



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

**DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH
DYSCYPLINA: INŻYNIERIA MATERIAŁOWA**

ROZPRAWA DOKTORSKA

*FUNKCJONALNE UKŁADY WARSTWOWE STAL/CERAMIKA
W ROLI INTERKONEKTORÓW DLA ELEKTROCHEMICZNYCH
URZĄDZEŃ DO KONWERSJI ENERGII*

Kamil Jacek Domaradzki

Pierwszy promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Tomasz Brylewski
Drugi promotor rozprawy: prof. dr hab. Mieczysław Jurczyk

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów

Kraków, 2024

Podziękowania

Składam serdecznie podziękowania prof. dr. hab. inż. Tomaszowi Brylewskiemu, za podjęcie się obowiązku promotora mojej pracy, liczne i ciekawe dyskusje, pokazanie kierunku działania, zaangażowanie i cierpliwość przy tworzeniu niniejszej pracy.

Serdecznie dziękuje również prof. dr. hab. Mieczysławowi Jurczykowi z Uniwersytetu Zielonogórskiego za nieocenioną pomoc zwłaszcza w pierwszych latach realizacji zadań badawczych.

Szczególne podziękowania należą się również moim kolegom z zespołu laboratoryjnego dr. inż. Łukaszowi Mazurowi oraz mgr. inż. Pawłowi Winiarskiemu, bez których pomocy ta praca nie mogłaby powstać.

Podziękowania kieruję także do dr. inż. Macieja Bika i dr. inż. Andrzeja Mikuły, za ich nieocenioną pomoc w opracowaniu części wyników badań.

Dziękuje również wszystkim Pracownikom i Doktorantom Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, zwłaszcza z Katedry Fizykochemii i Modelowania Procesów, którzy mieli swój wkład w powstanie tej pracy.

Prace prowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego OPUS 21 nr 2021/41/B/ST8/02187 pt. „Kompozytowe ceramiczne warstwy ochronno-przewodzące na stalowe interkonektory dla elektrochemicznych urządzeń do konwersji energii”.



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Spis treści

1. WSTĘP	7
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	11
2.1. Produkcja wodoru w wyniku elektrolizy wody	11
2.1.1. Termodynamiczne podstawy procesu elektrolizy wody	11
2.1.2. Elektrolizery – urządzenia elektrochemiczne do konwersji i magazynowania energii..	13
2.1.2.1. Rodzaje elektrolizerów	13
2.1.3. Stałotlenkowe elektrolizery SOEC	17
2.1.3.1. Budowa i zasada działania komórki oraz stosu elektrolizera SOEC	17
2.1.3.2. Dobór materiałów do wytwarzania komórek elektrolizera SOEC	20
2.2. Interkonektor – kluczowy element stosu elektrolizera	22
2.2.1. Kryteria dobór materiałów na interkonektory	23
2.2.1.1. Charakterystyka interkonektorów ceramicznych	24
2.2.1.2. Charakterystyka interkonektorów stalowych	25
2.2.1.3. Składy wysokochromowych stali ferrytycznych – dodatki stopowe.....	27
2.2.2. Powłoki ochronno-przewodzące na stalowe interkonektory	29
2.2.2.1. Powłoki ceramiczne z tlenków pierwiastków aktywnych.....	31
2.2.2.2. Powłoki ceramiczne o strukturze perowskitu	32
2.2.2.3. Powłoki ceramiczne o strukturze spinelu	35
2.2.3. Techniki nanoszenia powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory	41
2.3. Proces elektroforetycznego osadzania.....	45
2.3.1. Fizyczne podstawy oraz mechanizm osadzania elektroforetycznego	46
2.3.2. Wpływ parametrów zawiesiny na osadzanie	51
2.3.3. Wpływ parametrów procesu na osadzanie	54
2.4. Korozja tlenowa stalowych interkonektorów w warunkach pracy urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC.....	57
3. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY	63

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	65
4.1. Przygotowanie materiałów do badań.....	65
4.1.1. Synteza proszków na powłoki ceramiczne	65
4.1.1.1. Synteza spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ przy użyciu metod chemii mokrej.....	65
4.1.1.2. Synteza perowskitu $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ przy użyciu metody cytrynianowej.....	68
4.1.1.3. Synteza spineli na bazie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanych Ni lub Fe przy użyciu metody „EDTA gel processes”	69
4.1.2. Przygotowanie materiałów kompozytowych $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	70
4.1.3. Przygotowanie spieków ceramicznych.....	70
4.1.4. Przygotowanie podłoża ze stali ferrytycznej.....	71
4.2. Metody badań i aparatura pomiarowa	72
4.2.1. Badania dylatometryczne	72
4.2.2. Badania strukturalne (XRD oraz spektroskopie IR, XANES i Mössbauerowska)	72
4.2.3. Obserwacje morfologiczne i analizy składu chemicznego (SEM-EDS).....	74
4.2.4. Badania reaktywności spieków z Cr_2O_3	74
4.2.5. Optymalizacja procesu elektroforetycznego osadzania powłok.....	74
4.2.6. Stanowisko do elektroforetycznego osadzania.....	78
4.2.7. Dobór warunków obróbki termicznej układów warstwowych stal/powłoka na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	78
4.2.8. Stanowisko do pomiarów rezystancji elektrycznej oraz współczynnika Seebecka	79
4.2.9. Długoczasowe badania kinetyki utleniania	82
4.2.10. Konfokalna mikroskopia ramanowska	84
4.2.11. Przewidywanie podstawień struktury krystalograficznej na podstawie obliczeń DFT	84
4.2.12. Testy starzeniowe półogniw w konfiguracji symetrycznej	86
5. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA	88
5.1. Potencjalne materiały powłokowe na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	88
5.1.1. Wybór metody otrzymywania spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	88

5.1.2. Charakterystyka fizykochemiczna materiałów kompozytowych $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	90
5.1.2.1. Pomiary spiekalności oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej.....	90
5.1.2.2. Badania strukturalne	93
5.1.2.3. Obserwacje mikrostrukturalne i analizy składu chemicznego	100
5.1.2.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego.....	101
5.1.2.5. Pomiary współczynnika Seebecka	104
5.1.2.6. Badania reaktywności materiałów kompozytowych z Cr_2O_3	108
5.1.3. Charakterystyka fizykochemiczna spineli na bazie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanych Ni lub Fe.....	112
5.1.3.1. Pomiary współczynnika rozszerzalności cieplnej	113
5.1.3.2. Badania strukturalne	114
5.1.3.3. Przewidywanie podstawień domieszek Ni lub Fe w strukturze spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ na podstawie obliczeń DFT	122
5.1.3.4. Obserwacje morfologiczne i analizy składu chemicznego.....	126
5.1.3.5. Pomiary przewodnictwa elektrycznego.....	128
5.1.3.6. Pomiary współczynnika Seebecka	133
5.1.3.7. Badania reaktywności spineli $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanych Ni lub Fe z Cr_2O_3 ..	136
5.2. Optymalizacja procesu elektroforetycznego osadzania dla spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	138
5.2.1. Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika i stężenia dyspersanta.....	138
5.2.1.1. Charakterystyka właściwości reologicznych zawiesin na bazie acetonu, etanolu oraz izopropanolu	138
5.2.1.2. Przyrost masy proszku po depozycji dla różnych ośrodków dyspersyjnych	142
5.2.2. Dobór parametrów osadzania	144
5.2.3. Dobór warunków obróbki termicznej dla układu warstwowego stal ferrytyczna/powłoka $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	146
5.3. Układy warstwowe stal ferrytyczna/powłoka ceramiczna	148

5.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna układów warstwowych stal ferrytyczna/powłoka kompozytowa $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	149
5.3.1.1. Pomiary kinetyki utleniania.....	150
5.3.1.2. Badania rentgenograficzne składu fazowego	153
5.3.1.3. Obserwacje morfologiczne SEM powierzchni i przekrojów poprzecznych	155
5.3.1.4. Konfokalne obrazowanie ramanowskie.....	161
5.3.1.5. Pomiary rezystancji elektrycznej.....	166
5.3.1.6. Charakterystyka elektrochemiczna symetrycznych półogniw po testach starzeniowych	168
5.3.2. Charakterystyka fizykochemiczna układu warstwowego stal/powłoka na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanego Ni lub Fe	172
5.3.2.1. Pomiary kinetyki utleniania.....	172
5.3.2.2. Badania rentgenograficzne składu fazowego	174
5.3.2.3. Obserwacje morfologiczne SEM powierzchni i przekrojów poprzecznych	175
5.3.2.4. Konfokalne obrazowanie ramanowskie.....	177
5.3.2.5. Pomiary rezystancji elektrycznej.....	179
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	181
Bibliografia.....	184

1. WSTĘP

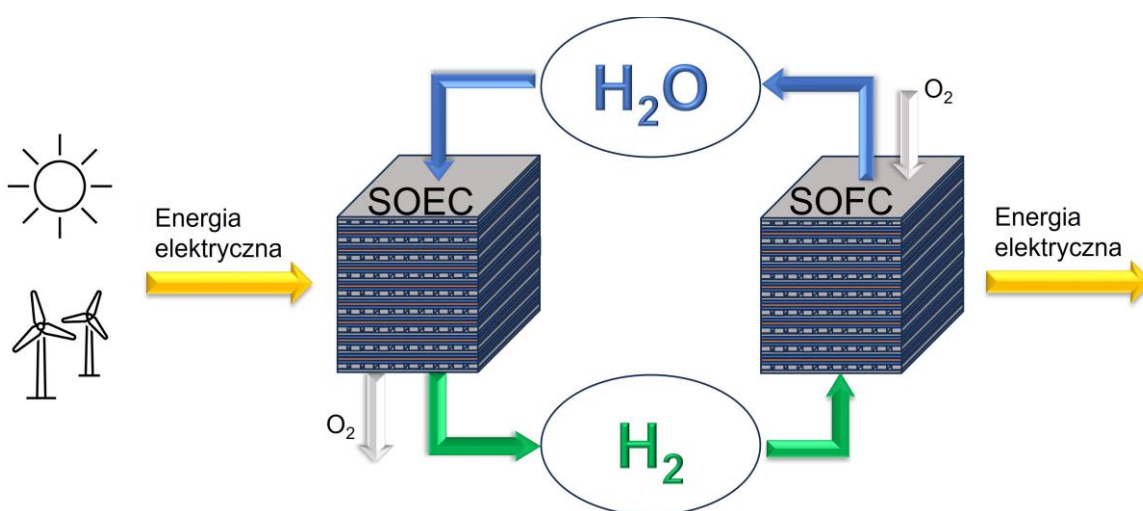
Ciągły rozwój cywilizacyjny prowadzi do nieustannego wzrostu zapotrzebowania na energię elektryczną. Przekłada się to na rosnącą eksploatację powszechnie wykorzystywanych do jej produkcji paliw kopalnych. Aktualnie prowadzona globalna gospodarka energetyczna, która w głównej mierze jest na nich oparta, przyczynia się w znacznym stopniu do wzrostu efektu cieplarnianego i tym samym do niekorzystnych zmian klimatycznych. Potrzeba ochrony środowiska naturalnego, a także fakt wyczerpywania się złóż paliw kopalnych, które są źródłem energii nieodnawialnej, napędza poszukiwanie coraz nowszych rozwiązań w dziedzinie energetyki. Mają one na celu skuteczne i ekologiczne pozyskiwanie oraz przechowywanie energii elektrycznej, tak aby sprostać nieustannie rosnącemu wykorzystywaniu jej przez ludzkość. Obecnie, jedną z najlepszych alternatyw dla paliw kopalnych staje się nośnik energii w postaci wodoru, przede wszystkim dlatego, że jest on od nich trzykrotnie wydajniejszy energetycznie [1]. Wykorzystanie wodoru jako paliwa stwarza wiele możliwości w zakresie zaspokojenia światowych potrzeb energetycznych. Ponadto jego produkcja na drodze elektrolizy wody może stanowić łatwy i ekologiczny sposób przechowywania nadwyżek energii pochodzących z odnawialnych źródeł, takich jak energia słoneczna czy wiatrowa. Urządzenia wykorzystujące ten proces nazywane są elektrolizerami, a wodór otrzymywany tym sposobem, określany jest mianem „zielonego wodoru”, gdyż w trakcie jego produkcji nie zachodzi emisja CO₂.

W ostatnich latach Komisja Europejska opracowała plan, którego celem jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych o minimum 55% do 2030 r. oraz osiągnięcie zerowej emisji do 2050 r. [2]. Aby osiągnąć te cele, została przygotowana strategia wodorowa, która zakłada, że do 2030 r. w Europie zostaną zainstalowane elektrolizery o łącznej mocy przynajmniej 40 GW, które będą w stanie wyprodukować ponad 10 mln ton wodoru rocznie z energii elektrycznej pochodzącej z odnawialnych źródeł energii. W sierpniu 2022 r. łączna moc zainstalowanych elektrolizerów w Europie wynosiła 162 MW [3], zatem w najbliższych latach konieczne będzie zintensyfikowanie rozwój technologii wodorowych opartych o elektrolizery.

Wyróżnia się kilka rodzajów elektrolizerów, które różnią się między sobą sposobem działania. Spośród nich najbardziej obiecującymi urządzeniami są stałotlenkowe elektrolizery SOEC (z ang. *Solid Oxide Electrolyzer Cells*). Z uwagi na fakt, że pracują one w warunkach wysokotemperaturowych powyżej 800°C, umożliwiają bezpośrednią konwersję CO₂ i pary wodnej do gazu syntezowego, stanowiącego mieszaninę wodoru i tlenku węgla. Proces ten przebiega w temperaturach 800÷900°C, a otrzymany w jego wyniku gaz jest zazwyczaj

wykorzystywany w reakcjach syntezy wielu paliw płynnych, m.in. etanolu, metanolu czy benzyny syntetycznej. Warto także podkreślić, że koszt produkcji wodoru z elektrolizerów SOEC przeprowadzających proces elektrolizy pary wodnej jest znacznie niższy niż w elektrolizerach niskotemperaturowych pracujących poniżej 100°C z wodą w stanie ciekłym. Jest to związane z ich znacznie niższym napięciem pracy, które w dużej mierze obniża zapotrzebowanie na energię elektryczną. Jednakże praca elektrolizerów w wysokich temperaturach sprawia, że do ich konstrukcji wymagane są materiały, które muszą spełniać szereg rygorystycznych wymagań dotyczących ich właściwości mechanicznych, termicznych czy elektrycznych.

Z uwagi na fakt, że elektrolizery SOEC działają na zasadzie odwróconej reakcji elektrochemicznej zachodzącej w ogniwach paliwowych SOFC (z ang. *Solid Oxide Fuel Cells*), więc stosowane rozwiązania konstrukcyjne i materiałowe w obu przypadkach są analogiczne. Co więcej, komórki elektrolizera SOEC, zbudowane z porowatych elektrod, tj. elektrody tlenowej (anody) oraz paliwowej (katody), a także z gęstego elektrolitu tlenkowego, można łączyć w stosy w celu zwiększenia wydajności całego urządzenia. Kontakt elektryczny pomiędzy komórkami zapewnia interkonektor, który stanowi ważny element kompletnego stosu elektrolizera SOEC. Zastosowanie elektrolizerów SOEC umożliwia konwersję nadwyżek energii elektrycznej pochodzących z odnawialnych źródeł do postaci nośnika energii, jakim jest wodór. Z kolei wykorzystanie ogniw paliwowych SOFC na skutek odwrotnej reakcji umożliwia jej późniejsze odzyskanie. Zatem dzięki równoczesnemu działaniu obu technologii istnieje szansa na efektywne przechowywanie oraz późniejsze odzyskiwanie energii elektrycznej bez emisji gazów cieplarnianych, co zostało schematycznie pokazane na Rys. 1.



Rys. 1. Poglądowy schemat przedstawiający zastosowanie elektrolizera SOEC we współpracy z ogniwem paliwowym SOFC.

Interkonektory zapewniają nie tylko kontakt elektryczny pomiędzy pojedynczymi komórkami w elektrolizerze SOEC, ale pełnią w nim również wiele innych ważnych funkcji. Mianowicie, gwarantują one mechaniczną stabilność całej konstrukcji, odpowiadają za transport gazowych reagentów do odpowiednich przestrzeni elektrodowych oraz umożliwiają ich gazoszczelne oddzielenie. Z uwagi na agresywne środowisko utleniające panujące po stronie anodowej oraz silnie redukujące środowisko po stronie katodowej w temperaturze pracy powyżej 800°C, materiały na interkonektory muszą odznaczać się oprócz wysokiego przewodnictwa elektrycznego również bardzo dobrą stabilnością termiczną i chemiczną. Ponadto ich współczynnik rozszerzalności cieplnej TEC (z ang. *Thermal Expansion Coefficient*) powinien być zbliżony do współczynnika pozostałych elementów ceramicznych elektrolizera. Z uwagi na ten parametr oraz niską cenę najczęściej wybieranymi materiałami do wytwarzania interkonektorów są wysokochromowe stale ferrytyczne. Niestety stalowe interkonektory narażone są na korozję tlenową w środowisku reagentów gazowych wypełniających przestrzenie elektrodowe elektrolizera SOEC. W wyniku tej korozji na powierzchni stali ferrytycznej tworzy się ochronna zgorzelina zbudowana głównie z Cr₂O₃, której rezystancja elektryczna rośnie wraz ze wzrostem jej grubości w trakcie eksploatacji elektrolizera. Sumaryczny opór elektryczny wszystkich interkonektorów w stosie elektrolizera po pewnym czasie może okazać się na tyle wysoki, że spowoduje znaczny spadek sprawności całego urządzenia. Do monitorowania funkcjonalności interkonektora w trakcie pracy elektrolizera SOEC stosuje się parametr zwany powierzchniową rezystancją elektryczną ASR (z ang. *Area Specific Resistance*), który nie może przekraczać wartości 0,1 Ω·cm².

Innym istotnym problemem wynikającym z tworzenia się zgorzliny Cr₂O₃ jest jego zdolność do reakcji z tlenem i parą wodną, która skutkuje powstawaniem lotnych związków chromu. Związki te reagują z materiałem elektrodowym, powodując pogorszenie jego właściwości elektrochemicznych. W literaturze przedmiotu zjawisko to określa się jako efekt zatrucia chromem i jest szczególnie dotkliwe dla elektrody tlenowej/powietrznej zarówno w przypadku elektrolizerów SOEC, jak i ogniw paliwowych SOFC.

Perspektywicznym sposobem spowolnienia korozji tlenowej stali ferrytycznej jest obniżenie temperatury pracy stałotlenkowych urządzeń elektrochemicznych, poniżej 800°C. Obecnie powstaje coraz więcej materiałów elektrodowych oraz elektrolitowych, które cechują się znakomitymi właściwościami elektrochemicznymi w temperaturach nieprzekraczających 600°C. Stwarza to zatem szansę na wydłużenie żywotności stalowych interkonektorów dzięki zachowaniu w tych warunkach ich stabilności termicznej i właściwości mechanicznych.

Niestety nawet niższa temperatura pracy urządzeń SOEC/SOFC nie eliminuje całkowicie problemu związanego z korozją tlenową i tworzeniem się w jej wyniku warstwy Cr_2O_3 . Jednym ze sposobów ograniczenia niekorzystnego zjawiska parowania lotnych związków chromu było wytworzenie specjalnego gatunku wysokochromowej stali ferrytycznej o nazwie handlowej Crofer 22 APU opracowanej przez niemiecki koncern ThyssenKrupp z przeznaczeniem na interkonektory do ogniw paliwowych SOFC. Wykorzystany do jej produkcji dodatek stopowy w postaci manganu powoduje, że na jego powierzchni tworzy się dwuwarstwowa zgorzelina zbudowana z wewnętrznej warstwy Cr_2O_3 oraz zewnętrznej warstwy spinelu MnCr_2O_4 , która istotnie spowalnia proces parowania związków chromu. Niestety koszt produkcji omawianej stali jest bardzo wysoki i z tego powodu zaczęto poszukiwać tańszych odpowiedników w postaci stali ferrytycznych o obniżonej zawartości chromu. Stale te po poddaniu odpowiedniej modyfikacji powierzchniowej mogą stanowić obiecującą alternatywę dla wysokochromowych stali ferrytycznych, takich jak stal Crofer 22 APU, z przeznaczeniem na interkonektory do konstrukcji urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. Takim kandydatem może być np. komercyjnie dostępna niskochromowa stal Nirosta 4016/1.4016.

Jednym ze sposobów modyfikacji wspomnianej niskochromowej stali ferrytycznej może być nanoszenie na jej powierzchnię ceramicznych powłok ochronno-przewodzących. Szeroko prowadzone badania w tym aspekcie pokazały, że zastosowanie tlenkowych powłok ceramicznych na powierzchni stalowego interkonektora może skutecznie wydłużyć żywotność pracy stosu elektrolizera SOEC z powodu obniżenia szybkości korozji tlenowej i zarazem parowania lotnych związków chromu. Obiecującymi kandydatami na materiały powłokowe są spinele, wśród których największym zainteresowaniem cieszą się tlenki manganowo-kobaltowe (Co-Mn). Z uwagi na toksyczność kobaltu w ostatnim okresie pojawia się coraz więcej prac badawczych ukierunkowanych na zastosowanie tlenków, niezawierających w strukturze jonów kobaltu. Jednym z takich interesujących rozwiązań są spinele miedziowo-manganowe (Cu-Mn), które wykazują m.in. wyższe przewodnictwo elektryczne względem spineli Mn-Co. Należy podkreślić, że tego typu powłoki spinelowe odznaczają się niezbyt wysoką stabilnością chemiczną w obecności Cr_2O_3 i z tego powodu wymagają dalszej modyfikacji.

W niniejszej pracy podjęto próbę modyfikacji spinelu o składzie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ na dwa sposoby. Pierwszy stanowił dodanie do niego fazy perowskitu z utworzeniem nowego materiału kompozytowego. Do tego celu wybrano tlenek o składzie $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ o wysokim przewodnictwie elektrycznym oraz bardzo wysokiej odporności na działanie chromu. Natomiast drugi sposób modyfikacji polegał na domieszkowaniu tego spinelu kationami metali Ni lub Fe, które wykazują tendencję do stabilizacji struktury spinelowej.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Produkcja wodoru w wyniku elektrolizy wody

Wodór jako nośnik energii stanowi przyjazną środowisku alternatywę dla konwencjonalnych paliw kopalnych, gdyż w trakcie jego spalania nie następuje emisja gazu cieplarnianego w postaci CO₂. Poza tym wodór obecnie jest wykorzystywany głównie w przemyśle chemicznym do produkcji amoniaku i metanolu, a także w przemyśle petrochemicznym do reformingu, natomiast jego zużycie w przemyśle energetycznym stanowi na razie niewielki procent całkowitego światowego zapotrzebowania [4]. Chociaż wodór na Ziemi nie występuje w stanie wolnym, można go znaleźć w ogromnych ilościach w formie związanej pod postacią różnych związków chemicznych takich jak woda czy metan. Aktualnie, z uwagi na dużo niższe koszty produkcji w porównaniu do procesu elektrolizy wody, większość produkowanego wodoru pochodzi z reformingu gazu ziemnego i innych węglowodorów oraz gazyfikacji węgla kopalnego [5,6]. Tym procesom towarzyszy, jednakże znaczna emisja CO₂ do atmosfery. Z tego powodu dąży się do zwiększenia udziału wodoru produkowanego z wody przy wykorzystaniu energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych. Aby zwiększyć produkcję wodoru drogą elektrolizy wody, konieczne jest opracowywanie nowych technologii i materiałów, które pozwolą na obniżenie kosztów całego procesu. Stąd nieustannie od wielu lat prowadzi się intensywne prace naukowo-badawcze ukierunkowane na rozwijanie technologii różnego typu elektrolizerów.

W poniższych podrozdziałach zostaną omówione podstawy termodynamiczne procesu elektrolizy wody oraz zaprezentowane charakterystyki różnych typów elektrolizerów ze szczególnym uwzględnieniem stałotlenkowego elektrolizera SOEC.

2.1.1. Termodynamiczne podstawy procesu elektrolizy wody

Proces elektrolizy opiera się na dysocjacji związku chemicznego w wyniku przepływu prądu elektrycznego przez elektrolit. W trakcie tego procesu tworzą się kationy, które ulegają redukcji na elektrodzie ujemnej zwanej katodą oraz aniony, które jednocześnie ulegają utlenianiu na elektrodzie dodatniej zwanej anodą. Elektrolit będący ośrodkiem przewodzącym jony dodatnie i/lub ujemne może występować w postaci ciekłego roztworu określonego wodorotlenku czy też w postaci stałej membrany polimerowej lub ceramicznej. W wyniku procesu elektrolizy wody w stanie ciekłym (l) lub gazowym (g) następuje jej rozkład do gazowych produktów, czyli wodoru i tlenu według następującej reakcji [7]:



Zmiana entalpii swobodnej Gibbsa (ΔG) w elektrolizerze oznacza minimalną wartość energii elektrycznej wymaganej do zajścia kontrolowanej reakcji elektrolizy w stanie równowagi termodynamicznej. Powiązane z tym teoretyczne napięcie przy obwodzie otwartym OCV (z ang. *Open Circuit Voltage*), określane również jako odwracalny potencjał Nernsta, jest proporcjonalne do zmiany entalpii swobodnej, zgodnie z poniższą zależnością [8]:

$$\Delta G = n_e \cdot F \cdot E_N \quad (2)$$

gdzie:

n_e – liczba elektronów wymienionych w reakcji [-];

F – stała Faradaya [$C \cdot mol^{-1}$];

E_N – potencjał Nernsta [V].

Poniżej podano równanie określające teoretyczny potencjał Nernsta dla reakcji elektrolizy wody uwzględniając, że zależy on od temperatury i składu gazu:

$$E_N = \frac{\Delta G^0}{n_e \cdot F} - \frac{\Delta S}{n_e \cdot F} \cdot (T - 298,15) + \frac{RT}{n_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (3)$$

gdzie:

ΔS – zmiana entropii [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$];

ΔG^0 – zmiana entalpii swobodnej Gibbsa w warunkach standardowych [$J \cdot mol^{-1}$];

R – stała gazowa [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$];

T – temperatura [K];

p – ciśnienie parcjalne odpowiedniego składnika [Pa].

Z równań (2) i (3) wynika, że zmiana entalpii swobodnej Gibbsa zależy od stosunku ciśnień parcjalnych wodoru (p_{H_2}) i wody (p_{H_2O}) oraz ciśnienia parcjalnego tlenu (p_{O_2}), jakie panują w komórce elektrolizera SOEC. Przy założeniu, że przestrzeń katodowa wypełniona jest mieszaniną wodoru i pary wodnej w stosunku objętościowym 1:1, a przestrzeń anodowa tlenem, wówczas zgodnie z równaniem (3) wartość potencjału Nernsta dla elektrolizera pracującego w temperaturze 100°C wynosi 1,263 V, podczas gdy w temperaturze 800°C zmniejsza się on do 1,016 V. Spadek wymaganego napięcia wraz ze wzrostem temperatury procesu elektrolizy wody prowadzi do mniejszego zużycia energii elektrycznej, co jest niewątpliwą zaletą wysokotemperaturowych elektrolizerów SOEC.

Na całkowite zapotrzebowanie na energię do produkcji wodoru w procesie elektrolizy wody składa się, oprócz energii elektrycznej, także energia cieplna, co można wyrazić równaniem w postaci [9]:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (4)$$

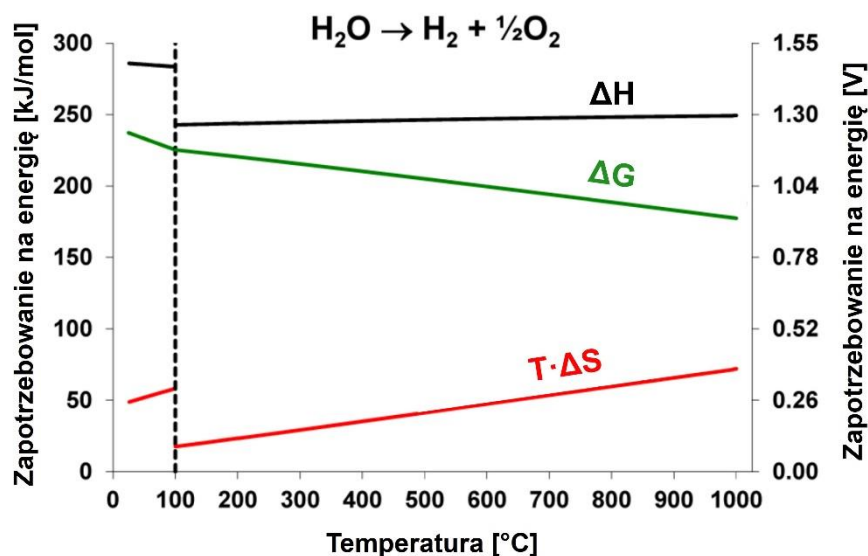
gdzie:

ΔH – całkowite zapotrzebowanie na energię [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$];

ΔG – zapotrzebowanie na energię elektryczną [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$];

$T\cdot\Delta S$ – zapotrzebowanie na energię cieplną [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Na Rys. 2 przedstawiono temperaturową zależność nakładów energii całkowitej (ΔH), energii elektrycznej (ΔG) oraz energii cieplnej ($T\cdot\Delta S$) koniecznych do przeprowadzenia procesu elektrolizy wody w warunkach ciśnienia atmosferycznego.



Rys. 2. Diagram ilustrujący termodynamikę procesu elektrolizy wody w warunkach ciśnienia atmosferycznego [10].

Pionową, przerywaną linią zaznaczono temperaturę wrzenia wody (100°C), poniżej której zachodzi elektroliza wody w stanie ciekłym, zaś powyżej w stanie gazowym. Zgodnie z przedstawionym diagramem elektroliza pary wodnej wymaga mniejszego nakładu całkowitej energii niż elektroliza wody w stanie ciekłym. Ponadto podwyższenie temperatury prowadzi do spadku zapotrzebowania na energię elektryczną, a jednocześnie wzrostu zapotrzebowania na energię cieplną z uwagi na endotermiczny charakter procesu. Stwarza to możliwość wykorzystania do tego celu ciepła Joule'a, które wydziela się w trakcie przepływu prądu elektrycznego przez komórki elektrolizera, co przekłada się na poprawę efektywności produkcji wodoru w podwyższonych temperaturach.

2.1.2. Elektrolizery – urządzenia elektrochemiczne do konwersji i magazynowania energii

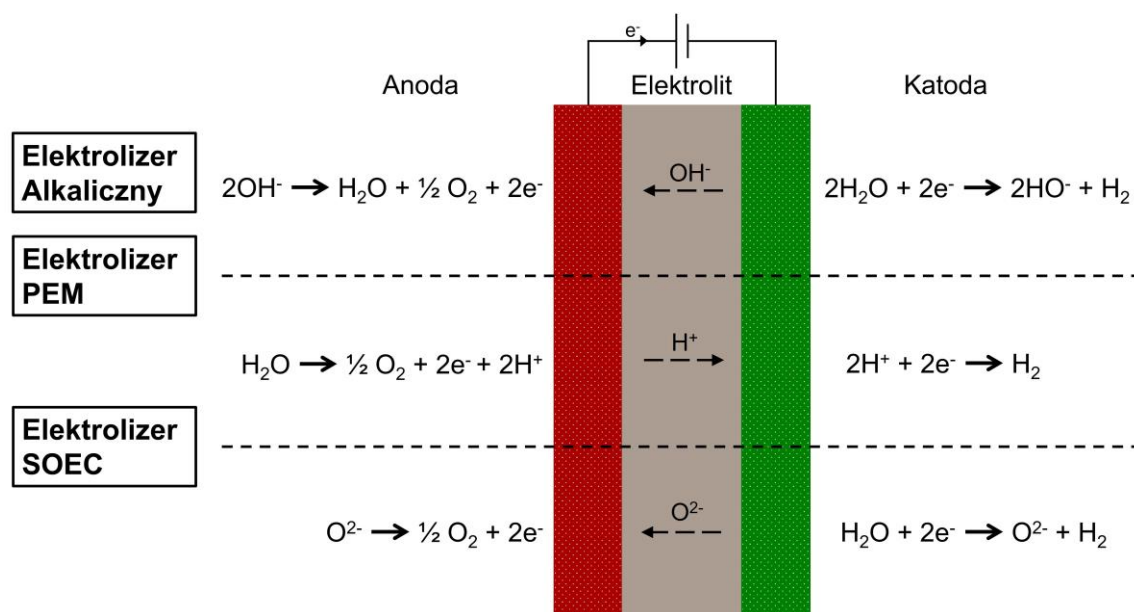
2.1.2.1. Rodzaje elektrolizerów

Elektrolizery definiuje się jako urządzenia elektrochemiczne, które wykorzystują proces elektrolizy wody do konwersji energii elektrycznej w energię chemiczną paliwa, jakim jest

wodór. Wszystkie typy elektrolizerów działają w podobny sposób i są zbudowane z trzech podstawowych komponentów, tj. dwóch elektrod, czyli katody i anody oraz rozdzielającego je elektrolitu. Rodzaj zastosowanego elektrolitu stanowi podstawowe kryterium podziału elektrolizerów. W zależności od rodzaju jonu przenoszącego ładunek elektryczny w elektrolicie, a także temperatury pracy i typu materiału elektrolitowego, elektrolizery dzieli się na trzy główne typy [7]:

- 1) elektrolizery alkaliczne AEC (z ang. *Alkaline Electrolysis Cells*);
- 2) elektrolizery z membraną polimerową PEM (z ang. *Polymer Electrolyte Membrane*);
- 3) elektrolizery stałotlenkowe SOEC (z ang. *Solid Oxide Electrolyzer Cell*).

Schemat działania każdego z nich został przedstawiony na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat działania trzech typów elektrolizerów.

Elektrolizery ze względu na temperaturę ich pracy zazwyczaj dzieli się na odmiany niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe. Do grupy niskotemperaturowych elektrolizerów zalicza się elektrolizery alkaliczne oraz elektrolizery z membraną polimerową, których maksymalna temperatura pracy nie przekracza, odpowiednio 100 i 200°C. Natomiast elektrolizery SOEC z membraną ceramiczną pracują efektywnie dopiero powyżej temperatury 800°C i z tego powodu stanowią grupę elektrolizerów wysokotemperaturowych. Urządzenia na bazie stałych elektrolitów mogą wykorzystywać membrany polimerowe oraz ceramiczne, które mogą przewodzić zarówno aniony, jak i protony, co zostało również pokazane na Rys. 3.

Elektrolizery alkaliczne są najstarszymi i obecnie najpowszechniej stosowanymi tego typu urządzeniami elektrochemicznymi. Pracują skutecznie w zakresie 70÷100°C i zbudowane są z porowatych elektrod zanurzonych w alkalicznym roztworze wodnym o wysokim stężeniu.

Pomiędzy elektrodami znajduje się porowaty separator, który przewodzi jony OH^- i zapobiega mieszanemu się produktów gazowych powstających na katodzie i anodzie [11]. W komercyjnym zastosowaniu elektrodę najczęściej stanowi porowaty nikiel Raneya produkowany przez firmę W.R. Grace and Co., natomiast jako elektrolit wykorzystuje się KOH o stężeniu 20-30% wag. Proces elektrolizy zachodzi pod wpływem przyłożonego potencjału polaryzacyjnego pomiędzy katodą a anodą, w trakcie którego na katodzie odbywa się dysocjacja wody do jonów OH^- i gazowego wodoru. Powstałe jony OH^- są następnie transportowane przez separator do przestrzeni anodowej, gdzie następuje uwolnienie cząsteczek tlenu wraz z elektronami oraz wydzielanie wody. Do największych zalet elektrolizerów alkalicznych w porównaniu do pozostałych typów elektrolizerów zalicza się niskie koszty ich produkcji, z uwagi na możliwość stosowania metali nieszlachetnych np. Ni, prosta budowa stosu oraz ich wysoka efektywność dochodząca do 82% [7]. Omawiane urządzenia posiadają także wady, z których najpoważniejsza to produkcja wodoru o niezbyt wysokiej czystości, ze względu na możliwość zachodzenia dyfuzji wodoru i tlenu pomiędzy elektrodami, co stwarza zagrożenie wybuchem [12]. Kolejną negatywną cechą omawianego typu elektrolizera jest niemożność szybkiego usuwania pęcherzyków produktów gazowych z układu elektrolitycznego. Powoduje to pokrycie nimi powierzchni elektrod i ich rozproszenie w elektrolicie, co określa się jako efekt pęcherzykowy. Pojawianie się tego zjawiska powoduje znaczny omowy spadek napięcia oraz duży wzrost nadpotencjału reakcji, co w konsekwencji prowadzi do wysokiego zużycia energii [13]. Szybkość produkcji wodoru jest również ograniczona z uwagi na niskie obciążenie prądowe spowodowane wysokimi oporami omowymi, które występują w komórce elektrolizera AEC.

Alternatywnym rozwiązaniem dla elektrolizera alkalicznego, który pozbawiony jest wad wynikających ze stosowania elektrolitu ciekłego, jest elektrolizer PEM z elektrolitem stałym w formie polimerowej membrany, który został po raz pierwszy opracowany przez firmę General Electric w 1966 r. Główny element tego elektrolizera, którym jest elektrolit, stanowi cienki gazoszczelny polimer o silnie kwasowym charakterze, z uwagi na obecność w nim grup funkcyjnych kwasu sulfonowego ($-\text{SO}_3\text{H}$) odpowiadających w nim za przewodnictwo protonów (H^+) wskutek mechanizmu jonowej wymiany [14]. Wchodzące w skład elektrolizera PEM elektrody wymagają stosowania elektrokatalizatorów, zazwyczaj wykonanych z metali szlachetnych, takich jak Pt czy Pd, które ułatwiają zajście reakcji ewolucji wodoru na katodzie [15] oraz IrO_2 lub RuO_2 dla reakcji ewolucji tlenu na anodzie [16,17]. Wykorzystywanie właśnie metali szlachetnych stanowi największą wadę elektrolizerów PEM, ponieważ drastycznie podnosi to koszt ich produkcji, jednak są one niezbędne dla uzyskania wysokiej

efektywności procesu elektrolizy. Przewagą elektrolizerów PEM nad elektrolizerami AEC, wynikającą z zastosowania membrany polimerowej, jest możliwość stosowania w nich ciśnienia pracy powyżej 40 bar oraz gęstości prądu nawet powyżej $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [18]. Podczas gdy w elektrolizerach alkalicznych ciśnienie maksymalnie wynosi 30 bar, a gęstość prądu nie przekracza $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [19]. Ponadto efektywność konwersji energii w elektrolizerze PEM może sięgać nawet 90% przy możliwości uzyskiwania wodoru o wysokiej czystości, na poziomie do 99,99% [7].

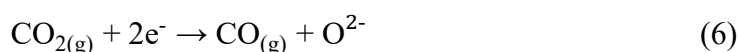
Elektrolizery SOEC różnią się od dwóch wcześniej omówionych typów elektrolizerów tym, że ich praca przebiega w zakresie wysokich temperatur ($500\div 1000^\circ\text{C}$) i z tego powodu rozkładają one wodę w stanie pary wodnej. Wiąże się to z mniejszym zużyciem energii niż w przypadku elektrolizy wody w stanie ciekłym, co zostało wcześniej wyjaśnione na podstawie Rys. 2. Elektrolitem dla SOEC jest tlenek będący czystym przewodnikiem jonów tlenowych O^{2-} , a zarazem izolatorem elektronowym. Istnieją również technologie elektrolizerów SOEC oparte na elektrolitach zdolnych do przewodzenia jonów protonowych H^+ [20,21]. Ich poziom rozwoju technologicznego jest jednak wciąż ograniczony, głównie ze względu na wyzwania związane z koniecznością stosowania w nich elektrolitów i elektrod o odpowiedniej stabilności chemicznej w atmosferze pary wodnej [22]. Specyfika pracy elektrolizerów SOEC w wysokich temperaturach sprawia, że występują w nich niewielkie straty polaryzacyjne, a także mniejsze zapotrzebowanie na energię elektryczną, z uwagi na fakt, że ok. 30% całkowitego zapotrzebowania na energię do elektrolizy pochodzi z energii cieplnej [8], co w oczywisty sposób obniża koszty produkcji wodoru. Ponadto z uwagi na szybką kinetykę reakcji elektrodowych możliwe jest stosowanie tańszych katalizatorów w postaci metali nieszlachetnych, np. Ni. Dodatkową cechą wyróżniającą stałotlenkowe elektrolizery SOEC na tle niskotemperaturowych typów, jest możliwość przeprowadzenia ko-elektrolizy wody oraz CO_2 [23,24]. Produktem ko-elektrolizy jest gaz syntezowy, który może być wykorzystany do otrzymywania paliw w postaci metanolu lub wyższych węglowodorów na drodze syntezy metodą Fischer-Tropsch [25]. Zastosowanie tej technologii daje możliwość w znacznym stopniu na ograniczenie emisji CO_2 i tym samym złagodzenie negatywnych skutków dla środowiska naturalnego. Pomimo że elektroliza pary wodnej ma wiele zalet i pozwala osiągać niemalże efektywność prądową na poziomie 90% [26], to problemy związane z degradacją komponentów elektrolizerów SOEC w warunkach wysokotemperaturowej pracy muszą zostać rozwiązane przed ich komercjalizacją.

2.1.3. Stałotlenkowe elektrolizery SOEC

2.1.3.1. Budowa i zasada działania komórki oraz stosu elektrolizera SOEC

Stałotlenkowy elektrolizer SOEC jest wielowarstwowym urządzeniem ceramicznym opartym na związkach tlenkowych o przewodnictwie jonowym lub mieszanym jonowo-elektronowym. Warto zaznaczyć, że procesy zachodzące w komórce elektrolizera SOEC są w praktyce odwrotnymi reakcjami elektrochemicznymi zachodzącymi w komórce ogniwa paliwowego SOFC, więc w obu tych urządzeniach można stosować takie same rozwiązania konstrukcyjne zarówno dla pojedynczych komórek, jak i stosów. Pojedyncza komórka SOEC stanowi podstawową i w pełni funkcjonalną jednostkę elektrolizera. Posiada ona budowę kanapkową, składającą się z gęstego i gazoszczelnego elektrolitu umiejscowionego pomiędzy dwiema porowatymi elektrodami. Każdy z tych elementów może stanowić pojedynczą warstwę lub wielowarstwową strukturę zbudowaną z jednego lub kilku materiałów. Tak jak w przypadku innych elektrochemicznych urządzeń tego typu, komórki elektrolizera SOEC można łączyć w stosy przy pomocy interkonektorów w celu zwielokrotnienia mocy urządzenia i tym samym zwiększenia wydajności produkcji wodoru.

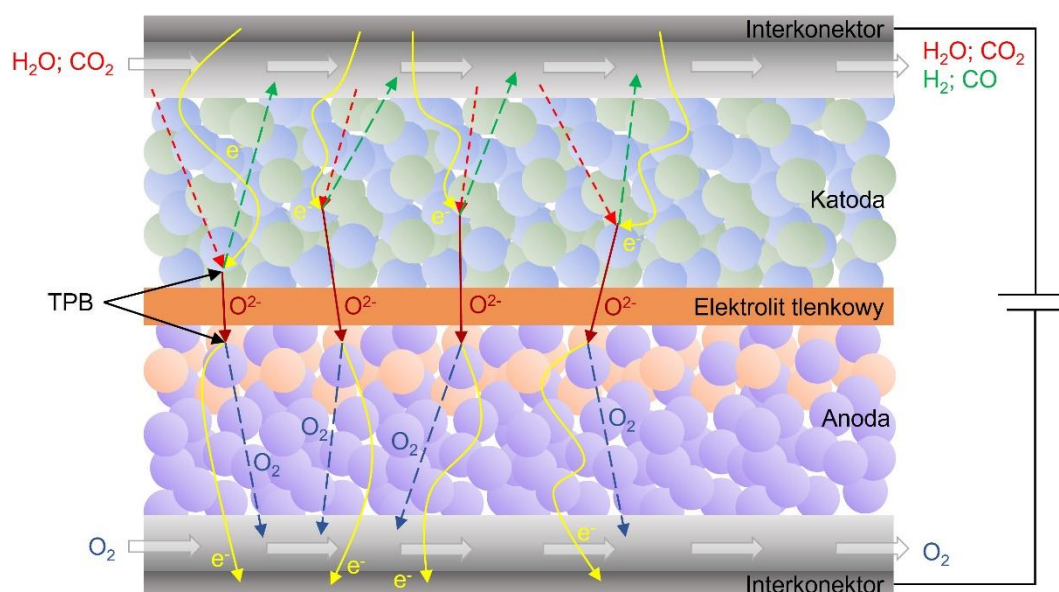
Interkonektory, pomiędzy którymi znajduje się kompletna komórka SOEC w układzie katoda/elektrolit/anoda wyposażone są w kanały doprowadzające i odprowadzające gazowe reagenty do i z przestrzeni elektrodowych. Para wodna lub w przypadku ko-elektrolizy dodatkowo CO₂ są wprowadzane do przestrzeni roboczej elektrody paliwowej, gdzie dyfundując przez porowatą katodę w warunkach przepływu prądu elektrycznego, ulegają redukcji na granicy rozdziału trzech faz, czyli TPB (z ang. *Triple Phase Boundary*). TPB stanowi miejsce styku fazy przewodzącej elektrony, przewodzącej jony oraz fazy gazowej i w zasadzie stanowi strefę reakcyjną, w której przebiega reakcja elektrochemiczna danego półogniwa. W wyniku procesu redukcji powstają produkty gazowe H₂ i CO oraz jony tlenowe, zgodnie z następującymi reakcjami katodowymi:



Jony O²⁻ następnie transportowane są przez elektrolit ceramiczny do granicy rozdziału trzech faz (TPB) umiejscowionej po stronie anodowej, gdzie następuje ich utlenianie. W trakcie tego procesu powstają elektrony a także następuje uwalnianie gazowego tlenu, zgodnie z niżej podanym równaniem reakcji anodowej:

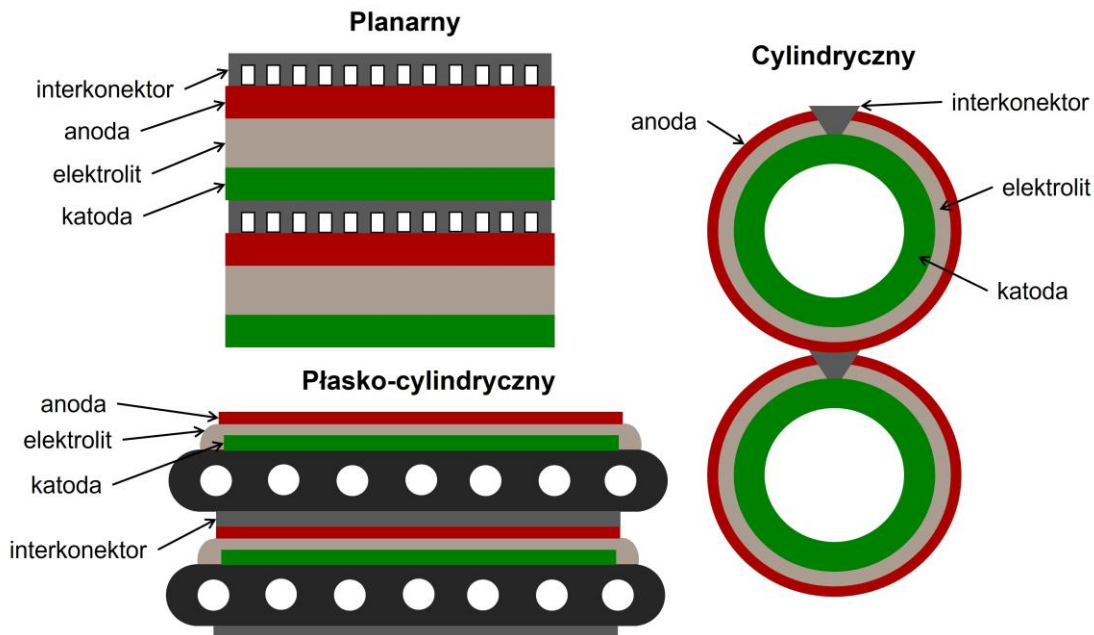


Wyżej opisane procesy elektrochemiczne zostały schematycznie pokazane na Rys. 4.



Rys. 4. Zasada działania komórki elektrolizera SOEC. (TPB – granica rozdziału trzech faz)

Stos stałotlenkowego elektrolizera SOEC może być wykonany w trzech konfiguracjach: planarnej, cylindrycznej lub płasko-cylindrycznej [27]. Jak pokazano schematycznie na Rys. 5, pojedyncze komórki elektrolizera łączy się ze sobą szeregowo w stosy.

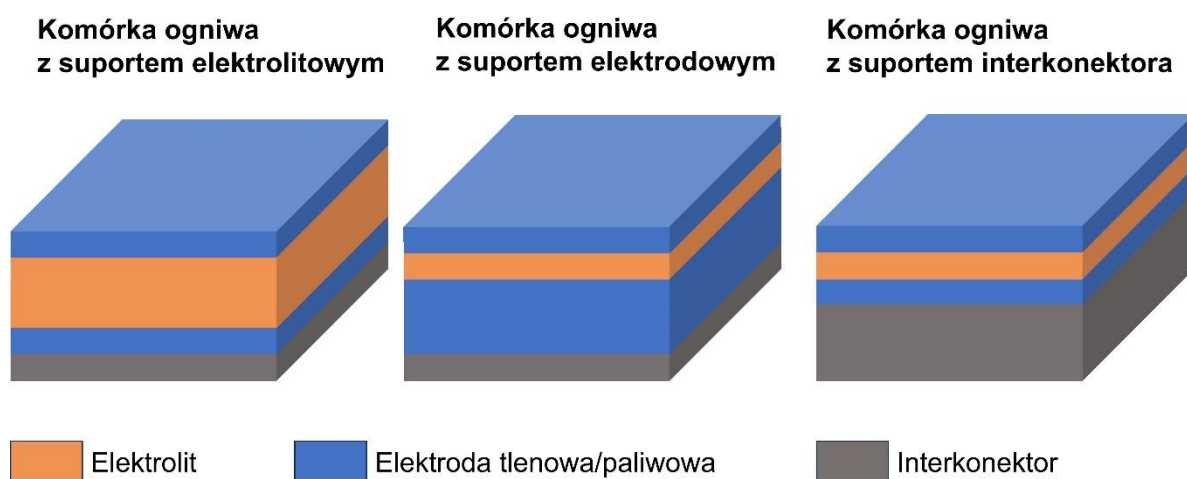


Rys. 5. Schematy prezentujące różne konfiguracje stosów elektrolizera SOEC [27].

Spośród ww. możliwych konfiguracji stosu elektrolizera SOEC najpowszechniej stosowana jest konfiguracja planarna. Wynika to z licznych zalet takiego rozwiązania, z których najważniejsze to niski koszt produkcji oraz krótka ścieżka prądowa, co przekłada się na wysoką

moc na wyjściu elektrolizera. Należy nadmienić, że omawiane stosy wykazują podstawową wadę wynikającą z trudności ich uszczelnienia, a także niską odporność na cykliczne zmiany temperatury. Wad tych pozbawione są stosy elektrolizerów SOEC w konfiguracji cylindrycznej. Tego typu stosy są szczelne z powodu mniejszej powierzchni kontaktu elementów i w dodatku wyróżniają się wysoką stabilnością termiczną. Ze względu na ich złożoną konstrukcję charakteryzują się one długą ścieżką transportu ładunku, a co za tym idzie niską gęstością prądu na wyjściu [28]. Z kolei konfiguracja płasko-cylindryczna ma na celu łączyć najlepsze cechy pozostałych dwóch konfiguracji.

W konfiguracji planarnej komórki elektrolizera SOEC można wyodrębnić trzy rozwiązania konstrukcyjne, różniące się rodzajem elementu, który stanowi grubszą warstwę w pojedynczej komórce i pełni w niej funkcję suportu zapewniając tym samym mechaniczną wytrzymałość. Z tego względu komórki elektrolizera mogą być na supporte elektrodowym, elektrolitowym lub interkonektora [29], co przedstawiono schematycznie na Rys. 6.



Rys. 6. Schemat różnych typów suportów dla pojedynczej komórki elektrolizera SOEC w konfiguracji planarnej [29].

Wykorzystanie elektrolitu lub elektrody w charakterze suportu wiąże się ze wzrostem oporu elektrycznego stosu z powodu konieczności zastosowania grubszego elektrolitu oraz ograniczenia długości ścieżki transportu masy w przypadku grubszych elektrod. Wykorzystanie w tym względzie stalowego interkonektora pozwala na zastosowanie cienkich komponentów komórki elektrolizera, co w konsekwencji przełoży się na znaczny wzrost wytrzymałości konstrukcji stosu.

2.1.3.2. Dobór materiałów do wytwarzania komórek elektrolizera SOEC

Jak już wcześniej wspomniano, komórki elektrolizera SOEC zbudowane są z trzech głównych elementów: dwóch porowatych warstw stanowiących anodę i katodę oraz warstwy gęstego elektrolitu. Komponenty te ze względu na wysokie temperatury ich pracy oraz szereg pełnionych funkcji muszą posiadać odpowiednie właściwości fizykochemiczne oraz funkcjonalne. Istotne jest również dobranie elementów elektrolizera w taki sposób, aby były one dopasowane pod kątem ich stabilności termochemicznej. Z reguły dobór materiałów do konstrukcji stosu elektrolizera podyktowany jest rodzajem zastosowanego materiału elektrolitowego.

Elektrolit stanowiący „serce” elektrolizera powinien być przewodnikiem jonowym o zerowym udziale składowej elektronowej. Co więcej, powinien spełniać rolę gęstego separatora dla gazów reakcyjnych znajdujących się po obu stronach przestrzeni elektrodowych oraz musi wykazywać szereg innych właściwości, z których najważniejsze to [30,31]:

- wysokie przewodnictwo jonowe (przynajmniej $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze pracy) z liczbą przenoszenia jonu bliską lub równą jedności;
- chemiczna kompatybilność z materiałami elektrodowymi;
- chemiczna stabilność w atmosferze zarówno redukcyjnej, jak i utleniającej przez długi czas ekspozycji wysokotemperaturowej;
- termomechaniczna stabilność w warunkach cyklicznych zmian temperatury w trakcie uruchamiania i wyłączenia stosu elektrolizera.

Pomimo opracowania i przebadania w ostatnich dekadach wielu grup materiałów wykazujących przewodnictwo jonowe do zastosowań w ogniwach paliwowych SOFC czy elektrolizerach SOEC, jedynie kilka z nich znalazło zastosowanie. Ze względu na wysokie elektryczne przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach oraz stabilność chemiczną w szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu, najpowszechniej wykorzystywanym elektrolitem jest dwutlenek cyrkonu stabilizowany itrem, tzw. YSZ (z ang. *Yttria-Stabilized Zirconia*). Z powodu jego niskiego przewodnictwa jonowego poniżej temperatury 800°C , obecnie do konstrukcji elektrolizerów SOEC mających pracować poniżej tej temperatury stosuje się materiały na bazie CeO_2 lub LaGaO_3 .

Materiał na elektrodę tlenową (anodę), na której zachodzi reakcja ewolucji tlenowej, musi spełniać szereg wymagań dotyczących jego właściwości, z których najważniejsze to [30,31]:

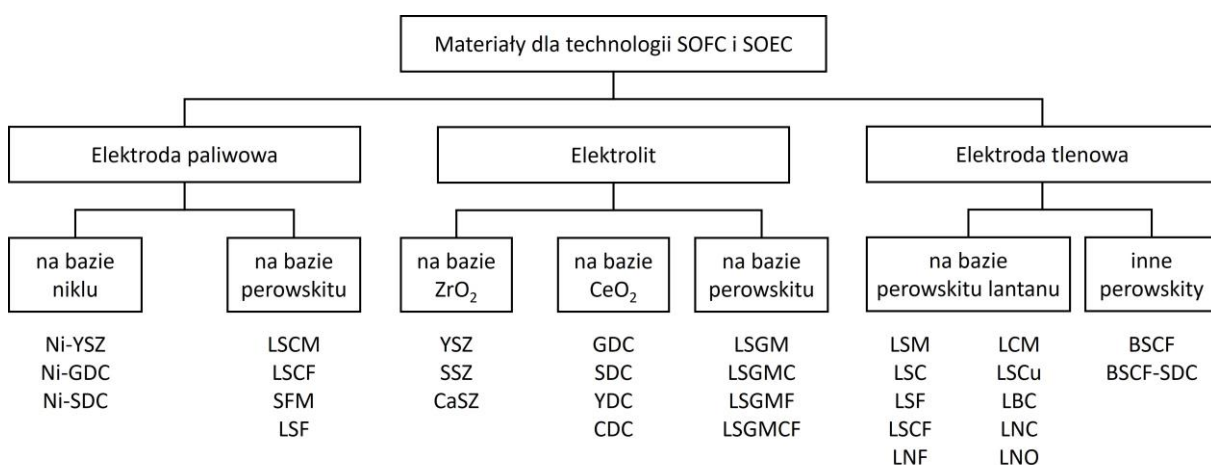
- wysokie przewodnictwo jonowe ($>0,001 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) oraz wysokie przewodnictwo elektronowe ($>100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$);

- dopasowany współczynnik rozszerzalności cieplnej do pozostałych komponentów komórki SOEC w celu uniknięcia naprężeń termiczno-mechanicznych;
- stabilność chemiczna w wysokich temperaturach oraz kompatybilność chemiczna z materiałem elektrolitowym;
- wysoka aktywność katalityczna reakcji;
- odpowiednia porowatość ułatwiająca dyfuzję gazowego tlenu przez elektrodę;
- długoczasowa stabilność chemiczna w warunkach pracy elektrolizera SOEC.

Z uwagi na ww. wymagania materiał na elektrodę tlenową musi być mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym, który w skrócie określa się jako MIEC (z ang. *Mixed Ionic-Electronic Conductor*). Istnieją trzy podstawowe grupy tlenkowych przewodników mieszanych, które mogą być rozważane jako elektrody tlenowe w technologiach SOEC/SOFC. Są to: perowskity (ABO_3), warstwowe perowskity lub inaczej podwójne perowskity ($AA'B_2O_6$) oraz fazy Ruddlesdena-Poppera ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$). Każdy z tych materiałów posiada w strukturze oktaedry tlenowe metalu przejściowego (BO_6), gdzie jony metali alkalicznych lub ziem rzadkich (A) znajdują się w wierzchołkach sześcianu zawierającego te oktaedry. Spośród szerokiej gamy perowskitów mogących znaleźć zastosowanie jako materiały na anody rozważane są związki zawierające lantan w pozycji A [32]. Okazało się, że wprowadzając dodatkowo w tej pozycji Sr, otrzymano materiały, które wykazały się zdecydowanie szybszą kinetykę transportu jonów tlenowych w porównaniu do perowskitów zawierających jedynie lantan [33]. Należą do nich: $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSCo), $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF) czy $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) [34].

Równie ważnym elementem elektrolizera SOEC jest elektroda paliwowa, tzw. katoda, na której zachodzi elektrochemiczna redukcja pary wodnej do wodoru, a w przypadku ko-elektrolizy jeszcze CO_2 do CO. Stąd podstawowym wymaganiem stawianym materiałom dla tego rodzaju elektrody jest istnienie w nim wielu miejsc aktywnych katalitycznie lub dużej liczby obszarów występowania granicy rozdziału trzech faz (TPB). Poza tym, wymagania stawiane materiałom na katodę są tożsame z wymaganiami dla materiału anodowego, z tą różnicą, że materiał katodowy musi być chemicznie odporny w środowisku redukującym zawierającym H_2 i CO. Pierwszym opracowanym materiałem na elektrodę paliwową był cermet Ni-YSZ, który do dnia dzisiejszego jest powszechnie stosowany ze względu na niskie koszty wytwarzania, dobrą kompatybilność chemiczną i mechaniczną z pozostałymi komponentami elektrolizera, wysoką gęstość prądu podczas elektrolizy oraz wysokie przewodnictwo elektryczne o składowej elektronowej.

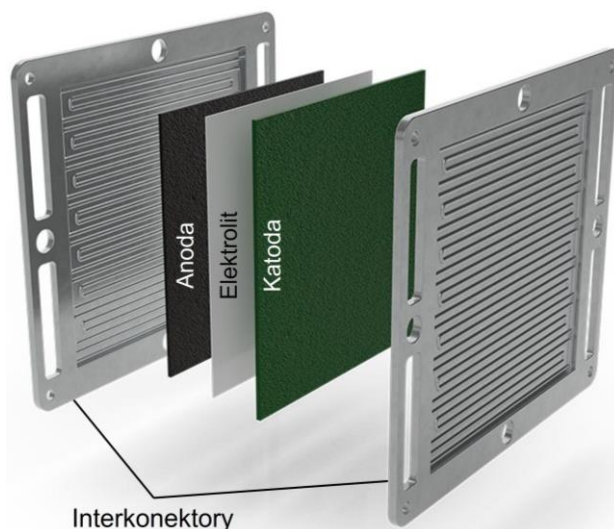
Odkąd opracowano pierwsze technologie urządzeń SOEC/SOFC wytworzono i przetestowano ogromną liczbę materiałów elektrolitowych i elektrodowych. Jednakże do chwili obecnej żadna z badanych grup materiałów nie spełnia w dostatecznym stopniu rygorystycznych wymagań stawianych urządzeniom produkowanym na skalę przemysłową. Dlatego nadal trwają poszukiwania w zakresie opracowania nowych materiałów pozwalających na wydłużenie żywotności tych urządzeń elektrochemicznych, a także poprawę ich właściwości elektrochemicznych w niższych temperaturę pracy niż obecnie stosowane. Na Rys. 7 graficzne zestawienie najważniejszych grup materiałów, które obecnie są rozważane do wykorzystania w elektrolizerach SOEC i ogniwach paliwowych SOFC jako materiały elektrolitowe, katodowe i anodowe [35].



Rys. 7. Zestawienie najważniejszych materiałów elektrolitowych i elektrodowych testowanych na potrzeby technologii SOEC/SOFC [35].

2.2. Interkonektor – kluczowy element stosu elektrolizera

Moc pojedynczej komórki elektrolizera SOEC jest niewielka, co przekłada się na niską wydajność ewentualnej produkcji wodoru. Dzięki zastosowaniu interkonektorów istnieje możliwość zwielokrotnienia mocy elektrolizera drogą połączenia pojedynczych komórek w stos. W tym kontekście stanowią one niezwykle istotny element całego urządzenia elektrochemicznego. Interkonektory wyposażone są w system kanałów doprowadzających i odprowadzających reagenty gazowe do i z przestrzeni roboczych elektrod, a w dodatku zapewniają sztywność całego stosu. Na Rys. 8 przedstawiono przykładową wizualizację w pełni funkcjonalnych interkonektorów wraz z elementami komórki elektrolizera SOEC.



Rys. 8. Wizualizacja elementów komórki elektrolizera SOEC z interkonektorami [36].

W niniejszym podrozdziale zostaną omówione najważniejsze wymagania stawiane materiałom na interkonektory a także scharakteryzowane poszczególne grupy tych materiałów (podrozdział 2.2.1). Tematem wiodącym kolejnego podrozdziału będzie kwestia sposobów zabezpieczenia stalowych interkonektorów przed korozją tlenową przy użyciu powłok ochronno-przewodzących (podrozdział 2.2.2). Natomiast na końcu zostaną zaprezentowane metody stosowane przy nanoszeniu powłok i warstw na powierzchni interkonektorów wykonanych ze stali ferrytycznych (podrozdział 2.2.3).

2.2.1. Kryteria dobór materiałów na interkonektory

Aby interkonektory odrywały właściwą rolę w trakcie eksploatacji stosu elektrolizera SOEC czy ogniwa paliwowego SOFC, muszą być wykonane z materiałów, które są w stanie sprostać rygorystycznym wymaganiom dotyczącym ich różnych właściwości tj. [37–39]:

- wysokie przewodnictwo elektryczne o składowej elektronowej bliskiej jedności;
- niska powierzchniowa rezystancja elektryczna (ASR) nieprzekraczająca dopuszczalnej wartości $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, co pozwoli na obniżenie polaryzacji omowej urządzenia;
- dobre dopasowanie współczynnika rozszerzalności cieplnej materiału interkonektora i ceramicznych komponentów komórek elektrolizera SOEC lub ogniwa SOFC, co zapobiegnie ewentualnej generacji naprężeń cieplnych podczas rozruchu urządzenia;
- wysoka odporność na korozję tlenową w podwójnej atmosferze reakcyjnej od strony gazów utleniających, jak i redukujących, a także odporność w warunkach siarkowania czy nawęglania, co spowolni formowanie się niepożądanych produktów korozji;

- szczelność w przestrzeniach przyelektrodowych, co zapobiegnie spadkowi napięcia;
- wartość przewodnictwa cieplnego na poziomie minimum $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- wysoka wytrzymałość mechaniczna, jak również odporność na pęcznienie w sytuacji pełnienia przez interkonektor roli suportu konstrukcji komórki SOEC/SOFC;
- kompatybilność termochemiczna względem pozostałych elementów komórek stosu urządzenia elektrochemicznego;
- łatwość obróbki mechanicznej i związanej z tym obniżenie kosztów wytwarzania, co umożliwi szerszą komercjalizację elektrolizerów SOEC i ogniw paliwowych SOFC.

Materiały, które mają spełniać powyższe wymagania i były rozważane w roli interkonektorów dla ogniw paliwowych typu SOFC oraz elektrolizerów typu SOEC można sklasyfikować do dwóch grup, to znaczy materiałów ceramicznych oraz metalicznych. Każda z nich posiada zarówno zalety, jak i wady w zastosowaniach jako materiały na interkonektory.

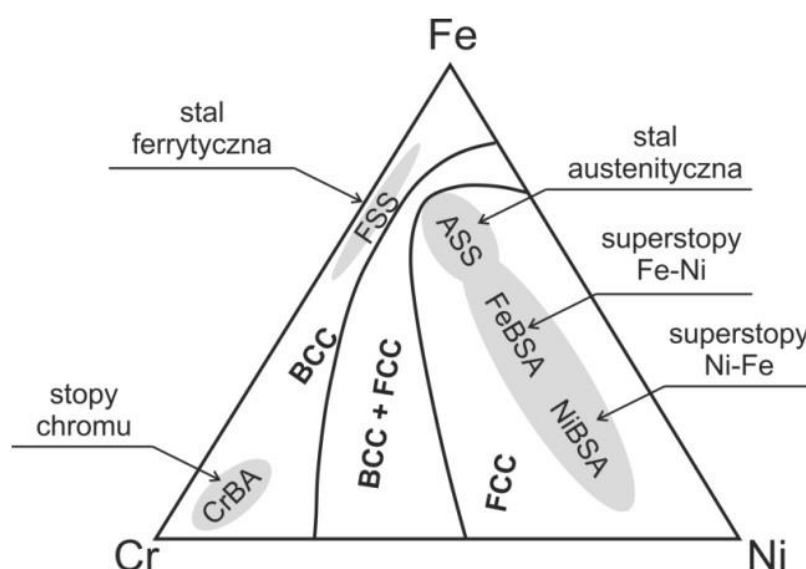
2.2.1.1. Charakterystyka interkonektorów ceramicznych

Interkonektory ceramiczne zalicza się do grupy materiałów szeroko badanej na początku rozwoju technologii stałotlenkowych urządzeń elektrochemicznych. Ich głównym przedstawicielem jest grupa materiałów oparta na perowskicie LaCrO_3 . Pod koniec lat 60. tlenek ten uchodził za obiecujący materiał interkonektorowy z powodu jego dość wysokiego przewodnictwa elektrycznego w temperaturach pracy SOEC/SOFC oraz wysokiej stabilności chemicznej, zarówno w warunkach utleniających, jak i redukujących [40]. Czysty LaCrO_3 jest materiałem ogniotrwałym, gdyż jego temperatura topnienia wynosi aż 2400°C [41]. Z powodu jego słabej spiekalności istnieją poważne trudności technologiczne związane z wykonaniem z tego materiału interkonektora o wymaganym kształcie [42]. Dodatki takie jak Ca lub Sr w pozycję A czy też Mg, Co lub Ni w pozycję B struktury perowskitu mogą poprawić jego spiekalności, modyfikować współczynnik rozszerzalności cieplnej, a także zwiększyć przewodnictwo elektryczne [43]. Oprócz perowskitu LaCrO_3 , na materiał dla interkonektorów były także rozważane chromiany itru, chromiany neodymu czy też tytaniany strontu [44–46]. Z uwagi na wysokie koszty wytwarzania interkonektorów ceramicznych na bazie perowskitów zaczęto odchodzić od tej grupy materiałów na rzecz materiałów stalowych. Dodatkowym powodem rezygnacji z materiałów ceramicznych jest ich niskie przewodnictwo elektryczne, które okazało się niewystarczające w świetle możliwości ich zastosowania w aktualnie rozwijanych technologiach stałotlenkowych SOEC/SOFC mogących pracować efektywnie w temperaturach poniżej 800°C .

2.2.1.2. Charakterystyka interkonektorów stalowych

Aktualny trend związany z obniżeniem temperatury pracy stałotlenkowych urządzeń elektrochemicznych poniżej 800°C tj. do zakresu średniotemperaturowego 600÷800°C, przyczynił się do wzrostu zainteresowania metalami i ich stopami, z których można wykonać interkonektory. Z uwagi na występujące w elektrolizerach SOEC agresywne środowisko pracy, tylko nieliczna grupa materiałów metalicznych może być wykorzystana do wytwarzania interkonektorów. Należą do nich stopy oraz stale żaroodporne tworzące w wysokich temperaturach ochronną zgorzelinę zbudowaną z Al_2O_3 , SiO_2 lub Cr_2O_3 , które cechują się znaczną odpornością na korozję tlenową. Spośród wyżej wymienionych zgorzelin tlenkowych zarówno Al_2O_3 , jak i SiO_2 , pomimo najlepszych właściwości ochronnych cechują się bardzo wysoką rezystancją elektryczną w porównaniu do Cr_2O_3 w zakresie temperatur 600÷900°C [47]. Co sprawia, że stopy, na których tworzy się ochronna zgorzelina z Cr_2O_3 , tzw. *chromia formers* wydają się być najbardziej odpowiednie do wytwarzania stalowych interkonektorów z przeznaczeniem do konstrukcji stosów elektrolizerów SOEC i ogniw paliwowych SOFC. Należą do nich następujące grupy materiałów, dla których składy zostały podane na trójskładnikowym diagramie fazowym, zilustrowanym na Rys. 9 [48]:

- ferrytyczne stopy na osnowie chromu– CrBA (z ang. *Chromium Based Alloy*);
- ferrytyczne stopy na osnowie żelaza– FeBSA (z ang. *Iron Based Stainless Steel*);
- austenityczne stopy na osnowie żelaza;
- austenityczne stopy na osnowie niklu– NiBSA (z ang. *Nickel Based Stainless Steel*);
- austenityczne stopy na osnowie kobaltu.



Rys. 9. Diagram fazowy ilustrujący zakres składów stopów tworzących zgorzelinę Cr_2O_3 , które są rozważane do produkcji stalowych interkonektorów dla urządzeń SOEC/SOFC [48].

Najważniejszym składnikiem odpowiedzialnym za tworzenie się ochronnej zgorzeli na ww. stopach jest chrom. Aby ten dodatek stopowy efektywnie spełniał swoją funkcję tworzenia zgorzeli Cr_2O_3 i zarazem skutecznie hamował korozję tlenową, jego minimalna zawartość w stopach na osnowie niklu i żelaza powinna mieścić się w zakresie 20÷25% wag., natomiast w stopach na osnowie kobaltu w przedziale 25÷30% wag. [37]. Odpowiednio wysoka koncentracja Cr w stopie gwarantuje utworzenie ciągłej ochronnej zgorzeli, zbudowanej głównie z Cr_2O_3 , która znacznie spowalnia szybkość jego utleniania. Z kolei zbyt niska zawartość chromu w omawianych stopach zazwyczaj prowadzi do tworzenia wielofazowych produktów korozji, które nie wykazują odpowiednich właściwości ochronnych.

Oprócz wysokiej odporności na korozję tlenową od materiału na interkonektor wymaga się, aby jego współczynnik rozszerzalności cieplnej (TEC) był jak najbardziej zbliżony do pozostałych elementów stosu elektrolizera SOEC. Z tego powodu stopy o strukturze austenitycznej FCC (z ang. *Face-Centered Cubic*) nie mogą być zaliczane do grona potencjalnych materiałów na interkonektory stalowe. Jedynie stopy na osnowie chromu oraz wysokochromowe stale na osnowie żelaza i strukturze ferrytycznej BCC (z ang. *Body-Centered Cubic*) wykazują wartość TEC zbliżoną do dwutlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (YSZ), który stanowi typowy materiał elektrolitowy urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. Z tego powodu wysokochromowe stale ferrytyczne w chwili obecnej są najpowszechniej badany materiał interkonektorowy. W dodatku wyróżniają się znacznie niższymi kosztami wytwarzania w porównaniu do stopów na osnowie chromu. W Tabeli 1 zostały zestawione najważniejsze parametry techniczne i technologiczne pięciu grup stopów, tworzących ochronną zgorzelinę Cr_2O_3 .

Tabela 1. Charakterystyka stopów tworzących zgorzelinę Cr_2O_3 [49].

Rodzaj stopu	Struktura osnowy	TEC (25-800°C) $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Wytrzymałość mechaniczna	Koszty wytwarzania
stopy na osnowie chromu	BCC	11,0-12,5	wysoka	b. wysokie
stale ferrytyczne	BCC	11,5-14,0	niska	niskie
stale austenityczne	FCC	18,0-20,0	średnia	niskie
Superstopy na osnowie niklu	FCC	14,0-19,0	wysoka	wysokie
Superstopy na osnowie żelaza	FCC	15,0-20,0	wysoka	wysokie

2.2.1.3. Składy wysokochromowych stali ferrytycznych – dodatki stopowe

Chrom stanowi kluczowy dodatek stopowy stali ferrytycznej, gdyż zapewnia stabilizację struktury BCC oraz żaroodporność dzięki tworzeniu się na jej powierzchni ochronnej zgorzeli zbudowanej głównie z Cr_2O_3 podczas procesu utleniania. W zależności od wstępnej obróbki powierzchni, temperatury utleniania oraz obecności dodatków stopowych czy też zanieczyszczeń, tworzenie się zgorzeli z Cr_2O_3 na stali ferrytycznej wymaga zawartości chromu w zakresie 17÷20% wag. Typowe stale ferrytyczne przeznaczone do zastosowań w elektrolizerach SOEC oraz ogniwach paliwowych SOFC zawierają 18÷28% wag. chromu.

Jak już wspomniano wcześniej istotny wpływ na przebieg procesu utlenienia stali ferrytycznych i tym samym na właściwości ochronne zgorzeli z Cr_2O_3 wywierają dodatki stopowe. Z punktu widzenia możliwości zastosowania stali ferrytycznej do wytwarzania interkonektorów dla urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC szczególną rolę odgrywiają tytan, mangan, glin oraz krzem, których zawartość w stali wynosi do kilku dziesiątych procenta. Poza ww. pierwiastkami ważną rolę odgrywiają również dodatki stopowe w postaci wolframu, molibdenu oraz pierwiastków ziem rzadkich. Poniżej zestawiono cechy charakterystyczne wybranych dodatków stopowych wywierających wpływ na właściwości fizykochemiczne stali ferrytycznych:

- Tytan – stabilizuje strukturę fazy ferrytycznej oraz podnosi odporność stali na utlenianie. Z powodu jego wyższego powinowactwa chemicznego do węgla niż do chromu ogranicza powstawanie węglików chromu i tym samym ułatwia tworzenia warstwy ochronnej z Cr_2O_3 równocześnie podwyższając odporność na korozję międzyziarnową [50]. Ponadto tytan w warunkach niskiego ciśnienia parcjalego tlenu rozpuszcza się w zgorzeli Cr_2O_3 , zaś przy wyższym ciśnieniu tlenu ulega wytrąceniu w postaci drobnych sferycznych cząstek tlenku tytanu w warstwie przypowierzchniowej stali. Wzmacnia tym samym ten region i przeciwdziała odkształceniu metalu na skutek naprężeń mechanicznych wywołanych relaksacją w trakcie procesu utleniania [39].
- Mangan – wykazuje ograniczoną rozpuszczalność w Cr_2O_3 , lecz charakteryzuje się relatywnie wysoką dyfuzyjnością, dzięki czemu na jej powierzchni tworzy się warstwa spinelu manganowo-chromowego (Mn-Cr). Spinel ten może występować w dwóch odmianach: jako spinel normalny MnCr_2O_4 , stabilny przy niskim ciśnieniu parcjalego tlenu oraz spinel odwrócony $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$, tworzący się w warunkach wysokiego ciśnienia cząstkowego tlenu. Warstwa spinelu MnCr_2O_4 w warunkach niskiego ciśnienia parcjalego tlenu zazwyczaj spowalnia szybkość wzrostu

zgorzeliny Cr_2O_3 , a co za tym idzie sumaryczną szybkość utleniania stali ferrytycznej. Z kolei warstwa spinelu odwróconego $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ ogranicza parowanie lotnych związków chromu oraz obniża rezystancję elektryczną zgorzeliny tlenkowej [51].

- Glin i krzem – podwyższają odporność stali ferrytycznej na utlenianie, gdyż zarówno Al_2O_3 , jak i SiO_2 wykazują wyższą stabilność termodynamiczną w porównaniu do Cr_2O_3 . W konsekwencji tlenki obu pierwiastków lokują się w wewnętrznej części zgorzeliny pod różną postacią morfologiczną. Wydzielenia Al_2O_3 przyjmują formę igieł lub płatków, natomiast wydzielenia SiO_2 formę soczewek. Obecność obu tlenków w postaci ciągłych warstw zewnętrznych sprzyja podwyższeniu rezystancji elektrycznej zgorzeliny. Z tego powodu sumaryczny poziom stężeń omawianych dodatków stopowych w stalach ferrytycznych musi być niewielki [39].
- Wolfram i molibden – wykazują znaczną rozpuszczalność w osnowie ferrytowej. Ich obecność w stali ferrytycznej prowadzi z jednej strony do obniżenia współczynnika rozszerzalności cieplnej, a z drugiej do podwyższenia jej odporności na pełzanie. Tlenki obu metali są termodynamicznie mniej stabilne niż Cr_2O_3 , zatem nie tworzą wydzielen tlenkowych poniżej zewnętrznej warstwy zgorzeliny z tlenku chromu. Zatem nie wywierają istotnego wpływu na kinetykę wzrostu zgorzeliny tlenkowej na powierzchni stali ferrytycznej. Ich pośredni wpływ na szybkość utleniania stali może wynikać z tendencji do wzmocnienia metalicznego podłoża [52,53].
- Niob – wykazuje stosunkowo niewielką rozpuszczalność w ferrycie, zależnie od temperatury procesu utleniania. Dodatek tego pierwiastka w ilości kilku dziesiątych procenta wag. w stali ułatwia tworzenie się wytrąceń w postaci fazy Lavesa o składzie $(\text{Fe,Cr})_2\text{Nb}$, które znacznie podwyższają jej odporność na pełzanie. Warto nadmienić, że Nb_2O_5 wykazuje niższą prężność rozkładową niż Cr_2O_3 , istnieją zatem termodynamiczne przesłanki do jego ulatniania w warstwie przypowierzchniowej stali ferrytycznej. Tworzenie się omawianego tlenku jest zjawiskiem niepożądanym, gdyż zwiększa znacznie szybkość wzrostu zgorzeliny Cr_2O_3 w efekcie jej domieszkowania oraz redukuje ilości wtrąceń faz Lavesa w metalicznej osnowie [52,53]. Zjawisku utleniania niobu można zapobiec poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości krzemu do stali ferrytycznej.
- Metale ziem rzadkich (np. lantan, cer, gadolin, itr) – wpływają na wzrost żaroodporności stali ferrytycznej. Ich rola w stali ferrytycznej sprowadza się do wywołania efektu pierwiastków aktywnych w wyniku zmiany mechanizmu utleniania

z odrzdeniowej dyfuzji chromu na przeważający transport dordzeniowej dyfuzji tlenu, przez co następuje poprawa przyczepności zgorzeliny do podłoża metalicznego.

