

固体氧化物燃料电池氧化钇稳定氧化锆电解质的等离子喷涂制备及性能

杜 柯^{1,2}, 宋 琛¹, 余 敏², 陈 丹¹, 郭 宇¹, 刘太楷¹, 杨成浩³, 刘 敏¹

(1. 广东省科学院新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650; 2. 西南交通大学材料科学与工程学院, 成都 610031; 3. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 金属支撑型固体氧化物燃料电池极具应用前景, 但缺少高性价比制备技术。采用高效率、低成本大气等离子喷涂(APS)在金属基体上制备了氧化钇稳定氧化锆(YSZ)电解质, 研究加热基体条件下沉积粒子形貌与涂层结构间的联系, 并评估电解质的力学性能和电池性能。结果表明: 加热后的基体上, YSZ 沉积粒子铺展充分, 片层内存在微裂纹, 导致结构中除未结合区域外还存在垂直裂纹, 涂层孔隙率为 7.16%, YSZ 纳米压痕硬度和弹性模量分别为(13.0±1.0) GPa 和(188.5±2.6) GPa。受电解质不致密的影响, APS 沉积的 YSZ 单电池最高开路电压为 0.97 V, 致密度还需进一步提高, 但电池输出性能可观, 900 °C 峰功率密度为 850 mW/cm²。随着设备迭代优化或结合后处理工艺, APS 有望实现致密 YSZ 电解质的大规模低成本制备。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 氧化钇稳定氧化锆; 大气等离子喷涂; 电解质

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1929-07

网络出版时间: 2022-06-02



Preparation and Properties of Yttria Stabilized Zirconia Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell by Plasma Spraying

DU Ke^{1,2}, SONG Chen¹, YU Min², CHEN Dan¹, GUO Yu¹, LIU Taikai¹, YANG Chenghao³, LIU Min¹

(1. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 3. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Metal-supported solid oxide fuel cells have promising applications. However, there is no the corresponding cost-effective preparation technology. Yttria stabilized zirconia (YSZ) electrolyte of solid oxide fuel cell was fabricated on a metal substrate via high-efficiency and low-cost atmospheric plasma spraying (APS). The relationship between depositional particle morphology and coating structure under heating matrix conditions was investigated. The mechanical properties of electrolyte and cell out performance were evaluated. The results indicate that YSZ deposition particles on the heated substrate are fully spread. However, some microcracks appear in the splats, leading to some vertical cracks and interlamellar unbonded-interfaces inside the coating, the porosity is 7.16%, and nanoindentation hardness and elastic modulus of YSZ electrolyte are (13±1.04) GPa and (188.5±2.59) GPa, respectively. The maximum open voltage of cell with YSZ electrolyte deposited by APS is 0.97 V, thus improving the density. Nevertheless, the cell out performance is quite considerable with a peak power density of 850 mW/cm² at 900 °C. After the optimization of equipment iteration or combined with the post-treatment process, APS can be used to obtain large-scale and low-cost preparation of dense YSZ electrolytes.

Keywords: solid oxide fuel cell; yttria stabilized zirconia; atmospheric plasma spraying; electrolyte

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种环境友好的新型能量转换装置, 因其发电效率高、燃料适

用范围广以及结构稳定的特点受到密切关注。近年来, 金属支撑型 SOFC(MS-SOFC)展现出替代传统

收稿日期: 2021-11-10。 修订日期: 2022-01-08

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515010682, 2021A1515110260); 广东省软科学研究计划项目(2019B101001011); 广州市科技计划项目(202007020008)。

第一作者: 杜 柯(1996—), 男, 硕士研究生

通信作者: 宋 琛(1990—), 男, 博士

Received date: 2021-11-10. Revised date: 2022-01-08.

First author: DU Ke (1996—), male, Master candidate.

E-mail: duke1216@my.swjtu.edu.cn

Correspondent author: SONG Chen (1990—), male, Ph.D..

E-mail: phd.songchen@gmail.com

陶瓷支撑型 SOFC 的趋势, 它响应速度快、电子传导能力强、机械性能优异, 可以充分发挥各功能层的性能。目前 SOFC 的制备难点主要在于致密电解质层, 许多工艺如湿化学法^[1-3]中的丝网印刷、流延和溶胶凝胶法, 或者如磁控溅射^[4]、化学气相沉积^[5]和脉冲激光沉积^[6]等镀膜技术, 均能制备出高性能电解质。然而, 含有高温烧结过程的常规湿化学法难以运用在金属支撑体上, 新型制备技术大多又涉及设备成本较高或者沉积效率太低的问题, 因而亟须寻找一种兼具效率和成本的工艺制备 MS-SOFC。

