

等离子熔射制备梯度功能 MOLB 式 SOFC
及其复阻抗分析

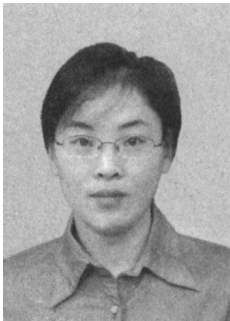
杨云珍¹, 王桂兰¹, 张海鸥², 夏卫生¹

(1. 华中科技大学 材料成形及模具技术国家重点试验室, 武汉 430074;
2. 华中科技大学 数字装备制造与技术国家重点试验室, 武汉 430074)

摘 要: 采用一种融合功能梯度材料设计思想与快速原型制造等离子熔射与机器人数字化成形技术于一体的新方法, 借助自主研发的梯度功能送粉系统, 多层连续熔射快速制造立体结构 MOLB(mono-block layer built)式固体氧化物燃料电池 SOFC(solid oxide fuel cell)三合一电极 PEN(positive electrolyte negative)部件。分析了 PEN 部件的成分、微观组织和阳极、阴极孔隙率的连续梯度变化规律, 并利用复阻抗技术对其进行导电性能测试。结果表明, 采用该方法能够获得含有成分、组织呈连续梯度变化的功能涂层的 SOFC 核心部件 PEN; 与不含有梯度层的 PEN 相比, 不仅提高电极与电解质间的匹配性, 改善电极孔隙率及其分布; 而且大幅度减小功能梯度 PEN 部件界面接触电阻, 有助于提高 SOFC 的电性能。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 等离子熔射; 梯度功能; 三合一电极; 复阻抗

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2008)01-0013-04



杨云珍

0 序 言

固体氧化物燃料电池 SOFC(solid oxide fuel cell)因其能效高、成本低、无污染、体积小、容量可调、适应性强等一系列优点已被列为 21 世纪绿色能源之一^[1,2]。立体复杂结构的 SOFC 与平板和管状结构的 SOFC 相比, 体积小, 重量轻, 电化学反应有效面积大^[3-5]。但是, 正是由于这种复杂结构使得三合一电极 PEN(positive electrolyte negative)部件在高温条件下运行时, 对紧固连接的电极与电解质的化学相容性和线膨胀匹配性, 以及电极与电解质间的接触状态提出了更高的要求。因此, 如何低成本地制造出高性能的立体复杂结构的 PEN 部件仍是获得优良性价比比 SOFC 的关键问题之一。

采用常规制备工艺^[6]和设计思想, 获得的多为界面明显、呈层状阶梯的 SOFC。而等离子熔射工艺具有成形与烧结一体化、高效低成本等特点, 并且结合梯度功能材料设计思想, 可以有效解决上述问题, 提高 SOFC 的电性能和运行稳定性^[7,8]。但是, 迄今

尚未见到关于梯度功能立体复杂结构的 SOFC 制造的研究报道。

在成功制备了立体结构 MOLB(mono-block layer built)式固体氧化物燃料电池 PEN 薄膜部件的基础上^[9], 作者结合功能梯度材料 FGM(functionally graded material)原理^[10,11]和等离子熔射快速制造工艺, 开发一种新型连续梯度功能材料 PEN 部件的制备工艺。用电子探针显微分析仪(EPMA)分析了薄膜的成分、组织分布, 用场扫描电镜分析电极层的表面微观形貌。并根据复阻抗测试原理对制备的梯度功能 PEN 进行导电性能测试。

1 试验方法

1.1 试验材料和设备

SOFC 的阴极材料是 (La, Sr)_(1-x)(Fe_(1-y)Cr_y)O₃型钙钛矿型氧化物(LSCF); 阳极材料为 Ni/8YSZ(8%的氧化钇稳定氧化锆)陶瓷, 为了增加阳极层的孔隙率, 添加一定量碳粉作为造孔剂; 电解质材料为 8YSZ 粉末。为提高粉末的流动性, 在熔射之前重新对阴极粉末、电解质粉末进行造粒。

