

مشخصه‌یابی پوشش‌های الکتروفوریتیک نانو ساختار $\text{Cu}_x(\text{Mn, Co})_{3-x}\text{O}_4$ 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)

چکیده

با افزودن عناصر واسطه به اکسید اسپینل منگنز-کبالت (MCO) می‌توان هدایت الکتریکی دمای بالا و چسبندگی پوشش‌های محافظ بر روی اتصال‌دهنده‌های پیل سوختی اکسید جامد را بهبود بخشید. در این پژوهش، نانو پودرهای اسپینل با ترکیب $\text{Cu}_x(\text{Mn, Co})_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$) به روش سل-ژل بر پایه‌ی شیوه‌ی پچینی سنتز شد. آلیاژ فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ به عنوان اتصال‌دهنده با استفاده از روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) توسط ترکیبات اکسید اسپینل پوشش‌دهی شد. بر اساس یکنواختی ریز ساختار پوشش‌ها پارامترهای بهینه زمان ۱ دقیقه و ولتاژ لایه‌نشانی ۶۰ ولت انتخاب شد. در ادامه سینتیک لایه‌نشانی بر اساس مدل بالدیسری در ۶۰ ولت برای نمونه‌های $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ و $\text{Cu}_{0.4}\text{MCO}$ بررسی شد. تف‌جوشی نمونه‌های پوشش داده شده در شرایط احیایی - اکسیدی در دو مرحله انجام گرفت. فاز و ریزساختار پودرهای سنتز شده و پوشش‌ها به ترتیب به وسیله آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به طیف‌سنجی تفرق انرژی (EDS) مشخصه‌یابی شد. نتایج آزمون مقاومت ویژه سطحی غیرهمدمای در محدوده دمایی $550-800^\circ\text{C}$ نشان داد که نمونه $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ کمترین مقدار مقاومت ویژه سطحی (ASR) ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) با انرژی فعالسازی ماکزیم $E_a=48.2 \text{ kJ/mole}$ را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، اتصال‌دهنده، اسپینل منگنز-کبالت، لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، مقاومت ویژه سطحی.

Characterization of electrophoretically deposited nanostructured $\text{Cu}_x(\text{Mn, Co})_{3-x}\text{O}_4$ coatings for SOFC Interconnects

Hadi Jasoor, Hamidreza Farnooosh

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, $\text{Cu}_x(\text{Mn, Co})_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.2$ 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 Baldisserrri model at 60 V for $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ and $\text{Cu}_{0.4}\text{MCO}$ 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 $550-800^\circ\text{C}$ showed the minimum value of area specific resistance (ASR)= $3.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ and maximum activation energy of $E_a=48.2 \text{ kJ/mole}$ were obtained for $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ sample.

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

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

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 الکتریسیته از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی تبدیل 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. با این حال، برای کاربردهای ثابت باید تعداد زیادی از این پیل‌های تکی، بر روی یکدیگر قرار گیرند تا انرژی مورد نیاز تأمین شود؛ فرآیندی که به آن استک^۱ اطلاق می‌شود و به طور کلی این فرآیند با اتصال تک پیل‌ها به صورت سری به وسیله اتصال دهنده‌ها انجام می‌گیرد. 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 نیز جدایش بین سوخت، گازهای اکسید کننده و الکترودها از اتصال دهنده‌ها استفاده می‌کنند. این اتصال دهنده‌ها نقش کلیدی در پیل‌های سوختی ایفا می‌کنند [۲]. یکی از چالش‌های اصلی در بهبود عملکرد و هزینه بهره‌وری پیل‌های سوختی اکسید جامد انتخاب بهترین نوع اتصال دهنده‌ها می‌باشد. در گذشته موادی که به عنوان اتصال دهنده‌ها در دمای بالا (۱۰۰۰-۱۲۰۰) استفاده می‌شد اتصال دهنده‌هایی از جنس سرامیکی بوده است [۲، ۳]. پیشرفت در ساخت مواد الکترونیکی نازک، کار با پیل‌های سوختی اکسید جامد در دماهای کم و متوسط (زیر ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) را عملی کرد [۴، ۵]. کاهش دمای عملیاتی اجازه می‌دهد تا اتصال دهنده‌های فلزی جایگزین اتصال دهنده‌های سرامیکی در پیل‌های سوختی اکسید جامد بشوند [۲، ۳].

ویژگی‌های اصلی اتصال دهنده‌ها شامل هدایت الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی بالا در محیط‌های احیایی و اکسیدی، ضریب انبساط حرارتی متناسب با اجزاء پیل هستند [۲، ۶-۸]. به خوبی ثابت شده است که اتصال دهنده‌های فلزی دارای مزایای بسیاری در مقایسه با اتصال دهنده‌های سرامیکی هستند. در میان اتصال دهنده‌های فلزی فولادهای زنگ نزن فریتی مانند (AISI430 و Crofer22APU) بهترین گزینه‌ای است که به دلیل هزینه کم، ضریب انبساط حرارتی مناسب با سایر اجزای پیل سوختی و هدایت الکتریکی بسیار خوب، می‌توان استفاده کرد [۹]. با این 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 کاتد و مصرف اکسیژن آزاد و ایجاد بخار ترکیبات کروم دار (مسمومیت کاتدی) و نیز افزایش مقاومت الکتریکی به علت اکسیداسیون پیوسته 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 جلوگیری از مسمومیت کاتدی می‌باشد [۱۰، ۱۱-۱۵]. این پوشش‌های محافظ باید شامل برخی از ویژگی‌ها از جمله هدایت الکتریکی بالا، انتشار کم کروم و اکسیژن، و پایداری در محیط‌های اکسیدی و احیایی در دمای کارکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد باشند [۱۵، ۱۶]. اسپینل‌ها و پروسکایت‌ها، پایداری و چسبندگی خوب به فلزات و خواص الکتریکی خوبی را در میان پوشش‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند را نشان می‌دهند. هم چنین پوشش‌های اسپینلی دارای توانایی بهتری نسبت به پوشش‌های پروسکایتی برای مهار انتشار کروم دارند [۱۵، ۱۷]. پوشش اسپینلی منگنز-کبالت در مقایسه با بقیه پوشش‌های اسپینلی برتری خاصی از لحاظ خواص الکتریکی به دلیل ساختارشان دارند. در نتیجه، سیستم‌های اسپینلی منگنز-کبالت مناسبترین مواد پوششی محسوب می‌شوند [۱۵].

