

EDTA-柠檬酸络合法制备阳极催化剂 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 及热力学分析

严 涵¹, 朱秀芳¹, 钟 秦¹, 谭文轶²

- (1. 南京理工大学 化工学院, 南京 210094;
2. 南京工程学院 环境工程系, 南京 211167)

摘 要: 采用 EDTA-柠檬酸络合法制备固体氧化物燃料电池钙钛矿型耐硫阳极催化剂 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 。采用 TG-DSC 对 EDTA-柠檬酸络合法制备的阳极溶胶的热分解温度及晶相的形成温度进行分析; 采用 XRD 和 SEM 等分析手段对烧结后的阳极粉末进行表征, 并与尿素燃烧法制备的阳极粉末进行对比。再通过热力学软件计算分析阳极在 H_2S 气氛中于一定氧分压($p(\text{O}_2)$)和硫分压($p(\text{S}_2)$)下的稳定性, 对硫化前后阳极粉末的红外光谱进行对比分析, 并对其耐硫性进行验证。结果表明: EDTA-柠檬酸络合法可以降低 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的烧结温度; $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 具有一定的耐硫性能, 升高操作温度和增大氧分压可以提高其耐硫性, 符合耐硫阳极的要求。

关键词: 固体氧化物燃料电池; $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$; EDTA-柠檬酸络合法; 热力学分析

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Synthesis and thermodynamic analysis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by EDTA-citrate complexing method

YAN Han¹, ZHU Xiu-fang¹, ZHONG Qin¹, TAN Wen-yi²

- (1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;
2. Department of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: The perovskite-type sulfur tolerant anode catalyst $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCY) for solid oxide fuel cells (SOFCs) was synthesized by EDTA-citrate complexing method. The thermal decomposition temperature and forming temperature of the crystal phase of the gel prepared by EDTA-citrate complexing method were analyzed by TG-DSC. The powders after sintering were characterized by XRD and SEM, and compared with the powders prepared by urea combustion method. The thermodynamic calculation was made to analyze the stability of the anode materials when being exposed to H_2S in a range of partial pressures of sulphur ($p(\text{S}_2)$) and oxygen ($p(\text{O}_2)$). The infrared spectra of the anode were compared before and after exposure to H_2S to test the resistance to sulfur. The results show that the sintering temperature is decreased by using EDTA-citrate complexing method, the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ is resistant to sulfur, and increasing the operating temperature and the partial pressures of oxygen ($p(\text{O}_2)$) can improve its resistance to sulfur. Therefore, it meets the requirements of sulfur-tolerant anode.

Key words: solid oxide fuel cells; $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCY); EDTA-citrate complexing method; thermodynamic analysis

固体氧化物燃料电池(SOFC)是目前将化学燃料直接转化为电能最有效的装置。而 H_2S -空气 SOFC 以

具有强腐蚀性、有毒的 H_2S 污染气体作为燃料, 将 H_2S 氧化的化学能转化为电能, 其产品为对环境友好

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2010478)

收稿日期: 2011-05-16; 修订日期: 2012-11-07

通信作者: 钟 秦, 教授, 博士; 电话: 025-84315517; E-mail: zq304@mail.njust.edu.cn

的水、高附加值产品硫磺和电能。目前, 固体氧化物燃料电池最常使用的阳极材料为 Ni-YSZ, 它具有较高的电导率和催化活性, 与 YSZ 电解质具有良好的物理化学相容性。然而, 当使用含有 H_2S 的燃料时, 阳极 Ni-YSZ 中的 Ni 很容易被硫毒化, 生成硫化镍, 导致电池性能急剧下降。因此, 寻找具有耐硫性的阳极材料已成为 H_2S -空气固体氧化物燃料电池发展的关键。