等离子喷涂技术是一种将材料加热至熔化, 再以高速状态撞击基体形成涂层的制备方法。等离子喷涂过程对基体热输入较小, 可在金属支撑体上高效制备大面积 SOFC, 故在 MS-SOFC 规模化商业化制备上极具潜力^[7-8]。研究表明, 大气等离子喷涂(APS)制备的阳极和阴极都已具有优异性能^[9-10]。至于电解质方面, 以常见的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)为例, Stoermer 等^[11]和 Marcano 等^[12]分别通过低压等离子喷涂(LPPS)和等离子喷涂-物理气相沉积技术(PS-PVD)制备出满足实际使用要求的高致密 YSZ 电解质, 但这类技术成本较高, 对粉末要求也更严苛, 因此在大规模生产上还存在一定限制。相比之下, APS 成本低、效率高, 易模块化集成化, 是更为理想的制备技术。然而 APS 沉积的陶瓷涂层易呈典型堆叠结构, 层内未结合区域接近表面积的 2/3。不仅如此, 由应力产生的裂纹还会与这些未结合区域连接在一起形成气体传输通路, 造成电池输出性能流失, 因此 APS 电解质通常无法直接使

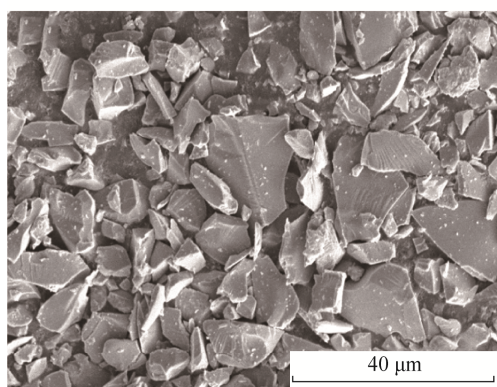
用^[13-14]。通过一些后致密处理方法可提高 ASP 涂层的气密性, 如高温烧结、放电等离子烧结和化学浸渍等, 致密处理后 YSZ 的气密性和导电性确实有明显改善, 但这些过程始终存在一些弊端, 对电池输出性能的提高也有限^[15-17]。可见, 在实现 APS 电解质的高致密性方面仍存在较大挑战。

近期, 有研究显示沉积电解质过程中提高基体表面温度将促进层内结合, 提高电解质致密性, 进而提高 SOFC 的输出性能^[18]。另一方面, 粒子沉积单元的形貌能有效折射出涂层结构特点, 反映出工艺参数对沉积过程的影响^[19]。基于此, 本研究采用 APS 制备了 YSZ 涂层, 重点探究加热基体条件下 YSZ 单粒子沉积形貌与电解质结构、涂层硬度和弹性模量的联系。在此基础上利用 APS 在多孔金属基体上制备了以 YSZ 作为电解质的单电池, 通过测试其输出性能及阻抗曲线研究其电化学性能。

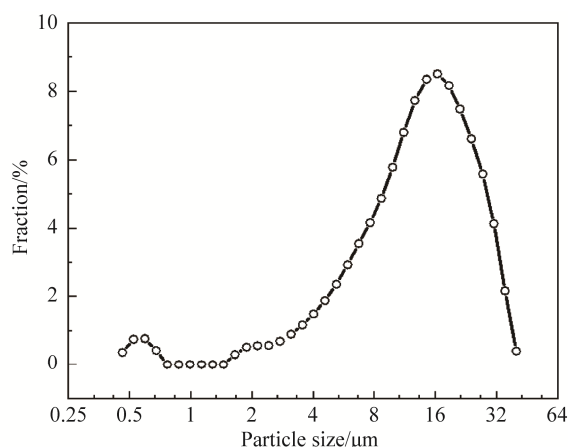
1 实验

1.1 涂层制备

选用熔融破碎的 8YSZ 粉末(摩尔分数为 8%的 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2)作为电解质原料, 其典型形貌如图 1a 所示, 粉末的粒径分布曲线如图 1b 所示, 其中粒径小于 $5\ \mu\text{m}$ 的粉末占 10%, 粒径小于 $15\ \mu\text{m}$ 的粉末占 50%, 粒径小于 $29\ \mu\text{m}$ 的粉末占 90%。在经抛光后的金属基体上, 用大气等离子喷涂系统(GTV, German)在 $100\ \text{mm}$ 喷距下收集 YSZ 沉积粒子, 收集过程中采用 $600\ ^\circ\text{C}$ 加热器持续加热基体, 并采用 $1\ 000\ \text{mm/s}$ 的扫速进行粒子收集以保证粒子间隙。



