doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170106003

先进陶瓷涂层结构调控及其在固体氧化物燃料 电池中的应用

李成新, 王岳鹏, 张山林, 杨冠军, 李长久

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,西安710049)

摘 要:等离子喷涂技术可以对陶瓷涂层的微观结构进行调控设计,因此在制备固体氧化物燃料电池方面具有独特的 优势。基于等离子喷涂方法,可以直接制备或经过后处理获得致密的电解质涂层。采用等离子喷涂技术也可以制备 高性能的多孔阳极和阴极,并可对钙钛矿结构阴极材料的成分和晶体结构进行调控。文中介绍了目前国内外采用涂 层制备电池的方法,主要探讨了热喷涂方法制备电解质涂层的特点,对存在的问题和可行思路进行了讨论,并探讨 了基于提高三相反应界面长度来制备高性能电极的方法。由于固体氧化物燃料全电池各功能层都有可能通过热喷涂 方法制备,因此该方法在固体氧化物燃料电池结构设计具有巨大的潜力。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 热喷涂; 等离子喷涂; 多孔涂层; 致密涂层 中图分类号: TG174.442: TM911.4 **文献标志码:** A

文章编号:1007-9289(2017)02-0001-19

Microstructure Development for Application of Thermal Sprayed Ceramic Coatings to Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cells

LI Cheng-xin, WANG Yue-peng, ZHANG Shan-lin, YANG Guan-jun, LI Chang-jiu

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: Plasma spraying technology has a unique advantage in solid oxide fuel cells for its possibility to develop the microstructure of ceramic coatings. The development on the microstructure of plasma sprayed ceramic coatings as functional layers in solid oxide fuel cells (SOFC) is reviewed, focus on the thermal sprayed porous coating for the anode and cathode, and plasma sprayed dense ceramic coating for electrolyte, with or without post-treatment. The composition and crystalline structure control of plasma sprayed perovskite cathode materials are also reviewed. The advantage, limitation and prospective of thermal spray processes to deposit electrolyte is discussed. The design of high efficient electrodes with improved triple phase boundaries is introduced. Moreover, the integrated fabrication of SOFC by thermal spray is introduced to illustrate the potential of thermal spray processes for manufacturing SOFC with different configuration design.

Keywords: solid oxide fuel cells; thermal spray; plasma spray; porous coating; dense coating

0 引 言

面对能源日益短缺及传统化石燃料燃烧带来的严重环境污染等问题,固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cells, SOFC)因具有高效率、零污 染等显著优点而受到广泛的关注及研究。几十年 来,业界公认固体氧化物燃料电池是燃料电池中 最具有潜力的一种。目前,发达国家的不同功率、 类型的SOFC系统(0.3~500 kW;便携式、固定 式)都已经研究成熟并面市。在传统的火力发电模 式中,化学能直接转化为热能,然后蒸汽作为做 功介质,推动汽轮机带动发电机使机械能转变成

收稿日期: 2017-01-06; 修回日期: 2017-02-11

网络出版日期: 2017-03-10 08:27; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170310.0827.010.html

通讯作者:李成新(1974—),男(汉),教授,博士;研究方向:功能涂层及固体氧化物燃料电池; E-mail: licx@mail.xjtu.edu.cn

引文格式: 李成新, 王岳鹏, 张山林, 等. 先进陶瓷涂层结构调控及其在固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 1-19. LI C X, WANG Y P, ZHANG S L, et al. Microstructure development for application of thermal sprayed ceramic coatings to manufacturing of solid oxide fuel cells[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 1-19.

电能。能量经过多种形式的转换,损失较大,而 且受热力学卡诺循环的限制,传统火力发电效率 仅在40%左右。SOFC是直接将燃料化学能转换成 电能的装置,发电系统的能量转化效率可以达到 50%^[1],考虑可利用的热能,综合利用效率可以到 70%~90%^[2]。但是,到目前为止,SOFC因其成本 与工作性稳定等问题,仍难以广泛应用。因此, 如何减少SOFC的制造成本和提高SOFC的输出性 能将是SOFC商业化应用的关键。

热喷涂技术是一种利用热源将材料加热至熔 化或半熔化状态,并以一定的速度喷射沉积到预 处理表面形成涂层的方法。热喷涂技术的沉积效 率较高,因此可以快速,低成本地实现大面积功 能层的制备。此外,热喷涂技术操作简单,成本 低廉,因此有望实现固体氧化物燃料电池从电解 质、连接体,到多孔电极和集流体的连续生产^[3-7]。 热喷涂技术将会是一种可能降低SOFC制造成本的 关键技术。

根据喷涂过程中粒子热能和动能来源的不

同,热喷涂主要分为4种主要类型:火焰喷涂、等 离子喷涂、电弧喷涂和动力喷涂(图1)。其中每种 又根据喷涂过程中的特征温度、特征热焓以及特征 速度的不同演化出了若干分支,其最终制备的涂 层的性能和结构也有一定的区别。涂层的最基本 的特征属性包括涂层结合强度、孔隙率、夹杂物成 分(通常是氧化物)和硬度。大多数热喷涂方法都可 以应用于SOFC功能层的制备,包括基于粉末喷涂 的火焰喷涂(Flame spraying, FS),超音速火焰喷 涂(High velocity oxygen fuel, HVOF), 大气等离 子喷涂(Atmospheric plasma spraying, APS), 低压 等离子喷涂(Low pressure plasma spraying, LPPS), 真空等离子喷涂(Vacuum plasma spraying, VPS),和等离子物理气相沉积(Plasma sprayphysical vapour deposition, PS-PVD)。另外, 基于 液料喷涂的溶液前驱体等离子喷涂(Solution precursor plasma spray, SPPS)和悬浮液等离子喷 涂(Suspension plasma spray, SPS)也可以用于制备 纳米或者亚微米结构的SOFC功能涂层。





Fig.1 Thermal spray processes and subsets^[8]

因为热喷涂涂层固有的层状结构的限制,采 用传统热喷涂方法难以制备完全致密的电解质涂 层。但该层状特点又决定了热喷涂可以设计制备 特定孔隙率的高电导率多孔电极。在典型的SOFC 结构中,不同的电池功能层往往采用不同的材 料,电池内有可能包含的材料包括氧化物、合金以 及金属陶瓷。目前,氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是研 究最为充分并且得到实际应用的氧离子导体固体 电解质材料,相应的体系中,阳极材料Ni-YSZ 金属陶瓷和阴极材料La_{1-x}Sr_xMnO₃(LSM)等钙钛矿 结构氧化物陶瓷得到广泛的应用。但是,采用湿 化学-烧结法时,在高温烧结的过程中往往导致材 料成分和晶体结构发生变化,最终影响电池的输 出性能和稳定性。而且对于面向中低温应用的金 属支撑SOFC, 若用传统的湿化学法制备电解质, 就需要在还原气氛下煅烧,以防止金属支撑体在 高温下被氧化。但是,还原气氛下煅烧将会导致 Ni晶粒粗化以及Ni-Fe-Cr体系相互扩散等问题,从 而降低材料的稳定性,并使电池的性能衰减。 Villarreal等¹⁹采用烧结的方法制备了电池阳极,研 究发现阳极中金属镍在高温还原性气氛下团聚和 粗化现象极为明显, 镍颗粒长大至10 µm, 阳极有 效三相界面(即金属镍-氧化锆-气相交汇区域)密度 显著下降,从而严重制约了阳极对燃料的催化氧 化活性和电池的电学输出性能。Brandner等^[10]研究 了Crofer22APU合金衬底与镍涂层的高温界面扩散 行为,观察到Cr在1100 ℃、3h后可扩散至镍涂层 内70 µm。Franco等人^[11]同样观察到金属原子的互 扩散行为, 电池800 ℃运行200 h后Ni、Fe、Cr的扩 散深度可达15~20 μm。而热喷涂方法能有效避免 高温烧结过程的自反应和界面反应,因此,热喷 涂制造SOFC的方法具有很大的技术优势。

1 热喷涂涂层的微观结构调控

1.1 热喷涂陶瓷涂层的典型层状结构

热喷涂制备的陶瓷涂层曾经被认为是层状结构简单堆叠的多孔结构^[12-13]。因此,热喷涂涂层的 孔隙率也往往在百分之几到20%左右^[14]。一种典 型的等离子喷涂的Al₂O₃涂层的磨断面结构如 图2所示,其中存在着大量几微米到几十微米的孔 隙。但是,因为直接采用显微镜观测断面结构的 局限性^[15],在图2中并不能清楚地表征出等离子喷 涂涂层层状结构的特征。





Fig.2 Polished cross sectional microstructure of plasma sprayed Al_2O_3 coating^[16]

李长久等人^[16-17]通过在Al₂O₃等离子涂层内部 电镀铜将层状结构间难以观测到的界面形象地表 征了出来。典型的Al₂O₃涂层电镀铜后的微观结构 如图3所示,图中白色的带状结构为电镀到涂层内 部的铜,可以清楚的观察到陶瓷涂层中层状结构 间的未结合界面,同时,也可以清楚地观察到层 状结构的垂直裂纹。



图 3 电镀铜的等离子喷涂Al₂O₃涂层的微观结构^[16]

Fig.3 Microstructure of Cu-plated plasma sprayed Al2O3 coating[16]

