

天然气中温 SOFC 阳极材料铒掺杂的氧化铈的制备与性能研究

郝红霞 刘瑞泉*

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成了新型中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阳极材料 $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) (EDC), 并采用共压-共烧结法制备了以 NiO-EDC 复合阳极为支撑、以 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) 为电解质、以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-GDC 为复合阴极为单电池。利用 XRD 和 SEM 等方法对阳极材料 EDC 进行了晶相结构、微观形貌和化学相容性等分析。在 400~700 °C 范围内, 以加湿天然气(3% H_2O) 为燃料气, 氧气为氧化气测试了电池的电化学性能。结果表明: EDC 阳极材料具有良好的孔道结构; 11 种不同阳极组成的单电池中 50%(质量分数)NiO-50%(质量分数) $\text{Ce}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{O}_3$ (E15C85) 阳极支撑的单电池具有最佳的电化学性能, 在 650 °C 时其最大电流密度为 $117.84 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和最大比功率为 $24.37 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 稀土氧化物; 铒掺杂的氧化铈; 电导率

中图分类号: O611.6; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1842-06

Preparation and Properties of Erbium-Doped Ceria (EDC) for IT-SOFC Anodes in Natural Gas

HAO Hong-Xia LIU Rui-Quan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: The article carried out the Sol-Gel Method to synthesize $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) (EDC) powders, as the anode materials of intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). The NiO-EDC anode-supported cells were fabricated by dry-pressing process using $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) as electrolyte and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) as cathode. The crystal forms, microstructures and chemical stability were investigated by XRD and SEM. The performances of single cells were tested by using humidified natural gas (3% H_2O) as fuel and oxygen as oxidant in the temperature range from 400 °C to 700 °C. The results show that the anode of the cell represents good open-framework; The 50% NiO-50% $\text{Ce}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{O}_3$ (E15C85) anode-supported cell demonstrates the best electrochemical performance among the eleven cells composed of different anodes. The maximum current density and power density are $117.84 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $24.37 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ tested at 650 °C respectively.

Key words: IT-SOFC; rare metal; erbium-doped ceria; electrical conductivity

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)由于具有能量转换效率高, 无腐蚀, 易实现热、电联供以及对环境污染小等优点而倍受关注。而碳氢燃料由于其低成

本、高能量、易于储运等优势, 直接采用碳-氢化合物作燃料是 SOFC 的发展趋势之一。但是当采用这些燃料时, 普遍使用的 Ni/YSZ 阳极材料中的 Ni 会促进阳极积碳反应的发生, 导致阳极堵塞。另外传统的 YSZ 电解质的运行温度太高 (一般在 1 000 °C

收稿日期: 2009-04-08。收修改稿日期: 2009-06-16。

国家自然科学基金资助项目(No.50662005)。

*通讯联系人。E-mail: liu.rq@163.com

第一作者: 郝红霞, 女, 32 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体氧化物燃料电池。

以上),这种高温运行带来了界面反应、电极烧结、热膨胀系数不匹配等一系列问题,同时对于材料的要求也相当严格^[1],所以开发碳-氢化合物为燃料的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阳极材料引起了国内外的高度重视。

CeO₂是具有萤石结构的氧化物,空间群为 *Fm3m*,熔点高,不容易烧结。在许多反应,包括碳氢化合物的氧化和部分氧化中,可以作为催化剂。CeO₂还具有阻止碳沉积和催化碳的燃烧反应的能力。同时,由于 CeO₂在还原性燃料气体中可被部分还原(Ce⁴⁺→Ce³⁺),因此与 YSZ 相比,CeO₂电子电导率更大,并且掺杂后的 CeO₂离子电导率将会大大提高,电极反应的面积可以进一步增大^[2],在中温(500~800 °C)下具有更高的开路电压和更低的极化过电位,已经成为人们研究的热点。Arai、Yahiro 和尹红艳等^[3-5]系统地研究了碱土金属氧化物掺杂的 CeO₂。许多研究者^[6-9]也对 CeO₂进行了稀土金属氧化物的掺杂实验。研究结果表明,对 CeO₂掺杂后,反应活性和稳定性更好,并且稀土氧化物的掺杂效果优于碱土氧化物。但目前研究中,将 Er³⁺掺杂到 CeO₂中并应用于 IT-SOFC 的阳极材料未见报道。

