

丝网印刷法制备 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层研究

张勇^{1a,1b,2}, 张宇涛^{1a}, 张耿飞^{1a}, 高彬^{1a}, 晁奕^{1a}, 蒲健³

(1.长安大学 a.材料科学与工程学院 b.机械工程博士后科研流动站, 西安 710064;
2.奥克兰大学 化学与材料工程系, 新西兰 奥克兰 1142;
3.华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 目的 提高 SOFC 金属连接件 CuMn_2O_4 尖晶石涂层高温抗氧化性能和导电性能。方法 采用溶胶-凝胶法制备 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石粉末, 采用丝网印刷技术在 SUS430 合金表面制备 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层。利用 XRD、SEM 表征 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石粉体及涂层的物相结构及微观形貌。利用氧化增重实验研究 Y 改性前后 CuMn_2O_4 尖晶石涂层试样在 800 °C 空气中氧化 168 h 的高温氧化行为, 通过“四点法”测量涂层在高温氧化过程中的面比电阻值。结果 CuMn_2O_4 尖晶石粉末的晶格常数随着稀土 Y 含量的增大而增大, 当 Y 元素的含量为 0.02 mol/L 时, 晶格常数增幅趋于平缓, 此时所得粉体物相结构稳定, 结晶程度较好, 晶粒尺寸细小且颗粒间团聚现象较少。Y 改性前后 CuMn_2O_4 尖晶石涂层试样的氧化动力学曲线均遵循抛物线氧化定律, 其氧化速率常数分别为 9.39×10^{-5} 、 $6.31 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ 。Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层试样在 800 °C 氧化 168 h 时的面比电阻值约为 $26.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 低于未改性涂层试样的面比电阻值 (约 $27.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)。结论 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层能有效改善金属连接体的高温抗氧化性能和导电性能。

关键词: 丝网印刷; 尖晶石涂层; Y 改性; 高温抗氧化性; 高温导电性

中图分类号: TG174.4; TM911.47 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)10-0161-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.017

Y Modified CuMn_2O_4 Spinel Coatings Prepared by Screen Printing

ZHANG Yong^{1a,1b,2}, ZHANG Yu-tao^{1a}, ZHANG Geng-fei^{1a}, GAO Bin^{1a}, CHAO Yi^{1a}, PU Jian³

(1.a.School of Material Science and Engineering, b.Postdoctoral Scientific Research Station of Mechanical Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2.Department of Chemistry and Materials Engineering, University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand; 3.State Key Laboratory of Materials Processing Formation and Die&Mould Technology, Huazhong University of Science and technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the high temperature oxidation resistance and electrical conductivity of CuMn_2O_4

收稿日期: 2019-10-08; 修订日期: 2020-09-12

Received: 2019-10-08; Revised: 2020-09-12

基金项目: 陕西省科技计划资助项目 (2020GY-278, 2020ZDLGY12-07); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (300102318206); 国家自然科学基金资助项目 (51301023); 国家重点实验室开放课题研究基金资助项目 (P2016-13); 国家级大学生创新创业训练计划资助项目 (201910710152)

Fund: Supported by the Science and Technology Program of Shaanxi Province (2020GY-278, 2020ZDLGY12-07), the Special Fund for Basic Scientific Research of Central Colleges, P. R. China (300102318206), the National Natural Science Foundation of China (51301023), Project Supported by the Open Subject Research Fund of the State Key Laboratory (P2016-13) and the National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (201910710152)

作者简介: 张勇 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属表面改性。邮箱: chdzhangyong@chd.edu.cn

Biography: ZHANG Yong (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: metal surface modification. E-mail: chdzhangyong@chd.edu.cn

引文格式: 张勇, 张宇涛, 张耿飞, 等. 丝网印刷法制备 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层研究[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 161-168.

ZHANG Yong, ZHANG Yu-tao, ZHANG Geng-fei, et al. Y modified CuMn_2O_4 spinel coatings prepared by screen printing[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 161-168.

spinel coatings. Y modified CuMn_2O_4 spinel powder was prepared by sol-gel method. Y modified CuMn_2O_4 spinel coating was prepared on the surface of SUS430 alloy by screen printing. The phase structure and microstructure of Y modified CuMn_2O_4 spinel powder and coating were characterized by XRD and SEM. The high temperature oxidation behavior of CuMn_2O_4 spinel coating before and after Y modification in air at 800 °C for 168 h was studied by weight gain experiment. The area specific resistance of coating was measured by the “four-point method”. It was found that the lattice constant of CuMn_2O_4 spinel powder increased with the increasing of the content of rare earth Y. When the content of Y element was fixed at 0.02 mol/L, the increasing trend of lattice constant tended to be smooth and the modified CuMn_2O_4 spinel powder with stable structure, high crystallinity, fine grain size and less agglomeration could be obtained. The oxidation kinetics curves of CuMn_2O_4 spinel coating before and after Y modification followed the parabolic oxidation law, and the oxidation rate constants were $9.39 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ and $6.31 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$, respectively. The area specific resistance of the Y modified CuMn_2O_4 spinel coating oxidized at 800 °C for 168 h was about $26.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, which was lower than that of unmodified coating (about $27.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). The Y modified CuMn_2O_4 spinel coating can effectively improve the high temperature oxidation resistance and electrical conductivity of metal interconnects.

