

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 合金连接体 耐高温氧化导电防护涂层

辛显双^{1a}, 朱庆山², 刘岩^{1b}

(1.中国科学院上海硅酸盐研究所 a.能量转换材料院重点实验室 b.高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2.中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要:降低固体氧化物燃料电池 (SOFC) 工作温度, 可使用高电导、高热导、高强度的合金作为连接体。其中含 Cr 的铁素体不锈钢合金, 具有与 SOFC 其他部件材料匹配的热膨胀系数, 此外还有易于加工及成本低廉等优点, 成为中低温板式 SOFC 连接体材料应用与研究的重点。但这类合金表面高温氧化所带来的界面电阻变化, 及 Cr 挥发进而在阴极沉积所带来的诸多问题, 成为影响板式 SOFC 长期稳定的关键因素, 因此必须进行有效的表面处理。从 SOFC 合金连接体引起的电堆性能衰减机理出发, 阐明了降低或防止阴极 Cr 中毒的几类方法, 论述了合金连接体涂层的必要性。结合笔者开发设计的尖晶石粉末还原法在合金连接体表面制备纳米微结构 $\text{Mn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$ (MYC) 防护涂层方面的工作, 综述了国内外 SOFC 合金连接体涂层材料及涂层制备方法的研究进展。对各类涂层材料及涂层制备方法优缺点进行比较的同时, 重点介绍了电导率高、实用性较强的钙钛矿结构及尖晶石结构涂层材料。最后展望了合金连接体涂层的发展前景。

关键词:固体氧化物燃料电池 (SOFC); 合金连接体; 涂层; 粉末还原法; 纳米微结构

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0022-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.003

Conductive Protective Coating with Heat Oxygen-resistance for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Alloy Interconnect

XIN Xian-shuang^{1a}, ZHU Qing-shan², LIU Yan^{1b}

(1.a.Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, b.State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Shanghai 200050, China; 2.State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: The alloy with high conductivity, thermal conductance and strength can be used as the interconnect to reduce the temperature of solid oxide fuel cell (SOFC). The chromium-containing ferritic stainless steels are selected as the leading candidate alloys in the application and study of interconnects for intermediate and low temperature SOFC due to thermal coefficient of expansion matching with the component material of SOFC, easy processing, low cost, etc.. However, issues caused from both

收稿日期: 2018-08-24; 修订日期: 2018-10-29

Received: 2018-08-24; Revised: 2018-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51671210, 51671209); 上海市自然科学基金项目 (14ZR1446000)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671210, 51671209) and the Shanghai Natural Science Foundation (14ZR1446000)

作者简介: 辛显双 (1972—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为固体氧化物燃料电池。

Biography: XIN Xian-shuang (1972—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: solid oxide fuel cell.

通讯作者: 朱庆山 (1969—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为流化床及能源转换材料。邮箱: qszhu@home.ipe.ac.cn

Corresponding author: ZHU Qing-shan (1969—), Male, Doctor, Professor, Research focus: fluidized bed. E-mail: qszhu@home.ipe.ac.cn

interface resistance change induced from surface high-temperature oxidation, and the Cr volatilization and deposition to the cathode, have become the major reasons to influence the long-term stability of SOFC. Therefore, effective surface treatment must be carried out. Based on the degradation mechanism induced from alloy interconnect of SOFC stack, the work illustrates several methods to reduce or prevent cathode Cr poisoning and summarizes that it is necessary to prepare a protective coating on the surface of interconnect alloy. In combination with the previous study by the authors about the $\text{Mn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$ (MYC) protective coating of nanostructure on alloy interconnect prepared by the spinel powders reduction technique, the domestic and overseas development of coating materials and fabrication methods for SOFC alloy interconnect are elaborately reviewed. For comparison of the advantages and disadvantages of all kinds of coating materials and coating preparation methods, the perovskite structure and spinel structure materials are highlighted due to high electrical conductivity and practical application ability. Finally, the outlook of alloy interconnect coating is outlined.

KEY WORDS: solid oxide fuel cell (SOFC); alloy interconnect; coating progress; powders reduction technique; nanostructure