一般来说,若掺杂离子半径与晶格主体阳离子半径相近,在它替代主体阳离子时,将会引起晶格点阵的最微小膨胀或收缩,从而可降低掺杂阳离子与氧空位之间的结合焓,提高离子迁移率,进而得到较高的电导率^[10]。Er³⁺离子半径为 0.104 0 nm,与目前报道掺杂 CeO₂效果较好的 Sm³⁺(*r*=0.113 0 nm)、

Gd³⁺(*r*=0.111 0 nm)相比,其与晶格主体阳离子 Ce⁴⁺半径更为接近,应具有潜在的应用前景。本实验采用柠檬酸-硝酸盐溶胶-凝胶法制备了不同比例的 Er 掺杂的氧化铈(EDC)材料,与不同质量的 NiO 复合制备出不同组成的复合阳极。通过对其配方及性能的研究,探索获得 IT-SOFC 较高性能阳极材料的新途径。

1 实验部分

1.1 电池阳极材料的制备

EDC 粉体采用溶胶-凝胶法制备。按 Ce_{1-x}Er_xO₃ (*x*=0.00,0.10,0.15,0.20,0.25,0.30) 化学计量比,将分析纯的 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 和 Er(NO₃)₃·6H₂O 与适量 HNO₃ 溶液混合,加入 2.2 倍金属阳离子总物质的量的柠檬酸,以适量氨水调节溶液 pH 值到 7~8。在 70 °C 水浴中蒸发至形成透明溶胶,继续在 170 °C 烘干形成干凝胶。再将其置于瓷坩埚中 700 °C 加热分解成超细粉,将该粉体置于马弗炉中 800 °C 煅烧 2 h,自然冷却至室温,制备成 EDC 粉体。本文制备了 6 种粉体样品,代号分别为 CeO₂、E10C90、E15C85、E20C80、E25C75 和 E30C70。

Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}(GDC)、La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(LSCF)均采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备^[11,12]。

NiO 粉体采用 Ni(NO₃)₂ 热分解方法制备。

NiO 的质量分数为 10%~60% 的 NiO-EDC 阳极粉体均采用研磨混合法制备:将 NiO、EDC 粉体分别按表 1 比例混合,放置于玛瑙研钵体中,加入适量无水乙醇研磨至其完全挥发,再加入适量无水乙

表 1 单电池片组成表

Table 1 Composition of the cells

Cell	Composite anode / wt% (1.00 g)	Thickness of anode / mm	Electrolyte (0.25 g)	Thickness of electrolyte / mm	Composite cathode / wt%
A	NiO(50)-CeO ₂ (50)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
B	NiO(50)-E10C90(50)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
C	NiO(50)-E15C85(50)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
D	NiO(50)-E20C80(50)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
E	NiO(50)-E25C75(50)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
F	NiO(50)-E30C70(50)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
G	NiO(10)-E15C85(90)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
H	NiO(20)-E15C85(80)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
I	NiO(30)-E15C85(70)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
J	NiO(40)-E15C85(60)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)
K	NiO(60)-E15C85(40)	0.55	GDC	0.15	LSCF(60)+GDC(40)

醇,研磨,反复 5 次得到复合阳极粉体。

1.2 单电池的制备

1.2.1 阳极支撑的电解质片的制备

取 1.00 g 研磨好的阳极粉体置于模具中,平整物料表面,然后称取 0.25 g GDC 电解质置于阳极粉体上,于 120 MPa 轴向压力下压制成直径为 25 mm,厚为 1.23 mm 圆片。然后置于高温硅钼炉中,按给定升温速率($3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)升至 1250 $^{\circ}\text{C}$,焙烧 6 h,得到直径约为 21.6 mm,厚度约为 0.70 mm 的阳极支撑的单电池片。

