

# Study on Preparation and Thermal Expansion Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ Composite Electrolyte

Yanqin Du, Jian Wang, Xingyuan Tian, Nanning Lu, Hailan Zhao, Jie Zhang

College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan  
Email: 903884115@qq.com, 512338342@qq.com

Received: Jul. 19<sup>th</sup>, 2020; accepted: Aug. 5<sup>th</sup>, 2020; published: Aug. 12<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

A new type of SZ05 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  and  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  mass ratio of 1:1) composite electrolyte materials were prepared by solid state reaction method at different sintering temperatures, and the effect of the sintering temperature of SZ05 composite on the phase composition of the electrolyte was analyzed by Raman and XRD. Raman and XRD analysis results show that Raman and XRD spectra of SZ05 composite electrolyte sintered at 900°C and above showed new characteristic peaks, indicating that a phase change occurred. Raman and XRD characteristic peak of SZ05 composite electrolyte sintered below 800°C (including 800°C) are composed of pure SDC and ZWP characteristic peaks, and there is no third phase characteristic peak, which is completely the same as that of unsintered SZ05 composite material. Considering that as the sintering temperature decreases, the density of the composite material decreases and the migration barrier of the oxygen ion becomes larger. Therefore, the optimal sintering condition for the SZ05 composite electrolyte is about 800°C. In this paper, the thermal expansion coefficient of SZ05 composite electrolyte prepared at different sintering temperatures is analyzed. The thermal expansion coefficient of SZ05 composite electrolyte is lower than that of pure SDC; Although the thermal expansion coefficient of SZ05 composite electrolyte is affected by the density of the sample. According to the analysis results of XRD and Raman spectrum, the decrease in thermal expansion coefficient of 600°C~800°C sintered SZ05 composite electrolyte in contrast to pure SDC mainly comes from the negative thermal expansion of ZWP in the composite. The decrease in thermal expansion coefficient of SZ05 composite electrolyte compared with pure SDC indicates that the combination of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) and  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  achieves the purpose of regulating the thermal expansion coefficient of SDC electrolyte.

## Keywords

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Ceria-Based Electrolyte, Negative Thermal Expansion Material, Thermal Expansion Coefficient

# Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub>复合电解质的制备及热膨胀性能研究

杜艳芹, 王 建, 田星原, 卢南宁, 赵海兰, 张 洁

郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州

Email: 903884115@qq.com, 512338342@qq.com

收稿日期: 2020年7月19日; 录用日期: 2020年8月5日; 发布日期: 2020年8月12日

## 摘 要

通过固相反应法分别在不同的烧结温度制备了一类新型的SZ05 (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>和Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub>质量比1:1)复合电解质材料, 并通过Raman和XRD分析了烧结温度对SZ05复合电解质的相成分的影响。Raman和XRD分析结果表明: 900℃及以上烧结的SZ05复合电解质的Raman和XRD谱出现了新的特征峰, 说明发生了相变。800℃以下(包括800℃)烧结的SZ05复合电解质的Raman特征峰和XRD特征峰均由纯SDC和ZWP的特征峰组成, 没有第三相特征峰, 与未烧结前的SZ05复合材料特征峰完全一致。考虑到随着烧结温度降低复合材料的致密度下降, 氧离子迁移过程的势垒变大, 因此SZ05复合电解质的最佳烧结条件是800℃左右。本文又分析了不同烧结温度下制备的SZ05复合电解质的热膨胀系数。SZ05复合电解质的热膨胀系数均低于纯SDC的热膨胀系数, 尽管SZ05复合电解质的热膨胀系数受到样品致密度的影响, 但结合XRD和Raman谱的分析结果, 600℃~800℃烧结的SZ05复合电解质与纯SDC相比热膨胀系数的下降还有很大一部分贡献来自于复合材料中ZWP的负热膨胀性。SZ05复合电解质与纯SDC相比热膨胀系数下降表明Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC)与Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub>的复合实现了对SDC电解质热膨胀系数调控的目的。

