

等离子喷涂技术在固体氧化物燃料电池中的应用

邓春明^{1,2}, 周克崧¹, 刘 敏¹, 伍超群^{1,2}

(1. 广州有色金属研究院材料表面中心, 广州 510651; 2. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510640)

摘 要: 介绍了等离子喷涂制备固体氧化物燃料电池(SOFC)中的电解质、阴阳极及其功能组件的研究进展, 分析了其中的关键技术。研究表明: 采用等离子喷涂, 通过选择适当的粉末原料, 工艺优化和改进送粉方式, 可以得到满足 SOFC 要求的致密电解质, 多孔阴极和阳极。三者的厚度均为 30~50 μm , SOFC 总厚度低于 100~120 μm , 可以将固体氧化物燃料电池的运行温度降低到中温 800 $^{\circ}\text{C}$ 下的范围, 降低电池运行温度, 从而降低了对相关材料的要求和运行成本。

关键词: 等离子喷涂; 固体氧化物燃料电池

中图分类号: TG115.5+7

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)06-0001-04

The Application of Plasma Spray in Solid Oxide Fuel Cell

DENG Chun-ming^{1,2}, ZHOU Ke-song¹, LIU Min¹, WU Chao-qun^{1,2}

(1. GuangZhou Research Institute of Nonferrous Metals, GuangZhou 510651; 2. Materials and Energy College in Guangdong University of Technology, GuangZhou, 510640)

Abstract: The current progress of electrolyte, cathode, anode and their sub-assemblies of SOFC fabricated by plasma were overviewed and the key manufacturing techniques for SOFC were also analyzed in this article. The research showed that dense electrolyte, porous cathode and anode could be manufactured using plasma spray with optimized technique and proper powder delivery and powder starting materials. The thickness of three SOFC functional units all distributed 30~50 μm , and the total thickness of SOFC was within 100~120 μm , which lowered the operation temperature to 800 $^{\circ}\text{C}$ and reduced the requirement for related materials of SOFC and operation cost.

Key words: plasma spray; solid oxide fuel cell(SOFC)

0 引 言

固体氧化物燃料电池因其能源转换效率高(50%~65%)、电池系统可靠性较高、对燃料杂质有较强的耐受力 and 环保等优点而越来越为人们所青睐^[1]。SOFC一般在 600~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下运行, 这种高温条件对材料性能的要求非常苛刻, 如抗高温侵蚀、高温机械性能等。因此, SOFC系统的电解质、电极和连接元件一般采用陶瓷氧化物。目前, 人们已经采用多种方法制备了单电极元件或电池, 这些方法包括化学气相沉积、电化学气相沉积、溶胶凝胶、溅射和低温液体喷涂热解法等^[2]。它们都有各自的优点, 但一般来说, 制备效率低, 工艺不太稳定和制备成本高。随着固体氧化物燃料电池的发展, 电池堆的功率逐渐增大, 电池元件的需求也

随之增加, 大规模地制备性能优异的电池元件或电池组件非常关键。人们把稳定和大规模地制备这些功能元件或组件的方法转向了等离子喷涂技术。

等离子喷涂是快速获得氧化物陶瓷涂层的常用方法, 随着等离子热喷涂技术的不断发展, 已经开发出了大气等离子喷涂(APS)、低压等离子喷涂(LPPS)等。特别是近年来随着纳米涂层研究和开发技术的发展, 开发出高能等离子喷涂、以液体前驱体和粒子悬浮液为送粉方式的等离子喷涂。这些技术的开发也推动了等离子喷涂在制备 SOFC 功能元件或组件上的应用。经过多年等离子喷涂技术的发展, 人们对采用等离子喷涂制备 SOFC 电池元件或组件进行了许多尝试, 并进行了各种的电化学性能测试。

与普通的电池一样, SOFC也主要是由阴极、

收稿日期: 2005-10-26; 修回日期: 2005-11-04

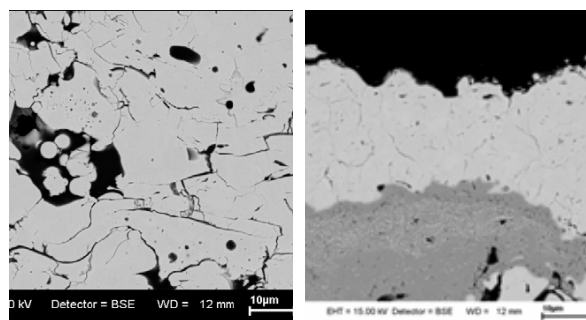
作者简介: 邓春明(1976-), 男(汉), 江西黎川人, 博士生。

阳极和电解质所组成。SOFC电池一般是由钙钛矿结构的多孔阴极 LaMnO_3 , 多孔镍阳极和气密性好、电子绝缘的离子导体掺杂 8%~10% Y_2O_3 的 ZrO_2 (YSZ) 薄膜电解质。这些功能薄膜根据设计在 SOFC 系统中进行布置。其排布方式主要由管式和板式。

