

固体氧化物燃料电池金属连接体 防护涂层研究进展

江舟¹, 文魁^{2,3}, 刘太楷^{2,3}, 董勇¹, 邓畅光^{2,3}, 刘敏^{2,3}

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510640; 2. 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, 广州 510650; 3. 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 铁素体不锈钢因具有良好的耐腐蚀性、高电导率、高热导率等诸多优异性能, 是常用的中低温固体氧化物燃料电池 (SOFC) 用连接体材料, 但是含 Cr 不锈钢在 600~800 °C 的 SOFC 工作温度下存在高温氧化带来的界面电阻增大、Cr 元素毒化阴极等问题。从连接体材料、防护涂层种类及其制备方法出发, 简述了金属连接体材料的选择和 Cr 毒化阴极机理, 重点阐述了活性元素氧化物涂层、稀土钙钛矿涂层以及尖晶石涂层对连接体的保护作用 and 近些年新的研究进展, 并归纳了 SOFC 金属连接体表面涂层常用的制备方法和特点。介绍了稀土元素氧化物涂层对合金氧化膜的影响机制和应用局限性。总结了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 等常用钙钛矿涂层的优势和不足, 并分析了掺杂对钙钛矿涂层性能的影响。重点综述了过渡金属元素掺杂、稀土元素掺杂对 Mn-Co、Cu-Mn 尖晶石涂层电导率、热膨胀系数匹配性、涂层结合情况等的影响, 元素掺杂在一定程度上可以改善涂层的电导率和提高阻 Cr 效果, 但是仍需要进一步研究掺杂量、长期稳定性等问题。最后, 对金属连接体防护涂层存在的问题和今后研究工作的重点作出了展望。

关键词: 铁素体不锈钢; 固体氧化物燃料电池; 涂层; 毒化阴极; 掺杂; 电导率

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)04-0014-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.002

Research Progress of Protective Coating for Metal Interconnect of Solid Oxide Fuel Cell

JIANG Zhou¹, WEN Kui^{2,3}, LIU Tai-kai^{2,3}, DONG Yong¹, DENG Chang-guang^{2,3}, LIU Min^{2,3}

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology,

Institute of New Materials, Guangdong Academy of Science, Guangzhou 510650, China;

3. Key Laboratory of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China)

收稿日期: 2021-05-14; 修订日期: 2021-08-30

Received: 2021-05-14; Revised: 2021-08-30

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB1502603); 广州市产学研协同创新重大专项 (2020GDASYL-20200402005)

Fund: National Key R&D Program(2018YFB1502603); Guangzhou Major Projects of Industry-University-Research (IUR) Collaborative Innovation (2020GDASYL-20200402005)

作者简介: 江舟 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体氧化物燃料电池。

Biography: JIANG Zhou (1997—), Male, Postgraduate, Research focus: solid oxide fuel cell.

通讯作者: 文魁 (1985—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为固体氧化物燃料电池和数值仿真。

Corresponding author: WEN Kui (1985—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: solid oxide fuel cell and numerical simulation.

引文格式: 江舟, 文魁, 刘太楷, 等. 固体氧化物燃料电池金属连接体防护涂层研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 14-23.

JIANG Zhou, WEN Kui, LIU Tai-kai, et al. Research Progress of Protective Coating for Metal Interconnect of Solid Oxide Fuel Cell[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 14-23.

ABSTRACT: Ferritic stainless steel is one of the most promising interconnects for medium and low temperature solid oxide fuel cell (SOFC) due to the excellent properties such as good corrosion resistance, high electrical conductivity and high thermal conductivity. However, at 600-800 °C operating temperature of SOFC, the chromium-containing stainless steel has problems such as increased interface resistance caused by high-temperature oxidation and Cr element poisoning cathode material. The selection of metal interconnects and the mechanism of Cr poisoning cathodes were briefly described in terms of the types and preparation methods of protective coatings for interconnects. Then, the protective effects of active element oxide coatings, rare earth perovskite coatings and spinel coatings on the interconnects as well as the new research progress in recent years were mainly reviewed. The commonly used preparation methods and characteristics of the surface coatings for SOFC metal interconnect were also summarized. The effect mechanism and application limitations of rare earth element oxide coatings on alloy oxide film were introduced. The advantages and disadvantages of common perovskite coatings were concluded, such as $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, etc. The effects of doping on the performance of perovskite coatings were also analyzed. The effects of transition metal element doping and rare earth element doping on the conductivity of Mn-Co and Cu-Mn spinel coatings and the matching of thermal expansion coefficient as well as the bonding of the coatings were reviewed. Element doping improved the conductivity of spinel coatings and increased the resistance to Cr poisoning to a certain extent, but there were still some issues required to be further resolved, such as the amount of element doping, the long-term stability of coating, etc. Finally, the problem of protective coatings for metal interconnects and the focus of future research work were prospected.

KEY WORDS: ferritic stainless steel; solid oxide fuel cell; coating; poisoning cathode; doping; electrical conductivity

固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种新型能量转换装置, 可以将燃料中的化学能直接转变为电能。SOFC 具有燃料适用范围广、能量转换效率高、成本低、全固态封装、排放量低和无噪音等特点, 得到了世界各国广泛的关注。目前, 我国在 SOFC 研发上处于实验室和小规模示范阶段, 而国外则开始进入商业化阶段, 尤其像美、日等西方发达国家已经实现了产业化^[1-2]。SOFC 单电池由阴极、阳极、电解质组成。由于 SOFC 单电池输出功率较小, 远远达不到实际应用的要求, 因此需要以串联的方式通过连接体将若干个单电池组装起来形成电池堆^[3]。连接体作为电堆的重要组成部分, 主要作用包括单元电池之间的电连接, 在电堆内隔开燃料气和氧气, 保持结构完整性等。根据电池的工作条件和适用范围, 对连接体材料提出以下要求: 热膨胀系数与其他部件相匹配; 良好的导电性; 良好的化学稳定性; 良好的气密性和机械强度; 与阴阳极等直接接触的电极材料不发生反应或互扩散^[4-5]。

传统 SOFC 的工作温度较高 ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$), 一般采用导电陶瓷 LaCrO_3 作为连接体。由于陶瓷材料存在加工难度大、成本高等问题, 因此限制了其应用。随着阳极支撑型 SOFC 的发展和电解质膜厚度的不断减小, SOFC 的工作温度由 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降至 $600\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 使得连接体材料可以选择成本较低、机械加工性能良好和导电性能良好的金属及合金材料。由于金属材料也存在高温抗氧化性能不足、与 YSZ 电解质热膨胀系数不匹配等问题, 易导致 SOFC 性能退化^[6-7], 因此如何降低接触电阻, 抑制 Cr 对阴极的毒化作用已成为当前研究的热点。很多学者通过对金属连接体成

