜的结构与性能。Reolon 等^[152]采用喷雾热解沉积法在金属支撑型 SOFC 器件上制备致密 GDC 电解质薄膜, 所获 GDC 薄膜在沉积后即呈现结晶态, 无须后续热处理, 并发现 GDC 薄膜的质量与喷射气流速率和循环次数有较高关联, 当沉积 12 个循环(最终厚度约 $3.30 \text{ } \mu\text{m}$)时, 金属支撑电池在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的最大功率密度达 $510 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Liu 等^[153]详细研究了各种工艺参数(包括进料速率、前驱体溶液浓度、沉积时间和温度)对通过超声喷雾热解在 YSZ 基底上制备的 Ni-GDC 阳极的形貌和孔隙率的影响。研究表明, 前驱体溶液浓度和沉积温度是影响沉积层微观结构和孔隙率的最关键参数, 沉积温度还影响沉积层的完整性和沉积速率。通过调控以上因素, 他们成功将沉积颗粒尺寸控制在 $2\sim 17 \text{ } \mu\text{m}$ 范围内, 孔隙率控制在 $22\%\sim 54\%$ 内。类似的, Patil 等^[154]采用喷雾热解沉积技术在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 的基底温度、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的退火温度下, 于 YSZ 表面沉积了多孔且具有催化活性的 NiO/SDC 复合阳极薄膜。Kumari 等^[155]以 YSZ 为电解质与 LSM 为空气电极, 并采用喷雾热解沉积工艺制备了厚度约 400 nm 的致密 $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 薄膜电极, 组成了用于研究二氧化碳还原的 SOEC。王天齐等^[156]以金属硝酸盐溶液为前驱液, 分别通过火焰喷雾热解法和喷雾干燥法合成了纳米级和亚微米级的 LSC-GDC 复相材料, 表征发现喷雾干燥法合成的复相材料的 XRD 特征峰与标准卡片一致, 而火焰喷雾热解则会生成少量 RP-LSC, 但 RP 相的氧通道相较于钙钛矿相的氧空位更有利于氧离子传导。此外还观察到微观结构差异, 火焰喷雾热解时, 部分前驱体溶液依次经历快速蒸发、沉淀、溶质析出形成外壳、内部溶剂蒸发等过程, 最终形成不均匀球壳状结构; 相比之下, 以喷雾干燥法制得的粉体为粒径更大且不均匀的块状结构。

2.1.4 静电喷涂热解沉积 静电喷涂(热解)沉积 [Electrostatic spray (pyrolysis) deposition, ESD] 是一种结合了静电雾化与喷雾热解的制备技术, 其具有设备投资少、成本低、兼容性高和工艺灵活等优势。ESD 过程包含喷雾形成、液滴运输、沉积铺展、热解反应 4 个阶段, 涉及溶剂挥发、前驱体分解及晶相重构等多个物理化学过程^[157, 158]。如图 7 所示, 核心原理是在开放环境中对雾化后的前驱体溶液施

加直流高压电场(通常 6~10 kV), 调控喷嘴与基底间距以改变电场强度, 同时液滴间的电荷排斥作用会抑制颗粒团聚, 液滴在电磁场中定向运动至基底表面后发生热解与沉积生长, 得到多孔、致密或梯度孔隙等结构的功能薄膜^[159]。薄膜的形成机制和最终微观结构, 主要取决于撞击热基底的液滴尺寸。液滴尺寸可通过工艺参数(喷嘴-基底距离、温度、流速)以及前驱体溶液的物理化学参数(如表面张力、黏度、沸点和电导率)来控制^[160]。由于 ESD 技术是基于喷雾热解沉积技术发展而来的, 因此喷雾热解沉积工艺中的影响因素同样也存在于 ESD 工艺中, 例如基底温度、溶液浓度、溶剂比例、沉积时间等。

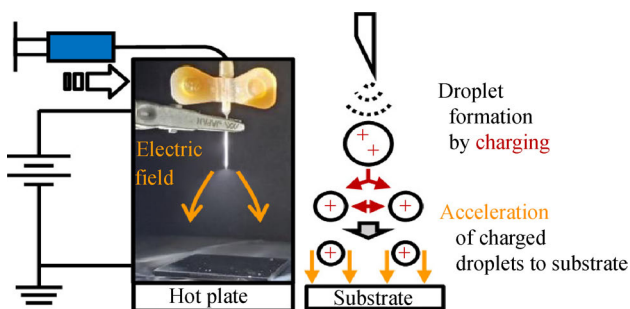


图 7 静电喷雾沉积的示意图^[159]

Fig. 7 Schematic diagram of the electrostatic spray deposition^[159]

Bailey 等^[161]详细探讨了在 ESD 工艺中基底温度和溶液浓度等因素对 YSZ 薄膜结构的影响。首先在不同基底温度(80~400 °C)下沉积并观察薄膜形貌, 发现过高的基底温度(200~400 °C)会导致液滴快速干燥以至于只有热解后的固相颗粒能抵达 NiO/8YSZ 基底表面, 导致铺展受到限制而形成多孔微观结构; 当降低基底温度(<150 °C)后, 雾滴以液态抵达基底表面并迅速均匀铺展和分解氧化, 随后形成致密且无裂纹的 YSZ 薄膜。此外, 溶液浓度是控制 YSZ 薄膜厚度的有效因素, 提高溶液浓度意味着更多物质会被雾化并沉积到基底表面, 实验结果显示当溶液浓度从 10 g·L⁻¹ 增加到 40 g·L⁻¹ 时, 沉积得到的 YSZ 厚度相应的从 2.3 μm 增加到 9 μm。Park 等^[162]研究了 ESD 所用溶液中聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的含量对于 YSZ 薄膜的元素分散性和薄膜形貌的影响, 结果表明, 适当添加 PVB 以提高悬浮液黏稠度有助于更好地分散并减小团聚颗粒的尺寸, PVB 质量分数分别为 5%、10%、15% 时对应的颗粒尺寸分别约为 580、830、910 nm。该工作利用 PVB 空间位阻稳定机制, 改善了 YSZ 粉末在非水悬浮液中的分散性, 并指出控制悬浮液的黏度和颗粒团聚, 是通过 ESD 工艺获得致密薄膜的关键因素。此外,

Wang 等^[163]研究了各种溶剂及其不同混合比例对用于 ESD 工艺的 YSZ 颗粒悬浮液稳定性的影响。Kim 等^[164]则进一步研究了 ESD 工艺的沉积时间、温度、工作电压以及 YSZ 浓度等因素对 YSZ 电解质薄膜的影响。

静电喷涂沉积技术也被用于在电解质上沉积多孔性结构的阴极薄层。例如, Konishi 等^[165]在 SDC 电解质上预先通过 ESD 技术沉积一层多孔的 LSCF 薄膜, 再丝网印刷一层 LSCF 阴极制得双层 LSCF 阴极, 与仅采用丝网印刷单层 LSCF 阴极相比, 这种双层 LSCF 阴极的极化电阻最高降低约 50%。Sharma 等^[166]也采用 ESD 技术在 GDC 电解质上制备了具有层次纳米结构的 Pr₆O₁₁ 阴极, 该电极展现出卓越的电化学性能和稳定性。在另一项研究中, 他们还综合丝网印刷和 ESD 技术, 制备了由 La₂NiO_{4+δ} 和 La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} 组成的梯度功能阴极^[167]。Yoo 等^[168]研究了静电喷涂时的溶剂蒸发速率对沉积的阴极颗粒尺寸的影响, 并进一步建立了阴极与电解质界面接触率和界面电阻之间的定量关系。随着沉积基底温度由 23 °C 升高至 55 °C, LSC 阴极与 GDC 电解质间的接触率从 17.9% 增加到 41.1%, 全电池的欧姆电阻和极化电阻分别降低了 30% 和 25%, 并获得了高达 1.87 W·cm⁻²@600 °C 的最大功率密度。

2.1.5 其他溶胶-溶液法 真空涂覆技术也被用于沉积电解质薄层, 真空环境不仅能增强电极与电解质间的结合强度, 还可提高电解质颗粒的堆积密度^[169-170]。Shin 等^[170]通过优化涂覆参数与预烧结温度, 采用 3%(质量分数)GDC 浆料, 调控基底浸渍时间, 在平板型阳极支撑体表面制备出仅 1.48 μm 的超薄致密 GDC 中间层(见图 8a 和图 8b)。该中间层有效抑制了阴极元素向电解质迁移, 真空涂覆型电池功率密度较丝网印刷型电池提升约 38%, 在 700 °C 的最大功率密度达到 825 mW·cm⁻²。除制备 YSZ 电解质层外, 注塑成型技术和气溶胶喷雾沉积技术也适用于阳极与阴极中间层的沉积^[171-172], 但需指出注塑成型技术通常用于制备厚层 NiO/YSZ 阳极基底或管状 SOCs 构件。气溶胶喷雾沉积技术通常采用易挥发的异丙醇基或乙醇基溶液制备 YSZ 电解质薄膜和较厚的电极层^[173-174]。Erilin 等^[173]采用气溶胶沉积法在金属支撑固体氧化物电池(MS-SOCs)上制备了纳米复合结构的阳极[含 50%(体积分数, 下同)Ni 和 50% 10Sc1YSZ 电解质], 实现了对多孔金属基底的完全覆盖, 并具有良好的基底附

着力。Wang 等^[175]报道了一种基于流延成型和喷涂工艺的 Ni/YSZ 阳极支撑 YSZ 薄膜电池制备方法, 先将 Ni/YSZ 流延生坯切割和预烧, 获得厚度为 200~250 μm 的多孔基底; 随后通过喷涂 YSZ 水悬浮液沉积 YSZ 薄膜电解质, 并在 1400 °C 烧结 4 h, 可得到厚度仅 3 μm 的 YSZ 电解质膜, 使得该电池在 800 °C 时的 ASR 降低至 0.071 Ω·cm², 最大功率输出达 0.85 W·cm⁻²。