KEY WORDS: screen printing; spinel coating; Y modification; high temperature oxidation resistance; high temperature conductivity

固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) 是将化学能转化为电能的新式发电设备^[1-2], 由于具有高效、无污染以及对天然气、混合气体等多种燃料气体的广泛适应性^[3-5], 已成为当前发展的热点。但 SOFC 单体电池电压较低 (仅有约 1 V), 需将多个单体电池通过连接体串联或并联组装成电池组, 从而满足实际需求^[6]。Fe-Cr 铁素体不锈钢合金因具有与电池组件良好的热膨胀匹配系数、加工成本低等优点, 被认为是最有前景的 SOFC 连接体材料之一^[7-10]。然而, Fe-Cr 金属连接体在长时间高温 (600~800 °C) 工作过程中, 含铬过渡氧化层的生长会引起电池组电阻增加, 且高价态的 Cr 易挥发沉积至阴极处, 导致其工作效率降低。为了满足实际应用的要求, 必须提高其抗氧化性, 并抑制 Cr 元素的挥发^[11-13]。

目前, 研究工作者^[14-16]主要通过 Fe-Cr 金属连接体表面制备保护涂层, 以抑制含铬过渡层的生长和 Cr 的毒化作用。在所研究涂层中, Mn-Co、Ni-Fe 和 Ni-Co 等系列尖晶石保护涂层因其高温导电性好、热膨胀系数与阴极材料相匹配且能有效抑制 Cr 元素从基体向外扩散, 受到广泛关注^[17-19]。Z. G. Yang 等^[20]通过 Co_3O_4 和 MnCO_3 固态反应合成了 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石粉体, 并且制备出了导电性能良好的 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 保护涂层, 降低了铁素体不锈钢基体的氧化程度。Irakchah 等^[21]使用电泳沉积法成功制得 NiFe_2O_4 尖晶石涂层, 试样在 800 °C 下循环氧化 500 h 后, 抗氧化性良好 (氧化速率常数为 $8.9 \times 10^{-15} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$)。Cheng 等^[22]为减少含铬过渡层的生长速率, 制备出了主要由 NiCo_2O_4 和 NiO 两相组成的 Co-Ni-O 保护涂层 (厚度 8~10 μm), 结果显示涂覆保护涂层试样的面比电阻值明显降低。以上研究表明, 尖晶石保护涂层不仅能有效阻止气氛中的氧与基体直接接触, 降低基体的氧化程度, 同时还能提升涂层试样的高温电导性。但上述

涂层在 SOFC 工作环境中, 仍会出现空气中的部分氧由涂层扩散至基体的现象, 导致连接体在长时间工作过程中含铬过渡层增厚, 电池组工作效率下降。

研究发现^[23-25], 在尖晶石涂层中添加稀土元素, 可以通过“反应元素效应”降低含铬过渡层的生长速率, 并改善涂层与基体的结合强度。You 等^[26]通过电泳沉积法制备了 CeO_2 改性的 Ni-Fe 系涂层, CeO_2 的添加降低了含铬过渡层的生长, 提高了涂层试样的电导性, 然而研究仍处于探索性尝试阶段。陶玲等^[27]在 SS410 合金基体上制备了 Y 改性的 $\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 涂层, 在氧化过程中, 涂层与基底结合强度较好, 但研究未就稀土元素作用机理进行系统分析。

此外, 有关低成本、高性能 Cu-Mn 系尖晶石保护涂层^[28]的稀土改性研究鲜有报道。因此, 本文采用具有工序简单、成本低廉等优势丝网印刷技术制备 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层, 系统地研究 Y 改性对尖晶石涂层高温抗氧化性能和导电性能的影响规律, 进而探讨 Y 元素在涂层中的作用机理, 以期对 Fe-Cr 金属连接体表面有效改性提供理论支持。

1 实验

1.1 粉体及涂层制备

采用溶胶-凝胶法 (sol-gel) 制备尖晶石粉体^[29], 将一定比例的硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 和柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 均匀混合。在搅拌的过程中, 溶液发生水解, 缩聚形成溶胶, 溶胶经过 90 °C 干燥后, 在 800 °C 的空气中热处理 4 h, 得到改性 CuMn_2O_4 尖晶石粉末。

采用电火花线切割技术将 Fe-Cr 铁素体不锈钢 (SUS430) 切割成 20 mm×10 mm×2 mm 的长方形薄

片，用超声清洗，并对其进行砂纸打磨，之后使用柠檬酸和无水乙醇浸泡，提高其与涂层之间的润湿性。

采用丝网印刷法在 SUS430 金属连接体表面制备保护层。将改性 CuMn_2O_4 尖晶石粉末、无水乙醇和聚丙烯酸混合后，球磨 20 h，形成涂覆浆料，再通过丝网印刷机将尖晶石浆料涂覆在 SUS430 基体表面，于 60 ℃ 下干燥 1.5 h 后，升温至 900 ℃ 烧结 3 h，得到所需的改性 CuMn_2O_4 保护层。

1.2 粉体和涂层的结构性能表征

采用德国 D8-ADVANCE 型衍射仪对制备的粉末及涂层的物相结构进行表征。通过 Hitachi S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜对粉体和保护层的表面和截面微观形貌进行分析。通过氧化增重实验研究 Y 改性前后 CuMn_2O_4 保护层试样的高温抗氧化性能。采用“四点法”测量氧化过程中，Y 改性前后涂层保护试样的面比电阻值（Area specific resistance, ASR）的变化情况。

