

水和乙醇悬浮液等离子喷涂 SOFC 电解质层的 工艺及涂层特点比较

董丽娟, 李 强

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要: 选用水和乙醇两种溶剂配置悬浮液, 研究了分散剂 PAA 含量对 $(\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})\text{O}_{1.9}$ (GDC) 悬浮液粘度的影响和 pH 值对 GDC 颗粒 Zeta 电位的影响。采用固相质量分数为 10% 的 GDC 悬浮液等离子喷涂制备固体氧化物燃料电池电解质层。利用 X 射线衍射、扫描电镜和电子探针分别分析了喷涂前后 GDC 的相结构、电解质层微观组织及化学成分。研究表明: 水悬浮液优化参数 PAA 质量分数为 2.5%, pH=10; 乙醇悬浮液优化参数为: PAA 质量分数为 2.0%, pH=10。在相同喷涂工艺下, 乙醇悬浮液得到的电解质层结构更精细, 由图像分析法得水和乙醇悬浮液得到电解质层的孔隙率分别为 5.64% 和 1.25%。GDC 喷涂前后没有相结构的变化, 但是晶粒有长大, 并且在喷涂过程中氧化铈发生烧损, 水和乙醇悬浮液制备的电解质层中氧化铈分别烧损了 15.8% 和 16.8%。

关键词: 悬浮液; 等离子喷涂; 燃料电池; 电解质

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)05-0032-06

Comparision of the Process and Characteristics of Electrolytic Layers for SOFC by Water and Alcohol Based Suspension Plasma Spraying

DONG Li-juan, LI Qiang

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: The effect of dispersant PAA loadings on the $(\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})\text{O}_{1.9}$ (GDC) suspension viscosities and the influence of pH value on the GDC particles Zeta potential were investigated. The two kinds of suspensions were prepared by using deionized water and alcohol as solvent. GDC electrolytic layers for SOFC were obtained by suspension plasma spraying with 10% solid content. X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis were used to analyse the phase structure, the cross-section microstructure of electrolytic layers and the change of GDC composition before and after suspension plasma spraying respectively. The results show that the optimal parameters of aqueous suspension is that PAA content of 2.5%, pH=10, and the optimal parameters of alcoholic suspension is that PAA content 2.0%, pH=10. With the same spray process conditions, the electrolytic layer obtained by alcoholic suspension is finer, the image analysis reveals that the porosities of electrolytic layers obtained from aqueous and alcoholic suspensions are 5.64% and 1.25% respectively. The phase structure of electrolytic layers didn't change compared to GDC original powder, but the grain grew, and the burning loss of ceria occurred during plasma spraying, the cerium oxide of electrolytic layers produced by aqueous and alcoholic suspensions burned 15.8% and 16.8% respectively.

Key words: suspension; plasma spraying; fuel cell; electrolyte

0 引 言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种能够将燃料的化学能直接转化为电能电化学装置,因其具有可使用燃料范围广、高效、清洁等优点,受到国内外的广泛关注^[1-3]。目前,固体氧化物燃料电池的研究热点是降低操作温度,提高系统稳

定性,延长使用寿命。降低操作温度的途径有两个:一个是开发在中低温下具有较高电导率的材料;另一个是制备薄而致密的电解质层,在固体氧化物燃料电池中,电解质的主要作用是传输氧离子和分隔燃料气与空气,防止它们直接反应,降低燃料的利用率,进而降低电池的性能。如果电解质层太厚,可以保证气密性,但是氧离子通过电解质的阻力大,增加电池的内阻,也会降低电池的性能,因此固体氧化物燃料电池电解质要