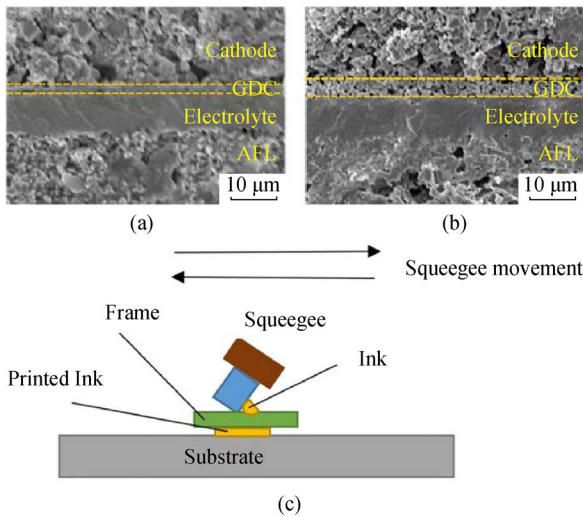


图 8 采用(a)真空浆料涂覆和(b)丝网印刷工艺制备带有 GDC 中间层的全电池截面图; (c)丝网印刷工艺操作示意图^[170]

Fig. 8 Cross-sectional views of full cells with GDC interlayers prepared by (a) vacuum slurry coating and (b) screen-printing processes; (c) Schematic diagram of the screen-printing operation^[170]

2.2 胶体-浆料成型工艺

2.2.1 丝网印刷技术

丝网印刷(丝印)技术也是一种十分常见的胶体体系薄膜制备技术, 其操作过程便捷, 设备简单, 如图 8c 所示。借助刮刀压力挤压丝印浆料穿过网版的镂空网孔, 在基底上形成薄薄的浆料层, 再经干燥和高温烧结后制得致密的薄膜^[176]。与注塑成型工艺类似, 在去除浆料层中有机组分时会产生收缩, 这可能导致薄膜出现裂纹、变形等缺陷, 进而影响薄膜的力学性能与功能稳定性。丝印技术凭借广泛的材料适配、低廉的成本以及巨大的规模化应用潜力, 已经成为制备 SOCs 的电极、电解质等功能层等的通用薄膜制备技术。邹高昌等^[177]探究了丝印制备 Ag-GDC 电极时丝网目数、浆料固含量对电极厚度和性能的影响, 结果显示厚度与丝网的目数呈负相关。网孔较小时, 浆料的透过性比较差, 会导致电极过薄; 浆料的固含量过低, 也会导致电极厚度过薄且平整性较差。Ramler

等^[178]在最新研究中系统性探讨了丝印浆料流变特性对固体氧化物电解池的干层厚度与几何精度的影响机制, 其中重点分析了浆料流变特性(触变行为、阻尼因子和屈服点)对丝印薄膜的结构和性能的影响; 明确指出传统的粉末表征指标(如 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 值)和黏结剂含量均不足以预测流变行为, 并建议使用动态流变特性, 包括阻尼因子和屈服点, 同时引入双峰系数量化颗粒尺寸分布形状。该工作为优化浆料配方和提高丝印薄膜质量提供了有价值的参考。Hanantyo 等^[179]在近期报道中, 成功通过丝印特制的浆料制备了高致密度的 GDC 扩散阻隔层, 特别之处在于使用明胶或 PVP 溶液作为 GDC 阳离子的螯合剂来填充 GDC 骨架的孔隙, 该方法在 1000 °C 时即可制得密度更高的 GDC 阻隔层, 较常规 GDC 阻隔层的烧结温度降低 250 °C。基于该阻隔层制备的阳极支撑电池, 在 800 °C 的最大功率密度提高了 1.5 倍。Brylewski 等^[180]在 DIN50049 不锈钢表面丝印(La, Sr)CrO₃ 保护涂层, 在经过长期热氧化后发现涂层与金属界面形成富 Cr 尖晶石多层过渡区, 这表明该涂层可有效抑制 Cr 物种挥发。Hosseini 等^[181]通过丝印在 Crofer22 APU 上制备了 LaCrO₃/CuFe₂O₄ 尖晶石复合保护涂层, 测试分析表明该涂层不仅阻止了 Cr 向表面迁移, 还将 ASR 降至 7.7 mΩ·cm²。陈帮富等^[182]将 MnCoNiFeCu 高熵合金粉末与松油醇混合作为保护层浆料, 再加入石墨造孔剂后作为接触层浆料, 然后通过丝印法在金属连接体 SUS 430 表面制备了保护层和接触层, 该双层结构可有效抑制了连接体表面 Cr₂O₃ 膜的生长和 Cr 元素向阴极的迁移。更多关于丝网印刷工艺的研究可以参考 Somalu 等^[176]和 Baharuddin 等^[183]的最新综述, 各自全面讨论了丝印技术在 SOFC 电极膜制备中的应用, 以及丝印浆料性质、印刷工艺条件对膜质量的影响, 指出了浆料的颗粒特性、流变性能、印刷操作参数及烧结条件等均对薄膜的均匀性、致密度及界面结合质量具有关键影响。

值得注意的是, 胶体体系薄膜制备技术也存在固有缺陷, 胶体浆料含有大量溶剂和黏结剂等有机组分, 在干燥过程中, 会因溶剂挥发、凝胶网络脱水以及无机相聚合等因素产生较大的收缩应力。在接下来的排胶和烧结过程, 有机物排除后颗粒间距变大也会导致薄膜难以完全致密, 局部易形成微孔或裂纹, 最终引发电池气体泄漏, 严重时甚至影响整体密封性与运行稳定性。总之, 一个制备致密的电解质或阻隔层薄膜的丝印工艺, 需要大量实验优

化浆料配比和烧结工艺。

2.2.2 流延成型技术 流延成型是一种可规模化生产、厚度调控范围广泛的陶瓷薄膜带材制备技术，也是目前固体氧化物电池规模化生产的首选方案。该工艺首先将陶瓷粉体(如 YSZ、GDC)与有机组分(黏结剂 PVB、增塑剂 DBP、分散剂醚和酯类等)、溶剂(乙醇/乙酸丁酯、乙醇/甲苯等混合体系)均匀混合制成高固含量(50%以上)的浆料，随后刮刀涂布和干燥后得到柔韧的薄带生坯，再经系列排胶和烧结除去有机物制得成品。制备 SOCs 的流延技术可分为单独流延和共流延两种，其中单独流延是先独立流延不同材料的薄带，再通过层压将它们组合，这要求单个流延带有一定的厚度以维持足够的机械强

度；而共流延在单独流延的基础上，允许继续流延其他功能层薄膜，既简化了步骤、减少了引入缺陷的可能，还可以在阳极基带上制备更薄的电解质层，同时也有利于促进层间接触，流延过程示意图与改善层间接触机制示意图见图 9^[184]。流延工艺有 3 个关键步骤需重点关注：1) 制备流变性合适、颗粒分散均匀的浆料；2) 控制低沸点溶剂的挥发干燥过程；3) 分步升温烧结以避免薄层器件开裂和过度弯曲。近年来，流延工艺正在朝着功能化设计和环保转型发展，例如采用多层共流延技术制备阳极的梯度多孔结构，优化气体传输路径并增强界面结合强度；其衍生的水系流延技术则推动了绿色制造进程^[185-186]。

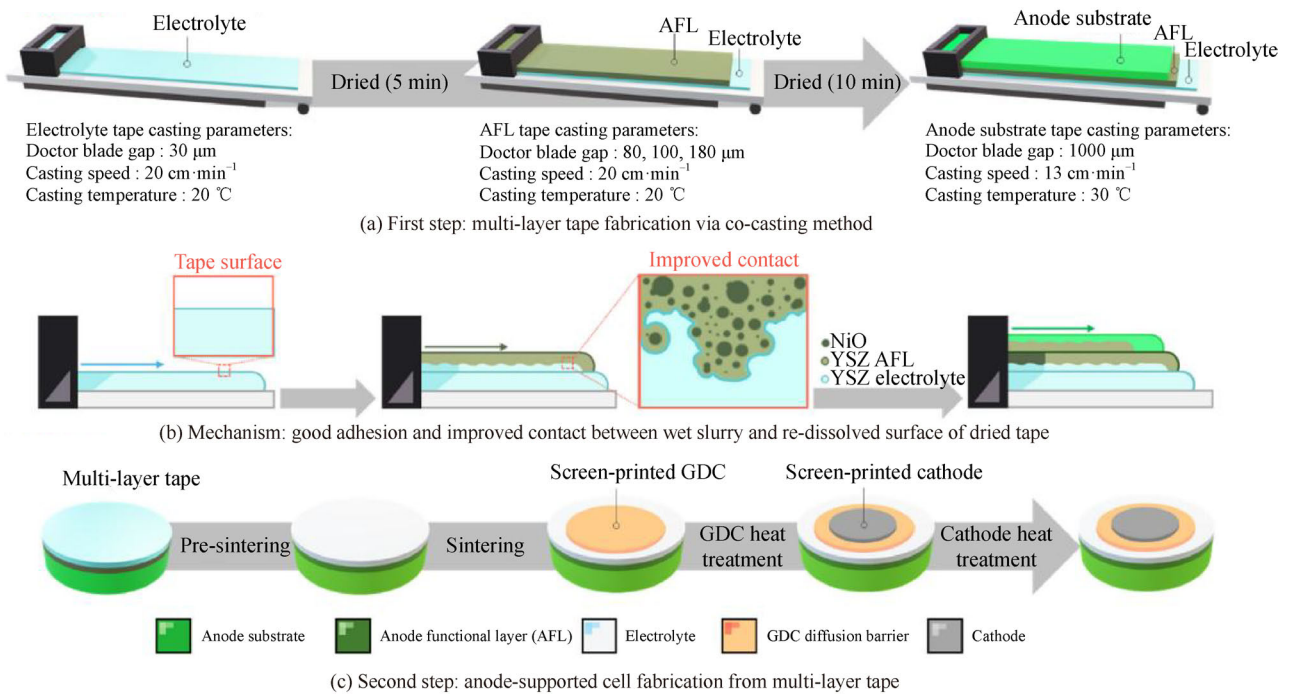


图 9 (a)流延过程示意图；(b)共流延时层间良好黏合及接触改善的形成机制；(c)基于流延的阳极支撑电池制造工艺流程^[184]
Fig. 9 (a) Schematic diagram of the tape casting process; (b) formation mechanism of good adhesion and improved interlayer contact during co-casting; (c) fabrication process flow of anode-supported cells based on tape casting^[184]