涂层中的孔隙包括一些较大的气孔、层间未结 合的界面以及单个层状结构中的垂直裂纹。孔隙 依靠单个粒子的垂直裂纹互相贯通^[18],形成贯通 孔隙,该贯通孔隙成为气体穿过涂层的通道。该 特点保证气体可以从电极表面扩散到电极-电解质 界面,因此热喷涂涂层可以用作SOFC的电极,但 同时也因为电解质层难以完全致密,限制了涂层 直接用于SOFC电解质。因此,APS首先因为可用 于制备SOFC的阳极^[19]和阴极^[20-21]而受到广泛关注。

1.2 热喷涂制备多孔涂层

涂层的表观孔隙率可以通过图像分析法表征 获得,而涂层的贯通孔隙率一般通过电化学的方 法来表征^[15]。因为熔滴在已沉积表面的不完全填 充和不完全润湿,常规热喷涂涂层的孔隙率一般 高达20%。涂层厚度对于贯通孔隙率具有很大的 影响,涂层的贯通孔隙率随着涂层厚度的增加而 迅速减小^[14](图4)。等离子喷涂Al₂O₃涂层在喷涂距 离为100 mm和喷涂功率为28 kW的条件下时孔隙 率约为20%。当涂层厚度小于100 µm时,涂层的 贯通孔隙率明显增加。因此,SOFC电极结构设计 中,控制热喷涂参数来调控涂层微观结构是一种 可行的思路。

为保证气体具有适当的扩散速率, SOFC电极



Fig.4 Connected porosity of plasma sprayed Al₂O₃ coating^[18]

的最佳孔隙率一般在30%~40%。对于电极支撑的 SOFC,如果等离子涂层中粒子完全熔化,其孔隙 率难以满足SOFC的电极的要求。因此,往往通过 在初始粉末中添加造孔剂^[22-24]或者是通过实现半熔 粒子沉积的方法,增加涂层整体的孔隙率,提高 涂层的气体泄漏率。

Poon等人^[25]研究对比了4种不同造孔剂(聚乙 烯、聚醚醚酮、中间相碳微球以及泡打粉)的效果, 通过对于NiO/YSZ阳极涂层孔隙率和气体泄漏率 的比较,其中添加泡打粉的一组表现出较好的造 孔效果:当泡打粉的体积分数为NiO/YSZ的40% 时,涂层气体泄露率为未添加造孔剂组的4倍以 上,孔隙率为之前的两倍。而Bolot等人^[26]采用聚 酯作为造孔剂,通过热处理移除造孔剂后获得了 也孔隙率高达70%的涂层。以上结果均表明在等 离子喷涂过程中,通过调整添加有机造孔剂的种 类和数量可以有效地控制涂层的孔隙率。但是, 有机造孔剂的分解后的气体释放对于孔隙的形状 和分布影响无法控制,并且有可能引入新的杂质^[26], 所以其作用有限。同时,对于陶瓷涂层,过高的 孔隙率反而会导致机械性能的严重衰减^[27]。

Wu等人^[28]采用金属铝作为造孔剂,制备了高 孔隙率的涂层,最终涂层内部生成大量细微的气 体通道。喷涂态的涂层通过NaOH碱性溶液中刻蚀 掉其中的铝之后,形成了大量二维互联的通道和各 向异性的气孔。当采用的喷涂氢气流量为12 L/min, 喷涂粉末为体积分数是50%的铝粉的混合粉末 时,最终可以制备孔隙率为50.4%的涂层。该孔隙 率同样的也可能通过粒子的熔化状态来调控。

近年来,大量试验证明通过喷涂半熔粒子或 者控制粒子表面熔化^[29-31]可以制备层间结合相对较

好的高孔隙率涂层。目前,多孔钛、钛合金[29]和多 孔钼^[32]均已经成功制备。但是,一般情况下,半 熔粒子中完全熔化的部分在高速(>100 m/s)作用下 会发生严重的飞溅,严重限制了多孔涂层中半熔 粒子的结合。而有研究^[33]采用FS在低速条件下 (<20 m/s)喷涂不同熔化程度的半熔粒子能够制备 多孔钼涂层,通过半熔状态的钼的沉积制备了高 孔隙率涂层。当喷涂参数采用乙炔流量为500 L/h, 喷涂距离为20 mm时,利用已沉积粒子的遮蔽效 应成功制备了高孔隙率涂层,所制备的多孔钼涂 层退火后的的断面结构如图5所示。当喷涂距离为 20 mm时,乙炔气体的流量对于涂层孔隙率的影 响规律如图6所示。当乙炔流量从200 L/h增加到 300 L/h, 涂层平均孔隙率增加到了61%, 当流量 在300~600 L/h时,涂层孔隙率随乙炔流量而减少。 这是因为乙炔的流量决定了粒子的熔化状态。



图 5 乙炔流量为500 L/h、喷涂距离为20 mm时,退火后的 Mo涂层的断面结构^[33]

Fig.5 Cross section microstructure of the annealed Mo deposits prepared at acetylene flow rate of 500 L/h and at a spray distance of 20 mm^[33]



图 6 喷涂距离为20 mm时乙炔流量对涂层孔隙率的影响^[3] Fig.6 Effects of acetylene flow rate on porosity at spray distances of 20 mm^[33]

1.3 SPPS和SPS涂层结构

传统热喷涂所采用的粉末的粒度通常在10~ 100 μm之间。初始粉末的大小对于扁平粒子的尺 寸有着显著的影响。若初始粒子粒径为30 μm时, 沉积后形成的扁平粒子直径大约为100 μm。因此 可以通过减小喷涂粒子的粒径降低扁平粒子的尺 寸,以获得更精细的微观结构。然而当粉末粒径 小于5 μm时,因为粒度过小,粉末流动性变差, 送粉变得极其困难;同时质量过小的粒子在射流 中加速后的动量也相对较小,也难以实现沉积, 因此不能简单地通过减小粉末粒度和添加有机造 孔剂来获得亚微米或者纳米孔隙结构的涂层。 SPS和SPPS技术是一种将粉末的溶液或者悬浮液 注入等离子射流送料^[34-43]进行喷涂的方法,因此可 以获得微纳结构的涂层。

在SPPS或者SPS中,采用含有纳米或微米粒 子的溶液或者悬浮液作为喷涂材料,当液滴进入 射流后,在加速的同时,溶剂蒸发,颗粒熔化, 最终在基体上扁平化沉积,形成的超薄涂层中具 有比常规热喷涂更精细的孔隙结构(通常是小于 5~10 μm)^[44]。悬浮液中固相的尺寸、溶剂的种类、 悬浮液给料速度和喷涂距离、喷涂功率等参数都对 于涂层微观结构有着显著的影响。Fauchais等 人^[45-46]通过LSM的悬浮液成功制备了LSM阴极涂 层。图7为采用80 nm的YSZ(Yttria-stabilized zirconia)粉末的乙醇溶液为原料,喷涂功率为50 kW, 喷涂距离为5 cm时, SPPS制备的YSZ涂层的表面 形貌。因为SPPS或者SPS实现了超细粉末的喷 涂,其中扁平粒子的尺寸比常规热喷涂小1~2个数 量级。虽然SPPS和SPS制备的涂层中的层状结构



图 7 通过80 nmYSZ的悬浮液SPPS制备的涂层的表面形貌^[47] Fig.7 Surface morphology of SPPS coating with suspension of 80 nm YSZ^[47]

的尺度与常规热喷涂比要小很多,但却也同样表现出粒子扁平化的层状结构特征^[47-48]。

当采用液料喷涂时,溶液直接或雾化后注入 等离子体中, 液滴中的液相快速受热气化, 固相 颗粒随之析出,随后固相在等离子射流中加速、加 热、熔化,然后扁平化沉积在基体上,最终形成纳 米或者亚微米级别的微观结构[49-51]。因此通常通过 SPS制备的涂层需经热处理后才有较高的结合强 度。Rousseau等人^[52]以硝酸盐溶液为前驱体,采 用低压等离子喷涂制备了多孔YSZ涂层。在高放 大倍数的电镜下观察发现,微米级的孔隙内部存 在着结合良好的纳米晶粒。该纳米晶粒的尺寸小 于100 nm, 晶粒间存在纳米级的孔隙。采用排水 法测得的该涂层开气孔率为35%,涂层的总气孔 率为50%。图8为采用SPS制备在YSZ基体上的 LSM涂层在1 050 ℃热处理2 h后的掰断面形貌, 可以观察到大量0.2 μm到2 μm的LSM颗粒,团聚 体之间存在着较大的孔隙,团聚体内部也存在着 亚微米级的孔隙。采用图像分析法从LSM涂层的 磨断面SEM照片计算得出涂层的孔隙率为38%^[53]。



图 8 热处理后的SPPS硝酸盐溶液制备的LSM涂层掰断面形貌^[53] Fig.8 Fractured cross-sectional microstructure of annealed LSM deposited by SPPS with nitrate ethanol solution^[53]

1.4 电解质陶瓷涂层的后处理致密

1.4.1 高温烧结致密

因为涂层固有的层状结构特征,大气等离子 喷涂制备电解质涂层中存在大量气孔,因此APS 直接制备的电解质涂层的致密度难以满足SOFC的 使用需求,制备的电池性能也会严重衰减。通过 涂层高温烧结后处理可以获得高致密、高电导率的 电解质薄膜。热处理一般采用的方法有:高温烧 结法、放电等离子烧结和微波烧结^[54-50]。喷涂态的 YSZ经过高温烧结后,贯通孔隙消失,形成球形 闭气孔,因此电解质层气密性显著增加。

