

# MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 涂层对 SUS430 合金连接体的表面改性研究

曹希文, 罗凌虹, 徐 序, 程 亮, 石纪军, 余 辉

(景德镇陶瓷学院 新能源材料研究室, 景德镇 333001)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制得 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉体, 通过 XRD 和 TEM 分析了粉体的物相和形貌; 通过添加适量乙基纤维素和松油醇经研磨制成浆料, 并采用丝网印刷法涂覆于 SUS430 基片上, 在 900℃ 下 95%N<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub> 气氛中保温 3 h, 再于 800℃ 空气气氛中保温 10 h 烧结得到涂层。采用 SEM 对涂层的表面和断面进行了观察, 在 750℃ 空气气氛下测试了 SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的导电性能和抗氧化性能, 最后采用 EDS 对涂层的断面进行分析。结果表明: MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体为单一的立方尖晶石相, 晶粒大小均匀, 粒径约 150 nm; MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 涂层致密, 与基体紧密结合且厚度均匀。SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品在 750℃ 空气气氛下经 1000 h 氧化后, 氧化增重量仅为 0.15 mg/cm<sup>2</sup>, 是 SUS430 合金氧化增重量的 1/6; 面比电阻值为 0.026 Ω·cm<sup>2</sup>, 比 SUS430 合金的面比电阻值低了两个数量级; EDS 结果表明: Cr 元素主要分布在涂层与合金的界面, 在涂层内部无分布。研究显示, MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 涂层能显著降低 SUS430 合金基体的氧化速率, 有效改善其在高温下的导电性能, 并成功抑制 Cr 元素的挥发。

**关 键 词:** SUS430 合金; MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 涂层; 高温抗氧化性; 导电性

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## Surface Modification of SUS430 Interconnect with MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Coating

CAO Xi-Wen, LUO Ling-Hong, XU Xu, CHENG Liang, SHI Ji-Jun, YU Hui

(New Energy Materials Lab, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:** Nano-scale MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder was prepared by means of Sol-Gel method. XRD and TEM were employed to analyze phase composition and microstructure of the MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder. A paste was made of the powder by adding a proper amount of ethy cellulose as binder and terpilenol. The paste was coated on the SUS430 substrate by screen printing method. The MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coating on SUS430 alloy was sintered under the atmosphere of 95%N<sub>2</sub> + 5%H<sub>2</sub> at 900℃ for 3 h and then at 800℃ in air for 10 h. SEM was employed to observe the surface and cross-section of the sample with coating. The oxidation resistance and the area specific resistance(ASR) value of the sample was characterized at 750℃ in air. Finally, EDS was employed to analyze the cross-section of the sample. The results show that the powder is in single cubic spinel phase. The grains are homogeneous with size of about 150 nm. The coating that is dense contacts to alloy matrix closely with uniform thickness. After oxidation at 750℃ for 1000 h in air, the weight gain of SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample is 0.15 mg/cm<sup>2</sup>, which is only one-sixth that of the SUS430 alloy. The ASR value is 0.026 Ω·cm<sup>2</sup>, two order of magnitude lower than that of SUS430 alloy. EDS results show that Cr is mainly distributed in interface between the coating and alloy, with no distribution in the coating. The MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coating can effectively reduce the oxidation rate and improve the conductivity of SUS430 alloy significantly at high temperature, and restrain the volatilization of Cr successfully.

收稿日期: 2015-06-09; 收到修改稿日期: 2015-07-31

基金项目: 国家自然科学基金(51462011, 51262010, 51162014); 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划项目  
National Natural Science Foundation of China(51462011, 51262010, 51162014); Training Program of Academic and  
Technical Leaders in Jiangxi Province

作者简介: 曹希文(1989-), 男, 硕士研究生.