单独流延常用于制备较厚的 NiO/YSZ 支撑层，其中对孔隙的调控直接影响成片的强度和性能，成片的孔隙率和孔结构与造孔剂的添加量、种类或几何形貌高度相关。同时需兼顾造孔颗粒在浆料中的取向与稳定性，以及孔隙对各层结构热匹配性的影响，因此还需要考虑层阳极带与电解质带在烧结过程中的热膨胀匹配情况，以设计合适的孔隙率。研究表明^[187]，当添加量达 30%时，YSZ 阳极基带孔隙率可达 50%，但过高的孔隙率会降低阳极支撑体的机械强度。在作者的研究工作中，

也发现造孔剂类型对孔隙微观结构有直接影响(见图 10)。以碳粉为造孔剂的支撑体截面呈现出均匀分布的亚微米级孔隙(平均孔径 0.3~1.5 μm)，以片状石墨为造孔剂的浆料在流延时受到刮刀缝隙挤压和横向拉应力作用，支撑体成片的截面出现了定向排列的横向孔隙(而非纵向孔隙)，而淀粉易团聚和受热膨胀，最终形成无规则大孔结构(孔径 2~10 μm)。类似的，谭楷等^[188]分别以 15%(质量分数)的玉米淀粉、聚甲基丙烯酸甲酯小球(PMMA)，以及质量比 1:1 的两者混合料作为造孔剂，依次

观察到无规则大孔、均匀连通的球形孔和混合孔隙结构。

Park 等^[184]采用共流延法依次流延电解质层、阴极功能层和阳极支撑层，优化每种浆料中的粉末成分、溶剂比例、溶剂用量及添加剂比例，制备具有薄而致密电解质层的可逆固体氧化物电池(RSOCs)。在燃料电池模式下，拥有 17 μm 厚 AFL 的电池在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 2.9 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的最大峰值功率密度；而拥有 11 μm 厚 AFL 的电池在电解模式下性能更优，在 1.3 V 时电流密度达 2.48 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Wang 等^[189]开发了一种多层流延与共烧结工艺，用于制备带有 GDC 中间层的大面积阳极支撑电解质型平板 SOFC。Kim 等^[190]旨在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 的相对低温下制备结构致密的 YSZ/GDC 双层固体氧化物燃料电池电解

质。采用不同粒径或添加烧结助剂改性的粉体，并优化轧辊压延工艺以层压各功能膜片，有效提升了双层电解质的相对密度及 YSZ 与 GDC 界面结合力。优化后的电池表现出优异的电化学性能，在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下于 2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度时最大功率密度达 1.45 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，欧姆电阻低至 0.046 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。流延成型工艺的成品质量受多种因素影响，除上述讨论的浆料制备外还需要关注其他因素，例如，过高的固含量与黏结剂含量会显著增加浆料黏度导致浆料气泡难以排除，以至于存在难以发现的内部不均匀结构。浆料中的粉体颗粒和添加剂在球磨混合时的转速和时长也需要调整合适，滚珠线速度太慢或者时间太短可能无法充分混匀，但反之则可能导致有机添加剂的长链断裂，生坯性质变差^[191]。

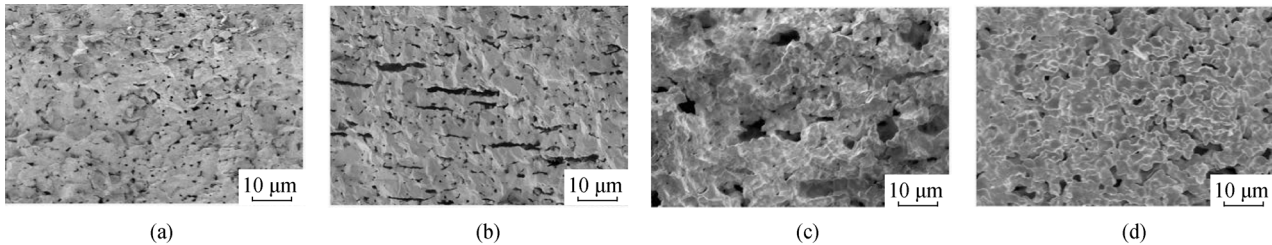


图 10 通过向流延浆料中添加不同造孔剂制备的 Ni/YSZ 支撑体横截面形貌：(a)碳粉，(b)片状石墨，(c)淀粉，(d)无造孔剂；所有样品均在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 预烧结 2 h，并于 1450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 6 h

Fig. 10 Cross-sectional morphologies of Ni/YSZ supports prepared by adding different pore-forming agents to the tape casting slurry: (a) carbon powder, (b) flake graphite, (c) starch, (d) no pore-forming agent; all samples were pre-sintered at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h and sintered at 1450 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h

2.2.3 新型流延技术 冷冻流延成型技术基于传统流延工艺，增设了热隔离冷冻床用于快速冷冻和干燥水基陶瓷浆料。与传统流延工艺相比，其优势在于实现薄膜横截面在全厚度范围内连续的梯度孔隙调控，烧结工艺相对简单^[192]。Chen 等^[193]采用冷冻流延干燥法制备了分层级的宏观多孔 NiO-GDC 阳极(孔隙率约 42%)，在其电解质相邻侧的通道尺寸约 10 μm ，而对侧通道尺寸约 20 μm ，具该结构的全电池在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时便获得了高达 1.021 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度。相转化流延技术是另一种新型流延技术，其与传统流延的重要区别是特制的流延膜浸入非溶剂后，会通过溶剂-非溶剂快速交换引发相分离，浆料转变成表面致密层与内部多孔结构的非对称膜。该工艺的优势在于可定向调控孔隙取向，获得兼具高比表面积与传质效率的功能膜。Guo 等^[194]研究了相转化流延工艺中固相含量和聚合物浓度对 SOFC 阳极孔隙率和通道尺寸的影响，并讨论了指状孔结构阳极对气体扩散的影响。Zhang 等^[195]通过相转化流延与共烧结法成功制备出一种以阴极支撑的固体

氧化物燃料电池，该电池具有 3YSZ-L SM95|多孔 8YSZ|致密 8YSZ|多孔 8YSZ 的三明治型电解质结构。此外，流延与等静压相结合制备的微管固体氧化物燃料电池也有大量报道^[196-198]。关于流延技术的更多基础细节和制造特定孔隙率的薄陶瓷膜带的策略可以参考 Nishihora 等^[199]的工作。

3 工艺对比与总结

本文系统综述了固体氧化物电池(SOCs)各薄膜器件以及连接体防护涂层的制备技术，从 SOC 薄膜制备过程中物质相态转化路径和能量作用方式的角度对常见的技术工艺进行了分类总结，并讨论了各技术的关键工艺参数及其制得的薄膜的微观结构调控方式和电化学性能。具体的 SOC 全电池制备过程通常会根据具体不同功能层对致密或孔隙、厚薄、特殊结构和其他物化性质的要求而选多种工艺，在拟用某种技术前，还需至少从以下几方面考量其规模化生产的适用性：

1) 工艺复杂度：第一类如丝网印刷、浸涂法、

旋涂法和传统流延, 工艺相对简单, 重点关注浆料配方、操作过程和热处理方式; 设备操作直观, 参数(如提拉速率、旋涂转速等)易调控。第二类是喷雾热解、磁控溅射、CVD、PLD 和冷冻流延等, 这类需专用设备(如喷雾系统、磁控溅射仪、CVD 反应炉、冻干设备), 但工艺逻辑清晰(气相反应/物理溅射/冷冻干燥), 参数(如温度、气压、功率)控制难度中等。最后一类如 ALD、EVD、FAVD/CCVD、APS/LPPS、ESD 等, 涉及精密循环控制(ALD 单原子层循环)、多场协同(EVD 电化学+气相、APS 等离子体+送粉系统)、特殊工艺耦合(FAVD 火焰与气相前驱体、共流延多层结构), 这类技术所需设备精密且参数间耦合性强, 调控难度大。

2) 大面积制备潜力: 工艺如丝网印刷、等离子喷涂、流延类和磁控溅射具有高潜力, 这类工艺天然适配大面积(如丝网印刷刮涂、热喷涂粉末高速沉积、流延成卷式制备), 速率快、成本低, 且规模化生产经验成熟。其次, 喷雾热解、FAVD/CCVD、旋涂法等, 通过设备改进(如大面积喷雾头、宽幅旋涂仪)实现大面积制备, 但存在局限(喷雾热解后处理耗时、FAVD 火焰温度均匀性难控、旋涂边缘效应限制), 效率或均匀性略逊。其余如 ALD 和 EVD, 沉积速率极慢, PLD 受限于等离子羽辉面积难以放大, ESD 受雾化和热解均匀性限制, 导致在大面积 SOCs 涂层/功能薄膜制备时缺乏规模化竞争力。

3) 成本投入: 丝网印刷、旋涂法、浸涂法和流延等工艺所需的原材料成本低廉, 设备(丝网/涂覆装置、常规流延机)成熟且采购维护费用低; 成膜阶段能耗极低, 后续烧结虽有能耗但规模化生产后成本易摊薄, 综合成本优势突出。其次, 喷雾热解、磁控溅射和 CVD 等工艺需专用设备, 成本处于中间水平, 原材料(靶材、气相前驱体、喷雾溶液)成本中等; 沉积/反应过程能耗适中, 规模化后成本可控但高于“低成本”类技术。其余工艺或因原材料(高纯度前驱体、特殊靶材、定制化粉末)昂贵, 或因设备精密导致购置维护成本高(ALD 循环控制设备、PLD 激光系统等), 或因沉积速率慢(ALD、EVD)、或因能耗巨大(APS、LPPS), 导致规模化时单位面积成本陡增, 综合成本显著偏高。

相比之下, 丝印、流延、旋涂或浸渍等“液相/胶体前驱体-颗粒沉积-烧结成膜”的薄膜技术所需设备成本低、操作简便。这类工艺对于平板、管状和异型结构均适用, 并通过浆料配比和操作工艺调整(如固含量、造孔剂比例和循环次数等)可以便捷

