

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA CHEMICZNA
DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Leszek Przemysław Ajdys

**Formowanie cienkich warstw spinelowych na elementach
stalowych do zastosowań w stosach stałotlenkowych ogniw
paliwowych (SOFC)**

Promotor

dr hab. inż. Paulina Wiecińska, prof. uczelni

Promotor pomocniczy

dr inż. Agnieszka Żurawska

WARSZAWA 2024

Doktorat został zrealizowany w ramach III edycji programu Doktorat Wdrożeniowy, finansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Wykorzystana w badaniach technologia stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych oraz infrastruktura badawcza, w tym stanowiska pomiarowe są efektem wieloletniego rozwoju w ramach realizacji prac statutowych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym.

Badania wykorzystujące tlenek manganowo-miedziowy domieszkowany żelazem, sfinansowane zostały ze środków Narodowego Centrum Nauki w projekcie pt. „Nowe materiały na warstwy ochronne dla stalowych interkonektorów tlenkowych ogniw” w ramach umowy nr UMO - 2017/26/M/ST8/00438.

Badania elektrochemiczne stosu ogniw stałotlenkowych oraz charakterystyka pracy ogniw SOC zostały zrealizowane w ramach pracy statutowej Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego pt. „Rozwój odwracalnych ogniw stałotlenkowych (SOC) według technologii Instytutu Energetyki dla potrzeb układów *power-to-X*”, o nr. CPE-STAT.400.001.2022.

Dziękuję mojej Promotor Pani **dr hab. inż. Paulinie Wiecińskiej, profesor uczelni**, za opiekę nad realizacją niniejszej pracy, okazane wsparcie, cenne wskazówki oraz poświęcony czas.

Dziękuję Pani **dr inż. Agnieszce Żurawskiej** za opiekę oraz pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Szczególne podziękowania kieruję do Pana **dr. hab. Yevgeniya Naumovicha, profesora instytutu** za opiekę merytoryczną, niezliczone dyskusje, pomoc w planowaniu badań oraz unikalną okazję do zdobywania wiedzy.

Dziękuję Panu **prof. dr. hab. inż. Mikołajowi Szafranowi** za ukazanie piękna nauki, przekazaną wiedzę, podejście w rozwiązywaniu problemów oraz pomoc w znalezieniu ścieżki rozwoju naukowego.

Dziękuję **Dyrekcji Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego** za możliwość zrealizowania Doktoratu w ramach III edycji programu Doktorat Wdrożeniowy.

Dziękuję **Kierownictwu Zakładu Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych (CPE), Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego** za stworzenie warunków realizacji badań oraz oferowane wsparcie.

Dziękuję **Pracownikom Zakładu CPE**. Szczególne podziękowania kieruję do: **prof. dr. hab. inż. Jakuba Kupeckiego, dr. inż. Marka Skrzypkiewicza, mgr inż. Magdaleny Kosiorek, dr inż. Anny Niemczyk, mgr. inż. Piotra Ostrowskiego, dr. inż. Krystiana Machaja, mgr inż. Moniki Łazor, mgr. inż. Stanisława Jagielskiego, mgr. inż. Michała Wierzbickiego, dr. inż. Marcina Blesznowskiego oraz mgr. inż. Macieja Bąkały** za nieocenioną pomoc w realizacji badań, okazane wsparcie, miłą atmosferę pracy oraz możliwość nauki.

Dziękuję całemu **Zespołowi Ceramiki Zaawansowanej** z Katedry Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego PW za otwartość, gotowość do pomocy oraz miłą atmosferę podczas realizacji badań.

Dziękuję również **Rodzinie i Przyjaciółom**, szczególnie **Żonie, Rodzicom** oraz **Rodzeństwu** za okazaną pomoc, wsparcie oraz optymizm.

Leszek Ajdys

Streszczenie

Transformacja energetyczna przyczynia się do rozwoju niskoemisyjnych sposobów wytwarzania energii oraz jej magazynowania. W tym kontekście coraz częściej zwraca się uwagę na technologie wodorowe, w tym ogniwa elektrochemiczne. W pracy omówiono stałotlenkowe ogniwa elektrochemiczne (SOC, z ang. *Solid Oxide Cell*), które w zależności od potrzeby mogą produkować energię elektryczną w reakcji elektrootleniania wodoru z tlenem z powietrza bądź magazynować energię elektryczną przekształcając ją w trwały nośnik jakim jest wodór, węglowodory czy amoniak. Technologie tego typu mogą przyczynić się do rozwoju OZE (odnawialnych źródeł energii) na masową skalę poprzez umożliwienie magazynowania bardzo dużych ilości energii w ww. związkach chemicznych.

Pojedyncze ogniwo SOC, pracujące w trybie ogniwa paliwowego, przy zasilaniu wodorem charakteryzuje się napięciem obwodu otwartego (OCV, z ang. *Open Circuit Voltage*) około 1,15-1,30 V, natomiast pod obciążeniem prądowym może pracować w przedziale od napięcia uzyskiwanego w OCV do 0,7 V. Pojedyncze ogniwo jest w stanie pracować przy obciążeniu poniżej 0,5 A/cm². Zatem w celu uzyskania urządzenia o wyższej mocy, ogniwa łączy się w stosy ogniw elektrochemicznych. Stosy to urządzenia składające się z ułożonych na sobie ogniw paliwowych połączonych elektrycznie w sposób szeregowy. Do ich budowy używa się uszczelek oddzielających strefę powietrzną od paliwowej oraz konstrukcyjnych elementów stalowych. W następnym kroku stosy ogniw elektrochemicznych można wykorzystywać do budowy układów klasy MW, pracujących w trybie ogniwa paliwowego (SOFC, z ang. *Solid Oxide Fuel Cell*), elektrolizera (SOE, z ang. *Solid Oxide Electrolyser*) lub naprzemiennie w obu trybach (rSOC, z ang. *reversible Solid Oxide Cell*).

Do prawidłowej i niezawodnej pracy stosów w temperaturze 700-800 °C potrzebne jest odpowiednie zabezpieczenie elementów stalowych – warstw ochronnych. Celem pracy doktorskiej było wprowadzenie modyfikacji w obszarze materiałów oraz metody wytwarzania ceramicznych powłok ochronnych gwarantujących długotrwałą oraz niezawodną pracę ogniw bez spadku ich wydajności. W tym celu opracowano zmodyfikowane warstwy ochronne na interkonektorach oraz separatorach tj. elementach stalowych znajdujących się w stosie w bezpośrednim kontakcie z ogniwami SOC. Finalnie opracowane rozwiązania skutkują zwiększeniem niezawodności pracy stosu stałotlenkowych ogniw SOC.

Badania obejmowały część naukową oraz typowo wdrożeniową. Część naukowa pracy dotyczyła doboru odpowiednich materiałów, zbadanie zawiesin używanych do formowania powłok ochronnych metodą elektroforezy (EPD z ang. *Electrophoretic Deposition*),

zaprojektowanie multimodalnych układów proszków, badań elektrofizycznych, mikrostrukturalnych oraz szeregu analiz materiałowych pozwalających w optymalny sposób otrzymać i scharakteryzować powłokę ochronną o wysokiej jakości, a co najważniejsze zrozumieć procesy zachodzące podczas formowania warstw ochronnych oraz ich eksploatacji w długotrwałych badaniach trwających min. 1000 h. Część wdrożeniowa dotyczyła zaprojektowania oraz zbudowania stanowiska do pokrywania pełnowymiarowych elementów stalowych używanych w stosie metodą EPD, następnie pokrycie interkonektorów oraz przetestowanie ich w prototypowym stosie ogni w elektrochemicznych opracowywanym w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym. Metoda EPD jest techniką znaną oraz skalowalną, używaną do pokrywania elementów o dużej powierzchni oraz skomplikowanym kształcie, jednak w literaturze nie jest to metoda powszechnie używana do nanoszenia powłok ochronnych na pełnowymiarowe elementy stosu ogni SOC.

W pracy przedstawiono wpływ procesu rozdrabniania oraz tworzenia multimodalnych mieszanin proszku $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ (MC11) na jakość formowanych warstw. Powłoki ochronne otrzymane z niemodyfikowanego proszku ceramicznego posiadały wyższą porowatość oraz niższą przewodność elektryczną w stosunku do proszków rozdrabnianych oraz mieszanin proszków. Ponadto, wykazano niższy stopień degradacji dla powłok ochronnych otrzymanych z proszków modyfikowanych w testach 1000 h niż w przypadku materiałów niemodyfikowanych, co jest ważnym czynnikiem wpływającym na niezawodną oraz bezawaryjną pracę stosów ogni SOC podczas ich eksploatacji.

Otrzymano również powłoki ochronne na pełnowymiarowych elementach stosu ogni SOC z wykorzystaniem metody EPD oraz przetestowano je w stosie opracowanym w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym.

Słowa kluczowe: powłoki ochronne, spinel manganowo-kobaltowy, osadzanie elektroforetyczne, stałotlenkowe ogniwo paliwowe – SOFC, elektrolizer stałotlenkowy SOEC, stos ogni SOC, ASR

Abstract

The energy transition is contributing to the development of low-carbon ways of generating energy and storing it. In this context, hydrogen technologies, including electrochemical cells, are increasingly receiving attention. This doctoral dissertation discusses solid oxide electrochemical cells (SOC, Solid Oxide Cell), which, depending on the need, can either produce electricity through the electro-oxidation reaction of hydrogen with oxygen from the air or store electricity by converting it into a stable carrier, such as hydrogen, hydrocarbons or ammonia. Technologies of this type can contribute to the development of RES (Renewable Energy Sources) on a massive scale by enabling the storage of very large amounts of energy in the above-mentioned chemical compounds.

A single SOC cell, operating in fuel cell mode, when powered by hydrogen has an open circuit voltage (OCV) of about 1.15-1.30 V, while under current load it can operate between OCV and 0.7 V. A single cell is capable of operating under a load of less than about 0.5 A/cm². Thus, in order to obtain a higher power device, cells are assembled into electrochemical cell stacks. Stacks are devices that consist of stacked fuel cells electrically connected in series. They are constructed using seals and structural steel components that separate the air and fuel zones. In the next step, electrochemical cell stacks can be used to build MW-class systems, operating at fuel cell mode (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), electrolyzer (SOE, Solid Oxide Electrolyser) or alternately in both modes (rSOC, reversible Solid Oxide Cell).

For proper and reliable operation of stacks at 700-800 °C, adequate protection of steel elements - protective layers - is required. The aim of the dissertation was to increase the reliability of the operation of a stack of solid oxide electrochemical cells by introducing modifications in the area of materials and the method of manufacturing ceramic protective coatings that guarantee long-term, failure-free operation of the cells without a decrease in their performance. To this end, modified protective coatings were developed on interconnectors, i.e. steel elements in the stack in direct contact with SOC cells.

