

УДК 621.793.3:621.357.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА¹

© 2023 г. А. В. Храменкова^а, *, А. А. Яковенко^а, К. Р. Южакова^а, В. И. Мишуров^б,
К. Г. Абдулвахидов^с, О. Е. Положенцев^с

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова”,
Новочеркасск, Россия

^бДонской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

^сЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Покрытия на основе кобальт-марганцевой шпинели (Mn,Co)(Mn,Co)₂O₄ на поверхности нержавеющей стали были получены при поляризации переменным асимметричным током. Исследование механических свойств полученных покрытий показало, что они характеризуются достаточно высокой адгезией к подложке, их толщина составляет порядка 30 мкм, а значение микротвердости 40 HV сопоставимо с аналогичными оксидными материалами. Исследование термической стабильности в атмосфере воздуха позволяет говорить об их устойчивости при температурах до 1000°C, а исследование коррозионно-защитных свойств – об устойчивости полученных покрытий в растворе 3.5 мас. % NaCl.

Ключевые слова: нестационарный электролиз, кобальт-марганцевая шпинель, защитные покрытия

DOI: 10.31857/S0424857023100080, **EDN:** WJHVCV

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) в настоящее время получают все большее распространение среди устройств преобразования энергии ввиду своей экологичности и высокой эффективности [1, 2]. Одними из ключевых составных частей ТОТЭ являются интерконнекторы, которые, помимо обеспечения электрического контакта между элементами, препятствуют прямому смешению топлива и окислителя [3]. В основном, для изготовления интерконнекторов используют ферритные нержавеющие стали, негативным последствием эксплуатации которых является образование при высоких температурах летучих соединений хрома, что может привести к отравлению катодных материалов.

Одним из методов решения данной проблемы является нанесение на поверхность интерконнектора защитных покрытий. Для этих целей используют покрытия на основе переходных металлов

и их оксидов [1]. Авторами [4] показана эффективность использования никелевых покрытий на поверхности ферритной нержавеющей стали в процессе ресурсных испытаний в рабочем режиме ТОТЭ за счет образования на границе между нержавеющей сталью и покрытием зерен Cr₂O₃, предотвращающих дальнейшую взаимную диффузию материала покрытия и стали. В работе [5] было проведено исследование возможности использования конверсионных покрытий LaFeO₃ со структурой перовскита, легированных Sr, в качестве защитных покрытий интерконнекторов и показано положительное влияние катиона щелочноземельного металла на удельное поверхностное сопротивление после 300 ч испытаний.

Особый интерес представляют покрытия со структурой шпинели на основе оксидов кобальта и марганца благодаря высокой тепло- и электропроводности, способности связывать компоненты хрома в менее летучие соединения, снижать скорость коррозии, а также наличие коэффициента теплового расширения, соответствующего стали [6, 7].

¹ По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

Анализ результатов исследований защитных свойств покрытий на основе Co–Mn-шпинели различной стехиометрии [8–14] позволяет говорить об их высокой эффективности в процессах связывания летучих соединений хрома по сравнению со стронций- и лантансодержащими покрытиями со структурой перовскита. При этом также известно, что наилучшими эксплуатационными свойствами характеризуются покрытия на основе шпинели смешанного типа, обладающей одновременно тетрагональной и кубической структурой [14].

В настоящее время покрытия подобного рода получают с использованием физического осаждения из паровой фазы [15], окутанием [16], электрофоретическим осаждением [17]. Указанные методы получения таких покрытий достаточно энергозатратны, так как при их реализации требуется дополнительная термобработка формируемых покрытий до образования сложных Co–Mn-оксидов со структурой шпинели.

На этом фоне выгодно отличается метод нестационарного электролиза, основанный на использовании периодически переменных (симметричных, асимметричных и пульсирующих) токов. При использовании нестационарных режимов электролиза образование оксидных покрытий реализуется в одну стадию за счет цикличности поляризирующего напряжения: в катодный полупериод происходит осаждение металлов, а в анодный — их окисление. Известно, что определяющую роль в процессах осаждения металлов и их оксидов в нестационарных условиях играет использование различных форм переменного тока [18]. Различают, в частности, синусоидальный переменный ток с отсечкой, асимметричный переменный ток квазисинусоидальной формы, синусоидальный переменный ток со смещением, а также импульсный ток прямоугольной формы с гальваностатическими и потенциостатическими импульсами. В то же время для получения покрытий высокой частоты большой интерес представляет переменный асимметричный ток, позволяющий чисто электрическим путем регулировать состав и свойства наносимых слоев [19]. Авторами данной статьи уже накоплен опыт применения переменного асимметричного синусоидального тока для получения функциональных покрытий различного назначения [20].