地优化薄膜微观结构(孔隙率、结构强度和热匹配性等), 因而成为现阶段 SOCs 薄膜制备的主流选择。这类基于粉粒胶体的沉积方法, 主要问题是干燥或烧结过程中产生的应力可能会导致裂纹、气孔或分层等工艺缺陷。常通过梯度干燥、阶梯式烧结以及采用多层涂覆工艺等方案优化, 避免该缺陷。

经过多年研究和发展, 现有的适用于 SOCs 薄膜器件的制备技术十分繁多, 除了以上提及的技术, 人们仍在开发和探索新的技术或者基于其他技术改进并适配 SOCs 薄膜制备, 例如 3D 打印^[200-202]、激光辅助制造^[203-204]、立体光刻^[205]和粉末床熔融^[206]等增材制造技术。其中 3D 打印发展迅速且衍生技术多样, 在制造具有高度复杂几何形状的陶瓷部件方面具有显著优势。3D 打印还具有将传统各功能陶瓷层进行多次热处理, 以单一共烧结工艺所取代的潜力, 但为了确保有机物完全去除和避免内应力导致裂纹, 脱脂工艺需更加缓慢。未来, 开发突破性的快速烧结方案是促进 3D 打印规模化应用的研究重点, 目前已有 3D 打印与超快速高温烧结相结合制备 YSZ 电解质薄膜的报道^[207]。虽然以上新型技术的应用潜力已在不同程度上得到了实验室研究验证, 但总体技术成熟度均不高, 接下来仍需持续开展工艺探索。

4 展望

当前 SOCs 系统的制造成本仍是制约其大规模商业应用的主要原因。一方面, 对于电池堆控制系统、单电池片(尤其是薄层电解质)、金属连接体及其保护涂层等的制备技术是 SOCs 技术商业化的重要考量, 针对各个制备技术的工艺优化研究依然屡有报道。另一方面, 电池片和电堆在长期运行下的结构稳定性和性能保持率仍然有较大的提升空间, 深入研究电解质、电极、连接体、集流体和保护涂层等已有材料的性质和探索新型材料仍是 SOCs 领域的热点。在固体氧化物电池向规模化和商业化发展的进程中, 薄膜制备技术必定是解决高温依赖和性能衰减这两大核心难点的突破口。同时, 在技术开发和电池结构设计方面, SOCs 薄膜的“一维优化”已被深入研究, 而三维结构化的相关研究, 将成为未来新的性能突破关键。结合当前技术演进与产业化需求, 未来几年 SOCs 薄膜制备技术, 将持续围绕中低温化(界面与成膜技术)、高性能(结构创新)、商业化(低成本工艺优化与智能制造)三大方面研究发展。

参考文献:

- [1] YE L T, XIE K. High-temperature electrocatalysis and key materials in solid oxide electrolysis cells[J]. *J Energy Chem*, 2021, 54: 736–745.
- [2] LAHRICHI A, EL ISSMAELI Y, KALANUR S S, et al. Advancements, strategies, and prospects of solid oxide electrolysis cells (SOECs): Towards enhanced performance and large-scale sustainable hydrogen production[J]. *J Energy Chem*, 2024, 94: 688–715.
- [3] ZHENG Y, WANG J C, YU B, et al. A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): Advanced materials and technology[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(5): 1427–1463.
- [4] GRIGORIEV S A, FATEEV V N, BESSARABOV D G, et al. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(49): 26036–26058.
- [5] JIANG S P. Solid-state electrochemistry and solid oxide fuel cells: Status and future prospects[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2022, 5(1): 21.
- [6] KANTE M V, NILAYAM A R L, HAHN H, et al. Elucidation of the transport properties of calcium-doped high entropy rare earth aluminates for solid oxide fuel cell applications[J]. *Small*, 2024, 20(34): e2309735.
- [7] 杜宇峰, 黄晔, 郑化安, 等. 固体氧化物燃料电池阳极微观结构优化的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(7): 2040–2052.
DU Yufeng, HUANG Ye, ZHENG Hua'an, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(7): 2040–2052.
- [8] 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.
- [9] JIANG S P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells—A review[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(14): 7448–7493.
- [10] JIANG S P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(21): 6799–6833.
- [11] CHASTA G, HIMANSHU, DHAKA M S. A review on materials, advantages, and challenges in thin film based solid oxide fuel cells[J]. *Int J Energy Res*, 2022, 46(11): 14627–14658.
- [12] 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 Hydrog Energy*, 2017, 42(14): 9219–9229.
- [13] 徐而翔, 李晓艳, 陈宋璇, 等. 固体氧化物燃料电池氧化锆基电解质薄膜制备技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(5): 1722–1738.
XU Erxiang, LI Xiaoyan, CHEN Songxuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(5): 1722–1738.
- [14] MORI T, WEPF R, JIANG S P. Future prospects for the design of ‘state-of-the-art’ solid oxide fuel cells[J]. *J Phys Energy*, 2020, 2(3): 031001.
- [15] HASSAN M A, BIN MAMAT O, MEHDI M. Review: Influence of alloy addition and spinel coatings on Cr-based metallic interconnects of solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(46): 25191–25209.
- [16] LI J, ZHANG Y J, ZHAO K, et al. An investigation of Cr vaporization from SUS430 metallic interconnect and deposition on (La, Sr)MnO₃ cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2023, 579: 233285.
- [17] JIANG S P, ZHANG S, ZHEN Y D. Early interaction between Fe–Cr alloy metallic interconnect and Sr-doped LaMnO₃ cathodes of solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Res*, 2005, 20(3): 747–758.
- [18] 董子焯, 吴毅恒, 卢翀, 等. 固体氧化物燃料电池金属连接体研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2025, 45(1): 46–60.
DONG Ziye, WU Yiheng, LU Chong, et al. *J Chin Soc Corros Prot*, 2025, 45(1): 46–60.
- [19] JACOBS M, JØSANG L O, RANGASAMY V, et al. Development of thin electrode layers by spray coating for solid oxide cells[J]. *J Coat Technol Res*, 2023, 20(1): 41–50.
- [20] VENKATESAN S, MITZEL J, WEGNER K, et al. Nanomaterials and films for polymer electrolyte membrane fuel cells and solid oxide cells by flame spray pyrolysis[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 158: 112080.
- [21] WOLF S E, WINTERHALDER F E, VIBHU V, et al. Solid oxide electrolysis cells—current material development and industrial application[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(34): 17977–18028.
- [22] YANG Y, ZHANG Y X, YAN M F. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 298: 121627.
- [23] TANG M J, NIU Y H, MUHAMMAD W, et al. Advances in solid oxide fuel cell electrolyte fabrication by pulsed laser deposition[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 618–632.
- [24] DUNN B, FARRINGTON G C, KATZ B. Sol–gel approaches for solid electrolytes and electrode materials[J]. *Solid State Ion*, 1994, 70–71: 3–10.
- [25] WORKIE A B, NINGSIH H S, SHIH S J. An comprehensive review on the spray pyrolysis technique: Historical context, operational factors, classifications, and product applications[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2023, 170: 105915.
- [26] LIU T, TAO Y K, SONG H H, et al. Degradation mechanisms and protective coatings for ferritic stainless-steel interconnects of solid oxide fuel cells: A review[J]. *Mater Today Commun*, 2024, 41: 110802.
- [27] MAO J W, WANG E H, WANG H W, et al. Progress in metal corrosion mechanism and protective coating technology for interconnect and metal support of solid oxide cells[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2023, 185: 113597.
- [28] MBAM S O, NWONU S E, ORELAJA O A, et al. Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: A critical review[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(12): 122001.
- [29] KIM G S, HWANG S C, KIM Y S, et al. Growth of yttria-stabilized zirconia thin films on textured silver substrates by chemical vapor deposition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(7): 1897–1899.
- [30] YAMANE H, HIRAI T. Preparation of ZrO₂-film by oxidation of ZrCl₄[J]. *J Mater Sci Lett*, 1987, 6(10): 1229–1230.
- [31] EMSLIE D J H, CHADHA P, PRICE J S. Metal ALD and pulsed CVD: Fundamental reactions and links with solution chemistry[J]. *Coord Chem Rev*, 2013, 257(23–24): 3282–3296.
- [32] OH J, SEO G, KIM J, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of zirconium oxide thin films and its application to solid oxide fuel cells[J]. *Coatings*, 2021, 11(3): 362.
- [33] AIZAWA M, KOBAYASHI C, YAMANE H, et al. Preparation of ZrO₂-Y₂O₃ films by CVD using β-diketone metal chelates[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 1993, 101(3): 291–294.
- [34] ZHANG C, TOIS E, LESKELÄ M, et al. Substrate-dependent area-selective atomic layer deposition of noble metals from metal β-diketone precursors[J]. *Chem Mater*, 2022, 34(18): 8379–8388.
- [35] SAKAI T, KATO T, TANAKA Y, et al. Preparation of an yttria-stabilized zirconia electrolyte on a porous Ni-based cermet

