

研究综述

# SOFCs 金属连接体表面改性 Mn-Co 尖晶石涂层研究现状

张勇, 李强, 伍彩虹, 符明君, 马江, 孙也泽谋

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064)

**摘要:** Fe-Cr 铁素体不锈钢是中低温固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 的理想连接体材料, 但在高温有氧环境中表面易被氧化, 且会引起阴极“Cr 毒化”现象, 致使电池工作效率降低。Mn-Co 尖晶石因其较高的高温导电性和抗氧化性, 被广泛应用于连接体保护涂层以提高连接体的抗氧化性, 并减少 Cr 的扩散。但 Mn-Co 尖晶石涂层在长期服役过程中仍存在 Cr 元素扩散导致  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层不断增厚、涂层导电性能下降的现象, 研究发现通过对 Mn-Co 尖晶石涂层进行掺杂改性可有效改善上述问题。本文结合近年来 Mn-Co 尖晶石涂层研究进展, 简述了典型的 Mn-Co 尖晶石晶体结构及其导电机制, 总结了改性元素在 Mn-Co 尖晶石中可能的掺杂位点及对尖晶石晶体结构的影响, 重点阐述了稀土元素 Y、La、Ce, 以及过渡族元素 Cu、Fe 改性对 Mn-Co 尖晶石涂层抗氧化性、导电性、黏附性, 以及热膨胀系数相容性的影响, 详述了改性元素作用机理, 总结对比了不同元素对 Mn-Co 尖晶石涂层改性的侧重点。最后, 对当前研究中 Mn-Co 尖晶石涂层存在的问题及今后改性 Mn-Co 尖晶石涂层的研究方向进行了展望。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; Fe-Cr 铁素体不锈钢; Mn-Co 尖晶石涂层; 改性机理; 导电性; 抗氧化性

**中图分类号:** TG147 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0001-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.001

## Research Progress of Modified Mn-Co Spinel Coating of SOFCs Metal Interconnect

ZHANG Yong, LI Qiang, WU Cai-hong, FU Ming-jun, MA Jiang, SUN Ye-ze-mou

(School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**ABSTRACT:** Fe-Cr ferrite stainless steel is an ideal material for the interconnects of low and medium temperature solid oxide fuel cells (SOFCs), but its surface is easily oxidized in the high temperature aerobic environment and can cause "Cr poisoning" of the cathode, resulting in the reduction of cell efficiency. Mn-Co spinel is widely used as protective coatings for the interconnects to improve the oxidation resistance of the interconnects and reduce the diffusion of Cr. However, in the long-term service process of the Mn-Co spinel coating, there is still a phenomenon that the diffusion of Cr element leads to the continuous thickening of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  transition oxide layer and the decrease of the electrical conductivity of the

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2022-09-08

Received: 2022-05-31; Revised: 2022-09-08

基金项目: 陕西省科技计划 (2020GY-278; 2020ZDLGY12-07); 国家自然科学基金 (51301023); 国家级大学生创新创业训练计划 (S202110710094)

**Fund:** Science and Technology Program of Shaanxi Province (2020GY-278; 2020ZDLGY12-07); The Natural Science Foundation of China (51301023); The National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (S202110710094).

引文格式: 张勇, 李强, 伍彩虹, 等. SOFCs 金属连接体表面改性 Mn-Co 尖晶石涂层研究现状[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 1-9.

ZHANG Yong, LI Qiang, WU Cai-hong, et al. Research Progress of Modified Mn-Co Spinel Coating of SOFCs Metal Interconnect[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 1-9.

coating. It is found that the above problems can be effectively improved by doping modification of Mn-Co spinel coatings. In this study, based on the research progress of Mn-Co spinel coating in recent years, the typical Mn-Co spinel crystal structure and its conduction mechanism were briefly described, and the possible doping sites of modified elements in Mn-Co spinel and their effects on the crystal structure of spinel were summarized. The effects of the modification of rare earth elements Y, La, Ce and transition group elements Cu and Fe on the oxidation resistance, electrical conductivity, adhesion and thermal expansion coefficient compatibility of Mn-Co spinel coatings were emphatically expounded, and the mechanism of modification elements was summarized. The focus of different elements on the modification of Mn-Co spinel coatings was summarized and compared. Finally, the problems existing in the Mn-Co spinel coating in the current research and the research direction of the modified Mn-Co spinel coating in the future were prospected.

The doping of rare earth elements in the Mn-Co spinel coating can improve the denseness of the coating and reduce the thickness of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  transition oxide layer, thereby improving the electrical conductivity and oxidation resistance of the interconnects. In addition, the doping of rare earth elements in the coating can inhibit the formation of defects at the oxide/substrate interface and improve the bond strength between the coating and the substrate. Therefore, rare earth elements have a dramatic improvement on the oxidation resistance, electrical conductivity and adhesion of coating. Fe doping into Mn-Co spinel can make its coefficient of thermal expansion more compatible with the ferrite stainless steel substrate, but reduce the conductivity of the coating. Doping Cu in the coating can significantly enhance its electrical conductivity, and the Cu elements can stabilize the spinel crystal structure and prevent the structural transformation from causing large thermal stress caused by the structural transformation which leads to the cracking of the coating.

In the current study, the results of the mechanism of Y, La and Ce in Mn-Co spinel coatings are roughly the same, but the mechanism of rare earth elements in Mn-Co spinel coatings lacks a clear understanding compared to Cu and Fe doped Mn-Co spinel coatings. Therefore, the construction of the theoretical model of rare earth doping is still the focus of research to be solved in the coming period of time. The mechanism of action of Cu and Fe doping in Mn-Co spinel coatings and the effect of coating properties become clearer, but Cu and Fe doping can only solve the electrical conductivity and coefficient of thermal expansion of the coatings, respectively. Therefore, the development of new modification means or new coating preparation processes to simultaneously improve the electrical conductivity and coefficient of thermal expansion matching of Mn-Co spinel coatings is also one of the difficulties to be overcome in the research.