Для получения покрытий на основе сложных оксидов кобальта и марганца на основании литературных данных [21] в качестве основных компонентов электролита был выбран нитрат кобальта, сульфат марганца, а также соли никеля и борная кислота. Известно, что ионы никеля могут служить гомогенными катализаторами осаждения кобальта [22], а борная кислота — выполнять роль буферной добавки.

Целью данной работы является одностадийный синтез покрытий на основе Co–Mn-шпинели

на поверхности нержавеющей стали с использованием метода нестационарного электролиза и исследование их морфологии, фазового состава и термической устойчивости. Новизна работы заключается в новом подходе к синтезу таких покрытий, основанном на использовании переменного асимметричного тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование покрытий проводили на предварительно подготовленной поверхности образцов под действием переменного асимметричного тока промышленной частоты (50 Гц), представляющего две полусинусоиды разной амплитуды. Источником тока служило устройство, состоящее из двух диодов, включенных параллельно и проводящих ток в разных направлениях через регулируемые сопротивления. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, осаждение проводили при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки.

В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали марки AISI 430 размером $30 \times 20 \times 0.2$ мм (с обеих сторон), противоэлектрод — никель (марки НПА1, ГОСТ 492-2006). Соотношение амплитуд средних за период катодного и анодного тока $I_K : I_A = 1 : 1.25$. Температура электролиза 40°C , время электролиза — 60 мин. В состав электролита входили следующие компоненты, г л⁻¹: нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — 190.00; нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — 20.00; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — 20.00; борная кислота (H_3BO_3) — 30.00; сульфат марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — 25.00.

Все растворы готовили из реактивов марки “х. ч.” на дистиллированной воде следующим образом: сначала растворяли нитрат кобальта, после чего все остальные компоненты — нитрат никеля, хлорид никеля, борную кислоту и сульфат марганца. Перемешивание электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки, pH раствора составлял 3.5–4.0. Все опыты проводили в интервале температур 35–40°C.

Исследование морфологии и элементного состава покрытий осуществляли без дополнительной пробоподготовки с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 с вольфрамовым катодом (ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ)) с аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра (ЭДС, EDX), программное обеспечение INCA Energy.

Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007), укомплектованного энергодисперсионным детектором, температурными камерами ТТК-450 (интервал температур от –180 до 450°C) и НТК-

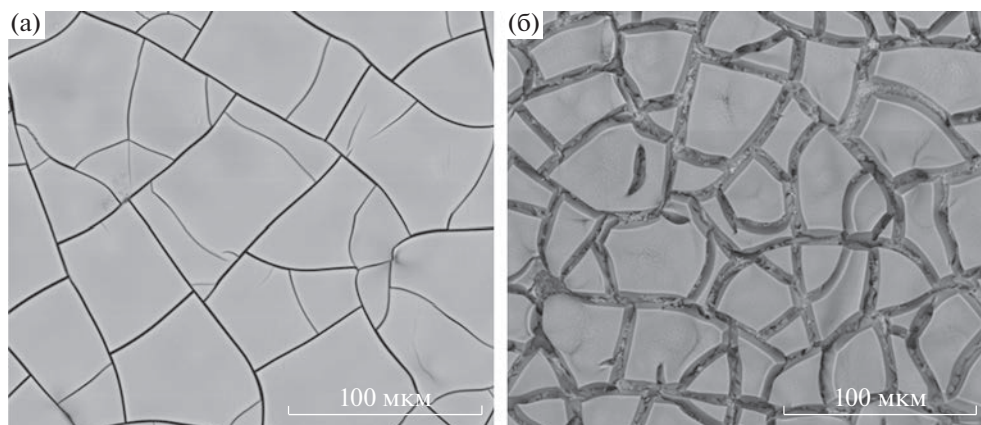


Рис. 1. СЭМ-изображение покрытий до термической обработки (а) и в результате нее (б).