- substrate by laser chemical vapor deposition[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104169.
- [36] ESPINOZA-PÉREZ L J, LOPEZ-HONORATO E. Plasma enhanced chemical vapour deposition of ZrO₂ and YSZ coatings[J]. *Mater Sci Technol*, 2023, 39(15): 1977–1987.
- [37] HERMAWAN E, SANG LEE G, SIK KIM G, et al. Densification of an YSZ electrolyte layer prepared by chemical/electrochemical vapor deposition for metal-supported solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(13): 10450–10459.
- [38] LIN Y S, BURGGRAAF A J. CVD of solid oxides in porous substrates for ceramic membrane modification[J]. *AICHE J*, 1992, 38(3): 445–454.
- [39] LIN Y S. Thin electrolyte layers for SOFC via modification of Ceramic membranes by CVD and EVD[J]. *Proc Vol*, 1989, 1989–11(1): 67–70.
- [40] PAL U B, SINGHAL S C. Electrochemical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia films[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(9): 2937–2941.
- [41] OGUMI Z, IOROI T, UCHIMOTO Y, et al. Novel method for preparing nickel/YSZ cermet by a vapor-phase process[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(3): 593–598.
- [42] KIKUCHI K, TAMAZAKI F, OKADA K, et al. Yttria-stabilized zirconia thin films deposited on NiO–(Sm₂O₃)_{0.1}(CeO₂)_{0.8} substrates by chemical vapor infiltration[J]. *J Power Sources*, 2006, 162(2): 1053–1059.
- [43] JIANG J, HU X C, YE N, et al. Microstructure and ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films deposited on MgO[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(4): 1131–1136.
- [44] WANG X M, LI C X, HUANG J Y, et al. Deposition mechanism of convex YSZ particles and effect of electrolyte/cathode interface structure on cathode performance of solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(25): 13650–13657.
- [45] WANG X M, LI C J, LI C X, et al. Microstructure and electrochemical behavior of a structured electrolyte/LSM-cathode interface modified by flame spraying for solid oxide fuel cell application[J]. *J Therm Spray Technol*, 2010, 19(1): 311–316.
- [46] DHONGE B P, MATHEWS T, RAJAGOPALAN S, et al. Cubic fluorite yttria stabilized zirconia (YSZ) film synthesis by combustion chemical vapour deposition(C-CVD)[C]//International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011). Chennai, India. IEEE, 2012: 65–68.
- [47] TARRAGÓ D P, MORENO B, CHINARRO E, et al. Deposition of nanostructured LSM perovskite thin film on dense YSZ substrate by airbrushed solution combustion (ASC) for application in SOFC cathodes[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(20): 11749–11760.
- [48] KRETZSCHMAR B S M, ASSIM K, PREUB A, et al. Cobalt and manganese carboxylates for metal oxide thin film deposition by applying the atmospheric pressure combustion chemical vapour deposition process[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(28): 15632–15640.
- [49] OVIROH P O, AKBARZADEH R, PAN D Q, et al. New development of atomic layer deposition: Processes, methods and applications[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2019, 20(1): 465–496.
- [50] LESKELÄ M, RITALA M. Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 409(1): 138–146.
- [51] PANDIYAN A, DI PALMA V, KYRIAKOU V, et al. Enhancing the electrocatalytic activity of redox stable perovskite fuel electrodes in solid oxide cells by atomic layer-deposited Pt nanoparticles[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(33): 12646–12654.
- [52] YU A S, KÜNGAS R, VOHS J M, et al. Modification of SOFC cathodes by atomic layer deposition[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(11): F1225–F1231.
- [53] CHOI H J, BAE K, GRIESHAMMER S, et al. Surface tuning of solid oxide fuel cell cathode by atomic layer deposition[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(33): 1802506.
- [54] YU J G, YANG B C, SHIN J W, et al. High growth-rate atomic layer deposition process of cerium oxide thin film for solid oxide fuel cell[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(3): 3811–3815.
- [55] YANG H, LEE H, LIM Y, et al. Atomic layer deposition of GDC cathodic functional thin films for oxide ion incorporation enhancement[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(1): 86–95.
- [56] 李华, 马超, 汤加杰, 等. 沉积温度对 MOCVD 法在铁素体不锈钢表面制备 Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ 涂层性能的影响[J]. *武汉工程大学学报*, 2025, 47(1): 37–43.
- LI Hua, MA Chao, TANG Jiajie, et al. *J Wuhan Inst Technol*, 2025, 47(1): 37–43.
- [57] OBEYDAVI A, REZAEIAN A, SHAFYEI A, et al. Prediction of amorphous phase formation by thermodynamic and kinetic analysis, a Fe-based thin film metallic glass deposited by direct current magnetron sputtering[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(9): 096407.
- [58] 武卫明, 张长松, 阎冬, 等. 磁控溅射技术在固体氧化物燃料电池中的应用[J]. *电源技术*, 2017, 41(7): 1096–1099.
- WU Weiming, ZHANG Changsong, YAN Dong, et al. *Chin J Power Sources*, 2017, 41(7): 1096–1099.
- [59] WANG T C, SHAO T M, ZHAO Q, et al. Effect of magnetic field on the thickness uniformity of thin film deposited on inner surface[J]. *Surf Coat Technol*, 2022, 429: 127974.
- [60] WÓJCICKA A, FOGARASSY Z, RÁCZ A, et al. Multifactorial investigations of the deposition process–Material property relationships of ZnO: Al thin films deposited by magnetron sputtering in pulsed DC, DC and RF modes using different targets for low resistance highly transparent films on unheated substrates[J]. *Vacuum*, 2022, 203: 111299.
- [61] 王俊, 郝赛. 磁控溅射技术的原理与发展[J]. *科技创新与应用*, 2015, 5(2): 35.
- WANG Jun, HAO Sai. *Technol Innov A*, 2015, 5(2): 35.
- [62] N'DJORÉ K B J, GRAFOUÉ M, MAKOUDI Y, et al. Tuning the electrical properties of tungsten oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Coatings*, 2022, 12(2): 274.
- [63] SUBBA REDDY R, UTHANNA S, SIVASANKAR REDDY A, et al. Influence of oxygen partial pressure and annealing temperature on the physical properties of nanostructured ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Adv Mater Proc*, 2021, 3(9): 570–576.
- [64] FEDTKE P, WIENECKE M, BUNESCU M C, et al. Yttria-stabilized zirconia films deposited by plasma spraying and sputtering[J]. *J Solid State Electrochem*, 2004, 8(9): 626–632.
- [65] KARPINSKI A, FERREC A, RICHARD-PLOUET M, et al. Deposition of nickel oxide by direct current reactive sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(9): 3609–3613.
- [66] JIANG S P, CHAN S H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(14): 4405–4439.
- [67] WANG H Q, JI W J, ZHANG L, et al. Preparation of YSZ films by magnetron sputtering for anode-supported SOFC[J]. *Solid State Ion*, 2011, 192(1): 413–418.
- [68] 孙红燕, 马文会, 陈秀华, 等. 射频磁控溅射法制备 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-σ} 电解质薄膜的研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(1):

- 63–66.
SUN Hongyan, MA Wenhui, CHEN Xiuhua, et al. *J Funct Mater*, 2011, 42(1): 63–66.
- [69] LIN J L, STINNETT T C. Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed DC magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys[J]. *Surf Coat Technol*, 2020, 403: 126377.
- [70] YE X L, YANG L, LUO H, et al. Synthesis of yttria stabilized bismuth oxide by DC reactive magnetron sputtering (RMS) for SOFC electrolyte[J]. *Crystals*, 2022, 12(11): 1585.
- [71] SOLOVYEV A A, SHIPILOVA A V, IONOV I V, et al. Magnetron-sputtered YSZ and CGO electrolytes for SOFC[J]. *J Electron Mater*, 2016, 45(8): 3921–3928.
- [72] YE X L, LUO H, HOU M, et al. Morphological evolution of La_2NiO_4 coatings synthesized by reactive magnetron sputtering (RMS) at high pressure as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC)[J]. *Coatings*, 2023, 13(6): 1113.
- [73] HUANG H, NAKAMURA M, SU P C, et al. High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(1): B20.
- [74] BOULEAU L, COTON N, COQUOZ P, et al. GDC buffer layer synthesized by reactive magnetron sputtering: Effect of total pressure and thickness on SOFC performances[J]. *Crystals*, 2020, 10(9): 759.
- [75] COPPOLA N, POLVERINO P, CARAPPELLA G, et al. Structural and electrical characterization of sputter-deposited $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ thin buffer layers at the Y-stabilized zirconia electrolyte interface for IT-solid oxide cells[J]. *Catalysts*, 2018, 8(12): 571.
- [76] ZHANG H W, GENG S J, CHEN G, et al. La–Cr coating deposited by DC magnetron sputtering for solid oxide fuel cell interconnect applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 64: 864–869.
- [77] ZHAO M S, GENG S J, CHEN G, et al. Efficient FeCoNi/CeO₂ coatings for solid oxide fuel cell steel interconnect applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 1087–1094.
- [78] ENDOH R, NAKAMURA K, FUJITA H, et al. Deuterium permeation behavior through yttria-stabilized zirconia coating fabricated by magnetron sputtering[J]. *Fusion Eng Des*, 2020, 157: 111769.
- [79] PAN Y, GENG S J, CHEN G, et al. CuFe₂O₄/CuO coating for solid oxide fuel cell steel interconnects[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(44): 22942–22955.
- [80] ZHAO Q Q, GENG S J, CHEN G, et al. Cr_xN/Mn_{1.7}Cu_{1.3} coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects[J]. *Mater Lett*, 2022, 306: 130955.
- [81] ZHAO Q Q, GENG S J, ZHANG Y, et al. High-entropy FeCoNiMnCu alloy coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 908: 164608.
- [82] SCANDURRA R, SCOTTO D'ABUSCO A, LONGO G. A review of the effect of a nanostructured thin film formed by titanium carbide and titanium oxides clustered around carbon in graphitic form on osseointegration[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1233.
- [83] HILDENBRAND N, BOUKAMP B A, NAMMENSMA P, et al. Improved cathode/electrolyte interface of SOFC[J]. *Solid State Ion*, 2011, 192(1): 12–15.
- [84] KIM Y B, PARK J S, GÜR T M, et al. Oxygen activation over engineered surface grains on YDC/YSZ interlayered composite electrolyte for LT-SOFC[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(24): 10550–10555.
- [85] HUANG Y L, LIU H J, MA C H, et al. Pulsed laser deposition of complex oxide heteroepitaxy[J]. *Chin J Phys*, 2019, 60: 481–501.
- [86] NAIR B N, SUZUKI T, YOSHINO Y, et al. An oriented nanoporous membrane prepared by pulsed laser deposition[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(9): 1136–1140.
- [87] INFORTUNA A, HARVEY A S, GAUCKLER L J. Microstructures of CGO and YSZ thin films by pulsed laser deposition[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(1): 127–135.
- [88] DEVELOS-BAGARINAO K, YAMAGUCHI T, KISHIMOTO H. Elucidating the performance benefits enabled by YSZ/Ni–YSZ bilayer thin films in a porous anode-supported cell architecture[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(27): 11569–11581.
- [89] HEIROTH S, FRISON R, RUPP J L M, et al. Crystallization and grain growth characteristics of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Solid State Ion*, 2011, 191(1): 12–23.
- [90] 马可贞, 张靖松. 可用于氧气传感器的新型高离子电导 YSZ 薄膜制备方法[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2024, 61(6): 24–30.
MA Kezhen, ZHANG Jingsong. *J Sichuan Univ Nat Sci Ed*, 2024, 61(6): 24–30.
- [91] 张靖松, 曹林洪, 王进, 等. 脉冲激光沉积法制备 YSZ 薄膜的导电机制[J]. *材料科学与工程学报*, 2024, 42(3): 442–448.
ZHANG Jingsong, CAO Linhong, WANG Jin, et al. *J Mater Sci Eng*, 2024, 42(3): 442–448.
- [92] JOO J H, CHOI G M. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(11–12): 1053–1057.
- [93] KUMAR S A, KUPPUSAMI P, YEN-PEI F. Structural, morphological and electrical properties of Sm-Gd Co-doped ceria thin films for micro-solid oxide fuel cells[J]. *Mater Lett*, 2020, 275: 128110.
- [94] LI B, ZHANG J M, KASPAR T, et al. Multilayered YSZ/GZO films with greatly enhanced ionic conduction for low temperature solid oxide fuel cells[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(4): 1296–1301.
- [95] ZOMORRODIAN A, SALAMATI H, LU Z G, et al. Electrical conductivity of epitaxial $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(22): 12443–12448.
- [96] HWANG J, LEE H, LEE J H, et al. Specific considerations for obtaining appropriate $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ thin films using pulsed-laser deposition and its influence on the performance of solid-oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 41–47.
- [97] QIAN J, ZHU Z W, JIANG G S, et al. Improved performance of ceria-based solid oxide fuel cell using doped LaGaO₃ films deposited by pulsed laser deposition[J]. *J Power Sources*, 2014, 246: 556–561.
- [98] KOEP E, JIN C M, HALUSKA M, et al. Microstructure and electrochemical properties of cathode materials for SOFCs prepared via pulsed laser deposition[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 250–255.
- [99] DE LARRAMENDI I R, ORTIZ N, LÓPEZ-ANTÓN R, et al. Structure and impedance spectroscopy of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *J Power Sources*, 2007, 171(2): 747–753.
- [100] GARBAYO I, ESPOSITO V, SANNA S, et al. Porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin film cathodes for large area micro solid oxide fuel cell power generators[J]. *J Power Sources*, 2014, 248: 1042–1049.
- [101] CHEN D J, CHEN C, GAO Y, et al. Evaluation of pulsed laser deposited $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ thin films as promising cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2015, 295: 117–124.
- [102] ABDULLAH UMER M, CHENG C Y, LAI B R, et al. Growth of $\text{Gd}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_{3.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{9-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ bulk heterojunction cathode interlayer by pulsed laser deposition for enhancing protonic solid oxide fuel cell performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 638:

- 158139.
- [103] MORALES M, PESCE A, SLODCZYK A, et al. Enhanced performance of gadolinia-doped ceria diffusion barrier layers fabricated by pulsed laser deposition for large-area solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(5): 1955–1964.
- [104] KOEP E, COMPSON C, LIU M L, et al. A photolithographic process for investigation of electrode reaction sites in solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 2005, 176(1–2): 1–8.
- [105] SIMRICK N J, KILNER J A, ATKINSON A, et al. Micro-fabrication of patterned LSCF thin-film cathodes with gold current collectors[J]. *Solid State Ion*, 2011, 192(1): 619–626.
- [106] YANG M, XU Z G, DESAI S, et al. Fabrication of micro single chamber solid oxide fuel cell using photolithography and pulsed laser deposition[J]. *J Fuel Cell Sci Technol*, 2015, 12(2): 021004.
- [107] MIKKELSEN L, PRYDS N, HENDRIKSEN P V. Preparation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ films for solid oxide fuel cell application[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(16): 6537–6540.
- [108] 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.
- [109] VARDELLE A, MOREAU C, THEMELIS N J, et al. A perspective on plasma spray technology[J]. *Plasma Chem Plasma Process*, 2015, 35(3): 491–509.
- [110] PEDERSON L R, SINGH P, ZHOU X D. Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells[J]. *Vacuum*, 2006, 80(10): 1066–1083.
- [111] HUANG K, HARTER H D. Temperature-dependent residual stresses in plasma sprayed electrolyte thin-film on the cathode substrate of a solid oxide fuel cell[J]. *Solid State Ion*, 2010, 181(19–20): 943–946.
- [112] LI C J, LI C X, WANG M. Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ coating for the cathode of SOFCs[J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 198(1–3): 278–282.
- [113] WANG X M, LI C X, LI C J, et al. Effect of microstructures on electrochemical behavior of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ deposited by suspension plasma spraying[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(7): 3152–3158.
- [114] WANG Y, COYLE T W. Solution precursor plasma spray of porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite coatings for SOFC cathode application[J]. *J Fuel Cell Sci Technol*, 2011, 8(2): 021005.
- [115] LEE C H, YEH B S, YANG T N. Study of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cathode film prepared by a low power plasma spray method with liquid solution precursor for a solid oxide fuel cell[J]. *Crystals*, 2022, 12(11): 1633.
- [116] 方帅帅, 李长久, 张山林, 等. 等离子喷涂 Ni/YSZ 的结构调控及其电化学性能[J]. *电源技术*, 2021, 45(12): 1594–1598.
FANG Shuaishuai, LI Changjiu, ZHANG Shanlin, et al. *Chin J Power Sources*, 2021, 45(12): 1594–1598.
- [117] RAMBERT S, MCEVOY A J, BARTHEL K. Composite ceramic fuel cell fabricated by vacuum plasma spraying[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19(6–7): 921–923.
- [118] MIRAHMADI A, POURMALEK M. Improvement of plasma-sprayed YSZ electrolytes for solid oxide fuel cells by alumina addition[J]. *Ionics*, 2010, 16(5): 447–453.
- [119] 杜柯, 宋琛, 余敏, 等. 固体氧化物燃料电池氧化钇稳定氧化锆电解质的等离子喷涂制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1929–1935.
DU Ke, SONG Chen, YU Min, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(7): 1929–1935.
- [120] YUAN K, SONG C, CHEN G, et al. Preparation of dense ScSZ thin films by plasma spraying with densified ScSZ powders[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(15): 9749–9757.
- [121] WANG Y P, GAO J T, CHEN W, et al. Development of ScSZ electrolyte by very low pressure plasma spraying for high-performance metal-supported SOFCs[J]. *J Therm Spray Technol*, 2020, 29(1): 223–231.
- [122] GUO Y, SONG C, CHEN D, et al. Low-pressure plasma sprayed dense scandia-stabilized zirconia electrolyte and its effect on SOFC performance[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 977: 173276.
- [123] GUO Y, SONG C, LIU T K, et al. Effect of plasma sprayed anode surface structure on metal-supported SOFC performance[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(6): 7495–7501.
- [124] CHEN K F, LÜ Z, AI N, et al. Fabrication and performance of anode-supported YSZ films by slurry spin coating[J]. *Solid State Ion*, 2007, 177(39–40): 3455–3460.
- [125] CHASTA G, BHAKAR U, SUTHAR D, et al. Impact of ethyl cellulose variation on microstructural and electrochemical properties of spin coated YSZ electrolyte thin films for SOFCs: Slurry composition evolution[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 1298–1307.
- [126] SHAHSAVARI E, JAFARI M, YADOLLAHI FARSAANI F, et al. Fabrication of YSZ electrolyte layers using thermally assisted slurry spin coating method for IT-SOFC application[J]. *Monatsh Für Chem Chem Mon*, 2022, 153(2): 183–192.
- [127] CHEN Y, WEI W J. Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(3–4): 351–357.
- [128] 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*, 2015, 34(11): 797–801.
- [129] LUISETTO I, LICOCIA S, D’EPIFANIO A, et al. Electrochemical performance of spin coated dense $\text{BaZr}_{0.80}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ membranes[J]. *J Power Sources*, 2012, 220: 280–285.
- [130] CHEN J X, LU X L, ZHANG J, et al. Interfacial modification for high-efficient reversible protonic ceramic cell with a spin-coated $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte thin film[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(39): 52200–52209.
- [131] WANG Z C, WENG W J, CHEN K, et al. Preparation and performance of nanostructured porous thin cathode for low-temperature solid oxide fuel cells by spin-coating method[J]. *J Power Sources*, 2008, 175(1): 430–435.
- [132] ZHANG L, HE H Q, KWEEK W R, et al. Fabrication and characterization of anode-supported tubular solid-oxide fuel cells by slip casting and dip coating techniques[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(2): 302–310.
- [133] DUAN N Q, YAN D, CHI B, et al. High performance anode-supported tubular solid oxide fuel cells fabricated by a novel slurry-casting method[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 8174.
- [134] 谢永敏, 王晓强, 刘江, 等. 管式电解质支撑型直接碳固体氧化物燃料电池的浸渍法制备及电性能[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(2): 386–392.
XIE Yongmin, WANG Xiaoqiang, LIU Jiang, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2017, 33(2): 386–392.
- [135] WANG Z H, SUN K N, SHEN S Y, et al. Preparation of YSZ thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells by dip-coating method[J]. *J Membr Sci*, 2008, 320(1–2): 500–504.