求薄而致密。传统的制备电解质的主要方法有流延成型、丝网印刷等^[4],这些方法都要经过高温烧结步骤,生产周期长,成本高,且使用低熔点的电极材料时不能共烧结,限制了电极材料的选择^[5-6]。等离子喷涂焰流温度高,可喷涂材料范围广,可以把组件做成薄层,生产周期短,成本低。采用大气等离子喷涂与化学致密化处理工艺相结合可以得到较致密的电解质层^[7],但是工艺步骤较多,且大气等离子喷涂送粉典型粒径范围是 10~100 μm ^[6,8],不易得到理想厚度(约 10 μm)的薄层。

为了得到薄而致密的涂层,发展了悬浮液等离子喷涂(SPS),即以水或乙醇为溶剂将纳米或亚微米的粉末送到等离子射流中,液滴经历雾化、溶剂蒸发、熔化等阶段沉积在基板上,可以得到薄而致密的涂层,近年来得到了广泛的研究^[9-14]。文中以 GDC 为原料,分别研究了以去离子水和乙醇为溶剂悬浮液的配置与表征,以及悬浮液等离子喷涂前后 GDC 的相结构、电解质层的微观组织及化学成分变化。

1 试验材料与方法

试验选用在中低温下具有较高离子电导率的 GDC 电解质材料,GDC 原始粉末的 SEM 形貌如图 1 所示,粒径(d_{50})为 0.5 μm ,分别以去离子水和乙醇为溶剂,固相质量分数为 10%,用氨水和 HCl 调节悬浮液 pH 值,聚丙烯酸(PAA)作为分散剂配置悬浮液。利用 NDJ-8S 数显粘度计、PHS-25 型数字酸度计和 JS94H2 微电泳仪分别测量悬浮液的粘度、pH 值和 GDC 颗粒的 Zeta 电位。

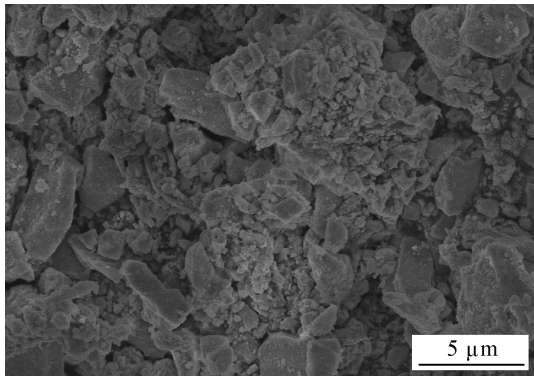


图 1 GDC 原始粉末的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrograph of GDC original powders

喷涂基体选用铁素体不锈钢,试样尺寸为 60 mm×30 mm×2 mm,基体表面经磨削加工,丙酮清洗后进行喷砂处理。喷涂前基底预热到 300 $^{\circ}\text{C}$ 。使用 APS-2000 等离子喷涂设备进行喷涂。液料送给采用实验室自制的压力式悬浮液等离子喷涂液料送给系统,如图 2 所示,送料喷嘴如图 3 所示。利用调压阀调节送入压力,电磁阀控制液料的通断。悬浮液送料参数为:送料压力 0.7 MPa,喷嘴内径 0.18 mm。悬浮液等离子喷涂工艺参数为:电流 550 A,电压 60 V,主气流量 50 L/min,喷涂距离 50 mm。

采用日本理学 D/max Ultima III 型 X 射线衍射仪、美国 FEI Nova Nano SEM 230 型扫描电镜和日本电子 JXA-8230 电子探针显微分析仪分别分析了喷涂前后 GDC 的相结构、电解质层微观组织及化学成分。喷涂电解质层的孔隙率采用图像分析法获得。

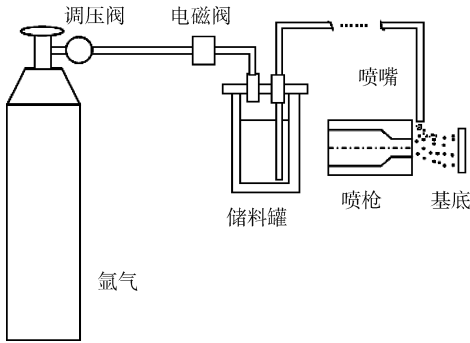


图 2 悬浮液等离子喷涂液料送给系统示意图

Fig. 2 Schematic drawing of suspension feedstock delivery system for plasma spraying

