

文章编号:1673-9981(2021)02-0125-09

大气等离子喷涂制备 SOFC 连接体铜掺杂锰钴尖晶石涂层*

邹建波^{1,2}, 文魁², 宋琛², 刘太楷², 邓春明², 刘敏²

1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 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, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东广州 510650



摘要: 为了进一步提高锰钴尖晶石连接体防护涂层的高温电导率, 采用大气等离子喷涂技术制备了铜质量分数占比为 5.38% 的锰钴尖晶石涂层。通过 SEM/EDS, XRD 和 XPS 等方法表征了涂层在不同氧化时间下的微观形貌、物相及元素价态, 采用恒定电流为 0.2 A 的直流四电极法测量涂层的高温电导率。结果表明: 氧化四周后的涂层依然保持完整, 无开裂及剥落, 高温氧化性能良好, 在高温条件下保温使涂层与基体中的元素发生了互扩散; 750 °C 下的电导率是 20 S/cm, 800 °C 时电导率值稳定在 27 S/cm; 涂层未检出含 Cu 尖晶石相, 可能是成功掺入尖晶石的 Cu 元素较少。

关键词: 大气等离子喷涂; 铜掺杂锰钴尖晶石; SOFC; 连接体涂层; 高温电导率

中图分类号: TB34

文献标识码: A

引文格式: 邹建波, 文魁, 宋琛, 等. 大气等离子喷涂制备 SOFC 连接体铜掺杂锰钴尖晶石涂层[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2): 125-133.

ZOU Jianbo, WEN Kui, SONG Chen, et al. Atmospheric plasma spraying preparation of SOFC connector copper-doped manganese-cobalt spinel coating[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2): 125-133.

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)的主要构成元件是电解质、阳极、阴极和连接体。由于单电池提供的电能有限, 需要将多个单电池串联/并联, 形成具有一定输出功率的电堆, 连接体是实现单电池串联或并联成电堆的必要元件^[1]。随着材料制备工艺的发展, SOFC 的工作温度可降低至 600~800 °C, 因此金属材料用作 SOFC 连接体成为一种崭新的选择^[2-4]。铁素体不锈钢(Fe-Cr 合金)由于具有成本低廉、优异的抗氧化性能、热膨胀系数及与电堆其他组元热膨胀匹配良好等诸多优点, 被广泛用作平板式 SOFC 金属连接体^[5-6]。目前, 可用作电堆连接体材料的不锈钢主要有

SUS430, Crofer22 APU, X10CrA118 和 ZMG232 等^[7]。然而, 在高温氧化环境下, 金属连接体不可避免会被氧化, 同时其中的 Cr 元素也易导致阴极中毒, 使电池堆性能显著地衰减^[8-11]。因此, 需要在不锈钢连接体表面制备一层具有较好耐高温氧化防护涂层。研究表明^[12-15], 传统的锰钴尖晶石涂层可以有有效的抑制高温服役环境下 SOFC 金属连接体中 Cr 元素的氧化和挥发。但是, 锰钴尖晶石理论电导率仅有 60 S/cm, 在许多情形下仍然无法达到燃料电池高温电导性能的要求。研究指出, 通过微量金属元素(如 Cu, Fe 和 Ni)掺杂改性可大幅提高尖晶石高温电导率^[16-20]。当前, 高电导率防护涂层的制备都

收稿日期: 2021-01-14

* 基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB1502603); 面向产业应用的现代材料表面工程技术创新平台建设专项(2018GDASCX-0111); 现代材料表面工程新技术培育及创新平台建设(2019GDASYL-0402004)

作者简介: 邹建波(1996-), 男, 江西人, 硕士研究生, 研究方向为等离子喷涂制备 SOFC 连接体涂层。

通讯作者: 刘太楷(1984-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为 SOFC 和电解水制氢技术。

严重依赖改性粉末的获取,如先通过喷雾热解法、EDTA 凝胶法、柠檬酸-硝酸法等制备改性粉末,随后通过喷涂的工艺制备防护涂层,而较低的改性粉末产率严重限制了高性能防护涂层的制备和应用。

本研究提出,利用等离子喷涂较高的焰流温度实现锰钴尖晶石的在线掺杂.首先通过机械混合法将适量铜粉和锰钴尖晶石粉末进行均匀混合,随后采用大气等离子喷涂(APS)直接制备含铜的锰钴尖晶石涂层,并将获得的涂层在 900 °C 下进行保温氧化,以实现尖晶石涂层的原位掺杂.利用 SEM, XRD 和 XPS 等方式来表征所获得涂层的微观形貌结构、物相和元素价态,并对掺杂后锰钴尖晶石涂层高温电导率和长期氧化行为进行探讨和分析。