(a) Morphology of YSZ powders



(b) Particle size distribution

图1 YSZ 粉末特性

Fig. 1 Characters of YSZ powders

选用直径 $20\ \text{mm}$ 厚 $1\ \text{mm}$ 的 430 多孔不锈钢作为金属支撑体, 采用相同喷涂系统在金属支撑体表

面依次沉积 $\text{NiO}+\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}(\text{GDC})/\text{YSZ}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}(\text{LSCF})$ 结构的单电池, 具体制备参

数如表 1 所示, 电解质制备过程中同样采用 600 °C 热源持续加热基体。NiO 与 GDC (60%和 40%, 质量百分比) (Tianyao, China)和 LSCF(Metco 6830A, Sulzer Metco, Westbury, USA)的复合团聚粉末作为

电池的阳极和阴极原料。采用 10% (体积百分比)的 H_2 和 90% (体积百分比)的 Ar 组成的工作气在低功率下制备电极, 得到的电极孔隙率可有效扩散工作气体^[20]。

表 1 等离子喷涂 MS-SOFC 参数

Table 1 Plasma spray parameters used for YSZ electrolyte

Parameter	Plasma arc current /A	Plasma arc voltage /V	Plasma arc power /kW	Flow rate of Ar /(L·min ⁻¹)	Flow rate of H ₂ /(L·min ⁻¹)	Spraying distance /mm
Electrode	350	68	24	45	5	100
Electrolyte	700	77	54	55	10	100

1.2 检测分析

APS 喷涂 YSZ 过程中采用 Spray Watch 系统 (Osier, Finland)检测粒子状态, YSZ 单个沉积粒子形貌和单电池微观结构采用场发射扫描电子显微镜 (Nova^{TEM}NanoSEM 450, FEI, American)进行表征。利用纳米压痕仪(NHT3, Anton Paar, Austria)测量电解质截面的力学性能, 压痕加载、保载、卸载时间分别为 30、10、30 s, 最大载荷选定为 20 mN。测试过程遵循 Oliver&Pharr 标准, 选取了 12 个点作为测试点, 抛开离散值和最大最小值, 最终获得 7 组数据。在测试电池输出性能前, 将银浆涂覆在电极的两侧用于电流收集, 并将电池处于 700 °C 的还原气氛下(混合 3%体积分数 H_2O 的 H_2)保温 2 h 用于还原阳极。使用电化学工作站(Zahner, German)测试了电池在 700~900 °C 的电化学性能(I - V 以及 I - P 曲线), 实验气分别以 H_2 和 O_2 作为燃料和氧化剂。在开路电压下以频率范围为 $10^5 \sim 0.01$ Hz 的正弦交变电压测试了电池的阻抗值, 测试的偏压为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 电解质单个沉积粒子形貌

图 2 为 YSZ 单粒子的沉积形貌, 从图 2a 可以观察到熔滴有效铺展成较为规整的圆形, 伴有轻微的边缘飞溅。在等离子喷涂过程中, 焰流的传热传质效应直接影响了粒子沉积的瞬时状态, 进而影响后续的扁平化和冷却过程^[21]。通常粒子的速度和表面温度会在某一喷距下达到峰值, 且速度峰值率先达到, 随着距离进一步增加, 二者反而会降低^[22]。当粒子熔化不充分时, 高速撞击基体会使沉积单元产生严重飞溅, 甚至剥落。从 YSZ 单片层的中心来看, 整体铺展良好, 通过粒子监测系统获得 100 mm 喷距下粒子的速度和温度分别为 348 mm/s 和 2 709 °C。因为采用的熔融破碎粉末为致密粉体, 相较于易受内部孔隙影响而传热较慢的团聚烧结粉末, 熔融破碎粉末传热更均匀, 所以粉末整体熔化程度良好。同时粒子飞行速度较快, 比 Zhang 等^[22]在同喷距下的 YSZ 粒子高近 12%, 促进熔滴充分铺展。

