

# 等离子喷涂钛酸锶镧 / 金属复合涂层组织结构及性能的研究

陈旭, 方帅帅, 李成新, 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:** 钛酸锶镧 (LST) 作为一种新型固体氧化物燃料电池 (SOFC) 连接体材料, 其导电性能远低于金属连接体, 且受制备条件影响显著。本研究分别将不同体积分数的 Ni、Fe 及 SS430 不锈钢粉末与 LST 混合, 通过大气等离子喷涂技术制备了相应的复合连接体涂层, 并系统研究了材料组合对其组织结构、导电性能及稳定性的影响。研究表明, LST/Ni 复合连接体涂层随着金属体积分数的增大, 其导电率显著提高, 达到甚至远超过 LST 烧结块体的水平; 同时, 由于热膨胀匹配的问题, 过高的 Ni 比例使得复合涂层在经受热循环后发生明显的纵向开裂, 显著降低其气密性。由于 Fe 颗粒在喷涂过程中的严重氧化, LST/Fe 复合连接体涂层的导电性能没有得到明显改善。10% 体积分数 SS430 混合喷涂粉末制备的 LST/SS430 复合涂层, 具有高电导率和热稳定性, 满足高性能 SOFC 连接体的要求。

**关键词:** 大气等离子喷涂; 固体氧化物燃料电池; 连接体; 钛酸锶镧; 电导率

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2021)06-0001-09

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2021.02.001

## Microstructure and Properties of Plasma-Sprayed Lanthanum-Doped Strontium Titanate/Metal Composite Coatings

Chen Xu, Fang Shuaishuai, Li Chengxin, Li Changjiu\*

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

**Abstract:** As a novel material of bi-layer interconnect for solid oxide fuel cells (SOFC), La-doped SrTiO<sub>3</sub> (LST) is usually sintered in a reducing atmosphere at a high temperature of above 1400 °C to achieve high conductivity and gas-tightness. Such high temperature sintering will lead to the formation of low conductive phases and non-active phases at the interfaces between functional layers in SOFC cells. Using atmospheric plasma spraying (APS) to deposit the LST interconnect can avoid the above adverse effect. By increasing the deposition temperature, dense LST coating with enhanced inter-lamellar bonding can be prepared by APS. However, the electrical conductivity of LST coating at 850 °C is only half the value of sintered LST bulk, which is several orders of magnitude lower than that of metallic interconnect.

To improve the conductivity of the interconnect, LST/Ni, LST/Fe, and LST/SS430 composite interconnects are designed. The interconnects were deposited by APS using the powder blend with mixing the dense LST powders of 30~60 μm with metallic powders of 10~50 μm with different metal proportions in this study. APS was performed with the substrates preheating to ~450 °C using Ar-H<sub>2</sub> plasma jet at a plasma arc power of 42 kW. The effects of metal material types and contents on the microstructure, conductivity and stability of the composite

通讯作者: 李长久 (1962-), 男, 教授, E-mail: licj@mail.xjtu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFE0105900)。

coatings were investigated. The microstructure of the composite interconnects was examined by scanning electron microscopy and the crystalline structure of the interconnects were characterized by X-ray diffraction. The conductivity of the composite coatings was measured by the standard DC four-probe method in an anode atmosphere (97% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O). The gas-tightness of the composite coatings was evaluated by gas permeability measurements. The stability of the interconnect was also examined by subjecting the interconnect to the repeated thermal cycles.

The results show that by adding 5 vol.% Ni in the feedstock powder, the electrical conductivity of dense LST/Ni interconnect coating is ~187 S/cm at 850 °C, which is comparable to that of sintered LST bulk. The conductivity of the composite coatings is significantly increased with the increasing proportion of Ni. However, due to the thermal mismatch between LST and Ni lamellae, cracking in the direction along the coating thickness occurs during thermal cycles for the composite coating with an excessively high proportion of Ni, which would significantly decrease the gas-tightness of the coating. The conductivity of LST/Fe composite coating was not remarkably improved because of the serious oxidation of Fe particles during the spray process. The electron transport across the metal constituent was blocked by the iron oxide scales. On the other hand, by adding 10 vol.% SS430 to the LST feedstock powder, the dense LST/SS430 interconnect coating was deposited by APS. The LST/SS430 interconnect exhibits a high electrical conductivity of ~300 S/cm at 850 °C and favorable stability against thermal cycles. The results illustrate that the optimized composite interconnect by APS fulfills the requirement of SOFC interconnect with high performance.

**Key words:** Atmospheric plasma spray; Solid oxide fuel cell (SOFC); Interconnect; La-doped SrTiO<sub>3</sub>; Electrical conductivity

## 0 引言

固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 作为一种新型能源技术, 可以通过电化学反应, 将燃料中的化学能直接转化为电能, 具有燃料适应性广、能量利用率高、环境友好等优点<sup>[1,2]</sup>。SOFC 单电池由阳极、阴极及传导氧离子的电解质三个关键部件组成。实际应用中, 由于单电池的输出功率有限, 需要多个单电池通过连接体以串联、并联或混联方式组成系统, 以获得理想的电压和功率输出。同时, 连接体通常还需具有隔绝燃气和氧化气体的密封作用。目前, 可应用的连接体材料主要包括金属和陶瓷两种类型。其中, 金属连接体由于存在高温氧化等问题, 一般只能用于中低温 SOFC<sup>[3]</sup>。对于管式高温 SOFC, 由于运行条件和结构设计的限制, 陶瓷连接体仍具有不可替代的作用<sup>[4]</sup>。

