

# 热喷涂制备固体氧化物燃料电池 电解质层的研究进展

冯潇, 赵雪雪, 邢亚哲

(长安大学 材料科学与工程学院 道路铺面材料教育部工程研究中心, 西安 710061)

**摘 要:** 分析了固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的发展趋势以及电解质的制备和特性对 SOFC 的工作温度及导电性的影响, 并对 SOFC 电解质材料的研究现状进行了详细阐述。介绍了热喷涂技术在 SOFC 电解质材料制备中的技术优势, 综述了热喷涂技术在 SOFC 电解质层材料制备中的应用, 并对其进行了总结和展望。通过分析相关研究成果, 认为降低工作温度必然成为未来 SOFC 研究的主要方向之一, 而开发更多在中、低温下具有高电导率的电解质材料是未来研究工作的关键。应用最广泛的高温 SOFC 电解质材料是萤石结构的氧化钇稳定氧化锆, 而钙钛矿结构的掺杂镁和锶的镓酸铟是最有前景的中、低温 SOFC 电解质材料。热喷涂技术具有基体材料不受限制、沉积速度快、灵活、成本低等一系列优点, 在 SOFC 电解质涂层的制备中得到了广泛应用。对于高温 SOFC 电解质涂层可采用等离子喷涂辅助后处理工艺或直接优化其工艺, 从而获得高致密、高电导率的电解质涂层, 而中、低温电解质层的热喷涂制备方面的研究还有较大的拓展空间。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; 低成本; 降低工作温度; 电解质; 制备方法; 热喷涂技术

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0010-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.002

## Research Progress on Preparation of Solid Oxide Fuel Cells Electrolyte Layer by Thermal Spraying

FENG Xiao, ZHAO Xue-xue, XING Ya-zhe

(Engineering Research Center of the Ministry of Education for Pavement Materials,  
School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**ABSTRACT:** The development trend of solid oxide fuel cell (SOFC) and the influence of preparation and characteristics of electrolyte on the operating temperature and conductivity of SOFC are analyzed. The research status of SOFC electrolyte materials is elaborated. The advantages of thermal spraying technology in the preparation of SOFC electrolyte layer are introduced. The application of thermal spraying technology in the preparation of SOFC electrolyte layer materials is reviewed, concluded and expected. By analyzing relevant research results, the reduction of the working temperature is bound to become one of the

收稿日期: 2018-12-17; 修订日期: 2019-01-08

Received: 2018-12-17; Revised: 2019-01-08

基金项目: 陕西省自然科学基金项目 (2016JM5059)

Fund: Supported by the Province Natural Science Foundation of Shaanxi (2016JM5059)

作者简介: 冯潇 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事材料表面功能涂层相关的研究。

Biography: FENG Xiao(1992—), Female, Master, Research focus: functional coatings.

通讯作者: 邢亚哲 (1976—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事材料表面强化及涂层技术相关的研究。邮箱: xingyz@chd.edu.cn

Corresponding author: XING Ya-zhe (1976—), Male, Doctor, Associate professor, Master tutor, Research focus: surface strengthening and coating technology. E-mail: xingyz@chd.edu.cn

main directions of SOFC research in the future, and the development of electrolyte materials with high conductivity at medium and low temperatures is the key for future research work. The most widely used high temperature SOFC electrolyte material is fluorite structured yttria stabilized zirconia, and the perovskite doped magnesium and lanthanum gallium silicate is the most promising medium and low temperature SOFC electrolyte material. Thermal spraying technology has a series of advantages such as unrestricted matrix material, fast deposition speed, flexibility and low cost, and has been widely used in the preparation of SOFC electrolyte coatings. For high temperature SOFC electrolyte coatings, plasma spray assisted post-treatment processes or direct optimization of the process can be used to obtain highly dense and high-conductivity electrolyte coatings, while there is still large space in research of thermal sprayed medium and low temperature electrolyte layers.

**KEY WORDS:** solid oxide fuel cells; low cost; lower working temperature; electrolyte; preparation method; thermal spraying technology

随着人类对大自然的不断开发, 环境污染与资源、能源短缺等问题愈来愈突出<sup>[1]</sup>。SOFC 作为一种能够有效解决能源短缺的能量转换装置, 以其高效率、零污染等显著优点受到了广泛的关注。目前, SOFC 单电池和电池堆的组装是其研究的一个重要方向<sup>[1-3]</sup>。根据工作温度的不同, SOFC 可以分为高温型 ( $>850\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、中温型 ( $650\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 和低温型 ( $<650\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[4-5]</sup>。高温 SOFC 由于排出气体温度高, 很容易和 IGCC 等轮机联用而发挥更高的效率。但是, SOFC 工作温度过高 ( $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 会引起一系列问题, 如电极微观结构改变 (源于电极/电解质界面发生副反应)、电极和电解质的材料选择有限、电池密封困难、电池寿命短 (源于材料的热降解/腐蚀)、不易启动和关闭、电池制备成本高和电站维护不易等。这些由于高温引起的问题限制了 SOFC 的广泛应用<sup>[6-10]</sup>。而降低 SOFC 的工作温度可扩大 SOFC 各组件的材料选择范围, 允许使用结构坚固且制造成本较低的压缩材料作密封件, 减缓系统组件的热降解/腐蚀速率, 从而延长电池寿命, 缩短电池的启动和关闭