1000 (от 25 до 1000°C). В качестве источника рентгеновского излучения использовали Cu -рентгеновскую трубку с максимальной мощностью 2000 Вт. Съемку вели на излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (длина волны 1.5406 Å) со скоростью 5 град./мин. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием комплексного пакета полнопрофильных программ Pwsc 2.3.

Исследование структуры и фазового состава покрытий также проводили методом дифракции электронов с помощью просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200FE (длина камеры 567 мм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Разрешающая способность 0.12 нм) (РЦ “Нанотехнологии” СПбГУ). Для этого покрытие специально получали в виде дисперсного порошка, для чего его наносили при оптимальном режиме на поверхность фольги из технического титана марки ВТ1-0, с которой оно легко удалялось в виде дисперсного порошка, ввиду крайне низкой адгезии к подложке.

Для исследования термической устойчивости покрытий использовали метод комплексного термического анализа. Анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449F5 в отожженных при температуре 1000°C Pt–Rh-тиглях, которые прикрепляли к поверхности сенсора держателя. Термическую стабильность полученных покрытий изучали в интервале температур 50–900°C в окислительной среде (воздух). Скорость нагрева 10 К мин⁻¹.

Микротвердость покрытий определяли на твердомере ИТВ-1-ММ (ООО “Метротест”), а толщину с помощью толщиномера марки Константа К5 с преобразователем ИД1 (ООО “КОНСТАНТА”).

Оценку адгезии покрытия проводили методом решетчатых надрезов в соответствии с ГОСТ 9.302-88.

Удельное поверхностное сопротивление измеряли с помощью четырехконтактного зонда ST2558. Для измерения удельного сопротивления

покрытий на их поверхность наносили с двух сторон электроды (аквадаг) и измеряли общее сопротивление. Удельное сопротивление находили по формуле:

$$\rho = \frac{RS}{d},$$

где R – разность общего сопротивления и сопротивления металлической подложки, S – площадь электрода, d – толщина покрытия.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата Р-40Х (Elins, Россия) со стандартной трехэлектродной электрохимической ячейкой. Площадь исследуемого образца составляла 1 см². В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, противозлектродом служила платина. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –500 до 200 мВ при скорости развертки 1 мВ с⁻¹ в 3.5% (по массе) растворе NaCl. Значение потенциала и тока коррозии определяли аналитически по пересечению tafelевских зависимостей полученных поляризационных кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что эксплуатация интерконнекторов ТОТЭ происходит в диапазоне температур 600–800°C [23], а поэтому исследование морфологии поверхности и структурных особенностей защитных покрытий для интерконнекторов ТОТЭ необходимо для прогнозирования их поведения в окислительной атмосфере. В связи с этим, было проведено сопоставление морфологии поверхности и элементного состава полученных покрытий, подвергавшихся термообработке и в ее отсутствие (рис. 1). Температура термообработки 800°C была выбрана как верхний предел работы интерконнекторов.

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа покрытий

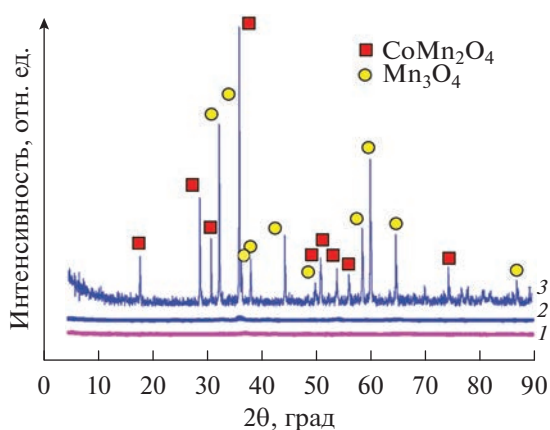
Элемент	Химический состав поверхности покрытия, ат. %	
	до термообработки	после термообработки
	О	67.3
Mn	28.5	38.5
Co	3.8	4.0
Ni	0.3	—
Cr	—	2.7
Fe	—	5.7

Как видно из рис. 1а, морфология покрытий, не подвергавшихся термообработке, носит мозаичную структуру, которая характерна для оксидов переходных металлов и может быть вызвана рассогласованием коэффициентов теплового расширения материала покрытия и металла основы [24].

В результате термообработки покрытий при 800°C в атмосфере воздуха морфология их поверхности резко меняется (рис. 1б). Наблюдается образование и уширение трещин, сопровождающееся уменьшением геометрических размеров фрагментов мозаичной структуры.