当今世界传统能源供应日益紧张, 人类对新型的绿色能源需求日益迫切。燃料电池作为一种绿色能量转换装置, 具有能量转化效率高、环境污染少、安全可靠等诸多优点, 在分布式供电系统、大型电站、航空航天、国防和交通等领域, 都具有非常广阔的应用前景, 受到了世界各国政府的高度重视^[1-10]。然而, 要使燃料电池真正得到实际应用, 除了开展其关键材料与部件的研究外, 必须解决低成本、高可靠性与长寿命等关键问题。其中, 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是效率最高的燃料电池, 作为具有广泛应用前景的绿色发电系统, 其应用与发展对于实现能源的高效洁净利用、保护生态环境、满足日益增长的电力需求和保障国家能源安全等都具有重要意义^[11]。SOFC 的多种构型中, 板式 SOFC 具有结构紧凑、体积功率密度高、制备工艺相对简单等优点^[12-13]。随着 SOFC 工作温度的降低, 可使用成本低廉的合金取代昂贵的铬酸钼基陶瓷, 作为中低温 (800 °C 以下) 板式 SOFC 连接体^[14]。合金连接体的廉价、容易加工、高热导等特征, 对 SOFC 电堆的成本降低和应力缓和等十分有利。同时, 合金连接体具有高电导与高致密度, 可有效地在相邻电池之间传导电子, 减小电堆内阻, 并可有效地分隔燃料气及氧化气, 防止其相互渗透。但 SOFC 使用的合金连接体暴露在氧化气及燃料气双重环境下, 即便是中低温条件, 其对合金连接体的要求仍然十分苛刻。合金连接体带来的问题已成为制约板式 SOFC 发展的主要瓶颈之一, 必须重点解决合金连接体使用条件下的长期稳定性及寿命问题^[15-17]。

现常使用的合金连接体材料主要为含 Cr 的铁素体不锈钢。这类合金在高温氧化条件下长时间工作时, 其表面会生成电导率较低的 $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 氧化层且氧化层会逐渐增厚, 导致界面结构变化的同时, 电池内阻逐渐增加^[18-20]。同时, 高价态的 Cr 极易挥发到阴极表面或氧分压较低的三相界面 (阴极/电解质/反应气体) 处被还原分解, 进而沉积。这些过程会损耗阴极活性界面, 减少三相界面面积, 从而导致电堆性能及长期稳定性急剧下降^[21-23]。此外, 高

价态铬有剧毒性^[24], 极易与废气一同排出, 进而造成环境污染。电堆合金连接体的腐蚀与污染及如何防护, 成为研究工作者所面临的巨大考验。因此, 为了满足产业化应用的要求并防止二次污染, 必须对实际应用的合金双极连接体进行涂层防护^[15, 22]。导电涂层的应用可有效地控制氧化层的生长速率并抑制 Cr 的挥发, 进而在获得低面比电阻 (ASR, area-specific resistance) 的同时, 保持性能稳定。这既是实现板式 SOFC 产业化的前提, 也是保证 SOFC 长期稳定运行的关键。本文结合 SOFC 合金连接体引起的电堆性能衰减机理, 阐明良好的涂层是控制或防止氧化层增厚及抑制阴极 Cr 中毒的有效方法, 并结合作者在涂层方面的工作, 重点阐述了国内外合金连接体涂层材料及涂层制备方法的研究进展。

1 SOFC 合金连接体引起的电堆性能衰减机理

目前, 用作板式 SOFC 连接体的合金材料主要有 Cr 基、Ni 基及 Fe 基合金等。相对其他合金而言, 铁素体不锈钢合金具有与 SOFC 其他部件热膨胀系数匹配、延展性良好、易于加工和成本低廉等优点, 使之成为中低温板式 SOFC 连接体材料研究的重点。国内外研究工作者在合金连接体材料的制备及成分优化等方面进行了一些卓有成效的研究^[25-28]。国际上已开发出一些性能优异的铁素体不锈钢用于 SOFC 连接体材料, 如 Crofer 22 APU、ZMG232、E-brite、SUS430 等^[15]。这些铁素体不锈钢作为 SOFC 连接体, 都不同程度上含有一定量的 Cr, 以提高氧化层与合金基底的结合强度及耐高温氧化性, 同时高温氧化生成的 Cr_2O_3 及 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 尖晶石氧化层, 较其他含 Al 或含 Si 的耐高温氧化合金生成的氧化层 (如 Al_2O_3 或 SiO_2), 具有相对较高的电子电导率。然而, SOFC 电堆使用的合金连接体将长期 (运行 4 万个小时以上) 处于高温氧化环境下, 其表面氧化生成的氧化层会逐渐增厚, 从而使其面比电阻、电堆内阻逐渐增大。

更重要的是,只要合金连接体中有Cr的存在,就会向合金表面迁移,进而挥发、沉积于阴极表面或其三相界面处,导致阴极Cr中毒及电堆性能衰减。因此,这些合金均不能满足作为SOFC电堆连接体具有长期稳定性的要求,必须进行有效的表面处理^[29-30]。