时间, 使 SOFC 更加便携, 并能在运输车辆上应用, 有望广泛地应用于各种移动和固定能源装置和场合, 极大地拓宽了其商业化应用<sup>[9-13]</sup>。因此, 降低 SOFC 工作温度, 开发低成本 SOFC 的制造方法, 已成为 SOFC 研究的主要方向<sup>[1-5, 14-15]</sup>。

从结构上讲, SOFC 的主要构成部件包括阳极、电解质、阴极和连接体, 如图 1 所示<sup>[16]</sup>。电解质作为 SOFC 最核心的部件, 一方面起着在阴、阳两极之间传导氧离子和/或质子的作用; 另一方面分隔燃料和氧化气体, 以防止它们直接接触而发生燃烧反应, 导致电池失效<sup>[16-17]</sup>。此外, 电解质特性不仅直接影响电池的工作温度及电能转换效率, 还决定了与其相匹配的电极材料及其相应制备技术的选择。因此, 电解质的特性和制备至关重要<sup>[16-18]</sup>。固体电解质是通过离子移动导电的, 其导电性对温度的依赖性决定了燃料电池的工作温度。所以, 降低 SOFC 工作温度的一个主要手段就是使用在中、低温下具有较高离子导电率的电解质材料<sup>[19]</sup>。显然, 中、低温离子电导的电解质层的制备工艺显得尤为重要。

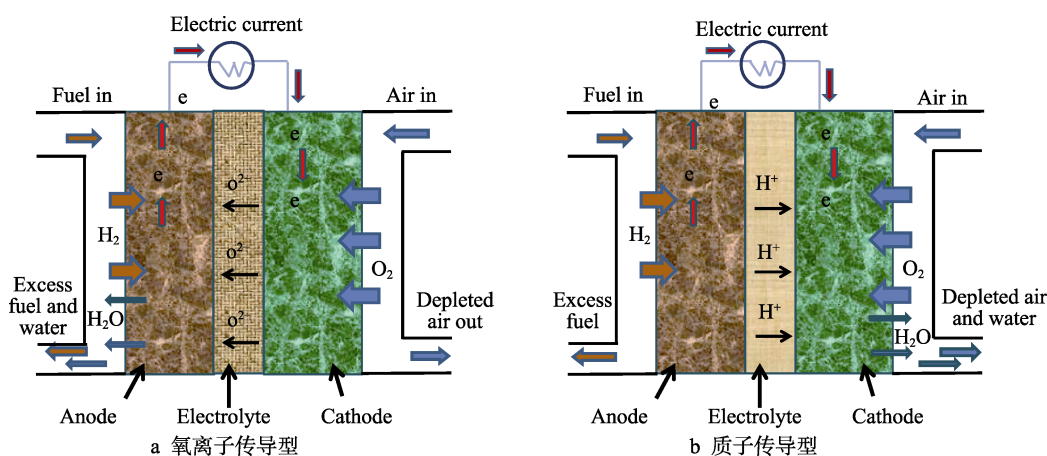


图 1 固体氧化物燃料电池结构示意图<sup>[16]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of solid oxide fuel cell structure: (a) Oxygen ion conduction type; (b) Proton conduction type<sup>[16]</sup>

目前已成功应用于 SOFC 电解质的制备工艺包括气相沉积、流延、丝网印刷、溶胶-凝胶、脉冲激光沉积与磁控溅射等, 但这些工艺始终存在制造成本

较高、工艺较复杂或效率低等问题, 从而限制了 SOFC 商业化的进程<sup>[20-22]</sup>。热喷涂技术由于可以沉积包括金属、陶瓷等在内的所有具有物理熔点的材料, 而对于

不具熔点的材料可以通过复合材料的形式沉积(如金属陶瓷)。热喷涂技术具有基体材料不受限制、沉积速度快、灵活且成本较低等优点,使其在 SOFC 电解质材料的制备中受到了广泛关注<sup>[17,23-25]</sup>。

## 1 SOFC 电解质材料的研究现状

根据电解质传导物质的不同,SOFC 可分为氧离子传导、质子传导、氧离子-质子共传导三种类型,目前氧离子传导型 SOFC 的研究较多<sup>[4,16,26]</sup>,较有发展潜力的氧离子传导型电解质材料的离子电导率变化比较如图 2 所示<sup>[27-28]</sup>。最早发现的氧离子导体是氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )基氧化物,是研究最充分和技术最成熟的电解质材料<sup>[28-30]</sup>。目前,在所有单元掺杂  $\text{ZrO}_2$  材料中, $\text{Sc}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ScSZ}$ ) 电解质材料的离子导电率最高,但  $\text{Sc}$  在地壳中的含量仅约为 0.0005% (质量分数),导致其价格昂贵。将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{YSZ}$ ) 作为电解质,高温 SOFC 的输出性能略低,但  $\text{Y}$  的储量丰富且价格较低,同时  $\text{YSZ}$  具有良好的物理和化学稳定性以及较高的高温离子导电率。但是,YSZ 的离子电导率在 800 °C 以下急剧下降,不符合高性能中低温 SOFC 对电解质层高离子电导率、低电阻的要求<sup>[28-31]</sup>。然而,考虑到 SOFC 的综合性能及成本,不少研究者尝试将其用于中温燃料电池。研究表明, $\text{ZrO}_2$  基电解质的性能与其微观结构密切相关,通过掺杂和以纳米粉体为原料,能有效地改善其微观结构,从而改善其烧结性能和导电性能<sup>[31-32]</sup>。已经发现过渡族金属氧化物(TMO),如锰、铁、铝和镍,是  $\text{ZrO}_2$  的有效烧结助剂,可以在降低烧结温度的同时保持甚至提高 YSZ 的导电性能<sup>[31-34]</sup>。