The research included a scientific part and a typical implementation part. The scientific part of the work involved the selection of suitable materials, the study of slurries used for the formation of protective coatings by electrophoretic deposition (EPD), the design of multimodal powder systems, electrophysical, microstructural studies, and a series of material analyses to optimally obtain and characterize a high-quality protective coating, and, most importantly, to understand the processes occurring during the formation of protective layers and their operation in long-term studies lasting minimum 1000 h. The implementation part involved designing and

building a station for coverage of full-size steel elements used in the stack using the EPD method, then covering interconnectors and testing them in a prototype electrochemical cell stack being developed at the Institute of Power Engineering - National Research Institute. The EPD method is a well-known and scalable technique used to coat large area and complex shaped components, but in the literature it is not a commonly used method in fabrication protective coatings to full-sized SOC cell stack components.

This doctoral dissertation presents the effect of the grinding process and the formation of multimodal mixtures of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ (MC11) powder on the quality of the formed layers. Protective coatings obtained from unmodified ceramic powder had higher porosity and lower electrical conductivity compared to grinded powders and powder mixtures. In addition, a lower degradation rate was demonstrated for protective coatings obtained from modified powders in 1000 h tests than for unmodified materials, which is an important factor for the reliable and trouble-free operation of SOC cell stacks during their operation.

Protective coatings were also obtained on full-size SOC stack elements using the EPD method and tested in a stack developed at the Institute of Power Engineering - National Research Institute.

Keywords: protective coating, manganese-cobalt spinel, electrophoretic deposition, solid oxide fuel cell – SOFC, solid oxide electrolyzer cell (SOEC), SOC stack, ASR

Wykaz skrótów

ASR – Area Specific Resistance – powierzchniowa oporność właściwa

CM2 – spinel miedziowo – manganowy CuMn_2O_4

CMF – spinel miedziowo – manganowo – żelazowy $\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$

CTO – Coefficient of Thermal Expansion – współczynnik rozszerzalności termicznej

DLS – Dynamic Light Scattering – dynamiczne rozpraszanie światła

DME – Eter dimetylowy

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa

DTA – Różnicowa Analiza termiczna

EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy – energorozdzielcza spektroskopia rentgenowska

EPD – Electrophoretic deposition – osadzanie elektroforetyczne

FIB – Focus Ion Beam – skaningowa mikroskopia jonowa

IT-SOC – Intermediate Temperature-Solid Oxide Cells – średnitemperaturowe ogniwo stałotlenkowe

LSCF – $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,97}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$

LSM – $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_{0,95}\text{MnO}_3$

MC11 – spinel manganowo – kobaltowy $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$

MC12 – spinel manganowo – kobaltowy MnCo_2O_4

MCO – Manganse-cobalt oxides – spinel manganowo-kobaltowy

OCV – Open Circuit Voltage – napięcie obwodu otwartego

OZE – odnawialne źródła energii

P2G – Power-to-Gas – konwersja energii elektrycznej do nośnika energii w postaci gazowej

P2L – Power-to-Liquid – konwersja energii elektrycznej do nośnika energii w postaci ciekłej

P2X – Power-to-X – konwersja energii elektrycznej do nośnika energii w postaci X

SEM – Scanning Electron Microscope/Microscopy – skaningowy mikroskop elektronowy/skaningowa mikroskopia elektronowa

SOC – Solid Oxide Cell – ogniwo stałotlenkowe

SOE – Solid Oxide Electrolyzer– stałotlenkowy elektrolizer

SOEC – Solid Oxide Electrolysis Cell – stałotlenkowe ogniwo do elektrolizy

SOFC – Solid Oxide Fuel Cell – stałotlenkowe ogniwo paliwowe

TG – analiza termograwimetryczna

YSZ – Yttria-Stabilized Zirconia - tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru

XRD – X-Ray Diffraction – dyfrakcja rentgenowska

Wykaz symboli

w – masa osadzonych cząstek

C – stężenie masowe cząstek

ε_0 – przenikalność elektryczna próżni

ε_r – względna przenikalność rozpuszczalnika

ξ – potencjał zeta

η – lepkość dynamiczna rozpuszczalnika

E – potencjał

L – odległość między elektrodami

t – czas prowadzenia procesu osadzania

r_A – promień ziarna głównego

r_B – promień ziarna wbudowanego

α – wartość przewodności elektrycznej

s – wartość rozszerzalności termicznej

Spis treści

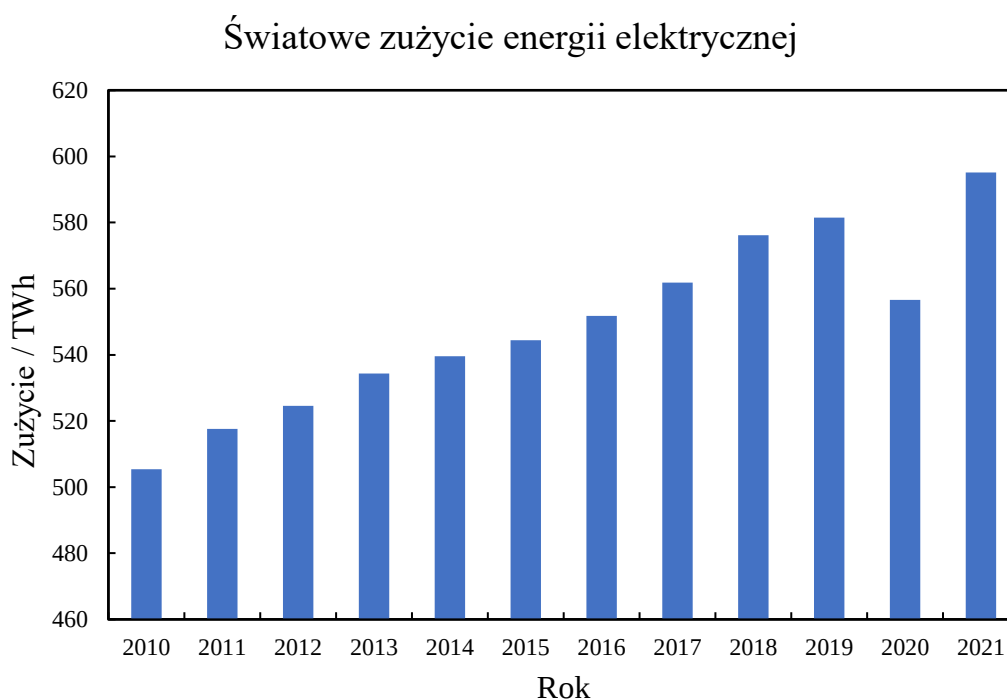
Streszczenie	7
Abstract	9
Wykaz skrótów.....	11
Wykaz symboli.....	12
1. Wprowadzenie.....	17
2. Część literaturowa	21
2.1. Technologie wodorowe	21
2.2. Rozwój technologii ogniw paliwowych na świecie	24
2.3. Rozwój technologii ogniw paliwowych w Polsce.....	25
2.4. Ogniw paliwowe oraz ich klasyfikacja.....	26
2.5. Mechanizm działania ogniw paliwowych typu SOFC	27
2.6. Stosy stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych.....	31
2.7. Podłoże stalowe – interkonektory SOC	32
2.7.1. Korozja tlenowa.....	34
2.7.2. Korozja wodorowa w środowisku pary wodnej	35
2.8. Warstwy ochronne stalowych elementów stosów stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych	36
2.8.1. Właściwości warstw ochronnych	38
2.8.2. Materiały stosowane jako warstwy ochronne.....	40
2.8.2.1. Wpływ wielkości cząstek proszku ceramicznego.....	44
2.8.3. Sposoby wytwarzania cienkich warstw ceramicznych.....	46
2.9. Metoda osadzania elektroforetycznego EPD	48
2.9.1. Stabilność zawiesin.....	51
2.9.1.1. Potencjał zeta	52
2.9.1.2. Wpływ pH.....	56
2.9.1.3. Wpływ dodatków organicznych i rozpuszczalników na stabilność zawiesin ..	56
3. Podsumowanie części literaturowej	60
4. Cel oraz tezy pracy	62
5. Część doświadczalna.....	63
5.1. Materiały stosowane w badaniach	64
5.1.1. Proszki ceramiczne	64
5.1.2. Rozpuszczalniki.....	66

5.1.3.	Podłoże stalowe	67
5.1.4.	Pozostałe odczynniki chemiczne	68
5.2.	Metodologia	69
5.2.1.	Charakterystyka proszków ceramicznych	69
5.2.1.1.	Badania gęstości proszków	69
5.2.1.2.	Badania wielkości cząstek.....	69
5.2.2.	Badania potencjału zeta	70
5.2.3.	Badania wpływu dodatków organicznych na stabilność zawiesin	70
5.2.4.	Rozdrabnianie proszków ceramicznych	71
5.2.5.	Przygotowanie podłoża stalowego	72
5.2.6.	Elektroforetyczne osadzanie (EPD).....	72
5.2.7.	<i>Roll-painting</i> , malowanie wałkiem.....	75
5.2.8.	Spiekanie warstw ochronnych	75
5.2.9.	Badania powierzchniowej oporności właściwej (ASR)	76
5.2.10.	Charakterystyka badanych materiałów	79
5.2.10.1.	Analiza termograwimetryczna	79
5.2.10.2.	Analiza składu fazowego przy użyciu techniki XRD	80
5.2.10.3.	Analiza mikrostruktury przy użyciu technik FIB/SEM/EDS.....	80
5.2.11.	Testy w stosach ogniwo elektrochemicznych.....	81
5.3.	Wyniki badań oraz dyskusja	83
5.3.1.	Badania gęstości proszków	83
5.3.2.	Badania wielkości cząstek	83
5.3.3.	Układy multimodalne	89
5.3.4.	Badania stabilności zawiesin oraz przewodności elektrycznej	93
5.3.5.	Charakterystyka podłoża stalowego	99
5.3.6.	Analiza termograwimetryczna proszków MC11	102
5.3.7.	Analiza fazowa metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)	104
5.3.8.	Mikrostruktura materiałów w stanie surowym	109
5.3.9.	Mikrostruktura spieczonych warstw ochronnych	113
5.3.10.	Badania powierzchniowej oporności właściwej (ASR)	141
5.3.11.	Porównanie metod formowania warstw ochronnych technikami EPD oraz <i>roll-painting</i>	147
5.3.12.	Skalowanie procesu	151
5.3.13.	Wdrożenie – testy w stosie ogniwo elektrochemicznych	153
5.4.	Podsumowanie	156

6. Wnioski	160
Spis rysunków	163
Spis tabel	169
Bibliografia.....	171

1. Wprowadzenie

Obecnie dużo uwagi poświęca się zmianom klimatycznym zachodzącym na Ziemi oraz podejmuje się kroki zmierzające do ich niwelowania. Ocieplenie klimatu, emisja dwutlenku węgla, dziura ozonowa, transformacja energetyczna to hasła, które większość osób zna lub o których słyszała. Ponadto pojawiają się pojęcia dotyczące dekarbonizacji przemysłu, zielonej energii, niskoemisyjnych źródeł wytwarzania energii, a wszystko ma miejsce w cieniu stale rosnącego światowego zapotrzebowania na energię elektryczną (rysunek 1).



Rysunek 1. Zużycie energii elektrycznej na świecie w TWh [1].