1 实验材料与方法

1.1 涂层制备

选用 SUS430 铁素体不锈钢合金(尺寸为 $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)和 Al_2O_3 圆片($\Phi 18.55 \text{ mm} \times$

1.65 mm)作为喷涂基体进行涂层制备,并分别进行耐氧化测试和涂层电导率测试.采用的粉材为 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石粉末(平均粒度为 $28.5 \mu\text{m}$,青岛天尧)和 Cu 粉(平均粒度为 $20 \mu\text{m}$). SUS430 金属基体的元素含量列于表 1。

研究报道^[21] $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{O}_4$ 具有较高的电导率和抑制氧化效果,因此采用在锰钴尖晶石粉末中加入质量占比为 5.38% 的铜粉进行混合.首先分别称量出 26.9 g 的 Cu 粉和 473.1 g 的锰钴尖晶石粉,混合后放入转速为 600 r/min 的辊式混粉机中进行持续时间为 24 h 的机械混粉,然后将混合好的粉末在温度为 70 °C 的恒温烘箱中烘干,直到喷涂前取出。

喷涂前先用汽油超声清洗以除去金属表面的油污,再用酒精超声清洗后取出用压缩空气吹干,然后进行喷砂处理使基体表面粗化易于涂层的附着,使用压缩空气清掉残余砂粒.氧化铝陶瓷片则采用酒精超声清洗后干燥处理.表 2 为涂层制备的工艺参数。

表 1 SUS430 不锈钢的元素成分

Table 1 Element composition of 430 stainless steel

成分	Fe	Cr	C	O	Si	Ni	Mn	P
含量 $\omega/\%$	78.5	14.6	4.8	1.0	0.5	0.4	0.2	0.1

表 2 APS 制备尖晶石涂层的工艺参数

Table 2 Operating parameters of APS for preparing spinel coating

气体流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)			电流/A	走枪速度/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	送粉速率/ ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	喷涂距离/mm
Ar	H ₂	Ar 载气				
72	8	4	620	400	23.5	110

1.2 涂层测试与表征

为了使铜元素能顺利进入锰钴尖晶石晶格中,将所获得的涂层在 900 °C 下分别保温 1, 2, 3 和 4 周并记录下涂层的氧化增重.采用直流四电极法测量涂层(基体为 Al_2O_3)的电导率,用银浆在涂层上面点出四点,并按图 1 所示的方法接线,然后放入高温管式炉中进行电导率测试.以 5 °C/min 的升温速率使温度上升至 750 °C,给定的恒流电源电流为 0.2 A,通过电化学工作站测量试样的电压值,测试过程如图 2 所示.最后将所获得的样品进行金相制样,对

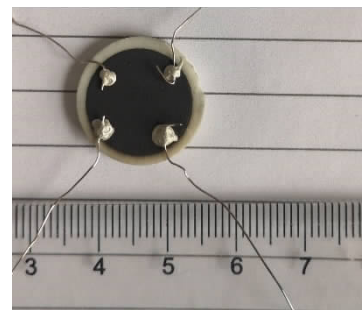


图 1 电导率接线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of conductivity wiring

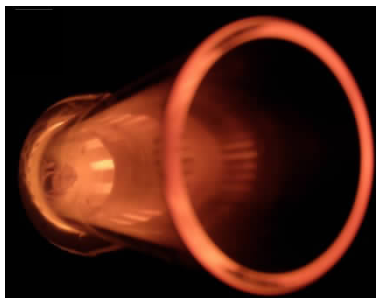


图 2 电导率测试示意

Fig. 2 Schematic diagram of conductivity test

样品进行研磨抛光后使用扫描电镜 (SEM) 观察涂层表面及横截面的微观形貌,通过 X 射线衍射仪表征试样的相组成,并通过 XPS 测试分析涂层中所含元素的化学价态。