1 等离子喷涂技术制备电解质的关键技术

电解质将阴极的氧气和阳极的燃料分开, 要求有较高的气密性, 同时需要较高的离子导电性和电子绝缘性, 目前一般使用掺杂 8~10 mol% Y_2O_3 的 ZrO_2 (YSZ) 薄膜。在 SOFC 系统中, YSZ 电解质里的移动离子是氧离子。YSZ 的离子电导率有限, 在 1 000 °C 高温条件下的电导率也仅为传统电池电解质的十分之一^[1], 在电池元件中, 其电导率远低于其它电池元件, 这也是 SOFC 需要在高温下运行的原因。1 000 °C 高温下运行大大提高了 SOFC 系统中相关材料的要求, 增加了运行成本。近年来提出了中温固体氧化物燃料电池, 其运行温度在 650~800 °C

之间, 在这样的温度条件下, 可以大大降低对电池中材料的要求。因此, 提高电解质 YSZ 的离子电导率是燃料电池中的关键。目前认为提高电解质离子电导率比较可行的方法是电解质薄化和结构纳米化, 或者开发出新型替代电解质。等离子喷涂涂层为层状结构, 层间和层内存在大量缺陷, 而且在冷却过程中电解质受激冷, 导致涂层中出现裂纹, 很难满足燃料电池的需要, 往往要对涂层进行后续致密化处理。常用致密化方法有烧结、表面化学致密化和电火花等离子烧结方法 (SPS) 等^[3,4]。最近 R. Vaßen 等^[5]研究认为, 通过工艺控制, 采用 APS 法即可获得致密的电解质。研究发现, 获得致密电解质的关键是对基体进行预热和降低残余应力。认为通过调整 Ar、 H_2 、 N_2 和功率等参数进行工艺优化, 得到最大的粒子飞行速度, 即可在预热的基体得到致密的电解质, 涂层的 SEM 如图 1 所示。与 APS 相比, LPPS 是在低压保护性气氛下进行喷涂, 在较高的预热温度下基体不发生明显的表面氧化, 因此可得到结合性能良好的致密涂层。由于喷涂温度高, 在冷却后所形成的残余应力可能导致涂层的开裂, 即使得到的涂层不开裂, 涂层中的残余应力在电池高温运行过程中也很容易使电解质开裂、失效, 因此, 在喷涂过程中对基体冷却,



(a) 传统方法

(b) 改进方法

图 1 传统方法和改进后等离子喷涂电解质的断面 SEM 图^[5]

Fig.1 SEM cross-section morphology of plasma sprayed electrolytes obtained by traditional and modified techniques

降低残余应力也是喷涂过程中的一个重要控制指标。目前采用等离子喷涂技术得到的满足需要的致密电解质的厚度可以控制在 30~50 μm 左右, 可大大降低电解质的离子电阻^[5]。由于等离子喷涂的特点, 其层状结构不可避免, 而往往正是由于涂层内层间结合不够紧密而导致电解质离子电导率偏低^[6]。在晶界的作用下, 纳米结构电解质增加了负离子空位的移动性, 从而可提高涂层离子电导率。纳米团聚粉末粒子尺寸小, 流动性差, 沉积效率低, 一般是以经化学配比的液体前驱体为送料方式, 经过工艺优化, 得到致密的纳米电解质^[7]。YSZ 的离子电导率有限, 采用其他替代材料是解决电导率低的根本, 目前发现比较好的替代材料是在 CeO_2 掺杂一定比例的 Sm_2O_3 (SDC) 或者 Gd_2O_3 (CGO), 它被认为是可在中温 (650~800 °C) 下使用的电解质^[7]。对于上述两种提高电解质电导率的方法均可以通过调节等离子喷涂的工艺得到致密的电解质。关键的控制参数都是粒子的运动速度、基体预热温度和残余应力。

2 等离子喷涂技术制备阴极的关键技术

常用的阴极材料为掺杂 CaO、SrO 的 LaMnO_3 , 它具有高的导电性和与固体电解质良好的亲和性。等离子喷涂因为等离子焰温度高, 很容易造成 LaMnO_3 分解, 得到 La_2O_3 , 从而降低阴极的电化学活性和电极功率密度^[8]。早期的解决方法是将等离子喷涂得到的阴极涂层在氧气环境中长时间热处理, 生成 LaMnO_3 ^[9], 该工艺烦琐, 效率低。在初始