分进行优化设计, 控制氧化或反应生成所需要的相; 在金属连接体表面涂覆保护层, 阻碍氧元素向内扩散和 Cr 元素向外扩散, 改进金属连接体的性能。由于合金成分的优化成本较高, 不能很好地阻止 Cr 的挥发, 而防护涂层能提高合金的抗氧化性能、有效阻止 Cr 挥发, 因此在连接体上涂覆防护涂层是研究的重点^[5,8-9]。文中从 SOFC 连接体、防护涂层和制备技术的角度出发, 对国内外最新研究现状等方面进行阐述, 并总结当前研究领域仍存在的问题和发展前景。

1 金属连接体概述

合金材料在高温氧化环境下不可避免地会发生氧化, 为了提高其抗氧化能力, 通常会在合金中加入 Si、Cr、Al 等元素, 通过形成致密氧化膜, 阻止合金的继续氧化。由于金属连接体需要较好的导电性, 而 SiO_2 和 Al_2O_3 氧化膜的导电性较差, 因此只有形成 Cr_2O_3 氧化膜的合金材料才能用作连接体^[10-12]。常用的金属连接体有 Ni 基、Cr 基和 Fe 基抗氧化合金。Ni 基合金在湿氢环境中表现出出色的抗氧化性能和机械强度, 但是其热膨胀系数 (TEC, Thermal Expansion Coefficient) ($17\times 10^{-6}\sim 20\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 比电解质 YSZ ($9\times 10^{-6}\sim 12\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 大, 容易导致电解质膜被破坏, 且价格昂贵。Cr 基合金具有更强的抗氧化性和耐腐蚀性, 但高含量的 Cr 会毒化阴极, 降低电池的工作性能, 且延展性不好。由于奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢和沉淀硬化钢的 TEC 值较大、成本较高、不易加工等, 因此也很少用作连接体。具有体心立方结构的铁素体不锈钢 TEC ($10\times 10^{-6}\sim 13\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 与

YSZ 的 TEC 值相近,电子电导和热导率较高且加工简单,是目前研究最多的连接体材料^[7,12-15]。

铁素体不锈钢的 Cr 含量(质量分数)通常为 16%~27.5%^[16],在此范围内,不锈钢具有较好的韧性、抗氧化性以及 TEC 匹配性等。铁素体不锈钢在 SOFC 工作温度下表面会生成电导率较低的 Cr_2O_3 ,随着工作时间的延长, Cr_2O_3 层不断增厚,导致氧化层与基体接触面开裂。此外, Cr_2O_3 层在含氧和水的环境下

会生成高价 Cr 的挥发态物质,这些物质随气流扩散到多孔阴极材料中,以 Cr_2O_3 沉积物的形式还原,降低了电池性能^[3,17-18]。关于 Cr_2O_3 沉积物对阴极的影响存在 2 种观点: Cr_2O_3 产物在三相区(TPB)部位的沉积会阻止(还原)阴极的活性反应;高价 Cr 的挥发态物质或 Cr_2O_3 会与阴极反应生成低电导率的杂相,影响阴极性能^[3,8]。 Cr_2O_3 在三相区部位沉积过程见图 1^[14]。

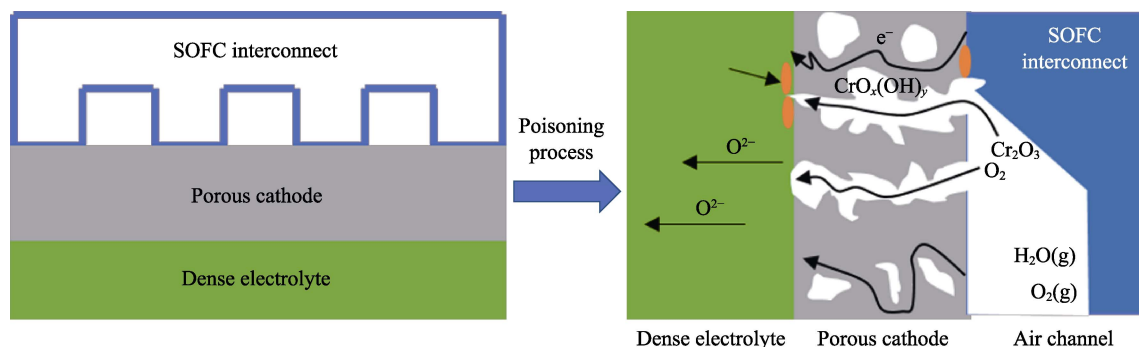


图 1 Cr_2O_3 在三相区部位沉积过程

Fig.1 Schematic diagram of the deposition process of Cr_2O_3 in the three-phase region

2 防护涂层

铁素体不锈钢依旧存在抗氧化性能不足、Cr 毒化阴极等问题,目前常在铁素体不锈钢表面涂敷防护涂层,以抑制连接体的氧化,降低连接体的界面电阻,并阻止 Cr 向阴极表面的挥发和沉积。作为金属连接体涂层材料应具备的条件:能有效降低合金的高温氧化速率;良好的高温导电性;与基底合金具有良好的热膨胀匹配性;与 SOFC 相邻材料具有化学相容性;致密度高;在氧化还原气氛下稳定性优异^[4,10]。常见的涂层材料主要有活性元素氧化物、稀土钙钛矿氧化物和尖晶石氧化物^[19]。

2.1 活性元素氧化物涂层

活性元素氧化物一般指含 Y、La、Ce、Hf 等元素的氧化物,将这些活性元素或氧化物涂覆到合金上能改善氧化膜的生长机制,使 Cr 向外扩散占主导改变为 O^{2-} 向内扩散占主导^[5,18]。由于常用制备方法(溶胶凝胶法和金属有机化学气相沉积法)得到的涂层一般较薄(小于 $1\text{ }\mu\text{m}$)且多孔,不能很好地抑制 Cr 向表面氧化层的扩散,因此难以避免毒化现象的发生^[20]。目前,活性元素氧化物涂层的研究热点为双层结构涂层,与单一结构相比,其具有更好的抗氧化性和导电性能,但在 SOFC 工作环境中的实用性有待进一步研究。

活性元素氧化物涂层能降低氧化物的增厚速率,主要原因:在氧化层晶界处或氧化层-合金界面处存在活性元素,抑制了 Cr 元素的扩散。Saeidpour 等^[21]在 Crofer 22 APU 上沉积 Co、Co/ Y_2O_3 涂层,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$

下氧化 500 h,Co 涂层使氧化层的厚度从 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 降到 $1.0\text{ }\mu\text{m}$,Co/ Y_2O_3 涂层使氧化层厚度从 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 降到 500 nm 。

活性元素氧化物涂层有助于形成高导电性钙钛矿或尖晶石结构的氧化物,从而提高了整体的导电性。Cabouro 等^[22]在 Fe-30Cr 合金上沉积 Y_2O_3 层,通过与 Cr 形成高导电性的 YCrO_3 ,有效地降低了氧化速率,减小了接触电阻,并消除了合金/涂层之间的界面孔隙。Qu 等^[23]在 AISI-SAE430 不锈钢表面沉积 Y、Co、Y/Co 涂层,发现 Co 元素会与氧化层反应生成 CoCr_2O_4 相,降低了涂层的面比电阻(ASR, Area Specific Resistance)。Y 涂敷样品在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 ASR 值为 $3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,而 Y/Co 涂覆的 ASR 值仅为 $1.5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