1.2.2 涂布阴极材料制备单电池

将 LSCF 粉体与 GDC 粉体以 6:4 (w/w) 比例混合,加入适量无水乙醇,在超声波中分散震荡 1 h。待其混合均匀后,除去无水乙醇,再加入适量的由松油醇和乙烯纤维素 4:2(w/w)混合制成的粘结剂,制成阴极浆料。将制成的阴极浆料涂于阳极支撑的陶瓷片的电解质一侧,放置 72 h 自然风干,然后置于高温硅钼炉中于 1150 $^{\circ}\text{C}$ 二次烧结 2.5 h,得到厚度为 0.77 mm 单电池片(组成如表 1)。

1.3 样品结构与形貌分析

用日本 MAC 公司生产的 M18XCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对所制粉体 EDC 的物相进行结构分析,铜靶波长 0.1540 56 nm,扫描范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

使用德国 LEO-1430VP 型扫描电子显微镜(SEM)对样品横断面的显微结构进行微观形貌分析。

1.4 电池性能的测试

实验前,先将电池和铜导线之间用铂丝连接,然后将其用高温水泥胶固定在陶瓷管横断面上,用 Ag-Pt 网来收集电流。以湿天然气(3% H_2O)为燃料气,流速为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,氧气为氧化气,流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测试电池在 400~700 $^{\circ}\text{C}$ 的电化学性能。测试装置如图 1。

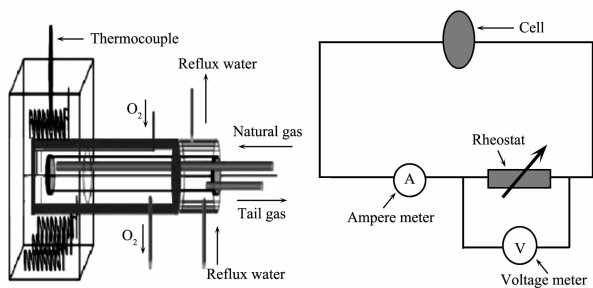


图 1 实验装置及测试电路图

Fig.1 Device diagram of the experiment and the circuit diagram of the experiment

2 结果与讨论

2.1 粉体结构物相分析

图 2 为粉体 EDC 在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 6 h 的 XRD 图。由图可看出,当 $x\leq 0.15$ 时,在 2θ 为 28.5° 、 33.0° 、 47.5° 、 56.3° 、 59.1° 、 69.5° 、 76.8° 、 79.2° 附近出现了明显的特征衍射峰,粉体的相结构为单一相的萤石型立方结构,未见其他物相,表明 Er 已固溶到氧化铈晶格之中。当 $x>0.15$ 时,粉体在 2θ 为 29.3° 、 33.9° 、 48.9° 附近出现明显的杂相,经过标定发现主要为 Er_2O_3 ,这说明 Er_2O_3 并未完全进入到 CeO_2 的体相中。上述结果表明,当 $x>0.15$ 时,Er 不能完全替代 Ce 进入到晶格中,过量的 Er 以 Er_2O_3 第二相形式与主相共存。因此可以初步判断,在本文的试验条件下,在 1250 $^{\circ}\text{C}$ Er 在 CeO_2 中的固溶限在 15mol% 以下。根据 Scherrer 公式: $D=0.89\lambda/(B\cos\theta)$,其中 D 是晶粒尺寸, λ 为铜靶的衍射波长(0.154 056 nm), B 为校正过的衍射峰的半峰宽, θ 为衍射峰的位置($2\theta^{\circ}$),计算得到样品的晶粒尺寸为 17.09 nm,并且不同掺杂比例样品的粒径一致,说明掺杂浓度对粒度的影响很小。表 2 列出了由晶胞参数程序计算得到的粉体 EDC 的晶格常数和晶胞体积。从表中可见,与纯 CeO_2 相比,经 Er 掺杂后的 EDC 样品晶格常数变大,晶胞体积增大,这是由于掺杂的 Er^{3+} ($r=0.1040\text{ nm}$) 相对 Ce^{4+} ($r=0.0970\text{ nm}$) 离子半径较大,导致晶格发生畸变所致。