**KEY WORDS:** solid oxide fuel cells; Fe-Cr ferrite stainless steel; Mn-Co spinel coatings; modification mechanism; conductivity; oxidation resistance

固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) 作为 1 种新型能量转换装置, 具有能量转换效率高、污染小, 以及燃料适应性强等优点, 从而引起了广泛关注<sup>[1-2]</sup>。但 SOFCs 单电池输出功率较低, 需采用连接体将若干单电池串联或并联组成电堆以满足实际应用需求。与其他金属材料连接体相比, Fe-Cr 铁素体不锈钢连接体具有导电导热性好、加工简便, 以及制造成本低等优点, 是目前应用最广泛的连接体材料之一。当 Fe-Cr 铁素体不锈钢连接体长期运行于高温电堆环境下时, 连接体中的 Cr 元素会向外扩散与 O 结合在连接体表面生成含 Cr 氧化层并不断生长引起电池组电阻增加, 且 Cr 元素的挥发会使阴极产生“Cr 毒化”现象, 严重影响连接体的导电性和稳定性<sup>[3-5]</sup>。目前, 解决上述问题的主要方法是在金属连接体表面制备高温抗氧化涂层进行保护。迄今为止, 已经开发出众多可用于连接体涂层的材料, 如反应性元素及其氧化物涂层、稀土钙钛矿涂层、

MAICrYO 涂层, 以及尖晶石氧化物涂层等<sup>[6-7]</sup>。与其他类型涂层相比, 尖晶石氧化物涂层因其较高的电导率 (如表 1 所示) 和出色的抑制 Cr 扩散能力而备受关注。近年来, 国内外研究人员对尖晶石涂层的研究主要集中在 Mn-Co<sup>[8-10]</sup>、Cu-Mn<sup>[11-13]</sup>、Ni-Fe<sup>[14-15]</sup>、Ni-Mn<sup>[16-17]</sup>, 以及 Cu-Fe<sup>[18-21]</sup>等体系上, 其中 Mn-Co 尖晶石更因其较高电导率及其与金属连接体之间良

表 1 800 °C 下部分常见的尖晶石电导率<sup>[7]</sup>  
Tab.1 Electrical conductivity of some common spinels at 800 °C<sup>[7]</sup>

Spinel oxide coatings	Electrical conductivity/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	225(750 °C)
$\text{MnCo}_2\text{O}_4$	60
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	9.1
$\text{NiMn}_2\text{O}_4$	1.4
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0.26

好的热膨胀相容性而被广泛研究应用,但在长期服役过程中仍面临 Cr 元素扩散导致的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层不断增厚、导电性能下降等诸多问题,无法满足长期工作需求<sup>[22]</sup>。为了解决上述问题,研究人员通过对 Mn-Co 尖晶石涂层进行元素掺杂以期进一步提高涂层的抗氧化性和导电性等性能。本文结合近年来 Mn-Co 尖晶石涂层的研究进展,重点阐述了不同元素改性对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响及作用机理,展望了今后改性 Mn-Co 尖晶石涂层的研究方向。

1 Mn-Co 尖晶石晶体结构特征

目前研究最为广泛的 Mn-Co 尖晶石通式为  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $1 < x < 3$ )。晶体结构示意图,见图 1。尖晶石四面体位点均由  $\text{Co}^{2+}$  占据,八面体位点则同时存在于  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ ,以及  $\text{Mn}^{4+}$ <sup>[23]</sup>。由于  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $1 < x < 3$ ) 尖晶石的八面体位点上存在双混合价离子,同时其导电机制是通过  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  电子对之间的电子跳跃进行<sup>[24-25]</sup>,因此研究人员考虑通过对 Mn-Co 尖晶石八面体位点掺杂多价态元素 Cu 来增加导电电子对浓度以进一步提高其电导率。同时研究表明,Mn-Co 尖晶石中八面体位点元素之间价态差异较大,尖晶石具有较高的热膨胀系数(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)<sup>[26]</sup>,因此还可通过对八面体位点掺杂较高价态  $\text{Fe}^{3+}$  从而取代  $\text{Co}^{2+}$ ,以此减小八面体位点元素间的价态差,从而降低尖晶石的 CTE。除此之外,在掺杂稀土元素后,稀土元素通过晶界偏聚<sup>[27-28]</sup>或固溶效应<sup>[29]</sup>会使  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层生长速率降低,涂层抗氧化性能及导电性能也相应得到改善。

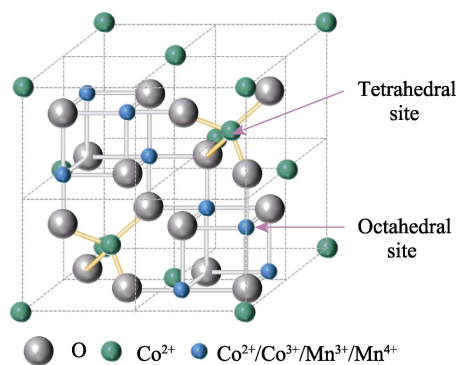


图 1  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $1 < x < 3$ ) 晶体结构示意图  
Fig.1 Schematic diagram of the crystal structure of  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $1 < x < 3$ )

2 稀土元素掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响

研究表明,通过在铁素体不锈钢连接体中添加少量稀土元素(如 Y、Ce、La, 以及 Hf 等)或添加少

量其自身的氧化物能够提高连接体材料的高温抗氧化性,从而大幅改善氧化层与连接体之间的结合强度<sup>[30-31]</sup>。基于稀土对连接体的显著改性效果,研究人员通过在 Mn-Co 尖晶石涂层中掺杂稀土以提高涂层的抗氧化性能、导电性能,以及结合性能。