¹ Stacking

پوشش‌های اسپینل $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ برتری خاصی با توجه به پژوهش‌های اخیر [۲۳] نسبت به ترکیب‌های اسپینلی منگنز کبالت با استوکیومتری‌های مختلف دارند. تا قبل از این پژوهش همانطور که گفته شد پژوهش‌های زیادی با اضافه کردن عناصر واسطه به ساختار پوشش‌ها برای بهبود خواص الکتریکی آن‌ها انجام شده است [۲۴-۲۶]. نیز پژوهش‌هایی با استفاده از روش‌های مختلف سنتز و لایه نشانی انجام شده است [۲۷]. در این پژوهش برای اولین بار از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک^۳ 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^۴ با استوکیومتری $Cu_x(Mn, Co)_3-xO_4$ ($x=0, 0.2$ و 0.4) برای تهیه ترکیبات مورد نظر با توجه به نسبت مولی مشخص استفاده شد. بدین منظور از نیترات منگنز چهار آبه $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ محصول شرکت مرک با درصد خلوص (>۹۹٪) به عنوان پیش‌رونده و نیترات کبالت شش آبه $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ محصول شرکت مرک با درصد خلوص (>۹۹٪) به عنوان پیش‌رونده و جزء اصلی ترکیبات اسپینل و از نیترات مس $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ محصول شرکت مرک با درصد خلوص (>۹۹٪) به عنوان جزء افزوده شده به همراه آب مقطر به عنوان حلال، استفاده شد. همچنین از اسیدسیتریک $HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$ محصول شرکت مرک با درصد خلوص >۹۹٪ به عنوان عامل کیلیت بعد از انحلال نیترات‌های فلزی با نسبت‌های مشخص در ۵۰cc آب مقطر استفاده شد. بدین منظور اسید سیتریک با نسبت مولی ۲ برابر نسبت به نیترات‌های فلزی در دمای ۷۰°C به آرامی به محلول اضافه شد [۲۸]. سپس محلول

پوشش‌های اسپینل $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ برتری خاصی با توجه به پژوهش‌های اخیر نسبت به ترکیب‌های اسپینلی منگنز کبالت با استوکیومتری‌های مختلف دارند. اخیراً یانگ و همکارانش اسپینل $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ را بر روی Crofer22APU مورد بررسی قرار داده‌اند و اثر بخشی خاص لایه‌های 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 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ (استوکیومتری منگنز-کبالت 1.5:1.5) که دارای ترکیبی از دو فاز تتراگونال و مکعبی هستند، نسبت به استوکیومتری‌های مختلف این ساختار در بهبود خواص الکتریکی پوشش تاثیر بیشتری دارد [۱۸]. همچنین خواص الکتریکی ساختارهای اسپینل منگنز کبالت $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ می‌تواند با اضافه کردن فلزات واسطه مانند مس، آهن و نیکل افزایش یابد [۱۹، ۲۰]. در میان این عناصر افزودن مس به اسپینل $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ باعث تطبیق قابل توجه ضریب انبساط حرارتی (CTE) پوشش و فولاد زنگ نزن فریتی می‌شود [۲۱]. از آنجا که کیفیت و اندازه ذرات پودر نقش مهمی در کیفیت پوشش و سطح موجود برای واکنش دارند پس باید از روشی برای تهیه پودر استفاده کنیم که بتوانیم به اهداف مورد نظر رسید. اگرچه روش‌های زیادی برای تهیه پودر اسپینل $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ انجام شده است، روش سل ژل برای تهیه پودر اسپینل منگنز کبالت به علت سادگی روش، مزایای اقتصادی و توانایی آن برای کنترل مورفولوژی ذرات، مناسب برای سنتز کردن پودرها با ساختار نانو مناسب است [۲۲]. به طور خلاصه یکی از چالش‌های اصلی در بهبود عملکرد و هزینه بهره‌وری پیل‌های سوختی اکسید جامد انتخاب بهترین نوع اتصال دهنده‌ها می‌باشد. بهترین راه حل برای کاهش میزان اکسیداسیون و جلوگیری از مسمومیت کاتدی اتصال دهنده‌ها اعمال پوشش‌های محافظ بر روی آن‌ها می‌باشد. یکی از مهم‌ترین ویژگی این پوشش‌ها خواص الکتریکی آن‌ها می‌باشد.

³ Electrophoretic Deposition

⁴ Pechini

^۲ Z. Yang

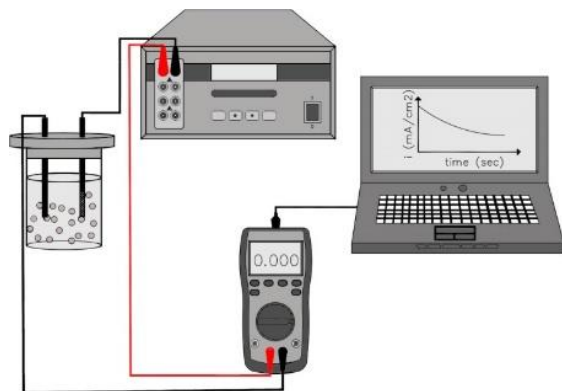
شد. سپس به مدت ۵ ساعت بر روی استیرر در دمای $70^{\circ}C$ تا چسبناک شدن ژل هم زده شد. ژل چسبناک را به مدت ۲ ساعت در دمای $120^{\circ}C$ درجه قرار داده شده است و به مدت ۵ ساعت در دمای $250^{\circ}C$ درون آون برای خارج شدن مواد فرار از آن قرار داده شد. در ادامه خاکستر بدست آمده در دمای $800^{\circ}C$ به مدت ۵ ساعت با نرخ حرارتی $^{\circ}C/min$ در داخل کوره کلسینه شد. ساختار کریستالی و فازها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (Philips X'pert Pro) با استفاده از اشعه $Cu-Ra$ در محدوده $10-80^{\circ}2\theta$ و به اندازه گام هر مرحله 0.02° و در مدت زمان شمارش یک ثانیه‌ای مشخصه‌یابی شد. همچنین ریزساختار و ترکیب عنصری نانو پودر سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM, MIRA3 TESCAN) مجهز به طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) مشخصه‌یابی شد.