W Tabeli 2 zestawiono składy chemiczne komercyjnie dostępnych stali ferrytycznych, które aktualnie badane są pod kątem możliwości ich zastosowania do wytwarzania stalowych interkonektorów do stosów urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC.

Tabela 2. Składy chemiczne komercyjnie dostępnych stali ferrytycznych aktualnie badanych w aspekcie możliwości ich zastosowania do wytwarzania stalowych interkonektorów dla urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC [54–56].

Typ stali	Skład chemiczny [% wag.]*													
	Cr	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	Mo	W	Cu	La	Ni	Zr
Crofer 22 APU	22,4	0,02	0,53	–	–	0,008	0,052	0,002	–	–	0,008	0,057	0,02	–
Crofer 22 H	22,9	0,02	0,42	0,01	–	0,015	0,012	0,293	0,01	1,66	0,015	0,096	0,30	–
AISI 430	17,4	0,85	0,92	0,003	0,002	–	–	–	–	–	–	–	–	–
AISI 441	17,6	0,47	0,33	0,024	0,001	0,045	0,18	0,46	–	–	–	–	0,20	–
AL 453	22,1	0,02	0,18	0,025	–	0,696	0,003	–	–	–	–	0,009	0,13	–
E-brite	25,7	0,06	0,04	0,01	0,011	–	–	0,096	1,00	–	0,006	–	0,12	–
ZMG232	23,0	–	0,30	–	–	–	–	–	–	1,80	0,90	–	–	0,30
Sanergy HT	22,4	0,07	0,25	0,013	0,001	–	0,06	0,668	1,09	–	0,017	–	–	0,06

*ilość Fe w każdej stali stanowi uzupełnienie do 100 % wag.

2.2.2. Powłoki ochronno-przewodzące na stalowe interkonektory

Jak już wspomniano wcześniej, jednym ze sposobów poprawy odporności stali ferrytycznej na korozję tlenową jest modyfikacja jej składu chemicznego poprzez zastosowanie szeregu dodatków stopowych. Warunkiem osiągnięcia wysokiej odporności na utlenianie jest utworzenie na powierzchni stali ciągłej i zwartej warstwy zgorzeliny Cr_2O_3 o niskim stopniu zdefektowania, która z jednej strony spowalnia dyfuzję chromu i/lub tlenu, a z drugiej utrzymuje przewodnictwo elektryczne na odpowiednim poziomie. Aktualnie dostępne gatunki stali ferrytycznych wykorzystywane na interkonektory stalowe dla urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC nie są w wystarczającym stopniu odporne na korozję tlenową, a w dodatku są bardzo drogie. Ponadto w warunkach pracy elektrolizera SOEC oraz ogniwa paliwowego SOFC ma miejsce parowanie lotnych związków chromu z powierzchni zgorzeliny zbudowanej głównie z Cr_2O_3 . Wywołuje to efekt zatrucia elektrod chromem w tych urządzeniach, w konsekwencji pogorszając ich właściwości elektrochemiczne. Jednym z obiecujących rozwiązań w zakresie ochrony elementów komórek SOEC/SOFC przed negatywnymi skutkami zatrucia chromem jest zastosowanie specjalnych powłok ochronno-przewodzących na powierzchni stalowych interkonektorów. Takie powłoki mogą stanowić

efektywną barierę spowalniającą proces degradacji interkonektora wskutek zmniejszenia szybkości korozji tlenowej oraz parowania lotnych związków chromu, co niewątpliwie przyczyni się do wydłużenia żywotności stosu ww. urządzeń elektrochemicznych.

Aby powłoki ochronno-przewodzące skutecznie chroniły stalowe interkonektory przed niepożądanymi skutkami związanymi z ich eksploatacją w warunkach pracy elektrolizerów SOEC lub ogniw paliwowych SOFC, powinny spełniać szereg wymagań aplikacyjnych, z których najważniejsze to [57]:

- zmniejszenie szybkości utleniania stalowego podłoża za sprawą możliwości obniżenia dordzeniowej dyfuzji tlenu do granicy rozdziału stal/powłoka oraz odrdzeniowej dyfuzji chromu do granicy rozdziału powłoka/gaz;
- ograniczenie szybkości parowania lotnych związków chromu i w konsekwencji zapobiegnięcie zatruciu elektrod;
- zapewnienie wysokiego przewodnictwa elektrycznego drogą zminimalizowania strat omowych na granicy stal/zgorzelina i zgorzelina/powłoka;
- wysoka stabilność termochemiczna w odniesieniu do ceramicznych elementów stosu;
- wysoka kompatybilność termomechaniczna ze stalowym podłożem.

Stosunkowo wysoką wydajność stosów elektrolizerów SOEC i ogniw paliwowych SOFC można osiągnąć drogą właściwego doboru materiałów o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych i zarazem spełniających określone wymagania funkcjonalne. Oprócz wysokiego przewodnictwa elektrycznego kolejnym ważnym wymogiem stawianym materiałom na powłoki ochronno-przewodzące jest dobre dopasowanie ich współczynnika rozszerzalności cieplnej do stali ferrytycznej, aby zapobiec ich odpadaniu od jej powierzchni.

Stosowane obecnie tlenkowe powłoki ochronno-przewodzące z przeznaczeniem do modyfikacji powierzchniowej stalowych interkonektorów można podzielić na trzy główne rodzaje [57]:

- tlenki pierwiastków aktywnych;
- tlenki o strukturze perowskitu;
- tlenki o strukturze spinelu.

W Tabeli 3 podano podstawowe właściwości techniczne i technologiczne każdej z nich.

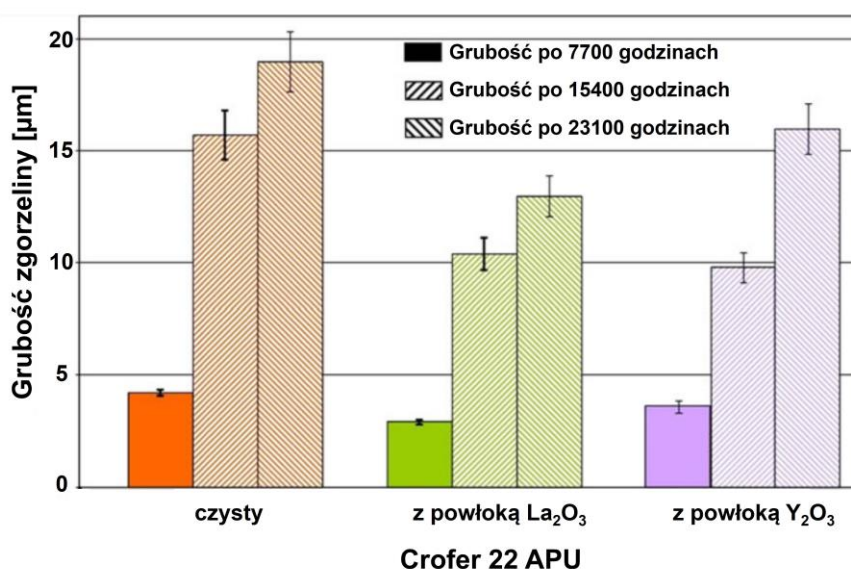
Tabela 3. Właściwości funkcjonalne materiałów na powłoki ochronno-przewodzące [57].

Material powłokowy	Przewodnictwo elektryczne	Hamowanie migracji Cr	Obniżenie szybkości utleniania	Łatwość osadzania
Tlenki pierwiastków aktywnych	umiarkowane	słabe	dobrze	dobra
Tlenki o strukturze perowskitu	dobrze	umiarkowane	słabe	umiarkowana
Tlenki o strukturze spinelu	dobrze	dobrze	umiarkowane	dobra

2.2.2.1. Powłoki ceramiczne z tlenków pierwiastków aktywnych

Wpływ pierwiastków aktywnych (La, Ce, Y, itd.) oraz ich tlenków na formowanie się zgorzelin na powierzchni wysokochromowych stali ferrytycznych został dotychczas szeroko zbadany [58]. Wykazano, że obecność tych pierwiastków znacznie poprawia przyczepność zgorzeliny tlenkowej do powierzchni stali i tym samym spowalnia jej szybkość utleniania. Skutkuje to obniżeniem powierzchniowej rezystancji elektrycznej (ASR) układu stal/zgorzelina, której wielkość zależy od grubości zgorzeliny.

Na Rys. 10 przedstawiono diagram ilustrujący wpływ La_2O_3 i Y_2O_3 osadzonych na powierzchni komercyjnie dostępnej stali Crofer 22 APU, na grubość zgorzeliny tworzącej się na jej powierzchni w wyniku utleniania w 800°C po różnych czasach liczonych w tysiącach godzin [59].



Rys. 10. Grubość zgorzeliny zmierzona dla próbek czystej stali Crofer 22 APU oraz próbek tej stali z powłokami La_2O_3 i Y_2O_3 po różnych czasach starzenia w powietrzu w 800°C [59].

Z danych tych wynika, że zastosowanie tlenków pierwiastków aktywnych skutecznie spowalnia formowanie się zgorzeliny tlenkowej na stali Crofer 22 APU nawet podczas długiego czasu utleniania (23 tys. godz.). Z obu naniesionych powłok tlenkowych na powierzchni stali najefektywniejsza okazała się ta z La_2O_3 . Z uwagi na fakt, że głównym produktem korozji omawianej stali jest Cr_2O_3 , a także z powodu niewielkiej grubości stosowanych powłok z tlenków pierwiastków aktywnych (poniżej 1 μm), nie są one w stanie zapobiec parowaniu lotnych związków chromu.

Niedawno w literaturze przedmiotu ukazała się wzmianka na temat opracowania materiału powłokowego w postaci warstwy ceru z kobaltem (Ce/Co), która po naniesieniu na stal ferrytyczną AISI 441 spowalniała szybkość parowania lotnych związków chromu o ponad rząd wielkości w stosunku do czystej stali poddanej utlenianiu przez 4 lata w temperaturze 800°C. Warto nadmienić, że poziom ASR tego opracowanego układu warstwowego po tym czasie wynosił 0,034 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ [60], co jest zdecydowanie poniżej dopuszczalnego poziomu wynoszącego 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Zatem taki układ z nadatkiem spełnia wymagania stawiane materiałom interkonektorowym dla urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC.

2.2.2.2. Powłoki ceramiczne o strukturze perowskitu

Większość pierwiastków metalicznych jest w stanie tworzyć termodynamicznie stabilne tlenki o strukturze perowskitu, co przekłada się na szerokie zainteresowanie ich możliwościami aplikacyjnymi. W samych urządzeniach elektrochemicznych SOEC/SOFC materiały te znajdują potencjalne zastosowanie jako elektrolity, elektrody, powłoki ochronno-przewodzące do modyfikacji powierzchniowej stalowych interkonektorów.

Tlenki metali ziem rzadkich o strukturze perowskitu przedstawiane są w postaci wzoru ogólnego ABO_3 , gdzie pozycja A zajmowana jest przez trójwartościowy kation (np. La), natomiast pozycja B obsadzana jest przez kationy metali przejściowych (np. Co, Fe czy Mn). W środowisku utleniającym omawiane perowskity stają się przewodnikami elektronowymi typu *p* oraz charakteryzują się wysoką stabilnością chemiczną w warunkach niskiego ciśnienia parcjalnego tlenu [61]. Uwzględniając powyższe, a także fakt, że znaczna grupa tlenków pierwiastków ziem rzadkich o strukturze perowskitu posiada dobrze dopasowany współczynnik rozszerzalności cieplnej (TEC) do szeregu gatunków stali ferrytycznych, można więc je rozważać jako potencjalne materiały do modyfikacji powierzchniowej stalowego interkonektora [62]. Ponadto cenną zaletą tej grupy materiałów jest możliwość modyfikowania poziomu ich przewodnictwa elektrycznego oraz TEC wprowadzając do ich struktury odpowiednie domieszki. Na przykład, można to uzyskać wprowadzając w pozycję

A dwuwartościowe kationy o większym promieniu jonowym (np. Sr czy Ca), zaś w pozycję B akceptory elektronowe (np. Ni, Fe czy Cu), co jest korzystne z punktu widzenia zastosowania ich w charakterze powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory.

Do najczęściej badanych grup perowskitów pod kątem aplikacyjnym jako powłoki ceramiczne na stalowe interkonektory należą: chromiany lantanu – LaCrO_3 (LCr) [63,64], chromiany lantanu domieszkowane strontem – $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ (LSCr) [65], manganiany lantanu domieszkowane strontem – $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) [66], kobaltiany lantanu domieszkowane strontem – $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (LSCo) [67] oraz żelaziany lantanu domieszkowane strontem – $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ (LSF) [68,69]. Poza tym istnieje liczna grupa domieszkowanych lantanowców zawierających w składzie znaczną ilość domieszek metali. W Tabeli 4 zestawiono wyniki pomiarów ASR dla układów warstwowych stal/powłoka perowskitowa po procesie utleniania prowadzonego w różnych warunkach dla każdej próbki (temperatura, czas). Przedstawione układy otrzymano z wykorzystaniem różnych technik osadzania powłok na powierzchni różnych gatunków stali ferrytycznych z/lub bez dodatkowej obróbki termicznej.

Zastosowanie tlenków o strukturze perowskitu, które zawierają metale ziem rzadkich, sprzyja znacznemu obniżeniu powierzchniowej rezystancji elektrycznej (ASR) stalowego interkonektora. Z uwagi na występowanie w perowskitach przewodnictwa mieszanego jonowo-elektronowego w miejscach TPB można zaobserwować pojawianie niekorzystnego zjawiska redukcji tlenu cząsteczkowego do jonów tlenowych. Jony te dyfundując przez sieć krystaliczną perowskitu, ulegają reakcji z chromem i powodują narastaniem zgorzeli Cr_2O_3 [70]. Z tego powodu powłoka wykonana z tlenku o strukturze perowskitu powinna charakteryzować się nie tylko wysoką gęstością, lecz także bardzo dobrą przyczepnością do podłoża metalicznego w celu ograniczenia szybkości dyfuzji chromu i tym samym jego reakcji z dyfundującymi jonami tlenowymi. Niestety, zdecydowana większość powłok ceramicznych wykonana z materiałów perowskitowych pomimo wysokiego przewodnictwa elektrycznego, wykazuje także wysoką porowatość ze względu na ich niską spiekalność. Z tego względu, takie powłoki nie są w stanie skutecznie ograniczyć parowania lotnych związków chromu, przez co nie sprawdzą w roli powłok ochronno-przewodzących na stalowy interkonektory.

Tabela 4. Zestawienie układów warstwowych stal/powłoka perowskitowa z metodami ich otrzymywania i wynikami ASR po ich procesie utleniania w różnych warunkach [67,69,71–79].

Material powłokowy/ podłoże metaliczne	Metoda nanoszenia	Obróbka termiczna [°C/godz.]	Warunki utleniania [°C/godz.]	ASR [mΩ·cm ²]
LaCrO ₃ /stal typ 430	Stopowanie łukowe	–	850/200	~55
LaCrO ₃ /stal typ 444	Metoda zanurzeniowa	800/1	850/100	~43
(Co/LaCrO ₃)/AISI 430	Galwanizacja	–	800/900	~20
La _{0,6} Sr _{0,4} CrO ₃ / SF typ 430	Napylenie magnetronowe	–	700/1000	~200
La _{0,8} Sr _{0,2} CrO ₃ / Crofer 22 APU	Napylenie magnetronowe	–	800/~380	~11
La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃ / Crofer 22 APU	Napylenie magnetronowe	–	800/~380	~6
La _{0,8} Sr _{0,2} CrO ₃ / Crofer 22 APU	„spin coating”	800/6	800/1600	26
La _{0,8} Ca _{0,2} CrO ₃ / Crofer 22 APU	„spin coating”	800/6	800/1600	36
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ / Crofer 22 APU	„spin coating”	800/6	800/1600	30
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ / Crofer 22 APU	sitodruk	1200/2	800/300	59
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ / Crofer 22 APU	sitodruk	1200/2	800/300	54
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ / Crofer 22 APU	Napylenie plazmowe	–	800/300	~5
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ / SUS 430	Napylenie plazmowe	–	800/300	~10
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ / Crofer 22 APU	sitodruk	800/1	800/100	10
La _{0,75} Sr _{0,25} Cr _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ / Crofer 22 APU	sitodruk	800/50	800/300	2
LaNi _{0,6} Fe _{0,4} O ₃ / Crofer 22 APU	Osadzanie elektroforetyczne	900/5	800/1000	4

Niektóre tlenki o strukturze perowskitu, które obecnie rozpatruje się jako obiecujące materiały do zastosowania w charakterze powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory, uprzednio badano pod kątem możliwości ich zastosowań do wytwarzania materiałów elektrodowych dla wysokotemperaturowych urządzeń elektrochemicznych SOFC. Jednym z nich jest perowskit o składzie LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ (LNF), posiadający romboedryczną komórkę elementarną o grupie przestrzennej *R-3c*, który w niniejszej pracy jest rozważany jako

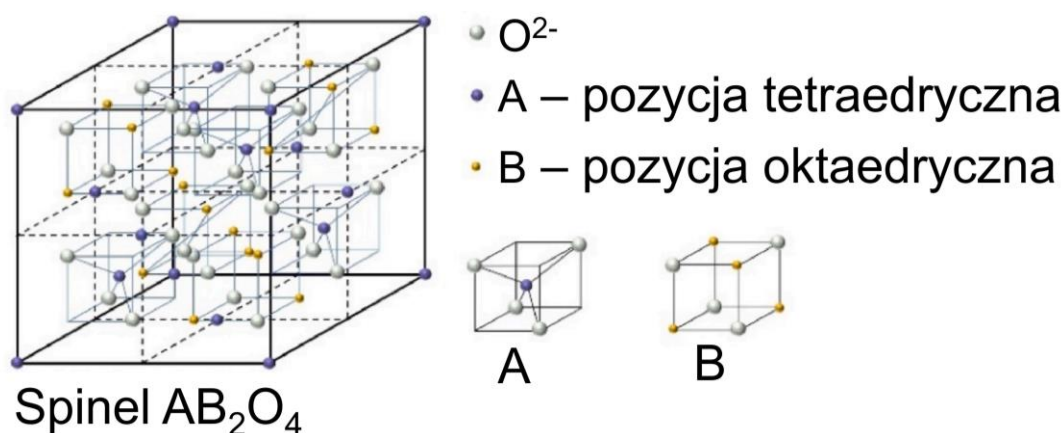
składnik nowej powłoki kompozytowej na stalowe interkonektory dla elektrolizerów SOEC lub ogniw paliwowych SOFC.

Perowskit o ww. składzie chemicznym cechuje się najwyższym przewodnictwem elektrycznym względem całego układu $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, wynoszącym $580 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 800°C [80]. Ponadto posiada on współczynnik rozszerzalności cieplnej (TEC) na poziomie $11,4\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [81], a więc zbliżony do typowych komponentów stosu ww. urządzeń elektrochemicznych. Z powyższych względów omawiany tlenek LNF cieszy się dużym zainteresowaniem jako potencjalny materiał elektrodowy [82]. Szereg przeprowadzonych badań fizykochemicznych wskazuje na jego niezwykłą odporność na zatrucie chromem w porównaniu do innych lantanowców o strukturze perowskitu [83–86]. Co więcej, obecność chromu w strukturze krystalicznej LNF wywiera niewielki wpływ na jego przewodnictwo elektryczne w 800°C [87]. Badania przy użyciu techniki EXAFS wykazały, że zarówno żelazo, jak i nikiel w strukturze krystalograficznej perowskitu LNF występują na trzecim stopniu utlenienia z liczbą koordynacyjną bliską sześci [88]. Sugeruje to, że ilość wakancji tlenowych w strukturze LNF jest zanedbywalnie niska, co przekłada się na jego wyjątkowo niskie przewodnictwo jonowe na poziomie $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C [89]. Ze względu na niskie stężenie wakancji tlenowych w sieci krystalicznej LNF transport jonów O^{2-} w podsieci tlenowej tego materiału jest w zasadzie utrudniony, co w konsekwencji obniża jego aktywność elektrochemiczną. W tej sytuacji tlenek o składzie $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ nie spełnia w wystarczającym stopniu wymagań stawianych materiałom na elektrody w urządzeniach elektrochemicznych SOEC/SOFC. Z drugiej strony materiał o takich właściwościach fizykochemicznych może być obiecującym kandydatem na materiał powłokowy, gdzie znikoma składowa przewodnictwa jonowego jest parametrem pożądanym. Jednakże z powodu jego niskiej zdolności do zagęszczenia nie jest możliwe wykorzystanie samego perowskitu LNF w charakterze materiału powłoki na powierzchni stalowego interkonektora [90].

2.2.2.3. Powłoki ceramiczne o strukturze spinelu

W ostatnich latach podejmuje się intensywne prace badawcze ukierunkowane na efektywne wykorzystanie tlenków o strukturze spineli w charakterze powłok ochronno-przewodzących jako modyfikacji powierzchniowej stalowych interkonektorów z przeznaczeniem do konstrukcji urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. Grupa tych materiałów powłokowych wyróżnia się zdecydowanie lepszą spiekalnością niż perowskity ziem rzadkich czy tlenki pierwiastków aktywnych, posiadając tym samym większą zdolność do blokowania lotnych związków chromu.

Przedstawiony na Rys. 11 schemat struktury krystalograficznej spinelu o wzorze ogólnym AB_2O_4 i grupie przestrzennej $Fd-3m$ prezentuje jego regularną komórkę elementarną.



Rys. 11. Struktura krystalograficzna spinelu typu AB_2O_4 [91].

W omawianym spinelu symbol A reprezentuje dwuwartościowy kation metalu, zajmujący pozycje tetraedryczne, z kolei symbol B oznacza kation metalu trój- lub czterowartościowy, ulokowany w pozycjach oktaedrycznych. Jony tlenowe O^{2-} znajdują się w pozycjach sieci regularnej ściennie centrowanej (FCC). Rozmieszczenie atomów w sieci krystalicznej spineli wpływa na ich właściwości fizykochemiczne. Wykazują one właściwości półprzewodnikowe w zależności od rodzaju i lokalizacji kationów w komórce elementarnej [92], zaś ich przewodnictwo elektryczne można wyjaśnić na podstawie, tzw. teorii hoppingowej elektronów oraz istnienia unikalnych stanów walencyjnych różnych kationów [93,94]. Jony zajmujące pozycje oktaedryczne są odpowiedzialne za właściwości związane z przewodnictwem. Za właściwości elektryczne spineli w głównej mierze odpowiedzialne są kationy o zróżnicowanej wartościowości, np. jony Mn^{3+} i Mn^{4+} . Z tego względu kation manganu jest podstawowym składnikiem omawianych spineli na materiały powłokowe.

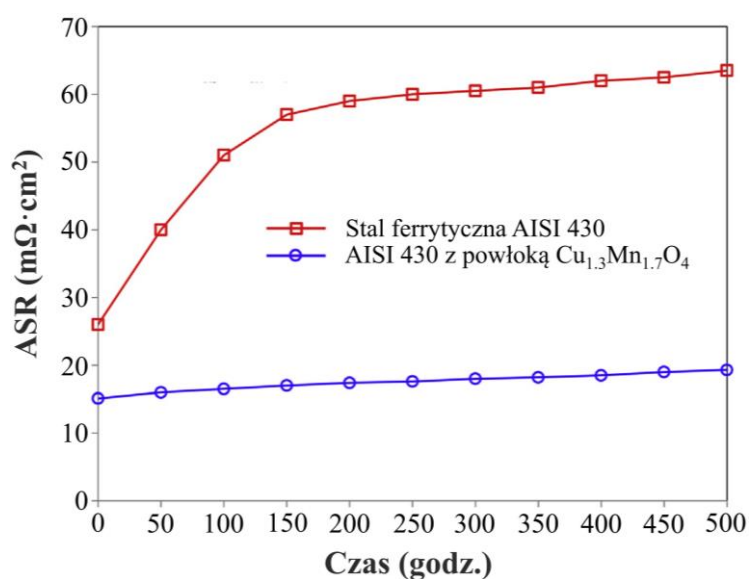
Do grona materiałów spinelowych, które aktualnie cieszą się największym zainteresowaniem badaczy jako obiecujące materiały powłokowe na stalowe interkonektory, należą niewątpliwie spinele manganowo-kobaltowe o wzorze ogólnym $(Mn,Co)_3O_4$ [95–101]. Tlenki te wyróżniają się stosunkowo wysokim przewodnictwem elektrycznym o składowej elektronowej oraz korzystnym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej (TEC), który pozostaje w dobrej zgodności z TEC dla niektórych gatunków stali ferrytycznych. Wiele tlenków z układu $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($1 \leq x \leq 2$) zostało zbadanych w kontekście analizy wpływu ich składu chemicznego na parametr ASR oraz zdolność do blokowania chromu w układzie metal/powłoka tlenkowa w trakcie długoczasowego procesu starzenia w wysokich temperaturach w atmosferze powietrza. Spośród nich najkorzystniejsze właściwości

fizykochemiczne wykazują spinele o składach $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ i $MnCo_2O_4$ [102]. W literaturze przedmiotu można znaleźć różne wartości przewodnictwa elektrycznego dla spineli z układu $Mn_xCo_{3-x}O_4$, o identycznych składach. Np. dla $MnCo_2O_4$ wartość tej własności dla temperatury $800^\circ C$ waha się w zakresie od $15,7 S \cdot cm^{-1}$ [103] do $157 S \cdot cm^{-1}$ [104]. Tak znaczna różnica w przewodnictwie elektrycznym dla ww. spinelu przypuszczalnie może wiązać się z wpływem warunków spiekania oraz rodzaju metody preparatyki proszku na jego właściwości elektryczne. Przy spełnieniu założenia o zachowaniu identycznych warunków przygotowania próbek stwierdzono, że wzrost udziału Co w składzie spinelu $Mn_xCo_{3-x}O_4$ sprzyja podwyższeniu zarówno przewodnictwa elektrycznego, jak i współczynnika rozszerzalności cieplnej [104]. Warto nadmienić, że wraz ze wzrostem koncentracji Co w spinelu $Mn_xCo_{3-x}O_4$ dla składów $x < 1,5$ ma miejsce pogorszenie ich spiekalności. To niekorzystne zjawisko w poważnym stopniu utrudnia możliwość wytworzenia z nich gęstych powłok. W zależności od względnej ilości Mn i Co omawiane spinele mogą przyjmować strukturę regularną ($MnCo_2O_4$) i/lub tetragonalną (Mn_2CoO_4). Faza tetragonalna jest niestety niestabilna w warunkach pracy urządzeń SOEC/SOFC, gdyż ulega przemianie fazowej w odmianę regularną w zakresie temperatur $400\div 650^\circ C$. Jednym ze sposobów stabilizacji fazy regularnej spinelu jest wprowadzenie do ich struktury domieszek w postaci Fe lub Cu [105]. Warto nadmienić, że obecność w spinelach $(Mn,Co)_3O_4$ dodatków w postaci Cu lub Ni w pozycjach oktaedrycznych sprzyja poprawie ich właściwości elektrycznych dzięki podwyższeniu liczby par Verweya [102].

Jednym z najważniejszych pierwiastków znajdujących szerokie zastosowanie w przemyśle energetycznym jest kobalt, którego używa się do produkcji katod w bateriach litowo-jonowych. W ostatnich latach z uwagi na ograniczone możliwości wydobywcze, a także względy geopolityczne oraz fakt, że kobalt uchodzi za pierwiastek silnie toksyczny, skupiono się na opracowaniu spineli o innych składach z przeznaczeniem na powłoki ochronno-przewodzące, do których należą układy, takie jak: Ni-Fe [104], Cu-Fe [106], czy Cu-Mn [107]. Wśród tych układów na szczególną uwagę zasługują spinele miedziowo-manganowe, które są przedmiotem badań niniejszej pracy. Spinele te na tle innych tlenków o analogicznej strukturze wyróżniają się wysokim przewodnictwem elektrycznym. W przypadku tlenku o składzie nominalnym $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$ uzyskano nawet $225 S \cdot cm^{-1}$ w temperaturze $750^\circ C$ [108]. Oprócz wysokiego przewodnictwa elektrycznego wykazuje on zbliżony do typowych gatunków stali ferrytycznych współczynnik rozszerzalności cieplnej. Te dwa czynniki sprawiają, że omawiany spinel staje się perspektywnym kandydatem na powłoki ochronno-przewodzące dla

stalowych interkonektorów z przeznaczeniem do konstrukcji urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC.

Niezbyt liczne dotychczasowe badania nad spinelami o składzie $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ wskazują na możliwości w zakresie ich wykorzystania w charakterze powłok ochronno-przewodzących do modyfikacji powierzchniowej stalowych interkonektorów. Na Rys. 12 zostały przedstawione wyniki pomiarów parametru ASR próbek z czystej stali ferrytycznej AISI 430 oraz próbek tej stali z naniesioną powłoką spinelową $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ w trakcie procesu utleniania w temperaturze 750°C przez 500 godz. w powietrzu [109].



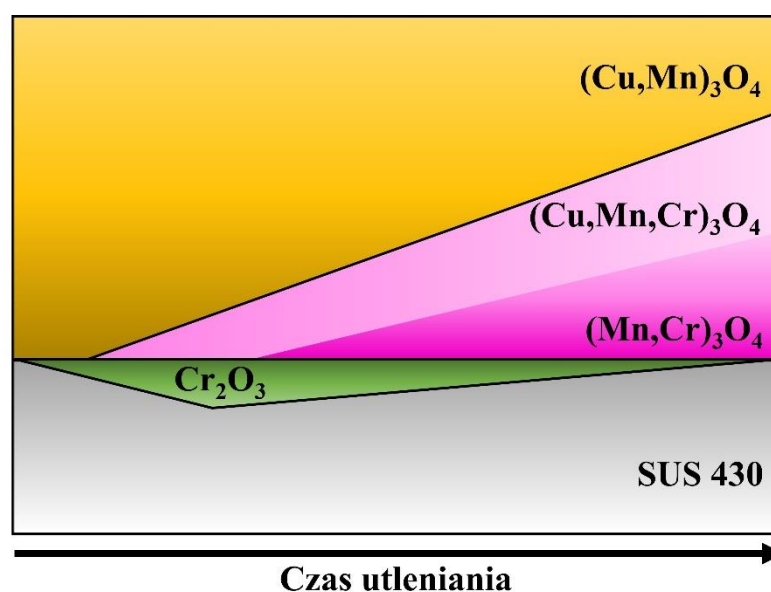
Rys. 12. Przebieg zmian parametru ASR w funkcji czasu w temperaturze 750°C w powietrzu dla stali ferrytycznej AISI 430 bez oraz z powłoką [109].

Widać, że wartość ASR próbki stalowej z naniesioną powłoką spinelową po 500 godz. utleniania jest o ok. 70% niższa niż w przypadku czystej stali. Powodem tak znaczącego wzrostu parametru ASR dla czystej stali AISI 430 jest obecność na jej powierzchni zgorzeliwy składającej się z Cr_2O_3 , która narasta znacznie szybciej niż w przypadku stali modyfikowanej powierzchniowo powłoką. W przypadku układu warstwowego stal/powłoka spinelowa niskie wartości ASR na poziomie 15,1 i 19,3 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, które zarejestrowano, odpowiednio w początkowym i końcowym etapie utleniania wynikają z faktu wysokiego przewodnictwa elektrycznego materiału powłoki o składzie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ oraz niskiej grubości zgorzeliwy z tlenku chromu umiejscowionej na granicy rozdziału pomiędzy stalą a powłoką.

Z najnowszych badań, przeprowadzonych na spinelach z układu $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,6 \leq x \leq 1,3$) wynika, że tlenki o koncentracji Cu $x \geq 1$ krystalizują w strukturze spinelu normalnego i charakteryzują się wyższym przewodnictwem elektrycznym oraz niższą jego

energią aktywacji, niż te o koncentracji $x < 1$, które krystalizują w strukturze spinelu odwrotnego [110]. Ponadto stwierdzono, że materiały powłokowe ze spineli normalnych łatwiej wchodzi w reakcje z Cr_2O_3 niż te na bazie spineli odwrotnych, tworząc w rezultacie słabo przewodzące fazy spinelowe o składach $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4$ i $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$. Przełożyło się to na osiągnięcie wyższych wartości ASR układów z tymi powłokami po procesie ich utleniania, pomimo że w początkowym etapie wykazywały one niższe ASR w porównaniu do układów z powłoką ze spinelu odwrotnego o gorszych własnościach elektrycznych. I tak, po 1000 godz. utleniania w 750°C najniższą wartość ASR wynoszącą $1,81 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ uzyskała stal ferrytyczna SUS 430 z naniesioną powłoką spinelu odwróconego $\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_{2,4}\text{O}_4$, natomiast najwyższe ASR równe $15,13 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ uzyskała stal SUS 430 z powłoką $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ o strukturze spinelu normalnego.

Na Rys. 13 przedstawiono diagram ilustrujący przebieg reakcji spinelu $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ze zgorzeliną Cr_2O_3 w trakcie długoczasowego procesu utleniania, której następstwem jest wzrost parametru ASR układu warstwowego stal/powłoka.



Rys. 13. Diagram poglądowy procesu utleniania stali SUS 430 z powłoką $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$ [110].

Jak widać, w początkowych etapach procesu utleniania tworząca się na powierzchni stali zgorzelina z Cr_2O_3 równocześnie reaguje z fazą spinelową $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$, której produktem jest kolejny spinel o składzie $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4$. W trakcie trwania procesu następuje spadek grubości materiału powłokowego i w dalszego etapie utleniania następuje konsumpcja Cr_2O_3 kosztem formowania się nowej fazy spinelowej o składzie $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$. Obie wydzielające się fazy, które są bogate w chrom, wykazują gorsze przewodnictwo elektryczne w porównaniu do

pierwotnego materiału powłokowego, co generalnie przekłada się na wzrost wartości ASR układu warstwowego stal/powłoka.

Spinele miedziowo-manganowe pomimo licznych zalet i możliwości wykorzystania jako materiały na powłoki ochronno-przewodzące nie są pozbawione wad, albowiem charakteryzują się one wysoką reaktywnością względem zgorzeliny z Cr_2O_3 oraz brakiem długoczasowej stabilności strukturalnej i chemicznej. Skutecznym sposobem pozwalającym na zminimalizowanie tych negatywnych skutków jest zastosowanie zabiegu domieszkowania spineli $(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4$. Wykazano, że wprowadzenie Ni do struktury spinelu $(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4$ wywołuje wzrost temperaturowego zakresu jej stabilności fazowej [111]. Efektem tego zabiegu jest także podwyższenie przewodnictwa elektrycznego w temperaturze 800°C dla domieszkowanego tlenku o składzie $\text{Cu}_{0,77}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,78}\text{O}_4$ ($\sim 116 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) w stosunku do czystego tlenku o składzie $\text{Cu}_{1,18}\text{Mn}_{1,82}\text{O}_4$ ($\sim 60 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), który stanowił mieszaninę kilku tlenków. W dodatku powłoka spinelowa $(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4$ poddana domieszkowaniu Ni efektywnie spowalnia szybkość dyfuzji Cr. Można to wyjaśnić na podstawie preferencji obsadzenia pozycji oktaedrycznych przez kationy metali [112]. Wśród wspomnianych metali Cr wykazuje największą skłonność do obsadzenia pozycji oktaedrycznej, z kolei Cu najmniejszą. Zatem podstawienie Ni w miejsce Cu w omawianej pozycji oktaedrycznej spinelu sprzyja spowolnieniu dyfuzji Cr.

Kolejnym sposobem na poprawę funkcjonalności powłoki spinelowej $(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4$ jest utworzenie kompozytu drogą wprowadzenia do materiału powłokowego nowej fazy w postaci np. cząstek równomiernie rozproszonych w osnowie spinelu. Takie rozwiązanie zostało zaproponowane w odniesieniu do spinelu o składzie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$, do którego wprowadzono nanometryczne cząstki La_2O_3 . Tak otrzymany materiał kompozytowy został naniesiony na stal ferrytyczną gatunku AISI 430 przy użyciu metody sitodruku [113]. Okazało się, że obecność 12% wag. La_2O_3 w osnowie spinelu prowadzi do utworzenia wewnątrz zgorzeliny Cr_2O_3 wydzielen w postaci przewodzącego perowskitu o składzie LaCrO_3 , który odgrywa rolę ścieżek przewodzących w zgorzelinie, ułatwiających transport nośników ładunku elektrycznego. W związku z omówionym wyżej efektem zaobserwowano spadek parametru ASR do poziomu $15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ w układzie stal AISI 430/powłoka kompozytu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{La}_2\text{O}_3$ po 500 godz. utleniania w 750°C w stosunku do analogicznego układu warstwowego złożonego z czystego spinelu, dla którego zmierzona wartość ASR wynosiła $19,3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Rys. 12).

Do chwili obecnej pojawiło się niewiele prac badawczych poświęconych badaniom nad spinelami $(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4$ w roli powłok ochronno-przewodzących na interkonektory ze stali ferrytycznej, a w szczególności związanych z badaniami długoczasowego ich utleniania, co nie

pozwała w sposób jednoznaczny ocenić ich przydatności w tym aspekcie. Biorąc pod uwagę wysokie przewodnictwo elektryczne omawianych spineli, a także odpowiedni współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz możliwości w zakresie stosowania różnych sposobów modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych, należy zatem oczekiwać, że materiały te mogą stać się realną alternatywą dla powszechnie stosowanych powłok spinelowych na bazie spinelu $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$. Dodatkowym czynnikiem przemawiającym za rozwijaniem badań w zakresie opracowania powłok na bazie spineli miedziowo-manganowych jest możliwość wyeliminowanie kosztownego oraz toksycznego kobaltu.

2.2.3. Techniki nanoszenia powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory

Aby powłoka ochronno-przewodząca mogła w sposób efektywny spełniać swoją rolę, konieczny jest wybór odpowiedniej metody jej nanoszenia na powierzchni stalowego interkonektora. Dobór techniki osadzania wpływa na jakość otrzymanej powłoki, a w konsekwencji na efektywność pracy stosu SOEC/SOFC. W literaturze można znaleźć szereg informacji na temat wykorzystania różnych technik osadzania omawianych powłok ochronno-przewodzących na stalowe podłoża, które można sklasyfikować następująco [91]:

- elektroosadzanie;
- techniki mokre;
- fizyczne osadzania z fazy gazowej;
- napyłanie plazmowe.

Wybór techniki zależy w głównej mierze od składu powłoki, jej grubości, topografii powierzchni interkonektora, a także kosztów związanych z użyciem danej techniki.

Do grupy technik elektroosadzania należy osadzanie elektrolityczne lub inaczej galwanizacja (z ang. *electroplating deposition*) oraz elektroforetyczne osadzanie EPD (z ang. *Electrophoretic Deposition*), które z uwagi na wykorzystanie do przygotowania próbek do badań w niniejszej pracy zostanie szczegółowo omówione w podrozdziale 2.3. Osadzanie elektrolityczne jest elektrochemicznym procesem nanoszenia powłoki wywołanym przyłożeniem zewnętrznego natężenia prądu elektrycznego. Płynący w układzie prąd elektryczny przyczynia się do wędrówki kationów metalu z elektrolitu do próbki stanowiącej katodę, gdzie ulegają redukcji na jej powierzchni do postaci warstwy metalu. Technika ta cieszy się dużym zainteresowaniem z uwagi na jej prostotę oraz niskie koszty procesu. Z tych względów z powodzeniem została wykorzystana do wytwarzania wielu różnych powłok ochronno-przewodzących w postaci stopów metali przejściowych, np. Ni-Co [114], Cu-Co [115], a także w postaci faz spinelowych, takich jak CoFe_2O_4 czy $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$, które uzyskano

drogą dodatkowego zabiegu technologicznego polegającego na obróbce termicznej naniesionych uprzednio stopów o odpowiednim składzie [116,117].

W przypadku technik mokrych można wyróżnić dwie metody mianowicie sitodruk (z ang. *screen printing*) oraz osadzanie przy użyciu metody zol-żel (z ang. *sol-gel coating*). Sitodruk to technika, w której uprzednio przygotowana zawiesina jest przetłaczana za pomocą rakli przez tkaną siatkę na osadzone podłoże metaliczne. Sitodruk zastosowano do otrzymywania powłok ochronno-przewodzących na bazie tlenków o strukturze zarówno spinelu, jak i perowskitu (LSM, LSCF, CuFe_2O_4 czy $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$) [55,79,94]. Jednakże ta technika prowadzi zazwyczaj do uzyskania porowatych powłok o słabej przyczepności do podłoża stalowego. Co więcej, nadaje się jedynie do nanoszenia powłok na płaskich podłożach.

Technika zol-żel uchodzi za tanią i niskotemperaturową metodę nanoszenia powłoki, stwarzającą możliwość precyzyjnej kontroli jej właściwości fizykochemicznych głównie w aspekcie składu chemicznego. Prekursorami tej metody są zazwyczaj roztwory koloidalne (zole), które stopniowo ewoluują w kierunku układu dyskretnych cząstek i ciągłych sieci polimerowych podobnych do żelu. Powłoka ochronna zwykle jest наносzona przy użyciu techniki zanurzeniowej (z ang. *dip-coating*) lub obrotowej (z ang. *spin-coating*), a następnie poddana obróbce termicznej w celu odparowania pozostałego rozpuszczalnika. Właściwości mikrostrukturalne i mechaniczne wytworzonych powłok są ukształtowane drogą późniejszego etapu procesu spiekania. Omawianą metodę z powodzeniem wykorzystano do otrzymywania powłok o strukturze spinelu, np. CuCo_2O_4 [118] lub perowskitu, np. LaCrO_3 [72].

Do kolejnej grupy metod stosowanych do nanoszenia powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory należą techniki fizycznego osadzania z fazy gazowej, tj. napyłanie magnetronowe (z ang. *magnetron sputtering*), ablacja laserowa (z ang. *pulsed laser deposition*) oraz odparowywanie wiązką elektronową (z ang. *electron beam evaporation*).

Napyłanie magnetronowe umożliwia nanoszenie powłok komponowanych na bazie metali, stopów czy ceramiki, które odznaczają się dobrą adhezją do podłoża. Proces nanoszenia odbywa się w wysokopróżniowej komorze, w której wzajemnie nakładające się na siebie strumienie pola elektrycznego i magnetycznego wzbudzają oraz przyspieszają niewielką ilość atomów Ar. W kolejnym etapie te zjonizowane atomy o wysokiej energii bombardują powierzchnię targetu, z którego wykonany jest materiał powłokowy. Wybite z targetu atomy kierowane są do podłoża, na którym formuje się cienka powłoka. Ważną cechą napyłania magnetronowego jest możliwość uzyskania ultracienkich, gęstych warstw o wysokiej czystości, gdyż skład chemiczny warstwy jest ściśle zależny od składników targetu. Niestety możliwości osadzania tą metodą powierzchni o złożonej geometrii są ograniczone. Pomimo tego udało się

otrzymać powłoki spinelowe na bazie Cu-Mn [119], Mn-Co [120], czy Cu-Co [121] na stalach ferrytycznych.

W przypadku ablacji laserowej do odparowania atomów z powierzchni targetu na skutek wysokiej energii cieplnej wykorzystuje się wysokoenergetyczny laser. Docierające do podłoża zjonizowane atomy ulegają zarodkowaniu i rozrostowi na jego powierzchni. Dzięki wykorzystaniu ablacji laserowej otrzymano na powierzchni stali ferrytycznej gęste powłoki o strukturze perowskitu, tj. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ i $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ [122].

Ciekawą metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej jest osadzanie przez odparowywanie wiązką elektronów, która różni się od pozostałych dwóch metod tym, że atomy targetu znajdującego się pod wysoką próżnią wybijane są na skutek bombardowania ich elektronami o wysokiej energii. Bombardowanie targetu elektronami o wysokiej gęstości energii (powyżej $100 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$) sprawia, że możliwe jest osiągnięcie na jej powierzchni temperatury 6000°C . Metoda ta posłużyła się do otrzymania m.in. ochronnych powłok spinelowych o składach: MnCo_2O_4 i $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$, których grubość na powierzchni stali Crofer 22 APU wynosi $1 \mu\text{m}$ [123].

Ostatnią grupę metod osadzania stanowią techniki natryskiwania plazmowego, które można podzielić na powietrzne (z ang. *air plasma spraying*) oraz próżniowe napyłanie gazowe (z ang. *vacuum plasma spraying*). Plazma wysokotemperaturowa jest generowana drogą jonizacji obojętnego gazu za pomocą łuku elektrycznego prądu stałego. Materiał w postaci proszku jest wprowadzany do plazmy i podgrzewany do stanu stopionego lub półstopionego. Uzyskane w ten sposób cząstki są przyspieszane płomieniem plazmy o wysokiej szybkości, a następnie natrykiwane na powierzchnię podłoża, tworząc płaską warstwową strukturę. W końcowym etapie procesu osadzania następuje ochłodzenie powłoki do temperatury podłoża. Techniki osadzania plazmowego zostały zastosowane do otrzymania różnych powłok tlenkowych na stalach ferrytycznych, tj. $\text{Mn}_{1,0}\text{Co}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ [124], $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ [125] czy $(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4$ [126].

Wybór techniki osadzania wywiera istotny wpływ na własności ochronno-przewodzące powłoki naniesionej na interkonektor ze stali ferrytycznej. Zatem przy wyborze odpowiedniej metody należy wziąć pod uwagę jej zalety oraz wady. Obie te charakterystyki zostały zestawione w Tabeli 5 dla każdej z opisanych wcześniej technik osadzania. Większość technik wymaga stosowania obróbki termicznej warstw po procesie ich osadzania na podłożu stalowym, co również może wpływać na końcowe właściwości fizykochemiczne powłok.

Tabela 5. Zalety i wady wybranych metod osadzania powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory [91].

Metoda osadzania	Zalety	Wady
Osadzanie elektroforetyczne	Jednorodna powłoka, możliwość osadzania powierzchni o złożonych kształtach, tani proces, możliwość osadzania dużych powierzchni, bezpieczna metoda, niski stopień zanieczyszczeń, niska temperatura osadzania, wysoka szybkość osadzania	Słaba adhezja powłoki do podłoża, trudności w zagęszczeniu materiału powłokowego
Osadzanie elektrolityczne	Jednorodna powłoka, możliwość osadzania powierzchni o złożonych kształtach, tani proces, możliwość osadzania dużych powierzchni, bezpieczna metoda, niska temperatura osadzania, kontrolowana szybkość osadzania	Toksyczność roztworu elektrolitycznego, ryzyko skażenia środowiska, zgodność potencjałów osadzania różnych jonów metali, trudności w kontroli warunków <i>in-situ</i> otrzymywania tlenków
Sitodruk	Tani i prosty proces, możliwość osadzania dużych powierzchni, krótki czas przygotowania	Spora porowatość powłoki, trudność w osadzeniu złożonych kształtów
Zol-żel	Tani i prosty proces, możliwość osadzania dużych powierzchni, materiał powłokowy może być równomiernie rozprowadzony w zawiesinie	Trudność w pokrywaniu całej powierzchni cząsteczkami materiału, trudne kontrolowanie grubości osadzonej warstwy, wolny proces osadzania
Natryskiwanie magnetronowe	Możliwość otrzymania cienkich i gęstych powłok, stechiometria powłoki odpowiada stechiometrii targetu, możliwość osadzania dużych powierzchni	Wysoki koszt procesu, problem z osadzaniem złożonych kształtów, niski stopień wykorzystania targetu, ciężka krystalizacja złożonych tlenków
Ablacja laserowa	Gęsta i jednorodna powłoka, stechiometria powłoki odpowiada stechiometrii targetu, możliwość osadzania wielowarstwowego, wysoka szybkość osadzania, niska temperatura podłoża	Problem z osadzaniem dużych powierzchni, wysoki koszt aparaturowy, wymaga stosowania próżni, wolny proces osadzania
Odparowywanie wiązką elektronów	Dobra adhezja do podłoża, wysoka szybkość osadzania, brak konieczności stosowania obróbki termicznej	Wysoki koszt procesu, wzbudzenie i jonizacja oparów i gazów resztkowych, materiał może ulec rozkładowi, problem z osadzaniem złożonych kształtów,
Natryskiwanie plazmowe	Niski stopień deformacji podłoża, stosunkowo gęsta powłoka, możliwość osadzania dużych powierzchni, brak konieczności stosowania obróbki termicznej, dobra adhezja do podłoża	Wysoki koszt aparaturowy, duże naprężenia termiczne, możliwość wystąpienia warstwowej struktury powłoki

2.3. Proces elektroforetycznego osadzania

Osadzanie elektroforetyczne jest często stosowaną techniką w technologiach urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC do otrzymywania warstw cząstek ze względu na liczne zalety, z których najważniejsze to:

- prostota procesu osadzania;
- duża szybkość nanoszenia;
- niski koszt procesu;
- możliwość uzyskania jednorodnej powłoki;
- łatwość w osadzaniu powłoki na podłożu o złożonym kształcie.

Wszystkie ww. zalety czynią tą metodą atrakcyjną z punktu widzenia możliwości jej zastosowania w otrzymywaniu powłok ochronno-przewodzących na stalowych interkonektorach o złożonym kształcie z uwagi na obecność w nich kanałów służących do doprowadzenia i odprowadzenia reagentów gazowych w stosie elektrolizera SOEC i ogniwa paliwowego SOFC. Dlatego też zdecydowano się wykorzystać metodę osadzania elektroforetycznego do nanoszenia szeregu badanych w niniejszej pracy powłok ochronno-przewodzących na podłoża ze stali ferrytycznej.

W ostatnich latach pojawiło się wiele prac poświęconych wykorzystaniu omawianej metody do nanoszenia powłok spinelowych na bazie tlenków $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$ [127] oraz $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ [128] na podłożach ze stali ferrytycznej. Przedmiotem niektórych badań był wpływ różnych parametrów związanych z procesem osadzania, takich jak czas, napięcia, koncentracja cząsteczek materiału czy zawartość dyspersanta na właściwości fizykochemiczne osadzanych powłok tlenkowych [129].

W Tabeli 6 znalazło się zestawienie różnych tlenków o strukturze spinelu osadzanych elektroforetycznie na podłożach stalowych wraz z zastosowanymi warunkami procesu nanoszenia [129–140].

Tabela 6. Zestawienie warunków procesu elektroforetycznego osadzania i wykorzystanych zawiesin dla różnych spineli nanoszonych na szereg podłoży stalowych [129–140].

Skład spinelu	Rozpuszczalnik [% obj.]	Dyspersant [g·L⁻¹]	Napięcie [V]	Czas [s]	Podłoże metaliczne
Mn _{1,5} Co _{1,5} O ₄	Etanol-Izopropanol (50/50)	Jod (0,5)	60	60	Crofer 22H
Mn _{1,5} Co _{1,5} O ₄	Etanol-H ₂ O (60/40)	brak	50	20	Crofer 22 APU
Mn _{1,25} Co _{1,75} O ₄	Etanol (100)	Jod (0,15)	30	300	AISI 430
MnCo ₂ O ₄	Etanol-Izopropanol (50/50)	Jod (0,5)	60	60	Crofer 22H
MnCo ₂ O ₄	Etanol-Aceton (25/75)	Jod (1,09)	20	300	SUS 430
MnCo ₂ O ₄	Etanol-Aceton (50/50)	Jod (0,5)	50	30	SUS 445
MnCo ₂ O ₄	Etanol-Izopropanol (50/50)	Jod (0,5)	60	30	Crofer 22 APU
MnCo ₂ O ₄	Etanol (100)	PVB*	50	600	AISI 430
MnCo ₂ O ₄	Aceton-Izopropanol (80/20)	Jod (0,5)	60	60	Crofer 22 APU
CuMn ₂ O ₄	Aceton-Izopropanol (80/20)	Jod (0,5)	60	60	Crofer 22 APU
CuMn ₂ O ₄	Etanol-Aceton (25/75)	Jod (1,09)	20	300	SUS 430
Cu _{1,35} Mn _{1,65} O ₄	Aceton (100)	Jod (-)	40	60	460FC
Cu _{1,4} Mn _{1,6} O ₄	Etanol-Aceton (50/50)	PVP**	100	600	AISI 430

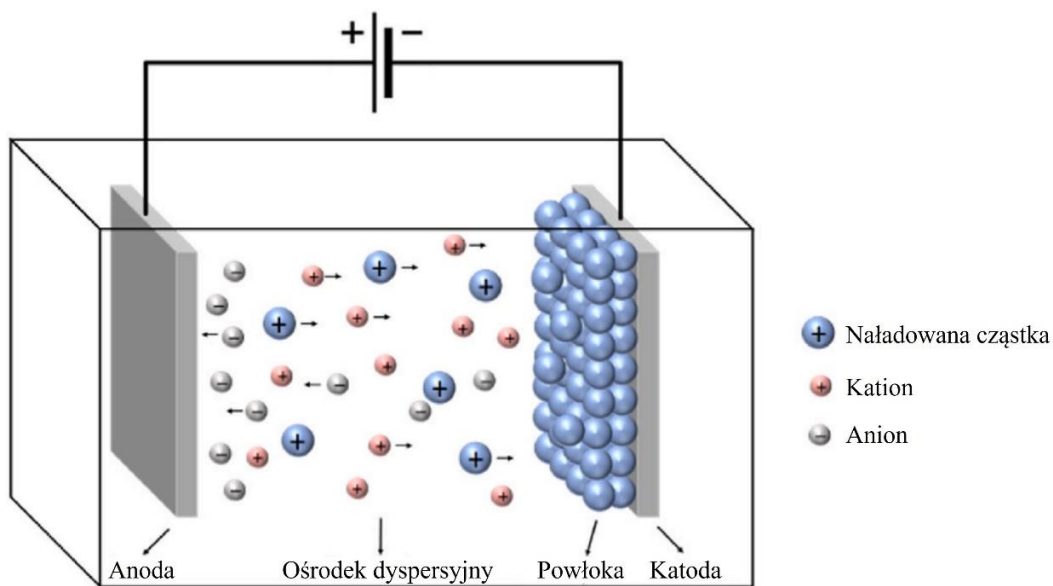
*PVB – Poliwinylbutyral; **PVP – Poli(winylopirolidon)

W kolejnych podrozdziałach zostaną przedstawione najważniejsze informacje związane z procesem elektroforetycznego osadzania, które obejmują fizyczne podstawy działania tej metody (podrozdział 2.3.1), badania wpływu parametrów zawiesiny na przebieg osadzania (podrozdział 2.3.2) oraz badania wpływu warunków osadzania na jakość powłoki (podrozdział 2.3.3).

2.3.1. Fizyczne podstawy oraz mechanizm osadzania elektroforetycznego

Osadzanie elektroforetyczne jest jednym z procesów opartych na zawiesinach wykorzystującym zjawisko ruchu naładowanych cząstek pod wpływem pola elektrycznego do nanoszenia powłok. W wyniku przyłożenia pola elektrycznego naładowane cząstki, które zawieszono są w ośrodku dyspersyjnym, ulegają przemieszczeniu do przeciwnie naładowanej elektrody, stanowiącej podłoże, na którym się osadzają. Zostało to schematycznie przedstawione na Rys. 14. Siłą napędową działającą na cząstki jest wzajemne oddziaływanie między polem elektrycznym a ładunkiem powierzchniowym cząstek. Z kolei siła limitująca

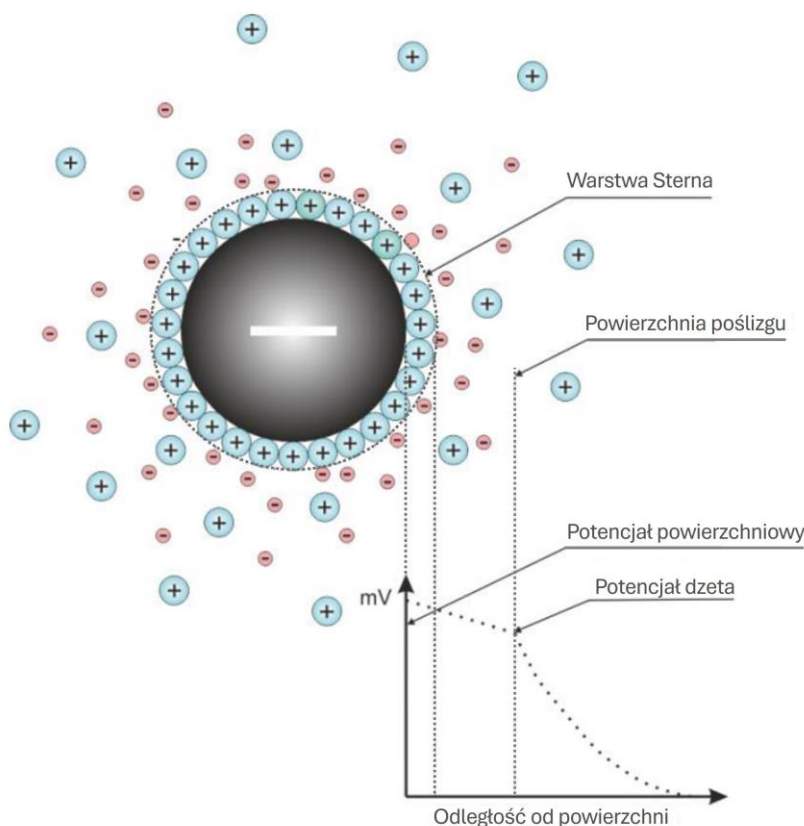
proces elektroforezy wywołana jest siłami oporu w lepkiej cieczy, siłami wywieranymi przez pole elektryczne przeciwnych jonów w warstwie podwójnej oraz odkształceniami tej warstwy spowodowanymi przesunięciem między środkiem ładunku ujemnego i dodatniego. W związku z powyższym zachowanie się naładowanych cząstek w procesie osadzania uzależnione jest od dwóch grup parametrów, a mianowicie związanych z zawiesiną, do których zalicza się potencjał zeta oraz przewodność elektrolitu, oraz wynikających z osadzania, które obejmują napięcie i czas osadzania.



Rys. 14. Schemat procesu osadzania elektroforetycznego [91].

Metoda EPD opiera się na zjawiskach zachodzących na granicy faz między cząstkami stałymi a ośrodkiem polarnym. W pobliżu powierzchni cząstek stałych zdyspergowanych w ciekłym ośrodku, następuje przestrzenna separacja ładunków elektrycznych i formowanie się podwójnej warstwy elektrycznej EDL (z ang. *Electrical Double Layer*). W efekcie czego bezpośrednio na powierzchni cząstek gromadzi się nadmiar ładunku elektrycznego, którego mechanizm tworzenia się jest różny. Może pojawić się poprzez np. specyficzną adsorpcję jonów (tzw. jonów określających potencjał) z ciekłego ośrodka, powierzchniową dysocjację jonów z fazy stałej do cieczy, adsorpcję i orientację dipoli na powierzchni cząsteczki lub przez transfer elektronów między fazą stałą a ciekłą [141]. Rodzaj mechanizmu powodującego generowanie nadmiarowego ładunku elektrycznego na powierzchni cząsteczki zależy od specyficznych cech układu koloidalnego. Powstanie nadmiarowego ładunku elektrycznego sprzyja przyciąganiu jonów przeciwnego znaku z objętości ośrodka, czego następstwem jest powstanie podwójnej warstwy elektrycznej.

Zgodnie z aktualnie przyjętą teorią Gouy'a-Chapmana-Sterna, podwójna warstwa elektryczna (EDL) składa się z warstwy Sterna, czyli gęstej warstwy jonów silnie związanych z powierzchnią cząstki oraz warstwy dyfuzyjnej. Grubość warstwy dyfuzyjnej nazywana jest długością Debye'a i zazwyczaj wynika z oddziaływania elektrostatycznego między jonami ośrodka ciekłego i nadmiarowego ładunku powierzchniowego, a także z ruchu termicznego jonów, dzięki któremu wokół cząstki powstaje dyfuzyjny rozkład równowagi stężenia jonów. Powstawanie podwójnej warstwy dyfuzyjnej w układach dyspersyjnych staje się źródłem występowania zjawisk elektrokinetycznych [142]. Gdy cząstka porusza się w ciekłym ośrodku, jej względne przesunięcie fazowe występuje w pewnej odległości od powierzchni cząstki w tak zwanej płaszczyźnie poślizgu. Płaszczyzna ta znajduje się w warstwie dyfuzyjnej wokół cząstki i jest warstwą graniczną usytuowaną między nią a ośrodkiem, w którym się porusza. Potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu lub potencjał elektrokinetyczny (potencjał zeta lub potencjał ζ) jest istotnym parametrem określającym szereg zjawisk elektrokinetycznych, do których zalicza się elektroforezę, spowodowaną separacją ładunków przestrzennych i tworzeniem się elektrycznej warstwy podwójnej [143]. Na Rys. 15 przedstawiono model budowy takiej warstwy podwójnej wraz z zaznaczonym potencjałem zeta.



Rys. 15. Model budowy podwójnej warstwy elektrycznej wraz z potencjałem zeta [144].

Jak już wcześniej wspomniano pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego następuje elektroforetyczny ruch cząstek w ośrodku dyspersyjnym. Prędkość elektroforetycznego ruchu cząstek (v) jest określona przez siłę zewnętrznego pola elektrycznego (E) i ich mobilności (μ), zgodnie ze wzorem [145]:

$$v = \mu \cdot E \quad (8)$$

Wykorzystując wartość ruchliwości elektroforetycznej, potencjał ζ można obliczyć zgodnie z niżej podanym równaniem Henry'ego dla sferycznych cząstek [146]:

$$\mu = \frac{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \zeta \cdot f(Ka)}{3 \cdot \eta} \quad (9)$$

gdzie:

ϵ_r – względna przenikalność elektryczna (stała dielektryczna) [-];

ϵ_0 – przenikalność dielektryczna próżni [$F \cdot m^{-1}$];

ζ – potencjał zeta [V];

η – lepkość ośrodka [$Pa \cdot s$];

$f(Ka)$ – współczynnik Henry'ego zależny od promienia cząstki (a). W przypadku cząstek o dużych rozmiarach sięgających $1 \mu m$ współczynnik ten przyjmuje wartość 1,5, zaś dla cząstek o rozmiarach poniżej 100 nm, omawiany współczynnik wynosi 1.

Pomimo faktu, że zasada działania elektroforezy jest znana od dekad, to jednak mechanizmy związane z etapem osadzania w procesie elektroforetycznym są nadal przedmiotem dyskusji naukowych w kontekście sposobów agregacji cząstek i ich rozmieszczenia na powierzchni elektrody. Van Tassel [147] przedstawił szczegółowe opisy możliwych mechanizmów osadzania, z których niektóre zostały eksperymentalnie potwierdzone, podczas gdy inne pozostają nadal w sferze spekulacji.

W aspekcie jakościowym wyróżnia się obecnie następujące procesy fizykochemiczne, które mogą być odpowiedzialne za elektroforetyczne osadzanie cząstek na elektrodzie:

- „Flokulacja” cząstek – pierwszy zaproponowany przez Hamakera i Verweya mechanizm wg, którego osadzanie jest efektem gromadzenia się naładowanych cząstek w pobliżu elektrody pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Ciśnienie związane z przybywaniem cząstek wykazuje tendencję do zbliżania ich do siebie, a także prowadzi do flokulacji i osadzania. Mechanizm ten można zastosować do opisu procesu osadzania zarówno na elektrodach, jak i nieprzewodzących membranach umieszczonych między nimi [148].
- Elektrochemiczna koagulacja cząstek w pobliżu elektrody – w sąsiedztwie elektrody następuje zmiana składu jonowego ośrodka; w rezultacie zwiększane stężenie jonów

kompresuje EDL i zmniejsza wartość potencjału zeta. Tym samym zawiesina traci stabilność i cząstki ulegają koagulacji. Opierając się na tym założeniu, można stwierdzić, że wymagany jest pewien czas, aby nastąpiło zwiększenie stężenia elektrolitu w pobliżu elektrody w celu rozpoczęcia procesu osadzania. Czas ten jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu przyłożonego napięcia, tj. im wyższy zostanie przyłożony potencjał, tym krótszy będzie czas wymagany do zainicjowania procesu osadzania [149].

- Neutralizacja ładunku cząstek w wyniku bezpośredniego transferu ładunku z osadzonej cząstki na elektrodę – mechanizm ten jest zwykle wykorzystywany do wyjaśnienia procesu osadzania pojedynczych cząstek oraz monowarstw i nie może posłużyć do opisu powstawania grubszych warstw, gdyż osadzona warstwa neutralnych cząstek stanowi pewnego rodzaju „izolator” i uniemożliwia kontynuację procesu osadzania [150].
- Zniekształcenie struktury elektrycznej warstwy podwójnej i jej pocienienie pod wpływem pola elektrycznego elektrody – mechanizm ten zaproponowany przez Sarkara i Nicholsona [151] opiera się na wpływie pola elektrycznego elektrody wywieranego bezpośrednio na potencjał powierzchniowy cząstek. W sytuacji, gdy naładowana cząstka zaczyna się poruszać pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, wówczas następuje zniekształcenie podwójnej warstwy dyfuzyjnej, która z przodu ulega pocienieniu, zaś z tyłu się poszerza. W rzeczywistości, gdy inne jony również migrują w kierunku elektrody, wówczas niektóre z ładunków występujących w podwójnej warstwie dyfuzyjnej także reagują z tymi jonami, przez co omawiana warstwa dyfuzyjna staje się coraz cieńsza. W związku z tym faktem inne cząstki mogą zbliżać się i oddziaływać ze względu na siły przyciągania Londona-Van der Waalsa oraz ulegać koagulacji na elektrodzie.

Pomimo pewnych niejasności pojawiających się przy określaniu różnych mechanizmów w trakcie prób szczegółowego wyjaśnienia fizycznych podstaw procesu osadzania, możliwe jest w tym względzie opracowanie modeli matematycznych, które umożliwią określenie wydajności osadzania otrzymywanych powłok. Pierwszą teoretyczną analizę kinetyki osadzania elektroforetycznego przeprowadził Hamaker [152], który wprowadził pojęcie wydajności osadzania (w), określając ją jako masę naniesionego materiału na płaskiej elektrodzie, która jest proporcjonalna do przepuszczonego ładunku:

$$w = C \cdot \mu \cdot S \cdot E \cdot t \quad (10)$$

gdzie:

C – stężenie masowe cząstek w zawieszynie [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$];
 μ – ruchliwość elektroforetyczna [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$];
 E – przyłożone pola elektryczne [$\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$];
 S – powierzchnia osadzania [cm^2];
 t – czas osadzania [s].

Później Avgustinik [153] rozszerzył teorię Hamakera o przypadek osadzania na współosiowych cylindrycznych elektrodach:

$$w = \frac{l \cdot E \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot C \cdot t}{3 \cdot \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \cdot \eta} \quad (11)$$

gdzie:

l – długość osadzanej elektrody [cm];
 R_1 – promień osadzanej elektrody [cm];
 R_2 – promień współosiowej przeciwelektrody ($R_2 > R_1$) [cm].

Z powyższego równania (11) można wnioskować, że wydajność osadzania naładowanych cząstek zależy od parametrów związanych z zawiesiną koloidalną, takich jak: właściwości powierzchniowe cząstek koloidalnych (potencjał zeta), właściwości elektryczne ośrodka dyspersyjnego (względna stała dielektryczna), stężenie cząstek stałych i lepkość, a także parametrów osadzania (przyłożone napięcie i czas). Eksperymenty wykazały, że równanie (11) sprawdza się jedynie dla krótkiego czasu osadzania, z powodu braku stałości pola elektrycznego w czasie, podobnie jak i stężenia cząstek w zawieszynie niepoddanej mieszaniu.

2.3.2. Wpływ parametrów zawiesiny na osadzanie

Pierwszym krokiem w procesie elektroforetycznego osadzania jest wybór odpowiedniego rozpuszczalnika, gdyż jego rodzaj wpływa na właściwości zawiesiny (ośrodka dyspersyjnego), który zazwyczaj charakteryzuje się na podstawie znajomości stałej dielektrycznej, przewodności, lotności, toksyczności oraz stabilności elektrochemicznej. W związku z tym rodzaj rozpuszczalnika decyduje o reakcjach ubocznych zachodzących podczas procesu. Woda jest tanim, nietoksycznym rozpuszczalnikiem o wysokiej stałej dielektrycznej. Jednak z powodu możliwości zajścia reakcji elektrolizy zachodzącej w obecności pola elektrycznego nie nadaje się ona do zastosowań w elektroforetycznym osadzaniu. Podczas elektrolizy w wyniku elektrochemicznych reakcji zachodzących na elektrodach generowane są pęcherzyki wydzielających się gazów, które obniżają jakość osadzonej powłoki, powodując powstawanie w niej porów. Praktycznym sposobem na uniknięcie tego problemu jest wykorzystywanie rozpuszczalników organicznych, tj. etanolu, izopropanolu czy acetonu, które są niezwykle

lotne, lecz ich stała dielektryczna jest niższa w porównaniu do wody. Dotychczas przetestowano różne rodzaje rozpuszczalników organicznych, które z powodzeniem stosowano w procesie osadzania elektroforetycznego [129–140]. Dlatego też dobór odpowiedniego rozpuszczalnika jest niezwykle istotny.

Stała dielektryczna jest nieodłącznym parametrem roztworu. Dla etanolu wartość tego parametru wynosi 20,33, zaś dla izopropanolu 19,92, co jest zdecydowanie poniżej wartości 76,8 odnotowanej dla wody. Zazwyczaj zbyt niska stała dielektryczna sprawia, że stopień dysocjacji jest niewystarczający, aby proces nanoszenia warstw zachodził w sposób efektywny. Z kolei zbyt wysoka wartość stałej dielektrycznej prowadzi do wzrostu stężenia jonów, co skutkuje zmniejszeniem podwójnej warstwy elektrycznej a w konsekwencji spowolnieniem ruchliwości elektroforetycznej [154]. Podobna zasada dotyczy przewodnictwa elektrycznego zawiesiny. Ruch cząstek maleje, jeśli rozpuszczalnik jest dobrze przewodzący, natomiast z drugiej strony słabe przewodnictwo rozpuszczalnika oznacza, że zawiesina nie jest stabilna. Ustalono, że istnieje jedynie wąski zakres przewodności zawiesiny, zależny od temperatury i koncentracji dyspersanta, dla którego proces osadzania elektroforetycznego przebiega odpowiednio [154]. Stappers [155] badając dwie zawiesiny o różnym przewodnictwie elektrycznym, odpowiednio 3,2 i 67 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, wykazał, że jego wzrost prowadzi do spowolnienia procesu osadzania, ale z drugiej strony pozwala na uzyskanie bardziej jednorodnej powłoki. Powłoka zawiesiny o niższym przewodnictwie była grubsza po 10 min osadzania, lecz z czasem różnica w grubościach obu powłok stopniowo malała i po 30 min osadzania, grubsza okazała się powłoka zawiesiny o wyższym przewodnictwie.

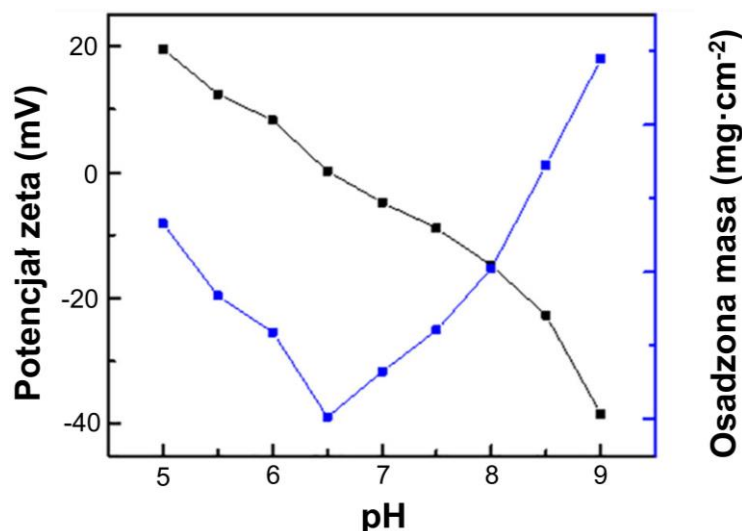
Kolejnym ważnym parametrem mającym wpływ na proces osadzania jest lepkość zawiesiny. Ogólna zasada jest taka, że lepkość nie powinna być zbyt wysoka, ponieważ obniża to mobilność cząstek i utrudnia ich ruch w ośrodku dyspersyjnym. Badania przeprowadzone w pracy [156] wskazują, że stosunek stałej dielektrycznej do lepkości zawiesin alkoholowych odgrywa kluczową rolę w określaniu ostatecznej grubości osadzania.

Innym równie istotnym parametrem mającym decydujący wpływ na funkcjonalność zawiesiny w procesie elektroforezy jest rozmiar zdyspergowanych w niej cząstek. Zarówno materiały o rozmiarach cząstek od kilku nanometrów, jak i do nawet kilkudziesięciu mikrometrów mogą być wykorzystane w osadzaniu elektroforetycznym. Jednakże wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek obserwuje się szybszy proces sedymentacji, co może skutkować nierównomiernie osadzonym podłożem z grubszą powłoką u dołu próbki i cieńszą w górze [157]. Oprócz wielkości cząstek także ich kształt wywierają wpływ na wydajność elektroforezy i tym samym na jednorodność powłoki. Mohammadi [158] porównał osadzanie nanoprętów

z nanopłytkami ZnO i doszedł do wniosku, że zastosowanie nanopłytek prowadzi do uzyskania bardziej zwartej powłoki, zaś w przypadku osadzania nanowłókien otrzymuje się bardziej jednorodne powłoki. W toku innych badań [159] stwierdzono, że rezystancja elektryczna zawiesiny zmienia się wraz ze zmianą budowy morfologicznej nanocząstek hydroksyapatytu. Otóż wyższą rezystancję elektryczną odnotowano w przypadku zawiesiny zawierającej nanocząstki włókniste niż sferyczne. Ponadto pęknięcia częściej pojawiały się w powłoce, na której osadzano nanopręty, nie zaś nanocząstki sferyczne.

Przygotowanie stabilnej zawiesiny w celu uniknięcia zjawiska sedimentacji jest ważnym zabiegiem technologicznym, który należy wziąć pod uwagę. Niestabilna zawiesina zazwyczaj prowadzi do opadania cząstek, co w konsekwencji utrudnia proces ich osadzania na podłożu. Okazuje się, że bardzo stabilna zawiesina również wywiera niekorzystny wpływ na proces osadzania elektroforetycznego. Przyłożone pole elektryczne powinno przewyciężyć siły odpychające, jakie istnieją pomiędzy cząstkami w pobliżu elektrody, gdyż w przeciwnym razie cząstki te nie będą w stanie się akumulować [160]. Wielkością fizyczną, która pozwala określić stabilność zawiesiny, jest potencjał zeta, który został zdefiniowany w poprzednim rozdziale. Im potencjał zeta jest wyższy, tym stabilność zawiesiny jest lepsza, co w konsekwencji oznacza, że proces osadzania ulega znacznej poprawie [161]. Przyjmuje się, że dobrą stabilność wykazują zawiesiny o potencjale zeta powyżej ± 30 mV. Okazuje, że stabilność zawiesiny i potencjał zeta nie są w pełni skorelowane, szczególnie gdy porównujemy ze sobą różne rozpuszczalniki [162]. Znajomość znaku potencjału zeta jest również ważną informacją pozwalającą przewidzieć kierunek przebiegu procesu elektroforetycznego nanoszenia. Dodatni znak potencjału zeta oznacza, że cząstki osadzane są na katodzie (elektroda ujemna), natomiast w przypadku, gdy jego znak jest ujemny, oczekuje się, że cząstki będą poruszały się w kierunku anody (elektroda dodatnia). W środowisku wodnym potencjał zeta zależy od pH roztworu, więc może być modyfikowany przez dodanie kwasów, zasad lub innych substancji, które zmieniają ładunek powierzchniowy np. jod [163]. Gdy potencjał zeta wynosi 0 mV wówczas mówimy o punkcie izoelektrycznym (pH), który jest właściwością danego materiału. W tym punkcie oddziaływania odpychające zanikają do minimum, co sprzyja flokulacji zawiesiny [164].

Na Rys. 16 przedstawiono zmiany potencjału zeta oraz osadzonej masy materiału złożonego z tlenku ceru domieszkowanego gadolinem (GDC) w funkcji pH zawiesiny wodnej [165].

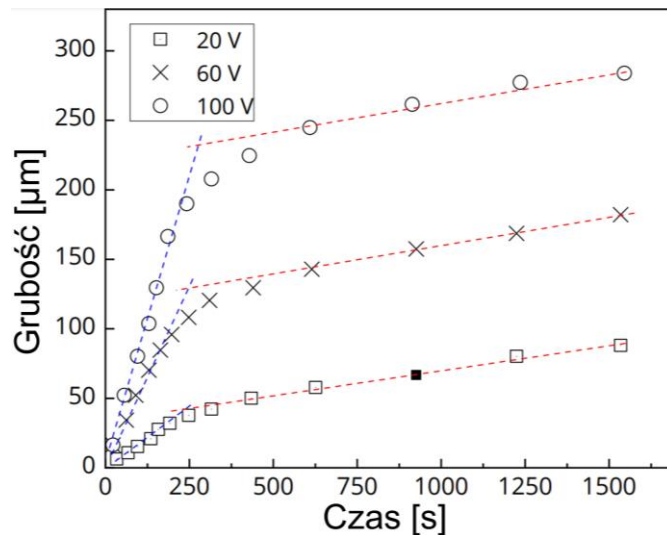


Rys. 16. Zmiany potencjału zeta i osadzonej masy materiału GDC w funkcji pH zawiesiny wodnej [165].

Należy zauważyć, że wzrost pH zawiesiny wodnej prowadzi do systematycznego spadku potencjału zeta. W punkcie izoelektrycznym dla GDC wynoszącym około 6,5 widać, że proces osadzania praktycznie nie zachodzi. Znak potencjału zeta zmienia się w tym punkcie, co wynika z faktu, że na powierzchni GDC gromadzą się grupy $(M-O)^-$ dla pH powyżej punktu izoelektrycznego, natomiast dla pH poniżej tego punktu gromadzą się grupy $(M-OH_2)^+$, w wyniku reakcji amfoterycznych grup hydroksylowych na powierzchni materiału z jonami H^+ lub OH^- w zawiesinie [151]. Co więcej, szybkość osadzania rośnie wraz ze zwiększeniem wartości bezwzględnej potencjału zeta. Dzieje się tak dlatego, że ruchliwość naładowanych cząstek jest proporcjonalna do potencjału zeta, podczas gdy inne wielkości są stałe [166].