Kreuje się zatem potrzeba wytwarzania coraz większej ilości energii elektrycznej w procesach nie obciążających środowiska. Problem ten jest dodatkowo złożony, ponieważ żyjemy w czasach transformacji energetycznej ukierunkowanej na rezygnację z paliw nieodnawialnych i tym samym emisji gazów cieplarnianych. Fakt ten jeszcze bardziej motywuje naukowców z całego świata do pracy nad zagadnieniami mogącymi przyczynić się do rozwoju niskoemisyjnych sposobów wytwarzania energii, a tym samym uniknięcia kryzysu energetycznego. W odpowiedzi na powyższe problemy pojawia się wodór jako efektywny nośnik energii, stanowiący jeden z filarów transformacji energetycznej. W pracy zostanie przedstawiona technologia stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych (SOC, z ang *Solid*

Oxide Cell), pozwalających wytwarzać energię elektryczną w sposób nieobciążający środowiska. Ogniwa elektrochemiczne to urządzenia, które w zależności od potrzeb mogą pracować w dwóch trybach: w trybie ogniwa paliwowego (SOFC, z ang. *Solid Oxide Fuel Cell*), (produkcja energii elektrycznej i ciepła) lub elektrolizera (SOE, z ang. *Solid Oxide Electrolyser*) (konwersja energii elektrycznej do energii w postaci nośnika chemicznego, paliwa, np. wodoru). Typowe ogniwo paliwowe pozwala w kontrolowany sposób prowadzić reakcję tlenu z wodorem, uzyskując w ten sposób energię elektryczną oraz ciepło (układ kogeneracyjny). Zbudowane jest z elektrody powietrznej, elektrolitu oraz elektrody paliwowej. Pojedyncze ogniwo cechuje się stosunkowo niską mocą, a jego typowe napięcie pracy wynosi ok. 0,8 V [2]. W celu uzyskania prądu o wyższym napięciu, ogniwa SOC (ang. *Solid Oxide Cell* – ogniwo stałotlenkowe) muszą być łączone w stosy stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych. Są to układy, które składają się z wielu elementów: ogniw, interkonektorów, uszczelnień, separatorów oraz innych elementów stalowych wykonanych ze stali wysokochromowej [3][4]. Stosy zapewniają przepływ prądu elektrycznego przez kolejne ogniwa oraz dopływ reagentów gazowych i odprowadzenie gazowych produktów reakcji. Wyzwaniem dla elementów stalowych są warunki pracy stosu ogniw, temperatura powyżej 600 °C, środowisko utleniające oraz redukujące. Z tego względu produkcja stosów SOC wymaga używania elementów konstrukcyjnych z wysokochromowej stali ferrytycznej, które muszą być zabezpieczone przed utlenianiem oraz parowaniem lotnych związków chromu. Niezbędny poziom ochrony można osiągnąć poprzez zastosowanie dedykowanych warstw ceramicznych. Jakość tych warstw jest jednym z kluczowych parametrów zapewniających niską degradację (spadek parametrów elektrycznych w czasie) stosu ogniw oraz jego bezawaryjną eksploatację. Powłoki ochronne dedykowane do zastosowań w stosach SOC to materiały ceramiczne z grupy związków o strukturze spineli $(AB)_3O_4$ (np. $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$). Posiadają one szereg właściwości, takich jak: odpowiedni współczynnik rozszerzalności cieplnej, niska oporność właściwa, wysoka przewodność elektryczna oraz właściwości barierowe dla migrującego chromu.

Układy z ogniwami SOC pracują w stosunkowo wysokich temperaturach rzędu 650 – 800 °C [5][9][5]. Stal dedykowana do pracy w takich temperaturach to stal żaroodporna, która w swoim składzie zawiera znaczny udział chromu. Pod wpływem wysokiej temperatury chrom migruje na powierzchnię, skąd uwalnia się w postaci lotnych związków chromu ($CrO_2(OH)_2$) [6]. Są to związki trujące dla ogniwa, które w kontakcie z elektrodą powietrzną przyspieszają jej delaminację, a w konsekwencji obniżają wydajność oraz czas pracy stosu [7][6]. Zatem ważne jest, aby powierzchnie stalowe przylegające bezpośrednio do elektrody

powietrznej oraz manifoldów wlotowych stosu były oddzielone ceramicznymi warstwami ochronnymi, które zapobiegają migracji chromu. Wówczas ogniwa stałotlenkowe mogą pracować wydajnie przez długi okres czasu bez znacznej utraty sprawności [8]. Kolejnym negatywnym zjawiskiem uwalniania się chromu ze stali jest jej przyspieszona korozja, w wyniku której skraca się czas eksploatacji niezabezpieczonego elementu stalowego. Zatem warstwy ochronne poza funkcją zabezpieczenia elektrody powietrznej ogniwa, pełnią również funkcję antykorozyjną pokrytego elementu przed szybkim jego zużyciem.

Należy zauważyć, że najważniejszy element strukturalny stosu – interkonektor, ma złożoną geometrię. Wpływa to bezpośrednio na wybór metody formowania warstw ochronnych. Istnieje kilka technologii nanoszenia warstw ceramicznych na tego typu elementy, które mogą zapewnić wymaganą jakość ochrony. Należą do nich m.in.: natryskiwanie, malowanie, osadzanie PVD (z ang. *Physical vapor Deposition*) oraz osadzanie elektroforetyczne (EPD, z ang. *Electrophoretic Deposition*). Produkcja stosów wymaga wysokiej jakości i niskich kosztów wytwarzania poszczególnych komponentów, a z tego punktu widzenia EPD wygląda bardzo obiecująco. Obecnie, wiele grup naukowych, które prowadzą badania dotyczące warstw ochronnych używanych w stosach ogniw SOC wykorzystuje do ich wytwarzania technikę EPD. Zespoły te pracują jednak z prostym układem formując warstwy ochronne na małym obszarze i nieskomplikowanej powierzchni. W takich przypadkach niezbędna jakość warstw może być osiągnięta stosunkowo łatwo. Wdrożenie techniki EPD na pełnowymiarowych elementach stosu jest dużo bardziej złożonym zagadnieniem, ale istotnym krokiem dla zapewnienia długoterminowej eksploatacji stosów ze stałotlenkowymi ogniwami elektrochemicznymi rozwijanych według technologii Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego.

W celu zwrócenia uwagi na aktualność prowadzonych badań, w pracy zostały omówione główne zagadnienia dotyczące planów rozwoju technologii wodorowych w Polsce na tle Europy. Przedstawiono podstawy budowy oraz działania ogniw elektrochemicznych na przykładzie stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych typu SOC, przechodząc w kolejnych paragrafach do omówienia warstw ochronnych, w tym: ich roli w stosach SOC, materiałów używanych do tego typu zastosowań oraz sposobów ich formowania, ze szczególnym naciskiem na pokrywanie elementów stalowych metodą elektroforetycznego osadzania. Prowadzone badania podzielono na dwie zasadnicze części: naukową oraz wdrożeniową. Część naukowa dotyczy przede wszystkim zagadnień związanych z charakterystyką użytych materiałów oraz optymalizacją procesu EPD. W ramach tej części omówiono stabilność używanych zawieszin, biorąc pod uwagę parametry takie jak: wpływ pH, użyte rozpuszczalniki oraz dobór wielkości proszków ceramicznych na jakość formowanych warstw [9]. W kolejnej

części rozprawy doktorskiej znajdują się m.in. wyniki badań mikrostrukturalnych otrzymanych warstw ceramicznych, krótko oraz długoterminowe badania elektrofizyczne ASR (ang. *area specific resistance*) przeprowadzone w warunkach pracy stosu. Prace eksperymentalne kończy wykonana analiza *post-mortem*. Część wdrożeniowa zawiera implementację otrzymanych wyników na pełnowymiarowych elementach stosu, wykorzystując elektroforetyczne osadzanie cienkich warstw. W ramach tych prac zaprojektowano oraz zbudowano stanowisko do selektywnego nanoszenia warstw ochronnych. Finalnie naniesiono powłoki na pełnowymiarowe stalowe komponenty stosu i przetestowano je w stosach opracowywanych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym, które w kolejnym etapie poddano analizie *post-mortem*. Wyniki tych prac zostały przedstawione w sposób selektywny dający możliwość weryfikacji przeprowadzonych prac jednocześnie z zachowaniem tajemnicy przedsiębiorstwa. Pracę doktorską kończy podsumowanie oraz wnioski z przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników.

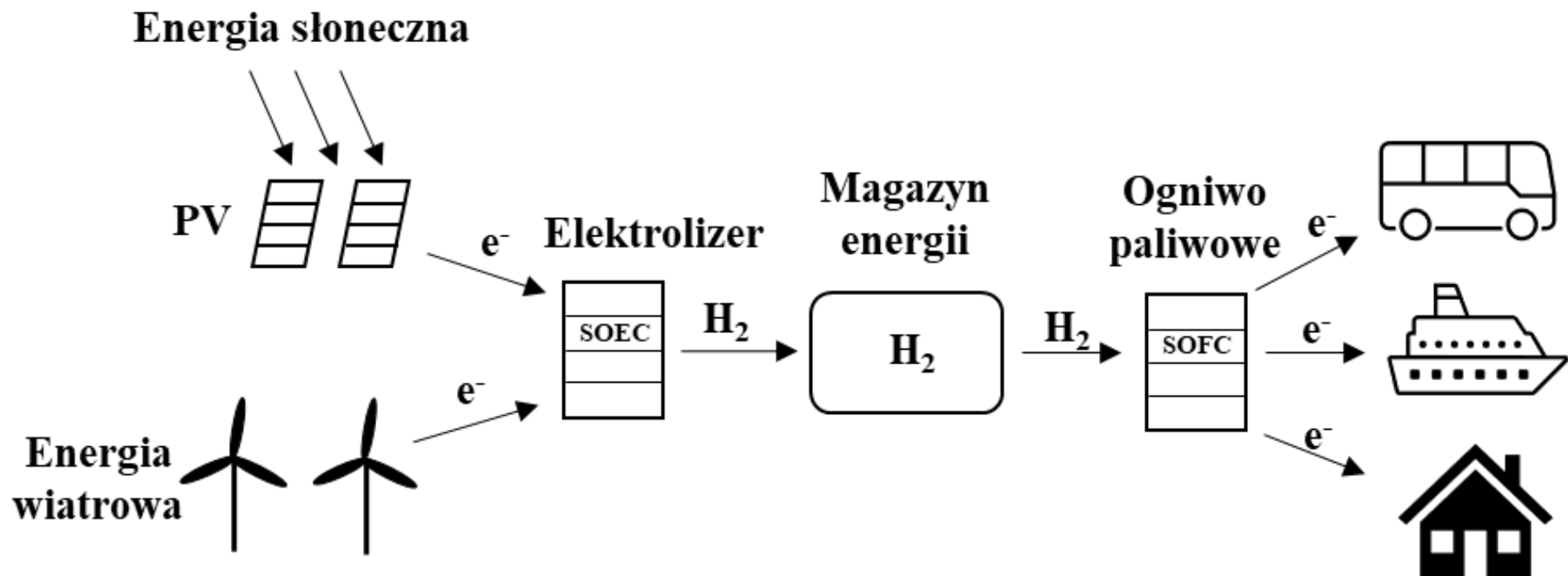
Podsumowując, Europa ma nowe wyzwania dotyczące produkcji energii, jej magazynowania oraz materiały mogące sprostać tym wymaganiom. Jednak, aby takie rozwiązania realnie można było wdrażać, potrzebne są projekty naukowo-badawcze oraz programy wdrożeniowe. Coraz większą uwagę w Polsce oraz na świecie zwracają technologie wodorowe, w tym te oparte na stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych. Wprowadzane zmiany oraz wyznaczane kierunki rozwoju w Unii Europejskiej określa m. in. Europejski Zielony Ład. Zakłada on, że do roku 2035 emisja gazów cieplarnianych netto spadnie o 55%, a do roku 2050 o 100% w stosunku do roku 1990. W Polsce został przyjęty Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030 [10], w którym to wodór stanie się jednym z wiodących nośników energetycznych w naszym kraju. Została również przyjęta „Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do roku 2040”. Podane programy wskazują, że wodór jako paliwo, między innymi w technologii stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych, staje się ważnym obszarem rozwoju. Z tego względu temat dotyczący tak aktualnych zagadnień, realizowany w formie doktoratu wdrożeniowego [11], ma realnie duży potencjał naukowy oraz aplikacyjny.