2 结果及分析

2.1 Y 含量对 CuMn_2O_4 尖晶石粉体物相和微观形貌的影响

图 1 是具有不同 Y 含量 CuMn_2O_4 尖晶石粉末的

衍射图谱。从图中可以看出，Y 改性前后尖晶石粉末的各衍射峰位置基本相同，表明改性对 CuMn_2O_4 尖晶石粉末的相结构影响不大。但是当 Y 元素含量达到 0.03 mol/L 时，杂相 Mn_2O_3 的衍射峰有所增强。这是由于 Y 离子具有与 Mn 离子相近的八面体场择位能，且 Y 与氧的键能较锰-氧键强，因此 Y 离子会取代 Mn^{3+} 的位置，形成 Y—Cu—O 键，被取代的 Mn^{3+} 又会与 O 反应形成杂相 Mn_2O_3 ，同时过多的 Y 元素还会与 O 元素结合形成 Y_2O_3 ^[30]。有关 Y 改性对 CuMn_2O_4 尖晶石结构的影响如图 2 所示。

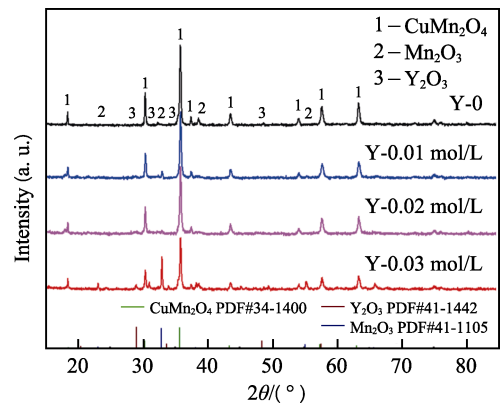


图 1 不同 Y 含量 CuMn_2O_4 尖晶石粉体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of CuMn_2O_4 spinel powder with different Y contents

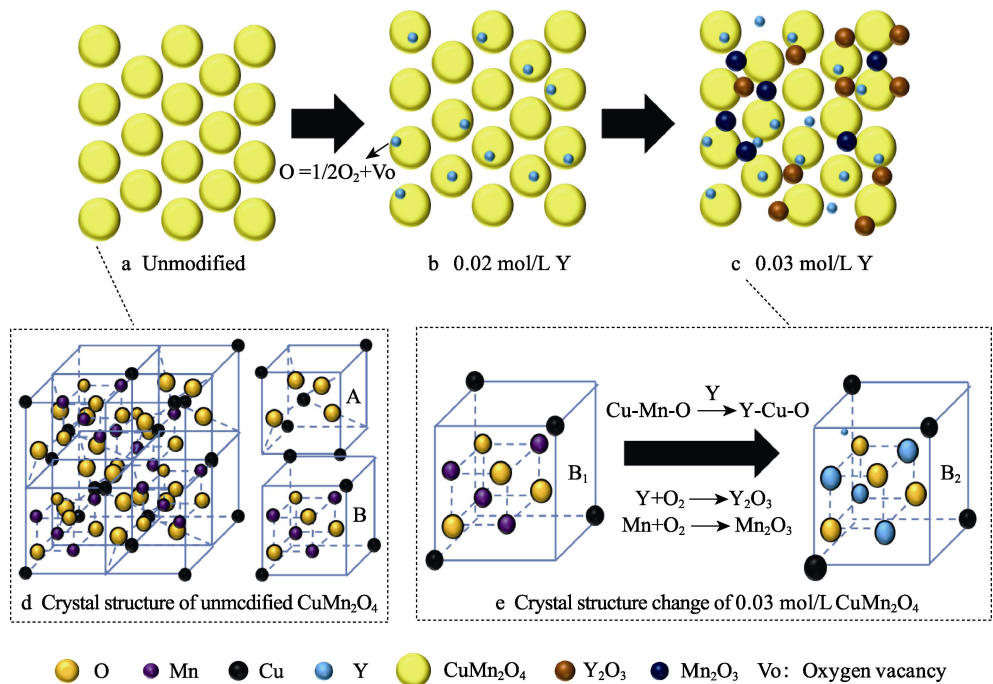


图 2 Y 改性 CuMn_2O_4 形成过程示意图
Fig.2 Formation diagram of Y modified CuMn_2O_4 spinel powder

图 3 为通过 Jade 6.0 软件对图 1 所示 XRD 数据拟合计算所得稀土 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石粉末结晶

度变化情况。由图可知，随着 Y 含量的增加，粉末的结晶程度先升高后降低，当 Y 含量为 0.02 mol/L

时,尖晶石材料结晶度最好。这是因为当 Y 含量适当时,低价的 Y 会固溶于尖晶石晶体结构中,从而引起电荷不平衡,产生氧空缺,氧空缺的存在一定程

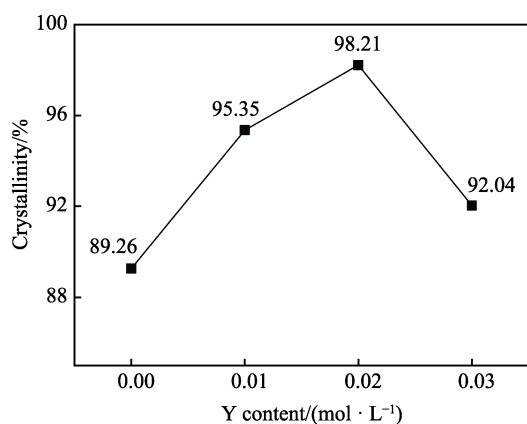


图3 不同 Y 含量 CuMn_2O_4 尖晶石结晶度变化曲线
Fig.3 Crystallinity curve of CuMn_2O_4 spinel with different Y contents

度上能促进尖晶石晶粒的生长^[31];但当 Y 含量过多时,离子半径较大的 Y 元素会偏析于晶界处,阻碍晶界的迁移,从而抑制晶粒的结晶和生长^[32],同时 Y 过量后生成的 Mn_2O_3 和 Y_2O_3 也有可能包裹在尖晶石晶粒上(详见图 2c),进一步阻碍结晶,降低结晶度。

