

新型复合支撑体共烧制备致密 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ 连接体薄膜

王松林^{1,2}, 凤 仪², 王东生¹, 孟广耀³

(1. 铜陵学院 机械工程系, 铜陵 244061; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009; 3. 中国科学技术大学 材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 为了解决固体氧化物燃料电池(SOFC)陶瓷连接材料的低成本制备难题, 设计了与 LaCrO_3 基连接材料和 Ni 基阳极均具有良好烧结匹配性能的新型复合材料 $\text{NiO}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ (LCC97)作为管式 SOFC 的支撑体. 详细研究了 NiO 含量(5wt%、25wt%、50wt%、75wt%)对复合支撑体的烧结性能、微观组织、孔隙率、电导性能、热膨胀系数等的影响, 结果表明: LCC97 与 NiO 具有优良的烧结和化学匹配性能, $\text{NiO}/\text{LCC97}(1:1, \text{wt}\%)$ 具有最优的综合性能. 以其为支撑体, 采用浆料浸渍法制备 LCC97 湿膜, 1400℃空气条件下共烧, 获得了致密 LCC97 连接材料薄膜.

关 键 词: 铬酸镧; 连接材料; 共烧; 固体氧化物燃料电池

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Fabrication of Dense $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ Interconnect Membrane on Novel SOFC Composite Support by Co-firing

WANG Song-Lin^{1,2}, FENG Yi², WANG Dong-Sheng¹, MENG Guang-Yao³

(1. Department of Mechanical Engineering, Tongling University, Tongling 244061, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Developing cost-effective methods to prepare dense ceramic interconnect membrane for tubular solid oxide fuel cell (SOFC) stacks is currently considered as a major technical obstacle. In order to improve the co-firing compatibility of SOFC support with both LaCrO_3 -based interconnects and Ni-based anodes, double-phase composite $\text{NiO}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ (LCC97) was designed and then examined as novel SOFC support. Sintering character, microstructure, porosity, electrical conductivity and thermal expansion coefficient of the $\text{NiO}/\text{LCC97}$ composites were investigated in detail as a function of NiO content (5wt%, 25wt%, 50wt% and 75wt%). Results indicate that the interconnect material LCC97 has desirable chemical and sintering compatibility with NiO. The $\text{NiO}/\text{LCC97}$ composite with weight ratio of 1:1 has excellent overall performance which can sufficiently meet the requirements for tubular SOFC support. By using a simple and cost-effective drop-coating/co-firing process, dense LCC97 interconnect thin membrane is successfully prepared on the novel $\text{NiO}/\text{LCC97}(1:1)$ composite support. This work provides a simple technical solution for dense LaCrO_3 -based interconnect fabrication for tubular SOFC stacks.

Key words: lanthanum chromite; interconnect; co-firing; SOFC

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有能量转换效率高和对环境友好等特点, 受到了广泛关注^[1-2]. 为

了获得具有实用价值的高输出功率, 需要用连接材料将多个 SOFC 单电池串联起来组成电池堆. 在

收稿日期: 2011-11-20; 收到修改稿日期: 2012-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(21171131); 安徽省自然科学基金(1208085QE84)

National Natural Science Foundation of China (21171131); Anhui Provincial Natural Science Foundation (1208085QE84)

作者简介: 王松林(1973-), 男, 博士, 讲师. E-mail: wsl-hf@126.com

SOFC 的工作温度下(600~1000℃), 连接材料一面处于氧化性气氛中(空气极), 另一面处于还原性气氛中(燃料极), 在两极之间起到传输电子和分隔气体的作用, 因此, 连接材料的工作环境极为苛刻, 需要满足一系列特殊的性能要求^[3]. 现在只有极少的氧化物陶瓷可以满足这些苛刻的性能要求. 中低温运行的平板型 SOFC 可使用高温合金作为连接材料, 但对于高温运行的管式 SOFC 只能使用陶瓷连接材料.

