

Mn-Co 涂层对 SUS441 不锈钢面比电阻及其阴极侧界面电阻的影响

冯仰光¹, 林科迪¹, 张 旻², 林王林³, 官万兵²

(1. 浙江启明电力集团有限公司, 浙江 舟山 316000; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 全省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 3. 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021)

摘 要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)电堆是实现大规模应用的基础, 金属连接体是衔接各单体电池的核心部件, 而其阴极侧的防护及其界面电阻是影响 SOFC 电堆性能的关键。本工作以 SUS441 不锈钢为基体, 在表面制备 Mn-Co 涂层, 深入探究该涂层对连接体氧化行为及由此影响界面电阻性能的作用效果。结果显示, 经 800 h 测试, 含 Mn-Co 涂层的连接体面比电阻为 $11.97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 为无防护涂层的 47%; 含有涂层样品也展现出与阴极良好的界面接触, 800 h 测试后其界面电阻为 $7.99 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 约为无防护涂层的 55%。结果表明, Mn-Co 涂层有效抑制了 SUS441 不锈钢基体的氧化, 并显著降低了界面电阻, 为 SOFC 电堆的性能优化提供了可行的技术方案。

关键词: 连接体; SUS441 不锈钢; 尖晶石涂层; 界面电阻; 固体氧化物燃料电池

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-3013-09

网络出版时间: 2025-09-24



固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、环境友好的能源转换设备, 可以通过燃料(通常是氢气或天然气)和空气中的氧气来产生电力^[1]。但是, 固体氧化物燃料单体电池的输出功率有限, 实现大规模、高功率 SOFC 的应用, 需要将若干个能量有限的单体电池通过串联或并联组合成电池堆的形式, 而金属连接体则是衔接各单体电池的关键部件^[2]。在工作条件下, 金属连接体不仅要确保电子的有效传导, 还要起到物理隔绝阳极侧燃料与阴极侧空气的作用。由于阴极侧空气具有较高的氧化性, 这使得连接体材料在阴极侧更容易被氧化。此外, 阴极材料易与连接体中的 Cr 元素发生反应, 导致其活性下降, 进而影响整个电池的性能和寿命。因此, 阴极侧成了连接体研究中的一个重点和难点。

目前, SOFC 的工作温度为 550~800 °C, 为了满足连接体在导电性和抗氧化性方面的双重要求, 铬基合金、镍基合金及铁素体不锈钢都被考虑作为连接体材料, 其中铁素体不锈钢被认为是最具有发展潜力的连接体材料^[3-4]。铁素体不锈钢在电池长期

运行和热循环条件下, 由于高温氧化作用导致其面比电阻增加的问题依然较为严重^[5]。金属连接体除了自身氧化, 与阴极的界面接触电阻也是影响 SOFC 电堆性能的关键因素^[6]。因此, 开发金属连接体表面的涂层, 显得尤为重要, 其既能保护连接体又能降低界面接触电阻^[7]。

涂层需满足以下要求^[8]: 1) 可抑制连接件内 Cr 元素向外扩散及气氛中 O 元素向内扩散; 2) 具有优异的电导率; 3) 在工作环境中与相接触材料具有良好的化学稳定性与热稳定性; 4) 与相接触材料具有匹配的热膨胀系数; 5) 较低的原料及制备成本。目前, 钙钛矿涂层、活性元素及其氧化物涂层和尖晶石涂层已经被广泛研究。Morán-Ruiz 等^[9]采用 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿作为涂层, 使得在 800 °C 时阴极与连接体之间的接触电阻仅为 $5.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。但钙钛矿涂层难以致密化, 且无法抑制 O 元素向内扩散, 限制了其成为保护涂层^[10-11]。活性元素及其氧化物涂层是指在能形成 Cr_2O_3 等氧化层的合金中加入少量的活性元素, 如 Y、La、Ce 等, 但是这种涂

收稿日期: 2024-12-06。 修订日期: 2024-12-16。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2500402); 宁波市重点研发计划(2023z103); 宁波市自然科学基金(2023J355); 浙江启明电力集团有限公司(CF059108002021002)。

第一作者: 冯仰光(1983), 男, 硕士, 高级工程师。

通信作者: 张 旻(1991), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2024-12-06. Revised date: 2024-12-16.

First author: FENG Yangguang (1983-), male, Master, Senior Engineer.

E-mail: 285080321@qq.com

Correspondent author: ZHANG Yang (1991-), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: zhangyang@nimte.ac.cn

层通常较薄且存在孔隙,无法阻止 Cr 元素的扩散,限制了其应用^[12–13]。

尖晶石结构氧化物的化学通式为 AB_2O_4 , 其中, A、B 元素分别是占据氧四面体间隙与八面体间隙的金属阳离子。A、B 位点可选择的金属离子范围较广,通常为过渡金属元素。由于尖晶石材料的组成不同,其电导率和热膨胀系数均存在较大差异,选用合适的元素可以达到较高的电导率及与连接件匹配的热膨胀系数。例如, $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ ^[14] 与 $MnCo_2O_4$ ^[15] 在 750 °C 时的电导率分别为 $225\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 与 $31\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 热膨胀系数分别为 $12.2\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 与 $13.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ^[16]。

尖晶石涂层由于其较低的致密化温度和抑制 Cr 元素挥发的能力,被认为是一种有前景的涂层材料。Hosseini 等^[17]在 AISI430 不锈钢上通过丝网印刷制备了 $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ 涂层,但该涂层粘附力较差,烧结后出现开裂和分层,需要通过还原再氧化的处理方式提高其与基体的粘合力。Lu 等^[18]在 AISI441 表面制备了 $Ce_{0.02}Mn_{1.49}Co_{1.49}O_4$ 涂层,在 800 °C 空气中暴露 1200 h 后,其面比电阻(ASR)仅为 $5.5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Wang 等^[19]在 SUS430 不锈钢上采用电泳沉积制备了 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 涂层,烧结后得到的涂层致密,空气中氧化 1000 h 后其 ASR 维持在 $16.5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Pan 等^[20]通过溶胶-凝胶法制备了 $CuFe_2O_4$ 尖晶石粉末,并采用滴涂的方式将其制备在 SUS430 不锈钢基体上,煅烧后形成了具有较高致密度的涂层,120 h 的增重数据显示,涂层样品的氧化增重速率仅为无涂层样品的 20%。Zhao 等^[21]在 SUS430 不锈钢基体上制备了 $(Fe, Co, Ni)_3O_4$ 涂层,在 800 °C 空气中处理 5 周后,其 ASR 仅为 $13.28\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

