

固体氧化物燃料电池/电解池金属连接体 涂层研究进展

吴小芳¹, 张文强², 于波², 郭绪强¹, 徐景明²

(1. 中国石油大学(北京), 北京 102200)

(2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

摘要:可逆固体氧化物池(SOC)既可作为燃料电池(SOFC)发电,又可用于电解池(SOEC)制氢或合成气,用于清洁能源转换和存储。涂层制备技术对SOC电堆的发展尤为重要。本研究对SOC在不同操作模式下的工作环境进行了分析,对SOC电堆连接体可用的合金材料、涂层材料和涂层制备技术进行了综述。

关键词:固体氧化物池;金属连接体;铁素体不锈钢;涂层

中图分类号: TM911.4; TQ11612

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1555-06

燃料电池因其高燃料利用率、低排放等特点,有望在未来分布式发电中占有重要地位^[1]。在各种燃料电池中,固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells, SOFCs)因其燃料选择灵活和较高操作温度(800~1000 °C)下转化率高等特点,得到了世界各国日益广泛的关注^[2]。而且,SOFCs还能在可逆模式下工作,通过高温下分解水蒸气来生产氢气。当其在电解模式下工作时,被称为固体氧化物电解池(solid oxide electrolysis cells, SOECs)。SOECs比目前的常规水电解技术更具优势,因为其效率更高,可与不同清洁能源耦合,有更好的经济前景^[3-5]。SOECs还可提供一种共电解工艺路线,即在高温下将CO₂和水蒸气转化成合成气(CO+H₂),来生产液体碳氢燃料用于现有的交通运输基础设施^[6-8]。这种可逆固体氧化物池(solid oxide cells, SOC)还可用于可再生能源的储存和转化。在燃料电池模式操作下能够将燃料(如氢气,烃类燃料)转化为电能^[9];在电解模式下,能够制备氢气或将CO₂和水蒸气转化成合成气,再进一步制备液体燃料^[10]。

电堆是固体氧化物燃料电池/电解池的基本工作单元,一个典型的平板式电堆一般包括电池单元、连接体、密封材料和集流材料。其中,连接体在SOC电堆中主要起到以下作用:一是实现相邻电池单体的阴阳两级连接,起到导电导热的作用,二是将电池单元两侧的氢气、水蒸气与空气、氧气隔离开。SOC的工作环境对连接体材料要求苛刻,连接体性能的优劣直接影响到电堆的

性能和运行寿命。本研究对SOC在不同操作模式下的工作环境进行了分析,对SOC电堆连接体可用的合金材料、涂层材料和涂层制备技术的研究现状及进展进行了综述,对其未来的发展方向进行了展望。

1 SOFC 金属连接体

SOFC工作温度高,阴阳两极的气体气氛分别为湿氢气和空气(氧气),要求连接体具备优良的物理和化学稳定性,尤其对合金连接体材料,抗氧化性能要求更高;除了具有优良的导电性能之外,还应具有良好的热传导性能,且其热膨胀系数能够与电池其他组件的热膨胀性能相匹配。此外,连接体还需有良好的气密性,较低的加工成本,较好的机械强度等^[11]。

早期的SOFC工作温度为1000 °C左右,连接体材料以Ca、Sr等元素掺杂的LaCrO₃陶瓷为主,该类材料加工困难,应用成本高。近年来,SOFC工作温度逐步降低,成本较低的金属材料因其良好的导电导热性能,加工工艺简单,不易变形,致密度高,能够适应SOFC的操作温度,导电能力不受到氧分压的影响等特点,成为目前研究较多的连接体材料。目前用于连接体研究的主要有Ni基合金, Cr基合金,铁素体不锈钢等材料^[12]。

1.1 Ni 基合金

Ni基合金具有良好的耐热性和抗氧化性, Ni-Cr系合金高温氧化后生成NiO、Cr₂O₃和锰铬镍氧化物,

收稿日期: 2014-06-25

基金项目:“清华大学-剑桥大学-麻省理工学院”低碳能源大学联盟种子基金(2011LC004);国家科技重大专项(ZX06901);国家自然科学基金(21273128, 51202123)