2.1 Y 掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响

GAVRILOV 等<sup>[32]</sup>通过磁控溅射法分别在 Crofer 22APU 和 AISI430 基体表面制备了 Y 掺杂的 Mn-Co 尖晶石涂层,研究了 Y 掺杂对涂层抗氧化性能和导电性能的影响。氧化测试表明,在 Mn-Co 尖晶石涂层中添加 Y 能够显著降低试样的高温氧化速率,且随着 Y 含量的增加涂层抗氧化性随之提高,AISI430 和 Crofer 22APU 试样的氧化速率分别降低了 96%和 88%左右(如表 2 所示)。Y 掺杂 AISI430 涂层试样的 ASR (Area Square Resistance, ASR) 比未掺杂涂层试样的 ASR 低 30%,而涂层的导电性能显著提高。THAHEEM 等<sup>[33]</sup>采用丝网印刷法在 SUS441 不锈钢基体表面制备了 Cu 和 Y 共掺杂的  $\text{Mn}_{1.35}\text{Co}_{1.35}\text{Cu}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$  (MCCuY) 涂层,研究发现 MCCuY 涂层试样 ASR 仅为  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  (MCO) 涂层试样 ASR 的 1/8 左右,并且在 650 °C 下氧化 1 000 h 以上试样 ASR 未发生明显升高,表现出优异的稳定性。此外,长期氧化测试表明,MCCuY 涂层试样的氧化层生长速率仅为 MCO 涂层试样的 1/10,抗氧化性得到明显增强。XIN 等<sup>[34-35]</sup>采用尖晶石粉末还原技术结合浆料涂敷工艺在 Crofer 22 APU 基体表面制备了  $\text{Mn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$  涂层,研究表明,在经历室温至 800 °C 的 7~10 次热循环且长达 538 h 以上的高温氧化测试后,涂层试样 ASR 仍  $< 4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,这明显低于无涂层试样的 ASR,表明  $\text{Mn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_4$  涂层具有优异的导电性能和长期稳定性。

表 2 Crofer 22 APU 和 AISI 430 表面不同 Y 掺杂量的 Mn-Co 尖晶石涂层试样氧化速率常数  $k_g$ <sup>[32]</sup>

Tab.2 Oxidation rate constant  $k_g$  of Mn-Co spinel coating with different Y contents on Crofer 22 APU and AISI430<sup>[32]</sup>

Alloys	Coatings	$k_g/(\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$	$K_g/k_g$
Crofer 22 APU	Uncoated	$5.6 \times 10^{-14}$	1
	MCO	$1.3 \times 10^{-14}$	4.3
	MYCO001	$1.0 \times 10^{-14}$	5.1
	MYCO01	$8.3 \times 10^{-15}$	6.7
	MYCO	$6.5 \times 10^{-15}$	8.6
AISI430	Uncoated	$6.4 \times 10^{-14}$	1
	MCO	$9.3 \times 10^{-15}$	6.9
	MYCO	$2.3 \times 10^{-15}$	27.8

MCO、MYCO、MYCO01 以及 MYCO001 原子百分比分别为 Mn : Co=1 : 2、Mn : Co : Y=1 : 2 : 0.1、Mn : Co : Y=1 : 2 : 0.01、Mn : Co : Y=1 : 2 : 0.001

2.2 La 掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响

GUO 等<sup>[36]</sup>在 430SS 基体表面制备了 La 掺杂的

Mn-Co 尖晶石涂层,其表层由  $\text{Co}_3\text{O}_4$  组成,次表层为富 Mn 氧化物,经  $750\text{ }^\circ\text{C}$  氧化 100 h 后发现,涂层结构致密,与基体结合良好。在氧化层/基体界面检测到 Cr 富集,但涂层中的 Cr 含量较低,说明 La 掺杂的 Mn-Co 尖晶石涂层可作为 Cr 向阴极扩散的屏障。TSENG 等<sup>[37]</sup>研究了 SUS441 基体表面  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 、La 掺杂的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层,结果表明,掺杂 La 可以细化  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  晶粒。在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  下氧化 4 h 后,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层试样生成了厚度为  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  的弯曲氧化层和内部多孔层,而 La- $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层试样氧化层均匀连续且厚度仅为  $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ,表明 La 的掺杂对 Cr 的扩散以及裂纹和孔洞的形成均具有良好的抑制效果。

### 2.3 Ce 掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响

YANG 等<sup>[38]</sup>采用料浆烧结法在 T441 不锈钢表面制备了 Ce 掺杂的  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  涂层,在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  下氧化 1 000 h 后发现,  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  涂层及其下方生长的氧化层产生弯曲现象,并且沿氧化层/基体界面发生分离,但  $\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{1.475}\text{Co}_{1.475}\text{O}_4$  涂层和其下方生长的氧化层与基体结合良好,沿氧化层/基体界面无裂纹萌生,表现出更好的稳定性。MOSAVI 等<sup>[39]</sup>采用电沉积法在 AISI430 基体上制备了 Mn-Co-CeO<sub>2</sub> 复合涂层,循环氧化测试结果表明, Mn-Co-CeO<sub>2</sub> 涂层具有良好的抗开裂和抗剥落性能。此外,在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温氧化 200 h 后,测得 Mn-Co-CeO<sub>2</sub> 涂层试样和无涂层试样的 ASR 分别为  $12.4\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  和  $38.7\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,表明掺杂 CeO<sub>2</sub> 的 Mn-Co 尖晶石涂层提高了 AISI430 基体的高温导电性能。LEWIS<sup>[40]</sup>通过复合电沉积制备了 CeO<sub>2</sub> 掺杂的  $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$  涂层。研究发现,涂层试样经  $800\text{ }^\circ\text{C}$  氧化 250 h 后,  $\text{CeO}_2$ -(Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 涂层试样增重明显 < (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 涂层试样。经导电性能测试发现, (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 涂层试样 ASR 约为  $14\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,而  $\text{CeO}_2$ -(Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 涂层试样 ASR 仅为  $7.5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  左右,表明在 (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 涂层中掺杂 CeO<sub>2</sub> 可以有效改善其高温抗氧化性能和导电性能。