自 20 世纪 70 年代以来, LaCrO_3 一直被用作固体氧化物燃料电池的电极和连接体材料。它具有良好的综合性能, 如在氧化或还原气氛中具有较高的电导率、较好的稳定性、与其他材料具有较好的匹配性和在含硫气氛下具有一定的耐硫性^[1]。但是, LaCrO_3 在空气中很难烧结, 研究表明, 在 La 位掺杂碱土金属可以提高其烧结性能^[2-4]。燃烧合成一般分为两类: 一类是金属硝酸盐(氧化剂)和有机物(尿素、羧酸和肼类)为反应物的燃烧合成; 另一类是采用络合剂形成溶胶-凝胶进行燃烧合成的方法, 也称 Pechini 法。EDTA-柠檬酸络合法是对 Pechini 法的一种改进, 使用螯合剂对金属离子进行螯合, 使反应发生在离子级, 从而可以降低烧结温度, 避免烧结过程中副相的形成^[3], 提高烧结活性。

1 实验

1.1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的制备

采用 EDTA-柠檬酸络合法制备阳极催化剂 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 粉末。以分析纯 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按化学计量比称取各组分。首先将各硝酸盐溶解于蒸馏水中配置成溶液, 将 EDTA 溶于适量氨水中, 再将硝酸盐溶液倒入 EDTA- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液中, 加热搅拌。然后, 加入一定量的柠檬酸, 其中 EDTA、柠檬酸和金属离子的物质的量的比为 1:1.5:1, 用氨水调节 pH 值至 7.0, 防止产生絮状沉淀。将溶液在 80 °C 加热搅拌, 随着溶液中水的蒸发, 形成暗紫色的凝胶, 将凝胶置于烘箱中, 于 180 °C 下烘干 18 h。最后, 将烘干得到的疏松泡沫状干凝胶分别在 700、800、900 和 1 000 °C 下煅烧 4 h, 即得到阳极前驱体粉末^[5-6]。

采用尿素燃烧法制备阳极催化剂 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 粉末以进行对比。以分析纯 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 以尿素为助燃剂, 按化学计量比称取各组分。先将各硝酸盐溶解于蒸馏水中配置成溶液, 再将尿素溶液加

入硝酸盐水溶液中, 置于一个较大的陶瓷杯中用电炉加热。将溶液蒸干后, 持续加热使其燃烧, 得到疏松的泡沫状棕色粉末。将棕色粉末研磨后, 放入马弗炉中升温至 1 000 °C, 恒温保持 4 h, 取出即得到阳极前驱体粉末^[6]。

1.2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的表征

利用 Shimadzu TGA-50 型(日本岛津公司生产)热分析仪对样品进行热重分析(氮气气氛, 气体流速 20 mL/min, 升温速率 20 °C/min, 升温至 800 °C); 粉末样品的物相分析采用 X 射线衍射仪(德国 Bruker D8 ADVANCE), $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压为 40 kV, 管电流为 20 mA, 扫描范围为 10°~80°, 扫描速率为 5 (°)/min。将 EDTA-柠檬酸络合法和尿素燃烧法制备的阳极催化剂的 XRD 谱进行对比, 分析合成方法对烧结温度影响。

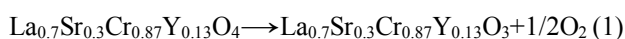
1.3 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的热力学预测分析与实验验证