图 4 为不同 Y 含量 CuMn_2O_4 尖晶石粉体的微观形貌。由图 4a 可以看出,未改性的 CuMn_2O_4 尖晶石粉末出现了明显的团聚现象,这是由于粉末中规则程度低的颗粒容易造成电荷的汇聚,使颗粒处于不稳定的状态,易出现团聚现象。随着 Y 含量的增加,特别是当 Y 含量为 0.02 mol/L 时(见图 4c), CuMn_2O_4 尖晶石粉末颗粒呈棱角状且更加规则,说明适量稀土 Y 的添加能促进尖晶石结晶,减少颗粒之间的团聚。但是当 Y 含量为 0.03 mol/L 时(见图 4d),近球状的 CuMn_2O_4 尖晶石粉体颗粒较图 4c 中的明显增多,而表面尖晶石结晶程度有所减弱。这与图 3 对不同 Y 含量的 CuMn_2O_4 尖晶石结晶度分析结果一致。

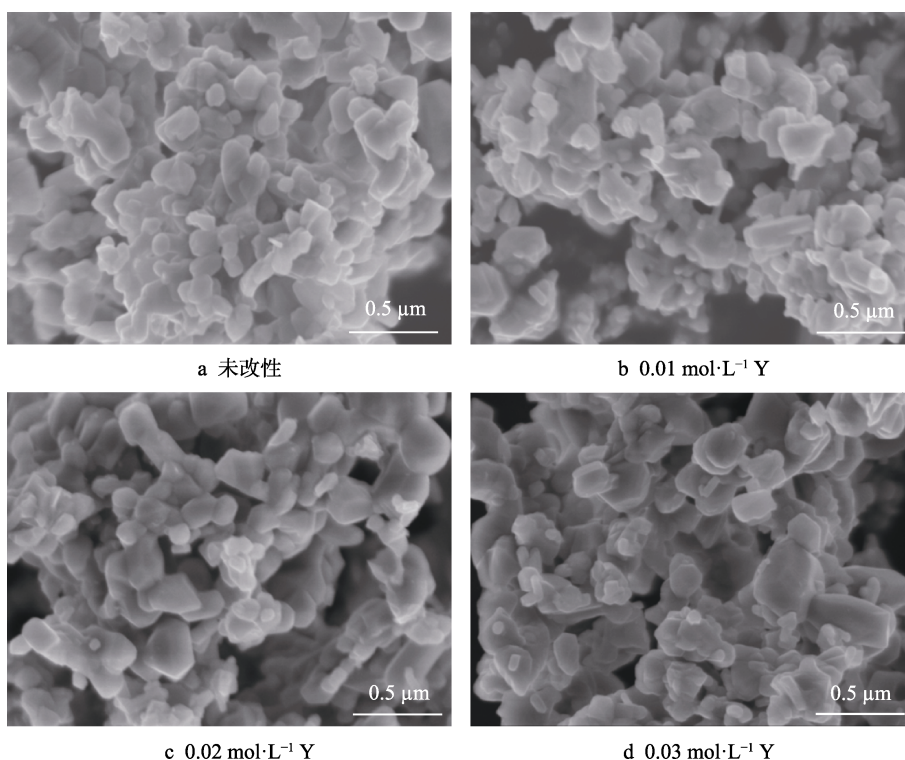


图4 不同 Y 含量的 CuMn_2O_4 尖晶石粉体微观形貌

Fig.4 Morphology of CuMn_2O_4 spinel powder with different Y contents: a) unmodified; b) 0.01 mol/L Y; c) 0.02 mol/L Y; d) 0.03 mol/L Y

2.2 Y 改性对 CuMn_2O_4 尖晶石涂层高温抗氧化性能和导电性能的影响

图 5 是改性前后 CuMn_2O_4 涂层保护试样氧化前后的截面微观形貌。由图 5a、c 可知,氧化前,改性前后涂层保护试样微观结构相差不大,均由多孔网状 CuMn_2O_4 尖晶石层和致密含铬过渡层构成。多孔网状结构主要是由于涂层在高温制备过程中,浆料中有机

物挥发所致,而致密含铬过渡层主要由向内扩散的 O 不断与向外扩散的 Cr 结合所致。经 800 °C 高温氧化后,改性前后试样的含铬过渡层均有所增厚,但 Y 改性保护涂层与 SUS430 合金基体间过渡层厚度仅为未改性保护涂层过渡层厚度的 2/3,说明 Y 改性保护涂层能有效抑制含铬过渡层的生长。