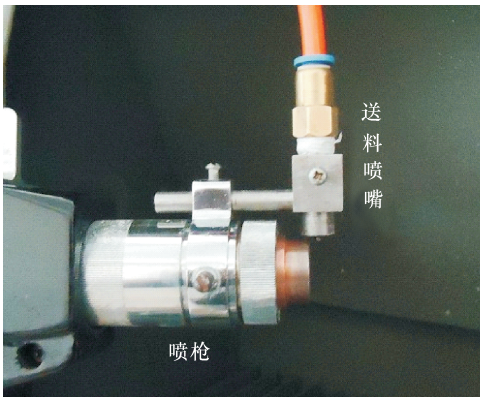


图 3 悬浮液等离子喷涂送料喷嘴

Fig. 3 Injection nozzle of suspension feedstock delivery system for plasma spraying

2 结果与讨论

2.1 悬浮液的配置及表征

分散剂 PAA 质量分数对固相质量分数为 10% GDC 的水悬浮液和乙醇悬浮液黏度的影响如图 4 所示,无论是水悬浮液还是乙醇悬浮液,分散剂对粘度影响的变化规律相似。随着 PAA 质量分数的增加,悬浮液黏度先降低后升高,当水悬浮液和乙醇悬浮液中 PAA 质量分数分别达到 2.5% 和 2.0% 时,悬浮液黏度最低。这是由于 PAA 是一种阴离子表面活性剂,在溶剂中会发生离解。PAA 电离出带负电的 RCOO^- 基团吸附在 GDC 颗粒表面,改变颗粒表面性质。当 PAA 质量分数较低时,它在 GDC 颗粒表面并未发生大量的吸附。随着分散剂质量分数的增加,溶剂中形成大量的阴离子基团,一方面,阴离子基

团吸附在颗粒表面,使粒子表面的负电荷增加;另一方面,溶剂中存在的大量阴离子基团阻碍了颗粒之间的碰撞,降低了颗粒之间的碰撞团聚几率,使悬浮液黏度降低。研究表明^[13],当悬浮液的黏度较低时,液滴在等离子射流中容易雾化,可以得到较细的涂层,因此要寻找使悬浮液黏度最低的分散剂质量分数。从图 4 可见,水和乙醇悬浮液最佳分散剂质量分数分别为 2.5% 和 2.0%,PAA 在乙醇中可以充分伸展,均匀分散,所以乙醇悬浮液中分散剂质量分数较少时就可以达到最佳分散效果。当分散剂质量分数继续增大,悬浮液黏度逐渐升高,这是因为随着 PAA 分散剂用量的继续增加,粒子表面吸附的高分子化合物逐渐增多,伸展到溶液中的高分子链相互缠绕,粒子之间相互桥接,使悬浮液黏度升高。

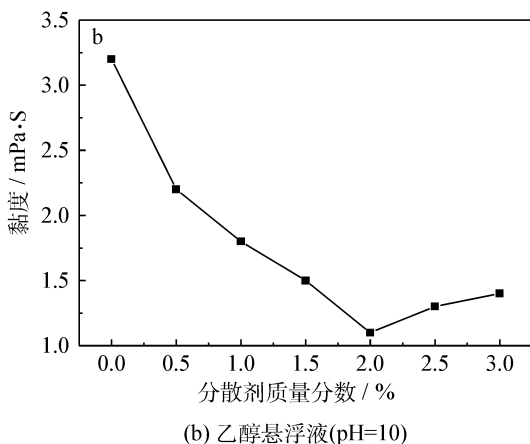
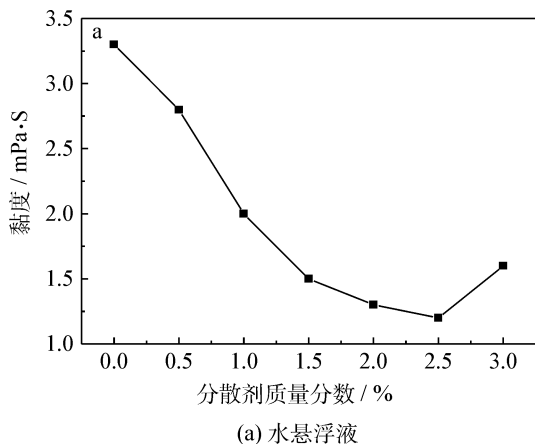