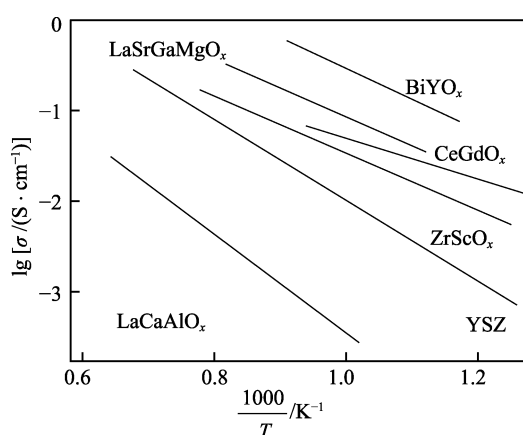


图 2 不同种类固体氧化物电解质材料的离子电导率变化比较图<sup>[27-28]</sup>

Fig.2 Comparison of ionic conductivity changes of various solid oxide electrolyte materials<sup>[27-28]</sup>

氧离子传导型中、低温 SOFC 电解质要求中、低温下具有较高的氧离子电导率,且电子电导小到可以忽略。可通过两种措施开发氧离子传导型中、低温 SOFC 电解质。一种是使用薄膜技术,减小电解质的

厚度(<10 μm),常用方法就是采用阳极支撑将电解质材料制备成薄膜。实践表明,一方面薄膜比厚膜有更好的化学均匀性,而且可以更方便地控制成分;另一方面电解质薄膜化可以有效地降低其欧姆电阻,从而提高电池的输出功率。目前,电解质薄膜化的制备技术很多,按照成膜原理的不同大致可以分为陶瓷粉末法(如流延、丝网印刷、电泳沉积等)、化学法(化学气相沉积、喷雾热解、溶胶-凝胶等)和物理法(脉冲激光沉积、真空溅射、热喷涂等)。另一种是发展新材料,开发中、低温下具有足够高离子电导率的新型材料<sup>[9,15,35-36]</sup>。

目前可用于中、低温 SOFC 的氧离子传导型电解质材料主要有:

(1) 萤石结构的  $\text{CeO}_2$  基氧化物。所有一元(单元素)掺杂  $\text{CeO}_2$  中,氧化钆/氧化钪掺杂的  $\text{CeO}_2$  ( $\text{GDC}/\text{SDC}$ ) 的离子导电率最高(由于制备工艺等差异, $\text{GDC}$  和  $\text{SDC}$  离子电导率的高低差别仍存在争议),所以得到了广泛研究<sup>[37]</sup>。由于掺杂的  $\text{CeO}_2$  ( $\text{DCO}$ ) 电解质中, $\text{Ce}$  元素存在+3 和+4 两种价态,在还原性气氛中, $\text{Ce}^{4+}$  易被还原成  $\text{Ce}^{3+}$ ,引入一定的电子电导而导致电池内短路,从而降低电池的开路电压和输出功率,并使燃料利用率降低<sup>[37-38]</sup>。

(2) 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基材料。在已发现的氧离子传导型中、低温电解质中,掺杂的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的电导率最高,如图 2 所示,但  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质只能在 730~850 °C 保持立方萤石结构,低温时会发生  $\alpha$  相向  $\delta$  相转变,导致材料断裂和性能恶化,同时  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基材料在还原性气氛中不稳定, $\text{Bi}^{3+}$  在低氧分压下极易被还原成金属  $\text{Bi}$  而丧失其导电性<sup>[39]</sup>。

(3) 钙钛矿结构的  $\text{LaGaO}_3$  基氧化物。在中温区,掺杂  $\text{LaGaO}_3$  基氧化物具有很高的氧离子电导率,掺杂镁和锆的镓酸镧( $\text{LSGM}$ ),在大范围的氧分压下,表现出比  $\text{YSZ}$  更高的离子传导性且具有高稳定性,已被发展为中、低温 SOFC 电解质的候选材料<sup>[27,40-41]</sup>。

目前研究较多的质子传导型中、低温 SOFC 的电解质材料是钙钛矿结构的  $\text{BaCeO}_3$  基材料。大量研究表明,掺杂稀土元素的  $\text{BaCeO}_3$  材料表现出很高的质子电导率,也可用作 SOFC 质子传导性的电解质<sup>[4,40,42]</sup>。但  $\text{BaCeO}_3$  基电解质对  $\text{CO}_2$  的化学稳定性低,可能导致严重的问题,要使其实用化,需要进一步考察其长期稳定性<sup>[42]</sup>。

中、低温 SOFC 氧离子-质子共传导型 SOFC 是近年来燃料电池领域提出的新概念,在其工作过程中,氧离子和质子分别从阴极和阳极通过固体电解质向相反的方向迁移,与燃料和氧气发生反应,分别在阳极室和阴极室生成水,如图 3 所示<sup>[43]</sup>。近年来报道最多的一类氧离子-质子混合导体是  $\text{CeO}_2$ -无机盐复合物( $\text{CSC}$ ),其氧离子电导率高,与无机盐(碳酸盐、卤化物和氢氧化物等)复合可产生明显的质子传

导<sup>[43-44]</sup>。由于目前报道的 CSC 电解质大多没有薄膜化, 因此可以预见对 CSC 电解质采用薄膜化工艺, 优化微观结构, 可以进一步降低 SOFC 的工作温度, 同时显著提高电池的输出性能。