LaCrO₃ 是最有希望的 SOFC 陶瓷连接材料^[4-6], 但是它在空气中烧结性能差、中低温下电导率低. 通过系列改性研究可以使 LaCrO₃ 基连接材料达到在 SOFC 电池堆中的使用要求. 例如, 通过控制少量的 Cr 缺位, 可以显著促进 LaCrO₃ 材料在空气中的烧结和电导性能. Cr 缺位量为 0.03 时, La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-δ} (LCC97) 具有最佳的综合性能^[6]. 当前, 连接材料所面临的更大难题是如何开发利用低成本的制备技术(如共烧技术)来实现薄膜化的制备. 美国西屋电气公司先后采用化学气相沉积(CVD)和电化学气相沉积技术(EVD)在管式 SOFC 上制备了掺杂 LaCrO₃ 致密薄膜; 美国 SWPC 公司则利用等离子喷涂技术制备了致密 LaCrO₃ 连接材料^[7-8]. 但是这些技术成本高, 严重限制了其商业化应用.

管式 SOFC 有阴极支撑、阳极支撑和多孔支撑体支撑等几种构型. 目前常用阴极材料的致密化烧结温度远低于陶瓷连接材料, 因此在多孔阴极上共烧制备连接材料并不可行. SOFC 阳极材料与连接材料之间存在着烧结匹配和化学相容性等难以克服的问题, 因此以阳极为支撑体共烧制备连接材料薄膜至今也未获得突破性进展. 多孔支撑体支撑的管式 SOFC 需要在多孔支撑体上同时制备连接材料层和阳极层, 因此支撑体材料要与陶瓷连接材料和阳极材料之间都具备良好的烧结匹配和化学相容性能. 如果将连接材料和 Ni 基阳极中的 Ni 同时引入到管式 SOFC 的支撑体中, 将会大大促进支撑体与连接材料、支撑体与阳极之间的烧结匹配和化学相容性能. 本工作将具有优良综合性能 LCC97 连接材料与 NiO 进行复合, 设计制备一种新型双相复合材料 NiO/LCC97 作为管式 SOFC 的支撑体, 详细研究不同 NiO 含量对复合材料烧结性能、孔隙率、微观组织、电导及热膨胀性能的影响, 选择最优配比作为支撑体, 采用浆料浸渍法进行双层共烧制备了 LCC97 连接材料薄膜.

1 实验

1.1 试样制备

按照 La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-δ}(LCC97)的化学计量比配料, 使用自燃烧工艺来合成高活性粉体^[5], 自燃烧形成的黑色粉末前驱体在 800℃下煅烧 2 h. 将 NiO 粉体(兰州金川金属材料技术有限公司)与 LCC97 粉体按一定比例混合 (NiO 含量分别为 5wt%、25wt%、50wt%、75wt%和 100wt%), 以乙醇为介质球磨 24 h 后干燥, 在单轴油压机上, 360 MPa 压力下分别压制成片状(φ15 mm×0.8 mm)和大条状(50 mm×5 mm×1.8 mm)坯体. 作为薄膜制备支撑体的片状坯体中另加入 20wt%淀粉作为造孔剂, 1000℃下预烧 2 h. 条形试样在 1400℃空气中烧结 4 h, 随后在纯 H₂ 中 750℃下还原 3 h. 加热速率恒定为 100 °C/h.

1.2 浆料浸渍法制备 LCC 连接材料薄膜

浆料浸渍法是一种高可靠性的薄膜制备技术, 已经成功用于制备致密 SOFC 电解质薄膜^[9-10]. 本实验中将 LCC97 粉体、分散剂、粘结剂和乙醇混合球磨 24 h, 得到稳定的浆料. 利用浆料浸渍涂膜法, 在经过 1000℃预烧后的片状坯体上制备 LCC97 湿膜, 自然干燥, 再置于高温炉中 1400℃烧结 4 h. 400℃以下升温速率设定为 1 °C/min, 400℃以上为 2 °C/min.

1.3 性能表征

在 Philips PW 1730 型 XRD 衍射仪上进行粉体和烧结试样的相分析. 烧结样品相对密度用 Archimedes 排水法测量. 用 KYKY 1010B 型(China)扫描电镜进行样品微结构观察. 使用四端子测量技术(HP 万用表, 型号 34401)在纯 H₂ 中 500~850℃范围内测量条状烧结样品的电导率. 使用热膨胀仪(SHIMADZU50)测定试样在空气中的热膨胀系数, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度由室温到 1000℃. 利用实验用泡点仪(中国科学技术大学固体化学与无机膜研究所), 对双层共烧并还原后的连接材料薄膜进行氮气渗透性能测试, 氮气测试压力范围为 0.1~1.0 MPa.