试验设备主要包括 GP-80 型高能等离子熔射

设备、北京首都钢铁(集团)公司 Motoman - UP20 机器人等。在机器人末端执行器上固定等离子喷枪,按照设定路径及工艺参数在 MOLB 式陶瓷基体上熔射,成形 PEN 部件。

图 1 为自主开发的 FTI - 1 型三桶容积式梯度功能材料送粉器。采用计算机自动控制各送粉筒的送粉速度,并利用 LED 适时反映各送粉筒的送粉速度以及粉末余量等;同时通过 RS232 口与上位机通信,直接利用更友好的人机界面控制各送粉筒的运行。随着送粉器电机速度加快,送粉量近似线性递增。据此,可分别控制装有不同粉末的三筒的送粉量,实现 PEN 部件梯度层组元成分呈连续递增递减梯度变化的数字化成形。

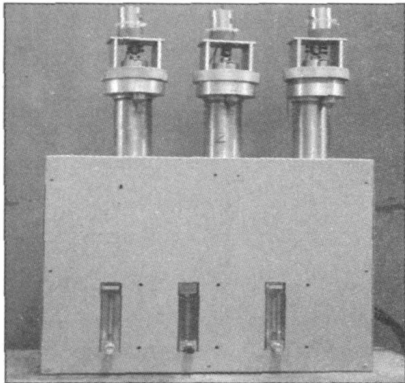


图 1 送粉器照片
Fig. 1 Photo of powder feeding device

1.2 FGM组元设计

应用 FGM 原理制造 SOFC 梯度功能材料 PEN 部件,不仅期望改善各组元间的结合,而且要降低接触电阻,提高电池性能。因此,在等离子熔射 SOFC 关键部件 PEN 过程中,不同于目前多用的渐变梯度组元设计,而是控制梯度层的成分和组织呈连续性变化;以便使 PEN 微观组织、结构和孔隙形态连续梯度变化。采用上述送粉装置,在线控制梯度层两种组元粉末的送粉量,制备的 PEN 部件各层成分、组织、多孔电极中的孔隙率呈连续梯度变化。

1.3 机器人路径与等离子熔射工艺参数

在等离子熔射成形过程中,影响皮膜成形性的工艺参数很多。因此,必须选择合理的等离子熔射工艺参数,以保证皮膜厚度分布的均匀性和孔隙呈梯度分布,同时具有良好的成形性。在大量试验的基础上,分别选定了机器人等离子熔射制造阳极、梯度层、电解质和阴极的合理参数(表 1),依次成形阳极、梯度层、电解质、梯度层、阴极。

表 1 等离子熔射制备三合一电极的工艺参数
Table 1 Plasma spraying parameters for PEN

	电源功率 <i>P</i> /kW	熔射间距 <i>d</i> /mm	熔射角度 <i>θ</i> / (°)	熔射时间 <i>t</i> /min
Ni+ 8YSZ	28	12	65	48
梯度层	36	11/10	75/ 82	20
YSZ	39	10	90	30
梯度层	36	10/11	82/ 75	20
LSCF	32	10	65	40

2 试验结果与分析

2.1 微观组织及材料成分分析

用 ESEM 显微分析仪 Quanta 200 进行涂层材料元素的定性、材料微区形貌分析、材料元素线扫描分析。图 2 是 MOLB 式 PEN 涂层截面显微线扫描。PEN 部件元素主要有阴极层中的 La, Sr, Fe, Co 元素,电解质层中的 Y, Zr 元素和阳极层中的 Ni 元素。图 2a 中从左到右依次为阴极层、梯度层、电解质层、梯度层、阳极层。各层间成分呈渐变过渡。阳极、电解质层、阴极层厚度分别约为 200, 60, 100 μm, 梯度层约 20 ~ 30 μm, 既保证了薄膜 PEN 部件具有一定强度;又避免增加电池电阻,降低输出功率。图 2b 中的曲线比较平滑,梯度层成分连续分布;从电解质