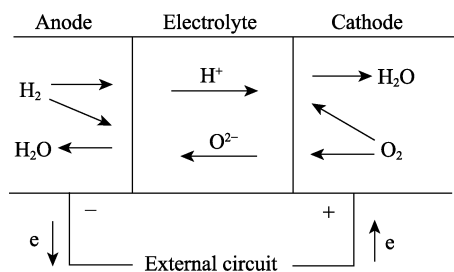


图 3 氧离子-质子共传导型固体氧化物燃料电池的工作原理图<sup>[43]</sup>

Fig.3 Working principle diagram of oxygen ion-proton conducting solid oxide fuel cell<sup>[43]</sup>

## 2 SOFC 电解质层的热喷涂制备

### 2.1 热喷涂制备 SOFC 电解质层的优势

热喷涂技术是一种利用某种热源(如电弧、燃烧火焰等)将粉末状或丝状的金属或非金属材料加热至熔融或半熔融状态, 形成高速熔滴(粒子), 随后借助焰流本身或压缩空气以一定的速度依次碰撞基体, 然后沉积在预处理过的基体表面形成涂层的方法。热喷涂技术具有以下优点: ①沉积效率较高、灵活, 可以快速实现大面积功能层的制备; ②操作简单, 成本低廉; ③可以沉积所有具有物理熔点的材料; ④基体材料不受限制。所以, 许多热喷涂方法<sup>[45-47]</sup>, 如大气等离子喷涂(APS)、超音速火焰喷涂(HVOF)、低压等离子喷涂(LPPS)、真空等离子喷涂(VPS)等, 都可用于 SOFC 电解质层的制备。此外, 等离子物理气相沉积(PS-PVD)和真空冷喷涂(VCS)也可以用于制备 SOFC 电解质涂层<sup>[45,48]</sup>。因此, 热喷涂技术有望成为一种降低 SOFC 电解质制造成本的关键技术<sup>[45-49]</sup>。

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, 采用湿化学-烧结法时, 在高温烧结过程中往往会导致材料成分和晶体结构发生变化, 从而降低材料的稳定性, 并使电池性能衰减。而热喷涂可以避免电解质与电极的共烧结, 消除高温烧结过程中带来的自反应和界面反应<sup>[49-50]</sup>。综上所述, 热喷涂在制备 SOFC 电解质层方面具有较大的技术优势。

### 2.2 高温 SOFC 电解质层的热喷涂制备

与其他成膜工艺相比, APS 沉积效率高且成本较低, 所以被认为是 SOFC 电解质最有前景的制备工艺

之一<sup>[45,47,50]</sup>。APS 用于制备致密电解质薄膜的研究很多, 但因热喷涂涂层固有的层状结构, 采用 APS 制备的涂层中存在气孔、裂纹和层间未结合区域, 所以 APS 难以制备完全致密的电解质层。如果 APS 涂层直接用作 SOFC 的电解质层, 不仅会引起燃料和氧化剂直接接触, 使燃料电池的输出功率密度降低并发生燃烧反应, 而且由于气孔率过高, 机械性能严重衰减, 无法满足 SOFC 电解质较高的力学强度、韧性和抗热震等性能要求<sup>[51]</sup>。

目前, 可以通过后处理获得高致密度、高电导率的 APS 电解质层。APS 涂层的后处理致密化方法主要分为两大类。第一类是烧结法, 包括高温烧结法、放电等离子体烧结法和微波烧结法<sup>[51-53]</sup>。如 Okumura 等<sup>[52]</sup>采用 APS YSZ 涂层结合高温烧结工艺制备 YSZ 电解质, Khor<sup>[53]</sup>采用 APS YSZ 涂层再进行放电等离子体烧结的方法制备致密电解质层。通过对 APS 电解质涂层的高温烧结, 虽然可以获得性能接近块材的致密陶瓷电解质层, 但是复杂的后续致密化处理工艺一定程度上限制了 APS 在电解质制备中的应用, 且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, 限制了电池性能的提高。第二类是化学浸渗法, 对于 APS 电解质涂层进行常温化学浸渗处理可以避免高温烧结产生的问题<sup>[54-56]</sup>。化学浸渗致密法是用锆和钇的盐溶液浸渍 APS YSZ 涂层以改善其气密性, 具体方法是: 通过将符合 YSZ 电解质材料化学计量比的硝酸锆和硝酸钇的混合溶液均匀刷涂到 APS YSZ 涂层表面, 然后在加热炉中加热至 400 °C 后保温, 使滞留在涂层孔隙中的硝酸盐分解, 形成的氧化物会填充到涂层的孔隙中, 经过多次对 APS YSZ 涂层表面进行浸渍后, 可以得到气体泄露率水平和烧结块材相当的 APS YSZ 电解质层, 能够满足 SOFC 的运行要求<sup>[54]</sup>。

研究表明<sup>[55]</sup>, 随着浸渗次数的增加, 涂层的气体泄露率逐渐减小。喷涂态 APS YSZ 涂层的气体泄露率为  $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^4/(\text{gf} \cdot \text{s})$ , 浸渍 5 次后降低到  $1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^4/(\text{gf} \cdot \text{s})$ , 浸渍 10 次后其泄露率为  $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^4/(\text{gf} \cdot \text{s})$ , 这与 Okumura 等<sup>[52]</sup>报道的 APS 结合高温烧结的电解质层的气体泄露率相当; 浸渍 12 次后, 泄露率降到  $7.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^4/(\text{gf} \cdot \text{s})$ , 完全能够满足 SOFC 电解质层泄露率的要求<sup>[17,54-55]</sup>。由 APS 的 40  $\mu\text{m}$  厚的 YSZ 电解质层组成的测试电池, 通过化学浸渗致密化处理后, 在 1000 °C 时输出的最大功率密度为 0.76 W/cm<sup>2</sup>; 当 ScSZ 用作电解质时, 电池最大输出功率密度更高, 在 1000 °C 时为 0.89 W/cm<sup>2</sup><sup>[55]</sup>。以上研究结果表明, APS 涂层结合浸渍工艺可用于高温 SOFC 电解质层的制备。