通讯作者: 罗凌虹, 教授. E-mail: luolinghong@tsinghua.org.cn

**Key words:** SUS430 alloy;  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  coating; high temperature oxidation resistance; electrical conductivity

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其高效节能、绿色环保而成为一种很有前景的发电装置,是近些年的一个研究热点<sup>[1]</sup>。连接体作为 SOFC 的关键部件之一,对于提高 SOFC 的稳定性和可靠性起着至关重要的作用<sup>[2]</sup>。在 SOFC 的中温化进程中,Fe-Cr 合金因与 SOFC 其他组件极好的热膨胀系数匹配性,并兼具良好的导电性能、优异的机械性能及低成本等优点,是目前最理想的 SOFC 连接体材料<sup>[3-5]</sup>。而当它用作连接体时,阴极侧在高温下易被氧化和腐蚀,会导致电池性能的迅速降低<sup>[6-7]</sup>。Fe-Cr 合金高温氧化抗力的不足以及伴随着氧化过程的 Cr 挥发易使阴极被毒化,限制了其在 SOFC 中的应用,这就是金属连接体材料在 SOFC 中应用急需克服的瓶颈问题<sup>[6-7]</sup>。

为了改善合金在高温下的抗氧化性能,提高其电导率,并抑制 Cr 挥发从而避免阴极被毒化,目前最有效的途径是在金属连接体表面烧结一层致密的涂层<sup>[8-9]</sup>。涂层材料包括活性元素氧化物(REOs)涂层、稀土钙钛矿( $\text{ABO}_3$ )涂层、合金氧化物( $\text{MAICrYO}$ )涂层和导电尖晶石( $\text{AB}_2\text{O}_4$ )涂层等<sup>[10-13]</sup>。

大部分涂层材料的长期稳定性差,只适合短期及次数很少的热循环运行,无法满足长期、多次热循环稳定运行的要求。另外,很多涂层材料对于抑制合金中Cr挥发的能力还不够,所组装的电池或半电池都会发生不同程度的衰减。目前实验性能较好的是 $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ 尖晶石保护层,不仅能够大大提高金属连接体的氧化抗力,而且在一定程度上抑制Cr的挥发,提高SOFC的性能,经较长时间的热循环之后几乎无Cr迁移发生<sup>[13]</sup>。Xu等<sup>[14]</sup>采用溶胶-凝胶法,并通过浸渍提拉技术成功在Cofer22APU合金基体上制备了 $\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{1.35}\text{Co}_{1.35}\text{O}_4$ 涂层,通过掺杂Cu元素成功地降低了涂层的烧结温度,但经烧结后涂层与基体未能实现紧密结合。Yang等<sup>[15]</sup>通过采用丝网印刷法在AISI430合金基体上涂覆,并在1250℃空气气氛下烧结后成功获得 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 涂层,但涂层不够致密,不利于发挥其抗氧化效果,且涂层的烧结温度过高,易导致合金基体软化而变形。

$\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 与SUS430合金的热膨胀系数(ETC)匹配性好<sup>[13]</sup>。且 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 在中高温下具有很好的氧化抗力和高的电导率,还具有抑制Cr挥发的能力,是作为SUS430不锈钢连接体理想的涂层材料<sup>[16]</sup>。本实验主要从涂层的制备工艺方面开展研究,旨在获得烧结温度低、致密度高,且与SUS430合金基体紧密结合的 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 涂层。首先通过采用溶胶-凝胶法制

备纳米级 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 粉体来降低涂层的烧结温度,然后采用先还原再氧化的方式来烧结涂层。该烧结方式一方面可以避免在涂层形成之前合金已被氧化;另一方面由于部分 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 可先被还原成Mn和Co,再与氧作用又重新生成 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,从而增加涂层的致密度<sup>[16]</sup>。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 粉体的制备

根据  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  的化学计量比分别称取硝酸锰和硝酸钴,加入适量蒸馏水溶解;按络合剂(其中络合剂的配比为 EDTA:柠檬酸=1:1)和金属离子摩尔比为 1:2 分别称取 EDTA 与柠檬酸;将两种络合剂溶解并混合均匀后,加入适量的乙二醇。将上述络合剂溶液和金属盐溶液混合,并滴加氨水调节其 pH 至 8~9,形成溶胶。80℃水浴搅拌 3~4 h,最终形成凝胶。置于烘箱中在 100℃下烘干后,以 2℃/min 速率由室温升温至 350℃,保温 2 h;再以 2℃/min 速率升温至 600℃,保温 4 h;最后以 2℃/min 速率升温至 800℃并保温 2 h 后得到  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  粉体。