活性元素氧化物涂层的保护效果跟涂层的种类和合金有关,不同成分会影响氧化层的厚度,以及钙钛矿相和高导电性铁取代尖晶石相的形成^[24]等。Jun 等^[24]将 La 和 Y 涂层涂覆到 AISI-444 上,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中氧化 500 h 后,发现 Y 涂层表现出比 La 涂层更好的性能。与 La 掺杂相比,Y 掺杂氧化层更薄,且形成了电导率较高的 $\text{Mn}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ 尖晶石相。Piccardo 等^[25]在 Crofer 22 APU、AL453、Fe-30Cr 和 Haynes 230 表面沉积 La_2O_3 、 Nd_2O_3 和 Y_2O_3 涂层,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 100 h 后,发现 3 种涂层涂覆到不同的基体上,ASR 值差异较大,且降低 ASR 值的效果不理想,如图 2 所示。在 Crofer 22 APU、Haynes 230 和 Fe-30Cr 上涂覆 Y_2O_3 ,其 ASR 值较大,且超过无涂层基体的 ASR 值,主要原因: Y_2O_3 并没完全反应生成 YCrO_3 ,部分残留导致 ASR 值增大。

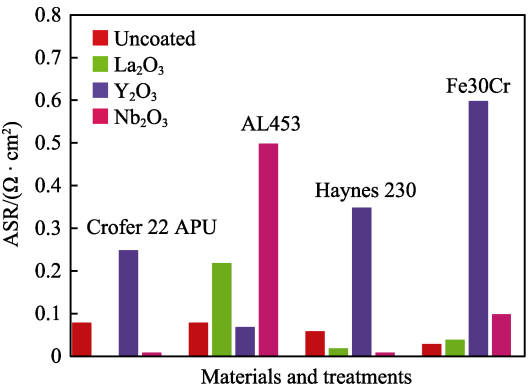


图 2 活性元素氧化物涂层在不同的基体、800 °C 空气、100 kPa 下氧化 100 h 得到的 ASR 值
Fig.2 ASR of active element oxide coating on different substrates at 800 °C in air for 100 h under 100 kPa

2.2 稀土钙钛矿氧化物涂层

稀土钙钛矿材料的分子式为 ABO₃, 其中 A 为大离子半径的三价稀土阳离子 (如 La、Y 或 Sr), B 为过渡金属阳离子 (如 Cr、Ni、Fe、Co 或 Cu)。常用的钙钛矿类涂层是阴极材料 and 高温陶瓷连接体材料, 如 LaCrO₃、La_{1-x}Sr_xCrO₃、La_{1-x}Sr_xCoO₃、La_{1-x}Sr_xMnO₃ 等^[26-27]。

钙钛矿氧化物涂层具有较高的电子电导率^[4-5], 能提高合金的抗氧化性能, 降低 ASR 值。华斌等^[28]在 SUS 430 不锈钢上沉积 LaCoO₃ 涂层, 在 750 °C 空气中循环氧化 850 h, 合金的氧化速率降低了 1~2 个数量级, 且 ASR 值仅为 3.13 mΩ·cm²。Conceição 等^[29]在 SS444 上沉积 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 涂层, 在 800 °C 下氧化 200 h, ASR 值仅为 0.6 mΩ·cm², 远低于合金的 ASR 值 (45 mΩ·cm²)。

钙钛矿具有离子导电性, 不能有效阻止 Cr 和 O 离子的扩散。Shong 等^[30]在 SUS444 上沉积 La_{0.8}Ca_{0.2}CrO₃、La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ 和 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 涂层, 发现 3 种涂层都促进了 (Mn,Cr)₃O₄ 尖晶石的生长, 降低了氧化膜的电阻, 但 (Mn,Cr)₃O₄ 尖晶石的存在依旧能促进 Cr 元素向外表面的迁移和挥发, 且会破坏 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 钙钛矿结构的稳定性。

对钙钛矿进行适当的掺杂和改变组分配比能降低氧化膜的生长速率、提高电导率、改善热膨胀系数^[11,31]。电导率的增加与 B 位置离子价态的转变和氧空位的形成有关 (相同离子之间价态转变会增加 B 位置上的电子空穴, 增强电导率; 低氧分压会产生氧空位, 氧空位的形成会产生多余电子, 消耗电子空穴, 降低电导率)。常用钙钛矿涂层的特点见表 1^[28,32-40], 在 A 位置或 B 位置上掺杂 Sr、Fe、Ni 等, 能优化涂层的电导率和热膨胀系数, 但仍存在离子电导率较高、黏附性差、制备成本高等问题尚待解决。从表 1 中可以看到, 铁氧基钙钛矿涂层如 (La_xSr_{1-x})FeO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, 其性能较好, 具有广阔的应用前景。Fu 等^[41]在 SUS430 合金表面沉积 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} 和 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 涂层, 在 800 °C 空气中循环氧化 1 000 h, 发现 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 在减少氧化层生长、界面阻力和抑制 Cr 扩散方面具有明显的优势, 例如 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} 涂层合金的界面电阻是 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 涂层的 23 倍以上。Lee 等^[42]在 Crofer 22 APU 上沉积 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) 和 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM) 涂层, 在 800 °C 下氧化 200 h 后, LSCF 涂层合金的 ASR 值小于 LSM 涂层合金的 ASR 值, 且 LSCF 氧化层的厚度仅为 1 μm。

有学者研究了 Cu、Ag 掺杂对钙钛矿涂层性能的影响, 发现掺杂明显改善了涂层质量。Farnoush 等^[43]

表 1 常用钙钛矿涂层的特点
Tab.1 Characteristics of commonly used perovskite coatings

| Perovskite coating | Advantage | Disadvantage |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LaCrO ₃ | High electrical conductivity | Higher sintering temperature and poor density ^[32] |
| La _{1-x} Sr _x CrO ₃ | Improve thermal expansion coefficient and oxidation resistance | Low electrical conductivity ^[33] |
| LaCoO ₃ | High electrical conductivity | Poor thermal expansion coefficient matching, oxide layer that grows too fast ^[34] |
| La _{1-x} Sr _x CoO ₃ | Suitable thermal expansion coefficient matching, high conductivity | High ionic conductivity, and easy to promote O ²⁻ diffusion ^[35] |
| La _{1-x} Sr _x MnO ₃ | Improve oxidation resistance and electrical conductivity | Higher diffusivity of O ²⁻ and Cr ³⁺ , and lower oxidation resistance and conductivity due to the presence of Mn ^[28,36-37] |
| LaFeO ₃ | Improve oxidation resistance | Low conductivity, poor long-term stability ^[38] |
| (La _x Sr _{1-x})FeO ₃ | Lower ionic conductivity and higher electronic conductivity ^[33] | |
| LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O _{3-δ} | Better performance in inhibiting Cr deposition | Higher ASR, poor coating adhesion ^[39] |
| La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ | Delay the high temperature oxidation of the alloy, reduce the volatilization of Cr, and improve the high temperature conductivity | High ionic conductivity, and easy to promote O ²⁻ diffusion ^[40] |