在空气气氛下,烧结3 h的过程中喷涂态的 YSZ涂层气体泄漏率在1 000到1 550 ℃间随温度变 化的关系如图9所示,涂层的气体泄漏率在1 500 ℃ 时突然急剧减小,在1 550 ℃时泄漏率小于 1×10⁻⁸ cm⁴·gf⁻¹·s⁻¹。涂层气体泄漏率在1 550 ℃时 的突然降低可能是因为YSZ在达到烧结温度后, 内部的连通孔隙结构转化为球形闭气孔。此外, 烧结后的电池的开路电压接近电池理论电压也说 明了电解质层中的致密度大幅增加。因此,通过 喷涂态涂层的高温烧结工艺可以显著提升电解质 的致密度^[54]。

采用放电等离子烧结、微波烧结等快速烧结方 法同样可以获得高度致密的涂层。1500 ℃采用放 电等离子烧结9 min后的YSZ涂层的结构如图10所 示,涂层中层状结构彻底消失,重新生长为尺寸



图 9 烧结温度对电解质层的N2泄漏率的影响[54]





图 10 放电等离子烧结法1 500 ℃烧结后的YSZ涂层微观结构^[5] Fig.10 Microstructure of plasma sprayed YSZ coating sintered by SPS at 1 500 ℃^[55]

约10 μm均匀分布的粒状晶,通过交流阻抗谱测得 的烧结后的涂层极化阻抗与喷涂态相当^[55]。

1.4.2 低温化学浸渗致密方法

等离子喷涂后,虽然可以通过高温烧结后处 理获得性能接近块材的致密的陶瓷涂层,但是, 高温时氧化锆基电解质和钙钛矿结构电极会在界 面处发生严重的界面反应,限制电池的性能的提 高。对于APS制备的电解质涂层的低温化学致密 处理可以避免上述的问题^[57]。锆和钇的硝酸盐水 溶液可以在较低的温度下(400℃)挥发分解,析出 形成YSZ纳米颗粒,因此可以采用化学浸渗致密 法作为APS喷涂的YSZ涂层的后续致密处理工艺。 通过将锆和钇的硝酸盐水溶液反复地浸渗到电解 质层中,再加热到400℃使溶剂挥发,硝酸盐分 解,析出的纳米颗粒会填充涂层中的间隙,多次 后可以得到较为致密的电解质^[58]。

浸渗次数对于电池气体泄露率的影响规律如 图11所示,电解质的气体泄漏率随着浸渗次数的 增加而减小,5次浸渗后,气体泄露率从初始的 1.1×10⁻⁶ cm⁴·gf⁻¹·s⁻¹降低到1.9×10⁻⁷ cm⁴·gf⁻¹·s⁻¹,在浸 渗12次后降低到7.9×10⁻⁸ cm⁴·gf⁻¹·s⁻¹,这表明化学 致密处理对于电池的气密性提升有着显著的提升^[59]。 多次浸渗处理后电池的开路电压值接近理论电 压,电解质中的贯穿孔隙基本完全消失。但是,浸 渗处理后的涂层电导率与喷涂态的涂层相比,仅 提高了25%。图12为YSZ涂层经过致密化处理后的 涂层的断面结构,从YSZ涂层的TEM照片,硝酸 盐分解后析出的YSZ纳米颗粒虽然已经几乎完全 填充涂层的未结合界面,但颗粒间仍然存在大量 的纳米孔隙,这严重影响涂层的电导率的提升^[60]。



图 11 浸渗次数对APS制备YSZ涂层气体泄漏率的影响^[59] Fig.11 Effects of impregnation steps on the gas permeability of the YSZ coating prepared by APS^[59]



图 12 致密化处理后的涂层的断面结构:扁平粒子界面为硝酸盐分解形成的YSZ颗粒填充^[60]

Fig.12 Cross-sectional view of splats interface filled by YSZ from infiltrated nitrate observed by TEM observation in densified coating^[60]

1.5 直接制备的致密电解质涂层的喷涂方法

1.5.1 提升基体预热温度和提升粒子的飞行速度

随着扁平粒子堆叠层数的增加,涂层厚度增加,涂层中的贯通孔隙率显著降低。在涂层厚度相当的情况下,也可以通过增加飞行粒子的速度减小层片结构的厚度,降低涂层的气体泄露率^[61]。 LPPS过程中因为等离子体在腔体内低压的作用下 大幅扩张,等离子体速度高于APS。因此LPPS射 流中粒子的飞行速度高于APS。因此LPPS射 流中粒子的飞行速度高于APS,制备的涂层也更 加致密。LPPS技术在很早以前就被报道用于制备 YSZ电解质^[62-65]。但是,鲜有报道成功制备了可直 接可用于SOFC的电解质。LPPS制备电解质涂层 的工艺必须经过优化,消除涂层中固有的贯通气 孔后,才能直接用于SOFC电解质。其中可以优化 的工艺参数包括:提高粒子速度,减小粉末直径, 提高基体的预热温度等。

三菱重工(Mitsubishi heavy industries, MHI) 是最早从事LPPS制备电解质涂层的机构之一^[66]。 LPPS制备的涂层与APS涂层的气体泄漏率随着粉 末粒度的变化规律如图13所示, LPPS涂层的气体 泄漏率在同等条件下比APS小一个数量级以上, 并会随着粉末的直径的减小进一步减小。但是如 上文中所述的喷涂粉末直径难以小于5 µm的问 题, MHI在采用粒度为5~10 µm的粉末时最终获得 了相对最致密的涂层。文献^[66]中虽然并未公开报 道电池的开路电压和预热温度, 但是其他方面 MHI的20 kW的电池堆已经成功示范运行, 这表明 低压环境下等离子喷涂的100 µm左右的电解质完 全可以直接用于SOFC。



图 13 粒子尺寸对于YSZ涂层气体泄漏率的影响[66]

Fig.13 Effects of particle diameter on gas permeability of YSZ plasma sprayed coating^[66]

已沉积表面的温度不会因为后来液滴的铺展 沉积显著升高,而且液滴与已沉积表面的润湿性 也不足以形成界面化学结合。因此常规喷涂涂层 中层状结构的结合率很难提高,涂层电导率也很 难提升。等离子体内温度极高,即使一些高熔点 的陶瓷材料在短暂的飞行加热时间内也足以到达 熔点,完全熔化[67],因此通过保持基体较高的预 热温度可以增加扁平粒子沉积表面的温度,增加 粒子的润湿性和扁平化程度,有可能提高层状结 构的结合率^[68]。图14为喷涂功率38.5 kW、喷涂粉 末尺寸5~25 um,基体预热温度800 ℃条件下等离 子喷涂沉积的YSZ涂层的断面结构,与常规等离 子喷涂的陶瓷涂层相比, 在涂层的厚度方向出现 了柱状晶结构。当涂层沉积的基体温度预热到 800 ℃以上时,虽然内部仍存在一些未结合界面 (B)、垂直裂纹(C)、气孔(D), 但是已经开始出现穿



图 14 基体预热800 ℃时等离子喷涂沉积YSZ涂层的断面结构^[69]

Fig.14 Fractured cross sectional microstructure of YSZ coating at preheat temperature of 800 $^{\circ}C^{[69]}$

过扁平粒子界面,连续外延生长的柱状晶。该涂 层与常规喷涂相比,离子电导率提升大约3倍^[69]。

通过对于喷涂过程中的参数的调整和设备的 改进同样可以调控粒子的飞行速度,获得更高性 能的涂层。德国宇航局(Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt, DLR)开发了具有类似拉瓦尔 喷嘴的先进等离子喷枪^[60]。在低压下该等离子喷 枪产生的等离子射流速度更快,同时因为减小了 与周围冷空气的交互作用,因此,与标准喷嘴相 比,显著提高了粒子的飞行速度和熔化程度(图15)。 采用该技术已经制备了30 µm的YSZ涂层,涂层孔 隙率仅为1.5%~2.5%。图16为分别采用粒度为5~ 25 µm的YSZ和2~35 µm的ScSZ(Scandia-stabilized zirconia)初始粉末,基体预热温度为800 ℃时,制 备的约30 µm厚的电解质的电池的输出性能,该电 池较高的开路电压说明通过该工艺直接获得了致 密的电解质。











Fig.16 I-V behavior of a plasma-sprayed SOFC using YSZ and ScSZ as electrolyte material $(H_2/O_2, 900 \ ^{\circ}C)^{\circ}$

1.5.2 气-液相共沉积

苏尔寿美科公司基于热喷涂技术(高沉积效

率,低成本)和腔体控制技术,并结合PVD技术的 优点提出了PS-PVD技术^[70]。PS-PVD技术可以快 速制备1~100 µm的致密薄膜,并可以用于SOFC和 分离隔膜的制备。LPPS技术的工作压力一般为 5 000~20 000 Pa,而PS-PVD技术的工作压力往往 为50~200 Pa。随着腔体压力的降低,等离子体迅 速扩张,长度超过两米,直径约200~400 mm,因 此喷涂沉积的有效面积显著增大。同时,在扩张 后的等离子体的横截面上粒子温度和速度分布也 更加均匀。