## 关键词

固体氧化物燃料电池(SOFC), 氧化铈基电解质, 负热膨胀材料, 热膨胀系数

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为新四代燃料电池因具有能量转换效率高, 全固态结构以及燃料范围广等优点受到人们的关注[1] [2] [3]。电解质材料是SOFC的关键材料, 电解质材料的性能直接影响整个电池的稳定性和使用寿命。氧化铈基电解质 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC)在800℃时的电导率大约0.1 S/cm, 是传统电解质8YSZ (8 mol%)在同样温度下电导率的三倍多, 因此氧化铈基电解质是比较理想的中低温电解质材料[4] [5]。但是在SOFC较高的运行温度会带来一系列的问题, 比如电极和电解质之间热膨胀系数失配造成的脱离分层问题等[6] [7], Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (ZWP)是一类新型的负热膨胀材料, 在室温至1600℃保持良好的稳定性和优异的负热膨胀性能, 另外, 研究表明ZWP还具有非常好的机械性能[8] [9] [10], 可以与陶瓷、玻璃、金属和有机物复合制备可控热膨胀系数材料[11] [12] [13] [14]。因此将Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>电解质与负热膨胀材料ZWP复合有望制备出新型的YSZ-Zr<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>12</sub>复合电解质材料。但是复合材料在烧结过程中容易出现反应和

相变的问题, 因此探索出最佳的制备工艺和条件非常重要。本文通过固相反应法在不同的烧结温度制备出 SZ05 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  和  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  质量比为 1:1) 复合电解质, 并分析所得样品的相成分, 从而得到制备 YSZ- $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  复合电解质的最佳制备工艺和条件, 并实现对 SDC 电解质的热膨胀系数进行调控的目的。

## 2. 实验方法

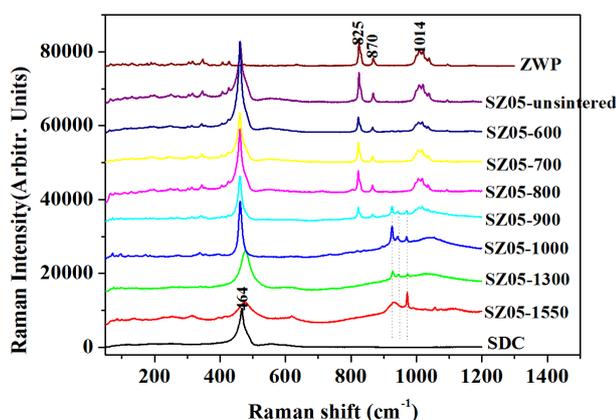
首先通过固相反应法分别制备 SDC ( $\text{CeO}_2:\text{Sm}_2\text{O}_3 = 1:9$ ), 采用起始材料  $\text{CeO}_2$  (99.99%, 沪试) 和  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (AR, 沪试) 来合成, 按照摩尔比称量原料, 然后将原料混合物在玛瑙研钵中研磨 6h, 然后用单轴冷压机采用钢制模具在 10 MPa 的压强下经过 20 min 压成直径为 15 mm 厚度为 2.0 mm 的圆片, 1550°C 烧结 8 h, 研磨备用。按照类似的方法制备负热膨胀材料  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ , 起始材料  $\text{ZrO}_2$  (AR, 沪试)、 $\text{WO}_3$  (AR, 沪试) 和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (AR, 沪试) 按照摩尔比 2:1:2 称量、混合研磨 3 h 后压片, 放入管式炉中 1300°C 烧结 3 h, 研磨备用。

制备好的  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  和  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  相的纯度通过 XRD 和 Raman 光谱仪进行验证和分析。下一步将制备好的纯  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  和  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  粉末按照质量比为 1:1 (SZ05) 进行称量研磨 2 h, 最后半小时加入一滴 PVA。在 8 MPa 的压强下压成直径为 15 mm 厚度为 3.0 mm 的圆片。按照不同的烧结温度 600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C、1300°C 和 1550°C 分别烧结 10 h, 然后采用 Raman 光谱仪(法国 HORIBA JobinYvon S.A.A.) 和 XRD (日本理学公司 UltimaIV 型) 分析不同温度下烧结  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ - $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  复合电解质的相组成, 用热膨胀系数测试仪(LINSEIS L76)测量  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  及 SZ05 复合电解质的热膨胀系数, 从而得到制备  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ - $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  复合电解质的最佳工艺条件。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Raman 谱分析