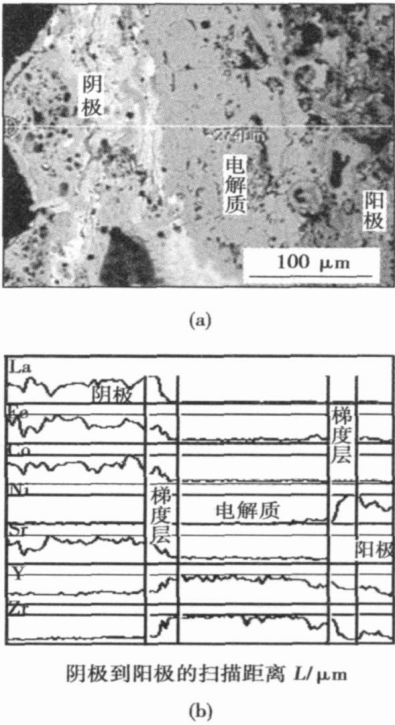


图 2 MOLB 式 PEN 部件显微结构及成分线扫描
Fig. 2 Microstructure and linear scanning of MOLB-type PEN

层向阴、阳极的孔隙由少到多, 也呈连续梯度变化。由以上分析可知, 采用上述方法基本实现了梯度层成分、孔隙率呈连续梯度变化, 缓解了不同功能层间由于线膨胀系数不匹配造成的分层, 从而减小热应力。

图 3 为阴、阳极、电解质涂层截面的微观组织, 运用图像法 Image-pro plus 软件分析, 其孔隙率分别为 32.74%, 32.24%, 3.0%, 达到了 SOFC 对电极多孔、电解质层致密的基本要求。