2 结果与讨论

2.1 高温氧化

图 3 所示为试样在不同热处理时间后的表面宏观图,其中 1 号样、2 号样、3 号样和 4 号样为所制备

的涂层分别在 900 °C 下保温 1 周、2 周、3 周和 4 周后所获得的样品,对比样是无涂层的 430 不锈钢。从图 3(a) 可见:经 900 °C 氧化一周后,对比试样的表面被严重氧化且边缘部分的氧化皮出现脱落,中间区域氧化皮则呈灰白色;而在同样条件下,1 号样涂层表面无明显变化,涂层无鼓包、破裂、脱落等现象,整体完整。从图 3(b) 可见:氧化两周后,2 号样品背面(无涂层)出现较厚的氧化皮且裂纹明显,氧化皮疏松易剥落;而涂层面基本不变仅有小片涂层剥落,涂层整体平整,无鼓包、无可见裂纹;同时,发现样品有一定程度的变形,其中心区域朝无涂层一面凸起,这主要是因为样品两侧的氧化情况不同,有涂层一侧氧化较少,界面应力保留完整,而无涂层一侧氧化程度较严重,原始界面应力大量释放。从图 3(c) 和图 3(d) 可见,氧化四周后涂层依然保持良好,有涂层一面未见明显鼓包、裂纹、剥离等现象,而无涂层一面以及样品的侧面则表现出较为严重的氧化现象,表面生成了较厚的氧化皮,且所生成的氧化皮极为疏松,稍一碰就会剥落。从涂层完整度上看,铜掺杂锰钴尖晶石涂层在经 900 °C 热处理四周后无明显开裂现象,这说明涂层的高温热稳定性良好。

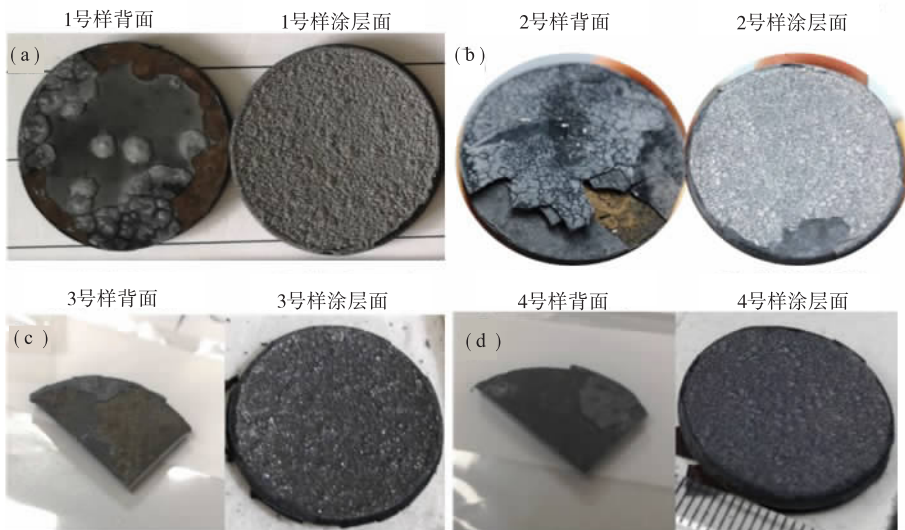


图 3 涂层在不同氧化时间处理下的表面宏观图

(a)一周;(b)两周;(c)三周;(d)四周

Fig. 3 Macroscopic picture of the surface of the coating treated with different oxidation time

(a)one week;(b)two weeks;(c)three weeks;(d)four weeks

图 4 为各试样经不同时间氧化后的表面微观形貌。从基体氧化热处理一周后的表面微观形貌(图 4(a))可以看出,试样表面疏松多孔,这主要是金属中

Fe 元素被氧化生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$,所产生的氧化皮呈疏松多孔状;从涂层氧化一周后的微观形貌(图 4(b))可见,在涂层表面存在较多丝状物,主要为高温

下晶界融合后留下的痕迹;从涂层分别经氧化2周~4周后的微观形貌图(图4(c)~图4(e))可见,晶粒表现出明显的多面体特征,部分晶体表现出“金字塔”状形貌,这主要是尖晶石晶粒在涂层表面

