مشخصهیابی پوششهای الکتروفورتیک نانوساختار Cu_x(Mn, Co)_{3-x}O₄ برای اتصالدهندههای پیلهای سوختی اکسید جامد

هادی جسور، حمیدرضا فرنوش *گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان* (دریافت مقاله: ۹۷/۰۵/۲۸ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۳/۲۵)

چکیدہ

با افزودن عناصر واسطه به اکسید اسپینل منگنز حبالت (MCO) می توان هدایت الکتریکی دمای بالا و چسبندگی پوششهای محافظ بر روی اتصال دهنده های پیل سوختی اکسید جامد را بهبود بخشید. در این پژوهش، نانوپو درهای اسپینل با ترکیب O4_{-x}(Mn, Co)_{3-x}O4 (* •) به روش سل -ژل بر پایه ی شیوه ی پچینی سنتز شد. آلیاژ فولاد زنگنزن ۴۳۰ به عنوان اتصال دهنده با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفورتیک (EPD) توسط ترکیبات اکسید اسپینل پوشش دهی شد. براساس یکنواختی ریز ساختار پوشش ها پارامترهای بهینه زمان ۱ دقیقه و ولتاژ لایه نشانی الکتروفورتیک (EPD) شد. در ادامه سیتیک لایه نشانی بر اساس مدل بالدیسری در ۶۰ ولت برای نمونه های پارامترهای بهینه زمان ۱ دقیقه و ولتاژ لایه نشانی الکتروفورتیک (پوش شد. در ادامه سیتیک لایه نشانی بر اساس مدل بالدیسری در ۶۰ ولت برای نمونه های ولامترهای مینتز شده و پوشش ها به ترتیب به وسیله آزمون پراش پوشش داده شده در شرایط احیایی – اکسیدی در دو مرحله انجام گرفت. فاز و ریزساختار پودرهای سنتز شده و پوشش ها به ترتیب به وسیله آزمون پراش اشعه ایکس (ARD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (EE-Sell) مجهز به طیف سنجی تفرق انرژی (EDS) مشخصه یابی شد. نتایج آزمون مقاومت ویژه سطحی غیرهمدما در محدوده دمایی ²⁰ ۲۰۰ – ۵۵ نشان داد که نمونه های کارم و Cu_{0.2}MCO میزی ک (ASR) مشخصه یابی شد. نتایج آزمون مقاومت ویژه سطحی غیرهمدما در محدوده دمایی ²⁰ ۲۰۰ – ۵۵ نشان داد که نمونه Cu_{0.2}MCO کمترین مقدار مقاومت ویژه سطحی (ASR) (CD) ا

واژه های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، اتصال دهنده، اسپینل منگنز -کبالت، لا یه نشانی الکتروفورتیک، مقاومت ویژه سطحی.

Characterization of electrophoretically deposited nanostructured Cu_x(Mn, Co)_{3-x}O₄ coatings for SOFC Interconnects

Hadi Jasoor, Hamidreza Farnoosh

Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Kashan (Received 19 August 2018, accepted 14 June 2020)

Abstract

Doping rare transition metals into Mn-Co spinel oxide (MCO) could improve conductivity and bonding of coated interconnects applied for solid oxide fuel cells. In the present study, $Cu_x(Mn, Co)_{3-x}O_4$ (x=0, 0.2 and 0.4) nanopowders were synthesized via sol-gel based Pechini method. Protective coatings of spinel compounds have been applied on SUS430 stainless steel interconnects by using electrophoretic deposition (EPD). The optimum condition of 1 min deposition time at 60 V was chosen according to the uniformity of coating microstructure. Kinetics of deposition was studied based on Baldisserri model at 60 V for $Cu_{0.2}MCO$ and $Cu_{0.4}MCO$ samples.

The sintering of coated samples was carried out in two-steps under the both reducing and oxidizing atmospheres. The phase and microstructure of synthesized spinel nanopowders and coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) equipped with EDS. The results of non-isothermal area specific resistance (ASR) measurements in the temperature range of 550-800°C showed the minimum value of area specific resistance (ASR)=3.2 m Ω cm² and maximum activation energy of E_a=48.2 kJ/mole were obtained for Cu_{0.2}MCO sample.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Interconnect, Manganese-cobalt spinel, Electrophoretic deposition, Copper, Area specific resistance.

E-mail of Corresponding author: farnoush@kashanu.ac.ir.

ويژگىهاى اصلى اتصال دهندهها شامل هدايت الكتريكي بالا، پايداري شيميايي بالا در محيطهاي احيايي و اکسيدي، ضریب انبساط حرارتی متناسب با اجزاء پیل هستند [۲, ۶-۸]. به خوبی ثابت شده است که اتصال دهنده های فلزی دارای مزایای بسیاری در مقایسه با اتصال دهندهای سرامیکی هستند. در میان اتصال دهندههای فلزی فولادهای زنے ٹازن فریتے ماننے (AISI430 و Crofer22APU) بهترین گزینه ای است که به دلیل هزینه کم، ضریب انبساط حرارتی مناسب با سایر اجزای پیل سوختی و هدایت الكتريكي بسيار خوب، مي توان استفاده كرد [٩]. با اين حال استفاده از فولاد زنگ نزن به دلیل وجود عنصر کروم در ساختار با مشکلات مختلفی مواجه است از جمله: با نفوذ کروم بر روی سطح کاتـد و مصـرف اکسـیژن آزاد و ایجاد بخار ترکیبات کروم دار (مسمومیت کاتـدی) و نیـز افزايش مقاومت الكتريكي به علت اكسيداسيون پيوسته باعث کاهش عملکرد پیل در زمانهای طولانی میشود [۲, ۱۰]. راه حلی که برای این مشکلات مطرح شده است اعمال پوششهای محافظ بر روی اتصال دهندههای فلزی برای کاهش میزان اکسیداسیون و هم چنین جلـوگیری از مسمومیت کاتدی می باشد [۱۰, ۱۱–۱۵]. این پوشش های محافظ باید شامل برخی از ویژگی ها از جمله هدایت الکتریکی بالا، انتشار کم کروم واکسیژن، و پایداری در محیطهای اکسیدی و احیایی در دمای کارکرد پیاهای سـوختى اكسـيد جامـد باشـند [١٥, ١٤]. اسـپينل.هـا و پروسکایتها، پایداری و چسبندگی خوب به فلزات و خواص الکتریکی خوبی را در میان پوشش هایی که بـرای این منظور استفاده می شوند را نشان می دهند. هم چنین پوششهای اسپینلی دارای توانایی بهتری نسبت به پوشش های پروسکایتی برای مهار انتشار کروم دارند [۱۵, ۱۷]. پوشش اسپینلی منگنز -کبالت در مقایسه با بقیه پوششهای اسپينلي برتري خاصي از لحاظ خواص الكتريكي به دليـل ساختارشان دارند. در نتیجه، سیستمهای اسپینلی منگنز -كبالت مناسبترين مواد پوششي محسوب مي شوند [16].