其中阴极Cr中毒现象主要是由于合金连接体表面高价态Cr挥发或Cr固相扩散引起的^[31-32]。在一定的氧或水蒸气分压下,合金表面氧化层中的 Cr_2O_3 会进一步被高温氧化,生成高价态具有挥发性的 CrO_3 或 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$,这些挥发性的含Cr化合物,在阴极表面或三相界面处会进一步沉积,并还原分解为电导率较低的 Cr_2O_3 。 Cr_2O_3 在阴极的沉积将极大地减少阴极三相界面面积,进而削弱阴极活性,导致电堆性能急剧衰减。此沉积过程目前主要有电化学及化学两种沉积机理,其中电化学沉积机理认为,挥发性的高价态 CrO_3 或 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 在阴极三相界面处可进一步获得电子,被还原为固态的 Cr_2O_3 ,沉积并堵塞三相界面^[33]。而化学沉积机理认为^[34],挥发性的含Cr化合物可与阴极(如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, LSM)极化生成的 Mn^{2+} 反应生成 Cr-Mn-O_x (核),此 Cr-Mn-O_x (核)进一步加速了 Cr_2O_3 或 $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 尖晶石结晶或粒子增长。此外,沉积到阴极的Cr化合物还可与阴极(如LSM)发生副反应,生成电导率较低的杂相,如 SrCrO_4 或Cr-Mn尖晶石等,从而影响阴极性能^[35-36]。同时,在阴极沉积的 Cr_2O_3 可与阴极发生副反应生成Cr-Mn尖晶石,导致阴极材料A位过剩,破坏阴极钙钛矿结构。在减少阴极活性位及降低电导率的同时,增加阴极过电位,进而使电堆性能衰减,输出性能明显下降。除了上述高价态的Cr化合物可通过气相挥发并沉积于阴极外,如果含Cr合金直接与阴极接触,Cr还可以通过固相扩散至阴极并与阴极发生反应,进而引起阴极中毒。但无论上述何种反应机理,含Cr物质在阴极的沉积都将加剧电堆性能衰减,导致其长期稳定性明显下降。阴极Cr中毒现象成为SOFC性能衰减的主要因素之一^[37-38]。

降低或防止阴极Cr中毒可以采取多种方法,如:①降低SOFC工作温度,以降低合金中Cr氧化及挥发速率;②制备耐Cr中毒的新型阴极材料;③多层连接材料的设计;④制备低Cr或无Cr的新型合金连接体材料;⑤在现有铁素体不锈钢上制备导电防护涂层等。然而目前这些方法中,只有后三种方法具有实际应用价值。但无论采用多层连接材料的设计,还是低Cr或无Cr的新型合金连接体材料的制备,都需要综合考虑诸如电导率、热膨胀系数及制备成本等因素,只有经过SOFC电堆中长期稳定性考察,才能确认其是否具有实际应用能力。而合金表面处理技术则是利用现有含Cr铁素体不锈钢作为基体连接体,在其阴极一侧进行有效的涂层防护来解决Cr中毒及高温导电难题,实用性强且研制风险小,因而成为连接

体研究的主流技术。

2 合金连接体涂层研究现状

SOFC电堆使用的合金连接体涂层应满足以下基本要求:①涂层材料应与合金或阴极材料具有较好的热膨胀匹配性及热力学稳定性,避免涂层在热应力作用下脱落或开裂;②涂层材料高温工作环境下,应具有较高的电子电导率及可忽略的离子电导率;③涂层材料与合金及阴极材料应具有较好的化学相容性,避免材料间发生副反应;④涂层材料与合金基底应具有良好的结合强度,以减小其界面接触电阻;⑤涂层应具有足够高的致密度,从而减小氧向内扩散及合金中的Cr向外扩散与挥发;⑥涂层材料及涂层制备应成本低廉,以满足实际应用要求。国内外对SOFC合金连接体涂层材料及涂层制备方法进行了一些卓有成效的研究,代表性涂层技术如下:

(1)含Al系列化合物涂层。有报道^[39]将 MCrAlYO 系列氧化物材料(其中M为Ti、Co或Mn等)作为SOFC合金连接体涂层材料应用于铁素体不锈钢表面。此外也有采用 TiAlN 系列材料作为涂层材料的文献报道^[40]。这些材料通常采用物理气相沉积法进行涂层制备,所制备的涂层相对较薄,具有相对较好的抑制Cr氧化及挥发的能力。

(2)单一金属氧化物涂层。其中一类为反应元素氧化物(reactive element oxides)涂层,是通过金属有机化合物,并利用化学气相沉积法在合金表面进行涂层制备^[41]。涂层经高温烧结后形成的金属氧化物(如 La_2O_3 、 Nd_2O_3 或 Y_2O_3),其本身电子电导率较低,涂层后ASR会超过合金连接体在电堆应用中可接受的值($\text{ASR} < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。但这些金属氧化物可作为反应元素氧化物与合金氧化层成分(如 Cr_2O_3)反应,生成电导率相对较高的复合氧化物(如 LaCrO_3),使面比电阻降低。此外,还可采用将金属单质(如Cu、Co或Ni等)通过磁控溅射等方法涂覆在合金表面,进而氧化生成金属氧化物(如 CuO 、 CoO 或 NiO 等)作为涂层材料,此类涂层材料也表现出较好的抑制Cr挥发能力^[42]。