آماده سازی زیر لایه

آلیاژ SUS430 به عنوان زیر لایه با ابعاد $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ توسط واتر جت برش داده شد. سطح نمونه‌ها توسط کاغذ کاربرد سیلیسیوم با شماره ۶۰۰-۱۲۰۰ 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

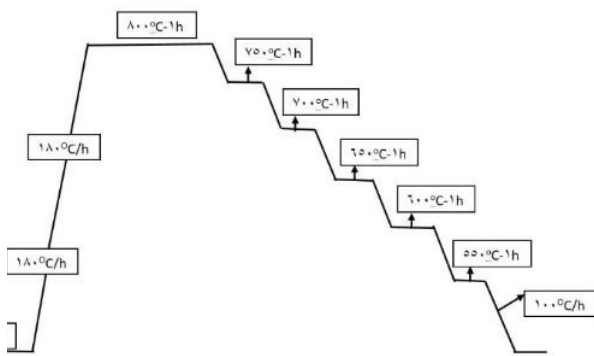
برای لایه‌نشانی به روش الکتروفوریتیک باید سوسپانسیون با پایداری مناسب تهیه شود. بدین منظور دو ترکیب سوسپانسیون از نانو پودرهای $Cu_{0.4}MCO$ و $Cu_{0.2}MCO$ آماده‌سازی شد. برای تهیه سوسپانسیون پایدار ۲۰ mL اتانول مرک با درصد خلوص ($>99\%$) و ۲۰ mL استون مرک با درصد خلوص ($>99\%$) (با نسبت ۵۰:۵۰) و به مقدار 0.05 گرم از پراکنده‌ساز ید (I_2) مرک با درصد خلوص ($>99\%$) به منظور باردار کردن و معلق سازی ذرات در داخل سوسپانسیون استفاده شد. سپس به مقدار 0.6 گرم پودر مورد نظر به محلول اضافه شد. برای همگن سازی محلول، به مدت ۱۵ دقیقه بر روی استیرر قرار داده



شکل ۱. شماتیک لایه نشانی به وسیله روش الکتروفوریتیک.

تف جوشی

ابتدا تف جوشی نمونه با نرخ گرمایشی $5^{\circ}C/min$ در دمای $800^{\circ}C$ به مدت ۴h در اتمسفر احیایی ($N_2/5\%H_2$) انجام شد. در ادامه در اتمسفر هوا (اکسیدی) با نرخ گرمایشی $5^{\circ}C/min$ در دمای $800^{\circ}C$ به مدت ۱۰h ادامه یافت. در نهایت به منظور مطالعه چگونگی ریز ساختار و ترکیب شیمیایی سطح و مقطع پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, MIRA3 TESCAN) مجهز به طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد. فازهای اکسیدی تشکیل شده بعد از تف جوشی توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (Philips X'pert)



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

نتایج و بحث

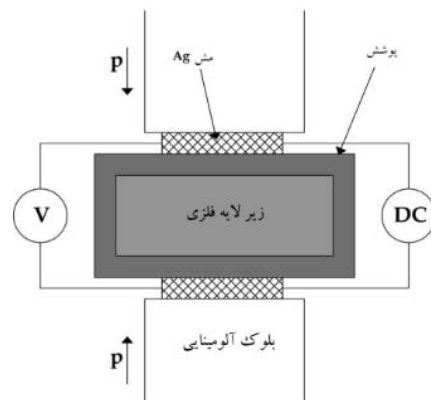
مشخصه‌یابی پودر سنتز شده:

الگوی پراش اشعه ایکس برای پودر های سنتز شده $Cu_x(Mn, Co)_{3-x}O_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) بعد از تکلیس در دمای $800^\circ C$ به مدت ۵h در شکل ۴ نشان داده شده است. آنالیز فاز XRD نمونه مرجع $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ (MCO) نیز در شکل ۴ تشکیل دو فاز $MnCo_2O_4$ مکعبی و Mn_2CoO_4 تتراگونال را در دمای اتاق نشان می‌دهد. فاز $MnCo_2O_4$ اسپینل مکعبی است که در آن منگنز مکان‌های بین نشین اکتاهدرال و کبالت هر دو مکان تتراهدرال و اکتاهدرال را در شبکه یونی اکسیژن (شبکه مکعبی با وجوه مرکز پر (FCC)) اشغال می‌کند و فاز Mn_2CoO_4 ساختار اسپینل تتراگونال میانی، بین $MnCo_2O_4$ مکعبی و Mn_3O_4 تتراگونال است [۲۹]. در الگوی مربوط به MCO حاوی مس، همخوانی فاز اسپینل مکعبی و تتراگونال نسبت به ترکیب پایه MCO به وضوح دیده می‌شود، 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 ملاحظه‌ای در ساختار کریستالی ایجاد نشده است تغییر اندک در پیک‌های الگوی پراش به دلیل جایگزین شدن یون‌های مس با یون‌های منگنز-کبالت می‌باشد که با نتایج کار محققین مطابقت دارد [۳۰].

(Pro) با استفاده از $Cu-Ra$ در محدوده $80^\circ - 10^\circ = 2\theta$ و به اندازه گام 0.02° و در مدت زمان شمارش یک ثانیه‌ای مشخصه‌یابی شد.

اندازه‌گیری مقاومت ویژه سطحی (ASR):

اندازه‌گیری مقاومت ویژه سطحی (ASR)^۵ بر حسب دما برای نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از روش چهار نقطه‌ای^۶ تحت ولتاژ مستقیم (DC) در چگالی جریان ثابت $0.5 A/cm^2$ در هوا انجام شد. همچنین از چسب و سیم نقره بین مش‌های نقره و سطح پوشش داده شده، جهت بهبود تماس استفاده شد. علاوه بر این، یک بار مکانیکی $0.2 MPa$ جهت اطمینان از تماس بهتر بین اجزاء مختلف اعمال شد (شکل ۲). به منظور به دست آوردن مقاومت ویژه سطحی لایه اکسیدی از پروفیل دما شامل حرارت دهی تا $800^\circ C$ درجه سانتی گراد با سرعت گرمایش $180^\circ C$ درجه سانتی گراد بر ساعت و نگهداری در دمای آزمون $800^\circ C$ 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 $50^\circ C$ درجه سانتی گراد با سرعت سرمایش $180^\circ C$ درجه سانتی گراد بر ساعت کاهش یافت (شکل ۳). برای ایجاد ثبات دمای نمونه‌ها در کوره و اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی در هر مرحله یک ساعت در آن دما نگهداری شد.

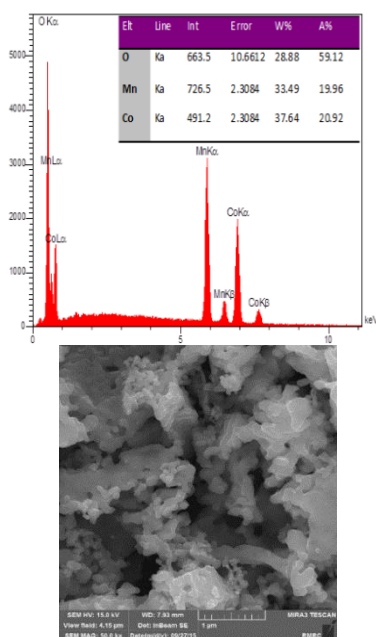


شکل ۲. شماتیک اندازه‌گیری مقاومت ویژه سطحی (ASR).