图 6 为合金基体与改性前后涂层保护试样在 800 °C 空气中氧化的动力学曲线。由图可知,各曲线

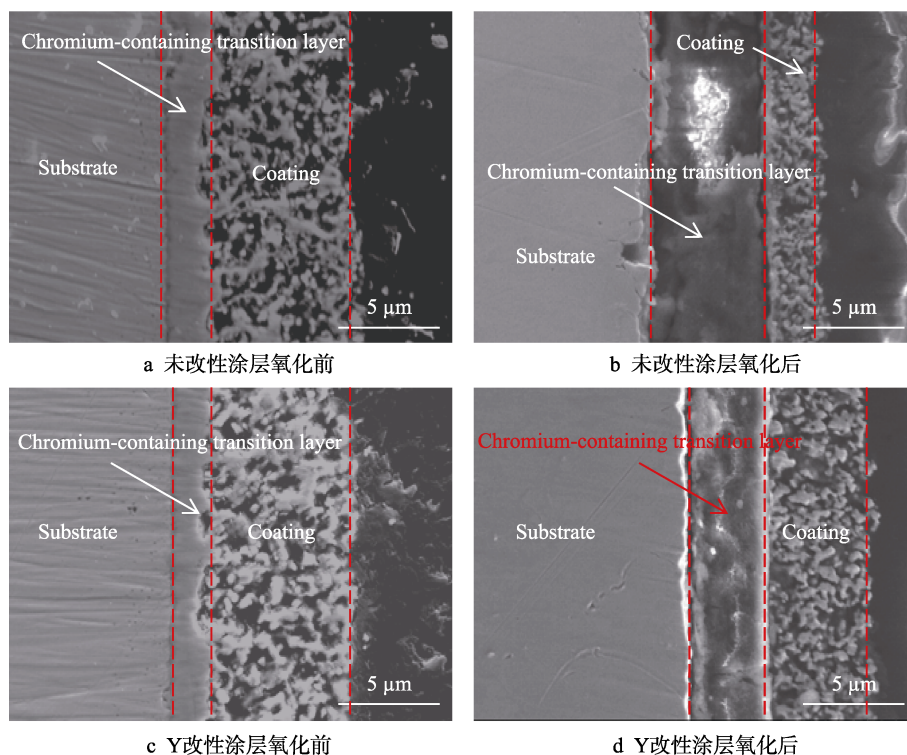


图 5 Y 改性前后 CuMn_2O_4 尖晶石涂层试样在 800 °C 空气中氧化 168 h 前后的截面微观形貌

Fig.5 Cross-sectional morphology of CuMn_2O_4 spinel coatings before and after Y modification oxidized at 800 °C for 168 h in air: a) unmodified coating before oxidation; b) unmodified coating after oxidation of; c) Y modified coating before oxidation; d) Y modified coating after oxidation

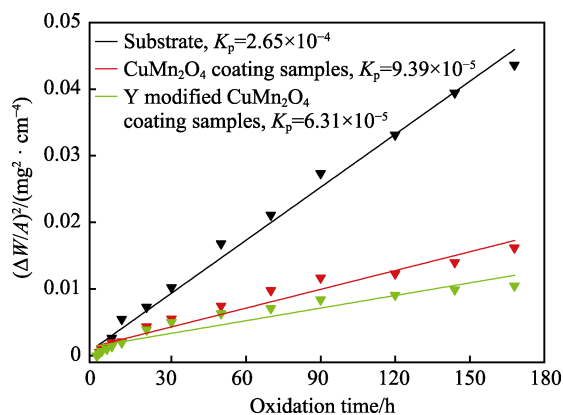


图 6 SUS430 合金基体与 Y 改性前后 CuMn_2O_4 尖晶石涂层试样在 800 °C 空气中氧化 168 h 的氧化动力学曲线
Fig.6 Oxidation kinetics curves of SUS430 and CuMn_2O_4 spinel coatings before and after Y modification oxidized at 800 °C for 168 h in air

均遵循抛物线氧化定律, 其中 Y 改性涂层保护试样的氧化速率常数 ($6.31 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$) 显著低于合金基体及未改性涂层保护试样。可知改性后, 保护涂层能有效抑制基体氧化, 提高涂层抗氧化性能。这与图 5 中 Y 改性对涂层与基体间含铬过渡层影响结果的分析一致。

图 7 为 Y 改性前后涂层保护试样在 800 °C 空气中氧化的面比电阻变化情况。在氧化过程初始阶段, 由于导电银浆在 800 °C 下会随时间延长而致密, 所以试样的面比电阻值在前 40 h 内有所降低。随着氧

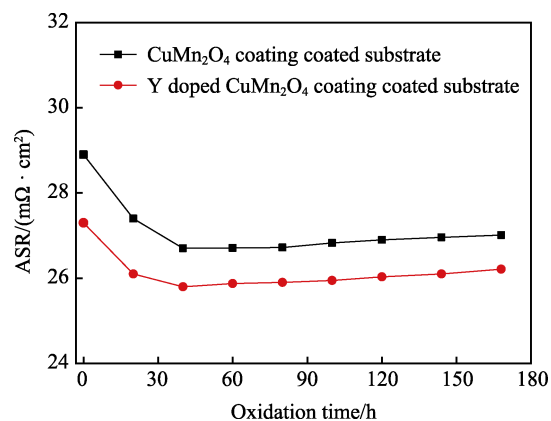


图 7 Y 改性前后 CuMn_2O_4 尖晶石涂层试样在 800 °C 空气中循环氧化 168 h 的 ASR 值
Fig.7 ASR of CuMn_2O_4 spinel coatings before and after Y modification oxidized at 800 °C for 168 h in air

化过程的继续进行, 涂层与基体间含铬过渡层的增厚, 使得 Y 改性前后 CuMn_2O_4 尖晶石涂层 ASR 值出现缓慢上升的趋势, 但 Y 改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层试样的 ASR 值 (约为 $26.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 明显低于未改性尖晶石涂层试样的 ASR 值 (约 $27.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 说明 Y 元素的添加改善了涂层保护试样的高温导电性能。