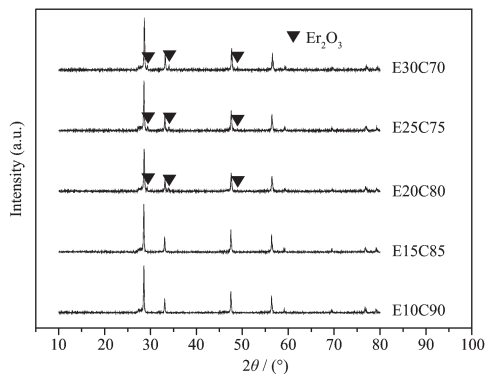


图 2 粉体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) 在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 6 h 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_2$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) powders sintered at 1250 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h

图 3 是用溶胶-凝胶法合成的 E15C85 前驱体物料在不同温度下烧结 2 h 后的 XRD 图。由图可看出,将 E15C85 前驱体物料在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2 h 后,中间相完全消失,可以获得单一相的立方萤石型结构。

表 2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_y$ ($x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) 的晶格常数

Table 2 Lattice constants of $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_y$ ($x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$)

x	Lattice constant a / nm	Lattice volume V / nm^3
0.00	0.541 100	0.158 43
0.10	0.541 134	0.158 46
0.15	0.542 962	0.160 07
0.20	0.542 326	0.159 51
0.25	0.541 472	0.158 76
0.30	0.540 647	0.158 03

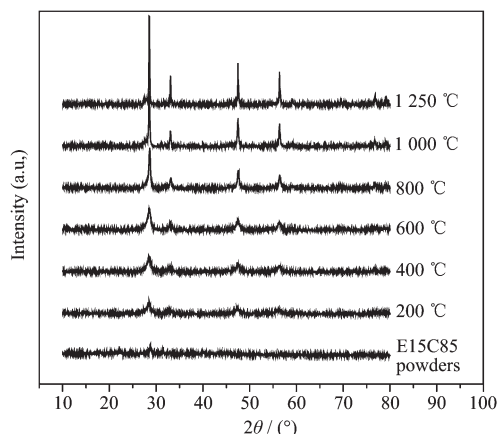


图 3 E15C85 的前驱体物料在不同温度下烧结 2 h 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the E15C85 powders sintered at different temperature for 2 h

2.2 粉体透射电镜分析

图 4 为 E15C85 粉体在 800 °C 恒温煅烧 2 h 并经适当研磨分散后粉体颗粒的 TEM 形貌图。如图所示, E15C85 粉体颗粒分散良好, 较少团聚, 颗粒为近球形多面体, 一般由 1 个或几个大小约 20 nm 的晶粒组成, 颗粒大小 20~70 nm, 平均约 50 nm。这种粒度均匀、细小、分散良好的粉体, 符合燃料电池阳极材料的理想要求。与根据 Scherrer 公式计算得