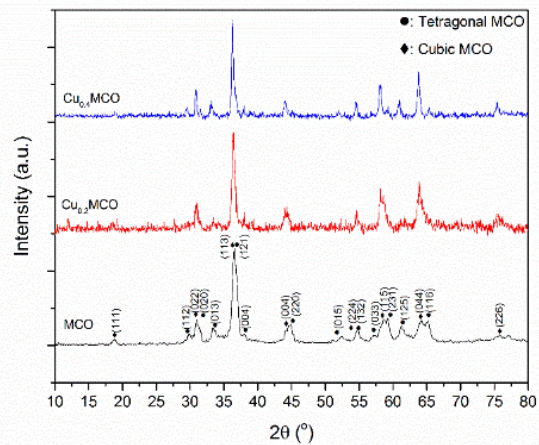
⁵ Area Specific Resistance

⁶ Four Probe

سینتر پذیری بالایی را از خود نشان دهند و از این رو با توجه به شکل ۵ همانطور که ملاحظه می‌شود، نانوذرات به شکل کروی و بهم چسبیده، مجموعه‌ای از ذرات بزرگتر را تشکیل داده‌اند. دوپ کردن مس منجر به درشت دانه شدن ریزساختار می‌شود و اینکه درشت شدن ذرات در ترکیب $\text{Cu}_{0.4}\text{MCO}$ بیشتر از ترکیب $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ می‌باشد و از این رو انتظار می‌رود عامل افزودنی مس باعث ایجاد پوششی یکنواخت برای اتصال‌دهنده‌های فلزی باشد. متوسط اندازه ذرات برای ترکیبات MCO ، $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ و $\text{Cu}_{0.4}\text{MCO}$ به ترتیب ۹۲-۴۰، ۴۰۰-۲۰۰ و ۶۰۰-۴۰۰ نانومتر توسط نرم افزار Digimizer محاسبه شد. همچنین شکل ۵ نشان می‌دهد که پودر به صورت ذرات کروی با اندازه‌هایی تقریباً 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 کره‌های بزرگ تری را تشکیل داده‌اند. بر اساس جدول مربوط به آنالیز EDS مقادیر منگنز، کبالت و مس مورد انتظار برای ترکیبات MCO ، $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ و $\text{Cu}_{0.4}\text{MCO}$ ، به خوبی در ساختار وارد شده است. بر اساس جدول مقدار درصد مولی مس در ترکیبات $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ و $\text{Cu}_{0.4}\text{MCO}$ به ترتیب برابر ۲/۹۴ و ۴/۸۹ درصد می‌باشد.



(الف)



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده $\text{Cu}_x(\text{Mn}, \text{Co})_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$).

اندازه بلور^۷ توسط رابطه دبای شرر^۸ $(3-1)$ برای ترکیبات سنتز شده، محاسبه شد.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-1)$$

که در این رابطه k مقدار ثابت و برابر ۰/۹، λ طول موج اشعه دستگاه XRD که برابر 1.54 \AA ، β پهنا در نیمه ارتفاع هر پیک و θ زاویه پراش هر پیک است.

نتایج نشان داد که اندازه بلور برای ترکیبات MCO ، $\text{Cu}_{0.2}\text{MCO}$ و $\text{Cu}_{0.4}\text{MCO}$ به ترتیب ۷۴/۷، ۲۰/۷۳ و ۲۸/۱ نانومتر می‌باشد 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، ۱۵۲ و 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].

مورفولوژی پودرهای اسپینل سنتز شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FE-SEM به همراه آنالیز عنصری EDS جهت صحت میزان عناصر افزودنی در شکل ۵ نشان داده شده است. با استفاده از روش سنتز بر پایه شیوه پچینی، انتظار می‌رود نانو پودرهای سنتز شده

⁷ Crystallite Size

⁸ Debye Scherrer

مدل مقاومت - خازن را برای سلول EPD در نظر گرفت. خازن‌ها به دلیل ذخیره‌کردن بار الکتریکی در آغاز اعمال پتانسیل لایه‌نشانی در نظر گرفته می‌شود. اجزای مقاومتی داخل سلول شامل مقاومت فارادی (در فصل مشترک الکتروود کاری/ لایه رسوبی و سوسپانسیون/ الکتروود کمکی) و مقاومت بالک (مقاومت لایه رسوبی و سوسپانسیون) می‌شود. 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 می‌شود [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 الکتروفورال 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 می‌شود:

$$R_D = \rho_D \frac{\delta}{A} \quad (3-2)$$

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

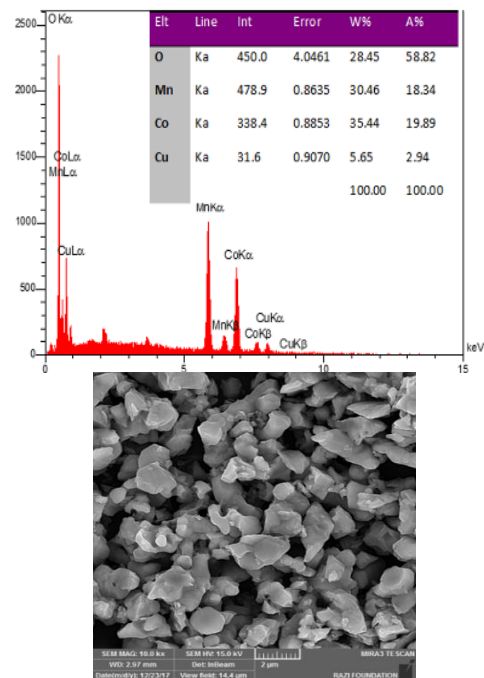
$$\delta = \frac{V_D}{A} = \frac{W_D}{d_D A} \quad (3-3)$$

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:

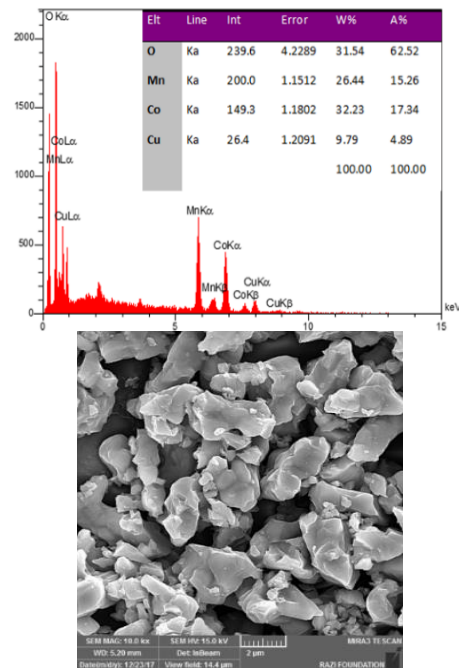
$$W_D = kq \quad (3-4)$$

در این رابطه q بار عبوری در حین تشکیل لایه و k ضریب تناسب بین وزن پوشش و بار عبوری در حین لایه‌نشانی است. که در نهایت مقاومت لایه پوشش بر حسب بار الکتریکی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$R_D = \rho_D \frac{kq}{d_D A^2} \quad (3-5)$$