大量再结晶后长大导致的,同时可见少量灰白色颗粒物呈团聚状依附于尖晶石上,这主要是炉膛材料的脱落所致。

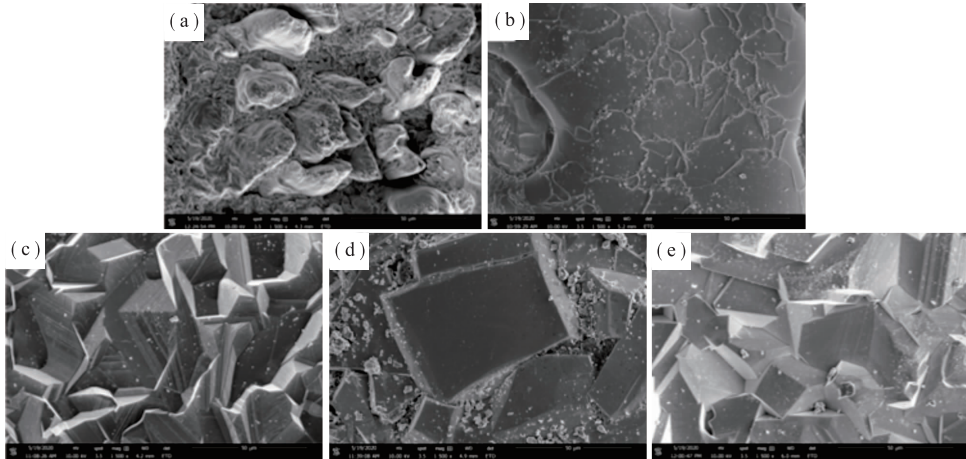


图4 不同氧化时间测试后的样品表面形貌

(a)基体氧化一周;(b)涂层氧化一周;(c)涂层氧化两周;(d)涂层氧化三周;(e)涂层氧化四周

Fig. 4 Surface morphology of samples after different oxidation time tests

(a)substrate oxidation for one week;(b)coating oxidation for one week;(c)coating oxidation for two weeks;(d)coating oxidation for three weeks;(e)coating oxidation for four weeks

图5为经不同时间氧化后的涂层截面形貌。经过氧化一周后(图5(a)),在基体表面形成了厚厚的氧化层,且该氧化层不致密,有较多的孔洞。涂层

经过氧化一周至四周后(图5(b)~图5(e))尖晶石涂层中有明显的裂纹和孔隙的出现,这可能是因为尖晶石涂层在高温下发生了分解,氧化时间越长产

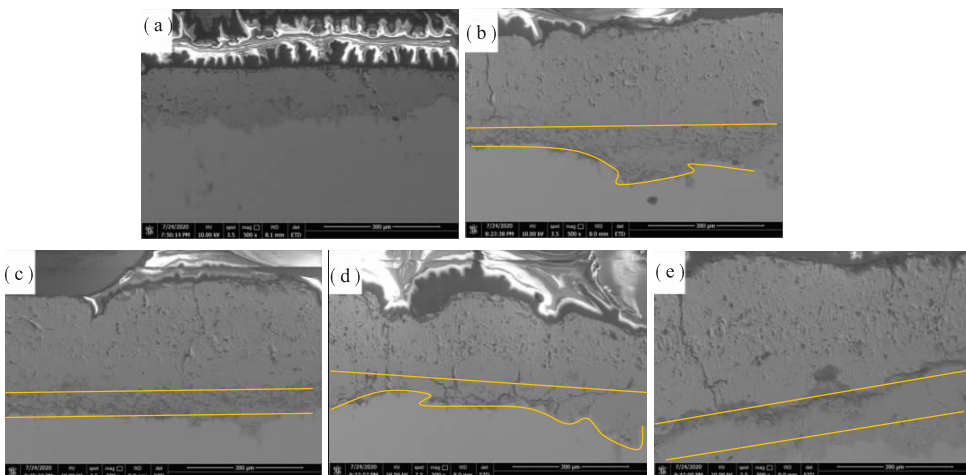


图5 不同氧化时间测试后的样品截面形貌

(a)基体氧化一周;(b)涂层氧化一周;(c)涂层氧化两周;(d)涂层氧化三周;(e)涂层氧化四周

Fig. 5 Cross-sectional morphology of samples after oxidation tests

(a)substrate oxidation for one week;(b)coating oxidation for one week;(c)coating oxidation for two weeks;(d)coating oxidation for three weeks;(e)coating oxidation for four weeks

生的孔隙数量越多,同时掺杂的铜元素在高温条件下氧化吸氧,也是导致涂层中出现孔隙和裂纹的因素;而在涂层与基体的界面处形成了一层深色的中间层,这是因为在长时间的高温环境下涂层和基体中的元素发生了互扩散和氧化。

图 6 为氧化一周后涂层截面 EDS 线扫描图。从图 6 的元素分布可以看出,基体中除了 Fe 和 Cr 元素,还出现了 Mn 和 Co 元素,在涂层中也检测出来了 Fe 和 Cr 元素,这证明了涂层在高温氧化过程中发生了化学元素扩散行为。