稀土改性 Mn-Co 尖晶石涂层作用机理以图 2 进行说明。如图 2a 所示,在高温环境下不锈钢基体中的 Cr 向外扩散至基体表面与 O 反应形成较厚的含 Cr 氧化层,含 Cr 氧化层在一定程度上能避免氧气与基体的直接接触。然而随着氧化时间的延长,基体中大量的 Cr 仍会向外扩散使得导电性能较差的含 Cr 氧化层继续生长,从而导致氧化层/基体界面处应力增大并形成微裂纹,且 Cr 的扩散容易导致氧化层/基体界面产生空位,空位进一步合并形成孔洞,使得氧化层黏附性降低<sup>[41]</sup>,这会严重影响 SOFCs 的性能。在基体表面制备 Mn-Co 尖晶石涂层可以在一定程度上减缓 Cr 的向外扩散以及 O 的向内扩散,与氧化后合金基体表面的含 Cr 氧化层相比, Mn-Co 尖晶石涂层试样中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层厚度及孔洞裂纹明显减少(如图 2b 所示)。但在长期氧化过程中,基体与涂层之间仍会形成较厚,且导电性能较差的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层,存在会使涂层与基体的结合力降低。

与未改性的 Mn-Co 尖晶石涂层相比,稀土掺杂 Mn-Co 尖晶石涂层试样在长期氧化过程中生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层明显更薄,涂层中的缺陷进一步减少(见图 2c)。这是因为稀土元素与氧气结合生成的稀土氧化物受到热力学能量最低原理限制而偏聚在晶界处<sup>[42]</sup>,改变了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的生长机制,即由 Cr 向外扩散生长变为由 O 主导的向内扩散生长<sup>[27-28]</sup>。另一方面,稀土原子会固溶于 Mn-Co 尖晶石晶体结构中(见图 2c),形成较多形核点,细化了晶粒,同时减少了涂层中的微孔数量,使得涂层更加致密<sup>[29]</sup>,从而进一步抑制了 Cr 的向外扩散和 O 的向内扩散,致使  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层生长速率显著降低。而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层厚度是影响连接体 ASR 最重要的因素<sup>[39,43-45]</sup>,因此涂层中掺杂稀土后在抑制  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  生长的基础上改善了涂层的高温导电性能。由图 2 可进一步看出,掺杂稀土元素后,过渡氧化层与基体间的孔洞裂纹明显减少,氧化层与基体之间的结合性能显著增强<sup>[46-47]</sup>。这一方面是由于稀土元素会导致离子传输机制改变,

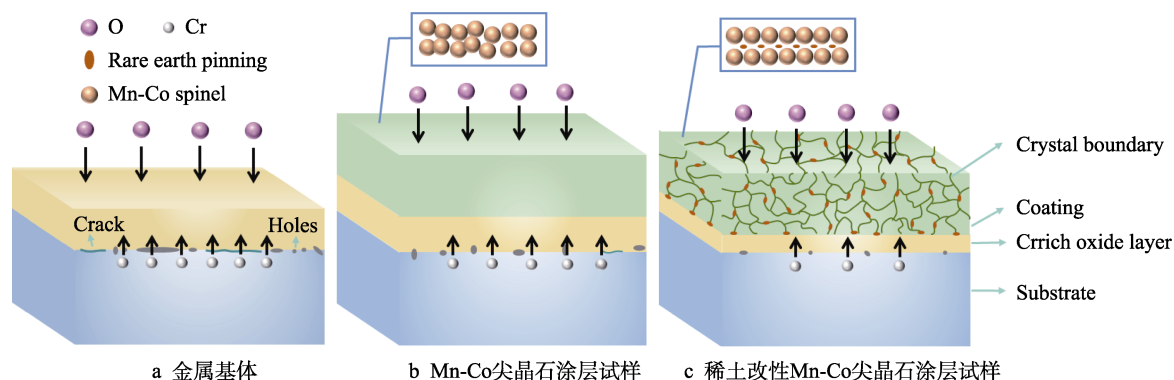


图2 稀土改性 Mn-Co 尖晶石涂层作用机制: (a) 金属基体, (b) Mn-Co 尖晶石涂层试样, (c) 稀土改性 Mn-Co 尖晶石涂层试样

Fig.2 Action mechanism of RE-modified Mn-Co spinel coating: a) metal substrate; b) Mn-Co spinel coated substrate; c) RE-doped Mn-Co spinel coated substrate



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  层由向外生长占优变为向内生长占优, 氧化层与基体之间的孔洞被向内生长的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  所填充, 孔洞的尺寸和数量大幅减少, 此外, 稀土元素的存在阻碍了涂层与基体之间元素相互扩散, 进一步抑制了孔洞的形成<sup>[43]</sup>。另一方面,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层厚度的减少会使氧化层与基体界面处变形程度减小, 从而产生的应力减少, 抑制了裂纹的形成及扩展<sup>[48]</sup>。因此, 上述孔洞及裂纹的减少使得氧化层与基体之间接触面积增大, 黏附性得到增强。

### 3 过渡族金属元素掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响

除掺杂稀土元素外, 对过渡族金属元素掺杂的 Mn-Co 尖晶石涂层的研究也日渐增多。为了改善涂层的各项性能, 适应涂层的实际需求, 常掺杂 Cu、Fe 等元素改善涂层性能。以下分别介绍掺杂上述元素对 Mn-Co 尖晶石涂层性能的影响。