- [136] NIAZMAND M, MAGHSOUDIPOUR A, ALIZADEH M, et al. Effect of dip coating parameters on microstructure and thickness of 8YSZ electrolyte coated on NiO-YSZ by sol-gel process for SOFCs applications[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(11): 16091–16098.
- [137] LEE K, KANG J, JIN S, et al. A novel sol-gel coating method for fabricating dense layers on porous surfaces particularly for metal-supported SOFC electrolyte[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(9): 6220–6230.
- [138] KIM S G, YOON S P, NAM S W, et al. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method[J]. *J Power Sources*, 2002, 110(1): 222–228.
- [139] TIKKANEN H, SUCIU C, WÆRNHUS I, et al. Dip-coating of 8YSZ nanopowder for SOFC applications[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(7): 2869–2877.
- [140] VELDHUIS S A, BRINKS P, TEN ELSHOF J E. Rapid densification of sol-gel derived yttria-stabilized zirconia thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 589: 503–507.
- [141] LI N, KEANE M, MAHAPATRA M K, et al. Mitigation of the delamination of LSM anode in solid oxide electrolysis cells using manganese-modified YSZ[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(15): 6298–6303.
- [142] LEE E A, LEE S, HWANG H J, et al. Sol-gel derived $(La_{0.8}M_{0.2})CrO_3$ ($M=Ca, Sr$) coating layer on stainless-steel substrate for use as a separator in intermediate-temperature solid oxide fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2006, 157(2): 709–713.
- [143] JALILVAND G, FAGHIHI-SANI M A. Fe doped Ni-Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(27): 12007–12014.
- [144] PARK S I, QUAN Y J, KIM S H, et al. A review on fabrication processes for electrochromic devices[J]. *Int J Precis Eng Manuf Green Technol*, 2016, 3(4): 397–421.
- [145] PEREDNIS D, GAUCKLER L J. Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared *via* spray pyrolysis[J]. *Solid State Ion*, 2004, 166(3–4): 229–239.
- [146] RUPP J L M, INFORTUNA A, GAUCKLER L J. Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics[J]. *Acta Mater*, 2006, 54(7): 1721–1730.
- [147] RAHEMI ARDEKANI S, SABOUR ROUH AGHDAM A, NAZARI M, et al. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2019, 141: 104631.
- [148] MOLIN S, KARCZEWSKI J, KAMECKI B, et al. Processing of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ barrier layers for solid oxide cells: The effect of preparation method and thickness on the interdiffusion and electrochemical performance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 5626–5633.
- [149] SZYMCZEWSKA D, KARCZEWSKI J, CHRZAN A, et al. CGO as a barrier layer between LSCF electrodes and YSZ electrolyte fabricated by spray pyrolysis for solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 2017, 302: 113–117.
- [150] HALMENSCHLAGER C M, NEAGU R, ROSE L, et al. Influence of the process parameters on the spray pyrolysis technique, on the synthesis of gadolinium doped-ceria thin film[J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48(2): 207–213.
- [151] SETOGUCHI T, SAWANO M, EGUCHI K, et al. Application of the stabilized zirconia thin film prepared by spray pyrolysis method to SOFC[J]. *Solid State Ion*, 1990, 40: 502–505.
- [152] REOLON R P, HALMENSCHLAGER C M, NEAGU R, et al. Electrochemical performance of gadolinia-doped ceria (CGO) electrolyte thin films for ITSOFC deposited by spray pyrolysis[J]. *J Power Sources*, 2014, 261: 348–355.
- [153] LIU L, KIM G Y, CHANDRA A. Fabrication of solid oxide fuel cell anode electrode by spray pyrolysis[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(20): 7046–7053.
- [154] PATIL B B, GANESAN V, PAWAR S H. Studies on spray deposited NiO-SDC composite films for solid oxide fuel cells[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 460(1–2): 680–687.
- [155] KUMARI N, ALI HAIDER M, ANJUM U, et al. Identifying operating mechanism in the electrochemical reduction of CO_2 on thin-film praseodymium-doped ceria electrodes[J]. *Ionics*, 2020, 26(11): 5673–5684.
- [156] 王天齐, 相龙凯, 高展, 等. 火焰法与喷雾干燥法共合成固体氧化物燃料电池阴极 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ 的微观结构与性能分析[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(6): 1810–1819.
- WANG Tianqi, XIANG Longkai, GAO Zhan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(6): 1810–1819.
- [157] ZHU C B, FU Y P, YU Y. Designed nanoarchitectures by electrostatic spray deposition for energy storage[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(1): e1803408.
- [158] JAWOREK A. Electrospray droplet sources for thin film deposition[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(1): 266–297.
- [159] LI P F, DIWU J, XU C, et al. The influence of process parameters on flow-field characteristics and coating properties in nanocomposite spray deposition[J]. *J Manuf Process*, 2025, 141: 1716–1728.
- [160] DJURADO E, SALAÜN A, MIGNARDI G, et al. Electrostatic spray deposition of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ layers to be used as cathode materials for IT-SOFC[J]. *Solid State Ion*, 2016, 286: 102–110.
- [161] BAILLY N, GEORGES S, DJURADO E. Elaboration and electrical characterization of electro sprayed YSZ thin films for intermediate temperature-solid oxide fuel cells (IT-SOFC)[J]. *Solid State Ion*, 2012, 222: 1–7.
- [162] PARK I, AHN J, IM J, et al. Influence of rheological characteristics of YSZ suspension on the morphology of YSZ films deposited by electrostatic spray deposition[J]. *Ceram Int*, 2012, 38: S481–S484.
- [163] WANG Z C, KIM K B. Fabrication of YSZ thin films from suspension by electrostatic spray deposition[J]. *Mater Lett*, 2008, 62(3): 425–428.
- [164] KIM J, PARK Y, SUNG D J, et al. Preparation of thin film YSZ electrolyte by using electrostatic spray deposition[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2009, 27(6): 985–990.
- [165] KONISHI S, OHNO H, YOSHIDA H, et al. Decomposition of tritiated water with solid oxide electrolysis cell[J]. *Nucl Technol Fusion*, 1983, 3(2): 195–198.
- [166] SHARMA R K, DJURADO E. An efficient hierarchical nanostructured Pr_6O_{11} electrode for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(23): 10787–10802.
- [167] SHARMA R K, DJURADO E. Functionally graded and homogeneous composites of $La_2NiO_{4+\delta}$ and $La_{n+1}NiO_{3n+1}$ ($n = 2$ and 3) solid oxide fuel cell cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(42): 22277–22287.
- [168] YOO H S, JU KIM S, MEGRA Y T, et al. Interface engineering to improve electrochemical performance of intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 639: 158188.
- [169] SHI N, YU S C, CHEN S N, et al. Dense thin YSZ electrolyte films prepared by a vacuum slurry deposition technique for SOFCs[J].

- Ceram Int, 2017, 43(1): 182–186.
- [170] SHIN S W, HUSSAIN A, KHAN M Z, et al. Highly dense and ultrathin gadolinia-doped ceria interlayer for enhanced performance of large-area anode-supported solid oxide fuel cell[J]. Prog Nat Sci Mater Int, 2023, 33(5): 733–741.
- [171] REITZ T L, XIAO H M. Characterization of electrolyte–electrode interlayers in thin film solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 161(1): 437–443.
- [172] BREDIKHIN S I, AGARKOV D A, AGARKOVA E, et al. Aerosol deposition as a promising technique to fabricating a thin-film solid electrolyte of solid oxide fuel cells[J]. ECS Trans, 2019, 91(1): 403–413.
- [173] ERILIN I S, BURMISTROV I N, AGARKOV D A, et al. Aerosol deposition of anode functional layer for metal-supported solid oxide fuel cells[J]. Mater Lett, 2022, 306: 130924.
- [174] TUCKER M C, LAU G Y, JACOBSON C P, et al. Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes[J]. J Power Sources, 2007, 171(2): 477–482.
- [175] WANG C H, WORRELL W L, PARK S, et al. Fabrication and performance of thin-film YSZ solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(8): A864.
- [176] 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 Energy Rev, 2017, 75: 426–439.
- [177] 邹高昌, 陈倩阳, 谭楷, 等. 丝网印刷法制备固体氧化物燃料电池 Ag-GDC 电极的研究[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(6): 997–1004.
ZOU Gaochang, CHEN Qianyang, TAN Kai, et al. J Ceram, 2021, 42(6): 997–1004.
- [178] RAMLER D J, MÜCKE R, LENSER C, et al. Influence of powder characteristics on the rheology of ceria-based screen-printing pastes for solid oxide cell applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(15): 117570.
- [179] HANANTYO M P G, PARK J, NAMGUNG Y, et al. Enhanced densification of screen-printed GDC interlayers for solid oxide fuel cells using nitrate-based precursor in various chelating agents as pore-filling solution[J]. Int J Hydrog Energy, 2024, 88: 760–770.
- [180] BRYLEWSKI T, DABEK J, PRZYBYLSKI K, et al. Screen-printed (La, Sr)CrO₃ coatings on ferritic stainless steel interconnects for solid oxide fuel cells using nanopowders prepared by means of ultrasonic spray pyrolysis[J]. J Power Sources, 2012, 208: 86–95.
- [181] HOSSEINI S N, ENAYATI M H, KARIMZADEH F, et al. LaCrO₃/CuFe₂O₄ composite-coated crofer 22 APU stainless steel interconnect of solid oxide fuel cells[J]. Metall Mater Trans A, 2017, 48(7): 3490–3496.
- [182] 陈帮富, 陈云霞, 余喻天, 等. 高熵合金反应共烧保护层/接触层双层结构在 SOFC 阴极侧的应用[J]. 陶瓷学报, 2025, 46(1): 96–105.
CHEN Bangfu, CHEN Yunxia, YU Yutian, et al. J Ceram, 2025, 46(1): 96–105.
- [183] BAHARUDDIN N A, ABDUL RAHMAN N F, ABD RAHMAN H, et al. Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters[J]. Int J Energy Res, 2020, 44(11): 8296–8313.
- [184] PARK S, HANANTYO M P G, PARK J, et al. Multilayer co-casting method for enhanced performance anode-supported reversible solid oxide cells: Fabrication and effect of anode functional layer thickness on electrochemical performance[J]. J Power Sources, 2025, 640: 236775.
- [185] BERNADET L, MORALES M, CAPDEVILA X G, et al. Reversible fuel electrode supported solid oxide cells fabricated by aqueous multilayered tape casting[J]. J Phys Energy, 2021, 3(2): 024002.
- [186] 罗凌虹, 刘邵帅, 程亮. 水基流延技术及其在固体氧化物燃料电池上的应用[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(2): 139–147.
LUO Linghong, LIU Shaoshuai, CHENG Liang. J Ceram, 2019, 40(2): 139–147.
- [187] PARK S, GORTE R J, VOHS J M. Tape cast solid-oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbons[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(5): A443.
- [188] 谭楷, 颜晓敏, 田丰源, 等. 流延成型法制备高性能阳极支撑固体氧化物燃料电池[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1661–1668.
TAN Kai, YAN Xiaomin, TIAN Fengyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1661–1668.
- [189] WANG Z R, QIAN J Q, CAO J D, et al. A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs)[J]. J Alloys Compd, 2007, 437(1–2): 264–268.
- [190] KIM J, KIM J, YOON K J, et al. Solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bilayer electrolytes via roll calendaring process[J]. J Alloys Compd, 2020, 846: 156318.
- [191] 田丰源, 刘江. 固体氧化物燃料电池的制备工艺[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 136–152.
TIAN Fengyuan, LIU Jiang. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 136–152.
- [192] LIU R P, XU T T, WANG C G. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 2907–2925.
- [193] CHEN Y, ZHANG Y X, BAKER J, et al. Hierarchically oriented macroporous anode-supported solid oxide fuel cell with thin ceria electrolyte film[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(7): 5130–5136.
- [194] GUO X, QIAO J S, WANG Z H, et al. Regulation of parameters for phase inversion tape casting technology applied in solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2025, 51(9): 10998–11005.
- [195] ZHANG H L, CHEN T, HUANG Z Z, et al. A cathode-supported solid oxide fuel cell prepared by the phase-inversion tape casting and impregnating method[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(43): 18810–18819.
- [196] ALTAN T, TIMURKUTLUK C, TIMURKUTLUK B, et al. Tape casting coupled with isostatic pressing as an alternative fabrication method for microtubular solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(16): 9735–9743.
- [197] ALTAN T, ONBILGIN S, TIMURKUTLUK C, et al. Effects of tape thickness on the fabrication and performance of microtubular solid oxide fuel cells manufactured by tape casting[J]. Int J Hydrog Energy, 2024, 59: 903–912.
- [198] ALTAN T. Novel polygonal microtubular solid oxide fuel cells fabricated by tape casting and isostatic pressing[J]. Int J Hydrog Energy, 2025, 102: 545–557.
- [199] NISHIHORA R K, RACHADEL P L, QUADRI M G N, et al. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting: A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 988–1001.
- [200] KOSTRETSOVA N, PESCE A, ANELLI S, et al. Single-step fully 3D printed and co-sintered solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2024, 12(34): 22960–22970.
- [201] BAGISHEV A S, MAL'BAKHOVA I M, VOROB'EV A M, et al. Layer-by-layer formation of the NiO/CGO composite anode for SOFC by 3D inkjet printing combined with laser treatment[J]. Russ J