2 结果与讨论

2.1 NiO/LCC97 复合材料的性能研究与表征

2.1.1 XRD 相结构分析

图 1 为 LCC97、NiO 粉体及 NiO/LCC97(1:1, wt%)复合材料 1400℃烧结样品的 XRD 图谱. 在

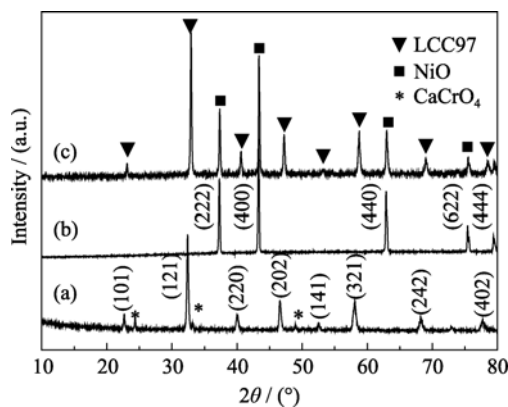


图1 粉体及烧结样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the powders and sintered specimen (a) LCC97 powder; (b) NiO powder; (c) NiO/LCC97 (1:1) sintered at 1400°C for 4 h

800°C煅烧后的 LCC97 粉体呈钙钛矿结构, 但粉体中存在着少量的 CaCrO_4 第二相. 文献[11-12]报道, 在 650~1150°C 的温度范围内煅烧的 $\text{La}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ 粉体会出现脱溶出来的 CaCrO_4 相, 本实验结果与上述报道的结果相一致. 图 1(c)中只出现了 NiO 和 LCC97 纯钙钛矿相的衍射峰, 没有其它杂相的衍射峰, 表明经 1400°C 烧结, LCC97 粉体中 CaCrO_4 相已完全分解, 形成纯钙钛矿相结构. 但与图 1(a)相比, 图 1(c)中 LCC97 的衍射峰向高角度发生少量偏移, 如(121)晶面所对应的主强峰由 32.448° 偏移至 32.923°. LCC97 中存在着少量的 Cr 缺位(3mol%), 在 1400°C 高温烧结时, NiO 中部分 Ni 会进入到 LCC97 钙钛矿结构的 Cr 空位处, 形成 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 相, 使得 LCC97 产生少量的晶格畸变, 因此衍射峰发生了少量的偏移. 由 XRD 图谱可以看出, 在 SOFC 制备条件下, LCC97 与 NiO 之间具备良好的化学相容性.

2.1.2 相对密度和 SEM 微结构分析

NiO 含量对 NiO/LCC97 复合材料烧结样品相对密度及还原后孔隙率的影响见图 2 所示. LCC97 粉体具有良好的烧结性能, 1400°C 烧结 4 h 即可获得 94.2% 的高致密度. 当分别掺入 5wt%、25wt% 和 50wt% 的 NiO 时, 复合材料的烧结致密度较 LCC97 粉体有所增加, 分别达到了 94.6%、96.2% 和 96%, 表明 NiO 对 LCC97 粉体的烧结起到了促进作用. Bao 等^[13]的研究表明: 将 NiO 掺入 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ 在 1450°C 烧结时, 少量的 Ni 原子会进入到 Cr 的位置形成 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 相, 有利于材料的烧结. 本实验结果证明 NiO 与 LCC97 也具有好的烧结匹配性能.

随着 NiO 含量的增加, 复合材料的烧结致密度

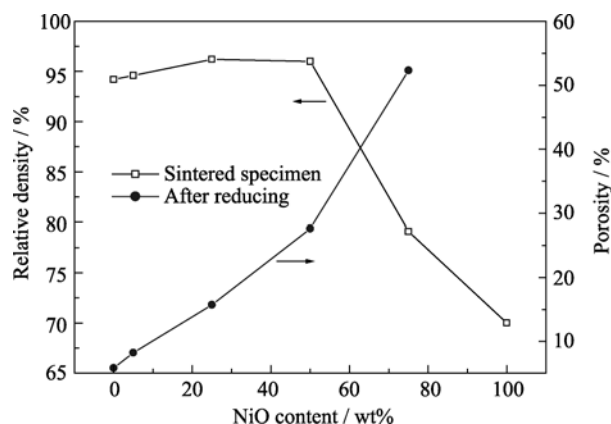


图2 NiO/LCC97 烧结样品的相对密度及还原后的孔隙率与 NiO 含量之间的关系

Fig. 2 Effect of NiO content on the relative densities of NiO/LCC97 sintered samples and the porosity after reducing

开始下降, NiO 含量为 75wt% 时复合材料的致密度只有 79.1%. NiO 本身的烧结性能很差, 在 1400°C 烧结只能达到 70% 的致密度(见图 2 所示). 随着 NiO 含量的增加, LCC97 无法在基体中形成连续相, 因此复合材料的烧结致密度下降.