(3)钙钛矿结构氧化物涂层。钙钛矿结构复合氧化物涂层材料主要包括 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ 及常用的阴极材料,如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 等。由于这些材料采用简单的涂层制备方法(如丝网印刷法)制备的涂层与合金结合较差,且很难烧结致密^[43],因此必须采用更加昂贵的涂层制备技术,如射频溅射^[44]、等离子喷涂^[45]等方法,进行制备。

(4)尖晶石结构氧化物涂层。常用的尖晶石结构氧化物(如 $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 1$)或 Cu(或Fe)-MnCoO_4 系列氧化物等),与上述钙钛矿结构复合氧化物(如

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 或 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 的电导率接近, 同时这些尖晶石结构材料与合金基底及阴极材料具有相近的热膨胀系数。除可采用脉冲激光或等离子喷涂等方法制备涂层外, 还可采用如溶胶-凝胶法、浆料涂覆法、丝网印刷法、电 (泳) 沉积法及尖晶石粉末还原法等成本更加低廉的方法制备涂层, 使之成为目前连接体涂层材料研发的主流^[46-58]。

表 1 列出了国内外合金连接体使用的各种涂层材料及涂层制备方法优缺点。其中, 含 Al 系列涂层材料虽然具有较好的抑制 Cr 氧化及挥发能力, 但由

于制备涂层设备成本昂贵, 且涂层中有 Al_2O_3 这种绝缘相的存在, 因此其很少在 SOFC 中应用。而无论是磁控溅射的 Cu、Co 或 Ni 金属涂层进一步氧化生成单一金属氧化物涂层, 还是其他反应元素氧化物涂层, 由于涂层较薄, 氧化层含 Cr 成分与涂层反应后, 可能还会继续向外扩散。此外, 该涂层虽然具有一定的抑制 Cr 挥发能力, 但这些氧化物的热膨胀系数与合金基底不匹配, 长时间高低温循环后, 涂层会出现明显的脱落。另外, 以上涂层采用的设备均相对较昂贵, 限制了它们的进一步应用。

表 1 国内外合金连接体使用的各种涂层材料及涂层制备方法优缺点比较
Tab.1 Comparison of advantages and disadvantages of various coating materials and coating preparation methods for alloy interconnections at home and abroad

Coating materials	Electrical conductivity	Coating preparation method	Advantages	Disadvantages	Literature
Al-containing compounds	Low	Physical vapor deposition	Good combination	Expensive, Al_2O_3 insulating phase existing, low conductivity	[39,40]
Single metal element oxides	Low	Magnetron sputtering/Chemical vapor deposition	Good combination	Expensive, low conductivity, easy to Cr diffuseness	[41,42]
Perovskite structure oxides	High	Screen printing	Simple, low cost	Poor densification, poor combination	[43]
		Magnetron sputtering/Plasma spraying	Good combination	Expensive, difficult to complex shapes	[44,45]
Spinel structure oxides	High	Slurry coating/Sol-gel/Screen printing	Simple, low cost	Poor densification, poor combination	[46-50]
		Pulse laser/Plasma spraying	Good combination	Expensive, difficult to complex shapes	[51,52]
		Electrodeposition (Electrophoretic deposition)	Coating densification, good combination, low cost	Difficulty to deposit Mn-containing spinel, difficulty to control stoichiometric ratio of multi-elements materials	[53-57]
		Spinel powders reduction method combined with room-temperature spraying	Coating densification, good combination, low cost, easy amplification preparation, no limited to shape and size	Spinel materials should contain elements such as Co, Ni, Cu, etc, which are easy reduced	[58-60]

钙钛矿结构材料由于较高的电子电导率且与常用的阴极材料相同, 成为一类研究相对较多的涂层材料。而含 Co 的钙钛矿材料 (如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 等), 虽然具有更高的电子电导率, 但它们的热膨胀系数均相对较高。同时这些材料均具有较高的氧离子传导能力, 作为涂层, 无论是高低温循环后与合金基底的结合能力, 还是抗氧化性能, 均较差, 从而很少被实际应用。其他钙钛矿材料 (如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) 作为涂层时, 可与合金基底元素 (如 Cr) 发生副反应生成 Cr-Mn 尖晶石等, 从而破坏 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿结构, 导致 A 位过剩, 使得涂层连接体电导率及长期稳定性下降。而且钙钛矿类材料的烧结温度均较高, 采用简单的涂层方法, 如浆料

涂覆法等, 很难实现涂层与合金基底的良好结合。因此一般采用等离子喷涂、磁控溅射、物理气相沉积等方法, 以达到良好效果, 但这些涂层设备均相对较昂贵。等离子喷涂法制备涂层应用较广泛, 但存在一定的缺陷, 当涂覆多种复杂元素构成的材料时, 易导致元素成分损失或分解, 如 Mn 元素挥发、 La_2O_3 析出等。如果喷涂温度过低, 涂层结合强度差; 喷涂温度过高, 虽然涂层与基底的结合较好, 但极易引起钙钛矿材料分解。此外, 如果连接体太薄, 等离子喷涂会导致连接体严重变形, 给后续处理增加难度。