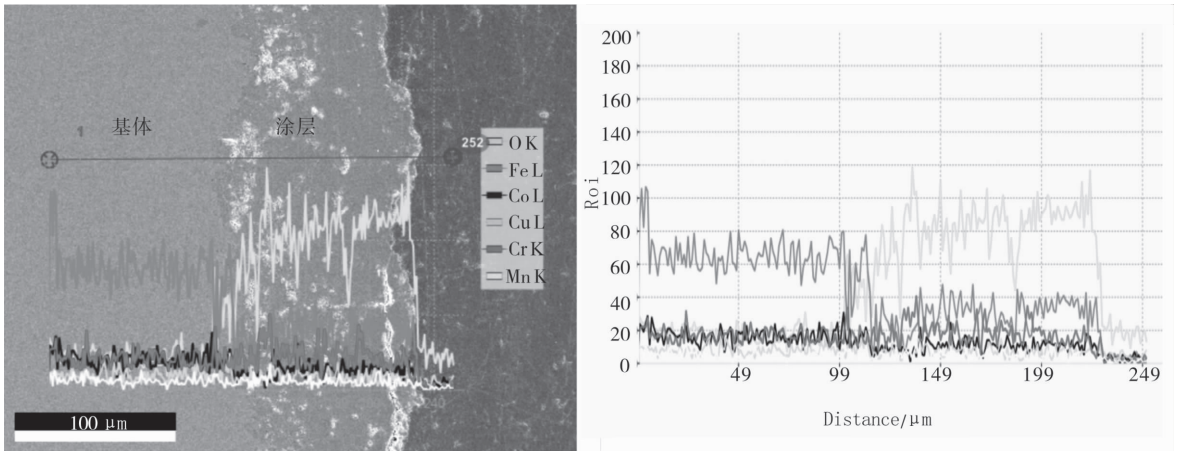


图 6 氧化一周的涂层截面 EDS 线扫描

Fig. 6 EDS line scanning on the cross section of the coating oxidized for one week

对喷涂态样品和不同时间氧化后试样涂层表面进行 XRD 衍射分析,喷涂态及氧化实验涂层所使用的基体分别是氧化铝陶瓷片和 430 不锈钢,图 7 为试样在不同氧化时间下的 XRD 衍射图谱。从图 7 可见:不同样品涂层的物相组成不相同,由于物相检测仪器发出的 X 射线可穿透涂层探测出基体,从而出

现 Al_2O_3 相、 Fe_2O_3 相和 (Fe, C) 相,每种试样涂层中都含有高电导率相 $MnCo_2O_4$; CoO 相是锰钴尖晶石发生分解而产生的低电导率相,而涂层表面检测出 $CaCO_3$ 相,主要是在高温保温过程中炉膛上壁物质掉落所引入;在所有样品中均未检出明显的含铜物相,这可能是由于铜元素在涂层中分布不均,也可

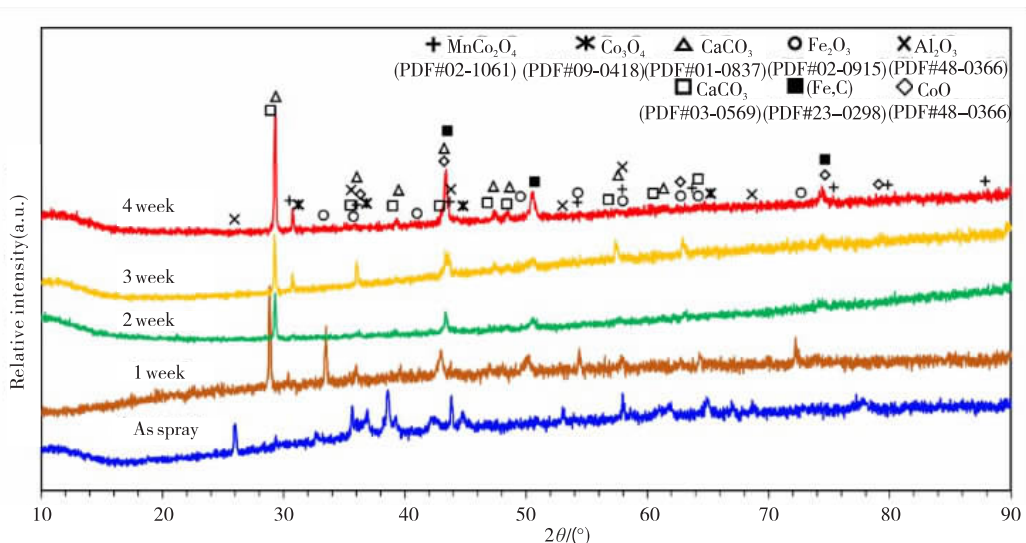


图 7 试样在不同氧化时间下的 XRD 衍射图谱

Fig. 7 XRD diffraction patterns of oxidized samples

能是铜含量较低,其信号被背景噪声淹没,甚至也有可能是在保温过程中发生了蒸发。

为了进一步确定掺杂铜的锰钴尖晶石涂层中元素组成及各个元素不同价态间的相对含量,采用XPS手段对高温氧化测试后的样品进行分析研究。

图8为氧化测试后的铜掺杂锰钴尖晶石涂层样品中元素XPS光谱图。从图8(a)可以看出,尖晶石涂层样品的完整XPS光谱图是由Fe,Co,Cu,Mn和O元素的信号峰组成。从图8(b)可见,Fe 2p光谱的2p_{1/2}及2p_{3/2}高倍率放大信号峰对应的结合能大小分别是710.2 eV和723.8 eV,结合能大约在714.6 eV和718.9 eV处的卫星峰证实了涂层中Fe元素以Fe²⁺和Fe³⁺的方式存在^[22]。从图8(c)显示的是高分辨Co 2p谱图^[23],Co元素的2p_{3/2}及2p_{1/2}信号峰分别在781.2 eV和796.2 eV处检测