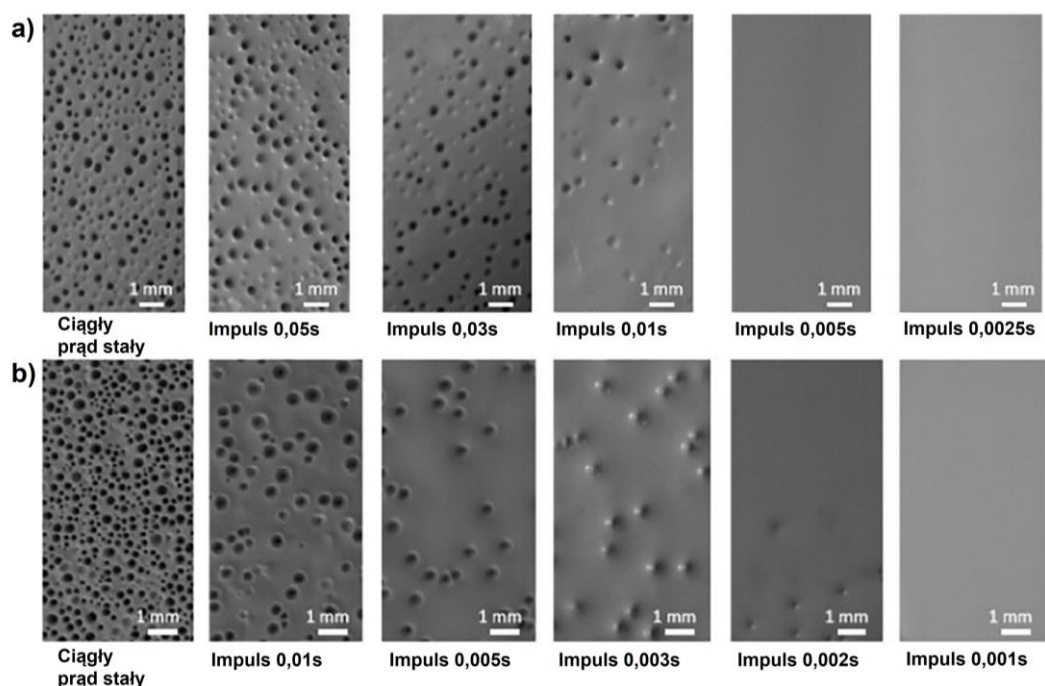
2.3.3. Wpływ parametrów procesu na osadzanie

Na efektywność osadzania oraz późniejszą jakość powłoki oprócz właściwości samej zawiesiny mają również wpływ parametry związane z samym procesem, jak czas, napięcie czy koncentracja cząstek. Na podstawie równania (11) można wnioskować, że przyrost masy powłoki powinien mieć charakter liniowy wraz z czasem osadzania. Jednak w przypadku przyłożonego stałego napięcia szybkość osadzania zmniejsza się z czasem i przyrost liniowy masy obserwujemy jedynie w początkowej fazie osadzania, co przedstawia graficznie Rys. 17, gdzie zostało przedstawione osadzanie powłok ZnO na elektrodzie wykonanej z Cu w funkcji czasu dla różnych wartości stosowanych napięć [167].



Rys. 17. Zależność grubości powłoki ZnO w funkcji czasu osadzania na elektrodzie wykonanej z Cu dla stosownych napięć [167].

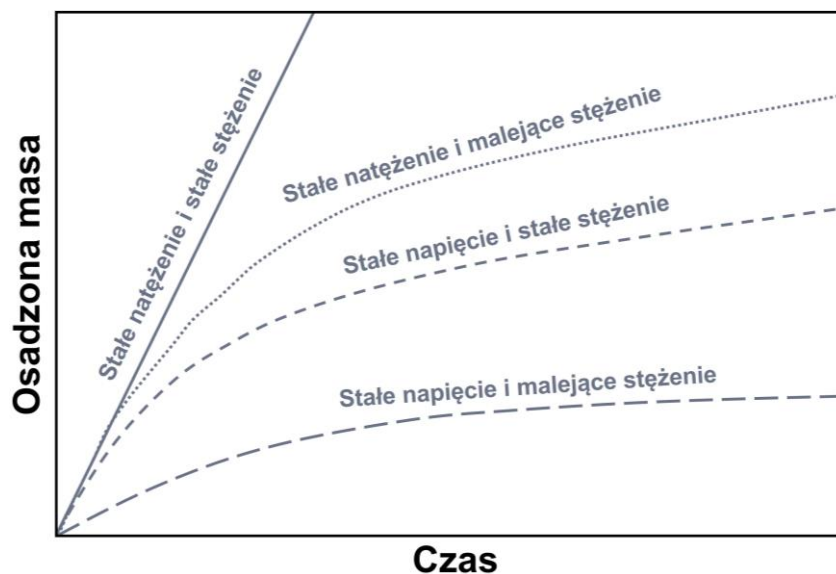
W przypadku parametru związanego z napięciem jego wartość zależy głównie od rodzaju rozpuszczalnika i jest niższa w środowisku wodnym niż niewodnych. Przeważnie stosowanie wyższych napięć w trakcie procesu elektroforezy prowadzi do wzrostu szybkości osadzania powłok kosztem możliwości uzyskania powłoki pozbawionej defektów. Dzieje się tak, gdyż czas osadzania cząstek na powierzchni elektrody jest zbyt krótki, aby mogły one osadzić się na preferowanych pozycjach. Z drugiej strony, istnieje możliwość poprawy jakości naniesionej powłoki drogą obniżenia napięcia, przy jednoczesnym wydłużeniu czasu osadzania [168]. Aby wybrać odpowiednią wartość napięcia dla danego układu elektroforetycznego, należy wziąć pod uwagę reakcje uboczne, które mogą w nim zachodzić jak np. reakcja elektrolizy w roztworach wodnych. Aby wybrać odpowiednią wartość napięcia dla danego układu elektroforetycznego, należy ponadto wziąć pod uwagę możliwość zajścia reakcji ubocznych, jak np. reakcja elektrolizy w roztworach wodnych. Zastosowanie np. impulsowego prądu stałego lub prądu zmiennego jest skutecznym sposobem zapobiegającym występowaniu w układzie reakcji ubocznych, które utrudniają przebieg procesu osadzania elektroforetycznego. Rys. 18 przedstawia badania morfologiczne powierzchni wytworzonych powłok z Al_2O_3 , które osadzono na stali nierdzewnej w zawieszinie wodnej przy użyciu metody osadzania elektroforetycznego z wykorzystaniem techniki impulsowego prądu stałego przy różnych impulsach czasowych [169]. Z wyników tych badań da się zauważyć, że istnieje progowa wartość czasu impulsu, poniżej której można uzyskać szczelną i jednolitą powłokę, tj. całkowicie pozbawioną dziur po pęcherzykach gazów i co ważne czas ten wydłużał się wraz ze spadkiem zastosowanej gęstości prądu lub napięcia.



Rys. 18. Morfologie powierzchni powłok otrzymanych przez osadzanie elektroforetyczne z impulsowym prądem stałym w trybie stałego natężenia prądu a) 0,004 A i b) 0,006 A [169].

Stężenie cząstek w zawiesinie jest kolejnym parametrem wywierającym znaczący wpływ na przebieg procesu osadzania elektroforetycznego. W szczególności odnosi się to do układów wieloskładnikowych, gdyż szybkość osadzania każdego ze składników jest parametrem niezależnym w procesie elektroforezy i zależy wyłącznie od całkowitego stężenia cząsteczek w układzie [170]. Poza tym zawsze można określić taki próg stężenia cząstek, poniżej którego ich osadzanie nie zachodzi [171]. Sadeghi [172] podczas osadzania elektroforetycznego nanocząstek TiO_2 wykazał, że podwyższenie koncentracji stężenia cząstek sprzyja tworzeniu się spękań w naniesionej warstwie oraz doszedł do wniosku, że warstwy pozbawione spękań można uzyskać drodze osadzania w lepkim rozpuszczalniku alkoholowym nawet przy wysokim stężeniu cząstek w zawiesinie.

Sarkar i in. w pracy [173] zaprezentowali cztery różne warianty przebiegu krzywych przyrostu masy osadzonej powłoki w zależności od zmian stężenia cząstek i przy zachowaniu stałego napięcia lub natężenia prądu i wyniki tych badań zaprezentowano na Rys. 19.



Rys. 19. Wpływ stężenia cząstek i stałego napięcia lub natężenia prądu na kinetykę przyrostu masy osadzonej powłoki [173].

Z wykresu możemy zauważyć, że największy przyrost masy osadzonej powłoki następuje w sytuacji zastosowania zarówno stałego natężenia prądu, jak i stężenia cząstek w zawiesinie. Przyrost ten ma charakter liniowy w funkcji czasu prowadzonego procesu osadzania. Natomiast, gdy stężenie cząstek w zawiesinie maleje w czasie, wówczas liniowy przyrost masy powłoki nie jest już dłużej zachowany. Taki scenariusz jest naturalną konsekwencją procesu osadzania EPD, gdyż osadzany materiał nie jest uzupełniany w zawiesinie. W celu utrzymania stałego natężenia prądu konieczny jest ciągle zwiększanie napięcia wraz ze wzrostem grubości nanoszonej powłoki, co wynika ze wzrostu oporu elektrycznego nagromadzonego materiału. Z kolei prowadzenie procesu osadzania przy stałym napięciu jest mniej wydajne niż przy stałym natężeniu prądu, albowiem w tej sytuacji efektywne pole elektryczne maleje. Z drugiej strony jest prowadzić proces osadzania powłoki przy stałym napięciu oraz malejącym stężeniu cząstek w zawiesinie, mimo że przy takich parametrach uzyskuje się najmniejsze przyrosty masy.

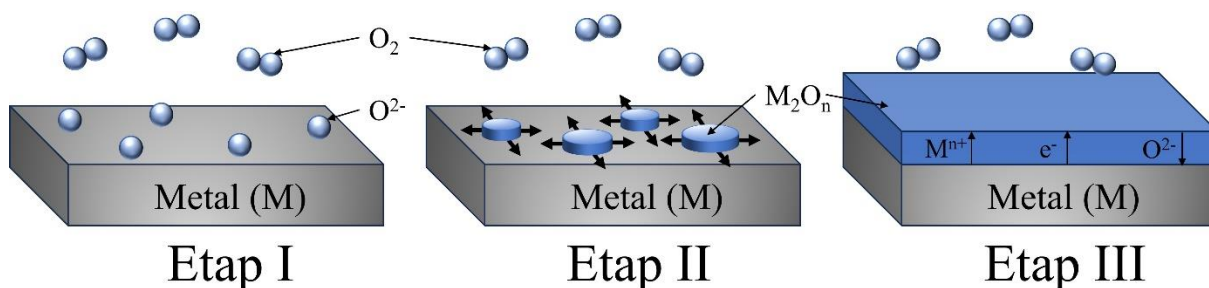
2.4. Korozja tlenowa stalowych interkonektorów w warunkach pracy urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC

Obecnie najlepszymi kandydatami w roli materiałów na interkonektory z przeznaczeniem do urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC są żaroodporne stale ferrytyczne z powodów wcześniej już omówionych. Z uwagi na środowisko pracy, na jakie te materiały zostają narażone, a także z powodu obecności w ich składzie znacznej ilości chromu, który ulega selektywnemu utlenianiu, pojawia się zagrożenie w postaci korozji tlenowej. Przyczynia się

ona do pogorszenia właściwości elektrycznych stali w wyniku utworzenia i ciągłego wzrostu na jej powierzchni słabo przewodzącej zgorzeliny na bazie Cr_2O_3 . W warunkach cyklicznych zmian temperatury istnieje także ryzyko odpryskiwania fragmentów zgorzeliny od podłoża stalowego, które są ponownie odtwarzane (z ang. *self-healing effect*). W trakcie procesu korozji tlenowej ma miejsce także tworzenie się lotnych związków chromu CrO_xH_y (np. $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$), które w warunkach pracy elektrolizera SOEC lub ogniów paliwowych SOFC przedostają się do przestrzeni elektrodowych i zanieczyszczają zwłaszcza anody w komórkach SOEC oraz katody w odniesieniu do SOFC.

Aby omawiane do tej pory metody modyfikacji powierzchni stali ferrytycznych polegające na osadzaniu powłok ochronno-przewodzących, które mają przeciwdziałać korozji tlenowej, mogły skutecznie spełniać swoje zadanie, konieczne jest zrozumienie kinetyki i mechanizmu związanych w tą korozją w warunkach ich przewidywanej pracy.

W wyniku korozji w warunkach utleniających na powierzchni stali ferrytycznej tworzy się warstwa pasywacyjna w postaci zgorzeliny tlenkowej. W sytuacji, gdy jest ona zwarta, ciągła, posiada dobrą przyczepność do powierzchni metalu, a w dodatku zawierają niewielką liczbę defektów, wówczas w skuteczny sposób pełni swoją funkcję ochrony metalicznego podłoża przed dalszymi skutkami korozji. Na Rys. 20 został przedstawiony przebieg tworzenia się ochronnej zgorzeliny na powierzchni metalu w początkowym stadium jej utleniania.



Rys. 20. Początkowe etapy utleniania zachodzące na powierzchni metalu.

Proces ten można podzielić na trzy etapy [174]. W pierwszej kolejności (Etap I) cząsteczki tlenu lub innego utleniacza ulegają adsorpcji i chemisorpcji na powierzchni metalu. W drugim stadium (Etap II) następuje zarodkowanie tlenków metalu i ich rozrost wzdłuż powierzchni całego podłoża, aż do chwili utworzenia ciągłej warstwy tlenku. W ostatnim etapie (etap III) ma miejsce transport jonów metalu wraz z równoważną liczbą elektronów od granicy rozdziału metal/zgorzelina do granicy rozdziału zgorzelina/utleniacz oraz równoczesny transport anionów utleniacza w przeciwnym kierunku. Efektem zarówno dordzeniowej, jak i odrdzeniowej dyfuzji składników zgorzeliny jest jej wzrost. Pierwsze dwa etapy utleniania stali ferrytycznej zachodzą stosunkowo szybko w atmosferze bogatej w tlen, a procesy z nimi

związane określa się mianem reakcji chemicznych na granicach rozdziału poszczególnych faz. Z kolei, w etapie trzecim przebiegający proces dyfuzji reagentów poprzez powstałą warstwę produktu reakcji zachodzi najwolniej i w związku z tym determinuje całkowitą szybkość procesu utleniania.

Zgodnie z teorią Wagnera [175], szybkość korozji tlenowej metali i stopów w trzecim stadium (Etap III) jest odwrotnie proporcjonalna do grubości zgorzeliny i opisuje się w postaci parabolicznego prawa utleniania, które można wyrazić następująco [176]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (12)$$

gdzie:

k_p – paraboliczna stała szybkości reakcji [$\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

x – grubość zgorzeliny [μm];

t – czas utleniania [s].

Po scałkowaniu powyższego równania (12) otrzymuje się poniższą zależność pozwalającą w sposób graficzny wyznaczyć paraboliczną stałą szybkości utleniania:

$$x^2 = 2k_p \cdot t + C \quad (13)$$

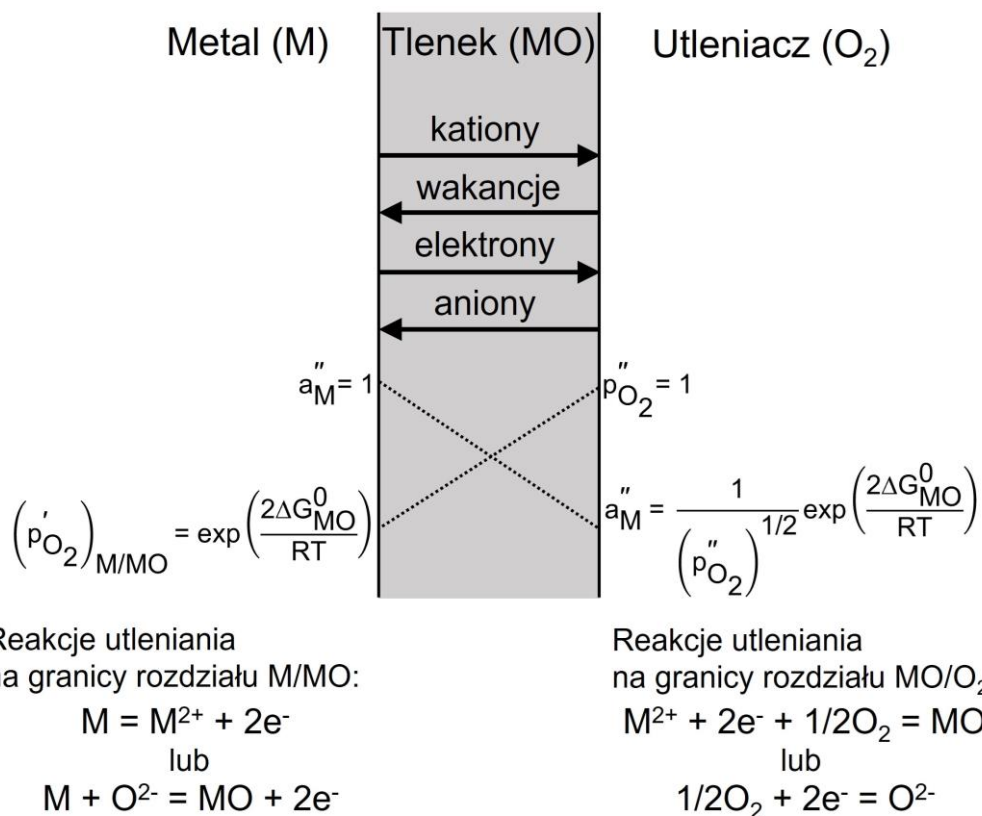
gdzie:

C – stała stanowiąca miarę odstępstwa od parabolicznego przebiegu korozji tlenowej na jej początkowym etapie [μm^2].

Zgodnie z założeniami ww. teorii Wagnera, która znana jest w literaturze przedmiotu pod pełną nazwą jonowo-elektronowej teorii Wagnera [175] dyfuzja reagentów przez zwartą zgorzelinę musi przebiegać w warunkach niezmiennej w czasie różnicy stężeń defektów sieciowych, którego źródłem jest gradient potencjału chemicznego utleniacza. Zakłada się przy tym, że na granicach rozdziału metal/zgorzelina i zgorzelina/utleniacz istnieje stan odpowiadający równowadze termodynamicznej. Schemat mechanizmu tworzenia się zgorzeliny MO na metalu M wg ww. teorii został przedstawiony na Rys. 21.

Zgodnie z powyższym modelem transport materii przez zwartą zgorzelinę może odbywać się na cztery różne sposoby. Pierwszy z nich to dordzeniowa dyfuzja polegająca na równoczesnej migracji przez defekty punktowe jonów metalu oraz równoważnej liczby elektronów w kierunku granicy rozdziału zgorzelina/utleniacz. Kolejny sposób obejmuje dyfuzję dordzeniową, która odbywa się wskutek równoczesnej, lecz przeciwnie skierowanej migracji przez defekty punktowe jonów utleniacza do granicy rozdziału metal/zgorzelina oraz elektronów do granicy rozdziału zgorzelina/utleniacz. Transport materii wg trzeciego sposobu odbywa się wskutek równoczesnej i przeciwnie skierowanej migracji jonów metalu, utleniacza

i elektronów. Ostatni wariant uwzględnia możliwość migracji jednego lub obu reagentów w formie jonów lub atomów oraz cząsteczek wzdłuż granic ziaren zwartej zgorzeliny.



Sumaryczne równanie reakcji utleniania: $M + 1/2O_2 = MO$; ΔG_{MO}^0

Rys. 21. Schematyczna ilustracja modelu wzrostu zgorzeliny MO na metalu M zgodnie z założeniami jonowo-elektronowej teorii Wagnera [175].

Z równania (13) wynika, że szybkość procesu utleniania powinna systematycznie maleć wraz ze wzrostem grubości zgorzeliny. Możliwe jest jednak zaobserwowanie na pewnym etapie utleniania zmiany w przebiegu krzywych procesu korozji stali ferrytycznej, np. z parabolicznego na liniowy przebieg, którego widocznym objawem jest ponowny wzrost szybkości utleniania. Taka sytuacja może wystąpić na przykład wskutek odpadania fragmentów zgorzeliny od podłoża, które zostaje wówczas odsłonięte. Wówczas o szybkości korozji tlenowej w tym fragmencie stali decyduje reakcja chemiczna na granicy rozdziału stal/utleniacz, która zazwyczaj opisywana jest prawem liniowym. Inną możliwością wystąpienia zmiany mechanizmu utleniania stali ferrytycznej jest zjawisko parowania chromu z powierzchni zgorzeliny Cr₂O₃. Można to wyjaśnić w następujący sposób; w początkowym etapie utleniania stali ferrytycznej szybkość wzrostu zgorzeliny jest duża i przewyższa znacznie szybkość jej parowania, w związku z czym obserwuje się przebieg paraboliczny. W miarę zwiększania grubości zgorzeliny szybkość jej narastania maleje, podczas gdy szybkość

parowania jest stała. Po upływie pewnego czasu dochodzi więc do ustalenia się stanu stacjonarnego, w którym grubość parującej zgorzeliny zachowuje wartość stałą, co objawia się liniowym przebiegiem procesu utleniania. Zatem w tej sytuacji zgorzelina (w wyniku przewagi ubytku masy nad szybkością jej wzrostu) przestaje odgrywać rolę ochronnej warstwy przed działaniem agresywnego środowiska.

Wpływ na ww. zjawiska wywiera zawartość Cr w stali ferrytycznej oraz czynniki środowiskowe, obejmujące m.in. ciśnienie parcjalne tlenu, zawartość pary wodnej i temperaturę. Warto wspomnieć, że odpryskiwanie zgorzeliny od powierzchni stali ferrytycznej zależy od temperatury i tak np. w przypadku stali gatunku AISI 441 nasila się ono temperaturze 600°C [177]. Spowodowane jest to zubożeniem stężenia chromu w warstwie przypowierzchniowej stali, co z kolei prowadzi do wydzielania się tlenków na bazie żelaza. Okazało się także, że wilgotne środowisko reakcyjne zawierające parę wodną sprzyjają zjawisku odpryskiwania warstwy pasywacyjnej.

Wzrost ochronnej zgorzeliny zbudowanej z Cr_2O_3 na powierzchni stali ferrytycznej zazwyczaj przebiega wg dwóch mechanizmów. Pierwszy z nich polega na tym, że jeśli dyfuzję reagentów determinuje transport anionów tlenowych w kierunku granicy rozdziału stal/zgorzelina, wówczas zgorzelina tlenkowa będzie narastała wzdłuż tej granicy, co w konsekwencji przyczyni się do poprawy jej przyczepności do rdzenia metalicznego. Z kolei w drugim przypadku, przy dominacji dyfuzji kationów metali w kierunku granicy rozdziału zgorzelina/utleniacz wzrost warstwy ochronnej nastąpi w miejscu zewnętrznej części jej powierzchni, co będzie skutkowało tworzeniem się porów na granicy rozdziału stal/zgorzelina, które ułatwią odpadanie fragmentów zgorzeliny. Dla przykładu, w atmosferze suchego powietrza, wzrost zgorzeliny na stali ferrytycznej jest determinowany przez dyfuzję Cr i Fe do powierzchni zgorzeliny, natomiast w środowisku wilgotnego powietrza utlenianie odbywa się dzięki dyfuzji wodorotlenków do granicy rozdziału stal/zgorzelina [178,179].

Kinetyka wzrostu zgorzeliny tlenkowej uzależniona jest od składu stopu, temperatury ekspozycji oraz wartości ciśnienia parcjalnego tlenu. Alnegren i in. [180] przeprowadzili badania odporności na korozję wysokotemperaturową dla czterech komercyjnie dostępnych stali ferrytycznych, do których należą: Sanergy HT, Crofer 22 H, E-Brite oraz ATI 441HP w warunkach ciśnienia parcjalnego tlenu w zakresie od 10^{-4} do 1 atm w temperaturze 850°C przez 500 godz. Z badań tych wynika, że szybkość utleniania każdego gatunku stali jest zasadniczo niezależna od wartości ciśnienia parcjalnego tlenu. Okazało się jednak, że zmiana ciśnienia utleniacza wywiera istotny wpływ na mikrostrukturę produktów utleniania, składającą się z wewnętrznej warstwy zbudowanej z Cr_2O_3 oraz zewnętrznej warstwy spinelu o składzie

MnCr_2O_4 . Rozmiary ziaren zgorzeliny były drobniejsze, gdy proces utleniania prowadzono w warunkach niższej prężności tlenu w środowisku reakcyjnym. Kolejną konsekwencją obniżenia ciśnienia parcjalego tlenu jest pogorszenie przyczepności zgorzeliny do podłoża stalowego, szczególnie widoczne w przypadku zgorzelin utworzonych na powierzchni stali E-Brite oraz 441HP, które w składzie nie zawierają pierwiastków aktywnych. Natomiast obecność w stalach gatunku Crofer 22 H i Sanergy HT pierwiastków aktywnych w postaci Zr i La wydatnie poprawia przyczepność zgorzeliny do ich powierzchni. W kolejnej pracy Alnegren i in. [181] poddając utlenianiu te same gatunki stali ferrytycznej w analogicznej temperaturze i czasie jak we wcześniejszej pracy, lecz w atmosferze mieszaniny $\text{Ar}/34\%\text{H}_2\text{O}/3\%\text{H}_2$ stwierdzili, że najmniejszą odporność na utlenianie ww. warunkach wykazuje stal 441HP, zawierająca najmniejszą zawartość Cr na poziomie ok. 18% wag. w porównaniu do pozostałych gatunków stali ferrytycznych, w których ilość Cr wynosi powyżej 21% wag.

W wyniku przeprowadzonej analizy porównawczej różnych gatunków stali ferrytycznych poddanych korozji tlenowej w warunkach pracy urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC można zauważyć, że stale o niskiej zawartości chromu $< 20\%$ charakteryzują się wyjątkowo słabą odpornością na utlenianie. Efekt ten potęguje brak w ich składzie dodatków stopowych w postaci pierwiastków aktywnych. Oznacza to, że niskochromowe stale ferrytyczne nie są dobrymi kandydatami na stalowe interkonektory urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. Wyjściem z tej sytuacji jest zastosowanie modyfikacji powierzchniowej omawianych niskochromowych stali drogą nakładania na ich powierzchnie tlenkowych powłok ochronno-przewodzących, które mogą w sposób istotny poprawić ich odporność korozyjną. Takie rozwiązanie staje się niezwykle atrakcyjne ze względów ekonomicznych, gdyż komercyjnie dostępne niskochromowe stale ferrytyczne, jak np. stal gatunku Nirosta 4016/1.4016 produkcji niemieckiej (Thyssen Krupp VDM GmbH) są znacznie tańsze w porównaniu do wysokochromowych stali ferrytycznych, jak np. stal gatunku Crofer 22 APU pochodząca od tego samego producenta.

3. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

Odnosząc się do informacji zawartych we wstępie niniejszej rozprawy doktorskiej, należy wspomnieć o rosnącym w ostatnich latach zainteresowaniu wielu gałęzi gospodarki oraz przemysłu zielonym wodorem jako ekologicznej alternatywy dla paliw kopalnych. Stwarza to potrzebę opracowywania i rozwoju nowych technologii wodorowych związanych z jego otrzymywaniem, magazynowaniem oraz wykorzystaniem.

Analiza danych literaturowych wskazuje na szereg możliwości skutecznego zastosowania technologii stałotlenkowych elektrolizerów SOEC oraz ogniw paliwowych SOFC w gospodarce wodorowej. Jednocześnie wskazuje na problemy wynikające z warunków pracy tych urządzeń w temperaturach powyżej 800°C, jakie muszą być rozwiązane przed ich pełną komercjalizacją. Jednym z istotnych wyzwań, z jakim mierzą się obecnie naukowcy, to przeciwdziałanie korozji tlenowej, na którą w głównej mierze narażone są interkonektory wykonane z wysokochromowej stali ferrytycznej. Stosowane są one przede wszystkim w konstrukcji elektrolizerów SOEC oraz ogniw paliwowych SOFC. Perspektywnym sposobem spowolnienia skutków wynikających z zachodzenia zjawiska korozji tlenowej jest modyfikacja powierzchniowa stalowych interkonektorów poprzez naniesienie powłoki ochronno-przewodzącej. Zastosowanie tego typu powłok z łatwo dostępnych związków może stworzyć szansę na wykorzystanie tańszych stali niskochromowych w roli interkonektorów i w konsekwencji obniżenie kosztów wytwarzania stosów urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. W literaturze przedmiotu pojawia się coraz więcej informacji na temat badań w zakresie opracowania potencjalnych materiałów elektrodowych oraz elektrolitowych, które wykazują pożądane właściwości fizykochemiczne już w zakresie 650÷800°C, czyli tzw. zakresie średniotemperaturowym. Takimi materiałami są np.: spinel $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (CM) cechujący się najwyższym przewodnictwem elektrycznym wśród badanych do tej pory spineli ($>200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) oraz perowskit o składzie $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF), którego wartość przewodnictwa jest wyższa w stosunku do wspomnianego spinelu, gdyż wynosi aż $580 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Wychodząc naprzeciw wyzwaniom stawianym obecnie stalowym interkonektorom, aktualnie prowadzonym badaniom ukierunkowanym na obniżenie temperatury pracy urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC oraz biorąc pod uwagę obiecujące właściwości dwóch ww. materiałów tlenkowych, w niniejszej rozprawie doktorskiej zdecydowano zrealizować następujące cele:

- ***Opracowanie i charakterystyka fizykochemiczna nowych materiałów kompozytowych na bazie spinelu CM oraz perowskitu LNF.***

- *Analiza wpływu domieszkowania niklem lub żelazem spinelu CM na jego właściwości fizykochemiczne.*
- *Weryfikacja uzyskanych materiałów w roli powłok ochronno-przewodzących na niskochromowej stali ferrytycznej otrzymanych po optymalizacji procesu elektroforetycznego osadzania oraz dwuetapowej obróbki termicznej.*

W oparciu o dane literaturowe oraz wytyczone cele postawione w niniejszej pracy sformułowano następujące tezy badawcze:

- *Wprowadzenie do spinelu CM dodatku w postaci perowskitu LNF z utworzeniem materiału kompozytowego CM/LNF poprawia jego właściwości fizykochemiczne.*
- *Wprowadzenie do spinelu CM domieszek w postaci Ni lub Fe prowadzi do poprawy jego właściwości fizykochemicznych.*
- *Modyfikacja powierzchniowa niskochromowej stali ferrytycznej w postaci powłoki kompozytowej CM/LNF poprawia właściwości korozyjne i/lub elektryczne wytworzonych materiałów interkonektorowych dla technologii SOEC/SOFC.*
- *Modyfikacja powierzchniowa niskochromowej stali ferrytycznej w postaci powłoki na bazie spinelu CM domieszkowanego Ni lub Fe poprawia właściwości korozyjne i/lub elektryczne wytworzonych materiałów interkonektorowych dla technologii SOEC/SOFC.*

Do realizacji założonych celów badawczych oraz weryfikacji sformułowanych tez badawczych zaproponowano następujący zakres prac badawczych:

1. Opracowanie metody preparatyki proszków o strukturze czystego spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (CM) oraz poddanego domieszkowaniu Ni lub Fe oraz proszku o strukturze perowskitu $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF) w celu wytworzenia materiałów kompozytowych o różnej zawartości LNF.
2. Ocena wpływu dodatku perowskitu LNF do osnowy na bazie spinelu CM oraz analiza wpływu wprowadzenia do wyjściowego spinelu domieszek w postaci Ni lub Fe na jego na strukturę, morfologię, skład chemiczny oraz przewodnictwo elektryczne.
3. Optymalizacja procesu elektroforetycznego osadzania spinelu CM wraz z doбором warunków dwuetapowej obróbki termicznej powłok otrzymanych po osadzeniu na powierzchni niskochromowej stali ferrytycznej.
4. Długoczasowe badania kinetyki utleniania wybranych układów warstwowych stal ferrytyczna/powłoka ceramiczna w warunkach cyklicznego utlenienia oraz analiza *ex-situ* badanych próbek.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Przygotowanie materiałów do badań

4.1.1. Synteza proszków na powłoki ceramiczne

W celu otrzymania kompozytowego materiału $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (CM/LNF) z przeznaczeniem na powłoki ceramiczne do modyfikacji powierzchniowej niskochromowych stali ferrytycznych konieczna była synteza poszczególnych jej składników przy użyciu odpowiednich metod chemii mokrej zarówno dla spinelu CM, jak i perowskitu LNF. Wszystkie wykorzystane metody preparatyki proszków w toku realizacji niniejszej pracy zostały opisane w kolejnych sekcjach tego podrozdziału.

Drugim badanym sposobem poprawy właściwości fizykochemicznych wyjściowego materiału spinelowego o składzie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ określanego dalej w pracy jako „czysty” z zamiarem wykorzystania go w charakterze powłoki ochronno-przewodzącej była próba jego domieszkowania kationami metali Ni lub Fe. W tym celu do syntezy domieszkowanych spineli z układu Cu-Mn-(Ni/Fe)-O wytypowano jedną z metod otrzymywania wykorzystaną do preparatyki czystego spinelu CM.

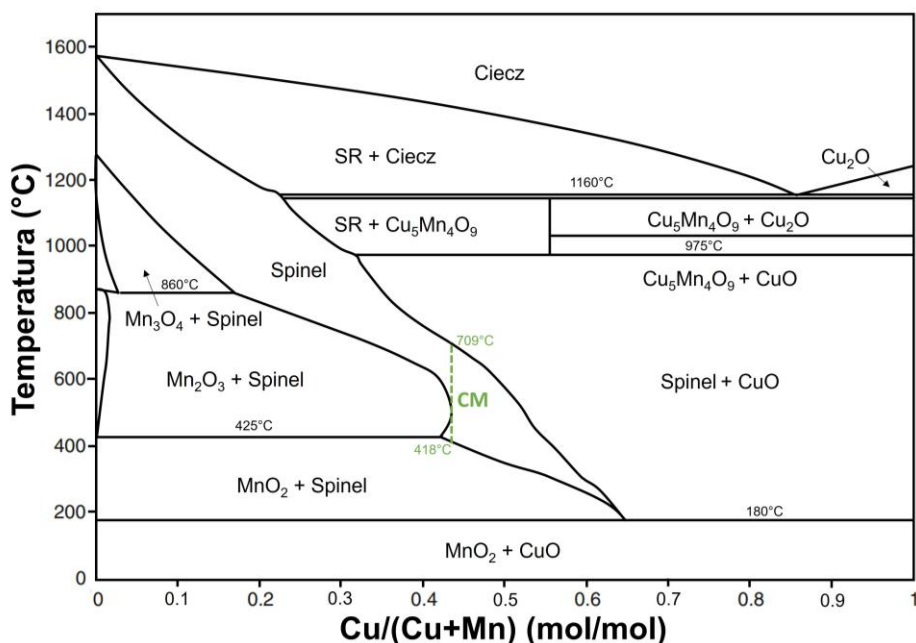
Do syntezy wszystkich układów tlenkowych użyto następujących substratów wyjściowych:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA-ALDRICH, cz.d.a)
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA-ALDRICH, cz.d.a);
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA-ALDRICH, cz.d.a);
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA-ALDRICH, cz.d.a);
- La_2O_3 (ALDRICH, cz.d.a);
- kwas wersenowy EDTA (ALDRICH, cz.d.a);
- kwas cytrynowy (POCH, cz.d.a);
- amoniak r-r 25% (WARCHEM, cz.d.a).

4.1.1.1. Synteza spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ przy użyciu metod chemii mokrej

Otrzymanie praktycznie jednofazowych spineli z układu Cu-Mn-O o składzie nominalnym $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ jest dużym wyzwaniem technologicznym. Często podczas syntezy spineli miedziowo-manganowych tworzą się poboczne fazy w postaci tlenku miedzi lub tlenków manganu, w szczególności przy wykorzystaniu metod reakcji w fazie stałej [182]. Wiąże się to z faktem, że układzie Cu-Mn-O istnieje dość wąski zakres występowania czystej

fazy spinelowej o pożądanym składzie. Zgodnie z interpretacją wycinka diagramu fazowego CuO-MnO₂, który pokazano na Rys. 22, dla 800°C regularną fazę spinelu obserwuje się w zakresie $0,75 \leq x \leq 1,15$ dla Cu_xMn_{3-x}O.



Rys. 22. Diagram fazowy układu CuO-MnO₂ [183].

(SR – struktura regularna; CM – spinel o składzie Cu_{1,3}Mn_{1,7}O₄)

Z analizy tego diagramu można wnioskować o zajściu ewentualnej zmiany składu materiału w kierunku mieszaniny dwufazowej, zawierającej fazę spinelową oraz CuO wraz ze wzrostem w nim udziału tlenku miedzi, z kolei przy jego spadku zazwyczaj obserwuje się zmianę składu materiału w stronę mieszaniny dwufazowej zawierającej spinel oraz Mn₂O₃.

Biorąc pod uwagę powyższe, w celu uzyskania jednofazowego spinelu CM o pożądanym składzie nominalnym w niniejszej pracy wytypowano cztery potencjalne sposoby preparatyki proszków przy wykorzystaniu metod chemii mokrej:

- Metoda „EDTA gel processes”

W pierwszym kroku do zlewki dodano uprzednio odważone w odpowiednim stosunku molowym azotany miedzi oraz manganu, które rozpuszczano w wodzie dejonizowanej. Następnie do mieszaniny wprowadzano 0,1 M kwas wersenowy EDTA, pełniący rolę czynnika kompleksującego kationy metali w roztworze wodnym. Stosunek molowy EDTA do kationów metali wynosił 1,1:1, zaś pH uzyskanego roztworu ustalono na poziomie ~8 poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości 25% wodnego roztworu amoniaku.

Podczas tego etapu syntezy w roztworze zachodzi reakcja pomiędzy kationami metali a kwasem EDTA, która prowadzi do utworzenia stabilnych kompleksów, zgodnie z niżej podanymi równaniami reakcji chemicznych:



gdzie: $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ lub Mn^{2+} .

Z przebiegu powyższej reakcji (14) widać, że wprowadzenie roztworu amoniaku do mieszaniny zawierającej kationy metali Cu^{2+} i Mn^{2+} oraz kwas wersenowy EDTA wpływa na przyspieszenie dysocjacji tego kwasu na jony kompleksowe EDTA^{4-} , które są zdolne do tworzenia z kationami metali trwałych rozpuszczalnych w wodzie związków kompleksowych, co ilustruje równanie (15).

Po etapie kompleksowania roztwór mieszano i jednocześnie podgrzewano na mieszadle magnetycznym do chwili odparowania nadmiarowej wody i uzyskania żelowej postaci prekursora. Tak uzyskany żel w dalszym ciągu podgrzewano do całkowitego usunięcia wody i wstępnego zwęglenia prekursora spinelowego. Otrzymany w ten sposób ciemnobrunatny proszek został poddany zabiegowi kalcynacji w piecu komorowym w powietrzu w trzech różnych temperaturach, tj. 650, 700 oraz 750°C przez 5 godz.

- Metoda cytrynianowa

W pierwszym kroku do zlewki odważono w odpowiednim stosunku molowym azotany miedzi oraz manganu, które rozpuszczono przez dodanie do nich wody dejonizowanej. Następnie do mieszaniny kationów wprowadzono kwas cytrynowy jako czynnik kompleksujący. Stosunek molowy kwasu cytrynowego do kationów metali wynosił 2:1. W kolejnym kroku po etapie kompleksowania roztwór mieszano i podgrzewano na mieszadle magnetycznym do momentu odparowania nadmiarowej wody i uzyskania żelowego prekursora. Tak uzyskany żel w dalszym ciągu podgrzewano się do całkowitej eliminacji wody i wstępnego zwęglenia prekursora spinelowego. Otrzymany w ten sposób jasnobrunatny proszek poddano kalcynacji w piecu komorowym w powietrzu w trzech temperaturach, tj. 650, 700 oraz 750°C przez 5 godz.

- Metoda Pechiniego

Do zlewki wprowadzono uprzednio odważone w odpowiednim stosunku molowym azotany miedzi oraz manganu, które rozpuszczono przez dodanie do nich wody dejonizowanej. W następnej kolejności dodawano zarówno kwas cytrynowy jaki i glikol etylenowy. Pierwszy z pełnił funkcję czynnika kompleksującego kationy metali, natomiast drugi wspomagał

łączenie powstałych kompleksów przez estryfikację z utworzeniem żelu [184]. Stosunek molowy kwasu cytrynowego, glikolu etylowego oraz kationów metali wynosił odpowiednio 1:4:1. W kolejnym kroku po etapie żelowania roztwór równocześnie mieszano i podgrzewano na mieszadle magnetycznym do chwili odparowania z niego nadmiarowej wody i uzyskania gęstego żelowego prekursora. Tak uzyskany żel nadal podgrzewano do całkowitej eliminacji wody i wstępnego zwęglenia prekursora spinelowego. Otrzymany w ten sposób brunatny proszek został poddany kalcynacji w piecu komorowym w atmosferze powietrza w temperaturach: 650, 700 i 750°C przez 5 godz.

- Współstrącanie

W początkowym etapie syntezy przygotowano mieszaninę soli drogą odważenia w odpowiednim stosunku molowym azotanów miedzi oraz manganu, które następnie rozpuszczano w zlewce wypełnionej wodą dejonizowaną. Następnie otrzymany roztwór umieszczano w sonikatorze i kroplami wprowadzano do niego 2 M roztwór NaOH. Sonikator pracował w trybie interwałowym 10 s pracy i 10 s przerwy. NaOH dodawano, aż do całkowitego wytrącenia się bezpostaciowego żelu i osiągnięcia pH na poziomie 11÷12. Po procesie sedymentacji żelowego produktu drogą dekantacji następował zabieg usuwania nadmiaru jonów OH⁻ z roztworu. Po czym pozostały żel w zlewce przemywano wodą dejonizowaną. Cały proces powtarzano do chwili, aż zlewany z nad osadu roztwór przyjmie odczyn obojętny (pH=7). Wilgotny osad poddano suszeniu w 90°C aż do całkowitego odparowania wody. Otrzymany w powyższy sposób ciemnobrązowy proszek kalcynowano w piecu komorowym w powietrzu w trzech różnych temperaturach, tj. 650, 700 oraz 750°C przez 5 godz.

4.1.1.2. Synteza perowskitu LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ przy użyciu metody cytrynianowej

Tlenek o składzie LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃, który stanowi składnik materiału kompozytowego CM/LNF został otrzymany metodą cytrynianową. W pierwszym kroku przygotowano mieszaninę roztworów, zawierających jony Ni²⁺, Fe²⁺ oraz La³⁺ w odpowiednim stosunku molowym przez rozpuszczenie odważonych ilości azotanu niklu i azotanu żelaza w wodzie dejonizowanej oraz przez rozpuszczenie naważki tlenku lantanu w kwasie azotowym. Tlenek La₂O₃ przed syntezą poddano wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 5 godz. w powietrzu w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Przygotowaną mieszaninę kationów metali wprowadzano następnie do zlewki, zawierającej uprzednio rozpuszczony kwas cytrynowy w wodzie dejonizowanej. Stosunek molowy kationów metali do kwasu cytrynowego w przygotowanym roztworze wynosił 1:2. Dalszą czynnością związaną z syntezą proszku LNF

była homogenizacja otrzymanego roztworu przy użyciu mieszadła magnetycznego w podwyższonej temperaturze, wynoszącej $\sim 80^{\circ}\text{C}$ przez 5 godz., po czym całość umieszczano w suszarce i wygrzewano w 100°C aż do całkowitego odparowania rozpuszczalników. Kolejnym zabiegiem było zwęglenie uzyskanego prekursora, które prowadzono w temperaturze 180°C przez 12 godz. Po czym uzyskany proszek poddano końcowej obróbce termicznej w piecu komorowym w różnych temperaturach, wynoszących 1100, 1200, 1300 oraz 1400°C w powietrzu przez 5 godz. w celu uzyskania jednofazowego materiału LNF.

4.1.1.3. Synteza spineli na bazie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanych Ni lub Fe przy użyciu metody „EDTA gel processes”

Do otrzymania serii proszków o składzie $\text{Cu}_{1,3-x}\text{Mn}_{1,7}(\text{Fe/Ni})_x\text{O}_4$, gdzie $x = 0,1$ i $0,3$ wykorzystano metodę „EDTA gel processes”. W pierwszym etapie syntezy przygotowano cztery mieszaniny, składające się z azotanów metali Cu, Mn, Fe lub Ni odważonych w odpowiednich stosunkach molowych zależnych od syntezowanego składu stechiometrycznego, które następnie rozpuszczano w zlewce wypełnionej wodą dejonizowaną. Następnie do tak przygotowanych roztworów dodano 0,1 M kwas wersenowy EDTA, pełniący rolę czynnika kompleksującego kationy metali. Stosunek molowy EDTA do kationów metali wynosił 1,1:1, zaś pH uzyskanych roztworów było takie same, które ustalono na poziomie ~ 8 po wprowadzeniu odpowiedniej ilości 25% wodnego roztworu amoniaku.

Podczas omawianego etapu syntezy w otrzymanych roztworach przebiegała reakcja kationów metali Cu, Mn, Fe i Ni z udziałem kwasu wersenowego EDTA, której rezultatem jest utworzenie szeregu stabilnych związków kompleksowych, zgodnie z wcześniej omówionymi równaniami (14) i (15) a także podanymi poniżej:



Z przebiegu reakcji (12) widać, że wprowadzenie roztworu amoniaku do mieszaniny zawierającej odpowiednie kationy metali oraz kwas EDTA, wpływa na przyspieszenie dysocjacji tego kwasu na jony kompleksowe EDTA^{4-} . Jony te tworzą z pozostałymi kationami trwale rozpuszczalne w wodzie kompleksy, zgodnie z przedstawionym zapisem równań reakcji (13) oraz (14).

Po etapie kompleksowania otrzymane roztwory mieszano i podgrzewano na mieszadle magnetycznym do czasu odparowania nadmiarowej wody i uzyskania żelowych prekursorów, które zostały poddane dalszemu wygrzewaniu w celu całkowitego usunięcia wody

i wstępnego zwęglenia. Otrzymane w powyższy sposób ciemnobrunatne proszki poddano zabiegowi kalcynacji w piecu komorowym w powietrzu w temperaturze 750°C przez 5 godz.

Wykorzystując opisaną metodę syntezy otrzymano w ten sposób cztery następujące składy spineli na bazie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanego Ni lub Fe:

- $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$ – oznaczane jako CM01Ni;
- $\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ – oznaczane jako CM03Ni;
- $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ – oznaczane jako CM01Fe;
- $\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_4$ – oznaczane jako CM03Fe.

4.1.2. Przygotowanie materiałów kompozytowych $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

Do przygotowania materiałów kompozytowych z układu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (spinel/perowskit) wykorzystano proszek $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ otrzymany metodą „EDTA gel processes” oraz proszek $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ preparowany metodą cytrynianową. Poniżej zostały zestawione pełne składy dwuskładnikowych materiałów kompozytowych, które przygotowano w celu określenia wpływu dodatku fazy perowskitu do osnowy spinelowej na ich właściwości fizykochemiczne:

- 95% wag. $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ + 5% wag. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ – oznaczone jako CM5LNF;
- 90% wag. $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ + 10% wag. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ – oznaczone jako CM10LNF;
- 85% wag. $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ + 15% wag. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ – oznaczone jako CM15LNF;
- 80% wag. $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ + 20% wag. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ – oznaczone jako CM20LNF;
- 70% wag. $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ + 30% wag. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ – oznaczone jako CM30LNF;
- 60% wag. $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ + 40% wag. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ – oznaczone jako CM40LNF;
- 50% wag. $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ + 50% wag. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ – oznaczone jako CM50LNF.

Skład każdego kompozytu w dalszej części pracy został przedstawiany przy użyciu oznaczenia CMxLNF, gdzie CM – oznacza spinel $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$, LNF – oznacza perowskit $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, natomiast x oznacza udział masowy fazy perowskitu w kompozycie.

4.1.3. Przygotowanie spieków ceramicznych

Wytworzone proszki o składach $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ i $\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_4$ po kalcynacji, a także proszki $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ pochodzące z niekalcynowanego prekursora oraz przygotowane uprzednio dwuskładnikowe mieszaniny proszków wyjściowych dla kompozytów $(100-x)\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/x\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, gdzie: x = 5, 10, 15, 20, 30, 40 i 50% wag. zostały zmielone i poddane homogenizacji przy pomocy wysokoenergetycznego młyna kulowego typu shaker (SPEX 8000 Mixer/Mill). Proces

mielenia trwał 30 min i był prowadzony w komorze wykonanej z cyrkonii w środowisku izopropanolu (Chempur cz.d.a.). Jako mielników użyto kulek cyrkonowych w stosunku masowym do proszku równym 10:1. Otrzymane w powyższy sposób zawiesiny wysuszono w suszarce w 80°C do całkowitego odparowania rozpuszczalnika.

W kolejnym etapie zmielone proszki poddano granulacji w młynku agatowym wprowadzając do niego 2% roztwór alkoholu winylowego w ilości dwie krople roztworu na 0,5 g proszku. Ze zgranulowanego proszku uformowano następnie serie wyprasek, stosując metodę prasowania jednoosiowego pod naciskiem 50 MPa. Każda wypraska miała kształt cylindrycznego dysku o średnicy 10 mm i masie ok. 0,5 g.

Uzyskano w ten sposób dwie serie próbek złożone z materiałów kompozytowych oraz spineli z układu Cu-Mn-(Ni/Fe)-O. Każda seria próbek zawierała również wypraski z czystego spinelu CM jako próbki odniesienia. Serię obejmującą materiały kompozytowe spiekano swobodnie w temperaturze 1000°C przez 2 godz., natomiast serię złożoną ze spineli z dodatkiem Ni i Fe spiekano w temperaturze 950°C również przez 2 godz. Seria wyprasek kompozytowych dodatkowo zawierała wypraski z czystego perowskitu LNF, które zostały poddane spiekaniu swobodnemu przez 4 godz. wyższej w temperaturze, wynoszącej 1300°C, w celu uzyskania pożądanej fazy. Wszystkie ww. serie wyprasek poddano obróbce termicznej w piecu komorowym w atmosferze powietrza z szybkością grzania oraz chłodzenia wynoszącą, odpowiednio 6,5 i 3,5 °C·min⁻¹. Dobór warunków obróbki termicznej dla każdego materiału został ustalony na podstawie wyników badań kinetyki skurczu pastylek przeprowadzonych z użyciem metody dylatometrycznej.

4.1.4. Przygotowanie podłoży ze stali ferrytycznej

Jako podłoże stalowe do badań wytypowano komercyjnie dostępną żaroodporną stal ferrytyczną Nirosta 4016/1.4016 wyprodukowaną przez niemiecką firmę Thyssen Krupp VDM GmbH. Stal ta zawierała mniejszą ilość chromu na poziomie ok. 16% wag. w porównaniu do wysokochromowych stali ferrytycznych, zawierających w składzie ponad 20% wag. Chromu. Przykładem takiej stali ferrytycznej jest Crofer 22 APU, również produkowany przez firmę Thyssen Krupp VDM GmbH, która aktualnie uchodzi za najlepszy materiał interkonektorowy z przeznaczeniem do konstrukcji stosów elektrolizerów SOEC lub ogniw paliwowych SOFC. Jednakże koszty wytwarzania tego gatunku stali są bardzo wysokie. Z tej przyczyny w niniejszej pracy podjęto próbę sprawdzenia przydatności znacznie tańszej niskochromowej stali ferrytycznej jako potencjalnego materiału na stalowe interkonektory. Skład chemiczny stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016 został przedstawiony w Tabeli 7.

Tabela 7. Skład chemiczny stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016 [185].

Skład chemiczny stali Nirosta 4016/1.4016 [% wag.]						
Cr	Fe	C	N	Mn	Si	P
16,2	bal.	0,05	0,04	0,34	0,35	0,02

Próbki z omawianej stali zostały wycięte z arkusza blachy i miały kształt prostopadłościanów o wymiarach: 20×10×1 mm, w przypadku użycia ich do badań kinetyki utleniania oraz 20×20×1 mm dla próbek wykorzystanych do przeprowadzenia testów starzeniowych z udziałem półogniw symetrycznych. W każdej przygotowanej próbce wywiercono otwór o średnicy 2 mm, w celu umieszczenia ich w uchwycie stanowiska do elektroforetycznego osadzania. Tak przygotowane podłoża stalowe szlifowano na papierach ściernych (SiC) o gradacji, odpowiednio 1000 i 2500. Ostatnim etapem przygotowania próbek stalowych było ich odtłuszczenie w acetonie przy zastosowaniu płuczki ultradźwiękowej.

4.2. Metody badań i aparatura pomiarowa

4.2.1. Badania dylatometryczne

Z serii otrzymanych dwuskładnikowych mieszanin kompozytowych CM/LNF, proszków spineli CM czystego i modyfikowanych Ni lub Fe oraz czystego perowskitu LNF przygotowano wypraski w celu wyznaczenia temperatury spiekania tych materiałów przy pomocy badań dylatometrycznych. Do badań tych wykorzystano dylatometr Netzsch DIL 402C z liniowym przetwornikiem przemieszczenia. Po dobraniu odpowiedniej temperatury spiekania dla każdego rodzaju materiału, przy pomocy powyższej aparatury wykonano także badania mające na celu określenie linowego współczynnika rozszerzalności cieplnej (TEC). Badania dylatometryczne wyprasek prowadzono w zakresie temperatur 25÷1050°C przy szybkości grzania 5 °C·min⁻¹, natomiast pomiar linowego współczynnika rozszerzalności cieplnej odbywał się w zakresie temperatur 20÷800°C z szybkością grzania równą 3 °C·min⁻¹. Wszystkie pomiary przebiegały w atmosferze powietrza laboratoryjnego i w układzie pomiarowym wykonanym z polikrystalicznego Al₂O₃.

4.2.2. Badania strukturalne (XRD oraz spektroskopie IR, XANES i Mössbauerowska)

Skład fazowy wszystkich badanych próbek, tj. proszków, spieków oraz produktów utleniania czystej stali, jak i stali modyfikowanej powierzchniowo przeprowadzono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD (z ang. *X-ray Diffraction*). Do badań tych zastosowano dyfraktometr X'Pert Pro PW 3710 firmy Panalytical, wykorzystujący promieniowanie monochromatyczne CuK_α. Do identyfikacji składu fazowego badanych próbek

posłużono się oprogramowaniem komputerowym HighScore Plus w połączeniu ze standardową bazą danych PCPDFWIN v.2.3. W celu określania udziałów masowych i parametrów sieciowych zidentyfikowanych faz przeprowadzono analizę danych XRD metodą Rietvelde.

Do przeprowadzenia badań spektroskopowych w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) w zakresach średniej (MIR) oraz dalekiej podczerwieni (FIR) pod próżnią wykorzystano Spektrometr Bruker Vertex 70v. Zastosowana technika transmisyjna wymagała przygotowania próbki w formie pastylki przez zmieszanie ~1,5 mg badanego proszku z 350 mg KBr (Uvasol®, Merck) w przypadku zakresu MIR oraz ~3 mg badanego materiału z 180 mg PE (Uvasol®, Merck) w przypadku zakresu FIR i na końcu sprasowanie ich, stosując prasę olejową. Czyste pastylki z materiałów KBr i PE zostały użyte do przeprowadzenia, tzw. ślepej próby, odpowiednio dla zakresów MIR i FIR. Przeprowadzono 256 i 512 skanów o rozdzielczości 2 cm^{-1} w zakresach, odpowiednio $4000\div 400\text{ cm}^{-1}$ dla MIR i $400\div 100\text{ cm}^{-1}$ dla FIR. Do rejestracji danych z uzyskanych widm i ich obróbki wykorzystano oprogramowanie OPUS 7.2. Widma MIR były analizowane w zakresie $700\div 400\text{ cm}^{-1}$ ze względu na brak istotnych pasm w pozostałym zakresie. Pozycje poszczególnych pasm określono za pomocą metody „Peak Picking”.

W celu określenia stopnia utleniania metali przejściowych w badanych próbkach wykorzystano jedną z metod spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego, a mianowicie technikę XANES (z ang. *X-ray Absorption Near Edge Structure*). Metoda XANES krawędzi L_3 odzwierciedla przejście elektronów z poziomu podstawowego $2p_{3/2}$ do nieobsadzonego stanu $3d$. Pomiarów wykonano na linii badawczej 04BM PIRX w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS. Linia PIRX wykorzystuje magnes zginający (1,31 T) do generowania fotonów o energii $100\div 2000\text{ eV}$ z rozdzielczością na poziomie $2,5\times 10^{-4}\text{ eV}$ [186]. Do przygotowania próbek wykorzystano uchwyt próbek typu Omicron z taśmą węglową umiejscowioną na górze. Wymiary obszaru wystawionego na działanie wiązki wynosiły $250\times 40\text{ mm}$ (poziomo \times pionowo). Dla metali Mn, Cu, Ni i Fe obserwowano widma krawędzi L_2 i L_3 , które rejestrowano w trybie detekcji całkowitej wydajności elektronowej TEY (z ang. *Total Electron Yield*). Pomiarów te przeprowadzono w temperaturze pokojowej w warunkach ultrawysokiej próżni (UHV). Uzyskane wyniki zostały przetworzone przy użyciu oprogramowania Bessy. Obejmowało to normalizację danych do padającego strumienia fotonów (I_0), a następnie odjęcie linii prostej dopasowanej do obszaru krawędzi wstępnej L_3 , która została podzielona przez funkcję wielomianową dopasowaną do obszaru krawędzi końcowej L_2 . Ostatnim krokiem była normalizacja intensywności do maksymalnej wartości, wynoszącej 1.

Dodatkowo na proszkach mieszanin kompozytowych CM/LNF przeprowadzono pomiary spektroskopii Mössbauerowskiej. Badany materiał proszkowy został osadzony w żywicy epoksydowej z gęstością powierzchniową żelaza równą $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Widmo Mössbauera żelaza 57 zostało zarejestrowane w temperaturze 22°C w geometrii transmisyjnej z użyciem standardowego spektrometru ze źródłem $^{57}\text{Co/Rh}$ o energii $14,4 \text{ keV}$ promieniowania gamma.

4.2.3. Obserwacje morfologiczne i analizy składu chemicznego (SEM-EDS)

Obserwacje mikroskopowe badanych próbek, tj. proszków, przełamów spieków oraz powierzchni i zglądów przekroju poprzecznego układów warstwowych stal/zgorzelina i stal/powłoka przeprowadzono przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (z ang. *Scanning Electron Microscopy*). Obserwacje dla części próbek wykonano na mikroskopie stolikowym SEM Phenom XL firmy Thermo Fisher Scientific wyposażonego w zintegrowany mikroanalizator rentgenowski z dyspersją energii EDS (z ang. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*). Obserwacje dla pozostałych próbek wykonano na mikroskopie SEM Scientific Apreo 2 z zintegrowanym spektrometrem EDS również firmy Thermo Fisher Scientific. Porowatość spieków wyznaczono za pomocą dedykowanego dla mikroskopów SEM oprogramowania Porometric (Thermo Fisher), które opiera się na analizie mikrofotografii SEM. Dla każdej próbki wykonano 25 mikrofotografii SEM o powiększeniu $3000\times$ w różnych obszarach badanych spieków. Porowatość końcową wyznaczono na podstawie średnich porowatości uzyskanych dla każdego z 25 analizowanych obszarów.

4.2.4. Badania reaktywności spieków z Cr_2O_3

W celu wstępnego określenia przydatności badanych materiałów w aspekcie wykorzystania ich do wytwarzania powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory sprawdzono ich reaktywność w formie spieków z udziałem sproszkowanego tlenku chromu. Wybrane spieki zostały umieszczone w tyglu alundowym wypełnionym proszkiem Cr_2O_3 i całkowicie nim pokryte. Następnie eksperyment reaktywności spieków z proszkiem tlenku chromu był prowadzony w piecu komorowym w powietrzu w temperaturze 800°C przez 150 godz. Po tym czasie wykonano porównawcze badania strukturalne i mikrostrukturalne próbek wygrzewanych w obecności chromu oraz próbek referencyjnych poddanych wygrzewaniu bez udziału Cr_2O_3 .

4.2.5. Optymalizacja procesu elektroforetycznego osadzania powłok

Do naniesienia powłok ceramicznych z wytworzonych serii materiałów tlenkowych na stalowe podłoże wykorzystano metodę elektroforetycznego osadzania (EPD) połączoną

z późniejszą dwuetapową obróbką termiczną. Przed przystąpieniem do osadzania tych próbek na potrzeby wykonania eksperymentów związanych z długoczasowymi badaniami kinetyki utleniania, została przeprowadzona optymalizacja parametrów związanych z procesem EPD.

Optymalizację przeprowadzano z wykorzystaniem proszku z czystego spinelu CM, który na potrzeby procesu EPD poddano mieleniu w komorze teflonowej przy pomocy młyna planetarnego (PM100, Retsh) przez 30 godz. z prędkością 250 obr./min i zmianą kierunku rotacji co 1 godz. Wypełnienie komory stanowił proszek ceramiczny, mielniki cyrkonowe oraz izopropanol (Chempur, 99,7%), które były dodane w stosunku objętościowym, odpowiednio 1:1:2. Po zabiegu mielenia proszek został wysuszony w suszarce laboratoryjnej w 70°C w celu całkowitego odparowania rozpuszczalnika, a następnie wygrzany w piecu rurowym w temperaturze 550°C przez 4 godz. w celu usunięcia zanieczyszczeń w postaci teflonu pochodzącego od materiału komory.

Pierwszym etapem związanym z optymalizacją procesu elektroforetycznego osadzania był dobór odpowiednich parametrów zawiesiny, tj. rodzaju rozpuszczalnika oraz ilości użytego dyspersanta. Testowanymi rozpuszczalnikami były aceton (Chemland, 99,8%), etanol (Chempur 99,8%), izopropanol (Chempur 99,7%) oraz ich dwuskładnikowe mieszaniny. Natomiast w roli dyspersanta wykorzystano krystaliczny jod (Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$). W Tabeli 8 zestawiono parametry przygotowanych do testowania zawiesin w procesie EPD, obejmujące rodzaj i ilość użytych rozpuszczalników oraz stężenie dyspersanta I₂.

Tabela 8. Zestaw parametrów zawiesin do przeprowadzenia testów w procesie EPD.

Parametry zawiesiny				
Koncentracja [g·L ⁻¹]		Rozpuszczalnik		
Proszek CM	Dyspersant I ₂	Rodzaj	Stosunek objętościowy	Oznaczenie rozpuszczalnika
10	0,5	Aceton	1	ACT100
		Etanol		EOH100
		Izopropanol		IPA100
	1,0	Aceton + Etanol	3:1	ACT75/25EOH
			1:1	ACT50/50EOH
			1:3	ACT25/75EOH
	1,5	Aceton + Izopropanol	3:1	ACT75/25IPA
			1:1	ACT50/50 IPA
			1:3	ACT25/75 IPA
	2,0	Etanol + Izopropanol	3:1	EOH75/25IPA
			1:1	EOH50/50 IPA
			1:3	EOH25/75 IPA
2,5				
2,5				
3,0				
3,5				
4,0				

Wytypowanie odpowiedniego rodzaju rozpuszczalnika i stężenia dyspersanta do dalszych badań optymalizacyjnych oparto na podstawie wyników pomiarów pH zawiesin przy pomocy pH-metru, wyposażonego w specjalną elektrodę (ERH-NS) przeznaczoną do badań roztworów niewodnych oraz pomiarów ich potencjału zeta, mobilności i przewodności przy pomocy aparatury Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical). Wyniki tych pomiarów zostały zaprezentowane w podrozdziale 5.2.1.

Kolejnym etapem związanym z optymalizacją procesu EPD było określenie parametrów osadzania powłoki ceramicznej, tj. czasu i napięcia prądu. Testy przeprowadzono na zawieszynie ACT75/25EOH z dodatkiem $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ jodu, która została wybrana na podstawie badań reologicznych serii zawiesin. W Tabeli 9 zamieszczono parametry procesu osadzania w procesie EPD z udziałem wybranej zawieszyny poddanej testowaniu w szerokim zakresie czasu osadzania i stosowanych napięć prądu.

Tabela 9. Zestaw parametrów osadzania w procesie EPD dla wybranej zawieszyny.

Parametry zawieszyny			Parametry osadzania		
Koncentracja [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]		Oznaczenie rozpuszczalnika	Czas [s]	Napięcie [V]	Gęstość prądu [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Proszek CM	Dyspersant I ₂				
10	2,0	ACT75/25EOH	20	20	10
			40		
			60	40	
			80		
			100	60	
			120		

Procedura przygotowania zawiesin do procesu elektroforetycznego osadzania składała się z następujących etapów:

Etap 1: Przygotowanie wsadu do komory z cyrkonii przez odważenie 1,2 g proszku/mieszanki proszków oraz 12 g mielników cyrkonowych dla uzyskania stosunku masowego mielników do proszku równego 10:1 oraz wprowadzenie etanolu w ilości 10 ml w celu przeprowadzenia mielenia na mokro.

Etap 2: Przeprowadzenie homogenizacji zawieszyny przez 30 min w młynie wysokoenergetycznym (SPEX 8000 Mixer/Mill).

Etap 3: Wprowadzenie do pojemnika PP z zawieszyną jodu w ilości 0,24 g oraz mieszaniny rozpuszczalnika w ilości 20 ml etanolu i 90 ml acetonu.

Etap 4: Przeprowadzenie zabiegu sonikacji zawieszyny w pojemniku PP przy użyciu płuczki ultradźwiękowej przez 10 min i następnie pozostawienie jej na czas 2 godz.

Etap 5: Powtórna sonikacja zawiesiny w otwartym pojemniku PP przez 5 min bezpośrednio przed procesem EPD.

Do oceny parametrów osadzania procesu EPD zostały wykorzystane podłoża ze stali ferrytycznej Niosta 4016/1.4016, które zostały przygotowane wg procedury przedstawionej w podrozdziale 4.1.4. Po umocowaniu stalowej płytki na specjalnym uchwycie zanurzano ją w zawieszynie proszku CM przygotowanej wg ww. procedury. Następnie, proces EPD nanoszenie proszku CM na powierzchni stali przeprowadzono zgodnie z parametrami osadzania podanymi w Tabeli 9. Dla każdego zestawu parametrów czasu i napięcia wykonano trzy próby osadzania dla sprawdzenia powtarzalności procesu EPD. W celu określenia przyrostu osadzonej masy proszku CM na jednostkę powierzchni, każdą badaną próbkę ważono na wadze laboratoryjnej typu Radwag XA 210 z dokładnością $1,0 \times 10^{-5}$ g.

Do weryfikacji wyboru odpowiedniego rodzaju rozpuszczalnika organicznego, który planuje się wykorzystać do przygotowania zawiesin ceramicznych na bazie czystego spinelu CM, przygotowano serię 12 różnych rozpuszczalników, które uprzednio poddano testom parametrów reologicznych w drodze wstępnej optymalizacji. Otrzymane zawiesiny posłużyły do przeprowadzenia testów EPD na podłożu stalowym, stosując parametry osadzania podane w Tabeli 10.

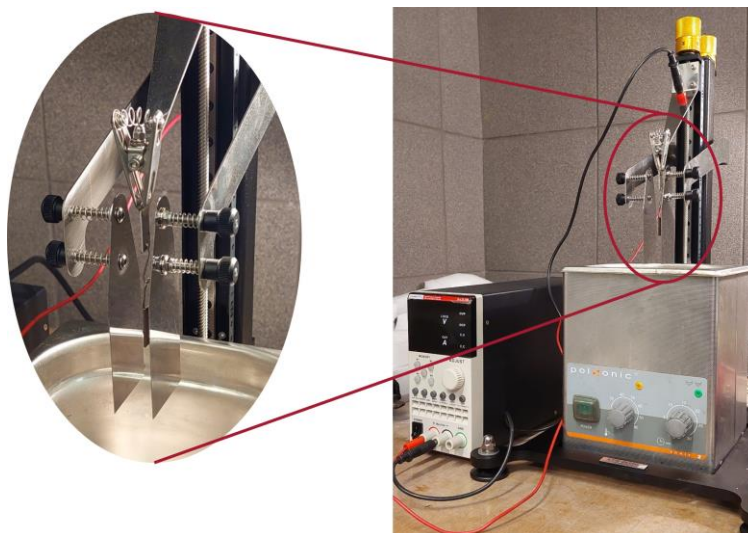
Tabela 10. Parametry osadzania dla różnych rodzajów rozpuszczalników nieorganicznych.

Parametry zawiesiny		Parametry osadzania			
Koncentracja [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]		Oznaczenie rozpuszczalnika	Czas [s]	Napięcie [V]	Gęstość prądu [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]
Proszek CM	Dyspersant I ₂				
10	2,0	ACT100	30	60	10
		EOH100			
		IPA100			
		ACT75/25EOH			
		ACT50/50EOH			
		ACT25/75EOH			
		ACT75/25IPA			
		ACT50/50IPA			
		ACT25/75IPA			
		EOH75/25IPA			
		EOH50/50IPA			
		EOH25/75IPA			

4.2.6. Stanowisko do elektroforetycznego osadzania

Do przygotowania powłok ceramicznych naniesionych na stalowe podłoże metodą elektroforetycznego osadzania (EPD) wykorzystano specjalnie przygotowane do tego celu stanowisko eksperymentalne. Zostało ono przedstawione na Rys. 23, a składało się z następujących elementów:

- stałoprądowego zasilacza typu S-LS-59 DC Power Supply – z możliwością regulacji napięcia do 60 V i natężenia prądu do 15 A;
- statywu do elektroforezy EPS-2x 250 firmy Fine Instruments – wyposażonego w uchwyt mocujący osadzane próbki oraz metalowe przeciwelektrody z możliwością regulacji odległości między nimi a próbką;
- płuczki ultradźwiękowej firmy Polsonic – umieszczano w niej pojemnik PP z zawieszoną osadzaną próbką, którą pomiędzy kolejnymi procesami osadzania wzbudzano przy pomocy ultradźwięków.



Rys. 23. Fotografia stanowiska przeznaczanego do osadzania powłok metodą EPD.

4.2.7. Dobór warunków obróbki termicznej układów warstwowych stal/powłoka na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$

Kolejnym niezwykle ważnym etapem w otrzymywaniu powłok ceramicznych na podłożu stalowym jest optymalizacja warunków procesu obróbki termicznej powłok, którą zazwyczaj prowadzi się dwuetapowo. W tym celu przygotowano serię stalowych podłoży z naniesioną powłoką czystego spinelu CM, korzystając z finalnie dobranych parametrów osadzania powłok, które zamieszczono w Tabeli 11.

Tabela 11. Finalne parametry osadzania EPD dla wszystkich rodzajów materiałów powłokowych badanych w niniejszej pracy.

Parametry zawiesiny			Parametry osadzania		
Koncentracja [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]		Oznaczenie rozpuszczalnika	Czas [s]	Napięcie [V]	Gęstość prądu [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Proszek	Dyspersant I_2				
10	2,0	ACT75/25EOH	60	60	10

W celu uzyskania gęstych powłok ceramicznych po procesie elektroforetycznego osadzania zdecydowano się sprawdzić warunki dwuetapowej obróbki termicznej w kontekście ustalenia jedynie temperatury. Pod uwagę wzięto trzy różne temperatury, obejmujące zarówno pierwszy etap obróbki termicznej zwany redukcją, jak i drugi etap obróbki termicznej, w trakcie którego następuje proces resyntezy materiału powłokowego. Etap redukcji był prowadzony przez 8 godz. w atmosferze mieszaniny gazu Ar-10% obj. H_2 (Ar-10% H_2), natomiast etap resyntezy trwający 6 godz. odbywał się w atmosferze powietrza. Szybkości grzania oraz chłodzenia dla każdego etapu były takie same i wynoszą, odpowiednio 2,2 i 3,0 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Testowane warunki prowadzenia dwuetapowej obróbki termicznej powłok ceramicznych osadzonych na stali ferrytycznej zostały zestawione w kompozycji szachowej w Tabeli 12.

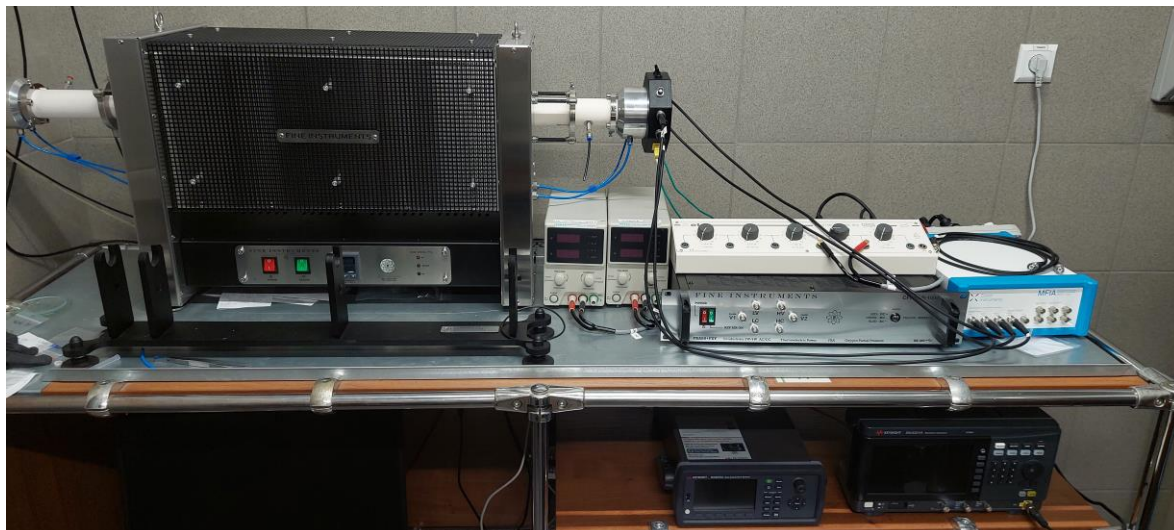
Tabela 12. Zestawienie testowanych warunków dwuetapowej obróbki termicznej powłok osadzonych na stalowym podłożu przedstawione w kompozycji szachowej.

		Redukcja 8 godz. (RED)		
		800 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
Resynteza 6 godz. (RES)	800 $^{\circ}\text{C}$	RED 800 $^{\circ}\text{C}$ + RES 800 $^{\circ}\text{C}$	RED 900 $^{\circ}\text{C}$ + RES 800 $^{\circ}\text{C}$	RED 1000 $^{\circ}\text{C}$ + RES 800 $^{\circ}\text{C}$
	850 $^{\circ}\text{C}$	RED 800 $^{\circ}\text{C}$ + RES 850 $^{\circ}\text{C}$	RED 900 $^{\circ}\text{C}$ + RES 850 $^{\circ}\text{C}$	RED 1000 $^{\circ}\text{C}$ + RES 850 $^{\circ}\text{C}$
	900 $^{\circ}\text{C}$	RED 800 $^{\circ}\text{C}$ + RES 900 $^{\circ}\text{C}$	RED 900 $^{\circ}\text{C}$ + RES 900 $^{\circ}\text{C}$	RED 1000 $^{\circ}\text{C}$ + RES 900 $^{\circ}\text{C}$

4.2.8. Stanowisko do pomiarów rezystancji elektrycznej oraz współczynnika Seebecka

W celu określenia właściwości elektrycznych spieków ceramicznych przeprowadzono pomiary ich rezystancji elektrycznej oraz współczynnika Seebecka. Wykorzystano do tego celu stałoprądową metodę czteropunktową przy użyciu aparatury pomiarowej FRASB-1000 firmy Fine Instruments. W skład tej aparatury wchodziły następujące elementy: piec rurowy TF1200,

sonda pomiarowa SSC-15, falownik 33210A (Keysight Function/Arbitrary), multimetr Keysight 34465A, jednostka kontrolna CFRASB-1000 wyposażona w multiplekser AM16/32B oraz dekada oporowa BR07. Kompletnie oprzyrządowanie urządzenia FRASB-1000 zostało przedstawione na fotografii na Rys. 24.



Rys. 24. Fotografia aparatury pomiarowej FRASB-1000 firmy Fine Instruments.

Próbki do pomiarów miały kształt prostopadłościennych belek o przekroju poprzecznym $\sim 1,5 \times 1,5$ mm i długości ~ 7 mm, które uzyskano przez szlifowanie cylindrycznych spieków papierem ściernym SiC o gradacji 1000. W celu wykonania elektrod do pomiaru rezystancji elektrycznej oraz efektu Seebecka nawinięto na badane próbki dwa druty platynowe o grubości 0,3 mm w określonej od siebie odległości (L). Tak przygotowane próbki zostały umieszczone w uchwycie sondy pomiarowej i podgrzane do temperatury 900°C , po czym przeprowadzono pomiar ich rezystancji elektrycznej w trakcie chłodzenia pieca do temperatury 300°C z krokiem 25°C . Szacunkowy błąd względny wykonanych pomiarów rezystancji elektrycznej dla wyznaczonych wartości bezwzględnych był na poziomie $\sim 5\%$.

Zakładając, że w trakcie pomiaru interfejs próbka/elektroda charakteryzuje się kontaktem omowym, wyznaczono rezystancję elektryczną badanej próbki, stosując następującą zależność:

$$R = \frac{U_{dc}}{I_p - I_{dc}} \quad (18)$$

gdzie:

R – rezystancja elektryczna badanej próbki [Ω];

U_{dc} – napięcie wskazane przez multimetr cyfrowy [V];

I_{dc} – prąd jaki przepływa przez multimetr cyfrowy [A];

I_p – prąd pomiarowy [A].

Na podstawie znajomości rezystancji elektrycznej oraz wymiarów geometrycznych spieków obliczono ich przewodnictwo elektryczne, korzystając z niżej podanej zależności:

$$\sigma_m = \frac{L}{S \cdot R} \quad (19)$$

gdzie:

S – pole powierzchni przekroju badanej próbki [cm²];

L – odległość między elektrodami Pt [cm].

Obliczone z wzoru (19) wartości przewodnictwa elektrycznego badanych spieków zostały skorygowane z uwzględnieniem ich porowatości. W tym celu posłużono się modelem Bruggemana, wg którego przewodnictwo jest skorelowane z porowatością następującą zależnością [187]:

$$\sigma = \sigma_m \cdot \frac{1}{(1 - p)^{3/2}} \quad (20)$$

gdzie:

σ – przewodnictwo elektryczne po korekcji uwzględniającej porowatość spieku [S·cm⁻¹];

σ_m – przewodnictwo elektryczne wyznaczone z pomiarów rezystancji elektrycznej spieku [S·cm⁻¹];

p – porowatość próbki [-].

Z uwagi na fakt, że wyznaczone przewodnictwo elektryczne dla wszystkich badanych spieków jest procesem aktywowanym termicznie, zatem jego energię aktywacji obliczano korzystając z przekształconej zależności Arrheniusa [188]:

$$\ln(\sigma \cdot T) = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{k \cdot T} \quad (21)$$

gdzie:

σ – przewodnictwo elektryczne [1·(Ω·cm)⁻¹];

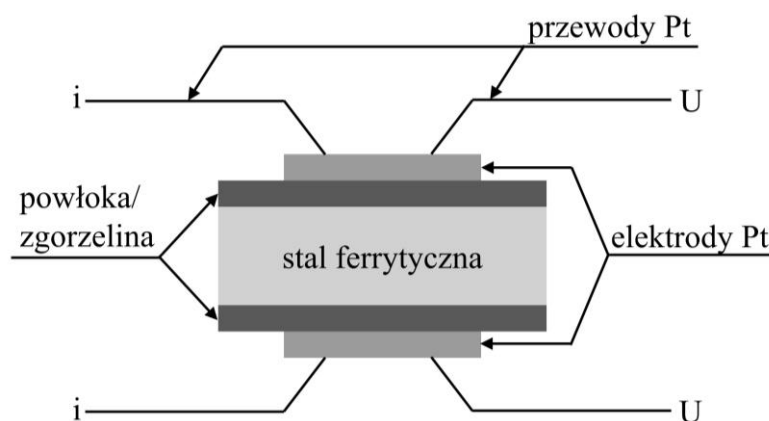
σ_0 – czynnik przedeksponencjalny [1·(Ω·cm·K)⁻¹];

E_a – energia aktywacji [eV];

k – stała Boltzmanna [eV·K⁻¹];

T – temperatura bezwzględna [K].

Otrzymane w niniejszej pracy układy warstwowe typu stal/zgorzelina oraz stal/powłoka również poddano pomiarom ich rezystancji elektrycznej, które przeprowadzono również na aparaturze FRASB-1000 firmy Fine Instruments, wykorzystując w tym przypadku metodę dwupunktową. Schemat ideowy takiego układu pomiarowego został pokazany na Rys. 25.