### 1.2 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 涂层的制备

实验选用国产 1 mm 厚的 SUS430 不锈钢作为基体。将 SUS430 不锈钢板线切割成尺寸为 25 mm×25 mm 的小试样,经过砂纸打磨和超声清洗,放入柠檬酸中浸泡 2 h,洗净并干燥,完成合金试样的表面预处理。

将粉体干磨,按质量比为 1:1 称取 10wt% 乙基纤维素的松油醇溶液作为粘结剂,在玛瑙研钵中充分研磨后制得浆料,采用丝网印刷工艺涂覆在经过预处理后的试样表面,置于 100℃烘箱中烘干。试样的烧成制度为:在 95% $\text{N}_2$ +5% $\text{H}_2$  气氛中,以 2℃/min 速率由室温升温至 350℃保温 2 h;以 2℃/min 速率升温至 600℃保温 4 h;再以 2℃/min 速率升温至 900℃,保温 3 h 随炉冷却至室温后,最终在 800℃空气气氛中保温 10 h 烧结得到涂层。

### 1.3 性能测试与表征

采用德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪对粉体进行测试,实验条件为 Cu  $\text{K}\alpha$  辐射,波长 0.15418 nm,石墨单色器,40 kV,30 mA,扫描速率为 2°/min,步长为 0.02°。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 冷场发射扫描电镜分别对涂层的表面和断面形貌进行观察。采用“四端子法”测量 SUS430

合金以及  $\text{SUS430}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$  样品在  $750^\circ\text{C}$  经过 1000 h 热处理的面比电阻(ASR)值, 每间隔 50h 测量一个数据点, 并对样品进行称重, 测得样品的氧化增重量随热氧化处理时间的变化曲线。采用 INCA Energy350 能谱仪对涂层和涂层与合金之间的界面区域进行扫描, 根据 Cr 在涂层中的分布情况来判断涂层是否成功抑制 Cr 元素的挥发。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 物相分析

采用溶胶-凝胶法制备的粉体的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 可以看出, 衍射图谱与  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石相的标准图谱(PDF#84-0482)相吻合。 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石晶体结构的一个单胞中含有 4 个氧原子, 锰离子占据四面体位置, 钴离子占据八面体位置。衍射峰尖锐, 表明各离子均被成功络合, 且与氧反应后形成晶胞, 结晶状态较好, 晶型趋于完善。衍射谱的分析表明, 样品物相为单一的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  面心立方尖晶石结构。

### 2.2 粉体颗粒的 TEM 分析

溶胶-凝胶法制备的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  粉体的 TEM 形貌如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出粉体颗粒粒径分布均匀, 有部分颗粒之间出现软团聚现象。从图 2(b)中可以看出, 颗粒粒径基本都在 150 nm 以内, 晶体生长良好, 形貌近似块状。从图 2(c)的高分辨透射电镜照片中可清晰地观察到粒子的晶格条纹, 图示方向上的晶面间距为 0.249 nm, 对应于  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石的(311)面。图 2(d)是粉体的电子衍射照片, 图中所得的图斑是规则的单晶衍射斑点。通过对衍射花样的计算得到晶格常数为  $a=0.828$  nm, 与标准  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$

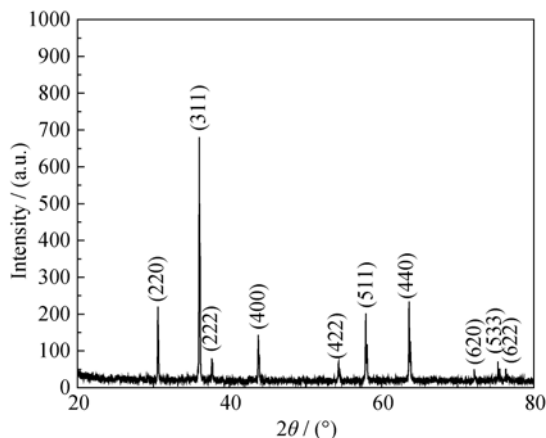


图 1 溶胶-凝胶法制备的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  powder prepared by Sol-Gel