为确定复合材料的相组成, 并最终确定  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ - $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  复合电解质的最佳制备条件, 我们对 SDC、ZWP 及二者质量比 SDC:ZWP = 0.5:0.5 (SZ05) 复合的电解质材料进行了 Raman 谱分析。图 1 显示了 SDC、ZWP 及分别在不同的烧结温度: 未烧、600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C、1300°C 和 1550°C 下制备的 SZ05 复合电解质的 Raman 谱。从图 1 可以看出 SDC 和 ZWP 复合后未烧结的样品和 600°C、700°C、800°C 烧结的样品其 Raman 峰全部由原料  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  的 Raman 主峰( $464\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  的



**Figure 1.** Raman spectrum of SDC, ZWP and SZ05 composite electrolyte synthesized at different temperatures: unsintered, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1300°C and 1550°C

**图 1.** SDC、ZWP 及分别在不同的烧结温度: 未烧、600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C、1300°C 和 1550°C 下制备的 SZ05 复合电解质的 Raman 谱

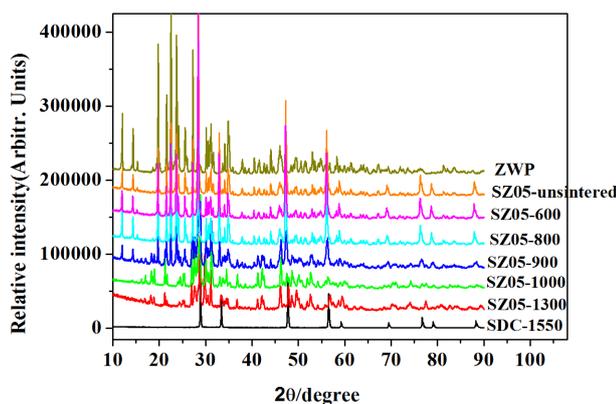
Raman 主峰( $825\text{ cm}^{-1}$ 、 $870\text{ cm}^{-1}$ 、和  $1014\text{ cm}^{-1}$ )组成,说明 SZ05 复合电解质的组成仍然是 SDC 和 ZWP,没有发生相变。当 SZ05 复合电解质的烧结温度达到  $900^\circ\text{C}$  以上时( $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  和  $1550^\circ\text{C}$ ),可以看到  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  的主峰( $464\text{ cm}^{-1}$ )依然明显,而  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  的主峰发生了消失和钝化,在  $924\text{ cm}^{-1}$ 、 $942\text{ cm}^{-1}$  和  $969\text{ cm}^{-1}$  出现了新的 Raman 峰,说明 ZWP 发生了相变。

通过对 Raman 谱的分析可以看出:经过  $800^\circ\text{C}$  以下(包括  $800^\circ\text{C}$ )的烧结, SZ05 复合电解质中  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  和  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  并未发生反应或者相变,说明经过  $800^\circ\text{C}$  以下(包括  $800^\circ\text{C}$ )烧结的 SZ05 复合电解质仅由 SDC 和 ZWP 组成,没有第三相的存在。而  $900^\circ\text{C}$  及以上的烧结会使 SZ05 复合电解质中的 ZWP 发生相变,因此 SZ05 复合电解质的烧结条件是  $800^\circ\text{C}$  以下(包含  $800^\circ\text{C}$ )。