Rys. 25. Schemat ideowy pomiaru rezystancji elektrycznej badanych układów warstwowych.

Przed pomiarami rezystancji elektrycznej z obu stron układów warstwowych naniesiono elektrodę platynową w formie pasty. W celu ich utrwalenia próbki wypalano w temperaturze 800°C przez 1 godz.

Pomiary rezystancji elektrycznej badanych układów warstwowych prowadzono z chwilą ich schładzania od temperatury 750°C aż do osiągnięcia temperatury 300°C z krokiem co 25°C. Na podstawie zmierzonej w powyższy sposób rezystancji elektrycznej obliczano ich powierzchniową rezystancję elektryczną (ASR), korzystając z następującego wzoru:

$$ASR = \frac{R \cdot A}{2} \quad (22)$$

gdzie:

A – pole powierzchni elektrod platynowych [cm²].

4.2.9. Długoczasowe badania kinetyki utleniania

Po zakończeniu badań związanych z optymalizacją procesu EPD oraz obróbki termicznej powłok ceramicznych ustalono wytyczne dotyczące przygotowania układów warstwowych stal/powłoka do długoczasowych badań kinetyk utleniania. W związku z tym przygotowano serie układów warstwowych do dalszych badań, stosując finalne parametry zarówno procesu EPD zestawione w Tabeli 11, jak i dwuetapowej obróbki termicznej z temperaturą redukcji równą 1000°C oraz resyntezy w temperaturze w 850°C. Proces dwuetapowej obróbki termicznej układów warstwowych zrealizowano w kwarcowym piecu rurowym, przystosowanym do prowadzenia obróbki termicznej w przepływie mieszaniny Ar-10%H₂.

Do długoczasowych badań kinetyk utleniania wytypowano trzy serie materiałów powłokowych, z których wykonano następujące układy warstwowe stal/powłoka:

- Materiały kompozytowe Cu_{1,3}Mn_{1,7}O₄/LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃;

– seria kompozytów CMxLNF-EDTA z osnową o spinelu CM otrzymanego metodą „EDTA gel processes”;

1. Nirosta/CM – próbka odniesienia;
2. Nirosta/CM10LNF;
3. Nirosta/CM20LNF.

– seria kompozytów CMxLNF-WS z osnową o spinelu CM otrzymanego metodą współstrącania;

1. Nirosta/CM-WS – próbka odniesienia;
2. Nirosta/CM10LNF-WS;
3. Nirosta/CM20LNF-WS.

• Spinele z układu Cu-Mn-(Ni/Fe)-O;
– seria spineli domieszkowanych Ni lub Fe otrzymanych metodą „EDTA gel processes”;

1. Nirosta/CM01Ni;
2. Nirosta/CM03Ni;
3. Nirosta/CM01Fe;
4. Nirosta/CM03Fe.

Dodatkowo przygotowano serię próbek czystej stali Nirosta jako próbki referencyjne, które zostały oznaczone w pracy jako REF. Pomiar kinetyki utleniania dla badanych serii próbek wykonano z wykorzystaniem metody grawimetrycznej, która polegała na rejestracji przyrostu masy próbek po określonym interwale czasowym, wynoszącym 300 godz. Próbki te po ustalonym, sumarycznym czasie utleniania 3000 godz. zostały następnie poddane dalszym badaniom ich właściwości fizykochemicznych. Dodatkowo, w celu porównania zmian właściwości fizykochemicznych zachodzących w czasie ekspozycji średniotemperaturowej (750°C) układów warstwowych z powłoką na bazie materiałów kompozytowych CM/LNF przeprowadzono także charakterystykę tych próbek, lecz utlenianych przez krótszy okres, tj. 1500 godz. Przyrosty masy badanych próbek określano przy użyciu analitycznej wagi laboratoryjnej (Radwag XA 210) po uprzednim ich ostudzeniu do temperatury otoczenia.

Do wyznaczenia przebiegu krzywych kinetycznych oraz obliczenia na ich podstawie parabolicznych stałych szybkości reakcji badanych układów wykorzystano równanie Pillinga-Bedwortha. Stanowi ono formę prawa parabolicznego, gdzie masa tlenu wiązanego na jednostkę powierzchni metalu, która jest proporcjonalna do grubości warstwy produktu. Poniżej przedstawiono omawianą zależność [189]:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t + C \quad (23)$$

gdzie:

Δm – przyrost masy próbki [g];

S – powierzchnia próbki [cm^2];

k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$];

C' – stała, stanowiąca miarę odstępstwa od przebiegu parabolicznego.

4.2.10. Konfokalna mikroskopia ramanowska

Cennym uzupełnieniem charakterystyki fizykochemicznej badanych w niniejszej pracy próbek w postaci układów warstwowych uzyskanych technikami XRD oraz SEM, są również wyniki badań wykonane przy pomocy spektroskopii ramanowskiej, a dokładniej jednej z jej technik – konfokalnego obrazowania ramanowskiego – CRM (z ang. *Confocal Raman Microscopy*). W tym celu wykorzystano mikroskop WITecalpha 300 M+ wyposażony w laser stałociąłowy o długości fali 488 nm, obiektyw ZEISS Epiplan-Neufluar (100×/0,9 NA), spektrograf UHTS 300, siatkę dyfrakcyjną 600 rowków· mm^{-1} , detektor Andor CCD oraz oprogramowanie kontrolne WITec Control FIVE. Badany obszar różnił się w zależności od rodzaju próbek oraz grubości powłoki (stała szerokość 5 μm dla próbek z powłokami oraz 20 μm dla próbki stali niemodyfikowanej), czas akwizycji na widmo wynosił 8 s, natomiast gęstość próbkowania wynosiła 0,5 μm . Badany obszar odpowiada miejscu na zglądzie przekroju poprzecznego, które poddano obserwacjom morfologicznym przy użyciu mikroskopii SEM oraz analizy składu chemicznego z wykorzystaniem techniki EDS. Łącznie uzyskano za każdym razem od kilkuset do ponad tysiąca widm Ramana w zakresie 60÷1000 cm^{-1} z rozdzielczością spektralną 3,0 cm^{-1} . Otrzymane dane zostały wstępnie przetworzone za pomocą oprogramowania WITec Project FIVE 5.3 PLUS, zgodnie ze standardowym protokołem, w tym korektą linii bazowej (wielomianu trzeciego rzędu) i usunięciem szumów (filtr CRR). Następnie, dla charakterystycznych obszarów widmowych (np. pasma 555 cm^{-1} dla Cr_2O_3) zastosowano filtr integracyjny (o podanym położeniu i szerokości pasma). Umożliwia to wygenerowanie map rozkładu chemicznego, które po nałożeniu na siebie dają w rezultacie obraz dystrybucji fazowej.

4.2.11. Przewidywanie podstawień struktury krystalograficznej na podstawie obliczeń DFT

Aby uzasadnić wyniki badań eksperymentalnych otrzymanych dla materiałów spinelowych, które poddano domieszkowaniu Ni lub Fe, przeprowadzono obliczenia przy użyciu pakietu VASP (z ang. *Vienna Ab Initio Simulation Package*) [190,191], działającego

w ramach formalizmu teorii funkcjonału gęstości DFT (z ang. *Density Functional Theory*). Relaksacja struktur modelowych została przeprowadzona za pomocą pełnej procedury optymalizacyjnej z uwzględnieniem pozycji atomowych, parametrów sieciowych, minimalizacji naprężeń oraz polaryzacji spinów. W obliczeniach tych przyjęto następujące przybliżenia oraz kryteria konwergencji: uogólnione przybliżenie gradientowe (GGA), potencjał korelacji wymiany PBE [192], siatkę k-punktów 4×4×4 wyznaczoną algorytmem *Monkhorst-Pack*, energię odcięcia 420 eV dla zestawów bazowych fal płaskich, różnice energii pomiędzy cyklami SCF (z ang. *Self-Consisted Field*) na poziomie 10⁻⁶ eV oraz maksymalne dopuszczalne siły na atomach równe -2×10⁻² eV·ÅÅ⁻¹. Ze względu na właściwości magnetyczne rozważanych pierwiastków w obliczeniach uwzględniono również ich początkowe momenty magnetyczne o następujących wartościach: Fe = 3,0, Mn = 3,5, Cu = 2,2; Ni = 2,0.

Energia tworzenia (na atom, E_{form}) każdego materiału została oszacowana przy użyciu całkowitej energii układu, zgodnie z podejściem entalpii tworzenia:

$$E_{\text{form}} = \frac{E_{\text{tot,mat}} - \sum_{i=1}^n N_i \cdot E_{\text{tot,elem}}}{N_i} \quad (24)$$

gdzie:

E_{tot,mat} – całkowita energia układu [eV];

N_i – liczba atomów w strukturze [-];

E_{tot,elem} – całkowita energia pierwiastków Cu, Fe, Ni, Mn, O (obliczona oddzielnie dla najbardziej stabilnych termodynamicznie faz każdego pierwiastka) [eV].

Energię tworzenia defektów (E_{def}) oszacowano biorąc pod uwagę podstawienie Ni lub Fe w pozycjach Cu lub Mn przy użyciu standardowego podejścia zgodnie z równaniem:

$$E_{\text{def}} = \frac{E_{\text{tot,def-mat}} - E_{\text{tot,undef-mat}} - n_s \cdot E_{\text{Ni/Fe}} + n_s \cdot E_S}{D_i} \quad (25)$$

gdzie:

E_{tot,def-mat} – całkowita energia zdefektowanego układu [eV];

D_i – liczba defektów w strukturze [-];

E_{tot,undef-mat} – całkowita energia niezdefektowanego układu [eV];

E_{Ni/Fe} – całkowita energia atomu niklu lub żelaza [eV];

n_s – liczba podstawionych atomów [-];

E_S – całkowita energia atomu miedzi lub manganu [eV].

Analiza strukturalna i wizualizacja zoptymalizowanych struktur modelowych została przeprowadzona przy użyciu oprogramowania VESTA [193]. W pierwszym kroku obliczono

komórkę elementarną regularnego spinelu CuMn_2O_4 o symetrii $Fd-3m$. Następnie, w oparciu o zoptymalizowaną strukturę spinelu utworzono model, w którym dwa jony Mn zastąpiono jonami Cu, przez co uzyskano skład $\text{Cu}_{1,25}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$. Uzyskany model z dobrym przybliżeniem odpowiada syntezowanemu w niniejszej pracy spinelowi $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (CM). W oparciu o zoptymalizowany układ dla spinelu CM, podstawiano jeden lub dwa kolejne jony za pomocą Ni lub Fe. Uwzględniono w tym trzy możliwe pozycje domieszek w strukturze:

- Wariant A – wprowadzenie Ni lub Fe w miejsce miedzi na pozycji tetraedrycznej w ilościach molowych 0,125 i 0,25.
- Wariant B – wprowadzenie Ni lub Fe w miejsce miedzi na pozycji oktaedrycznej w ilościach molowych 0,125 i 0,25.
- Wariant C – wprowadzenie Ni lub Fe w miejsce manganu na pozycji oktaedrycznej w ilościach molowych 0,125 i 0,25.

Omawiane układy, które oszacowano dla różnych domieszek podstawianych także w różnych pozycjach zostały oznaczone w dalszej części pracy jako M-X, gdzie M = Ni lub Fe, natomiast X = A, B lub C, w zależności od jednego z trzech rozważanych wariantów. Dodatkowo, biorąc pod uwagę stabilność energetyczną układu i uwzględniając potencjalną obecność obcych faz (na podstawie danych eksperymentalnych), wykonano analogiczne obliczenia dla tlenków NiO ($Fm-3m$), CuO ($C2/c$), Fe_2O_3 ($R-3c$) i Mn_2O_3 ($Ia-3$), a także tetragonalnego spinelu ($I41/amd$) i regularnej struktury biksbyitu ($Ia-3$) mogących zawierać Cu, Mn i Fe w różnych stosunkach: FeMn_2O_4 , $\text{Fe}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, FeMn_3O_6 i $\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$. Dodatkowo obliczono także energię formowania dwóch tlenków o strukturze regularnego ($Fd-3m$) i tetragonalnego ($I41/amd$) spinelu zidentyfikowanych w próbce CM03Fe o przybliżonych składach odpowiednio $\text{Cu}_{1,625}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{1,125}\text{O}_4$ i $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

4.2.12. Testy starzeniowe półogniw w konfiguracji symetrycznej

Aby określić właściwości ochronne opracowanych w niniejszej pracy powłok kompozytowych CM/LNF na niskochromowej stali Nirosta 4016/1.4016 w aspekcie ich zdolności do blokowania skutków parowania lotnych związków chromu, przeprowadzono testy starzeniowe stałotlenkowych półogniw w konfiguracji symetrycznej. W tym celu pomiędzy dwie próbki z wybranych układów warstwowych: Nirosta/CM10LNF, Nirosta/CM20LNF, Nirosta/CM oraz z czystej stali ferrytycznej umieszczano wcześniej przygotowane półogniwo symetryczne z suportem elektrolitowym, na który z obu stron został naniesiony materiał katodowy. Tak przygotowane zestawy układów kanapkowych wygrzewano w piecu komorowym przez okres 300 godz. w temperaturze 750°C w powietrzu.

Aby uzyskać półogniwa w konfiguracji symetrycznej do badań elektrochemicznych w pierwszej kolejności przygotowano gęste pastylki stanowiące elektrolit o grubości ok. 650 μm , które wykonano przy użyciu komercyjnego proszku o składzie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM 8282, fuelcellmaterials, USA). Omawiany proszek elektrolitowy zmieszano z 1% wag. poli(butyralu winylu-co-alkoholu winylowego-co-octanu winylu). Mieszaninę tych dwóch składników następnie sprasowano z naciskiem 1 tony do postaci cylindrycznej pastylki o średnicy 13 mm, a następnie wygrzewano w powietrzu w temperaturze 1450°C przez 8 godz. Do naniesienia warstwy elektrod po obu stronach wytworzonego elektrolitu LSGM wykorzystano technikę sitodruku. Wymagało to przygotowania zawiesiny elektrodowej poprzez zmieszanie drobnoziarnistego proszku $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428, fuelcellmaterials, USA), uprzednio mielonego w młynku agatowym przez 1 godz., wraz z komercyjnym spoiwem na bazie α -Terpineolu (3D-nano, Polska) w stosunku wagowym 2:1, a także z 5% dodatkiem środka porotwórczego w postaci skrobi. Spiekanie osadzonych warstw LSCF na elektrolicie LSGM prowadzono w temperaturze 950°C przez 2 godz.

W następnym etapie wykonano pomiary parametrów elektrochemicznych symetrycznych półogniw uprzednio poddanych starzeniu w sąsiedztwie różnych badanych układów warstwowych stal/powłoka. Uzyskane dane porównano z wynikami pomiarów elektrochemicznych przeprowadzonych dla półogniwa symetrycznego umiejscowionego pomiędzy płytkami czystej stali ferrytycznej. Powyższe badania zostały przeprowadzone metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS (z ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) z wykorzystaniem analizatora impedancji MFIA (Zurich Instruments). W charakterze kolektora prądu zastosowano warstwę Ag otrzymaną w wyniku naniesienia pasty srebrnej poddanej uprzednio wypalaniu w temperaturze 750°C przez 30 min. Pomiary EIS prowadzono w zakresie temperatur 600÷900°C i częstotliwości 1÷100 MHz z 11 punktami na dekadę. Do dopasowania danych eksperymentalnych wykorzystano obwód zastępczy L-RO-Q1R1-Q2R2, który analizowano za pomocą oprogramowania ZView. Na podstawie tych testów w powiązaniu z wynikami analizy głębokości wnikania chromu do materiału LSCF, które uzyskano dzięki wykorzystaniu techniki spektrometrii mas jonów wtórnych – SIMS (z ang. *Secondary Ion Mass Spectrometry*) określono wpływ parowania chromu na poziom zatrucia elektrody powietrznej LSCF. Badania techniką SIMS wykonywano przy użyciu mikroskopu SEM z kolumną galową Scios 2 firmy Thermo Fisher Scientific. Pomiary te wykonywano w warunkach wysokiej próżni (10^{-4} Pa), przy prądzie wiązki 300 pA i napięciu 30 kV z rozdzielczością ok. 50 nm.

5. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

5.1. Potencjalne materiały powłokowe na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$

Jak wcześniej wspomniano, spinel $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (CM) może być perspektywnym materiałem w roli powłoki ochronno-przewodzącej na stalowe interkonektory. Z uwagi na wysokie przewodnictwo elektryczne oraz brak w składzie toksycznego kobaltu może z powodzeniem zastąpić powszechnie stosowane w tym aspekcie spinele manganowo-kobaltowe. W ostatnim czasie pojawiło się kilka prac potwierdzających przydatność spinelu CM jako materiału powłokowego nakładanego na różne gatunki stali ferrytycznych. Dlatego też w niniejszym rozdziale pracy skoncentrowano się na przedstawieniu kluczowych wyników badań związanych z próbą otrzymania i kompleksowego scharakteryzowania nowych materiałów powłokowych bazujących właśnie na wspomnianym tlenku. W pierwszej części opracowania (podrozdział 5.1.1) omówiono powody wyboru odpowiedniej metody syntezy, która stwarza możliwość otrzymania spinelu o założonym składzie stechiometrycznym i strukturze krystalograficznej. Kolejne dwie części tego podrozdziału tj. (podrozdział 5.1.2 i 5.1.3) poświęcono opisowi dwóch sposobów modyfikacji spinelu CM, z jednej strony polegającej na wprowadzeniu do osnowy drugiej fazy w postaci perowskitu LNF jako wydzielenia z zamiarem utworzenia materiału kompozytowego CM/LNF, a z drugiej strony na domieszkowaniu go metalami przejściowymi w postaci Ni lub Fe.

5.1.1. Wybór metody otrzymywania spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$

Proszki otrzymane czterema wybranymi metodami chemii mokrej tj. „EDTA gel processes”, cytrynianową, Pechiniego i współstrącania po procesie ich kalcynacji w trzech temperaturach: 550, 650 i 750°C przez 5 godz. w powietrzu zostały poddane badaniom rentgenograficznym w celu określenia ich składu fazowego.

W Tabeli 13 zestawiono wyniki jakościowej i ilościowej analizy fazowej badanych proszków określone z wykorzystaniem analizy Rietvelda. Proszki preparowane metodą „EDTA gel processes” oraz poddane kalcynacji w 750°C wykazują niemal jednofazowy skład. Oprócz spinelu o grupie przestrzennej $Fd-3m$ (ICDD 01-070-0262) zidentyfikowano także niewielką ilość Mn_2O_3 w ilości 1% wag. Okazało się, że metoda współstrącania umożliwiła otrzymanie proszków CM praktycznie o 100% udziale masowym fazy spinelu po poddaniu ich obróbce termicznej w temperaturze o 100°C niższej, tj. 650°C. Obróbka termiczna obu omawianych proszków CM w pozostałych temperaturach sprzyja pojawieniu się w ich składzie znacznych

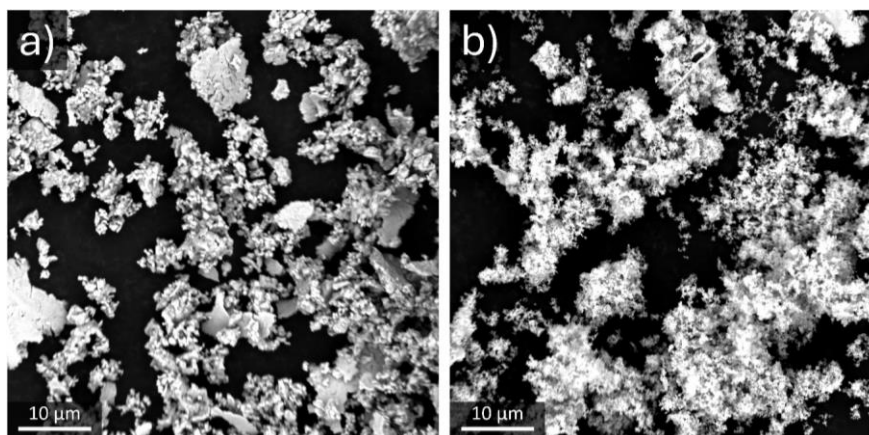
ilości faz pobocznych w postaci tlenku Mn_2O_3 o grupie przestrzennej $Ia-3$ (ICDD 00-041-1442) i/lub tlenku CuO o jednoskośnej grupie przestrzennej $C2/c$ (ICDD 00-048-1548) (Tabela 13).

Tabela 13. Względne udziały masowe zidentyfikowanych faz oraz parametr komórki fazy spinelowej określone przy pomocy analizy Rietvelda.

Metoda syntezy	Temperatura kalcynacji	Udział masowy [%]			Parametry sieciowy spinelu [Å]
		spinel	Mn_2O_3	CuO	
„EDTA gel processes”	550°C	73,6	21,6	5,2	a = 4,2862(2)
	650°C	88,0	12,0	–	a = 4,2864(2)
	750°C	99,0	1,0	–	a = 4,2853(1)
cytrynianowa	550°C	24,8	60,2	14,9	a = 4,2800(2)
	650°C	30,8	56,8	12,4	a = 4,2888(2)
	750°C	50,6	40,3	9,1	a = 4,2866(2)
Pechiniego	550°C	38,8	50,9	10,4	a = 4,2811(3)
	650°C	37,5	51,6	10,9	a = 4,2814(2)
	750°C	47,6	43,9	8,5	a = 4,2857(1)
współstrącania	550°C	98,9	–	1,1	a = 4,2794(1)
	650°C	100	–	–	a = 4,2841(3)
	750°C	78,6	21,4	–	a = 4,2818(3)

Z kolei proszki CM preparowane przy pomocy pozostałych dwóch metod, tj. cytrynianowej i Pechiniego charakteryzowały się składem wielofazowym i to niezależnie od zastosowanej temperatury kalcynacji. Największy udział fazy spinelowej na poziomie ok. 50% stwierdzono po ich kalcynacji w temperaturze 750°C.

Na Rys. 26 przedstawiono przykładowe mikrofotografie SEM proszków CM otrzymanych metodą „EDTA gel processes” i współstrącania poddanych uprzednio kalcynacji w temperaturze, odpowiednio 750°C (Rys. 26a) i 650°C (Rys. 26b).



Rys. 26. Mikrofotografie SEM proszków CM otrzymanych metodami: a) „EDTA gel processes” i b) współstrącania po kalcynacji w temperaturze, odpowiednio 750 i 650°C.

Porównując obrazy SEM obu badanych proszków CM, daje się zauważyć znaczące różnice w ich budowie morfologicznej. W przypadku użycia techniki „EDTA gel processes” w połączeniu z obróbką termiczną (Rys. 26a) widoczne ziarna proszku CM uległy spieczeniu tworząc aglomeraty o rozmiarach sięgających nawet kilkanaście mikrometrów. Z kolei proszek CM otrzymany metodą współstrącania (Rys. 26b) charakteryzuje się obecnością ziaren o znacznie mniejszych rozmiarach znacznie poniżej 1 μm , które tworzą luźno upakowane aglomeraty.

5.1.2. Charakterystyka fizykochemiczna materiałów kompozytowych $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

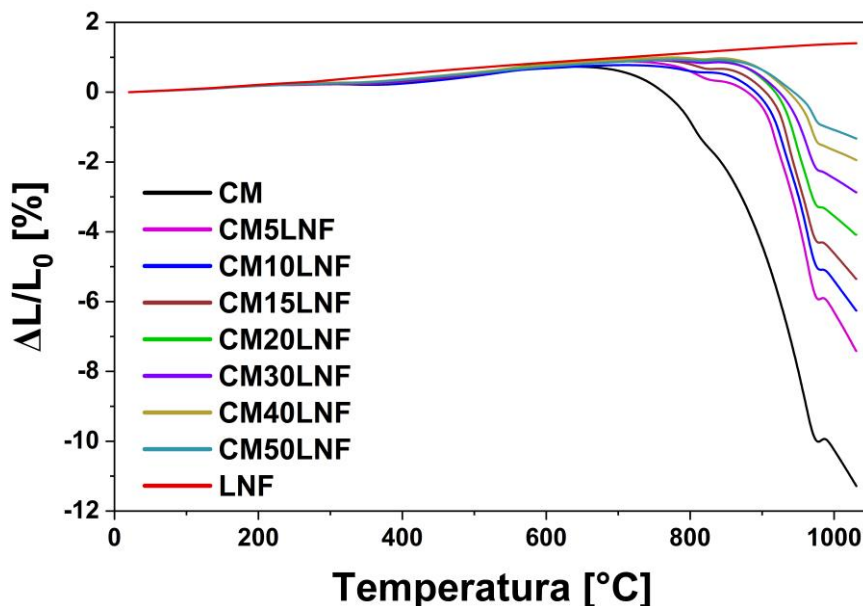
W niniejszym podrozdziale zostaną przedstawione właściwości fizykochemiczne oraz transportowe nowych materiałów kompozytowych spinel/perowskit w układzie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4/\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (CM/LNF). Badania te mają na celu określenie wpływu dodatku LNF na przydatność opracowanych kompozytów CM/LNF w kontekście ich potencjalnego wykorzystania jako materiały powłokowe z przeznaczeniem na stalowe interkonektory do średnitemperaturowych urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC.

5.1.2.1. Pomiary spiekalności oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej

W celu określenia temperatury spiekania dwuskładnikowych mieszanin kompozytowych CM/LNF przeprowadzono badania dylatometryczne. Do tego celu przygotowano serię wyprasek dla szeregu materiałów: CM, CM5LNF, CM10LNF, CM15LNF, CM20LNF, CM30LNF, CM40LNF, CM50LNF i LNF, które otrzymano w wyniku prasowania jednoosiowego zsyntezowanych proszków uprzednio poddanych zabiegowi homogenizacji w młynie wysokoenergetycznym i granulacji.

Na Rys. 27 przedstawiono krzywe dylatometryczne wyprasek z kompozytów o różnych składach wraz z próbkami referencyjnymi składającymi się z materiału osnowy CM i dodatku LNF. W początkowym etapie pomiaru wraz ze wzrostem temperatury wypraski zawierające składnik CM ulegają rozszerzaniu termicznemu o ok. 1%, po czym następuje proces ich spiekania. Temperatura początku spiekania zależy od składu kompozytu. W przypadku natomiast referencyjnej próbki z perowskitu LNF obserwuje się systematyczny wzrost jej rozszerzalności cieplnej do poziomu 1,4% w końcowej temperaturze pomiaru, wynoszącej 1050°C. Dla porównania skurczliwość próbki referencyjnej ze spinelu CM pojawia się w temperaturze $\sim 640^\circ\text{C}$ i osiąga wartość 11,3% w szczytowej temperaturze pomiaru.

Stwierdzono również, że dodatek fazy LNF do osnowy CM nie tylko podwyższa temperaturę początku skurczu, lecz także zmniejsza skurcz po zakończeniu pomiaru.



Rys. 27. Krzywe dylatometryczne wyprasek z proszków referencyjnych CM, LNF oraz dwuskładnikowych mieszanin kompozytowych CM/LNF.

Dla kompozytów temperatura początku skurczu pojawia się w zakresie temperatur 710÷780°C i osiąga maksymalne wartości od 1,3 do 7,4% dla próbek odpowiednio CM50LNF i CM5LNF. Należy ponadto zauważyć, że w pobliżu temperatury 975°C zarejestrowano chwilowy wzrost rozszerzalności cieplnej dla wszystkich badanych próbek kompozytowych CM/LNF oraz próbki referencyjnej ze spinelu CM. Może to być związane z zajściem przemiany fazowej, w trakcie którego ma miejsce wydzielanie fazy CuO [194]. Bazując na tych wynikach badań, można wnioskować, że dla osiągnięcia maksymalnego stopnia zagęszczenia badanych próbek konieczne jest zastosowanie wysokiej temperatury spiekania na poziomie ok. 1000°C.

Po ustaleniu temperatury obróbki termicznej wyprasek, które uległy spieczeniu przeprowadzono dalsze badania dylatometryczne, które polegały na wyznaczeniu liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej (TEC). Pomiar współczynnika TEC spieczonych próbek rejestrowano w trakcie grzania ich do temperatury 800°C, która odpowiada maksymalnej przewidywanej temperaturze pracy tych materiałów w urządzeniach elektrochemicznych SOEC/SOFC. Krzywe zależności względnego wydłużenia ($\Delta L/L_0$) w funkcji temperatury wyznaczone z tych pomiarów dla badanych próbek nie wykazywały liniowego przebiegu w całym analizowanym zakresie temperatur 25÷800°C. W tej sytuacji zdecydowano się wyznaczyć współczynnik TEC na podstawie ww. zależności w dwóch

przedziałach temperatur, tj. 25÷600°C oraz 600÷800°C, w których zachowany jest w przybliżeniu charakter liniowy. W Tabeli 14 zamieszczono wyznaczone wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej dla spieków kompozytowych CM/LNF oraz spieków referencyjnych CM i LNF w obu ww. przedziałach temperatur.

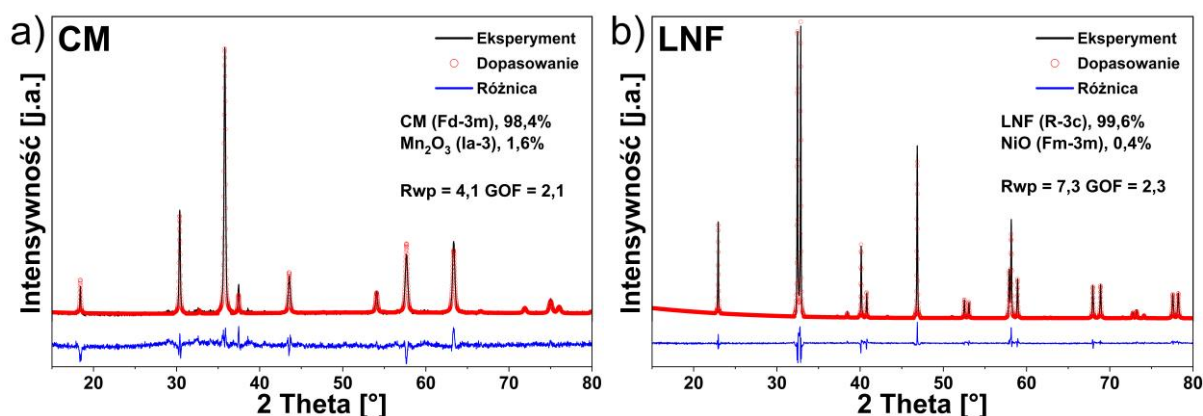
Tabela 14. Współczynnik rozszerzalności cieplnej (TEC) dla spieków kompozytowych CM/LNF oraz spieków referencyjnych CM i LNF określony dla dwóch zakresów temperatur.

Próbka	TEC ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	
	25÷600°C	600÷800°C
CM	12,2	16,0
CM5LNF	12,5	18,8
CM10LNF	12,7	21,0
CM15LNF	12,7	17,6
CM20LNF	12,3	17,2
CM30LNF	12,5	18,8
CM40LNF	12,4	17,9
CM50LNF	12,5	18,4
LNF	12,3	12,6

Określony dla przedziału od temperatury pokojowej do 600°C współczynnik rozszerzalności cieplnej dla wszystkich badanych spieków mieści się w zakresie wartości 12,2÷12,7×10⁻⁶ K⁻¹. Najniższy współczynnik wykazuje referencyjny spiek ze spinelu CM, którego wartość pozostaje w zgodności z danymi w pracy [108] dla spinelu o analogicznym składzie w zakresie do 1000°C (12,2×10⁻⁶ K⁻¹). W niniejszym badaniu stwierdzono znaczny wzrost współczynnika TEC powyżej temperatury 600°C. Podobny wynik można znaleźć również w innej pracy [194], w której dla określenia współczynnika TEC zastosowano dwa zakresy temperatur: 50÷600°C i 600÷900°C; w tym przypadku wartość TEC wzrosła z 9,57 do 13,1×10⁻⁶ K⁻¹ powyżej 600°. Wprowadzenie drugiej fazy w postaci LNF do osnowy kompozytu CM prowadzi do dalszego wzrostu współczynnika TEC, osiągając maksymalną wartość dla próbki CM10LNF. Wartości TEC określone w zakresie temperatur 25÷600°C w pełni pokrywają się z wartościami TEC dla typowych stali ferrytycznych z zakresu do 800°C (12,0÷13,0×10⁻⁶ K⁻¹) [49]. Ponadto badane kompozyty CM/LNF są także kompatybilne z powszechnie badanymi materiałami elektrodowymi [35], co sprawia, że mogą być obiecującymi materiałami dla średnotemperaturowych urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC.

5.1.2.2. Badania strukturalne

Na Rys. 28 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla referencyjnych spieków na bazie spinelu CM (Rys. 28a) i perowskitu LNF (Rys. 28b). Analiza metodą Rietvelda wykazała, że badane próbki spinelu CM i perowskitu LNF są niemal jednofazowe i zawierały jedynie nieznaczne ilości, odpowiednio Mn_2O_3 (<2% wag.) i NiO (<1% wag.).

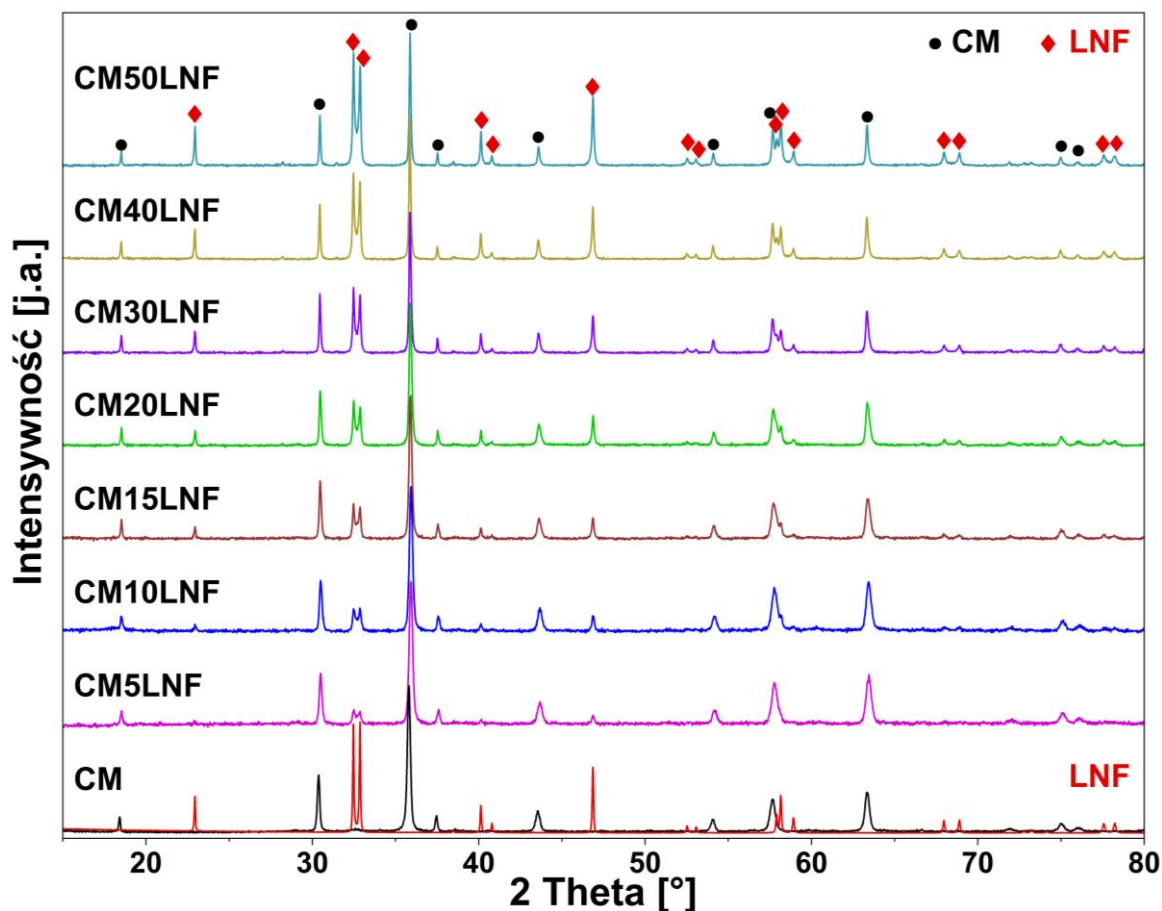


Rys. 28. Dyfraktogramy rentgenowskie spieków na bazie: a) spinelu CM po 2 godz. obróbki termicznej w 1000°C i b) perowskitu LNF po 5 godz. obróbki termicznej w 1300°C wraz z dopasowaniem wykonanym przy pomocy analizy Rietvelda.

Na Rys. 29 zestawiono dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich badanych spieków na bazie materiałów kompozytowych CM/LNF otrzymanych po procesie spiekania w 1000°C przez 2 godz. oraz spieków czystych materiałów CM i LNF, dla których warunki obróbki termicznej podano na Rys. 28. Wszystkie otrzymane kompozyty CM/LNF stanowią mieszaninę dwóch faz pochodzących od osnowy CM opisanej fazą regularną spinelu o grupie przestrzennej $Fd-3m$ (ICDD 01-070-0262) oraz dodatku LNF w postaci romboedrycznej fazy perowskitu o grupie przestrzennej $R-3c$ (ICDD 01-088-0637). Udziały masowe obu faz uzyskano za pomocą analizy metodą Rietvelda są bliskie założonym składom nominalnym otrzymanych materiałów. Warto również wspomnieć, że na wszystkich dyfraktogramach rentgenowskich z wyjątkiem spieku czystego LNF nie stwierdzono obecności refleksów pochodzących od fazy jednoskośnej $C2/c$ (ICDD 00-048-1548) dla CuO, która stanowi częsty produkt uboczny syntezy materiałów na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ [182,194].

W Tabeli 15 zestawiono parametry sieciowe komórek elementarnych wykrytych faz tj. spinelowej i perowskitowej w badanych spiekach. Generalnie, parametr sieciowy komórki elementarnej spinelu (a_s) wzrasta nieznacznie wraz z udziałem masowym fazy LNF w kompozycie CM/LNF. We wszystkich badanych kompozytach odnotowano dla fazy

perowskitowej wzrost parametru sieciowego $a_p = b_p$ oraz spadek parametru sieciowego c_p w porównaniu do spieku czystego LNF.



Rys. 29. Dyfraktogramy rentgenowskie spieków CM, CM5LNF, CM10LNF, CM15LNF, CM20LNF, CM30LNF, CM40LNF, CM50LNF po obróbce termicznej w 1000°C przez 2 godz. oraz spieku LNF po obróbce termicznej w 1300°C przez 5 godz. Dyfraktogramy XRD dla próbek CM i LNF zostały nałożone na siebie.

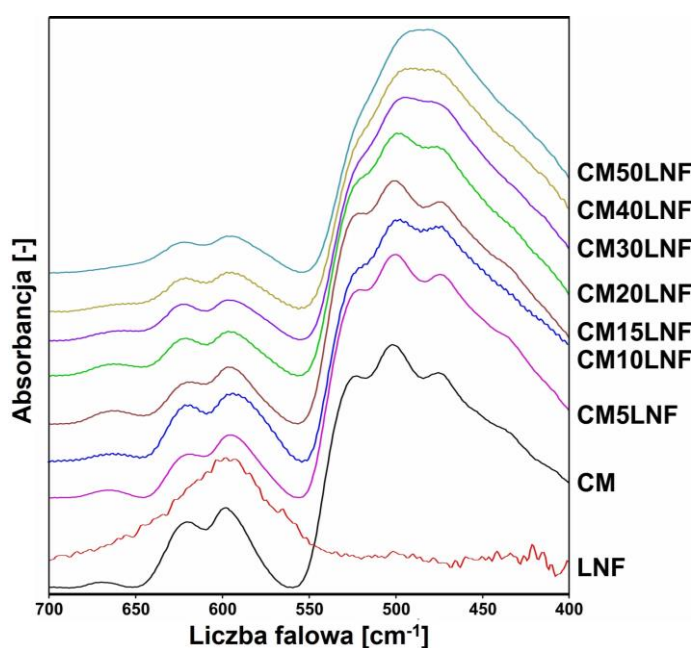
Z danych tych wynika, że objętość komórki elementarnej romboedrycznej fazy perowskitu w różnych próbkach nie różniła się istotnie. Zatem obróbka termiczna omawianych kompozytów CM/LNF nie wywołuje zmian w wartościach parametru sieciowego komórki elementarnej dla obu faz. Największą zmianę wartości parametru sieciowego dla spinelu stwierdzono dla kompozytu zawierającego największą ilość dodatku LNF (CM50LNF). Dla porównania największą zmianę wartości parametru sieciowego perowskitu odnotowano kompozytu o największej koncentracji spinelu (CM5LNF).

Tabela 15. Parametry sieciowe oraz udziały masowe fazy spinelu CM oraz perowskitu LNF w badanych spiekach, które określono przy pomocy analizy metodą Rietvelda.

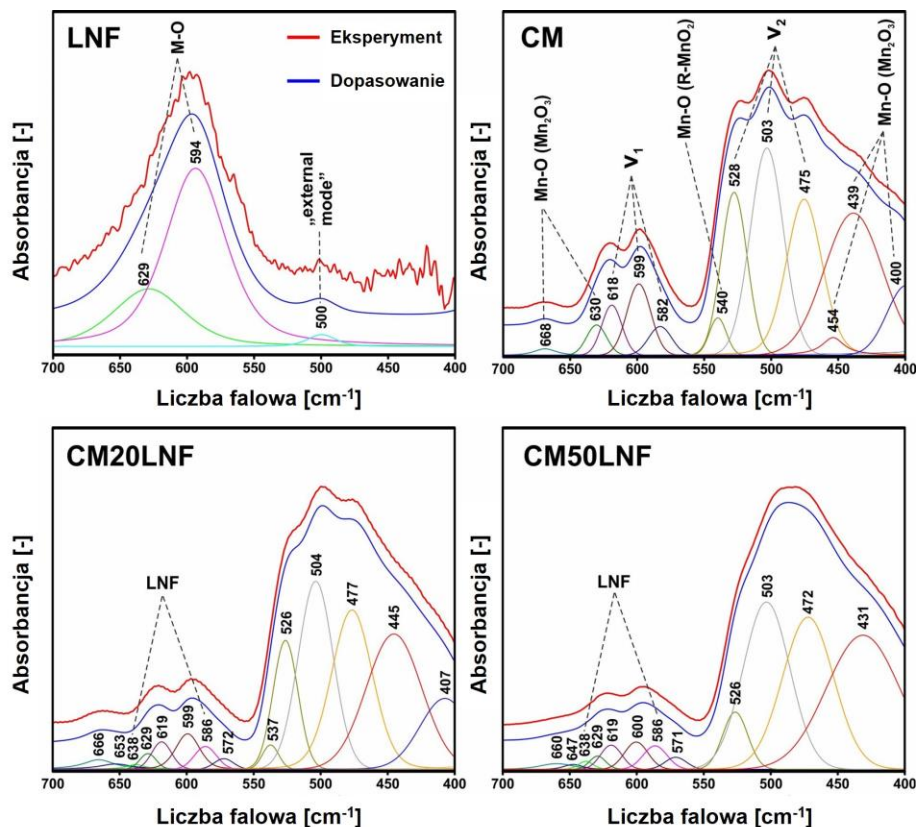
Próbka	Parametry sieciowe [Å]			Udział masowy faz [%]	
	Spinel	Perowskit		Spinel	Perowskit
	a_S	$a_P = b_P$	c_P		
CM	8,2831(3)	–	–	98,4	–
CM5LNF	8,2858(4)	5,5072(7)	13,2895(9)	93,2	6,8
CM10LNF	8,2853(4)	5,5066(4)	13,2797(9)	89,1	10,9
CM15LNF	8,2914(3)	5,5094(3)	13,2803(8)	84,9	15,1
CM20LNF	8,2965(3)	5,5115(2)	13,2840(7)	80,4	19,6
CM30LNF	8,3004(2)	5,5119(2)	13,2807(5)	70,8	29,2
CM40LNF	8,2994(2)	5,5111(2)	13,2768(4)	62,3	37,7
CM50LNF	8,3002(2)	5,5117(1)	13,2782(4)	51,4	48,6
LNF	–	5,5129(1)	13,2684(1)	–	99,6

Aby uchwycić subtelne zmiany strukturalne fazy spinelowej i perowskitowej w badanych spiekach kompozytowych CM/LNF przeprowadzono badania z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera, spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAS), a także spektroskopii w podczerwieni IR.

Rys. 30 prezentuje widma w zakresie środkowej podczerwieni (MIR) zarejestrowane dla wszystkich badanych spieków, zaś Rys. 31 prezentuje widma po dekonwolucji dla czterech wybranych próbek, tj. kompozytów CM20LNF i CM50LNF oraz spieków czystego CM i czystego LNF.



Rys. 30. Zbiór widm w zakresie środkowej podczerwieni spieków próbek CM, CM5LNF, CM10LNF, CM15LNF, CM20LNF, CM30LNF, CM40LNF, CM50LNF i LNF.



Rys. 31. Widma MIR po dekonwolucji dla spieków LNF, CM, CM20LNF i CM50LNF.

W przypadku spieku LNF po procesie dekonwolucji można zaobserwować trzy pasma przy ok. 629, 594 i 500 cm^{-1} . Pierwsze dwa pochodzą od drgań rozciągających wiązania M-O (gdzie $M = \text{Fe}, \text{Ni}$), a więc wydłużenia wiązania M-O w płaszczyźnie (a, c) dla 629 cm^{-1} , oraz w kierunku b dla 594 cm^{-1} . Ostatnie, o najmniejszej intensywności pasmo można przypisać deformacjom łańcuchów oktaedrów, zwanych czasami „external modes” [195].

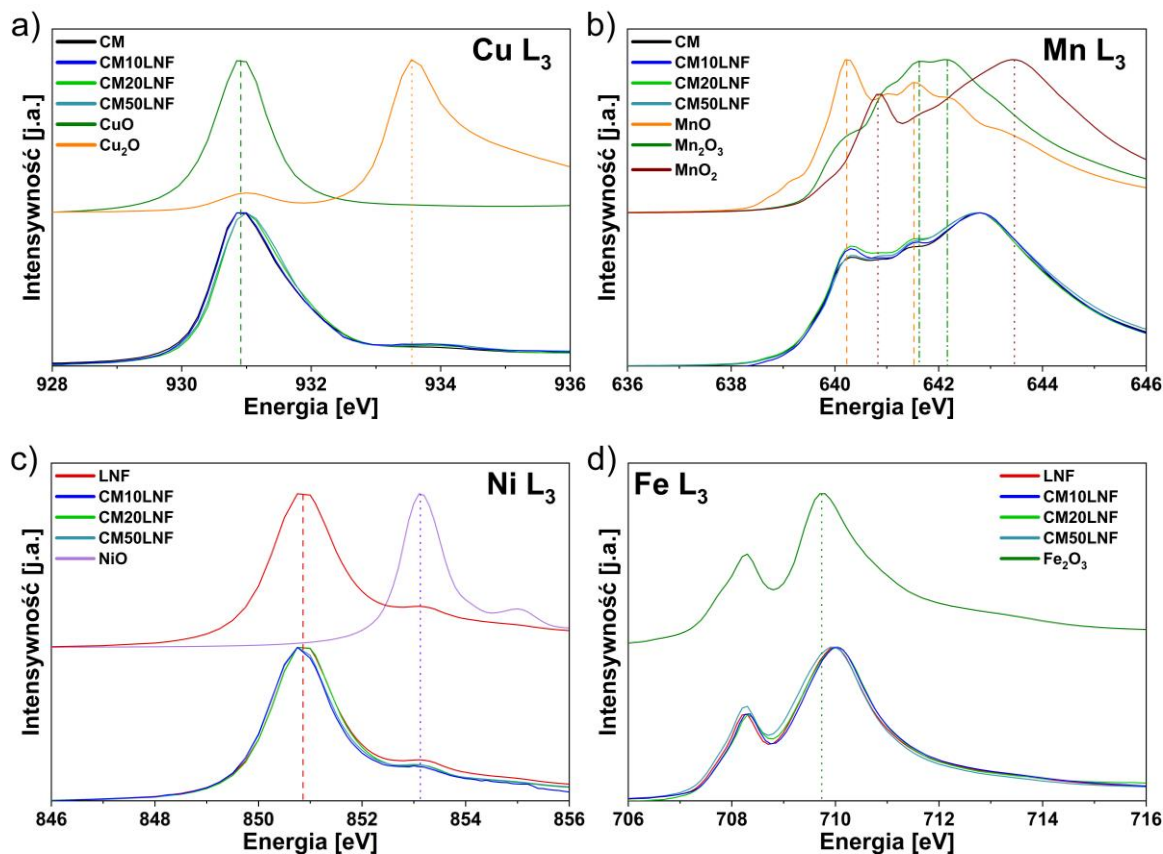
W przypadku spieku CM zarejestrowane widmo jest bardzo złożone i zostało podzielone na 12 pasm po procesie dekonwolucji. Sześć z nich można uznać za typowe pasma aktywne IR (ν_1 i ν_2) dla struktury spinelu pochodzące od drgań w pozycjach oktaedrycznych [196,197]. Natomiast, pozostałe sześć pasm przypisuje się drganiom wiązania Mn-O w tlenkach Mn_2O_3 lub MnO_2 [198], co jest zgodne z wynikami badań rentgenograficznych dla spinelu CM, gdzie zaobserwowano 1,6% wag. Mn_2O_3 . Ze względu na stechiometrię $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$, cała miedź w strukturze spinelu nie może znajdować się w pozycjach tetragonalnych, dlatego też niektóre jony Cu^{2+} zajmują także pozycje oktaedryczne. Zatem dla spełnienia warunku elektroujemności, pozycje oktaedryczne muszą zawierać oprócz jonów Mn^{3+} również jony Mn^{4+} . Fakt, że te trzy wymienione rodzaje kationów znajdują się w pozycjach oktaedrycznych, przypuszczalnie objawia się poprzez potrójną degenerację pasma ν_2 .

Należy podkreślić, że w widmie CM zarejestrowanym dla spieków z dodatkiem LNF widoczne są dwie wyraźne zmiany. Po pierwsze, pasma przy zakresie $650\div 550\text{ cm}^{-1}$ poszerzają się wraz ze wzrostem zawartości LNF w kompozycie CM/LNF, czego można było się spodziewać, biorąc pod uwagę obecność najbardziej charakterystycznych pasm obu faz w tym samym zakresie. Można także zauważyć, że większa ilość dodatku LNF w kompozycie CM/LNF powoduje, że pochodzące od niego pasma składowe również zwiększają swoją intensywność. Kolejna zmiana dotyczy konturu widma w obszarze pasma ν_2 , a także przesunięcia w kierunku niższych liczb falowych w widmach otrzymanych po dekonwolucji dla spieków CM20LNF i CM50LNF. Daje się zauważyć, że dodatek LNF prowadzi do znacznego spadku intensywności pasma przy ok. 528 cm^{-1} . Uwzględniając teorię kowalencyjności wiązań [199,200] zastosowaną przez autorów w dwóch wcześniejszych pracach [182,201], jak również ustalenia przedstawione w [202,203], jest wysoce prawdopodobne, że pasmo to pochodzi od drgań kationów Cu^{2+} w pozycjach oktaedrycznych. W świetle tego faktu okazuje się, że wraz ze wzrostem udziału dodatku LNF w kompozycie CM/LNF stężenie tych kationów w pozycjach oktaedrycznych maleje, co przypuszczalnie wiąże się z zaobserwowaną zmianą parametrów sieciowych spinelu CM.

W celu określenia wartościowości metali przejściowych Mn, Cu, Ni i Fe w badanych spiekach kompozytowych CM/LNF przeprowadzono badania strukturalne dla wybranych próbek przy pomocy metody XANES z detekcją TEY. W charakterze próbek odniesienia zastosowano tlenki o stabilnej wartościowości, które umożliwiły ustalenie wartościowości szeregu kationów, i tak: Cu^+ w Cu_2O , Cu^{2+} w CuO , Mn^{2+} w MnO , Mn^{3+} w Mn_2O_3 , Mn^{4+} w MnO_2 , Fe^{3+} w Fe_2O_3 , Ni^{2+} w NiO oraz Ni^{3+} w $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, gdyż okazuje się, że jony Ni^{3+} są jedynymi kationami niklu obecnymi w tym tlenku [204]. Na Rys. 32 zestawiono wszystkie widma XANES zarejestrowane dla wybranych spieków CM, CM10LNF, CM20LNF, CM50LNF i LNF.

Widma XANES krawędzi L_3 miedzi charakteryzują się obecnością głównego pik przy $\sim 930,9\text{ eV}$, który odpowiada Cu^{2+} (Rys. 32a). Należy zauważyć, że pik zarejestrowany dla spieków kompozytowych CM20LNF i CM50LNF jest nieznacznie przesunięty w stosunku do Cu^{2+} w CuO . Widma XANES krawędzi L_3 manganu wskazują na szeroki zakres występowania kationów Mn na różnych stopniach utlenienia. Co ważne, w badanym materiale kompozytowym, w którym występuje mieszanina kationów Mn^{3+} i Mn^{4+} , przypuszczalnie więcej jest jonów Mn^{3+} . Wynika to z faktu, że główny pik przy $\sim 642,8\text{ eV}$ widoczny jest pomiędzy głównymi pikami dla Mn^{3+} w Mn_2O_3 ($\sim 642,3\text{ eV}$) i Mn^{4+} w MnO_2 ($\sim 643,5\text{ eV}$) (Rys. 32b). Widoczne nieznacznie większe przesunięcie w kierunku pik odpowiadającemu Mn^{3+}

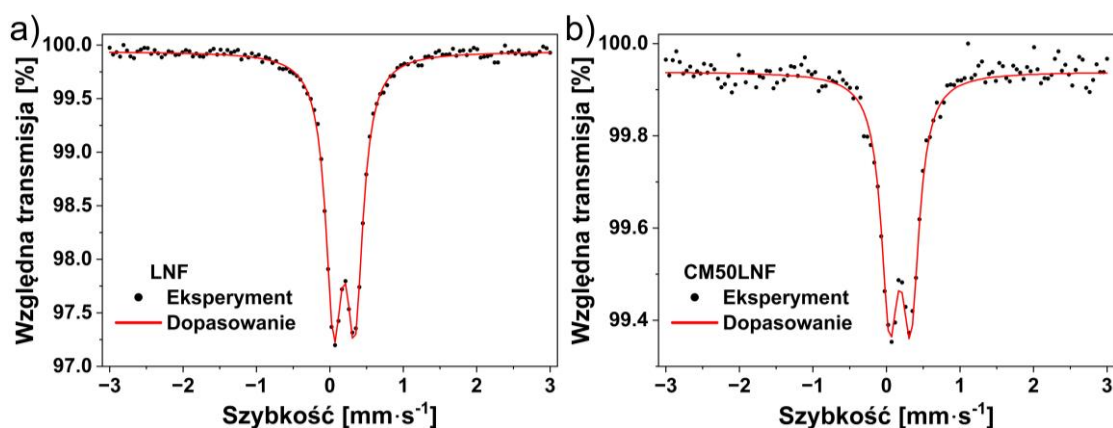
może świadczyć o wyższym udziale tych kationów w badanym materiale. Oprócz wspomnianych wcześniej kationów Mn^{3+} i Mn^{4+} , stwierdzono również obecność niewielkiej ilości jonów Mn^{2+} , o czym świadczy pik przy energii ~ 640 eV, który ściśle odpowiada głównemu pikowi dla Mn^{2+} w tlenku MnO.



Rys. 32. Widma XANES krawędzi L_3 dla: a) Cu, b) Mn, c) Ni i d) Fe zarejestrowane w spiekach CM, CM10LNF, CM20LNF, CM50LNF oraz w wybranych próbkach odniesienia.

Widma XANES krawędzi L_3 niklu charakteryzują się obecnością głównego pików przy $\sim 850,8$ eV, któremu odpowiada Ni^{3+} (Rys. 32c). Niewielki pik widoczny w pobliżu 853,2 eV, odpowiada natomiast Ni^{2+} , co również obserwuje się dla materiału kompozytowego. Może to wskazywać na obecność śladowej ilości NiO, co potwierdzają także wyniki badań rentgenograficznych. Widoczna na widmach XANES krawędzi L_3 żelaza pozycja głównego pików w pobliżu 710 eV jest zbliżona do pozycji Fe^{3+} w Fe_2O_3 ($\sim 709,7$ eV) (Rys. 32d). Oznacza to, że żelazo wchodzące w skład materiału kompozytowego występuje wyłącznie na stopniu utlenienia +3.

Rys. 33 przedstawia widma Mössbauera zarejestrowane dla fazy perowskitowej obecnej w referencyjnym spieku LNF oraz spieku kompozytowym CM50LNF.



Rys. 33. Widma Mössbauera zarejestrowane dla spieków a) LNF i b) CM50LNF.

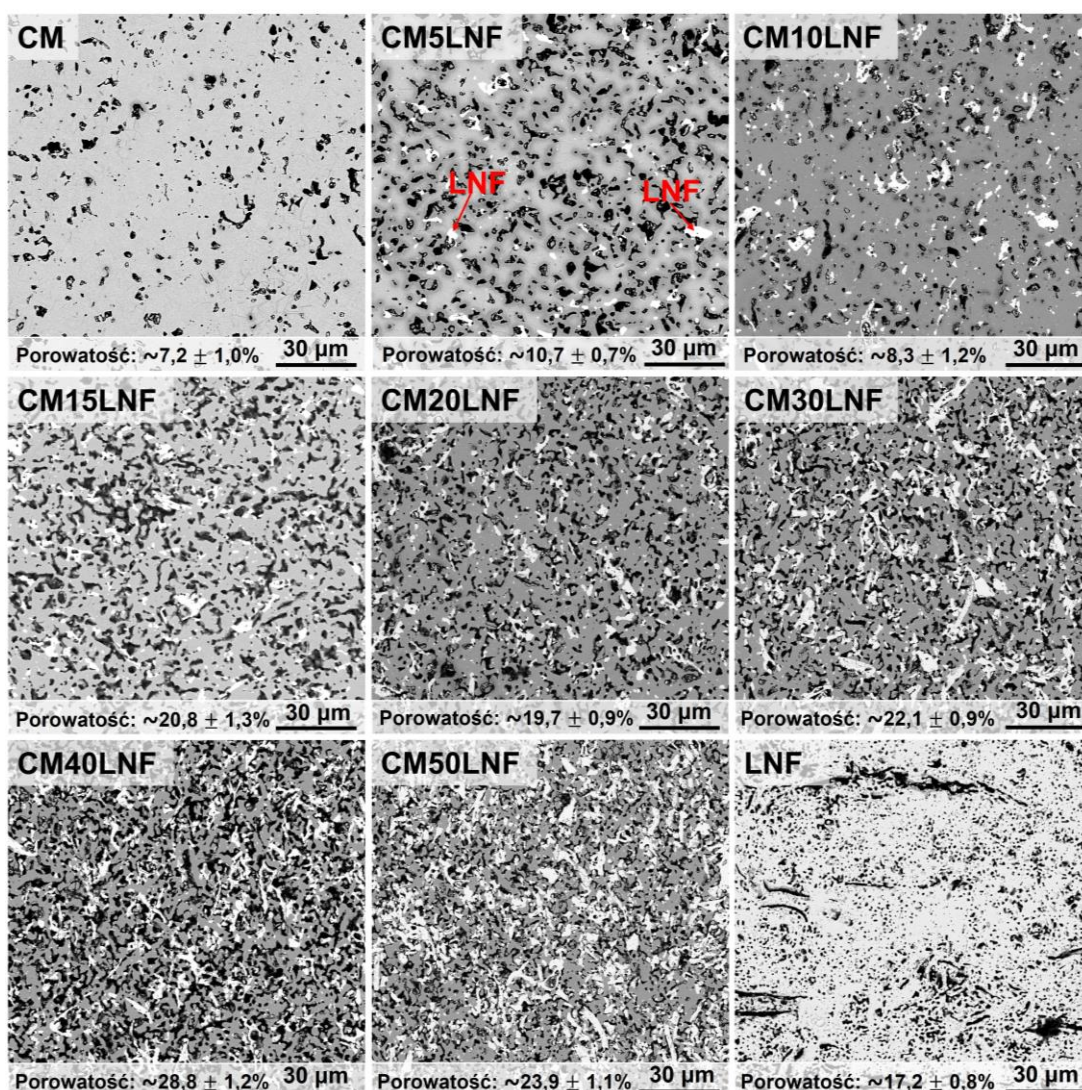
Widmo spieku czystego LNF jest pojedynczym dubletem kwadrupolowym o parametrach IS/QS/G, odpowiednio 0,196/0,285/0,267 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Rys. 33a). Niewielka szerokość linii wskazuje na dobrze zdefiniowaną pozycję atomu Fe w strukturze. Widoczne na Rys. 33b widmo Mössbauera dla spieku kompozytowego CM50LNF zostało zarejestrowane dwukrotnie: w zakresie dużych szybkości, $V_{\text{max}} = 11,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ w celu wykrycia możliwej fazy magnetycznej oraz w zakresie małych szybkości, $V_{\text{max}} = 3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ w celu dokładnego określenia parametrów dubletu kwadrupolowego. W pierwszym przypadku w widmie nie znaleziono fazy magnetycznej. Natomiast, w drugim przypadku widmo było również dubletem kwadrupolowym o parametrach IS/QS/G, wynoszących odpowiednio 0,185/0,286/0,276 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, a więc bardzo podobnym do widma ze spieku czystego LNF. Można założyć, że wykrywalność fazy magnetycznej w widmie Mössbauera jest na poziomie 5%. Biorąc zatem pod uwagę tę dokładność, można stwierdzić, że dyfuzja atomów Fe z perowskitu do spinelu nie została zaobserwowana. Dyfuzja innych pierwiastków z i do perowskitu również wydaje się mało prawdopodobna, ponieważ w takim przypadku należałoby się spodziewać większych zmian w widmie perowskitu LNF.

Uzyskane wyniki pokazują, że żadna z faz w spiekach kompozytowych CM/LNF nie uległa znaczącym zmianom strukturalnym. Zaobserwowano jedynie niewielką zmianę parametrów sieciowych dla spinelu CM w sytuacji wzrostu udziału fazy LNF w omawianym kompozycie (Tabela 15). Może to być spowodowane opuszczeniem pozycji oktaedrycznych przez miedź, co potwierdzają wyniki FTIR. Ilość miedzi opuszczająca spinel CM musi być niewielka, gdyż na dyfraktogramach rentgenowskich nie zaobserwowano tworzenia się fazy CuO (Rys. 29). Natomiast stabilność fazy LNF względem fazy CM została potwierdzona badaniami metodą XANES, w których nie zaobserwowano zmian na widmach krawędzi L_3 niklu i żelaza dla żadnego z wybranych spieków kompozytowych CM/LNF w stosunku do

spieku czystego LNF (Rys. 32). Gdyby nikiel opuścił strukturę perowskitu, zmieniłby wówczas stopień utlenienia z +3 na +2, co spowodowałoby wyraźny wzrost piku przy $\sim 853,2$ eV. Natomiast stabilność Fe^{3+} w fazie LNF została dodatkowo potwierdzona przez porównanie różnic w widmach Mössbauera zarejestrowanych dla referencyjnego spieku LNF oraz spieku kompozytowego CM50LNF.

5.1.2.3. Obserwacje mikrostrukturalne i analizy składu chemicznego

Na Rys. 34 przedstawiono mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego spieków kompozytowych CM/LNF oraz referencyjnych spieków CM i LNF. Wszystkie badane spieki otrzymano w wyniku obróbki termicznej w temperaturze 1000°C przez 2 godz. w powietrzu, z wyjątkiem referencyjnego spieku LNF, który został poddany obróbce termicznej przez 5 godz. w temperaturze 1300°C w atmosferze powietrza.



Rys. 34. Obrazy SEM zglądów przekroju poprzecznego szeregu spieków kompozytowych CM/LNF oraz referencyjnych spieków CM i LNF.

Z przedstawionych mikrofotografii SEM widać, że osnowa spieków czystego CM i czystego LNF jest ciągła i jednorodna. W przypadku kompozytów dwie odrębne fazy odpowiadające składowi spinelu CM i perowskitu LNF są wyraźnie widoczne jako odpowiednio ciemniejsze i jaśniejsze obszary. Zostało to również potwierdzone wynikami punktowej analizy chemicznej EDS. Na obrazach SEM brak widocznych faz wtórnych, co jest zgodne z wynikami badań rentgenograficznych (Rys. 29). Ponadto można zauważyć, że faza LNF tworzy nieregularne, podłużne obszary rozproszone w ciągłej osnowie spinelu CM.

Porównując między sobą składniki kompozytu, można zauważyć, że porowatość spieku czystego LNF jest ponad dwukrotnie wyższa w stosunku do spieku czystego CM, który wyróżniał się najniższą porowatością wynoszącą ok. 7% spośród wszystkich badanych spieków. Dodatek LNF do kompozytu CM/LNF w ilości do 10% wag. w niewielkim stopniu podwyższa jego porowatość, natomiast w ilości powyżej 15% wag. wywołuje już znaczny wzrost porowatości, która mieści się w zakresie 19,7÷28,8%.

5.1.2.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego

Przewodnictwo elektryczne spieków kompozytowych CM/LNF można określić na podstawie teorii ośrodka efektywnego EMT (z ang. *Effective Medium Theory*). Na poziomie składników, właściwości fizykochemiczne materiałów mogą się znacząco różnić ze względu na ich niehomogeniczność. Obliczenie wartości dla składowych w odniesieniu do złożonych systemów kompozytowych jest prawie niemożliwe. Dlatego też EMT może być stosowany do uzyskania przybliżeń na akceptowalnym poziomie dla wielu użytecznych właściwości. Zostało opracowanych wiele modeli matematycznych opartych na tej teorii, których dokładność różni się w zależności od rozważanego systemu modelowego. Najpopularniejsze modele bazujące na EMT to model Maxwella-Garnetta, model Looyenga i model Bruggemana [205,206]. Do obliczenia przewodnictwa elektrycznego spieków kompozytowych CM/LNF wybrano model Bruggemana w odniesieniu, do którego użyto następujący wzór:

$$\sigma_e = \frac{1}{4} \left(-\sigma_A + 3f \cdot \sigma_A + 2\sigma_B - 3f \cdot \sigma_B + \sqrt{8 \cdot \sigma_A \cdot \sigma_B + (-\sigma_A + 3f \cdot \sigma_A + 2 \cdot \sigma_B - 3f \cdot \sigma_B)^2} \right) \quad (26)$$

gdzie:

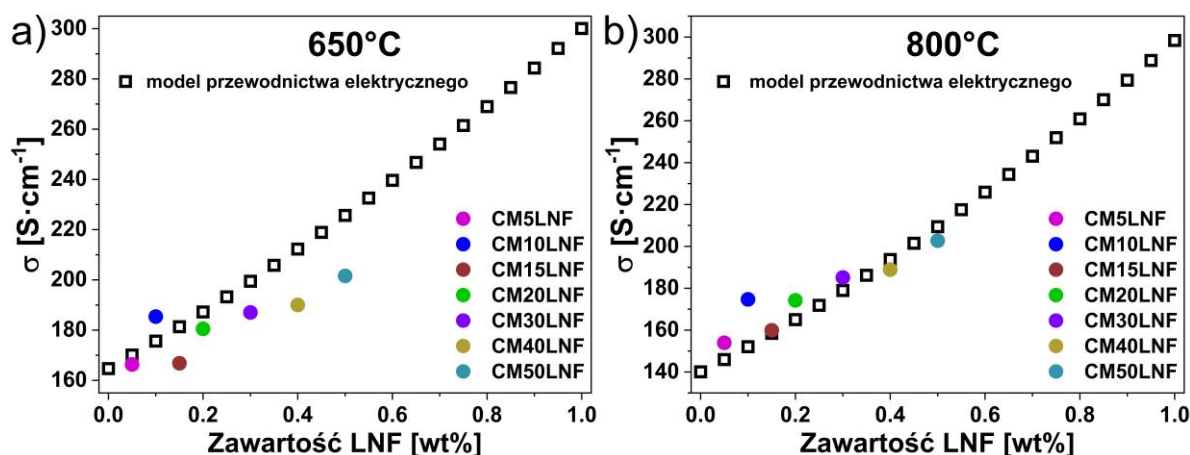
σ_e – efektywne przewodnictwo elektryczne [$S \cdot cm^{-1}$];

f – udział masowy składnika A odpowiadający fazie spinelu CM [-];

σ_A i σ_B – przewodnictwa właściwe składników A i B, które odpowiadają odpowiednio fazom spinelu CM i perowskitu LNF [$S \cdot cm^{-1}$].

Zgodnie z modelem Bruggemana wzrost przewodnictwa składnika B (LNF) prowadzi do wzrostu przewodności kompozytu A/B (CM/LNF). Teoretyczne przewodnictwo elektryczne spieków kompozytowych CM/LNF zostało obliczone na podstawie przewodnictwa elektrycznego zmierzonego dla spieków czystego CM i czystego LNF w temperaturach 650 i 800°C, których dane zamieszczono w Tabeli 16.

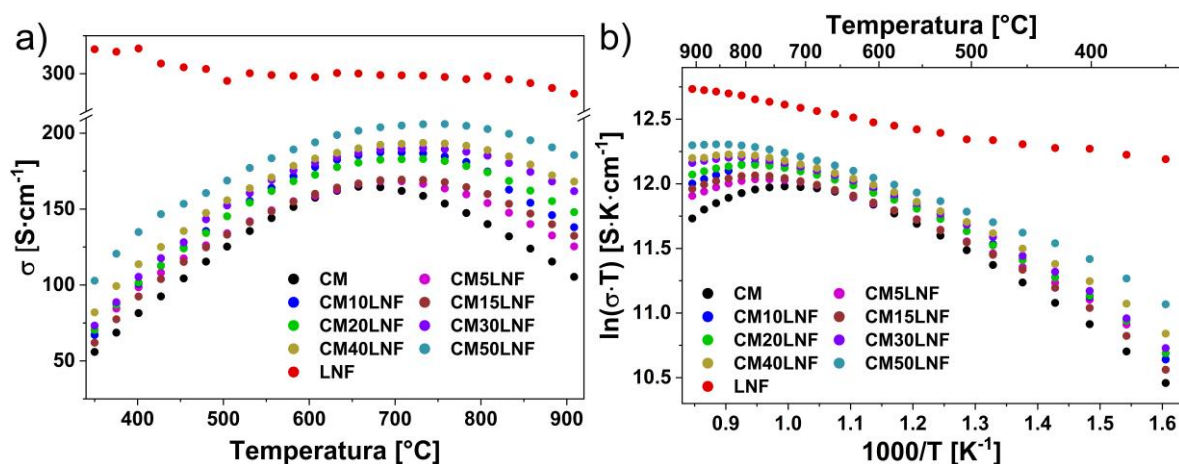
Rys. 35 przedstawia wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego dla kompozytów CM/LNF o różnej zawartości fazy LNF w temperaturach 650°C (Rys. 35a) i 800°C (Rys. 35b), czyli w zakresie granicznych temperatur ich przewidywanej pracy w urządzeniach elektrochemicznych SOEC/SOFC.



Rys. 35. Korelacja między zmierzonymi i obliczonymi według równania (26) wartościami przewodnictwa elektrycznego spieków kompozytowych CM/LNF w temperaturach: a) 650°C i b) 800°C.

Z danych tych można wnioskować, że model Bruggemana jest lepiej dopasowany do wyników przewodnictwa elektrycznego uzyskanych w wyższej temperaturze pomiaru (800°C). Oznacza to, że istnieje duża zgodność między przewidywaniami teoretycznymi a zmierzonymi wartościami przewodnictwa elektrycznego dla spieków kompozytowych CM/LNF. Z kolei wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego dla tych spieków uzyskane w temperaturze 650°C w niewielkim stopniu pokrywają się z danymi obliczonymi teoretycznie. Wspomniana rozbieżność pogłębia się wraz ze wzrostem zawartości dodatku LNF w kompozycie CM/LNF.

Na Rys. 36 przedstawiono temperaturowe zmiany przewodnictwa elektrycznego dla spieków kompozytowych CM/LNF oraz spieków czystego CM i czystego LNF zmierzone w zakresie temperatur 350÷900°C, które przedstawiono w układzie liniowym (Rys. 36a) oraz układzie Arrheniusa zgodnie z równaniem (21) (Rys. 36b).



Rys. 36. a) Zależność temperaturowa przewodnictwa elektrycznego i b) wykres zależności Arrheniusa dla spieków kompozytowych CM/LNF oraz materiałów odniesienia CM i LNF.

Przedstawione na wykresach dane pokazują, że najwyższe zmierzone przewodnictwo elektryczne uzyskano dla o spieku czystego LNF, z kolei najniższe wykazano dla próbki czystego CM. Wartości przewodnictwa elektrycznego wyznaczone dla spieków kompozytowych CM/LNF mieściły się pomiędzy wartościami tych dwóch składników kompozytowych. Zaobserwowano również, że z wyjątkiem spieku LNF, na wykresach zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla spieków zarówno kompozytowych CM/LNF, jak i czystego CM pojawiały się maksima w określonych temperaturach. I tak dla spieku CM owo maksimum pojawiło się w $\sim 650^{\circ}\text{C}$, które następnie zaczęło stopniowo maleć. Dodatek LNF do spieku kompozytowego CM/LNF spowodował, że maksimum wykresu przewodnictwa elektrycznego przesunęło się w kierunku wyższych temperatur. Dla przykładu, maksima dla kompozytów CM10LNF, CM30LNF i CM50LNF zaobserwowano w temperaturach, odpowiednio ~ 680 , ~ 730 i $\sim 760^{\circ}\text{C}$. Należy zauważyć, że pomimo iż przewodnictwo elektryczne spieku czystego LNF maleje wraz z temperaturą, to przewodnictwo elektryczne spieku kompozytowego CM/LNF generalnie rośnie wraz z zawartością dodatku LNF. Przykładowo, przewodnictwo elektryczne kompozytu CM5LNF w 800°C wynosi $154 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, podczas gdy dla spieków CM30LNF i CM50LNF plasuje się na poziomie, odpowiednio $185 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i $203 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

W Tabeli 16 zestawiono wyznaczone z Rys. 36 wartości przewodnictwa elektrycznego badanych spieków dla temperatur 650 i 800°C po uwzględnieniu ich porowatości (równanie (20)), oraz energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego (E_a) dla określonego zakresu temperatur (równanie (21)).

Tabela 16. Przewodnictwo elektryczne (σ) badanych spieków w temperaturze 650 i 800°C z uwzględnieniem ich porowatości oraz energia aktywacji (E_a) przewodnictwa elektrycznego.

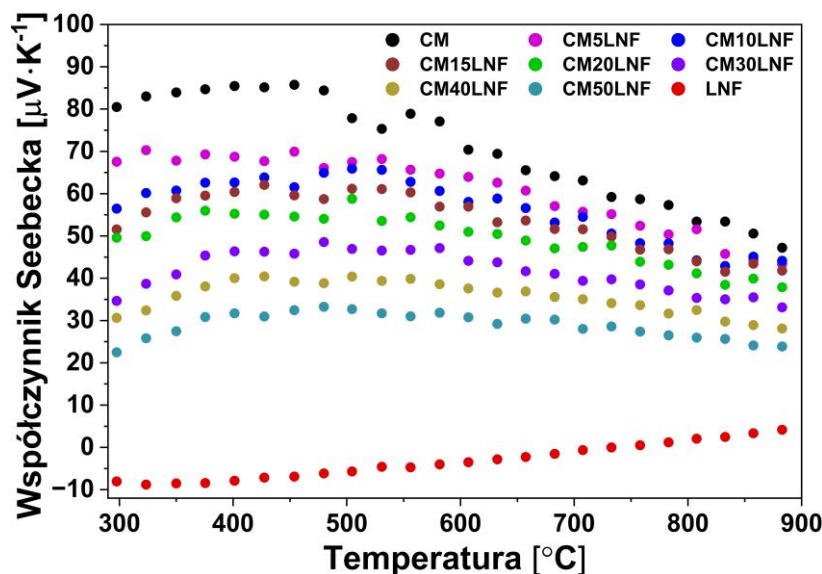
Próbka	σ w 650°C [S·cm ⁻¹]	σ w 800°C [S·cm ⁻¹]	Energia aktywacji	
			Zakres temperatur [°C]	E_a [eV]
CM	165	140	350÷650	0,24
CM5LNF	166	154	350÷680	0,20
CM10LNF	185	175		0,22
CM15LNF	167	160	350÷710	0,21
CM20LNF	181	174	350÷730	0,20
CM30LNF	187	185		0,20
CM40LNF	190	189		0,19
CM50LNF	202	203	350÷760	0,16
LNF	300	298	500÷800	0,08

Z danymi tymi wynika, że wprowadzenie dodatku LNF do kompozytu CM/LNF w ilości 10% wag. jest wystarczające, aby istotnie poprawić przewodnictwo elektryczne spinelu CM. Wartość energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego spieków kompozytowych CM/LNF ulega obniżeniu zaś jej zakres przesuwają się w kierunku wyższych temperatur wraz z rosnącą zawartością dodatku LNF w stosunku do spieku czystego CM. Z drugiej strony energia aktywacji spieku czystego LNF jest znacznie niższa w stosunku do pozostałych próbek. Sugeruje to, że ilości osnowy CM jest decydującym czynnikiem wpływającym na przewodnictwo elektryczne kompozytów, w których zawartość LNF wynosi do 50% wag.

Uzyskane wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego dla spinelu CM pozostają w dobrej zgodności z danymi literaturowymi. Na przykład, Hosseini i in. [207] zmierzili przewodnictwo elektryczne spinelu $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$ w temperaturze 750°C i także uzyskali zbliżony wynik $\sim 140 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jednakże w cytowanym badaniu materiał różnił się warunkami obróbki termicznej, która w tym przypadku obejmowała zabieg spiekania przez 2 godz. w powietrzu, lecz w temperaturze 1250°C. Z kolei Bobruk i in. w pracy [208] wyraźnie wskazują, że obróbka termiczna spinelu o składzie $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$ wywiera istotny wpływ na wartość uzyskanego przewodnictwa elektrycznego.

5.1.2.5. Pomiary współczynnika Seebecka

Na Rys. 37 przedstawiono wykres zależności współczynnika Seebecka od temperatury dla wszystkich badanych próbek.



Rys. 37. Temperaturowe zmiany współczynnika Seebecka dla spieków kompozytowych CM/LNF oraz referencyjnych spieków CM i LNF.

Można zauważyć, że dla wszystkich spieków kompozytowych CM/LNF wspomniany współczynnik w całym zakresie temperatur przyjmuje wartości dodatnie. Oznacza to, że materiały te wykazują właściwości półprzewodnikowe typu p , podobnie jak czysty CM. Z drugiej strony, znak współczynnika Seebecka dla czystego LNF ulega zmianie z wartości ujemnych na dodatni powyżej temperatury 750°C . Wyznaczone wartości współczynnika Seebecka dla wszystkich badanych kompozytów w całym zakresie temperatur pomiaru wahają się od 20 do $70 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ i maleją wraz z zawartością dodatku LNF w kompozycie. Wartości tego współczynnika dla tych próbek mieszczą się w granicach wyznaczonych dla spieków czystego CM i czystego LNF. Niska wartość współczynnika Seebecka, tj. poniżej $100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ przypuszczalnie związana jest z wysoką koncentracją nośników w badanych materiałach, co przekłada się na wysokie ich przewodnictwo elektryczne (Rys. 36).

Współczynnik Seebecka (α) można wyrazić następującym wzorem:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\ln\left(\frac{N}{p}\right) + A \right] \quad (27)$$

gdzie:

k – stała Boltzmanna [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$];

N – gęstość stanów dla dziur elektronowych [cm^{-3}];

A – parametr kinetyczny związany z elektronami [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]. Dla wartości współczynnika Seebecka poniżej $100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ wynosi $\Delta S_v \cdot k^{-1}$ dla $\Delta S_v \cdot e^{-1}$ z przedziału $0 \div 10 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ [209];

e – ładunek elementarny [C];

p – koncentracja dziur elektronowych [cm^{-3}].