与 APS 相比, VPS 的等离子射流温度和速度更高, 因而制备的涂层致密度更高, 同时与基体的结合更好, 故更加适合用于 SOFC 电解质涂层的制备, 但

是 VPS 的成本较高。LPPS 很早就被报道用于制备 YSZ 电解质涂层<sup>[56]</sup>,但必须采取一些优化 LPPS 工艺的措施,如提高基体预热温度、减小粉末粒径、提高粒子飞行速度等,才能使其直接用于制备 SOFC 电解质涂层<sup>[56-59]</sup>。日本三菱重工(MHI)<sup>[57]</sup>是最早使用 LPPS 制备 SOFC 电解质的机构之一,MHI 采用直径为 5~10  $\mu\text{m}$  的粉末获得了致密的 YSZ 涂层。已沉积表面的温度不会因为后来液滴的沉积显著升高,但可以通过提高基体预热温度来增加粒子沉积的表面温度,增加液滴与已沉积表面间的润湿性,从而改善涂层中粒子间的结合。Xing 等人<sup>[58]</sup>采用粒度为 5~25  $\mu\text{m}$  的 YSZ 粉末,当电弧功率为 38.5 kW、基体预热温度为 800  $^{\circ}\text{C}$  时,APS 制备的 YSZ 涂层内部出现连续外延生长的柱状晶,导致其氧离子电导率约为传统 APS YSZ 层状涂层的 3 倍。德国宇航局(DLR)<sup>[59]</sup>开发的新型等离子喷枪,其特殊结构的 Laval 喷嘴在低压下产生的等离子体射流的流速更快,可显著提升喷涂粒子的飞行速度。DLR 采用该新型喷枪制备了 30  $\mu\text{m}$  厚的 YSZ 电解质涂层,涂层的孔隙率仅为 1.5%~2.5%,说明通过提高粒子飞行速度也可获得致密的电解质层。

### 2.3 中、低温 SOFC 电解质的热喷涂制备

目前,LSGM 是一种很有前景的中、低温 SOFC 氧离子导体电解质。如上所述,具有快速沉积和低成本等特点的 APS,已成功应用于  $\text{ZrO}_2$  基致密电解质的制备,也有学者将其用于制备 LSGM 电解质<sup>[60-63]</sup>。Li 等人<sup>[60]</sup>采用 APS 制备 LSGM 涂层,在 1000  $^{\circ}\text{C}$  测得重结晶后的 LSGM 电解质层的离子电导率为 0.04 S/cm,其仅为同等条件下块体材料电导率的十分之一,这是由于 APS 涂层中有大量层间未结合区域所致。也有学者认为利用 APS 制备涂层时,因为喷射粒子通过高温等离子体射流(>10 000  $^{\circ}\text{C}$ )被加热到很高的温度(>2800  $^{\circ}\text{C}$ ),该过程会导致 LSGM 电解质中 Ga 的蒸发损失<sup>[60-62]</sup>,由此引起 LSGM 组成变化和电阻相的形成,从而使其离子电导率降低。Zhang 等人<sup>[63]</sup>通过优化 APS 工艺参数和调控喷涂粉末粒径,有效控制了 Ga 的蒸发,成功制备出了厚度约为 55  $\mu\text{m}$  的高导电率的 LSGM 电解质层。但是,采用 APS 制备高性能的薄电解质层(<20  $\mu\text{m}$ )相对困难<sup>[64-65]</sup>,所以目前利用 APS 将 LSGM 电解质制成薄膜以降低其欧姆电阻并进一步提高单电池输出性能的思路还有待深入研究。

与 APS 相比,HVOF 虽然具有较低的火焰温度(2300~2900  $^{\circ}\text{C}$ ),但其焰流速度很高,沉积的涂层比较致密<sup>[46]</sup>。Zhang 等<sup>[46]</sup>通过数值模拟,发现由于粒子温度低、粒子速度快,HVOF LSGM 涂层的孔隙率仅为(1.8±0.5)%,且电解质层的气体泄漏率小于  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^4/(\text{gf} \cdot \text{s})$ 。用 50~55  $\mu\text{m}$  厚的 HVOF LSGM 电解质层组装的单电池在 800  $^{\circ}\text{C}$  下的离子电导率为

0.04 S/cm,同时开路电压为 1.08 V,表明 HVOF 可用于制备中、低温 SOFC 的 LSGM 电解质。但是,HVOF 火焰温度较低,若直接使用 HVOF 制备更薄(厚度小于 20  $\mu\text{m}$ )的电解质层,其致密度可能难以达到 SOFC 对于高性能电解质层的要求,目前也很少有 HVOF 制备高性能薄电解质层方面的报道。

随着 VCS 技术被广泛用于陶瓷薄膜的沉积,其有望被用来制备电解质薄层<sup>[65-67]</sup>。VCS 的沉积速率高,沉积温度低,使用 VCS 制备 SOFC 电解质的最大挑战为如何使获得的陶瓷薄膜更加致密。目前,增加 VCS 涂层致密度的主要措施有:

(1) 提高喷涂粒子的冲击速度和温度。粒子动能对粉末的分散和粘合会产生较大的影响,提高 VCS 粒子的撞击速度可影响涂层的微观结构,从而有效增加涂层密度。粒子的撞击速度主要取决于粉末粒径、粉体团聚工艺、气体压力、气体温度和喷嘴几何形状等<sup>[68-70]</sup>。气体温度的升高会提高 VCS 喷涂粒子的温度,从而提高粒子的塑性和碰撞时的变形度,获得致密涂层。Wang 等人<sup>[65]</sup>研究了气体温度对 VCS 过程中粒子沉积、涂层的机械和电学性能的影响,结果表明,在一定范围内提高气体温度,有利于提高涂层密度、硬度和离子电导率。此外,气体温度为 400  $^{\circ}\text{C}$  时,采用 VCS 制备的 10  $\mu\text{m}$  厚的 LSGM 电解质薄膜的导电性能最好,用该电解质层组装的单电池在 750  $^{\circ}\text{C}$  时的最大输出功率密度为 855  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,开路电压约为 1.0 V。

(2) 双层设计辅助低温烧结。Wang 等人<sup>[69]</sup>提出双层设计辅助低温(1200  $^{\circ}\text{C}$ )烧结法,以采用 VCS 获得致密的 LSGM 薄膜。首先使用平均粒径约为 1.5  $\mu\text{m}$  的 LSGM 作为原始粉末,采用 VCS 在基体上沉积一层 4.8  $\mu\text{m}$  厚的 LSGM 层,将得到的涂层在 1200  $^{\circ}\text{C}$  下烧结 5 h,以进一步增加涂层致密度。因冷喷涂颗粒的温度和塑性不够高,形成的涂层虽然大多区域已经致密化,但表层仍存在一些裂缝。随后在第一层 LSGM 顶部喷涂第二层 0.73  $\mu\text{m}$  厚的 LSGM 层,因为裂缝通常是微米级尺寸,故第二层 LSGM 原始粉末采用纳米粉体,以更好地填充裂缝。最后,双层结构在 1200  $^{\circ}\text{C}$  下共烧结 5 h,以进一步致密化,结果表明,第二层有效地覆盖了第一层的裂缝,双层涂层表面仅出现了一些小孔而不是第一烧结层中的大裂缝,且测得共烧结的双层 LSGM 涂层的平均孔隙率仅为 1.35%。用该方法获得的 5  $\mu\text{m}$  厚的致密 LSGM 电解质薄膜组装的单电池,在 650  $^{\circ}\text{C}$  的最大开路电压为 0.956 V,在 750  $^{\circ}\text{C}$  时的最大输出功率密度为 598  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 。因此,VCS 涂层结合后致密化处理是一种很有前景的制备中、低温 SOFC 电解质的方法。

### 3 结语与展望

降低工作温度是未来 SOFC 发展和商业化的必

然趋势。电解质的性能不仅直接影响电池的工作温度及电能转换效率,还决定了所需的相匹配的电极材料及其相应制备技术的选择。所以,开发适用于中、低温 SOFC 的新型电解质材料和致密薄膜制备工艺是未来研究的热点和重点。低成本、易制造的中、低温 SOFC 致密电解质层的制备方法,已成为 SOFC 研究的主要目标之一。热喷涂技术作为低成本、高效率的涂层制备工艺,在 SOFC 电解质的制备中拥有充分的优势,具有广泛的应用前景。对于高温 SOFC 电解质材料,应用最多的是最成熟的 YSZ, APS YSZ 涂层通过后处理可以获得致密、高电导率的电解质层,其后处理主要为高温烧结和化学浸渗。LPPS 工艺必须在提高基体预热温度、减小粉末粒径、提高粒子飞行速度等的基础上,才能直接用于制备致密 SOFC 电解质层。中、低温 SOFC 电解质材料的研究尚有更长的路要走。热喷涂工艺在中、低温电解质制备中的应用相对较少,这既是机遇,又是挑战。我国在燃料电池研发方面起步较晚,对于 SOFC 的应用也远落后于美国、日本等发达国家,如果我国的科研工作者能将热喷涂等低成本、高效率的涂层制备技术与中、低温电解质材料的开发相结合,相信在不久的将来一定能在 SOFC 研究和应用方面获得更加喜人的成果。