图 4 PAA 质量分数对 GDC 的悬浮液粘度的影响(固相质量分数为 10%)

Fig. 4 The effect of PAA dispersant content on the GDC suspensions viscosities (with 10% solid content)

分散剂质量分数一定时,pH 值对固相质量分数为 10% GDC 的水和乙醇悬浮液 Zeta 电位的影响如图 5 所示,pH 值对水和乙醇悬浮液 Zeta 电位影响的变化规律相似,等电点分别为 4.2 和 4.8,此时颗粒表面正负电荷相等,颗粒间静电排斥力最小,悬浮液最不稳定。当 pH 值小于等电点时,GDC 颗粒表面带正电,随着 pH 值的增加,悬浮液中 OH^- 浓度增加,促进 PAA 电离,使 GDC 颗粒表面的 Zeta 电位降低;当 pH 值大于等电点时,GDC 颗粒表面带负电,随着 pH 值的增加,GDC 颗粒表面负电密度增加;当 pH 值过大时,颗粒表面的双电层厚度增加,导致 Zeta 电位绝对值降低。由图 5 可以看出,粉末在 pH=10 附近 Zeta 电位绝对值最大。此时粒子表面的

电荷密度最高,粒子间静电斥力最大,悬浮液具有最佳的分散性。因此,制备稳定性好的 GDC 悬浮液的最佳 pH 值为 10。

2.2 GDC 喷涂前后的相结构

等离子射流中心温度高达 12 000 K 左右,几乎可以使所有的材料熔化,在高温射流中材料是否发生烧蚀、相结构和化学成分的变化,特对 GDC 原始粉末和喷涂后的电解质层进行了 XRD 分析,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,喷涂后两种电解质层的衍射峰位置没有发生变化,只是峰宽变窄,峰强变大。这表明,喷涂后材料没有发生相结构的变化,仍然是立方结构;在喷涂过程中,颗粒经历了熔化和再结晶后,晶粒有所长大。