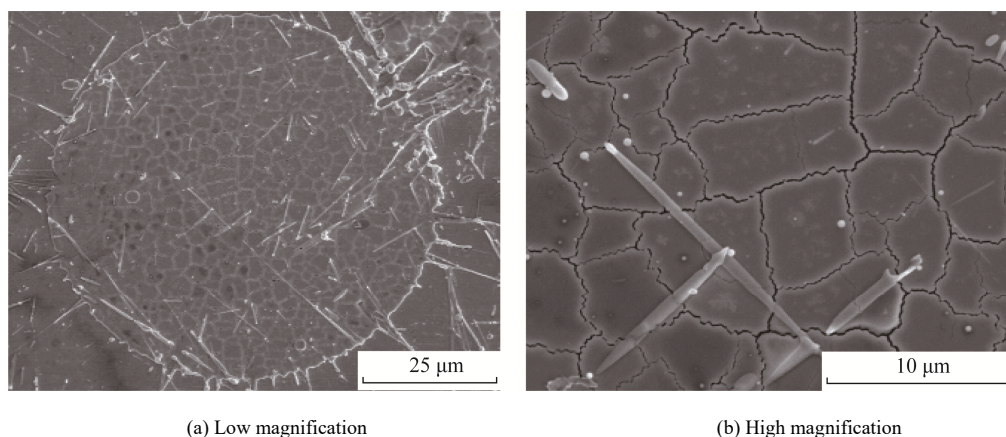


图 2 单个 YSZ 沉积粒子形貌

Fig. 2 Morphology of single YSZ deposited particle

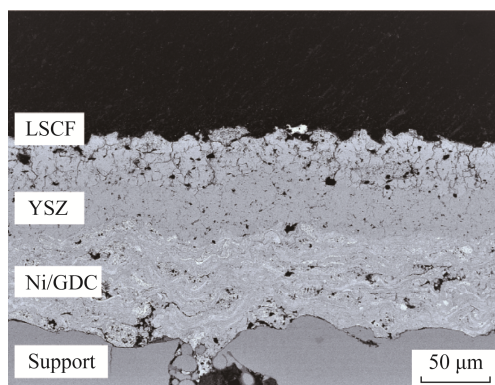
值得注意的是, 在沉积单元中存在可见裂纹网, 从高倍数形貌(图 2b)可以明显观察到层内裂纹和部

分棒状物, 其中表面的棒状物质是因后沉积的粒子撞击后产生的飞溅形成的, 裂纹则是热应力释放的

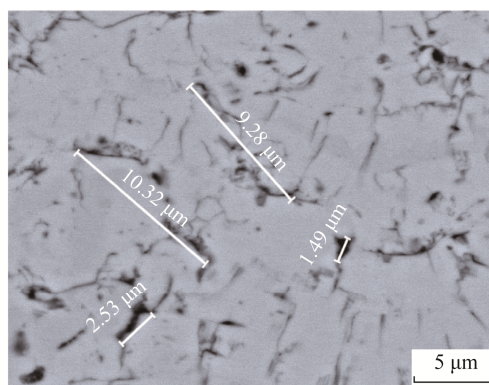
结果^[19]。Yang 等^[23]定性的解释了加热基体上沉积 YSZ 片层中存在裂纹的原因,即基体限制液滴凝固时的收缩导致拉应力产生,当拉应力大于拉伸强度时,就会使片层断裂。因为热应力只能通过裂纹释放,随着该过程在冷却阶段中不断重复,最终形成片层内的裂纹网。

2.2 单电池微观形貌

等离子喷涂的 SOFC 单电池和电解质截面形貌如图 3a 和图 3b 所示,在电池截面中看到涂层与基体以及涂层间都具有良好的结合效果,尤其是电池各功能层界面处,均未观察到分离现象。经测量,阳极、电解质和阴极的厚度分别为 80、40 μm 和 35 μm 。通过放大电解质截面结构(图 3b),观察到涂层中存在 10 μm 左右的裂纹和 1~3 μm 的孔隙。从 YSZ 单粒子沉积形貌不难推测出,单粒子不断堆叠最终形成层状结构,结合不好的粒子间不但会形成未结合区域,而且层内微裂纹还会合并形成穿透几个片层的裂纹,这些缺陷会极大影响电解质的致密性。随机选取了电解质中的 5 个局部区域,采用灰度法估算出 YSZ 涂层的孔隙率平均值为 7.16%。研究表明,相比于其他文献中常温基体上沉积出的 YSZ 电解质^[24],对基体加热能有效提高层间结合率,但由于热传递损耗和对流换热的问题,使得沉积时实际基体表面温度在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右。Yang 等^[25]认为 YSZ 片层间形成有效结合时,基体表面温度至少为 600 $^{\circ}\text{C}$,因而本实验中在较低加热温度下沉积的 YSZ 无法有效抑制裂纹延展生长,尤其在沉积单元本身具有微裂纹的情况下,这种缺陷会进一步加剧。本实验中的 YSZ 孔隙率与 Zhang 等^[26]报道的 400 $^{\circ}\text{C}$ 加热温度下沉积的 YSZ 孔隙率相似 $[(6.4\pm 0.9)\%]$,但其涂层孔隙率相对较低,与其采用了超音速大气等离子喷涂系统(SAPS)有关。涂层中的部分孔洞则可能是大颗粒不充分熔化后沉积产生的。