2.3 Y 改性对 CuMn_2O_4 尖晶石涂层性能的影响机理分析

图 8 为 Y 改性对 CuMn_2O_4 尖晶石涂层作用机理

示意图,其中图8a为基体在800℃空气中的氧化过程示意图。可以发现,基体中Cr元素向外扩散到表面,与环境中的O元素形成 Cr_2O_3 ,同时合金中的Mn元素也会向外扩散与Cr、O元素形成Mn-Cr-O复杂化合物^[33]。虽然Mn-Cr-O和 Cr_2O_3 对基体具有一定的保护作用,但是两者的导电性能较差,导致基体在高温工作过程中面电阻值会增大,电池工作效率受到严重影响。当涂覆 CuMn_2O_4 尖晶石涂层后(如图8b所示),涂层保护试样由 CuMn_2O_4 尖晶石涂层、含铬过渡层和基体构成,属典型“三明治”结构。一方面, CuMn_2O_4 保护涂层的存在阻碍了基体与O元素的大面积直接接触,限制了 Cr_2O_3 的增厚;另一方面,保护涂层具有优良的高温电子传导率,使试样具有较好的导电性能^[34]。在氧化过程中,向外扩散的Cr和向内扩散的O会在基体和涂层的界面结合,形成导

电性能较差且致密的含铬过渡层,其厚度的增加会造成涂层与基体界面处的局部应力逐渐增大,涂层通过变形释放应力引起的裂纹和孔洞,增加了Cr元素和O元素的通道,不仅使含铬过渡层进一步增长,而且会影响尖晶石涂层和基体的有效结合,降低连接体涂层的使用寿命。当对涂层保护试样进行Y改性后(如图8c所示),在高温氧化中,Y原子固溶于尖晶石的晶体结构,产生大量空穴,形成较多形核点,促使晶粒细化。同时,半径较大的Y原子容易在排列疏松、较多空穴的晶界处聚集,引起点阵畸变,阻碍尖晶石晶粒的生长,减少O元素和Cr元素的通道,抑制了含铬过渡层的生长^[33],此外,活性较高的Y会在氧化初期与Cr、O形成复杂的化合物,聚集在晶界处,阻碍Cr向外扩散^[34-35]。因此,Y元素的引入能有效提高涂层保护试样的高温抗氧化性能和导电性能。

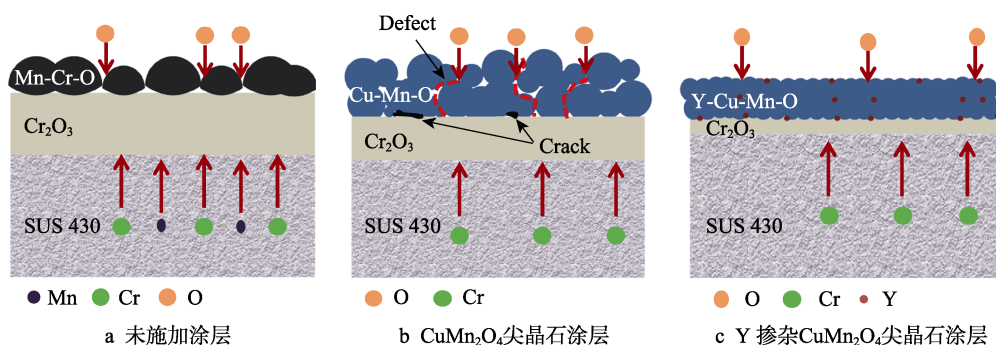


图8 Y改性对 CuMn_2O_4 尖晶石涂层作用机理示意图

Fig.8 Mechanism diagram of Y modified CuMn_2O_4 spinel coating: a) no coating applied; b) CuMn_2O_4 spinel coating; c) Y modified CuMn_2O_4 spinel coating

3 结论

1) 当稀土Y元素含量为0.02 mol/L时,稀土Y改性的 CuMn_2O_4 尖晶石粉体结晶程度较好,晶粒尺寸细小且颗粒间团聚现象较少。

2) 改性后的涂层保护试样氧化速率常数(约为 $6.31 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$)和ASR值(约为 $26.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)均低于未改性涂层保护试样,说明Y改性能有效提高涂层保护试样的高温抗氧化性能和导电性能。

3) Y元素改性 CuMn_2O_4 尖晶石涂层结构更加致密,在氧化过程中能有效阻挡合金连接体中Cr和O元素的扩散,抑制含铬过渡层的增厚,对基体起到较好的防护作用。

参考文献:

- [1] BEDNARZ M, MOLIN S, BOBRUK M, et al. High-temperature oxidation of the Crofer 22H ferritic steel with $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coatings under thermal cycling conditions and its properties[J]. Material chemistry and physics, 2019, 225: 227-238.
- [2] SUN Z H, GOPALAN S, PAL U B, et al. $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ spinel coatings deposited by electrophoretic deposition on Crofer 22 APU substrates for solid oxide fuel cell applications[J]. Surface and coatings technology, 2017, 323: 49-57.
- [3] 韩敏芳,尹会燕,唐秀玲,等. 固体氧化物燃料电池发展及展望[J]. 真空电子技术, 2005(4): 23-26.
HAN Min-fang, YIN Hui-yan, TANG Xiu-ling, et al. Development and future of solid oxide fuel cell[J]. Vacuum electronics, 2005(4): 23-26.
- [4] WANG R F, SUN Z H, PAL 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.
- [5] 辛显双,朱庆山,刘岩. 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[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 22-29.
XIN Xian-shuang, ZHU Qing-shan, LIU Yan. Conductive protective coating with heat oxygen-resistance for solid oxide fuel cell (SOFC) alloy interconnect[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 22-29.
- [6] JIA C, WANG Y H, MOLIN S, et al. High temperature oxidation behavior of SUS430 SOFC interconnects with