作者简介:吴小芳,女,1989年生,硕士,中国石油大学(北京)化学工程学院,北京 102200,电话:010-89796066, E-mail: w_xfng@163.com

能够显著降低氧的外扩散,从而提高 Ni 基合金的抗氧化性能^[13]。有研究者比较了 Haynes 230, Inconel 625, Inconel 718 等镍基合金的实验数据,发现 Haynes230 的高温导电性能最好^[14],因为其氧化层生长速度最慢,且该合金表面生成的氧化物主要是锰铬氧化物和 Cr₂O₃,具有尖晶石结构的锰铬氧化物可以有效地降低氧化膜的面电阻(ASR),故其抗氧化性能良好。J. H. Zhu^[15]等研究了 HRA929C, Three-Phase, Thermo-Span, EXP4005 等 Ni 基合金的高温氧化情况发现, Three-Phase 和 EXP4005 两种合金在氧化 1 w 后,其单位面积增重不再升高,说明氧化初期在基体与受热形成的表面氧化物之间生成了良好的抗氧化保护层。Ni 基合金的主要问题在于其热膨胀系数较 SOFC 其他组元,如电解质 YSZ 大很多,在电池启动与停止的热循环过程中,易造成电解质损坏。

1.2 Cr 基合金

Cr 基合金的热膨胀系数能够与 SOFC 其他组元匹配,机械稳定性良好,高温下能够生成稳定的 Cr₂O₃,具有良好的抗氧化性能^[16]。但是,温度高于 750 °C 时,Cr 的外扩散速率显著增加,使得氧化膜的生长速率加大。为了降低膜生长速率,增加 Cr₂O₃ 在合金表面的粘附性,通常在 Cr 基合金里添加稀土元素 Y、La、Ce 或其氧化物,进行氧化物弥散强化(ODS)^[17],如 Plansee 公司开发的铁含量为 5% 的铬基合金, Cr-5Fe-1Y₂O₃(CFY)^[18],这种合金具有高的导电率,从 300 到 800 °C,其热膨胀系数在(8.8~10.8)×10⁻⁶ K⁻¹ 之间,能够与 SOFC 其他组员的热膨胀系数相匹配,且其高温下稳定性高,能够适应空气以及较高的氢气浓度,抗拉强度良好,热机械稳定性高。考虑 CFY 的这种优势,S. Megel^[19]将其用于 SOFC 电堆中,一系列的研究测试表明,平整的金属连接体与优良的电池单元能够有效的增加电堆的输出功率。铬基合金的主要问题在于其成本高,不易加工,长期工作稳定性下降^[12]。

1.3 铁素体不锈钢

铁素体不锈钢是体心立方结构,其热膨胀系数与 SOFC 其他组元较为接近,且制造工艺简单^[20],使其超越奥氏体、马氏体不锈钢成为 SOFC 常用的连接体材料。铁素体不锈钢是一种含 Cr 的 Fe 基合金,Cr 作为一种抗氧化元素,为生成稳定的抗氧化层,又保证合金的热膨胀性能和韧性,其含量在 17%~26%^[21]。常见的铁素体不锈钢有 E-brite(Fe-26Cr), ZM232(Fe-22Cr), SUS430 (Fe-16Cr), SS441, AL29-4C(Fe-27Cr), ANS1430(Fe-17Cr)等。

2003 年 ThyssenKrupp 公司开发出用于汽车辅助

单元的 Crofer22APU 铁素体合金^[22],2010 年 ThyssenKrupp 公司又公布了 Crofer22H 合金^[23]。由表 1 合金具体组成可知,该合金与 Crofer22APU 组成基本相同,Ti、La 等微量元素的加入能够有效改善氧化膜的粘附性,并能够提高合金的耐氧化性和导电性能,且其热膨胀系数也能够与 YSZ 电解质匹配。W 和 Nb 能够增加 Crofer22H 合金的机械强度,且 0.2%Si 能够有效增加合金的抗氧化性能。同温度下,Crofer22 合金的高温导电性能远优于 ZM232 (Fe-22Cr)合金^[24],目前 Crofer22 系列合金已经成为 SOFC 常用的金属连接体材料。