#### 参考文献:

- [1] 聂明, 张连营, 李庆, 等. 质子交换膜燃料电池研究现状[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 109-111.  
NIE Ming, ZHANG Lian-ying, LI Qing, et al. Research status of proton exchange membrane fuel cells[J]. Surface technology, 2012, 41(3): 109-111.
- [2] LI Lei, YANG Bian, CHAO Xiao-lian, et al. Effects of preparation method on the microstructure and electrical properties of tungsten bronze structure  $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  ceramics[J]. Ceramics international, 2019, 52: 558-565.
- [3] JIN Yu-jun, LIU Zhan-guo, DING Zhao-ying, et al. Preparation and characterization of  $\text{GdSmZr}_2\text{O}_{7-(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3}$  composite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochimica acta, 2018, 283: 291-299.
- [4] 毛宗强, 王诚. 低温固体氧化物燃料电池[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.  
MAO Zong-qiang, WANG Cheng. Low temperature solid oxide fuel cells[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2013.
- [5] STEELE B C H. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems[J]. Journal of materials science, 2001, 36(5): 1053-1068.
- [6] JIANG S P, ZHEN Y. Mechanism of Cr deposition and its application in the development of Cr-tolerant cathodes of solid oxide fuel cells[J]. Solid state ionics, 2008, 179: 1459-1464.
- [7] GAN S N, QU W, IVEY D G, et al. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects[J]. Journal of power sources, 2009, 195(6): 1529-1542.
- [8] SHAH M, VOORHEES P W, BARNETT S A. Time-dependent performance changes in LSCF-infiltrated SOFC cathodes: The role of nano-particle coarsening[J]. Solid state ionics, 2011, 187(1): 64-67.
- [9] SAHIBZADA M, STEELE B C H, BARTH D, et al. Operation of solid oxide fuel cells at reduced temperatures[J]. Fuel, 1999, 78(6): 639-643.
- [10] PAUTANEN M, PULKKINEN V, TALLGREN J, et al. Effects of the first heat up procedure on mechanical properties of solid oxide fuel cell sealing materials[J]. Journal of power sources, 2015, 284: 511-516.
- [11] WANG J, LAM K Y, SACCOCIO M, et al. Ca and In co-doped  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  as a cobalt-free cathode material for intermediate-temperature oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2016, 324: 224-232.
- [12] DONG F, NI M, HE W, et al. An efficient electrocatalyst as cathode material for solid oxide fuel cells:  $\text{BaFe}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Journal of power sources, 2016, 326: 459-465.
- [13] SHAO Z P, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431: 170-173.
- [14] YAMAMOTO O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects[J]. Electrochimica acta, 2000, 45(15): 2423-2435.
- [15] BRETT D J L, ATKINSON A, BRANDON N P, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Chemical society reviews, 2008, 37(8): 1568-1578.
- [16] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. Progress in materials science, 2015, 72: 141-337.
- [17] 邢亚哲, 郝建民. 热喷涂制备固体氧化物燃料电池的研究现状[J]. 电源技术, 2010, 34(2): 207-209.  
XING Ya-zhe, HAO Jian-min. Review of solid oxide fuel cell fabricated by thermal spraying[J]. Chinese journal of power sources, 2010, 34(2): 207-209.
- [18] ZHENG Ke-qing, NI Meng, SUN Qiong, et al. Mathematical analysis of SOFC based on Co-ionic conducting electrolyte[J]. Acta mechanica sinica, 2013, 29(3): 388-394.
- [19] YANG L, WANG S, LOU X, et al. Electrical conductivity and electrochemical performance of cobalt-doped  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode[J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36: 2266-2270.
- [20] ZHANG N Q, SUN K N, ZHOU D R, et al. Study on properties of LSGM electrolyte made by tape casting method and applications in SOFC[J]. Rare earth, 2006,



- 24: 90-92.
- [21] ZHANG Yao-hui, LIU Jiang, HUANG Xi-qiang, et al. Low temperature solid oxide fuel cell with  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  cathode prepared by screen printing[J]. *Solid state ionics*, 2008, 179(7): 250-255.
- [22] KIM S G, YOON S P, NAM S W, et al. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method[J]. *Journal of power sources*, 2002, 110(1): 222-228.
- [23] 杨洪伟, 栾伟玲, 涂善东. 等离子喷涂技术的新进展[J]. *表面技术*, 2005, 34(6): 7-10.  
YANG Hong-wei, YAN Wei-ling, TU Shan-dong. Recent development on plasma spray technology[J]. *Surface technology*, 2005, 34(6): 7-10.
- [24] 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.
- [25] WHITE B D, KESLER O, ROSE L. Air plasma spray processing and electrochemical characterization of SOFC composite cathodes[J]. *Journal of power sources*, 2007, 178(1): 334-343.
- [26] PATAKANGAS J, MA Y, JING Y F, et al. Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC)[J]. *Journal of power sources*, 2014, 263: 315-331.
- [27] KENDALL K. Progress in solid oxide fuel cell materials[J]. *International materials reviews*, 2005, 50(5): 257-266.
- [28] FERGUS W J. Electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2006, 162(1): 30-40.
- [29] ANDREW J F, THEODORE E B, YANG Q, et al. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study[J]. *Ceramics international*, 2014, 40(10): 16323-16335.
- [30] XIN Xian-shuang, LV Zhe, HUANG Xi-qiang, et al. Solid oxide fuel cells with dense yttria-stabilized zirconia electrolyte membranes fabricated by a dry pressing process[J]. *Journal of power sources*, 2006, 160(2): 1221-1224.
- [31] LI H, FLAVIO L, RICARDO H R, et al. Kinetic and thermodynamic effects of manganese as a densification aid in yttria-stabilized zirconia[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 1750-1759.
- [32] GAO Hong-bo, LIU Jiang, CHEN Hong-yu, et al. The effect of Fe doping on the properties of SOFC electrolyte YSZ[J]. *Solid state ionics*, 2008, 179(27): 1620-1624.
- [33] YU Fang-yong, XIAO Jie, LEI Li-bin, et al. Effects of doping alumina on the electrical and sintering performances of yttrium-stabilized zirconia[J]. *Solid state ionics*, 2016, 289: 28-34.
- [34] KISHIMOTO H, YASHIRO K, SHIMONOSONO T, et al. In-situ analysis on the electrical conductivity degradation of NiO doped yttria stabilized zirconia electrolyte by micro-Raman spectroscopy[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 82: 263-267.
- [35] ZHANG Yao-hui, HUANG Xi-qiang, LU Zhe, et al. A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing[J]. *Journal of power sources*, 2006, 160(2): 1065-1073.
- [36] CHEN Kong-fa, LV Zhe, AI Na, et al. Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2006, 160(1): 436-438.
- [37] MEHRANJANI A S, CUMMING D J, SINCLAIR D C, et al. Low-temperature co-sintering for fabrication of zirconia/ceria Bi-layer electrolyte via tape casting using a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintering aid[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(13): 3981-3993.
- [38] CODDET P, AMANY M L, VULLIET J, et al. YSZ/GDC bilayer and gradient barrier layers deposited by reactive magnetron sputtering for solid oxide cells[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 45: 63-51.
- [39] ERMS I, SHAIKH S P. Study of crystallographic, thermal and electrical properties of  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{O}_3)_y$  electrolyte for SOFC application[J]. *Ceramics international*, 2018, 49: 240-251.
- [40] KIM K J, CHOI S W, KIM M Y, et al. Fabrication characteristics of SOFC single cell with thin LSGM electrolyte via tape-casting and co-sintering[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2016, 42: 69-74.
- [41] GAO Xiang, LIU Tao, YU Jing-kun, et al. Limiting current oxygen sensor based on  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as both dense diffusion barrier and solid electrolyte[J]. *Ceramics international*, 2017, 43(8): 6329-6332.
- [42] MAHADIK P S, JAIN D, SHIRSAT A N, et al. Synthesis, stability and conductivity of  $\text{SrCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as electrolyte for proton conducting SOFC[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 219: 614-622.
- [43] 张俊男. 复合电解质  $\text{Ce}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Re}=\text{Sm}, \text{Gd}$ )- $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  的制备和性能研究及在中温固体氧化物燃料电池中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2013.  
ZHANG Jun-nan. Preparation and performance of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Re}=\text{Sm}, \text{Gd}$ )- $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composite electrolyte and application for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [44] SUKSAMAI W, METCALFE I S. Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  SOFC[J]. *Solid state ionics*, 2007, 178(7): 627-634.
- [45] MARCANO D, MAUER G, VABEN R, et al. Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying(APS) and plasma spray-physical vapor deposition(PS-PVD)[J]. *Surface & coatings technology*, 2007, 202(3): 499-508.
- [46] ZHANG Shan-lin, LI Cheng-xin, YANG Guan-jun, et al. Application of high velocity oxygen fuel flame(HVOF) spraying to fabrication of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  electro-