Na podstawie znajomości współczynnika Seebecka oraz przewodnictwa elektrycznego badanych materiałów istnieje możliwość wyznaczenia koncentracji nośników z równania (27), a także energii aktywacji ich ruchliwości (E_μ), przy wykorzystaniu poniższej zależności [210]:

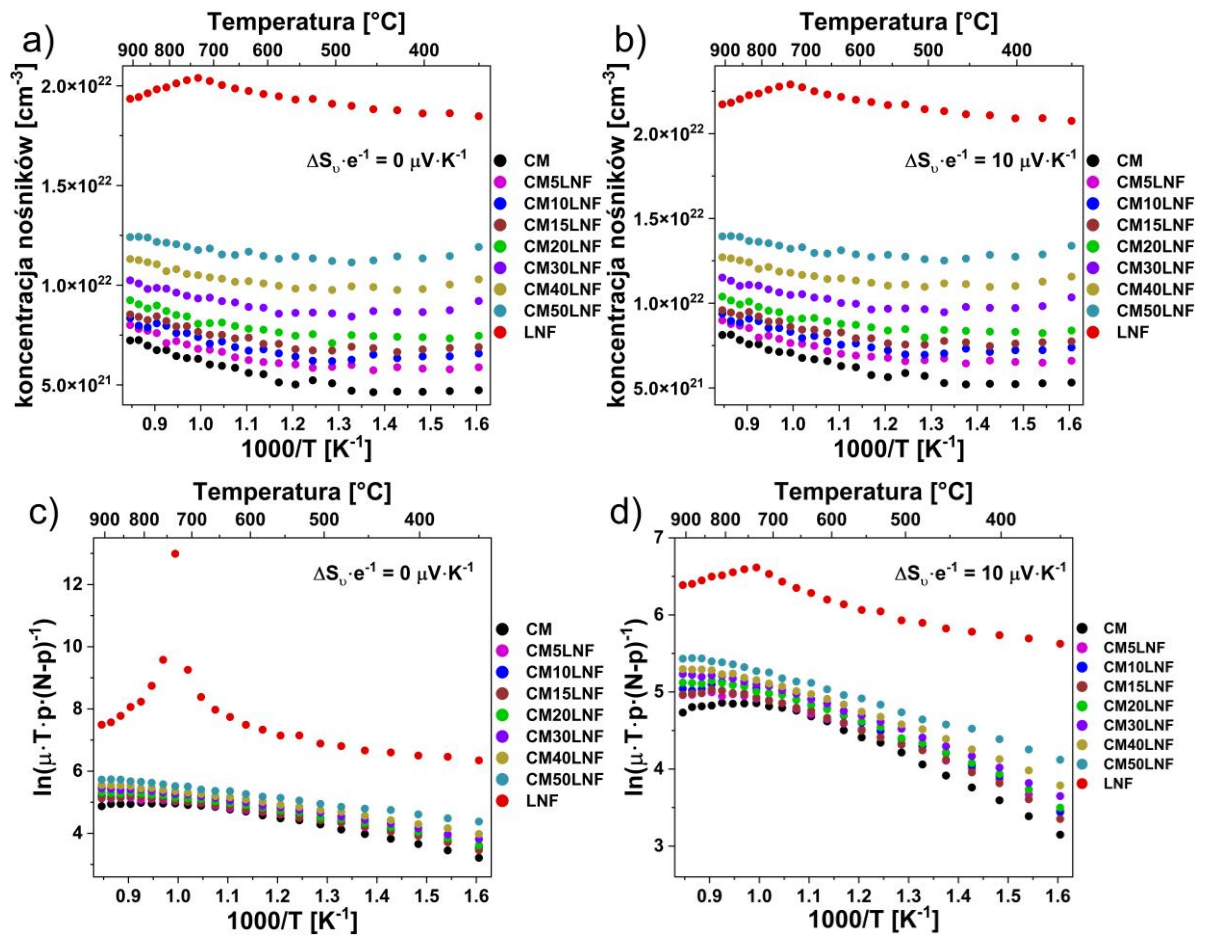
$$\ln\left(\mu \cdot T \cdot \frac{n}{N-n}\right) = \ln(\mu_0) - \frac{E_\mu}{k \cdot T} \quad (24)$$

gdzie:

μ_0 – czynnik przedeksponencjalny [$\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$];

E_μ – energia aktywacji ruchliwości nośników ładunku [eV];

Obie te wielkości zależą od temperatury i zostały wyznaczone dla dwóch granicznych przypadków, gdy $\Delta S_v \cdot e^{-1} = 0$ oraz $\Delta S_v \cdot e^{-1} = 10 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, co pozwala określić zakresy wartości jakie mogą one przyjąć. Wykresy zależności koncentracji nośników oraz energii aktywacji ich ruchliwości w funkcji temperatury dla szeregu badanych w pracy próbek z uwzględnieniem dwóch ww. przypadków zostały przedstawione na Rys. 38.



Rys. 38. Temperaturowa zależność koncentracji nośników ładunku elektrycznego oraz energii aktywacji ich ruchliwości dla warunku granicznego $\Delta S_v \cdot e^{-1}$ równego: dla a) i c) 0 oraz dla b) i d) $10 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ dla szeregu badanych spieków.

W przypadku koncentracji nośników parametr A nie wywołuje zmian w przebiegu krzywych, a jedynie wpływa na ich wartość (Rys. 38a i b). Natomiast w przypadku temperaturowej zależności energii aktywacji ruchliwości zmianie dla granicznych warunków ulegają nie tylko ich wartość, lecz także przebieg krzywych, co w szczególności jest widoczne dla referencyjnego spieku LNF (Rys. 38c i d).

Z Rys. 38 daje się zauważyć, że dodatek LNF do osnowy CM sprzyja wyraźnemu wzrostowi zarówno koncentracji nośników (Rys. 38a i b), jak i ich ruchliwości (Rys. 38c i d), co jest konsekwencją spadku energii aktywacji ruchliwości wraz z udziałem masy fazy perowskitu LNF (Tabela 17). Z powodu braku liniowej zależności temperaturowej ruchliwości jego nośników na wykresie Arrheniusa nie było więc możliwe wyznaczenie energii aktywacji ruchliwości nośników ładunku w referencyjnym spieku LNF. Należy nadmienić, że określono regresje linowe z dopasowaniem $R^2 > 0,99$ dla kompozytów CM15LNF, CM20LNF, CM30LNF, CM40LNF i CM50LNF w zakresie 350÷800°C oraz dla referencyjnego spieku CM i kompozytów CM5LNF i CM10LNF w zakresie 350÷700°C.

W Tabeli 17 przedstawiono zakresy wartości koncentracji nośników ładunku elektrycznego oraz energii aktywacji ich ruchliwości wyznaczone przy założeniu warunków granicznych dla $\Delta S_v \cdot e^{-1} = 0$ i $\Delta S_v \cdot e^{-1} = 10 \mu V \cdot K^{-1}$, a także współczynniki Seebecka dla badanych spieków w temperaturach 650 i 800°C, stanowiących zakres granicznych temperatur przewidywanej pracy tych materiałów w urządzeniach elektrochemicznych SOEC/SOFC.

Tabela 17. Wartości współczynnika Seebecka oraz koncentracji nośników ładunku elektrycznego wyznaczonych dla temperatur 650 i 800°C oraz energii aktywacji ruchliwości nośników dla wszystkich spieków z wyjątkiem referencyjnego spieku LNF.

Próbka	α w 650°C [$\mu V \cdot K^{-1}$]	α w 800°C [$\mu V \cdot K^{-1}$]	Koncentracja nośników w 650°C [cm^{-3}]	Koncentracja nośników w 800°C [cm^{-3}]	Energia aktywacji mobilności [eV]
					350-800°C
CM	66	53	$5,9 \div 6,6 \times 10^{21}$	$6,7 \div 7,6 \times 10^{21}$	0,25*
CM5LNF	61	52	$6,4 \div 7,2 \times 10^{21}$	$7,1 \div 8,0 \times 10^{21}$	0,20*
CM10LNF	57	44	$6,9 \div 7,7 \times 10^{21}$	$8,0 \div 8,9 \times 10^{21}$	0,22*
CM15LNF	54	44	$7,3 \div 8,2 \times 10^{21}$	$8,2 \div 9,2 \times 10^{21}$	0,20
CM20LNF	49	41	$8,0 \div 8,9 \times 10^{21}$	$8,7 \div 9,8 \times 10^{21}$	0,20
CM30LNF	42	35	$9,1 \div 10,3 \times 10^{21}$	$9,8 \div 11,0 \times 10^{21}$	0,20
CM40LNF	37	32	$1,0 \div 1,1 \times 10^{22}$	$1,1 \div 1,2 \times 10^{22}$	0,18
CM50LNF	30	26	$1,2 \div 1,3 \times 10^{22}$	$1,2 \div 1,4 \times 10^{22}$	0,16
LNF	-2	2	$2,0 \div 2,2 \times 10^{22}$	$2,0 \div 2,2 \times 10^{22}$	–

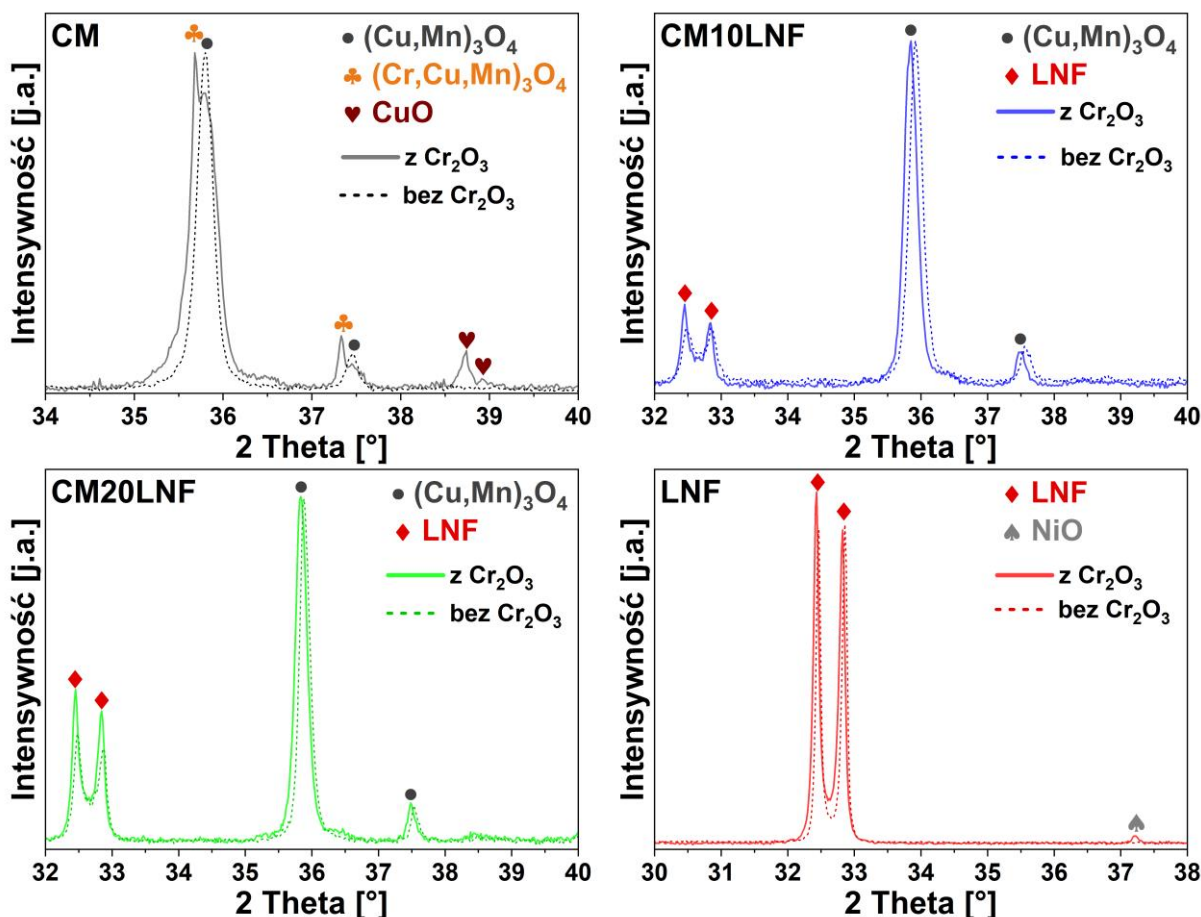
*dla zakresu 350÷700°C

Potwierdzeniem charakteru półprzewodnikowego badanego spieku CM oraz wszystkich spieków kompozytowych CM/LNF jest wzrost koncentracji nośników ładunku elektrycznego z temperaturą, jak można to zauważyć na przykładzie temperatur 650 i 800°C. Spiek czystego LNF posiada w przybliżeniu stałą koncentracją nośników na poziomie 2×10^{22} [cm⁻³] w obu ww. temperaturach. Należy zauważyć, że w temperaturze 650°C spiek LNF wykazuje cechy półprzewodnika typu *n*, natomiast w temperaturze 800°C ulega inwersji, zachowując się jak półprzewodnik typu *p*, na co wskazuje zmiana znaku współczynnika Seebecka w obu stosowanych temperaturach. W konkluzji należy stwierdzić, że czynnikiem sprzyjającym podwyższeniu przewodnictwa elektrycznego badanych spieków kompozytowych CM/LNF jest obecność dodatku perowskitu LNF w ww. próbkach, który z jednej strony obniża energię aktywacji ruchliwości nośników, a z drugiej podwyższa ich koncentrację. Znajduje to pełne potwierdzenie w pomiarach przewodnictwa elektrycznego omawianych próbek, których wyniki przedstawiono w podrozdziale 5.1.2.4.

5.1.2.6. Badania reaktywności materiałów kompozytowych z Cr₂O₃

Zastosowanie interkonektorów metalicznych na bazie stali ferrytycznej w konstrukcji stosów urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC wymaga rozpatrzenia niezmiernie ważnego aspektu związanego z wpływem chromu na zatrucie komponentów ogniwa. Z tych względów materiały, które planuje się zastosować w technologii SOEC/SOFC muszą charakteryzować się wysoką stabilnością chemiczną. Ponieważ badane w niniejszej pracy kompozyty CM/LNF są rozważane jako potencjalne materiały powłokowe na stalowe interkonektory, zatem wydaje się konieczne przeprowadzenie badań reaktywności wybranych spieków kompozytowych z materiałem Cr₂O₃. Analiza wyników tego eksperymentu, które uzyskano za pomocą metody XRD oraz techniki SEM-EDS, pozwoliła na uzyskanie wartościowych danych, które mogą być wykorzystane w projektowaniu układów warstwowych stal/powłoka ceramiczna na bazie materiałów kompozytowych o coraz lepszych właściwościach korozyjnych i transportowych.

Na Rys. 39 przedstawiono serię dyfraktogramów rentgenowskich wykonanych dla spieków CM, CM10LNF, CM20LNF i LNF, które zostały poddane wygrzewaniu w temperaturze 800°C przez 150 godz. w powietrzu w obecności sproszkowanego tlenku Cr₂O₃. Do celów porównawczych wytypowano także ww. spieki poddane wygrzewaniu w analogicznych warunkach obróbki termicznej bez udziału Cr₂O₃.



Rys. 39. Dyfraktogramy rentgenowskie spieków CM, CM10LNF, CM20LNF i LNF po wygrzewaniu przez 150 godz. w powietrzu w 800°C w i bez obecności proszku Cr_2O_3 .

Wstępne badania składu fazowego wykazały, że dyfraktogramy rentgenowskie dla spieków poddanych wygrzewaniu w temperaturze 800°C w powietrzu przez 150 godz. bez udziału Cr_2O_3 nie różniły się od tych uzyskanych dla tych spieków przed eksperymentem. W przypadku spieku czystego CM uzyskanego po teście reaktywności z Cr_2O_3 widoczne są refleksy pochodzące od dwóch faz spinelowych oraz dodatkowej fazy CuO . Oznacza to, że w wyniku reakcji w fazie stałej owej próbki z tlenkiem chromu jony miedzi znajdujące się początkowo w spieku $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ uległy podstawieniu jonami chromu i w efekcie opuściły strukturę spinelu, utleniając się do postaci tlenku CuO . Następstwem tego zjawiska jest powstanie dwóch nowych spineli o składach $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$ i $(\text{Cr,Cu,Mn})_3\text{O}_4$ o tej samej grupie przestrzennej ($Fd-3m$), podobnie jak spinel w wyjściowym spieku CM. Wykryte spinele cechują się, jednakże wyższymi parametrami sieciowymi w stosunku do spinelu obecnego w spieku wyjściowym, na co wskazuje analiza porównawcza danych zamieszczonych w Tabelach 15 i 18.

Tabela 18. Zestawienie zidentyfikowanych faz oraz parametry sieciowe i udziały masowe wykrytych spineli w badanych próbkach otrzymanych po badaniach ich reaktywności z Cr_2O_3 .

Próbka	Zidentyfikowane fazy	Parametry sieciowe [Å]	Udział masowy faz [% wag.]
CM	$(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$	$a = 8,3122(5)$	82,6
	$(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4$	$a = 8,3387(4)$	11,7
	CuO	–	5,7
CM10LNF	$(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$	$a = 8,2969(3)$	10,9
	LNF	$a = b = 5,5098(3)$ $c = 13,2763(9)$	89,1
CM20LNF	$(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$	$a = 8,3024(3)$	80,0
	LNF	$a = b = 5,5127(2)$ $c = 13,2788(6)$	20,0
LNF	LNF	$a = b = 5,5115(1)$ $c = 13,2683(2)$	95,1
	NiO	–	4,1

Z danych literaturowych wynika, że tworzenie się fazy $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4$ zostało również wykryte w spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ stosowanym jako materiał powłokowy na stali ferrytycznej SUS430 [110]. W tym przypadku, podczas prowadzenia procesu utleniania w temperaturze 800°C , utworzona na powierzchni stali zgorzelina Cr_2O_3 ulega reakcji z powłoką, tworząc w pierwszej kolejności fazę $(\text{Cr,Cu,Mn})_3\text{O}_4$, po czym następuje wydzielanie i rozrost fazy o składzie $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$. Opisane zjawisko doprowadziło do wzrostu wartości ASR w badanego układu i spadku jego odporności na utlenianie. Zatem można sądzić, że obniżenie temperatury utleniania badanego w niniejszej pracy układu warstwowego stal Nirosta/powłoka CM/LNF do temperatury 750°C może istotnie spowolnić reaktywność spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ z Cr_2O_3 .

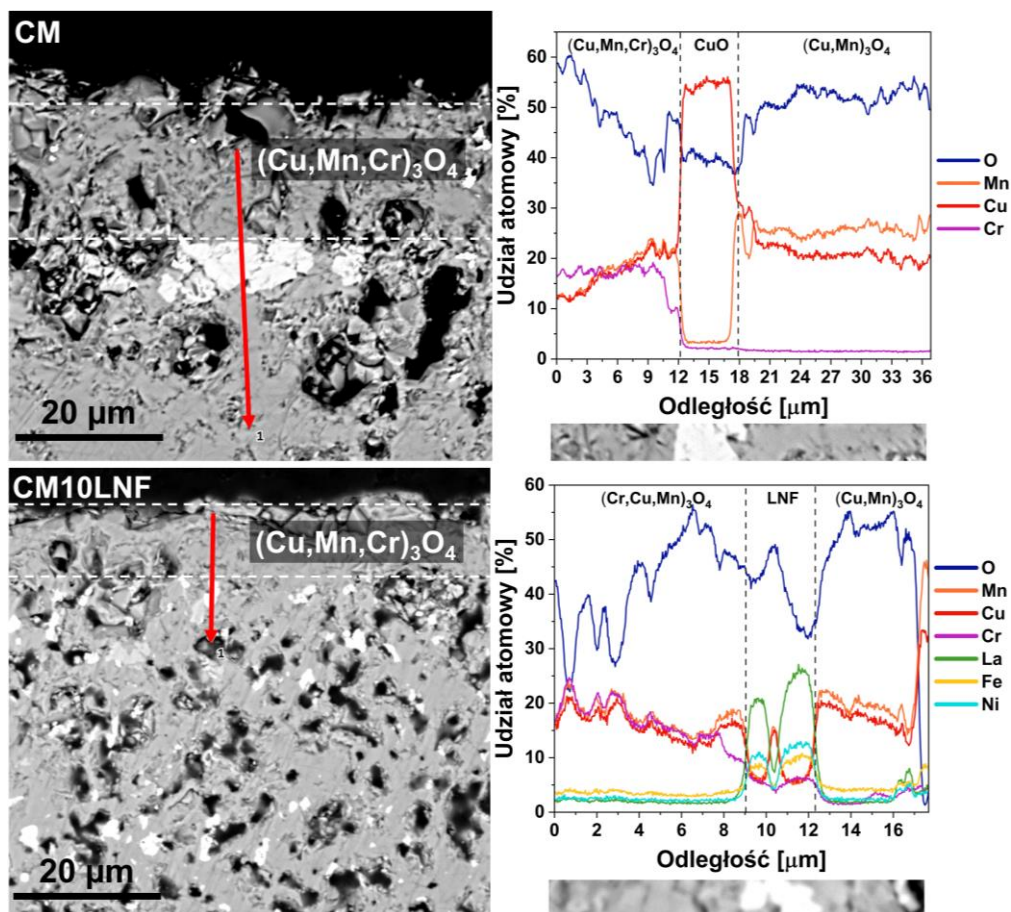
Dane rentgenograficzne przedstawione na Rys. 39 i Tabeli 18 dla spieków kompozytowych CM10LNF i CM20LNF wskazują na obecność w nich wyłącznie dwóch faz pochodzących od składników wyjściowych CM i LNF. Parametry komórki elementarnej określone dla perowskitu LNF w obu tych próbkach otrzymanych po teście reaktywności z Cr_2O_3 nie różniły się w stosunku do parametrów sieciowych wyznaczonych dla wyjściowego perowskitu. Warty odnotowania jest również fakt, że wyznaczone parametry komórki elementarnej dla osnowy spinelu CM w spiekach kompozytowych nieznacznie się zmieniały, co dowodzi o braku występowania efektu podstawienia jonów miedzi w spinelu przez jony chromu, którego źródłem jest proszek Cr_2O_3 .

Na dyfraktogramie rentgenowskim zarejestrowanym dla spieku czystego LNF po jego teście reaktywności z Cr_2O_3 widoczna jest wyłącznie romboedryczna faza perowskitu

z niewielką ilością zanieczyszczeń w postaci NiO (~4% wag.). Pojawienie się fazy NiO w świetle braku zmiany parametru sieciowego fazy LNF po omawianym eksperymencie reaktywności może wskazywać na częściowe podstawienie jonów niklu jonami chromu. W pracy [211], w której materiał LNF stanowił cienki film osadzony na powierzchni stalowego interkonektora w celu blokowania dyfuzji chromu. Zaobserwowano także zjawisko wydzielania się śladowych ilości NiO, pomimo, że perowskit LNF zachowuje się obojętnie w stosunku do Cr podczas ekspozycji układu warstwowego stal/warstwa w temperaturze 900°C. W kolejnej pracy, w której badano LNF jako materiał katodowy dla ogniw paliwowych SOFC, stwierdzono również, że perowskit o składzie $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ jest wyjątkowo odporny na zatrucie chromem [84,212]. Stodolny i in. w pracy [86] zaobserwowali efekt podstawienia jonów Ni^{3+} przez jony Cr^{3+} w sieci krystalicznej $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ w trakcie wygrzewania mieszaniny proszku LNF i Cr_2O_3 przez okres 200 godz. w temperaturze 800°C. W wyniku tego zjawiska nastąpiło utworzenie perowskitu o składzie $\text{LaNi}_{0,6-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ w połączeniu ze zmianą jego struktury o grupie przestrzennej $R-3c$ do $Pbnm$. Ponadto ww. autorzy dowiedli, że obniżenie temperatury ekspozycji do poziomu 600°C znacznie spowalnia reaktywność LNF względem Cr_2O_3 .

Na Rys. 40 przedstawiono mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego spieków CM i CM10LNF otrzymanych po teście reaktywności z Cr_2O_3 w temperaturze 800°C przez 150 godz. w powietrzu wraz z wynikami liniowej analizy EDS ich składu chemicznego z wybranych obszarów.

Z tych obserwacji morfologicznych wynika, że utworzona w spieku CM10LNF po teście reaktywności warstwa $(\text{Cr,Cu,Mn})_3\text{O}_4$, która jest wzbogacona w chrom, jest dwukrotnie cieńsza niż w przypadku referencyjnego spieku CM. Co więcej, linowa analiza EDS przeprowadzona dla spieku kompozytowego wykazała efekt zahamowania dyfuzji chromu na ziarnach LNF. Oznacza, że dodatek LNF w kompozycie CM/LNF istotnie ogranicza wnikanie chromu do wnętrza materiału i w konsekwencji poprawia stabilność chemiczną omawianego kompozytu. Uważna analiza mikrofotografii SEM w połączeniu z wynikami liniowej analizy EDS uzyskanych dla referencyjnego spieku CM wskazuje na wydzielanie się miedzi w formie CuO na granicy rozdziału faz $(\text{Cr,Cu,Mn})_3\text{O}_4 / (\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$.



Rys. 40. Mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego spieków CM i CM10LNF po teście reaktywności z Cr_2O_3 w 800°C przez 150 godz. w powietrzu oraz wyniki liniowej analizy EDS pierwiastków Mn, Cu, Cr, La, Fe, Ni i O wzdłuż linii zaznaczonej kolorem czerwonym na mikrofotografiach SEM badanych próbek.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że opracowane w niniejszej pracy spieki kompozytowe CM/LNF zawierające 10% wag. dodatku LNF, wykazują zdolność do spowolnienia szybkości parowania chromu, co jest niezwykle istotną zaletą w kontekście zastosowania tego materiału w charakterze powłoki ochronno-przewodzącej na stalowe interkonektory przewidziane do pracy w zakresie temperatur $650\div 800^\circ\text{C}$.

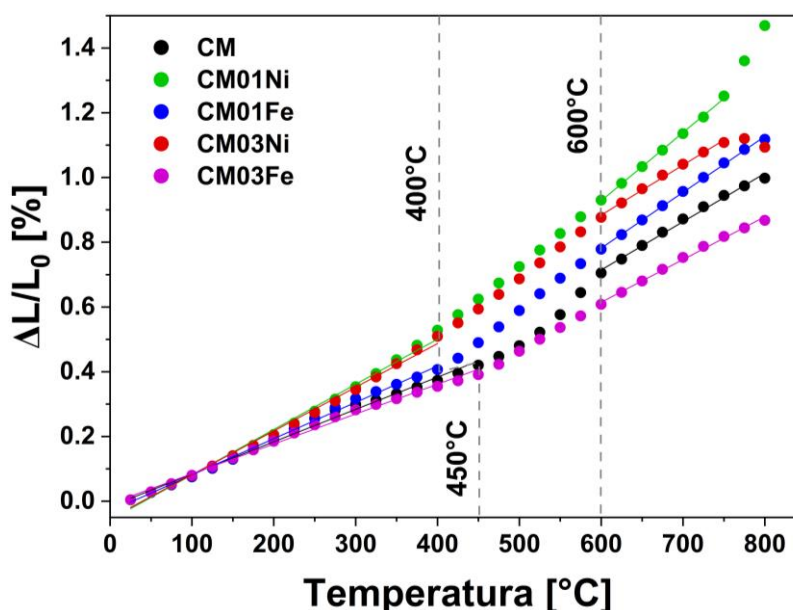
5.1.3. Charakterystyka fizykochemiczna spineli na bazie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanych Ni lub Fe

W niniejszym podrozdziale zostaną przedstawione wyniki badań właściwości fizykochemicznych materiałów na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (CM) poddanego domieszkowaniu Ni lub Fe. Wprowadzenie do struktury omawianego spinelu Ni lub Fe na celu poprawę jego właściwości aplikacyjnych w kontekście potencjalnego wykorzystania jako powłoki ochronno-przewodzącej na stalowe interkonektory dla średnitemperaturowych

urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. Przedstawione podejście w kwestii modyfikacji chemicznej spinelu CM stanowi alternatywę dla omawianych wcześniej materiałów kompozytowych CM/LNF.

5.1.3.1. Pomiary współczynnika rozszerzalności cieplnej

Z uwagi na fakt, że spinele miedziowo-manganowe poddane domieszkowaniu Ni lub Fe nie zachowują stabilnej struktury regularnego spinelu po spiekaniu w temperaturze 1000°C, dlatego proces obróbki termicznej tych materiałów przeprowadzono w temperaturze 950°C przez 2 godz. w powietrzu. Otrzymane w powyższy sposób spieki materiałów CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe zostały poddane badaniom dylatometrycznym w celu określenia ich współczynnika rozszerzalności cieplnej w zakresie 25÷800°C. Wyniki tych pomiarów zostały przedstawione na Rys. 41 w postaci krzywych zależności względnego wydłużenia ($\Delta L/L_0$) w funkcji temperatury wyznaczone dla badanych próbek.



Rys. 41. Zmiany względnego wydłużenia spieków CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe w zakresie temperatur 25÷800°C.

W oparciu o wnikliwą analizę krzywych dylatometrycznych dla całego przedziału temperatury pomiaru 25÷800°C, zdecydowano się wyodrębnić dwa podstawowe przedziały temperaturowe określone jako zakresy nisko- i wysokotemperaturowe, w których krzywe wykazują w przybliżeniu charakter liniowy. W Tabeli 19 zestawiono oszacowane dla ww. zakresów temperatur współczynniki rozszerzalności cieplnej (TEC) dla spieków CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe.

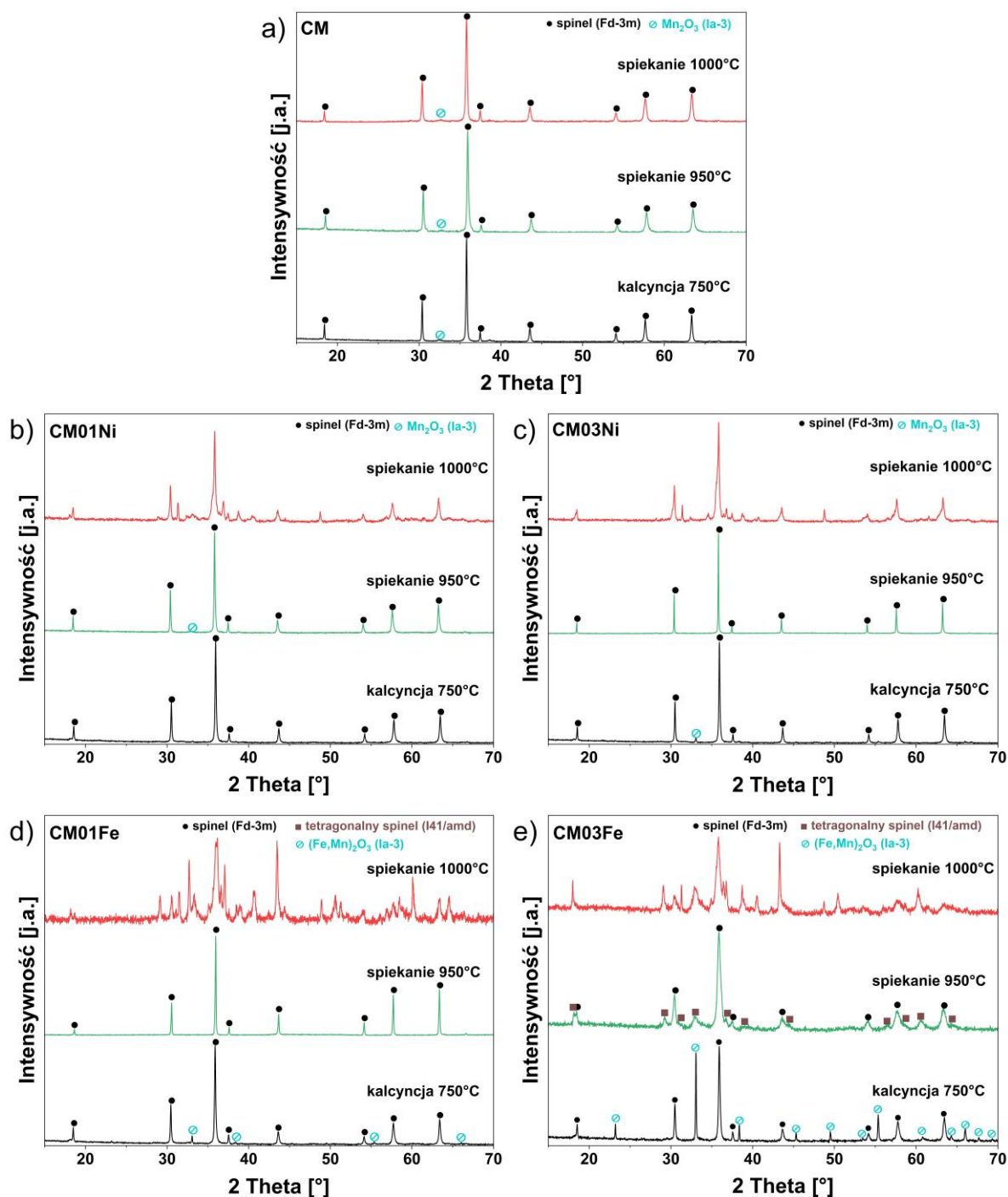
Tabela 19. Wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej (TEC) wyznaczone dla spieków materiałów na bazie spinelu CM domieszkowanego Ni lub Fe dla dwóch zakresów temperatur.

Próbka	TEC ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)			
	Zakres niskotemperaturowy		Zakres wysokotemperaturowy	
	25÷400°C	25÷450°C	600÷750°C	600÷800°C
CM	–	9,8	–	14,6
CM01Ni	14,0	–	21,4	–
CM03Ni	13,5	–	15,4	–
CM01Fe	10,7	–	–	17,0
CM03Fe	–	9,1	–	13,0

Z danych zamieszczonych w Tabeli 19 wynika, że dla spieku CM03Fe odnotowano najniższy współczynnik rozszerzalności cieplnej TEC zarówno w przedziale nisko- jak i wysokotemperaturowym. Również referencyjna próbka czystego spinelu CM wykazuje podobny przebieg krzywej rozszerzalności cieplnej, co próbka CM03Fe. W zakresie niskotemperaturowym tj. 25÷400°C próbki CM01Ni i CM03Ni zachowują się podobnie, z kolei w zakresie 600÷750°C ich współczynniki rozszerzalności cieplnej różnią się znacząco, a powyżej 750°C te różnice pogłębiają się jeszcze bardziej. Spowodowane jest to tym, że próbka CM01Ni ulega znacznemu rozszerzaniu, zaś próbka CM03Ni zaczyna się kurczyć. W kontekście ewentualnego zastosowania badanych materiałów do powierzchniowej modyfikacji stalowych interkonektorów, w tym względnie najbardziej odpowiedni wydaje się być spinel CM03Fe, którego współczynnik TEC w przedziale 600÷800°C jest porównywalny ze współczynnikiem dla typowych stali ferrytycznych ($12,0\div 13,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [49]. W przypadku pozostałych próbek, wprowadzenie do spinelu CM 0,1 i 0,3 mola Ni oraz 0,1 mola Fe w miejsce miedzi prowadzi do niekorzystnego wzrostu TEC. Może to stwarzać pewne ograniczenia ich zastosowania w roli powłok ochronno-przewodzących na stalowych interkonektorach, lecz nie wyklucza to ich potencjalnego wykorzystania w tym aspekcie.

5.1.3.2. Badania strukturalne

Na Rys. 42 zestawiono dyfraktogramy rentgenowskie wykonane dla referencyjnego spieku czystego CM (Rys. 42a) oraz spieków CM domieszkowanych Ni w ilości 0,1 mola (Rys. 42b) i 0,3 mola (Rys. 42c) lub Fe w ilości 0,1 mola (Rys. 42d) i 0,3 mola (Rys. 42e) po kalcynacji w 750°C przez 5 godz. oraz obróbce termicznej w powietrzu przez 2 godz. w 950 i 1000°C.



Rys. 42. Dyfraktogramy rentgenowskie dla: a) spieku referencyjnego CM, b) spieku CM z domieszką 0,1 mola Ni, c) spieku CM z domieszką 0,3 mola Ni, d) spieku CM z domieszką 0,1 mola Fe oraz e) spieku CM z domieszką 0,3 mola Fe, które wypalano dwuetapowo.

Analiza fazowa wszystkich badanych proszków otrzymanych po kalcynacji, z wyjątkiem próbki CM01Ni, wykazała obecność w nich dwóch faz, mianowicie fazy regularnej spinelu CM o grupie przestrzennej *Fd-3m* (ICDD 01-070-0262) oraz fazy pobocznej w postaci biksbitu o grupie przestrzennej *Ia-3*, która odpowiada tlenkowi Mn₂O₃ (ICDD 00-041-1442). Najwięcej

pobocznej fazy zidentyfikowano w próbce CM03Fe, której ilość stanowiła aż 1/3 masy całej próbki (Tabela 20). Na dyfraktogramach uzyskanych dla spieków po obróbce termicznej w temperaturze 950°C przez 2 godz. w powietrzu, otrzymanych z proszków kalcynowanych, zanotowano brak pików pochodzących od Mn₂O₃. Do wyjątków należą próbka CM, dla której udział masowy pobocznej fazy nie ulega zmianie, a także próbka CM03Fe, gdzie zamiast fazy o strukturze bixbitu pojawia się tetragonalna odmiana spinelu o grupie przestrzennej *I41/amd* (ICDD 00-034- 1322). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że próbka CM01Ni jest jednofazowa zarówno po procesie kalcynacji, jak i po procesie obróbki termicznej w 950°C. Ciekawy efekt zaobserwowano w przypadku spieków z domieszką Ni lub Fe po poddaniu ich obróbce termicznej w 1000°C przez 2 godz. z powodu tendencji ich struktury do rozkładu na szereg różnych faz tlenkowych, głównie w postaci tetragonalnego spinelu oraz tlenków miedzi i manganu. Efekt ten nie występuje jednak w czystym spieku CM. Z tym zjawiskiem przypuszczalnie wiąże się fakt obniżenia temperatury trwałości termodynamicznej regularnej odmiany spinelu o grupie przestrzennej *Fd-3m* (ICDD 01-070-0262), po wprowadzeniu do sieci krystalicznej CM domieszek w postaci Ni lub Fe.

W Tabeli 20 zestawiono parametry sieciowe komórek elementarnych regularnej fazy spinelu oraz udziały masowe wykrytych faz w spiekach CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe otrzymanych po kalcynacji w 750°C przez 5 godz. oraz dodatkowej obróbce termicznej w 950°C przez 2 godz. w powietrzu przy pomocy analizy metodą Rietvela.

Tabela 20. Parametry sieciowe fazy regularnej spinelu oraz udziały masowe wykrytych faz w szeregu badanych spieków na bazie spinelu CM.

Próbka	Kalcynacja 750°C			Spiekanie 950°C		
	Parametr sieciowy <i>a</i> [Å]	Udział masowy faz [%]		Parametr sieciowy <i>a</i> [Å]	Udział masowy faz [%]	
		<i>Fd-3m</i>	<i>Ia-3</i>		<i>Fd-3m</i>	<i>Ia-3 (I41/amd*)</i>
CM	8,2853(1)	99,0	1,0	8,2769(3)	98,9	1,1
CM01Ni	8,2891(2)	100	–	8,3072(2)	100	–
CM03Ni	8,2842(2)	95,8	4,2	8,3140(1)	100	–
CM01Fe	8,2875(2)	94,6	5,4	8,3162(2)	100	–
CM03Fe	8,2862(2)	66,2	33,8	8,2937(9)	60,2	39,8*

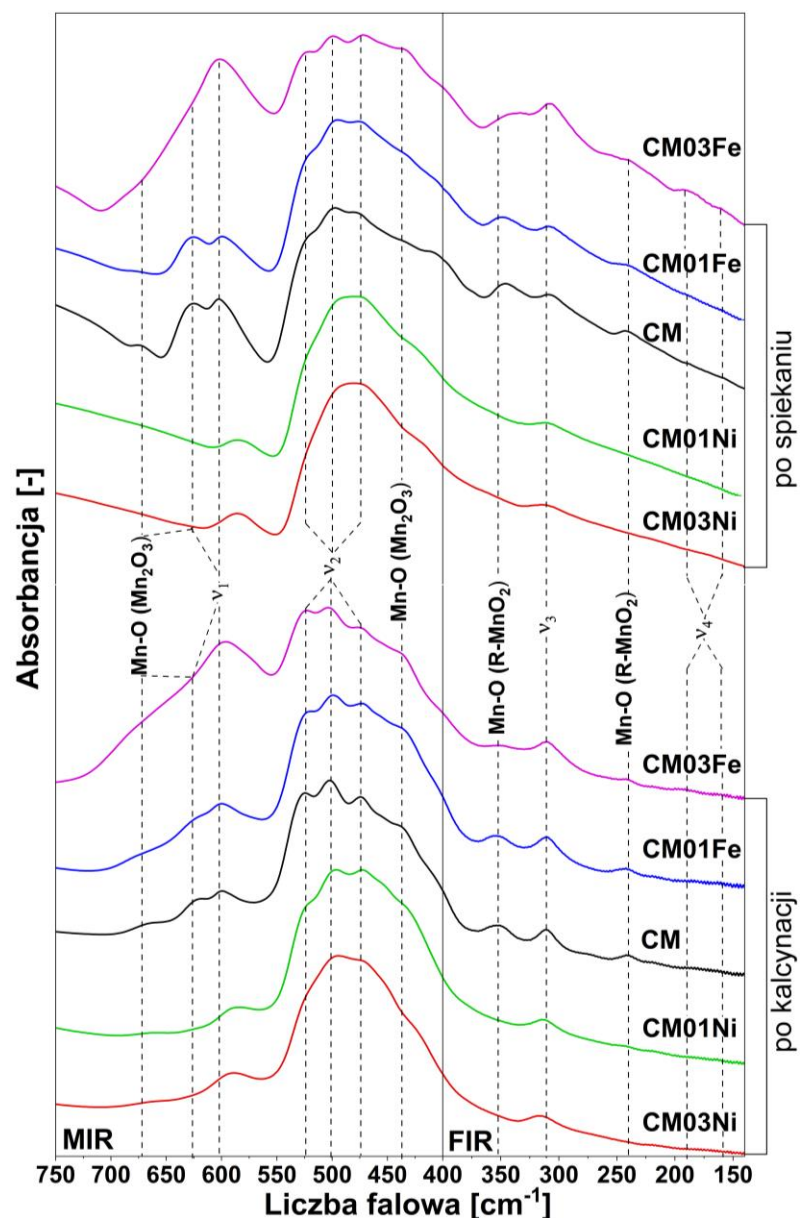
Ogólnie, parametr sieciowy *a* określony dla regularnej fazy spinelu w spiekach otrzymanych po obróbce termicznej w 950°C jest wyższy niż w przypadku analogicznego spinelu obecnego w proszkach poddanych wyłącznie kalcynacji w temperaturze 750°C.

Rozważając wpływ domieszek Ni i Fe na wielkość parametru sieciowego komórki elementarnej regularnej odmiany spinelu, można zauważyć, że wszystkie proszki otrzymane po kalcynacji posiadają zbliżone parametry sieciowe a . Z kolei w spiekach dodatek każdej z domieszek wywołuje znaczną ekspansję komórki elementarnej, przy czym najwyższą obserwuje się dla spieku CM z największą zawartością domieszki niklu (CM03Ni) i najmniejszą ilością żelaza (CM01Fe). Odwrotny efekt pojawia się w pracy Ignaczak i in. [194], gdzie stwierdzono spadek rozmiaru komórki elementarnej regularnego spinelu wraz z ilością wprowadzonego Fe. Należy jednak podkreślić, że parametry sieciowe spineli domieszkowanych Fe o tych samych składach nominalnych są porównywalne, natomiast różnica występuje w parametrze komórki elementarnej spieku czystego CM. Podobne były także składy fazowe spineli z dodatkiem 0,1 oraz 0,3 mola Fe, które występowały pod postacią struktury jednofazowej z regularną odmianą spinelu oraz struktury dwufazowej z dodatkową fazą pochodzącą od spinelu odmiany tetragonalnej.

W uzupełnieniu do badań strukturalnych wykonanych przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego do kanonu technik badawczych pozwalających na głębszą analizę strukturalną badanych spineli wprowadzono także techniki spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAS) oraz spektroskopii w zakresie środkowej i dalekiej podczerwieni (MIR i FIR).

Wykorzystanie spektroskopii w podczerwieni pozwala na określenie subtelnych zmian strukturalnych zachodzących w strukturze spinelu CM w wyniku podstawienia w jego komórce elementarnej jonów Cu^{2+} przez kationy Ni^{2+} lub Fe^{2+} . Rejestracja tych zmian zachodzących w strukturze regularnej odmiany spinelu możliwa jest dzięki czterem pasmom aktywnym widocznym w IR, które zgodnie z teorią grup w zakresie środkowej podczerwieni MIR dla ν_1 i ν_2 przypisuje się drganiom jednostek oktaedrycznych oraz dla ν_3 i ν_4 w zakresie dalekiej podczerwieni FIR, które w większości pochodzą od obu jednostek oktaedrycznych i tetraedrycznych (ν_3) lub samych jednostek tetraedrycznych (ν_4) [196,197].

Na Rys. 43 przedstawiono widma zarówno w zakresie MIR, jak i FIR połączone ze sobą w sposób wizualny. Pomiary zostały przeprowadzone dla szeregu materiałów spinelowych na bazie czystego CM i domieszkowanego różnymi ilościami kationów Ni lub Fe, które uzyskano po procesie kalcynacji w temperaturze 750°C przez 5 godz. (próbki oznaczone jako „po kalcynacji”) oraz dodatkowo po obróbce termicznej w temperaturze 950°C przez 2 godz. w powietrzu (próbki oznaczone jako „po spiekaniu”).



Rys. 43. Widma zarejestrowane w zakresie średniej (MIR) i dalekiej (FIR) podczerwieni dla szeregu badanych spieków CM01Ni, CM03Ni, CN01Fe i CM03Fe po procesie ich kalcynacji oraz po spiekaniu. Na widmach zaznaczono pozycje pasm spinelowych $\nu_1 \div \nu_4$.

Rozpoczynając analizę od czystego spinelu CM, główne obszary absorpcji MIR zarówno dla próbki otrzymanej po kalcynacji, jak i poddanej spiekaniu można przypisać typowym pasmom aktywnym ν_1 i ν_2 dla struktury spinelu w pozycjach przy ok. 626 i 602 cm^{-1} (ν_1) oraz przy ok. 524, 501 i 474 cm^{-1} (ν_2) [196,197]. Jest wielce prawdopodobne, że dla pasma ν_1 obecne jest trzecie pasmo składowe w okolicach 580÷570 cm^{-1} podobnie jak widmie dla czystego spinelu CM poddanego spiekaniu w 1000°C (Rys. 31), ale jest niewidoczne ze względu na złożoną obwiednię widma i zjawisko nakładania się pasm. W przypadku obydwu tych pasm potrójna degeneracja wynika ze zjawiska częściowego lub całkowitego odwrócenia struktury

spinelu, co przypuszczalnie związane jest z niestechiometrią $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ i zajmowaniem przez miedź nie tylko pozycji tetraedrycznych, ale także niekorzystnych z termodynamicznego punktu widzenia pozycji oktaedrycznych. Dlatego aby został spełniony warunek elektroujemności, pozycje oktaedryczne muszą zawierać oprócz jonów Mn^{3+} również jony Mn^{4+} . Poza tym pozostałe widoczne pasma mogą być przypisane drganiom wiązania Mn-O w strukturze bixbitu Mn_2O_3 [198], co pokrywa się z wynikami rentgenograficznymi, gdzie odnotowano obecność tej fazy. Główną różnicą obserwowaną dla tego materiału po obróbce termicznej w stosunku do próbki poddanej kalcynacji jest spadek intensywności pasma przy ok. 524 cm^{-1} w wyniku procesu spiekania, które zgodnie z teorią kowalencyjności (opisaną w kolejnym akapicie) można przypisać kationom Cu^{2+} w pozycjach oktaedrycznych [213] i oznacza to, że ich stężenie maleje. Taki sam efekt można zaobserwować, porównując ze sobą widma po procesie kalcynacji i spiekania w temperaturze 950°C dla wszystkich pozostałych próbek. Może to oznaczać, że w tej temperaturze miedź opuszcza strukturę spinelu, tworząc niewielką ilość CuO . Nie obserwujemy jej bezpośrednio również na dyfraktogramach badanych spieków (Rys. 42), ale widoczny wzrost parametrów sieciowych komórki regularnego spinelu po spiekaniu może być związany z mniejszą ilością Cu w jego strukturze (Tabela 20). Warto zaznaczyć, że opisany spadek intensywności pasma przy 524 cm^{-1} jest obserwowany, gdy porównane zostaną ze sobą odpowiadające sobie próbki tego samego materiału. W przypadku wpływu domieszek dla danej obróbki termicznej, pasmo przy 524 cm^{-1} zachowuje się różnie w zależności od wprowadzonej domieszki. Poza tym nie obserwuje się większych różnic w widmach próbek kalcynowanych i spiekanych. Jedyny wyjątek stanowi próbka CM03Fe, której skład fazowy różni się przed i po obróbce termicznej, którego wynik jest widoczny na obu widmach MIR. W próbce po kalcynacji wyraźnie widoczne pasma w pozycjach przy ok. 672 i 437 cm^{-1} pochodzące od struktury bixbitu Mn_2O_3 zanikają po procesie spiekania, co jest zgodne z wynikami badań rentgenograficznych, gdzie w spieku CM03Fe nie odnotowano pików pochodzących od tej fazy.

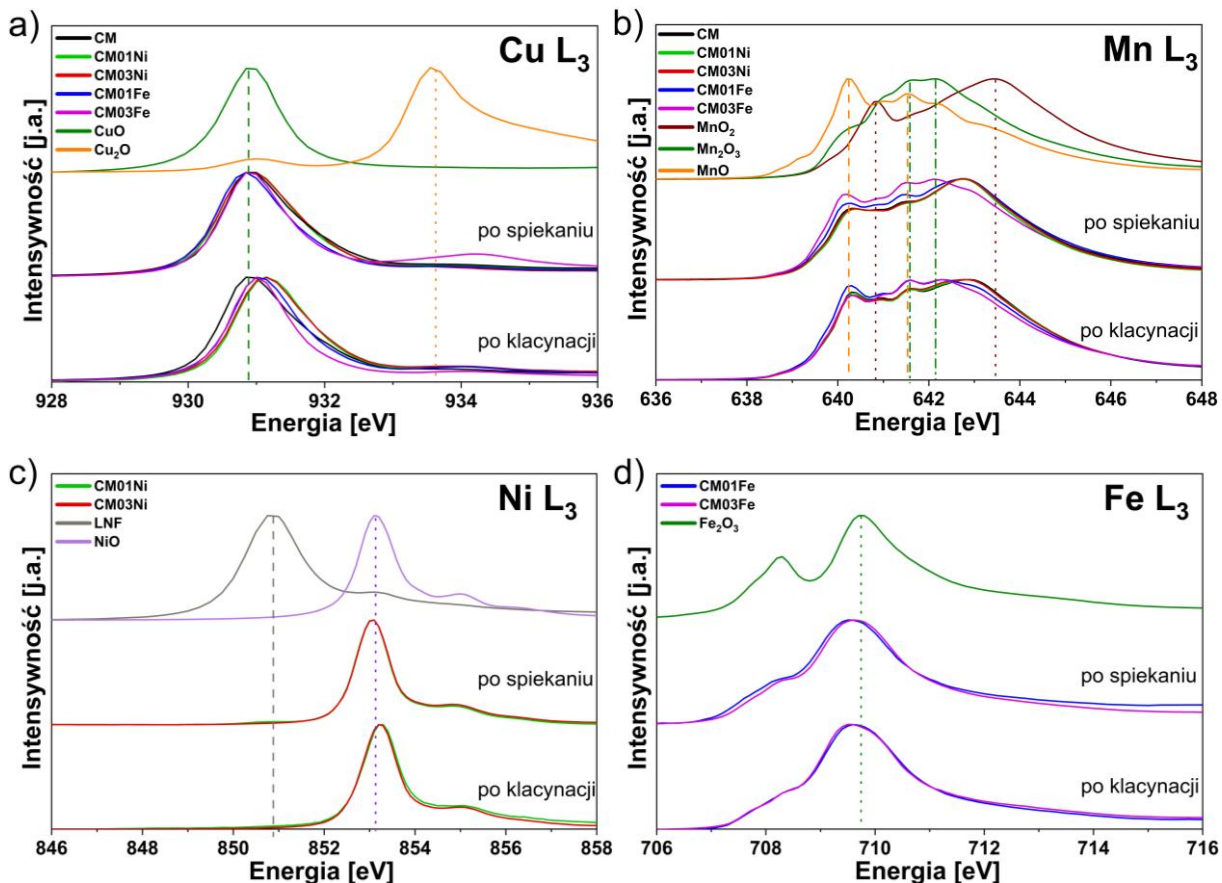
Natomiast różnice w widmach FTIR pomiędzy próbkami z czystego spinelu CM i spinelu CM domieszkowanych Ni lub Fe można wytłumaczyć koncepcją „kowalencyjności” kationów, zaproponowaną w pracy [201]. Na podstawie obliczenia parametru N-V, gdzie N to liczba niesparowanych elektronów, a V to stan walencyjny, można oszacować siłę wiązania, które mogą być różne dla Mn, Cu, Ni i Fe. Im wyższy N-V, tym niższa kowalencyjność (pod względem „przeciągania” gęstości elektronów z tlenu w kierunku kationu metalu), stąd mniejsza siła wiązania i ostatecznie przesunięcie pasm w kierunku niższych liczb falowych w widmach FTIR [199,200]. Dla badanych materiałów poszczególne parametry N-V można

obliczyć w następujący sposób: Cu^{2+} : $1 - 2 = -1$, Mn^{2+} : $5 - 2 = 3$, Mn^{3+} : $4 - 3 = 1$, Mn^{4+} : $3 - 4 = -1$, Ni^{2+} : $2 - 2 = 0$, Fe^{2+} : $4 - 2 = 2$ oraz Fe^{3+} : $5 - 3 = 2$. Dla pasma ν_1 próbek zawierających Ni widać wyraźnie przesunięcie w kierunku niższych liczb falowych, natomiast dla próbek z Fe nie ma zauważalnego przesunięcia w żadnym kierunku. Takie obserwacje mogą świadczyć o lokowaniu się Ni^{2+} w pozycjach oktaedrycznych w miejsce Cu^{2+} bez innych zmian w strukturze. Natomiast domieszkowanie kationami Fe^{2+} i/lub Fe^{3+} zachodzi w inny sposób niż w przypadku kationów Ni^{2+} . Porównując widma czystego spinelu CM oraz spinelu CM domieszkowanych kationami żelaza, można zauważyć wzrost intensywności pasma przy ok. 524 cm^{-1} , co sugeruje, że stężenie tych kationów zwiększa się prawdopodobnie względem podstawianych kationów manganu, a dokładniej Mn^{4+} . Taki mechanizm przekłada się na brak aż tak widocznych zmian w pozycjach pasm ν_1 , jak w przypadku podstawień Ni. Niemniej jednak pasmo ν_1 przesuwa się delikatnie w stronę niższych liczb falowych, co potwierdza jedynie podstawienie kationów Mn^{4+} przez kationy Fe, najprawdopodobniej Fe^{3+} , które mają większą preferencję do obsadzenia pozycji oktaedrycznych w porównaniu do Fe^{2+} [214]. Ponadto próbka CM03Fe poddana spiekaniu odznacza się znacznym poszerzeniem pasm w stosunku do pozostałych próbek, co może być wynikiem obecności dwóch faz spinelowych w materiale, co zostało także zaobserwowane na dyfraktogramie XRD dla tego materiału.

W zakresie FIR widoczne są jeszcze dwa obszary absorpcji, które dotyczą pasm ν_3 i ν_4 . Oprócz tego występują tu również pasma pochodzące od wiązań Mn-O w R-MnO₂ [198]. Pasma ν_3 przyjmuje pozycję ok. 310 cm^{-1} i jest ono podobne dla wszystkich próbek z wyjątkiem spieku CM03Fe, gdzie jego intensywność wzrasta, co wynika najpewniej z występowania w materiale oprócz fazy regularnej spinelu również fazy o strukturze tetragonalnej. Tak samo dla pasma aktywnego ν_4 , które silnie zależy tylko od masy kationów w pozycjach tetraedrycznych [196], zauważalny efekt wpływu domieszek jest widoczny jedynie dla próbki CM03Fe po procesie spiekania w 950°C . Na Rys. 43 można dostrzec dwa szerokie pasma przy ok. 190 oraz 159 cm^{-1} , co znacząco sugeruje występowanie dwóch typów kationów w pozycjach tetraedrycznych, tj. lżejszych Mn^{2+} przy wyższej liczbie falowej oraz cięższych Cu^+ przy niższej liczbie falowej [196,197].

W celu określenia wpływu domieszek Ni lub Fe na wartościowość metali przejściowych w strukturze badanych spineli przeprowadzono badania na próbkach uzyskanych po procesie kalcynacji i dodatkowo po spiekaniu w temperaturze 950°C przez 2 godz. przy pomocy metody XANES z detekcją TEY. Jako próbek odniesienia użyto tlenków o stabilnej wartościowości, co wiązało się z analizą następujących kationów: Cu^+ w Cu_2O , Cu^{2+} w CuO , Mn^{2+} w MnO , Mn^{3+}

w Mn_2O_3 , Mn^{4+} w MnO_2 , Fe^{3+} w Fe_2O_3 , Ni^{2+} w NiO i Ni^{3+} w $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, gdyż kationy Ni^{3+} są jedynymi kationami niklu obecnymi w tym tlenku [204]. Wszystkie widma XANES zarejestrowane dla próbek czystego spinelu CM i spineli CM domieszkowanych różnymi ilościami Ni lub Fe zostały przedstawione na Rys. 44.



Rys. 44. Widma XANES krawędzi L_3 dla: a) Cu, b) Mn, c) Ni i d) Fe zarejestrowane w próbkach CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe, CM03Fe oraz w wybranych próbkach odniesienia.

Widma XANES krawędzi L_3 miedzi charakteryzują się głównym pikiem przy $\sim 930,9$ eV, który odpowiada Cu^{2+} (Rys. 44a). Należy zauważyć, że pik ten jest nieznacznie przesunięty w stosunku do Cu^{2+} w tlenku CuO w przypadku wszystkich spineli CM domieszkowanych po procesie klacytacji, co może świadczyć o pojawieniu się niewielkich ilości Cu^+ w ich strukturze [215]. Dla wszystkich próbek poddanych spiekaniu pik odpowiadający Cu^{2+} znajduje się w tej samej pozycji. Natomiast dla CM03Fe obserwuje się dodatkowo wyraźny pik w okolicach energii przy 934 eV, co wskazuje na obecność znacznej ilości kationów Cu^+ w próbce, co także potwierdzają pomiary FIR (Rys. 43).

Największe różnice w widmach XANES badanych próbek są dostrzegalne dla krawędzi L_3 manganu wykazującej szerokie spektrum stopni utlenienia kationów manganu (Rys 44b).

Co ważne, domieszkowanie próbki CM niklem nie wpływa na zmianę wartościowości kationów manganu w strukturze spinelu, z kolei domieszkowanie Fe wyraźnie oddziałuje na kationy manganu. Takie obserwacje zgadzają się z postulowanymi założeniami wynikającymi z analizy wyników spektroskopii IR. Wprowadzenie do struktury Fe w każdej badanej ilości prowadzi do spadku udziału kationów Mn^{4+} na rzecz wzrostu udziału kationów Mn^{3+} i dodatkowo także Mn^{2+} w przypadku próbki CM01Fe, co jest widoczne dla materiałów otrzymanych po procesie kalcynacji. Obserwowane zmiany wynikają z faktu, że zmienia się intensywność pików przy $\sim 640,2$ eV, $\sim 642,3$ eV i $\sim 643,5$ eV odpowiadających, odpowiednio Mn^{2+} w MnO, Mn^{3+} w Mn_2O_3 i Mn^{4+} w MnO_2 . Natomiast proces spiekania próbki CM01Fe sprawia, że pik odpowiadający Mn^{4+} w tym przypadku nie ulega zmianie w stosunku do czystego spinelu CM, z kolei w próbce zawierającej 0,3 mola Fe wzrasta udział Mn^{2+} , co prawdopodobnie wynika z obecności w niej tetragonalnej odmiany spinelu, co również znajduje potwierdzenie w badaniach IR.

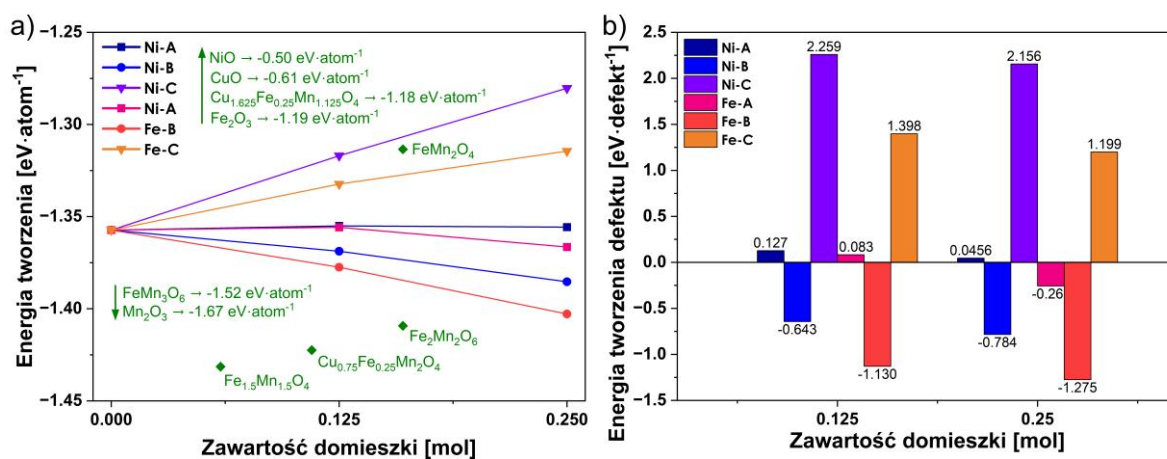
Widma XANES krawędzi L_3 dla niklu (Rys. 44c) i żelaza (Rys. 44d) nie różnią się istotnie dla materiałów otrzymanych po kalcynacji i spiekaniu. Widma Ni L_3 dla próbek CM charakteryzują się obecnością wyłącznie pików przy $\sim 853,2$ eV, który odpowiada za Ni^{2+} w NiO. Natomiast widma XANES krawędzi L_3 żelaza odpowiadają typowemu widmu dla Fe_3O_4 , co oznacza, że w tych materiałach Fe przyjmuje zarówno +2 i +3 stopień utlenienia.

5.1.3.3. Przewidywanie podstawień domieszek Ni lub Fe w strukturze spinelu $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$ na podstawie obliczeń DFT

Rozpatrując regularny spinel o wzorze ogólnym AB_2O_4 , może on przyjmować strukturę „normalną” spinelu, gdzie atomy A zajmują pozycje tetraedryczne (tet), a atomy B pozycje oktaedryczne (okt), co można wyrazić wzorem $[A]^{tet}[B_2]^{okt}O_4$. Niektóre spinele wykazują jednak „odwrotną” konfigurację, w której pozycje tetraedryczne są zajęte przez atomy B, natomiast pozycje oktaedryczne są współdzielone przez atomy A i B. Wtedy wzór takiego spinelu można wyrazić jako $[A]^{tet}[AB]^{okt}O_4$ [216]. Podczas gdy konfiguracja stanu podstawowego w 0 K dla danego spinelu jest zawsze idealnie uporządkowaną strukturą normalną lub odwrotną, w skończonej temperaturze często obserwuje się mieszanie pierwiastków w sieci oktaedrycznej lub w sieciach oktaedrycznych i tetraedrycznych. Prowadzi to do mieszanych konfiguracji $[A_{1-x}B_x]^{tet}[A_xB_{2-x}]^{okt}O_4$, gdzie x określa stopień inwersji [217]. Biorąc to po uwagę, a także fakt, że Cu preferuje bardziej pozycje tetraedryczne, w niestechiometrycznym spinelu $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$, część kationów miedzi obsadza pozycje oktaedryczne.

Przeprowadzone badania strukturalne pozwoliły na określenie zmian w strukturze regularnego spinelu CM wywołanych podstawieniem w miejsce miedzi domieszek Ni lub Fe w ilościach molowych 0,1 i 0,3 każdej z nich. Ponadto, dały też częściowe informacje o zmianach zachodzących w pozycjach tetraedrycznych oraz oktaedrycznych. By jednak całkowicie zrozumieć eksperymentalnie uchwycone zmiany strukturalne przeprowadzono obliczenia teoretyczne rozważanych struktur przy pomocy metody DFT.

Na Rys. 45a przedstawiono energie tworzenia spineli na bazie CM domieszkowanego Ni lub Fe w ilościach molowych 0,125 i 0,25, rozpatrując trzy warianty podstawień: za miedź w pozycję tetraedryczną (A) lub oktaedryczną (B) oraz za mangan w pozycję oktaedryczną (C). Ponadto przedstawiono także energię tworzenia różnych tlenków mogących tworzyć fazy poboczne w badanych materiałach. Rys. 45b przedstawia natomiast energię tworzenia defektów jako domieszek Ni lub Fe ulokowanych w odpowiednich pozycjach struktury spinelu.

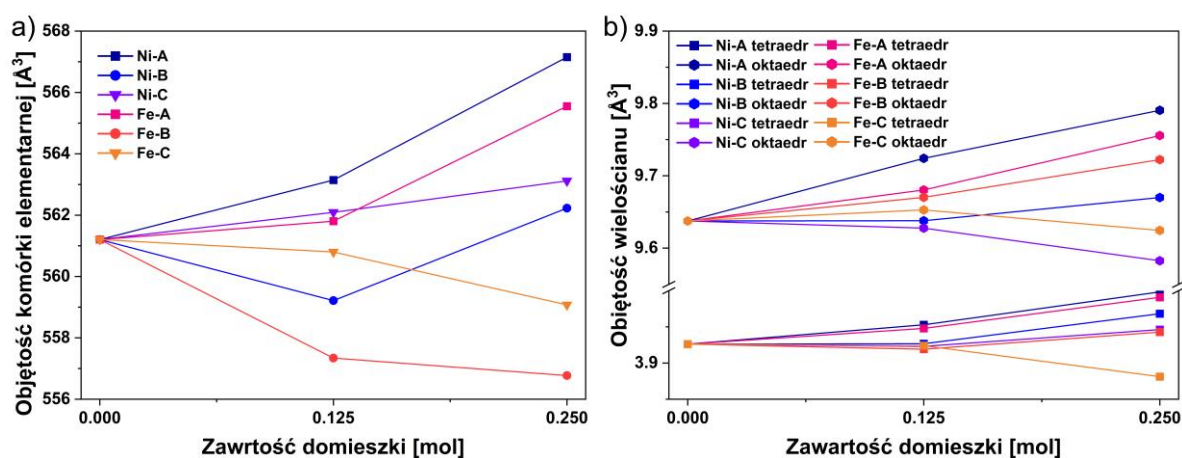


Rys. 45. a) Energie tworzenia i b) energie tworzenia defektów dla spinelu o składzie $Cu_{1,25}Mn_{1,75}O_4$ domieszkowanego Ni lub Fe.

Biorąc pod uwagę energię tworzenia E_{form} (Rys. 45a), wszystkie badane układy wykazują jej ujemną wartość. Najbardziej korzystną energetycznie strukturą, zarówno dla domieszek Ni, jak i Fe, jest ta, w której zastępują one miedź w pozycjach oktaedrycznych (wariant B). Te same wnioski można wyciągnąć analizując energię tworzenia defektów E_{def} (Rys. 45b). Mniej prawdopodobne jest założenie, że Ni i Fe zajmą pozycje tetraedryczne (wariant A). Energia tworzenia takiej struktury jest zbliżona do układu niedomieszkowanego i maleje wraz ze wzrostem zawartości domieszki w tej pozycji. Natomiast E_{def} dla tego wariantu podstawień jest bliska zeru. Ostatni rozważany układ (wariant C), w którym domieszki zastępują mangan w pozycjach oktaedrycznych, jest najmniej prawdopodobny z punktu widzenia energii tworzenia i całkowicie niekorzystny rozpatrując energię tworzenia defektu. Odnosząc się do eksperymentalnych danych strukturalnych, można zauważyć, że nikiel wbudowuje się

w strukturę spinelu niezależnie od wprowadzonej zawartości i zajmuje pozycje oktaedryczne okupowane przez miedź w czystym spinelu CM. Zgadza się to z analizą teoretyczną, gdzie podstawienie Cu w pozycję oktaedryczną jest dla Ni najkorzystniejsze energetycznie, a także wbudowanie się go do struktury spinelu ma niższą E_{form} niż utworzenie fazy NiO. Analogiczne wnioski można wyciągnąć na podstawie obliczeń teoretycznych dla domieszki żelaza, co zgadza się z eksperymentalnymi wynikami badań strukturalnych dla próbki CM01Fe. Jednak dla próbki z większą zawartością żelaza po procesie kalcynacji w 750°C przez 5 godz. obserwuje się wytrącanie dużych ilości fazy regularnej o strukturze biksbitu. Taki wynik badań strukturalnych wydaje się uzasadniony, jeśli weźmiemy pod uwagę energie tworzenia związków manganowo-żelazowych o strukturze biksbitu. Utworzenie takiej struktury przez Fe i Mn jest korzystniejsze energetycznie niż wbudowanie się w strukturę regularną spinelu. To samo dotyczy E_{form} dla tlenku Mn_2O_3 o strukturze biksbitu, która osiągnęła najniższą wartość spośród wszystkich rozważanych układów. Taki wynik znajduje uzasadnienie w otrzymanych wynikach badań rentgenograficznych dla próbek CM otrzymanych po kalcynacji, gdzie Mn_2O_3 jest często obserwowany jako faza poboczna. Mimo jego niskiej E_{form} łącząc mangan i miedź utworzenie spinelu $\text{Cu}_{1,25}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$ jest zdecydowanie bardziej korzystne energetycznie niż powstanie mieszaniny tlenków CuO i Mn_2O_3 , z uwagi na wysoką wartość energii tworzenia dla tlenku miedzi. To samo odnosi się do łączenia niklu lub żelaza razem z Cu i Mn, gdzie utworzenie struktury spinelu jest bardziej pożądane energetycznie przez układ, niż wytrącenia mieszaniny poszczególnych tlenków.

Rys. 46 przedstawia efekt różnych wariantów podstawień domieszek Ni lub Fe w aspekcie zmiany objętości komórki elementarnej wyjściowego spinelu $\text{Cu}_{1,25}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$ (Rys. 46a) oraz objętości tetraedrów CuO_4 i oktaedrów MnO_6 w strukturze (Rys. 46b).



Rys. 46. a) Parametry komórek elementarnych spineli domieszkowanych Ni lub Fe oraz b) zmiany objętości tetraedrów CuO_4 i oktaedrów MnO_6 w strukturze spinelu.

Z Rys. 46a wynika, że skuteczne domieszkowanie niklem ogólnie powinno skutkować wzrostem parametru sieciowego, wyjątkiem jest podstawienie niewielkiej ilości Ni w pozycje oktaedryczne zajmowane przez Cu. Wprowadzenie niklu za miedź w dowolną pozycję w strukturze spinelu wywołuje wydłużenie wiązań Cu-O i Mn-O w pozostałych pozycjach względem wyjściowego układu (Rys. 46b). Związane jest z poziomem odkształceń wielościanów i lokalnym nieuporządkowaniem struktury, które zaobserwowano po procesach optymalizacji, co w konsekwencji prowadzi do ekspansji komórki elementarnej. Można również zaobserwować efekt zmniejszenia wielościanów MnO_6 , gdy Ni zastępuje Mn w tej podsieci (wariant C), ale z uwagi na małe prawdopodobieństwo wystąpienia tego wariantu, jest on raczej nieistotny. Dlatego wydaje się, że jeśli nikiel zostanie włączony do struktury spinelu, zaobserwowany zostanie wzrost jego parametru sieciowego zwłaszcza dla większej zawartości domieszki. Taki właśnie efekt został odnotowany przy pomocy badań rentgenograficznych dla jednofazowych spieków CM domieszkowanych Ni.

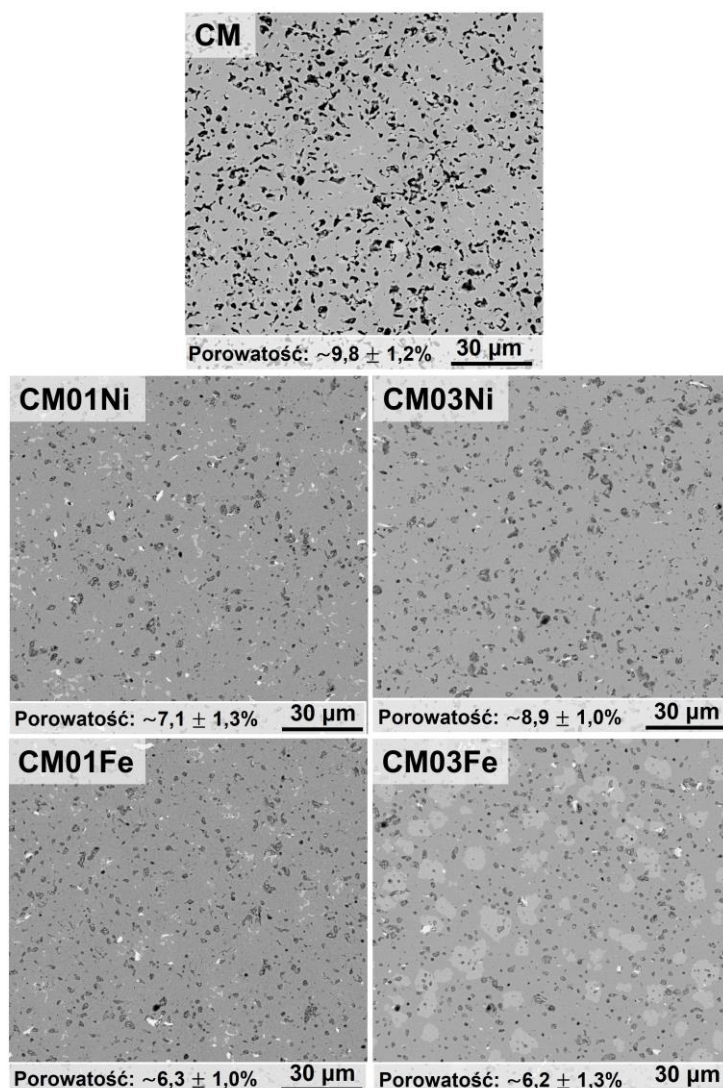
Rozpatrując dla domieszki żelaza najbardziej prawdopodobny wariant podstawień, gdzie Fe lokuje się w pozycji oktaedrycznej zajmowanej przez Cu w czystym spinelu CM, jego wprowadzenie powoduje ogólnie wydłużenie wiązań Cu-O i Mn-O (Rys. 46b). Jednak w tym przypadku domieszkowanie żelazem sprawia, że rozmiar całej komórki elementarnej maleje (Rys. 46a). Dzieje się tak z uwagi na dużo mniejsze rozmiary oktaedrów FeO_6 względem oktaedrów CuO_6 , które je zastępują. Ten sam efekt widoczny jest dla wariantu C, gdzie mniejsze oktaedry żelaza zastępują większe manganu. Jedyne dla wariantu A, gdzie układ z domieszką Fe zastępuje Cu w pozycjach tetraedrycznych, parametry sieciowe rosną. Dzieje się tak pomimo tego, że i w tym przypadku mniejsze wielościany Fe zastępują większe wielościany Cu, jednak takie podstawienie wywołuje znaczne wydłużenie pozostałych wiązań Cu-O w pozycjach tetraedrycznych (Rys. 46b). Rozpatrywane warianty domieszkowania Fe odnoszą się do przypadku, gdzie wprowadzana domieszka w całości wbudowała się do struktury spinelu. Dlatego otrzymane wyniki można porównać z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi jedynie dla jednofazowego spieku próbki CM01Fe. Analiza rentgenograficzna wykazała, że po procesie spiekania w temperaturze $950^{\circ}C$ rozważana próbka miała większy parametr sieciowy, niż spiek czystego CM. Może to oznaczać, że w tym przypadku domieszka Fe zastępuje Cu w pozycjach tetraedrycznych (wariant A), a nie jak ma to miejsce w przypadku Ni w pozycjach oktaedrycznych (wariant B).

Podsumowując, przeprowadzone badania obliczeniowe stanowią doskonale uzupełnienie dla wyników badań eksperymentalnych. Wykorzystanie metody DFT do przewidywania podstawień poszczególnych kationów w strukturze spinelu, pozwala na dogłębne zrozumienie

efektów strukturalnych wywołanych wpływem domieszkowania metalami przejściowymi takimi jak Ni czy Fe.

5.1.3.4. Obserwacje morfologiczne i analizy składu chemicznego

Na Rys. 47 przedstawiono mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego spieków CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe, które otrzymano po obróbce termicznej w temperaturze 950°C przez 2 godz. w powietrzu.



Rys. 47. Mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego spieków CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe po obróbce termicznej w 950°C przez 2 godz. w powietrzu.

Z przedstawionych obrazów morfologicznych badanych próbek można wnioskować o wpływie rodzaju zastosowanej domieszki na mikrostrukturę spieku CM. W przypadku próbek CM01Ni, CM03Ni i CM01Fe obserwuje się ciągłą, jednorodną matrycę spinelową, natomiast w próbce CM03Fe pomiędzy ciągłą matrycą regularnego spinelu występują liczne wtrącenia

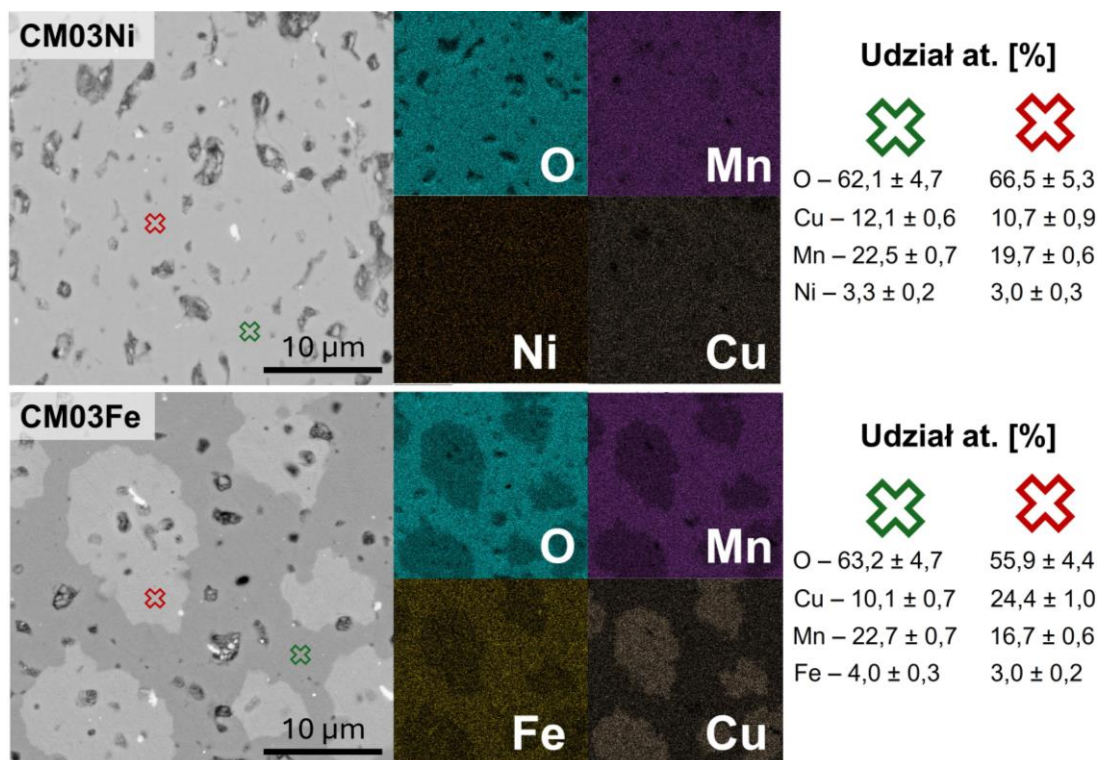
fazy pochodzącej od spinelu odmiany tetragonalnej. Obie fazy zidentyfikowano przy pomocy badań rentgenograficznych i punktowej analizy EDS składu chemicznego z wybranych obszarów próbek. Zestawiając ze sobą mikrofotografie SEM spieków otrzymanych w tych samych warunkach, można zauważyć, że domieszkowanie spinelu CM kationami metali Ni lub Fe prowadzi do lepszego zagęszczenia materiału w stosunku do spieku czystego CM. Wśród nich najniższą porowatością charakteryzują się spieki CM zawierające w składzie żelazo. Można zatem sądzić, że w wyniku zastosowania zabiegu domieszkowania spineli CM istnieje szansa na otrzymanie zwartych i gęstych powłok ochronno-przewodzących, które mogą skutecznie chronić stal ferrytyczną przed skutkami parowania chromu w trakcie długoczasowego procesu korozji w warunkach pracy elektrochemicznych urządzeń SOEC/SOFC.