2. Część literaturowa

2.1. Technologie wodorowe

Technologiami wodorowymi nazywamy szeroką grupę procesów, m.in. przetwarzanie energii na wodór czy magazynowanie energii [12]. Wodór jako nośnik energetyczny uważany jest za rozwiązanie prowadzące do zaspokojenia przyszłych potrzeb energetycznych [13]. Obecnie do wytwarzania wodoru wykorzystuje się różnego rodzaju procesy, takie jak: reforming parowy gazu ziemnego, elektroliza, piroliza termiczna węglowodorów czy katalityczne odwodornienie węglowodorów kopalnych [14]. Aby transformacja energetyczna miała sens, potrzebny jest rozwój gospodarki niskoemisyjnej opartej na odnawialnych źródłach energii [15]. Jednym z głównych filarów technologii wodorowych są ogniwa elektrochemiczne, a także możliwości jakie ze sobą niosą, m.in. przetwarzanie wodoru na energię elektryczną oraz ciepłą lub produkcję tzw. „zielonego” wodoru [16]. Kolor wodoru sklasyfikowany jest według źródeł energii z jakich jest wytwarzany [17]. Główny podział wyróżnia kolor niebieski dla wodoru produkowanego z gazu ziemnego lub biomasy w procesie parowego reformingu metanu [18], turkusowy otrzymywany jest w procesie pirolizy metanu [19], szary produkowany z paliw kopalnych [20], natomiast fioletowy w procesie elektrolizy, do której prąd wytworzony jest w elektrowni jądrowej [21]. Zielonym kolorem określa się wodór wytworzony w procesie elektrolizy, do której energia została dostarczona ze źródeł odnawialnych [22]. To właśnie zielony wodór jest obecnie najbardziej pożądanym rodzajem paliwa. Elektroliza jest procesem, dla którego nakłady energetyczne mogą być częściowo lub całkowicie pokrywane ze źródeł odpadowych [23]. Taka sytuacja ma miejsce, kiedy dysponujemy nadwyżką energii odnawialnej, możemy tę energię w całości wykorzystać do produkcji niskoemisyjnego, a nawet zero-emisyjnego zielonego wodoru. Analogiczna sytuacja dotyczy ciepła technologicznego, które może zostać wykorzystane w elektrolizie. Z uwagi na fakt, że elektroliza jest procesem endotermicznym, do jej zajścia wymagane jest dostarczanie energii częściowo w postaci ciepła [24]. Na świecie, w tym również w Polsce, coraz bardziej popularne stają się odnawialne źródła energii (OZE), takie jak: panele słoneczne oraz farmy wiatrowe czyli technologie, które produkują energię elektryczną w zależności od warunków atmosferycznych, a nie od jej zapotrzebowania [25]. W takim przypadku panele fotowoltaiczne produkują energię elektryczną w zależności od pory dnia, a farmy wiatrowe tylko wtedy, kiedy wieje wiatr [26]. Wyprodukowana w ten sposób energia nie zawsze może zostać zużyta lub odebrana przez sieć elektroenergetyczną. W takim przypadku konieczne jest efektywne

magazynowanie wyprodukowanej energii, wykorzystując w ten sposób całą wyprodukowaną energię z OZE, a nie tylko jej część [27]. Energię elektryczną można magazynować na kilka sposobów: ładowanie akumulatorów, magazynowanie w sieci energetycznej, wykorzystanie systemów *power-to-gas* (P2G) [28] oraz *power-to-liquid* (P2L) [29]. Jednakże magazynowanie energii np. w bateriach lub w sieci elektroenergetycznej nie jest najbardziej efektywną metodą magazynowania w długim okresie czasu. Wspomniane systemy P2G oraz P2L pozwalają na przechowywanie energii elektrycznej w postaci energii chemicznej poprzez jej konwersję do paliwa np. wodoru, amoniaku czy węglowodorów [30]. Energia zmagazynowana w ten sposób może zostać zużyta w różnego rodzaju urządzeniach również z wykorzystaniem stosów z ogniwami elektrochemicznymi do wytworzenia energii elektrycznej. W takim przypadku powstaje złożony układ P2G2P *power-to-gas-to-power*, mogący pracować w oparciu o stałotlenkowe ogniwa elektrochemiczne. Zaletą ogniw jest fakt, że, w zależności od realizowanego etapu, mogą pracować zarówno w trybie elektrolizera produkując przykładowo zielony wodór z nadwyżek energetycznych z OZE bądź w trybie ogniwa paliwowego jako wydajny generator energii elektrycznej i ciepła [31]. Ideę tego typu systemu przedstawiono na rysunku 2 [32]. W Polsce w 2022 roku zbudowano pierwszą tego typu instalację w ramach projektu *Hydrogin* na terenie elektrociepłowni Elbląg. Powstała ona na bazie stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych, a co wyjątkowo istotne, tą konkretną instalację wodorową zintegrowano z blokiem biomasowym BB20p wspomnianego obiektu, co czyni ją pierwszą tego typu instalacją na świecie [33]. Projekt realizowało Centrum Badawczo-Rozwojowe im. Faradaya z Grupy Energa z Instytutem Maszyn Przepływowych, a Instytut Energetyki – Państwowy Instytut Badawczy dostarczył kompletną instalację, na bazie własnej technologii [34]. Kolejna tego typu instalacja wykorzystująca ogniwa stałotlenkowe do produkcji wodoru powstała w Jaśle w ramach projektu *Vetni* (Działanie 1.1 „Projekty B+R przedsiębiorstw”, Poddziałanie 1.1.1 „Badania przemysłowe i prace rozwojowe realizowane przez przedsiębiorstwa” (Szybka ścieżka, konkurs 1/1.1.1/2021)); prace zostały zrealizowane przez: Grupę ORLEN [35].



Rysunek 2. Schemat magazynowania energii wytworzonej z OZE oraz jej możliwe użycie (P2G2P), (PV, ang. photovoltaic - fotowoltaika, e^- - energia elektryczna).

Technologie wodorowe mogą stać się ważną częścią transformacji energetycznej, oferując dostarczanie energii elektrycznej w krótkim czasie oraz jej efektywne magazynowanie [36], rozwiązując przy tym problemy ekonomiczne, ekologiczne oraz odpowiedzialność społeczną transformacji energetycznej [37].

2.2. Rozwój technologii ogniw paliwowych na świecie

Unia Europejska promuje obecnie rozwój technologii wodorowych, wykorzystując wodór jako nośnik energetyczny mający odegrać kluczową rolę w głównych sektorach gospodarczych (transport, wytwarzanie energii, przemysł, rolnictwo oraz rafinerie) [38]. Wśród rozwiązań ujęte są technologie oparte o stałotlenkowe ogniwa paliwowe. Obecnie na świecie pracują instalacje z ogniwami paliwowymi o różnej mocy, sięgające nawet do kilku MW [39]. Jednostki zajmujące się dostarczaniem technologii ogniw to m.in.: Bloom Energy (USA), Panasonic Industry (Japonia), Elcogen (Estonia), ENEA (Włochy), IKTS (Niemcy), Toyota (Japonia), Sunfire (Niemcy), CERES (Wielka Brytania), SolydEra (Włochy). Rada Unii Europejskiej przyjęła dokument regulujący transformację energetyczną regionu - Europejski Zielony Ład (Green Deal) zakładający neutralność klimatyczną kontynentu do roku 2050 realizowaną przez zerową emisję gazów cieplarnianych netto w stosunku do roku 1990 [40]. Transformacja energetyczna skierowana jest na rezygnację z nieodnawialnych źródeł energii na rzecz OZE oraz energetyki niskoemisyjnej. Dokument wskazuje na wykorzystanie technologii wodorowych, również tych z użyciem ogniw paliwowych, podając je jako technologie przełomowe dla przemysłu o komercyjnym znaczeniu. Transformacja energetyczna dotyczy pośrednio lub bezpośrednio wszystkich sektorów gospodarki kraju. Znaczącą rolę w najbliższym okresie będzie odgrywać energetyka wpisująca się w nowe wymagania, zatem największe szanse rozwoju posiada energetyka jądrowa oraz technologie wodorowe [41]. Państwa w Unii Europejskiej stoją przed ogromnym wyzwaniem gospodarczym oraz ekonomicznym ze względu na fakt, że obecnie w wielu krajach Unii Europejskiej główne źródło paliw do wytwarzania energii elektrycznej stanowią paliwa kopalne. Dzięki pracy naukowo-wdrożeniowej nad tego typu zagadnieniami, możliwe jest tworzenie szybkich ścieżek wdrożeniowych w obliczu planów, w których energetyka Europy oparta będzie w dużej mierze o odnawialne źródła energii [42].

2.3. Rozwój technologii ogniw paliwowych w Polsce

Polska jako Państwo członkowskie Unii Europejskiej w nawiązaniu do *Europejskiego Zielonego Ładu*, realizuje plan transformacji energetycznej. We współpracy naukowców, ekonomistów oraz prawników opracowała dokumenty regulujące strategię budowy niskoemisyjnej gospodarki wodorowej. Regulacje określające kierunki rozwoju dla Polski to: *Polska strategia wodorowa do roku 2030 z perspektywą do roku 2040* [43] oraz *Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030* [10]. Założenia przewidują rozwój oraz wdrażanie technologii wodorowych, w tym tych opartych na stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych. Poziom wdrożenia przyjętej strategii będzie określany przez niżej wymienione wskaźniki [44].