尽管如此,对接触电阻的定量研究仍然较少。本工作拟在 SUS441 不锈钢表面制备 $(Mn, Co)_3O_4$ 尖晶石涂层,并与无涂层 SUS441 连接体进行对比,通过面比电阻、氧化增重探究尖晶石涂层对连接体氧化行为的影响,并定量研究不同连接体与阴极间的界面接触电阻及界面匹配程度。

1 实验

选用 SUS441 不锈钢作为连接体基材,样品均切割为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 。将硝酸锰、硝酸钴(分析纯,国药控股股份有限公司)分散在乙醇溶剂中,并加入适量分散剂、粘合剂与消泡剂,制备成前驱体溶液。采用湿法喷涂装置在 SUS441 不锈钢基材表面制备 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 涂层(命名为 coated SUS441),

随后在环境中干燥,并在 850 °C 空气中煅烧 10 h。

样品的面比电阻通过四端引线法进行研究,电压电流采集设备为 CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),电压范围为 $-1\sim 1\text{ V}$ 。界面接触电阻是在样品面比电阻基础上计算的,即总电阻减去各部件的电阻。总电阻可表示为式(1):

$$R_{\text{total}} = R_{\text{Interconnect}} + R_{\text{LSCF}} + 2R_{\text{C}} \quad (1)$$

式中: R_{total} 、 $R_{\text{Interconnect}}$ 、 R_{LSCF} 分别为总电阻、连接件电阻、阴极电阻; R_{C} 为接触电阻。

样品的热膨胀曲线采用 DIL402C 型(德国 Netzsch 公司)热膨胀仪进行表征,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品微观形貌采用 S4800 冷场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)进行观察。样品的氧化增重采用 FA2104 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)进行研究。采用 LSM700 激光共聚焦显微镜(德国 ZEISS 公司)对样品表面进行扫描,并通过计算机生成样品表面三维图像,基于图像的算术平均粗糙度 R_a 与微观不平度十点高度 R_z 对样品表面粗糙度进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Mn-Co 涂层对金属连接体面比电阻的影响

利用扫描电子显微镜对连接体氧化后的表面形貌进行观察,可以直观地了解连接体表面涂层对连接体的保护效果。图 1 展示了连接体 SUS441 和 coated SUS441 的表面形貌照片,以及 coated SUS441 的断面形貌照片。对于无涂层的 SUS441 连接体,其表面具有一定光滑度。相比之下,coated SUS441 连接体表面虽然呈现出凹凸不平的形态,存在一定孔洞,但从断面可以明显看出(图 1d),涂

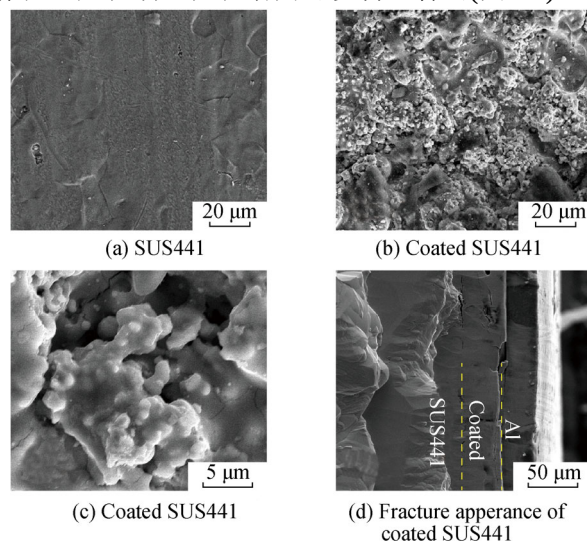


图 1 连接体显微结构照片

Fig. 1 Microscopic images of interconnects

层的厚度非常均匀,没有裂纹和气泡的存在,这表明涂层与基底的结合非常紧密。这种紧密的结合有助于涂层在高温下保持稳定,有效地阻挡氧和腐蚀介质的渗透,从而提高连接体的抗氧化性能。

连接体在 SOFC 中负责连接不同的单体电池单元,确保阴阳极之间的有效连接。连接体的电导率是影响电池性能和稳定性的关键因素之一,高电导率的连接体可以显著减少电堆的内阻,从而提高电流的传输效率和电池的整体输出性能。图 2 展示了不同连接体样品在不同温度下的 ASR 变化情况,随着温度的升高,所有样品的 ASR 值均呈现出下降的趋势。这一现象与半导体材料的导电规律相吻合,即随着温度的升高,材料的电导率增加,电阻率降低。以 SUS441 样品为例,在 600 °C 时,其 ASR 值为 10.94 mΩ·cm²,而当温度升高至 800 °C 时,ASR 值显著降低至 3.29 mΩ·cm²。

在短时间的高温氧化环境下,连接体表面会形成一层 CrO₂ 氧化层,这层氧化层对连接体的 ASR 有着显著的影响。在 600 °C 与 800 °C 的条件下,coated SUS441 样品的 ASR 值分别为 3.26 mΩ·cm² 和 0.47 mΩ·cm²。与无涂层的 SUS441 样品相比,coated SUS441 样品展现出了更低的 ASR 值。这一差异主要是由于锰钴尖晶石的电导率远高于 CrO₂ 氧化层。锰钴尖晶石作为一种高电导率材料,能够有效降低连接体的电阻,从而提高 SOFC 的性能^[22]。