#### 3.1 Fe 掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响

ZANCHI 等<sup>[49]</sup>通过电泳沉积法分别在 Crofer 22 APU 和 AISI441 基体表面制备了  $10\text{FeMCO}$  (90 wt%  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ , 10 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 涂层, 经 750 °C 氧化 3200 h 后发现, 掺杂 Fe 的 Mn-Co 尖晶石涂层对基体中 Cr 的扩散起到明显的阻挡作用, 从而使得氧化层厚度减小。如图 3 所示, 基体中的 Cr 倾向于向外扩散至涂层中, 而  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  对尖晶石中八面体位点均具有极强的偏好, 这表明  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在晶体结构中占据相同位置的趋势对阻止 Cr 的进一步扩散具有积极作用。BEDNARZ 等<sup>[50]</sup>采用电泳沉积法在 Crofer 22 H 表面制备了  $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  两种尖晶石涂层, 并研究了高温氧化后的性能。研究发现,  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  涂层晶粒尺寸为 3~20  $\mu\text{m}$ , 而  $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  涂层晶粒尺寸仅为 1~10  $\mu\text{m}$ , 表明掺杂 Fe 可以细化  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  尖晶石晶粒。  $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  涂层与基体之间的氧化层厚度为 0.3~2.2  $\mu\text{m}$ , 低于未改性涂层试样的氧化层厚度 (2.1~3.7  $\mu\text{m}$ ), 表明改性涂层对 Cr 和 O 扩散的阻挡效果更显著。WANG 等<sup>[51]</sup>利用固态反应将  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成了  $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4$  尖晶石, 并研究了 Fe 掺杂对涂层 CTE 以及反应层生长速率的影响。结果表明, 与  $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$  尖晶石 CTE 相比,  $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4$  尖晶石 CTE ( $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 与铁素体不锈钢基体 CTE ( $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 更加匹配。此外,  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  涂层试样反应层的厚度约为  $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4$  涂层的 1.5~2.5 倍, 表明改性涂层与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层之间的反应速率显著降低, 从而减小了涂层剥落的风险。TALIC 等<sup>[52]</sup>合成了  $\text{MnCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5$ ) 粉末, 重点研究了 Fe 含量对 Mn-Co 尖晶石涂层 CTE 和导电性能影响。研

究发现, 随着 Fe 含量的增加, 涂层 CTE 几乎呈线性下降, 电导率也呈现出下降的趋势。800 °C 环境下,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  电导率为  $89 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 而  $\text{MnCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  的电导率仅为  $31 \text{ S/cm}$ 。

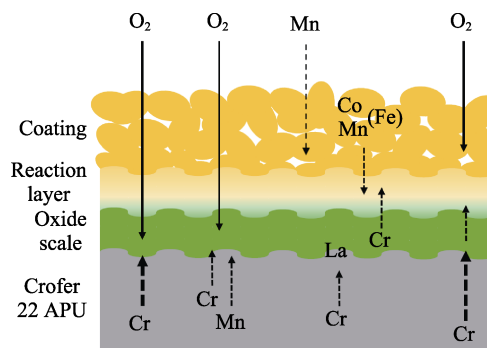


图 3 750 °C 氧化过程中界面处元素扩散、反应和氧化机制示意图<sup>[49]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of mechanism of element diffusion, reactivity and oxidation at the interface during oxidation at 750 °C<sup>[49]</sup>

连接体长期服役过程中产生的应力聚集会导致涂层开裂或剥落, 因此提高涂层和基体之间的 CTE 相容性是避免应力产生的关键。研究表明<sup>[52-53]</sup>, 在 Mn-Co 尖晶石涂层中掺杂 Fe 可以降低涂层的 CTE, 这是由于涂层的 CTE 与尖晶石晶体结构中的阳离子分布和价态差存在关系, 当尖晶石中八面体位点元素之间价态差异较大时, 尖晶石具有较高的 CTE<sup>[26]</sup>。如图 4 所示,  $\text{Fe}^{3+}$  进入尖晶石中会优先占据八面体位点取代  $\text{Co}^{2+}$ , 减少了八面体位点上  $\text{Co}^{2+}$  数量, 从而减少了元素间的价态差, 使涂层 CTE 降低。但 Fe 的掺杂会使 Mn-Co 尖晶石电导率降低, 这是由于 Mn-Co 尖晶石导电机理是通过八面体位点上  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  电子对之间的电子跳跃进行, 当  $\text{Fe}^{3+}$  产生取代时也会降低  $\text{Co}^{3+}$  浓度, 使得电子跳跃仅限于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  之间, 可供电子跳跃的位点减少<sup>[54]</sup>。此外,  $\text{Fe}^{3+}$  半径较大, 掺杂时导致尖晶石晶格膨胀, 增大了八面体位点之间电子的跳跃距离, 也使得电导率降低<sup>[55]</sup>。

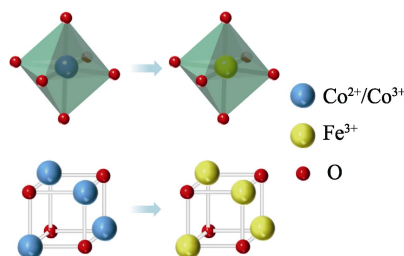


图 4 Fe 掺杂的 Mn-Co 尖晶石晶体结构变化示意图  
Fig.4 Schematic diagram of crystal structure change of Fe doped Mn-Co spinel