在高喷涂功率和极低压力条件下即使一些高 熔点的陶瓷材料,也会发生完全或部分气化。根 据沉积时条件的不同,涂层形成气相沉积的柱状 晶或扁平化沉积的层状结构或两者的混合结构。 当沉积的材料完全气化时,涂层将以PS-PVD的生 长方式形成典型的PVD柱状结构^[71-72]。如果在等离 子射流中,大部分粉末发生了气化,其余熔化的 部分以扁平粒子的方式发生沉积,将形成典型的 气相和液相混合沉积的的微观结构(图17)。Refke 等人^[70]发现PS-PVD每遍喷涂沉积层平均厚度约 0.1~0.5 μm,这比常规喷涂的厚度小了约一个数 量级^[52]。根据材料和基体表面粗糙度不同,涂层 平均厚度约10~20 μm,粗糙度*R*a<(2~3) μm。



图 17 PS-PVD制备的YSZ涂层的SEM断面形貌^[73] Fig.17 Cross section morphology of an YSZ coating made by PS-PVD^[73]

以上结果说明PS-PVD技术有可能成为一种制 备厚度小于20 μm的致密电解质的可行方法,但是 该技术实施目前仍存在一定的问题。该方法的关 键技术问题要求于10 μm左右的粉末必须能在等离 子体中完全气化,并且连续均匀分布。但是因为 不同粒度的粉末在等离子体中的停留时间完全不 同,较大的粉末会有部分仍为液相没有完全气 化,所以粉末粒度必须严格筛选。此外,为保证 粉末的完全气化,需要采用更细小均匀的粉末, 但是因此送粉载气的流量也要更高。然而,载气 速度过高时会严重影响等离子体的稳定性,恶化 涂层的性能,因此载气的速率必须被严格的控 制。此外,为了精确控制PS-PVD涂层的微观结 构,还必须解决粉末粒度过小时粉末的流动性问 题和送粉器精确控制等问题^[74]。

1.6 等离子喷涂钙钛矿结构氧化物的成分和晶体 结构的控制

钙钛矿材料目前已经广泛应用于SOFC阴极材 料^[75]。但通过常规手段喷涂钙钛矿结构的阴极材 料时,钙钛矿材料在接近熔点时,尤其在还原性 气氛下极易分解为低价氧化物^[76]。尽管在铬酸镧 中掺杂锶可以提高该材料在还原气氛和氧化气氛 中的高温稳定性,但是在等离子喷涂铬酸锶镧 时,部分材料仍会在等离子弧中挥发,导致涂层 的化学成分改变^[76]。而对于除铬酸锶镧以外其他 用于SOFC的钙钛矿材料即使在小于1 000 ℃的还 原性气氛中也会有分解的倾向。

为了避免这一系列的分解反应,Harris等人^[77] 通过减小等离子气体中的含氮量减小了等离子弧 的功率,减缓了阴极材料分解。同时,减小弧电 流和等离子气体速度也可以达到同样的效果。 Henne等人^[78]研究发现在较高的氧分压下,或者能 保证材料在等离子体中的停留时间小于1 ms时也 可以减小材料的分解。

研究发现,因为初始粉末在等离子体中会被加热到很高的温度,所以喷涂态的钴酸锶镧涂层的含氧量会显著减少。但是,通过后续1000℃的烧结,氧含量又会迅速增加^[79]。通过XRD对于钴酸锶镧的相结构进行表征,发现高浓度的氧空位导致热喷涂涂层中的晶体结构发生转变,诱导生成了新的四方相结构。然而经过后续热处理后,因为氧空位的消失,又由四方相转变回钙钛矿结构的立方相。氧乙炔火焰的温度比等离子弧的温度低得多,所以在氧乙炔火焰喷涂过程中材料的失氧量小于等离子喷涂。但是研究发现,等离子和火焰喷涂都会导致钴酸锶镧和钐酸锶镧涂层发生明显的失氧,因此导致涂层的电导率减小。在后续的热处理中氧含量恢复,SSC(Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃)涂层的电导率也恢复到之前的水平^[80]。

2 热喷涂制备SOFC组件的现状

2.1 多孔阳极和阴极涂层

基于等离子喷涂制备的SOFC阳极和阴极目前 已经得到广泛应用,其中SOFC电极的孔隙的尺寸 和分布对于SOFC性能有着重要的影响。通过对于 电极中孔隙的大小和形态的调控,SOFC性能显著 提升,因此可以设计用于特定的用途。

等离子喷涂过程中涂层固有的孔隙难以满足 SOFC电极使用需求。因此,对于热喷涂制备 Ni/YSZ阳极,通常采用的初始粉末为NiO和YSZ 的混合粉末,其目的就是为了后续过程中通过 NiO的还原引入更多的孔隙。在NiO/YSZ初始粉末 中加入的NiO的质量分数为50~65%就可以保证电 极具有良好的导电性能^[81]。当NiO被完全还原为 Ni时,将产生19%~26%的孔隙^[27]。因此,对于等 离子喷涂制备的阳极,通过NiO的还原反应就可以 产生足够的孔隙满足燃料气体扩散的需求。

但是,对于LSM阴极材料,当APS喷涂的涂 层厚度超过50 μm时,阴极侧的浓差极化在电流密 度较高时(0.3 A/cm²)变得尤为明显^[59]。该结果表明 厚的LSM涂层的固有孔隙率不足以满足SOFC电极 的要求。一般通过两种方法提高等离子喷涂阴极 涂层的孔隙率:第一,调节等离子喷涂的参数, 沉积半熔态粒子,制备多孔涂层。半熔颗粒在基 体表面沉积时一定程度上保持了原有的形貌,因 此可以形成更多的孔隙。但是,因为粒子的熔化 程度降低,涂层的沉积效率和结合强度明显降 低。第二,在初始粉末中添加有机造孔剂。但 是,同样随着飞行过程中有机成分的分解,涂层 的沉积效率和结合强度显著降低。

涂层内部固有一定的孔隙,通过简单的增加 造孔剂的量也可以进一步提高涂层的孔隙率。虽 然孔隙率较高时可以保证气体通过贯通气孔通道 从电极表面扩散到电极/电解质界面,但是,APS 涂层的电导率却会随着涂层的孔隙率的增加而减 小。因此,为了提高热喷涂电极的性能,不仅要 提高电极的孔隙率,还要综合考虑涂层可能的电 导率衰减。

另一方面,三相反应界面的长度也对于电极 的性能也有着显著的影响^[82]。一般认为三相反应 界面的长度与电池的活化极化有关。电池界面的 微观结构决定了三相反应界面的长度,从而决定 了反应速率。Mizusaki等人^[83]通过对La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ 阴极的三相反应界面的长度的研究,采用SEM分 析对于界面断面结构表征发现,电池反应速率于 电极的厚度无关,而与单位面积的三相反应长度 成正比。这表明电极的微观结构与电极的性能有 着显著的关系。Van Heuveln等人^[84]和Fleig等人^[85] 在对于YSZ电解质上的LSM阴极的制备的研究中 也得到了相似的结论。

通过增加三相反应界面的长度可以减少电池 的极化。有研究表明减小LSM阴极涂层的晶粒尺 寸可以显著增加三相反应界面的长度^[86]。因此, 控制阴极材料粒子的尺寸是一种可行的降低阴极 极化的方法,但是,小于5 μm的粉末往往难以送 粉或者沉积^[87]。

常规的等离子喷涂中,粉末的粒径一般在 10~100 µm,沉积在基体上之后扁平粒子的直径从 几十微米到200 µm不等。在ZrO₂粒子的扁平化研 究发现,当粒子初始直径为50 µm,粒子速度为 70 m/s时,粒子的扁平率高达5.0,形成了直径 250 µm,厚1 µm的扁平粒子^[72]。尽管单个粒子上 存在裂纹,有可能导致扁平粒子碎裂为若干小 片,而这些小片的尺寸也在3~8 µm^[69]。

近年来,许多研究^[88-89]采用SPPS和SPS的方法,以若干包含纳米级粒子的液料作为喷涂材料 沉积制备了SOFC阴极。沉积的扁平粒子的半径比 常规喷涂的尺寸小一到两个数量级,该亚微米阴 极或者纳米结构阴极极大减小了阴极极化^[90]。

另一方面,电解质的表面结构对于三相反应 界面的长度同样有着显著的影响,进而影响阴极 极化阻抗。Ivers-Tiffe^[91]通过在结构化的YSZ的表 面制备阴极,电池的输出性能得到了超过3倍的提 升。同时,有报告^[92]显示当测试温度为800℃,测 试电流密度为20 mA/cm²时,若YSZ的界面粗糙度 *R*a由1.52 µm增加到4.97 µm, LSM阴极的过电位 则从150 mV降低到了15 mV。

结构化的电解质制备极其困难,但是,近年 来有文献报道另辟蹊径,采用火焰喷涂在YSZ电 解质表面沉积半熔化的YSZ粒子^[93]。其中半熔粒 子的沉积极大地增大了电解质的有效面积和单位 电池面积的三相界面长度,与未修饰表面的电池 相比,阴极的活化极化减少了约30%~43%。 以上结果表明通过对于电极结构的调控可以 制备高性能的电极,如果对于电解质表面和阴极 结构进行进一步优化将有望大幅提升电池的输出 性能。

2.2 致密电解质涂层

等离子喷涂电解质的高温共烧结可以制备致 密的电解质,烧结后的电解质的致密度和离子电 导率与块材相当,但是钙钛矿结构电极与氧化锆 基的电解质之间,阳极中的镍与LSGM基电解质 之间会发生严重的界面反应^[54]。