到的晶粒平均粒径为 17.09 nm 的结果有所偏差, 说明存在轻微团聚现象。

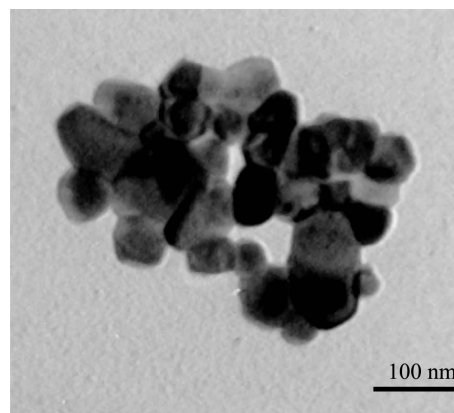


图 4 E15C85 粉体在 800 °C 恒温煅烧 2 h 后的 TEM 照片

Fig.4 TEM image of E15C85 powders calcined at 800 °C for 2 h

2.3 电池微观形貌分析

图 5 为单电池 C 各部分扫描电镜图。a、b 分别为复合阳极还原前、后横断面的扫描电镜图。由两个图比较可以看出: 还原后的 NiO-E15C85 金属陶瓷阳极试样的孔隙明显多于还原前 NiO-E15C85 烧结体, 这是由于 NiO 被氢气还原成 Ni 的过程中有氧的失去, 而氧的失去使得材料的结构变得疏松, 从而导致材料的孔隙增多。且还原后的 NiO-E15C85 金属陶瓷阳极试样的孔隙主要分布在 0.2~0.6 μm 或稍大。较大的孔有利于气体的快速扩散, 从而增大电池反应的速率, 降低电池的浓差极化过电位, 但是孔不宜过大, 否则容易导致材料结构疏松, 强度下降, 电极与电解质层难结合。较小的孔可以增大比表面积, 增加三相界面, 但是过小会增大气体的扩散阻力, 降低电池反应速率。理论上认为, 电极反应发生在电极的气体-金属-陶瓷三相界面 (TPB) 上^[13], 因此增加电极上的三相界面有利于电极

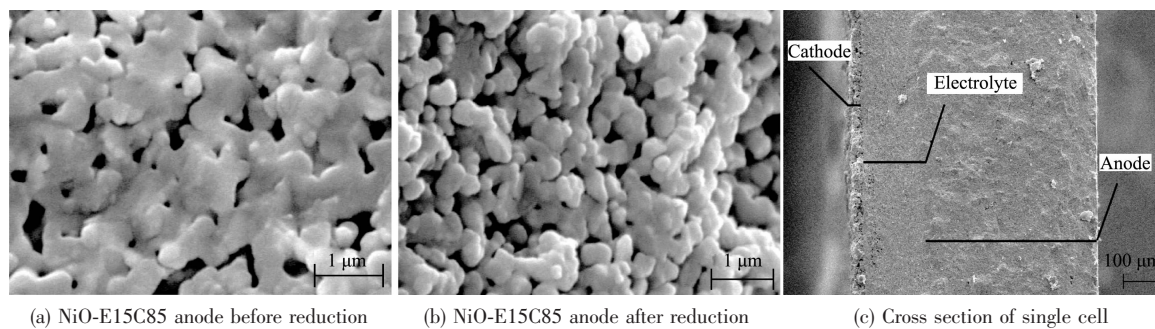


图 5 单电池 C 横断面扫描电镜图

Fig.5 SEM images of single cell C

反应,这就要求构成电极材料颗粒要细,混合均匀,在保证材料机械强度的基础上尽量增大孔隙率,且孔径适中。c 为单电池横断面扫描电镜图,从图中可以看到单电池断面平整,阴、阳电极侧与电解质侧烧结在一起,彼此融合,连接紧密,边界没有明显缝隙。这样的界面有利于降低电池的极化内阻,提高其工作效率。

2.4 单电池的电化学性能

图 6 是阳极为不同 NiO、E15C85 含量的电池的最大比功率-最高电导率图。由图中可见,电池的最大比功率和最高电导率随着阳极中 NiO 含量的增加而增大,呈现 S 形。当 NiO 的质量含量为 50%,即电池 C 具有最大的比功率和最高的电导率,分别为 $24.37 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.01123 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。与未经掺杂的 CeO_2 作为阳极材料即电池 A (最大比功率为 $12.66 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,最高电导率为 $0.00623 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)相比,经 Er^{3+} 掺杂后的 CeO_2 作为阳极材料其电池最大比功率和最高电导率均有大幅提高。然而,随着 NiO 的进一步增加,电池的比功率和电导率值开始减小。这可能是由于在 Ni 含量比较低的状态下,阳极中的金属相不能保证连续,材料以 E15C85 为连续陶瓷骨架。只有当材料的 Ni 含量达到一定的程度,金属相才能达到连续,从而使得电池表现出高的电导率。但是并不是金属 Ni 越多越好,因为过多的金属