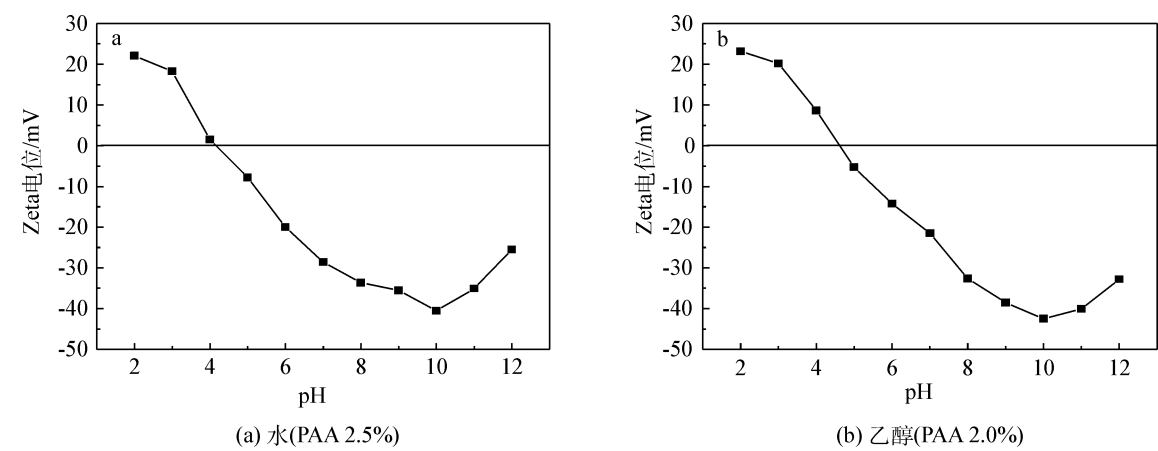


图 5 添加 PAA 悬浮液中 GDC 颗粒 Zeta 电位与 pH 值关系

Fig. 5 Relationship between Zeta potential and pH value of GDC particles suspensions with addition of PAA

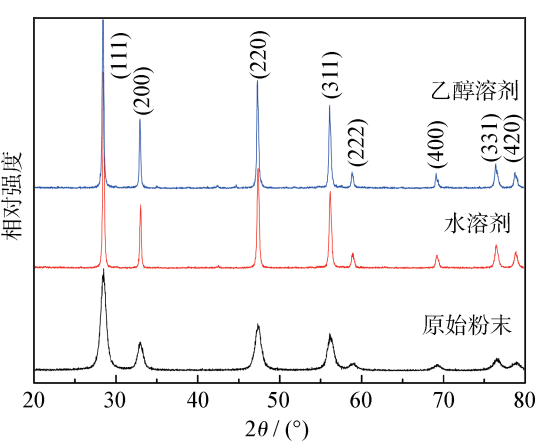


图 6 GDC 电解质喷涂前后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the electrolyte before and after plasma spraying

2.3 电解质层的微观组织

图 7 为水和乙醇悬浮液得到的电解质层横截面的 SEM 照片,其中(c)、(d)分别为(a)、(b)的放大像。从图 7(a)(b)可以看出,与 水悬浮液相比,乙醇悬浮液得到的电解质层更均匀、致密,层片更精细(见图 7(c)(d)),且没有显微裂纹出现。由图像分析法得到以水为溶剂电解质层的孔隙率为 5.64%,以乙醇为溶剂电解质的孔隙率为 1.25%。这是因为①水悬浮液的表面张力大于乙醇悬浮液的表面张力^[14],因此水悬浮液比乙醇悬浮液更难破碎雾化,采用机械法送料时,经过一次雾化后水溶剂的液滴更大,易于进入等离子射流核心区域,溶剂蒸发后,单位熔融单元体积更大,得到的涂层层片较大(如图 7(c)所示),

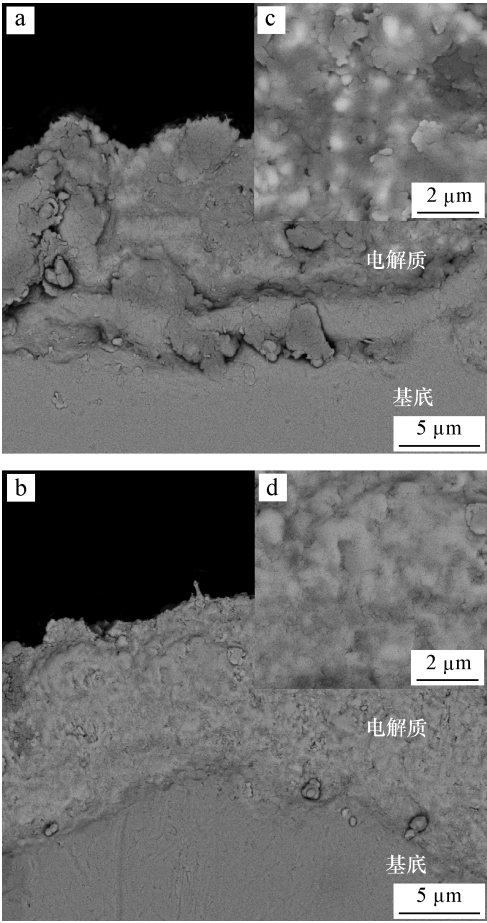


图 7 悬浮液等离子喷涂 GDC 电解质层横截面 SEM 照片 (a)水悬浮液 (b)乙醇悬浮液 (c)图(a)的放大像 (d)图(b)的放大像

Fig. 7 SEM of cross-section micrographs of GDC electrolytic layers deposited by suspension plasma spraying (a) aqueous suspension (b) alcoholic suspension (c) high magnification of (a) (d) high magnification of (b)