化学浸渗法在电解质中多次浸渗硝酸盐溶 液,可以减少电解质的气体泄漏率,但是,YSZ 电解质中的大量纳米孔隙的存在将导致接触电阻 升高,不经高温热处理,电解质的离子电导率难 以显著提高。

LPPS技术是公认的一种极具潜力的致密电解 质薄膜的制备方法。LPPS涂层和传统涂层同样具 有各向异性和不完全致密性。研究发现,LPPS技 术制备的YSZ涂层的离子电导率呈现出明显的各 向异性,平行于沉积表面的离子电导率是垂直方 向的数倍高^[65]。另一方面,在SOFC的使用中,电 解质的气密性是最基本的要求,而LPPS技术沉积 的电解质薄膜往往是不完全致密的。

如上文所述,通过增加飞行粒子的速度,可 以减小涂层孔隙率^[61]。但是,当基体预热温度为 200 ℃,粉末粒径为5~25 µm,粒子飞行速度为 450 m/s时,APS制备的YSZ涂层其电池开路电压 低于1 V,仍然不可以直接作为电解质。而将基体 进一步预热到600 ℃,因为电解质的致密度和电 导率的提高,最大功率密度较200 ℃时提升了近 75%^[61]。Stöver等人^[94]在基体预热温度超过 800 ℃,粒子飞行速度约300 m/s时,制备的30 µm 厚的YSZ电解质的电池的功率密度在电流密度为 700 mA/cm²时达到了500 mW/cm²,但制备的电池 开路电压仍低于1 V。

但是,当基体预热为600 ℃时,粉末粒径为 5~25 μm,飞行粒子的速度大于650 m/s时,采用VPS 制备的YSZ电解质却表现出良好的性能,其电池 开路电压接近理论电压。以上结果说明,在粒子 飞行速度超过600 m/s,基体预热温度超过600 ℃, 等离子弧的功率足够高(能完全熔化粒径为20 μm 的粉末)的喷涂条件下,可以直接制备用于SOFC 的高度致密的约20~50 µm电解质薄膜。

当基体预热温度为1000℃时,因为促进了柱 状结构的生长,扁平粒子界面逐渐消失,可以获 得高离子电导率的陶瓷涂层。但是目前因为无法 解决加热和冷却过程中速度过快引发的热应力致 垂直裂纹的产生,则基于提高基体预热温度制备 大面积致密电解质薄膜的方法仍然存在一定的问 题^[95]。

基于PS-PVD的气-液相共沉积技术有望制备 小于20 μm的能直接用于SOFC的致密电解质薄 膜,但是必须解决以下问题:设计高精度的送粉 系统,获得流动性较好的小粒径粉末,对于气相 和液相组分的精确控制等。

2.3 连接体保护涂层

铬酸锶镧相对于其他钙钛矿材料在高温下还 原性气氛和氧化性气氛中具有较好的稳定和电子 导电性,所以高温SOFC一般采用铬酸锶镧为连接 体材料。但因为其熔点和YSZ电解质相当,因此 对于等离子喷涂直接制备的连接体面临着同上述 的YSZ涂层同样的难以致密的问题。

此外,当SOFC的工作温度低于800 ℃时,允 许使用金属材料作为连接体,但是存在以下两个 关键问题:第一,连接体在阴极的一侧会发生氧 化反应导致电池堆的欧姆极化增加;第二,金属 连接体的合金元素与阴极间会发生严重的界面反 应。铬合金的金属连接体在高温氧化性气氛下会 产生含铬的挥发性物质,如果没有保护涂层,含 铬气体将会与LSM阴极发生化学反应导致电池性 能的迅速衰减¹⁹⁶。

等离子喷涂可以在各种几何形状的表面上快速制备大面积涂层,而这对于湿化学陶瓷法来说 很难实现^[96]。虽然等离子喷涂制备的钙钛矿结构 的涂层已将被用于金属连接体的保护涂层^[97],但 因为涂层固有的层状结构,如果没有经过热处 理,仍然难以获得致密的陶瓷保护薄膜。

在所有的材料中,(Mn,Co)₃O₄尖晶石结构材 料被认为是最有潜力的一种材料。(Mn,Co)₃O₄具 有良好的导电性,同时具有良好的Cr元素阻隔性 能,而且其热膨胀系数与阴极侧的铁素体不锈钢 基体相匹配^[98]。有些研究^[99]中采用具有保护涂层 的试样进行了试验,试样的面积比阻抗在1 200 h 内保持稳定,没有观察到迁移到上表面Cr元素。 目前,制备连接体保护涂层主要方法有浆料涂覆 法,丝网印刷法、物理气相沉积法实现和等离子喷 涂^[100]。

通过热生长的方法可以制备致密的 (Mn, Co)₃O₄尖晶石涂层。喷涂态的涂层在800℃ 下Ar/H₂气氛中还原,生成Co和MnO。随后在 800℃下空气气氛下又氧化反应重新生成尖晶石 相。涂层经过氧化热处理,发生了类似烧结的生 长反应,最终从多孔的MnO-Co涂层转化为致密的 尖晶石涂层。图18为喷涂态的MnCo₂O₄涂层和经 过还原-氧化后处理的涂层的断面结构,喷涂态的 涂层具有等离子喷涂涂层典型的层状结构和垂直 微裂纹,而对于经过热生长后处理后的涂层,经 历了类似于烧结的过程,虽然内部还存在一些较 大的孔隙(P),但是涂层内的连通孔隙都已经转化 为闭气孔,气密性有了显著的提升^[101]。

(Mn, Co)₃O₄保护涂层不仅显著降低了阴极和 不锈钢连接体间的接触电阻,而且可以阻挡连接



(a) As-sprayed



(b) After annealed in H_2/Ar for 5 h and then in air for 10 h



Fig.18 Cross sectional morphologies acquired from MnCo₂O₄ coatings as-sprayed and after annealed^[101]

体中Cr的向外扩散,避免了阴极材料、接触材料与 Cr的反应^[102]。因为(Mn,Co)₃O₄尖晶石涂层的这 种还原-氧化的热生长方式,允许通过热喷涂技术 制备该致密保护涂层。

3 复合功能涂层的热喷涂集成制造

3.1 多孔陶瓷支撑管式SOFCs

日本的MHI和美国(Simens-Westinghouse, SWH)一直致力于发展用于固定式发电装置的管式 SOFCs。他们的管式电池的设计如图19和20所示, 其中采用金属或陶瓷作为集流体。因为阴极和阳 极的电流的收集都是处于还原性的气氛中,能显 著降低电池的欧姆损失。



Electrolyte Air electrode Air flow Fuel electrode 图 20 SWH设计的管式SOFC^[2]

Fig.20 SWH design tubular SOFC^[2]

在MHI的设计中采用直径约20 mm的多孔氧 化钙稳定氧化锆作为管式支撑体,在上面制备了 若干环条纹状的子电池。阳极和阴极都采用APS 沉积到管状支撑体上。采用镍基合金和Al₂O₃作为 连接体材料,在其上制备了Al₂O₃保护涂层用来防 止氧化。MHI通过LPPS技术利用小粒径的YSZ粉 末成功制备了致密的电解质涂层。在900 ℃下, 具有22个子电池的单个管状电池在电流密度为 200 mA/cm²时输出功率达到40 W。而包含414根管 式单电池的电池堆形成了10 kW示范电池堆系统。 MHI^[104]在研的天然气SOFC三联循环系统(SOFC-汽轮机-蒸汽轮机联循环发电系统),有望达到目前 世界上最高的能源转化效率,在数十兆瓦级别时 达到60%(低热值),在数百兆瓦级别时达到70%(低 热值)。

在SWH的电池设计中,采用了一个22 mm的 多孔阴极管作为支撑体,阳极和电解质通过电化 学气相沉积制备,连接体通过APS制备。目前, SWH的25 kW的系统已经成功示范运行。此外, 阳极也可以通过浆料涂覆法、APS制备;电解质也 可以通过等离子喷涂制备,这将大大减少SOFC制 备成本^[2]。近年SWH公司的一套由1152个标准电 池(直径22 mm,有效电池长度1500 mm)组成的 100 kW级别的示范系统已经移交使用,可以产生 超过100 kW的交流电,发电效率达到43%(交流 电,低热值)。此外,该系统还可以产出相当于功 率约85 kW的热水,燃料综合利用效率高达73% (100 kW,交流电)。

3.2 多孔金属陶瓷支撑管式电池

近年来,大量研究通过热喷涂方法制备了Ni-Al₂O₃金属陶瓷复合支撑的SOFC。因为Al₂O₃的热 膨胀系数比电解质的低,而Ni的热膨胀系数比电 解质高,因此可以通过调整支撑体中的不同材料 的成分来调控金属陶瓷支撑体的热膨胀系数,使 其与电解质相当。该支撑体采用火焰喷涂制备, 而其他所有的电池功能层都可以用APS制备,这 样可以大幅度减少电池的制造成本。通过APS制 备的YSZ电解质经过致密化处理后用于SOFC。其 分别采用40 μm厚的YSZ和ScSZ电解质的电池在 1000 ℃下最大输出功率密度分别达到0.76 W/cm² 和0.89 W/cm^{2[59]}。在1000 h的长期稳定性实验中, 电池输出功率在800 ℃时输出电压0.7 V的条件下 未发生衰减^[105]。