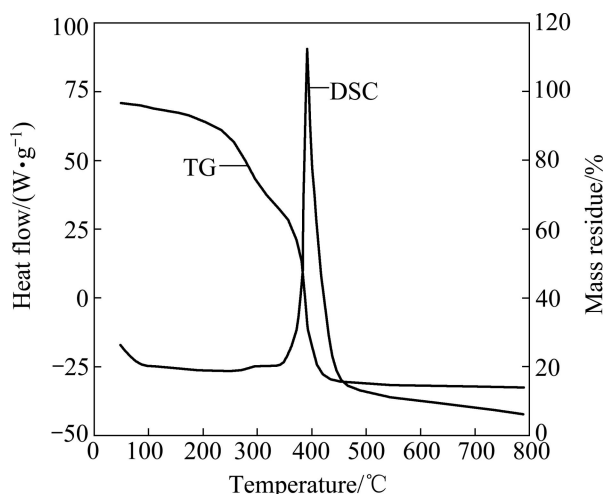
使用热力学软件 HSC Chemistry® 5.0^[7] 计算 La-O-S 和 Cr-O-S 三元体系相图, 对体系在一定温度和一定 H_2S 浓度下的耐硫性进行预测分析。在 800 °C 下将催化剂暴露在含 3% H_2O , 10% H_2 , 1% H_2S 的 N_2 中 12 h 进行硫化实验。然后通过对硫化前后催化剂的红外光谱进行对比分析, 对热力学预测结果进行验证。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

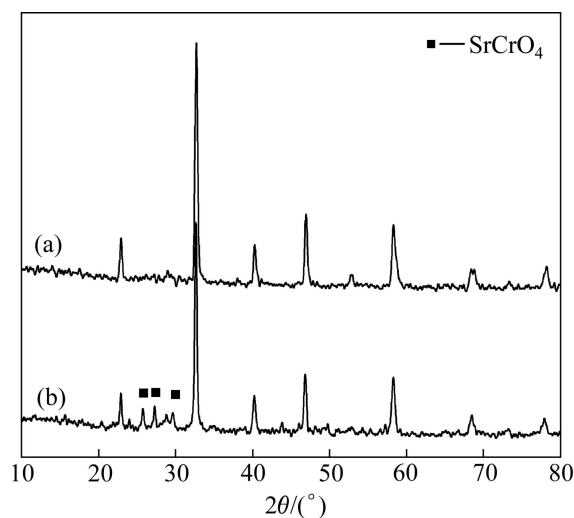
前驱体粉末的晶型转变对于钙钛矿型氧化物的形成有着重要意义, 而晶型转变与粉末的煅烧温度有关。因此, 为了确定 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的煅烧温度及其热稳定性, 对样品粉末进行 TG-DSC 分析。图 1 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的 TG-DSC 曲线。从 DSC 曲线中可知, 350~450 °C 有一个强放热峰, 对应于 TG 曲线中, 质量损失为 80% 左右。如此强的放热效应是金属络合物受热分解引起的。在 290 °C 处出现第二个强放热峰, 由产物品化引起。TG 曲线上温度由 450 °C 升高到 800 °C, 质量损失为 3% 左右, 是因为产物释放晶格氧, 发生晶相转变, 生成了钙钛矿型晶体^[3], 其反应式如下:



图 1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 粉末的 TG-DSC 曲线Fig. 1 TG-DSC curves of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ powders

2.2 物相结构分析

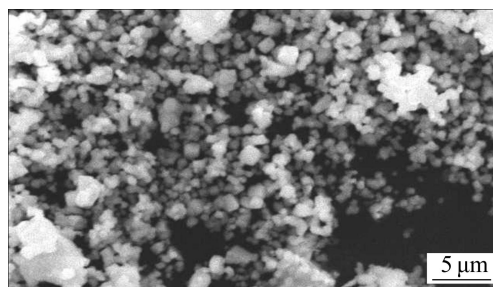
为了进一步确定样品的烧结温度, 将 EDTA-柠檬酸络合法和尿素燃烧法制备的两种粉末进行 X 射线衍射分析。图 2(a)所示为采用 EDTA-柠檬酸络合法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 前驱体粉末在 1 000 °C 焙烧 4 h 后所测得的 XRD 谱; 图 2(b)所示为采用尿素燃烧法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 前驱体粉末在 1 000 °C 焙烧 4 h 后所测得的 XRD 谱。从图 2 中可以看出, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的峰型尖锐、强度较高, 均已形成典型的钙钛矿晶型结构^[8-9]。但是, 采用尿素燃烧法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 有少量的副相 SrCrO_4 (PDF# 15-0356) 形成, 当烧结温度提高至 1 350