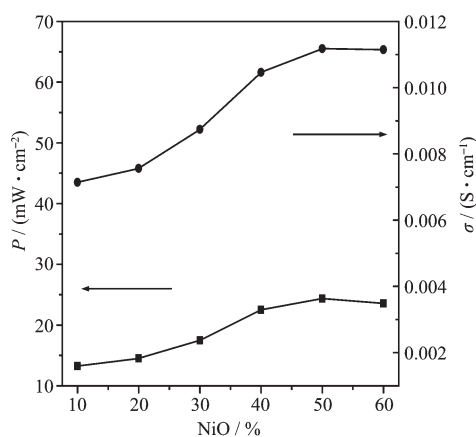
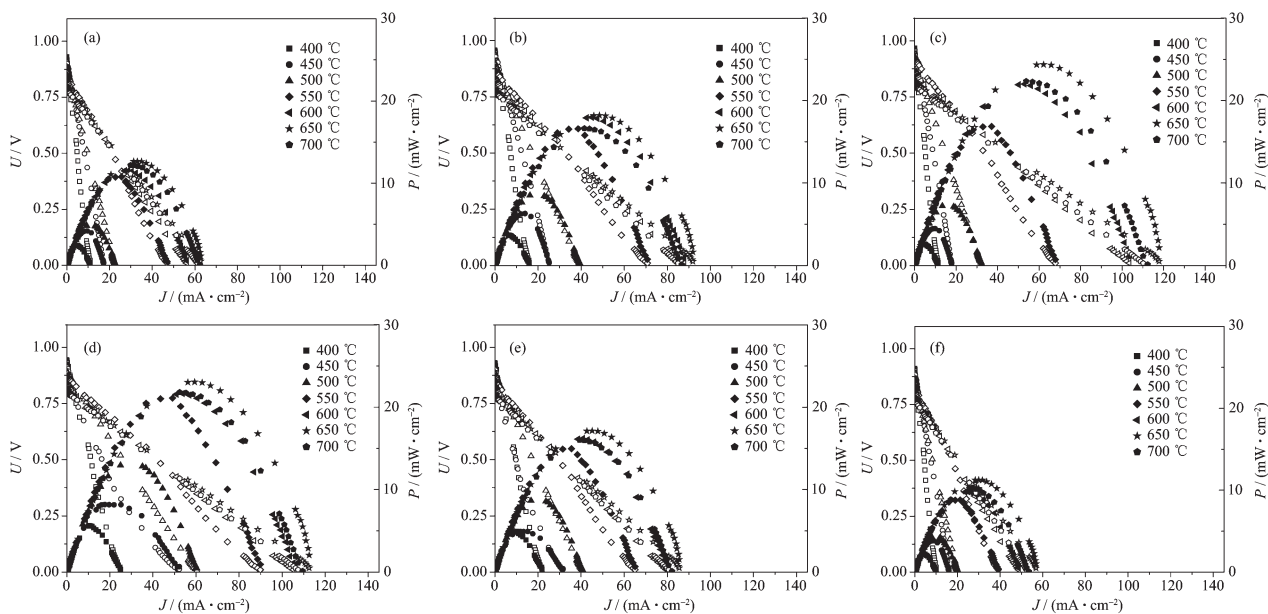


图 6 NiO、E15C85 不同复合比的单电池最大比功率-最高电导率图

Fig.6 Diagram of maximum power density and conductivity for the different composite single cells

成分容易导致阳极的高温烧结,使孔隙封死而阻碍气体扩散,导致电池的电化学性能下降,这是当阳极材料中 NiO 的质量含量高于 50%时,电化学性能反而降低的原因。同时,过多的金属成分也降低了电极与电解质层的烧结兼容性和热膨胀率相近性。因此, NiO 的最佳添加比例应该选择在 50%左右。

图 7 是阳极为不同 Er 掺杂比的电池在不同温度下的电流密度-电压、电流密度-比功率图。从图



Explanation: The solid dots show the relation between current density and power density tested at different temperature, and the hollow ones show the relation between current density and voltage tested at different temperature

图 7 Er 不同掺杂比的单电池在不同温度下的电化学性能

Fig.7 Electrochemical performance of cell A(a), B(b), C(c), D(d), E(e) and F(f) tested at different temperatures