(a) Single cell



(b) As-sprayed YSZ electrolyte

图 3 单电池和电解质截面形貌

Fig. 3 Microstructures of the polished single cell and electrolytes cross-section

2.3 电解质力学性能

施加在 YSZ 的纳米压痕实验结果如图 4 所示。压痕最终深度在 160~190 nm 范围内,曲线中未出现 pop-in 现象^[27](曲线中存在突变的锯齿或平台),证明在 20 mN 的峰值载荷下涂层未出现明显开裂。纳米压痕示意图如图 5 所示,其中 h_{max} 为最大位移载荷, h_s 为压头接触后的偏移高度,可通过计算得出, h_f 为塑性深度,硬度值 H 和杨氏模量 E 通过实验中的接触刚度 S 和接触面积 A 算出,具体公式如下:

$$P = B(h - h_f)^m \quad (1)$$

由式(1)可得出压入载荷 P ,其中 B 与材料的塑性性能和压头几何形状有关, m 为常量^[28]。 S 可由式(2)得出^[27]:

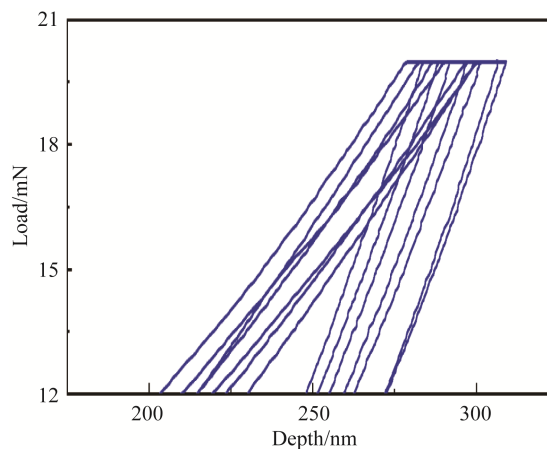


图 4 电解质层纳米压痕实验中的载荷-压痕深度曲线

Fig. 4 Load-depth plots obtained from the nanoindentation experiments conducted on the YSZ electrolyte layer

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = Bm(h_{\max} | -h_f)^{m-1} \quad (2)$$

最终硬度值 H 由式(3)得出, 其中压痕面积 A 由原子力显微镜(AFM)直接获得^[28]:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3)$$

通过引入 Oliver-Pharr 模型中的压入折合模量 E_r , 杨氏模量可由压入模量 E 按比例算出。而压入模量 E 可由式(4)获得, 其中 E_i 和 ν_i 对应于压头的弹性模量和 Poisson 比, ν 是被测材料的 Poisson 比, β 是与压头几何形状相关的常数^[31]:

$$\begin{cases} E = \frac{E_i E_r (1 - \nu^2)}{E_i - (1 - \nu_i^2) E_r} \\ E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \beta \sqrt{A}} \end{cases} \quad (4)$$

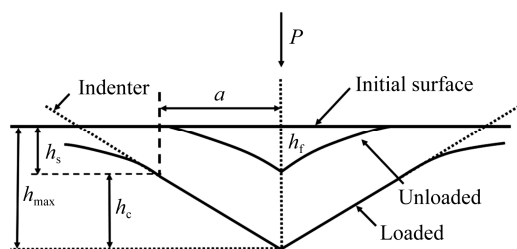


图 5 压头压入材料和卸载示意图^[28]

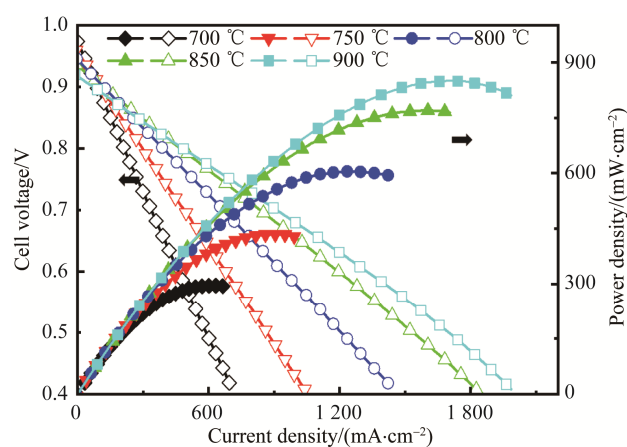
Fig. 5 Schematic diagram of indenter pressing in material and unloading^[28]