(ب)



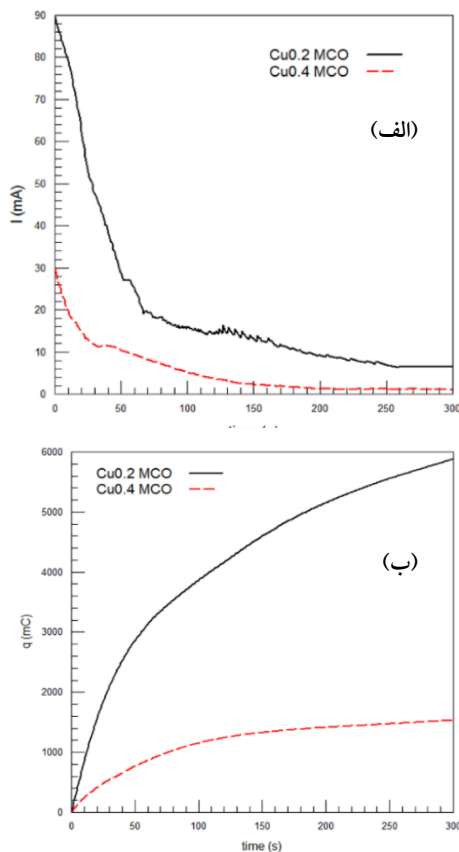
(ج)

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

بررسی سینتیک لایه‌نشانی

بر اساس مدل استاندارد برای سلول‌های الکتروشیمیایی و لایه‌نشانی ذرات سرامیکی بر الکتروود کاری می‌توان ترکیب

شکل ۶ (الف) تغییرات جریان بر حسب زمان (برای ۳۰۰ ثانیه لایه‌نشانی) برای $Cu_x(Mn, Co)_{3-x}O_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$) و (۰/۴) را در ولتاژ ۶۰ ولت نشان می‌دهد. با انتگرال‌گیری از تغییرات جریان بر حسب زمان می‌توان مقدار بار الکتریکی عبور کرده را حساب کرد. (شکل ۶ (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 سرعت 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 ۶۰ ولت برای نمونه‌های $Cu_{0.2}MCO$ و $Cu_{0.4}MCO$

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 می‌شود:

$$\frac{V}{i} = R_c + R_D \quad (3-6)$$

با فرض ثابت بودن R_c ($R_c = R_{FC} + R_s + R_{FW}$) می‌توان نوشت:

$$\frac{V}{i} = R_c + \frac{\rho_D k}{d_D A^2} q \quad (3-7)$$

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:

$$-\frac{V}{i^2} \frac{di}{dt} = \frac{\rho_D k}{d_D A^2} i \quad (3-8)$$

با حل معادله بالا و قرار دادن $j = i/A$ ، تغییرات چگالی جریان بر حسب زمان به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$j(t) = \frac{j_0}{\sqrt{1 + \frac{2j_0^2 k}{V} \left(\frac{\rho_D}{d_D} \right) t}} \quad (3-9)$$

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

$$W_D = kq(t) = Ak \int_0^t j(t) dt = \frac{j_0}{\sqrt{1 + \frac{2j_0^2 k}{V} \left(\frac{\rho_D}{d_D} \right) t}} dt = \frac{2Akj_0}{\alpha} (\sqrt{1 + \alpha t} - 1) \quad (3-10)$$

$$\alpha = \frac{2kj_0^2}{V} \left(\frac{\rho_D}{d_D} \right)$$

این مدل برای لایه‌نشانی الکتروفوریتیک ذرات توسط بالدیسری^۹ بیان شده است و در آن اثر مقاومت به وجود آمده در لایه پوشش را بر سینتیک لایه‌نشانی در نظر گرفته است. در رابطه (۳-۱۰) A سطح الکتروود کاری، k ضریب تناسب وزن پوشش و بار الکتریکی، j_0 چگالی جریان اولیه، V ولتاژ لایه‌نشانی، ρ_D مقاومت ویژه پوشش و d_D چگالی پوشش است. این رابطه هر دو اثر کاهش غلظت سوسپانسیون از ذرات جامد و عایق‌کنندگی لایه تشکیل شده در سطح الکتروود را در نظر می‌گیرد. این رابطه در $at \ll 1$ به رابطه خطی هاماکر^{۱۰} تبدیل می‌شود.

⁹ Baldisserri

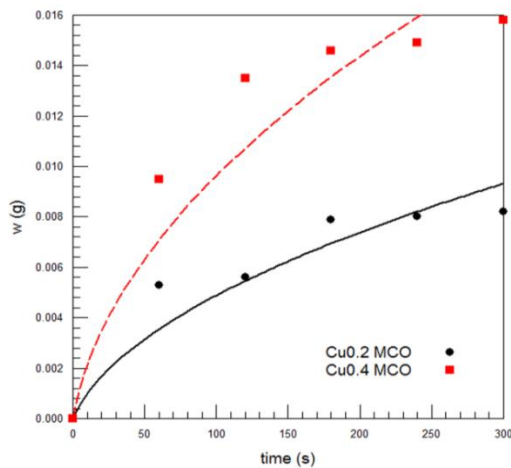
¹⁰ Hamaker

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 می‌دهد. مقادیر مربوط به وزن در زمان آزمایش بعد از هر بار پوشش‌دهی 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 می‌شود.

جدول ۱. بررسی مدل‌های سنتی بر اساس داده‌های تجربی برای لایه نشانی الکتروفوریتیک.