为了增加单电池管的输出功率,在金属陶瓷 管上设计制造了一种连续的子电池结构,如图21 所示。金属陶瓷同时具有支撑体和集流体的作 用。因为绝缘层和阳极都是多孔涂层,所以阳极 和阴极的电流收集都是处于还原性的气氛中。一 个包含6个子电池的管式电池在850 ℃和一个大气 压下获得了12 W的最大输出功率^[106]。此外,在 3个大气压的气体压力下最大输出功率还可以再提 升20%^[107]。采用10~20个单电池串联集成的管状电



图 21 金属陶瓷支撑管状SOFC的示意图[108]

Fig.21 Schematic diagram of cermet supported tubular SOFCs with cells in series^[108]

池,单管最大输出功率达到40 W(图22)。56根单 管电池管组装的电池堆的输出特性如图23所示, 工作温度为830 ℃下,最大输出功率为792 W。



图 22 800 ℃时不同节数单管电池组管输出功率随输出电流的 变化^[109]

Fig.22 *I-V* behavior with different number of single tubular at the operating temperature of 800 $^{\circ}C^{[109]}$



图 23 56根电池组管构成的电池堆输出特性^[109] Fig.23 *I-V* behavior of SOFCs stack comprising 56 of tubes^[109]

3.3 多孔金属支撑板式SOFC

近年来,金属支撑板式SOFC因其高能量密 度、优异的机械稳定性、良好瞬态稳定性和低制造 成本的优点受到广泛的关注^[110]。德国宇航局多年 来一直致力于发展全组件等离子喷涂连续制造的 板式SOFC(图24)。在等离子喷涂制备过程中,通 过提高飞行粒子的速度显著降低了涂层的气体泄 露率,制备了薄约20~30 μm的致密电解质。

采用标准喷嘴时粒子的速度为800~900 m/s, 而在超音速喷涂过程中,通过改进的Laval状的喷 嘴可以将该速度提升到2 000~3 000 m/s,超过原 来的两倍以上。

表1给为DLR开发的电池各功能层的材料、厚 度和制备工艺。电池的阳极、电解质、阴极可以通 过等离子喷涂沉积依次制备。

根据近年来的报道,DLR已经成功开发两种 电池堆的工艺,一种采用VPS制备电解质,另一 种采用LPPS制备电解质。在通入20 L/min的 50%H₂/50%N₂的燃料气体和20 L/min空气的测试 条件下,采用LPPS制备的电解质的电池堆电压为 7.39 V,最大输出功率密度为222 mW/cm²,电池堆 功率为180 W;而采用VPS制备的电解质的电池堆 电压为7.0 V,最大输出功率密度为306 mW/cm², 电池堆功率达到250 W。其中VPS电解质的电堆输 出性能较高可能是因为VPS制备的电解质的气密 性更高^[112]。





Fig.24 Principle of planar SOFC design according to the DLR spray concept^[111]

Functional layer	Composition	Thickness / µm	Fabrication route
Substrate	Fe-26Cr-Mn, Mo, Ti, Y ₂ O ₃	950-1 050	Powder metallurgy
Diffusion Barrier Layer	$\begin{array}{l} La_{0.6}Sr_{0.2}Ca_{0.2}CrO_{3}\\ La_{1-x}Sr_{x}MnO_{3} \end{array}$	10-30 2-3	Air plasma spraying Physical vapor deposition
Anode	NiO-YSZ (1: 1ratio vol)	40-60	Air plasma spraying
Electrolyte	8 mol%YSZ	35-50	Vacuum plasma spraying Low pressure plasma spraying
Cathode	$\begin{array}{l} La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3}\\ La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3} \end{array}$	20-30	Air plasma spraying Suspension plasma spraying Colloidal spraying

表 1 DLR开发的SOFC的功能层的制备方法

Table 1 Summary of the functional layers the SOFC developed by DLR

4 结语和展望

(1) 通过热喷涂技术的调控制备的不同结构的 涂层能满足SOFC不同功能层的需求。对于多孔电 极,多孔阳极涂层一般通过NiO的还原反应可以获 得,而其技术难点在于如何制备高孔隙率的阴极 涂层,可以通过调节喷涂参数来调控电极涂层的 孔隙率、孔隙形状和尺寸分布,或者通过沉积半熔粒 子,调控电极的微观结构,以此获得高性能电极。

(2) 采用常规热喷涂方法难以直接制备致密电 解质涂层,通过提高飞行粒子速度,降低粒子沉 积单元尺度和基体预热温度可以制备小于50 μm的 直接用于SOFC致密电解质薄膜。通过PS-PVD技 术的气-液相共沉积也有望实现小于20 μm的完全 致密电解质的制备,另外近些年开发的真空冷喷 陶瓷涂层技术,也为制备小于10 μm的电解质薄膜 提供了潜在的方法。

(3) 多种全喷涂制造的管式或者板式电池及其 系统充分说明了通过全等离子喷涂制造的单电池、 电池堆、SOFC发电系统的可行性。期待技术的进 一步发展和优化,例如液料喷涂和低压喷涂技术 的进步,有可能通过对于等离子喷涂微观结构的 精确调控获得更高性能的SOFC。

近年来,随着经济的发展和环境问题越发严重,国家对于燃料电池乃至SOFC的发展也愈发重视。目前,发达国家的SOFC技术已经从研究单位走入了工业界,尽管SOFC单电池和发电系统的成本还有待进一步降低,但产品已经进入了市场开发和示范应用阶段。我国该方面起步较晚,虽然我国在SOFC基础研究方面不落后于发达国家,但在产业化方面尤其是示范系统方面缺乏经验。对于SOFC产业化,其最关键的问题是提高SOFC的

服役稳定性和降低SOFC的制造成本。热喷涂技术 操作灵活,易于产业化。基于热喷涂技术的SOFC 全构件连续制造将是降低SOFC制造成本的关键, 也将是我国实现"弯道超越"的良好契机。

参考文献

- GEORGE R A. Status of tubular SOFC field unit demonstrations[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1/2): 134-139.
- [2] SINGHAL S C. Advances in solid oxide fuel cell technology[J]. Solid State Ionics, 2000, 135(1/2/3/4): 305-313.
- [3] ROSEA L, KESLERB O, TANGD Z, et al. Application of sol gel spin coated yttria-stabilized zirconia layers for the improvement of solid oxide fuel cell electrolytes produced by atmospheric plasma spraying[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2): 340-348.
- [4] TAKENOIRI S, KADOKAWA N, KOSEKI K. Development of metallic substrate supported planar solid oxide fuel cells fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2000, 9(3): 360-363.
- [5] ZHOU Y, XIN X, LI J, et al. Performance and degradation of metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(5): 2279-2285.
- [6] MARCANO D, MAUER G, VAβEN R, et al. Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS) and plasma sprayphysical vapor deposition (PS-PVD)[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(3): 499-508.
- [7] HUI R, WANG Z, KESLER O, et al. Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges[J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(2): 308-323.
- [8] DAVIS J R (Ed.). Handbook of Thermal Spray Technology[M]. ASM International, 2004, 44.
- [9] VILLARREAL I, JACOBSON C, LEMING A, et al. Met-

al-supported solid oxide fuel cells[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6(9): 51978-9.

- [10] BRANDNER M, BRAM M, FROITZHEIM J, et al. Electrically conductive diffusion barrier layers for metal-supported SOFC[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27): 1501-1504.
- [11] FRANCO T, SCHIBINGER K, ILHAN Z, et al. Ceramic diffusion barrier layers for metal supported SOFCs[J]. Ecs Transactions, 2007, 7(1).
- [12] LI C J, OHMORI A. Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2003, 11(1): 365-374.
- [13] MCPHERSON R. The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasmasprayed coatings[J]. Thin Solid Films, 1981, 83(3): 297-310.
- [14] LI C J, OHMORI A, MCPHERSON R. The relationship between microstructure and Young's modulus of thermally sprayed ceramic coatings[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(4): 997-1004.
- [15] LI C J, WANG W Z. Quantitative characterization of lamellar microstructure of plasma-sprayed ceramic coatings through visualization of void distribution[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 386(1/2): 10-19.
- [16] OHMORI A, LI C J. Quantitative characterization of the structure of plasma-sprayed Al₂O₃ coating by using copper electroplating[J]. Thin Solid Films, 1991, 201(2): 241-252.
- [17] ARATA Y, OHMORI A, LI C J. Study on the structure of plasma sprayed ceramic coating by using copper electroplating, proceedings of international symposium on advanced thermal spraying technology and allied coatings[J]. Japan High Temperature Society, Osaka, 1988: 205-210.
- [18] OHMORI. A, LI C J, ARATA Y, et al. Dependence of the connected porosity in plasma sprayed ceramic coatings on structure[J]. Japan High Temperature Society, 1990, 16, 332-340 (in Japanese).
- [19] YANG Y C, CHEN Y C. Influences of the processes on the microstructures and properties of the plasma sprayed IT-SOFC anode[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(16): 3109-3118.
- [20] BARTHEL K, RAMBERT S, SIEGMANN S. Microstructure and polarization resistance of thermally sprayed composite cathodes for solid oxide fuel cell use[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2000, 9(3): 343-347.
- [21] HARRIS J, KESLER O. Atmospheric plasma spraying (APS) low-temperature cathode materials for solid oxide fuel cells(SOFCs)[J]. Thermal Spray Technology, 2010, 2(1): 56-61.