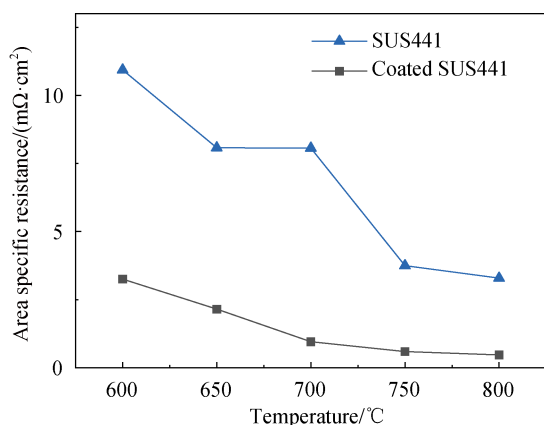


图 2 连接体在不同温度下的面比电阻

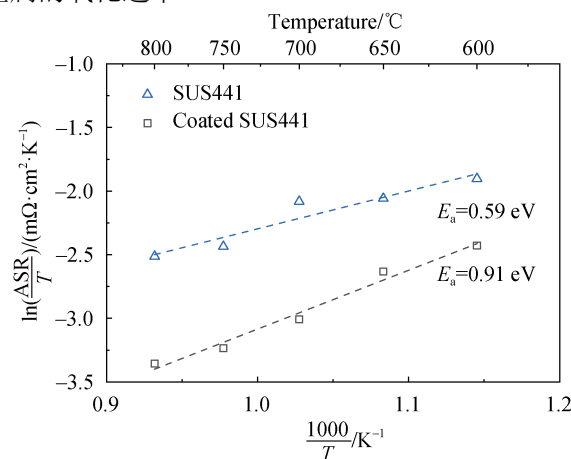
Fig. 2 Area-specific resistance (ASR) of interconnects at different temperatures

电子传导的活化能(E_a)是描述材料在特定温度下电子传导能力的一个重要参数,可以通过式(2)进行计算^[23]:

$$\frac{ASR}{T} = A \exp \frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

式中: A 是指前常数; T 是绝对温度; k 是玻尔兹曼常数。通过对 ASR/T 取对数并与 $1000/T$ 作图,通过这个线性关系的斜率,可以计算出 E_a 。图 3 展示了 $\ln(ASR/T)$ 与 $1000/T$ 之间的关系图,两者之间存在线性关系,这一线性关系证实了连接体氧化膜的导电特性符合半导体的行为。通过对拟合曲线的斜率进行分析,计算得到 SUS441 和 coated SUS441 的活化能分别为 0.59 eV 和 0.91 eV。

在金属氧化的过程中,电子的迁移对于氧化反应起到至关重要的影响。较低的电导率活化能意味着电子在金属内部的迁移更为容易,这有助于金属原子失去电子并转化为离子,从而加速金属的氧化速率^[24]。相反,较高的电导率活化能使得电子迁移变得困难,减缓了金属原子失去电子的过程,导致金属氧化速率降低。因此,Mn-Co 涂层较高的活化能有助于减缓电子的迁移速度,从而降低了 SUS441 金属的氧化速率。



Note: E_a is activation energy.

图 3 电导率对应的阿伦尼乌斯图

Fig. 3 Arrhenius plot corresponding to conductivity

在 SOFC 的运行过程中,金属连接体的电阻稳定性至关重要,直接影响到电池的效率 and 寿命^[25]。图 4 为不同金属连接体面比电阻值随时间的变化关系。通过长期在 750 °C 的高温氧化环境下对 SUS441 及 coated SUS441 样品进行测试,可以观察到在 720 h 的高温氧化过程中,SUS441 的 ASR 先从 26.07 mΩ·cm² 增加到 52.41 mΩ·cm²。这一增加是由于在高温下,SUS441 表面形成了较厚的氧化层,导致 ASR 增加。随后,ASR 值缓慢下降并稳定在 25.54 mΩ·cm²,这是由于氧化层的进一步成熟和重构,导致电阻率降低。相比之下,coated SUS441 初始 ASR 值为 3.96 mΩ·cm²,经过约 300 h 后,ASR 值增加到 16.38 mΩ·cm²,之后缓慢下降,在 820 h 时 ASR 值为 11.97 mΩ·cm²。

结果表明, Mn-Co 涂层显著提高了 SUS441 的高温抗氧化能力, 并且有涂层的 ASR 值较低, 显示出较好的稳定性, 该结果与电导率活化能趋势一致。

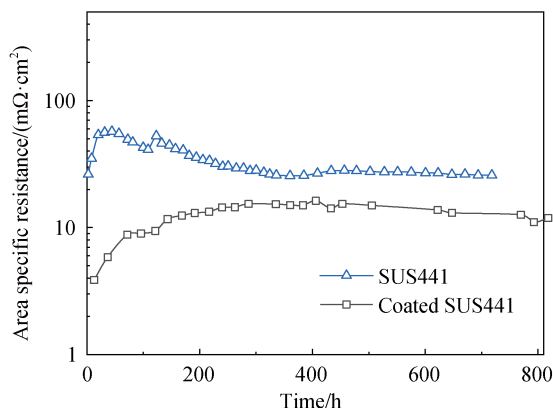


图4 750 °C下 SUS441 和 coated SUS441 连接体的面比电阻
Fig. 4 ASR of SUS441 and coated SUS441 interconnect at 750 °C

氧化质量增加的程度是衡量连接体抗氧化性能的一个重要指标。图5为 SUS441 和 coated SUS441 连接体在 750 °C 长期质量增加曲线。在最初的 200 h 内, 2 种连接体都经历了快速的质量增加过程。200 h 后, coated SUS441 连接体的质量增加速率明显减慢, 并逐渐趋于平缓, 而无涂层保护的 SUS441 连接体的质量增加则持续增加。SUS441 连接体的快速质量增加表明其生成的氧化膜层存在裂纹甚至剥落的问题, 这种氧化膜层的不稳定性会加速连接体材料的损耗, 从而影响整个 SOFC 系统的稳定性和寿命。相反, 致密的 Mn-Co 涂层有效阻碍了氧的渗透和金属离子的外迁, 减缓了氧化速率, 使得 coated SUS441 连接体表现出更好的抗氧化性能。