迄今广泛应用的陶瓷连接体是 Ca、Sr 等掺杂的 LaCrO<sub>3</sub> 材料, 其在高温双重气氛 (氧化, 还原) 下都具有良好的稳定性<sup>[5]</sup>。但 LaCrO<sub>3</sub> 基连接体在还原气氛下电导率较低, 且由于 Cr-O 相挥发,

其致密化工艺较为困难<sup>[6]</sup>。为了进一步提升高温 SOFC 的性能, Huang 和 Gopalan<sup>[7]</sup> 提出了一种双层连接体设计, 即在阳极侧和阴极侧分别选择结构性能稳定的 n 型和 p 型半导体层。其中在阳极侧, 钛酸锶镧 (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3-δ</sub>, LST) 作为一种 n 型氧化物半导体, 由于其在还原气氛下具有较高的电导率、优异的热循环稳定性及较好的线膨胀匹配性, 是一种理想的连接体材料。

为获得满足气密性的高致密度并提高电导率, LST 材料需要在 1400 °C 以上的还原气氛下进行烧结, 其工艺条件要求相对苛刻。例如, Li<sup>[8]</sup> 在 5 vol% H<sub>2</sub>/Ar 的气氛条件下, 通过 1500 °C、10 h 的高温烧结制备了致密 La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3-δ</sub> 块体, 其电导率在 850 °C 的还原气氛下约为 200 S/cm。但实际 SOFC 制备过程中, 为避免对其它功能层的影响, 双层连接体通常在氧化气氛下进行高温共烧结。在这种制备条件下, LST 连接体在电池运行温度区间内的电导率, 相对理想状态将下降两个数量级, 如 Marina<sup>[9]</sup> 等在 1650 °C 的空气气氛下制备的 LST 块体的电导率在 1000 °C 的电池工作气氛下仅为 3 S/cm。较高的连接体阻抗将显著降低电池的

输出性能。

综合考虑工艺成本和材料性能, 大气等离子喷涂 (APS) 被认为是一种制备高性能 LST 连接体的潜在技术。一方面,  $H_2$  作为辅助等离子气体时, 熔滴粒子在等离子射流中处于局部还原性气氛中, 发生显著失氧; 另一方面, APS 作为一种快速成型技术, 对基体热影响较小, 可避免高温共烧过程中功能层之间的元素扩散、变形翘曲等问题。在之前的研究中<sup>[10]</sup>, 我们通过提高基体温度增强涂层粒子层间结合的途径, 利用 APS 制备了组织结构致密的 LST 涂层, 其电导率显著高于氧化气氛烧结的块体。

Ni、Fe 和 SS430 金属材料在 SOFC 高温工作区间 (800~1000 ) 具有极高的电导率, 一般高出 LST 材料 1-2 个数量级, 且具有潜在的化学相容性和一定的热匹配性。因此, 为进一步提升 LST 连接体的导电性能, 本研究分别将不同比例的 Ni, Fe 和 SS430 粉末与 LST 进行混合, 然后通过 Ar- $H_2$  等离子喷涂制备了金属 / 陶瓷复合连接体, 系统研究了不同金属复合对其组织结构与导电性能的影响。同时, 基于 SOFC 实际运行服役条件要求, 研究了复合连接体的热循环稳定性。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

本研究首先将  $La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$  团聚颗粒 (青岛天尧实业有限公司) 在 1500 下烧结 5 h 得到内部结构完全致密的粉末, 然后通过对 LST 烧结粉末进行筛分, 选择粒径范围为 30~60  $\mu m$  的大颗粒作为喷涂粉末。金属粉末选用气雾化的纯 Ni、纯 Fe 及 SS430 不锈钢粉末, 粒径范围为 10~50  $\mu m$ 。喷涂前, 以不同体积分数将金属粉末加入到 LST 粉末中进行机械混合以获得两种颗粒混合均匀的粉末。由于 LST 烧结块体的线膨胀系数在 800~1000 温度区间内约为  $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 选择热膨胀匹配的烧结 YSZ 片 (8 mol% 氧化钪稳定的氧化锆) 和多孔 SS430 不锈钢作为喷涂基体。YSZ 片在喷涂前进行喷砂处理以提升结合强度。

### 1.2 金属 / 陶瓷复合涂层制备

本研究采用大气等离子喷涂系统 (GDP80,

江西九江等离子喷涂设备厂) 进行连接体涂层的沉积。为获得粒子层间结合良好的致密涂层, 用铜加热台从基体背面进行预热, 并利用红外测温仪检测, 使得基体表面达到设定温度 (~450 ) 时进行喷涂。主要的喷涂参数如表 1 所示。

表 1 LST 等离子喷涂参数  
Table 1 Plasma spray parameters for LST

喷涂参数	数值
电弧功率 /kW	42
Ar 主气 /slpm	45
$H_2$ 辅气 /slpm	8
喷枪移动速度 / $mm \cdot s^{-1}$	600
喷涂距离 /mm	80
预热温度 /	450

### 1.3 表征与测试

连接体涂层的组织结构使用场发射扫描电镜 (SEM, Mira 3, TESCAN) 进行观察, 相组成采用 X 射线衍射仪 (Xpert Pro, Panalytical, Netherlands) 进行表征。为表征连接体涂层的气密性, 在多孔 SS430 圆片 ( $\Phi 20 \times 1.5$  mm) 上沉积复合涂层后测试了其气体泄漏率, 具体的测试装置及方法可以参照之前的研究<sup>[11]</sup>。进行电性能测试时, 选用电绝缘的 YSZ 作为基体, 制备的复合涂层尺寸为  $20 \times 10 \times 0.2$  mm, 涂层表面首先使用 #1000 细砂纸进行研磨, 然后用银浆将四根银丝依次固定在涂层表面。将试样置于 97%  $H_2/3\%$   $H_2O$  的阳极气氛中, 利用 SI 1287 电化学工作站通过直流四电极法测试复合连接体涂层平行于表面方向的电导率, 测试的温度区间为室温到 850 。为测试涂层的热循环稳定性, 将复合连接体置于上述 SOFC 阳极气氛中, 850 保温 10 h 进行高温还原处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LST/Ni 复合连接体涂层组织结构及性能