在 SUS430 上涂覆 Cu 掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 涂层,发现 Cu 的掺杂改善了氧化膜与基体的黏附性和涂层的致密度,且涂层试样的 ASR 值约为 $0.079 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Park 等^[40]在 STS430 上沉积 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 和 Ag 混合掺杂的 LSCF 涂层,Ag 的掺杂能够减少涂层中的裂纹和孔隙,提高抗氧化性能,但会降低涂层电导率。

2.3 尖晶石氧化物涂层

尖晶石氧化物的通式为 AB_2O_4 , 其中 A、B 为二价、三价、四价的过渡金属元素,通过调整 A、B 阳离子的种类和配比,可以控制其烧结、导电和热膨胀特性。与活性元素氧化物涂层和稀土钙钛矿氧化物涂层相比,尖晶石涂层在降低接触电阻和防止 Cr 通过涂层向外扩散方面表现出更好的性能^[15,44]。目前常用的尖晶石涂层为 Mn-Co 涂层、Mn-Cu 涂层和 Ni-Fe 涂层^[45-46]等,其中 Mn-Co 涂层因具有高导电性和高抗氧化性,得到较广泛的研究。由于 Mn-Co 涂层在 800 °C 下的电导率为 60 S/cm,与 $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 涂层在 750 °C 下的电导率 (225 S/cm) 相比,仍有较大差距^[11],且大部分尖晶石涂层的电导率也较低,因此近 10 年来学者们尝试通过在尖晶石涂层中掺杂过渡金属元素或稀土元素,进一步提高其电导率等性能。

对过渡金属元素掺杂 Mn-Co 涂层的研究主要集中在掺杂 Cu、Fe 上,而其他元素掺杂 (如 Ni、Ag) 的相关研究较少。目前关于 Cu、Fe 掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的作用机理和基本性能影响已有结论,但关于 Cu 的掺杂对涂层与基体的长期 (超过 4 000 h) 相互作用和长期性能等方面的研究较少^[47]。关于 Fe 掺杂元素如何在氧化层涂层界面扩散,以及对连接体整

体电阻的相对贡献机制尚不明确^[48]。

Mn-Co 涂层的电导率与八面体位置上混合价元素 ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) 之间的电子跳跃有关,Cu 的掺杂增加了 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 活性对的浓度,促进了不同价态 Co、Mn 之间的电子跳跃,从而增加了电导率。由于 Cu 原子在 Mn-Co 尖晶石中的固溶度有限,因此过量的 Cu 会形成 CuO 等降低整体电导率的副产物^[48-54]。Fe 掺杂在一定范围内能降低 Mn-Co 尖晶石的活化能,促进电荷载体的运动,增强涂层的电导率 (如 $\text{MnCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, $0.1 < x < 0.25$),但随着 Fe 掺杂量的增加,电导率会持续下降。关于电导率下降有 2 种观点:Fe 的掺杂降低了 Mn-Co 尖晶石结构中的 Co^{3+} 浓度,使得电荷转移仅限于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 活性对之间,故可用于电荷跳跃的位点减少,则电导率降低;Fe 的掺杂导致晶格膨胀,增加了相邻八面体位点之间的跳跃距离,因而电导率下降^[55-59]。除了电导率,掺杂 Cu 可以改善 Mn-Co 尖晶石的烧结性能,并进一步增大热膨胀系数,但是 Cu 会促进 Cr 在尖晶石中的扩散,降低抑制 Cr 向外扩散的效果^[49-50,54]。Thublaor 等^[54]定量测定了 AISI430 不锈钢、Mn-Co 涂层/AISI430、Mn-Co-Cu 涂层/AISI430 的 Cr 挥发速率,在 800 °C、 $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (5%) 条件下氧化 96 h, Cr 损失速率分别为 $(2.36 \pm 0.03) \times 10^{-11}$ 、 $(1.12 \pm 0.28) \times 10^{-11}$ 、 $(1.69 \pm 0.14) \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, Cu 的掺杂提高了 Cr 的挥发速率,且与 Mn-Co 涂层相比,涂层 Cr 含量更高。掺杂 Fe 能够降低热膨胀系数,降低 Cr_2O_3 膜的生长,提高抗氧化性能,有效阻止 Cr 向外扩散^[55-59]。常用 Cu、Fe 掺杂 Mn-Co 涂层的掺杂比例及性能见表 2,由于制备方法、测试条件等不同,无法直接比较其 ASR 值,但均具有较好的导电性 (远小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。

表 2 常用 Cu、Fe 掺杂 Mn-Co 涂层的掺杂比例及性能
Tab.2 Doping ratio and performance of commonly used Cu and Fe doped Mn-Co coatings

| Chemical formula | Thickness of the coating/ μm | Thermal expansion coefficient/ K^{-1} | Test conditions | Oxide layer thickness/ μm | ASR/ $(\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|
| $\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ ^[49] | 30 | 12.64×10^{-6} (25-800 °C) | Oxidation at 800 °C for 530 h | 2 | <4 |
| $\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{1.35}\text{Co}_{1.35}\text{O}_4$ ^[50] | 15-20 | 12.33×10^{-6} (30-800 °C) | Oxidation at 750 °C for 553 h | No obvious oxide layer | 16.48 |
| $\text{MnCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ^[51] | 6-7 | 12.27×10^{-6} (25-960 °C) | Oxidation at 750 °C for 2 000 h | <2 | 8.04 |
| $\text{MnCo}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_4$ ^[55] | 9-13 | | Aging at 800 °C for 4 370 h | 0.9±0.6 | 15±1 |
| $\text{MnCo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ ^[57] | 20.30 | | 700 °C cyclic oxidation for 1 000 h | <4 (Uneven oxide layer thickness) | 9.02 |
| $\text{MnCo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ ^[55] | 9-13 | | Aging at 800 °C for 4 370 h | 0.6±0.4 | 16±2 |

稀土元素掺杂 Mn-Co 涂层与活性元素氧化物涂层类似,通过增强氧化膜的附着力,改善氧化膜/金属界面的稳定性,提高其导电性能^[60-61]。由于稀土元素的掺杂常采用电沉积/磁控溅射技术制备,无法精确确定稀土元素的掺杂量和长期稳定性,因此对稀土

元素掺杂涂层还需进行深入研究。此外,稀土元素的掺杂效果还与涂层和基体的种类有关。Tseng 等^[62]在 SUS441 上制备了 MnCo_2O_4 、La 掺杂的 MnCo_2O_4 和 Ce 掺杂的 MnCo_2O_4 涂层,在 800 °C 空气中氧化 5 600 h,发现 MnCo_2O_4 涂层和 Ce 掺杂的 MnCo_2O_4 涂层在氧