- [22] DROPLET J P. Low-density foams produced from aluminium powders[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1977, 13(3): 221-225.
- [23] BRAM M, STILLER C, BUCHKREMER H P, et al. Highporosity titanium, stainless steel, and superalloy parts[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(4): 196-199.
- [24] ANDERSEN O, WAAG U, SCHNEIDER L, et al. Novel metallic hollow sphere structures[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(4): 192-195.
- [25] POON M, ESLER O. The influence of pore formers on the microstructure of plasma-sprayed NiO-YSZ anodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210(210): 204-217.
- [26] BOLOT R, SEICHEPINE J L, QIAO J H, et al. Predicting the thermal conductivity of AlSi/Polyester abradable coatings: effects of the numerical method[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(1): 39-47.
- [27] TAI L W, LESSING P A.ChemInform abstract: plasma spraying of porous electrodes for a planar solid oxide fuel cell[J]. ChemInform, 1991, 22(21): 501-504.
- [28] WU H P, FUNG K Z. Plasma-sprayed anisotropic millefeuille-like porous 3.9YSZ coatings for solid oxide fuel cell electrodes[J]. Journal-Ceramic Society Japan, 2012, 120(1401): 186-192.
- [29] JAEGGI C, FRAUCHIGER V, EITEL F, et al. The effect of surface alloying of Ti powder for vacuum plasma spraying of open porous titanium coatings[J]. Acta Materialia, 2011, 59(2): 717-725.
- [30] JAEGGI C, MOOSER R, FRAUCHIGER V, et al. 3D characterization of open porous vacuum plasma sprayed titanium coatings by means of high resolution micro computer tomography[J]. Materials Letters, 2009, 63(30): 2643-2645.
- [31] LEVINE B. A New era in porous metals: applications in orthopaedics[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(9): 788-792.
- [32] HEIM B, TAYLOR C N, ZIGON D M, et al. Deuterium ion-surface interactions of liquid-lithium thin films on micro-porous molybdenum substrates[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2011, 269(11): 1262-1265.
- [33] CHEN B, LI C J, YANG G J, et al. Fabrication of porous molybdenum by controlling spray article state[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(5): 1032-1045.
- [34] SYED A A, DENOIRJEAN A, HANNOYER B, et al. Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(7): 2317-2331.
- [35] MARR M, KUHN J, METCALFE C, et al. Electrochemical performance of solid oxide fuel cells having electrolytes made bysuspension and solution precursor plasma

spraying[J]. Journal of Power Sources, 2014, 245(1): 398-405.

- [36] WANG Y, COYLE T W. Solution precursor plasma spray of porous La_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskite coatings for SOFC cathode application[J]. Journal of Fuel Cell Science & Technology, 2011, 8(2): 021005.
- [37] WANG X M, LI C X, LI C J, et al. Effect of microstructures on electrochemical behavior of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ deposited by suspension plasma spraying[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 3152-3158.
- [38] FLEETWOOD J D. Solid oxide fuel cell electrolytes produced via very low pressure suspension plasma spray and electrophoretic deposition[J]. Dissertations & Theses -Gradworks, 2014.
- [39] MARR M A. Fabrication of metal-supported solid oxide fuel cell electrolytes by liquid-feed plasma spraying[J]. School of Graduate Studies - Theses, 2014.
- [40] YANG Y Z, XIA W S. Detailed characteristic comparison between PEN of planar SOFC prepared by APS and SPS[J]. Advanced Materials Research, 2014, 953-954: 974-980.
- [41] MACWAN A, MARR M, KESLER O, et al. Microstructure, hardness, and fracture toughness of suspension plasma sprayed yttria-stabilized zirconia electrolytes on stainless steel substrates[J]. Thin Solid Films, 2014, 584: 23-28.
- [42] PRAKASH S B, BALAJI N, KUMAR S S, et al. Microstructure and polarization studies on interlayer free La_{0.65}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes fabricated on yttria stabilized zirconia by solution precursor plasma spraying[J]. Fuel Cells, 2016, 16(5): 617-627.
- [43] PURANEN J, LAAKSO J, HONKANEN M, et al. High temperature oxidation tests for the high velocity solution precursor flame sprayed manganese-cobalt oxide spinel protective coatings on SOFC interconnector steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(18): 6216-6227.
- [44] FAUCHAIS P, RAT V, COUDERT J F, et al. Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(18): 4309-4317.
- [45] FAUCHAIS P, ETCHART R, DELBOS C, et al. Suspension and solution plasma spraying of finely structured layers: potential application to SOFCs[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2007, 40(40): 2394-2406.
- [46] MONTERRUBIO-BADILLO C, AGEORGES H, CHARTIER T, et al. Preparation of LaMnO₃, perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(12/13): 3743-3756.

- [47] VANEVERY K, KRANE M J M, TRICE R W. Parametric study of suspension plasma spray processing parameters on coating microstructures manufactured from nanoscale yttria-stabilized zirconia[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(8/9): 2464-2473.
- [48] VANEVERY K, KRANE M J M, TRICE R W, et al. Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(4): 817-828.
- [49] KARTHIKEYAN J, BERNDT C C, REDDY S, et al. ChemInform abstract: nanomaterial deposits formed by DC plasma spraying of liquid feedstocks[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(21): 121-128.
- [50] WANG Y, COYLE T W. Solution precursor plasma spray of nickel-yittia stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cell application[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5): 898-904.
- [51] MA X, DAI J, ZHANG H, et al. Solid oxide fuel cell development by using novel plasma spray techniques[J]. Journal of Fuel Cell Science & Technology, 2005, 2(3): 190-196.
- [52] ROUSSEAU F, FOURMOND C, PRIMA F, et al. Deposition of thick and 50% porous YPSZ layer by spraying nitrate solution in a low pressure plasma reactor[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(7): 1621-1627.
- [53] WANG X M, LI C X, LI C J, et al. Microstructure and polarization of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, cathode deposited by alcohol solution precursor plasma spraying[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12879-12885.
- [54] OKUMURA K, AIHARA Y, ITO S, et al. Development of thermal spraying-sintering technology for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2000, 9(3): 354-359.
- [55] KHOR K A, YU L G, CHAN S H, et al. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(11): 1855-1863.
- [56] ZHOU X, HAN Y H, ZHOU J, et al. Ferrite multiphase/carbon nanotube composites sintered by microwave sintering and spark plasma sintering[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2014, 122(1429): 881-885.
- [57] MIRAHMADI A, VALEFI K.Densification of plasma sprayed SOFC electrolyte layer through infiltration with aqueous nitrate solution[J]. Journal of Fuel Cell Science & Technology, 2012, 9(1): 011008.
- [58] KNUUTTILA J, SORSA P, MÄNTYLÄ T, et al. Sealing of thermal spray coatings by impregnation[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8(2): 249-257.
- $\left[\ 59 \ \right] \ \ LI \ C \ X, \ LI \ C \ J, \ YANG \ G \ J. \ Development \ of a \ Ni/Al_2O_3,$

cermet-supported tubular solid oxide fuel cell assembled with different functional layers by atmospheric plasmaspraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(1): 83-89.

- [60] NING X J, LI C X, LI C J, et al. Modification of microstructure and electrical conductivity of plasma-sprayed YSZ deposit through post-densification process[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 428(1/2): 98-105.
- [61] ZHANG C, LI C J, LIAO H, et al. Effect of in-flight particle velocity on the performance of plasma-sprayed YSZ electrolyte coating for solid oxide fuel cells[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(12): 2654-2660.
- [62] LANG M, HENNE R, SCHAPER S, et al. Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10(4): 618-625.
- [63] BELLOY L, VILEI E M, GIACOMETTI M, et al. Characterization of LPPS, an adhesin of mycoplasma conjunctivae[J]. Microbiology, 2003, 149(1): 185-93.
- [64] FAISAL N H, AHMED R, KATIKANENI S P, et al. Development of plasma-sprayed molybdenum carbide-based anode layers with various metal oxides for SOFC[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(8): 1415-1428.
- [65] ZHANG C, LIAO H L, LI W Y, et al. Characterization of YSZ solid oxide fuel cells electrolyte deposited by atmospheric plasma spraying and low pressure plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(4): 598-603.
- [66] TSUKUDA H, NOTOMI A, HISTATOME N. Application of plasma spraying to tubular-type solid oxide fuel cells production[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2000, 9(3): 364-368.
- [67] FAUCHAIS P, VARDELLE M, VARDELLE A, et al. Plasma spraying of ceramic particles in argon-hydrogen D.C. plasma jets: modeling and measurements of particles in flight correlation with thermophysical properties of sprayed layers[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1989, 20(2): 263-276.
- [68] FAUCHAIS P, VARDELLE M, VAβEN R, et al. Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS) and plasma sprayphysical vapor deposition (PS-PVD)[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(3): 499-508.
- [69] XING Y Z, LI Y, LI C J, et al. Influence of substrate temperature on microcracks formation in plasma-sprayed yttriastabilized zirconia splats[J]. Key Engineering Materials, 2008, 373-374: 69-72.
- [70] CODDET P, LIAO H L, CODDET C. A review on high

power SOFC electrolyte layer manufacturing using thermal spray and physical vapour deposition technologies[J]. Advances in Manufacturing, 2014, 2(3): 212-221.