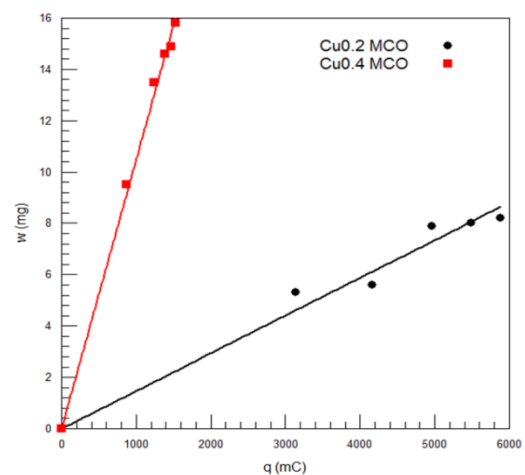
نمونه	ولتاژ (V)	بالدیسری				هاماکر	
		α, s^{-1}	$K \times 10^{-3}, mg/mC$	$J_0, mA/cm^2$	R^2	$K \times 10^{-5}, s^{-1}$	R^2
Cu _{0.2} MCO	۶۰	۰/۱۸	۱/۴۷	۴۴/۹	۰/۸۹۱۳	۳/۴۳	۰/۵۸۸۹
Cu _{0.4} MCO	۶۰	۰/۲۹	۱۰/۴۸	۱۴/۹۳	۰/۸۸۴۸	۶/۶۳	۰/۵۲۱۲



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 آگلومره شده نیز در تشکیل لایه رسوبی شرکت کرده و

های Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO در ولتاژ ۶۰ و زمان‌های مختلف لایه نشانی در جدول ۱ آورده شده است (مقدار R² نشان دهنده میزان تطابق بین مدل ریاضی و نتایج داده‌های به دست آمده است و هر چه به مقدار عددی ۱ نزدیک‌تر باشد بهتر است). مقادیر R² نشان دهنده‌ی این است که مدل بالدیسری به دلیل در نظر گرفتن اثر عایق الکتریکی بودن لایه رسوب کرده، تطبیق خوبی با داده‌های تجربی دارد باید در نظر گرفت که EPD یک فرآیند دو مرحله‌ای است که شامل حرکت الکتروفورز ذرات داخل سوسپانسیون و تشکیل لایه رسوبی می‌باشد. به دلیل



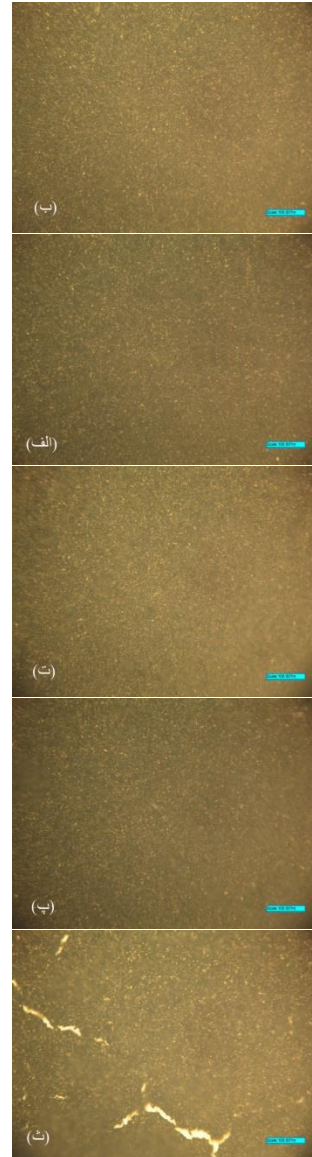
شکل ۷. نمودار تغییرات وزن لایه تشکیل شده - بار الکتریکی در ولتاژ ۶۰ ولت برای نمونه‌های Cu_{0.2}MCO و Cu_{0.4}MCO.

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.

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

تا دمای بالا، لایه اکسیدی امکان تشکیل دارد و این امر باعث افت هدایت الکتریکی و چسبندگی پوشش می‌گردد. برای غلبه بر این مشکل حرارت دادن نمونه تا دمای مذکور در محیط احیایی ($N_2-5\%H_2$) انجام گرفت. تف‌جوشی نمونه‌ها در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد باعث بهبود چسبندگی پوشش بر روی زیر لایه شد و نیز امکان تشکیل ترکیبات کریستالی $MnCo_2O_4$ و Mn_2CoO_4 وجود دارد.

نمونه‌های پوشش داده شده، دارای سطحی با حفرات ریز و متخلخل هستند. اما بعد از شکل‌گیری پوشش پس از تف‌جوشی، پوششی یکنواخت حاصل می‌گردد که از اکسیداسیون سطح جلوگیری می‌کند. پس مشکل پوشش با سطح متخلخل تا زمان شکل‌گیری 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 حرارت‌دهی شوند، اثر این اکسیدهای مضر کمتر می‌شود. استفاده از محیط احیایی قبل از اکسیداسیون در بسیاری از مقالات، بکار 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 تف‌جوشی برای شناسایی ترکیبات موجود در پوشش بار دیگر از پوشش‌ها XRD گرفته شد که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود. ترکیب فازی بعد از تف‌جوشی 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 تحقیق‌های 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 $Cu_{0.4}MCO$ و $Cu_{0.2}MCO$ به ترتیب ۲۵/۴ و ۲۷/۰۳ نانومتر می‌باشد و اختلاف

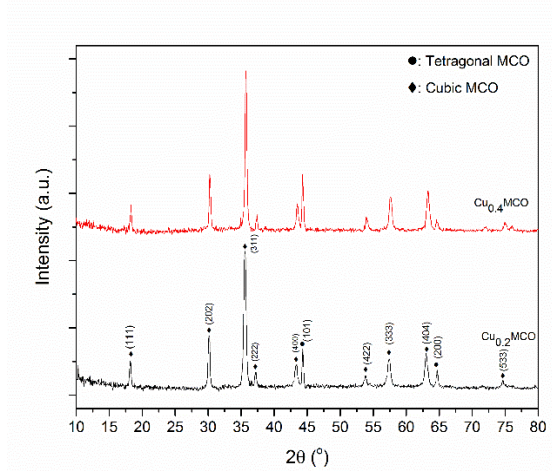
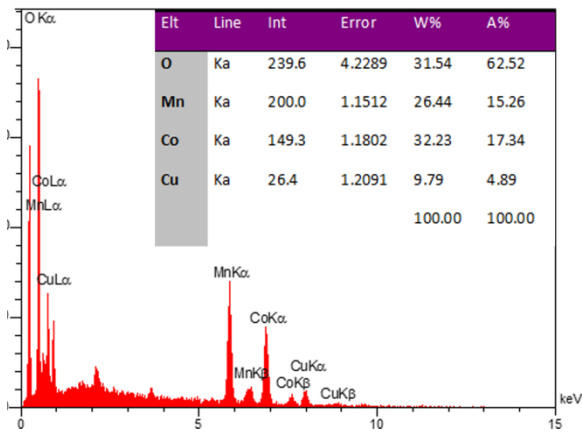


شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ نوری از لایه تشکیل شده از ترکیب اسپینل در مدت زمان‌های ۱۱ الی ۵ دقیقه: (الف) ۱ دقیقه، (ب) ۲ دقیقه، (پ) ۳ دقیقه، (ت) ۴ دقیقه، (ث) ۵ دقیقه.