مقدمه

یکی از شیوههای اساسی در بحث انرژی در جهان که همیشه به عنوان محور اساسی رشد و پیشرفت مطرح بوده و تکنولوژی آن در دهه اخیر به سرعت توسعه یافته است استفاده از پیلهای سوختی میباشد. یکی از انواع پیلهای سوختی، پیل سوختی اکسید جامد میباشد که به عنوان سیستم تولید انرژی ، میتواند انرژی شیمیایی سوخت را به الكتريسيته از طريق واكنش هاي الكتروشيميايي تبديل کند و در مقایسه با سلولهای سوختی دمای پایین راندمان تبدیل انرژی بالایی دارد [۱]. یک پیل به تنهایی میزان اندکی توان تولید میکند که میتوان برای برخی کاربردهای قابل حمل، کافی باشد. بااین حال، برای کاربردهای ثابت باید تعداد زیادی از این پیل های تکی، برروی یکدیگر قرار گیرند تا انرژی مورد نیاز تأمین شود؛ فرآیندی که به آن استک (اطلاق می شود و به طور کلی این فرآیند با اتصال تک پیل ها به صورت سری به وسیله اتصال دهنده ها انجام می گیرد. این صفحات از کانالهای سوخت و هوا تشکیل شده که آنها وظیفه هدایت الکترونها از یک پیل به پیل دیگر را برعهده دارند. برای ایجاد اتصال بین پیلها و نیـز جدایش بین سوخت، گازهای اکسید کننده و الکترودها از اتصال دهندهها استفاده مي كنند. اين اتصال دهندهها نقش کلیدی در پیل،ای سوختی ایف میکنند [۲]. یکی از چالشهای اصلی در بهبود عملکرد و هزینه بهره وری پیل های سوختی اکسید جامد انتخاب بهترین نوع اتصال دهنده ها می باشد. در گذشته موادی که به عنوان اتصال دهندهها در دمای بالا (۱۰۰۰ – ۱۲۰۰) استفاده می شد اتصال دهندههایی از جنس سرامیکی بوده است [۳, ۳]. پیشرفت در ساخت مواد الکترونیکی نازک، کار با پیل های سوختی اکسید جامد در دماهای کم ومتوسط(زیر ۸۰۰ درجه سانتی گراد) را عملی کرد [۵۴٫]. کاهش دمای عملیاتی اجازه می دهد تا اتصال دهندههای فلزی جایگزین اتصال دهندههای سرامیکی در پیل های سوختی اکسید جامد بشوند [۲, ۳].

¹ Stacking

پوششهای اسپینل Mn_{1.5}Co_{1.5}O4 برتری خاصی با توجه به پژوهشهای اخیر[۲۳] نسبت به ترکیبهای اسپینلی منگنز کبالت با استوکیومتریهای مختلف دارند. تا قبل از این پژوهش همانطورکه گفته شد پژوهشهای زیادی با اضافه کردن عناصر واسطه به ساختار پوششها برای بهبود خواص الکتریکی آنها انجام شده است [۲۴–۲۴]. نیز پژوهشهایی با استفاده از روش های مختلف سنتز و لایه نشانی انجام شده است [۲۷]. در این پژوهش برای اولین بار از روش لایه نشانی الکتروفورتیک⁷ برای پوشش دهی اسپینل منگنز کبالت دوپ شده با مس که به روش سل ژل سنتز شده استفاده شد.

مواد و روش تحقیق

سنتز

از روش سنتز سل ژل به روش پچینی ٔ با استوکیومتری برای تهیه (۱۰، ۳۰ (Mn, Co)_{3-x}O₄ برای تهیه تركيبات مورد نظر با توجه به نسبت مولى مشخص استفاده شد. بدین منظور از نیترات منگنز چهار آبه Mn(NO₃)₂.4H₂O محصول شرکت مرک با درصد خلوص (٪۹۹>) بهعنوان پیشرونده و نیترات کبالت شش آبه Co(NO₃)₂.6H₂O محصول شرکت مرک با درصد خلوص (٪۹۹>) بهعنوان پیشرونده و جزء اصلی ترکیبات اسپینل و از نیترات مس Cu(NO₂)₃.6H₂O محصول شرکت مرک با درصد خلوص (٪۹۹>) به عنوان جزء افزوده شده به همراه آب مقطر بهعنوان حلال، استفاده شد. همچنین از اسیدسیتریک HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ محصول شرکت مرک با درصد خلوص ٪۹۹> بهعنوان عامل کیلیت بعد از انحلال نیتراتهای فلزی با نسبتهای مشخص در ۵۰cc آب مقطر استفاده شد. بدین منظور اسید سیتریک با نسبت مولی۲ برابر نسبت به نیتراتهای فلزی در دمای ℃ ۷۰° به آرامی به محلول اضافه شد [۲۸]. سیس محلول

⁴ Pechini

پوشش،های اسپینل Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ برتری خاصی با توجه به پژوهشهای اخیر نسبت به ترکیبهای اسپینلی منگنز کبالت با استوکیومتریهای مختلف دارند. اخیرا یانگ و همكارانش اسيينل Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ را برروی Crofer22APU مورد بررسی قرار دادهاند و اثر بخشی خاص لایه های حفاظتی این نوع اسپینل را به عنوان مانع در برابر نفوذ کروم را تایید کردهاند [۱۵]. یانگ و همکاران به این نتیجه رسیدند که ترکیب اسپینلی منگنز کبالت Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ (استوكيومترى منگنز -كبالت 1.5:1.5) كه دارای ترکیبی از دو فاز تتراگونال و مکعبی هستند، نسبت به استوکیومتری های مختلف این ساختار در بهبود خواص الكتريكي يوشش تاثير بيشتري دارد [1٨]. همچنين خواص الكتريكي ساختارهاي اسيينل منگنز كبالت Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ می تواند با اضافه کردن فلزات واسطه مانند مس، آهن و نيكل افزايش يابد [۱۹, ۲۰]. در ميان اين عناصر افزودن مس به اسپينل Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ باعث تطبيق قابل توجه ضریب انبساط حرارتی (CTE) پوشش و فولاد زنگ نزن فريتي مي شود [٢١]. از أنجا كه كيفيت و اندازه ذرات يودر نقش مهمی در کیفیت پوشش وسطح موجود برای واکنش دارند پس باید از روشی برای تهیه پودر استفاده کنیم که بتوانیم به اهـداف مورد نـظر رسید. اگـرچه روشهـای زیادی برای تهیه پودر اسپینلMn_{1.5} Co_{1.5} O₄ انجام شده است، روش سل ژل برای تهیه پودر اسپینل منگنز کبالت به علت سادگی روش، مزایای اقتصادی و توانایی آن برای کنترل مورفولورژی ذرات، مناسب برای سنتز کردن یودرها با ساختار نانو مناسب است [۲۲]. به طور خلاصه یکی از چالش های اصلی در بهبود عملکرد و هزینه بهره وری پیل های سوختی اکسید جامد انتخاب بهترین نوع اتصال دهنده ها مى باشد. بهترين راه حل براى كاهش ميزان اكسيداسيون و جلوگیری از مسمومیت کاتدی اتصال دهندهها اعمال پوششهای محافظ بر روی آنها میباشد. یکی از مهمترین ويژگى اين پوشش،ها خواص الكتريكى أنها مى باشد.

³ Electrophoretic Deposition

² Z. Yang

۵۸ جسور و همکاران، مشخصهیابی پوششهای الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵_۹-xO₄، Cux(Mn, Co)، علوم و مهندسی سطح ۱۳۹۹) Archive of SID

شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در داخل حمام آلتراسونیک قرار داده شد و بعد از آماده سازی سوسپانسیون بلافاصله پوشش دهی انجام شد. شماتیک فرآیند لایه نشانی الکتروفورتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. در این فرآیند از منبع تغذیه الکتروفورز، مولتی متر دیجیتال، آند از جنس فولاد زنگ نزن ۲۰۴ و زیرلایه از جنس فولاد زنگ نزن ۴۳۰ به عنوان کاتد استفاده شد. قبل از وزن کردن، نمونهها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق کاملا خشک شدند. تغییرات وزن قبل و بعد از لایه نشانی وهم چنین تغییرات جریان در زمان لایه نشانی در مدت زمان های ۱ الی ۵ دقیقه در ۶۰ ولت اندازه گیری شد. براساس یکنواختی ریز ساختار پوشش ها پارامترهای بهینه زمان الی ۱دقیقه و ولتاژ لایه نشانی ۶۰ ولت انتخاب شد. در ادامه مینتیک لایه نشانی بر اساس مدل بالدیسری در ۶۰ ولت برای نمونههای Cuo₂MCO وCuo₂MCO بررسی شد.