由于 NiO 还原为金属 Ni 时会产生一定量的体积收缩, 因此复合材料还原后的空隙由两部分组成, 即烧结时形成的空隙和 NiO 还原所形成的空隙. 由图 2 可以看出, 随着 NiO 含量的增加, 复合材料还原后的孔隙率显著增加. NiO 含量为 50wt% 时, 还原后的孔隙率可达 27.6%. 高的孔隙率有利于燃料气的通过与阳极接触. NiO/LCC97 复合材料 1400°C 烧结 4 h 后的断面 SEM 照片如图 3 所示. NiO 含量为 5wt% 时, 复合材料烧结后粒子尺寸约 1~3 μm , 相互之间结合紧密, 无明显针孔等缺陷存在, 表明材料已烧结致密(图 3(a)). NiO 含量增加到 50wt% 时(图 3(c)), 基体中粒子尺寸明显增大, 约 3~6 μm , 颗粒之间的边界不明显, 这两种微观形貌的对比再次证明 NiO 与 LCC97 之间具有良好的烧结匹配性能. 当 NiO 含量进一步增加到 75wt% 时, 由于基体中 LCC97 相不能形成连续网络, 因此在烧结粒子之间存在着大量的间隙和孔洞(图 3(e)). 图 3(b, d, f)为还原后复合材料的微观形貌照片. 由于 NiO 还原形成多孔的金属 Ni 粒子, 因而在试样中产生均匀细小的多孔结构. 随着 NiO 含量的增加, 基体中这种多孔结构逐渐增多, 样品的孔隙率增大.

2.1.3 电导率

NiO/LCC97(1:1, wt%)复合支撑体在纯 H_2 中充分还原后, 500~850°C 间纯氢中的电导率见图 4 所示. 可以看出, 样品的电导率随着温度的升高而减小, 呈现出明显的金属电导特性. LCC97 在还原性气氛

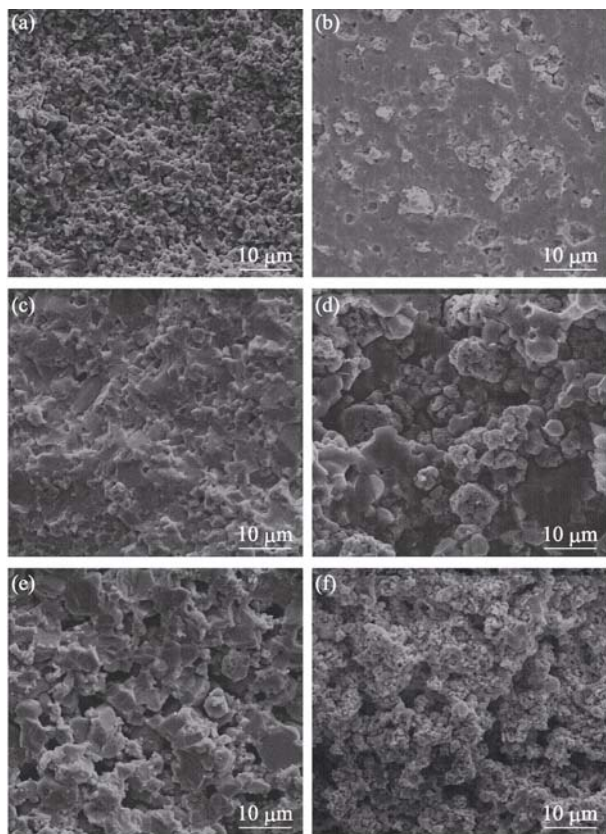


图3 NiO/LCC97 复合材料在 1400℃ 烧结 4 h 后的断面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the fracture surfaces of the NiO/LCC97 composites sintered at 1400℃ for 4 h (a,b) 5wt% NiO; (c,d) 50wt% NiO; (e,f) 75wt% NiO; (a), (c), (e) before reducing; (b), (d), (f) after reducing