Анализ элементного состава покрытий (табл. 1) показал, что в результате термообработки происходит уменьшение концентрации кислорода, концентрация марганца увеличивается, при этом, в отличие от нетермообработанных покрытий, в поверхностном слое наблюдается присутствие хрома и железа.

Известно, что оксиды переходных металлов при контакте с воздухом могут генерировать молекулярный кислород при нагревании [25], этим

**Рис. 2.** Рентгенограммы покрытий, предварительно термообработанных при различных температурах, °С: 1 – 200, 2 – 500, 3 – 800.**Таблица 2.** Рентгенографические данные покрытий

Соединение	2θ эксп.	2θ теор.	d, Å эксп.	d, Å теор.
1	2	3	4	5
CoMn ₂ O ₄	18.09	18.16	4.90	4.88
	29.04	29.35	3.07	3.04
	31.11	30.89	2.87	2.89
	36.22	36.07	2.48	2.49
	36.66	36.81	2.45	2.44
	51.12	51.07	1.79	1.79
	52.58	52.73	1.74	1.74
Mn ₃ O ₄	54.09	54.00	1.69	1.70
	32.56	32.38	2.75	2.76
	36.22	36.08	2.48	2.49
	38.32	38.09	2.35	2.36
	44.56	44.41	2.03	2.04
	50.15	50.84	1.82	1.80
	58.72	58.50	1.57	1.58
	60.2	59.91	1.54	1.54
64.6	64.61	1.44	1.44	

и можно объяснить уменьшение концентрации кислорода в результате термообработки. Увеличение концентрации марганца, вероятно, можно объяснить изменением его валентности и образованием нового химического состояния [26]. В то же время после термообработки наблюдается присутствие хрома и железа, первое может быть связано с диффузией хрома из стали и его связыванием компонентами покрытия, а наличие железа может быть обусловлено изменением морфологии покрытия и уширением трещин, что и дало возможность для идентификации железа из подложки.

Перед проведением рентгенофазового анализа полученные покрытия термообработывали при 200°C до постоянной массы с целью удаления различных форм связанной воды. Однако установить фазовый состав не удалось ввиду рентгеноаморфности полученных покрытий (рис. 2, кривая 1). На рентгенограмме покрытия, термообработанного при 500°C (рис. 2, кривая 2), также наблюдались только размытые пики, не представляющие возможности для расшифровки. И только после термообработки покрытия при 800°C удалось получить четкую хорошо окристаллизованную структуру (рис. 2, кривая 3).

Основными фазами покрытия в этом случае являются Mn₃O₄ и CoMn₂O₄ (карточки № 80-0382 и № 77-0471 из базы PDF2 соответственно) (табл. 2).

Для определения фазового состава нетермообработанных покрытий дополнительно использо-

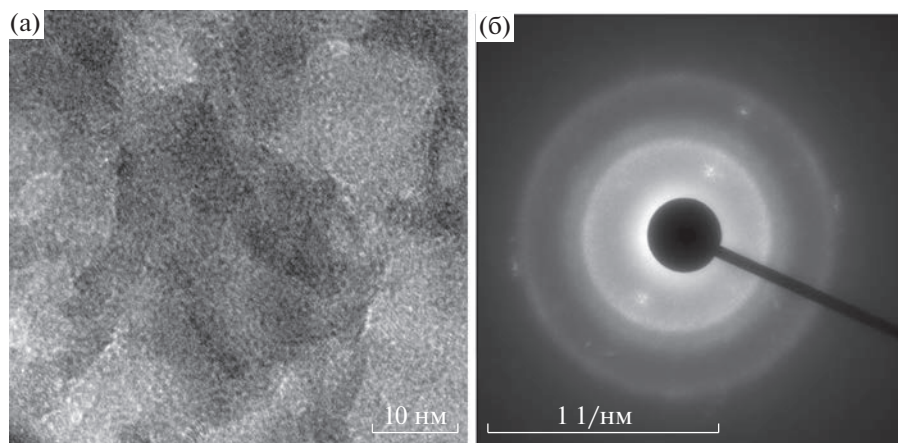


Рис. 3. ПЭМ-изображение (а) и электронограмма (б) покрытий.

вали метод дифракции электронами. На рис. 3а представлено изображение просвечивающей электронной микроскопии области покрытия, с которой была получена электронная дифракция (рис. 3б).