#### 2.1.1 Ni 体积分数对复合涂层微观结构和电导率的影响

图 1 为 5%、10% 与 15% 体积分数的 Ni 粉与



LST 粉混合后喷涂制备的复合连接体涂层抛光截面组织结构。首先,从图中可以看出,在基体表面温度预热至 450 °C 下喷涂的 LST 没有呈现出喷涂陶瓷涂层典型的层状多孔结构,其粒子层间未结合区域较少,涂层整体呈现类烧结块体结构。同时,涂层中存在较多的微裂纹,尺寸为 10~20 μm,其方向基本与涂层表面垂直。在预热条件下涂层内部粒子层间结合增强,当喷涂熔滴在已沉积的扁平粒子上铺展、凝固、冷却时,由于下层粒子的强约束作用及陶瓷材料本身的低塑性,上层粒子在冷却过程中的热应力不能通过塑性变形得到完全释放,在其中的热应力积累到一定程度后,会以纵向开裂的形式进行释放。作为管式 SOFC 连接体<sup>[12]</sup>,电子沿涂层表面平行的方向进行传导,这些纵向裂纹的存在,会阻碍电流传输,增大连接体阻抗。此外,由于连接体还起到隔绝燃气和氧化气体的作用,这些纵向裂纹可能会形成贯通连接体厚度方向的气体通道,在一定程度上影响连接体的密封效果。

如图 1 中箭头所示,复合在 LST 涂层中的金属 Ni 主要以扁平粒子的形式存在,受已沉积表面粗糙度及 Ni 熔滴自身高温高速的影响,也发生了部分飞溅和不完全铺展。随着喷涂粉末中 Ni 含量的增加,由电镜照片经图像法统计得出复合连接体涂层中的 Ni 体积分数以相同的趋势增加。由于 Ni 的熔点低、热导率高,其沉积效率相对 LST 更高,因此涂层中 Ni 体积占比要高于原始混合粉末,该现象在高 Ni 体积分数粉末制备的涂层中更为明显,如图 1(b)、(c) 所示。同时,金属组分在复合连接体涂层中存在着分布不均匀的现象,如图 1(a) 所示,其原因可能是 LST 和金属 Ni 物理性质差异较大,在飞行、沉积过程中不能保持均匀混合的状态。由于金属材料固有的高塑性特性,金属粒子夹杂在 LST 涂层中,当应力积累引起的开裂延伸至金属相时,部分应力通过金属的塑性变形得以释放。因此,如图 1(b) 框中位置所示,裂纹扩展得以抑制,裂纹的尺寸大大缩短,这有利于提高 LST 涂层的气密性和导电率。

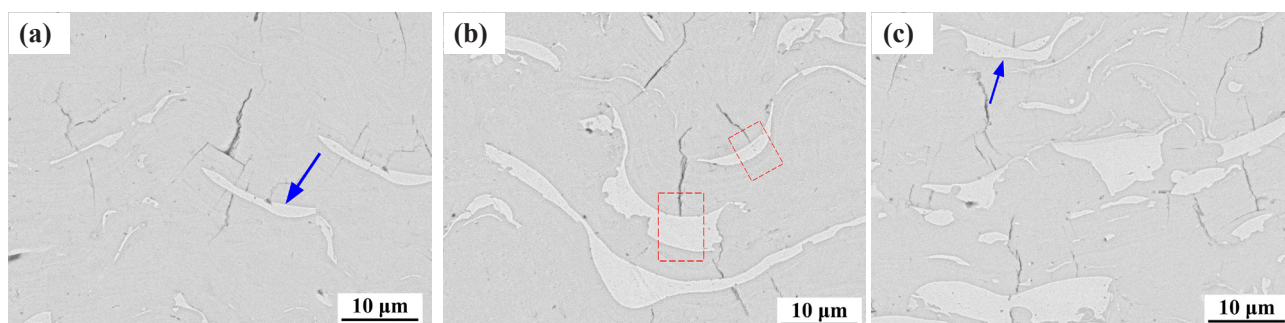


图 1 不同体积分数 LST/Ni 粉末喷涂复合涂层抛光截面组织结构 : (a) 95:5; (b) 90:10; (c) 85:15

Fig. 1 Cross-sectional microstructure of composite coatings sprayed by powders of different LST/Ni ratios:

(a) 95:5; (b) 90:10; (c) 85:15

通过直流四电极法测得的 Ni 复合连接体涂层横向电导率如图 2 所示,随着 Ni 体积分数的增加,复合涂层的导电性能得到显著提升。在 97% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O 的阳极气氛中,850 °C 时,随着粉末中 Ni 体积分数从 5% 增加到 20%,相应复合涂层的电导率分别为 187、402、785、1243 S/cm。与相同喷涂参数下制备的纯 LST 涂层 (98.2 S/cm@850 °C) 相比,即使 5% 体积分数 Ni 的复合也使得 LST 涂层的电导率上升为原来的两倍,与 Li<sup>[8]</sup> 等在高温还原气氛下烧结的致密块体 (~200 S/cm@850 °C) 相当。

喷涂粉末中添加 20% 的纯 Ni 粉,复合涂层中 Ni 体积分数约为 30~35%,850 °C 时电导率高出纯 LST 一个数量级,作为连接体时其阻抗可以显著降低。