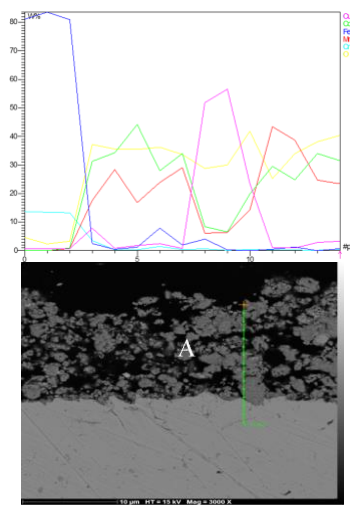
مشخصه‌یابی پوشش بعد از تف‌جوشی

مسئله‌ای که در مرحله تف‌جوشی مطرح است، تشکیل لایه اکسیدی کرومیا (Cr_2O_3) پیش از تشکیل لایه اسپینل محافظ است. به عبارت دیگر در حین حرارت دادن نمونه

چندانی با اندازه کریستالی MCO در ترکیبات مختلف وجود ندارد.

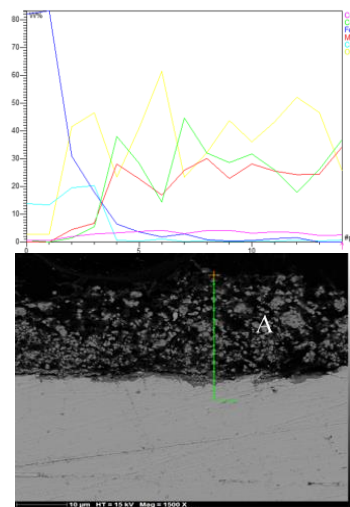
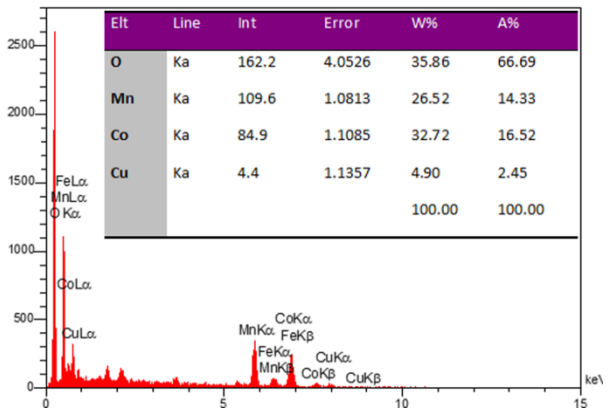


شکل ۱۰. الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های $Cu_{0.2}MCO$ و $Cu_{0.4}MCO$ بعد از تف جوشی دو مرحله‌ای احیایی-اکسیدی.



(ب)

شکل ۱۱. تصویر SEM از مقطع نمونه‌های تف جوشی شده به ترتیب $Cu_{0.2}MCO$ (الف) $Cu_{0.4}MCO$ (ب) به همراه آنالیز EDS نقطه‌ای و خطی.



(الف)

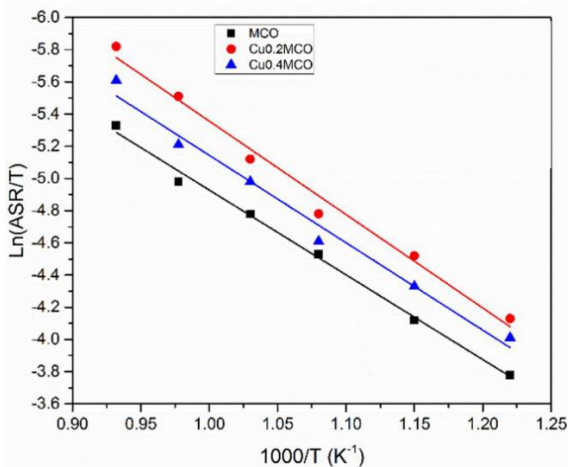
در شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM به‌مراه آنالیز EDS نقطه‌ای و خطی از مقطع نمونه پوشش‌دهی شده با پوشش منگنز-کبالت MCO دوپ شده با مس پس از تف جوشی نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که پس از تف‌جوشی، پوشش یکنواخت بوده و به خوبی توانسته چسبندگی خود را به زیرلایه حفظ کند. بر اساس جدول مربوط به آنالیز EDS مقادیر منگنز، کبالت و مس مورد انتظار برای ترکیبات $Cu_{0.2}MCO$ و $Cu_{0.4}MCO$ به خوبی در ساختار پوشش وارد شده است. بر اساس جدول مقدار درصد مولی مس در ترکیبات $Cu_{0.2}MCO$

است. به دلیل اینکه در حین اکسیداسیون، هدایت کاهش یافته از طرفی با افزایش دما، بالاتر میرود. به عبارتی افزایش دما باعث اکسیداسیون می‌شود و از طرف دیگر باعث افزایش هدایت می‌گردد. به همین علت است که در رابطه ۱۱-۳ اختلاف انرژیهای E_{ox} و E_c مشاهده می‌شود. از آنجایی که ASR به عنوان تابعی از دما، متناسب با افزایش دمای اکسیداسیون، کاهش می‌یابد، لگاریتم ASR/T به صورت خطی با معکوس دما ($1/T$) تغییر می‌کند که نشان دهنده رفتار آرنیوسی است [۱۳]:

$$\ln\left(\frac{ASR}{T}\right) = \ln(A) + \frac{E_a}{RT} \quad (3-12)$$

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 می‌دهد. نمونه $Cu_{0.2}MCO$ کمترین مقدار ASR ($3/2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) در مقایسه با نمونه‌های MCO ($5/2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) و $Cu_{0.4}MCO$ ($3/9$) است. همچنین انرژی فعالسازی بر اساس رابطه (۱۲) برای نمونه‌های MCO ، $Cu_{0.2}MCO$ و $Cu_{0.4}MCO$ به ترتیب $43/8$ ، $48/2$ و $45/1 \text{ kJ/mole}$ به دست آمد.



شکل ۱۲. مقادیر ASR به صورت تابعی از دما.