1.4 金属连接体存在的问题

高温下,合金连接体中的 Cr 被氧化,在其表面形成 Cr₂O₃,该氧化层的增长会导致诸多不利现象:(1)随着氧化层厚度增加,接触电阻增大,连接体的电导率持续下降;(2)较高的工作温度下,Cr₂O₃ 进一步氧化为 CrO₃ 及其氢氧化物 CrO₂(OH)₂,尤其对于 SOEC,其阴极环境水蒸气含量大,生成更多 CrO₂(OH)₂,六价铬氢氧化物在 SOC 工作温度下,蒸气压非常高^[25]。且其蒸气压在空气中更高,这些化合物在挥发过程中会在 SOFC 阴极(SOEC 阳极)表面重新生成 Cr₂O₃,造成 Cr₂O₃ 在电极表面沉积,降低表面活性,加大浓差极化和电化学极化,最终导致 SOC 电堆性能衰减。

为了降低 Cr 离子的外扩散和氧的内扩散速率,改善合金的抗氧化性能,降低接触电阻,提高其导电性能,需要在其表面涂敷导电保护层,这也是目前解决金属连接体直接用于 SOC 电堆接触电阻大,电极 Cr 毒化问题严重的主要方法^[26]。

2 金属连接体涂层材料及其制备技术

基于连接体的工作环境,涂层材料需满足以下要求^[27]:(1)具有良好的导电性能,以降低接触电阻;(2)能降低金属基体的氧化速率,提高耐氧化性能;(3)能够阻止 Cr 的外扩散,防止 Cr 对阴极的毒化;(4)热膨胀系数能够与金属基体匹配,防止热循环过程中涂层从基体脱落;(5)涂层材料在 SOC 的运行气氛下化学稳定,并与阴阳极材料化学兼容。由于 SOFC 的运行环境要求,目前研究较多的连接体涂层材料主要为钙钛矿类和尖晶石类,其他报道的涂层材料还有活

表 1 3 种铁素体合金主要组成

| Alloy | Cr | Si | W | Nb | Ti | La |
|-------------|----|-------|---|-----|------|-----|
| Crofer22APU | 23 | <0.05 | • | • | 0.06 | 0.1 |
| Crofer22H | 23 | 0.25 | 2 | 0.5 | 0.06 | 0.1 |
| Fe22Cr2W | 22 | 0.24 | 2 | 0.5 | 0.06 | 0.1 |

性元素氧化物、氮化物、 MAiCrYO 抗氧化体系等。

2.1 钙钛矿类材料

钙钛矿结构材料的分子通式为 ABO_3 , 其中 A 为镧系稀土阳离子(如 La , Ce), B 为过渡金属阳离子, 如 Co , Mn , Fe 或 Cu 等。碱土金属如 Sr , Ca 或 Ba 能够替代 A 位的稀土阳离子, 过渡金属能够进行 B 位掺杂^[28]。这种掺杂可以显著增加钙钛矿材料的电导率, 还能够调整钙钛矿材料作为涂层的热膨胀系数。钙钛矿类涂层具有良好的导电性能, 能够降低氧化速率, 提高氧化层与基体的结合度。

常见的钙钛矿类涂层材料有钴酸镧(LaCoO_3)、铬酸锶镧($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$)、锰酸锶镧($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)、钴酸锶镧($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$)等。华斌等^[29]采用 Sol-gel 法在合金 SUS430 表面制得了均匀致密的 LaCoO_3 导电保护层, 发现在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中其氧化速率与未施加涂层的合金相比降低了 1~2 个数量级, 且所生成的氧化膜粘附性良好。 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 在空气中氧化 850 h 后, 其 ASR 仅为 $3.13\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。T. Brylewski^[30]等采用丝网印刷技术在 DIN 50049 铁素体合金表面涂敷 $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 空气和 $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合气中烧结 820 h, 制得的保护层非常致密, 且能够与基体良好结合, 其 ASR 也在金属连接体可以接受的范围内。M. Palcut 等^[31]在 4 种合金 Crofer 22 APU, Crofer 22 H, E-Brite 和 AL 29-4C 表面采用等离子喷涂技术制备了 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 涂层, 在流动的模拟环境空气(空气+1% H_2O)下, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 将涂层样品氧化 140~1000 h, 通过质量增加研究了其氧化动力学。其动力学数据遵循抛物线规律, LSM 涂层作为氧传递的屏障有效降低了氧化速率。付长璟等^[32]采用空气等离子喷涂的方法喷涂了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 钙钛矿型保护涂层在 Fe-16Cr 合金连接板的表面, 经过处理后的合金双极板耐高温氧化性能明显提高, 氧化速率降低了 76%。