同时从图 2 可以观察到,纯 LST 涂层的电导率随温度升高呈现先增大后减小的变化规律。对于 SrTiO<sub>3</sub> 钙钛矿材料,当 A 位 La<sup>3+</sup> 替代部分 Sr<sup>2+</sup> 掺杂后,LST 主要通过 B 位的 Ti<sup>4+</sup> 还原为 Ti<sup>3+</sup> 实现电平衡。在低温阶段随着温度升高,晶格氧缺失而电子电荷载流子 Ti<sup>•</sup> 的浓度升高,因热活化增

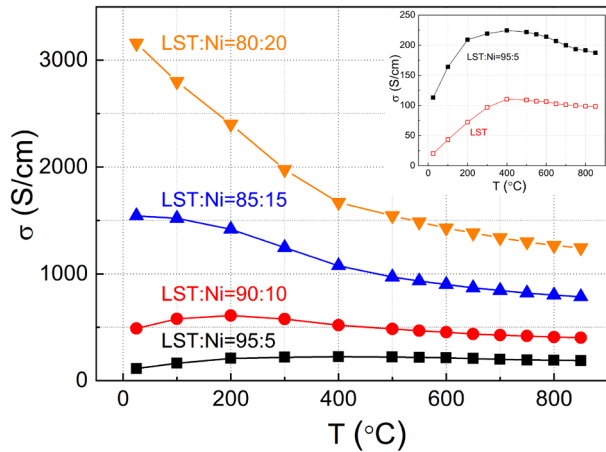


图 2 LST/Ni 复合涂层电导率与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity of LST/Ni composite coatings

强使得 LST 电导率相应增大；随着温度的进一步提升，过高的氧缺失使得载流子沿 -Ti-O-Ti- 途径跃迁受到阻碍，其电导率呈现下降趋势。当喷涂粉末 Ni 体积分数低于 10% 时，复合连接体涂层的电导率呈现与 LST 相似的变化规律。但随着 Ni 含量进一步增加，由于纯 Ni 的电导率至少高出 LST 两个数量级，复合涂层中金属相的导电占据主导，其电导率随温度升高呈现连续的下降趋势，与纯 Ni 导电特性类似。图 3 为 LST/ 金属复合连接体中的电子传输示意图，电子沿涂层表面平行方向进行传导，由于层间未结合界面和大孔隙的减少，其传输“截面积”增大，但纵向裂纹的阻碍，会增大传输路径的“长度”。金属相的复合，一方面减小了部分裂纹尺寸，另一方面，由于其较低电阻，电子在途经金属相时优先沿金属扁平粒子传导，涂层导电能力显著增强。

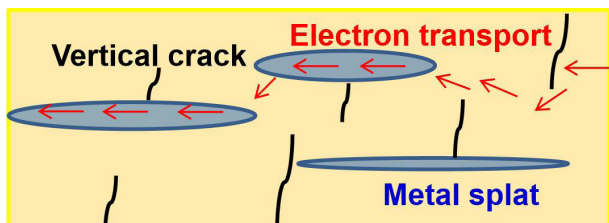


图 3 LST/ 金属复合涂层电子传输机制

Fig. 3 Electron transport mechanism in LST/metal composite coating

### 2.1.2 LST/Ni 复合连接体涂层的热循环稳定性

SOFC 实际运行过程中，要不断经历升温 - 降温的工作循环，因此电池部件在热循环条件下的组织结构和性能稳定性对于电池工作寿命至关重要。图 4 为 97% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O 还原气氛下经历了室温至 850 的热循环前后的复合连接体涂层的 XRD 图谱。如图 4(a) 所示，喷涂态 LST/Ni 连接体由 LST 相和 Ni 相组成，喷涂过程中两种材料之间没有发生反应生成新相。涂层中 Ni 相的衍射峰随着粉末中 Ni 体积分数的增加，衍射强度明显增强，该现象与抛光截面组织结构分析结果相一致。尽管喷涂过程中，Ar-H<sub>2</sub> 等离子气氛整体呈现还原气氛，但由于沉积过程中周围空气的卷入及沉积后氧化，Ni 粒子仍发生了较低程度的氧化，在 Ni 体积分数 10% 以上，XRD 图谱中可以观察到微弱的杂峰，如图 4(a) 箭头所示。这些氧化物杂相，如图 4(b) 所示，在经过 10h 的高温还原热处理后消失，LST 和 Ni 两种材料各自保持了相结构的稳定性。

为评估连接体涂层的气密性，对热循环前后 LST/Ni 复合连接体涂层的气体泄漏率进行了测试。根据 Ide<sup>[13]</sup> 等的研究，SOFC 组件的气体泄漏率至少要小于 1 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>4</sup>·gf<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>，才能满足其实际运行的要求。图 5 为不同 Ni 体积分数复合涂层在热循环前后的气体泄漏率，对于喷涂态涂层，尽管 Ni 含量不同，其气体泄漏率相近，约为 3~4 × 10<sup>-7</sup> cm<sup>4</sup>·gf<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> 水平，可以满足气密性的要求。高温还原处理后，对于喷涂粉末中 Ni 体积分数高于 10% 制备的复合涂层，其气体泄漏率均显著升高，且已接近临界水平，因此作为连接体在 SOFC 实际运行中可能会导致燃气和氧化气体的相互扩散，将降低电池管的开路电压。还原处理后，Ni 体积分数 5% 的复合涂层气密性没有发生明显变化，有助于电池管保持长期稳定。