### 3.2. XRD 分析

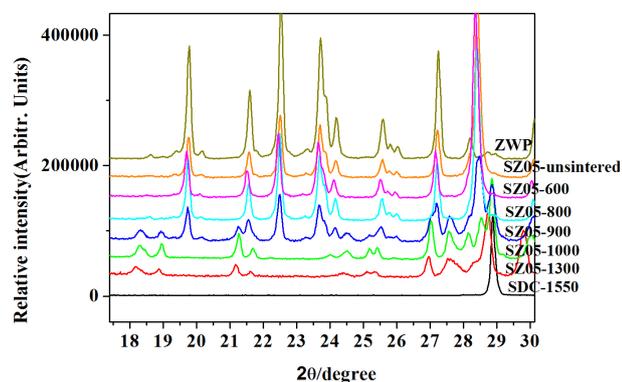
图 2 显示了 SDC-1550 (在  $1550^\circ\text{C}$  烧结而成)、ZWP 及分别在不同的烧结温度:未烧、 $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  下制备的 SZ05 复合电解质的 XRD 图谱。从图 2 可以看出未烧的 SZ05 复合电解质的 XRD 图谱由 SDC 和 ZWP 的 XRD 峰组成,可以作为其他烧结温度下制备 SZ05 复合电解质的 XRD 图谱分析的参考和依据。而  $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  下制备的 SZ05 复合电解质的 XRD 图谱中看到 SDC 的峰依然存在。为进一步分析局部峰位的变化,图 3 显示了 SDC-1550、ZWP 及分别在不同的烧结温度:未烧、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  下制备的 SZ05 复合电解质的放大 XRD 图谱。从图 3 可以看出未烧、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  下制备的 SZ05 复合电解质的峰位与纯 SDC (SDC-1550)在  $28.9^\circ$  的特征峰相比略向左偏移,但可以确定 SZ05 复合电解质中仍然有 SDC 存在。

对于不同温度下烧结的 SZ05 复合电解质中 ZWP 的峰位从图 2 可以看出 SZ05 复合电解质的特征峰和纯 ZWP 的特征峰基本能较好地对应。从图 3 放大的 XRD 图谱上看到未烧、 $600^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$  下制备的 SZ05 复合电解质的特征峰中除 SDC 特征峰外,其他所有的特征峰都能够与纯 ZWP 的峰位一一对应,说明复合材料中仅有 SDC 和 ZWP,没有第三相的存在。但  $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  下制备的 SZ05 复合电解质除 SDC 的特征峰外,在  $21.6^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $27.2^\circ$  三处的特征峰与未烧的 SZ05 相比都出现了劈裂现象,并伴随新的特征峰的出现。说明  $900^\circ\text{C}$  及以上制备的 SZ05 复合电解质中 ZWP 发生了相变,此结果与 Raman 谱分析的结果相一致。因此 SZ05 复合电解质的烧结温度在  $800^\circ\text{C}$  及以下(包括  $800^\circ\text{C}$ )。考虑到随着烧结温度降低复合材料的致密度下降,氧离子迁移过程的势垒变大,因此 SZ05 复合电解质的最佳烧结条件是  $800^\circ\text{C}$  左右。



**Figure 2.** XRD pattern of SDC-1550, ZWP and SZ05 composite electrolyte synthesized at different temperatures: unsintered,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$

**图 2.** SDC-1550、ZWP 及分别在不同的烧结温度:未烧、 $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  下制备的 SZ05 复合电解质的 XRD 图谱

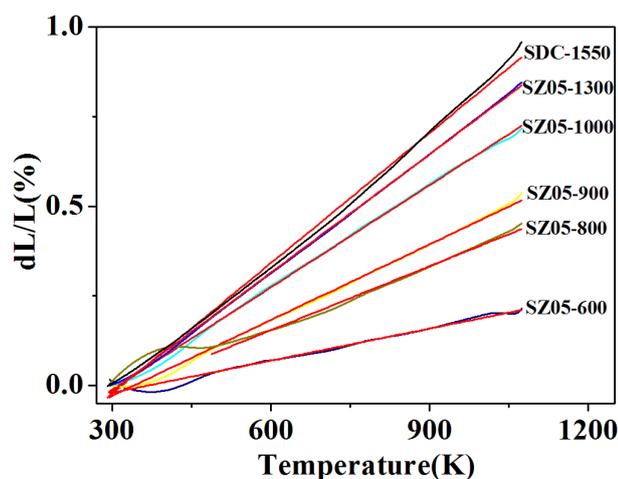


**Figure 3.** Enlarged XRD pattern of SDC-1550, ZWP and SZ05 composite electrolyte synthesized at different temperatures: unsintered, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C and 1300°C