LSM 作为连接体涂层, 不仅能够有效改善合金的抗氧化性能, 而且能够与 SOFC 其他陶瓷组元化学兼容, 最重要的是, LSM 的电导率较高, 不会因为施加涂层使得连接体的导电性能下降明显。但是, 钙钛矿类材料烧结工艺非常复杂, 不易致密, 且在高温过程中可能与不锈钢基体反应生成含 Cr 的相结构, 为 Cr 离子迁移提供通道, 造成 Cr 离子扩散速率高。选用此类材料, 必须考虑喷涂以及烧结过程中尽可能的提高其致密性, 抑制 Cr 的外扩散。

2.2 尖晶石类材料

尖晶石材料的通式可以认为是 AB_2O_4 , 其中 A , B 是位于四面体和八面体位置的过渡金属阳离子, 氧离

子位于面心立方晶格内。常见的尖晶石涂层有 Mn-Cr、Mn-Co^[12]类, 如 $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$, $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$, 其常见组成多为 MnCo_2O_4 , $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, MnCr_2O_4 等, 也有 Fe、Co、Ni 等金属与 Mn、Cr、Co 共同形成的尖晶石相, 如 $(\text{Co,Mn,Fe})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{O}_4$ 。

J. Froitzheim 等^[33]采用 PVD 技术在铁素体 Fe-22Cr 合金 Sanergy HT 表面沉积了 640 nm Co, 考察了其长期的 Cr 挥发情况, 并与未施加涂层的合金进行了比较。施加涂层的材料 Cr 挥发速率比未施加涂层的材料约慢 1 个数量级。Q. X. Fu 等^[34]采用磁控溅射法在合金(Crofer22APU 和 F17TNb)表面制备了纯 Co, Co-Mn, Co-Cu 3 种涂层, 氧化热处理后, 表面生成了 Cr 含量非常低的尖晶石保护层, 有效阻止了 Cr 的扩散。这 3 种涂层中, Co-Cu 涂层的 ASR 最低($800\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $<15\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)。

S. J. Geng 等^[35]采用成本较低的电镀技术在铁素体合金连接体表面镀上了 Fe-Co-Ni 涂层, 电镀 Fe-Co-Ni 涂层的氧化层表面比电阻(ASR)比未镀层的合金小得多, 而且其 ASR 非常稳定。华斌等^[36]采用 Sol-gel 在铁素体合金 SUS430 样品表面经相同的工艺条件制得了 MnCr_2O_4 和 MnCo_2O_4 尖晶石涂层, 二者都能够提高合金的高温抗氧化性能。 MnCo_2O_4 尖晶石导电性能更好, 其电导率比 MnCr_2O_4 尖晶石粉末的电导率高 2 个数量级左右。且 $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 尖晶石 Cr 含量相对较高, 不能有效阻止 Cr 的挥发而避免电极表面活性降低, 故研究者致力于寻找不含 Cr 的尖晶石涂层材料。