#### 3.2 Cu 掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层的影响

BRYLEWSKI 等<sup>[56]</sup>采用 EDTA 凝胶工艺合成了

$\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.25-0.5x}\text{Co}_{1.75-0.5x}\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$  和  $0.5$ ) 尖晶石, 研究发现随着 Cu 含量的增加, 尖晶石电导率呈现出先升高后降低的趋势, 这是因为掺杂适量 Cu 可以在尖晶石八面体位点形成  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  导电电子对, 增加了电子对浓度, 从而使电导率得到提高。进一步增加 Cu 含量会导致烧结过程中形成电阻较大的 CuO 反而使尖晶石电导率降低, 且  $\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4$  电导率最高。CHEN 等<sup>[57]</sup> 采用柠檬酸-硝酸法合成了  $\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$  粉体, 然后制成浆料涂敷于 Crofer 22 APU 基体表面烧结成涂层。研究发现, 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下氧化 530 h 后, ASR 基本保持在  $4\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 表现出更好的导电性能。 $\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$  的 CTE ( $12.64 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) 与 Crofer 22 APU 基体 ( $12.37 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) 更为接近。XIAO 等<sup>[58]</sup> 在 SUS430 基体表面制备了  $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) 尖晶石涂层, 并研究了 Cu 含量对尖晶石电导率的影响。结果表明,  $\text{MnCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  尖晶石在  $750\text{ }^\circ\text{C}$  表现出最高的电导率 ( $105.46\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 如图 5 所示, 当 Cu 计量数进一步增加至 0.7 时, 由于 Cu 在  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  中的有限固溶度和两相共存导致  $\text{MnCu}_{0.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4$  的电导率反而低于  $\text{MnCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$  尖晶石电导率。

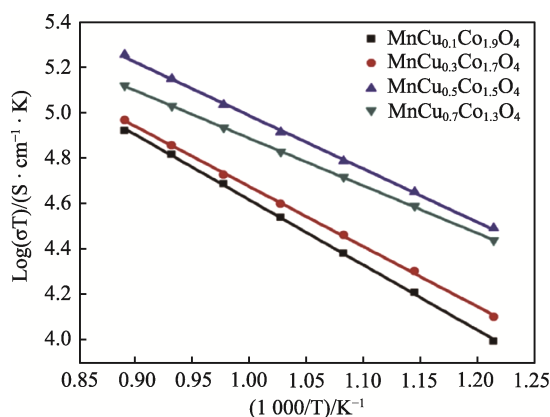


图 5  $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) 尖晶石在  $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  空气中电导率随温度变化曲线<sup>[58]</sup>

Fig.5 Change of electrical conductivity with temperature for the  $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) spinel in air from  $500$  to  $800\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[58]</sup>

国内外大多数研究者在 Mn-Co 尖晶石中掺杂 Cu 的主要目的是进一步增强其导电性。如图 6 所示, 在 Mn-Co 尖晶石中掺杂 Cu 不仅会导致八面体位点形成不同价态的阳离子 (例如  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ), 还会促进  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  电子对不同价态之间电子跳跃, 使尖晶石的导电性得到提高<sup>[33, 59-60]</sup>, 但在涂层中掺杂过量的 Cu 会导致生成 CuO 的副产物反而使涂层导电性能下降。同时, Cu 的存在可以减小尖晶石的晶格畸变, 抑制立方相向四方相转变<sup>[33, 56]</sup>, 从而防止涂层受到热应力的作用产生开裂和剥落等现象。

综上所述, 可以发现在 Mn-Co 尖晶石涂层中掺杂稀土元素可以改变  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的生长机制并且提高涂层

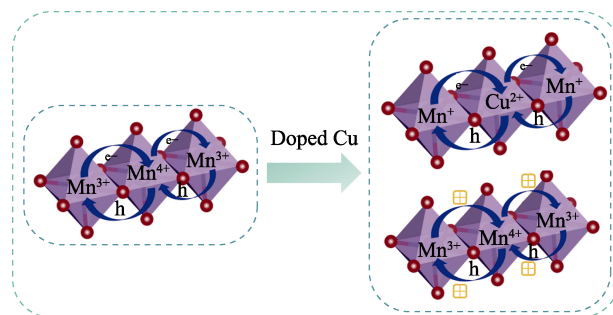


图 6 Cu 改性 Mn-Co 尖晶石作用机制  
Fig.6 Action mechanism of Cu-modified Mn-Co spinel coating

的致密性来抑制 Cr 和 O 的扩散, 从而减小  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡氧化层的厚度, 提高连接体的导电性和抗氧化性。此外, 在涂层中掺杂稀土元素可以抑制氧化层/基体界面处裂纹孔洞形成, 提高了涂层与基体之间的结合强度。因此, 稀土元素对于涂层试样抗氧化性、导电性以及涂层黏附性有大幅改善作用; Fe 掺杂进 Mn-Co 尖晶石中会取代八面体位点  $\text{Co}^{2+}$ , 减少了八面体位点元素间价态差, 使得 Mn-Co 尖晶石涂层 CTE 降低。因此, 在涂层中掺杂 Fe 可以使其 CTE 与铁素体不锈钢基体更加匹配。但 Fe 在八面体位点的取代使阳离子跳跃位点减少, 同时导致晶格发生膨胀增加阳离子跳跃距离, 使涂层的电导率降低; 在涂层中掺杂适量 Cu 可以显著增强其导电性, 这是因为掺杂 Cu 元素增加了尖晶石八面体位点不同价态的电子对浓度, 同时促进电子对间电子跳跃从而提高电导率。此外, Cu 元素可以稳定尖晶石晶体结构, 防止结构转变引起较大的热应力导致涂层开裂。

以上分析可以得出, 稀土元素掺杂对 Mn-Co 尖晶石涂层抗氧化性、导电性以及黏附性等综合性能均具有较好的改善作用, 而过渡族元素 Cu 的掺杂主要侧重于改善涂层的导电性, Fe 元素的掺杂主要侧重于对涂层 CTE 相容性方面的改善。因此, 在选择 Mn-Co 尖晶石涂层改性元素时, 应先明确应用场景对涂层性能的具体需求。