图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的 XRD 谱Fig. 2 XRD pattern of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$: (a) EDTA-citrate complexing method; (b) Urea combustion method

°C 时, 副相 SrCrO_4 才分解消失^[3]。采用 EDTA-柠檬酸络合法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 中未发现 SrCrO_4 相, 可能是因为 EDTA-柠檬酸具有更好的金属络合作用^[10]。由此可见, 当使用 EDTA-柠檬酸络合法时, 金属离子分散均匀并且反应发生在离子级, 在 1 000 °C 即可得到钙钛矿型的晶体粉末^[11]。

2.3 物相形态结构分析

图 3 所示为采用 EDTA-柠檬酸络合法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿粉末的 SEM 像。从图 3 可知, 制备了微米级的晶体粉末(1~2 μm), 粉体呈规则的块状, 并且具有多孔性和分散性^[12-13], 可见, EDTA-柠檬酸络合法可以提高该阳极的烧结活性^[14]。

图 3 采用 EDTA-柠檬酸络合法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的 SEM 像Fig. 3 SEM image of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by EDTA-citrate complexing method

2.4 热力学计算预测与实验验证

热力学计算分析是通过使用热力学软件 HSC Chemistry[®] 5.0 计算绘制 La-O-S 和 Cr-O-S 的三元体系相图, 来预测 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的耐硫性能。通过计算阳极在操作条件下的氧分压($p(\text{O}_2)$)和硫分压($p(\text{S}_2)$)(见表 1)确定在三元体系相图中的边界^[7]。其中进气成分(质量分数)如下: 3% H_2O 、10% H_2 、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ H_2S (其余为 N_2); 假设燃料的利用率为 90%, 则出气成分如下: 13% H_2O 、1% H_2 、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ H_2S (其余为 N_2)。其中: $p(\text{O}_2)$ 由反应式 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 中组分分压和反应平衡常数确定, $p(\text{S}_2)$ 由 $p(\text{O}_2)$ 和 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 及 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ 的反应平衡常数确定。分别绘制三元体系在 600、800 和 1 000 °C 下的相图(见图 4), 其中四边形围成的区域为操作条件下相图上所对应的区域。

从 La-O-S 的相图(图 4(a)~(c))可以看出, 在一定的 $p(\text{S}_2)$ 和 $p(\text{O}_2)$ 范围内, 可能存在 La_2O_3 、 LaS_2 、 La_2S_3 和 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 4 种化合物。在 3 个操作温度下, 操作边

表 1 操作条件下 O_2 和 S_2 的分压Table 1 Partial pressures of O_2 and S_2 under operating conditions

$t/^\circ\text{C}$	Partial pressure at inlet boundary/Pa			Partial pressure at outlet boundary/Pa		
	O_2	S_2 at $w(\text{H}_2\text{S})$ of 1×10^{-6}	S_2 at $w(\text{H}_2\text{S})$ of 1×10^{-2}	O_2	S_2 at $w(\text{H}_2\text{S})$ of 1×10^{-6}	S_2 at $w(\text{H}_2\text{S})$ of 1×10^{-2}
600	1.16×10^{-25}	2.19×10^{-16}	2.19×10^{-8}	2.18×10^{-22}	2.19×10^{-14}	2.19×10^{-6}
800	3.84×10^{-20}	2.20×10^{-14}	2.20×10^{-6}	7.20×10^{-17}	2.20×10^{-12}	2.20×10^{-4}
1 000	2.44×10^{-16}	5.28×10^{-13}	5.28×10^{-5}	4.59×10^{-13}	5.28×10^{-11}	5.28×10^{-3}