شکل۱. شماتیک لایه نشانی به وسیله روش الکتروفورتیک.

تف جوشي

ابتدا تف جوشی نمونه با نرخ گرمایشی ۵°C/min در دمای C° ۸۰۰ به مدت ۴h در اتمسفر احیایی (N2/5%H2) انجام شد. درادامه در اتمسفر هوا (اکسیدی) ۱۰۰ با نرخ گرمایشی ۲۰۵° ۵۰ در دمای C° ۸۰۰ به مدت ۱۰۰ با نرخ گرمایشی ۲۰۵۰ در دمای C° ۸۰۰ به مدت ادامه یافت. در نهایت به منظور مطالعه چگونگی ریز ادامه یافت. در نهایت به منظور مطالعه چگونگی ریز ادامه یافت. در نهایت به منظور مطالعه پوشش از FE-SEM, MIRA3 میکروسکوپ الکترونی روبشی(EDS) میکروسکوپ استفاده شد. فازهای اکسیدی تشکیل شده بعد از تف Philips X'pert (کمیدی تشکیل شده بعد از تف حاصل به مدت ۵ ساعت بر روی استیرر دردمای 2° ۷۰ تا چسبناک شدن ژل هم زده شد. ژل چسبناک را به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه قرار داده شده است و به مدت ۵ ساعت در دمای 2° ۲۵۰ درون آون برای خارج شدن مواد فرار از آن قرار داده شد. در ادامه خاکستر بدست آمده در دمای 2° ۲۰۰ به مدت ۵ ساعت با نرخ حرارتی C/min ۵ در داخل کوره کلسینه شد. ساختار کریستالی و فازها ۵ در داخل کوره کلسینه شد. ساختار کریستالی و فازها توسط دستگاه پراش پرتوایکس (Philips X'pert Pro) با استفاده از اشعه ۲۵۰ در محدودهی -۰۰ - 1 = 92 و به اندازه گام هر مرحله -۰/۰ و در مدت زمان شمارش اندازه گام هر مرحله -۰/۰ و در مدت زمان شمارش اندازه گام هر مرحله -۰/۰ و در مدت زمان شمارش اندازه گام هر مرحله -۰/۰ و در مدت زمان شمارش مارش اندازه گام هر میدانی (FE-SEM, MIRA3 TESCAN) مشخصه یابی مجهز به طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) مشخصه یابی شد.

آماده سازی زیر لایه

آلیاژ SUS430 به عنوان زیر لایه با ابعاد 3 mm ۱×۰۱×۲۰ توسط واتر جت برش داده شد. سطح نمونهها توسط کاغذ کاربید سیلیسیوم با شماره ۱۲۰۰–۶۰۰ پولیش داده شد. به دنبال آن جداسازی آلودگی از سطح داخل حمام آلتراسونیک و نهایتاً شستشو در استون قبل از هر استفاده انجام شد.

آماده سازی سوسپانسیون و پوششدهی

برای لایه نشانی به روش الکتروفور تیک باید سوسپانسیون با پایداری مناسب تهیه شود. بدین منظور دو ترکیب سوسپانسیون از نانوپودرهای Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO آماده سازی شد. برای تهیه سوسپانسیون پایدار ۲۰ mL اتانول مرک با درصد خلوص (٪۹۹>) و ۲۰ mL استون مرک با درصد خلوص (٪۹۹>) (با نسبت ۵۰:۵۰) و به مقدار ۲۰/۰گرم از پراکنده ساز ید (I2) مرک با درصد خلوص (٪۹۹>) به منظور باردار کردن و معلق سازی ذرات در داخل سوسپانسیون استفاده شد. سپس به مقدار ۶/۰گرم پودر مورد نظر به محلول اضافه شد. برای همگن سازی محلول، به مدت ۱۵ دقیقه بر روی استیرر قرار داده

جسور و همکاران، مشخصهیابی پوششهای الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵۹-Cux(Mn, Co)3-xO4، علوم و مهندسی سطح ۹۹(۱۳۹۹) Archive of SID



شکل ۳. پروفیل دمایی به منظور بدست آوردن مقاومت ویژه سطحی لایه اکسیدی.

نتايج و بحث

مشخصه يابي پودر سنتز شده:

الگوی پراش اشعه ایکس برای پودر های سنتز شده در ۲،۰ =x) Cu_x(Mn, Co)_{3-x}O₄ در ۲،۰ از تکلیس در دمای C ۸۰۰°C به مدت ۵h در شکل ۴ نشان داده شده است. آناليز فاز XRD نمونه مرجع Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ (MCO) نيز در شکل ۴ تشکیل دو فاز MnCo₂O₄ مکعبی و Mn₂CoO₄ تتراگونال را در دمای اتاق نشان می دهد. فاز MnCo₂O₄، اسپینل مکعبی است که در آن منگنز مکان های بین نشین اکتاهدرال و کبالت هر دو مکان تتراهدرال و اکتاهدرال را در شبکه یونی اکسیژن (شبکه مکعبی با وجوه مرکز پر (FCC)) اشغال می کند و فاز Mn₂CoO₄، ساختار اسپینل تتراگونال میانی، بین MnCo₂O₄ مکعبی و Mn₃O₄ تتراگونال است [۲۹]. در الگوی مربوط به MCO حاوی مس، همخوانی فاز اسپینل مکعبی و تتراگونال نسبت به ترکیب پایه MCO به وضوح دیده می شود، به این معنا که مس در ترکیب منگنز -کبالت کاملاً دوپ شده و هیچ پیکی برای فاز ثانویه یا ناخالصی مشاهده نشده است. همچنین هیچ تغییر قابل ملاحظه ای در ساختار کریستالی ایجاد نشده است تغییر اندک در پیکهای الگوی پراش به دلیل جایگزین شدن یونهای مس با یونهای منگنز-کبالت می باشد که با نتایج کار محققین مطابقت دارد[۳۰]. Pro) با استفاده از Cu-Ra در محدوده °۸۰–۷۰=20 و به اندازه گام °۰/۰۲ و در مدت زمان شمارش یکثانیهای مشخصه یابی شد.

اندازهگیری مقاومت ویژه سطحی (ASR):

اندازه گیری مقاومت ویژه سطحی^۵ (ASR) بر حسب دما برای نمونههای پوشش داده شده با استفاده از روش چهار نقطهای⁵ تحت ولتاژ مستقیم (DC) در چگالی جریان ثابتA/cm² در هوا انجام شد. همچنین از چسب و سیم نقره بین مشهای نقره و سطح پوشش داده شده، جهت بهبود تماس استفاده شد. علاوه براین، یک بار مكانيكي MPa ٠/٢ جهت اطمينان از تماس بهتر بين اجزاء مختلف اعمال شد (شکل۲). به منظور به دست آوردن مقاومت ویژه سطحی لایه اکسیدی از پروفیل دما شامل حرارت دهی تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت گرمایش ۱۸۰ درجه سانتی گراد بر ساعت و نگهداری در دمای آزمون ۸۰۰ درجه سانتی گراد برای ۱ ساعت انجام شد و بعد از آن به منظور تعیین وابستگی مقاومت الکتریکی لایه اکسیدی نسبت به دما، مرحله به مرحله، دما ۵۰ درجه سانتی گراد با سرعت سرمایش ۱۸۰ درجه سانتی گراد بر ساعت کاهش یافت (شکل۳). برای ایجاد ثبات دمای نمونهها در کوره و اندازهگیری مقاومت الکتریکی در هر مرحله یک ساعت در آن دما نگهداری شد.



شکل ۲. شماتیک اندازه گیری مقاومت ویژه سطحی (ASR).