- Moc instalacji do produkcji niskoemisyjnego wodoru: 50 MW do 2025 r. i 2 GW do 2030 r.
- Liczba dolin wodorowych: co najmniej 5 (Obecnie w Polsce działa 7 dolin wodorowych: dolnośląska, mazowiecka, podkarpacka, śląsko-małopolska, pomorska, wielkopolska oraz zachodniopomorska [45]).
- Liczba będących w użyciu autobusów wodorowych: 100-250 szt. do 2025 r. i 800-1000 szt. do 2030 r. (Polska marka NESO BUS produkuje autobusy wodorowe [46]).
- Liczba stacji wodoru: min. 32 szt. do 2025 r. (Grupa Polsat Plus i Grupa ZE PAK uruchomiły we wrześniu 2023 r. pierwszą w Polsce ogólnodostępną stację tankowania wodoru dla samochodów i autobusów, Warszawa, ul. Tango [47]).
- Zawarcie Porozumienia na rzecz budowy gospodarki wodorowej (zawarte 14.10.2021 r.).
- Stworzenie Ekosystemu Innowacji Dolin Wodorowych.
- Utworzenie Centrum Technologii Wodorowych.

Realizowanie założonych wskaźników to dobry sygnał dla państw członkowskich Unii Europejskiej i właściwy kierunek rozwoju polskiej technologii stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych. Oprócz wcześniej wspomnianych projektów *Hydrogin* oraz *Vetni*, w Polsce realizowany jest projekt „Mikrokogeneracja H₂” grupy PGNiG SA [48] we współpracy z Instytutem Energetyki, co jest kolejnym krokiem w komercyjnym wdrażaniu mikrokogeneracyjnych układów SOFC. Projekty tego typu wskazują kierunek społeczeństwu oraz środowiskom naukowym, który prowadzi do rozwoju technologii wodorowych wpisujących się w nowy energetyczny ład. Polityka energetyczna Polski w obecnym okresie

jest niezwykle ważna, ponieważ związana jest z odpowiedzialnością za bezpieczeństwo energetyczne naszego kraju. Technologie wodorowe, w tym te oparte o ogniwa paliwowe razem z energetyką jądrową, mają duży potencjał w odegraniu znaczącej roli w nowym energetycznym łańdźcu. Instytut Energetyki jako dostawca technologii stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych wraz z Centrum Technologii Wodorowych (CTH2) [49] realizuje misję rozwoju technologii SOC ze względu na wykonywane projekty oraz współpracę międzynarodową na całym świecie. Członkowie zespołu uczestniczą nie tylko w projektach naukowych, ale również w pracach eksperckich administracji publicznej mających na celu przystosowanie prawnych aspektów rozwijania i wdrażania technologii wodorowych w Polsce.

2.4. Ogniwa paliwowe oraz ich klasyfikacja

Ogniwo paliwowe zostało nazwane oraz opisane w 1838 roku przez Christiana Schoenbeina [50]. Na tej podstawie rok później pierwsze ogniwo paliwowe zbudował Sir William Robert Grove [51]. Przez blisko 200 lat było ono rozwijane, a obecnie stało się obiecującym urządzeniem ze względu na możliwość całkowitego wykorzystania energii odnawialnej [52]. Typowe ogniwo składa się z elektrody powietrznej, elektrody paliwowej oraz oddzielającego je elektrolitu [53]. Urządzenie to pracuje w sposób ciągły tak długo, jak długo dostarczane jest paliwo oraz utleniacz. Przez blisko 200 lat technologia ewoluowała, w wyniku czego powstało wiele rodzajów ogniw elektrochemicznych oraz sposobów ich klasyfikacji [54]. Można wyróżnić podział ogniw ze względu na użyty w nich elektrolit, temperaturę pracy oraz kształt (tabela 1). Elektrolit pełni kluczową funkcję w ogniwie, posiadając przewodność jonową i brak przewodności elektrycznej. Często proponuje się podział ogniw elektrochemicznych właśnie ze względu na rodzaj użytego w nich elektrolitu [55]. Na tej podstawie wyróżnia się ogniwa: alkaliczne, węglanowe, fosforanowe, protonowe oraz stałotlenkowe. Kolejny sposób klasyfikacji ogniw paliwowych to temperatura pracy. Według tej klasyfikacji wyróżnia się ogniwa nisko-, średnio- oraz wysokotemperaturowe. Dodatkowo, część ogniw elektrochemicznych dzieli się ze względu na ich kształt. Wyróżnia się ogniwa: planarne, cylindryczne, płaskorurkowe, rurkowe oraz monolityczne [51] [56].

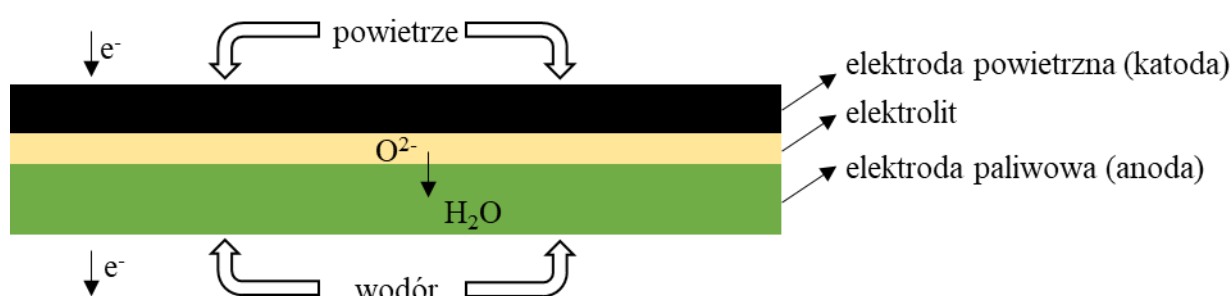
Tabela 1. Klasyfikacja ogniw paliwowych [55].

rodzaj ogniwa	elektrolit	rodzaj ogniwa	temperatura pracy / °C
ogniwa alkaliczne (AFC)	roztwór NaOH	niskotemperaturowe	60 – 90
ogniwa polimerowe (PEMFC)	membrana polimerowa		50 – 80
ogniwa z kwasem fosforowym jako elektrolitem (PAFC)	kwas fosforowy (V)	średniotemperaturowe	160 – 220
ogniwa węglanowe (MCFC)	stopiona eutektyka węglanów	wysokotemperaturowe	650
ogniwa stałotlenkowe (SOFC)	gęsty spiek ceramiczny		600 – 1000

2.5. Mechanizm działania ogniw paliwowych typu SOFC

Mechanizm działania ogniw elektrochemicznych zostanie omówiony na przykładzie planarnych stałotlenkowych ogniw paliwowych o podłożu anodowym [57]. Tego typu urządzenie umożliwia prowadzenie reakcji tlenu z wodorem w kontrolowany sposób. Ogniwo typu SOFC składa się z 3 podstawowych elementów (rysunki 3, 4):

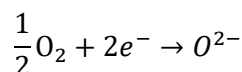
- elektroda powietrzna;
- elektrolit;
- elektroda paliwowa.



Rysunek 3. Schemat budowy oraz działania ogniwa paliwowego (przekrój poprzeczny).

Elektroda powietrzna zbudowana jest najczęściej z materiałów perowskitowych, typu ABX_3 , których przykładami są następujące związki: LSC ($(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}CoO_{3-x}$), LSCF ($(La_{0,60}Sr_{0,40})_{0,95}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_{3-x}$), LSM ($(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}MnO_{3-x}$) [58]. Na elektrodzie powietrznej zachodzi reakcja według równania (1). Pełni ona rolę katalizatora, na którym

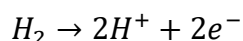
powstają aniony tlenowe zdolne do przenikania przez elektrolit [59]. Elektroda powietrzna narażona jest na zatrucie związkami chromu uwalniającego się z elementów stalowych stosu. Zatrucie chromem powoduje delaminację elektrody, spadek wydajności, a w konsekwencji skrócenie efektywnego czasu pracy ogniwa [60].



(1)

Elektrolit wykonywany jest z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (III) (YSZ), pełniący funkcję barierową między elektrodą powietrzną, a elektrodą paliwową ogniwa. Ważne, aby elektrolit był gazoszczelnym spiekem, co zapobiega bezpośredniej niekontrolowanej reakcji paliwa z utleniaczem. Poprzez elektrolit transportowane są wyłącznie jony tlenu O^{2-} , które równoważone są elektronami przechodzącymi z anody do katody obwodem zewnętrznym. Elektrolit powinien być przewodnikiem czysto jonowym o znikomym przewodnictwie elektronowym, jednocześnie stanowić barierę dla cząsteczek O_2 [61]. Czysty ZrO_2 nie posiada przewodności jonowej, natomiast zyskuje ją podczas domieszkowania ZrO_2 tlenkiem itru (III) (Y_2O_3), w wyniku czego powstają wakansje tlenowe, umożliwiające transport jonów tlenowych [62]. Ilość wakansji tlenowych determinuje przewodność jonową elektrolitu [63].

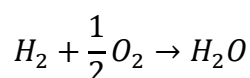
Elektroda paliwowa zbudowana jest z cermetu Ni-YSZ. Podczas pracy ogniwa paliwowego, anoda znajduje się w strefie paliwowej. Zachodzi na niej reakcja utleniania wodoru według równania (2) [64]. Jony przechodzące O^{2-} oraz powstałe H^+ , reagują ze sobą w reakcji elektrochemicznej, a proces ten ma miejsce jedynie na granicy trzech faz (faza gazowa, faza przewodząca elektrony oraz faza posiadająca wakansje tlenowe). W przypadku stałotlenkowych ogniw paliwowych o podłożu anodowym, anoda pełni dodatkowo rolę mechanicznej podpory (podłoża) dla pozostałych warstw [65].



(2)

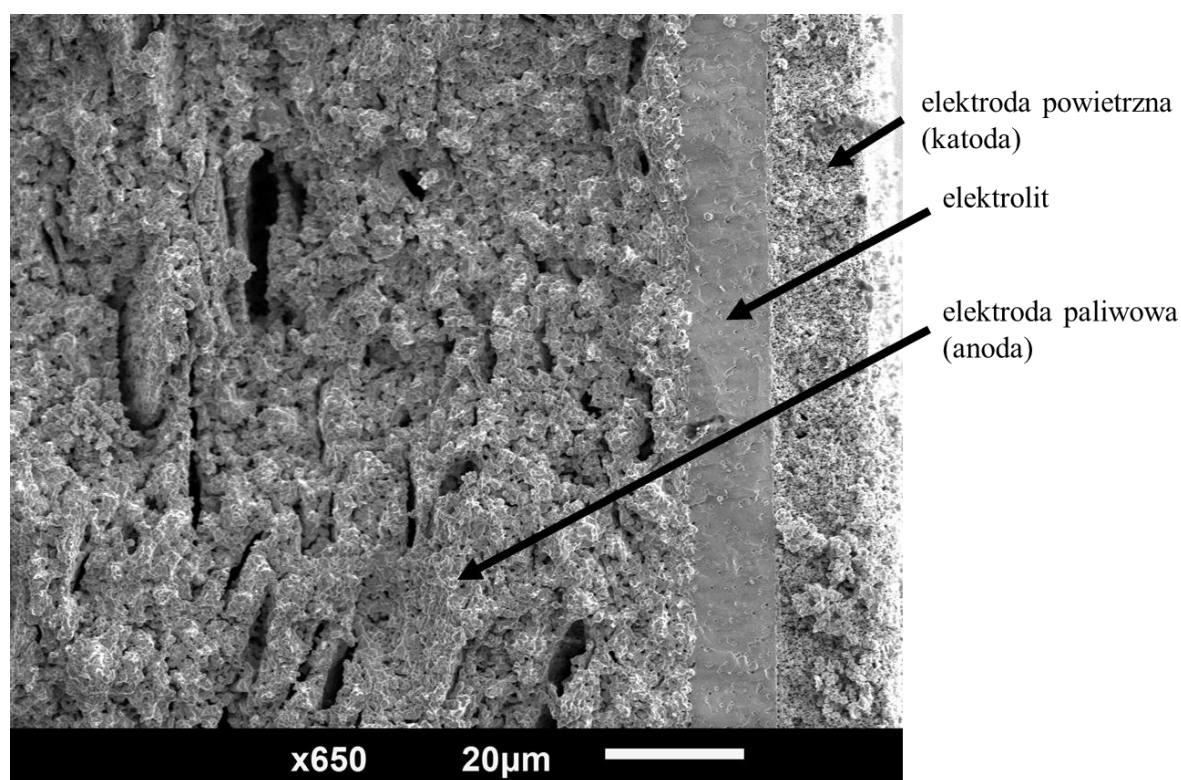
Podczas pracy ogniwa paliwowego zachodzi sumaryczna reakcja zgodnie z równaniem (3) [66]. Każda z elektrod powinna być stabilna chemicznie i termochemicznie względem pozostałych sąsiadujących warstw oraz wykazywać stabilność w danej atmosferze (elektroda powietrzna - stabilność w środowisku utleniającym, elektroda paliwowa - stabilność w środowisku redukcyjnym) [67]. Należy wziąć również pod uwagę fakt, że ogniwa paliwowe