尖晶石结构材料除了具有较高的电子电导率及与 SOFC 其他部件相对匹配的热膨胀系数外, 其涂层制备过程也相对较简单, 可采用多种成本低廉的方法

进行制备,成为目前涂层材料研究的热点。但直接使用尖晶石材料并采用简单的常规涂层制备方法(如溶胶-凝胶法、浆料涂覆法、丝网印刷法等)所制备的涂层,与合金基底的结合强度及致密度仍相对较差。虽然尖晶石氧化物涂层通过进一步还原-再氧化处理,可使结合强度有一定的提高^[46-50],但这无疑增加了涂层制备难度。而且对于真正电堆使用的大尺寸连接体涂层,这种在同一装置中还原后再氧化的过程实现起来相对困难,使制备过程更加复杂。采用脉冲激光或等离子喷涂方法制备的尖晶石涂层,与合金的结合强度得到了明显改善,但昂贵的设备使涂层制备成本明显提高^[51-52]。电(泳)沉积法制备的涂层表现出较好的与合金基底结合强度及致密度,具有较好的抑制 Cr 氧化及挥发能力,但对含 Mn 尖晶石材料沉积相对较困难,并且涂覆多成分金属元素时,化学计量比很难控制,因此大多停留在实验室规模。

本文作者曾通过 Mn-Co-Y 等系列氧化物的合成与有效调控^[61-62],最终优化筛选出 Y 掺杂的 Mn-Co 尖晶石氧化物作为涂层材料。通过进一步将涂层材料还原处理,进而制备涂层浆料,并应用于 SOFC 合金连接体涂层制备,取得了良好的效果^[58-63]。还原后的粉末材料可进行批量制备,为其 SOFC 合金连接体涂层批量制备及实际应用打下基础。如对合成的 $\text{Mn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$ (MYC) 尖晶石纳米晶粉体进行还原处理,获得涂层用中间体粉末。将还原处理后的中间体粉末与有机浆料混合处理后,得到涂层用粉体浆料。将上述粉体浆料在合金表面通过简单的浆料涂覆工艺制备生胚层,进而烧结得到最终合金保护涂层。通过发明的“尖晶石粉末还原法”,在铁素体合金(如 Crofer 22 APU)表面制备新型纳米微结构 MYC 尖晶石导电防护涂层,取得了较理想的研究成果^[56-58]。尖晶石中少量 Y 的掺杂及尖晶石粉末还原法的应用,有效地提高了粉体的烧结活性。将还原粉体制成的粉体浆料进一步制备生胚层,进而在合金连接体表面原位烧结,并重新引入氧元素,从而有效地提高了涂层致密度及涂层与合金的结合强度。图 1 为采用上述方法并优化制备条件后制备的合金涂层表面及截面图。从电镜图中可以看到,涂层表面光滑,初步粒子尺寸为 200 nm 左右。涂层与合金结合紧密,厚度均匀,为 10 μm 左右。此类涂层合金在 800 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下 1017 h 长期测试表明,其面比电阻仍维持在 3 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右,表现出优异的电导性能及稳定性^[57]。通过将此类粉末还原法与简单的室温喷涂技术相结合,成功进行了涂层的放大制备(20 cm \times 20 cm)(图 2)及批量生产,并成功应用于千瓦级以上电堆连接体涂层的应用。采用此方法制备的尖晶石涂层所需设备成本低廉,制备方法简便、性能优越,且涂层制备不受基底形状及尺寸的限制,具有广阔的应用前景,可有效地降低 SOFC 电堆制备成本并提高其运行稳定性,为其真正在 SOFC 实际应用打下基础。

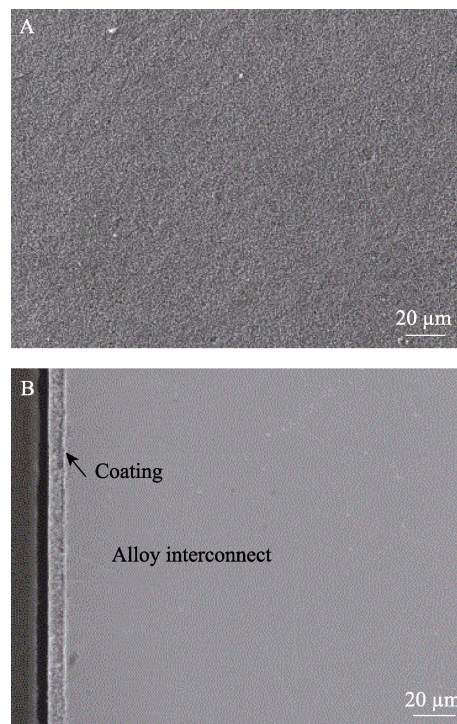


图 1 采用尖晶石粉末还原法制备的涂层合金经 900 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h 的表面及截面图^[50]