中可以看到,不同掺杂比的单电池随着温度的升高,电流密度和比功率随之增大,在 650℃时,电流密度和比功率达到最大值。温度继续升高达到 700℃时,电池的电化学性能出现衰减,主要原因被认为是高温运行时 Ni 粒的粗化或烧结造成的三相界面和电导率的减小。由图中可见,当 Er 的掺杂比为 15mol%,即电池 C 具有最大的电流密度和比功率,分别为 $117.84 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $24.37 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这可能是由于掺杂离子浓度对稀土复合氧化物电导率的影响。 CeO_2 基化合物电导率与掺杂剂引进的氧缺位浓度有关。理论上,掺杂剂浓度愈高电导率也就愈高,但事实上,由于掺杂剂在晶格中的固溶度是一定的,以及氧缺位增加到一定程度后,缺位缔合等因素而使电导减小。

3 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了不同 Er 掺杂比的 CeO_2 粉体。当 $x \leq 0.15$ 时,粉末的相结构为单一的萤石型立方结构。当 $x > 0.15$ 时,粉末的衍射峰中出现明显的杂相,表明 Er 在 CeO_2 中的固溶限在 15mol% 以下。

(2) E15C85 材料在 800℃下烧结 2 h 后,物料中间相消失,可以获得单一相的立方萤石型结构,说明具有较好的烧结性能。

(3) 采用共压-共烧结法制备出的 $\text{NiO}(50)\text{-E15C85}(50)/\text{GDC/LSCF-GDC}$ 单电池,电极与电解质之间结合紧密,电池阳极具有良好的孔隙结构。

(4) 制备的单电池 $\text{NiO-EDC/GDC/LSCF-GDC}$,当 Er 的掺杂比为 15mol%, NiO:EDC 质量复合比为 5:5 时具有最佳电化学性能,在 650℃时最大电流密度和功率密度分别达到 $117.84 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $24.37 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

(5) 与未经掺杂的 CeO_2 作为阳极材料即电池 A [$\text{NiO}(50)\text{-CeO}_2(50)/\text{GDC/LSCF-GDC}$]相比,经 Er^{3+} 掺杂后的 CeO_2 作为阳极材料即电池 C [$\text{NiO}(50)\text{-E15C85}$

(50)/ GDC/LSCF-GDC]的最大比功率和最高电导率均有大幅提高。

参考文献:

- [1] FANG Xiao-Hong (方小红), DONG Qiang (董强), SHEN Yu-Hua (沈玉华). *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, 2002, **30**(增刊):22~25
- [2] CHENG Ji-Gui(程继贵), DENG Li-Ping(邓丽萍), MENG Guang-Yao (孟广耀). *Ordn. Mater. Sci. Eng.(Bingqi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, 2002, **25**(6):45~49
- [3] Yahiro H, Ohuchi T, Eguchi K, et al. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**:1036~1041
- [4] Arai H, Kunisaki T, Shimizu Y, et al. *Solid State Ionics*, 1986, **20**:241~248
- [5] YIN Hong-Yan(尹红艳), LI Shao-Yu(李少玉), ZHU Wei(朱威), et al. *J. Rare Earths(Zhongguo Xitu Xuebao)*, 2005, **23**(3):317~320
- [6] Riess I, Braunshtein D, Tannhauser D S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, **64**:479~485
- [7] Yahiro H, Eguchi K, Arai H. *Solid State Ionics*, 1989, **36**:71~75
- [8] Yahiro H, Baba Y, Eguchi K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**(8):2077~2080
- [9] SUN Fan (孙凡), LIU Rui-Quan (刘瑞泉), WANG Ji-De (王吉德), et al. *Chinese J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, 2007, **31**(6):462~464
- [10] YANG Jian-Ping(杨建平), CHEN Zhi-Gang(陈志刚), LI Xia-Zhang(李霞章), et al. *Chinese J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, 2006, **30**(8):684~688
- [11] Liu R Q, Xie Y H, Wang J D, et al. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(1/2):73~76
- [12] Liu J B, Anne C C, Paulson S, et al. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(3/4):377~387
- [13] MA Zi-Feng (马紫峰), HUANG Bi-Chun (黄碧纯), LIAO Xiao-Zhen (廖小珍), et al. *Chinese J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, 1999, **23**(3):164~166, 197