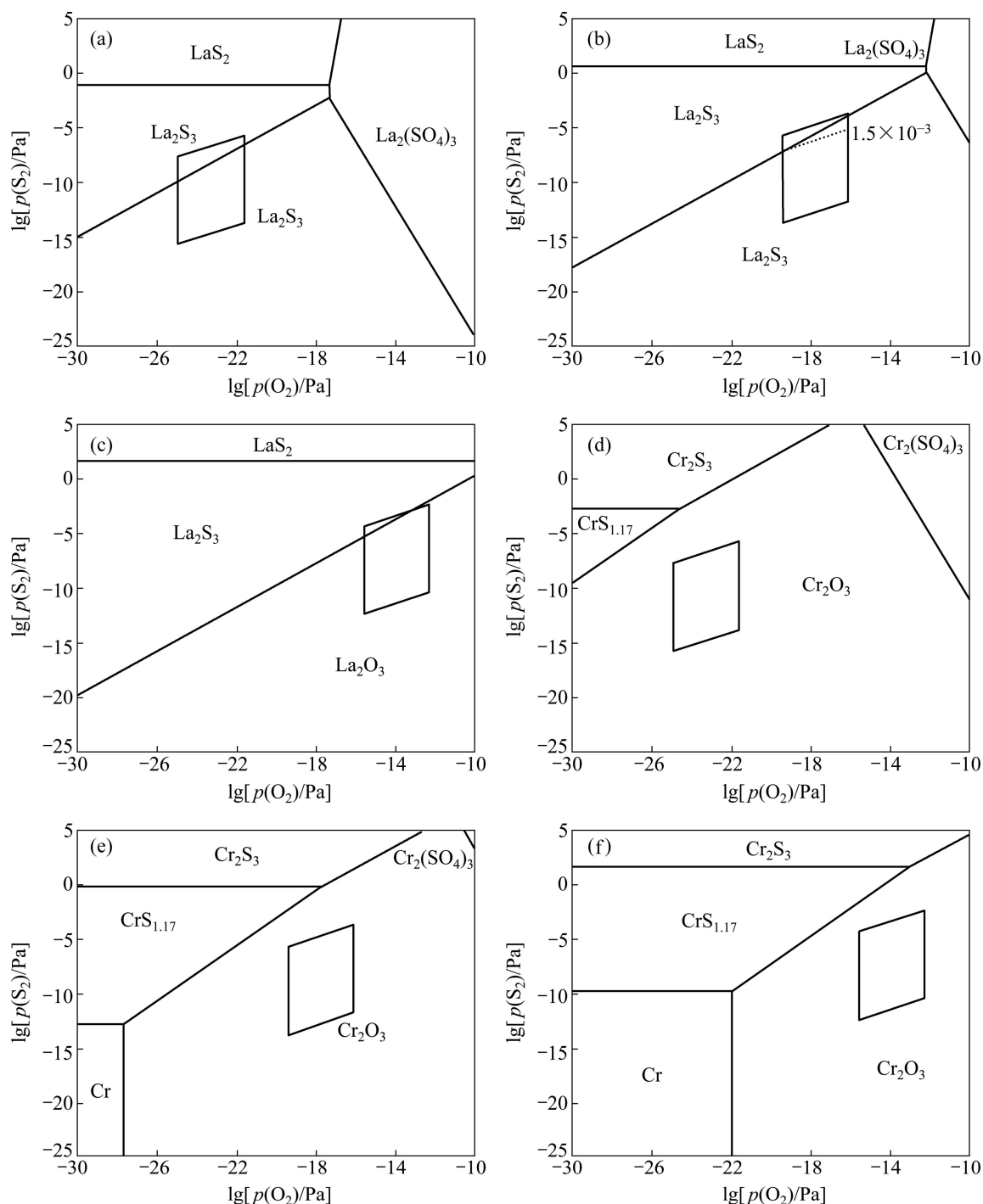


图 4 La-O-S 和 Cr-O-S 在各温度下的相平衡

Fig. 4 Phase equilibria of La-O-S and Cr-O-S at various temperatures: (a) La-O-S, 600 °C; (b) La-O-S, 800 °C; (c) La-O-S, 1 000 °C; (d) Cr-O-S, 600 °C; (e) Cr-O-S, 800 °C; (f) Cr-O-S, 1 000 °C