Fig.1 Surface and cross sectional SEM micrographs of the coated alloy sintered at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h by spinel powders reduction technique^[50]



图 2 粉末还原法批量制备 SOFC 电堆用合金连接体涂层

Fig.2 Mass preparation of alloy interconnection coating for SOFC stack by powder reduction method

3 结语

含 Cr 的铁素体不锈钢作为中低温板式 SOFC 连接体表现出诸多优点,成为连接体材料研究的重点。但这类合金作为连接体,在 SOFC 阴极一侧,由于长时间的高温氧化,其表面生成电导率较低的氧化层会逐渐增厚,导致电堆内阻逐渐增加。更为重要的是,高价态的 Cr 会沉积到阴极表面及三相界面处,损耗阴极活性位的同时,减少三相界面面积,从而导致电堆性能及长期稳定性急剧下降。因此,必须在其表面进行有效的涂层防护处理。此涂层除了需具有较高电子电导率外,必须能有效地防止 Cr 的氧化及挥发。

目前常用的涂层材料主要为电导率相对较高的

钙钛矿及尖晶石结构氧化物材料。但钙钛矿结构材料在涂层制备时, 必须采用更加昂贵的设备或复杂的制备方法, 才能保证涂层的结合强度及致密度。因此单从制备成本角度考虑, 此种材料大规模应用受限。而尖晶石结构材料除了具有相对较高的电子电导率及与 SOFC 其他部件匹配的热膨胀系数外, 还可采用成本更加低廉的制备技术, 如电 (泳) 沉积法、尖晶石粉末还原法等进行涂层制备。采用这些简单的制备方法制备的尖晶石涂层不但与合金结合紧密, 而且相对较致密。涂层可有效地防止合金连接体表面 Cr 的氧化及挥发, 并可显著降低涂层制备成本, 为其真正地在 SOFC 的实际应用提供可行性。

参考文献:

- [1] KORDESH K V, SIMADER G R. Environmental impact of fuel cell technology[J]. Chemical society reviews, 1995, 95: 191-207.
- [2] 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.
- [3] 衣宝廉. 燃料电池—原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
YI Bao-lian. Fuel cell—principle, technology, application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [4] 陈磊, 齐意, 木士春. 通过 Au 修饰提高质子交换膜燃料电池 PtCo 合金催化剂稳定性[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 29-33.
CHEN Lei, QI Yi, MU Shi-chun. Improved stability of PtCo alloy catalysts for proton exchange membrane fuel cells by gold decoration[J]. Surface technology, 2015, 44(1): 29-33.
- [5] 王绍荣, 叶晓峰. 固体氧化物燃料电池技术[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2015.
WANG Shao-rong, YE Xiao-feng. Solid oxide fuel cell technology [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2015.
- [6] 宋世栋, 韩敏芳, 孙再洪. 固体氧化物燃料电池平板式电池堆的研究进展[J]. 科学通报, 2014, 59(15): 1405-1416.
SONG Shi-dong, HAN Min-fang, SUN Zai-hong. The recent progress of planar solid oxide fuel cell stack[J]. Chinese science bulletin, 2014, 59(15): 1405-1416.
- [7] 辛显双, 朱庆山. 固体氧化物燃料电池(SOFC)电池稳定性分析[J]. 化学进展, 2009, 21(1): 227-234.
XIN Xian-shuang, ZHU Qing-shan. Analyses of solid oxide fuel cells (SOFCs) stability[J]. Progress in chemistry, 2009, 21(1): 227-234.
- [8] XIN X S, LYU Z, HUANG X Q, et al. Anode-supported solid oxide fuel cell based on dense electrolyte membranes fabricated by filter-coating[J]. Journal of power sources, 2006, 159: 1158-1161.
- [9] XIN X S, LYU Z, ZHU Q S, et al. Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders[J]. Journal of materials chemistry, 2007, 17: 1627-1630.
- [10] NGUYEN Q M. Ceramic fuel cells[J]. Journal of the European ceramic society, 1993, 76: 563-588.
- [11] TIMURKUTLUK B, CIGDEM T, MAT M D, et al. A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2016, 56: 1101-1121.
- [12] SINGHAL S C. Advance in solid oxide fuel cells technology[J]. Solid state ionics, 2000, 135: 305-313.
- [13] BADWAL S P S, FOGER K. Solid oxide electrolyte fuel cell review[J]. Ceramics international, 1996, 22: 257-265.
- [14] ZHU W Z, DEEVI S C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells[J]. Materials science & engineering, 2003, A348: 227-243.
- [15] SHAIGAN 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, 2010, 195: 1529-1542.
- [16] FALK-WINDISCH H, SATTARI M, SVENSSON J E, et al. Chromium vaporization from mechanically deformed pre-coated interconnects in solid oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2015, 297: 217-223.
- [17] SHAIGAN N Q W, LVEY D G, CHEN C. 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, 2010, 195: 1529-1542.
- [18] 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: 652-662.
- [19] PARK M, SHIN J S, LEE S, et al. Thermal degradation mechanism of ferritic alloy (Crofer 22 APU)[J]. Corrosion science, 2018, 134: 17-22.
- [20] ALNEGREN P, SATTARI M, SVENSSON J E, et al. Temperature dependence of corrosion of ferritic stainless steel in dual atmosphere at 600~800 °C[J]. Journal of power sources, 2018, 392: 129-138.
- [21] HILPERT K, DAS D, MILLER M, et al. Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes[J]. Journal of the electrochemical society, 1996, 143: 3642-3647.
- [22] MOSBAEK R R, HJELM J, BARFOD R, et al. Electrochemical characterization and degradation analysis of large SOFC stacks by impedance spectroscopy[J]. Fuel cells, 2013, 13(4): 605-611.
- [23] ROEHRENS D, NEUMANN A, BEEZ A, et al. Formation of chromium containing impurities in (La,Sr)MnO₃ solid-oxide-fuel-cell cathodes under stack operating conditions and its effect on performance[J]. Ceramics international, 2016, 42: 9467-9474.