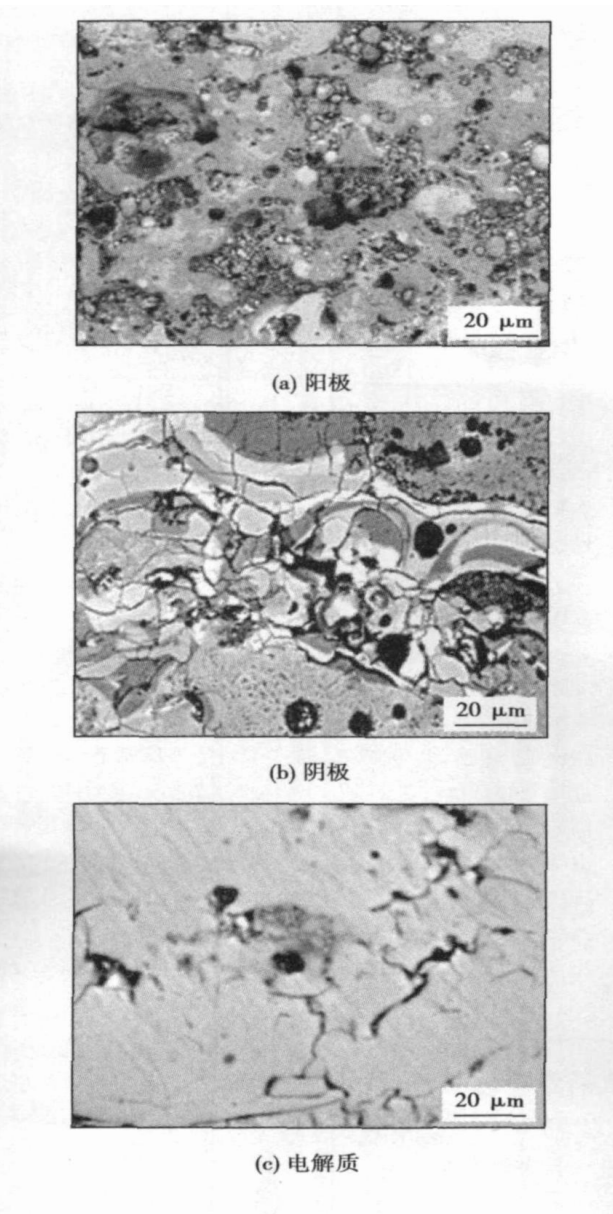


图 3 阳极、阴极和电解质涂层截面 SEM 图
Fig. 3 SEM photographs of anode cathode and electrolyte

2.2 复阻抗测试

电极的电化学性能采用复阻抗技术进行测试研究, 测试条件为空气、氮气混合气氛, 温度控制在 400~800 ℃, 频率范围为 200 kHz~10 MHz。在试样

的两个相对表面的直径约为 5 mm 的区域内分别涂敷铂浆, 并从该区域内引出铂丝电极, 铂丝的另一端接在复阻抗谱仪上。

理论上, 阻抗谱曲线是两个半圆, 但是因为实际晶界状况要比理论解释复杂得多, 并且交流复阻抗谱技术是一种极为灵敏的测试方法, 会受到诸多因素的影响, 所以实际测出的复阻抗谱有双曲线、部分半圆等形状。因此, 在实际测出的阻抗曲线的基础上, 尽可能多地经过测试点^[12]拟合出能够显示出晶粒、晶界以及电极、电解质界面接触电阻完整的 Cole-Cole 图。

图 4a, b 分别是等离子熔射一体化成形制备功能梯度复合电极(试样 1)和不含梯度层的复合电极(试样 2)在各个测试温度下的复阻抗谱。随着测试温度的升高, 试样的晶粒电阻、晶界电阻和电极/电解质界面的接触电阻逐渐减小, 呈现出明显的负温度系数效应。温度小于 700 ℃时, 温度对电阻的影响较为明显。尤其是在相同测试条件下, 试样 1 的电极/电解质界面接触电阻大幅度降低。这是因为等离子熔射制备功能梯度 PEN 过程中, 涂层由熔化状态的粉末一层接一层地有规则地叠加而成, 接触表

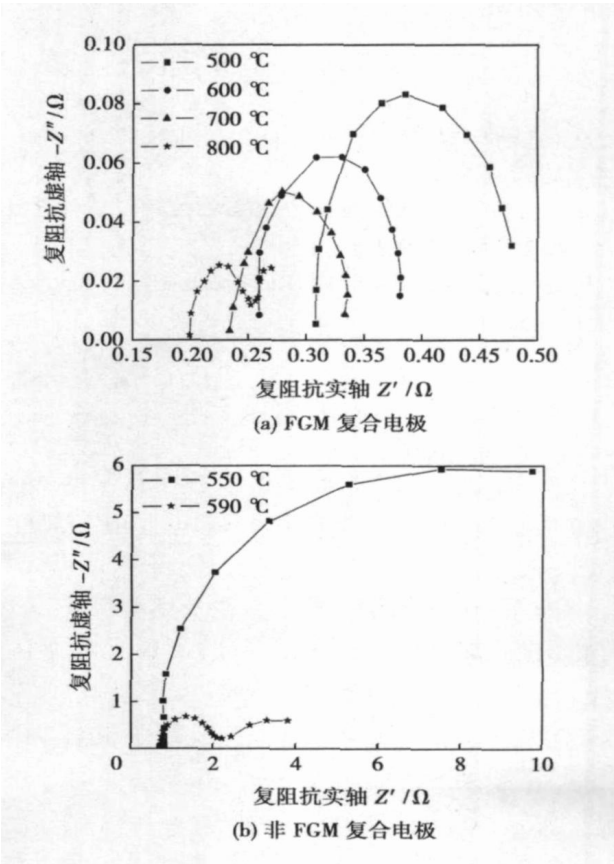


图 4 FGM 复合电极和非 FGM 复合电极的复阻抗谱
Fig. 4 AC complex impedance plots of FGM and non-FGM composite electrode

面被焊合点连接在一起, 焊合区域的相界面为物理化学结合。涂层结构属于层状结构, 其物理性能是有方向性的, 因此, 随着梯度层成分和组织的连续梯度变化, 其导电性能也将连续变化, 能够有效降低电极与电解质界面接触电阻。

采用经典的 Arrhenius 公式对图 4 中的试验数据进行分析, 绘制 Arrhenius 曲线(即 $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线), 如图 5 所示。图 5a, b 分别为试样 1, 2 在整个测试范围内, 两试样的 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 之间呈现较好的线性关系。随着温度的升高, 试样的晶粒和电极/电解质接触界面的电导率逐渐增加。而且梯度功能复合电极的电极/电解质界面接触的电导率成倍提高; 晶粒电导率也得到了改善。