## 4 结语

当前研究中通过元素掺杂的方式使 Mn-Co 尖晶石涂层的高温抗氧化性、导电性等性能得到了大幅提升, 有效提高了连接体材料的服役性能。随着现代工业对改性 Mn-Co 尖晶石涂层的性能要求不断提高, 研究中仍面临以下需要解决的问题: (1) 对于稀土元素改性 Mn-Co 尖晶石涂层, 稀土元素在涂层中的存在形式及作用机理仍不清晰, 因此需要系统研究稀土元素对涂层组织结构和性能的影响规律, 明确稀土元素的作用机理。(2) 当前 Mn-Co 尖晶石涂层改性研究大多以单元素掺杂为主, 掺杂效果单一。对此可以考虑对涂层进行复合改性, 实现涂层综合性能的

改善。(3) 对于 Mn-Co 尖晶石涂层抗氧化性、导电性等性能的研究多在实验室条件下进行, 无法满足连接体实际服役环境测试需求, 且难以进行长时间的寿命评估, 应考虑采用有限元模拟的方式模拟连接体真实工作环境和时间, 以简化实验流程并准确地反映服役性能。

#### 参考文献:

- [1] GOEBEL C, BERGER R, BERNUY-LOPEZ C, et al. Long-term (4 year) Degradation Behavior of Coated Stainless Steel 441 Used for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227480-227487.
- [2] TAI X Y, ZHAKYEV A, WANG H, et al. Accelerating Fuel Cell Development with Additive Manufacturing Technologies: State of the Art, Opportunities and Challenges[J]. *Fuel Cells*, 2019, 19(6): 636-650.
- [3] HASSAN M A, MAMAT O B, Mehdi M. 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.
- [4] FALK-WINDISCH H, CLAQUESIN J, SATTARI M, et al. Co- and Ce/Co-Coated Ferritic Stainless Steel as Interconnect Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 343: 1-10.
- [5] 李俊. 中温固体氧化物燃料电池金属连接体的氧化行为和 Cr 挥发特性及其表面改性[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.  
LI Jun. Oxidation Behavior, Cr Evaporation Feature and Surface Modification of Metallic Interconnect for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] TALIC B, VENKATACHALAM V, HENDRIKSEN P V, et al. Comparison of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Coated Crofer 22 H, 441, 430 as Interconnects for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cell Stacks[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153229-153261.
- [9] KAMECKI B, KARCZEWSKI J, MIRUSZEWSKI T, et al. Low Temperature Deposition of Dense MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Protective Coatings for Steel Interconnects of Solid Oxide Cells[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(13): 4576-4579.
- [10] 李晔珑, 宋建丽, 朱家红, 等. 铁素体不锈钢表面 Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合镀层的制备及热转化工艺优化[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38 (13): 647-652.  
LI Ye-long, SONG Jian-li, ZHU Jia-hong, et al. Optimization of Preparation of Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Coating on Ferritic Stainless Steel and Its Thermal Conversion Process[J]. *Electroplating & Finishing*, 2019, 38 (13): 647-652.
- [11] RANJBAR-Nouri Z, SOLTANIEH M, RASTEGARI S. Applying the Protective CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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] WANG R, SUN Z, LU Y, et al. Chromium Poisoning of Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells and its Mitigation Employing CuMn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> Spinel Coatings on Interconnects[J]. *ECS Transactions*, 2017, 78(1): 1665-1674.
- [13] WALUYO N S, PARK B K, LEE S B, et al. (Mn,Cu)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-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): 445-52.
- [14] 赵清清. 固体氧化物燃料电池不锈钢连接体表面沉积 Ni-Fe 合金涂层的高温性能[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.  
ZHAO Qing-qing. High Temperature Behavior of Ni-Fe Alloy Coating for Solid Oxide Fuel Cell Steel Interconnects[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [15] ZHAO Q, GENG S, CHEN G, et al. Influence of Preoxidation on High Temperature Behavior of NiFe<sub>2</sub> Coated SOFC Interconnect Steel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(26): 13744-13756.
- [16] ZHU H, GENG S, CHEN G, et al. Ni-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Composite Coating on Ferritic Stainless Steel Interconnects[J]. *Corrosion Science*, 2022, 194: 109932-109944.
- [17] ZHANG Y, ZHANG Y, WU C, et al. Oxidation Behavior and Electrical Properties of Metal Interconnects with Ce-Doped Ni-Mn Spinel Coatings[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(7): 9550-9557.
- [18] 张宇涛. 丝网印刷法制备稀土改性 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石涂层研究[D]. 西安: 长安大学, 2021.  
ZHANG Yu-tao. Preparation of Rare Earth Modified CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Coating by Screen Printing Method[D]. Xi'an: Chang'an University, 2021.
- [19] HOSSEINI S N, KARIMZADEH F, ENAYATI M H, et al. Oxidation and Electrical Behavior of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Coated Crofer 22 APU Stainless Steel for SOFC Interconnect Application[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 289: 95-105.
- [20] GENG S, PAN Y, CHEN G, et al. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Protective and