到,大致在786.8 eV和804.3 eV的位置处观察到Co 2p的卫星峰,这说明涂层样品中Co元素既表现出+2价,又表现出+3价。样品中Cu元素的Cu 2p峰如图8(d)所示,Cu元素的2p_{3/2}及2p_{1/2}信号峰的位置分别在933.6 eV和953.3 eV处,对应卫星峰的结合能为940.7 eV和961.2 eV^[24-25],因此可以确定涂层中存在Cu元素。图8(e)描述了高分辨Mn 2p谱在641.9 eV和653.6 eV存在两个宽峰,两峰之间11.7 eV的距离主要是由于Mn²⁺(641.1 eV和652.8 eV)和Mn³⁺(643.4 eV和655.1 eV)混合存在而引起的2p_{3/2}和2p_{1/2}自旋轨道所致^[26]。图8(f)显示的是O 1s光谱图,在529.9 eV和531.7 eV处出现两个峰值^[27],这分别对应着涂层样品中能与氧形成化合物类型的晶格氧和吸附氧。

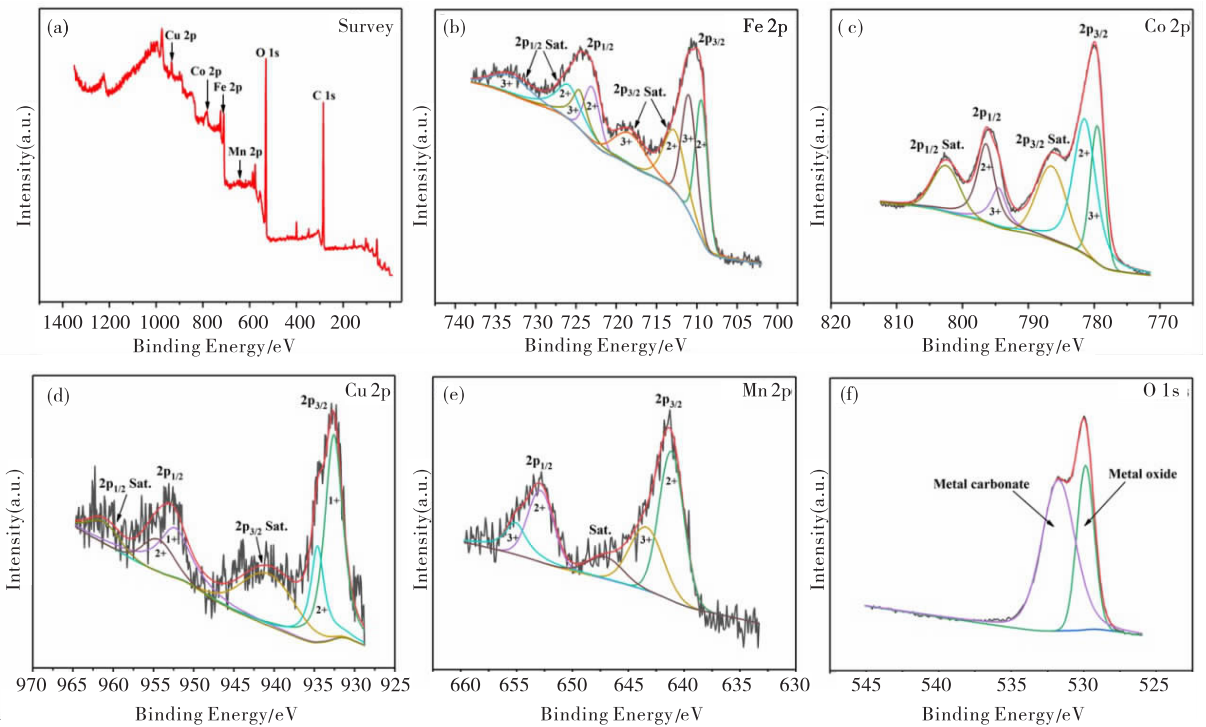


图8 氧化测试后的铜掺杂锰钴尖晶石涂层样品中元素XPS光谱图

(a)全谱;(b)Fe 2p;(c)Co 2p;(d)Cu 2p;(e)Mn 2p;(f)O 1s

Fig. 8 XPS spectra of prepared spinel coatings after oxidation

(a) the survey; (b) Fe 2p; (c) Co 2p; (d) Cu 2p; (e) Mn 2p; (f) O 1s

表3为氧化测试涂层样品中各元素的价态间的相对含量百分比。由表3可知:1周时Fe²⁺和Fe³⁺含量很接近,但是随着氧化时间的增加,Fe²⁺含量明显高于Fe³⁺的含量;同时,随着氧化时间的增加,涂层中Co³⁺含量明显降低,Co²⁺含量明显增加;而铜