界所围成的四边形都位于 La_2O_3 和 La_2S_3 两个区域内, 且主要位于 La_2O_3 的区域, 在同一温度下, La_2S_3 区域面积的大小取决于 $p(\text{S}_2)$ 的值。随着温度的升高, $p(\text{S}_2)$ 增大, 但是在 La_2S_3 区域中的面积逐渐减小; 在同一操作温度下, 增大 $p(\text{O}_2)$ (即增大 $p(\text{H}_2\text{O})$) 可以减小边界四边形 La_2S_3 区域的面积。由图 4(b) 看出, 当 H_2S 进口浓度低于 1.5×10^{-3} 时, La 不会发生硫化。

从 Cr-O-S 的相图(图 4(d)-(f))中可以看出, 在一定的 $p(\text{S}_2)$ 和 $p(\text{O}_2)$ 范围内, 可能存在 4 种 Cr 的化合物, 分别是 Cr_2O_3 、 $\text{CrS}_{1.17}$ 、 Cr_2S_3 和 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。3 个温度下四边形区域均位于 Cr_2O_3 区域中, 因此, Cr 在操作条件下具有耐硫性能。由于元素 Sr 和 Y 的掺杂量较小, 在此不进行讨论。

硫化前后 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的红外光谱如图 5 所示。由图 5 可知, 硫化前后其红外光谱无明显变化。其中: $3\,450$ 、 $2\,361$ 和 $2\,342\text{ cm}^{-1}$ 处为 H_2O 的特征峰; $1\,650$ 、 $1\,390$ 和 849 cm^{-1} 处为 La_2O_3 的特征峰; 902 cm^{-1} 处为 SrO 的特征峰; 620 cm^{-1} 处为 Cr_2O_3 的特征峰。以上结果表明 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 在燃料电池的操作条件下具有一定的耐硫性能。

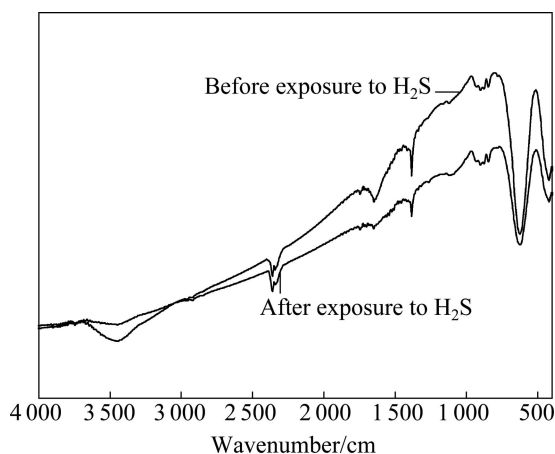


图 5 硫化前后 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ before and after exposure to H_2S

热力学计算预测结果表明 La 和 Cr 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 且 H_2S 含量低于 1.5×10^{-3} (质量分数) 时是稳定的, 此时 H_2S 不会对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的性能产生影响。但是, 硫化实验结果表明, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 阳极暴露在 1×10^{-2} (质量分数) H_2S 下也具有耐硫性能, 可能是因为在钙钛矿结构的 La 位和 Cr 位掺杂碱土金属元素与过渡金属元素, 提高了其在 H_2S 气氛下的化学稳定性^[15-16]。

3 结论

1) 采用 EDTA-柠檬酸络合法制备的钛矿型阳极催化剂 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 后具有典型的钙钛矿型结构, 得到的微米级粉末多孔, 分散性好, 无副相 SrCrO_4 的形成, 因此, 采用该合成方法能降低烧结温度。