化层和基体界面结合处存在裂纹并脱落, 而 La 掺杂的 MnCo_2O_4 涂层平整、无裂纹、结合紧密, 如图 3 所示。在上述条件下测试涂层/SUS441 的 ASR 值, La 的掺杂使 ASR 值从 $7.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降到 $4.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, Ce 的掺杂使 ASR 值从 $7.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 升至 $10.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Gavrilov 等^[63]在 Crofer 22 APU 和 AISI430 上沉积

MnCo_2O_4 (MCO) 和 Y 掺杂的 MnCo_2O_4 (MYCO) 涂层, 发现 MCO/AISI430 的抗氧化性能优于 MCO/Crofer 22 APU, 而 MYCO/AISI430 的抗氧化性能也优于 MYCO/Crofer 22 APU, 这表明基体种类会影响涂层的抗氧化性能。另外, 与 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 涂层相比, Y 的掺杂细化了氧化膜的晶粒, 增强了氧化膜的黏附性。

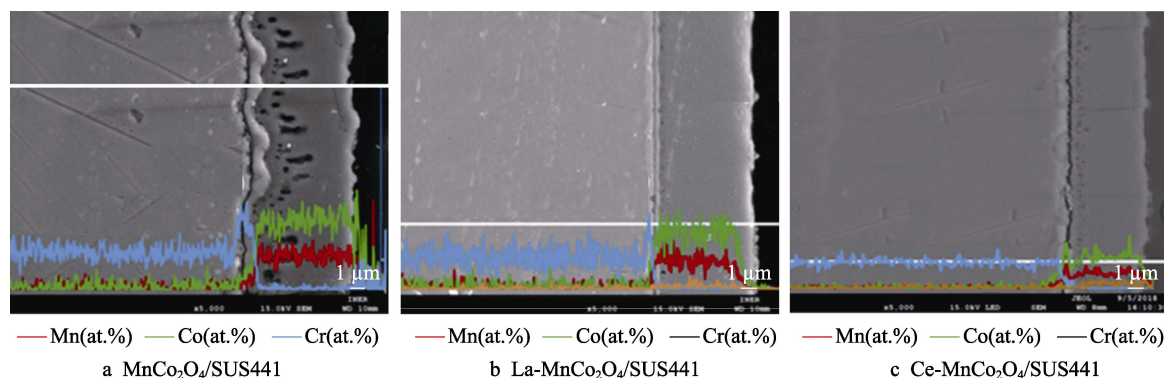


图 3 MnCo_2O_4 、La 掺杂 MnCo_2O_4 、Ce 掺杂 MnCo_2O_4 涂层在 850°C 下氧化 4 h 的界面结合情况
Fig.3 Interface bonding of MnCo_2O_4 coating, La-doped MnCo_2O_4 and Ce-doped MnCo_2O_4 coating oxidized at 850°C for 4 h

2 种元素共掺杂 Mn-Co 涂层能提高涂层的电导率、改善连接体的抗氧化性能, 其导电机理是通过促进八面体位置上不同价态 Mn 离子之间的电子跳跃, 从而增强电导率。由于关于共掺杂的研究较少, 因此对性能的影响还不能解释清楚, 如涂层的长期稳定性、2 种元素掺杂量对电导率的影响等。Thaheem 等^[64]在 SUS441 不锈钢上沉积 $\text{Mn}_{1.35}\text{Co}_{1.35}\text{Cu}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ 尖晶石涂层, 发现与未掺杂的 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 涂层相比, Cu、Y 共掺杂使 ASR 值和氧化膜的生长速率均降低了 1 个数量级。Masi 等^[65]通过高能球磨 (HEBM) 工艺制备了 $\text{MnCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ 尖晶石粉末, 发现 Cu 和 Fe 共掺杂在提高烧结性能和电导率的同时, 保持了与铁素体不锈钢的热膨胀相容性。

除了 Mn-Co 尖晶石掺杂, Cu-Mn 尖晶石电导率近些年也受到了广泛的关注。目前, 影响 Cu-Mn 尖晶石电导率的主要因素是尖晶石结构、空隙中的阳离子分布、掺杂等。Waluyo 等^[66]测试了 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ (x 为 1.0、1.2、1.4、1.5) 尖晶石的导电性能, 随着 x 的增加, 尖晶石电导率逐渐降低, $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ /Crofer 22 APU 的 ASR 值逐渐增大。Wei 等^[67]测试了 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ (x 为 0.8、1.0、1.1、1.3) 尖晶石空隙中的阳离子分布, 随着 x 的增大, 更多的 Cu 离子倾向于占据四面体位置; 随着温度的升高, Cu 离子在四面体-八面体位置之间发生迁移 (改变 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 活性对的浓度), 影响尖晶石的电导率。杨文等^[68]研究了 Cu-Mn-Ni 尖晶石的阳离子分布, 高温环境下, Cu 离子由氧八面体空隙移入氧四面体空隙 ($\text{Cu}_{\text{八面体}}^{+} + \text{Mn}_{\text{八面体}}^{4+} \rightarrow \text{Cu}_{\text{四面体}}^{2+} + \text{Mn}_{\text{八面体}}^{3+}$), 导致材料的电导率逐渐降低。Joshi 等^[69]在 Cu-Mn 尖晶石涂层中掺杂 Ni, 虽然 Ni 的掺杂降低

了其电导率 (与 MnCo_2O_4 的电导率相当), 但改善了涂层与基体的结合情况。张勇等^[70]在 Cu-Mn 尖晶石中掺杂 Y, Y 的掺杂使涂层结构更加致密, 从而有效提高了涂层的导电性能。

3 防护涂层制备方法

随着研究的深入, 防护涂层的制备技术得到广泛的应用和发展。常用的制备技术主要有溶胶-凝胶浸渍提拉法^[8,11]、丝网印刷法^[19,44]、电沉积法^[47,58,60]、溅射镀膜技术^[62-63]、热喷涂技术^[71-74]等。

溶胶-凝胶浸渍提拉法是将一定比例金属盐与有机配体混合搅拌, 形成溶胶, 然后将处理后的基体浸入溶胶中反复提拉, 再经过干燥工艺、高温烧结, 最终制得涂层。溶胶-凝胶浸渍提拉法的成本较低, 但涂层多孔, 与金属基体的黏附性较差^[8,11]。丝网印刷法是先制备符合要求的浆料, 然后将浆料放到丝网印版的上方, 在刮板压力的作用下浆料渗透丝网, 沉积在基体表面, 形成一定厚度的薄膜。丝网印刷法操作简单, 但是操作过程中气体会进入涂层与基体界面, 造成涂层的黏附性变差, 获得的涂层不够均匀^[19,44]。电沉积是利用电解原理, 在电流的作用下溶液中的金属离子在阴极还原, 并沉积在阴极表面, 形成其他金属或合金薄层的过程。电沉积制备的涂层与基体结合较好、致密度较高, 对于形状复杂的基体具有更好的覆盖率, 但在后续热处理过程中容易出现因金属涂层中元素的内扩散而导致的破裂氧化, 且难以精确控制化学计量比, 如 Mn-Co 尖晶石中 Co/Mn 的比率^[47,58,60]。溅射镀膜技术是利用高能粒子 (Ar^+) 轰击固体表面, 在与固体表面的原子或分子进行能量交换后, 原子或