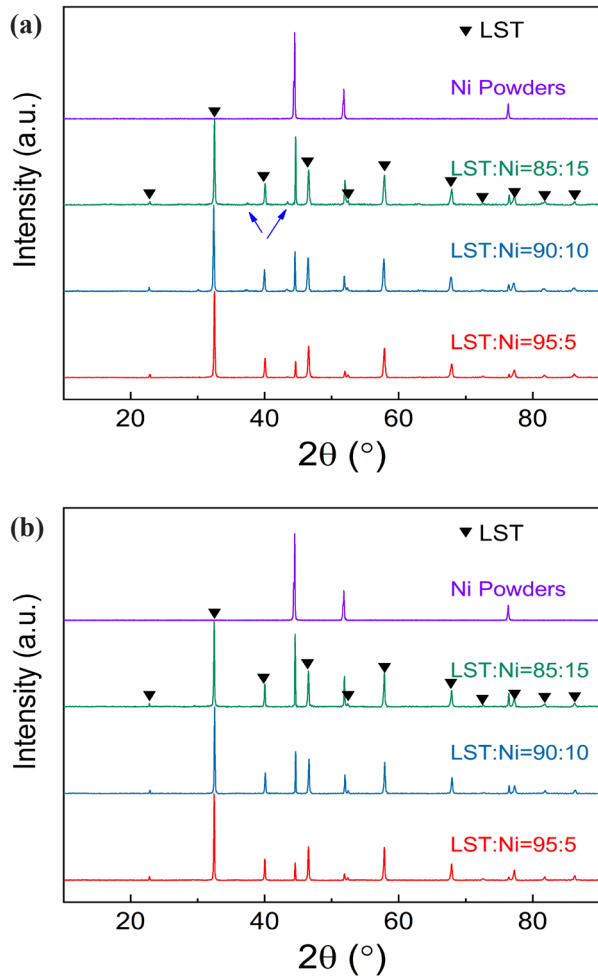


图 4 LST/Ni 复合涂层的相组成：(a) 喷涂态；(b) 还原态  
Fig. 4 Phase compositions of LST/Ni coatings:  
(a) as-sprayed; (b) after reduction

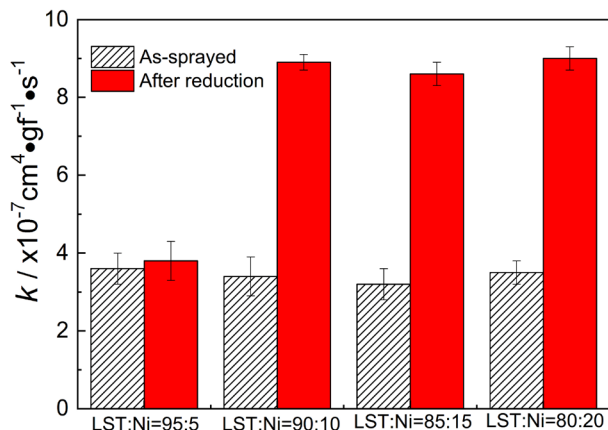


图 5 LST/Ni 复合涂层还原处理前后的气体泄漏率  
Fig. 5 Gas permeability of LST/Ni coatings before and after reduction.

从图 6(b) 所示的还原后复合连接体涂层的抛光截面组织结构可以发现，在 10 vol.% Ni 的复合连接体涂层中存在着接近贯通涂层厚度方向的纵向裂纹，这种裂纹可以作为气体的传输通道。相比之下，图 6(a) 所示的 5 vol.% Ni 复合连接体涂层基本保持了稳定的结构，只有部分 Ni 粒子发生了微弱的收缩现象，不能完全填充原有孔隙。这些新生成的小孔隙没有与涂层原有的纵向裂纹构成网络，因此对于复合涂层整体的气密性影响不大。纯 Ni 的热膨胀系数随温度升高显著增大，在高温 SOFC 的常规运行温度区间 800-1000 °C，Ni 的线膨胀系数约为  $16-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，远高于 LST 材料的  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，通常情况下这种材料间的热膨胀不匹配会产生比较大的热应力。但对于金属

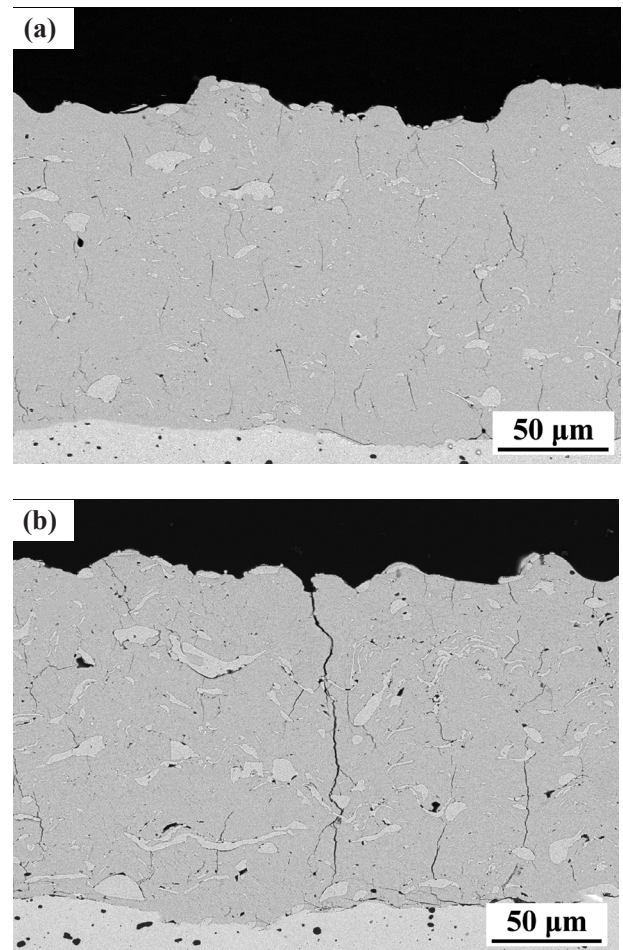


图 6 LST/Ni 复合涂层热循环后的抛光截面组织结构：  
(a) 5 vol% Ni；(b) 10 vol% Ni  
Fig. 6 Cross-sectional microstructure of LST/Ni coatings after reduction: (a) 5 vol% Ni; (b) 10 vol% Ni