尖晶石相的晶格内含有 Co、Mn 等变价元素, 易于电子的传输, 具有较高的电子电导率。已知 Mn-Co 尖晶石材料的电导率比 Cr_2O_3 高 3 个数量级左右^[37], 且随着烧结温度升高, 尖晶石氧化物更为致密, 作为涂层材料表现出良好的应用前景。另一方面, 尖晶石涂层相对于钙钛矿类具有更低的氧扩散系数, 对于提高金属连接体的抗氧化性能有益, 且其热膨胀系数能够与 SOFC 其他组元相匹配^[38]。2006 年, Yang 等^[39]报道了 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 在空气中循环氧化 1000 h 后, 尖晶石保护层 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 的 ASR 保持在 $11.4\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 且能够抑制氧的内扩散。由于尖晶石结构本身致密, 故对氧的内扩散和 Cr 的外扩散都有很好的抑制作用, 尤其是不含 Cr 的尖晶石涂层。2007 年, Yang 等^[40]综合考虑 $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ 尖晶石材料具有非常好的电导率, 受热结构稳定, 且其热膨胀性能与铁素体不锈钢连接体匹配良好, 采用浆料涂层技术在 Crofer22APU, E-brite 等合金表面施加了 $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ 尖晶石保护层, 先于 $\text{Ar}/3\%\text{H}_2\text{O}/2.75\%\text{H}_2$ 还原气氛下烧结后在空气中连续高温氧化处理, 制得的涂层明显降低了接触电阻, 且

抑制了铁素体表面氧化层的生长,提高了合金的抗氧化性能。同时,涂层有效抑制 Cr 向外扩散,能够有效降低 Cr 对电极的毒化作用。

Mn-Co 尖晶石材料中掺杂少量的活性金属元素,也能够使涂层的电性能得到很大提高。Xin 等^[41]人通过一种新型的粉体还原技术制备了 $Mn_{0.9}Y_{0.1}Co_2O_4$ 尖晶石涂层,实验研究证明,该涂层与金属基体结合良好,未观察到任何裂纹与脱落现象。800 °C,经过 1017 h 的 10 次热循环,ASR 小于 $3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,几乎没有发生变化。

综上所述,尖晶石涂层能够有效降低合金的高温氧化速率,提高其抗氧化性能;对 Cr 挥发、扩散有很好的抑制作用;热膨胀系数与金属基体匹配性能良好,但是其导电性能相对于钙钛矿材料较弱,故也可以将这 2 种材料同时施加于金属连接体表面制得复合涂层。M. Palcut 等^[42]在合金连接体表面施加了 Co_3O_4 和 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3-\delta}$ (LSM) 双涂层,实验表明,同无涂层的样品相比,复合涂层样品的抛物线氧化动力学常数下降了 82%~96%。在涂层和氧化层界面形成的尖晶石相有利于降低腐蚀速率,提高合金的耐氧化性能。钙钛矿结构的 LSM 涂层在较高的操作温度下,电导率较高,这种复合涂层的连接体电化学性能良好,能够实现 2 种涂层材料的最优组合。

2.3 其他涂层材料

在合金中掺入少量的稀土金属元素(如 Y、La、Ce 等)或其氧化物,能够阻止氧向金属材料内部扩散,从而降低合金的氧化速率,提高其氧化抗力,且能够改善氧化层对金属基体的附着性^[43]。用 MOCVD 法在铁素体不锈钢 Fe-30Cr 表面涂敷 Y_2O_3 涂层后,800 °C 下合金氧化速率迅速降低,表面 ASR 也显著下降,并使得 Cr_2O_3 晶粒细化,消除了表面裂纹和孔洞,且氧化膜的粘附性得到显著改善^[44]。但是,单一金属氧化物涂层致密度不理想,需要的烧结温度高,且其热膨胀系数与合金相差较大,在循环操作过程中,涂层容易脱落导致电池性能退化^[45]。此外,由于 SOC 电堆中水蒸气含量高,可能导致活性金属氧化物涂层的抗氧化性能下降,故对其实用性有待于进一步研究^[46]。

氮化物涂层因其优良的耐磨性能被广泛用作涂层材料,这种材料由于电阻低,高温稳定也可以用作 SOFC 连接体涂层^[47]。物理气相沉积(PVD)技术所镀的膜层成分和形貌易于控制,常用来在金属连接体表面制备氮化物涂层^[48]。但是,氮化物涂层制备成本高,在 600 °C 以上的温度下,稳定性下降,故相关的研究不是很多。