podczas eksploatacji narażone są na szereg różnych czynników, takich jak: zmiany składu gazu spowodowane zużyciem paliwa i tlenu oraz gradienty temperatury wynikające z rozplywu gazów zasilających, a także awarie zasilania paliwem oraz nieszczelności w stosie. Kompatybilność między poszczególnymi warstwami musi być dostosowana pod względem rozszerzalności cieplnej, dopasowania chemicznego oraz dobrej adhezji pomiędzy poszczególnymi warstwami ogniwa [68].



(3)

Stałotlenkowe ogniwa paliwowe mogą być zasilane różnego rodzaju paliwem, m.in.: wodorem, amoniakiem, gazem ziemnym, eterem dimetylowym (DME), etanolem czy innymi paliwami wodoronośnymi [69–71]. Dzięki temu spektrum zastosowania ogniw jest bardzo szerokie.



Rysunek 4. Zdjęcie SEM przekroju poprzecznego, stałotlenkowego ogniwa elektrochemicznego wytworzonego w IEN-PIB.

Najczęściej w rozwiązaniach komercyjnych ogniwo SOC ma kształt płaskiej płytki o powierzchni 100-150 cm² (rysunek 5). Ogniwo w idealnych warunkach według równania Nernsta (4) jest w stanie wyprodukować z pojedynczego ogniwa SOFC w warunkach obwodu

otwartego 1,23 V [72], jednak ze względu na polaryzację materiałów poszczególnych warstw oraz straty dyfuzyjne i konwersję gazu, rzeczywiste napięcie obciążonego elektrycznie ogniwa to 0,7-0,8 V [73]. Z tego powodu ogniwa elektrochemiczne łączy się w stosy dla uzyskania prądu o wyższym napięciu.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

(4)

E^0 – standardowa siła elektromotoryczna / V

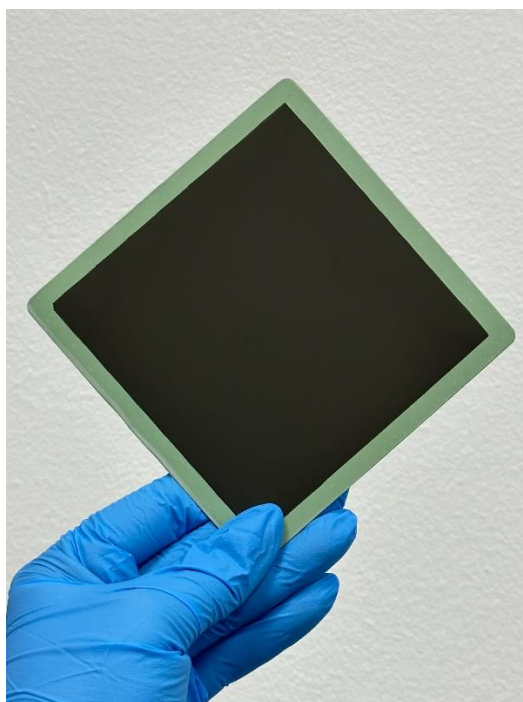
R – stała gazowa równa $8,314 / \frac{J}{Kmol}$

T – temperatura wyrażona w kelwinach

z – liczba elektronów wymienianych w reakcji połówkowej

F – stała Faradaya równa $96485 / \frac{C}{mol}$

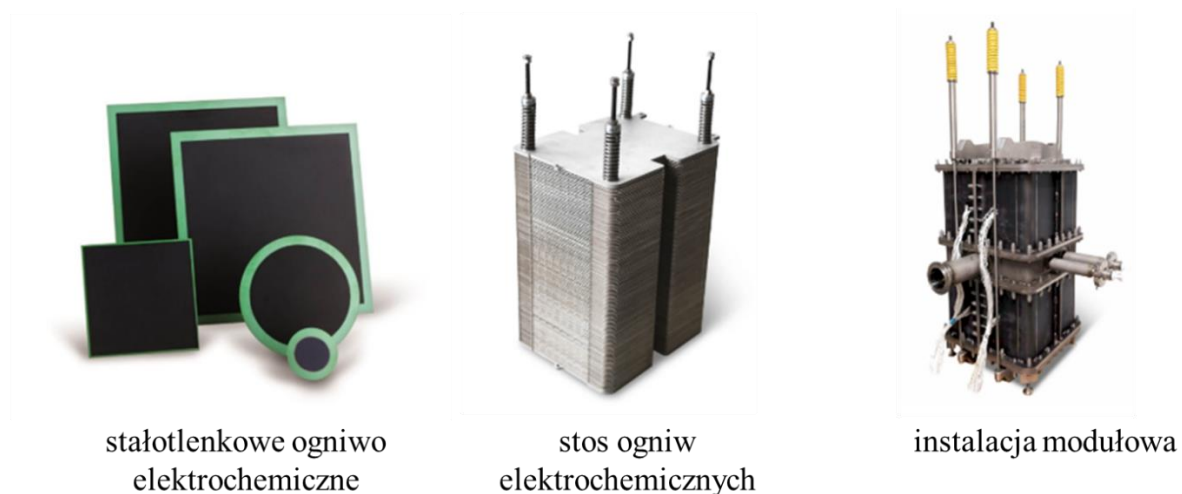
Q – iloraz reakcji



Rysunek 5. Ogniwo paliwowe typu SOC o wymiarach 110 x110 mm wyprodukowane w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym [74].

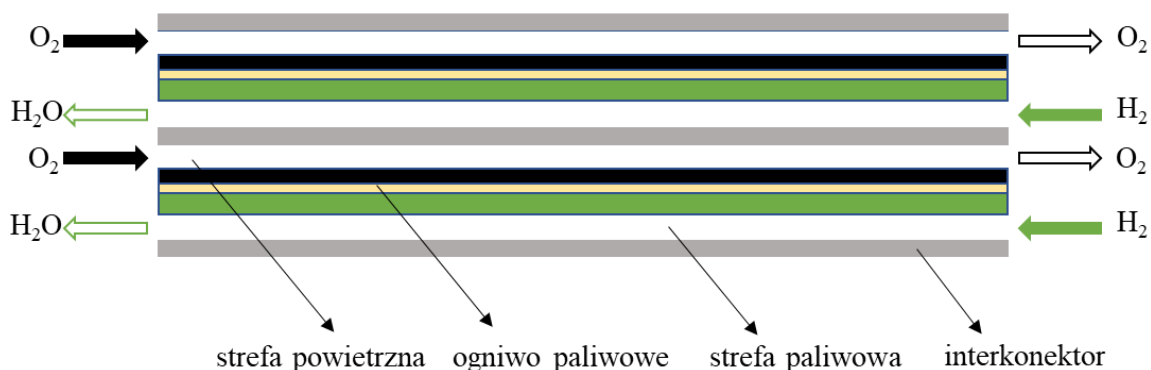
2.6. Stosy stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych

Stos stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych to urządzenie składające się z 4 podstawowych elementów: ogniwa elektrochemicznego SOC, elementów stalowych (interkonektory i separatory), warstw ochronnych i uszczelnień. Ogniwa elektrochemiczne połączone ze sobą w sposób szeregowy, pozwalają uzyskiwać wyższe napięcia generowanego prądu [75]. Stosy ogniw mogą składać się z kilkudziesięciu ogniw w jednym stosie, następnie pojedyncze stosy można łączyć w moduły i dalej w większe układy (rysunek 6) uzyskując w zależności od potrzeb instalacje o mocy od kilku kW do wielu MW [76][77]. SOC to urządzenia elektrochemiczne, które generują ciepło oraz energię elektryczną w trybie stałotlenkowego ogniwa paliwowego (SOFC), tworząc układy kogeneracyjne do produkcji energii elektrycznej oraz ciepła [78] z całkowitą sprawnością przekraczającą 80%. Mogą również magazynować energię w trybie stałotlenkowego elektrolizera (SOEC), osiągając wydajność 76% [79]. Ogniwa stałotlenkowe pracujące w trybie elektrolizera dają możliwość na całkowite wykorzystanie energii wytworzonej z OZE [80].



Rysunek 6. Produkty w ofercie firmy Elcogen [81].

Stos pracuje w trybie ciągłym wytwarzając energię do momentu, kiedy dostarczane jest paliwo oraz utleniacz oraz odbierany jest prąd. W stosie występują dwie strefy gazowe: strefa paliwowa oraz strefa powietrzna (rysunek 7) [82]. Ważnym elementem takich urządzeń są uszczelnienia, zapobiegające mieszaniu się gazów między strefą paliwową oraz powietrzną [83]. Najczęściej używa się do tego celu uszczelnień szklanych lub kompozytowych (szkło-mikanit, szkło-ZrO₂-mikanit, szkło-wermikulit) [84].



Rysunek 7. Schemat przekroju budowy oraz działania stosu ogniwo paliwowych.

Jak wspomniano wcześniej, część komponentów bazowych stosów SOC wykonana jest ze stali. Temperatura pracy stosu (650-800 °C) [85] determinuje konieczność użycia stali wysokochromowej zawierającej w swoim składzie znaczną ilość chromu (ok. 23%). Warunki pracy sprzyjają wydobywaniu się chromu ze stali, który zatruwa elektrodę powietrzną, ograniczając czas jej efektywnej pracy. Ponadto, wydobywający się chrom tworzy w strukturze stali miejsce, gdzie rozpoczyna się proces korozji, w wyniku czego następuje przyspieszenie zużycia tego elementu [86]. Dla zwiększenia niezawodności stosów, stosuje się ceramiczne powłoki ochronne, zapobiegające ewaporacji chromu oraz spowalniające proces korozji [87].