通过上述计算得出 YSZ 涂层截面压痕硬度 H 和弹性模量 E 分别为 (13.0 ± 1.0) GPa 和 (188.5 ± 2.6) GPa, 硬度高于 Basu 等^[32]采用传统工艺制备的 YSZ 电解质 ($H=12.0$ GPa), 说明采用等离子喷涂制备的 YSZ 电解质涂层具有良好的致密性, 硬度优于部分烧结态样品。但是其硬度等性能和块体 YSZ ($H=19.7 \sim 22.0$ GPa) 相比, 仍有不小差距^[33-34]。这是由于层间孔隙影响了涂层的结构均匀性, 数据间的偏离度和测试结果的标准差较大也能说明这点, 这些结果与涂层微结构反映的结论一致。

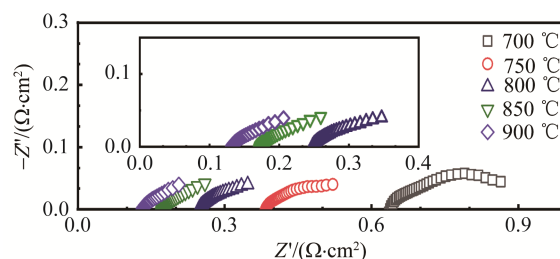
2.4 单电池电化学性能

在 $700 \sim 900$ °C 内通过 APS 制备的 YSZ 单电池输出性能如图 6a 所示, 可看出电池的开路电压 (OCV) 稳定在 $0.97 \sim 0.91$ V 之间, 峰功率密度为 $295 \sim 850$ mW/cm²。电池 OCV 低于理论电动势, 说明 YSZ 电解质的致密性不满足直接使用条件, 这与 Zhang 等^[26] 400 °C 加热下采用 SAPS 沉积的 YSZ 单电池 OCV 结果相同。本实验电池的输出性能远优于采用 SAPS 制备的 YSZ 单电池, 800 °C 以上的高温电池输出功率普遍高出 1 倍以上, 中温 700 °C 的

输出性能更是超出接近 3 倍, 甚至超过 VPS 制备的 YSZ 电池^[11,35]。但是功率的提升幅度随温度升高而减小, 一方面在较低温度下, 电解质的离子传输能力较弱, 电池的输出性能受极化电阻影响更大。本实验中的 $I-V$ 曲线中几乎观察不到活化极化和浓差极化现象, 证明电极具有足够的催化能力和利于气体扩散的结构, 保障了电池较低温度下的输出性能。另一方面, 随着测试温度的提高, 电解质导电能力增强, 离子传输过程对电解质结构内的孔洞和裂纹等缺陷越发敏感, 此时电池性能主要受电解质的欧姆电阻影响, 由于 YSZ 不够致密, 电池性能的提升受到限制作用。



(a) Out performance of as-sprayed cell fabricated with YSZ electrolyte



(b) Impedance spectra of cell

图 6 喷涂制备的 YSZ 单电池的输出性能和电池阻抗谱

Fig. 6 Out performance and impedance spectra of as-sprayed cell fabricated with YSZ electrolyte

电池的阻抗测试结果也反映了此规律, 如图 6b 所示, 高频区与横轴的截点代表了电池的欧姆电阻。电池在 700 、 750 、 800 、 850 、 900 °C 欧姆电阻分别为 0.63 、 0.38 、 0.24 、 0.17 Ω·cm² 和 0.13 Ω·cm², 欧姆电阻的减小幅度同样随温度升高而减小。YSZ 作为高温类电解质, 其块体材料在 800 °C 以上电导率会迅速提高, 1000 °C 时几乎可视作纯离子导体^[36]。然而 APS 制备的电池欧姆电阻却在高温下缓慢降低, 孔隙产生的额外电阻致使峰功率涨幅趋于平缓。此外, 通过电压与电流密度的比值算出电池总电阻

由低到高温分别为 0.79、0.53、0.38、0.30 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 0.29 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，可以得出各温度下极化电阻几乎不变 (0.17 $\Omega\cdot\text{cm}^2$)。尤其在高温环境下，电极为配合电解质离子传导通常需具有更佳的催化效率，而本实验中受电解质致密度的影响，电极催化效果不明显，也验证了电解质结构中的缺陷对电池性能提高的限制作用。

表 2 等离子喷涂制备 YSZ 电解质性能对比

Table 2 Performance comparison of YSZ electrolyte fabricated by plasma spray

Ref.	Method	Thickness/ μm	Maximum power density ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
This study	APS	40	850 (@900 $^{\circ}\text{C}$)
[15]	APS	60	730 (@1 000 $^{\circ}\text{C}$)
[16]	APS	40	510 (@900 $^{\circ}\text{C}$)
[26]	SAPS	60	630 (@1 000 $^{\circ}\text{C}$)
[35]	LPPS	40	630 (900 $^{\circ}\text{C}$)
[37]	LPPS	50	550 (800 $^{\circ}\text{C}$)
[12]	PS-PVD	26	1125 (870 $^{\circ}\text{C}$)