Warto również zauważyć, że na wszystkich obrazach SEM można dostrzec oprócz głównej fazy (ciemny obszar) dwa rodzaje wytrąceń w postaci jaśniejszych obszarów. Widma punktowej analizy EDS zdjęte z jaśniejszego obszaru wskazują na istnienie zanieczyszczeń w postaci ZrO_2 , które pojawiły się w materiale za sprawą zabiegu wysokoenergetycznego mielenia. Natomiast drugie z omawianych wydzieleni odpowiada fazie bogatej w Cu, którą dla jednofazowych próbek przypisano CuO, z kolei dla dwufazowej próbki CM03Fe zidentyfikowano jako spinel odmiany tetragonalnej. Zarówno wtrącenia ZrO_2 i CuO choć widoczne na Rys. 47 stanowią niewielki udział masowy w całym badanym materiale, o czym świadczy brak obecności pików pochodzących o tych faz na dyfraktogramach rentgenowskich (Rys. 42).

W celu określenia rozkładu pierwiastków Cu, Mn, Ni, Fe i O oraz ich udziałów atomowych w spinelach CM domieszkowanych Ni lub Fe przeprowadzono analizę wybranych obszarów tych próbek przy użyciu mapowania i punktowej analizy EDS. Na Rys. 48 przedstawiono wybrane mikrofotografie SEM próbek z najwyższą zawartością obu rodzajów domieszek wraz z wynikami analizy mapowania rozkładu pierwiastków i punktowej analizy techniką EDS z wybranych obszarów próbek.

W analizowanej próbce CM03Ni, która rentgenograficznie jest jednofazowa, stwierdzono równomierny rozkład wszystkich pierwiastków. Ponadto przeprowadzona analiza punktowa w dwóch wybranych obszarach wskazuje na zbliżone udziały atomowe każdego pierwiastka w stosunku do założonego składu stechiometrycznego w granicach błędu analizy EDS. W przypadku natomiast próbki CM03Fe, która rentgenograficznie jest dwufazowa, przeprowadzone punktowe analizy EDS wykazały, że jedna z dwóch dominujących faz jest bogatsza w Cu (jaśniejsze obszary), natomiast druga z nich zawiera więcej Mn (ciemniejsze

obszary). Biorąc pod uwagę fakt, że faza bogatsza w Mn stanowi aż ok. 80% obj. materiału, można przypuszczać, że odpowiada ona zidentyfikowanej strukturze regularnego spinelu, której udział masowy na poziomie ok. 60% wag. określony na podstawie badań rentgenograficznych stanowił charakter większościowy.



Rys. 48. Mikrofotografie SEM spieków CM03Ni i CM03Fe oraz wyniki analizy mapowania rozkładu pierwiastków Cu, Mn, Ni, Fe i O oraz analizy punktowej techniką EDS przeprowadzoną we wskazanych obszarach badanej próbki.

Analizując uzyskane dla tej fazy udziały atomowe przyjęto zbliżony model układu o składzie $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dla którego wyliczono jego energię tworzenia (Rys. 45a). Uzyskana E_{form} dla tego układu była znacznie niższa w stosunku do wszystkich rozpatrywanych wariantów podstawiań dla Fe. Oznacza to, że obecność tej fazy w próbce CM03Fe w pełni zgadza się z rozważaniami teoretycznymi.

5.1.3.5. Pomiary przewodnictwa elektrycznego

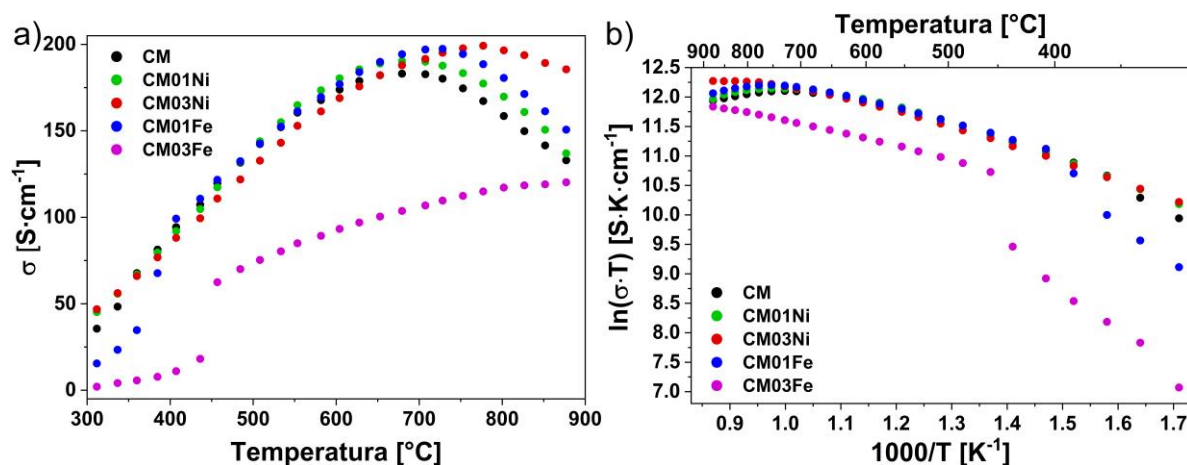
Rozpatrując przewodnictwo elektryczne materiałów z grupy spineli miedziowo-manganowych, należy wziąć pod uwagę obecność kationów metali przejściowych występujących na różnych stopniach utlenienia w pozycjach oktaedrycznych. W tej sytuacji mechanizm przewodnictwa elektrycznego może być tłumaczony jako efekt przeskoków elektronów między sąsiednimi kationami [218]. Wiadomo, że spiniele oparte na manganie

zawierają pewną ilość jonów Mn^{4+} [219]. W związku z tym przeskok elektronów zachodzi między parami jonów Mn^{3+} i Mn^{4+} , które najchętniej zajmują pozycje oktaedryczne [220]. W przypadku spineli $Cu_xMn_{3-x}O_4$ gdzie $0,9 \leq x \leq 1,3$ za ich przewodnictwo odpowiada mechanizm hoppingowy elektronów, w którym mogą uczestniczyć także jony miedzi, zgodnie z niżej podanym równaniem:



Zatem obserwowany wzrost przewodnictwa elektrycznego omawianej rodziny spinelu o składzie $Cu_xMn_{3-x}O_4$ może być wyjaśniony na podstawie znacznego udziału miedzi wynikającego z zakresu składu $0,9 \leq x \leq 1,3$ [207]. Zwiększona koncentracja miedzi w tym spinelu pozwala na lokowanie się jonów Cu^{2+} w pozycjach oktaedrycznych, co w rezultacie wpływa na wzrost liczby par jonów Mn^{3+}/Mn^{4+} . Jednocześnie zmniejsza się średnia odległość między dostępnymi miejscami przeskoku, która ułatwia transport elektronów. Powyższe czynniki niewątpliwie wpływają na wzrost przewodnictwa elektrycznego spineli miedziowo-manganowych [207,221].

W celu oceny wpływu obecności domieszek Ni lub Fe w spinelu CM na jego przewodnictwo elektryczne wykonano pomiary ich rezystancji elektrycznej w zakresie temperatur $875 \div 300^\circ C$. Pomiary te zostały wykonane dla spieków CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe, które uzyskano po obróbce termicznej w temperaturze $950^\circ C$ przez 2 godz. w powietrzu. Wyniki tych badań w postaci temperaturowej zależności ich przewodnictwa elektrycznego zamieszczono na Rys. 49a, a także na Rys. 49b w układzie Arrheniusa. Do obliczenia wartości przewodnictwa elektrycznego wykorzystano równanie (20), które uwzględnia porowatość badanych próbek.



Rys. 49. a) Zależność temperaturowa przewodnictwa elektrycznego oraz b) zależność Arrheniusa dla spieków CM domieszkowanych Ni lub Fe oraz referencyjnego spieku CM.

Z przedstawionych danych wynika, że spinele CM01Ni, CM03Ni oraz CM01Fe podobnie jak referencyjny spinel czystego CM wykazują maksima przewodnictwa elektrycznego w określonym zakresie temperatur. Próbką czystego CM osiąga najwyższe przewodnictwo elektryczne równe $183 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze $\sim 675^\circ\text{C}$, zatem maksimum przewodnictwa tego spieku pojawia się w wyższej temperaturze niż dla próbki CM poddanej spiekaniu w temperaturze 1000°C (Rys. 36a). Z kolei spieki CM01Ni, CM03Ni oraz CM01Fe wykazują wyższe maksima przewodnictwa niż spiek czystego CM w różnych temperaturach. Świadczy to o poprawie właściwości elektrycznych spieków CM dzięki obecności w nich domieszek Ni lub Fe. Tak więc, dla spineli zawierających domieszkę niklu najwyższe przewodnictwo elektryczne odnotowano dla próbki CM01Ni w $\sim 700^\circ\text{C}$ oraz próbki CM03Ni w $\sim 775^\circ\text{C}$, które wynoszą, odpowiednio 192 i $199 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Należy zauważyć, że zwiększenie ilości domieszki Ni do $0,3$ mol w składzie spinelu CM nie tylko podwyższa jego przewodnictwo elektryczne, lecz także sprawia, że pozostaje ono wysokie w zakresie wyższych temperatur powyżej 750°C , w przeciwieństwie do np. spinelu zawierającego $0,1$ mola Ni czy czystego CM, których przewodnictwo w tych warunkach znacznie spada. Sprawia, to, że materiał CM03Ni staje się perspektywnym materiałem do modyfikacji powierzchniowej stalowych interkonektorów dla urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC przewidzianych do pracy w temperaturach do 800°C . W przypadku natomiast próbek z domieszką Fe największy wzrost przewodnictwa elektrycznego zarejestrowano dla spieku o niższej jej zawartości (CM01Fe), który w $\sim 725^\circ\text{C}$ wynosi $197 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dla każdej z wymienionych próbek ich przewodnictwo poniżej maksimum jest aktywowane termicznie, natomiast powyżej tego maksimum maleje ono ze wzrostem temperatury. Zgoła inaczej zachowuje się próbka, zawierająca wyższą zawartość żelaza CM03Fe, która osiąga najniższe wartości przewodnictwa elektrycznego oraz wykazuje charakter aktywowany termicznie w całym zakresie temperatury pomiaru. Warto też zauważyć, że w próbkach CM01Fe i CM03Fe powyżej temperatur, odpowiednio 400 i 450°C następuje gwałtowny wzrost ich przewodnictwa elektrycznego.

W Tabeli 21 zestawiono wartości przewodnictwa elektrycznego dla serii badanych spieków dla granicznych temperatur, a mianowicie 650 i 800°C , które zwyczajowo przypadają na średniotemperaturowy zakres pracy urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. Ponadto załączono także energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego wyznaczone z równania (21) dla zakresów temperatur, w których zachowany jest liniowy charakter temperaturowych zmian przewodnictwa elektrycznego w układzie Arrheniusa. Z analizy wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego (E_a) badanych spineli wynika, że dodatek domieszki Fe obniża

jej wartość względem czystego spieku CM. Natomiast wprowadzenie Ni do struktury spinelu CM nie wpływa zasadniczo na wartość E_a .

Tabela 21. Przewodnictwo elektryczne (σ) badanych spieków w 650 i 800°C po korekcie uwzględniającej ich porowatość (równanie (20)) oraz energie aktywacji (E_a) przewodnictwa elektrycznego w różnych zakresach temperatur.

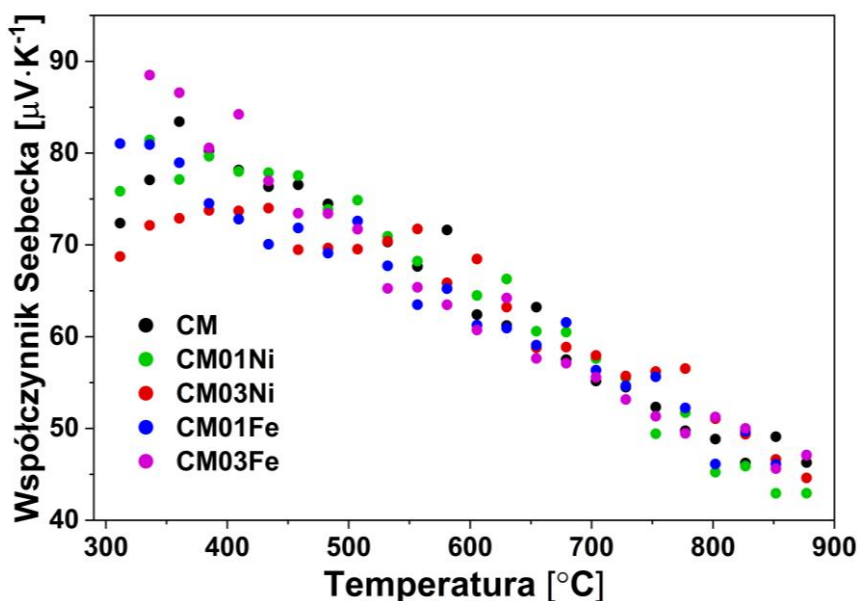
Próbka	σ w 650°C [S·cm ⁻¹]	σ w 800°C [S·cm ⁻¹]	Energia aktywacji	
			Zakres temperatur [°C]	E_a [eV]
CM	174	159	350÷675	0,23
CM01Ni	180	170	350÷700	0,25
CM03Ni	169	197	350÷775	0,23
CM01Fe	177	181	400÷725	0,20
CM03Fe	93	117	450÷875	0,19

Analizując wpływ domieszek na przewodnictwo elektryczne spineli CM (Tabela 21), można zaobserwować, że najwyższe jej wartości uzyskano zarówno dla spieku CM01Ni w 650°C, jak i spieku CM03Ni w 800°C. Wskazuje to na szerokie możliwości projektowania materiałów spinelowych odznaczających się maksymalnym przewodnictwem elektrycznym z przedziału temperatury 650÷800°C drogą modyfikacji ich składu chemicznego. Z kolei najniższe przewodnictwo elektryczne w obu granicznych temperaturach pomiaru wykazuje próbka CM03Fe. Stwierdzono również, że domieszkowanie spinelu CM najmniejszą zawartością dodatku Ni lub Fe pozwala na nieznaczny wzrost jego przewodnictwa elektrycznego w temperaturze 650°C o odpowiednio ~3,4% i ~1,7%, zaś w temperaturze 800°C o ~6,9% i ~13,8% w stosunku do czystego spinelu CM. Wprowadzenie natomiast większej ilości domieszki Fe wywołuje znaczący spadek przewodnictwa elektrycznego o ~46,6% i ~26,4%, odpowiednio w niższej i wyższej temperaturze pomiaru w stosunku do czystego spinelu CM. Efekt spadku przewodnictwa elektrycznego w spinelu CM03Fe można wyjaśnić obecnością w nim oprócz wysoko przewodzącej regularnej fazy spinelu (~60% wag.), także fazy tetragonalnej (~40% wag.), która charakteryzuje się niskim przewodnictwem elektrycznym [194]. Rozważając z kolei spinel z najwyższą zawartością domieszki Ni, można zauważyć, że chociaż wykazuje on niższe przewodnictwo elektryczne w temperaturze 650°C w porównaniu do większości badanych próbek, to względem czystego spinelu CM jego przewodnictwo elektryczne w temperaturze 800°C wzrasta o ~23,9% i staje się zdecydowanie najwyższe. Należy także zauważyć, że w przypadku niektórych domieszkowanych spineli zmiana przewodnictwa elektrycznego mieści się w granicach błędów pomiaru, który wynosi $\pm 5\%$.

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego szeregu badanych spineli poddanych domieszkowaniu różną ilością Ni lub Fe w znacznym stopniu pokrywają się z danymi prezentowanymi w literaturze przedmiotu dla materiałów na bazie CM o zbliżonych składach. Na przykład, Ignaczak i in. [194] wykazali, że wzrost zawartości żelaza powyżej 0,1 mola prowadzi do spadku przewodnictwa elektrycznego spinelu o składzie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ poddanego obróbce termicznej w 900°C przez 2 godz. w powietrzu dla zakresu temperatur, w którym zaobserwowano maksymalne przewodnictwo ($600\div 750^\circ\text{C}$). Przedstawione w cytowanej pracy temperaturowe zmiany przewodnictwa elektrycznego dla próbek $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ oraz $\text{CuMn}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_4$, pozostają w dobrej zgodności z danymi zarejestrowanymi w niniejszej pracy dla spieków, odpowiednio CM01Fe i CM03Fe. Jedyną różnicę stanowi w tym względzie poziom przewodnictwa elektrycznego obu materiałów. Dla przykładu, przewodnictwo elektryczne spinelu o składzie $\text{CuMn}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_4$ w 800°C jest wyższe w porównaniu do spineli $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ i $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$, podczas gdy w niniejszej pracy omawiany efekt był odwrotny. Należy jednak zauważyć, że przedstawione przez autorów wyniki badań uzyskano po uwzględnieniu porowatości spieków, które były nawet 10-krotnie wyższe po obróbce termicznej w 1000°C niż dla spieków CM01Fe i CM03Fe poddanych obróbce termicznej w 950°C . Warto także nadmienić, że nie uwzględnienie porowatości próbek z zawartością 0,1 i 0,3 moli Fe po ich spiekaniu w temperaturze 1000°C doprowadziło do uzyskania przewodnictwa elektrycznego na poziomie odpowiednio, $\sim 75 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i $\sim 95 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. W omawianej pracy wskazano również, że wysoka zawartość Fe w spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ sprzyja znacznemu obniżeniu przewodnictwa elektrycznego niezależnie od temperatury spiekania, głównie za sprawą formowania się słabo przewodzącej fazy tetragonalnej w owym materiale. W przypadku natomiast domieszki w postaci niklu Joshi i Petric [111] odnotowali poprawę przewodnictwa elektrycznego spinelu CM, zastępując w nim częściowo kationy metali Cu i Mn kationami Ni^{2+} . Uzyskany w powyższy sposób spinel o składzie $\text{Cu}_{0,77}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,78}\text{O}_4$ wykazuje prawie dwukrotnie wyższe przewodnictwo elektryczne o wartości $\sim 116 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w porównaniu do spinelu o składzie wyjściowym $\text{Cu}_{1,18}\text{Mn}_{1,82}\text{O}_4$, którego przewodnictwo elektryczne ustalono na poziomie $\sim 60 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Autorzy cytowanej pracy postulowali, że Ni może istotnie wpływać na poprawę przewodnictwa elektrycznego spinelu należącego do rodziny $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, gdy $0,8 \geq x \geq 0,6$.

5.1.3.6. Pomiary współczynnika Seebecka

Na Rys. 50 przedstawiono wartości współczynnika Seebecka w funkcji temperatury pomiaru dla szeregu badanych próbek CM, CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe. Wyznaczone wartości współczynnika Seebecka dla tych materiałów w całym zakresie temperatur pomiaru wahają się od 40 do 95 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, zaś powyżej 500°C zbliżają się do siebie. Poniżej temperatury 400°C najwyższą wartość współczynnika Seebecka uzyskuje spiek spinelu CM z największą zawartością Fe w składzie. Ogólnie, dla obu spieków z domieszką Fe obserwuje się jego wzrost wraz ze spadkiem temperatury pomiaru. Z kolei po wprowadzeniu do struktury spinelu CM domieszki Ni obserwuje się w przybliżeniu niewielką zmianę współczynnika Seebecka poniżej 500°C dla spieku CM01Ni oraz poniżej 550°C dla spieku CM03Ni. W przypadku natomiast czystego spinelu CM wartości omawianego współczynnika poniżej temperatury $\sim 350^\circ\text{C}$ ulegają ponownemu obniżeniu. Dodatkowo wartości współczynnika Seebecka zarejestrowane dla wszystkich badanych próbek wskazują na występowanie w nich charakteru przewodnictwa elektrycznego typu p w całym zakresie pomiaru.

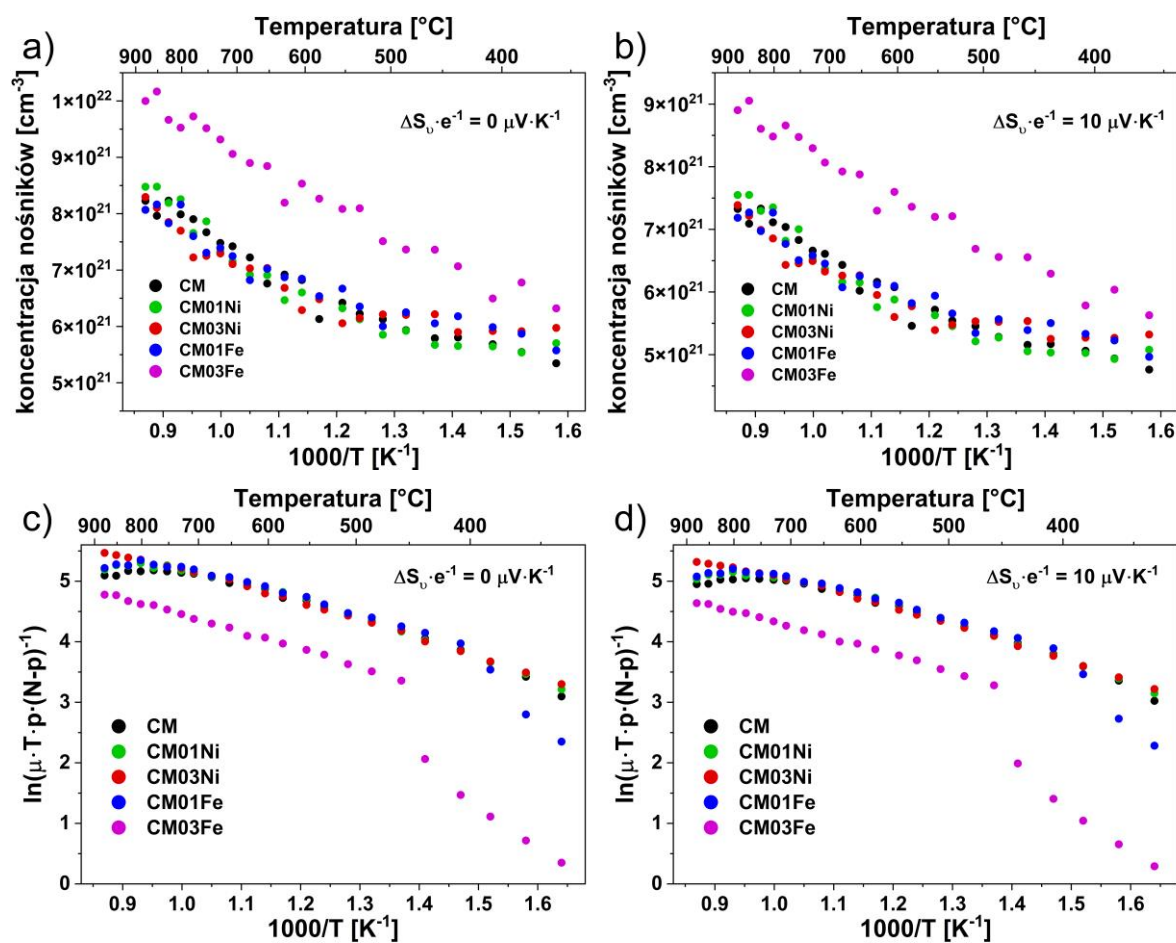


Rys. 50. Temperaturowe zależności współczynnika Seebecka dla szeregu spineli CM domieszkowanych Ni lub Fe i czystego spieku CM.

Analogicznie jak w przypadku spieków kompozytowych CM/LNF, na podstawie znajomości wyznaczonej wartości współczynnika Seebecka oraz przewodnictwa elektrycznego badanych spieków można na podstawie równania (27) wyznaczyć koncentrację nośników ładunku (n), a także z równania (28) energię aktywacji ich ruchliwości (E_μ). Ponieważ wartości współczynnika Seebecka badanych spineli plasują się poniżej 100 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, należy więc wziąć

pod uwagę parametr kinetyczny związany z elektronami ($\Delta S_v \cdot k^{-1}$) z przedziału $0 \div 10 \mu V \cdot K^{-1}$ dla $\Delta S_v \cdot e^{-1}$ [209]. Wobec tego parametry n i E_μ zostały wyznaczone dla wartości granicznych z tego zakresu, co pozwala na określenie przedziału wartości, jakie mogą one przyjąć.

Rys. 51 przedstawia wykresy temperaturowych zależności koncentracji nośników ładunków oraz energii aktywacji ich ruchliwości wyznaczone dla szeregu badanych spineli dla określonych przypadków granicznych. Z uwagi na fakt, że badany spiek CM03Fe jest dwufazowy, w obliczeniach uwzględniono udział molowy obu faz w materiale, który określono na podstawie wyników analiz XRD metodą Rietvelda oraz analizy składu chemicznego techniką EDS.



Rys. 51. Temperaturowa zależność koncentracji nośników ładunku elektrycznego oraz energii aktywacji ich ruchliwości dla warunku granicznego $\Delta S_v \cdot e^{-1}$ równego: dla a) i c) 0 oraz dla b) i d) $10 \mu V \cdot K^{-1}$ dla szeregu badanych spineli na bazie CM.

Można zauważyć, że niezależnie od założonej wartości $\Delta S_v \cdot e^{-1}$ temperaturowe zmiany koncentracji nośników (Rys. 51a i b) oraz energii aktywacji ich ruchliwości (Rys. 51c i d) wykazują identyczny przebieg. Zmiana warunku $\Delta S_v \cdot e^{-1}$ wpływa jedynie na wartość punktów eksperymentalnych na osi rzędnych i jest tym wyższa im bardziej $\Delta S_v \cdot e^{-1}$ zbliża się do 0.

Z powyższych wykresów można zauważyć, że wszystkie próbki o praktycznie jednofazowej strukturze regularnego spinelu ($Fd-3m$) posiadają zbliżoną koncentrację nośników ładunku niezależnie od temperatury pomiaru. W przypadku natomiast próbki CM03Fe zawierającej oprócz fazy regularnego spinelu także spinel odmiany tetragonalnej ($I41/amd$), wypadkowa koncentracja nośników tych faz przewyższa znacznie wartości koncentracji dla pozostałych próbek zwłaszcza w wyższych temperaturach. Warto zauważyć, że omawiana próbka, pomimo wysokiej koncentracji nośników wykazuje zdecydowanie niższy poziom przewodnictwa elektrycznego w stosunku do pozostałych materiałów (Rys. 49). Powodem tego jest przypuszczalnie mniejsza ruchliwość nośników ładunku w spinelu CM03Fe, co zostało pokazane na Rys. 51c i d. Okazuje się, że owa ruchliwość nośników ładunku staje się porównywalna z pozostałymi próbkami dopiero w najwyższych temperaturach pomiaru, co w oczywisty sposób przekłada się na mniejszą różnicę w przewodnictwie elektrycznym pomiędzy badanymi próbkami. Przebieg krzywych zależności ruchliwości nośników ładunku i energii aktywacji ich ruchliwości w funkcji temperatury dla pozostałych spineli jest na podobnym poziomie do temperatury ok. 800°C. Powyżej niej ruchliwość nośników w spiekach CM, CM01Ni i CM03Fe obniża się, zaś dla próbki CM03Ni wciąż wzrasta, co może tłumaczyć jej wysokie przewodnictwo elektryczne zwłaszcza w zakresie wysokich temperatur.

Na podstawie uzyskanych wykresów Arrheniusa temperaturowej zależności ruchliwości nośników ładunku badanych materiałów wyznaczono jej energię aktywacji. Uzyskane wyniki dla zakresu do 800°C zestawiono w Tabeli 22 wraz z wynikami zakresu wartości koncentracji nośników oraz współczynnika Seebecka określonych dla temperatur 650 i 800°C.

Tabela 22. Współczynnik Seebecka i koncentracja nośników dla granicznych temperatur przewidywanej pracy badanych materiałów oraz energie aktywacji ruchliwości nośników określone dla szeregu badanych spineli.

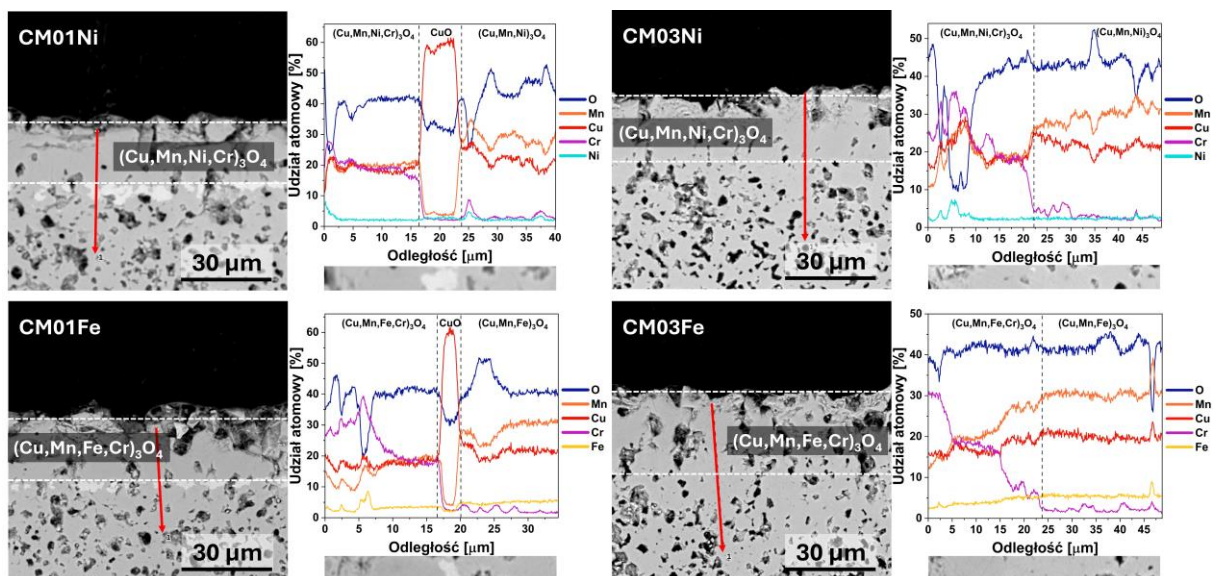
Próbka	α w 650°C [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	α w 800°C [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	Koncentracja nośników w 650°C [cm^{-3}]	Koncentracja nośników w 800°C [cm^{-3}]	Energia aktywacji mobilności [eV]
					350-800°C
CM	62	49	$6,1\div 6,8\times 10^{21}$	$7,1\div 8,0\times 10^{21}$	0,28
CM01Ni	64	45	$5,9\div 6,6\times 10^{21}$	$7,4\div 8,3\times 10^{21}$	0,24
CM03Ni	68	51	$5,6\div 6,3\times 10^{21}$	$6,9\div 7,7\times 10^{21}$	0,25
CM01Fe	61	46	$6,1\div 6,9\times 10^{21}$	$7,3\div 8,2\times 10^{21}$	0,22*
CM03Fe	61	51	$7,6\div 8,5\times 10^{21}$	$8,5\div 9,5\times 10^{21}$	0,25**

*zakres 400÷800°C, **zakres 450÷800°C

Wszystkie badane spinele wykazują półprzewodnikowy charakter przewodnictwa elektrycznego, gdyż dla temperatury 800°C odnotowano wyższą ich koncentrację nośników ładunku elektrycznego niż dla 650°C. Oprócz próbki CM03Fe, która charakteryzuje się najwyższą koncentracją nośników ładunku w obu stosowanych temperaturach, pozostałe spinele wykazują zbliżone wartości zakresu dla dwóch temperatur. Należy zauważyć, że w przypadku każdej domieszkowanej próbki wyznaczona energia aktywacji ruchliwości jej nośników jest niższa niż dla czystego spinelu CM. Sprzyja to uzyskaniu przez tę grupę materiałów wyższego przewodnictwa elektrycznego, co potwierdzają pomiary ich rezystancji elektrycznej, z wyjątkiem próbki CM03Fe (Rys. 49).

5.1.3.7. Badania reaktywności spineli $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ domieszkowanych Ni lub Fe z Cr_2O_3

W celu określenia przydatności badanych spineli CM poddanych domieszkowaniu kationami metali Ni lub Fe do zastosowania w technologii elektrochemicznych urządzeń SOEC/SOFC zbadano reaktywność spieków tych materiałów z proszkiem Cr_2O_3 w aspekcie określenia wpływu poziomu zatrucia chromem materiałów na powłoki ochronno-przewodzące. W tym celu wyselekcjonowano następujące spieki CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe, które umieszczano w tyglu wypełnionym tlenkiem chromu, a następnie po ich ekspozycji w temperaturze 800°C przez 150 godz. w powietrzu, wyznaczono głębokość wnikania Cr do wnętrza spieku przy pomocy linowej analizy EDS. Otrzymane wyniki w postaci mikrofotografii SEM zglądów przekroju poprzecznego badanych spieków oraz liniowych analiz EDS rozkładu pierwiastków Mn, Cu, Ni, Fe i O wzdłuż linii zaznaczonej kolorem czerwonym na mikrofotografii SEM, przedstawiono na Rys. 52. Do analizy porównawczej wykorzystano wyniki analogicznych badań wykonane dla czystego spieku CM, który uprzednio poddano obróbce termicznej w 1000°C przez 2 godz. w powietrzu (Rys. 40). Wybór tej próbki jako materiału odniesienia do badań reaktywności w środowisku tlenku chromu wynika z jej mniejszej porowatości w stosunku do spieku CM otrzymanego po obróbce termicznej w temperaturze 950°C przez 2 godz. w powietrzu.



Rys. 52. Mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego spieków CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe po teście reaktywności z Cr_2O_3 w 800°C przez 150 godz. w powietrzu oraz wyniki liniowej analizy EDS rozkładu pierwiastków Mn, Cu, Cr, Ni, Fe i O wzdłuż czerwonej linii na mikrofotografii SEM badanych próbek.

We wszystkich badanych próbkach stwierdzono, że wnikaniu Cr do wnętrza badanego spieku podczas ekspozycji w 800°C towarzyszy tworzenie się nowej fazy spinelowej o składzie $(\text{Cu},\text{Mn},(\text{Fe}/\text{Ni}),\text{Cr})_3\text{O}_4$ w postaci warstwy o grubości zależnej od rodzaju materiału. Analogiczny efekt odnotowano także w warstwie przypowierzchniowej spieku czystego CM (Rys. 40), który znajduje potwierdzenie również w badaniach tego materiału w roli powłoki ochronno-przewodzącej naniesionej na podłożu ze stali SUS 430 [110]. Na Rys. 40 widać, że grubość warstwy przypowierzchniowej spieku czystego CM, złożonej z fazy $(\text{Cr},\text{Cu},\text{Mn})_3\text{O}_4$ wynosi $\sim 27,4 \mu\text{m}$. Okazuje się, że jest ona większa niż dla analogicznych warstw utworzonych na spiekach CM01Ni, CM03Ni oraz CM01Fe. Natomiast najgrubszą przereagowaną strefę z udziałem Cr zaobserwowano dla próbki CM03Fe, której oszacowana grubość okazała się zbliżona do tej widocznej dla czystego CM. Dla próbek z mniejszą zawartością domieszek wykształciła się warstwa bogata w Cr o najmniejszej grubości, która w obu przypadkach wyniosła $\sim 20,5 \mu\text{m}$. Warto dodać, że wydzielająca się miedź w postaci CuO, która zazwyczaj formuje się na granicy strefy reakcyjnej z Cr dla czystego spieku CM, daje się zaobserwować jedynie w próbkach z niższą zawartością domieszek, tj. w próbkach CM01Ni i CM01Fe. W przypadku spineli większą zawartością Ni i Fe nie stwierdzono powstania warstwy Cu po teście reaktywności z Cr_2O_3 , przypuszczalnie należy wiązać ze znacznie mniejszą zawartością Cu w składzie tych materiałów.

Otrzymane wyniki z testów reaktywności badanych spineli CM domieszkowanych Ni lub Fe z proszkiem Cr_2O_3 sugerują, że mogą one w znaczącym stopniu ograniczyć skutki parowania związków chromu. Jest to niezmiernie ważna zaleta w kontekście możliwości ich zastosowania w charakterze powłok ochronno-przewodzących na powierzchni stalowych interkonektorów do urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC przewidzianych do pracy w temperaturach do 800°C .

5.2. Optymalizacja procesu elektroforetycznego osadzania dla spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$

W celu wytworzenia na powierzchni niskochromowej stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016 powłok ochronno-przewodzących z badanych w niniejszej pracy materiałów na bazie spinelu CM wykorzystano metodę elektroforetycznego osadzania EPD. Wybór tej metody modyfikacji powierzchni został podyktowany jej licznymi zaletami, które zostały omówione w podrozdziale 2.3. Efektywne wykorzystanie techniki EPD wymaga jednak doboru odpowiednich parametrów prowadzenia procesu nanoszenia danego materiału. Stąd w niniejszym podrozdziale zostały przedstawione wyniki badań w zakresie optymalizacji procesu EPD, przeprowadzone dla wyjściowego materiału proszkowego CM, który stanowił bazę dla wszystkich otrzymanych w niniejszej pracy materiałów powłokowych.

5.2.1. Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika i stężenia dyspersanta

5.2.1.1. Charakterystyka właściwości reologicznych zawiesin na bazie acetonu, etanolu oraz izopropanolu

Jednym z kluczowych aspektów związanych z elektroforetycznym osadzaniem powłok spinelowych o pożądanych właściwościach fizykochemicznych jest wybór odpowiedniego rozpuszczalnika. Zazwyczaj stosowane są rozpuszczalniki organiczne, takie jak aceton, etanol czy izopropanol [222], ponieważ mogą one w znacznym stopniu złagodzić problem powstawania pęcherzyków gazu napotykaną często w przypadku wody [223]. W zawiesinach wodnych zazwyczaj zachodzi zjawisko elektrolizy wody, w trakcie której w pobliżu elektrod gromadzą się pęcherzyki gazu, niekorzystnie wpływając na jakość uzyskanych powłok.

W Tabeli 23 przedstawiono podstawowe właściwości fizyczne wybranych rozpuszczalników organicznych stosowanych w procesie EPD.

Tabela 23. Właściwości fizyczne badanych rozpuszczalników organicznych [154].

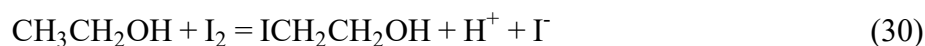
Rozpuszczalnik	Lepkość [mPa·s]	Stała dielektryczna [-]
Aceton	0,309	20,7
Etanol	1,088	24,6
Izopropanol	2,044	19,9

Rozważając parametry rozpuszczalników stosowanych w procesie elektroforetycznego osadzania, istotne jest utrzymanie stałej dielektrycznej w optymalnym zakresie, który przyjmuje się jako $12 \div 25$ [224]. Rozpuszczalniki o stałej poniżej tego zakresu są zwykle niepolarne, a zatem niezdolne do oddawania protonów. Z drugiej strony, stała dielektryczna powyżej 25 zmniejsza ruchliwość elektroforetyczną naładowanych cząstek ze względu na wysokie stężenie jonów, co wpływa na wielkość podwójnej warstwy elektrycznej (EDL) [154]. Z kolei w odniesieniu do lepkości rozpuszczalników, jej zbyt wysoka wartość może utrudniać ruch naładowanych cząstek w polu elektrycznym, podczas gdy zbyt niska może zmniejszać stabilność zawiesiny.

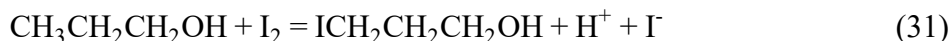
Aby zapewnić ładunek elektryczny cząstkom ceramicznym w niewodnych zawiesinach, należy wprowadzić do nich dyspersant. Przeważnie w procesie EPD do nanoszenia powłok na stalowe interkonektory stosowany jest jod (I_2) [222]. Jednak aktualna literatura przedmiotu nie zawiera konkretnych informacji na temat wpływu stężenia jodu na właściwości zawiesin związane z procesem osadzania, w tym pH, potencjał zeta, ruchliwość czy przewodnictwo. Dobór odpowiednich parametrów zawiesiny jest jednym z kluczowych czynników w procesie projektowania powłok o odpowiednich właściwościach. Jednak optymalne parametry można osiągnąć nie tylko poprzez wybór jednego rodzaju rozpuszczalnika i dodatku dyspersanta, ale także poprzez tworzenie mieszanin z udziałem różnych rozpuszczalników o odmiennych właściwościach fizycznych. W związku z powyższym, na Rys. 53 przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia I_2 na ww. parametry uzyskane dla trzech różnych rozpuszczalników zmieszanych w różnych proporcjach objętościowych.

Na Rys. 53a przedstawiono zależność pH zawiesiny od stężenia I_2 . Warto zauważyć, że początkowy dodatek jodu powodował znaczny spadek pH z powodu tworzenia się jonów H^+ . Jednak z każdym kolejnym dodatkiem malał poziom jego spadku, co sugeruje, że roztwór stopniowo stawał się coraz bardziej nasycony. Co więcej, największe całkowite obniżenie pH zaobserwowano dla roztworów o większym stężeniu acetonu. Jest to bezpośrednio związane z reakcją pomiędzy I_2 i rozpuszczalnikami organicznymi, które w określonych środowiskach przebiegają następująco [139,225]:

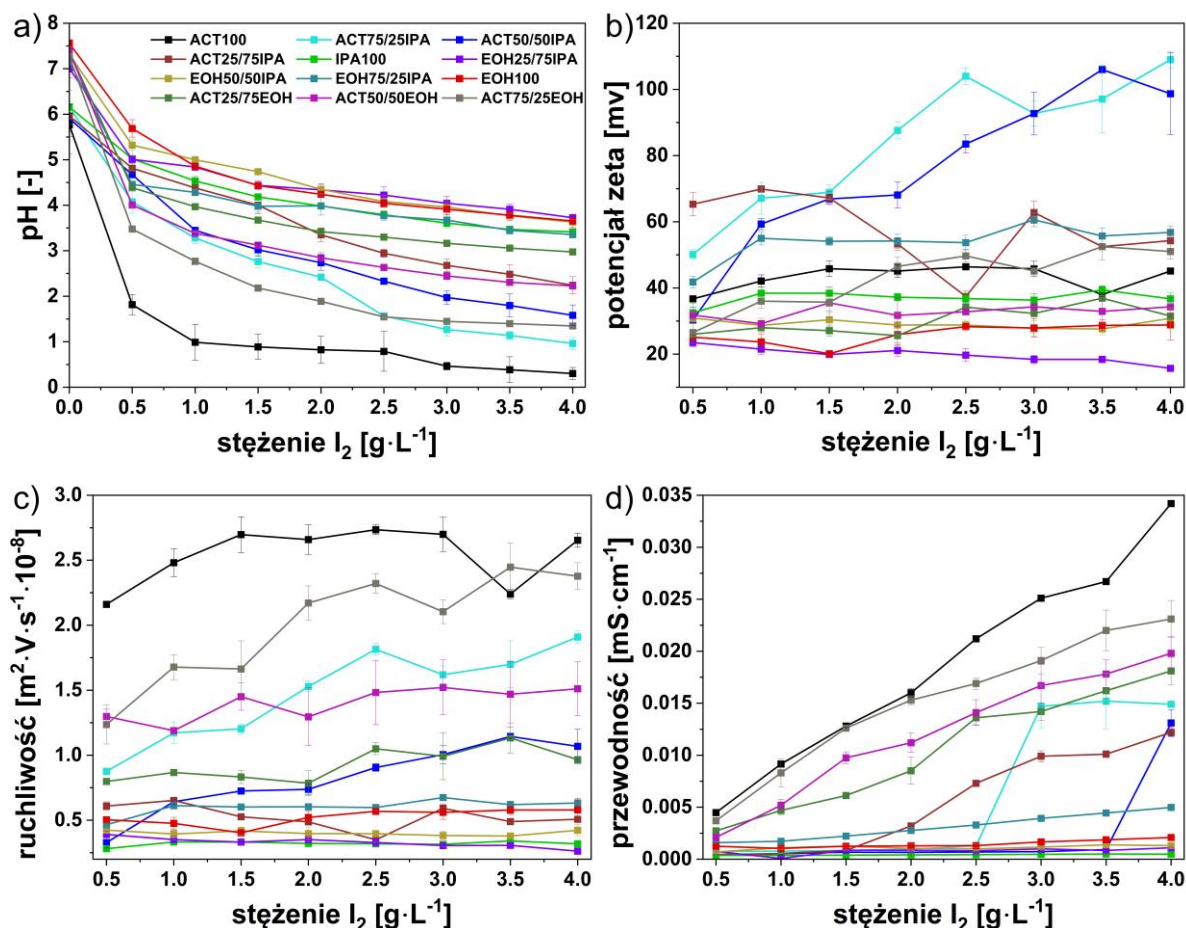
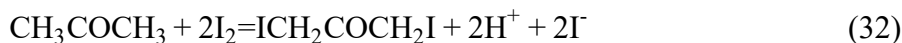
- w środowisku etanolu:



- w środowisku izopropanolu:



- w środowisku acetonu:



Rys. 53. Właściwości reologiczne badanych zawiesin w funkcji stężenia dyspersanta I_2 w kontekście: a) pH, b) potencjału zeta, c) ruchliwości i d) przewodności.

Na podstawie tych reakcji można zaobserwować, że całkowita ilość jonów H^+ wygenerowanych w reakcjach między alkoholami i I_2 (równania (30) i (31)) była dwukrotnie mniejsza niż ta wygenerowana w reakcji acetonu z jodem (równanie (32)). Dlatego też największy spadek pH zaobserwowano dla zawiesiny czystego acetonu. Wiele materiałów posiada własny optymalny zakres pH, przy którym należy przeprowadzić osadzanie elektroforetyczne. Można jednak założyć, że dla materiałów ceramicznych powinno ono wynosić 2÷4,5 [226]. Zbyt wysokie pH nie zapewnia wystarczającego stężenia nośników ładunku, a zbyt niskie może za to zmniejszyć grubość podwójnej warstwy elektrycznej ze względu na dużą ilość jonów wodorowych H^+ [226]. Zmniejszenie elektrostatycznych sił

odpychających w wyniku dużej ilości jonów dodatnich może sprzyjać aglomeracji cząstek, a w konsekwencji otrzymaniem niskiej jakości osadzanych powłok.

Potencjał zeta jest ważnym czynnikiem odpowiedzialnym za prawidłowe osadzanie powłok na drodze elektroforezy. Jego wartości w zależności od stężenia dyspersanta przedstawiono na Rys. 53b. Można zauważyć, że przebieg krzywych potencjału zeta różnił się pomiędzy badanymi zawiesinami. W przypadku zawiesin ACT75/25IPA i ACT50/50IPA potencjał zeta wykazywał tendencję do znacznego wzrostu wraz z dodatkiem jodu. Pozostałe zawiesiny raczej wykazywały mniejsze wzrosty potencjału zeta przy niższych stężeniach I₂, który następnie stopniowo ulegał obniżeniu, albo miał tendencję malejącą od początku eksperymentu. Przyjmuje się, że aby zawiesina była stabilna, bezwzględny potencjał zeta powinien wynosić co najmniej 30 mV [227]. W przypadku badanych zawiesin aż 8 z 12 wykazało się co najmniej takim poziomem potencjału zeta w całym badanym zakresie stężenia dyspersanta. Jednak, pomimo faktu, że na przykład zawiesiny ACT75/25IPA i ACT50/50IPA wykazywały bardzo wysoki potencjał zeta, to były mniej stabilne w czasie, niż te oparte na mieszaninie samych alkoholi. Wynik takich obserwacji można przypisać obecności acetonu, ponieważ najszybciej opadające cząstki zaobserwowano właśnie w zawiesinie z czystym acetonem. Warto zauważyć, że zawiesiny czystych rozpuszczalników nie osiągały wysokich wartości potencjału zeta. Natomiast, ich mieszaniny w większości przypadków osiągały znacznie wyższe wartości, co jest istotne z punktu widzenia procesu EPD. Takie wyniki zapewniają nowe spojrzenie na możliwości dostosowywania właściwości reologicznych zawiesin poprzez tworzenie odpowiednich mieszanin rozpuszczalników.

Ogólna stabilność cząstek ceramicznych w zawiesinie jest wypadkową istniejących w nim oddziaływań elektrostatycznych i oddziaływań van der Waalsa [154]. Silne elektrostatyczne siły odpychające między naładowanymi cząstkami zapobiegają ich aglomeracji. Z drugiej strony, wysokie stężenie jonów może prowadzić do zmniejszenia grubości podwójnej warstwy elektrycznej. W takim przypadku EDL może być zbyt cienka, aby zapobiec aglomeracji naładowanych cząstek, co prowadzi do ich szybszej sedymentacji. W tej sytuacji zawiesina nie wykazuje dobrej stabilności, nawet jeśli charakteryzuje się wysokim potencjałem zeta, co było obserwowane dla badanych zawiesin.

Jeśli chodzi o samą stabilność zawiesiny, to w przypadku, gdy siły odpychające są zbyt silne i zawiesina jest zbyt stabilna, osadzanie elektroforetyczne nie wystąpi. Wynika to z faktu, że przyłożone pole elektryczne nie będzie w stanie przezwyciężyć tych oddziaływań. Niektóre modele wskazują, że zawiesiny przygotowane do osadzania elektroforetycznego powinny być niestabilne po wystawieniu ich na działanie elektrod [151].

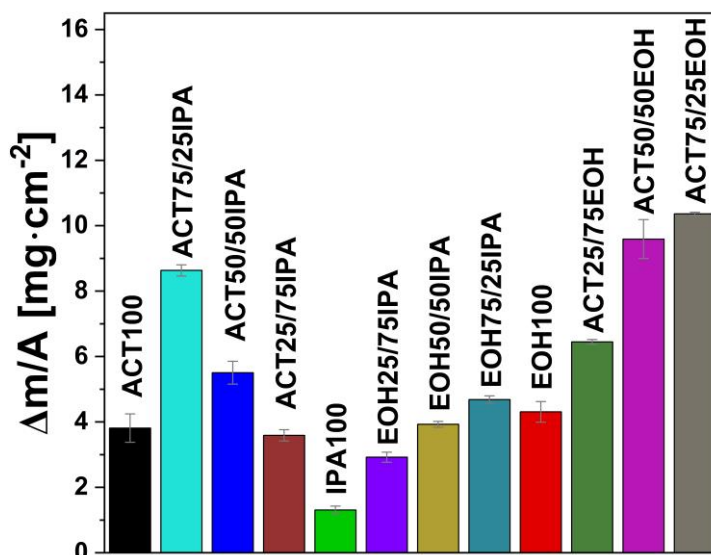
Innym ważnym czynnikiem wpływającym na proces osadzania powłok jest ruchliwość elektroforetyczna naładowanych cząstek. Zależy ona wprost proporcjonalnie do potencjału zeta i lepkości oraz odwrotnie proporcjonalnie do stałej dielektrycznej zawiesiny [224]. Rys. 53c przedstawia zależność między stężeniem I_2 a ruchliwością. W przypadku zawiesiny ACT75/25EOH i ACT75/25IPA ruchliwość wykazywała tendencję do znacznego wzrostu wraz z dodatkiem jodu. Natomiast dla zawiesiny ACT100 ruchliwość naładowanych cząstek pozostawała wysoka od początku eksperymentu. Wysoka ruchliwość cząstek w tych roztworach była wyraźnie związana z zawartością acetonu i jego bardzo niską lepkością (Tabela 23). Zaobserwowano również, że ruchliwość elektroforetyczna spada wraz ze wzrostem zawartości alkoholi. W przypadku izopropanolu ruchliwość spada w większym stopniu niż w przypadku etanolu, co wskazuje na znaczny wpływ lepkości rozpuszczalnika na ten parametr. Dla większości zawiesin na bazie alkoholu stężenie jodu nie wykazuje wyraźnego wpływu na ich ruchliwość elektroforetyczną.

Kolejnym mającym wpływ na proces EPD czynnikiem jest przewodność zawiesin, których wyniki pomiaru w funkcji stężenia dyspersanta zostały przedstawione na Rys. 53d. Ogólną tendencją, którą zaobserwowano dla badanych zawiesin, było, że przewodność roztworu wzrasta wraz z stężeniem I_2 . Jednak charakter tego wzrostu różni się w zależności od rodzaju zawiesiny. Największy wpływ dyspersanta zaobserwowano dla zawiesin na bazie czystego acetonu i mieszaniny aceton-etanol. Jest to przypuszczalnie związane z przewodnictwem czystych rozpuszczalników organicznych. Na przykład aceton posiada najwyższą przewodność elektryczną na poziomie $\sim 2,86 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [228], podczas gdy przewodności etanolu i izopropanolu wynoszą odpowiednio $\sim 1,15 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ i $\sim 0,64 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [229]. Należy jednak zauważyć, że zbyt wysoka przewodność zawiesiny może prowadzić do ograniczenia ruchu cząstek, a z drugiej strony niska przewodność zawiesiny może spowodować, że stanie się ona mniej stabilna [154]. Ferrari i Moreno [230] wskazali na istnienie wąskiego zakresu przewodności, który jest odpowiedni dla procesu osadzania EPD i zależy on od stężenia dyspersanta oraz temperatury. Należy jednak zauważyć, że zakres ten jest specyficzny dla osadzanego materiału, a zatem nie ma uniwersalnego zastosowania.

5.2.1.2. Przyrost masy proszku po depozycji dla różnych ośrodków dyspersyjnych

Na Rys. 54 przedstawiono wyniki przyrostu masy osadzonego proszku na jednostkę powierzchni powłok osadzonych na stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016, które uzyskano dla różnych kompozycji zawiesin. Spośród testowanych zawiesin opartych na czystych rozpuszczalnikach, zawiesina z izopropanolu (IPA100) charakteryzuje się najniższym

przyrostem masy, zaś zawiesina z etanolu (EOH100) najniższym. Warto zaznaczyć, że przyrost masy dla zawiesiny z EOH100 jest mniejszy niż w przypadku prawie wszystkich suspensji opartych na mieszaninach rozpuszczalników, nawet tych bez udziału etanolu. Odpowiedni dobór składu mieszaniny może zatem wyraźnie usprawnić proces osadzania elektroforetycznego.



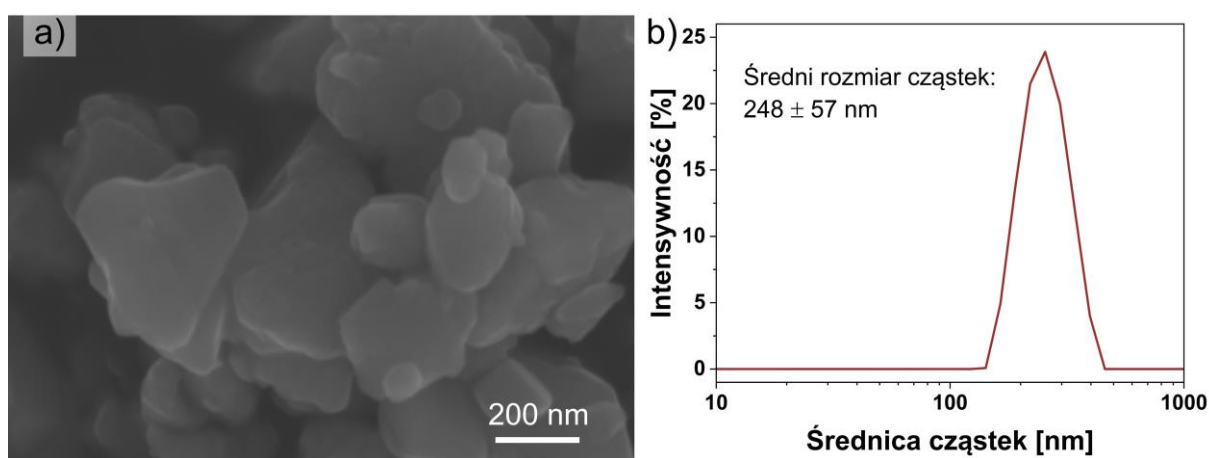
Rys. 54. Histogram przyrostów masy osadzonego proszku na jednostkę powierzchni powłok osadzonych elektroforetycznie na stali Nirosta 4016/1.4016 przez 30 s przy 60 V dla różnych rodzajów rozpuszczalników.

Spośród szeregu badanych suspensji na bazie mieszanin rozpuszczalników największy przyrost masy osadzonego proszku na jednostkę powierzchni odnotowano dla zawiesiny ACT75/25EOH zawierającej aceton i etanol. Generalnie, zawiesiny zawierające mieszaninę alkoholi z acetonem, dla których udział objętościowy acetonu wynosi co najmniej 50%, charakteryzują się największym przyrostem masy osadzonego proszku na jednostkę powierzchni przy uprzednio ustalonych parametrach elektroforetycznego osadzania. Warto zauważyć, że odnotowana zależność przyrostów masy dla różnych rozpuszczalników dość dobrze koreluje z zależnością ruchliwości tych zawiesin, która jest przedstawiona na Rys. 53c. Jedynym wyjątkiem dla obu przypadków jest zawiesina ACT100. Może to wynikać z niższej lepkości acetonu, a co za tym idzie niższej stabilności zawiesiny. Dodatek któregośkolwiek z alkoholi nieznacznie zmniejsza ruchliwość zawiesiny w porównaniu z zawiesiną zawierającą wyłącznie aceton, ale jednocześnie znacznie poprawia stabilność zawiesiny, umożliwiając tym samym osadzenie grubszej powłoki na stali. Zestaw zawiesin w układzie aceton-etanol umożliwia uzyskanie wyższych przyrostów masy osadzanego proszku w porównaniu do

pozostałych układów. Stąd do dalszych badań związanych z optymalizacją procesu EPD wybrano mieszaninę ACT75/25EOH, która oprócz tego, że pozwala na uzyskanie powłok o dużym przyroście masy osadzanego proszku, to w dodatku wyróżnia się optymalnymi właściwościami reologicznymi, zwłaszcza w aspekcie ruchliwości, która jest niższa jedynie od zawiesiny utworzonej na bazie czystego acetonu.

5.2.2. Dobór parametrów osadzania

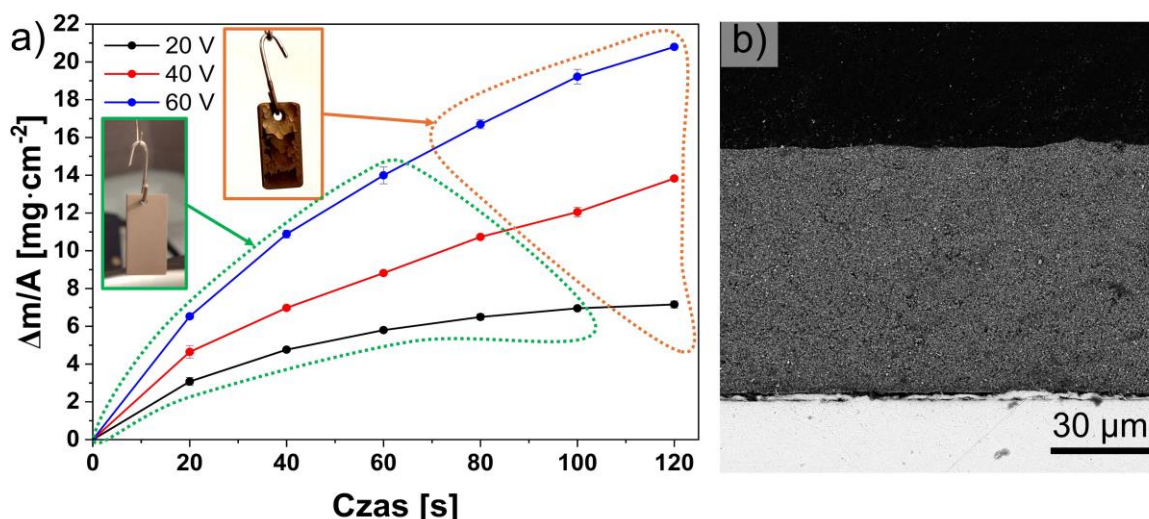
Budowę morfologiczną wyjściowego proszku $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (CM) o strukturze spinelu, który wykorzystano w celu optymalizacji procesu EPD wraz z rozkładem wielkości jego cząstek przedstawiono na Rys. 55.



Rys. 55. Analiza mikrostruktury użytego do procesu EPD wyjściowego proszku z wykorzystaniem techniki: a) SEM oraz b) dynamicznego rozpraszania światła (DLS).

Wyjściowy proszek CM, który otrzymano po 30 godz. mielenia, charakteryzuje się jednomodalnym rozkładem wielkości cząstek o średnim rozmiarze wynoszącym 248 ± 57 nm. Uzyskana wielkość cząstek została potwierdzona na podstawie obserwacji morfologicznych przy użyciu SEM (Rys. 55a), a także pomiaru wielkości cząstek zdyspergowanych w cieczy przy użyciu metody dynamicznego rozpraszania światła (Rys. 55b). Z przedstawionej mikrofotografii SEM można wnioskować, że cząstki spinelu charakteryzują się nieregularnym kształtem i brak tendencji do tworzenia większych zespołów aglomeratów.

Na podstawie badań właściwości reologicznych przygotowanych zawiesin oraz analiz przyrostu masy osadzanego proszku CM dla różnych rozpuszczalników do testów związanych z ustaleniem warunków prądowych procesu EPD wybrano roztwór o oznaczeniu ACT75/25EOH i stężeniu jodu $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. W tym celu oznaczono przyrosty masy proszku na podłożu stalowym (elektrodzie) przy napięciach 20, 40 i 60 V i czasu osadzania w zakresie $20 \div 120$ s. Wyniki tych badań zaprezentowano na Rys. 56.



Rys. 56. a) Wyniki badań wpływu przyłożonego napięcia i czasu osadzania na przyrost masy proszku CM na podłożu stalowym i b) mikrofotografia SEM ilustrująca jakość powłoki CM po procesie EPD prowadzonym w zawieszynie ACT75/25EOH przy napięciu 60 V przez 60 s.

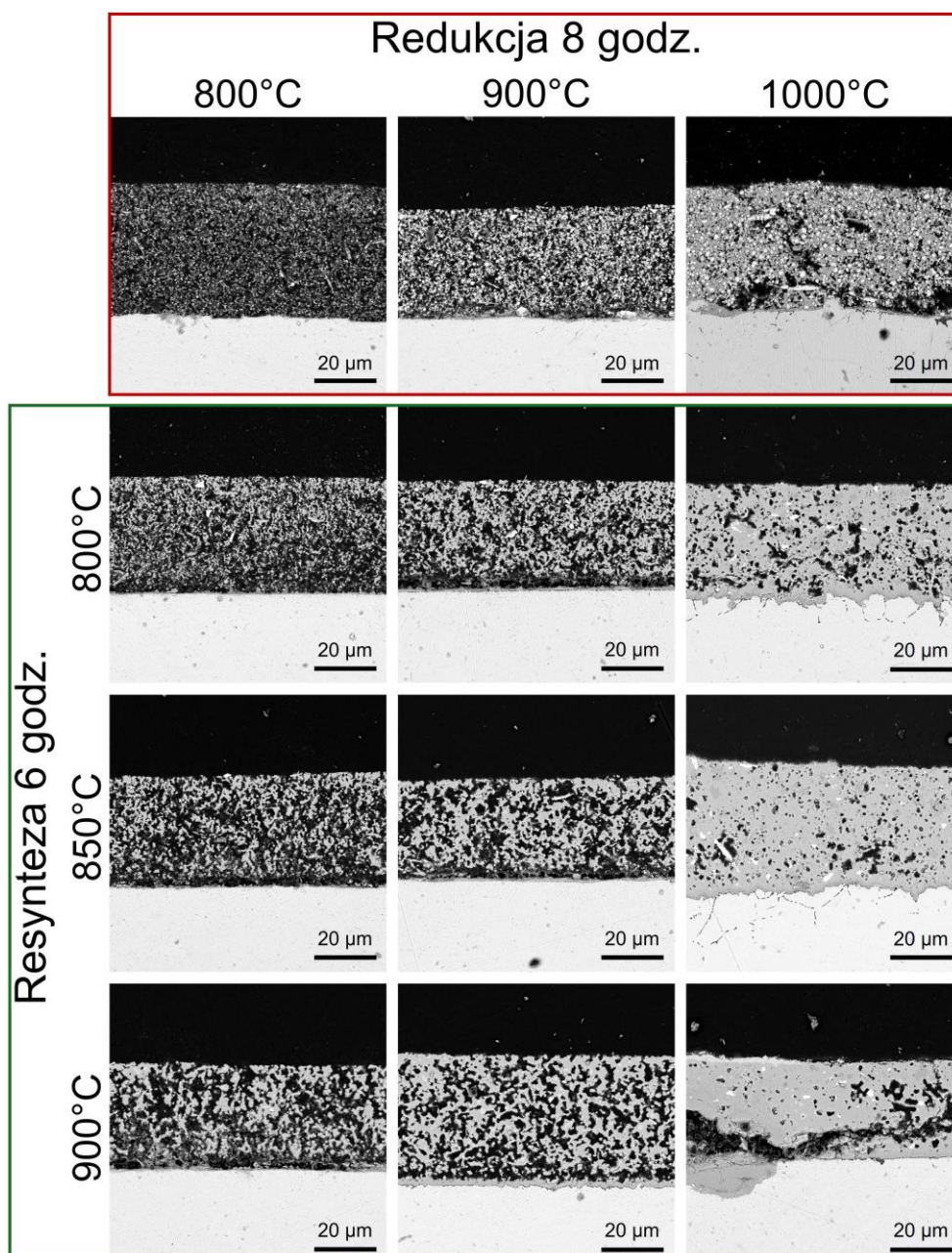
Z ogólnej zależności znanej w literaturze przedmiotu wynika, że przy wyższym napięciu i dłuższym czasie osadzania uzyskuje się większe przyrosty masy proszku na elektrodzie, a w tym przypadku na podłożu stalowym [139,154]. W kontekście wartości przyłożonego napięcia zakłada się, że pole elektryczne generowane między elektrodami powinno mieścić się w zakresie $25\div 100 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ [154]. Powyżej tej wartości laminarny przepływ roztworów ulega zmianie na turbulentny, co prowadzi do uzyskania nierównomiernie osadzonej powłoki.

Podczas testów wyznaczenia warunków osadzania powłoki spinelu CM na stali Nirosta zaobserwowano zjawisko związane z rozwarstwieniem powłoki, które pojawiało się po określonym czasie procesu EPD zależnie od wartości przyłożonego napięcia. Na Rys. 56a zaznaczono kolorem zielonym obszar w postaci pętli, obejmujący zestaw parametrów osadzania, które umożliwiają uzyskanie optycznie jednorodnych powłok po procesie EPD, jak to pokazano na fotografii w zielonej ramce. Z drugiej strony, kolorem pomarańczowym zaznaczono obszar w postaci pętli, obejmującej zbiór parametrów osadzania, w których nastąpiło silne rozwarstwienie osadzonej powłoki, pokazane na zdjęciu z pomarańczową ramką. Okres krytyczny, przy którym zaobserwowano pierwsze objawy pęknięcia powłoki dla przyłożonego napięcia 60 V wystąpił po 80 s procesu osadzania. Natomiast dla napięć 40 i 20 V rozwarstwienie powłoki zaobserwowano, odpowiednio po 100 i 120 s osadzania. Zatem w celu uzyskania grubej, jednorodnej powłoki konieczne jest przeprowadzanie procesu EPD dla wybranej zawieszyny w czasie 60 s po przyłożeniu napięcia o wartości 60 V. Zastosowanie tych parametrów osadzania procesu EPD gwarantuje uzyskanie powłoki CM na podłożu

stalowym o jednorodnej budowie morfologicznej, jak to pokazano na Rys 56b.

5.2.3. Dobór warunków obróbki termicznej dla układu warstwowego stal ferrytyczna/powłoka $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$

Po przeprowadzeniu optymalizacji warunków osadzania EPD konieczne stało się także określenie warunków dwuetapowej obróbki termicznej powłok CM naniesionych na podłoże stalowe. Wyniki badań optymalizacyjnych dla różnych temperatur procesu redukcji i resyntezy zestawiono w postaci obrazów SEM ilustrujących budowę morfologiczną przekrojów poprzecznych układu warstwowego stal/powłoka na Rys. 57.



Rys. 57. Mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego powłok CM na podłożu stalowym po optymalizacji różnych warunków dwuetapowej obróbki termicznej.

Pierwszy etap obróbki termicznej obejmował redukcję składników powłoki spinelowej, przeprowadzoną w atmosferze mieszanki gazu Ar-10%H₂. Dla tego etapu wybrano trzy temperatury, a mianowicie 800, 900 i 1000°C. Dla każdej z tych temperatur zaobserwowano znaczące różnice w mikrostrukturze badanych powłok CM. Największą różnicę stanowiło wstępne zagęszczenie powłok CM po przeprowadzeniu wyłącznie procesu redukcji. W wyniku redukcji w temperaturze 800°C powłoka składała się z luźno związanych ze sobą ziaren, analogicznie jak w przypadku powłok naniesionych na podłoże przy użyciu techniki EPD (Rys 56b). Podwyższenie temperatury redukcji sprzyjało lepszemu zagęszczaniu powłoki, która w najwyższej temperaturze tj. 1000°C wykazywała już znaczny stopień zwartości.

Uzyskane powłoki po redukcji w ww. temperaturach składają się z osnowy tlenków manganu MnO_x oraz metalicznych cząstek Cu. Rozmiar tych cząstek różnił się w zależności od zastosowanej temperatury procesu redukcji. Po redukcji w temperaturze 800°C powłoka spinelu CM składała się z cząstek Cu o rozmiarze nieprzekraczającym ~1 μm. W wyniku redukcji omawianej powłoki w 900°C następował wzrost rozmiaru cząstek Cu do poziomu nawet 2,5 μm, natomiast w temperaturze 1000°C cząstki Cu osiągały rozmiary dochodzące do ok. 4,0 μm. Wraz ze wzrostem temperatury redukcji następował systematyczny rozrost ziaren metalicznej miedzi. Podobne obserwacje stwierdzono w przypadku powłok spinelowych na bazie Mn-Co, w przypadku których zaobserwowano wytrącenia metalicznego kobaltu [231].

Drugi etap dwuetapowej obróbki termicznej obejmował ponowną syntezę powłoki CM zachodzącą w atmosferze powietrza, w której to zredukowane składniki powłoki odtwarzają strukturę spinelu. Aby dobrać odpowiednie warunki resyntezy, do tych testów wybrano trzy temperatury, tj. 800, 850 oraz 900°C. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji SEM zglądów przekroju poprzecznego otrzymanych układów warstwowych stal/powłoka ustalono, że na przebieg etapu resyntezy istotny wpływ wywierają warunki procesu redukcji. Ponowna synteza powłok spinelowych CM, po ich uprzedniej redukcji w temperaturze 800 i 900°C doprowadziła do uzyskania powłok o znacznej porowatości niezależnie od zastosowanej temperatury resyntezy. W sytuacji, gdy etap redukcji został natomiast przeprowadzony w temperaturze 1000°C wówczas, w każdej testowanej temperaturze resyntezy uzyskano gęste powłoki spinelowe CM na stali ferrytycznej.

Analiza porównawcza powłok spinelowych CM uzyskanych po resyntezie w trzech różnych temperaturach wykazała, że stopień ich zagęszczenia wzrasta wraz z zastosowaną temperaturą. Jednak to etap redukcji w głównej mierze determinuje finalną postać powłoki po dwuetapowej obróbce termicznej. Pomimo że prowadzenia redukcji w temperaturze 1000°C

oraz resyntezy w temperaturze 900°C prowadzi do uzyskania powłoki spinelowej CM o największym stopniu zagęszczenia, to w tych warunkach w układzie warstwowym stal/powłoka pojawiają się pęknięcia oraz następuje miejscowe rozwarstwienia powłoki. Najprawdopodobniej powodem tego stanu rzeczy jest pojawienie się silnych naprężeń mechanicznych pomiędzy intensywnie zagęszczającą się powłoką ceramiczną a powierzchnią stali ferrytycznej. W tej sytuacji wyklucza to możliwość zastosowanie ww. warunków obróbki termicznej do otrzymania gęstych powłok CM na powierzchni stalowego interkonektora. Z drugiej strony, resynteza w temperaturze 800°C zazwyczaj prowadzi do utworzenia powłoki o znacznej porowatości, uniemożliwiającej efektywną ochronę stali ferrytycznej przed negatywnymi skutkami korozji tlenowej oraz parowania chromu. Wobec tego zdecydowano się na przeprowadzenie procesu resyntezy układu warstwowego stal/powłoka w temperaturze 850°C przez 6 godz. w atmosferze powietrza po uprzedniej jej redukcji w temperaturze 1000°C przez 8 godz. w atmosferze mieszaniny gazu Ar-10%H₂ do uzyskania powłoki w wysokim stopniu zagęszczenia oraz bez powstających pęknięć i rozwarstwień.

5.3. Układy warstwowe stal ferrytyczna/powłoka ceramiczna

Ostatnim etapem badań niniejszej rozprawy doktorskiej było sprawdzenie przydatności niskochromowej stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016 poddanej odpowiedniej modyfikacji powierzchniowej do konstrukcji stalowych interkonektorów z przeznaczeniem dla technologii średnitemperaturowych urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. W tym celu przygotowano szereg układów warstwowych stal Nirosta/powłoka ceramiczna na bazie spinelu o składzie Cu_{1,3}Mn_{1,7}O₄ (CM), które poddano długoczasowej ekspozycji w warunkach utleniających w temperaturze 750°C. Badane układy warstwowe oparte były na dwóch rodzajach powłok tlenkowych naniesionych metodą elektroforetycznego osadzania (EPD) na stali ferrytycznej i poddanych dwuetapowej obróbce termicznej. Oba rodzaje zastosowanych materiałów powłokowych bazowały na spinelu Cu-Mn. Pierwszy z nich opierał się na wykorzystaniu spineli CM, które otrzymano na drodze dwóch metod syntezy chemii mokrej („EDTA gel processes” i współstrącania), jako osnowy materiału kompozytowego, gdzie fazę wzmacniającą stanowi perowskit o składzie LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ (LNF). Drugi rodzaj powłok obejmował spinele CM poddane modyfikacji chemicznej polegającej na wprowadzeniu do jego struktury w miejsce kationów miedzi domieszek w postaci Ni lub Fe. Opracowane ww. sposób rodzaje materiałów powłokowych i otrzymane na ich podstawie układy warstwowe stal Nirosta/powłoka ceramiczna zostały zbadane pod kątem ich właściwości aplikacyjnych. Opis i oznaczenia próbek obu rodzajów zostały przedstawione w Tabeli 24.

Tabela 24. Oznaczenia próbek poddanych procesowi utleniania wraz z informacjami dotyczącymi zastosowanych modyfikacji powierzchniowych stali ferrytycznej.

Oznaczenie próbki	Opis układów warstwowych stal/powłoka
Nirosta	Stal niemodyfikowana powierzchniowo – próbka referencyjna
Nirosta/CM	Powłoka ze spinelu CM otrzymanego metodą „EDTA gel processes” naniesiona na stal Nirosta metodą EPD
Nirosta/CM10LNF	Powłoki z materiałów kompozytowych zawierających, odpowiednio 10 i 20 % wag. LNF (CM10LNF i CM20LNF) naniesione na stal Nirosta metodą EPD, gdzie spinel CM otrzymano metodą „EDTA gel processes”
Nirosta/CM20LNF	
Nirosta/CM-WS	Powłoka ze spinelu CM otrzymanego metodą współstrącania naniesiona na stal Nirosta metodą EPD
Nirosta/CM10LNF-WS	Powłoki z materiałów kompozytowych CM10LNF i CM20LNF naniesione na stal Nirosta metodą EPD, gdzie spinel CM otrzymano metodą współstrącania
Nirosta/CM20LNF-WS	
Nirosta/CM01Ni	Powłoki spineli CM domieszkowane Ni lub Fe w różnych ilościach naniesione na stal Nirosta metodą EPD, gdzie CM otrzymano metodą „EDTA gel processes”
Nirosta/CM03Ni	
Nirosta/CM01Fe	
Nirosta/CM03Fe	

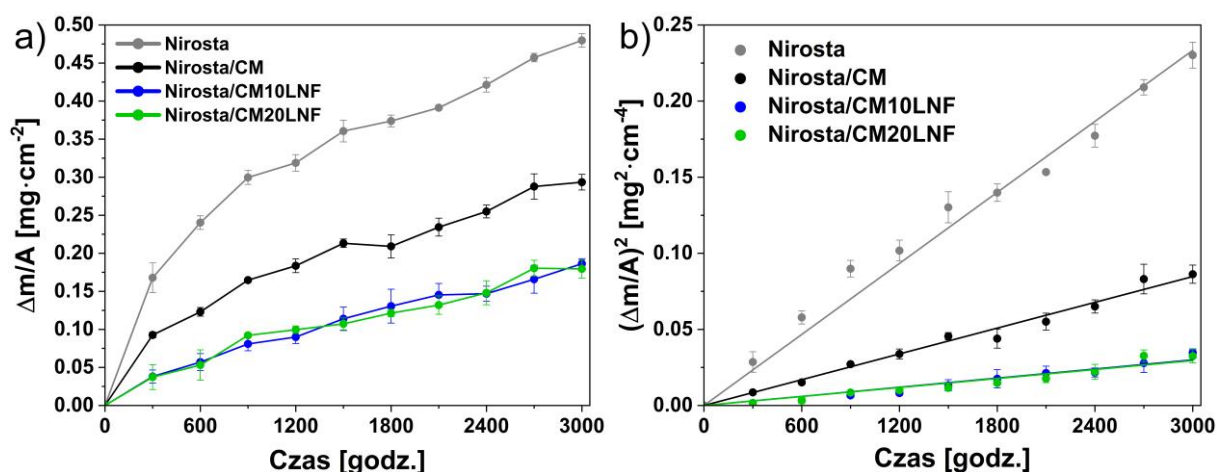
5.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna układów warstwowych stal ferrytyczna/powłoka kompozytowa $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4/LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$

Pierwszym rodzajem materiału powłokowego, który zastosowano w podjętych w niniejszej pracy badaniach układów warstwowych stal/powłoka był materiał kompozytowy $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4/LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (CM/LNF) z osnową spinelu CM oraz fazą wzmacniającą w postaci rozproszonych w niej cząstek perowskitu LNF. Na podstawie kompleksowej charakterystyki właściwości fizykochemicznych spieków na bazie tych materiałów do przygotowania układów warstwowych wytypowano kompozyty zawierające 10 i 20% wag. LNF w osnowie CM oznaczone odpowiednio jako CM10LNF i CM20LNF. W dodatku przygotowano dwie serie badanych układów warstwowych stal ferrytyczna/powłoka kompozytowa CM/LNF, które różniły metodą syntezy materiału osnowy CM. Pierwszą serię stanowiły materiały kompozytowe, do przygotowania, których zastosowano proszek CM preparowany metodą „EDTA gel processes”. Natomiast w drugiej serii materiałów kompozytowych do otrzymania omawianego proszku CM użyto metody współstrącania. Celem wykorzystania obu metod syntezy do przygotowania proszku CM dla materiałów kompozytowych CM/LNF na powłoki ochronno-przewodzące jest weryfikacja wpływu sposobu otrzymania osnowy spinelowej CM na finalne właściwości fizykochemiczne układów warstwowych. W kontekście natomiast wyboru metody syntezy proszku CM kierowano się koniecznością uzyskania niemal jednofazowego spinelu o odmiennych morfologiach.