MAICrY(其中 M 为 Fe、Co、Ni 或者 Ti)是一种

非常优良的抗氧化涂层,可耐 1000 °C 以上的高温,最早用作喷气发动机叶片的保护涂层。因该材料含有铝,氧化后的产物 Al_2O_3 电导率低,通常不用作电堆连接体保护涂层^[49]。近几年也有相关研究选用其氧化物 MAICrYO 作为连接体涂层。Gannon^[50]在 FSS430 合金表面镀了 MAICrYO (M=Ti, Co, Mn)涂层,研究发现少量的 Co, Mn 能够与 Al, Cr 等形成尖晶石相,该涂层能够有效阻止 Cr 的外扩散,并且能够提高金属的抗氧化性,获得较低且较稳定的 ASR。但是这种涂层制造成本高,不适于大规模生产。

2.4 涂层制备技术

目前常用的涂层制备技术主要有溶胶-凝胶(Sol-gel)法,等离子喷涂,丝网印刷,湿粉末喷涂,热喷涂等浆料涂层法,脉冲激光沉积法(PLD),物理气相沉积(PVD),磁控溅射法,电泳沉积法,金属有机物气相沉积法(MOCVD)等^[26]。

在以上涂层制备技术中,比较常用的技术为以下几种:溶胶-凝胶提拉法成本较低,制得的涂层粒度均匀,通过控制提拉次数能够控制涂层厚度;丝网印刷技术操作简单,但是操作过程中气体有可能进入涂层与基体界面,造成涂层粘附性差,获得的涂层不够均匀;湿粉末喷涂技术采用微机双向控制的湿粉末喷涂机为主要设备,该技术成本低,能够适应不同尺寸与几何形状的基体,且机器自动运行能够有效避免手动操作引起的误差,控制涂层厚度,是一种比较实用的涂层制备方法。等离子喷涂是将涂层材料粉末溶解于等离子喷枪中,喷涂至基体表面^[51],等离子体是在惰性气氛中由阴阳极之间的电弧形成的,该技术的优点在于涂层和基底的结合度较好。

3 连接体涂层在 SOEC 上的应用

与目前发展的 SOFC 相比,SOEC 在电解模式下操作的主要差异存在以下 3 个方面^[52]:首先,考虑到高温有利于高的制氢效率,SOEC 的工作温度一般在 700 °C 以上,高的工作温度对各部分组成材料稳定性要求更苛刻。其次,相对 SOFC,SOEC 进气中的水蒸气含量远大于 SOFC,故对金属连接体及涂层抗氧化及腐蚀性能的要求更高。最后,SOEC 的实际操作电压一般在开路电压和热中性电压之间。在此电解电压范围内,由于水蒸气分解反应所需热量大于极化过程产生的欧姆热,电解池堆的内部会存在冷却效应,产生温度梯。因此,将目前发展的 SOFC 连接体和涂层技术应用于 SOEC 还需要对其进行验证和研究。

England 和 Virkar^[53]研究 Haynes 230、Hastelloy X、Inconel 625、Inconel718 等镍基合金的高温氧化

动力学时发现, 800 °C时,合金在 H_2-H_2O 中的氧化速率远大于其在空气中的氧化速率。这种现象可以归因于2种气氛下氧分压和水分压的不同。近来,有研究者考察了一种无Cr的合金用于SOEC连接体材料时的性能^[54]。研究表明,800 °C,在SOEC阴极气氛下(10% H_2 /90% H_2O),这种新型不含Cr的Fe-Ni-Co合金面比电阻(ASR)很小,这是因为合金表面生成了电导率较高的无Cr尖晶石层,但是其抗氧化性能差,不能直接用于SOEC连接体材料,需要在合金表面制备涂层。P. O. Santacreu等^[55]采用丝网印刷技术在铁素体合金K41(Fe-18Cr)表面施加了尖晶石结构的 $MnCo_{1.9}Fe_{0.1}O_4$,并考察了该合金在电池模式以及电解池模式下的性能,表面施加尖晶石涂层的合金800 °C于空气中测试3500 h后,其接触电阻稳定在 $22 m\Omega \cdot cm^2$ 。有研究者^[56]采用电泳沉积法在SOEC金属连接体Crofer22APU表面施加了尖晶石结构的 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 和钙钛矿结构的 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 复合涂层,这种双涂层的ASR长期稳定,电化学性能良好,是一种非常有前途的连接体表面涂层技术。J. Mougín等^[57]利用 $(Mn,Co)_3O_4$ 尖晶石涂层的连接体组成3片电堆,在SOEC模式下进行高温电解制氢实验,结果表明SOEC电堆的衰减速率低于6%/1000 h,接近单片电堆测试结果,验证了尖晶石保护层在电解模式下的效果。