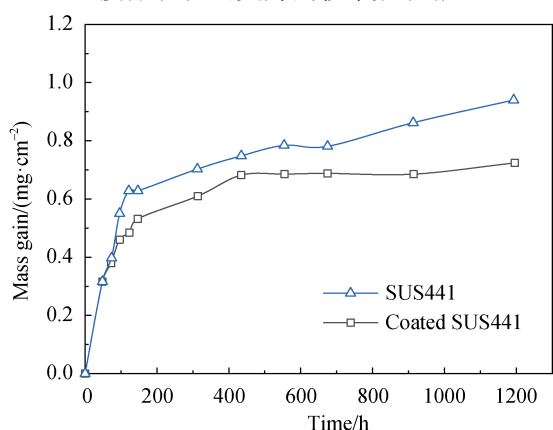


图5 SUS441 和 coated SUS441 连接体在 750 °C 长期质量增加曲线

Fig. 5 Mass gain curves of SUS441 and coated SUS441 interconnect at 750 °C

在理想情况下, 当连接体在高温下氧化生成均匀、致密的厚氧化膜时, 氧化速率会受到氧化膜内

的传质过程控制。这种情况下, 氧化质量增加通常遵循抛物线规律, 可以用式(3)描述^[26–27]:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p t + c \quad (3)$$

式中: Δm 表示连接体的质量变化; S 为连接体的表面积, 即 $\Delta m/S$ ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) 表示单位表面积的质量变化; t 是氧化时间; K_p 是抛物线速率常数; c 是与初始条件相关的常数。抛物线规律表明, 在氧化初期, 氧化质量增加的平方与时间成正比, 这表明氧化速率受到氧化膜内部物质传输的限制。然而, 在实际的连接体厚氧化膜生长过程中, 往往会出现偏离抛物线规律的情况。这种偏离可能是由于氧化过程的复杂性, 包括氧化膜的非均匀生长、裂纹的形成、剥落, 以及氧化膜与基底材料之间的相互作用等因素。这些因素都可能导致氧化速率的变化, 从而影响氧化质量增加与时间的关系。为了深入理解连接体在高温下氧化的动力学原理, 绘制了氧化质量增加的平方与氧化时间的关系图。图6为 SUS441 和 coated SUS441 连接体的时间与氧化增重平方的关系, 在大约 200 h 后, 连接体的氧化行为出现转变, 这种转变是由于氧化膜与连接体的增厚影响了内层氧化膜的继续氧化^[28], 随着氧化膜的增厚, 内部的传质过程可能变得更加困难, 导致氧化速率减慢。

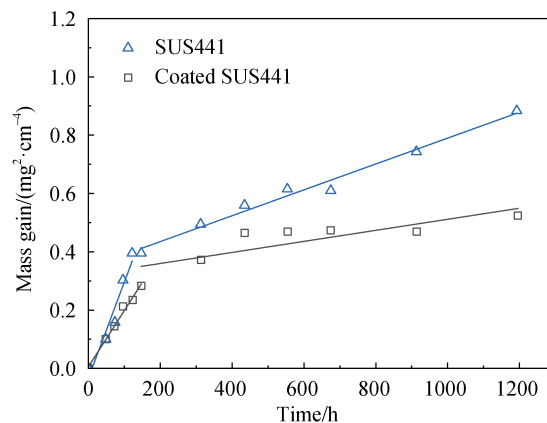


图6 SUS441 和 coated SUS441 连接体的对应的氧化质量增加动力学曲线

Fig. 6 Corresponding kinetics curves of mass gain of SUS441 and coated SUS441 interconnect

通过对前 200 h 的氧化数据进行拟合分析, 得到了 SUS441 和 coated SUS441 连接体的 K_p 值分别为 $3.29 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $1.93 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$, coated SUS441 连接体的 K_p 值仅为 SUS441 连接体的约 59%。进一步地, 通过分析 200 h 后的数据, 可以得到 SUS441 和 coated SUS441 连接体的 K_p 值分别为 $4.44 \times 10^{-4} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $1.89 \times 10^{-4} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}^{-1}$,

与前期快速氧化阶段相比,后期连接体在缓慢氧化过程中的 K_p 值降低了 1 个数量级。这一结果直接反映了 Mn-Co 涂层在降低氧化速率方面的有效性。

图 7 展示了长期测试后的连接体表面形貌。无涂层的 SUS441 样品在测试后表面出现了大量片状结构,这是由于内部元素析出产生第二相,而 coated SUS441 样品表面与测试前基本一致,表明涂层对连接体具有良好的保护作用。Mn-Co 涂层的存在有效地防止了氧化膜的剥落和裂纹的形成,保持了连接体表面的完整性,从而减缓了氧化速率。