粉末中一定比例 MnO_2 ，可抑制 LaMnO_3 分解，提高涂层中 LaMnO_3 的含量和电极活性。SOFC在阴极表面发生三相电化学反应，为提高其电化学活性，降低过电位，制备多孔阴极层是非常重要的。研究发现^[9]，在等离子喷涂中降低急冷小液滴直径对制备多孔阴极有明显的益处。然而，细小粉末在等离子喷涂中流动性能差，无法进行喷涂，近年来开发的粒子悬浮液等离子喷涂为获得多孔阴极涂层开辟了道路。图2为采用该方法得到的多孔阴极表面的SEM图，涂层中阴极活性物质 LaMnO_3 在95%以上^[10]。等离子喷涂的工艺参数如等离子形成气、气体流量、电流和功率对阴极涂层的物化性能，特别是化学组成有显著的影响。

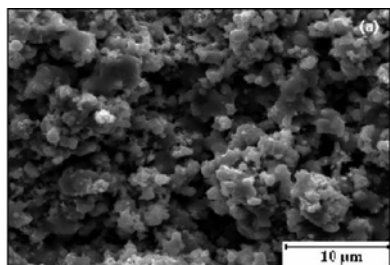


图2 采用粒子悬浮液等离子喷涂得到的多孔阴极涂层^[10]

Fig.2 Porous cathode coating manufactured by suspension plasma spray

3 等离子喷涂技术制备阳极的关键技术

早期阳极材料为铂电极，因其价格昂贵而不为人们所采用，现在多使用Ni-YSZ金属陶瓷（Ni和YSZ的混合粉末）。在阳极材料中，YSZ陶瓷材料主要起支撑作用，提供承载Ni粒子的骨架结构，阻止在SOFC系统运行过程中，Ni粒子团聚而导致阳极活性降低，同时使阳极的线膨胀系数能与电解质相匹配。和等离子喷涂阴极相比，等离子制备Ni-YSZ存在较大的难度，其主要原因是骨架YSZ和Ni的熔点与沉积性能相差比较大^[11]。为解决这一问题，通常是以粗粒径的Ni和细粒径YSZ混合粉末来弥补其熔点差别，通过工艺优化等离子喷涂工艺来得到阳极涂层。Ni-YSZ得到的阳极涂层孔隙率偏低，透气性较差，因此最近开发了新型涂层材料石墨C包裹Ni-YSZ混合粉末。图3为等离子喷涂得到的Ni(C)-YSZ涂层，在高温使用过程中石墨发生分解，形成许多开口孔，大大增强了阳极的透气性和界面电化学反应能力^[12]。

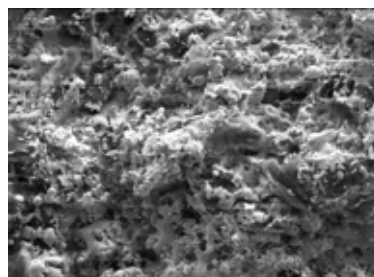


图3 等离子喷涂得到的Ni(C)-YSZ阳极涂层^[12]

Fig.3 Ni(C)-YSZ anode coating obtained by plasma spray

4 等离子喷涂技术制备电极功能组件的关键技术

与其它涂层制备方法相比，等离子喷涂效率高，工艺稳定和成本低。人们已经研究和制备了SOFC的主要构成：电解质、阳极和阴极，这为在同一台设备上完成半电池或者整个电池的制备提供了可能。即只需要换粉末和改变工艺参数，就可以得到所需结构的电解质、阴极和阳极涂层。德国航天研究中心（DLR）在这方面致力研究，根据设计，等离子喷涂得到的电解质厚度 $30\text{ }\mu\text{m}$ ，阴极和阳极厚度均为 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ ，电池总厚度低于 $100\sim 120\text{ }\mu\text{m}$ ，大大降低了电阻损失，可以将固体氧化物燃料电池的运行温度降低到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下^[13,14]。

5 结 论

在建设节约型社会大力开发新能源的背景下，固体氧化物燃料电池由于其高的能量转换效率和环保而受各国所重视。燃料电池的性能取决于电池元件的性能，在高温恶劣的条件下，对材料提出了高的要求。随着固体氧化物燃料电池堆功率的提高，电池元件的数量也大大增加，高效率、低成本制备这些元件非常重要。采用一定的工艺，等离子喷涂技术为大规模制备符合要求的固体氧化物燃料电池的元件或组件提供了可能。