انرژی فعال سازی بدست آمده مربوط به انرژی فعال سازی هدایت الکتریکی E_c می‌باشد که با توجه به رابطه ۱۱-۳ با بیشتر شدن انرژی فعال سازی، کمترین مقدار مقاومت سطحی ویژه حاصل می‌شود. در نتیجه نمونه $Cu_{0.2}MCO$

و $Cu_{0.4}MCO$ پس از تف جوشی دو مرحله‌ای احیایی-اکسیدی به ترتیب برابر $2/45$ و $4/89$ 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 می‌شود 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

اصلی‌ترین وظیفه اتصال‌دهنده پیل سوختی، انتقال جریان الکتریکی ایجاد شده به خارج از پیل می‌باشد. بنابراین خواص فیزیکی ماده اتصال‌دهنده، به خصوص رسانایی الکتریکی، در طول عمر کاری پیل نکته‌ای کلیدی و حائز اهمیت است. بر این اساس، جهت بررسی تغییرات رسانایی الکتریکی ماده اتصال‌دهنده در شرایط مشابه شرایط کاری پیل سوختی، از آزمون مقاومت ویژه سطحی (ASR) استفاده می‌شود. که به بیانی دیگر، اصلی‌ترین پارامتر جهت ارزیابی عملکرد اتصال‌دهنده محسوب می‌گردد.

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]:

$$(3-11)$$

$$ASR = 2 \frac{\sqrt{K_0 t}}{\sigma_0} T \exp\left(\frac{-(1/2)E_{ox} + E_c}{RT}\right)$$

که در آن K_0 و σ_0 ثابت، t زمان اکسیداسیون، E_{ox} انرژی فعال‌سازی برای اکسیداسیون، E_c انرژی فعال‌سازی برای رسانایی، R ثابت گازها و T دما مطلق می‌باشد. از آنجا که بحث E_{ox} و E_c بطور همزمان بررسی می‌شود E_{ox} بر روی هدایت تاثیر می‌گذارد زیرا هم هدایت به تنهایی متاثر از درجه حرارت بوده و هم از جهتی وابسته به اکسیداسیون

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

نتیجه‌گیری

نانوپودرهای اسپینل باترکیب $Cu_x(Mn, Co)_{3-x}O_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$) به روش سل-ژل بر پایه‌ی شیوه‌ی پچینی سنتز شد. آلیاژ فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ به عنوان اتصال دهنده با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک (EPD) پوشش‌دهی شد. سینتیک لایه نشانی بر اساس مدل بالدیسری در ۶۰ ولت برای نمونه‌های $Cu_{0.2}MCO$ و $Cu_{0.4}MCO$ بررسی شد. تف جوشی نمونه‌های پوشش داده شده در شرایط احیایی-اکسیدی انجام گرفت. در ادامه به کمک مشخصه‌یابی نمونه‌ها نتایج زیر حاصل گردید:

- ۱- طیف‌های حاصل از XRD نشان داد که فاز خالص اسپینل منگنز-کبالت با ساختار تتراگونال و مکعبی برای نانو پودرهای سنتز شده بدست آمده است.
- ۲- خصوصیات ریز ساختاری نمونه‌های سنتز شده نشان داد که MCO ، $Cu_{0.2}MCO$ ، $Cu_{0.4}MCO$ به ترتیب از نانو ذرات ۹۲-۴۰، ۴۰۰-۳۰۰ و ۶۰۰-۴۰۰ نانومتر تشکیل شده است.
- ۳- براساس یکنواختی ریز ساختار پوشش‌ها پارامترهای بهینه زمان ۱ دقیقه 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.

داشتن بیشترین انرژی فعال سازی ($48/2 \text{ kJ/mole}$) در مقایسه با نمونه‌های MCO ($43/8 \text{ kJ/mole}$) و $Cu_{0.4}MCO$ ($45/1 \text{ kJ/mole}$) کمترین مقدار مقاومت سطحی ویژه را دارد. یکی از دلایلی که می‌تواند باعث افزایش ASR در نمونه $Cu_{0.4}MCO$ نسبت به $Cu_{0.2}MCO$ شود این است که با دوپ کردن اضافی مس تحرک حامل‌های بار یونی کاهش می‌یابد و از میزان رسانایی آن کاسته می‌شود. هدایت الکتریکی در اسپینل‌ها بر پایه منگنز-کبالت به وسیله‌ی مکانیزم تبادل جفت‌های Mn^{3+}/Mn^{4+} در مکان‌های اکتاهدرال انجام می‌شود. افزوده شدن مس تا اندازه مشخصی به ترکیب منگنز-کبالت با توجه به اولویت قرارگیری مس در مکان اکتاهدرال نه تنها منجر به تشکیل کاتیون‌ها با ظرفیت‌های چند گانه (Cu^{2+}/Cu^{+}) در مکان‌های اکتاهدرال می‌شود بلکه باعث تبدیل Mn^{2+} و Mn^{3+} به Mn^{4+} و Mn^{3+} با توجه به رعایت خنثی بودن بار، می‌گردد. در نتیجه، حضور کاتیون‌ها با ظرفیت‌های چندگانه در مکان‌های اکتاهدرال، هدایت الکتریکی را تسهیل می‌کند [۳۶].

از طرفی طبق تحقیقات منتشر شده، تعیین توزیع کاتیونی در اکسید اسپینل منگنز و کبالت به دلیل انواع وقوع حالات ممکن اکسیداسیون برای هر دو عنصر دشوار است. محتمل‌ترین توزیع کاتیونی که برای اسپینل منگنز-کبالت در مقالات گزارش شده است نشان می‌دهد که مکان‌های تتراهدرال در یک فرمول واحد به وسیله یون‌های Co^{2+} و Mn^{2+} اشغال شده در حالی که یون‌های Co^{2+} ، Co^{3+} ، Mn^{3+} و Mn^{4+} مکان‌های اکتاهدرال را پر می‌کنند [۳۶]. اسپینل منگنز کبالت به عنوان نیمه هادی نوع P عمل می‌کند. در نیمه هادی‌های نوع P، بار از طریق حامل‌های مثبت (حفره‌ها) منتقل می‌شود. این امر یا از کمبود فلز یا مازاد بودن غیر فلز ناشی می‌شود. نیمه هادی‌های نوع P از تشکیل جاهای خالی در شبکه کاتیونی به همراه حفرات الکترونی که موجب بروز هدایت می‌شوند، ناشی می‌گردند. فرمول این گونه مواد را می‌توان به صورت $M_{1-\delta}O$ نوشت. احتمال تشکیل حفرات الکترونی از توانایی بسیاری از

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-δ 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 ($48/2 kJ/mole$) در مقایسه با نمونه‌های MCO ($45/1 kJ/mole$) و $Cu_{0.4}MCO$ ($43/8$) کمترین مقدار 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 ($3/2 m\Omega cm^2$) با بیشترین مقدار انرژی فعال‌سازی $E_a=48/2 kJ/mole$ 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*

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 sol-gel 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≤x≤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 MnCu0.5 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.