- [24] 六价铬[EB/OL]. <http://baike.haosou.com/doc/30235-31519.html>, 2007-03-16/2018-08-24.
Hexavalent chromium[EB/OL]. <http://baike.haosou.com/doc/30235-31519.html>, 2007-03-16/2018-08-24.
- [25] ÖZTÜRK B, TOPCU A, ÖZTÜRK S, et al. Oxidation, electrical and mechanical properties of solid oxide fuel cell metallic interconnects manufactured through powder metallurgy[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2018, 43: 10822-10833.
- [26] GAI L L, LIU Y, XIN X S, et al. Promising cermets of TiN-Ni for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnects application[J]. *Journal of power sources*, 2017, 359: 166-172.
- [27] QI Q, LIU Y, WANG L J, et al. The oxidation resistance optimization of titanium carbide/hastelloy (Ni-based alloy) composites applied for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnects[J]. *Journal of power sources*, 2017, 359: 626-633.
- [28] XIONG C Y, LI W L, XIAO J H, et al. Improved chromium-poisoning on lanthanum strontium manganite cathode in presence of a newly developed iron-chromium based interconnect alloy for solid oxide fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40: 13957-13963.
- [29] FUJITA K, HASHIMOTO T, OGASAWARA K, et al. Relationship between electrochemical properties of SOFC cathode and composition of oxide layer formed on metallic interconnects[J]. *Journal of power sources*, 2004, 131(1-2): 270-277.
- [30] STANISLOWSKI M, FROITZHEIM J, NIEWOLAK L, et al. Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings[J]. *Journal of power sources*, 2007, 164(2): 578-589.
- [31] TU H Y, STIMMING U. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2004, 127(1-2): 284-293.
- [32] LAU G Y, TUCKER M C, JACOBSON C P, et al. Chromium transport by solid state diffusion on solid oxide fuel cell cathode[J]. *Journal of power sources*, 2010, 195: 7540-7547.
- [33] PAULSON S C, BIRSS V I. Chromium poisoning of LSM-YSZ SOFC cathodes I detailed study of the distribution of chromium species at a porous, single-phase cathode[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2004, 151(11): A1961-A1968.
- [34] JIANG S P, ZHEN Y D, ZHANG S. Interaction between Fe-Cr metallic interconnect and (La,Sr)MnO₃/YSZ composite cathode of solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2006, 153(8): A1511-A1517.
- [35] YOKOKAWA H, HORITA T, SAKAI N, et al. Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes[J]. *Solid state ionics*, 2006, 177(35-36): 3193-3198.
- [36] HILPERT K, DAS D, MILLER M, et al. Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes[J]. *Journal of the electrochemical society*, 1996, 143(11): 3642-3647.
- [37] JIANG S P, ZHEN Y D. 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(27-32): 1459-1464.
- [38] FERGUS J W. Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2007, 32(16): 3664-3671.
- [39] GANNON P, DEIBERT M, WHITE P, et al. Advanced PVD protective coatings for SOFC interconnects[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2008, 33(14): 3991-4000.
- [40] LIU X B, JOHNSON C, LI C M, et al. Developing TiAlN coatings for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnect applications[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2008, 33(1): 189-196.
- [41] BALLAND A, GANNON P, DEIBERT M, et al. Investigation of La₂O₃ and/or (Co,Mn)₃O₄ deposits on Crofer 22 APU for the SOFC interconnect application[J]. *Surface & coatings technology*, 2009, 203(20-21): 3291-3296.
- [42] STANISLOWSKI M, FROITZHEIM J, NIEWOLAK L, et al. Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings[J]. *Journal of power sources*, 2007, 164(1): 578-589.
- [43] LEE S, CHU C L, TSAI M J, et al. High temperature oxidation behavior of interconnect coated with LSCF and LSM for solid oxide fuel cell by screen printing[J]. *Applied surface science*, 2010, 256(6): 1817-1824.
- [44] YANG Z G, XIA G G, STEVENSON J W. Evaluation of perovskite overlay coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2006, 153(10): A1852-A1858.
- [45] SCHILLER G, HENNE R, RUCKDASCHEL R. Vacuum plasma sprayed protective layers for solid oxide fuel cell application[J]. *Journal of advanced materials*, 2000, 32(1): 3-8.
- [46] MONTERO X, TIETZ F, SEBOLD D, et al. MnCo_{1.5}Fe_{0.1}O₄ spinel protection layer on commercial ferritic steels for interconnect applications in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2008, 184: 172-179.
- [47] ZHANG W Y, HUA B, DUAN N Q, et al. Cu-Fe spinel coating as oxidation barrier for Fe-16Cr metallic interconnect in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2012, 159: c388-c392.
- [48] STEVENSON J W, YANG Z G, XIA G G, et al. Long-term oxidation behavior of spinel-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications[J]. *Journal of power sources*, 2013, 231: 256-263.
- [49] HOSSEINI N, ABBASI M H, KARIMZADCH F, et al. Development of Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄ spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects[J]. *Journal of power sources*, 2015, 273: 1073-1083.