分子从固体表面飞溅出来,沉积到基片表面形成薄膜的方法。溅射镀膜技术的工艺温度较低,与基底附着性较好,易控制,但是成本较高、沉积效率较低^[62-63]。

热喷涂是利用等离子焰流来加热熔化喷涂粉末,使熔化或半熔化的颗粒随高速气流喷射到基体表面,当熔融粒子撞击到基体表面时,会迅速地铺展、凝固,形成薄片,各颗粒依靠塑性变形而相互黏结,从而形成保护涂层。由于等离子喷涂具有焰流温度较高,喷涂材料适应面较广(特别适合喷涂高熔点材料),涂层密度较高,易于自动化,成本较低等优点,因而在 SOFC 领域得到了广泛的应用^[71,73-76]。目前,采用溶胶-凝胶浸渍提拉法、丝网印刷法等方法制备钙钛矿涂层和尖晶石涂层时,通常需要采用后续热处理以获得致密的高温阻 Cr 防护涂层,而热喷涂通过调整喷涂工艺参数,即可在不锈钢基体上直接制备出致密且与基体结合强度高的涂层。由于等离子喷涂在制备 Mn-Co 涂层的过程中存在尖晶石分解形成低电导率亚稳相的问题,因此通过再氧化处理,可恢复涂层的原始相结构,获得致密、稳定的 Mn-Co 防护涂层。Puranen 等^[57]在 Crofer 22 APU 上沉积 $\text{MnCo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ 涂层,详细探究了不同退火温度对尖晶石结构的影响,发现涂层在 800 °C 等温条件下能完全恢复尖晶石结构(见图 4)。胡莹珍等^[20]根据涂层贯通孔隙扩散进来的空气导致的压力差,测试了喷涂态和再氧化处理后涂层的气体泄漏率(依次为 1.66×10^{-13} 、 $9.38 \times 10^{-14} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$),发现再氧化处理使涂层的致密度明显提高。

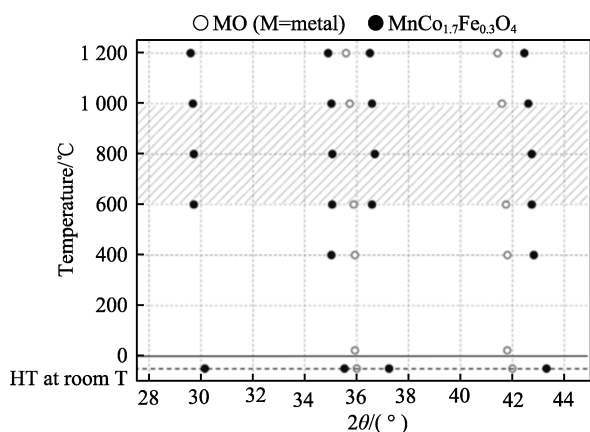


图4 $\text{MnCo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ 喷涂态涂层在不同退火温度下相组成和衍射峰峰位^[57]

Fig.4 Phase composition and diffraction peak position of $\text{MnCo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ sprayed coating at different annealing temperature^[57]

4 结语

采用导电/防护涂层保护连接体,能提高连接体的抗氧化性能,有效阻止 Cr 的挥发,但常用的防护涂层不能同时满足多方面的要求,且涂层的抗氧化性

能和长期稳定性能还需进一步验证。国内外学者通过制备双层结构稀土元素氧化物涂层,对钙钛矿和尖晶石涂层掺杂过渡金属元素或稀土元素进一步改善其性能。目前,掺杂改性对涂层性能的影响得到了较为广泛的研究,但针对与阴极接触的实际应用环境中的相关研究较少。另外,掺杂改性对涂层性能的影响不够系统,涂层制备方法、涂层成分、厚度、氧化时间等制备和测试条件不统一,在一定程度上阻碍了掺杂涂层在 SOFC 领域的应用。今后对防护涂层的研究应从深化涂层掺杂改性和研发新的涂层保护体系入手,实现整体性能的提高。另外,热喷涂技术成本低廉、效率高、性能好、易于实现工业化生产,是未来连接体防护涂层制备的重要研究方向之一。

参考文献:

- [1] 蔡浩,魏涛,高庆宇. 国内固体氧化物燃料电池主要研究团体及发展现状[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 9-11.
CAI Hao, WEI Tao, GAO Qing-yu. Development Status of SOFC Stacks and Systems and Domestic Main Research Groups[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(3): 9-11.
- [2] 常贵可,张金磊,郑春花,等. 国内固体氧化物燃料电池研究现状与展望[J]. 广州化工, 2019, 47(17): 14-16.
CHANG Gui-ke, ZHANG Jin-lei, ZHENG Chun-hua, et al. Research Status and Prospects of Domestic Solid Oxide Fuel Cells[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(17): 14-16.
- [3] 付长璟,张乃庆,孙克宁,等. SOFC 合金连接体材料的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(2): 123-126.
FU Chang-jing, ZHANG Nai-qing, SUN Ke-ning, et al. Progress of Metallic Interconnect Materials Used for SOFC[J]. Material Science and Technology, 2005, 13(2): 123-126.
- [4] 韩敏芳,李震,杜晓佳,等. 固体氧化物燃料电池合金连接体涂层材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 708-711.
HAN Min-fang, LI Zhen, DU Xiao-jia, et al. Development of Coating Materials on Alloy Interconnect in Solid Oxide Fuel Cell[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(S2): 708-711.
- [5] 张辉,王安祺,武俊伟. 固体氧化物燃料电池金属连接体保护膜层研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(5): 357-363.
ZHANG Hui, WANG An-qi, WU Jun-wei. Advances in Protective Coating for Sofc Metallic Interconnect[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(5): 357-363.
- [6] 陈鑫,韩敏芳,王忠利,等. 铬基合金连接体材料在固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S2): 642-644.