但是,相对于SOFC,对于SOEC连接体以及相关涂层技术的研究较少,对于表面施加涂层的金属连接体在SOEC的工作环境下的长期稳定性以及对电堆性能的整体影响还有待于进一步研究。

4 结 论

SOFC/SOEC发展到今天,长期运行稳定性对于技术尽快走向商业化至关重要。电堆连接体及其涂层技术的发展是解决SOFC/SOEC衰减问题的重要途径。铁素体不锈钢材料是目前SOFC/SOEC连接体材料的常用选择,尖晶石和钙钛矿材料是目前应用最多涂层材料,且已经开始用于商业化电堆连接体的涂层制备,但其抗氧化性能,长期稳定性能需要进一步验证。添加稀土元素及其他微量元素改善涂层材料的性能是今后涂层材料及技术研究的重要方向。

参考文献 References

[1] Yi Baolian(衣宝廉). *Fuel Cell: Principle Technology and Application*(燃料电池—原理·技术·应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004

[2] Han Mingfang(韩敏芳), Peng Suping(彭苏萍). *Solid Oxide Fuel Cell: Material and Preparation*(固体氧化物燃料电池材

料及制备)[M]. Beijing: Science Press, 2004

[3] Forsberg C W. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 431

[4] Meng Ni, Michael K H Leung, Dennis Y C Leung. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2008, 33: 2337

[5] Laguna-Bercero M A. *J Power Sources* [J], 2012, 203: 4

[6] Mogensen M. *ECS Transactions* [J], 2012, 41(33): 3

[7] Wang Zhen(王 振), Yu Bo(于 波), Zhang Wengqiang(张文强) et al. *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2013, 25(7): 1230

[8] Becker W L, Braun R J, Penev M et al. *Energy*[J], 2012, 47(1): 99

[9] Graves C, Ebbesen S D, Mogensen M et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2011, 15: 1

[10] Zhang W Q, Yu B, Xu J M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(17): 12060

[11] Lu Fengshuang(卢凤双), Zhang Jianfu(张建福), Hua Bin(华斌) et al. *Metallic Functional Materials* (金属功能材料)[J], 2008, 15(6): 45

[12] Wu J W, Liu X B. *Journal of Material Science and Technology*[J], 2010, 26(4), 293

[13] Yang Z G, Xia G G, Stevenson J W. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 160: 1104

[14] Steele B C H. *Solid State Ionics*[J], 2000, 134: 3

[15] Zhu J H, Geng S J, Ballard D A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 3682

[16] Chen Xin(陈 鑫), Han Mingfang(韩敏芳), Wang Zhongli(王忠利) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 642

[17] Tiffée E I, Weber A, Herbstritt A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2001, 21: 1805

[18] Stamma H, Holzwartha U, Lakestani F et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283: 597

[19] Megel S, Kusnezoffa M, Trofimenkoa N et al. *ECS Transactions*[J], 2011, 35 (1): 269

[20] Piccardo P, Gannon P, Chevalier S et al. *Surface Coating Technology*[J], 2007, 202: 1

[21] Yang Z G, Stevenson J W, Singh P. *Advanced Materials and Processes*[J], 2003, 161: 34

[22] Ralf H, Winfrid H, Josef Q W. *Thyssen Krupp Tech-forum*[C]. Düsseldorf: ThyssenKrupp AG, Corporate Technology, 2003

[23] Paul L, Hattendorf H, Niewolak L et al. *Fuel Cell Symposium*[C]. Texas: San Antonio, 2010

[24] Albellan J. *5th European SOFC Forum*[J], 2002, 1: 248

[25] Fergus J W. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 397: 271

[26] Han Mingfang(韩敏芳), Li Zhen(李 震), Du Xiaojia(杜晓佳) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与