⁵ Area Specific Resistance

⁶ Four Probe

۶۰ جسور و همکاران، مشخصهیابی پوشش های الکتروفورتیک نانوساختار Cux(Mn, Co)3-xO4، علوم و مهندسی سطح ۴۳(۱۳۹۹) Archive of SID



 $(\Upsilon - 1)$ که در این رابطه k مقدار ثابت و برابر ۸٬۰٬۹ طول موج اشعه دستگاه XRD که برابر β ،۱/۵۴Å پهنادر نیمه ارتفاع هر پیک و heta زاویه پراش هر پیک است.

•: Tetragonal MCO : Cubic MCC

سنتز شده، محاسبه شد.

نتایج نشان داد که اندازه بلور برای ترکیبات MCO، Cu_{0.4}MCO و Cu_{0.4}MCO به ترتيب ۷۴/۷ ، ۲۰/۷۳ و ۲۸/۱ نانومتر می باشد و اختلاف چندانی در بین اندازه کریستالی MCO در ترکیبات مختلف وجود ندارد. همچنین از آنجایی که شعاع اتمی منگنز، کبالت و مس به ترتیب ۱۶۱، ۱۵۲و ۱۴۵ پیکومتر است، در نتیجه اندازه کریستالیت ترکیبات بهم نزدیک است، پس بدیهی است که مس فقط به عنوان جانشین عمل کرده و هیچ انقباض و انبساطی در شبکه اتمی ایجاد نشده است [۳۱].

مورفولورژی پودرهای اسپینل سنتز شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FE-SEM به همراه آنالیز عنصری EDS جهت صحت میزان عناصر افزودنی در شکل۵ نشان داده شده است. با استفاده از روش سنتز بر پایه شیوه پچینی، انتظار میرود نانو پودرهای سنتز شده

توجه به شکل ۵ همانطور که ملاحظه می شود، نانوذرات به شکل کروی و بهم چسبیده، مجموعهای از ذرات بزرگتر را تشکیل دادهاند. دوپ کردن مس منجر به درشت دانه شدن ریزساختار می شود و اینکه درشت شدن ذرات در تركيب Cu_{0.4}MCO بيشتر از تركيب Cu_{0.4}MCO مى باشد و از این رو انتظار می رود عامل افزودنی مس باعث ایجاد پوششی یکنواخت برای اتصالدهندههای فلزی باشد. متوسط اندازه ذرات برای ترکیبات MCO، MCO، متوسط و Cu_{0.4}MCO به ترتیب ۲۰–۴۰۰، ۴۰۰–۲۰۰ و ۴۰۰–۴۰۰ نانومتر توسط نرم افزار Digimizer محاسبه شد. همچنین شکل ۵ نشان میدهد که یودر به صورت ذرات کروی با اندازههایی تقریبا مشابه به صورت مجموعهای از ذرات به یکدیگر چسبیدهاند که به خاطر میل فراوان ذرات نانو برای کاهش انرژی سطحی از طریق آگلومره شدن است و کره -های بزرگ تری را تشکیل دادهاند. بر اساس جدول مربوط به آنالیز EDS مقادیر منگنز، کبالت و مس مورد انتظار برای ترکیبات Cu_{0.2}MCO، MCO، به خوبی در ساختار وارد شده است. بر اساس جدول مقدار درصد مولی مس در ترکیبات Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO به ترتيب برابر ۲/۹۴ و ۴/۸۹ درصد می باشد.



(الف)

⁷ Crystallite Size

⁸ Debye Scherrer

جسور و همکاران، مشخصهیابی پوششهای الکتروفورتیک نانوساختار Cux(Mn, Co)₃-xO₄، علوم و مهندسی سطح ۶۱(۱۳۹۹)۶۳ Archive of SID

مدل مقاومت – خازن را برای سلول EPD در نظر گرفت. خازنها به دلیل ذخیره کردن بار الکتریکی در آغاز اعمال پتانسیل لایه نشانی در نظر گرفته می شود. اجزای مقاومتی داخل سلول شامل مقاومت فارادی (در فصل مشترک الکترود کاری/ لایه رسوبی و سوسپانسیون/ الکترود کمکی) و مقاومت بالک (مقاومت لایه رسوبی و سوسپانسیون) می شود. مقاومت فارادی به مقدار کار لازم برای انتقال بار الکتریکی اطراف فصل مشترک و لایه مضاعف الکتریکی و مقاومت بالک، به کار مورد نیاز برای انتقال یونها از میان سوسپانسیون و لایه رسوبی تحت تاثیر میدان الکتریکی مربوط می شود [۳۲].

مقاومت فارادی به پتانسیل اعمالی و مقدار بار الکتریکی ذخیره شده در فصل مشترک بستگی دارد، در مقابل، مقاومت بالک به تحرک پذیری گونههای الکتروفعال داخل سوسپانسیون و لایه رسوبی بستگی دارد.

مقاومت لایه پوشش(R_D) بر حسب ضخامت (δ)، مقاومت ویژه لایه(ρ) و سطح پوشش(A) به صورت زیر بیان می شود:

 $R_{\rm D} = \rho_{\rm D} \frac{\delta}{A} \tag{(Y-Y)}$

ضخامت δ برحسب وزن رسوب (W_D) به صورت زیر محاسبه میشود:

 $\delta = \frac{V_D}{A} = \frac{W_D}{d_D A}$ (۳–۳) V_D , حجم لایه پوشش و d_D چگالی آن است. از آنجا که وزن پوشش با بار الکتریکی عبوری به هنگام لایهنشانی متناسب است، میتوان نوشت : $W_D = kq$ (۳–۴)

در این رابطه q بار عبوری در حین تشکیل لایه و k ضریب تناسب بین وزن پوشش و بار عبوری در حین لایه نشانی است. که در نهایت مقاومت لایه پوشش بر حسب بار الکتریکی به صورت زیر نوشته می شود: $R_D = \rho_D \frac{kq}{d_D A^2}$ (۳-۵)



شکل ۵. تصاویر FE-SEM از مورفولوژی نانو پـودرهای سـنتز شـده (الف) MCO، (ب) Cu_{0.2}MCO و (ج) Cu_{0.4}MCO به همراه طیفسنجی تفکیک انرژی EDS

بررسی سینتیک لایه نشانی بر اساس مدل استاندارد برای سلولهای الکتروشیمیایی و لایهنشانی ذرات سرامیکی بر الکترود کاری میتوان ترکیب

۶۲ جسور و همکاران، مشخصهیایی پوشش های الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵۰٫-۵۷ Cux(Mn, Co)، علوم و مهندسی سطح ۱۳۹۹) Archive of SID

شکل ۶ (الف) تغییرات جریان بر حسب زمان (برای ۳۰۰ ثانیه لایهنشانی) برای ₂۰۸_{-۲}۵۹ (Mn, Co) (x = ۰، ۲/۰ و ۲/۰) را در ولتاژ ۶۰ ولت نشان می دهد. با انتگرال گیری از تغییرات جریان بر حسب زمان می توان مقدار بار الکتریکی عبور کرده را حساب کرد.(شکل۶ (ب)). به دلیل تشکیل لایه پوشش با گذشت زمان، شیب نمودار بارالکتریکی – زمان به مقدار ثابتی تمایل پیدا میکند. در زمانهای اولیه شیب این نمودارها زیاد بوده که به خاطر بار عبوری زیاد و شرعت بالا در تشکیل رسوب است اما با گذشت زمان از شدت افزایش شیب کاهش مییابد که به خاطر تشکیل لایه عایق و همچنین کاهش روند افزایشی بار عبوری در سوسپانسیون است [۳۳].