**图 3.** SDC-1550、ZWP 及分别在不同的烧结温度：未烧、600°C、800°C、900°C、1000°C 和 1300°C 下制备的 SZ05 复合电解质的放大 XRD 图谱

### 3.3. 热膨胀性能

为了探索 SZ05 复合电解质的最佳制备条件并实现复合电解质热膨胀系数调控的目的,我们对纯 SDC (SDC-1550)和 600°C、800°C、900°C、1000°C 和 1300°C 下烧结的 SZ05 复合电解质的热膨胀性能进行了分析。图 4 显示了 SDC-1550 和 600°C、800°C、900°C、1000°C 和 1300°C 下烧结的 SZ05 复合电解质的热膨胀曲线,通过对热膨胀曲线进行拟合得到 SDC-1550 和 SZ05 样品在 200°C~800°C 内的平均线胀系数,结果显示在表 1 中,从表 1 的结果可以看出 SZ05 的热膨胀系数均低于纯 SDC (SDC-1550)的热膨胀系数,经过 800°C 和 600°C 的烧结其热膨胀系数分别降至  $5.95 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $2.98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。尽管 SZ05 热膨胀系数受到样品致密度的影响,但是从 XRD 和 Raman 谱分析的结果看,600°C~800°C 烧结的样品中仅有 SDC 和 ZWP 的存在, SZ05 复合电解质与纯 SDC 相比热膨胀系数的下降还有很大一部分贡献来自于复合材料中 ZWP 的负热膨胀性。



**Figure 4.** Thermal expansion curves of SDC-1550 and SZ05 composite electrolyte synthesized at different temperatures 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C and 1300°C

**图 4.** SDC-1550 和不同温度 600°C、800°C、900°C、1000°C 和 1300°C 下烧结的 SZ05 复合电解质的热膨胀曲线

**Table 1.** Average linear thermal expansion coefficients of SDC-1550 and SZ05 composite electrolyte in corresponding testing temperature range from 200 to 800°C

**表 1.** SDC-1550 和 SZ05 复合电解质在 200°C~800°C 的平均线胀系数

样品	热膨胀系数
SDC-1550	$12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
SZ05-1300	$11.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
SZ05-1000	$9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
SZ05-900	$7.23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
SZ05-800	$5.95 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
SZ05-600	$2.98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

#### 4. 结论

通过固相反应法分别在 600°C、800°C、900°C、1000°C 和 1300°C 制备了新型 SZ05 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  质量比 1:1) 复合电解质材料, 并通过 Raman 和 XRD 分析了烧结温度对 SZ05 复合电解质相成分的影响, 得到 SZ05 复合电解质的相变温度并确定其最佳制备条件。Raman 和 XRD 分析结果表明: 600°C~800°C 烧结的 SZ05 复合电解质的 Raman 特征峰和 XRD 特征峰均由纯 SDC 和 ZWP 的特征峰组成, 没有第三相特征峰, 与未烧结前的 SZ05 复合材料特征峰完全一致。而 900°C 及以上烧结的 SZ05 复合电解质的 Raman 和 XRD 谱出现了新的特征峰, 说明发生了相变。因此 SZ05 复合电解质的烧结温度是 800°C 以下(包括 800°C), 考虑到随着烧结温度降低复合材料的致密度下降, 氧离子迁移过程的势垒变大, 因此 SZ05 复合电解质的最佳烧结条件是 800°C 左右。最后分析了不同烧结温度制备的 SZ05 复合电解质的热膨胀系数。SZ05 的热膨胀系数均低于纯 SDC (SDC-1550) 的热膨胀系数, 尽管 SZ05 热膨胀系数受到样品致密度的影响, 但结合 XRD 和 Raman 谱的分析结果, 600°C~800°C 烧结的 SZ05 复合电解质与纯 SDC 相比热膨胀系数的下降还有很大一部分贡献来自于复合材料中 ZWP 的负热膨胀性。SZ05 复合电解质与纯 SDC 相比热膨胀系数的下降表明  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  与  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  的复合实现了对 SDC 电解质热膨胀系数调控的目的。