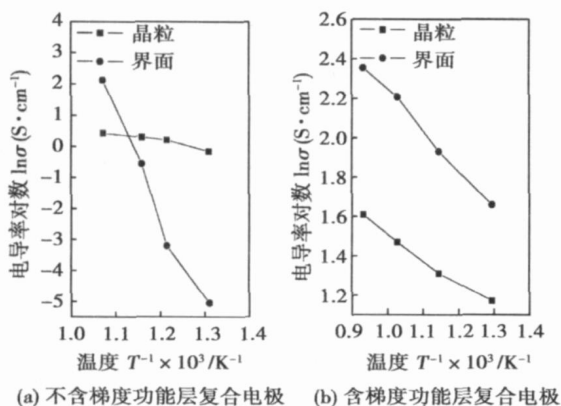


图 5 不含梯度功能层复合电极和含梯度功能复合电极的电导率随温度变化曲线

Fig. 5 Arrhenius curves of PEN without and with functionally graded layers

3 结 论

(1) 提出了一种等离子熔射数字化制造 MOLB 式梯度功能材料固体氧化物燃料电池 PEN 部件的方法。

(2) 采用优化的机器人路径及熔射工艺参数, 并在阳极添加碳粉造孔剂, 制备的阳极孔隙率达到

32.24%, 阴极为 32.74%, 能够保证 SOFC 系统内电化学反应顺利进行; 电解质层厚约 60 μm , 孔隙率约 3%, 致密性良好, 梯度层厚度 20~30 μm , 其材料成分、组织均连续梯度变化; PEN 中各子层分布均匀。

(3) 增加功能梯度层有效改善了 PEN 部件间的结合状态, 大幅度减小复合电极的电极、电解质界面接触电阻, 晶粒电阻也得到改善, 有助于提高 SOFC 系统的输出功率。

参考文献:

- [1] 唐超群, 章天金. ZrO_2 基固体电解质型燃料电池的研究现状 [J]. 材料导报, 1996, 10(1): 37-40.
- [2] 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池材料及制备 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [3] 衣宝廉. 燃料电池——高效、环境友好的发电方式 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] Singhal S C. Advance in solid oxide fuel cell technology [J]. Solid State Ionics, 2000, 135(1-4): 305-313.
- [5] Hwang J J, Chen C K, Lai D Y. Detailed characteristics comparison between planar and MOLB-type SOFCs [J]. Journal of Power Sources, 2005 143(1-2): 75-83.
- [6] 查少武. 中温固体氧化物燃料电池的关键材料制备和电化学性能表征 [D]. 北京: 中国科学技术大学, 2002.
- [7] 郑 锐, 聂怀远, 陈文霞, 等. 等离子喷涂在制备中温平板式固体氧化物燃料电池中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2003 31(6): 598-603.
- [8] 邓春明, 周克崧, 刘 敏, 等. 等离子技术在固体氧化物燃料电池中的应用 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(6): 1-4.
- [9] 张海鸥, 姜丛伟, 王桂兰, 等. 等离子喷涂制造固体氧化物燃料电池三合一电极 [J]. 功能材料, 2006, 37(4): 573-575.
- [10] 阎加强, 隋智通. 功能梯度材料原理及其在固体氧化物燃料电池中的应用设想 [J]. 材料导报, 1996 10(6): 7-11.
- [11] 陈广立, 耿浩然, 陈俊华, 等. 功能梯度材料组元设计的研究进展 [J]. 现代制造工程, 2006(1): 133-135.
- [12] 王常珍. 固体电解质和化学传感器 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.