与之相对应的以乙醇为溶剂时,悬浮液较容易雾化,雾化后的液滴较小,得到的涂层更精细(如图 7(d)所示);②与水相比,乙醇蒸发所需的能量较少,且乙醇燃烧能补偿一部分能量损失,颗粒熔化越充分,因此,在相同喷涂工艺的情况下,以乙醇为溶剂的悬浮液颗粒加热更充分,得到的涂层更精细。

为了进一步分析喷涂后材料成分的变化,对 GDC 原始粉末和喷涂后电解质层进行电子探针分析,结果见表 1。从表 1 可知,水和乙醇悬浮液制备的电解质层中 CeO_2 质量分数分别为 65.99% 和 65.21%,与 GDC 原始粉末中 CeO_2 质量分数 78.41% 相比,分别减少了 15.8% 和 16.8%。喷涂后氧化铈的含量变少,且乙醇悬浮液制备的电解质层中烧损更多。这是由于在等离子喷涂过程中,氧化铈发生烧损^[15],相同喷涂工艺下,乙醇悬浮液形成的射流温度更高。

表 1 GDC 原始粉末和喷涂后电解质层成分(质量分数 /%)
Table 1 The composition analysis of GDC original powder and electrolytic layers (w/%)

	CeO ₂	Gd ₂ O ₃
GDC 原始粉末	78.41	21.59
水悬浮液喷涂电解质层	65.99	34.01
乙醇悬浮液喷涂电解质层	65.21	34.79

3 结 论

(1) 固相质量分数为 10% GDC 的悬浮液,随着分散剂含量的增加,水和乙醇悬浮液黏度先减小后增大,分别在 2.5% 和 2.0% 时达到最小;在此分散剂含量下,pH=10 时,GDC 颗粒表面 Zeta 电位绝对值最大,悬浮液稳定性最好。水悬浮液优化参数是:PAA 质量分数为 2.5%,pH=10,乙醇悬浮液优化参数为:PAA 质量分数 2.0%,pH=10。

(2) 利用悬浮液等离子喷涂在铁素体不锈钢上制备出薄而致密的固体氧化物燃料电池 GDC 电解质层,GDC 在悬浮液等离子喷涂前后没有发生相结构变化,晶粒有长大。在喷涂工艺相同的情况下,乙醇悬浮液得到的电解质层结构更精细,水和乙醇悬浮液得到的电解质层孔隙率分别为 5.64% 和 1.25%。

(3) 电子探针分析结果表明喷涂过程中氧化铈发生烧损,以水和乙醇为溶剂喷涂时氧化铈分别烧损了 15.8% 和 16.8%。

参考文献

[1] Hui R, Wang Z W, Kesler O, et al. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges [J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(2): 308-323.

[2] Hui R, Berghaus J O, Decès-Petit C, et al. High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray [J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 371-376.

[3] Sun C W, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 247-260.

[4] 史可顺. 中温固体氧化物燃料电池电解质材料及其制备工艺的研究发展趋势 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(11): 1676-1688.

[5] Gitzhofer F, Boulos M, Heberlein J, et al. Integrated fabrication processes for solid oxide fuel cells using thermal plasma spray technology [J]. MRS Bulletin, 2000, 25(7): 38-42.

[6] Waldbillig D, Kesler O. The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(15): 2098-2101.