- Mn-Co spinel coating in air[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 787: 1327-1335.
- [7] ZHANG Wen-ying, LI Jun, YANG Jie, et al. Characterization of a new Fe-based alloy as metallic interconnect in SOFC anode environment[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(47): 22246-22253.
- [8] HOSSEINI N, ABBASI M H, KARIMZADEH F, et al. Development of $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects[J]. Journal of power sources, 2015, 273: 1073-1083.
- [9] ZHAO Qing-qing, GENG Shu-jiang, CHEN Gang, et al. Application of sputtered NiFe_2 alloy coating for SOFC interconnect steel[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 769: 120-129.
- [10] SONG M Y, DUONG A T, MUMM D R. Oxidation behavior of a ferritic stainless steel Crofer 22 APU with thermal cycling[J]. Electronic materials letters, 2013, 9(1): 41-45.
- [11] RANJBAR-NOURI Z, SOLTANIEH M, RASTEGARI S. Applying the protective CuMn_2O_4 spinel coating on AISI-430 ferritic stainless steel used as solid oxide fuel cell interconnects[J]. Surface and coatings technology, 2018, 334: 365-372.
- [12] SACHITANAND R, SATTARI M, SVENSSON J E, et al. Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(35): 15328-15334.
- [13] DAYAGHI A M, ASKARI M, RASHTCHI H, et al. Fabrication and high-temperature corrosion of sol-gel Mn/Co oxide spinel coating on AISI 430[J]. Surface and coatings technology, 2013, 223(6): 110-114.
- [14] 辛显双, 朱庆山, 刘岩. 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[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 22-29.
XIN Xian-shuang, ZHU Qing-shan, LIU Yan. Conductive protective coating with heat oxygen-resistance for solid oxide fuel cell (SOFC) alloy interconnect[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 22-29.
- [15] 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 and coatings technology, 2016, 286: 206-214.
- [16] 柴杭杭, 于静, 支龙, 等. 固体氧化物燃料电池合金连接体尖晶石保护涂层研究进展[J]. 热加工工艺, 2016, 45(22): 11-15.
CHAI Hang-hang, YU Jing, ZHI Long, et al. Research progress of spinel protective coatings on alloy interconnects for solid oxide fuel cells[J]. Hot working technology, 2016, 45(22): 11-15.
- [17] ZHANG Hui, ZHAN Zhao-lin, LIU Xing-bo. Electro-phoretic deposition of $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects[J]. Journal of power sources, 2011, 196(19): 8041-8047.
- [18] ZHANG Yao-hui, HUANG Xi-qiang, LU Zhe, et al. Effect of starting powder on screen-printed YSZ films used as electrolyte in SOFCs[J]. Solid state ionics, 2006, 177(3): 281-287.
- [19] SUN Z H, WANG R F, NIKIFOROV A Y, et al. $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$ protective coatings on metallic interconnects for prevention of Cr-poisoning in solid oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2018, 378(28): 125-133.
- [20] YANG Z G, XIA G G, STEVENSON J W. $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel protection layers on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2005, 8(3): A168-A170.
- [21] IRANKHAH R, RAISSI B, MAGHSOUDIPOUR A, et al. NiFe_2O_4 spinel protection coating for high-temperature solid oxide fuel cell interconnect application[J]. Journal of materials engineering and performance, 2016, 25(4): 1515-1525.
- [22] CHENG Fu-peng, CUI Jin-long, WANG Li-xia, et al. Performance of Co-Ni-O spinel oxide coating on AISI 430 stainless steel as interconnect for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(17): 12477-12484.
- [23] SUN Qian, FU Zhao-ming, YANG Zong-xian. Effects of rare-earth doping on the ionic conduction of CeO_2 in solid oxide fuel cells[J]. Ceramics international, 2018, 44(4): 3707-3711.
- [24] MOLIN S, JASINSKI P, MIKKELSEN L, et al. Low temperature processed MnCo_2O_4 and $\text{MnCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ as effective protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects at 750 °C[J]. Journal of power sources, 2016, 336: 408-418.
- [25] PARK B K, LEE J W, LEE S B. Cu- and Ni-doped $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coatings on metallic interconnects for solid oxide fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(27): 12043-12050.
- [26] YOU Peng-fei, ZHANG Xue, ZHANG Hai-liang, et al. Effect of CeO_2 on oxidation and electrical behaviors of ferritic stainless steel interconnects with Ni-Fe coatings[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(15): 7492-7500.
- [27] 陶玲, 朱庆山, 谢朝晖, 等. 固体氧化物燃料电池金属连接极涂层材料 $\text{YCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 的性能[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 1040-1044.
TAO Ling, ZHU Qing-shan, XIE Chao-hui, 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.
- [28] GUO Ping-yi, LAI Yong-biao, SHAO Yong, et al. Thermal growth $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ spinel coatings on metal interconnects for solid oxide fuel cell applications[J]. Metals, 2017, 7(12): 522.
- [29] PAKNAHAD P, ASKARI M, GHORBANZADEH M.