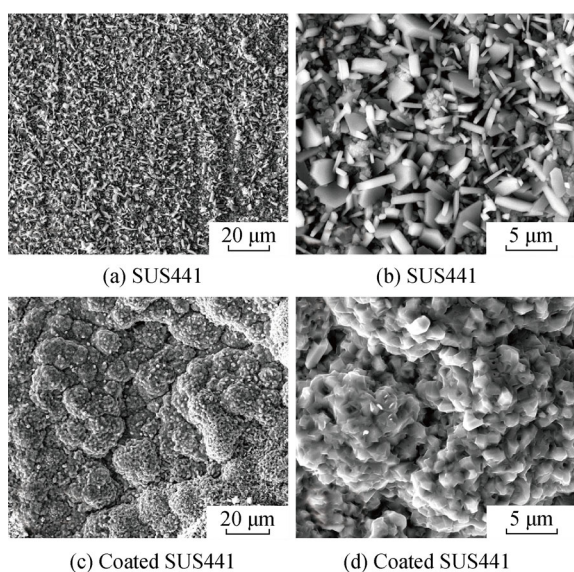


图 7 长期测试后连接体表面微观形貌照片

Fig. 7 Surface morphology images of interconnects after long-term test

断面形貌与元素分布的分析是研究材料氧化行为的重要手段,它们能够提供关于材料内部结构与元素偏析的详细信息。图 8 为长期测试后连接体的断面扫描电子显微镜照片及元素分布线扫描图。对于在 750 °C 高温氧化 650 h 的 SUS441 连接体,其表面形成了明显氧化层。通过断面形貌观察,其氧化层厚度约 20 μm(图 8a)。在进行扫描电子显微镜拍摄时,样品台的成分为 Al,这在元素分布线扫描结果中被识别出来。线扫描结果表明,SUS441 连接体中的 Cr 元素倾向于向表面迁移并形成氧化物,而 Fe 元素则从表面层中缺失(图 8c),这是材料氧化过程中常见的元素偏析现象。相比之下,表面具有 Mn-Co 涂层的 SUS441 连接体样品在氧化后几乎没有出现 Fe 缺失层及 Cr 富集层(图 8d),这表明该样品未出现明显的氧化行为,涂层的存在有效抑制了 SUS441 连接体的进一步氧化。这种保护作用提高了连接体在阴极环境下长期工作时的抗氧化性,对

于维持 SOFC 连接体的性能和稳定性至关重要。

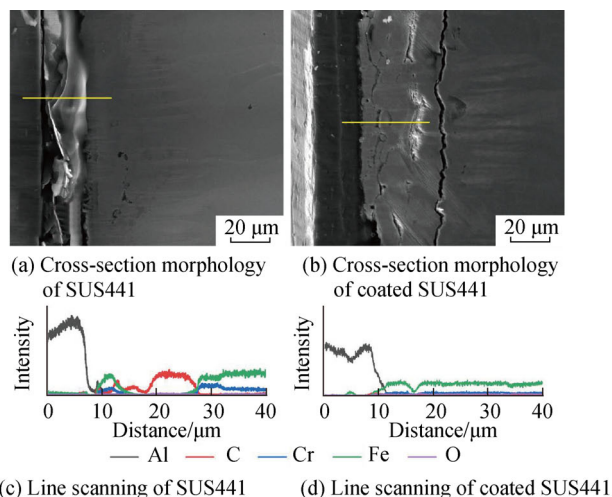
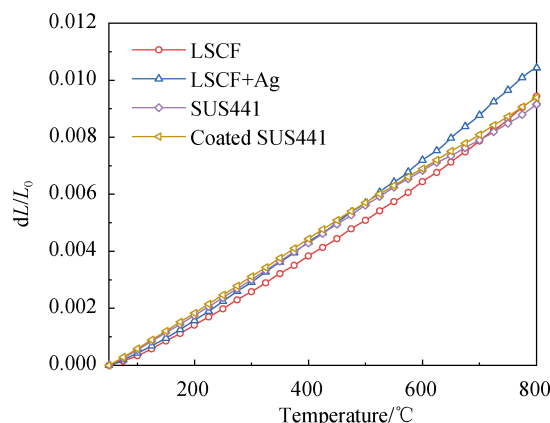


图 8 长期测试后连接体的断面形貌照片及线扫描

Fig. 8 Cross-section morphology and line scanning of interconnects after long-term test

2.2 Mn-Co 涂层对阴极侧界面电阻的影响

热膨胀系数是衡量材料在温度变化时体积变化的重要物理参数,对于确保连接体与电极之间结合稳定性至关重要。图 9 展示了连接体、阴极 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)及阴极集流层 LSCF+10%Ag(质量分数)的热膨胀曲线。通过拟合曲线斜率可以得到各样品的热膨胀系数,结果归纳于表 1 中。由于纯 Ag 的热膨胀系数($19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [29])远大于 LSCF 的热膨胀系数($12.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),因此加入少量 Ag 后热膨胀系数大幅度升高,升至 $14.18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。锰钴尖晶石的热膨胀系数为 $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16],高于 SUS441 基体($12.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),因此当表面包覆 Mn-Co 涂层后,连接体的整体热膨胀系数略有升高,至 $12.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。



Note: dL is the length of the sample change; L_0 is the initial length of the sample.

图 9 LSCF、LSCF+10%Ag、SUS441 及 coated SUS441 的热膨胀曲线

Fig. 9 Thermal expansion curves of LSCF, LSCF+10%Ag, SUS441 and coated SUS441

表 1 各样品的热膨胀系数(TEC)

Table 1 Thermal expansion coefficient (TEC) of different samples

Sample	TEC/K ⁻¹
LSCF	12.75×10 ⁻⁶
LSCF+10%Ag	14.18×10 ⁻⁶
SUS441	12.35×10 ⁻⁶
coated SUS441	12.57×10 ⁻⁶

涂层的引入对连接体的热膨胀行为影响有限,但带涂层的连接体,其热膨胀系数与 LSCF 阴极较为相近, Mn-Co 涂层的存在仍有助于提高连接体与电极之间的热匹配性。连接体与阴极之间的接触电阻是影响 SOFC 性能的重要因素之一。良好的界面接触能够使电子在两者之间更顺畅地传输,从而降低界面电阻,减小欧姆极化,提高电池的输出电流密度和功率密度。图 10 为不同连接体与阴极 LSCF 之间的界面接触电阻。SUS441 与 LSCF 间的界面接触电阻从最初的 3.54 mΩ·cm² 开始不断升高,后趋于稳定至 14.57 mΩ·cm²。这种接触电阻的增加与 Cr 元素的扩散偏析有关,因为 Cr 元素在高温下可能会向界面区域迁移,从而影响电子的传输效率^[30]。相比之下,含 coated SUS441 与 LSCF 之间的界面接触电阻随着测试时间的延长而不断降低,从最初的 20.78 mΩ·cm² 缓慢下降至 7.99 mΩ·cm²。Mn-Co 涂