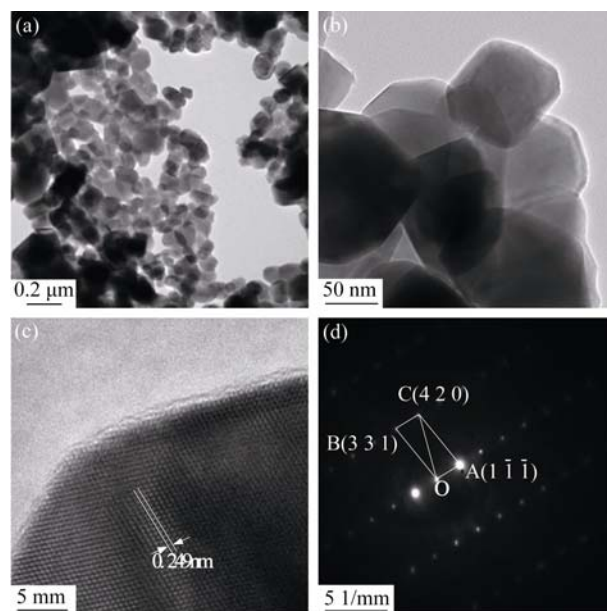


图 2  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  粉体的透射电镜照片(a)和(b), 高分辨透射电镜照片(c)和电子衍射照片(d)

Fig. 2 TEM images of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  powder (a, b), HRTEM image (c) and electron diffraction pattern (d) of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  powder

面心立方结构的 PDF 卡片(PDF#84-0482)所提供的晶胞参数值  $a=b=c=0.828$  nm 相吻合。

### 2.3 涂层的 SEM 分析

实验制备的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层的表面和断面形貌如图 3 所示。由图 3(a)可见,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层表面平整, 均匀完整地覆盖在合金基体上; 由图 3(b)可见涂层表面无开裂和坑洼孔洞等缺陷, 致密度高。在图 3(c)和(d)中, 中间条状区域为涂层断面, 颜色较深一侧区

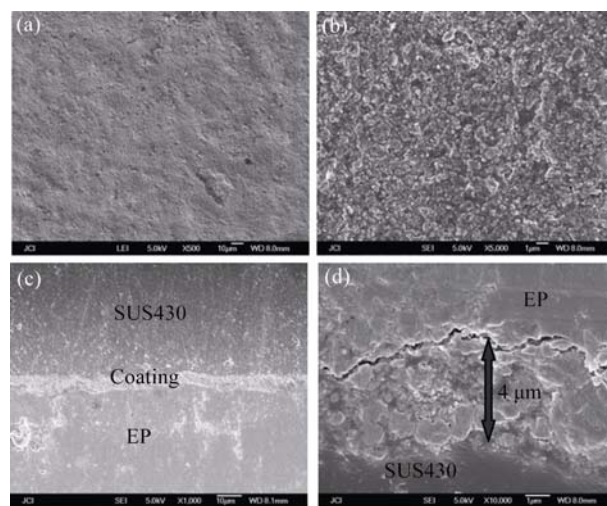


图 3  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  表面 SEM 照片(a)和(b),  $\text{SUS430}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$  断面 SEM 照片(c)和(d)

Fig. 3 SEM images of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  surface (a, b), SEM images of cross-section of  $\text{SUS430}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (c, d)

域为 SUS430 合金, 颜色较浅的一侧区域为镶嵌样品所使用的环氧树脂(EP)。图 3(c)显示涂层厚度分布均匀。从图 3(d)中可以观察到涂层与 SUS430 合金基体紧密结合, 在涂层与 SUS430 合金基体界面结合区域内未发现界面裂纹和涂层剥落现象; 涂层致密度高, 没有裂纹和孔洞; 涂层厚度约为 4  $\mu\text{m}$ 。

## 2.4 样品抗氧化性能测试

抗氧化性能通常以单位面积的氧化增重量( $\Delta W$ )来衡量, 图 4 为 SUS430 合金试样与 SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样在 750℃ 空气气氛下经 1000 h 氧化后的  $\Delta W$  随氧化时间( $t$ )变化趋势。从图 4 中可以看出, SUS430 合金试样的氧化增重速率呈先快后慢的趋势, 从整体上看其氧化增重量随时间变化的规律大致符合 Wagner 抛物线规律。SUS430 合金在 0~400 h 内氧化增重呈现出快速上升的趋势, 随后氧化增重趋势渐缓。这是由于在 SUS430 合金中 Cr 分布多, 高温下与氧气反应首先被迅速氧化形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。