Ni 材料，其强度在高温下迅速降低，且涂层中 Ni 粒子与 LST 相之间没有形成强的结合，因此 Ni 的高温膨胀对 LST 的应力作用相对较小，一定程度缓和了热失配效应。该规律仅适用于低 Ni 体积分数的情况，当喷涂粉末中 Ni 含量超过 10% 后，因复合涂层局部区域的热应力积累，也会造成如图 6(b) 所示的裂纹沿涂层整体扩展的现象。

复合连接体涂层组织结构的变化相应影响了其导电性能，如图 7(a) 所示，5 vol.% Ni 复合涂层的电导率在经历第一次热循环后电导率有略微下降，这是由于 Ni 粒子和 LST 粒子的成分差异较大，彼此的润湿性较差，两相之间没有形成有

效结合。在经历高温还原处理后，如上所述 Ni 粒子发生了还原和收缩，与 LST 的接触面积降低，因此电荷传输路径减少，电导率因此降低。在经历多个热循环后，复合涂层的结构和功能保持稳定。当 Ni 体积分数上升到 10% 时，如图 7(b) 所示，随着热循环次数的增加，其电导率逐渐下降，这是由于涂层中贯通裂纹的扩展造成的。综合实验结果，LST 粉末中添加 Ni 体积分数为 5% 时，喷涂得到的复合涂层可以满足 SOFC 连接体对于电导率和结构稳定性的要求。

### 2.2 LST/Fe 复合连接体涂层组织结构和性能

纯 Fe 材料电导率高，线膨胀系数在室温至 900 °C 约为  $13-15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，小于纯 Ni。图 8 为 LST 中添加 10 vol.% Fe 混合粉末制备的涂层截面结构。由图 8(a) 中可以看出，在绝大多数 Fe 粒子的表面存在明显的灰色膜层，结合能谱和 XRD 结果其主要成分为 Fe 的氧化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等)，Fe 粒子在制备过程中发生了明显的氧化。同时，由于氧化膜的包覆，Fe 熔滴在碰撞到基体后的铺展变形能力受到了极大限制，很多 Fe 粒子在涂层中以近似椭圆形的形态存在。经过相同的高温还原处理，如图 8(b) 所示，复合涂层中没有贯通裂纹的出现，但涂层中氧化的 Fe 粒子发生了显著的还原，Fe 粒子和 LST 之间出现了明显的间隙，部分 Fe 粒子收缩变形严重，复合涂层的致密度明显降低。

图 9 为 LST/Fe 复合涂层在经过不同次数热循环时的电导率，其随温度先升后降的趋势与纯 LST 涂层相近。对于喷涂态涂层，一方面氧化膜的存在阻碍了电子到达高导电率的金属相；另一方面，由于 Fe 粒子的扁平化率较低，结合图 3 的传输机制，电子在金属相内的通过路径较短。因此，在 850 °C 还原气氛下，复合涂层的电导率仅为  $\sim 110 \text{ S/cm}$ ，相对于 LST 涂层 ( $\sim 100 \text{ S/cm}$ )，Fe 的复合对导电性能的提升不明显。经过还原处理后，由于 Fe 粒子的不完全填充以及与 LST 之间结合面积的降低，复合涂层的电导率进一步减小，之后基本保持不变。因此，尽管 Fe 体积分数较高的复合涂层结构和功能具有相对稳定性，其难以满足提升 SOFC 连接体导电性能的需求。

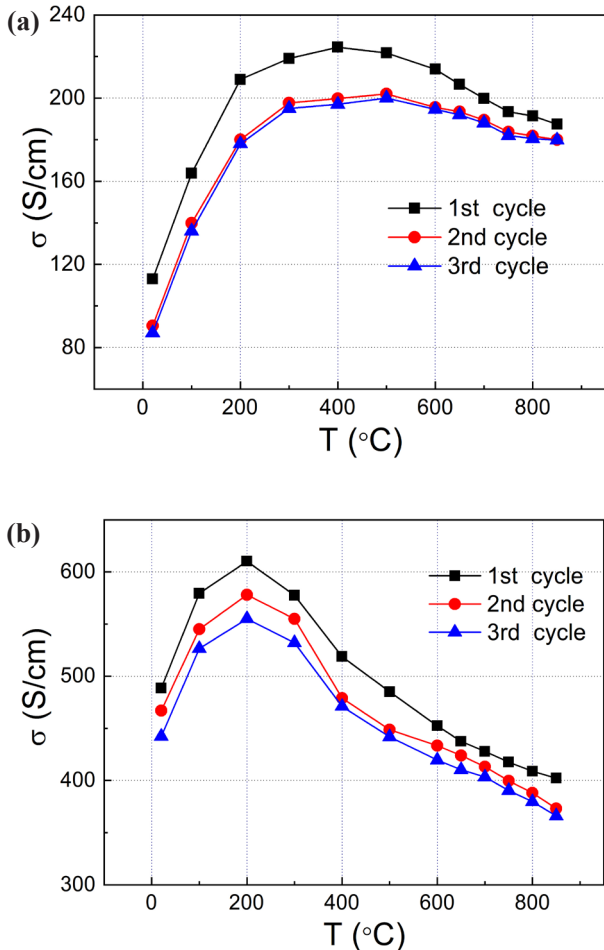


图 7 LST/Ni 复合涂层热循环后的电导率：  
 (a) 5 vol.% Ni; (b) 10 vol.% Ni  
 Fig. 7 Electrical conductivity of LST/Ni coatings  
 experiencing different thermal cycles:  
 (a) 5 vol.% Ni; (b) 10 vol.% Ni