- Electrochem, 2022, 58(7): 600–605.
- [202] ZOU M D, CONRAD J, SHERIDAN B, et al. 3D printing enabled highly scalable tubular protonic ceramic fuel cells[J]. ACS Energy Lett, 2023, 8(8): 3545–3551.
- [203] MARINÑO M, RIEU M, VIRICELLE J P, et al. Laser induced densification of cerium gadolinium oxide: Application to single-chamber solid oxide fuel cells[J]. Appl Surf Sci, 2016, 374: 370–374.
- [204] CAI G F, ZHANG Y L, DAI H L, et al. Modification of electrode/electrolyte interface by laser micro-processing for solid oxide fuel cell[J]. Mater Lett, 2017, 195: 232–235.
- [205] YUAN J S, CHEN Y Z, YANG H Y, et al. Vat photopolymerization 3D printing of NiO-YSZ anode for solid oxide fuel cells[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(8): 5068–5079.
- [206] QIU J Y, XU X Q, LIU Y X, et al. Fabrication of particle-stacking porous anode for solid oxide fuel cell using laser powder bed fusion[J]. Mater Today Commun, 2023, 35: 105920.
- [207] MARIA ASENSIO A, MEIER H, SABATO A G, et al. Ultrafast sintering of 3D-printed 8YSZ for solid oxide fuel cells[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(16): 117674.

作者贡献声明:

蒋三平: 提出研究方向; 设计论文框架; 撰写论文; 完善论文框架; 修订论文; 参与数据分析; 文献整理;

李智娜: 提出研究方向; 设计论文框架; 撰写论文; 绘制图表; 参与数据分析; 撰写论文;

王博: 提出研究方向; 设计论文框架; 撰写论文; 绘制图表; 参与数据分析; 撰写论文;

管晓敏: 绘制图表; 参与数据分析; 撰写论文;

陈光颖: 完善论文框架; 修订论文;

吴亮: 完善论文框架; 修订论文;

姚海朝: 完善论文框架; 修订论文;

乐忠威: 参与数据分析; 文献整理;

郭美婷: 参与数据分析; 文献整理;

陈楚: 参与数据分析; 文献整理。

Thin Film Fabrication Technologies and Applications for Solid Oxide Cells

CHEN Guangying¹, WANG Bo², GUAN Xiaomin¹, WU Liang¹, YAO Haichao², CHEN Chu², YUE Zhongwei², GUO Meiting², LI Zhishan², JIANG Sanping²

(1. Shanghai Bright-H Technology Co. Ltd., Shanghai 200003, China; 2. National Energy Key Laboratory for New Hydrogen-Ammonia Energy Technologies, Foshan Xianhu Laboratory, Foshan 528200, Guangdong, China)

Extended Abstract

Solid oxide cells (SOCs) are core technologies for sustainable energy transition, operating reversibly as solid oxide fuel cells (SOFCs) to convert chemical energy from fuels like hydrogen and methane into electricity, and as solid oxide electrolysis cells (SOECs) to store renewable energy *via* the valorization of carbon dioxide and water. Their performance depends on a multi-layer structure comprising anode, cathode, electrolyte, and interconnect. The conventional SOC relies on high-temperature operation mainly due to the insufficient ionic conductivity of thick electrolyte layers at low temperatures, leading to excessive cell impedance. Reducing operating temperature is critical for cutting costs, *via* enabling the use of low-cost metal interconnects, and mitigating performance degradation, but this requires the fabrication of thin, dense electrolyte films to compensate for reduced conductivity and protective coatings for Cr-containing interconnects to prevent cathode poisoning. This review represents key thin-film fabrication technologies for SOC (focusing on electrolytes and protective coatings), compares their strengths, limitations, and scalability, and outlines future research directions.

Thin-film technologies for SOC are categorized into vapor deposition (*i.e.*, chemical vapor deposition, CVD, and physical vapor deposition, PVD) and liquid precursor coating (*i.e.*, sol-solution processes and colloid-slurry processes) based on phase transition pathways and energy input methods. Vapor deposition technologies mainly include chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD). CVD-based technologies form films through the reaction or decomposition of gaseous precursors, featuring good compositional uniformity and low-temperature film formation. Their derivative technologies realize the preparation of electrolyte films at medium and low temperatures, some of these technologies can prepare dense electrolytes but suffer from low growth efficiency, while others combining spray and flame synthesis can significantly optimize the electrode-electrolyte interface performance and reduce cell polarization impedance. Atomic Layer Deposition (ALD) achieves atomic-level thickness control through pulsed precursor supply, and when used for electrode modification or interlayer preparation, it can effectively enhance the performance of low-temperature batteries and improve stability. PVD-based technologies form films through physical processes in vacuum or low-pressure environments, and can prepare low-defect electrolyte films or interconnect protective coatings on low-temperature substrates, effectively solving the problem of chromium volatilization, some technologies can accurately deposit multi-component stoichiometric films, and the prepared batteries show excellent long-term stability. Plasma spraying technology can realize direct film formation without sintering, and the density of electrolytes can be significantly improved after optimization, but it is necessary to solve the defect problems during film formation.

Liquid precursor coating technologies are divided into sol-solution coating processes and colloid-slurry forming processes, both of which have the characteristics of low equipment cost and simple operation. Sol-solution processes include spin coating, dip coating, spray pyrolysis, and electrostatic spray deposition. Dense electrolyte films can be prepared through multiple coatings and subsequent

treatments, and the thickness of functional layers can be accurately controlled to effectively optimize the interface conduction performance of batteries. Among them, electrostatic spray deposition combines high-voltage electric field and pyrolysis, enabling film formation at lower temperatures and improving electrode polarization characteristics. Colloid-slurry processes, mainly screen printing and tape casting, are the mainstream technologies for large-scale production. Screen printing forms films *via* scraping slurry, and the preparation temperature of functional layers can be effectively reduced and the battery performance can be improved through process optimization. Tape casting technology and various derivative technologies can produce wide ceramic tapes, which realize the mass production of high-performance batteries and construct gradient porous structures to further optimize mass transfer and interface bonding inside batteries.

A comprehensive comparison of these technologies reveals clear trade-offs. Low-cost, scalable options such as screen printing, tape casting, spin coating, and dip coating are preferred for industrialization due to simple equipment and low material costs, but they require optimization of slurry formulations and sintering processes to minimize defects like cracks and pores. High-performance, high-cost technologies (*i.e.*, ALD, PLD, and low-pressure plasma spraying) deliver superior film density and composition control, but they are constrained by slow deposition rates, high equipment investment, or complex parameter tuning, limiting their use to specialized applications like ultra-thin electrolytes. Emerging technologies such as 3D printing and laser-assisted manufacturing show a promising potential for fabricating complex structures and simplifying co-sintering, but they lack the technical maturity for large-scale SOC production.

Summary and Prospects In summary, SOCs thin film preparation technologies can form a diversified system, but some common challenges remain. Although vapor-phase technologies have excellent performance, they generally face high equipment costs and great difficulty in scaling up. Liquid-phase technologies are prone to film cracks or pores due to drying and sintering stress. Future research should focus on three core directions, *i.e.*, 1) promoting intermediate and low-temperature operation, further expanding the low-temperature application range of batteries through interface regulation and film formation process optimization; 2) pursuing high performance, developing three-dimensional structured films to expand reaction interfaces and improve mass transfer and catalytic efficiency; and 3) accelerating commercialization, optimizing low-cost preparation processes combined with intelligent manufacturing technologies, and breaking through the key technical bottlenecks of new film formation technologies. Thin film preparation technology will continue to be a core breakthrough to solve the high-temperature dependence and performance attenuation of SOCs, promoting their transition from laboratory research to commercial application.

Keywords solid oxide fuel cells; solid oxide electrolysis cells; thin film fabrication technologies; electrolyte; protective layer