На электронограмме (рис. 3б) все рефлексы довольно широкие, что также говорит о нанометровом порядке размера частиц (10–15 нм). Идентифицированные межплоскостные расстояния 1.5 и 2.5 нм соответствуют шпинели смешанного типа $(\text{Mn},\text{Co})(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$, которую можно рассматривать как смесь MnCo_2O_4 и CoMn_2O_4 [27].

Сопоставление данных, полученных с помощью дифракции электронами и рентгеновской дифракции, позволяет говорить, что они коррелируют между собой.

Исследование термического поведения разработанных покрытий проводили в атмосфере воздуха в интервале температур 50–1000°C (рис. 4, кривая 1). На кривой ДТА наблюдается два четко выраженных эндотермических пика при 95 и 570°C. Первый пик соответствует потере кристаллизационной воды. Известно, что при 570°C может происходить превращение сложного оксида $(\text{Mn},\text{Co})(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$ в CoMn_2O_4 и оксид марганца Mn_3O_4 , сопровождающееся выделением кислорода [28]. Вероятно, этому и соответствует наблюдаемый эндотермический пик.

Потеря массы на термогравиметрической кривой (рис. 4, кривая 2) соответствует трем температурным интервалам. Первый интервал находится в области до 250°C, сопровождается потерей массы до 18% и связан с потерей кристаллизационной воды. Второй температурный интервал сопровождается потерей массы до 28%, которая может быть связана с удалением различных форм связанной воды и фазовым превращением сложного оксида кобальта-марганца. По достижении 570°C убыль массы не наблюдается.

Исследование коррозионно-защитных свойств полученных покрытий показало их эффективность в 3.5% NaCl (рис. 5). Полученные поляризационные кривые имеют выраженные прямолинейные фрагменты в тафельских координатах, что позволяет определить значение потенциала и тока коррозии. В результате нанесения покрытия наблюдается смещение потенциала коррозии в сторону более положительных значений. Так, значение $E_{\text{корр}}$ чистой стали и покрытия составило –179.1 и 12.5 мВ, а $I_{\text{корр}}$ 3.98×10^{-7} и 3.16×10^{-4} мА соответственно. Такую разницу величин $I_{\text{корр}}$ для покрытия и чистой стали, вероятно, можно объяснить изменением структуры наносимого покрытия, а именно уширением трещин и частичным раскрытием подложки металла. В результате этого снижаются блокирующие функции покрытия, в зоне трещин электролит может концентрироваться, что приводит к локальной коррозии стали, которая, как правило,

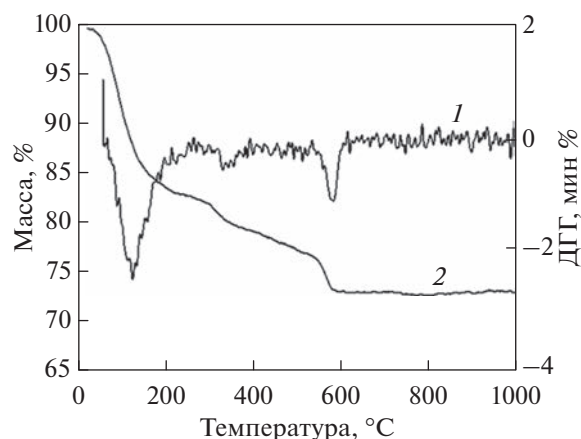


Рис. 4. Результаты исследований термической стабильности покрытий в окислительной среде.

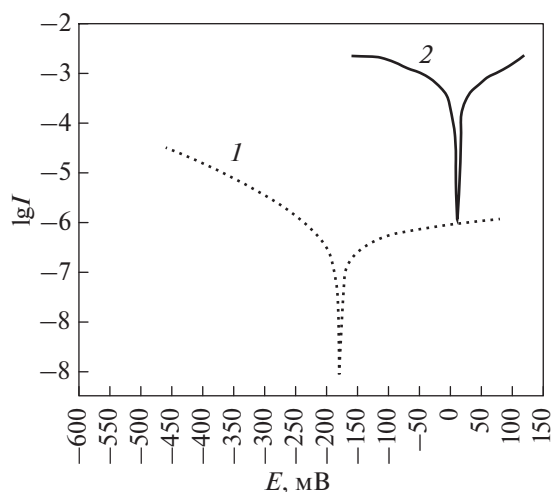


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3.5% NaCl для чистой стали (1) и для покрытия (2).