- Electrically Conductive Coating Thermally Converted from Sputtered CuFe Alloy Layer on SUS 430 Stainless Steel Interconnect[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(18): 9400-9407.
- [21] HASSAN M A, MAMAT O B. Mitigation of Chromium Poisoning of Ferritic Interconnect from Annealed Spinel of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ [J]. *Processes*, 2020, 8(9): 1113-1127.
- [22] LIU W N, SUN X, STEPHENS E, et al. Life Prediction of Coated and Uncoated Metallic Interconnect for Solid Oxide Fuel Cell Applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1044-1050.
- [23] BORDENEUVE H, TENAILLEAU C, GUILLEMET-FRITSCH S, et al. Structural Variations and Cation Distributions in  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) Dense Ceramics Using Neutron Diffraction Data[J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(3): 379-386.
- [24] BORDENEUVE H, GUILLEMET-FRITSCH S, ROUSSET A, et al. Structure and Electrical Properties of Single-phase Cobalt Manganese Oxide Spinel  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  Sintered Classically and by Spark Plasma Sintering (SPS) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(2): 396-401.
- [25] ROUSSET A, TENAILLEAU C, DUFOUR P, et al. Electrical Properties of  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) Ceramics: an Interesting System for Negative Temperature Coefficient Thermistors[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, 10(1): 175-85.
- [26] BAYER G. Thermal Expansion of Oxide Compounds with Spinel Structure[J]. *Thermochimica Acta*, 1972, 3(6): 421-426.
- [27] ALLAM I, WHITTLE D, STRINGER J. Improvements in Oxidation Resistance by Dispersed Oxide Addition:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Forming Alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 1979, 13(4): 381-401.
- [28] WHITTLE D P, STRINGER J. Improvements in High Temperature Oxidation Resistance by Additions of Reactive Elements or Oxide Dispersions[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A (Mathematical and Physical Sciences)*, 1980, 295(1413): 309-329.
- [29] MOON D P. Role of Reactive Elements in Alloy Protection[J]. *Materials Science and Technology*, 1989, 5(8): 754-764.
- [30] 曹希文, 张雅希, 林梅, 文海明. 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, WEN Hai-ming. Research Progress of Surface Modification of Alloy Connector in SOFC[J]. *Foshan Ceramics*, 2019, 29 (10): 5-7.
- [31] HORITA T, XIONG Y, YAMAJI K, et al. Imaging of Mass Transports Around the Oxide Scale/Fe-Cr Alloy Interfaces[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 174(4): 41-48.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Xin X, Wang S, Qian J, et al. Development of the Spinel Powder Reduction Technique for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coating[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 471-476.
- [35] XIN X, WANG S, ZHU Q, et al. A High Performance Nano-structure Conductive Coating on a Crofer22APU Alloy Fabricated by a Novel Spinel Powder Reduction Coating Technique[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(1): 40-43.
- [36] GUO P, LAI Y, SHAO Y, et al. Oxidation Characteristics and Electrical Properties of Doped Mn-Co Spinel Reaction Layer for Solid Oxide Fuel Cell Metal Interconnects[J]. *Coatings*, 2018, 8(1): 42-53.
- [37] TSENG H P, YUNG T Y, LIU C K, et al. Oxidation Characteristics and Electrical Properties of La- or Ce-Doped  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  as Protective Layer on SUS441 for Metallic Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(22): 12555-12564.
- [38] YANG Z, XIA G, NIE Z, et al. Ce-Modified  $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$  Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, 11(8): B140-B143.
- [39] MOSAVI A, EBRAHIMIFAR H. Investigation of Oxidation and Electrical Behavior of AISI430 Steel Coated with Mn-Co-CeO<sub>2</sub> Composite[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4): 3145-3162.
- [40] LEWIS J M. Synthesis and Evaluation of Electrolytically-deposited Coatings to Protect Ferritic Stainless Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application[D]. Tennessee: Tennessee Technological University, 2011.
- [41] 华斌. 固体氧化物燃料电池金属连接体材料的氧化和导电性以及表面改性[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.  
HUA Bin. Oxidation, Conductivity and Surface Modification of Metallic Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010.
- [42] RAMANATHAN L. Role of Rare-earth Elements on High Temperature Oxidation Behavior of Fe-Cr, Ni-Cr and Ni-Cr-Al Alloys[J]. *Corrosion Science*, 1993, 35(5-8): 871-878.
- [43] YOU P F, ZHANG X, ZHANG H L, et al. Effect of CeO<sub>2</sub> 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.
- [44] BI Z H, ZHU J H, DU S W, et al. Effect of Alloy Composition on the Oxide Scale Formation and Electrical Conductivity Behavior of Co-Plated Ferritic Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 124-131.
- [45] HARTHOJ A, HOLT T, MOLLER P. Oxidation Behaviour and Electrical Properties of Cobalt/Cerium Oxide Composite Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 227-237.
- [46] PIERAGGI B, RAPP R A. Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(10): 2844-2851.
- [47] HOU P, STRINGER J. The Effect of Reactive Element Additions on the Selective Oxidation, Growth and Adhesion of Chromia Scales[J]. Materials Science and Engineering, 1995, 202(2): 1-10.
- [48] 高彬. SOFC 合金连接体 Y 掺杂  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  涂层制备工艺研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
- GAO Bin. The Research of Preparation Processes of Y-doped  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  Coating for SOFC Alloy Interconnect[D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.
- [49] ZANCHI E, MOLIN S, SABATO A G, et al. Iron Doped Manganese Cobaltite Spinel Coatings Produced by Electrophoretic Co-Deposition on Interconnects for Solid Oxide Cells: Microstructural and Electrical Characterization[J]. Journal of Power Sources, 2020, 455: 227910-227921.
- [50] 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.
- [51] WANG K, LIU Y, FERGUS J W. Interactions between SOFC Interconnect Coating Materials and Chromia[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(12): 4490-4495.
- [52] TALIC B, HENDRIKSEN P V, WIIK K, et al. Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Fe and Cu Doped  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  Spinel[J]. Solid State Ionics, 2018, 326: 90-99.
- [53] 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 Spinel[J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 2829-2835.
- [54] ZHOU J, HU X, LI J, et al. Fe Doped Ni-Co Alloy by Electroplating as Protective Coating for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(79): 39457-39468.
- [55] LIU Y, FERGUS J W, WANG K, et al. Crystal Structure, Chemical Stabilities and Electrical Conductivity of Fe-Doped Manganese Cobalt Spinel Oxides for SOFC Interconnect Coatings[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(11): F1316-F1321.
- [56] 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.
- [57] CHEN G, XIN X, 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.
- [58] XIAO J, ZHANG W, XIONG C, et al. Oxidation Behavior of Cu-doped  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  Spinel Coating on Ferritic Stainless Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(22): 9611-9618.
- [59] PARK B K, LEE J W, LEE S B, et al. 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.
- [60] 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.

责任编辑: 蓝英侨