- CHEN Xin, HAN Min-fang, WANG Zhong-li, et al. Cr-Based Alloy Used as Interconnect in Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(S2): 642-644.
- [7] 金光熙, 杨莹, 马作军, 等. 固体氧化物燃料电池金属连接体研究中若干问题的探讨[J]. *吉林化工学院学报*, 2008, 25(3): 88-91.
- JIN Guang-xi, YANG Ying, MA Zuo-jun, et al. Discussion on some Problems about the Study of Metallic Interconnect for SOFC[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2008, 25(3): 88-91.
- [8] 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.
- [9] 曹希文, 张雅希, 林梅, 等. 固体氧化物燃料电池合金连接体表面改性研究进展[J]. *佛山陶瓷*, 2019, 29(10): 5-7.
- CAO Xi-wen, ZHANG Ya-xi LIN Mei, et al. Research Progress of Surface Modification of Alloy Connector in SOFC[J]. *Foshan Ceramics*, 2019, 29(10): 5-7.
- [10] YANG Zhen-guo. Recent Advances in Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells[J]. *International Materials Reviews*, 2008, 53(1): 39-54.
- [11] MAH J C W, MUCHTAR A, SOMALU M R, et al. Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: A Review on Protective Coating and Deposition Techniques[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(14): 9219-9229.
- [12] 卢凤双, 张建福, 华彬, 等. 固体氧化物燃料电池连接体材料研究进展[J]. *金属功能材料*, 2008, 15(6): 44-48.
- LU Feng-shuang, ZHANG Jian-fu, HUA Bin, et al. Progress of Interconnect Materials Used for Solid Oxide Fuel Cell[J]. *Metallic Functional Materials*, 2008, 15(6): 44-48.
- [13] 程继贵, 齐海涛, 何海根, 等. 中温固体氧化物燃料电池新型连接体材料的研制[J]. *材料热处理学报*, 2010, 31(12): 14-18.
- CHENG Ji-gui, QI Hai-tao, HE Hai-gen, et al. Development of Novel Interconnect Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2010, 31(12): 14-18.
- [14] 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.
- [15] 陈建林, 陈荐, 何建军, 等. 固体氧化物燃料电池铁素体不锈钢连接体的导电/保护涂层[J]. *材料导报*, 2012, 26(1): 133-136.
- CHEN Jian-lin, CHEN Jian, HE Jian-jun, et al. Protective/Conductive Coatings on Ferritic Stainless Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications[J]. *Materials Review*, 2012, 26(1): 133-136.
- [16] SHAIGAN Ni-ma, QU Wei, 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(6): 1529-1542.
- [17] HASSAN M A, MAMAT O B, MEHDI M. Review: Influence of Alloy Addition and Spinel Coatings on Cr-Based Metallic Interconnects of Solid Oxide Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(46): 25191-25209.
- [18] 卞刘振, 王丽君, 陈志远, 等. 涂层在固体氧化物燃料电池金属连接体中的应用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(11): 3030-3036.
- BIAN Liu-zhen, WANG Li-jun, CHEN Zhi-yuan, et al. Oxide Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Metallic Interconnects[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(11): 3030-3036.
- [19] 吴小芳, 张文强, 于波, 等. 固体氧化物燃料电池/电解池金属连接体涂层研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(6): 1555-1560.
- WU Xiao-fang, ZHANG Wen-qiang, YU Bo, et al. Research Progress on the Interconnect Coating Technology for the SOFC/SOEC[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(6): 1555-1560.
- [20] 胡莹珍, 李成新, 张山林, 等. Mn-Co 尖晶石涂层对铁素体不锈钢的高温防护[J]. *热喷涂技术*, 2017, 9(3): 8-20.
- HU Ying-zhen, LI Cheng-xin, ZHANG Shan-lin, et al. Mn-Co Spinel Coating for Protection of Ferritic Stainless Steel from High-Temperature Oxidation[J]. *Thermal Spray Technology*, 2017, 9(3): 8-20.
- [21] SAEIDPOUR F, ZANDRAHIMI M, EBRAHIMIFAR H. Evaluation of Pulse Electroplated Cobalt/Yttrium Oxide Composite Coating on the Crofer 22 APU Stainless Steel Interconnect[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 3157-3169.
- [22] CABOURO G, CABOCHE G, CHEVALIER S, et al. Opportunity of Metallic Interconnects for ITSOFC: Reactivity and Electrical Property[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(1): 39-44.
- [23] QU Wei, JIAN Li, IVEY D G, et al. Yttrium, Cobalt and Yttrium/Cobalt Oxide Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnects[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 335-350.
- [24] JUN J, KIM D, JUN J. Effects of REM Coatings on Electrical Conductivity of Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications[J]. *ECS Transactions*, 2007, 7(1): 2385-2390.
- [25] PICCARDO P, AMENDOLA R, FONTANA S, et al. Interconnect Materials for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(4): 545-551.
- [26] TAN K H, RAHMAN H A, TAIB H. Coating Layer and

- Influence of Transition Metal for Ferritic Stainless Steel Interconnector Solid Oxide Fuel Cell: A Review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(58): 30591-30605.
- [27] 张卫伟, 詹肇麟. 涂层材料在固体氧化物电池金属连接体上的应用[J]. 热加工工艺, 2013, 42(10): 27-30.
ZHANG Wei-wei, ZHAN Zhao-lin. Application of Coating on Solid Oxide Fuel Cell Metallic Interconnect[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(10): 27-30.
- [28] 华斌, 张建福, 卢凤双, 等. LaCoO_3 涂层对 SUS 430 合金连接体中温氧化行为的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(5): 605-609.
HUA Bin, ZHANG Jian-fu, LU Feng-shuang, et al. Effect of LaCoO_3 Coating on the Intermediate Temperature Oxidation Behavior of SUS 430 Metallic Interconnect[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(5): 605-609.
- [29] DA CONCEIÇÃO L, DESSEMOND L, DJURADO E, et al. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Coated SS444 Alloy by Dip-Coating Process for Metallic Interconnect Supported Solid Oxide Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 159-167.
- [30] SHONG W J, LIU C K, CHEN Chen-yin, et al. Effects of Lanthanum-Based Perovskite Coatings on the Formation of Oxide Scale for Ferritic SOFC Interconnect[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 127(1/2): 45-50.
- [31] 杜亚雷, 于洁, 邹成鸿, 等. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的电学性能及氧非化学计量研究[J]. 材料导报, 2010, 24(S1): 349-351.
DU Ya-lei, YU Jie, ZOU Cheng-hong, et al. Electrical Property and Oxygen Nonstoichiometry of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.95-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Materials Review, 2010, 24(S1): 349-351.
- [32] DING Xi-feng, LIU Ying-jia, GAO Ling, et al. Synthesis and Characterization of Doped LaCrO_3 Perovskite Prepared by EDTA-Citrate Complexing Method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 458(1/2): 346-350.
- [33] MONTERO X, JORDÁN N, PIRÓN-ABELLÁN J, et al. Spinel and Perovskite Protection Layers between Crofer 22 APU and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ Cathode Materials for SOFC Interconnects[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(1): B188.
- [34] BASU R N, TIETZ F, TELLER O, et al. $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ as a Cathode Contact Material for Solid Oxide Fuel Cells[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003, 7(7): 416-420.
- [35] JIANG San ping. Development of Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Perovskite Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells-a Review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(14): 7448-7493.
- [36] PALCUT M, MIKKELSEN L, NEUFELD K, et al. Improved Oxidation Resistance of Ferritic Steels with LSM Coating for High Temperature Electrochemical Applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(9): 8087-8094.
- [37] DA CONCEIÇÃO L, DESSEMOND L, DJURADO E, et al. Thin Films of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ Dip-Coated on Fe-Cr Alloys for SOFC Metallic Interconnect[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(35): 15335-15347.
- [38] MASI A, FRANGINI S, PUMIGLIA D, et al. LaFeO_3 Perovskite Conversion Coatings Grown on a 13Cr Ferritic Stainless Steel: A Corrosion Degradation Study in Simulated Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Interconnect Conditions at 700 °C[J]. Materials and Corrosion, 2017, 68(5): 536-545.
- [39] ARDIGO M R, POPA I, CHEVALIER S, et al. Effect of Coatings on a Commercial Stainless Steel for SOEC Interconnect Application in Anode Atmosphere[J]. ECS Transactions, 2013, 57(1): 2301-2311.
- [40] PARK S, KUMAR S, NA H, et al. Effects of Silver Addition on Properties and Performance of Plasma Sprayed $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Interconnect Layer[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5/6): 708-714.
- [41] FU Chang-jing, SUN Ke-ning, ZHOU De-rui. Effects of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Protective Coatings on SOFC Metallic Interconnects[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(3): 320-326.
- [42] LEE S, CHU Chun-lin, 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.
- [43] FARNOUSH H R, ABDOLI H, BOZORGMEHRI S. Cu-Doped Nano- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Protective Coatings on Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell Application[J]. Procedia Materials Science, 2015, 11: 628-633.
- [44] 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.
- [45] YOU Peng-fei, ZHANG Xue, ZHANG Hai-liang, et al. Oxidation Behavior of NiFe_2O_4 Spinel-Coated Interconnects in Wet Air[J]. Oxidation of Metals, 2018, 90(3/4): 499-513.
- [46] ZHAO Qing-qing, GENG Shu-jiang, CHEN Gang, et al. Influence of Preoxidation on High Temperature Behavior of NiFe_2 Coated SOFC Interconnect Steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(26): 13744-13756.
- [47] SABATO A G, MOLIN S, JAVED H, et al. In-Situ Cu-Doped MnCo-Spinel Coatings for Solid Oxide Cell Interconnects Processed by Electrophoretic Deposition[J]. Ceramics International, 2019, 45(15): 19148-19157.
- [48] 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]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 225: 227-238.