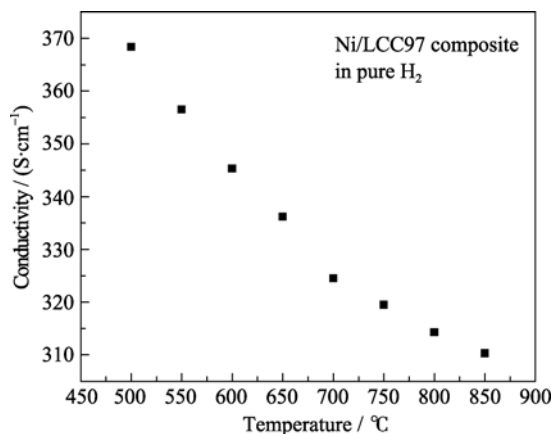


图4 Ni/LCC97 复合支撑体在纯氢中的电导率

Fig. 4 Electrical conductivity of Ni/LCC97 composite support in pure H₂

下的电导率较低, 只有约 2~3 S/cm^[5], 因此复合材料的电导率主要由基体中金属 Ni 的电导性能决定。当基体中 NiO 含量达 50% 时, 还原后基体中的 Ni 仍然能保持连续的网络结构, 因此 NiO/LCC97 复合材料的电导率较高, 在 700℃ 下达到 324.6 S/cm, 完

全能够满足作为管式 SOFC 支撑体的集电性能要求。

2.1.4 热膨胀系数

为了尽可能地减小 SOFC 在制备和操作条件下所产生的热应力, 支撑体的热膨胀数(TEC)要尽可能与其他 SOFC 组件相匹配。图 5 为不同 NiO 含量的 NiO/LCC97 复合材料在 30~1000℃ 空气中的热膨胀曲线。计算 250~1000℃ 间的曲线斜率可以得到, 当 NiO 含量为 5wt%、25wt%、50wt% 和 100wt% 时, 复合材料的 TEC 分别为 $10.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $11.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $12.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $14.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。LCC97 的 TEC 为 $11.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[5], 掺入 5wt% NiO 时 TEC 降低到 $10.8 \times 10^{-6}/\text{K}$, 这是由于少量的 Ni 进入到了 LCC97 中, 形成 $\text{La}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 相, 使材料的 TEC 较 LCC97 有所降低。由于 NiO 的 TEC ($14.3 \times 10^{-6}/\text{K}$) 高于 LCC97, 因此随着 NiO 掺入量的增加, NiO/LCC97 复合材料的 TEC 逐渐增加。NiO/LCC97(1:1) 的 TEC 为 $12.7 \times 10^{-6}/\text{K}$, 与 NiO/YSZ 阳极($\text{TEC} \sim 12.8 \times 10^{-6}/\text{K}$)、LCC97 连接材料的热膨胀系数均相接近, 表明 NiO/LCC97(1:1) 支撑体与其他电池组件之间具有较好的热匹配性能。

2.2 LCC97 致密薄膜的制备及表征

以上结果表明 NiO/LCC97(1:1) 双相复合材料具有优良综合性能, 完全能够满足作为管式 SOFC 支撑体的性能要求。采用浆料浸渍法, 在 NiO/LCC97 支撑体上制备 LCC97 湿膜, 自然干燥后在 1400℃ 烧结 4 h。图 6 所示为在 NiO/LCC97(1:1) 支撑体共烧制备的 LCC97 薄膜断面和表面的微观形貌照片(还原后), 从图中可以看出, 连接体薄膜厚度为 20 μm, 晶粒细小均匀, 相互之间接触紧密; 薄膜表面平整光洁, 表面晶粒间有很少量的显微缝隙存在, 这可能与烧结时薄膜表面 Cr 的过量挥发影响到晶粒间

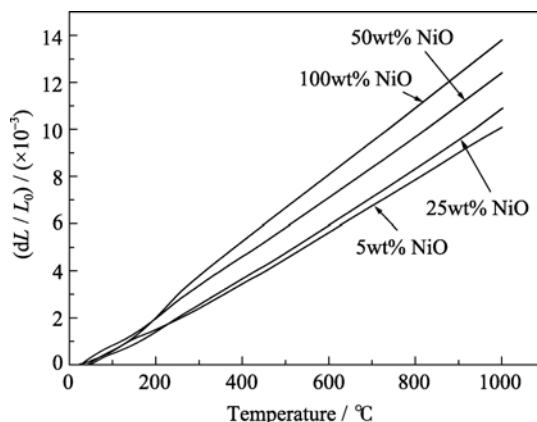


图5 不同 NiO 含量的 NiO/LCC97 复合材料的热膨胀曲线
Fig. 5 Thermal expansion curves of NiO/LCC97 composites with different NiO contents