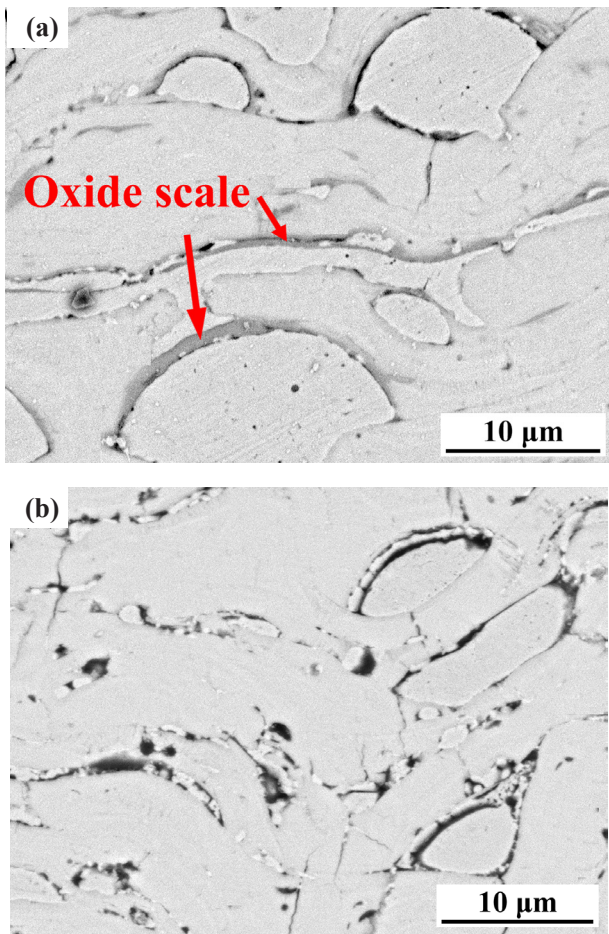


图 8 LST/Fe 复合涂层还原处理前后的抛光截面组织结构 (a) 喷涂态; (b) 还原态

Fig. 8 Cross-sectional microstructure of LST/Fe coatings: (a) as-sprayed; (b) after reduction

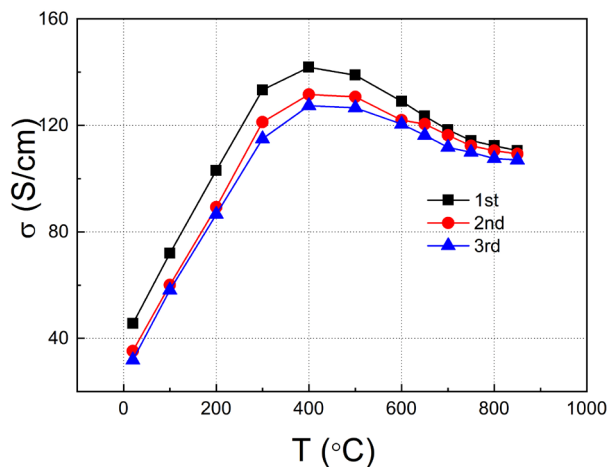


图 9 LST/Fe 复合涂层热循环后的电导率

Fig. 9 Electrical conductivity of LST/Fe coatings experiencing different thermal cycles

### 2.3 LST/SS430 复合连接体涂层组织结构和性能

SS430 为含 Cr 量 16-18% 的铁素体不锈钢, 其线膨胀系数与 LST 接近, 在高温阶段约为  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。通过提高 Cr 含量及微量元素含量的调控, 在 SS430 基础上发展出的 Crofer 22、ZMG232 等材料, 都已作为 SOFC 连接体进行了广泛研究。图 10(a) 为添加 10 vol.% SS430 混合粉末制备的喷涂态涂层, 抛光截面中可以观察到铺展程度不同的不锈钢粒子, 同时涂层中存在黑色夹杂物, 其成分主要为 Cr 的氧化物。在喷涂过程中, 由于  $\text{CrO}_3$  的饱和蒸气压较高<sup>[14]</sup>, SS430 飞行粒子的氧化主要以 Cr 的氧化蒸发为主, 同时, 其生成的氧化物会沉积到涂层中, 形成夹杂相。经过高温还原处理后的复合连接涂层的抛光截面组织结构如图 10(b) 所示, 复合涂层中氧化物的含量