元素在氧化1周时,Cu⁺和Cu²⁺的含量很接近,但随着氧化时间的增加,Cu⁺的含量明显高于Cu²⁺;Mn元素则相对稳定,氧化四周后Mn²⁺含量比Mn³⁺含量较多。由此可知,长期氧化后涂层的+2价过渡族金属元素含量明显增多,而高电导率尖晶

石相 MnCo_2O_4 则要求的是较低的 +2 价态过渡族元素,同时大量的铜元素以 Cu^{1+} 形式存在,表明其并未进入成功掺入尖晶石结构中.同时,XPS 检测出了 Fe 元素的存在,这是因为氧化测试样品的基体

是 430 不锈钢,高能量 X 射线可穿透涂层探测到基体表面的元素,一部分 O 元素以 CO_3^{2-} 形式存在,结合物相组成来看,它表现出的具体物质是 CaCO_3 .

表 3 氧化后涂层样品中各元素价态间的面积比例

Table 3 The area ratio between the valence states of each element in the coating sample after oxidation

氧化时间	元素含量/%									
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Cu^+	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	O^{2-}	CO_3^{2-}
1 周	50.07	49.93	62.51	37.49	48.25	51.75	56.27	43.73	29.24	70.76
2 周	58.88	41.12	49.53	50.47	70.96	29.04	56.66	43.34	33.49	66.51
3 周	60.53	39.47	59.32	40.68	64.22	35.78	37.70	62.30	38.79	61.21
4 周	58.73	41.27	36.29	63.71	69.40	30.60	63.57	36.43	23.93	76.07

2.2 高温电导率

根据国标 SJ/T10314-92 规定的测试方法,采用直流四电极法进行电导率测试,涂层的电导率计算公式为 $\epsilon = 1/(c \times R \times W)$. 其中 c 为由四点法接线确定的系数,根据图 1 接线点间相对位置可计算出系数 c 为 10.2950; R 表示计算出的电阻,单位为 Ω ; W 代表涂层的厚度,单位为 cm ; ϵ 为电导率,单位为 S/cm .

图 9 为所制备的尖晶石涂层的电导率变化曲线图.从图 9 可以看出:0~2.5 h 为加热期间,此时涂层正趋于致密化,涂层的电导率值在小幅波动中稳步上升;2.5~16 h 为保温上升期间,此阶段涂层在达到充分致密化的基础上发生了高温相变反应,涂层的电导率数值在持续的升高;16~20 h 为保温稳定期间,750 °C 下涂层的电导率值达到稳定,其大小为 20 S/cm ;经 10 min 的升温,把涂层电导率测试温度提高至 800 °C,涂层的电导率骤然升高到 24.5 S/cm ,随后经过大概 15 h 的保温,涂层的电导率值基本不变并稳定在 27 S/cm .

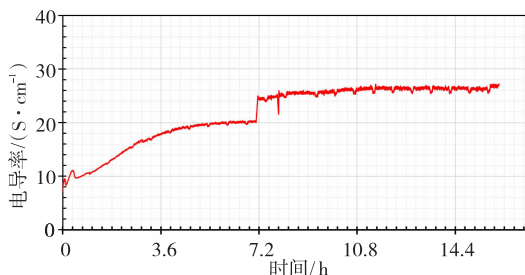


图 9 大气等离子喷涂制备的尖晶石涂层电导率

Fig. 9 Conductivity of spinel coating prepared by atmospheric plasma spraying

3 结 论

通过机械混合的方式获得了质量占比为 5.38% 的铜掺杂锰钴尖晶石原始粉末,对大气等离子喷涂系统与该粉末制备的在线掺杂涂层进行了分析.结果表明:在 900 °C 下氧化四周后涂层依然保持着完整性,无明显开裂、鼓包或剥落,高温氧化性能良好;在保温期间,涂层与基体中的元素发生了互扩散,最后基体表面形成了较厚的氧化层;涂层中的高电导率相是 MnCo_2O_4 ,750 °C 下的电导率值为 20 S/cm ,800 °C 时的电导率值稳定在 27 S/cm ;涂层未检出含铜尖晶石相,可能是成功掺入的 Cu 元素较少.