- [49] CHEN Guo-yi, XIN Xian-shuang, LUO Ting, 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.
- [50] XU Yan-jie, WEN Zhao-yin, WANG Shao-rong, et al. Cu Doped Mn-Co Spinel Protective Coating on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1): 561-564.
- [51] XIAO Jin-hua, ZHANG Wen-ying, XIONG Chun-yan, et al. Oxidation Behavior of Cu-Doped MnCo_2O_4 Spinel Coating on Ferritic Stainless Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(22): 9611-9618.
- [52] BRYLEWSKI T, KRUK A, BOBRUK M, et al. Structure and Electrical Properties of Cu-Doped Mn-Co-O Spinel Prepared via Soft Chemistry and Its Application in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Interconnects[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 333: 145-155.
- [53] MASI A, BELLUSCI M, MCPHAIL S J, et al. Cu-Mn-Co Oxides as Protective Materials in SOFC Technology: The Effect of Chemical Composition on Mechanochemical Synthesis, Sintering Behaviour, Thermal Expansion and Electrical Conductivity[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(2): 661-669.
- [54] THUBLAOR T, CHANDRA-AMBHORN S. High Temperature Oxidation and Chromium Volatilisation of AISI 430 Stainless Steel Coated by Mn-Co and Mn-Co-Cu Oxides for SOFC Interconnect Application[J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108802.
- [55] TALIC B, MOLIN S, WIIK 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] TALIC B, HENDRIKSEN P V, WIIK K, et al. Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Fe and Cu Doped MnCo_2O_4 Spinel[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 326: 90-99.
- [57] PURANEN J, PIHLATIE M, LAGERBOM J, et al. Post-Mortem Evaluation of Oxidized Atmospheric Plasma Sprayed Mn-Co-Fe Oxide Spinel Coatings on SOFC Interconnectors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(30): 17284-17294.
- [58] ZANCHI E, TALIC B, SABATO A G, et al. Electro-phoretic Co-Deposition of Fe_2O_3 and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$: Processing and Oxidation Performance of Fe-Doped Mn-Co Coatings for Solid Oxide Cell Interconnects[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(13): 3768-3777.
- [59] LIU Ying-jia, KUMAR C J D, FERGUS J W. Electrical Properties of Transition Metal-Doped (Mn, Co) $_3\text{O}_4$ Spinels and Their Interaction with Chromia for SOFC Interconnect Coatings[J]. *ECS Transactions*, 2012, 45(1): 421-427.
- [60] ZHU J H, LEWIS M J, DU S W, et al. CeO_2 -Doped (Co, Mn) $_3\text{O}_4$ Coatings for Protecting Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Alloys[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 596: 179-184.
- [61] YANG Zhen-guo, XIA Guan-guang, NIE Zi-min, et al. Ce-Modified (Mn, Co) $_3\text{O}_4$ Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(8): B140.
- [62] TSENG H P, YUNG T Y, LIU C K, et al. Oxidation Characteristics and Electrical Properties of La- or Ce-Doped MnCo_2O_4 as Protective Layer on SUS441 for Metallic Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(22): 12555-12564.
- [63] GAVRILOV N V, IVANOV V V, KAMENETSKIKH A S, et al. Investigations of Mn-Co-O and Mn-Co-Y-O Coatings Deposited by the Magnetron Sputtering on Ferritic Stainless Steels[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1252-1258.
- [64] THAHEEM I, JOH D W, NOH T, et al. Highly Conductive and Stable $\text{Mn}_{1.35}\text{Co}_{1.35}\text{Cu}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ Spinel Protective Coating on Commercial Ferritic Stainless Steels for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(8): 4293-4303.
- [65] MASI A, BELLUSCI M, MCPHAIL S J, et al. The Effect of Chemical Composition on High Temperature Behaviour of Fe and Cu Doped Mn-Co Spinels[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(2): 2829-2835.
- [66] WALUYO N S, PARK B K, LEE S B, et al. (Mn, Cu) $_3\text{O}_4$ -Based Conductive Coatings as Effective Barriers to High-Temperature Oxidation of Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(2): 445-452.
- [67] WEI Ping, BIERINGER M, CRANSWICK L M D, et al. In Situ High-Temperature X-Ray and Neutron Diffraction of Cu-Mn Oxide Phases[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(4): 1056-1064.
- [68] 杨文, 杨邦朝. 阳离子分布对尖晶石型热敏陶瓷电性能的影响[J]. *功能材料*, 2000, 31(5): 513-515.
- YANG Wen, YANG Bang-chao. Correlation between Cation Distribution and Electrical Property in Spinel Ceramic Thermistor[J]. *Journal of Functional Materials*, 2000, 31(5): 513-515.
- [69] JOSHI S, PETRIC A. Nickel Substituted CuMn_2O_4 Spinel Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(8): 5584-5589.
- [70] 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.