作者简介: 杨云珍, 女, 1978 年出生, 博士研究生。主要从事燃料电池理论研究和性能分析的研究工作。发表论文 10 余篇。

Email: yzhenhust@hotmail.com

MAIN TOPICS, ABSTRACTS & KEY WORDS

Phase reconstruction and chaotic properties analysis of signal time series of electrode displacement during Al-alloys spot welding

LIU Pengfei¹, SHAN Ping¹, LUO Zhen¹, LI Lianghai² (1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Henan Tianfeng Steel Structure Co., LTD, Xinxiang 453000, Henan, China). p1—4

Abstract The chaotic theory and method of phase reconstruction were used to analyze signal time series of electrode displacement during spot welding. And some indexes such as optimal delay time, correlation dimension, embedding dimension, and Lyapunov exponent which can reflect the chaotic property of time series at utmost were estimated quantitatively from signals of electrode displacement. As a result, the chaotic properties were discovered in these time series. And the comparison were done among the three methods: energy spectrum of wavelet, fractal dimension and Lyapunov component. The results show that the Lyapunov component can reflect the change of nugget size more accurately.

Key words: spot welding; chaotic time series; correlation dimension; Lyapunov exponent

Effects of transverse rotating magnetic field on appearance of weld in tungsten inert gas arc welding

HUA Aibing, CHEN Shujun, YIN Shuyan, ZHANG Xiaoliang (College of Mechanical Engineering and Applied Electronic, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China). p5—8

Abstract: A generating device of transverse rotating magnetic field with high-frequency modulation was designed. Carrier wave and modulating wave with high frequency were used to control the exciting current and frequency respectively. The magnetic field was applied to tungsten inert-gas arc welding in order to drive the arc rotate. For austenitic stainless steel 0Cr18Ni12Mo2Ti, the influence of magnetic parameters on appearance of weld was studied. The characteristics of arc instant shape in the magnetic field are analyzed. Based on acting zone of the base metal, the influence mechanism of rotating magnetic field on appearance of weld is discussed. The test results show that appearance of weld is effectively and simply controlled by the rotating magnetic field if magnetic parameters are properly settled, which can satisfy welding standard of different situations.

Key words: rotating magnetic field; rotating arc; appearance of weld

Investigation and application of pulse electromagnetic force generator for trailing control of welding stress

XU Da, XU Wei, XU Wenli, FANG Hongyuan (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology,

Harbin 150001, China). p9—12

Abstract The thin-walled structures of high-strength alloy have serious distortion and high susceptibility to welding hot cracking. To solve these problems, a new type of pulse electromagnetic force generator was developed to control welding stress in virtue of the pulse electromagnetic force during welding, without direct contacting the weldment. The magnitude of the force can be controlled by changing voltage of energy storage capacitor, while the frequency of the force can also be set in 10—90 Hz. The generator is characterized by simple structure of main circuit, convenient adjustment and excellent reliability. Simulation and experiment results indicate that the generator satisfies the requirement of design. The fishbone cracking test with pulse electromagnetic force confirms that the pulse electromagnetic force is capable of controlling welding hot cracking.

Key words: electromagnetic force; pulse; hot cracking

Preparation and complex impedance analysis of functionally gradient PEN for MOLB-type SOFC by plasma spraying digital forming

YANG Yunzhen¹, WANG Guilan¹, ZHANG Haiou², XIA Weisheng¹ (1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China; 2. State Key Laboratory of Digital Manufacturing and Equipment Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China). p13—16

Abstract The technology integrated the FGM design theory, the plasma spray, robot digital forming and rapid prototyping was presented. On the help of the functionally graded power feed device, the PEN was prepared continually, which was the core components of MOLB (mono-block layer built) type solid oxide fuel cell (SOFC). The variation of the elements, microstructure of PEN and porosity of electrodes were analyzed using E-probe and energy spectrum analysis. The electrical conductivity of composite electrode was also analyzed by the AC complex impedance technology. The results indicate that this method is successfully used into preparing the functionally gradient PEN including electrodes with high porous and gradient layers that ingredient and organization continuously vary. As a comparison, the match of components in the thermal expansion and other performance is enhanced, and the porosity and the porosity distribution are also improved. Moreover, the interface resistances between the electrodes and electrolyte sharply decrease than the PEN without the gradient layers, which is the advantage of improving the electrical performance of SOFC.

Key words: solid oxide fuel cell; plasma spraying; functionally graded materials; positive electrolyte negative; complex impedance