протекает с большей интенсивностью, чем равномерная.

Исследование адгезии методом решетчатых надрезов показало, что при нанесении сетки цапапин покрытия не отслаиваются от основы, что соответствует баллу 0 по ГОСТ 31149-2014. Толщина синтезированных покрытий составила 30–35 мкм, микротвердость 40 НВ. Удельное сопротивление составило 7832 Ом м.

ВЫВОДЫ

1. Использование переменного асимметричного тока позволяет в одну стадию формировать на поверхности нержавеющей стали покрытия на основе кобальт-марганцевой шпинели, морфология которых носит мозаичный характер.
2. Показано, что полученные покрытия характеризуются термической и коррозионной стойкостью, а их микротвердость достигает 40 НВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УМНИК – Технократ Фонда содействия инновациям. Договор (соглашение) № 17527ГУ/2022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаркова, Е.А., Агарков, Д.А., Бурмистров, И.Н., Задорожная, О.Ю., Яловенко, Д.В., Непочатов, Ю.К., Бредихин, С.И. Трехслойные мембраны для пла-

нарных твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 141. [Agarkova, E.A., Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., et al., Three-Layered Membranes for Planar Solid Oxide Fuel Cells of the Electrolyte-Supported Design: Characteristics and Applications, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 132.]

2. Tan, K.H., Rahman, H.A., and Taib, H., Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 4, no. 58, p. 30591.
3. Zanchi, E., Talic, B., Sabato, A.G., Molin, S., Boccacini, A.R., and Smeacetto, F., Electrophoretic co-deposition of Fe₂O₃ and Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄: Processing and oxidation performance of Fe-doped Mn–Co coatings for solid oxide cell interconnects, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 3768.
4. Деменева, Н.В., Бредихин, С.И. Формирование оксидных пленок и диффузионные процессы в приповерхностных слоях токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 725. [Demeneva, N.V. and Bredikhin, S.I., Oxide film formation and diffusion processes in near-surface layers of current collectors in solid oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 725.]
5. Frangini, S., Della Seta, L., and Paoletti, C., Preparation and Electrical Properties of Sr-Doped LaFeO₃ Thin-Film Conversion Coatings for Solid Oxide Cell Steel Interconnect Applications, *Energies*, 2022, vol. 15, p. 632.
6. Yu, Y.T., Lu, Y., Guan, C.Z., Wang, J.Q., and Zhu, J.H., Evaluation of the reactive-sintered (Mn,Co)₃O₄ spinel layer for SOFC cathode-side contact application, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 44, no. 87, p. 36971.
7. Yiqian, J., Guozheng, H., Mengyuan, G., Wangshu, H., Jiaqi, Sh., Zhibin, Y., Xingyu, X., and Suping, P., Ce-doped (Mn,Co)₃O₄ coatings for solid oxide fuel cell interconnect applications, *Ceram. Intern.*, 2022, vol. 48, no. 23, p. 34931.
8. Wei-Ja, Sh., Chien-Kuo, L., Wei-Xin, K., Yung-Neng, Ch., and Ruey-Yi, L., High temperature (800°C) oxidation of AISI 441 stainless steel with Mn–Co contact layers for SOFC stacks, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 6811.
9. Puranen, J., Pihlatie, M., Lagerbom, J., Bolelli, G., Laakso, J., Hyvärinen, L., Kylmälahti, M., Himanen, O., Kiviäho, J., Lusvarghi, L., and Vuoristo, P., Post-mortem evaluation of oxidized atmospheric plasma sprayed Mn–Co–Fe oxide spinel coatings on SOFC interconnectors, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 17284.
10. Dogdibegovic, E., Ibanez, S., Wallace, A., Kopeček, D., Arkenberg, G., Swartz, S., Funk, J. M., Reisert, M., Rahman, M. A., Aphale, A., Singh, P., Ding, H., Tang, W., Glazoff, M. V., Ding, D., Skafte, Th. L., and Tucker, M. C., Performance of stainless steel interconnects with (Mn,Co)₃O₄-Based coating for solid oxide electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 24279.
11. Tomas, M., Asokan, V., Puranen, J., Svensson, J.-E., and Froitzheim, J., Efficiencies of cobalt- and copper-based coatings applied by different deposition processes