合金氧化层的厚度( $\Delta d$ )与氧化增重( $\Delta W$ )呈正比关系, 即:

$$\Delta d \propto \Delta W$$

$\Delta W^2$  正比于氧化速率常数( $K$ )和氧化时间( $t$ )的乘积。所以氧化层的厚度( $\Delta d$ )与氧化时间( $t$ )的关系可以表述为:

$$\Delta d \propto (Kt)^{1/2}$$

随着氧化时间的增加, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜逐渐加厚, 通过阻碍内部的合金与氧的接触来降低合金的氧化速率, 从而有效抑制合金基体被进一步氧化, 氧化趋势逐渐减弱并最终趋于平缓。

SUS430 合金试样经过 750℃、1000 h 氧化后, 其氧化增重量为 0.9 mg/cm<sup>2</sup>。SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样随氧化时间的增加, 氧化增重趋势近似线性上升。经过

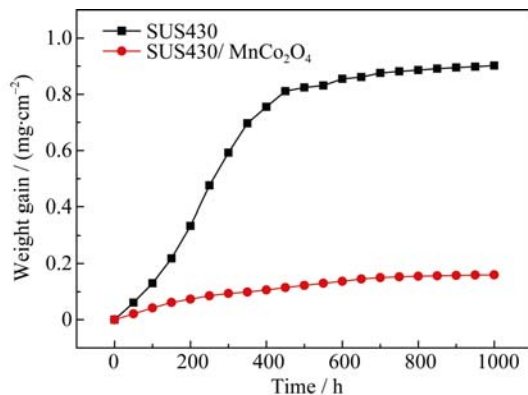


图 4 在 750℃ 下 SUS430 合金和 SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样随时间的氧化增重

Fig. 4 Time dependent weight gain of SUS430 alloy and SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample at 750℃

1000 h 氧化后, SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样增重量仅为 0.15 mg/cm<sup>2</sup>, 约为 SUS430 合金的 1/6, 这表明镀覆 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 涂层大大缓解了 SUS430 合金被氧化的速率和程度, 有效改善了 SUS430 合金在高温下的氧化抗力。

## 2.5 样品导电性能测试

金属连接体的导电能力一般用其面比电阻值 (ASR) 来衡量。图 5 为 SUS430 合金试样与 SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样在 750℃ 空气气氛下氧化 1000 h 后测得的 ASR 值随时间( $t$ )的变化趋势。结果表明, 在 750℃ 的空气气氛下, SUS430 合金试样的 ASR 值随氧化时间的增加呈现出抛物线规律的上升趋势, 经 1000 h 氧化后其 ASR 值为 1.275  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

根据定义, 氧化层 ASR 值与厚度的关系可通过公式  $\text{ASR} = \rho \Delta d$  计算, 式中  $\rho$  为氧化物的电阻率, 即

$$\text{ASR} \propto \rho(Kt)^{1/2}$$

对同一涂层合金, 其氧化速率常数  $K$  在长期氧化过程中恒定不变, 假设合金氧化物电阻率不变, 则:

$$\text{ASR} \propto t^{1/2}$$

根据上式可知, ASR 值与时间的平方根成正比, 这从理论上解释了涂层合金试样的 ASR 值随氧化时间的增加会呈现出抛物线的上升规律。

SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样的 ASR 值随着氧化时间的增加变化不大, 略有上升; 经 1000 h 氧化后, 其 ASR 值由 0.007  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  上升至 0.026  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。镀覆 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 涂层使 SUS430 合金在高温环境下的 ASR 降低了约两个数量级, 显著改善了 SUS430 合金表面的导电性能。这是由于镀覆 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 涂层显著降低了 SUS430 合金试样被氧化的速率, 大大缓解了合金被氧化的程度, 可以有效抑制合金在 SOFC 工作环境下导电性能的衰减, 确保其 ASR 值远低于 SOFC 连接体