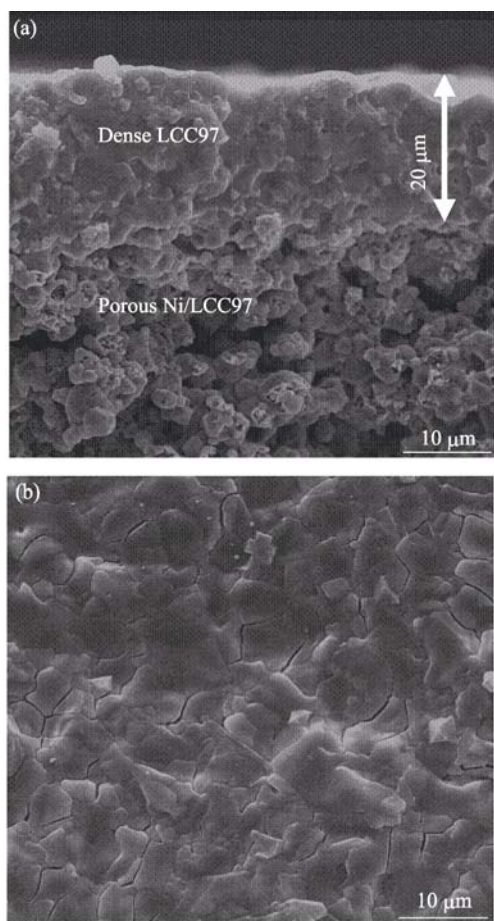


图6 在 NiO/LCC97 (1:1, 20%淀粉)支撑体上共烧制备的 LCC97 薄膜的微观形貌

Fig. 6 Microstructure of LCC97 membrane co-fired on NiO/LCC97 (1:1, 20% cornstarch) support (after reducing): (a) fracture surface and (b) surface

的烧结融合有关,但薄膜基体中无明显裂纹、针孔等缺陷,表明 LCC97 连接材料薄膜已完全烧结致密。

为了进一步验证所制备的连接材料薄膜的致密性,利用泡点仪对与还原后的 LCC97 薄膜进行了氮气渗透性能测试。在最大为 1 MPa 的压力下保持 24 h,样品未发生氮气泄漏,表明 LCC97 薄膜中没有导致氮气泄漏的缺陷存在。图 7 为 LCC97 薄膜表面的 XRD 图谱,薄膜具有纯的正交钙钛矿相结构,表明在双层共烧条件下 LCC97 薄膜中没有产生杂相。以上实验结果表明,采用这种低成本的浆料浸渍/共烧工艺完全能够在 NiO/LCC97 复合支撑体上成功制备致密 LCC97 连接材料薄膜。

连接材料不仅串接单电池的两极,而且还起着密封气体的作用,因此必须具备相当高的致密度。铬酸镧连接材料中 Cr 组分的蒸气压较高,烧结过程中容易挥发,在颗粒颈部形成了 Cr_2O_3 薄层,阻碍了粒子间的相互接触和进一步长大,从而导致连接

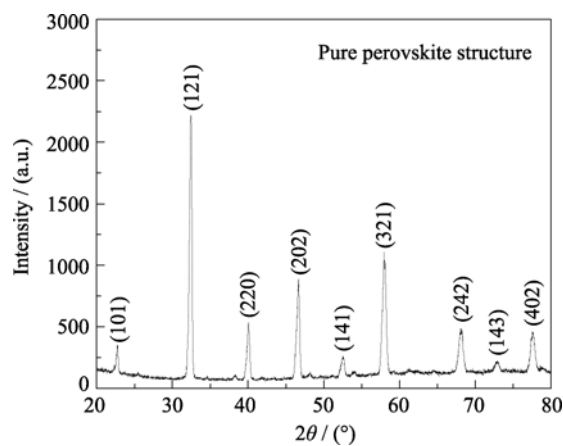


图7 与 NiO/LCC97 支撑体共烧的 LCC97 薄膜表面 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of the LCC97 interconnect membrane co-fired on NiO/LCC97 support

材料致密化烧结困难^[14-15]。当连接材料以薄膜形态在空气中烧结时,由于比表面积增大,薄膜中 Cr 的挥发较块体严重的多;另外,烧结过程中产生的液相会在多孔支撑体的毛细管力作用下发生部分流失,从而严重影响到薄膜的烧结致密化。