- 材料与工程[J], 2009, 38 (2): 710
- [27] Alman D E, Jablonski P D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 3
- [28] Gaillard F, Joly J, Vernoux P *et al.* *Applied of Surface Science*[J], 2007, 253: 5876
- [29] Hua Bin(华斌), Zhang Jianfu(张建福), Lu Fengshuang (卢凤双) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*[J], 2009, 45(5): 605
- [30] Brylewski T, Dabek J, Przybylski K *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 208: 86
- [31] Palcut M, Mikkelsen L, Neufeld K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 8087
- [32] Fu Changjing(付长璟), Sun Kening(孙克宁), Zhang Naiqing(张乃庆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(7): 1117
- [33] Froitzheim J, Canovic S, Nikumaa M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 220: 217
- [34] Fu Q X, Tietz F, Sebold D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 54: 68
- [35] Geng S J, Qi S J, Xiang D *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 215: 274
- [36] Hua B, Kong Y H, Lu F S *et al.* *Chinese Science Bulletin*[J], 2010, 55(11): 1055
- [37] Hua Bin(华斌). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010
- [38] Shaigan N, Qu W, Ivey D G. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195: 1529
- [39] Yang Z G, Xia G G, Maupin G D *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006(201): 4476
- [40] Yang Z G, Xia G G, Li X H *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 3648
- [41] Xin X S, Wang S R, Qian J Q *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 471
- [42] Palcut M, Mikkelsen L, Neufeld K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 14501
- [43] Qi H B, Lees D G. *Oxidation of Metals*[J], 2000, 53(5): 507
- [44] Cabouro G, Caboche G, Chevalier S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 156: 39
- [45] Kidner N J, Arkenberg G, Ibanez S *et al.* *ECS Transactions*[J], 2013, 57(1): 2349
- [46] Fontana S, Chevalier S, Caboche G. *Journal of Power Sources*[J], 2009, 193(1): 136
- [47] Paldey S, Deevi S C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 342: 58
- [48] Pederson L R, Singh P, Zhou X D. *Vacuum*[J], 2006, 80(10): 1066
- [49] Chen Jianlin(陈建林), Chen Jian(陈荐), He Jianjun(何建军) *et al.* *Materials Review A(材料学报)*[J], 2012, 26(1): 135
- [50] Gannon P E, Gorokhovskiy V I, Deibert M C *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 3672
- [51] Harris J, Kesler O. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19: 328
- [52] Zhang Wengqiang(张文强), Yu Bo(于波), Chen Jing(陈靖) *et al.* *Progress in Chemistry(化学进展)*[J], 2008, 20(5): 778
- [53] England D M, Virkar A V. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2001, 148(4): A330.
- [54] Ardigo M R, Popa I, Chevalier S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 8177
- [55] Santacreu P O, Girardon P, Zahid M *et al.* *ECS Transactions*[J], 2011, 35(1): 2481
- [56] Yoo J, Woo S K, Yu J H *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34: 1542
- [57] Mougín J, Chatroux A, Couturier K *et al.* *Energy Procedia*[J], 2012, 29: 445

Research Progress on the Interconnect Coating Technology for the SOFC/SOEC

Wu Xiaofang¹, Zhang Wenqiang², Yu Bo², Guo Xuqiang¹, Xu Jingming²

(1. China University of Petroleum, Beijing 102200, China)

(2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: Solid oxide cells (SOC) that function reversibly in fuel cell (SOFC) and electrolytic (SOEC) modes offer the possibility of conversion and storage of energy through congruent production of electricity, hydrogen and syn-gas. Interconnect coating technologies for the solid oxide cells are particularly important. In this paper, the working environments of SOC at different operating modes were analyzed, and the available alloy materials, coating materials and coating techniques for SOC stack were reviewed.

Key words: solid oxide cells; metallic interconnects; ferritic stainless steel; coating

Corresponding author: Yu Bo, Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, P. R. China, Tel: 0086-10-80194039, E-mail: cassy_yu@tsinghua.edu.cn