Wytworzone układy warstwowe zostały poddane długoczasowej ekspozycji przez 1500 i 3000 godz. w atmosferze powietrza laboratoryjnego w temperaturze 750°C, które następnie poddano kompleksowej analizie fizykochemicznej w aspekcie możliwości oceny ich właściwości żaroodpornych oraz elektrycznych. Wyniki tych badań omówiono w dalszych podrozdziałach.

5.3.1.1. Pomiary kinetyki utleniania

Na Rys. 58 przedstawiono krzywe kinetyczne procesu utleniania przez 3000 godz. w temperaturze 750°C w powietrzu pierwszej serii układów warstwowych stal Nirosta/powłoka kompozytowa CM/LNF wraz z próbkami referencyjnej stali Nirosta i układu warstwowego stal Nirosta/spinel CM, w których materiał osnowy CM otrzymano metodą „EDTA gel processes”. Ww. kinetyki przedstawiono w układzie współrzędnym liniowym (Rys. 58a) i parabolicznym (Rys. 58b), które obejmowały przyrost masy produktu korozji na jednostkę powierzchni stali.

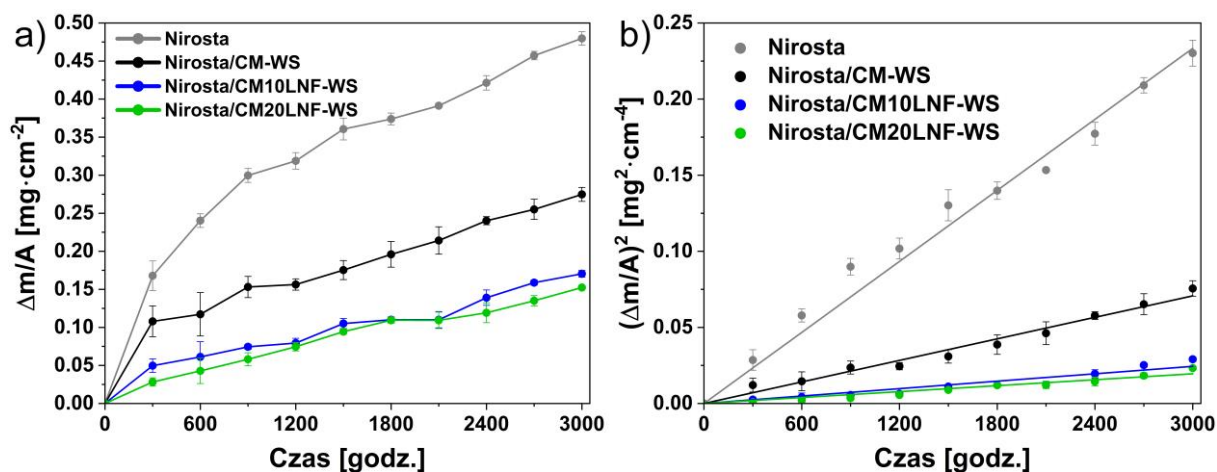


Rys. 58. Przebiegi kinetyczne utleniania w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu dla stali Nirosta 4016/1.4016 bez powłoki i z naniesionymi powłokami CM oraz CM10LNF i CM20LNF, gdzie spinel CM preparowano metodą „EDTA gel processes”, przedstawione w układach współrzędnych: a) liniowym i b) parabolicznym.

Z danych przedstawionych na Rys. 58a możemy wnioskować, że przyrost masy produktów korozji na jednostkę powierzchni stali dla każdej badanej próbki pierwszej serii: Nirosta, Nirosta/CM, Nirosta/CM10LNF i Nirosta/CM20LNF można opisać w przybliżeniu prawem parabolicznego utleniania, zgodnie z równaniem (23). Największy przyrost masy na jednostkę powierzchni próbki zanotowano dla stali Nirosta 4016/1.4016 bez powłoki. Zastosowanie modyfikacji powierzchniowej polegającej na naniesieniu na powierzchnię stali powłoki spinelu CM (Nirosta/CM) przyczynia się do niemalże dwukrotnego spadku przyrostu masy w stosunku do stali niemodyfikowanej powierzchniowo po 3000 godz. utleniania. W przypadku układów warstwowych stal/powłoka kompozytowa stwierdzono, że powłoki CM

zawierające 10 i 20% wag. LNF wykazują najlepsze własności ochronne. Warto zauważyć, że przebiegi kinetyczne utleniania tych próbek przez cały czas trwania tego procesu były podobne i różniły się w granicach błędu. Oznacza to, że dodatek 10% wag. LNF do osnowy CM w kompozycie CM/LNF jest wystarczający, aby w sposób efektywny poprawić właściwości ochronne powłoki. Dla omawianych układów warstwowych z powłoką kompozytową CM/LNF uzyskano mniejsze przyrosty masy produktu korozji na jednostkę powierzchni stali zarówno o ~62,5% w stosunku do czystej stali Nirosta, jak i o ~38% w porównaniu do stali Nirosta z powłoką na bazie czystego spinelu CM.

Na kolejnym Rys. 59 przedstawiono analogiczne krzywe kinetyczne procesu utleniania przez 3000 godz. w temperaturze 750°C w powietrzu dla szeregu układów warstwowych stal Nirosta/powłoka kompozytowa CM/LNF wraz z próbkami referencyjnej stali Nirosta i układu warstwowego stal Nirosta/spinel CM. W tym przypadku materiał osnowy CM preparowano metodą współstrącania. Powyższe kinetyki przedstawiono także w postaci przebiegu zarówno układzie współrzędnym liniowym (Rys. 59a), jak i parabolicznym (Rys. 59b).



Rys. 59. Przebiegi kinetyczne utleniania w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu dla stali Nirosta 4016/1.4016 bez powłoki i z naniesionymi powłokami CM oraz CM10LNF i CM20LNF, gdzie CM zsyntezowano metodą współstrącania, przedstawione w układach współrzędnych: a) liniowym i b) parabolicznym.

Podobnie jak wyżej, proces utleniania drugiej serii próbek Nirosta/CM-WS, Nirosta/CM10LNF-WS i Nirosta/CM20LNF-WS w całym zakresie pomiaru przebiegał w przybliżeniu zgodnie z prawem parabolicznego utleniania. Na podstawie tych danych stwierdzono, że spośród badanych układów warstwowych z powłoką najwyższy przyrost masy na jednostkę powierzchni zarejestrowano dla próbki Nirosta/CM-WS. Z kolei najbardziej odporne na utlenianie okazały się próbki stalowe z powłokami kompozytowymi CM/LNF,

z których układ Nirosta/CM20LNF-WS posiada nieznacznie mniejszy przyrost masy na jednostkę powierzchni w stosunku do próbki z układu Nirosta/CM10LNF-WS. Oznacza to, że dodatek LNF powyżej 10% wag. do powłoki CM nie wpływa w sposób istotny na poprawę odporności korozyjnej badanej stali ferrytycznej. Warto zauważyć, że tendencja przebiegu krzywych utleniania dla badanych układów warstwowych dla obu serii próbek była podobna (Rys. 58 i 59). Niemniej układy warstwowe z powłokami na osnowie spinelu CM preparowanego metodą współstrącania charakteryzowały się nieznacznie niższym przyrostem masy na jednostkę powierzchni w stosunku do układów warstwowych z osadzonymi powłokami CM preparowanymi przy użyciu metody „EDTA gel processes”. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że wybór metody syntezy materiału osnowy CM w zasadzie nie odgrywa znaczącej roli w poprawie odporności korozyjnej badanej stali ferrytycznej z udziałem badanych materiałów powłokowych.

Potwierdzają to oszacowane dla wszystkich badanych próbek wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania k_p , które zestawiono w Tabeli 25. Do obliczenia tej stałej wykorzystano równanie (23). Należy dodać, że wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania zostały dopasowane z wysoką dokładnością, o czym świadczy bliska jedności wartość współczynnika dopasowania R^2 .

Tabela 25. Paraboliczne stałe szybkości utleniania szeregu układów warstwowych poddanych długoczasowemu utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu.

Próbka	k_p [$g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$]	R^2
Nirosta	$(2,06 \pm 0,09) \times 10^{-14}$	0,98
Nirosta/CM	$(7,84 \pm 0,18) \times 10^{-15}$	0,99
Nirosta/CM10LNF	$(2,77 \pm 0,12) \times 10^{-15}$	0,98
Nirosta/CM20LNF	$(2,65 \pm 0,19) \times 10^{-15}$	0,96
Nirosta/CM-WS	$(6,55 \pm 0,17) \times 10^{-15}$	0,99
Nirosta/CM10LNF-WS	$(2,26 \pm 0,14) \times 10^{-15}$	0,97
Nirosta/CM20LNF-WS	$(1,80 \pm 0,10) \times 10^{-15}$	0,98

Zastosowanie powłok kompozytowych CM/LNF na stali ferrytycznej w każdym przypadku pozwala na obniżenie wartości k_p o rząd wielkości w stosunku do czystej stali ferrytycznej oraz ok. 3-krotnie w stosunku do układów warstwowych z powłoką spinelu CM bez dodatku LNF. Warto dodać, że układy warstwowe z udziałem materiałów kompozytowych CM10LNF i CM20LNF wykazują zbliżoną wartość parabolicznej stałej szybkości utleniania, szczególnie w odniesieniu do układów z osnową CM preparowaną metodą „EDTA gel processes”. Niewiele niższą wartość k_p uzyskano w przypadku układu warstwowego typu

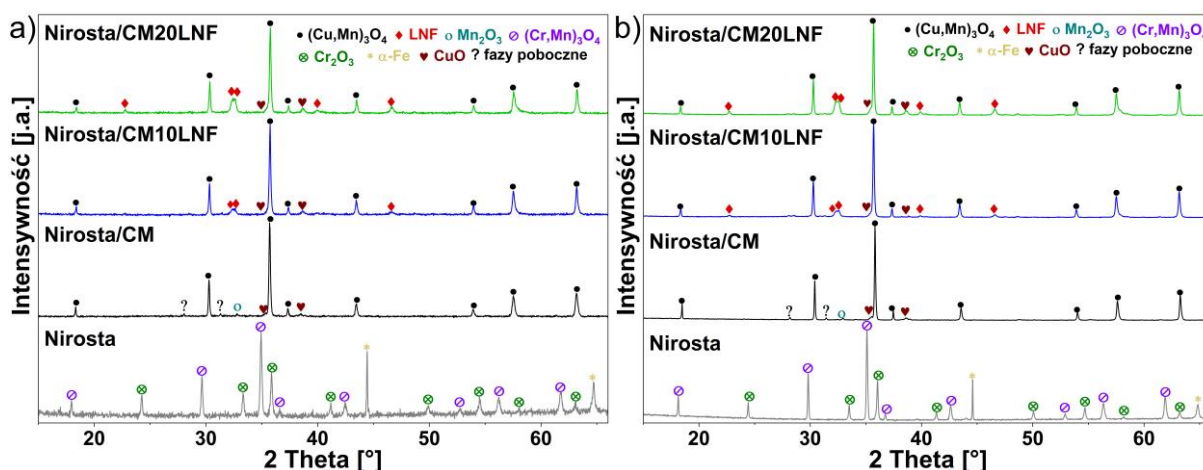
Nirosta/CM20LNF-WS. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że dodatek powyżej 10% wag. LNF do osnowy spinelu CM oraz zastosowanie jednej z dwóch proponowanych metod syntezy osnowy CM w niewielkim stopniu sprzyja poprawie odporności korozyjnej niskochromowej stali ferrytycznej gatunku Nirosta 4016/1.4016.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że zastosowanie nowo opracowanej powłoki ceramicznej na bazie kompozytu CM/LNF gwarantuje skuteczną poprawę odporności na korozję wysokotemperaturową niskochromowej stali ferrytycznej przez długi czas jej utleniania.

5.3.1.2. Badania rentgenograficzne składu fazowego

Na kolejnych Rys. 60 i 61 zamieszczono wyniki badań rentgenograficznych uzyskanych z powierzchni szeregu badanych w niniejszej pracy próbek otrzymanych po ich utlenianiu w powietrzu w temperaturze 750°C przez 1500 i 3000 godz.

Badaniom tym poddano czystą stal w postaci układu stal/zgorzelina, układy warstwowe stal/powłoka kompozytowa CM/LNF o różnej zawartości dodatku LNF do osnowy spinelu CM, które zostały zsyntezowane metodami „EDTA gel processes” oraz współstrącania, a także analogiczne układy warstwowe stal/powłoka na bazie czystego spinelu CM preparowanego obu ww. metodami chemii mokrej. Poszczególne serie próbek różniły się czasem utleniania oraz metodą otrzymywania materiału osnowy CM.

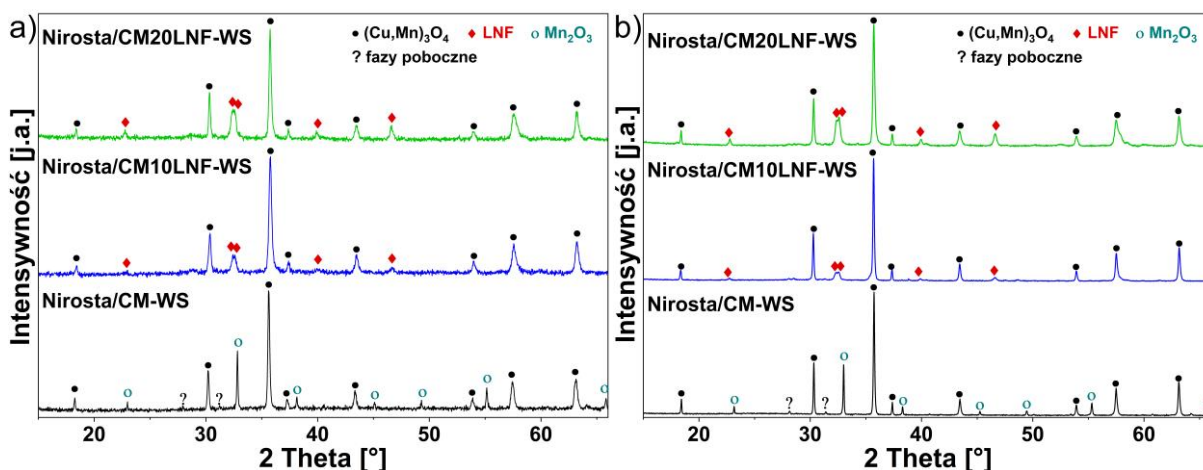


Rys. 60. Dyfraktogramy rentgenowskie powierzchni czystej stali Nirosta, układów warstwowych stal/powłoka CM/LNF oraz stal/powłoka CM, po utlenianiu w 750°C przez: a) 1500 i b) 3000 godz. w powietrzu. Spinel CM preparowano metodą „EDTA gel processes”.

Analiza dyfraktogramów utlenionej czystej stali Nirosta 4016/1.4016 wykazała oprócz fazy pochodzącej od metalicznego podłoża α -Fe, także obecność dwóch faz wchodzących w skład zgorzeliwy utworzonej na powierzchni badanej stali ferrytycznej. Są to tlenki

regularnego spinelu $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ o grupie przestrzennej $Fd-3m$ (ICDD 00-054-0876) oraz romboedrycznego Cr_2O_3 o grupie przestrzennej $R-3c$ (ICDD 01-082-1484). Z widm dyfraktogramów można zauważyć, że po 3000 godz. utleniania (Rys. 60b) intensywność refleksów pochodzących od fazy $\alpha\text{-Fe}$ uległa obniżeniu względem refleksów dla analogicznej fazy utworzonej po utlenianiu przez 1500 godz. (Rys. 60a). Wskazuje to na wzrost grubości zgorzeliny z czasem utleniania omawianej stali ferrytycznej.

Warto zauważyć, że na powierzchni próbek z naniesionymi powłokami ceramicznymi stwierdzono brak obecności faz pochodzących od składników zgorzeliny, a mianowicie Cr_2O_3 i $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ utworzonych na powierzchni czystej stali. Oznacza to, że opracowane powłoki w znacznym stopniu spowalniają formowanie się tych składników. Wszystkie badane układy warstwowe stal/powłoka charakteryzują się obecnością regularnej odmiany spinelu CM o grupie przestrzennej $Fd-3m$ (ICDD 01-071-0982) oraz jednoskośnej fazy CuO o grupie przestrzennej $C2/c$ (ICDD 00-048-1548). W dodatku na dyfraktogramach rentgenowskich zdjętych z powierzchni układów warstwowych stal/powłoka kompozytowa CM/LNF pojawiły się refleksy pochodzące od fazy perowskitu LNF o grupie przestrzennej $R-3c$ (ICDD 01-088-0637), w przypadku zaś powłoki ze spinelu CM refleksy od fazy regularnej Mn_2O_3 o grupie przestrzennej $Ia-3$ (ICDD 00-041-1442) oraz innych faz pobocznych (Rys. 60). Warto odnotować brak widocznych różnic w kształcie refleksów na dyfraktogramach rentgenowskich uzyskanych z powierzchni powłok otrzymanych po 1500 i 3000 godz. utleniania, co wskazuje na ochronne właściwości badanych powłok ceramicznych.



Rys. 61. Dyfraktogramy rentgenowskie powierzchni czystej stali Niosta, układów warstwowych stal/powłoka CM/LNF oraz stal/powłoka CM, po utlenianiu w 750°C przez: a) 1500 i b) 3000 godz. w powietrzu. Spinel CM preparowano metodą współstrącania.

Z analizy dyfraktogramów rentgenowskich, które przedstawiono na Rys. 61, można wysunąć wniosek, że składy fazowe układów warstwowych z powłokami kompozytowymi wykazują obecność faz pochodzących wyłącznie od spinelu i perowskitu, które de facto są składnikami materiału kompozytowego CM/LNF. Świadczy to o dużej stabilności fazowej badanego materiału w warunkach długoczasowego procesu ich utleniania w powietrzu.

Na dyfraktogramach rentgenowskich otrzymanych dla układów warstwowych stal/powłoka spinelu CM oprócz obecności regularnej fazy spinelu ($Fd-3m$) zidentyfikowano także znaczne ilości fazy pobocznej w postaci regularnego Mn_2O_3 ($Ia-3$) oraz śladowe ilości niezidentyfikowanych faz. Można zauważyć, że refleksy przypisane fazie spinelu $(Cu,Mn)_3O_4$ stają się coraz wyraźniej widoczne, a przy tym zwiększa się ich intensywność względem refleksów odpowiadających fazie Mn_2O_3 po 3000 godz. utleniania. Może to świadczyć o stabilizacji struktury fazy spinelowej podczas procesu długoczasowego utleniania. Warto również odnotować, że w przypadku powłok kompozytowych CM/LNF stwierdzono brak obecności refleksów pochodzących od regularnej odmiany Mn_2O_3 . Porównując z kolei układy warstwowe stal/powłoka na osnowie spinelu CM preparowanego dwoma metodami chemii mokrej daje się zauważyć różnice w ich składzie fazowym po długoczasowym ich utlenianiu.

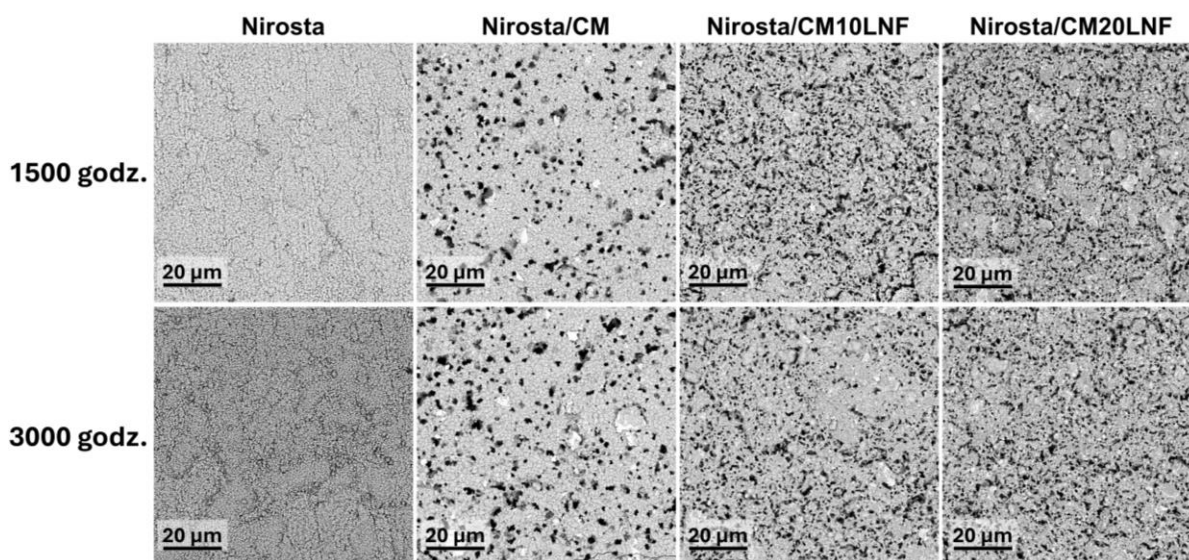
Z przedstawionych wyników można wyciągnąć ogólny wniosek, że powłoki kompozytowe CM/LNF pozostają stabilne fazowo przez co najmniej 3000 godz. utleniania w temperaturze $750^\circ C$ niezależnie od zastosowanej metody syntezy materiału osnowy CM.

5.3.1.3. Obserwacje morfologiczne SEM powierzchni i przekrojów poprzecznych

Na Rys. 62 i 63 przedstawiono mikrofotografie SEM powierzchni zgorzeliny utworzonej na czystej stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016, a także powłok na bazie kompozytów CM/LNF oraz czystego spinelu CM. Spinele CM preparowano przy użyciu metody „EDTA gel processes” (Rys. 62) oraz współstrącania (Rys. 63). Wszystkie próbki zostały poddane utlenianiu w temperaturze $750^\circ C$ przez 1500 i 3000 godz. w powietrzu.

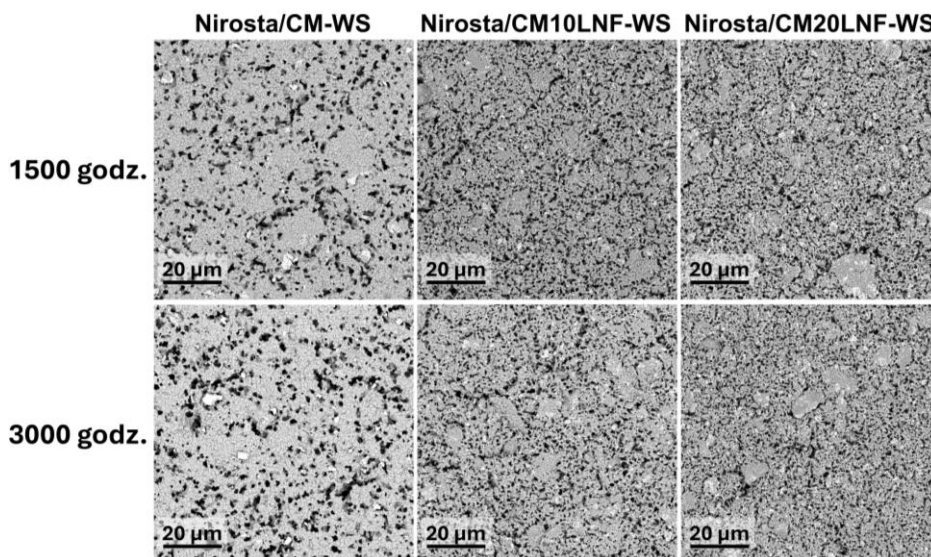
Analizując przedstawione obrazy SEM, można zauważyć, że badane próbki wykazują różnice w budowie morfologii powierzchni. W przypadku czystej stali ferrytycznej na jej powierzchni utworzyła się zgorzelina zbudowana z drobnych ziaren Cr_2O_3 oraz znacznie większych od nich ziaren spinelu $(Mn,Cr)_3O_4$ w kształcie oktaedrów [232]. Można również zauważyć, że na powierzchni zgorzeliny utworzonej po 3000 godz. utleniania badanej stali znacznie wzrasta liczba ziaren spinelu oraz ich rozmiar w porównaniu do powierzchni zgorzeliny otrzymanej po 1500 godz. Omawiane różnice w budowie morfologicznej wynikają z faktu, że współczynnik dyfuzji manganu Mn (D_{Mn}) przez sieć krystaliczną Cr_2O_3 jest wyższy

niż współczynnik pozostałych składników stali Fe i Cr w następującej kolejności $D_{Mn} > D_{Fe} > D_{Cr}$ [233]. W efekcie czego następuje utworzenie stabilnego spinelu manganowo-chromowego wskutek reakcji w stanie stałym pomiędzy dyfundującym manganem a uprzednio utworzonym Cr_2O_3 . Poczynione obserwacje w pełni zgadzają się z wynikami badań rentgenograficznych dla czystej stali Nirosta (Rys. 60).



Rys. 62. Mikrofotografie SEM powierzchni zgorzeli na czystej stali Nirosta oraz powłok z kompozytów CM/LNF i czystego spinelu CM na stali Nirosta po utlenianiu w $750^{\circ}C$ przez 1500 i 3000 godz. w powietrzu. Spinel CM preparowano metodą „EDTA gel processes”.

Morfologia powierzchni powłok czystego spinelu CM preparowanego dwoma metodami chemii mokrej jest w zasadzie podobna po czasach ich utleniania przez zarówno 1500, jak i 3000 godz. Obie badane powłoki charakteryzowały się obecnością na ich powierzchni głównie ziaren fazy spinelowej o nieregularnym kształcie i rozmiarze przeważnie z zakresu $1\div 3\ \mu m$. Poza tym na powierzchni widoczne są również pory o kształcie i rozmiarze zbliżonym do ziaren spinelu. Na podstawie tych obserwacji można stwierdzić, że rodzaj syntezy spinelu CM nie wpływa na budowę morfologiczną powierzchni powłoki z czystego spinelu CM na badanej stali. Natomiast wprowadzenie do osnowy spinelu CM dodatku LNF w ilości 10 i 20% wag., prowadzi do uzyskania powłoki kompozytowej CM/LNF o nieco odmiennej budowie morfologicznej powierzchni. Warto, jednakże nadmienić, że badane układy warstwowe z powłoką kompozytową CM/LNF, zawierającą różne ilości dodatku LNF, nie różniły się istotnie, tak jak to pokazano na Rys. 62 i 63.

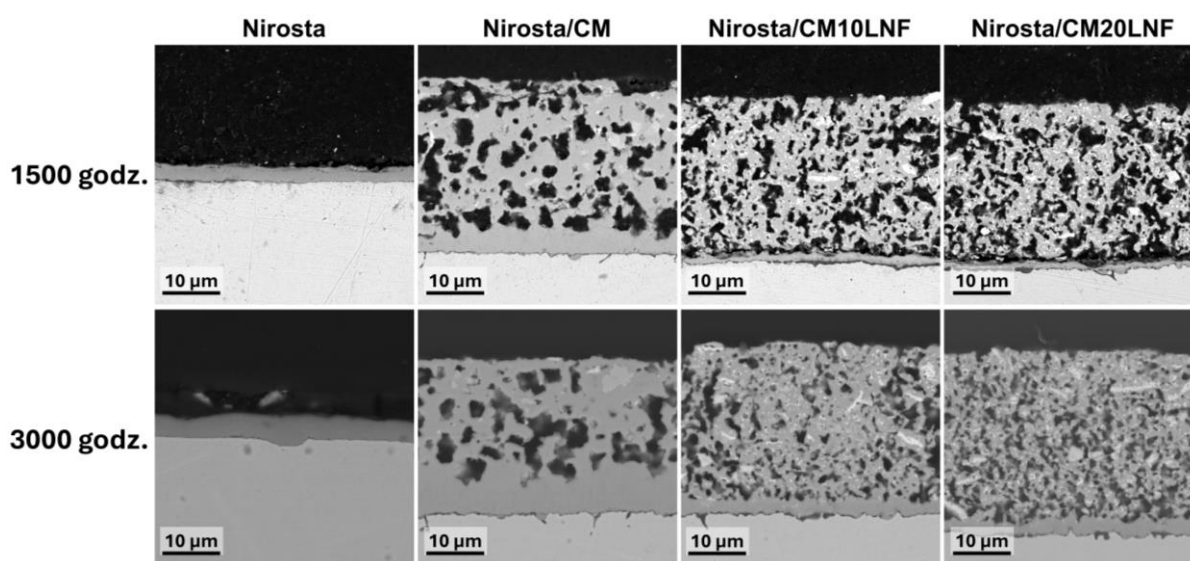


Rys. 63. Mikrofotografie SEM powierzchni zgorzeliny na czystej stali Nirosta oraz powłok z kompozytów CM/LNF i czystego spinelu CM na stali Nirosta po utlenianiu w 750°C przez 1500 i 3000 godz. w powietrzu. Spinel CM preparowano metodą współstrącania.

W każdej analizowanej próbce można zauważyć ciemniejsze obszary, na które składają się drobne ziarna spinelu CM o rozmiarach znacznie poniżej 1 μm oraz jaśniejsze obszary, którym przypisuje się drobne ziarna fazy LNF. Kluczową różnicą pomiędzy powłokami z czystego spinelu CM a powłokami kompozytowymi CM/LNF jest większa porowatość tych ostatnich. Jednakże warto zauważyć, że po 3000 godz. utleniania powierzchnia powłok kompozytowych CM/LNF z osnową spinelu CM preparowanego metodą współstrącania jest w większym stopniu zwarta aniżeli powłok CM/LNF uzyskanych po 1500 godz. utleniania. Zatem obserwowany wzrost zwartości powłoki na powierzchni z czasem utleniania sprawia, że powłoki z materiałów kompozytowych CM/LNF z przeznaczeniem do modyfikacji powierzchniowej stalowych interkonektorów mogą okazać się w pełni funkcjonalne przez długi czas (do 40 tys. godz.) eksploatacji w urządzeniach elektrochemicznych SOEC/SOFC. Jak widać z Rys. 62, korzystniejszego efektu można oczekiwać w przypadku zastosowania do modyfikacji powierzchniowej stali powłok CM/LNF z osnową spinelu CM preparowanego metodą „EDTA gel processes”, albowiem charakteryzują się one większą zwartością po ich utlenianiu przez 1500 i 3000 godz.

Na Rys. 64 i 65 przedstawiono mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego układów warstwowych z powłokami na bazie spinelu CM otrzymanego przy użyciu dwóch metod chemii mokrej, tj. „EDTA gel processes” (Rys. 64) i współstrącania (Rys. 65). Zaprezentowane układy po procesie dwuetapowej obróbki termicznej zostały poddane utlenianiu w temperaturze 750°C przez 1500 i 3000 godz. w powietrzu. Dodatkowo dla celów

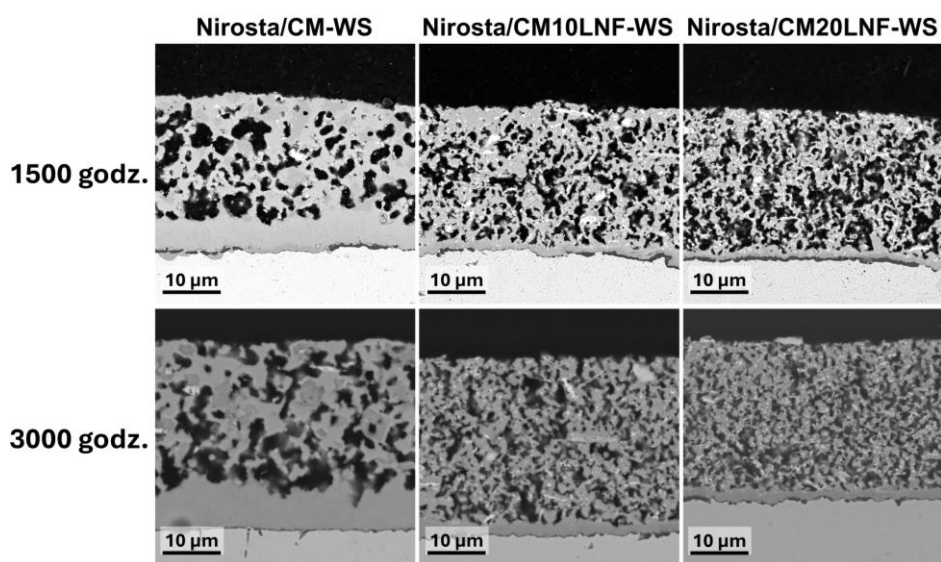
porównawczych na Rys. 64 zilustrowano zgląd przekroju poprzecznego układu stal Nirosta/zgorzelina otrzymanego po długoczasowym utlenianiu w analogicznych warunkach obróbki termicznej.



Rys. 64. Mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego układów warstwowych stal/zgorzelina oraz stal/powłoka z kompozytów CM/LNF i czystego spinelu CM po utlenianiu w 750°C przez 1500 i 3000 godz. w powietrzu. Spinel CM preparowano metodą „EDTA gel processes”.

W przypadku czystej stali Nirosta stwierdzono utworzenie zwartej zgorzeliny o dobrej przyczepności do rdzenia stalowego, której grubość po czasie utleniania wynoszącym 1500 godz. wynosiła $\sim 3 \mu\text{m}$, zaś po dwukrotnie dłuższym czasie utleniania jej grubość osiągała wartość $\sim 4 \mu\text{m}$. Zgodnie z kinetyką utleniania badanej stali wzrost omawianych zgorzelin odbywał się zgodnie z prawem parabolicznym (Rys. 58).

Analizując natomiast układy warstwowe stal/powłoka, można zauważyć, że wszystkie badane powłoki mają grubość w przybliżeniu $30 \mu\text{m}$ oraz charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża metalicznego nawet po 3000 godz. utleniania. Natomiast porównując układy warstwowe na bazie kompozytów CM/LNF z materiałem osnowy otrzymanym przy użyciu różnych metod, dochodzimy do wniosku, że powłoki ze spinelem CM syntezowanym metodą „EDTA gel processes” odznaczają się lepszym zagęszczeniem względem powłok na bazie spinelu CM preparowanego metodą współstrącania. We wszystkich badanych powłokach na bazie spinelu CM widoczne są liczne pory o znacznych rozmiarach, jednakże w przypadku powłok na bazie czystego spinelu CM oraz kompozytu CM10LNF z osnową CM preparowaną metodą „EDTA gel processes” zaobserwowano obecność wyłącznie porów zamkniętych.



Rys. 65. Mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego układów warstwowych stal/zgorzelina oraz stal/powłoka z kompozytów CM/LNF i czystego spinelu CM po utlenianiu w 750°C przez 1500 i 3000 godz. w powietrzu.

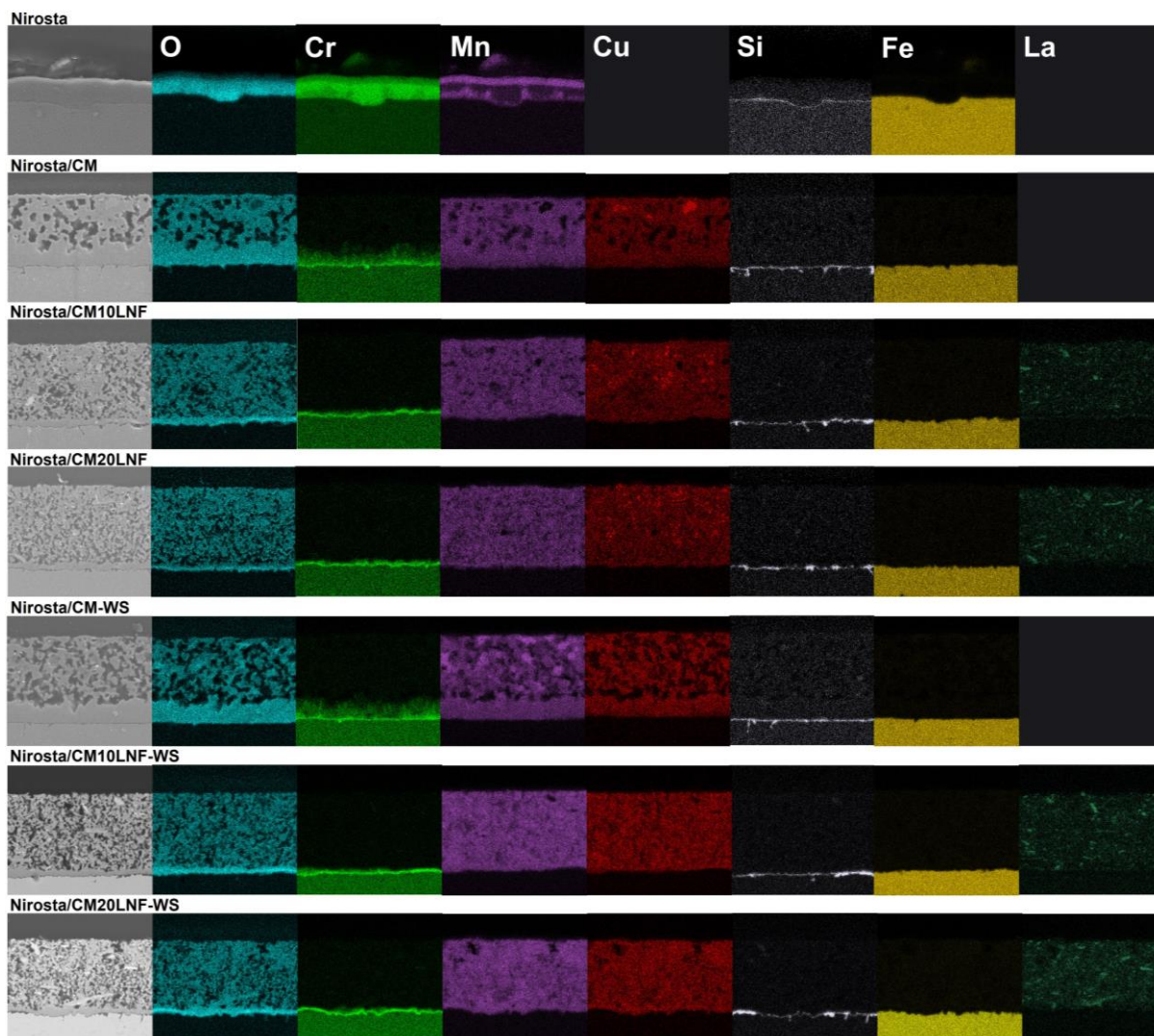
Spinel CM preparowano metodą współstrącania.

Analizując obrazy przekroji poprzeczny układów warstwowych z powłokami na bazie czystego spinelu CM, można zauważyć istnienie w nich dwóch różnych obszarów. Jeden z nich to cienki obszar gęstego materiału zlokalizowany przy powierzchni stalowego podłoża, który stanowi pośrednią warstwę reakcyjną złożoną ze spinelu o składzie $(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ powstałą w wyniku reakcji zgorzeliny Cr_2O_3 z materiałem powłoki CM [234]. Z kolei drugi obszar to grubsza warstwa o znacznej porowatości, która wzdłuż grubości powłoki rozciąga się w kierunku jej powierzchni.

Należy jeszcze podkreślić, że próbka Niosta/CM charakteryzuje się wyższym stopniem zagęszczenia, aniżeli powłoka kompozytowa CM/LNF. Można to wyjaśnić tym, że w wyniku procesu utleniania wskutek reakcji powłoki spinelowej CM ze zgorzeliną Cr_2O_3 zachodzi rozrost istniejących już porów wywołany dyfuzją materiału powłoki w kierunku rdzenia metalicznego. Analogiczny efekt wzrostu porowatości w powłokach na bazie spineli Cu-Mn po procesie ich utleniania w wysokich temperaturach stwierdzono także w badaniach autorów prac [235,236]. Grubości widocznych na Rys. 64 pośrednich warstw reakcyjnych utworzonych pomiędzy podłożem stalowym a powłoką w próbce Niosta/CM po 1500 i 3000 godz. utleniania wynoszą, odpowiednio $\sim 4,5$ i $\sim 5,5$ μm . Z kolei grubość omawianej warstwy reakcyjnej utworzonej w próbce Niosta/CM-WS (Rys. 65) była większa i wynosiła: ~ 6 μm w przypadku krótszego czasu utleniania oraz $\sim 7,5$ μm dla dłuższego czasu utleniania. W przypadku natomiast układów warstwowych z powłokami kompozytowymi CM/LNF utworzone

w wyniku ich utleniania pośrednie warstwy reakcyjne osiągnęły zbliżoną grubość $\sim 1,5 \mu\text{m}$ po 1500 godz. utleniania oraz $\sim 2,5 \mu\text{m}$ po czasie utleniania wynoszącym 3000 godz. Okazało się, że porowatość powłoki z kompozytu CM20LNF była większa w porównaniu do powłoki z CM10LNF, pomimo porównywalnych przyrostów masy produktu korozji na jednostkę powierzchni stali zarejestrowanych po ich utlenianiu (Rys. 58 i 59). Tłumaczy się to przypuszczalnie wpływem obecności wtrąceń fazy perowskitu LNF w osnowie spinelu CM na szybkość tworzenia się pośredniej warstwy reakcyjnej na granicy rozdziału stal/powłoka.

W celu prześledzenia zmian zachodzących w składzie chemicznym badanych układów warstwowych stal/powłoka po ich utlenianiu przez 3000 godz. wykonano mapowanie rozkładu pierwiastków przy użyciu techniki EDS. Wyniki tego mapowania EDS zestawiono zbiorczo dla poszczególnych złączy przekroju poprzecznego badanych próbek na Rys. 66.



Rys. 66. Mikrofotografie SEM złączy przekroju poprzecznego układów warstwowych stal/zgorzelina oraz stal/powłoka po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. oraz wyniki analiz EDS map rozkładu pierwiastków La, Fe, Si, Cu, Mn, Cr i O dla wszystkich badanych próbek.

Analizując skład chemiczny zgorzeliny utworzonej na czystej stali Nirosta widać, że zbudowana jest ona z warstw bogatych w Mn rozlokowanych w pobliżu powierzchni oraz w dolnej części zgorzeliny, a także warstwy bogatej w Cr znajdującej się pomiędzy nimi. Wyniki tych badań wskazują na kanapkową budowę morfologiczną zgorzeliny składającą się ze skrajnych warstw zbudowanych ze spinelu $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ oraz środkowej składającej się z Cr_2O_3 . Obie te fazy zostały wykryte na podstawie badań rentgenograficznych (Rys. 60). W przypadku zarówno układów warstwowych stal/zgorzelina, jak i stal/powłoka w obszarze przypowierzchniowym stali zidentyfikowano również ciekawą warstwę SiO_2 , która będąc składnikiem tej stali (Tabela 7), ulega dyfuzji do granicy rozdziału stal/pośrednia warstwa reakcyjna w trakcie procesu długoczasowego utleniania.

Na mapach EDS ilustrujących rozkład Cr dla obu badanych układów warstwowych z powłoką czystego spinelu CM zauważa się gradientowy rozkład tego pierwiastka wzdłuż grubości powłoki w kierunku od podłoża stalowego do zewnętrznej części powłoki. Może to świadczyć o dyfuzji Cr i/lub parowaniu jego związków w powłoce. Warto tutaj zaznaczyć, że efekt ten nie jest widoczny w żadnym badanym układzie warstwowym z powłoką kompozytową CM/LNF. Sugeruje to, że dodatek LNF do matrycy spinelu CM skutecznie blokuje dyfuzję Cr przez powłokę i tym samym zapobiega jego reakcji ze spinelem CM. Przekłada się to na znacznie mniejszą grubość warstwy reakcyjnej z udziałem spinelu o składzie $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4$, którego przewodnictwo elektryczne jest zdecydowanie niższe w porównaniu do typowych spineli miedziowo-manganowych [237,238].

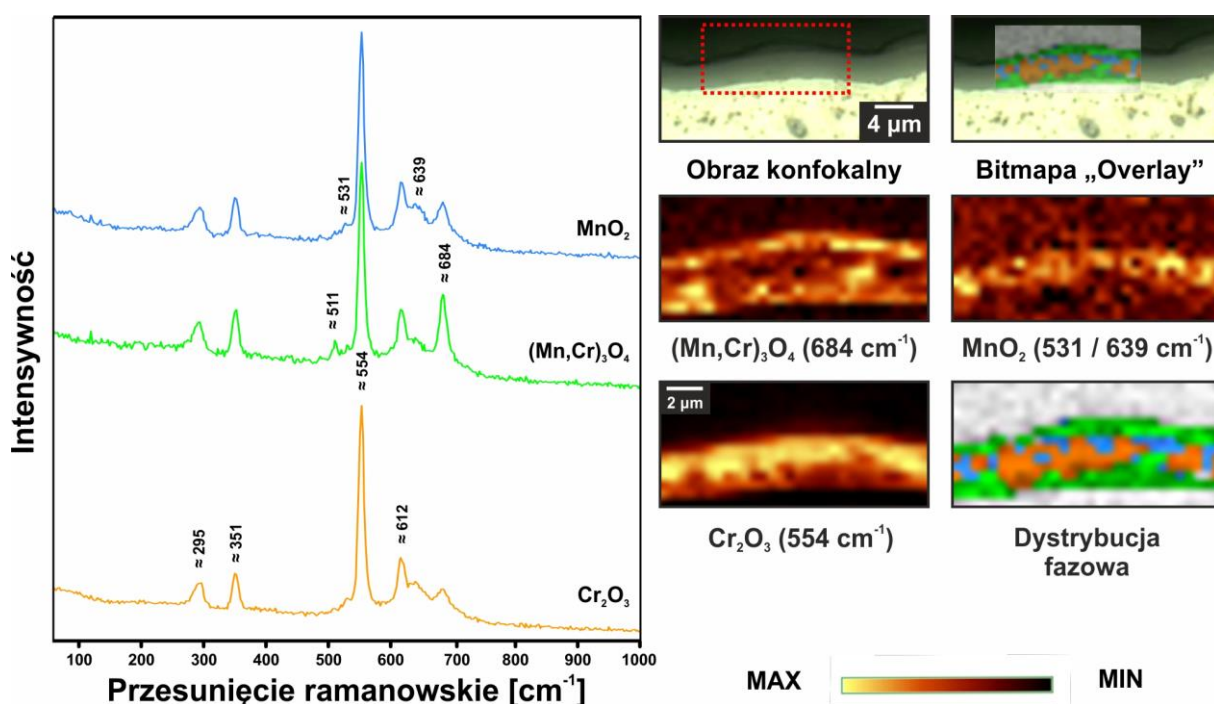
Przedstawione na Rys. 66 mapy rozkładów pierwiastków potwierdzają obecność faz pobocznych, które zidentyfikowano rentgenograficznie (Rys. 60 i 61). W przypadku powłoki z czystego spinelu CM otrzymanego metodą „EDTA gel processes” widoczne są obszary o wysokiej koncentracji Cu w górnej części powłoki, za które odpowiada faza CuO. Z kolei dla układu Nirosta/CM-WS zauważalne są obszary o podwyższonej koncentracji Mn, które z pewnością odpowiadają potwierdzonej rentgenograficznie fazie regularnego Mn_2O_3 .

5.3.1.4. Konfokalne obrazowanie ramanowskie

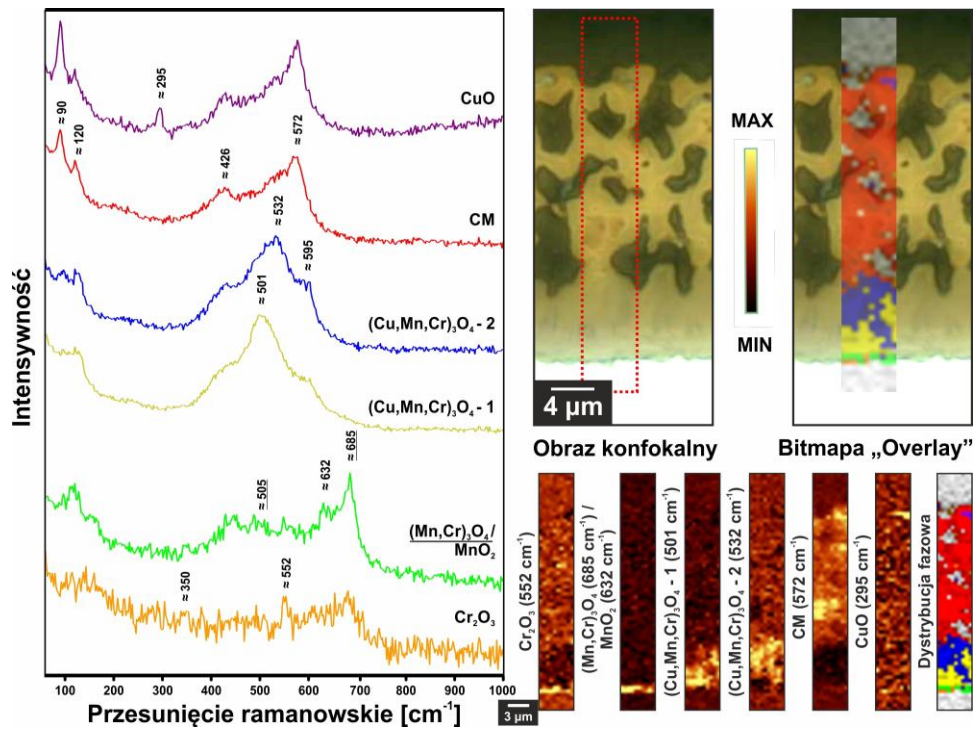
W celu precyzyjnego określenia różnic fazowych pomiędzy próbką z czystej stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016, układem warstwowym z powłoką czystego spinelu CM (Nirosta/CM), a układami warstwowymi z powłokami kompozytowymi CM/LNF (Nirosta/CM10LNF i Nirosta/CM20LNF) otrzymanych po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, zastosowano obrazowanie ramanowskie dla zglądów ich przekroju poprzecznego. Wyniki tego obrazowania dla ww. próbek przedstawiono na Rys. 67÷70, gdzie

czerwony prostokąt na obrazie konfokalnym odpowiada obszarowi badanemu podczas pomiaru.

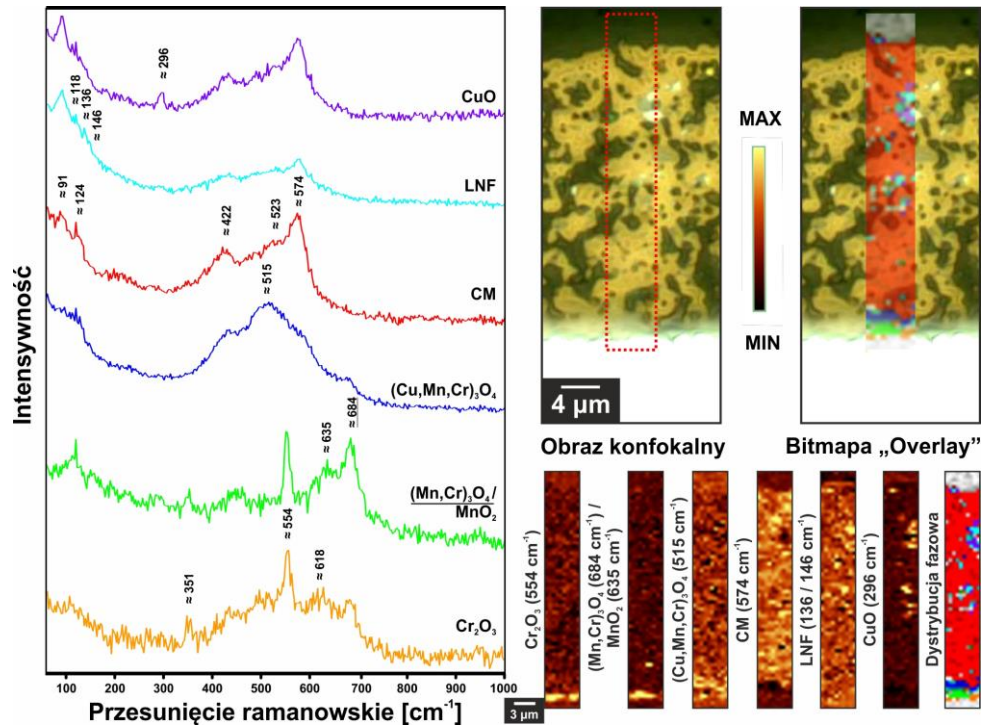
Obrazy dystrybucji (otrzymane poprzez integrację najbardziej charakterystycznego pasma dla danej fazy) wraz z wartością przesunięcia ramanowskiego użytą do integracji, przedstawiono razem z odpowiadającymi, wybranymi ręcznie z danego obszaru widmami ramanowskimi. Każde widmo zostało oznaczone pasmami, które można jednoznacznie przypisać do poszczególnych faz w próbce. W niektórych przypadkach jedno widmo zostało wykorzystane do integracji dwóch faz (np. $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ i MnO_2). Otrzymane wyniki stanowią uzupełnienie do wyników z analizy XRD oraz EDS, co pozwoliło na uzyskanie pełnych informacji o składzie fazowym poszczególnych obszarów w powłokach i zgorzelinie.



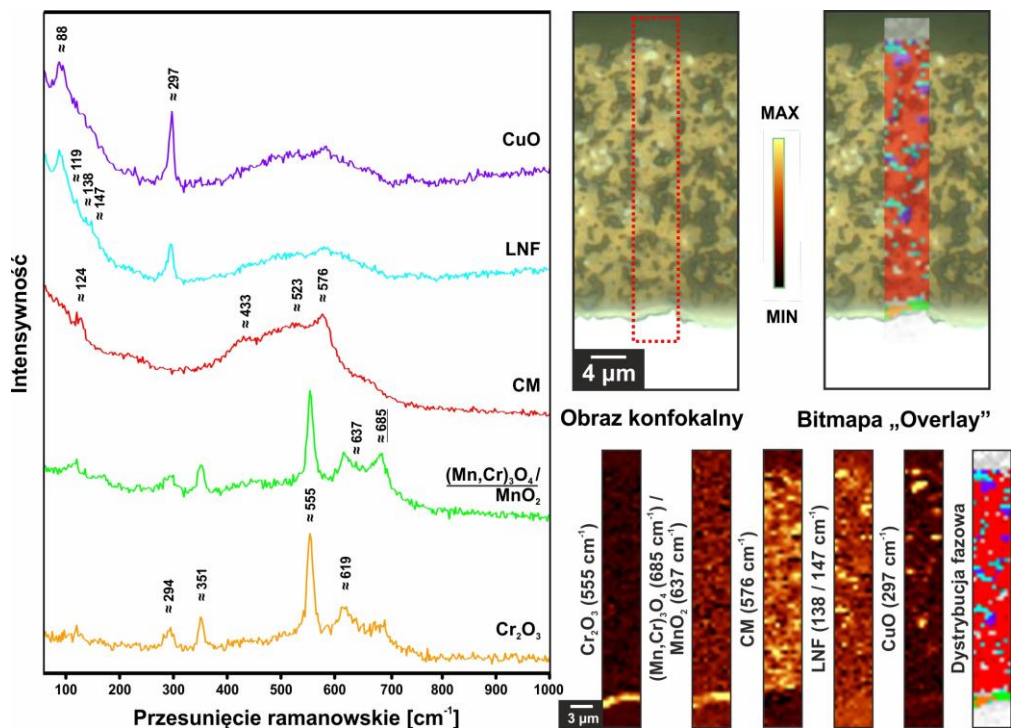
Rys. 67. Obrazowanie ramanowskie zglądu przekroju poprzecznego czystej stali Nirosta 4016/1.4016 po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, przedstawiające dystrybucje faz wraz z ich widmami ramanowskimi.



Rys. 68. Obrazowanie ramanowskie zglądu przekroju poprzecznego układu warstwowego Nirosta/CM po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, przedstawiające dystrybucję faz wraz z ich widmami ramanowskimi.



Rys. 69. Obrazowanie ramanowskie zglądu przekroju poprzecznego układu warstwowego Nirosta/CM10LNF po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, przedstawiające dystrybucję faz wraz z ich widmami ramanowskimi.



Rys. 70. Obrazowanie ramanowskie zglądu przekroju poprzecznego układu warstwowego Nirosta/CM20LNF po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, przedstawiające dystrybucje faz wraz z ich widmami ramanowskimi.

W przypadku czystej stali Niosta 4016/1.4016 w zgorzelinie powstałej po długoczasowym utlenianiu wykryto obecność trzech różnych faz (Rys. 67). Jedną z nich stanowi spinel $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ tworzący dolną oraz górną warstwę zgorzelin, który identyfikujemy na podstawie charakterystycznych pasm przy ok. 511 i 684 cm^{-1} [239,240]. Jego obecność w zgorzelinie potwierdziły również badania rentgenograficzne (Rys. 60) oraz analiza EDS (Rys. 66). Natomiast pomiędzy warstwami spinelu manganowo-chromowego obrazowanie ramanowskie potwierdziło oprócz fazy Cr_2O_3 (pasma przy ok. 295, 351, najbardziej charakterystyczne przy 554 i 612 cm^{-1} [241]), którą zaobserwowano na mapie rozkładu pierwiastków EDS, również obecność mniejszej ilości fazy MnO_2 (charakterystyczne pasma przy 531 i 639 cm^{-1} [198]).

Analizując z kolei wyniki spektroskopowe Ramana na Rys. 68 dla próbki z powłoką czystego spinelu CM, można zauważyć, że na granicy rozdziału podłoże stalowe/powłoka stwierdzono obecność cienkiej warstwy, składającej się z faz zidentyfikowanych w zgorzelinie na czystej stali Niosta. Oprócz tego powyżej warstwy tych faz udało się potwierdzić, że widoczna na mikrofotografiach SEM gęsta pośrednia warstwa reakcyjna bogata w Cr składała się dwóch faz spinelowych, różniących się między sobą i przede wszystkim od spinelu CM uporządkowaniem struktury oraz zawartością chromu. Powyżej niej natomiast udało się

potwierdzić obecność właściwego materiału powłokowego CM na podstawie najbardziej charakterystycznego pasma przy ok. 572 cm^{-1} oraz pasm przy ok. 90, 120 i 426 cm^{-1} [242,243]. Z kolei obecność dwóch rodzajów spineli poniżej warstwy czystego CM, opisanych jako $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-1}$ i $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-2}$ wynika z charakterystycznych pasm spinelowych, które są przesunięte względem najbardziej charakterystycznego pasma od spinelu CM, a także są one znacznie poszerzone [244]. Dla spinelu $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-1}$, który znajduje się bliżej rdzenia metalicznego, to pasmo występuje przy ok. 501 cm^{-1} , natomiast dla $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-2}$ przy ok. 532 cm^{-1} . Zgodnie z przewidywaniami analizy EDS faza bliżej granicy rozdziału stal/powłoka powinna zawierać więcej Cr w swojej strukturze, co na widmie objawia się większym przesunięciem ramanowskim dla spinelu bogatego w Cr [243]. Dodatkowo większa zawartość Cr w spinelu $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-1}$ niż w $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-2}$ świadczy o jego większym nieuporządkowaniu struktury, co na widmie ramanowskim odczytujemy przez większe poszerzenie charakterystycznych pasm [244]. Ponadto obrazowanie ramanowskie potwierdziło występowanie w górnej części powłoki fazy CuO (charakterystyczne pasmo przy ok. 295 cm^{-1} [245]), którą zaobserwowano również na dyfraktogramie XRD oraz mapie rozkładu Cu dla tej próbki (Rys. 60 i 66).

Na Rys. 69 i 70 widoczny jest dokładny wpływ wprowadzenia do powłoki spinelowej CM perowskitu LNF na strefę reakcyjną bogatą w Cr. Warto zauważyć, że poza widoczną warstwą na granicy rozdziału stal/powłoka kompozytowa, zbudowaną z faz Cr_2O_3 , $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ i MnO_2 , która występuje w każdej badanej próbce, dla układu Nirosta/CM10LNF zarejestrowano cienką warstwę spinelu $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4$ (pasma charakterystyczne przy ok. 515 cm^{-1}) powyżej niej. Takie przesunięcie sugeruje zawartość chromu większą niż dla warstwy $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-2}$, ale mniejszą niż dla $(\text{Cu,Mn,Cr})_3\text{O}_4\text{-1}$ opisanych dla powłoki spinelowej CM. Natomiast dla próbki z powłoką o większej zawartości LNF powyżej warstwy faz odpowiadających zgorzelinie na czystej stali znajduje się jedynie materiał powłokowy. W przypadku obu układów z powłokami CM10LNF i CM20LNF obrazowanie ramanowskie potwierdziło, że materiał powłoki składał się z fazy spinelu CM (najbardziej charakterystyczne pasmo odpowiednio przy ok. 574 i 576 cm^{-1} [242,243]), perowskitu LNF (charakterystyczne pasma odpowiednio przy ok. 118, 136 i 146 cm^{-1} oraz przy ok. 119, 138 i 147 cm^{-1} [246]), a także fazy CuO (pasma przy odpowiednio 296 i 297 cm^{-1} [245]) głównie w górnej połowie powłoki. Warto zaznaczyć, że na obrazie dystrybucji LNF dla obu tych układów widoczne jest, że wspomniana faza, rozproszona jest dość równomiernie w całej próbce. Można więc przypuszczać, że taki rozkład cząstek LNF w materiale wpływa na jego skuteczne blokowanie dyfuzji Cr przez powłokę.

5.3.1.5. Pomiary rezystancji elektrycznej

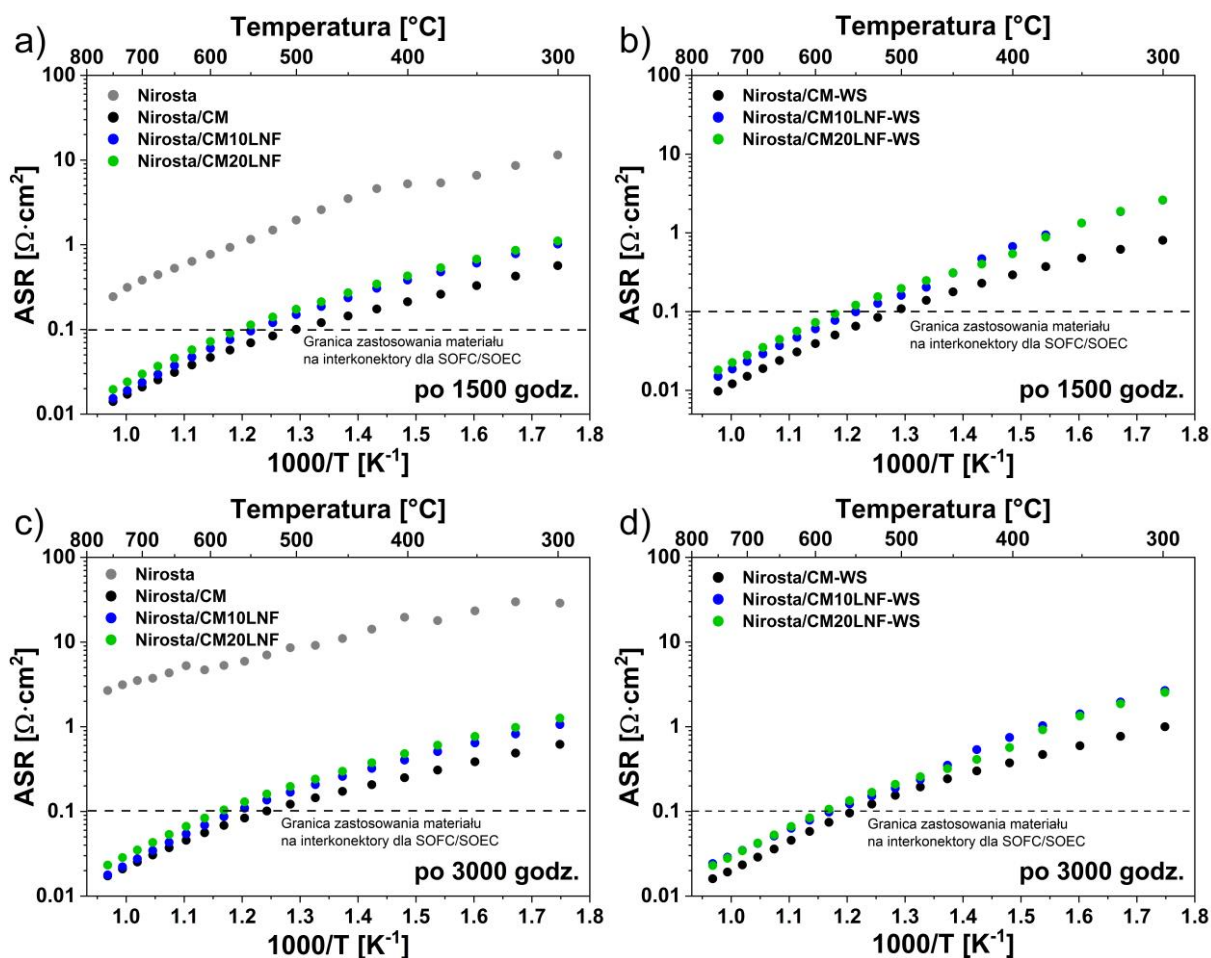
Po przeprowadzeniu długoczasowej obróbki termicznej w warunkach utleniających w temperaturze 750°C przez 1500 oraz 3000 godz. w powietrzu badanych układów warstwowych stal/zgorzelina oraz stal/powłoka, wykonano pomiary ich rezystancji elektrycznej z zamiarem oceny ich przydatności w roli materiałów interkonektorowych dla urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC. Szczegółowy opis przygotowania próbek oraz pomiaru został podany w podrozdziale 4.2.8.

Na Rys. 71 przedstawiono temperaturowe zmiany powierzchniowej rezystancji elektrycznej (ASR) w układzie Arrheniusa dla układów warstwowych stal Ni-rosta/zgorzelina oraz z powłokami na bazie spineli CM preparowanych przy użyciu dwóch metod syntezy, tj. „EDTA gel processes” (Rys. 71a i 71c) oraz współstrącania (Rys. 71b i 71d) oraz na bazie kompozytów CM/LNF, które uprzednio poddano utlenianiu w ww. warunkach obróbki termicznej.

Z uzyskanych danych wynika, że układ warstwowy stal Ni-rosta/zgorzelina po uprzedniej ekspozycji przez 1500 godz. w 750°C nie osiąga w całym zakresie temperatur pomiaru poziomu ASR poniżej, którego występuje dopuszczalny próg stosowności materiałów na interkonektory w technologiach SOEC/SOFC, tj. poniżej 100 mΩ·cm². Natomiast dalsza ekspozycja w warunkach utleniających tego układu warstwowego w tej samej temperaturze przez kolejne 1500 godz. wywołuje aż 10-krotny wzrost ASR, co niewątpliwie stanowi przesłankę do podjęcia prób obniżenia rezystancji elektrycznej badanej stali ferrytycznej drogą modyfikacji jej powierzchni przez naniesienie przewodzących powłok ceramicznych na osnowie spinelu.

Okazało się, że zastosowanie modyfikacji powierzchniowej badanej w niniejszej pracy niskochromowej stali ferrytycznej w postaci powłoki na bazie spinelu CM pozwala obniżyć wartość ASR nawet o dwa rzędy wielkości po 3000 godz. utleniania układu warstwowego stal/powłoka.

Dzięki takiemu rozwiązaniu ASR dla wszystkich badanych układów warstwowych z naniesionymi różnego rodzaju powłokami ceramicznymi plasuje się poniżej wymaganego poziomu granicznego w zakresie powyżej temperatur ~575 i 600°C, odpowiednio po 1500 i 3000 godz. procesu utleniania (Rys. 71).



Rys. 71. Powierzchniowa rezystancja elektryczna (ASR) w funkcji temperatury w układzie Arrheniusa dla układów warstwowych stal/zgorzelina oraz stal/powłoka (Nirosta/CM, Nirosta/CM10LNF, Nirosta/CM20LNF, Nirosta/CM-WS, Nirosta/CM10LNF-WS i Nirosta/CM20LNF-WS) po uprzednim ich utlenianiu w powietrzu w 750°C przez:
a) i b) 1500 godz. oraz c) i d) 3000 godz.

Tak więc, najniższe wartości powierzchniowej rezystancji elektrycznej w najwyższej temperaturze pomiaru (750°C) odnotowano dla układów warstwowych na bazie czystego spinelu CM, odpowiednio $14 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ dla Nirosta/CM oraz $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ dla Nirosta/CM-WS po 1500 godz. utleniania. Co więcej, wartości tego parametru plasują znacznie niżej niż te uzyskane dla układu warstwowego AISI 430/powłoka CM poddanego uprzednio utlenianiu w tej samej temperaturze przez zaledwie 500 godz. ($19 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) [109]. W wyniku dalszego utleniania przez 3000 godz. stwierdzono dwukrotnie większy wzrost wartości ASR dla Nirosta/CM-WS w porównaniu do układu warstwowego z powłoką spinelu CM, który preparowano przy użyciu metody „EDTA gel processes”. Analogiczny efekt związany z mniejszym wzrostem poziomu ASR stwierdzono również w przypadku zastosowania

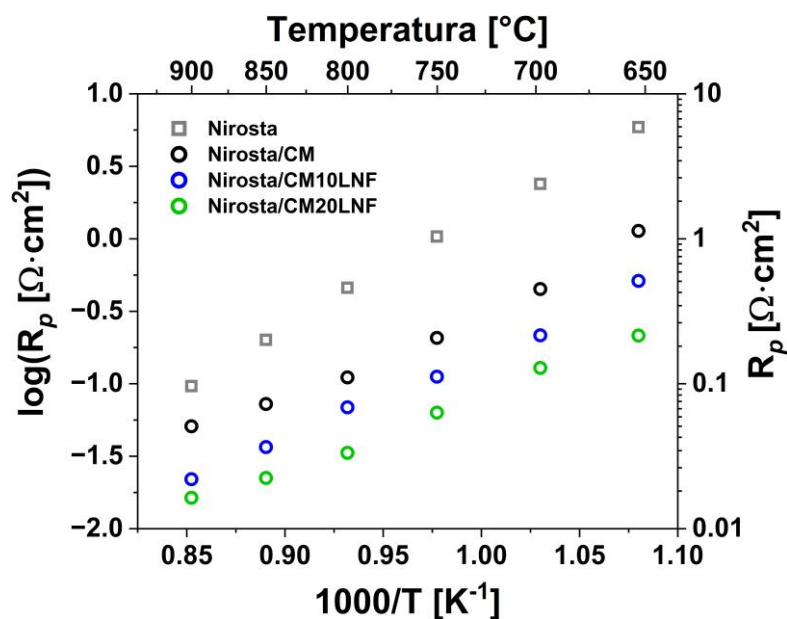
układów warstwowych z powłokami kompozytowymi CM/LNF do modyfikacji powierzchniowej stali ferrytycznej, w których spinel CM otrzymano przy użyciu metody „EDTA gel processes”. Może to oznaczać, że w ciągu dalszego czasu utleniania wszystkie te próbki wykażą się mniejszą wartością ASR niż odpowiadające im układy ze spinelu CM preparowanym metodą współstrącania. Wiąże się to przypuszczalnie ze znacznie większą zawartością powłok na bazie kompozytów CM/LNF, co zostało potwierdzone na podstawie obserwacji morfologicznych przy użyciu SEM (Rys. 62 i 63). Interesującym wydaje się fakt, że widoczna tendencja zmian w kwestii parametru ASR po 1500 godz. utleniania dla obu rodzajów powłok na bazie spinelu CM preparowanych dwoma różnymi metodami chemii mokrej nie ulega zmianie po dalszym etapie utleniania trwającym do 3000 godz. Warto zaznaczyć, że pomimo faktu stwierdzenia niższego poziomu ASR dla układów warstwowych z powłokami na bazie czystego spinelu CM, zauważone różnice między tymi próbkami a układami warstwowymi z powłokami kompozytowymi CM/LNF są niewielkie. W przypadku próbek na bazie spinelu CM preparowanego metodą „EDTA gel processes” owa różnica wynosi zaledwie $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ w odniesieniu do próbki Niosta/CM10LNF oraz $6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ w stosunku do próbki Niosta/CM20LNF i przypuszczalnie wynika z większej porowatości tych ostatnich.

5.3.1.6. Charakterystyka elektrochemiczna symetrycznych półogniw po testach starzeniowych

Z uwagi na fakt, że badane układy warstwowe oparte na stali ferrytycznej Niosta i powłokach ceramicznych na bazie kompozytów CM/LNF z osnową spinelu CM zostały zaprojektowane z myślą o ich wykorzystaniu jako potencjalne interkonektory do konstrukcji stosów urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC, postanowiono zweryfikować je pod kątem wpływu na właściwości elektrochemiczne elektrody tlenowej. Elektroda tlenowa jest jednym z najbardziej narażonych komponentów stosu SOEC/SOFC na zjawisko zatrucia chromem, które przyczynia się do pogorszenia parametrów elektrochemicznych całego urządzenia. W związku z powyższym w celu sprawdzenia skuteczności ochrony opracowanych powłok kompozytowych CM/LNF przed negatywnymi skutkami parowania lotnych związków chromu przygotowano serię półogniw w konfiguracji symetrycznej, które poddano testom starzenia w sąsiedztwie czystej stali ferrytycznej Niosta 4016/1.4016 oraz układów warstwowych stal/powłoka na bazie czystego spinelu CM oraz kompozytów CM10LNF i CM20LNF w powietrzu przez 300 godz. w temperaturze 800°C . Dokładny opis procedury przygotowania próbek oraz przeprowadzonych eksperymentów podano w podrozdziale 4.2.12.

Do testów starzeniowych wytypowano materiał LSCF o składzie $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, który uchodzi za jeden z najbardziej obiecujących materiałów elektrodowych w technologiach SOEC/SOFC. W celu otrzymania symetrycznego półogniwa na powierzchnię elektrolitu LSGM o składzie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ nanoszono obustronnie warstwę elektrody LSCF, która podobnie jak szereg innych materiałów wchodzących w skład elektrody tlenowej w warunkach pracy urządzenia SOEC/SOFC przeważnie ulega zatruciu Cr [247,248]. W wyniku tego zjawiska zachodzi reakcja pomiędzy SrO segregującym na powierzchni LSCF a parami lotnych składników Cr wydzielających się podczas wzrostu zgorzeli Cr_2O_3 , stanowiącej główny produkt korozji stali ferrytycznej, w efekcie czego tworzą się rezystywne tlenki w postaci SrCrO_4 , które obniżają sprawność elektrochemiczną elektrody [246,249].

Na Rys. 72 zamieszczono wyniki badań elektrochemicznych testowanych półogniw symetrycznych w obecności różnych układów warstwowych, które przedstawiono w postaci temperaturowych zmian oporności polaryzacyjnej (R_p) w funkcji temperatury w układzie Arrheniusa.



Rys. 72. Temperaturowa zależność oporności polaryzacyjnej w układzie Arrheniusa dla symetrycznych półogniw poddanych starzeniu w 800°C przez 300 godz. w powietrzu w obecności czystej stali oraz stali z powłokami ceramicznymi.

Na podstawie tych danych określono parametry elektrochemiczne symetrycznych półogniw po symulowanych warunkach pracy urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC z interkonektorem na bazie czystej stali ferrytycznej oraz stali z powłoką ceramiczną.

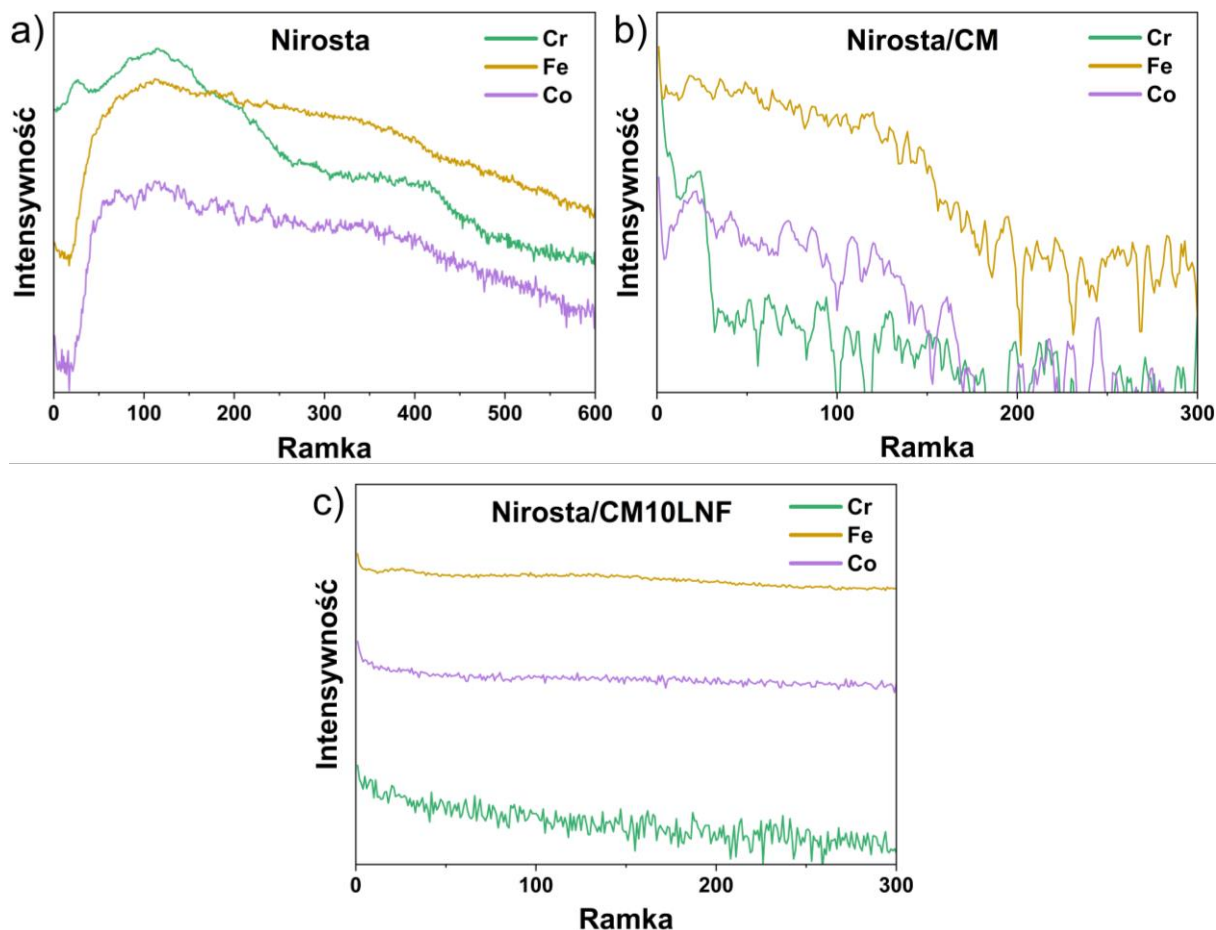
Z porównania tych danych wynika, że na wartość rezystancji polaryzacyjnej symetrycznego półogniwa wyraźnie wpływa rodzaj zastosowanej modyfikacji

powierzchniowej stali Nirosta 4016/1.401. Elektroda LSCF wystawiona na bezpośrednie działanie stali Nirosta z naniesioną powłoką kompozytową CM20LNF charakteryzuje się najmniejszą opornością polaryzacyjną. Zmierzona wartość R_p dla tego ogniwa jest 3-krotnie mniejsza niż dla symetrycznego półogniwa z elektrodą LSCF starzoną w sąsiedztwie układu warstwowego stal Nirosta/powłoka CM oraz prawie 14-krotnie niższa w stosunku do ogniwa wystawionego na działanie czystej stali Nirosta. Wyniki tych badań potwierdzają pozytywną rolę powłok z kompozytów CM/LNF w aspekcie skutecznego blokowania dyfuzji lotnych związków chromu w kierunku elektrody powietrznej w trakcie pracy urządzeń SOEC/SOFC.