2) 采用热力学软件计算出燃料电池的操作条件下所对应的 $p(\text{S}_2)$ 和 $p(\text{O}_2)$ 的范围, 确定在 La 和 Cr 相图上的区域, 从而对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3-\delta}$ 的耐硫性能进行预测。

3) 随着温度和 $p(\text{O}_2)$ 的升高, La 的耐硫性能有所提高; Cr 在各操作温度下都具有耐硫性。

4) 硫化前后阳极的红外光谱表明该阳极在燃料电池的操作条件下具有耐硫性能, 符合阳极催化剂的要求。

REFERENCES

- [1] SFEIR J. LaCrO_3 -based anodes: Stability considerations [J]. Journal of Power Sources, 2003, 18: 276-285.
- [2] JIANG San-ping, LIU Li, ONG K P, WU Ping, LI Jian, PU Jian. Electrical conductivity and performance of doped LaCrO_3 perovskite oxides for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2008, 176: 82-89.
- [3] DING Xi-feng, LIU Ying-jia, GAO Ling, GUO Lu-cun. Synthesis and characterization of doped LaCrO_3 perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 458: 346-350.
- [4] LIU Ming-fei, ZHAO Ling, DONG De-hua, WANG Song-lin, WU Juan-di, LIU Xing-qin, MENG Guang-yao. High sintering ability and electrical conductivity of Zn doped $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ based interconnect ceramics for SOFCs [J]. Journal of Power Sources, 2008, 177: 451-456.
- [5] WU Wen-chang, HUANG Jui-ting, CHIBA A. Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 5868-5874.
- [6] ZHU Xiu-fang, ZHONG Qin, ZHAO Xue-jun, YAN Han. Synthesis and performance of Y-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ as a potential anode material for solid oxygen fuel cells [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 1967-1971.
- [7] LOHSOONTORN P, BRETT D, BRANDON N. Thermodynamic predictions of the impact of fuel composition on the propensity of sulphur to interact with Ni and ceria-based

- anodes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175: 60–67.
- [8] GU Hong-xia, ZHENG Yao, RAN Ran, SHAO Zong-ping. Synthesis and assessment of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ as cathodes for solid-oxide fuel cells on scandium-stabilized zirconia electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183: 471–478.
- [9] ZHOU Xiao-liang, WANG Peng, LIU Li-min, SUN Ke-ning, GAO Zhi-qiang, ZHANG Nai-qing. Improved electrical performance and sintering ability of the composite interconnect $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191: 377–383.
- [10] GU Hong-xia, RAN Ran, ZHOU Wei, SHAO Zong-ping. Anode-supported ScSZ-electrolyte SOFC with whole cell materials from combined EDTA-citrate complexing synthesis process [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172: 704–712.
- [11] LI Shu-jun, GE Lin, GU Hai-tao, ZHENG Yi-feng, CHEN Han, GUO Lu-cun. Sinterability and electrical properties of ZnO-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolytes prepared by an EDTA-citrate complexing method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 94–98.
- [12] LAI B K, KERMAN K, RAMANATHAN S. Nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3/\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF/YSZ/LSCF) symmetric thin film solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 1826–1832.
- [13] RINGUEDE A, LABRINCHA J A, FRADE J R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 141/142: 549–557.
- [14] KIM J H, PARK Y M, KIM H K. Nano-structured cathodes based on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 3544–3547.
- [15] LI Ting-shuai, WANG Wei-guo. Sulfur-poisoned Ni-based solid oxide fuel cell anode characterization by varying water content [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 2066–2069.
- [16] ADIJANTO L, KÜNGAS R, BIDRAWN F, GORTE R J, VOHS J. Stability and performance of infiltrated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{x-\text{Fe}_{1-x}}\text{O}_3$ electrodes with and without $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ interlayers [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 5797–5802.

(编辑 陈卫萍)