شکل ۶. (الف) تغییرات جریان و (ب) بار الکتریکی عبوری (مساحت زیر منحنی نمودار I-T) با زمان در ولتاژ ۶۰ولت برای نمونههای دCu_{0.4}MCO وCu_{0.2}MCO.

مدلسازی سینتیکی دادههای تجربی بر اساس رابطه بالدیسری انجام شد. آنالیز و ثابتهای معادله برای نمونه - بر اساس قانون کیرشف مقاومت خالص در سلول EPD به صورت زیر محاسبه می شود: $\frac{V}{2} = R_{-} + R_{-}$

$$\frac{1}{i} - K_c + K_D$$
 (۱–۶)
با فرض ثابت بودن R_C=R_{FC}+R_S+R_{FW}) میتوان

نوشت:
$$\frac{V}{i} = R_c + \frac{\rho_D k}{d_D A^2} q \tag{(۳-V)}$$

با فرض مستقل بودن نسبت چگالی به مقاومت ویژه لایه پوشش از زمان لایهنشانی و قرار دادن i=dq/dt، از معادله بالا بر حسب t میتوان مشتق گرفت: - <u>V di</u> - <u>P di</u> - <u>P di</u> - <u>P dk</u> - <u>P dk</u> - <u>P dk</u> - <u>M di</u> - <u>P dk</u> -

$$j(t) = \frac{j_0}{\sqrt{1 + \frac{2j_0^2 k}{V} \left(\left| \frac{\rho_D}{d_D} \right| \right) t}}$$
(r-9)

اکنون میتوان وزن لایه پوشش را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$W_{D} = kq(t) = Ak \int_{0}^{t} j(t) dt = \frac{j_{0}}{\sqrt{1 + \frac{2j_{1}^{2}k}{V} \left(\left| \frac{p_{D}}{d_{D}} \right| \right) \tau}} d\tau = \frac{2Akj_{0}}{\alpha} \left(\sqrt{1 + \alpha t} - 1 \right)$$

 $\alpha = \frac{2KJ_0}{V} \left(\left| \frac{PD}{d_D} \right| \right)^{-(n-1)}$ این مدل برای لایهنشانی الکتروفورتیک ذرات توسط بالدیسری^۹ بیان شده است و در آن اثر مقاومت به وجود آمده در لایه پوشش را بر سینتیک لایه نشانی در نظر گرفته

است. در رابطه (۱۰–۳) A سطح الکترود کاری ، k ضریب تناسب وزن پوشش و بار الکتریکی، j_0 چگالی جریان اولیه، V ولتاژ لایه نشانی، ρ_D مقاومت ویژه پوشش و d_D چگالی پوشش است. این رابطه هر دو اثر کاهش غلظت سوسپانسیون از ذرات جامد و عایق کنندگی لایه تشکیل شده در سطح الکترود را در نظر می گیرد. این رابطه در 1>>۵ مه رابطه خطی هاماکر '' تبدیل می شود.

⁹ Baldisserri

¹⁰ Hamaker

جسور و همکاران، مشخصهیابی پوششهای الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵۰٫-۵۵ Cux(Mn, Co)، علوم و مهندسی سطح ۶۳(۱۳۹۹) Archive of SID

افزایش مقاومت ویژه لایه رسوبی با گذشت زمان لایه -نشانی ممکن است تمامی ذرات داخل سوسپانسیون به لایه رسوبی ملحق نگردد [۳۳, ۳۴]. شکل ۷ تغییرات بار الکتریکی-وزن را نشان می دهد. مقادیر مربوط به وزن در زمان آزمایش بعد از هر بار پوشش دهی اندازه گیری شده است. همانطور که از نمودارها مشخص است با افزایش بار الکتریکی شاهد افزایش وزن لایه رسوبی هستیم که یک رابطه خطی بین این دو دیده می -شود. های Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO در ولتاژ ۶۰ و زمانهای مختلف لایهنشانی در جدول ۱ آورده شده است (مقدار R² نشان دهنده میزان تطابق بین مدل ریاضی و نتایج داده های به دست آمده است و هر چه به مقدار عددی ۱ نزدیک تر باشد بهتر است). مقادیر R² نشان دهنده ی این است که مدل بالدیسری به دلیل در نظر گرفتن اثر عایق الکتریکی بودن لایه رسوب کرده، تطبیق خوبی با داده های تجربی دارد باید در نظر گرفت که EPD یک فرآیند دو مرحله ای است که شامل حرکت الکتروفورز ذرات داخل سوسپانسیون و تشکیل لایه رسوبی می باشد. به دلیل

الكتروفورتيك.	لايه نشاني	نجربي براي	دادەھاى :	ر اساس	سنتيكى ب	مدلھاي	۱. بررسى	جدول
---------------	------------	------------	-----------	--------	----------	--------	----------	------

نمونه	ولتاژ (V)	بالديسرى				هاماكر		
		α, s ⁻¹	K×10 ⁻³ , mg/mC	J _o , mA/cm ²	R ²	K×10 ⁻⁵ , s ⁻¹	R ²	
Cu _{0.2} MCO	۶.	•/\A	1/44	44/4	•/٨٩١٣	٣/۴٣	•/۵۸۸۹	
Cu _{0.4} MCO	۶.	•/٢٩	۱۰/۴۸	14/98	• /٨٨۴٨	8/97	•/۵۲۱۲	





شکل ۸ تغییرات وزن لایه رسوبی با زمان بر اساس مدل بالدیسری در ولتاژ ۶۰ ولت نمونههای Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO را نشان میدهد. با افزایش زمان لایه نشانی وزن لایه نشانی افزایش مییابد. این افزایش با مدل بالدیسری در شکل ۹ همخوانی نزدیکی دارد.



شکل ۸. تغییرات وزن لایه رسوبی نمونههای Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO بر حسب زمان لایه نشانی در ولتاژ ۶۰ ولت.

با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونههای پوشش داده شده با دو ترکیب متفاوت در شکل ۹ مشخص گردید که زمان مناسب در ولتاژ ۶۰ ولت جهت رسیدن به پوششی یکنواخت در تمام بخشهای نمونه ۶۰ ثانیه است. زیرا مشاهده شده است که در زمانهای بالاتر ذرات اگلومره شده نیز در تشکیل لایه رسوبی شرکت کرده و ۶۴ جسور و همکاران، مشخصهیابی پوششهای الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵۰٫-۵۷۵ Cux(Mn, Co)، علوم و مهندسی سطح ۱۳۹۹) Archive of SID

> نواحی غیریکنواختی تشکیل داده و هم چنین در زمانهای پایین تر نیروی حاصل از ولتاژ اعمالی برای ایجاد لایه یکنواخت به حد کافی نبوده است [۳۳].



شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ نوری از لایه تشکیل شده از ترکیب اسپینل در مدت زمانهای ۱الی۵ دقیقه: (الف)۱ دقیقه ، (ب)۲ دقیقه ، (پ)۳ دقیقه ، (ت)۴ دقیقه ، (ث)۵ دقیقه.