Aby ostatecznie zweryfikować powyższe dane elektrochemiczne, zdecydowano się przeprowadzić dalsze badania mające na celu określenie stopnia zanieczyszczenia elektrod powietrznych LSCF chromem. Do badań tych wykorzystano technikę SIMS, która posiada zdolność do detekcji praktycznie wszystkich znanych pierwiastków z układu okresowego na poziomie ppm, a nawet ppb [250].

Na Rys. 73 zostały przedstawione profile głębokościowe pierwiastków Cr, Fe i Co, których sygnał zarejestrowano już na powierzchni badanego materiału LSCF. Zarejestrowano również profile głębokościowe dla pierwiastków La i Sr, lecz zostały one pominięte na tych wykresach, gdyż intensywności sygnałów pochodzących od ich mas są zbyt wysokie w stosunku do profilu Cr z badanych próbek i z tej przyczyny owe wykresy stałyby się mało czytelne.

Analizując uzyskane profile głębokościowe szeregu pierwiastków dla poszczególnych próbek, należy zauważyć, że dla każdej z nich udało się zarejestrować sygnał pochodzący od chromu. W przypadku elektrody LSCF sąsiadującej z czystą stalą ferrytyczną odnotowano najwyższą intensywność chromu, której poziom przy powierzchni badanej próbki (do ok. 200 ramek) jest wyższy w porównaniu do Fe i Co, natomiast przy końcu pomiaru (600 ramek) pozostaje na poziomie nieco wyższym dla Co (Rys. 73a). W przypadku natomiast elektrody LSCF leżącej w sąsiedztwie układu warstwowego z powłoką na bazie czystego spinelu poziom intensywności Cr znajdował się powyżej profilu dla Co jedynie przy powierzchni próbki (30 ramek). W wyniku jego dalszej penetracji oba sygnały są na porównywalnym poziomie intensywności (Rys. 73b).



Rys. 73. Profile głębokościowe pierwiastków Cr, Fe i Co zarejestrowane dla elektrody LSCF poddanej starzeniu w 800°C przez 300 godz. w powietrzu w symetrycznym półogniwie w obecności układów warstwowych: a) stal/ zgorzelina (Niosta), b) stal/powłoka z czystego spinelu CM (Niosta/CM) oraz c) stal/powłoka z kompozytu CM/LNF (Niosta/CM10LNF).

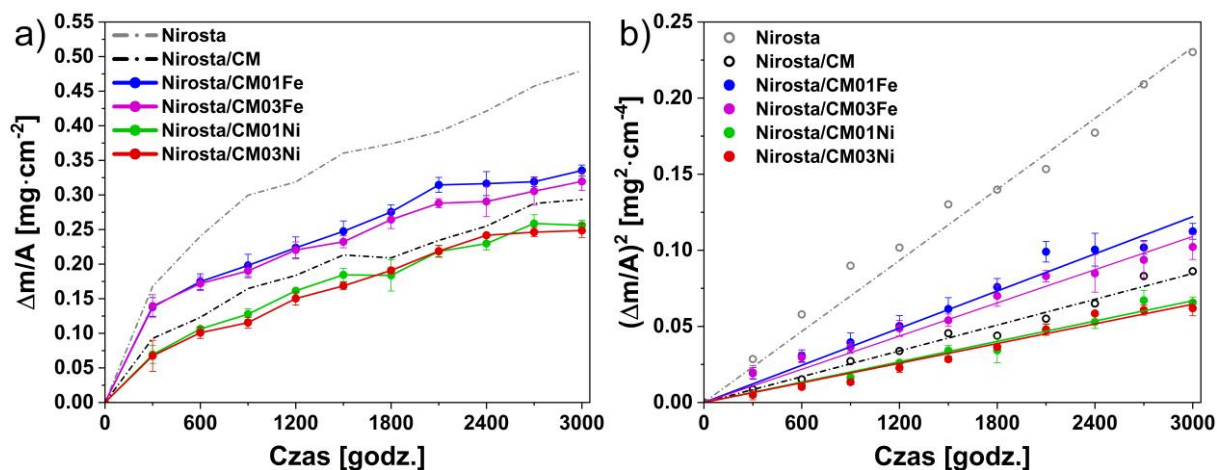
Przechodząc z kolei do analizy składu chemicznego powierzchni materiału LSCF, który starzono wraz z układem warstwowym z powłoką kompozytową CM/LNF, daje się zauważyć, że sygnał pochodzący od profilu dla Cr plasuje się znacznie poniżej sygnałów zarejestrowanych dla Fe i Co. Oznacza, to że przez powłokę kompozytową CM/LMF przedostają się jedynie śladowe ilości lotnych związków chromu. Uzyskane wyniki profili głębokościowych dla Cr, wyjaśniają również przyczyny występowania różnic w wartościach oporności polaryzacyjnej badanych symetrycznych półogniw, które ewidentnie należy wiązać ze zmianami w przebiegu profili głębokościowych dla chromu w testowanych próbkach.

5.3.2. Charakterystyka fizykochemiczna układu warstwowego stal/powłoka na bazie spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ domieszkowanego Ni lub Fe

Drugim omawianym w ramach realizacji pracy doktorskiej podejściem w kwestii poprawy właściwości aplikacyjnych spinelu $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$, gwarantującej jego wykorzystanie w charakterze powłoki ochronno-przewodzącej do modyfikacji powierzchniowej stalowych interkonektorów jest zabieg jego domieszkowania niklem lub żelazem. W tym celu zaprojektowano cztery tlenki o następujących składach: $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$, $\text{CuMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ i $\text{CuMn}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_4$, oznaczone odpowiednio jako CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe. Próbkę te preparowano przy użyciu metody „EDTA gel processes”. W celu sprawdzenia potencjalnej przydatności opracowanych materiałów powłokowych przeprowadzono procedurę ich nanoszenia na powierzchnię stali z wykorzystaniem techniki EPD w połączeniu z dwuetapową obróbką termiczną, a w dalszej kolejności proces długoczasowego utleniania przez 3000 godz. w temperaturze 750°C w powietrzu. Uzyskane próbki poddano kompleksowej analizie właściwości fizykochemicznych w aspekcie oceny ich właściwości żaroodpornych oraz elektrycznych. Wyniki tych badań omówiono w kolejnych następujących po sobie podrozdziałach niniejszej pracy.

5.3.2.1. Pomiary kinetyki utleniania

Na Rys. 74 przedstawiono kinetyki utleniania układów warstwowych stal/spinel CM domieszkowany kationami metali Ni lub Fe o różnych zawartościach, które zarejestrowano podczas utleniania w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu.



Rys. 74. Przebiegi kinetyczne utleniania w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu dla czystej stali Nirosta 4016/1.4016 oraz stali z powłokami spinelu CM domieszkowanego Ni lub Fe, przedstawione w układach współrzędnych: a) liniowym i b) parabolicznym.

Dodatkowo, dla przejrzystej ilustracji wpływu zastosowanych powłok ze spinelu CM domieszkowanego na przebieg korozji tlenowej, załączono także kinetyki próbek referencyjnych z czystej stali (Nirosta) oraz stali z powłoką czystego spinelu CM (Nirosta/CM).

W pierwszym rzędzie należy zauważyć, że układy warstwowe z powłokami na bazie spinelu CM domieszkowanego Ni lub Fe charakteryzują się zdecydowanie mniejszym przyrostem masy produktu korozji na jednostkę powierzchni stali w stosunku do próbki z czystej stali Nirosta 4016/1.4016. Natomiast w odniesieniu do układu warstwowego z powłoką na bazie czystego spinelu CM jedynie układy warstwowe z powłokami spinelu CM domieszkowanego Ni wykazują niższe przyrosty masy produktu korozji na jednostkę powierzchni stali. Ponadto stwierdzono porównywalne w granicach błędu doświadczalnego przebiegi kinetyczne w obrębie grupy układu warstwowego z powłoką na bazie spinelu domieszkowaną Ni lub Fe, co dowodzi, że zawartość określonej domieszki nie wywiera istotnego wpływu na ochronne właściwości opracowanych powłok ceramicznych.

Na podstawie kinetyk przebiegu utleniania badanych próbek przedstawionych w układzie parabolicznym (Rys. 74b) w powiązaniu z równaniem (23) wyznaczono wartość parabolicznej stałej szybkości utleniania k_p , których wyniki zestawiono w Tabeli 26.

Tabela 26. Paraboliczne stałe szybkości utleniania szeregu układów warstwowych z powłokami na bazie spineli CM domieszkowanych Ni lub Fe i poddanych utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu.

Próbka	k_p [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$]	R^2
Nirosta/CM01Fe	$(1,13 \pm 0,03) \times 10^{-14}$	0,99
Nirosta/CM03Fe	$(1,01 \pm 0,03) \times 10^{-14}$	0,99
Nirosta/CM01Ni	$(6,19 \pm 0,16) \times 10^{-15}$	0,99
Nirosta/CM03Ni	$(5,98 \pm 0,19) \times 10^{-15}$	0,99

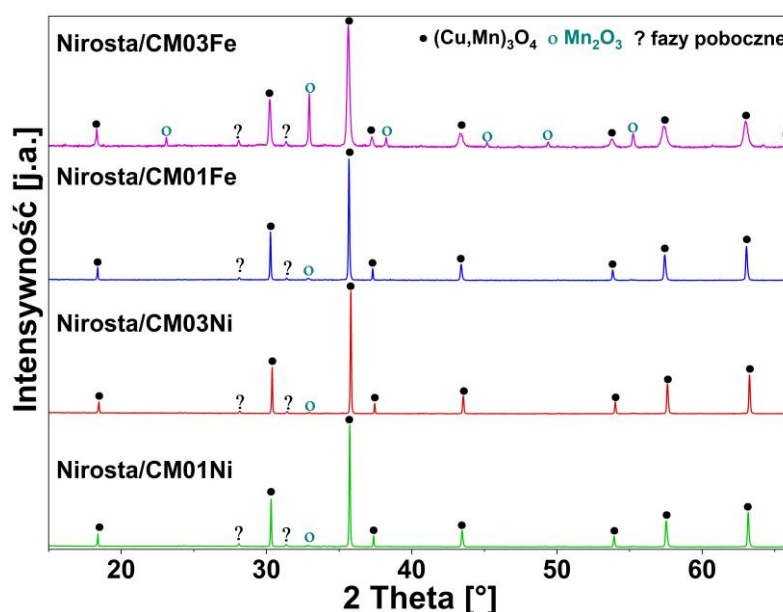
Porównując te dane z wynikiem uzyskanym dla czystej stali Nirosta podanym utlenianiu w analogicznych warunkach (Tabela 25) można zauważyć, że zastosowanie modyfikacji powierzchniowej stali przy użyciu powłok ze spinelu CM dotowanego Fe pozwala na dwukrotne obniżenie wartości k_p . Z kolei naniesienie powłok spinelowych CM domieszkowanych Ni na powierzchnię stali Nirosta spowalnia szybkość jej korozji aż o 71% dla próbki Nirosta/CM03Ni i o 70% w przypadku próbki Nirosta/CM01Ni. Uprzednio oszacowana wartość k_p dla układu warstwowego z powłoką czystego spinelu CM (Tabela 25) wzrasta o ~29% w przypadku jej modyfikacji żelazem (powłoka CM01Fe) oraz ulega obniżeniu o ~24%, gdy do składu spinelu CM zostanie wprowadzona domieszka Ni (powłoka CM03Ni).

Oznacza to, że modyfikacja spinelu Cu-Mn w wyniku jej dotowania kationami niklu jest bardzo efektywnym sposobem poprawy właściwości korozyjnych badanej stali.

Pomimo że badany układ warstwowy z powłoką CM03Ni wykazuje najkorzystniejsze właściwości korozyjne spośród wszystkich badanych próbek omawianych w tym rozdziale, to oszacowana wartość k_p po 3000 godz. utleniania tej próbki jest blisko dwukrotnie wyższa w stosunku do układu warstwowego z powłoką kompozytową CM/LNF (Tabela 25). Na tej podstawie można zatem wyciągnąć wniosek, powłoki kompozytowe CM/LNF na bazie spinelu CM efektywniej poprawiają właściwości korozyjne niskochromowej stali ferrytycznej Nirosta 4016/1.4016 aniżeli powłoki na bazie spineli CM dotowanych Ni lub Fe.

5.3.2.2. Badania rentgenograficzne składu fazowego

Na Rys. 75 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie zidentyfikowanych faz na powierzchni próbek stali ferrytycznej z naniesionymi na jej powierzchni powłokami spinelowymi CM domieszkowanymi różnymi ilościami Ni lub Fe. Próbki te otrzymano po utleniania w temperaturze 750°C przez 3000 godz. w powietrzu.



Rys. 75. Dyfraktogramy rentgenowskie układów warstwowych stal/powłoka spinelowa CM domieszkowana Ni lub Fe po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu.

Analogicznie jak w przypadku wcześniej badanych układów warstwowych z powłoką na bazie czystego spinelu CM, analiza wyników rentgenograficznych próbek CM01Ni, CM03Ni i CM01Fe wykazała obecność na ich powierzchni głównie spinelu odmiany regularnej o grupie przestrzennej $Fd-3m$. Interesującym jest fakt braku obecności fazy pobocznej w postaci CuO w układach warstwowych z powłokami na bazie spinelu CM domieszkowanych Ni lub Fe

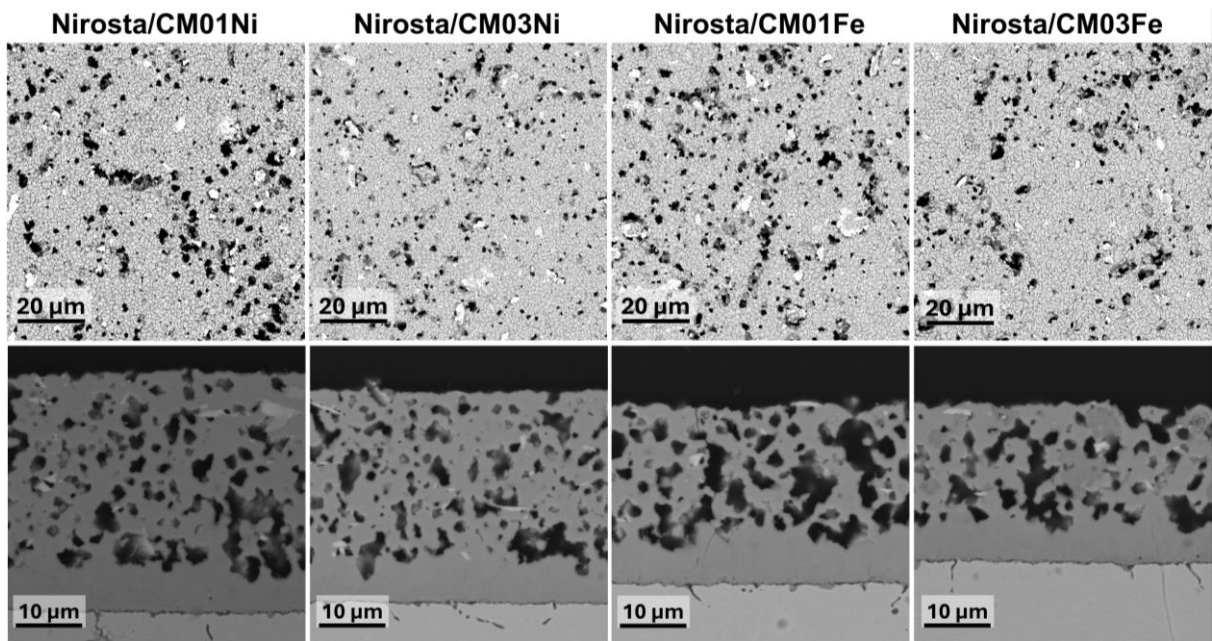
preparowanych przy użyciu metody „EDTA gel processes”, pomimo że tlenek ten został wykryty w powłoce z czystego spinelu CM, który preparowano ww. metodą. Na dyfraktogramie rentgenowskim widoczne są ponadto trzy niewielkie refleksy przy ok. 28°, 31° i 33°, które także odnotowano dla powłoki na bazie czystego spinelu CM. W przypadku dwóch pierwszych wymienionych refleksów nie udało się zidentyfikować odpowiedniej fazy zaś trzeci z nich przypisuje się tlenkowi Mn_2O_3 . Wyjątek stanowi jedynie próbka CM03Fe, w której udział fazy Mn_2O_3 o grupie przestrzennej *Ia-3* (ICDD 00-041-1442) jest znaczny. Stwierdzona obecność fazy Mn_2O_3 w tej powłoce pozostaje w zgodności z wynikami analizy rentgenograficznej otrzymanymi dla proszku tego materiału po procesie kalcynacji w temperaturze 750°C przez 5 godz. w powietrzu (Rys. 42e).

5.3.2.3. Obserwacje morfologiczne SEM powierzchni i przekrojów poprzecznych

Podobnie jak w przypadku serii próbek z układów warstwowych stal/powłoka kompozytowa CM/LNF, otrzymanych po długoczasowym ich utlenianiu w temperaturze 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, także dla układów warstwowych typu stal/powłoka na bazie spinelu CM domieszkowanego Ni lub Fe przeprowadzono badania morfologiczne oraz analizę składu chemicznego z wykorzystaniem techniki SEM-EDS. Na Rys. 76 przedstawiono mikrofotografie SEM powierzchni oraz zglądów przekroju poprzecznego próbek stali Nirosta z naniesionymi powłokami typu CM01Ni, CM03Ni, CM01Fe i CM03Fe.

Analizując obrazy SEM powierzchni próbek stalowych z powłokami spinelowymi CM domieszkowanych Ni lub Fe o różnej ich dawce, zauważa się podobieństwo w budowie morfologicznej ziaren ww. powłok. Co ciekawe, ziarna te charakteryzują się nieregularnym kształtem i rozmiarem w zakresie 1÷3 μm , analogicznie jak w przypadku ziaren występujących na powierzchni powłoki z czystego spinelu CM (Rys. 62). Jediną różnicę pomiędzy omawianymi próbkami stanowi stopień porowatości powłok. Powłoki na bazie spinelu CM o mniejszej dawce domieszki Ni lub Fe są mniej zwarte w porównaniu do powłok spinelowych CM zawierających większą koncentrację ww. kationów.

Porównując z kolei zglądy przekroju poprzecznego badanych układów warstwowych otrzymanych po 3000 godz. utlenienia w 750°C, można zauważyć, że grubości powłok spinelowych CM z domieszką Ni wynoszą ok. $34 \pm 2 \mu m$ i w stosunku do powłoki na bazie czystego spinelu CM są o ok. 15% grubsze (Rys. 64).

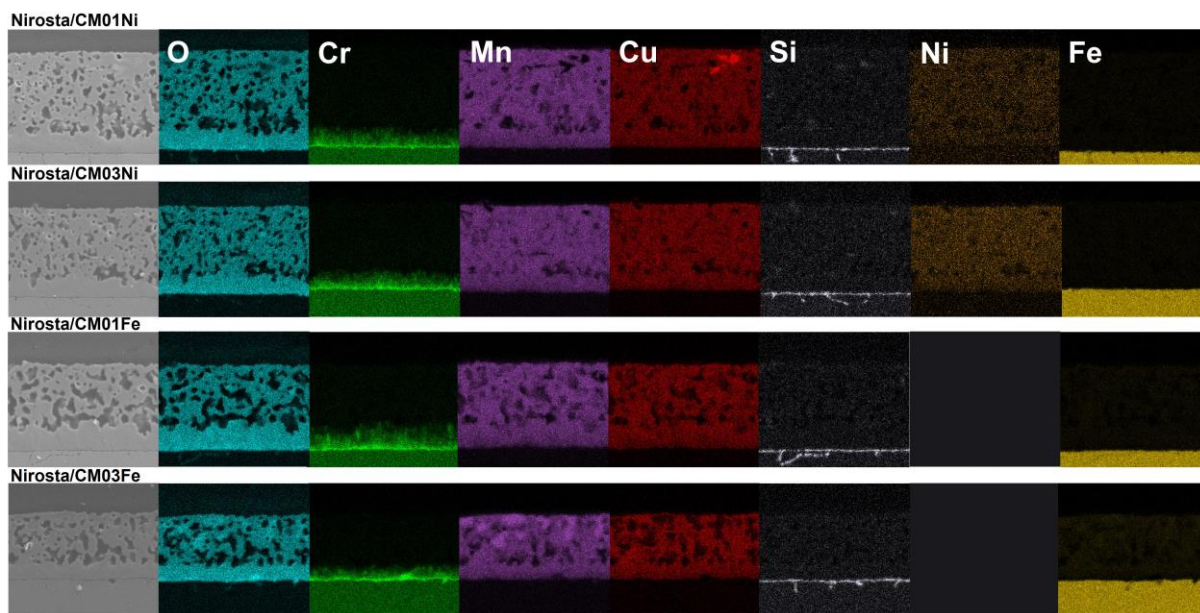


Rys. 76. Mikrofotografie SEM powierzchni i zglądów przekroju poprzecznego stali ferrytycznej z naniesionymi powłokami na bazie spinelu CM domieszkowanego Ni lub Fe po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu.

Natomiast powłoki spinelowe CM z domieszkami Fe charakteryzują się mniejszą grubością wynoszącą ok. $25 \pm 1 \mu\text{m}$. Można na tej podstawie wysunąć ostrożny wniosek, że spinele CM z dodatkiem żelaza osadzają się gorzej na podłożu metalicznym aniżeli spinele CM domieszkowane niklem przy zachowaniu identycznych warunków prowadzenia procesu EPD. Co więcej, próbki CM01Fe i CM03Fe cechują się obecnością dużych porów zamkniętych w całej objętości powłoki, podczas gdy CM01Ni i CM03Ni wykazują obecność porów o dużych rozmiarach w obszarze umiejscowionej na granicy rozdziału stal/powłoka. Natomiast pozostała część omawianej powłoki składa się z niewielkiej liczby porów zamkniętych.

Na Rys. 77 przedstawiono wyniki analizy EDS map rozkładu pierwiastków Cr, Mn, Cu, Si, Ni, Fe i O widocznych na mikrofotografiach SEM zglądów przekroju poprzecznego badanych próbek, które uprzednio poddano utlenianiu przez 3000 godz. w temperaturze 750°C w powietrzu.

Z porównania map EDS dotyczących rozmieszczenia chromu w każdej badanej próbce daje się zauważyć gradientowy rozkład tego pierwiastka wzdłuż grubości powłoki w kierunku poczynając od cienkiej pośredniej warstwy reakcyjnej bogatej w Cr_2O_3 do zewnętrznej części powłoki. Wskazuje to na dyfuzję chromu w powłoce. Z analogiczną sytuacją mamy do czynienia w przypadku osadzonej na powierzchni stali ferrytycznej powłoki na bazie czystego spinelu CM (Rys. 66).

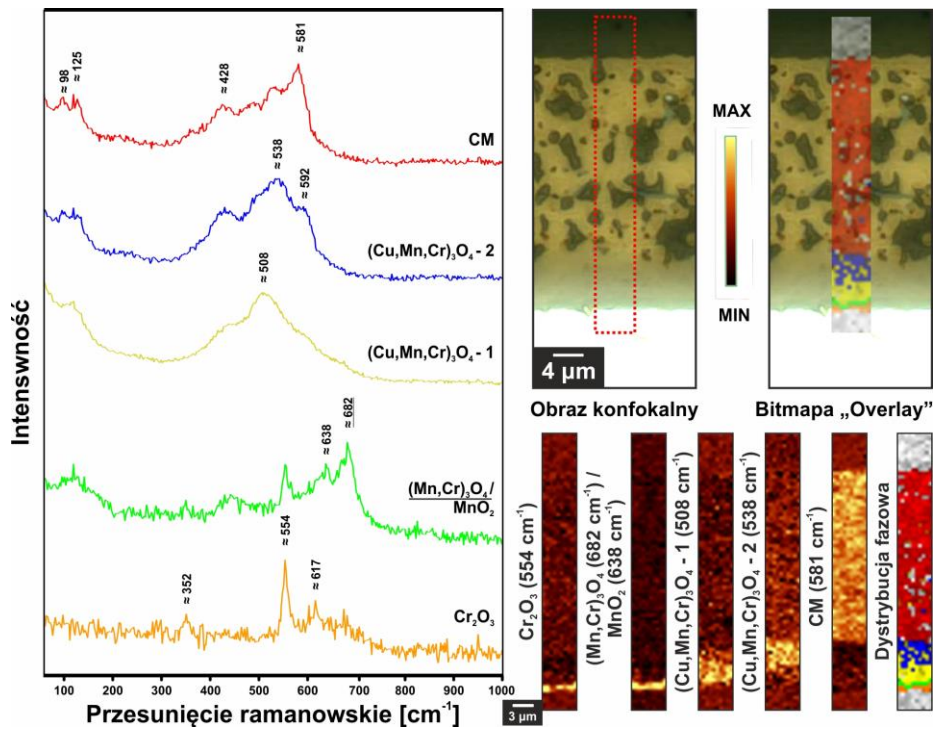


Rys. 77. Mikrofotografie SEM zglądów przekroju poprzecznego układów warstwowych stal/powłoka po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. oraz wyniki analiz EDS map rozkładu pierwiastków Cr, Mn, Cu, Si, Ni, Fe i O dla wszystkich badanych próbek.

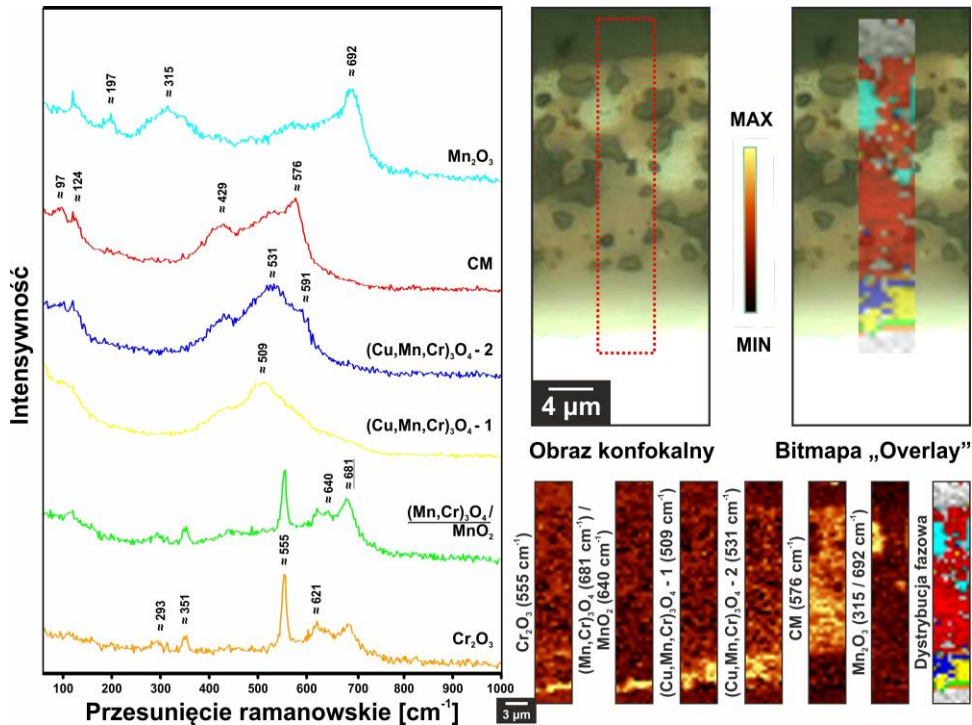
Warto również zauważyć, że dla próbki Niosta/CM03Fe zasięg migracji chromu w powłoce jest znacznie mniejszy niż dla pozostałych badanych układów warstwowych. Uzyskane wyniki analizy EDS rozkładu pierwiastków w próbkach złożonych ze stali i powłok na bazie spineli CM domieszkowanych znajdują także potwierdzenie w badaniach składu fazowego przy użyciu techniki XRD, ze względu na stwierdzony brak obecności CuO we wszystkich badanych powłokach, a także z powodu obecności fazy Mn_2O_3 jedynie w próbce CM03Fe, którą zlokalizowano przy powierzchni powłoki ceramicznej.

5.3.2.4. Konfokalne obrazowanie ramanowskie

Na Rys. 78 i 79 przedstawiono wyniki obrazowania ramanowskiego dla układów warstwowych z powłokami spinelowymi CM modyfikowanymi domieszkami Ni lub Fe o ich najwyższej zawartości, odpowiednio Niosta/CM03Ni (Rys. 78) i Niosta/CM03Fe (Rys. 79). Do obrazowania zastosowano próbki poddane utlenianiu w temperaturze 750°C przez 3000 godz. w powietrzu. Zostały one przedstawione w sposób analogiczny jak dla próbek układów warstwowych w podrozdziale 5.3.1.4.



Rys. 78. Obrazowanie ramanowskie zglądu przekroju poprzecznego układu Nirosta/CM03Ni po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, przedstawiające dystrybucje faz wraz z ich widmami ramanowskimi.



Rys. 79. Obrazowanie ramanowskie zglądu przekroju poprzecznego układu Nirosta/CM03Fe po utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu, przedstawiające dystrybucje faz wraz z ich widmami ramanowskimi.

W przypadku obu próbek CM03Ni i CM03Fe można zauważyć, że poniżej fazy odpowiadającej tym materiałom wykryto obecność czterech faz zawierających Cr (dwie fazy odpowiadające zgorzelinie oraz dwie w strefie reakcyjnej z powłoką). Zaczynając od podłoża metalicznego, są to fazy odpowiednio: Cr_2O_3 (pasmo przy ok. 555 cm^{-1} [241]) i $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ (pasmo przy ok. 681 cm^{-1} [239,240]) dla zgorzeli oraz spinel $(\text{Cu,Mn,Ni/Fe,Cr})_3\text{O}_4$ -1 (pasmo dla domieszki Ni przy ok. 508 i Fe przy ok. 509 cm^{-1} [242,243]) i spinel $(\text{Cu,Mn,Ni/Fe,Cr})_3\text{O}_4$ -2 (pasmo dla domieszki Ni przy ok. 538 i Fe przy ok. 531 cm^{-1} [242,243]) dla pośredniej warstwy reakcyjnej. Analogiczne fazy zarejestrowano również w powłoce na bazie czystego spinelu CM (Rys. 68). Oznacza to, że mechanizm utleniania układów warstwowych z powłokami na bazie spinelu miedziowo-manganowego jest zbliżony. Różnicę stanowi natomiast stopień zagęszczenia powłoki oraz grubość pośredniej warstwy reakcyjnej bogatej w Cr, co zauważono już na mikrofotografiach SEM (Rys. 65 i 76).

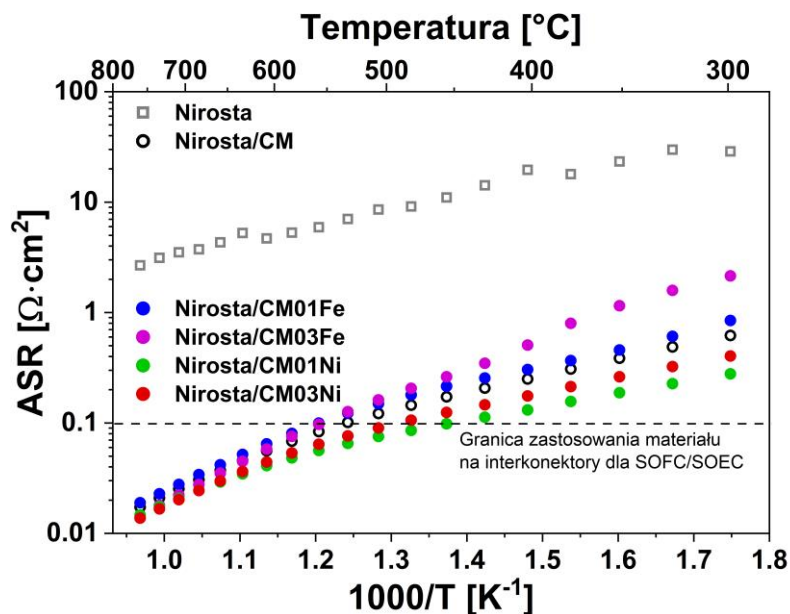
Ponadto obrazowanie ramanowskie badanych próbek potwierdziło wyniki badań rentgenograficznych (Rys. 75) i analizy map EDS rozkładu pierwiastków (Rys. 77) dla tych próbek, gdzie stwierdzono brak obecności CuO , jak miało to miejsce w przypadku układu warstwowego z powłoką na bazie czystego spinelu CM. Dodatkowo na Rys. 79 dla próbki Nirosta/CM03Fe odnotowano obecność znacznych ilości fazy Mn_2O_3 (charakterystyczne pasma przy ok. 315 i 692 cm^{-1} [198], co również potwierdza wyniki dla badań rentgenograficznych i analiz EDS składu chemicznego.

5.3.2.5. Pomiary rezystancji elektrycznej

Rys. 80 przedstawia temperaturowe zmiany powierzchniowej rezystancji elektrycznej (ASR) dla układów warstwowych z powłokami na bazie spinelu CM domieszkowanego Ni lub Fe w dwóch różnych ilościach, które uprzednio poddano utlenianiu w temperaturze 750°C przez 3000 godz. w powietrzu. Ponadto dla celów porównawczych na ww. wykresie zamieszczono dane ASR dla układów warstwowych stal/zgorzelina oraz stal/powłoka na bazie czystego spinelu CM otrzymanych w ww. warunkach obróbki termicznej.

Na podstawie tych danych można zauważyć, że układy warstwowe oparte na powłokach ze spineli CM domieszkowanych Ni osiągają w temperaturze powyżej 500°C poziom ASR poniżej, którego występuje dopuszczalny próg stosowalności materiałów na interkonektory dla urządzeń elektrochemicznych SOEC/SOFC, tj. poniżej $100\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Z kolei układy warstwowe z powłokami zawierającymi spinel CM domieszkowany Fe osiągają ten próg dopiero powyżej temperatury 550°C . Szczególnie w zakresie niskich temperatur widoczna jest wyraźna poprawa parametru ASR, gdy materiał powłokowy CM poddano modyfikacji

chemicznej polegającej na wprowadzeniu do jego struktury Ni. Natomiast wykorzystanie powłoki ze spinelu CM zawierającego w składzie Fe skutkuje podwyższeniem wartości ASR układu warstwowego stal/powłoka. Najwyższe wartości ASR zaobserwowano dla próbki Niosta/CM03Fe, która także zawiera znaczną ilość słabo przewodzącej fazy Mn_2O_3 [251].



Rys. 80. Powierzchniowa rezystancja elektryczna (ASR) w funkcji temperatury w układzie Arrheniusa dla układów warstwowych stal/powłoka (Niosta/CM01Fe, Niosta/CM03Fe, Niosta/CM01Ni i Niosta/CM03Ni po uprzednim ich utlenianiu w 750°C przez 3000 godz. w powietrzu.

Biorąc pod uwagę wartość ASR w granicznej temperaturze przewidywanej pracy badanych układów warstwowych w urządzeniach elektrochemicznych SOEC/SOFC, tj. 750°C to okazuje się, że wszystkie badane układy z wyjątkiem próbki Niosta/CM01Fe ($19 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) osiągają ASR na poziomie $14 \pm 1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, który plasuje się poniżej wartości zmierzonej dla układu warstwowego z powłoką z czystego spinelu CM ($17 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Oznacza to, że materiał CM03Fe osiąga przewodność elektryczną zbliżoną do materiałów spinelowych domieszkowanych Ni w wyższych temperaturach, co także potwierdzają pomiary przewodnictwa elektrycznego spieków, na podstawie których stwierdzono podobny efekt (Rys. 49).

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Jednym z celów rozprawy doktorskiej było opracowanie i scharakteryzowanie nowych materiałów ceramicznych w wyniku modyfikacji spinelu miedziowo-manganowego o składzie $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (CM), którą przeprowadzono na dwa sposoby. Pierwszy z nich polegał na wprowadzeniu do osnowy spinelu CM drugiej fazy w postaci tlenku $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF) o strukturze perowskitu z zamiarem utworzenia materiału kompozytowego CM/LNF o składzie $(100-x)\text{CM}/x\text{LNF}$, gdzie: $x = 5, 10, 15, 20, 30, 40$ i 50% wag. Natomiast drugi polegał na domieszkowaniu struktury spinelu CM kationami metali Ni lub Fe, otrzymując w ten sposób szereg spineli o składzie $\text{Cu}_{1,3-x}\text{Mn}_{1,7}(\text{Fe}/\text{Ni})_x\text{O}_4$, gdzie $x = 0,1$ i $0,3$. Kolejnym celem rozprawy była weryfikacja możliwości zastosowania obu rodzajów materiałów w charakterze powłok ochronno-przewodzących na stalowe interkonektory. Dokonano tego drogą naniesienia materiałów powłokowych na niskochromową stal ferrytyczną Nirosta 4016/1.4016 metodą elektroforetycznego osadzania (EPD) połączonej z dwuetapową obróbką termiczną po wstępnej optymalizacji warunków ich prowadzenia, a następnie długoczasowego utleniania wytworzonych układów warstwowych stal/powłoka, które poddano kompleksowym badaniom ich właściwości fizykochemicznych z wykorzystaniem szerokiego wachlarza nowoczesnych metod badawczych.

Na podstawie szeregu prac badawczych, obejmujących charakterystykę fizykochemiczną wytworzonych materiałów kompozytowych CM/LNF i spineli CM domieszkowanych Ni lub Fe, a także układów warstwowych stal/powłoka na bazie ww. materiałów uzyskano wiele wartościowych wyników, które pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zastosowanie metod „EDTA gel processes” i współstrącania do syntezy tlenku CM o strukturze regularnego spinelu ($Fd-3m$) oraz metody cytrynianowej do preparatyki tlenku LNF o strukturze romboedrycznego perowskitu ($R-3c$) pozwala na otrzymanie niemal jednofazowych materiałów o udziale masowym, wynoszącym $\sim 100\%$.
2. Dodatek 10% wag. LNF do osnowy spinelu CM prowadzi do podwyższenia jej przewodnictwa elektrycznego z poziomu $140 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 800°C (czysty CM) do wartości $175 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (kompozyt CM10LNF), a także zmniejsza reaktywności spinelu CM z proszkiem Cr_2O_3 . Uwzględniając także najniższą porowatość kompozytu CM10LNF, wydaje się on być najlepszym kandydatem na powłoki ochronno-przewodzące w porównaniu do pozostałych badanych kompozytów.
3. Wprowadzenie do spinelu CM domieszki niklu w ilościach $0,1$ mola (próbka CM01Ni) i $0,3$ mola (próbka CM03Ni) oraz żelaza w ilości $0,1$ mola (próbka CM01Fe) oraz

- przeprowadzenie obróbki termicznej w 950°C przez 2 godz. w powietrzu sprzyja uzyskaniu jednofazowych spieków charakteryzujących się niższą porowatością i wyższym przewodnictwem elektrycznym w porównaniu do spieku czystego spinelu CM.
4. W wyniku optymalizacji warunków prowadzenia zarówno procesu osadzania elektroforetycznego EPD, jak i dwuetapowej obróbki termicznej uzyskano zwarte powłoki ceramiczne ze spinelu CM o dobrej przyczepności do podłoża ze stali ferrytycznej. W przypadku procesu EPD wyselekcjonowano zawiesinę ceramiczną sporządzoną na bazie mieszaniny etanolu i acetonu w stosunku objętościowym 25:75 oraz dyspersanta I₂ o stężeniu 2 g·L⁻¹, którą osadzano na podłożu stalowym przez 60 s przy napięciu wynoszącym 60 V. Utrwalenie osadzonych powłok odbywało się drogą redukcji, którą prowadzono przez 8 godz. w 1000°C w atmosferze mieszaniny gazu Ar-10%H₂ oraz resyntezy przebiegającej przez 6 godz. w 850°C w powietrzu.
 5. Zastosowanie modyfikacji powierzchniowej niskochromowej stali ferrytycznej w postaci naniesienia powłoki ceramicznej metodą EPD połączonej z dwuetapową obróbką termiczną znacznie podwyższa jej odporność korozyjną i ogranicza pojawienie się produktów utleniania na powierzchni próbki po ekspozycji przez 3000 godz. w temperaturze 750°C w powietrzu.
 6. Zastosowanie powłok z materiałów kompozytowych CM/LNF z dodatkiem 10 i 20% wag. LNF w większym stopniu spowalnia kinetykę utleniania względem wykorzystywania powłok z czystego spinelu CM, aniżeli ma to miejsce w przypadku powłok ze spineli CM domieszkowanych Ni.
 7. Stwierdzono wpływ metody preparatyki materiału osnowy spinelu CM na właściwości korozyjne układów warstwowych stal/powłoka. Paraboliczne stałych szybkości utleniania (k_p) określone dla stali ferrytycznych z powłokami na bazie spinelu CM preparowanego metodą współstrącania są niższe w stosunku do wartości k_p dla stali z powłokami, zawierającymi spinel CM otrzymany metodą „EDTA gel processes”.
 8. Spośród szeregu badanych układów warstwowych stal/powłoka, najniższą paraboliczną stałą szybkości utleniania po 3000 godz. utleniania w temperaturze 750°C w powietrzu oszacowano dla układu warstwowego z powłoką kompozytową o składzie 20% wag. LNF w osnowie spinelu CM preparowanego metodą współstrącania (CM20LNF-WS).
 9. Stwierdzono, że dodatek już 10% wag. LNF do osnowy CM spowalnia migrację chromu odpowiedzialnego za powiększenie warstwy reakcyjnej złożonej z fazy spinelowej CM bogatej w Cr, która jest dwukrotnie cieńsza w porównaniu do analogicznej warstwy

reakcyjnej utworzonej w powłoce z czystego spinelu CM po 3000 godz. utleniania w 750°C w powietrzu. Z kolei przy 20% wag. udziale LNF w kompozycie CM/LNF nie stwierdzono obecności ww. warstwy reakcyjnej w badanej powłoce po jej utlenianiu w ww. warunkach.

10. Układy warstwowe stal/powłoka po procesie długoczasowego utleniania przez 3000 godz. w 750°C charakteryzowały się niskimi wartościami parametru ASR w zakresie $14\div 23 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ w temperaturze 750°C, które nie przekraczają dopuszczalnego progu stosowalności dla interkonektorów do urządzeń SOEC/SOFC, tj. $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. A ich zmierzone wartości z odpowiednimi materiałami powłokowymi układają się w kolejności: $\text{CM03Ni} < \text{CM03Fe} < \text{CM01Ni} < \text{CM} < \text{CM10LNF} < \text{CM01Fe} < \text{CM20LNF}$.

11. Testy starzeniowe symetrycznych półogniw przeprowadzone w temperaturze 800°C przez 300 godz. w obecności stali z powłokami kompozytowymi CM/LNF wykazały, że materiał katodowy LSCF zawierał jedynie śladowe ilości Cr. Wyniki te wskazują, że opracowane materiały powłokowe mogą skutecznie spowalniać parowanie lotnych związków chromu, pochodzących od stalowego podłoża interkonektora.

W świetle przedstawionych wyżej wniosków można stwierdzić, że założone w pracy cele zostały osiągnięte, zaś sformułowane w niej tezy eksperymentalnie potwierdzone. Podsumowując, przeprowadzane podczas realizacji rozprawy doktorskiej prace badawcze przyczyniły się do opracowania nowej generacji funkcjonalnych materiałów powłokowych. Sprawdziły się one w roli powłok ochronno-przewodzących na podłożu z niskochromowej stali ferrytycznej w warunkach długoczasowego utleniania przez 3000 godz. w temperaturze 750°C w powietrzu. Można zatem oczekiwać, że zbadane w pracy układy warstwowe z powłoką ceramiczną mogą znaleźć potencjalne zastosowanie jako materiały na interkonektory stalowe dla elektrochemicznych urządzeń do konwersji energii, takich jak średnotemperaturowe elektrolizery SOEC lub ogniwa paliwowe SOFC. Obiecujące możliwości aplikacyjne przedstawionych w pracy rozwiązań materiałowych w zakresie projektowania, wytwarzania i prototypowania nowych funkcjonalnych materiałów niewątpliwie mogą przyczynić się do znaczącego rozwoju dyscypliny inżynierii materiałowej w obszarze energetyki wodorowej.

Bibliografia

- [1] M.K. Singla, J. Gupta, S. Beryozkina, M. Safaraliev, M. Singh, *Int J Hydrogen Energy* **61** (2024) 664–677.
- [2] C. Fetting, ESDN Report, December **2** (2020).
- [3] F. Radner, N. Strobl, M. Köberl, J. Rauh, K. Esser, F. Winkler, A. Trattner, *Energy Conversion and Management: X* **20** (2023) 100502.
- [4] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12** (2008) 553–563.
- [5] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, *Int J Hydrogen Energy* **47** (2022) 26238–26264.
- [6] Chen, K., Dong, D., Jiang, S.P. Hydrogen Production from Water and Air Through Solid Oxide Electrolysis, in: *Production of Hydrogen from Renewable Resources*, Springer, Dordrecht (2015) 223–248.
- [7] A. Ursúa, L.M. Gandía, P. Sanchis, *Proceedings of the IEEE* **100** (2012) 410–426.
- [8] Y. Shi, Y. Luo, W. Li, M. Ni, N. Cai, High Temperature Electrolysis for Hydrogen or Syngas Production from Nuclear or Renewable Energy, in: *Handbook of Clean Energy Systems*, John Wiley & Sons, Ltd (2015).
- [9] S. Yixiang, N. Cai, T. Cao, J. Zhang, *High-Temperature Electrochemical Energy Conversion and Storage: Fundamentals and Applications*, CRC Press (2017).
- [10] S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, A. Hauch, M.B. Mogensen, *Chem Rev* **114** (2014) 10697–10734.
- [11] N. Guillet, P. Millet, *Alkaline Water Electrolysis*, in: *Hydrogen Production*, John Wiley & Sons, Ltd (2015) 117–166.
- [12] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int J Hydrogen Energy* **38** (2013) 4901–4934.
- [13] S.H. Ahn, I. Choi, H.-Y. Park, S.J. Hwang, S.J. Yoo, E. Cho, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, S.W. Nam, S.-K. Kim, J.H. Jang, *Chem. Commun.* **49** (2013) 9323–9325.
- [14] Dicks, A.L. and Rand, D.A.J. Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd (2018) 69–133.
- [15] S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev, *J Power Sources* **177** (2008) 281–285.
- [16] V. Baglio, A. Blasi, T. Denaro, V. Antonucci, A.S. Aricò, R. Ornelas, F. Matteucci, G. Alonso, L. Morales, G. Orozco, L.G. Arriaga, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **11** (2008) 105–108.
- [17] J. Cheng, H. Zhang, G. Chen, Y. Zhang, *Electrochimica Acta* **54** (2009) 6250–6256.
- [18] F. Barbir, *Solar Energy* **78** (2005) 661–669.
- [19] H.R. Corti, *Curr Opin Electrochem* **36** (2022).
- [20] L. Lei, J. Zhang, Z. Yuan, J. Liu, M. Ni, F. Chen, *Adv Funct Mater* **29** (2019) 1903805.
- [21] L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 8255–8270.
- [22] L. Lei, Z. Tao, X. Wang, J.P. Lemmon, F. Chen, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 22945–22951.
- [23] S.-W. Kim, H. Kim, K.J. Yoon, J.-H. Lee, B.-K. Kim, W. Choi, J.-H. Lee, J. Hong, *J Power Sources* **280** (2015) 630–639.
- [24] Y. Tao, S.D. Ebbesen, M.B. Mogensen, *J Electrochem Soc* **161** (2014) F337.

- [25] J. Xu, Y. Yang, Y.-W. Li, *Curr Opin Chem Eng* **2** (2013) 354–362.
- [26] A. Hauch, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, M. Mogensen, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 2331–2340.
- [27] M. Singh, D. Zappa, E. Comini, *Int J Hydrogen Energy* **46** (2021) 27643–27674.
- [28] Y. Luo, Y. Shi, W. Li, N. Cai, *Energy* **89** (2015) 637–647.
- [29] N.Q. Minh, Cell and stack design, fabrication and performance, in: *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Ed.)*, Academic Press, Boston (2016) 255–282.
- [30] M.A. Laguna-Bercero, *J Power Sources* **203** (2012) 4–16.
- [31] A. Nechache, S. Hody, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **149** (2021) 111322.
- [32] V. Vibhu, A.R. Hanifi, T.H. Etsell, J.-M. Bassat, Oxygen Electrode Materials for Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), in: *High Temperature Electrolysis*, Springer, Cham (2023) 59–89.
- [33] Y. Huang, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J Electrochem Soc* **151** (2004) A646.
- [34] W. Wang, Y. Huang, S. Jung, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J Electrochem Soc* **153** (2006) A2066.
- [35] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, *Prog Mater Sci* **72** (2015) 141–337.
- [36] Strona internetowa firmy Marposs: <https://www.marposs.com/eng/application/solid-oxide-fuel-cells-components>.
- [37] M. Marczyński, Rozprawa doktorska pt. Powłoki tlenkowe o strukturze spinelu na interkonektory do ogniw paliwowych typu IT-SOFC otrzymanych metodą elektroforetyczną, AGH, Kraków (2019).
- [38] Ł. Mazur, Rozprawa doktorska pt. Ceramiczne warstwy przewodzące na stalowe interkonektory dla elektrochemicznych urządzeń do konwersji energii, AGH, Kraków (2023).
- [39] W.J. Quadackers J. Piron-Abellan, V. Schemet, L. Singheiser, *Materials at High Temperatures* **20** (2003) 115–127.
- [40] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *Materials Science and Engineering: A* **348** (2003) 227–243.
- [41] N.Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society* **76** (1993) 563–588.
- [42] N. Sakai, H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamaji, *Int J Appl Ceram Technol* **1** (2004) 23–30.
- [43] X. Ding, Y. Liu, L. Gao, L. Guo, *J Alloys Compd* **425** (2006) 318–322.
- [44] B.-K. Park, J.-W. Lee, S.-B. Lee, T.-H. Lim, S.-J. Park, R.-H. Song, W. B. Im, D.-R. Shin, *Int J Hydrogen Energy* **37** (2012) 4319–4327.
- [45] S. Wang, B. Lin, Y. Dong, D. Fang, H. Ding, X. Liu, G. Meng, *J Power Sources* **188** (2009) 483–488.
- [46] J. Froitzheim, L. Niewolak, M. Brandner, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *J Fuel Cell Sci Technol* **7** (2010).
- [47] P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, L. Niewolak, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Fuel Cells* **6** (2006) 93–99.
- [48] Z. Yang, K.S. Weil, D.M. Paxton, J.W. Stevenson, *J Electrochem Soc* **150** (2003) A1188.
- [49] Z.G. Yang, J.W. Stevenson, P. Singh, *Advanced Materials & Processes* **161** (2003) 34+.

- [50] S.M. Gateman, L.I. Stephens, S.C. Perry, R. Lacasse, R. Schulz, J. Mauzeroll, *Npj Mater Degrad* **2** (2018) 5.
- [51] L. Niewolak, D.J. Young, H. Hattendorf, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Oxidation of Metals* **82** (2014) 123–143.
- [52] J. Froitzheim, G.H. Meier, L. Niewolak, P.J. Ennis, H. Hattendorf, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *J Power Sources* **178** (2008) 163–173.
- [53] Y.-T. Chiu, C.-K. Lin, *J Power Sources* **198** (2012) 149–157.
- [54] M. Palcut, L. Mikkelsen, K. Neufeld, M. Chen, R. Knibbe, P. V Hendriksen, *Corros Sci* **52** (2010) 3309–3320.
- [55] J.W. Stevenson, Z.G. Yang, G.G. Xia, Z. Nie, J.D. Templeton, *J Power Sources* **231** (2013) 256–263.
- [56] T. Thublaor, S. Chandra-ambhorn, *Corros Sci* **174** (2020) 108802.
- [57] E. Zanchi, A.G. Sabato, H. Javed, A. Drewniak, D. Koszelow, S. Molin, F. Smeacetto, *Ceramic Coatings for Metallic Interconnects and Metal Alloys Support for Solid Oxide Electrolysis Applications in: High Temperature Electrolysis*, Springer, Cham (2023) 117–151.
- [58] P.Y. Hou, J. Stringer, *Materials Science and Engineering: A* **202** (1995) 1–10.
- [59] S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche, *Oxidation of Metals* **78** (2012) 307–328.
- [60] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345–352.
- [61] S. Geng, J. Zhu, M.P. Brady, H.U. Anderson, X.-D. Zhou, Z. Yang, *J Power Sources* **172** (2007) 775–781.
- [62] F. Heydari, A. Maghsoudipour, M. Alizadeh, Z. Khakpour, M. Javaheri, *Applied Physics A* **120** (2015) 1625–1633.
- [63] C. Johnson, R. Gemmen, N. Orlovskaya, *Compos B Eng* **35** (2004) 167–172.
- [64] N. Orlovskaya, A. Coratolo, C. Johnson, R. Gemmen, *Journal of the American Ceramic Society* **87** (2004) 1981–1987.
- [65] I. Belogolovsky, X.-D. Zhou, H. Kurokawa, P.Y. Hou, S. Visco, H.U. Anderson, *J Electrochem Soc* **154** (2007) B976.
- [66] C.-L. Chu, J.-Y. Wang, S. Lee, *Int J Hydrogen Energy* **33** (2008) 2536–2546.
- [67] C. Lee, J. Bae, *Thin Solid Films* **516** (2008) 6432–6437.
- [68] X. Montero, N. Jordán, J. Pirón-Abellán, F. Tietz, D. Stöver, M. Cassir, I. Villarreal, *J Electrochem Soc* **156** (2008) B188.
- [69] Z. Yang, G.-G. Xia, G.D. Maupin, J.W. Stevenson, *Surf Coat Technol* **201** (2006) 4476–4483.
- [70] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L.J. Gauckler, *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly* **140** (2009) 985–999.
- [71] Z.J. Feng, C.L. Zeng, *J Power Sources* **195** (2010) 4242–4246.
- [72] J.H. Zhu, Y. Zhang, A. Basu, Z.G. Lu, M. Paranthaman, D.F. Lee, E.A. Payzant, *Surf Coat Technol* **177–178** (2004) 65–72.
- [73] N. Shaigan, D.G. Ivey, W. Chen, *J Power Sources* **185** (2008) 331–337.
- [74] W.-J. Shong, C.-K. Liu, C.-Y. Chen, C.-C. Peng, H.-J. Tu, G.T.-K. Fey, R.-Y. Lee, H.-M. Kao, *Mater Chem Phys* **127** (2011) 45–50.
- [75] K. Przybylski, T. Brylewski, E. Durda, R. Gawel, A. Kruk, *J Therm Anal Calorim* **116** (2014) 825–834.

- [76] R.K. Lenka, P.K. Patro, J. Sharma, T. Mahata, P.K. Sinha, *Int J Hydrogen Energy* **41** (2016) 20365–20372.
- [77] J.-W. Chen, K.-Y. Lin, Y.-C. Yang, S.-T. Yeh, *Coatings* **7** (2017) 226.
- [78] N.S. Waluyo, R.-H. Song, S.-B. Lee, T.-H. Lim, S.-J. Park, J.-W. Lee, *J Electrochem Soc* **163** (2016) F1245.
- [79] S. Lee, C.-L. Chu, M.-J. Tsai, J. Lee, *Appl Surf Sci* **256** (2010) 1817–1824.
- [80] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Solid State Ion* **124** (1999) 281–288.
- [81] R.N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Mater Res Bull* **39** (2004) 1335–1345.
- [82] E. Niwa, C. Uematsu, T. Hashimoto, *Mater Res Bull* **48** (2013) 1–6.
- [83] G.Y. Lau, M.C. Tucker, C.P. Jacobson, S.J. Visco, S.H. Gleixner, L.C. DeJonghe, *J Power Sources* **195** (2010) 7540–7547.
- [84] Y.D. Zhen, A.I.Y. Tok, S.P. Jiang, F.Y.C. Boey, *J Power Sources* **170** (2007) 61–66.
- [85] T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato, *J Electrochem Soc* **154** (2007) B379.
- [86] M.K. Stodolny, F.P. Van Berkel, B.A. Boukamp, *ECS Trans* **25** (2009) 2915–2922.
- [87] M.K. Stodolny, B.A. Boukamp, D.H.A. Blank, F.P.F. Van Berkel, *J Power Sources* **196** (2011) 9290–9298.
- [88] M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, E. Fonda, P. Fornasiero, M. Graziani, *Chemistry of Materials* **19** (2007) 5926–5936.
- [89] T. Montini, M. Bevilacqua, E. Fonda, M.F. Casula, S. Lee, C. Tavagnacco, R.J. Gorte, P. Fornasiero, *Chemistry of Materials* **21** (2009) 1768–1774.
- [90] E. Niwa, C. Uematsu, E. Miyashita, T. Ohzeki, T. Hashimoto, *Solid State Ion* **201** (2011) 87–93.
- [91] J. Mao, E. Wang, H. Wang, M. Ouyang, Y. Chen, H. Hu, L. Lu, D. Ren, Y. Liu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **185** (2023).
- [92] Goodenough J.B, *Magnetism And The Chemical Bond*, John Wiley & Sons, Ltd (2018) 102–154.
- [93] X. Zhang, B. Wang, S. Zhao, H. Li, H. Yu, *eTransportation* **8** (2021) 100118.
- [94] S.N. Hosseini, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, N.M. Sammes, *Solid State Ion* **289** (2016) 95–105.
- [95] N.V. Gavrilov, V.V. Ivanov, A.S. Kamenetskikh, A.V. Nikonov, *Surf Coat Technol* **206** (2011) 1252–1258.
- [96] S. Molin, A.G. Sabato, H. Javed, G. Cempura, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, *Mater Lett* **218** (2018) 329–333.
- [97] Y. Fang, C. Wu, X. Duan, S. Wang, Y. Chen, *Int J Hydrogen Energy* **36** (2011) 5611–5616.
- [98] J.W. Stevenson, Z.G. Yang, G.G. Xia, Z. Nie, J.D. Templeton, *J Power Sources* **231** (2013) 256–263.
- [99] M.E. Dos Santos, A. Castro, I. Martinez, P. Noronha Lisboa-Filho, O. Peña, *Ceram Int* **40** (2014) 7185–7193.
- [100] Z. Yang, G.G. Xia, X.H. Li, J.W. Stevenson, *Int J Hydrogen Energy* **32** (2007) 3648–3654.

- [101] A. Kruk, M. Stygar, T. Brylewski, *Journal of Solid State Electrochemistry* **17** (2013) 993–1003.
- [102] J.H. Zhu, D.A. Chesson, Y.T. Yu, *J Electrochem Soc* **168** (2021) 114519.
- [103] M.Y. Yoon, E.J. Lee, R.H. Song, H.J. Hwang, *Metals and Materials International* **17** (2011) 1039–1043.
- [104] D.A. Chesson, J.H. Zhu, *J Electrochem Soc* **167** (2020) 124515.
- [105] A. Masi, M. Bellusci, S.J. McPhail, F. Padella, P. Reale, J.-E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, M. Carlini, *Ceram Int* **43** (2017) 2829–2835.
- [106] Y. Pan, S. Geng, G. Chen, F. Wang, *Mater Lett* **297** (2021) 129967.
- [107] Z. Sun, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu, *Surf Coat Technol* **323** (2017) 49–57.
- [108] A. Petric, H. Ling, *Journal of the American Ceramic Society* **90** (2007) 1515–1520.
- [109] N. Hosseini, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh, G.M. Choi, *J Power Sources* **273** (2015) 1073–1083.
- [110] Y. Jin, W. Hao, M. Guo, M. Yu, Y. Guo, X. Liu, Z. Yang, B. Ge, Z. Lei, X. Xiong, S. Peng, *Ceram Int* (2023).
- [111] S. Joshi, A. Petric, *Int J Hydrogen Energy* **42** (2017) 5584–5589.
- [112] A. Navrotsky, O.J. Kleppa, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **29** (1967) 2701–2714.
- [113] N. Hosseini, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi, G.M. Choi, *J Alloys Compd* **673** (2016) 249–257.
- [114] J. Zhou, X. Hu, J. Li, X. Jiang, *Int J Hydrogen Energy* **46** (2021) 39457–39468.
- [115] X. Zhang, H.L. Zhang, X.G. Yang, C.L. Zeng, *Int J Hydrogen Energy* **43** (2018) 22458–22466.
- [116] Z.H. Bi, J.H. Zhu, J.L. Batey, *J Power Sources* **195** (2010) 3605–3611.
- [117] H.H. Zhang, C.L. Zeng, *J Power Sources* **252** (2014) 122–129.
- [118] P. Paknahad, M. Askari, M. Ghorbanzadeh, *J Power Sources* **266** (2014) 79–87.
- [119] S. Geng, Q. Zhao, Y. Li, J. Mu, G. Chen, F. Wang, S. Zhu, *Int J Hydrogen Energy* **42** (2017) 10298–10307.
- [120] H. Zhang, J. Wu, X. Liu, A. Baker, *Int J Hydrogen Energy* **38** (2013) 5075–5083.
- [121] Q. Fu, F. Tietz, D. Sebold, E. Wessel, H.-P. Buchkremer, *Corros Sci* **54** (2012) 68–76.
- [122] K. Przybylski, *Materials Science Forum* **696** (2011) 400–405.
- [123] V. Miguel-Pérez, A. Martínez-Amesti, M.L. Nó, J. Calvo-Angós, M.I. Arriortua, *Int J Hydrogen Energy* **39** (2014) 15735–15745.
- [124] M.N. K. Santhy, B. Rajasekaran, *Int J Hydrogen Energy* **48** (2023) 31767–31778.
- [125] L. Zhang, W. Bao, *Asian Journal of Chemistry* **25** (2013).
- [126] R. Spotorno, P. Piccardo, F. Perrozzi, S. Valente, M. Viviani, A. Ansar, *Fuel Cells* **15** (2015) 728–734.
- [127] W. Huang, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu, *J Electrochem Soc* **155** (2008) B1161.
- [128] F. Smeacetto, A. De Miranda, S. Cabanas Polo, S. Molin, D. Boccaccini, M. Salvo, A.R. Boccaccini, *J Power Sources* **280** (2015) 379–386.
- [129] A. Norouzi, M. Soltanieh, S. Rastegari, *Int J Hydrogen Energy* **47** (2022) 14346–14360.
- [130] E. Zanchi, B. Talic, A.G. Sabato, S. Molin, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, *J Eur Ceram Soc* **39** (2019) 3768–3777.
- [131] B. Talic, V. Venkatachalam, P.V. Hendriksen, R. Kiebach, *J Alloys Compd* **821** (2020).

- [132] Z. Zhu, C. Darl-Uzu, U. Pal, S. Gopalan, A.M. Hussain, N. Dale, Y. Fukuyama, Y. Miura, Y. Miyoshi, S. Basu, *Int J Hydrogen Energy* **47** (2022) 36953-36963.
- [133] J. Mikkola, K. Couturier, B. Talic, S. Frangini, N. Giacometti, N. Pelissier, B.R. Sudireddy, O. Thomann, *Energies* **15** (2022) 1168.
- [134] M.H.S. Bidabadi, T. Siripongsakul, T. Thublaor, P. Wiman, S. Chandra-ambhorn, *Surf Coat Technol* **434** (2022) 128176.
- [135] J. Ignaczak, L. Zeng, D.F. Sanchez, M. Makowska, K. Górnicka, K. Lankauf, J. Karczewski, P. Jasiński, S. Molin, *Int J Hydrogen Energy* **48** (2023) 36076-36093.
- [136] M. Li, J. Xie, W. Gao, Z. Zhan, Z. Li, *Surf Coat Technol* **444** (2022) 128655.
- [137] B. Talic, A.C. Wulff, S. Molin, K.B. Andersen, P. Zielke, H.L. Frandsen, *Surf Coat Technol* **380** (2019) 125093.
- [138] E. Zanchi, A.G. Sabato, M.C. Monterde, L. Bernadet, M. Torrell, J.A. Calero, A. Tarancón, F. Smeacetto, *Mater Des* **227** (2023) 111768.
- [139] S.U. Oh, D. Kim, I.T. Lee, C.S. Choi, J.A. Lee, Y.W. Heo, J.H. Lee, *Int J Hydrogen Energy* **47** (2022) 33410–33419.
- [140] Ł. Mazur, J. Ignaczak, M. Bik, S. Molin, M. Sitarz, Aleksander Gil, T. Brylewski, *Int J Hydrogen Energy* **47** (2022) 6295–6311.
- [141] O.O. Van der Biest, L.J. Vandeperre, *Annual Review of Materials Science* **29** (1999) 327–352.
- [142] J. Lyklema, A. de Keizer, B.H. Bijsterbosch, G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, *Electrokinetics and related phenomena*, in: *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press (1995).
- [143] B.J. Kirby, E.F. Hasselbrink Jr., *Electrophoresis* **25** (2004) 187–202.
- [144] S.-J. Park, M.-K. Seo, *Interface Science and Technology*, Elsevier **18** (2011) 1–57.
- [145] E.Y. Pikalova, E.G. Kalinina, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **116** (2019).
- [146] S. Bhattacharjee, *Journal of Controlled Release* **235** (2016) 337–351.
- [147] J.J. Van Tassel, C.A. Randall, *Key Eng Mater* **314** (2006) 167–174.
- [148] H.C. Hamaker, E.J.W. Verwey, *Transactions of the Faraday Society* **35** (1940) 180–185.
- [149] H. Koelmans, J.Th.G. Overbeek, *Discuss Faraday Soc* **18** (1954) 52–63.
- [150] F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin, *J Mater Sci Lett* **11** (1992) 272–275.
- [151] P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society* **79** (1996) 1987–2002.
- [152] H.C. Hamaker, *Transactions of the Faraday Society* **35** (1940) 279–287.
- [153] A.I. and V. Avgustinik VS and Zhuravlev GI, *Russian Journal of Applied Chemistry* **35** (1962) 2175–2180.
- [154] L. Besra, M. Liu, *Prog Mater Sci* **52** (2007) 1–61.
- [155] L. Stappers, L. Zhang, O. Van der Biest, J. Fransaeer, *J Colloid Interface Sci* **328** (2008) 436–446.
- [156] S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, A. Zaban, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **342** (2009) 70–75.
- [157] A. Börner, R. Herbig, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **159** (1999) 439–447.
- [158] E. Mohammadi, M. Aliofkhazraei, A.S. Rouhaghdam, *Ceram Int* **44** (2018) 1471–1482.
- [159] M. Farrokhi-Rad, *J Alloys Compd* **741** (2018) 211–222.

- [160] A.A. Sadeghi Ghazvini, E. Taheri-Nassaj, B. Raissi, R. Riahifar, M. Sahba Yaghmaee, *Journal of the American Ceramic Society* **101** (2018) 553–561.
- [161] M.-S. Wu, C.-Y. Huang, K.-H. Lin, *J Power Sources* **186** (2009) 557–564.
- [162] M. Farrokhi-rad, M. Ghorbani, *Ceram Int* **38** (2012) 3893–3900.
- [163] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka, *J Eur Ceram Soc* **26** (2006) 1555–1560.
- [164] M. Ammam, *RSC Adv* **2** (2012) 7633–7646.
- [165] S. Hu, W. Li, W. Li, N. Zhang, H. Qi, H. Finklea, X. Liu, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **579** (2019) 123717.
- [166] J.H. Kennedy, A. Foissy, *J Amer Ceram Soc* **60** (1977) 33–36.
- [167] Y.-C. Wang, I.-C. Leu, M.-H. Hon, *J Amer Ceram Soc* **87** (2004) 84–88.
- [168] S. Obregón, G. Amor, A. Vázquez, *Adv Colloid Interface Sci* **269** (2019) 236–255.
- [169] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, *J Eur Ceram Soc* **29** (2009) 1837–1845.
- [170] L. Vandeperre, O. Van der Biest, W.J. Clegg, *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications Ltd **127** (1997) 567–574.
- [171] S. Radice, C.R. Bradbury, J. Michler, S. Mischler, *J Eur Ceram Soc* **30** (2010) 1079–1088.
- [172] A.A. Sadeghi, T. Ebadzadeh, B. Raissi, S. Ghashghaie, S.M.A. Fateminia, *J Phys Chem B* **117** (2013) 1731–1737.
- [173] P. Sarkar, D. De, H. Rho, *J Mater Sci* **39** (2004) 819–823.
- [174] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, New York (1988).
- [175] C. Wagner, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **21B** (1933) 25–41.
- [176] N. Birks, *Introduction to the high temperature oxidation of metals* (Second Ed.), Cambridge University Press, Cambridge (2006).
- [177] P. Alnegren, M. Sattari, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, *J Power Sources* **392** (2018) 129–138.
- [178] A. Bruckman, G. Simkovich, *Corros Sci* **12** (1972) 595–601.
- [179] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz, S. Chevalier, *Scr Mater* **57** (2007) 671–674.
- [180] P. Alnegren, M. Sattari, J. Froitzheim, J.E. Svensson, *Corros Sci* **110** (2016) 200–212.
- [181] P. Alnegren, J. Froitzheim, J.-E. Svensson, *ECS Trans* **57** (2013) 2261–2270.
- [182] Ł. Mazur, D. Koszelow, M. Zajusz, M. Łapiński, M. Bik, P. Zając, A. Adamczyk, P. Rutkowski, S. Molin, T. Brylewski, *J Eur Ceram Soc* **43** (2023) 5557–5574.
- [183] P. Wei, M. Bieringer, L.M.D. Cranswick, A. Petric, *J Mater Sci* **45** (2010) 1056–1064.
- [184] T.O.L. Sunde, T. Grande, M.-A. Einarsrud, *Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films in: Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, Cham (2016).
- [185] P.D. Kit, *Mater. Data Sheet* (2001) 7072.
- [186] M. Zając, T. Giela, K. Freindl, K. Kollbek, J. Korecki, E. Madej, K. Pitala, A. Koziół-Rachwał, M. Sikora, N. Spiridis, J. Stępień, A. Szkudlarek, M. Ślęzak, T. Ślęzak, D. Wilgocka-Ślęzak, *Nucl Instrum Methods Phys Res B* **492** (2021) 43–48.
- [187] R. Landauer, *AIP Conf Proc* **40** (1978) 2–45.
- [188] S. Kumar, K.B.R. Varma, *Solid State Commun* **146** (2008) 137–142.
- [189] X. Cheng, Z. Jiang, B.J. Monaghan, D. Wei, R.J. Longbottom, J. Zhao, J. Peng, M. Luo, L. Ma, S. Luo, L. Jiang, *Corros Sci* **108** (2016) 11–22.

- [190] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput Mater Sci* **6** (1996) 15–50.
- [191] G. Kresse, J. Hafner, *Phys Rev B* **47** (1993) 558–561.
- [192] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett* **77** (1996) 3865–3868.
- [193] K. Momma, F. Izumi, *J Appl Crystallogr* **44** (2011) 1272–1276.
- [194] J. Ignaczak, Y. Naumovich, K. Górnicka, J. Jamroz, W. Wróbel, J. Karczewski, M. Chen, P. Jasiński, S. Molin, *J Eur Ceram Soc* **40** (2020) 5920–5929.
- [195] E. Haye, E. Andre, F. Capon, S. Barrat, M. De La Pierre, R. Dovesi, C. Carteret, *The Journal of Physical Chemistry C* **122** (2018) 10519–10525.
- [196] J. Preudhomme, P. Tarte, *Spectrochim Acta A* **27** (1971) 1817–1835.
- [197] D. Basak, J. Ghose, *Spectrochim Acta A* **50** (1994) 713–718.
- [198] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinsignon, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **60** (2004) 689–700.
- [199] Y. Zhou, S. Sun, J. Song, S. Xi, B. Chen, Y. Du, A.C. Fisher, F. Cheng, X. Wang, H. Zhang, Z.J. Xu, *Advanced Materials* **30** (2018) 1802912.
- [200] Y. Sun, H. Liao, J. Wang, B. Chen, S. Sun, S.J.H. Ong, S. Xi, C. Diao, Y. Du, J.-O. Wang, M.B.H. Breese, S. Li, H. Zhang, Z.J. Xu, *Nat Catal* **3** (2020) 554–563.
- [201] K. Lankauf, K. Górnicka, P. Błaszczak, J. Karczewski, J. Ryl, G. Cempura, M. Zając, M. Bik, M. Sitarz, P. Jasiński, S. Molin, *Int J Hydrogen Energy* **48** (2023) 8854–8866.
- [202] B. Gillot, S. Buguet, E. Kester, *J Mater Chem* **7** (1997) 2513–2517.
- [203] A. Li, Y. Liu, Z. Wang, Z. Song, Y. Zhang, Y. Wang, B. Xu, F. Qi, A. Ikhlaq, J. Kumirska, E. Maria Siedlecka, *Sep Purif Technol* **279** (2021) 119804.
- [204] V. Bisogni, S. Catalano, R.J. Green, M. Gibert, R. Scherwitzl, Y. Huang, V.N. Strocov, P. Zubko, S. Balandeh, J.M. Triscone, G. Sawatzky, T. Schmitt, *Nat Commun* **7** (2016) 13017.
- [205] T.C. Choy, *Effective Medium Theory: Principles and Applications*, Oxford Academic, Oxford (2015).
- [206] J.M.V.A. Koelman, A. de Kuijper, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **247** (1997) 10–22.
- [207] N. Hosseini, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi, G.M. Choi, *Ceram Int* **40** (2014) 12219–12226.
- [208] M. Bobruk, K. Durczak, J. Dąbek, T. Brylewski, *J Mater Eng Perform* **26** (2017) 1598–1604.
- [209] I.G. Austin, N.F. Mott, *Adv Phys* **50** (2001) 757–812.
- [210] H.L. Tuller, A.S. Nowick, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **38** (1977) 859–867.
- [211] R. Lacey, A. Pramanick, J.C. Lee, J. Il Jung, B. Jiang, D.D. Edwards, R. Naum, S.T. Mixture, *Solid State Ion* **181** (2010) 1294–1302.
- [212] T. Komatsu, R. Chiba, H. Arai, K. Sato, *J Power Sources* **176** (2008) 132–137.
- [213] V. Sudha, G. Murugadoss, R. Thangamuthu, *Sci Rep* **11** (2021) 3413.
- [214] D.S. McClure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3** (1957) 311–317.
- [215] K. Amemiya, K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **20** (2022) 135-138.
- [216] T.F.W. Barth, E. Posnjak, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **82** (1932) 325–341.

- [217] A. Seko, K. Yuge, F. Oba, A. Kuwabara, I. Tanaka, *Phys Rev B* **73** (2006) 184117.
- [218] M. Rosenberg, P. Nicolau, R. Manaila, P. Pausescu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24** (1963) 1419-1434.
- [219] I. Thaheem, D.W. Joh, T. Noh, K.T. Lee, *Int J Hydrogen Energy* **44** (2019) 4293–4303.
- [220] S.E. Dorris, T.O. Mason, *Journal of the American Ceramic Society* **71** (1988) 379–385.
- [221] P. Stallanga, *Advanced Materials* **23** (2011) 3356–3362.
- [222] E. Zanchi, A.G. Sabato, S. Molin, G. Cempura, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, *Mater Lett* **286** (2021) 129229.
- [223] S. Hu, W. Li, H. Finklea, X. Liu, *Adv Colloid Interface Sci* **276** (2020) 102102.
- [224] E.G. Kalinina, E.Yu. Pikalova, *Russian Chemical Reviews* **88** (2019) 1179–1219.
- [225] E.Y. Pikalova, E.G. Kalinina, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **116** (2019) 109440.
- [226] J. Ma, W. Cheng, *Mater Lett* **56** (2002) 721–727.
- [227] D.J. Pochapski, C. Carvalho Dos Santos, G.W. Leite, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *Langmuir* **37** (2021) 13379–13389.
- [228] M. Onimisi, J. Ikyumbur, S. Abdu, E. Hembra, *Physical Science International Journal* **11** (2016) 1–8.
- [229] V.V. Shcherbakov, Y.M. Artemkina, I.A. Akimova, I.M. Artemkina, *Materials* **14** (2021) 5617.
- [230] B. Ferrari, R. Moreno, *Mater Lett* **28** (1996) 353–355.
- [231] M. Bobruk, S. Molin, M. Chen, T. Brylewski, P. V. Hendriksen, *Mater Lett* **213** (2018) 394–398.
- [232] J. Dąbek, R. Gaweł, M. Pyzalski, T. Brylewski, *Crystals* **13** (2023) 862.
- [233] M.G.C. Cox, B. Mcenaney, V.D. Scott, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **26** (1972) 839–851.
- [234] Z. Sun, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu, *Surf Coat Technol* **323** (2017) 49–57.
- [235] Z. Sun, R. Wang, A.Y. Nikiforov, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu, *J Power Sources* **378** (2018) 125–133.
- [236] M.J. Reddy, B. Kamecki, B. Talic, E. Zanchi, F. Smeacetto, J.S. Hardy, J.P. Choi, Ł. Mazur, R. Vaßen, S.N. Basu, T. Brylewski, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, *J Power Sources* **568** (2023) 232831.
- [237] J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, J. Raharjo, *Ceram Int* **43** (2017) 7641–7646.
- [238] H. Ling, A. Petic, *ECS Proceedings Volumes* **2005–07** (2005) 1866–1873.
- [239] R.L. Farrow, P.L. Mattern, A.S. Nagelberg, *Appl Phys Lett* **36** (1980) 212–214.
- [240] N. Madern, J. Monnier, R. Baddour-Hadjean, A. Steckmeyer, J.-M. Joubert, *Corros Sci* **132** (2018) 223–233.
- [241] J. Mougin, T. Le Bihan, G. Lucazeau, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62** (2001) 553–563.
- [242] T. Van Everbroeck, R.-G. Ciocarlan, W. Van Hoey, M. Mertens, P. Cool, *Catalysts* **10** (2020) 1344.
- [243] H.D. Lutz, B. Müller, H.J. Steiner, *J Solid State Chem* **90** (1991) 54–60.
- [244] B.D. Hosterman, *Rozprawa doktorska pt. Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides*, University of Nevada, Las Vegas (2011).

- [245] J. Kaur, A. Khanna, R. Kumar, R. Chandra, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **33** (2022) 16154–16166.
- [246] B. Jiang, L. Li, Q. Zhang, J. Ma, H. Zhang, K. Yu, Z. Bian, X. Zhang, X. Ma, D. Tang, *J Mater Chem A Mater* **9** (2021) 13008–13018.
- [247] C.C. Wang, K. O'Donnell, L. Jian, S.P. Jiang, *J Electrochem Soc* **162** (2015) F507.
- [248] B. Wei, K. Chen, L. Zhao, Z. Lü, S. Ping Jiang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015) 1601–1609.
- [249] L. Zhou, J.H. Mason, W. Li, X. Liu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **134** (2020) 110320.
- [250] L. Pillatsch, F. Östlund, J. Michler, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **65** (2019) 1–19.
- [251] F. Hong, B. Yue, N. Hirao, Z. Liu, B. Chen, *Sci Rep* **7** (2017) 44078.