因此  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  复合电解质的最佳制备工艺是: 首先分别在 1550°C 8 h 和 1300°C 3 h 的工艺条件下合成纯 SDC 和 ZWP, 然后 SDC 和 ZWP 按照 1:1 质量比称量研磨, 最后在 800°C 左右烧结 10 h 得到 SZ05 复合电解质。热膨胀系数分析表明经过 600~800°C 烧结的 SZ05 复合电解质热膨胀系数与纯 SDC 相比有很大的下降, 从  $12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  下降到  $3\sim 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 这里面有样品致密度下降的贡献, 但也有 SZ05 复合电解质中 ZWP 负热膨胀性的贡献, 实现了对 SDC 电解质热膨胀系数调控的目的。

#### 致 谢

本文由 2017 河南省科技计划项目(No. 172102210115)、2018 河南省科技计划项目(No. 182102210140)、2018 河南省重点研发与推广专项(No. 182102210564)、河南省高校科技创新人才计划(No. 18HASTIT030)、河南省大学生创新训练计划项目(201912949007)、郑州师范学院科技创新团队支持计划、郑州师范学院大学生创新性实验计划(DCZ2018020、DCZ2019028)提供经费支持。

#### 参考文献

- [1] Vohs, J.M. and Gorte, R.J. (2009) High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration. *Advanced Materials*, **21**, 943-956. <https://doi.org/10.1002/adma.200802428>
- [2] Huijismans, J.P.P., van Berkel, F.P.F. and Christie, G.M. (1998) Intermediate Temperature SOFC—A Promise for the 21st Century. *Journal of Power Sources*, **71**, 107-110. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02789-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02789-4)

- [3] Peng, X., Tian, Y., Liu, Y., *et al.* (2020) A Double Perovskite Decorated Carbon-Tolerant Redox Electrode for Symmetrical SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 14461-14469. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.151>
- [4] Zheng, Y.P., Wang, S.R., Wang, Z.R., *et al.* (2010) Synthesis and Characterization of  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  Nanopowders Using an Acrylamide Polymerization Process. *Journal of Rare Earths*, **28**, 92-95. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60058-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60058-2)
- [5] 张洁, 赵梦杰, 崔颖琦, 等. 掺杂对  $CeO_2$  基电解质材料性能的影响研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(5): 1-5.
- [6] George, R.A. and Bessette, N.F. (1998) Reducing the Manufacturing Cost of Tubular SOFC Technology. *Journal of Power Sources*, **71**, 131-137. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02735-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02735-3)
- [7] Robert, M., Menzler, N.H., Buchkremer, H.P., *et al.* (2009) Cofiring of Thin Zirconia Films during SOFC Manufacturing. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, S95-S102. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02707.x>
- [8] Isobe, T., Kato, Y., Mizutani, M., *et al.* (2008) Pressureless Sintering of Negative Thermal Expansion  $ZrW_2O_8/Zr_2WP_2O_{12}$  Composites. *Materials Letters*, **62**, 3913-3915. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.046>
- [9] Isobe, T., Umezome, T., Kameshima, Y., *et al.* (2009) Preparation and Properties of Negative Thermal Expansion  $Zr_2WP_2O_{12}$  Ceramics. *Materials Research Bulletin*, **44**, 2045-2049. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.020>
- [10] Tani, J.I., Takahashi, M. and Kido, H. (2010) Fabrication and Thermal Expansion Properties of  $ZrW_2O_8/Zr_2WP_2O_{12}$  Composites. *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 1483-1488. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.11.010>
- [11] 连虹. 负膨胀材料  $Zr_2WP_2O_{12}$  及其  $FeNi$ 、 $Al_2O_3$  复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学物理工程学院, 2016.
- [12] 崔立斌.  $Zr_2P_2WO_{12}$  及其复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学物理工程学院, 2014.
- [13] 戚瑞琼.  $Zr_2P_2WO_{12}$  及其复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学物理工程学院, 2015.
- [14] 成福兴.  $Zr_2P_2WO_{12}$  及其复合材料  $ZrO_2-Zr_2P_2WO_{12}$  的热学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学物理工程学院, 2012.