مشخصه یابی پوشش بعد از تف جوشی مسئلهای که در مرحله تفجوشی مطرح است، تشکیل لایه اکسیدی کرومیا (Cr₂O₃) پیش از تشکیل لایه اسپینل محافظ است. به عبارت دیگر در حین حرارت دادن نمونه

تا دمای بالا، لایه اکسیدی امکان تشکیل دارد و این امر باعث افت هدایت الکتریکی و چسبندگی پوشش می گردد. برای غلبه بر این مشکل حرارت دادن نمونه تا دمای مذکور در محيط احيايي (N2-5%H2) انجام گرفت. تفجوشي نمونهها در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد باعث بهبود چسبندگی پوشش بر روی زیر لایه شد و نیز امکان تشکیل ترکیبات کریستالی MnCo₂O₄ و Mn₂CoO₄ وجود دارد. نمونههای پوشش داده شده، دارای سطحی با حفرات ریز و متخلخل هستند. اما بعد از شکل گیری پوشش پس از تفجوشی، پوششی یکنواخت حاصل می گردد که از اكسيداسيون سطح جلوگيري ميكند. پس مشكل پوشش با سطح متخلخل تا زمان شکل گیری پوشش میباشد. از سوی دیگر، در حین حرارتدهی تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد امکان تشکیل اکسیدهای مضر وجود دارد و در صورتی که حرارتدهی در محیط احیایی صورت نگیرد، این اکسیدهای مضر قبل از تشکیل پوشش به وجود میآیند. پس بنظر میرسد در صورتی که نمونهها تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در محیط احیایی حرارت دهی شوند، اثر این اکسیدهای مضر کمتر می شود. استفاده از محیط احيايي قبل از اكسيداسيون در بسياري از مقالات، بكار رفته است در واقع به این نتیجه رسیده اند که استفاده از محیط احیایی پیش از اکسیداسیون در بهبود چسبندگی و مورفولوژی موثر است [۷, ۱۸]. بعد از تف جوشی برای شناسایی ترکیبات موجود در پوشش بار دیگر از پوششها XRD گرفته شد که در شکل ۱۰ مشاهده می شود. ترکیب فازی بعد از تف جوشی دو مرحلهای احیایی – اکسیدی همان ترکیب فازی اسپینل سنتز شده است و نکتهای که اهمیت دارد تاثیر مس بر میزان تثبیت فاز مکعبی در اسپینل منگنز -کبالت است. این موضوع با تحقیق های اخیر مطابقت دارد [۳۵]. اندازه بلور توسط رابطه دبای شرر (۱-۳) برای ترکیبات پوششی، محاسبه شد. نتایج نشان داد که اندازه کریستالیت برای ترکیبات Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO به ترتیب ۲۵/۴ و ۲۷/۰۳ نانومتر می باشد و اختلاف جسور و همکاران، مشخصهیابی پوششهای الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵۰٫۳۵۹ Cux(Mn, Co)3-xO4، علوم و مهندسی سطح ۶۵(۱۳۹۹)۶۴ Archive of SID

> چندانی با اندازه کریستالی MCO در ترکیبات مختلف وجود ندارد.



شکل۱۰. الگوی پراش اشعه ایکس پوششهای Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO بعد از تف جوشی دو مرحلهای احیایی ⊣کسیدی.





شکل ۱۱. تصویر SEM از مقطع نمونههای تف جوشی شده به ترتیب (الف) Cu_{0.2}MCO (ب) Cu_{0.2}MCO به همراه آنالیز EDS نقطهای و خطی.

در شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM بهمراه آنالیز EDS نقطهای و خطی از مقطع نمونه پوشش دهی شده با پوشش منگنز –کبالت MCO دوپ شده با مس پس از تف جوشی نشان داده شده است. ملاحظه می شود که پس از تفجوشی، پوشش یکنواخت بوده و به خوبی پس از تفجوشی، پوشش یکنواخت بوده و به خوبی توانسته چسبندگی خود را به زیرلایه حفظ کند. بر اساس جدول مربوط به آنالیز EDS مقادیر منگنز، کبالت و مس مورد انتظار برای ترکیبات Cuo2MCO و Cuo4MCO به خوبی در ساختار پوشش وارد شده است. بر اساس جدول مقدار درصد مولی مس در ترکیبات Cuo2MCO ل احیایی - است. به دلیل اینکه در حین اکسیداسیون، هدایت کاهش شد که با یافته از طرفی با افزایش دما، بالاتر میرود. به عبارتی . به منظور افزایش دما باعث اکسیداسیون می شود و از طرف دیگر ر در طول باعث افزایش هدایت می گردد. به همین علت است که در ای پوشش رابطه ۱۱ – ۳ اختلاف انرژیهای Eox و Sa مشاهده می شود. مه مشاهده از آنجایی که ASR به عنوان تابعی از دما، متناسب با ASR/T به عنوان تابعی از دما، متناسب با فونه اکسید به صورت خطی با معکوس دما (1/1) تغییر می کند که نشان دهنده رفتار آرنیوسی است [۱۳]:

$$\ln(\frac{ASR}{T}) = \ln(A) + \frac{E_a}{RT} \qquad (r-1r)$$

که در آن A ضریب ثابت، T دمای مطلق، E_a انرژی فعالسازی و R ثابت گازها است.

شکل ۱۲ تغییرات خطی در مقیاس لگاریتمی ASR/T را برحسب معکوس دما نشان می دهد. نمونه Cu_{0.2}MCO کمترین مقدار ASR (۳/۲ mΩ cm²) در مقایسه با نمونههای MCO (۵/۲ mΩ cm²) و Cu_{0.4}MCO (²) (۳/۹) است. همچنین انرژی فعالسازی بر اساس رابطه (۱۲– ۳) برای نمونههای MCO، MCO و Cu_{0.4}MCO و Cu_{0.4}MCO به ترتیب ۴۵/۱ kJ/mole و ۴۸/۲ به دست آمد.



شکل ۱۲. مقادیر ASR به صورت تابعی از دما.

انرژی فعال سازی بدست امده مربوط به انرژی فعال سازی هدایت الکتریکی Ec می باشد که با توجه به رابطه ۱۱–۳ با بیشتر شدن انرژی فعال سازی، کمترین مقدار مقاومت سطحی ویژه حاصل می شود. در نتیجه نمونه Cu_{0.2}MCO با و Cu_{0.4}MCO پس از تف جوشی دو مرحلهای احیایی-اکسیدی به ترتیب برابر ۲/۴۵ و ۴/۸۹ میباشد که با ترکیبات استکیومتری پودر سنتز شده تطابق دارد. به منظور بررسی و مقایسه دقیقتر از روند نفوذ عناصر در طول پوشش، آنالیز EDS خطی از سطح مقطع نمونههای پوشش داده شده پس از تف جوشی تهیه شد. در نتیجه مشاهده می شود که پوشش اعمال شده از نفوذ کروم و تجمع آن در فصل مشترک جلوگیری کرده و همچنین هیچ گونه اکسید عناصر در سطح زیر لایه مشاهده نشد.

آزمون ASR

اصلی ترین وظیفه اتصال دهنده پیل سوختی، انتقال جریان الکتریکی ایجاد شده به خارج از پیل میباشد. بنابراین خواص فیزیکی ماده اتصال دهنده، به خصوص رسانایی الکتریکی، در طول عمر کاری پیل نکته ای کلیدی و حائز اهمیت است. بر این اساس، جهت بررسی تغییرات رسانایی الکتریکی ماده اتصال دهنده در شرایط مشابه شرایط کاری پیل سوختی، از آزمون مقاومت ویژه سطحی شرایط کاری پیل سوختی، از آزمون مقاومت ویژه مطحی (ASR) استفاده می شود. که به بیانی دیگر، اصلی ترین پارامتر جهت ارزیابی عملکرد اتصال دهنده محسوب

رابطه ۱۱–۳ به منظور بررسی تاثیر دما بر روی مقاومت ویژه سطحی (ASR)، منحنیهای غیر هم دمای تغییرات ASR در دماهای مختلف را نشان میدهد. ASR نمونههای اکسید شده را میتوان به صورت زیر بیان کرد [۱۳]: (۳–۱۱)

$$ASR = 2\frac{\sqrt{K_0 t}}{\sigma_0}T \exp(\frac{-(1/2)E_{Ox} + E_C}{RT})$$

که در آن K₀ و σ_0 ثابت، t زمان اکسیداسیون، E_{0x} انرژی فعالسازی برای اکسیداسیون، E_C انرژی فعالسازی برای رسانایی، R ثابت گازها و T دما مطلق میباشد. از آنجا که بحث E₀ ی بطور همزمان بررسی میشود E₀x بر روی هدایت تاثیر میگذارد زیرا هم هدایت به تنهایی متاثر از درجه حرارت بوده و هم از جهتی وابسته به اکسیداسیون