层的引入改善了界面的微观结构,减少了界面处的缺陷和粗糙度,从而降低了电子传输的阻力^[31]。

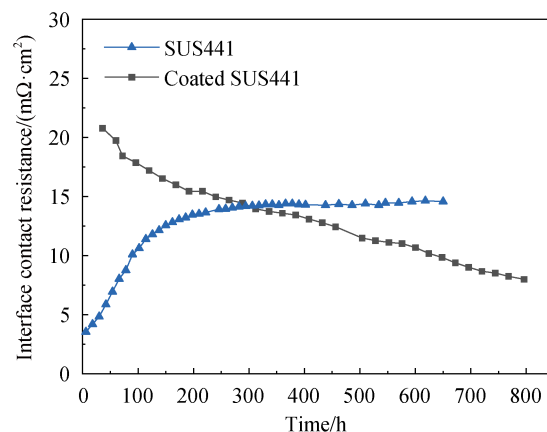


图 10 不同连接体与阴极 LSCF 之间的界面接触电阻
Fig. 10 Interface contact resistance between the different interconnects and the cathode LSCF

激光共聚焦显微镜技术因其高分辨率和深度选择性而广泛应用于材料表面形貌和粗糙度的研究,进而评估材料界面之间的匹配程度和接触质量。图 11 为 SUS441 与 coated SUS441 及其对应接触 LSCF 层的表面三维形貌图。通过这些图像,可以直观地比较 2 种材料与 LSCF 层的接触情况。表 2 进一步列出了组件的粗糙度值,为定量分析提供了数据支持。粗糙度匹配值 ΔS_R 可定义为式(4):

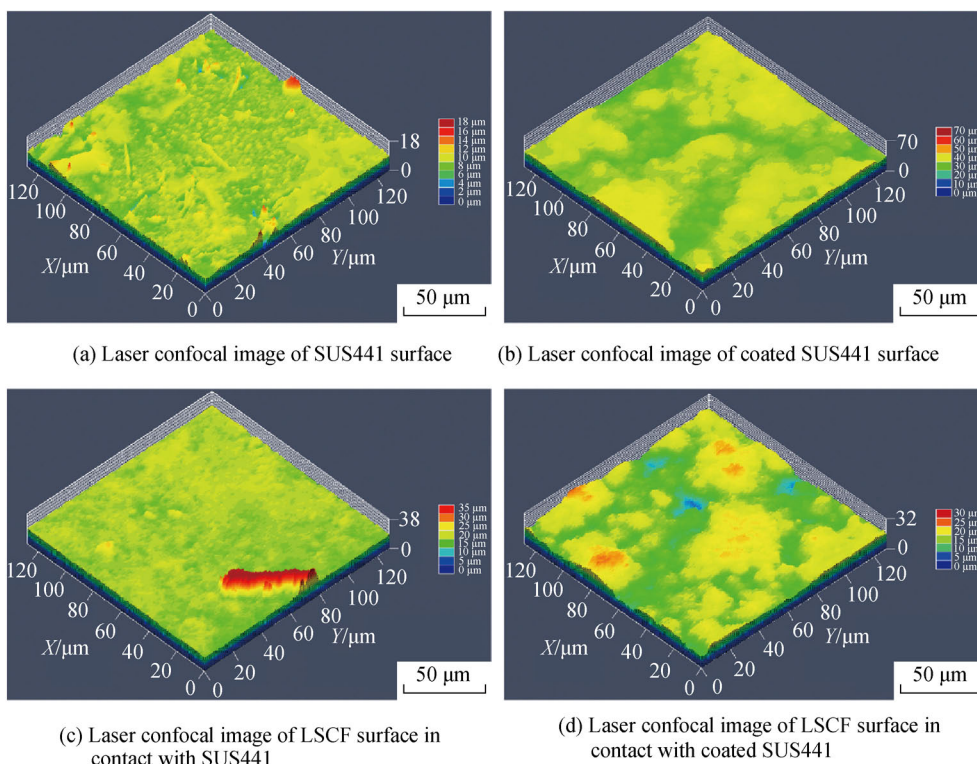


图 11 连接体及其相接触的 LSCF 层表面形态的激光共聚焦图像

Fig. 11 Surface morphology of laser confocal images of interconnects and the corresponding contacted LSCF layer

表 2 不同连接体与对应 LSCF 层的粗糙度及其匹配值
Table 2 Roughness and matching values between different interconnects and corresponding LSCF layer

Sample	$R_a/\mu\text{m}$	ΔS_R of R_a	$R_z/\mu\text{m}$	ΔS_R of R_z
SUS441	0.618	0.605	14.277	0.595
SUS441-LSCF	1.022		23.991	
coated SUS441	2.680	1.156	19.604	1.168
coated SUS441-LSCF	2.318		16.789	

Note: R_a is the arithmetic mean of the absolute values of the vertical coordinate; R_z is the sum of the average heights of the five peaks and five valleys; ΔS_R is the quotient of R_a or R_z of the untreated sample and the treated sample.

$$\Delta S_R = R_1/R_2 \quad (4)$$

式中: R_1 为未处理样品的 R_a 或 R_z , R_2 为处理后样品对应的 R_a 或 R_z , R_a 是纵坐标绝对值的算术平均值, R_z 是 5 个峰和 5 个谷的高度平均值之和。 ΔS_R 越接近 1, 代表两相界面间的匹配度越高。

从三维图像上可以观察到, SUS441 连接体与 LSCF 层的匹配度较差。具体来说, SUS441 连接体与阴极 LSCF 的粗糙度匹配值为 0.605, 这个值远离 1, 表明两者之间的表面特性差异较大, 接触效果不佳。相比之下, coated SUS441 连接体与 LSCF 的粗糙度匹配值为 1.156, 这个值接近于 1, 表明 coated SUS441 连接体与阴极 LSCF 的表面特性更加匹配, 接触效果更好。

这种良好的表面匹配可以减少界面处的空隙和不连续性, 从而提供更多的接触点和更好的电子传输路径。这一结果与界面接触电阻的结论一致, 即 coated SUS441 连接体与 LSCF 之间的界面接触电阻较低。

3 结论

在 SUS441 铁素体不锈钢表面制备 Mn-Co 涂层, 并对该涂层在抑制连接体氧化行为及其对界面电阻性能影响方面的效果进行了深入探究。结果显示, 涂层显著降低了 SUS441 的面比电阻, 从 $3.29 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至 $0.47 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (800°C), 并在 800 h 氧化后保持较低的面比电阻 ($11.97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)。氧化增重测试显示, 涂层有效减缓了 SUS441 的氧化速率, 仅为无涂层样品的 43%。在界面特性方面, coated SUS441 与阴极 LSCF 的接触电阻更低 ($7.99 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 仅为无涂层样品的 55%, 界面粗糙度匹配更佳。研究结果表明, Mn-Co 涂层能有效降低 SUS441 的氧化速率和界面电阻, 提升其高温抗氧化性能。