- [71] REFKE A, GINDRAT M, VONNIESSEN K, et al. LPPS thin film: a hybrid coating technology between thermal spray and PVD for functional thin coatings and large area applications, thermal spray 2007: global coating solutions
 [M]. ASM international, Materials Park, Ohio, USA, 2007.
- [72] YOSHIDA T. Towards a new era of plasma spray processing[C]. 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, 2008: 1093-1108.
- [73] HOSPACH A, MAUER G, VASSEN R, et al. Characteristics of ceramic coatings made by thin film low pressure plasma spraying (LPPS-TF)[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3): 435-440.
- [74] WANG X H, EGUCHI K, IWAMOTO C, et al. High-rate deposition of nanostructured SiC films by thermal plasma PVD[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2002, 3(4): 313-317.
- [75] YOSHIDA T, OKADA T, HAMATANI H, et al. Integrated fabrication process for solid oxide fuel cells using novel plasma spraying[J]. Plasma Sources Science & Technology, 1998, 1(3): 38-42.
- [76] RAY E R, SPENGLER C J, HERMAN H. Solid oxide fuel cell processing using plasma arc spray deposition techniques[J]. 1991. doi: 10.2172/7102027.
- [77] HARRIS J, KESLER O. Atmospheric plasma spraying lowtemperature cathode materials for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1): 328-335.
- [78] HENNE R, SCHILLER G, BORCK V, et al. SOFC components production- an interesting challenge for DC- and RF-plasma spraying[C]. Itsc 98, Nice, 25-29 May. DLR, 1998: 933-938.
- [79] GAO M, LI C J, LI C X, et al. Effects of spray condition and annealing treatment on oxygen contents of thermally sprayed La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} coatings[J]. Journal of Xian Jiaotong University, 2010, 44(3): 115-119.
- [80] GAO M, LI C J, LI C X, et al. Microstructure, oxygen stoichiometry and electrical conductivity of flame-sprayed Sm_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-δ}[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 275-279.
- [81] DEES D W, CLAAR T D, EASLER T E, et al. Conductivity of porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ cermets[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1987(9): 2141-2146.
- [82] CHANG C L, HSU C S, HWANG B H. Unique porous thick Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, solid oxide fuel cell cathode films prepared by spray pyrolysis[J]. Journal of Power Sources,

2008, 179(2): 734-738.

- [83] MIZUSAKI J, TAGAWA H, TSANEYOSHI K, et al. Reaction kinetics and microstructure of the solid oxide fuel cells air electrode La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/YSZ[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(7): 1867-1873.
- [84] HEUVELN F H V, BOUWMEESTER H J M. Electrode properties of Sr-doped LaMnO₃ on yttria-stabilized zirconia. 2: Electrode kinetics[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(1): 126-133.
- [85] FLEIG J. Solid oxide fuel cell cathodes: polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance[J]. Materials Research, 2003, 33(33): 361-382.
- [86] MENG L, WANG F, WANG A, et al. High performance La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-coated Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃, cathode prepared by a novel solid-solution method for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(1): 38-42.
- [87] FAUCHAIS P, ETCHARTSALAS 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.
- [88] FAUCHAIS P, ETCHART R, DELBOS C, et al. Suspension and solution plasma spraying of finely structured layers: potential application to SOFCs[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2007, 40(40): 2394-2406.
- [89] LI C X, LIU S, ZHANG Y, et al. Characterization of the microstructure and electrochemical behavior of Sm_{0.7}Sr_{0.3}Co_{3-δ} cathode deposited by solution precursor plasma spraying[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 13097-13102.
- [90] ZHANG S L, HUANG J Y, LI C X, et al. Relationship between designed three-dimensional YSZ electrolyte surface area and performance of solution-precursor plasmasprayed La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-δ, cathodes[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(8): 1-8.
- [91] IVERS-TIFFÉE E, WEBER A, HERBSTRITT D. Materials and technologies for SOFC-components[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(10): 1805-1811.
- [92] GAO M, LI C X, WANG M D, et al. Influence of the surface roughness of plasma-sprayed YSZ on LSM cathode polarization in solid oxide fuel cells[J]. Key Engineering Materials, 2008, 373-374: 641-644.
- [93] WANG X M, LI C J, LI C X, et al. Microstructure and electrochemical behavior of a structured electrolyte/LSM-cathode interface modified by flame spraying for solid oxide fuel cell application[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1): 311-316.
- [94] STÖVER D, HATHIRAMANI D, VABEN R, et al. Plasma_sprayed components for SOFC applications[J]. Sur-

face & Coatings Technology, 2006, 201(5): 2002-2005.

- [95] CUGLIETTA M, KESLER O. Relationship between particle and plasma properties and coating characteristics of samaria-doped ceria prepared by atmospheric plasma spraying for use in solid oxide fuel cells[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3): 448-460.
- [96] JIANG S P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(21): 6799-6833.
- [97] HENNE R, FENDLER E. Protecting layers for the bipolar plates of planar solid fuel cells produced by vacuum plasma spraying[M]. Vinyes verdes vora el mar: observar i comprendre el paisatge. Editorial Graó, 1994.
- [98] YANG Z, XIA G, SIMNER S P, et al. Thermal growth and performance of manganese cobalite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(9): 2352-2356.
- [99] WU J, JOHNSON C D, GEMMEN R S, et al. The performance of solid oxide fuel cells with Mn-Co electroplated interconnect as cathode current collector[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(2): 1106-1113.
- [100] GANNON P E, GOROKHOVSKY V I, DEIBERT M C, et al. Enabling inexpensive metallic alloys as SOFC interconnects: An investigation into hybrid coating technologies to deposit nanocomposite functional coatings on ferritic stainless steels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3672-3681.
- [101] HU Y Z, LI C X, ZHANG S L, et al. The microstructure stability of atmospheric pasma-sprayed MnCo₂O₄, coating under dual-atmosphere (H₂/air) exposure[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(1): 301-310.
- [102] YANG Z, XIA G G, LI X H, et al. (Mn, Co)₃O₄, spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3648-3654.
- [103] MITSUBISHI HEAVY IND LTD. Cell structure of cylindrical slide electrolyte fuel cell[P]. Japan, JP2001035515
 (A), 2001-02-09.
- [104] Mitsubishi to develop SOFC-turbine triple combined cycle system[J]. Fuel Cells Bulletin, 2012, 2012(7): 5-6.
- [105] 李长久, 李成新, 王豫跃, 等. 一种管状高温固体氧化物燃料电池单电池的结构, CN1438723[P]. 2003.
 LI C J, LI C X, WANG Y Y, et al. A structure of a tubular high temperature solid oxide fuel cell, CN1438723[P]. 2003 (in Chinese).
- [106] LI C X, YUN L L, ZHANG Y, et al. Microstructure, performance and stability of Ni/Al₂O₃ cermet-supported SOFC operating with coal-based syngas produced using supercrit-

ical water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 13001-13006.

- [107] 王准准. 加压串联集成管式电池组的性能研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2012.
 WANG Z Z. Study on the performance of single-tube SOFCs in series under pressure[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2012 (in Chinese).
- [108] 李长久,李成新,杨冠军,等.一种管状高温固体氧化物燃料电池单管电池组的结构, CN1845371[P]. 2006.
 LI C J, LI C X, WANG Y Y, et al, A structure of a tubular high temperature solid oxide fuel cell with single cells in series, CN1845371[P]. 2006 (in Chinese).
- [109] ZHANG S L, LI C X, LIU S, et al. Thermally sprayed large tubular solid oxide fuel cells and its stack: geometry optimization, preparation, and performance[J]. Journal of

Thermal Spray Technology, 2016. doi:10.1007/s11666-016-0506-5.

- [110] 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.
- [111] SCHILLER G, HENNE R, LANG M, et al. DC and RF plasma processing for fabrication of solid oxide fuel cells[C]. International Thermal Spray Conference, 2004.
- [112] ANSAR A, ILHAN Z, COSTA R, et al. Metal supported solid oxide fuel cells and stacks for auxilary power unitsprogress, challenges and lessons learned[J]. Ecs Transactions, 2011, 35(1): 147-155.

(责任编辑:王文宇)

第九届全国青年表面工程学术会议将在苏州召开

鉴于全国青年表面工程工作者对我国表面工程事业的极大热情,经中国机械工程学会表面工程分会 委员会同意,中国机械工程学会表面工程分会青年工作委员会将于2017年5月24~26日在苏州组织召开"第 九届全国青年表面工程学术会议"。会议将通过学术活动和产品展示等方式交流我国青年表面工程学界在 表面工程研究和应用方面取得的最新成果和进展。

大会的主题是"面向中国制造2025——多学科交叉表面工程技术"。会议设大会主旨报告、特邀报告、 分会报告、展览交流等多种形式。会议目的在于为全国青年表面工程工作者提供自由和活跃的学术交流平 台,就实际工程应用中所暴露/驱动的表面工程技术及其交叉领域内的瓶颈/热点问题,特别是装备制造业 性能提升、产业改造升级、节能降耗减排、环境友好型、能源节约型等高新技术应用等问题展开讨论。会议 将邀请表面工程领域院士、杰青、优青、青年千人和国家自然科学基金委专家做精彩的大会邀请报告并分享 自己的成果。

热诚欢迎全国从事表面工程基础研究及实际工业应用的相关高等院校、科研机构、企事业单位人员踊 跃参加本次大会,展示、交流最新研究成果,以及探讨"政产学研用创新驱动多学科交叉表面工程技术发 展/繁荣"之新课题,共同促进我国青年表面工程科学、工程及技术的产业化推进。

(本刊编辑部供稿)