داشتن بیشترین انرژی فعال سازی (۴۸/۲kJ/mole) در مقایسه با نمونههای MCO (۴۳/۸ kJ/mole) و Cu_{0.4}MCO مقایسه با (۴۵/۱ kJ/mole) کمترین مقدار مقاومت سطحی ویژه را دارد. یکی از دلایلی که می تواند باعث افزایش ASR در نمونه Cu_{0.2}MCO نسبت به Cu_{0.4}MCO شود این است که با دوپ کردن اضافی مس تحرک حامل های بار یونی کاهش می یابد و از میزان رسانایی آن کاسته می شود. هدایت الکتریکی در اسپینلها بر پایه منگنز-کبالت بهوسیلهی مکانیزم تبادل جفتهای Mn³⁺/Mn⁴⁺ در مكانهاى اكتاهدرال انجام مىشود. افزوده شدن مس تا اندازه مشخصي به تركيب منگنز -كبالت با توجه به اولويت قرارگیری مس در مکان اکتاهدرال نهتنها منجر به تشکیل کاتیونها با ظرفیتهای چند گانه (+Cu^{2+/}Cu) در مکان،های اکتاهدرال می شود بلکه باعث تبدیل ⁺² Mn و ^Mn³⁺ وMn³⁺ وMn³⁺ با توجه به رعایت خنثی بودن بار، میگردد. درنتیجه، حضور کاتیونها با ظرفیتهای چندگانه در مكانهای اكتاهدرال، هدایت الكتریكی را تسهیل میكند .[79]

از طرفي طبق تحقيقات منتشر شده، تعيين توزيع كاتيوني در اکسید اسپینل منگنز و کبالت به دلیل انواع وقوع حالات ممکن اکسیداسیون برای هر دو عنصر دشوار است. محتمل ترین توزیع کاتیونی که برای اسپینل منگنز-کبالت در مقالات گزارش شده است نشان می دهد که مکانهای تتراهدرال در یک فرمول واحد به وسیله یونهای ^{+C}o² و -Mn³⁺ ،Co³⁺ ،Co²⁺ اشغال شده در حالي که يونهاي Mn²⁺ و Mn⁴⁺ مکانهای اکتاهدرال را پر میکنند [۳۶]. اسپینل منگنز کبالت به عنوان نیمه هادی نوع P عمل می کند. در نیمه هادیهای نوع P، بار از طریق حامل های مثبت (حفرهها) منتقل میشود. این امر یا از کمبود فلز یا مازاد بودن غیر فلز ناشی می شود. نیمه هادی های نوعP از تشکیل جاهای خالی در شبکه کاتیونی به همراه حفرات الكتروني كه موجب بروز هدايت مي شوند، ناشي مي گردند. فرمول این گونه مواد را می توان به صورت $M_{I-\delta}O$ نوشت. احتمال تشکیل حفرات الکترونی از توانایی بسیاری از

یونهای فلزی، مخصوصاً یونهای فلزات واسطه، در داشتن چندین حالت ظرفیتی نشأت گرفته می شود. هر چقدر حالتهای مختلف ظرفیت از لحاظ انرژی یونیزاسیون به یکدیگر نزدیکتر باشند، تشکیل جای خالی کاتیونی ،می تواند از طریق مکانیزم نوع P کمبود فلز، آسان تر انجام شود [۳۷].

نتيجه گيري

نانوپودرهای اسپینل باترکیب 24. (Mn, Co). (Mn, Co) (x = x) ۲/۰ و ۲/۰) به روش سل ژل بر پایهی شیوهی پچینی سنتز شد. آلیاژ فولاد زنگنزن ۴۳۰ به عنوان اتصال دهنده با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفورتیک (EPD) پوشش دهی شد. سینتیک لایه نشانی بر اساس مدل بالدیسری در ۶۰ ولت برای نمونههای Ou0.2MCO بالدیسری در ۲۰۰ ولت برای نمونههای پوشش داده شده در شرایط احیایی – اکسیدی انجام گرفت. در ادامه به کمک مشخصه یابی نمونهها نتایج زیر حاصل گردید:

۱-طیف های حاصل از XRD نشان داد که فاز خالص اسپینل منگنز -کبالت با ساختار تتراگونال و مکعبی برای نانو یودرهای سنتز شده بدست آمده است.

۲-خصوصیات ریز ساختاری نمونه های سنتز شده نشان داد که MCO، MCO، Cu_{0.2}MCO به ترتیب از نانو ذرات ۹۲-۴۰۰، ۴۰۰–۳۰۰ و ۶۰۰–۴۰۰ نانومتر تشکیل شده است.

۳- براساس یکنواختی ریز ساختار پوششها پارامترهای بهینه زمان ۱دقیقه و ولتاژ لایه نشانی ۶۰ ولت انتخاب شد.
 ۴-بعد از انجام تف جوشی نمونههای پوشش داده شده با توجه به طیفهای پراش اشعه ایکس ملاحظه شد که افزودن مس باعث کاهش فاز تتراگونال ساختار اسپینل و نیز تثبیت فاز مکعبی ساختار اسپینل میشود.
 ۵-افزودن مس باعث افزایش تراکم پوشش میشود که برای جلوگیری از نفوذ کروم موثر میباشد.

۶۸ جسور و همکاران، مشخصهیابی پوشش های الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵۰٫۳۵۰ Cux(Mn, Co)، علوم و مهندسی سطح ۱۳۹۹) Archive of SID

Percutaneous Valve Implantation, Rev Esp Cardiol (Engl Ed), 68 (2015) 715.

9. T. Uehara, N. Yasuda, M. Okamoto and Y. Baba, *Effect of Mn–Co spinel coating for Fe–Cr ferritic alloys ZMG232L and 232J3 for solid oxide fuel cell interconnects on oxidation behavior and Cr-evaporation*, Journal of Power Sources, 196 (2011) 7251-7256.

10. N. Hosseini, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh and G.M. Choi, *Development of Cu 1.3 Mn 1.7 O 4 spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects*, Journal of Power Sources, 273 (2015) 1073-1083.

11. S.R. Akanda, N.J. Kidner and M.E. Walter, Spinel coatings on metallic interconnects: Effect of reduction heat treatment on performance, Surface and Coatings Technology, 253 (2014) 255-260.

12. L. da Conceição, L. Dessemond, E. Djurado and E.N.S. Muccillo, $La0.7Sr0.3MnO3-\delta$ barrier for Cr2O3-forming SOFC interconnect alloy coated by electrostatic spray deposition, Surface and Coatings Technology, 254 (2014) 157-166.

13. H. Ebrahimifar and M. Zandrahimi, Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications, Surface and Coatings Technology, 206 (2011) 75-81.

14. P. Paknahad, M. Askari and M. Ghorbanzadeh, *Application of sol-gel technique* to synthesis of copper-cobalt spinel on the ferritic stainless steel used for solid oxide fuel cell interconnects, Journal of Power Sources, 266 (2014) 79-87.

15. Z. Yang, G.-G. Xia, G.D. Maupin and J.W. Stevenson, *Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 4476-4483.

16. H.R. Farnoush, H. Abdoli and S. Bozorgmehri, *Cu-Doped Nano-La0.8Sr0.2MnO3 Protective Coatings on Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell Application*, Procedia Materials Science, 11 (2015) 628-633.