参考文献:

- [1] RAZA T, YANG J J, WANG R M, et al. Recent advance in physical description and material development for single component SOFC: A mini-review[J]. Chem Eng J, 2022, 444: 136533.
- [2] MAO J W, WANG E H, WANG H W, et al. Progress in metal corrosion mechanism and protective coating technology for interconnect and metal support of solid oxide cells[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2023, 185: 113597.
- [3] 董子烨, 吴毅恒, 卢翀, 等. 固体氧化物燃料电池金属连接体研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2025, 45(1): 46–60.
DONG Ziyue, WU Yiheng, LU Chong, et al. J Chin Soc Corros Prot, 2025, 45(1): 46–60.
- [4] DE FÁTIMA SALGADO M, CARVALHO I S, SANTOS R S, et al. Effect of oxygen partial pressure on oxidation behavior of ferritic stainless steel AISI 441 at high temperatures[J]. Eng Fail Anal, 2019, 105: 215–226.
- [5] EBRAHIMIFAR H, ZANDRAHIMI M. Oxidation and electrical behavior of a ferritic stainless steel with a Mn-Co-based coating for SOFC interconnect applications[J]. Oxid Met, 2015, 84(3): 329–344.
- [6] ZHU J H, GHEZEL-AYAGH H. Cathode-side electrical contact and contact materials for solid oxide fuel cell stacking: A review[J]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(38): 24278–24300.
- [7] FERGUS J W. Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2007, 32(16): 3664–3671.
- [8] Zhu J H, Chesson D A, Yu Y T. (Mn, Co) $_3\text{O}_4$ -based spinels for SOFC interconnect coating application [J]. J Electro Soc, 2021, 168(11): 114519.
- [9] MORÁN-RUIZ A, VIDAL K, LARRAÑAGA A, et al. Laser machining of $\text{LaNi}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (M: Co, Fe) dip-coated on a Fe–22Cr mesh material to obtain a new contact coating for SOFC: Interaction between Crofer22APU interconnect and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ cathode[J]. Int J Hydrog Energy, 2015, 40(26): 8407–8418.
- [10] JIANG S P, LIU L, ONG K P, et al. Electrical conductivity and performance of doped LaCrO_3 perovskite oxides for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2008, 176(1): 82–89.
- [11] BRYLEWSKI T, DABEK J, PRZYBYLSKI K, et al. Screen-printed (La, Sr) CrO_3 coatings on ferritic stainless steel interconnects for solid oxide fuel cells using nanopowders prepared by means of ultrasonic spray pyrolysis[J]. J Power Sources, 2012, 208: 86–95.
- [12] LI W L, LU K, XIA Z B. Interaction of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_n\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ cathodes and AISI 441 interconnect for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 237: 119–127.
- [13] 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]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(14): 9219–9229.
- [14] PETRIC A, LING H. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(5): 1515–1520.
- [15] CHEN X, HOU P Y, JACOBSON C P, et al. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties[J]. Solid State Ion, 2005, 176(5–6): 425–433.
- [16] 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]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(2): 661–669.
- [17] 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]. *J Power Sources*, 2015, 273: 1073–1083.
- [18] LU Z G, XIA G G, TEMPLETON J D, et al. Development of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ as the cathode/interconnect contact for solid oxide fuel cells[J]. *Electrochem Commun*, 2011, 13(6): 642–645.
- [19] WANG B H, LIU J, CUI Z X, et al. Long-term stability of MnCo spinel coatings prepared by electrophoretic deposition at high temperatures[J]. *J Chin Soc Corros Prot*, 2024, 44(4): 372–978.
- [20] PAN Y, LIU Y T, SHI D Y, et al. Fabrication and oxidation behavior of the Cu-Fe spinel coating for SOFC steel interconnect applications[J]. *Acs Appl Energy Mater*, 2024, 7(11): 4950–4959.
- [21] ZHAO M S, GENG S J, CHEN G, et al. FeCoNi converting coating for solid oxide fuel cell steel interconnect application[J]. *J Power Sources*, 2019, 414: 530–539.
- [22] SHEN Z J, RONG J, YU X H. $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinel coatings: Controlled synthesis and high temperature oxidation resistance behavior[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 5821–5827.
- [23] ZENG Y X, WU J W, BAKER A P, et al. Magnetron-sputtered Mn/Co(40: 60) coating on ferritic stainless steel SUS430 for solid oxide fuel cell interconnect applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(28): 16061–16066.
- [24] YUN D W, SEO H S, JUN J H, et al. Molybdenum effect on oxidation resistance and electric conduction of ferritic stainless steel for SOFC interconnect[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37(13): 10328–10336.
- [25] 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]. *J Power Sources*, 2020, 449: 227480.
- [26] LI F X, ZHANG P C, ZHAO Y, et al. The preparation and properties of Mn–Co–O spinel coating for SOFC metallic interconnect[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(42): 16048–16056.
- [27] WANG B H, LI K Y, LIU J, et al. Fabricating a MnCo coating to improve oxidation resistance and electrical conductivity of Crofer22H alloy as SOFC interconnect[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 1503–1514.
- [28] Sabato A G, Zanchi E, Molin S, et al. Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU by electrophoretic deposition: Up scaling, performance in SOFC stack at 850 °C and compositional modifications [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(8): 4496–4504.
- [29] ZOO Y, ADAMS D, MAYER J W, et al. Investigation of coefficient of thermal expansion of silver thin film on different substrates using X-ray diffraction[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 513(1–2): 170–174.
- [30] HUANG N, HAN B B, WANG Y D, et al. On the dependence of interfacial resistance on contact materials between cathode and interconnect in solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(38): 20078–20086.
- [31] 吴诗静, 陈霖, 刘佳乐, 等. Mn-Co 基尖晶石涂层在固体氧化物燃料电池连接合金中的研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(5): 733–741.
- WU Shijing, CHEN Lin, LIU Jiale, et al. *J Ceram*, 2022, 43(5): 733–741.