- [50] HU Y Z, YUN L L, WEI T, et al. Aerosol sprayed $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ protective coatings for metallic interconnect of solid oxide fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41: 20305-20313.
- [51] GAMBINO L V, MAGDEFRAU N J, AINDOW M. Microstructural evolution in manganese cobaltite films grown on Crofer 22 APU substrates by pulsed laser deposition[J]. Surface & coatings technology, 2016, 286: 206-214.
- [52] HAN S J, PALA Z, SAMPATH S. Plasma sprayed manganese-cobalt spinel coatings: Process sensitivity on phase, electrical and protective performance[J]. Journal of power sources, 2016, 304: 234-243.
- [53] LÜ Y, GENG S J, SHI Z N. Evaluation of electroplated copper coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cells interconnects[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 726: 269-275.
- [54] WANG R F, SUN Z H, PALA U B, et al. Mitigation of chromium poisoning of cathodes in solid oxide fuel cells employing $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$ spinel coating on metallic interconnect[J]. Journal of power sources, 2018, 376: 100-110.
- [55] TALIC B, MOLIN S, WIJK K, et al. Comparison of iron and copper doped manganese cobalt spinel oxides as protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects[J]. Journal of power sources, 2017, 372: 145-156.
- [56] MOLIN S, SABATO A G, BINDI M, et al. Microstructural and electrical characterization of Mn-Co spinel protective coatings for solid oxide cell interconnects[J]. Journal of the European ceramic society, 2017, 37: 4781-4791.
- [57] BOBRUK M, MOLIN S, CHEN M, et al. Sintering of MnCo_2O_4 coatings prepared by electrophoretic deposition[J]. Materials letters, 2018, 213: 394-398.
- [58] XIN X S, WANG S R, ZHU Q S, et al. A high performance nano-structure conductive coating on a Crofer 22 APU alloy fabricated by a novel spinel powder reduction coating technique[J]. Electrochemistry communications, 2010, 12: 40-43.
- [59] XIN X S, WANG S R, QIAN J Q, et al. Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating[J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37: 471-476.
- [60] CHEN G Y, XIN X S, LUO T, et al. $\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ spinel protective coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnect applications[J]. Journal of power sources, 2015, 278: 230-234.
- [61] 陶玲, 朱庆山, 辛显双, 等. 固体氧化物燃料电池金属连接极涂层材料 $\text{YCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 的研究[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 1040-1044.
TAO Ling, ZHU Qing-shan, XIN Xian-shuang, et al. Performance of $\text{YCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ coating material for metallic interconnects of intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. The Chinese journal of process engineering, 2007, 7(5): 1040-1044.
- [62] 辛显双, 王绍荣, 徐延杰, 等. 掺杂 Mn-Co 尖晶石复合纳米材料及其低温烧结方法: 中国, ZL 200910196608.5[P]. 2009-09-27.
XIN Xian-shuang, WANG Shao-rong, XU Yan-jie, et al. Doping Mn-Co spinel composite nanomaterials and their low temperature sintering method: China, 200910196608.5 [P]. 2009-09-27.
- [63] 辛显双, 王绍荣, 温廷琰, 等. 尖晶石粉末还原法制备合金耐高温氧化纳米结构导电涂层: 中国, ZL 200910196607.0[P]. 2009-09-27.
XIN Xian-shuang, WANG Shao-rong, WEN Ting-lian, et al. Nanostructure conductive coating with high temperature oxygen-resistant for alloy by spinel powders reduction method: China, ZL 200910196607.0 [P]. 2009-09-27.