NiO/LCC97(1:1)支撑体与 LCC97 薄膜之间具有良好的烧结匹配性能。用 NiO/LCC97(1:1)来作为连接材料薄膜的支撑体时,薄膜和衬底中都含有 Cr 组分,可以看作一个含 Cr 的整体,Cr 元素的挥发发生在整个块体当中,因此在空气条件下高温烧结时,连接材料薄膜上的过度 Cr 挥发就会受到了一定程度的抑制。支撑体中的 LCC97 烧结过程中也会产生液相,因而会阻碍薄膜烧结时液相的流失。正是这些原因使得能够通过廉价的共烧工艺在 NiO/LCC97 复合支撑体上成功制备 LCC97 致密薄膜。

3 结论

NiO 与 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$ (LCC97)连接材料之间具有良好的化学和烧结匹配性能。XRD、微结构、电导率、热膨胀等系列测试表明 NiO/LCC97 复合材料在质量比为 1:1 时的综合性能最优,孔隙率达到 27.6% (还原后),700℃氢气中电导率达 324.6 S/cm,热膨胀系数(TEC)为 $12.7 \times 10^{-6}/\text{K}$,与 NiO/YSZ 阳极及 LCC97 连接材料的 TEC 均相接近,表明该复合材料完全能够满足管式 SOFC 支撑体的性能要求。以这种与阳极材料和连接材料均具有良好烧结匹配性能的新型复合材料为支撑体,采用浆料浸渍法制备 LCC97 湿膜,1400℃空气条件下共烧,获得了致密连接材料薄膜。

参考文献:

- [1] Liu Q, Dong X H, Xiao G L, *et al.* A novel electrode material for symmetrical SOFCs. *Advanced Materials*, 2010, **22(48)**: 5478–5482.
- [2] BI Lei, TAO Ze-Tian, PENG Ran-Ran, *et al.* Research progress in the electrolyte materials for protonic ceramic membrane fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(1)**: 1–7.
- [3] GUO Xiao-Xia, ZHENG Wen-Jun, MENG Guang-Yao. State of interconnects for solid oxide fuel cells (SOFC). *Journal of Functional Materials*, 2000, **31(1)**: 23–25.
- [4] Zhu W Z, Deevi S C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering*, 2003, **A348(1/2)**: 227–243.
- [5] Wang S L, Lin B, Chen Y H, *et al.* Low temperature sintering ability and electrical conductivity of SOFC interconnect material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **468(1/2)**: 499–504.
- [6] Wang S L, Liu M F, Dong Y C, *et al.* Influence of Cr deficiency on sintering character and properties of SOFC interconnect material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43(10)**: 2607–2616.
- [7] Subhash C. Singhal, Kevin Kendall ed., 韩敏芳, 蒋先锋 译. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. 北京: 科学出版社, 2007: 180–185.
- [8] Kuo L J H, Vora S D, Singhal S C. Plasma spraying of lanthanum chromite films for solid oxide fuel cell interconnection application. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80(3)**: 589–593.
- [9] Liu M F, Ding D, Peng R R, *et al.* YSZ-based SOFC with modified electrode/electrolyte interfaces for operating at temperature lower than 650 °C. *Journal of Power Sources*, 2008, **180(1)**: 215–220.
- [10] Liu M F, Ding D, Zhao F, *et al.* High-performance cathode-supported SOFCs prepared by a single-step co-firing process. *Journal of Power Sources*, 2008, **182(2)**: 585–588.
- [11] Larry A C, Liu J, Jeffry W S, *et al.* Phase transitions and transient liquid-phase sintering in calcium-substituted lanthanum chromite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(8)**: 2109–2120.
- [12] Chakraborty A, Basu R N, Maiti H S. Low temperature sintering of $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ prepared by an autoignition process. *Materials Letters*, 2000, **45(3/4)**: 162–166.
- [13] Bao W T, Guan H M, Cheng J H. A new anode material for intermediate solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **175(1)**: 232–237.
- [14] Sakai N, Yokokawa H, Horita T, *et al.* Lanthanum chromite-based interconnects as key materials for SOFC stack development. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, **1(1)**: 23–30.
- [15] Fergus J W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. *Solid State Ionics*, 2004, **171(1/2)**: 1–15.