[7] 李成新, 宁先进, 李长久. 等离子喷涂结合致密化工艺制备 SOFC 电解质层 [J]. 电源技术, 2004, 28(9): 565-568.

[8] Kaßner H, Vaßen R, Stöver D. Study on instant droplet and particle stages during suspension plasma spraying (SPS) [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202 (18): 4355-4361.

[9] Fauchais P, Etchart-Salas R, Rat V, et al. Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(1): 31-59.

[10] Waldbillig D, Kesler O. Electrochemical testing of suspension plasma sprayed solid oxide fuel cell electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (13): 5423-5431.

[11] 许艳华, 李强. 悬浮液等离子喷涂与常规等离子喷涂纳米结构陶瓷涂层研究 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 51-56.

[12] Ding C S, Lin H F, Sato K, et al. Preparation of

doped ceria electrolyte films for SOFCs by spray coating method [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30(2): 240-244.

[13] Fauchais P, Rat V, Coudert J F, et al. Operating parameters for suspension and solution plasma - spray coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4309-4317.

[14] Rampon R, Marchand O, Filiatre C, et al. Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4337-4342.

[15] Cao X Q, Vassen R, Fischer W, et al. Lanthanum cerium oxide as a thermal barrier - coating material for high - temperature applications [J]. Advanced Materials, 2003, 15(17): 1438-1442.

作者地址: 福建省福州地区大学新区学园路 2 号 350108
福州大学 材料学院
Tel: 152 8010 7408
E-mail: donglijuan522@163.com

• 学术动态 •

伯明翰大学董汉山博士研发出银扩散抗菌不锈钢

据英国 BBC 英伦网报道,英国伯明翰大学冶金与材料学院的华人教授董汉山日前研究出了一种新型的抗菌不锈钢,将应用于医疗领域或者餐具中。

将银“扩散进入”不锈钢的表面里,而不是“涂层”或“包覆”在不锈钢表面外层。这样一来,不锈钢的表面不仅能够抗菌,而且还不容易在清洁或消毒的过程中磨损,抗菌效果能够“持久不衰”。这项表面抗菌的技术能够应用在医院里,防止“超级细菌”通过不锈钢表面和医疗器材到处散播。此外,抗菌表面技术还可以应用在食品工业上面,一般家庭的厨房也会需要这项技术。

“活屏等离子体”新技术

董汉山博士以新的“活性屏等离子体”技术,将银、氮和碳扩散到不锈钢的表面里。不锈钢的表面加入银能够杀菌,加入氮分子和碳分子能提高其硬度和耐磨性。

董汉山强调,过去已经有利用银来做抗菌处理的技术,但那只是在不锈钢表面“涂层”或“包覆”,经过多次使用和清洗消毒容易造成抗菌表面刮伤或损坏,抗菌效果大大降低。但是用“活性屏等离子体”技术,将银、氮和碳“扩散”到不锈钢的表面里,做到具有持续性的抗菌效果,这还是第一次的突破。

耐磨持久

研究人员模拟医院医疗器材的消毒过程,对不锈钢抗菌表面进行 120 次消毒和清洗,发现抗菌效果并没有降低。

实验室里的结果也显示,活性屏等离子体技术处理过的抗菌表面和“涂层”表面相比,其耐磨性提高了 100 多倍。

董汉山表示,他们已经开始着手计划这项技术的商业应用,首要目标是和一些生产医疗器材的厂家洽谈商业生产的可行性。运用这种技术的成本并没有比过去贵很多,因此商业运用的开发价值很大。

董汉山教授,现任教于英国伯明翰大学,在伯明翰表面工程中心从事材料表面工程的教学和研究工作。董教授兼任本刊副主编,同时是英国材料学会理事,表面工程委员会委员,中国自然科学基金会海外评委;英国工程与物理研究基金会评委;国际杂志 Surface Engineerin, International Journal of Surface Science and Engineering, Journal of Micro and Nanomanufacturing 编委。

(摘自 BBC 英伦网)