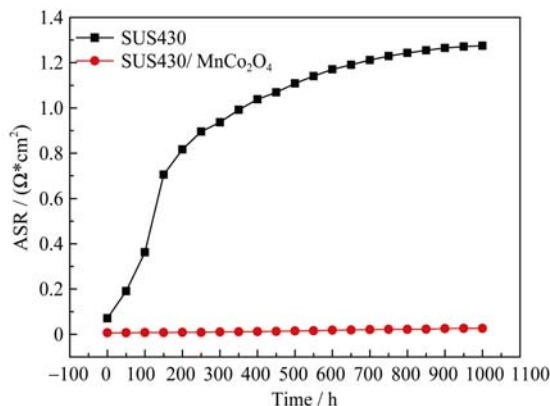


图 5 在 750℃ 下 SUS430 合金和 SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样 ASR 值随时间的变化

Fig. 5 Time dependent ASR of SUS430 alloy and SUS430/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample at 750℃



材料 ASR 的最高可接受值  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^{2[17]}$ , 从而满足 SOFC 对连接体材料导电性能的要求。

## 2.6 样品的 EDS 测试

图 6 是 SUS430/ $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  试样在经  $750^\circ\text{C}$  氧化 1000 h 后, 其断面的 SEM 和 EDS 测试结果。

从图 6(b)可以看出, 在涂层中主要分布有 Mn、Co 和 O 三种元素, 但也分布有少量的 Cr 元素, 越靠近涂层与合金的交界处位置 Cr 元素的分布量越大, 在涂层与 SUS430 合金的界面位置 Cr 元素和 O 元素均达到最大值。Xu 等<sup>[14]</sup>认为这是由于在界面处 SUS430 合金首先被氧化形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层; 随着 Mn 的迁移和富集, Mn、Cr 和 O 元素可通过共同作用生成  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  尖晶石层。因此, Mn 元素在界面处也出现了一个峰值。从图 6(b)可以看到, Mn、Cr 和 O 三种元素均出现了一个约为  $2 \mu\text{m}$  左右的峰宽。Cr 元素在  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层内部中的分布很低, 几乎为零, 表明  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层能够有效阻止 Cr 向外扩散, 从而避免阴极 Cr 中毒现象的发生, 这从理论上进一步验证了  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层有利于改善 SUS430 合金用作 SOFC 连接体材料的性能。

## 3 结论

实验首先采用溶胶-凝胶法制备了物相单一、结

晶度高、颗粒尺寸小且均匀的面心立方尖晶石相的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  粉体。然后, 采用丝网印刷工艺涂覆并经过烧结后在 SUS430 合金表面成功制备了致密度高、与基体结合紧密、厚度约为  $4 \mu\text{m}$  的均匀的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层。

1) 在  $750^\circ\text{C}$  空气中氧化 1000 h 后, SUS430 合金的氧化增重量为  $0.9 \text{ mg/cm}^2$ , 而 SUS430/ $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  试样氧化增重量为  $0.15 \text{ mg/cm}^2$ , 约为前者的六分之一, 氧化速率明显低于 SUS430 合金。

2) 在  $750^\circ\text{C}$  空气下氧化 1000 h 后, SUS430/ $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  试样的 ASR 值相对较低, 其 ASR 值为  $0.026 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 比 SUS430 合金试样降低了约两个数量级, 可见  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层显著改善了 SUS430 合金表面的导电性能。

3) 在  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层内部几乎无 Cr 元素的分布, 涂层可以有效抑制 Cr 元素的挥发。

## 参考文献:

- [1] WANG SONG-LIN, FENG YI, WANG DONG-SHENG, *et al.* Fabrication of dense  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$  interconnect membrane on novel sofc composite support by co-firing. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(9): 911–916.
- [2] WU JUNWEI, LIU XINGBO. Recent development of SOFC metallic interconnect. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, **26**(4): 293–305.
- [3] HORITA T, KISHIMOTO H, YAMAJI K, *et al.* Evaluation of Laves-phase forming Fe-Cr alloy for SOFC interconnects in reducing atmosphere. *J. Power Sources*, 2008, **176**(1): 54–61.
- [4] LIU Y. Performance evaluation of several commercial alloys in a reducing environment. *J. Power Sources*, 2008, **179**(1): 286–291.
- [5] LIU K, LUO J, JOHNSON C, *et al.* Conducting oxide formation and mechanical endurance of potential solid-oxide fuel cell interconnects in coal syngas environment. *J. Power Sources*, 2008, **183**(1): 247–252.
- [6] PU JIAN, LI JIAN, HUA BIN, *et al.* Oxidation kinetics and phase evolution of a Fe-16Cr alloy in simulated SOFC cathode atmosphere. *J. Power Sources*, 2006, **158**(1): 354–360.
- [7] YANG ZHENGUO, XIA GUAN-GUANG, GARY D. MAUPIN, *et al.* Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201**(7): 4476–4483.
- [8] 张卫伟, 詹肇麟. 涂层材料在固体氧化物电池金属连接体上的应用. *热加工工艺*, 2013, **42**(10): 27–31.
- [9] NIMA SHAIGAN, WEI QU, DOUGLAS GIVEY, *et al.* A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel inter-