通过 APS 制备的 YSZ 单电池具有可观的输出性能。一方面单电池最大功率大于 Okumura 等^[15]和 Li 等^[16]采用 APS 结合后致密化处理后的电池，并优于 Zhang 等^[26]采用 SAPS 制备的 YSZ 电池。另一方面，与成本相对较高的 LPPS 技术相比，本实验中同温度下的峰功率比 Lang 等^[35]和 Gupta 等^[37]报道的结果还要高。尽管通过 APS 沉积的 YSZ 与 Marcano 等^[12]采用 PS-PVD 制备的 YSZ 仍存在不少性能差距，但是综合技术成本和生产效率考虑，APS 依旧是 SOFC 商业化制备的一个前景方向，随着材料成本逐渐降低和喷涂设备迭代升级，APS 技术有望成为未来大规模生产 SOFC 的重要技术。

3 结论

通过 APS 技术在加热基体上制备了基于 YSZ 电解质的 MS-SOFC。YSZ 单个沉积粒子形貌呈规整片状圆盘，圆盘内存在微裂纹，导致堆叠出的涂层中不仅有明显的层间未结合区域和还有垂直裂纹，经测算涂层孔隙率约为 7.16%。通过纳米压痕测试，涂层的压痕硬度和弹性模量分别为 (13.0 $\pm$ 1.0) GPa 和 (188.5 $\pm$ 2.6) GPa。在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下，通过 APS 制备的 YSZ 电池 OCV 为 0.91 V，峰功率密度在 850 mW/cm^2 ，输出性能可观，但电池 OCV 较低，表明电解质致密性仍需提高。在 700~900 $^{\circ}\text{C}$ 范围内，电池的欧姆电阻从 0.63 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 0.13 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，欧姆电阻下降的幅度逐步减小再次印证电解质不够致密对电池性能提高带来的负面影响。

参考文献:

- RIED P, LORENZ C, BRÖNSTRUP A, et al. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(9): 1801–1808.
- 田丰源, 刘江. 固体氧化物燃料电池的制备工艺[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 136–152.
TIAN Fengyuan, LIU Jiang. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 136–152.
- 屈飘, 欧阳竞, 龚志远, 等. 燃料电池多孔陶瓷电极薄层的喷墨打印制造[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1613–1621.
QU Piao, OUYANG Jing, GONG Zhiyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1613–1621.
- SRIVASTAVA P, QUACH T, DUAN Y, et al. Electrode supported solid oxide fuel cells: Electrolyte films prepared by DC magnetron sputtering[J]. Solid State Ion, 1997, 99(3/4): 311–319.
- WILLIAMS M C, STRAKEY J P, SINGHAL S C. US distributed generation fuel cell program[J]. J Power Sources, 2004, 131(1/2): 79–85.
- NOH H S, SON J W, LEE H, et al. Low temperature performance improvement of SOFC with thin film electrolyte and electrodes fabricated by pulsed laser deposition[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(12): B1484.
- GAO J T, LI J H, WANG Y P, et al. Performance and Stability of Plasma-Sprayed 10 $\times$ 10 cm^2 Self-sealing Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells[J]. J Therm Spray Technol, 2021, 30(4): 1059–1068.
- YANG S F, TSAI C H, CHANG C L, et al. Performance and Thermal Properties of Ni/Mo Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell[J]. ECS Trans, 2019, 91(1): 963.
- LI C X, LI C J, GUO L J. Effect of composition of NiO/YSZ anode on the polarization characteristics of SOFC fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 2964–2969.
- WHITE B, KESLER O, ROSE L. Air plasma spray processing and electrochemical characterization of SOFC composite cathodes[J]. J Power Sources, 2008, 178(1): 334–343.
- STOERMER A O, RUPP J L, GAUCKLER J. Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC[J]. Solid State Ion, 2006, 177(19–25): 2075–2079.
- MARCANO D, MAUER G, VASEN 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]. Surf Coat Technol, 2017, 318: 170–177.
- LI C J, LI C X, XING Y Z, et al. Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC[J]. Solid State Ion, 2006, 177(19–25): 2065–2069.
- LI C J, OHMORI A. The lamellar structure of a detonation gun sprayed Al_2O_3 coating[J]. Surf Coat Technol, 1996, 82(3): 254–258.
- OKUMURA K, AIHARA Y, ITO S, et al. Development of thermal spraying-sintering technology for solid oxide fuel cells[J]. J Therm Spray Technol, 2000, 9(3): 354–359.
- 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 plasma-spraying[J]. J Therm Spray Technol, 2009, 18(1): 83–89.
- KHOR K A, YU L G, CHAN S H, et al. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS)[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(11): 1855–1863.
- XING Y Z, LI C J, LI C X, et al. Influence of through-lamella grain