- Application of sol-gel technique to synthesis of copper-cobalt spinel on the ferritic stainless steel used for solid oxide fuel cell interconnects[J]. *Journal of power sources*, 2014, 266(10): 79-87.
- [30] 王兴勤, 戴永年, 李伟宏, 等. 掺杂稀土元素对锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的影响[J]. *云南冶金*, 2007, 36(1): 52-55.
- WANG Xing-qin, DAI Yong-nian, LI Wei-hong, et al. Effect of rare earth elements doping on LiMn_2O_4 for Li-ion battery[J]. *Yunnan metallurgy*, 2007, 36(1): 52-55.
- [31] 蔡河山, 刘国光, 吕文英, 等. 稀土元素掺杂改性纳米 TiO_2 光催化性能[J]. *稀有金属*, 2006(3): 390-394.
- CAI He-shan, LIU Guo-guang, LV Wen-ying, et al. Photocatalytic performance of rare earth element doping and modifying nano-sized TiO_2 [J]. *Chinese journal of rare metals*, 2006(3): 390-394.
- [32] 赵世玺, 刘韩星. 钛酸钡陶瓷晶界结构、偏析与性能[J]. *功能材料*, 2000, 31(3): 233-236.
- ZHAO Shi-xi, LIU Han-xing. Grain-boundary structure, segregation and properties of barium titanate ceramics[J]. *Journal of functional materials*, 2000, 31(3): 233-236.
- [33] BEDNARZ M, MOLIN S, BOBRUK M, et al. High-temperature oxidation of the Crofer 22 H ferritic steel with $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coatings under thermal cycling conditions and its properties[J]. *Material chemistry and physics*, 2019, 225: 227-238.
- [34] 柴杭杭. 电泳沉积 Y 改性 NiMn_2O_4 尖晶石涂层制备及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2017.
- CHAI Hang-hang. The preparation and performance study of rare earth elements Y modified NiMn_2O_4 spinel coating by electrophoretic deposition[D]. Xi'an: Chang'an University, 2017.
- [35] YANG Z G, XIA G G, MAUPIN G D. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 201(7): 4476-4483.

(上接第 151 页)

- [91] 刘亚楠, 孙荣禄, 牛伟, 等. Ti811 表面激光熔覆复合涂层的微观组织及摩擦磨损性能[J]. *中国激光*, 2019, 46(1): 157-165.
- LIU Ya-nan, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and friction and wear resistance of laser cladding composite coating on Ti811 surface[J]. *Chinese journal of lasers*, 2019, 46(1): 157-165.
- [92] 张天刚, 肖海强, 孙荣禄, 等. Ti811 表面 Ni 基激光熔覆层显微组织及摩擦磨损性能的研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 182-188.
- ZHANG Tian-gang, XIAO Hai-qiang, SUN Rong-lu, et al. Microstructure and friction wear properties of Ni-based laser cladding on Ti811 surface[J]. *Surface technology*, 2019, 48(12): 182-188.
- [93] 张天刚, 张倩, 庄怀凤, 等. TC4 表面 $\text{Ti}_2\text{SC-Ti}_2\text{Ni}$ 复合结构相自润滑激光熔覆层组织与性能[J]. *光学学报*, 2020, 40(11): 1114001-1.
- ZHANG Tian-gang, ZHANG Qian, ZHUANG Huai-feng, et al. Microstructure and properties of $\text{Ti}_2\text{SC-Ti}_2\text{Ni}$ composite structure phase self-lubricating laser cladding layer on TC4[J]. *Acta optica sinica*, 2020, 40(11): 1114001-1.
- [94] LI Jia-ning, CHEN Chuan-zhong, HE Qing-shan. Influence of Cu on microstructure and wear resistance of TiC/TiB/TiN reinforced composite coating fabricated by laser cladding[J]. *Materials chemistry and physics*, 2012, 133: 741-745.
- [95] WANG Wei-fu, JIN Liang-sheng, YANG Jian-guo, et al. Directional growth whisker reinforced Ti-base composites fabricated by laser cladding[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 236: 45-51.
- [96] SONG R, LI J, SHAO J Z, et al. Microstructural evolution and wear behaviors of laser cladding $\text{Ti}_2\text{Ni}/\alpha(\text{Ti})$ dual-phase coating reinforced by TiB and TiC[J]. *Applied surface science*, 2015, 355: 298-309.
- [97] LIU Ya-hui, DING Jie-qiong, QU Wei-cheng, et al. Microstructure evolution of TiC particles in situ, synthesized by laser cladding[J]. *Materials*, 2017, 3(10): 1-9.
- [98] STRAFFELINI G. Mild sliding wear of Fe-0.2%C, Ti-6%Al-4%V and Al-7072: A comparative study[J]. *Tribology letters*, 2011, 41: 227-238.
- [99] LI Jia-ning, CHEN Chuan-jun, HU Jun-hua. Effect of SiC/nano- CeO_2 on wear resistance and microstructures of $\text{Ti}_3\text{Al}/\gamma\text{-Ni}$ matrix laser cladded composite coating on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface and interface analysis*, 2012, 44(5): 559-564.
- [100] WENG Fei, YU Hui-jun, CHEN Chuan-zhong, et al. Microstructures and properties of TiN reinforced Co-based composite coatings modified with Y_2O_3 by laser cladding on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 650: 178-184.
- [101] SUN Rong-lu, LEI Yi-wen, NIU Wei. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti-6Al-4V alloy using a CW CO_2 laser[J]. *Surface and coatings technology*, 2009, 203: 1395-1399.
- [102] OCHONOGOR O F, MEACOCK C, ABDULWAHAB M, et al. Effects of Ti and TiC ceramic powder on laser-cladded Ti-6Al-4V in situ intermetallic composite[J]. *Applied surface science*, 2012, 263: 591-596.
- [103] BAI L L, LI J, CHEN J L, et al. Effect of the content of B_4C on microstructural evolution and wear behaviors of the laser-clad coatings fabricated on Ti6Al4V[J]. *Optics and laser technology*, 2016, 76: 33-45.
- [104] WU G L, LI M J, ZHANG J, et al. Study on corrosion and wear behaviors of laser cladding $\text{TiC-TiB}_x/\text{TiNi-Ti}_2\text{Ni}$ intermetallic composite coating[C]// The 35th international congress on applications of lasers and electro-optics. USA: Laser Institute of America, 2016.