参考文献:

- [1] YANG Z G. Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells [J]. International Materials Reviews, 2008, 53 (1): 39-54.
- [2] JO K H, KIM J H, KIM K M, et al. Development of a new cost effective Fe-Cr ferritic stainless steel for SOFC interconnect [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40 (30): 9523-9529.
- [3] ZHANG W Y, DONG Y, YANG J et al. A novel low Cr-containing Fe-Cr-Co alloy for metallic interconnects in planar intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2014, 271 (20): 25-31.
- [4] LINDER M, HOCKER T, HOLZER L, et al. Model-based prediction of the ohmic resistance of metallic interconnects from oxide scale growth based on scanning electron microscopy [J]. Journal of Power Sources, 2014, 272 (25): 595-605.

- [5] FERGUS J W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 397 (1-2): 271-283.
- [6] GENG S J, ZHU J H, LU Z G. Evaluation of several alloys for solid oxide fuel cell interconnect application [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55 (3): 239-242.
- [7] GENG S J, ZHU J H. Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160 (2): 1009-1016.
- [8] HUA B, KONG Y H, ZHANG W, et al. The effect of Mn on the oxidation behavior and electrical conductivity of Fe-17Cr alloys in solid oxide fuel cell cathode atmosphere[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (18): 7627-7638.
- [9] HUA B, PU J, ZHANG J F, et al. Ni-Mo-Cr alloy for interconnect applications in intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156 (1): B93.
- [10] JIANG S, ZHANG S, ZHEN Y D. Early interaction between Fe-Cr alloy metallic interconnect and Sr-doped LaMnO_3 cathodes of solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20 (3): 747-758.
- [11] FERGUS J W. Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (16): 3664-3671.
- [12] Yang Z, XIA G G, LI X H, et al. $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (16): 3648-3654.
- [13] ZHANG Y, JAVED A, ZHOU M M, et al. Fabrication of Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU stainless steel by electrophoretic deposition for interconnect applications in solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, 11 (2): 332-341.
- [14] LI J, XIONG C Y, YAN D, et al. Investigation of $\text{MnCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coated SUS430 interconnect alloy for preventing chromium vaporization in intermediate temperature solid oxide fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (26): 16752-16759.
- [15] KRUK A, STYGAR M, BRYLEWSKI T. Mn-Co spinel protective-conductive coating on AL453 ferritic stainless steel for IT-SOFC interconnect applications [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013 17 (4): 993-1003.
- [16] TALIC B, MOLIN S, WIHK 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 (31): 145-156.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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 : 19148-19157.
- [20] 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.
- [21] CHEN G Y, XIN X S, LUO T, et al. $\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ spinel protective coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnect applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278 : 230-234.
- [22] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (8): 2441-2449.
- [23] BOOPATHIRAJA R, PARTHIBAVARMAN M. Hetero-structure arrays of MnCo_2O_4 nanoflakes @ nanowires grown on Ni foam: Design, fabrication and applications in electrochemical energy storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 811 :152084.
- [24] PAULY N, TOUGAARD S, YUBERO F. Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu_2O and CuO [J]. *Surface Science*, 2014, 620 :17-22.
- [25] TANG H G, XIAN H Y, HE H P, et al. Kinetics and mechanisms of the interaction between the calcite

(10.4) surface and Cu^{2+} -bearing solutions[J]. Science of The Total Environment, 2019, 668: 602-616.

[26] SANNASI V, SUBBIAN K. High-pseudocapacitance of MnCo_2O_4 nanostructures prepared by phenolphthalein assisted hydrothermal and microwave methods[J]. Ceramics International, 2020, 46 (10):

15510-15520.

[27] DALBY K N, NESBITT H W, KING P L, et al. Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71 (17): 4297-4313.

Atmospheric plasma spraying preparation of SOFC connector copper-doped manganese-cobalt spinel coating

ZOU Jianbo^{1,2}, WEN Kui², SONG Chen², LIU Taikai², DENG Chunming², LIU Min²

1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: In order to further improve the high temperature conductivity of the protective coating of the manganese-cobalt spinel connector, the manganese-cobalt spinel coating with a copper mass fraction of 5.38% was prepared by atmospheric plasma spraying technology. SEM/EDS, XRD and XPS were used to characterize the microscopic morphology, phase and element valence state of the coating at different oxidation times; the high-temperature electrical conductivity of the coating was measured by a DC four-electrode method with a constant current of 0.2 A. The results showed that the coating remained intact after four weeks of oxidation without cracking or peeling. The high-temperature oxidation performance was good. The heat preservation at high temperature caused inter-diffusion of the elements in the coating and the substrate. The conductivity at 750 °C was 20 S/cm. The conductivity value was stable at 27 S/cm at 800 °C. No Cu-containing spinel phase was detected in the coating, which may be due to the fact that less Cu element was successfully doped into the spinel.

Key words: atmospheric plasma spraying; copper-doped manganese-cobalt spinel; SOFC; connector coating; high-temperature conductivity