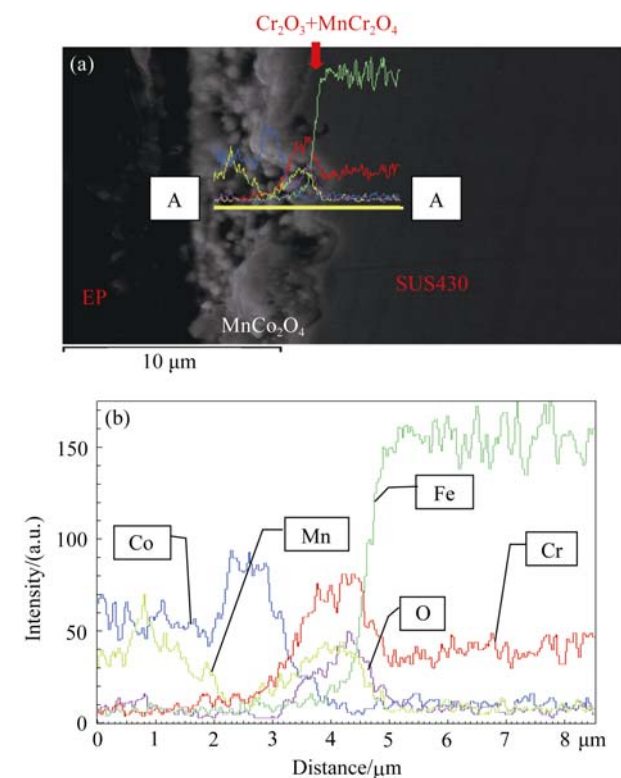


图 6 SUS430/ $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  试样断面的 SEM/EDS 分析

Fig. 6 SEM/EDS analysis of cross-section of SUS430/ $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  sample

(a) SEM cross-section and (b) EDS line scan along line A-A

- connects. *J. Power Sources*, 2010, **195**(6): 1529–1542.
- [10] 徐 序, 罗凌虹, 吴也凡, 等. SUS430 合金连接体  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  涂层的制备及微观结构分析. *陶瓷学报*, 2010, **31**(4): 517–522.
- [11] 王莹莹, 罗凌虹, 徐 序, 等. LSM/SUS430 复合连接体材料的溶胶-凝胶法制备及性能研究. *陶瓷学报*, 2013, **49**(7): 38–40.
- [12] TSAI MING-JUI, LEE SHYONG, CHU CHUN-LIN, *et al.* High temperature oxidation behavior of interconnect coated with LSCF and LSM for solid oxide fuel cell by screen printing. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(6): 1817–1824.
- [13] 韩敏芳, 李 震, 杜晓佳, 等. 固体氧化物燃料电池合金连接体涂层材料研究进展. *稀有金属材料与工程*, 2009, **38**(S2): 708–711.
- [14] XU YANJIE, WEI ZHAOYIN, WANG SHAORONG, *et al.* Cu doped Mn-Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *Solid State Ionics*, 2011, **192**(1): 561–564.
- [15] YANG ZHENGUO, XIA GUANGUANG, NIE IIMIN, *et al.*  $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$  spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(16): 3648–3654.
- [16] HUA BIN, KONG YONGHONG, LU SHUANGFENG, *et al.* The electrical property of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and its application for SUS430 metallic interconnect. *Materials Science*, 2010, **55**(33): 3831–3837.
- [17] FERGUS J W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Mat. Sci. Eng. A*, 2005, **397**(1/2): 271–283.