(1) 通过等离子喷涂工艺的优化，在较高的基体温度下，提高粒子运动速度和降低涂层中的残余应力是制备致密电解质涂层的技术关键。采用新型的粉末材料和送粉方式，等离子喷涂制备致密的纳米尺度或者掺杂型的高离子导率的电解质，为降低SOFC的运行温度至中温范围展现良好的前景。

(2) 在 LaMnO_3 中添加过量的 MnO_2 ，在等离子焰流下可抑制 LaMnO_3 分解。在等离子喷涂中降低急冷小液滴直径对制备多孔阴极有明显的益处，粒

子悬浮液等离子喷涂为获得多孔阴极涂层开辟了道路。

(3) 工艺优化, 选择新型的粉末材料是等离子喷涂制备多孔阳极涂层的关键。

(4) 采用等离子喷涂制备 SOFC 功能电池组件可以制备电解质、阴极和阳极涂层厚度均为 30~50 μm , 电池总厚度低于 100~120 μm , 固体氧化物燃料电池的运行温度降低到 800 $^{\circ}\text{C}$ 下。

参考文献:

- [1] 李瑛, 王林山. 燃料电池 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [2] Holtappels P, Bagger C. Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002(22):41-48.
- [3] Li Chang-jiu, Ning Xian-Jin, Li Cheng-Xin. Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte for SOFC [J]. Surface and Coating Technology, 2005, 190(3):60-64.
- [4] Khor K A, Yu L G, Chan S H, et al. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003 (23):1885-1863.
- [5] Vaßen R, Hathiramani D, Stöver D, et al. Development of gas-tight zirconia electrolyte layers by atmospheric plasma-spraying [C]. Proc. Of ITSC: Basel, Switzerland. 2005:1179-1182.
- [6] Renouard-Vallet G, Gitzhofer F, Boulos.etal M. Optimization of axial injection conditions in a supersonic induction plasma torch: Application to SOFCs [C]. Proc. Of ITSC: Ohio, USA, 2003 :195-202.
- [7] Bouaricha S, Oberste-Berghaus J, Legoux J G, et al. Production of samarium doped-ceria plasma sprayed nano-coatings using an internal injection of a suspension containing nanoparticles [C]. Proc. Of ITSC: Ohio, USA, 2003:486-492.
- [8] Hathiramani D, Mobeen A, Fischer W, et al. Simultaneous deposition of LSM and YSZ for SOFC cathode functional layers by an APS process [C]. Proc. Of ITSC: Basel, Switzerland. 2005:585-589.
- [9] Chen H C, Heberlein J, Henne R. Integrated fabrication process for solid oxide fuel cells in a triple torch plasma reactor [J]. Journal of thermal spray technology, 2000,9(3):348-353.
- [10] Monterrubio-Badillo C, Ageorges H, Chartier T, et al. Plasma spraying of a perovskite suspension for SOFC cathodes [C]. Proc. Of ITSC: Ohio, USA. 2003:687- 693.
- [11] Refke A, Wohlen, Hawley D, et al. LPPS thin film technology for the application of TBC systems [C]. Proc. Of ITSC, Basel, Switzerland. 2005:438-443.
- [12] Weckmann H, Finkenwirth O, München, et al. Microstructure of Ni-graphite / YSZ composite coatings on porous metallic substrates obtained by Atmospheric Plasma Spraying (APS) [C]. Proc. Of ITSC: Basel, Switzerland. 2005:100-105.
- [13] Schiller G, Henne R, Lang M, et al. DC and RF plasma processing for fabrication of solid oxide fuel cells [C]. Proc. Of ITSC: Osaka, Japan 2004:100-105.
- [14] Giinter Schiller, Rudolf H, Lang M, et al. Development of vacuum Plasma t sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature [J]. Fuel cells Bulletin, 2000(21):7-12.

作者地址: 广州市长兴路363号

510651

广州有色金属研究院表面中心

Tel: (020)61086651/13929534132

E-mail: denghans@126.com

《新材料产业》

——为材料企业家提供决策信息的产经类媒体

《新材料产业》从产业经济的角度, 分析新材料企业所处内外环境, 探讨新材料企业所面临的各种问题, 挖掘创新管理的理念与方法, 为企业家提供实用的决策辅助资讯, 主要栏目有: 观点、关注、透视、前沿、管理、企业、资讯、会展。《新材料产业》汇集热点报道、深度分析、市场资讯、应用技术于一体, 兼顾可读性、指导性、服务性、力求成为行业分析和决策的指导性刊物。全国发行。

定价: 18元/期, 全年216元, 挂号优惠定价240元。

邮发代号: 2 - 623。

地址: 北京市海淀区学院路30号方兴大厦5层编辑部

邮编: 100083

订阅热线: 010 - 62328985

传真: 010 - 62333998