- growth on ionic conductivity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia as an electrolyte in solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2008, 176(1): 31–38.
- [19] WANG Y P, LIU S H, ZHANG H Y, et al. Structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with large-scale vertical cracks by atmospheric laminar plasma spraying for IT-SOFCs[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 825: 153865.
- [20] 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 Chengxin, WANG Yuepeng, ZHANG Shanlin, et al. *J China Surf Eng* (in Chinese), 2017, 30(2): 1–19.
- [21] 宁先进, 李成新, 杨冠军, 等. 等离子喷涂条件对 YSZ 涂层导电性能的影响; [C] //中国储能电池与动力电池及其关键材料学术研讨会, 湖南, 中国, 2005: 217–221.
NING Xianjin, LI Chengxin, YANG Guanjun, et al. Influence of spray conditongs on electical conductivity of APS-sparyed YSZ electrolyte coating; [C] //China Seminar on Energy Storage Cells, Power clls and Key Materials, Hunan, China, 2005: 217–221.
- [22] ZHANG S, LI C, LI C, et al. Scandia-stabilized zirconia electrolyte with improved interlamellar bonding by high-velocity plasma spraying for high performance solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2013, 232: 123–131.
- [23] YANG E J, LUO X T, YANG G J, et al. Epitaxial grain growth during 8YSZ splat formation on polycrystalline YSZ substrates by plasma spraying[J]. *Surf Coat Technol*, 2015, 274: 37–43.
- [24] MIRAHMADI A, VALEFI K. Densification of plasma sprayed SOFC electrolyte layer through infiltration with aqueous nitrate solution[J]. *J Fuel Cell Sci Technol*, 2012, 9(1): 8–11.
- [25] YANG G J, LI C X, HAO S, et al. Critical bonding temperature for the splat bonding formation during plasma spraying of ceramic materials[J]. *Surf Coat Technol*, 2013, 235: 841–847.
- [26] ZHANG S, LI C, LI C. Plasma-Sprayed Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Electrolyte With Improved Interlamellar Bonding for Direct Application to Solid Oxide Fuel Cells[J]. *J Fuel Cell Sci Technol*, 2014, 11(3): 031005.
- [27] YANG G J, LI C X, HAO S, et al. Critical bonding temperature for the splat bonding formation during plasma spraying of ceramic materials[J]. *Surf Coat Technol*, 2013, 235: 841–847.
- [28] 董美伶, 金国, 王海斗, 等. 纳米压痕法测量残余应力的研究现状[J]. *材料导报*, 2014, 28(3): 107–113.
DONG Meiling, JIN Guo, WANG Haidou, et al. *J Mater Rep* (in Chinese), 2014, 28(3): 107–113.
- [29] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. *J Mater Res*, 2004, 19(1): 3–20.
- [30] ZHU L N, XU B S, WANG H D, et al. Determination of hardness of plasma-sprayed FeCrBSi coating on steel substrate by nanoindentation[J]. *Mater Sci Eng A*, 2010, 528(1): 425–428.
- [31] 汪利斌, 秦黎, 闻奇勤, 等. 纳米压痕法测定 NiTi 形状记忆合金表面氧化膜纳米硬度和弹性模量[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(6): 182–187.
WANG Libin, QIN Li, WEN Jiqin, et al. *J Hot Working Technol* (in Chinese), 2019, 48(6): 182–187.
- [32] BASU R, KUMAR S S, MUKHOPADHYAY A K, et al. Improvement in mechanical properties of anode-supported planar SOFC[J]. *ECS Trans*, 2007, 7(1): 533.
- [33] MORALES M, ROA J J, CAPDEVILA X, et al. Mechanical properties at the nanometer scale of GDC and YSZ used as electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. *Acta Mater*, 2010, 58(7): 2504–2509.
- [34] ROA J, RUIZ-MORALES J, CANALES-VÁZQUEZ J, et al. Mechanical characterisation at nanometric scale of a new design of SOFCs[J]. *Fuel Cells*, 2011, 11(1): 124–130.
- [35] LANG M, HENNE R, SCHAPER S, et al. Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells[J]. *J Therm Spray Technol*, 2001, 10(4): 618–625.
- [36] LAKSHMI V V, BAURI R, GANDHI A S, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline ScSZ electrolyte for SOFCs[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14936–14942.
- [37] GUPTA M, WEBER A, MARKOCSAN N, et al. Electrochemical performance of plasma sprayed metal supported planar solid oxide fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(9): F1059.