Influence of Mn–Co Coating on Area Specific Resistance of SUS441 and Cathode Side Interfacial Resistance

FENG Yangguang¹, LIN Kedi¹, ZHANG Yang², LIN Wanglin³, GUAN Wanbing²

(1. Zhejiang Qiming Electric Power Group Co., Ltd., Zhoushan 316000, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Advanced Fuel Cells and Electrolyzers Technology, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. College of Oceanography, Zhejiang University, Zhoushan 316021, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Introduction Solid oxide fuel cell (SOFC) stacks depend on metallic interconnects to ensure the performance with cathode-side protection and interfacial resistance as key determinants. The existing coatings like perovskite, active element oxides and spinel all have drawbacks. For instance, perovskite coatings fail to inhibit oxygen ion diffusion, while active element oxides are typically thin and porous. In contrast, spinel coatings have a promise due to their lower densification temperature and ability to suppress chromium volatility. However, there is little work on the contact resistance. In this work, a Mn–Co spinel coating was applied to SUS441 stainless steel to reduce both oxidation and interfacial resistance. This approach could offer a viable solution for optimizing the performance of SOFC stacks.

Methods SUS441 was chosen as an interconnect substrate material, and all the samples were cut to small pieces with the dimensions of 10.0 mm × 10.0 mm × 1.5 mm. Manganese nitrate and cobalt nitrate (AR, Sinopharm Group Co., Ltd., China) were dispersed in ethanol solvent, with dispersant, binder, and defoamer added to prepare a precursor solution. A wet-spray device was used to deposit $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ coating on the SUS441 substrate (coated SUS441), which was then dried in air and calcined at 850 °C for 10 h.

The area-specific resistance (ASR) of the samples was measured by a four-terminal method with a CHI760e electrochemical workstation (Shanghai Chenhua Instrument Co., Ltd., China), with a voltage range of –1 to 1 V. The interfacial contact resistance was calculated based on the ASR values.

The thermal expansion behavior was characterized by a model DIL402C dilatometer (Netzsch Co., Germany) at a heating rate of 5 °C/min. The microstructures were determined by a model S4800 scanning electron microscope (Hitachi Co., Japan). The oxidation mass gain was monitored by a model FA2104 electronic balance (Shanghai Shunyu Hengping Scientific Instruments Co., Ltd., China).

A three-dimensional surface profile was obtained by a model LSM700 laser confocal microscope (Zeiss Co., Germany).

Results and discussion The coated SUS441 exhibits an uneven surface but a dense cross-section free of cracks or bubbles, indicating a robust adhesion between the coating and substrate. The Mn-Co spinel coating substantially reduces the interconnect's resistance of $0.47 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, compared to $3.29 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ for uncoated SUS441. Also, the coating enhances the activation energy (E_a) for electrical conductivity from 0.59 eV to 0.91 eV, thereby slowing electron migration and reducing the oxidation rate.

The results of long-term testing at 750°C show that the ASR of uncoated SUS441 increases from $26.07 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ to $52.41 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ after 720 h, then gradually decreases and stabilizes at $25.54 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. This may result from the maturation and reconstruction of the oxide layer, which lowers the resistance. In contrast, the coated SUS441 has an initial ASR of $3.96 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, which increases to $16.38 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ after 300 h and then slowly declines to $11.97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 820 h. These findings demonstrate that the Mn-Co coating significantly enhances the high-temperature oxidation resistance of SUS441.

The oxidation mass gain is a key indicator of interconnect oxidation resistance. The coated and uncoated SUS441 interconnects both exhibit a rapid mass gain in the first 200 h. After 200 h, the mass gain rate of the coated SUS441 slows and stabilizes, whereas the uncoated SUS441 further increases. The dense Mn-Co coating effectively blocks oxygen penetration and metal ion migration, thereby slowing oxidation and enhancing resistance. The relationship between the square of oxidation mass gain and time indicates a change in oxidation behavior after approximately 200 h, likely due to the thickening of the oxide layer hindering further oxidation. As the oxide layer thickens, the internal mass transfer becomes more difficult, slowing the oxidation rate. The K_p value decreases by one order of magnitude during the slow oxidation phase, compared to the initial rapid stage.

The coating has a limited impact on the thermal expansion of the interconnect but brings the expansion coefficient of SUS441 closer to that of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) cathode, thus improving the thermal compatibility. The initial interfacial contact resistance between SUS441 and LSCF is $3.54 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, stabilizing at $14.57 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. For coated SUS441 and LSCF, the initial interfacial contact resistance decreases from $20.78 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ to $7.99 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. The Mn-Co coating likely improves the interface microstructure, reducing defects and roughness, and enhancing electron transfer. The analysis of laser confocal microscopy indicates that the roughness matching value between SUS441 and LSCF is 0.605, and it is 1.156 for coated SUS441, indicating better surface compatibility and contact with LSCF.

Conclusions The Mn-Co spinel coating was coated on the surface of SUS441 interconnect, and its effect on suppressing the interconnect's oxidation behavior and reducing interfacial resistance were investigated. The results showed that the coating significantly reduced the ASR of SUS441 from $3.29 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ to $0.47 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 800°C , maintaining a relatively low ASR of $11.97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ after 800 h oxidation. The results of oxidation mass gain tests indicated that the coating effectively reduced the oxidation rate of coated SUS441, which was only 43% of that of the uncoated sample. For the interfacial properties, the contact resistance between the Mn-Co coated SUS441 and the LSCF cathode was $7.99 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, which was just 55% of that of the uncoated sample, with improved interfacial roughness matching. These findings could demonstrate that the Mn-Co spinel coating effectively mitigated the oxidation rate and interfacial resistance of SUS441, thereby enhancing its high-temperature oxidation resistance.

Keywords interconnect; SUS441 stainless steel; spinel coating; interfacial resistance; solid oxide fuel cell