2.7. Podłoże stalowe – interkonektory SOC

Większość elementów konstrukcyjnych stosów ogniwo stałotlenkowych to elementy stalowe. Ilość gatunków stali do tego typu zastosowań ze względu na temperaturę oraz warunki pracy ogniwo elektrochemicznych jest ograniczona [88]. W większości przypadków stal używana do konstruowania stosów ogniwo paliwowych to ferrytyczna stal żaroodporna o strukturze sieci krystalicznej bcc [89], zdolna do pracy w wysokich temperaturach. Najbardziej popularne rodzaje stali dedykowanych do tego typu zastosowań to: AISI 430 [90], AISI 441 [91], AISI 444 [92], Crofer® 22 H [93] oraz Crofer® 22 APU [94]. Cechą wspólną dla tego typu materiałów jest wysoka zawartość chromu (tabela 2) [95].

Wewnątrz stosu panują sprzyjające warunki do zachodzenia procesów korozyjnych, a mianowicie środowisko utleniające oraz wysoka temperatura [96]. Najbardziej narażonymi na korozję elementami są interkonektory, czyli elementy stalowe oddzielające dwie różne strefy gazowe: strefę powietrzną oraz strefę paliwową, których rolą jest odbiór (lub dostarczenie w trybie SOE) ładunku elektrycznego i zapewnienie odpowiedniego rozplywu gazów do ogniwa. W ten sposób stalowe interkonektory narażone są na dwa różne rodzaje korozji:

korozję tlenową w strefie powietrznej oraz korozję wodorową w strefie paliwowej [97]. Istnieją stosy z ogniwami elektrochemicznymi, w których używa się interkonektorów ceramicznych. W takich układach problem korozji interkonektorów nie występuje, jednak niesie ze sobą pewne ograniczenia, m.in. wysoką cenę wyprodukowania i obróbki mechanicznej interkonektorów oraz problem z odbieraniem ładunku elektrycznego z ogniw. Stal wydaje się rozwiązaniem bardziej ekonomicznym, skalowalnym oraz z stosunkowo łatwą możliwością wprowadzania modyfikacji na etapie prototypowania stosów [56].

Tabela 2. Skład stali żaroodpornych, używanych do budowy stosów SOC.

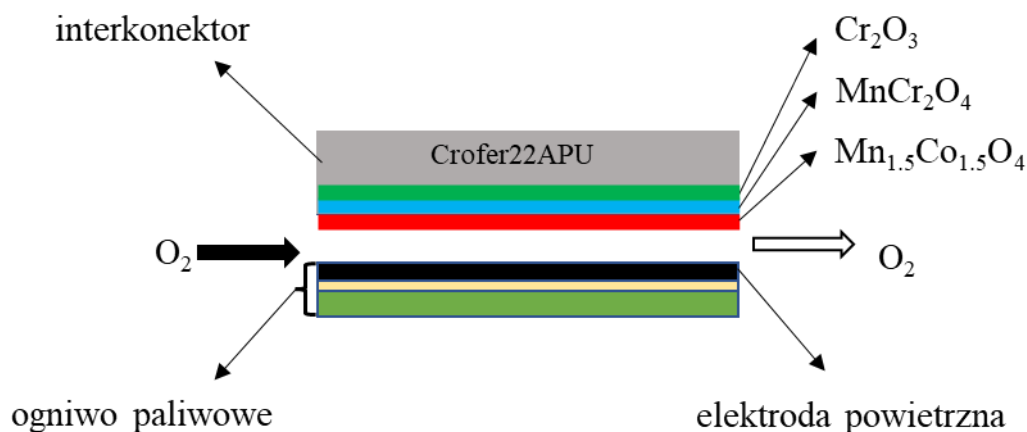
		rodzaj stali				
		Crofer 22 APU	Crofer 22 H	AISI 430	AISI 441	AISI 444
zawartość (%wag.) pierwiastków	Cr	20,0-24,0	20,0-24,0	16,0-18,0	17,56	19,03
	Fe	BAL	BAL	BAL	BAL	BAL
	C	0,03 max	0,03 max	0,12 max	0,014	0,015
	N	-	0,04 max	-	-	-
	S	0,020 max	0,006 max	0,030 max	-	-
	Mn	0,30-0,80	0,80 max	1,00 max	0,35	0,35
	Si	0,50 max	0,80 max	1,00 max	0,59	0,40
	Al.	0,50 max	0,10 max	-	-	-
	W	-	1,00-3,00	-	-	-
	Nb	-	0,20-1,00	-	0,39	0,60
	Ti	0,3-0,20	0,02-0,020	-	0,17	0,60
	La	0,04-0,20	0,04-0,21	-	-	-
	P	0,050 max	0,050 max	0,040 max	-	-
	Ni	-	0,50 max	0,75 max	-	-
	Cu	0,50 max	0,50 max	-	-	-
	Mo	-	-	-	-	1,86

max – maksymalna zawartość pierwiastka

BAL – zbilansowana zawartość do 100%.

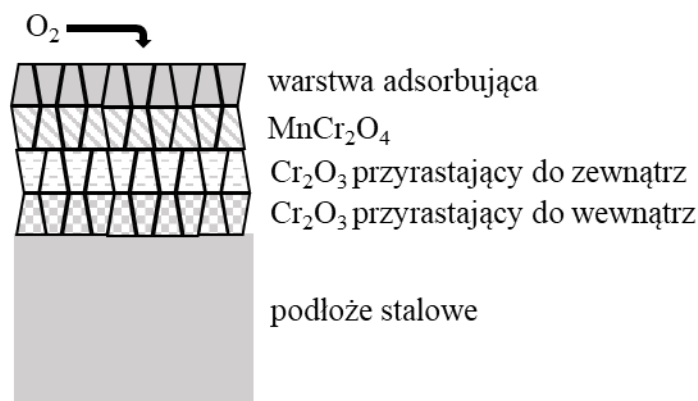
2.7.1. Korozja tlenowa

Korozja tlenowa to proces zachodzący z dużą szybkością. Pierwsze jej efekty można zauważyć już po kilku godzinach pracy stosu. Proces ten zachodzi według poniższego schematu (rysunek 8) [98] [99].



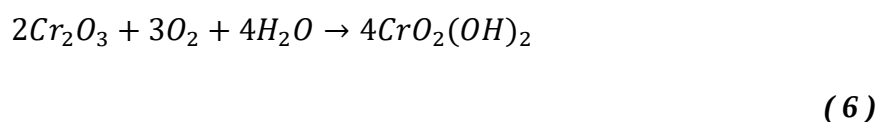
Rysunek 8. Schemat powstawania warstw tlenków na stali w środowisku utleniającym.

T. Roy wraz z zespołem zaproponował mechanizm powstawania procesu oksydacji występujący na wysokochromowej stali AISI 441. Według ich teorii chrom wydobywający się ze stali wraz z tlenem z atmosfery powoduje bezpośrednio na jej powierzchni powstanie warstwy Cr_2O_3 , która przyrasta zarówno na zewnątrz podłoża, jak również do wewnątrz, tworząc stałą warstwę Cr_2O_3 (rysunek 9). W kolejnym etapie na jego powierzchni pojawia się warstwa MnCr_2O_4 o strukturze spinelu tworząc barierę dla wydobywającego się chromu.



Rysunek 9. Schemat przyrostu warstwy oksydacyjnej na stali wysokochromowej w atmosferze powietrznej [99].

Podczas pracy stosu ogniwo elektrochemicznych w strefie powietrznej występuje para wodna, która dodatkowo wpływa na przyspieszenie zachodzenia procesów korozyjnych [99]. K. Hilpert wraz z zespołem w swojej pracy dowiedli, że w przypadku braku warstw ochronnych Cr_2O_3 ma tendencję do reagowania z tlenem i parą wodną według reakcji 5 – 6, które z kolei prowadzą do powstawania lotnych związków chromu [6]. Wytworzone lotne związki chromu prowadzą do zatrucia elektrody powietrznej, a tym samym zwiększenia polaryzacji ogniwo [100].



Konsekwencją powyżej opisanych zjawisk jest zubożenie stali z chromu oraz manganu – głównych pierwiastków nadających jej właściwości żaroodporne. W związku z tym, stosuje się ceramiczne powłoki ochronne na elementach stalowych w strefie powietrznej stosu.

2.7.2. Korozja wodorowa w środowisku pary wodnej

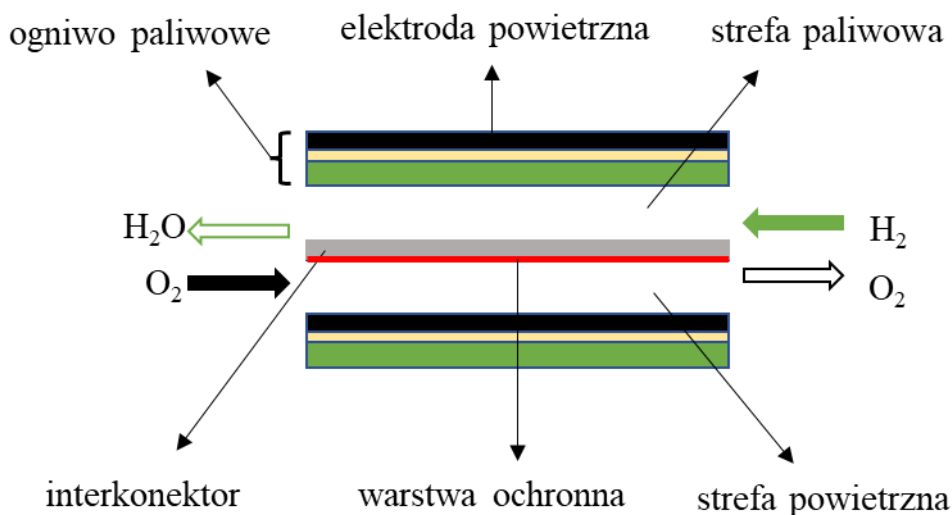
Drugi rodzaj korozji, na jaki narażone są elementy stalowe w stosie ogniwo elektrochemicznych to korozja wodorowa. Występuje ona w atmosferze wodorowej lub w mieszaninie pary wodnej z wodorem [101]. Zjawisko korozji zachodzi przy ekspozycji na wyżej wymienioną atmosferę w długim okresie czasu (od kilku do kilkudziesięciu tysięcy godzin) [102]. Dokładny mechanizm wpływu wodoru na korozję nie jest znany. W wysokiej temperaturze wodór dyfunduje w metal zarówno w postaci atomowej, jak i cząsteczkowej przez różnego rodzaju defekty materiału (pęknięcia, pory), a następnie wbudowuje się w sieć metaliczną [103] powodując powstawanie wżerów, narośli oraz spękań. Obecność wodoru powoduje przemianę fazową stali. O. Sobol wraz z zespołem [104] prezentuje w swej pracy wyniki wskazujące, że stal austenityczno-ferrytyczna zmienia fazę w bcc oraz hcp w obszarach wysokiego stężenia wodoru. Korozja wodorowa wpływa negatywnie na właściwości mechaniczne, mikrostrukturalne, elektryczne, a także w sposób znaczący na odporność korozyjną stali [105] [106].