17. F. Smeacetto, A. De Miranda, S. Cabanas Polo, S. Molin, D. Boccaccini, M. Salvo and A.R. Boccaccini, *Electrophoretic deposition of Mn 1.5 Co 1.5 O 4 on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application*, Journal of Power Sources, 280 (2015) 379-386. ۶- نمونه Cu_{0.2}MCO با داشتن بیشترین انرژی فعال سازی
kJ/mole) MCO (۴۵/۱ kJ/mole) در مقایسه با نمونههای MCO (۴۵/۱ kJ/mole) کمترین مقدار
۴۳/۸) و Cu_{0.4}MCO (۴۵/۱ kJ/mole) در مین مقاومت سطحی ویژه را دارد.
۷-نتایج آزمون مقاومت ویژه سطحی (ASR) در بین

نمونهها برای Cu_{0.2}MCO کمترین مقادیر مقاومت ویژه سطحی (۳/۲ mΩ cm²) با بیشترین مقدار انرژی فعالسازی سطحی (E_a=۴۸/۲kJ/mole را نشان داد. افزودن مس با توجه به مکانیزم خواص الکتریکی را افزایش میدهد.

مراجع

1. D.J. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon and S.J. Skinner, *Intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Chem Soc Rev, 37 (2008) 1568-1578.

2. W.Z. Zhu and S.C. Deevi, *Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering: A, 348 (2003) 227-243.

3. J.W. Fergus, *Metallic interconnects for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering: A, 397 (2005) 271-283.

4. A. Evans, A. Bieberle-Hütter, H. Galinski, J.L.M. Rupp, T. Ryll, B. Scherrer, R. Tölke and L.J. Gauckler, *Micro-solid oxide fuel cells: status, challenges, and chances*, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 140 (2009) 975-983.

5. S.A. Muhammed Ali, R.E. Rosli, A. Muchtar, A.B. Sulong ,M.R. Somalu and E.H. Majlan, *Effect of sintering temperature on surface morphology and electrical properties of samarium-doped ceria carbonate for solid oxide fuel cells*, Ceramics International, 41 (2015) 1323-1332.

6. S.R. Akanda, M.E. Walter, N.J. Kidner and M.M. Seabaugh, *Mechanical characterization* of oxide coating–interconnect interfaces for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 210 (2012) 254-262.

7. B. Hua, J. Pu, W. Gong, J. Zhang, F. Lu and L. Jian, *Cyclic oxidation of Mn–Co spinel coated SUS 430 alloy in the cathodic atmosphere of solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 185 (2008) 419-422.

8. R.M. Cardenal, J.F. Diaz Fernandez and A.J. Manovel, *Rare Complication After Transaortic*

جسور و همکاران، مشخصهیابی پوشش های الکتروفورتیک نانوساختار ۲۵۰٫×۵۹ ،Cux(Mn, Co)، علوم و مهندسی سطح ۶۹(۱۳۹۹)۶۹ Archive of SID

28. S.T. Hashemi, A.M. Dayaghi, M. Askari and P.E. Gannon, *Sol-gel synthesis of Mn 1.5 Co 1.5 O 4 spinel nano powders for coating applications*, Materials Research Bulletin, 102 (2018)180-185.

29 .J.H. Zhu, M.J. Lewis, S.W. Du and Y.T. Li, CeO 2 -doped (Co,Mn) 3 O 4 coatings for protecting solid oxide fuel cell interconnect alloys, Thin Solid Films, 596 (2015) 179-184.

30 .Y. Liu, J.W. Fergus, K. Wang and C. Dela Cruz, Crystal Structure, Chemical Stabilities and Electrical Conductivity of Fe-Doped Manganese Cobalt Spinel Oxides for SOFC Interconnect Coatings, Journal of the Electrochemical Society, 160 (2013) F1316-F1321.

31 .J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali and J .Raharjo, *Formation of solgel derived (Cu,Mn,Co) 3 O 4 spinel and its electrical properties*, Ceramics International, 43 (2017) 7641-7646.

32 .C. Baldisserri, D. Gardini and C. Galassi, An analysis of current transients during electrophoretic deposition(*EPD*) from colloidal TiO2 suspensions, J Colloid Interface Sci, 347 (2010) 102-111.

33 .B. Ferrari, S. González, R. Moreno and C. Baudín, *Multilayer coatings with improved reliability produced by aqueous electrophoretic deposition*, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 27-36.

34 .H. Farnoush, J. Aghazadeh Mohandesi, D. Haghshenas Fatmehsari and F. Moztarzadeh, *A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite-titania nanocomposite based on a statistical approach*, Ceramics International, 38 (2012) 6753-6767.

35 .S. Molin, A.G. Sabato, H. Javed, G. Cempura, A.R. Boccaccini and F. Smeacetto, *Co-deposition of CuO and Mn 1.5 Co 1.5 O 4 powders on Crofer22APU by electrophoretic method: Structural, compositional modifications and corrosion properties*, Materials Letters, 218 (2018) 329-333.

36 .T. Brylewski, W. Kucza, A. Adamczyk, A. Kruk, M. Stygar, M. Bobruk and J. Dąbrowa, *Microstructure and electrical properties of* Mn1+xCo2-xO4 ($0 \le x \le 1.5$) spinels synthesized using EDTA-gel processes, Ceramics International, 40 (2014) 13873-13882.

37 .Birks, N., G.H. Meier, and F.S. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals,* Cambridge University Press,(2006). 18. Z. Yang, G. Xia, X. Li and J. Stevenson, (*Mn*,*Co*)3O4 spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 3648-3654.

19. C.J. Dileep Kumar, A. Dekich, H. Wang, Y. Liu, W. Tilson, J. Ganley and J.W. Fergus, *Transition Metal Doping of Manganese Cobalt Spinel Oxides for Coating SOFC Interconnects*, Journal of the Electrochemical Society, 161 (2013) F47-F53.

20. G. Chen, X. Xin, T. Luo, L. Liu, Y. Zhou, C. Yuan, C. Lin, Z. Zhan and S. Wang, *Mn 1.4 Co 1.4 Cu 0.2 O 4 spinel protective coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnect applications*, Journal of Power Sources, 278 (2015) 230-234.

21. J. Xiao, W. Zhang, C. Xiong, B. Chi, J. Pu and L. Jian, Oxidation of MnCu 0.5 Co 1.5 O 4 spinel coated SUS430 alloy interconnect in anode and cathode atmospheres for intermediate temperature solid oxide fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 40 (2015) 1868-1876.

22. Y.A. Attia, Sol-gel processing and applications, Springer Science & Business Media, 2012.

23. Hu, Y. Z., Su, Y. T., Li, C. X., Li, C. J., & Yang, G. J. Dense Mn1. 5Co1. 5O4 coatings with excellent long-term stability and electrical performance under the SOFC cathode environment. Applied Surface Science, (2020), 499: 143726.

24. Yousaf, M., Akhtar, M. N., Shah, M. Y., Rauf, S., Mushtaq, N., Noor, A., & Wang, B.. Evaluation of rare earth (Yb, La) doped (Sm3Fe5O12) garnet ferrite membrane for LT-SOFC. International Journal of Hydrogen Energy, (2020).

25. Zhao, Q., Geng, S., Gao, X., Chen, G., & Wang, F. Ni/NiFe2 dual-layer coating for SOFC steel interconnects application. Journal of Power Sources Advances, (2020), 2: 100011.

26. Talic, B., Hendriksen, P. V., Wiik, K., & Lein, H. L. *Thermal expansion and electrical conductivity of Fe and Cu doped MnCo2O4 spinel*. Solid State Ionics, (2018), 326: 90-99.

27. CHENG, Fupeng; SUN, Juncai. Fabrication of a double-layered Co-Mn-O spinel coating on stainless steel via the double glow plasma alloying process and preoxidation treatment as SOFC interconnect. International Journal of Hydrogen Energy, (2019), 44.33: 18415-18424.