- lyte for solid oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2016, 301: 62-71.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] SYED A A, ILHAN Z, ARNOLD J, et al. Improving plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings for solid oxide fuel cell electrolytes[J]. Journal of thermal spray technology, 2006, 15(4): 617-622.
- [50] 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.
- [51] ZHOU X, HAN Y H, ZHOU J, et al. Ferrite multi-phase/carbon nanotube composites sintered by microwave sintering and spark plasma sintering[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2014, 122(1429): 881-885.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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): 8-11.
- [55] LI C X, LI C J, YANG G J. Development of a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet-supported tubular solid oxide fuel cell assembled with different functional layers by atmospheric plasma-spraying[J]. Journal of thermal spray technology, 2009, 18(1): 83-89.
- [56] SUN Fu, ZHANG Nan-nan, LI Jing-long, et al. Preparation of dense silicate electrolyte coating with low pressure plasma spraying and very low pressure plasma spraying for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2013, 223: 36-41.
- [57] 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.
- [58] XING Y Z, LI Y, LI C J, et al. Influence of substrate temperature on microcracks formation in plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia splats[J]. Key engineering materials, 2008, 373-374: 69-72.
- [59] 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): 98-105.
- [60] LI C X, XIE Y X, YANG G J, et al. Characterization of atmospheric plasma-sprayed La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte[J]. Journal of power sources, 2008, 184(2): 370-374.
- [61] MA X Q, ZHANG H, DAI J, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on fully integrated plasma-sprayed components[J]. Journal of thermal spray technology, 2005, 14(1): 61-66.
- [62] ZHAI Yu-ling, YE Chang, XIA Feng, et al. Preparation of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>O<sub>2.815</sub> powders by microwave-induced poly(vinyl alcohol) solution polymerization[J]. Journal of power sources, 2006, 162(1): 46-150.
- [63] ZHANG S L, LIU T, LI C J, et al. Atmospheric plasma-sprayed La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte membranes for intermediate -temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of materials chemistry, 2015, A3(14): 7535-7553.
- [64] MCPHERSON R. The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings[J]. Thin solid films, 1981, 83(3): 297-310.
- [65] WANG L S, LI C X, MA K, et al. La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> electrolytes prepared by vacuum cold spray under heated gas for improved performance of SOFCs[J]. Ceramics international, 2018, 44(12): 13773-13781.
- [66] FAN S Q, LI C J, YANG G J, et al. Fabrication of nano-TiO<sub>2</sub> coating for dye-sensitized solar cell by vacuum cold spraying at room temperature[J]. Journal of thermal spray technology, 2007, 16(5/6): 893-897.
- [67] AKEDO J. Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices[J]. Journal of thermal spray technology, 2008, 17(2): 181-198.
- [68] SCHMIDT T, GARTNER F, ASSADI H, et al. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition[J]. Acta materialia, 2005, 54(3): 729-742.
- [69] WANG L S, LI C X, LI G R, et al. Enhanced sintering behavior of LSGM electrolyte and its performance for solid oxide fuel cells deposited by vacuum cold spray[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 4751-4761.
- [70] NAM S M, MORI N, KAKEMOTO H, et al. Alumina thick films as integral substrates using aerosol deposition method[J]. Japanese journal of applied physics part 1, 2004, 43(8A): 5414-5418.