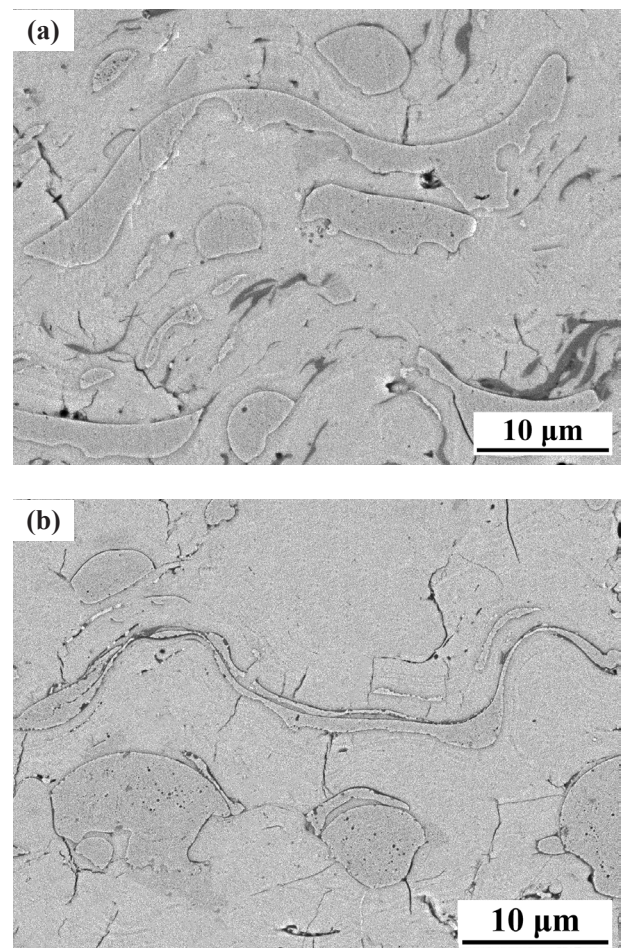


图 10 LST/SS430 复合涂层还原处理前后的抛光截面组织结构 (a) 喷涂态; (b) 还原态

Fig. 10 Cross-sectional microstructure of LST/SS430 coatings: (a) as-sprayed; (b) after reduction



显著减少, 极少的不锈钢小粒子发生了收缩变形产生了微小孔隙, 大部分 SS430 粒子与 LST 结合良好。同时涂层中没有发现贯通裂纹, 表明其组织结构稳定性良好。还原处理后的 LST/SS430 复合涂层, 其气体泄漏率与喷涂态涂层基本一致, 约为  $3-4 \times 10^{-7} \text{ cm}^4 \cdot \text{gf}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 可以满足连接体对于气密性的要求。

如图 11 所示, 10 vol.% SS430 混合粉末制备的复合连接体涂层, 电导率随温度升高先增加后减小, 在 850 还原气氛下约为 300 S/cm, 虽然低于同等体积分数 Ni 制备的复合涂层 (~402 S/cm), 但相对于纯 LST 涂层 (~98 S/cm) 仍然得到了显著提升。LST/SS430 复合连接体的电导率, 经过三次热循环基本保持稳定。综合导电性能、气密性和稳定性考虑, 等离子喷涂 LST/SS430 复合涂层是一种合适的 SOFC 连接体。

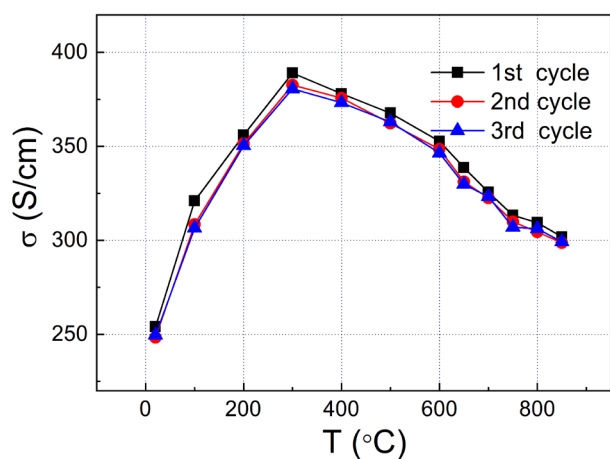


图 11 LST/SS430 复合涂层热循环后的电导率  
Fig. 11 Electrical conductivity of LST/SS430 coatings experiencing different thermal cycles

### 3 结论

本研究通过大气等离子喷涂分别制备了 Ni、Fe、SS430 与 LST 的复合连接体涂层, 并系统研究了材料组合对涂层的导电率、气密性及热循环稳定性的影响, 得到了如下主要结论:

(1) 喷涂粉末中添加 5% 体积分数的 Ni 制备的 LST/Ni 复合连接体涂层的电导率, 在 850 、97% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O 的还原气氛下为 ~187 S/cm, 相对

纯 LST 涂层升高了一倍。随着 Ni 含量进一步增加, 复合连接体涂层的电导率升高, 同时由于 LST 与 Ni 扁平粒子间热膨胀差较大而在热循环中引起纵向裂纹的扩展。

(2) Fe 粒子在制备过程中严重氧化产生包覆性氧化膜, 阻碍了复合连接体涂层电导率的升高。

(3) 喷涂粉末中添加 10% 体积分数的 SS430 制备的复合连接体, 其电导率在 850 还原气氛下达到 ~300 S/cm, 且其组织结构与电导率在高温热循环后基本保持稳定。

(4) LST 与特定体积分数的金属 (如 Ni、SS430) 混合, 可以通过 APS 制备具有高电导率、气密性及热稳定性的复合连接体涂层, 该方法不仅避免了 LST 严苛烧结工艺的限制, 同时克服了陶瓷连接体电导率较低的问题, 可以显著提升高温 SOFC 的输出性能。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] Choudhury A, Chandra H, Arora A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 20: 430-442.
- [3] Fontana S, Amendola R, Chevalier S, et al. Metallic interconnects for SOFC: Characterization of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 652-662.
- [4] Yoon K J, Stevenson J W, Marina O A. High performance ceramic interconnect material for solid oxide fuel cells (SOFCs): Ca-and transition metal-doped yttrium chromite[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(20): 8531-8538.
- [5] Sakai N, Yokokawa H, Horita T, et al. Lanthanum chromite-based interconnects as key materials for SOFC stack development[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, 1(1): 23-30.
- [6] Chen X, Zhang S L, Li C X, et al. Optimization of plasma-sprayed lanthanum chromite interconnector through powder design and critical process parameters control[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2020, 29(1): 212-222.

(下转 36 页)