- for applications in intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 32628.
12. Reddy, M.J., Chausson, T.E., Svensson, J.E., and Froitzheim, J., 11–23% Cr steels for solid oxide fuel cell interconnect applications at 800°C—How the coating determines oxidation kinetics, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2023.
 13. Zhikuan, Zh., Chibuzor, D.-U., Uday, P., Srikanth, G., Mohammed, H. A., Nilesh, D., Yosuke, F., Yohei, M., Yutaro, M., and Soumendra, B., Comparison of Cu–Mn and Mn–Co spinel coatings for solid oxide fuel cell interconnects, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 36953.
 14. Brylewski, T., Kucza, W., Adamczyk, A., Kruk, A., Stygar, M., Bobruk, M., and Dąbrowa, J., Microstructure and electrical properties of $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) spinels synthesized using EDTA-gel processes, *Ceram. Intern.*, 2014, vol. 40, p. 13873.
 15. Jia, C., Wang, Y., Molin, S., Zhang, Y., Chen, M., and Han, M., High temperature oxidation behavior of SUS430 SOFC interconnects with Mn–Co spinel coating in air, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 787, p. 1327.
 16. Li, J., Xiong, C., Li, J., Yan, D., Pu, J., Chi, B., and Jian, L., Investigation of $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ spinel coated SUS430 interconnect alloy for preventing chromium vaporization in intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 16752.
 17. Aznam, I., Mah, J.C.W., Muchtar, A., Somalu, M.R., and Ghazali, M.J., Electrophoretic deposition of $(Cu,Mn,Co)_3O_4$ spinel coating on SUS430 ferritic stainless steel: Process and performance evaluation for solid oxide fuel cell interconnect applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 41, p. 1360.
 18. Киреев, С.Ю., Янгуразова, А.З., Киреева, С.Н. Влияние различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства. *Изв. вузов. Поволжский регион*, 2017. Т. 4. С. 86.
 19. Шульгин, Л.П. *Электрохимические процессы на переменном токе*. Ленинград: Наука, 1974. С. 1–70.
 20. Khramenkova, A.V., Ariskina, D.N., and Yuzhakova, K.R., Production of Hybrid Polymer-Oxide Materials Based on Molybdenum Oxide Compounds Using Transient Electrolysis Method, *Solid State Phenom.*, 2020, vol. 299, p. 316.
 21. Mingyu, L., Jin, X., Wei, G., Zhaolin, Zh., and Zulai, L., Effect of yttrium on the oxidation resistance and area-specific resistance of $MnCo_2O_4$ coating, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, vol. 444, p. 128655.
 22. Bespalova, J.I., Khramenkova, A.V., Abdala, R.M., and Dmitriev, V.P., Study of the phase composition and structure of composite coatings based on transition-metal oxide compounds via X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure spectroscopy, *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2014, vol. 8, p. 60.
 23. Yan, Y., Bateni, R., Harris, J., and Kesler, O., Fabrication of reactive element oxide coatings on porous ferritic stainless steel for use in metal-supported solid oxide fuel cells, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 272, p. 415.
 24. Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng.*, 2003, vol. 348, p. 227.
 25. Бойков, Е.В., Вишнецкая, М.В., Емельянов, А.Н., Руфов, Ю.Н., Щербаков, Н.В. Парциальное окисление бензола на оксидах переходных металлов, нанесенных на силикагель. *Хим. физика*. 2007. Т. 26. С. 38.
 26. Ананьев, М.В., Солодянкин, А.А., Еремин, В.А., Фарленков, А.С., Ходимчук, А.В., Фетисов, А.В., Черник, А.А., Яскельчик, В.В., Останина, Т.Н., Зайков, Ю.П. Защитные покрытия La–Mn–Cu–O на стали-интерконнекторе 08X17T для твердооксидных топливных элементов, полученные методом электрокристаллизации из неводных растворов электролитов. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2017. Т. 6. С. 70.
 27. Zhu, J. H., Chesson, D. A., and Yu, Y. T., Review— $(Mn,Co)_3O_4$ -Based Spinel for SOFC Interconnect Coating Application, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 114519.
 28. Feng, Q., Yanagisawa, K., and Yamasaki, N., Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures, *J. Porous Mater.*, 1998, vol. 5, p. 153.