Istnieją metody ograniczające korozję wodorową. L. Chen wraz z zespołem [107] zaproponowali pokrywanie elementów stalowych warstwą grafenu. Metoda ta sprawdza się zarówno dla elementów narażonych na naprężenia ściskające jak i rozciągające. Inną teorię

korozji wodorowej zbadali Z. Mi wraz z zespołem [108]. Udowodnili, że powstające wady w warstwie przejściowej $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, wynikające z braku Cr oraz Fe, stanowią pułapkę wodorową oraz zapobiegają niszczeniu tej warstwy oraz dalszej penetracji wodoru w głąb metalu.

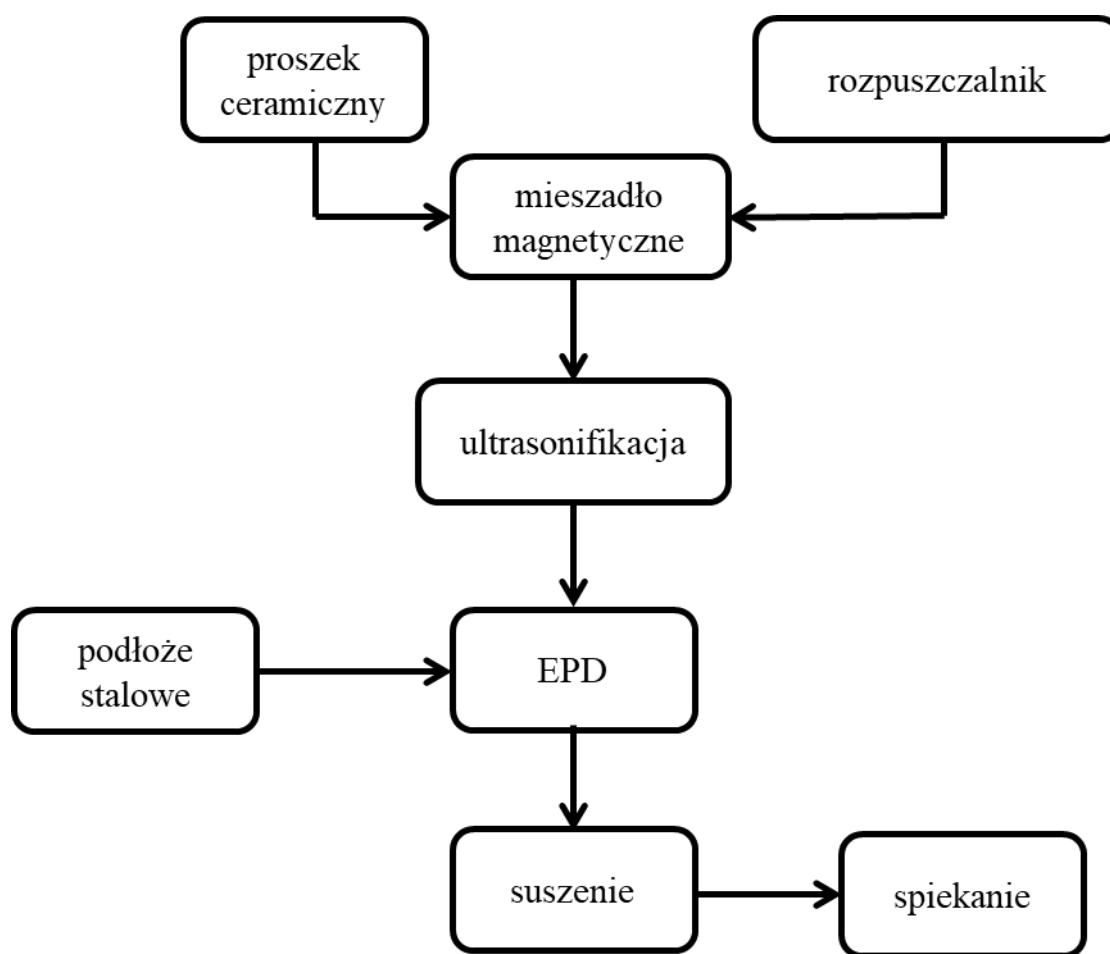
2.8. Warstwy ochronne stalowych elementów stosów stałotlenkowych ogniwo elektrochemicznych

Ogniwa paliwowe to najdroższe oraz najbardziej zaawansowane elementy stosu ogniwo elektrochemicznych posiadające potencjał długoterminowej eksploatacji (nawet powyżej 70 000 h) [109] [110]. Wszystkie komponenty stosu projektowane są w taki sposób, aby ogniwa mogły działać dostatecznie długo bez awarii. Warstwy ochronne to element umożliwiający zapewnienie niezawodnej pracy stosu ogniwo w długim czasie, pełniąc podwójną rolę w stosie ogniwo elektrochemicznych. Po pierwsze, zahamowanie ewaporacji chromu ze stali chroni ogniwo przed zatruciem. Z drugiej strony powoduje zatrzymanie bądź spowolnienie korozji, dzięki czemu czas eksploatacji stalowego elementu wydłuża się. W stosie ogniwo elektrochemicznych występuje duża ilość elementów stalowych, na których zachodzą procesy korozji, aby zapobiegać tym procesom, używa się różnych metod zabezpieczenia stalowych powierzchni. Popularnymi metodami są: preoksydacja, nakładanie ceramicznych warstw ochronnych czy wstępna obróbka termiczna stali [111]. Najlepszym materiałem spełniającym rolę warstw ochronnych jest ceramika, ze względu na jej trwałość, odporność korozyjną, temperaturę pracy stosu oraz kompatybilność z pokrywanym elementem [112]. Warstwy ochronne nanoszone są na powierzchnię elementów stalowych znajdujących się w strefie powietrznej stosu ogniwo elektrochemicznych (rysunek 10). To właśnie w tej strefie panują warunki najbardziej sprzyjające zachodzeniu procesów korozyjnych oraz w tej przestrzeni znajduje się elektroda powietrzna ogniwa paliwowego narażona na zatrucie chromem. Powłoka ochronna ogranicza szybkość parowania chromu i zachodzenia korozji tlenowej, natomiast w sytuacji, kiedy chrom swobodnie paruje, to następuje szybka konsumpcja tego pierwiastka. Jeśli jego zawartość w stali spadnie poniżej 12%_{wag.} wtedy następuje korozja katastrofalna – element traci swoje właściwości mechaniczne oraz elektrofizyczne. Zjawisko korozji przyspiesza wysoka temperatura pracy stosu oraz środowisko utleniające [113][114][115].



Rysunek 10. Schemat przedstawiający umieszczenie warstwy ochronnej w stosie ogniwo elektrochemicznych.

Do otrzymywania ceramicznych warstw ochronnych używa się specjalnie dedykowanej grupy materiałów o strukturze spinelu. Typowo stosowanym materiałem ochronnym jest spinel manganowo-kobaltowy o różnym stosunku molowym manganu do kobaltu. Coraz częściej używane są również materiały, które w swoim składzie nie zawierają szkodliwego kobaltu, znajdującego się na europejskiej liście materiałów krytycznych. Z dużym prawdopodobieństwem materiały bezkobaltowe staną się w przyszłości powszechnie stosowanymi i wyprą materiały kobaltowe. Warstwy ochronne muszą przejść wieloetapowy proces otrzymywania, prowadzący do finalnego produktu (rysunek 11). Odpowiednio przygotowany proszek ceramiczny formuje się na elementach stalowych. Uformowany materiał poddaje się procesowi suszenia, a następnie spiekania w kontrolowanej atmosferze [116]. Suszenie należy prowadzić przy odpowiednio dobranych warunkach temperatury i wilgotności, natomiast proces spiekania prowadzi się w dwóch etapach. Pierwszy w atmosferze obojętnej w temperaturze 900 °C z etapem częściowej redukcji, drugi zaś w atmosferze utleniającej [9]. Procesy suszenia i spiekania to etapy, które są kluczowe dla zachowania wysokiej jakości finalnego produktu otrzymywanego w sposób powtarzalny.



Rysunek 11. Schemat blokowy wytwarzania warstw ochronnych na elementach stalowych metodą EPD.

2.8.1. Właściwości warstw ochronnych

Właściwości warstw ochronnych ściśle zależą od charakterystyki pokrywanych elementów (interkonektor, separator). Interkonektor służy do oddzielenia od siebie różnych stref gazowych występujących w stosie ogniwo elektrochemicznych, a także kolejnych komórek w stosie. Jest odpowiedzialny za odprowadzanie elektronów otrzymanych w wyniku zachodzących procesów elektrochemicznych w trybie pracy ogniwa paliwowego lub doprowadzanie ładunku elektrycznego do ogniwa w trybie pracy elektrolizera [117]. Oporność interkonektora, a tak naprawdę warstw utworzonych oraz naniesionych na jego powierzchni, powinna być jak najniższa, aby nie obniżać wydajności pracy ogniwa. Rezystancja właściwa warstw ochronnych w temperaturze pracy stosu powinna być na poziomie $0,1 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ [118]. Kolejną ważną funkcją warstw ochronnych jest połączenie dwóch różnych materiałów w stosie – metalowego interkonektora oraz ceramicznego ogniwa. Warstwa pośrednia między tymi materiałami musi

być kompatybilna w całym zakresie temperaturowym pracy stosu lub instalacji z ogniwami elektrochemicznymi. Współczynnik rozszerzalności cieplnej musi być odpowiednio dopasowany.

Warstwy ochronne muszą spełniać szereg wymagań [119][120][121]:

- zatrzymywanie wydobywającego się chromu ze stali w warunkach pracy stosu ogniw elektrochemicznych;
- stabilność w atmosferze utleniającej;
- niska rezystancja właściwa w temperaturze pracy stosu ($\sim 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) [118];
- przewodnictwo elektryczne nie mniejsze niż $36 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [89];
- niska przewodność jonowa;
- stabilność termodynamiczna w temperaturze pracy stosu;
- dobre przewodnictwo cieplne;
- możliwość wytworzenia warstwy o niskiej porowatości;
- współczynnik rozszerzalności cieplnej zbliżony do rozszerzalności cieplnej pokrytej stali;
- niska temperatura spiekania;
- odporność na cykle termiczne;
- odpowiednia grubość warstwy;
- warstwy ochronne muszą spełniać dwa podstawowe parametry, odpowiednią oporność właściwą oraz porowatość.

W Europie istnieje kilka grup badawczych zajmujących się badaniem tego typu układów. W tabeli 3 przedstawiono wartości oporności właściwej oraz porowatości otwartej dla warstw ochronnych otrzymanych z użyciem najbardziej popularnych materiałów, jakie udało się uzyskać poszczególnym grupom badawczym. Warstwy o takich parametrach pełnią funkcję ochronną i mogą być stosowane w układach z ogniwami elektrochemicznymi podczas długoterminowej eksploatacji.

Tabela 3. Zestawienie oporności właściwej warstw ochronnych oraz stali żaroodpornej Crofer 22 APU oraz porowatości warstw ochronnych otrzymanych przez różne grupy badawcze.

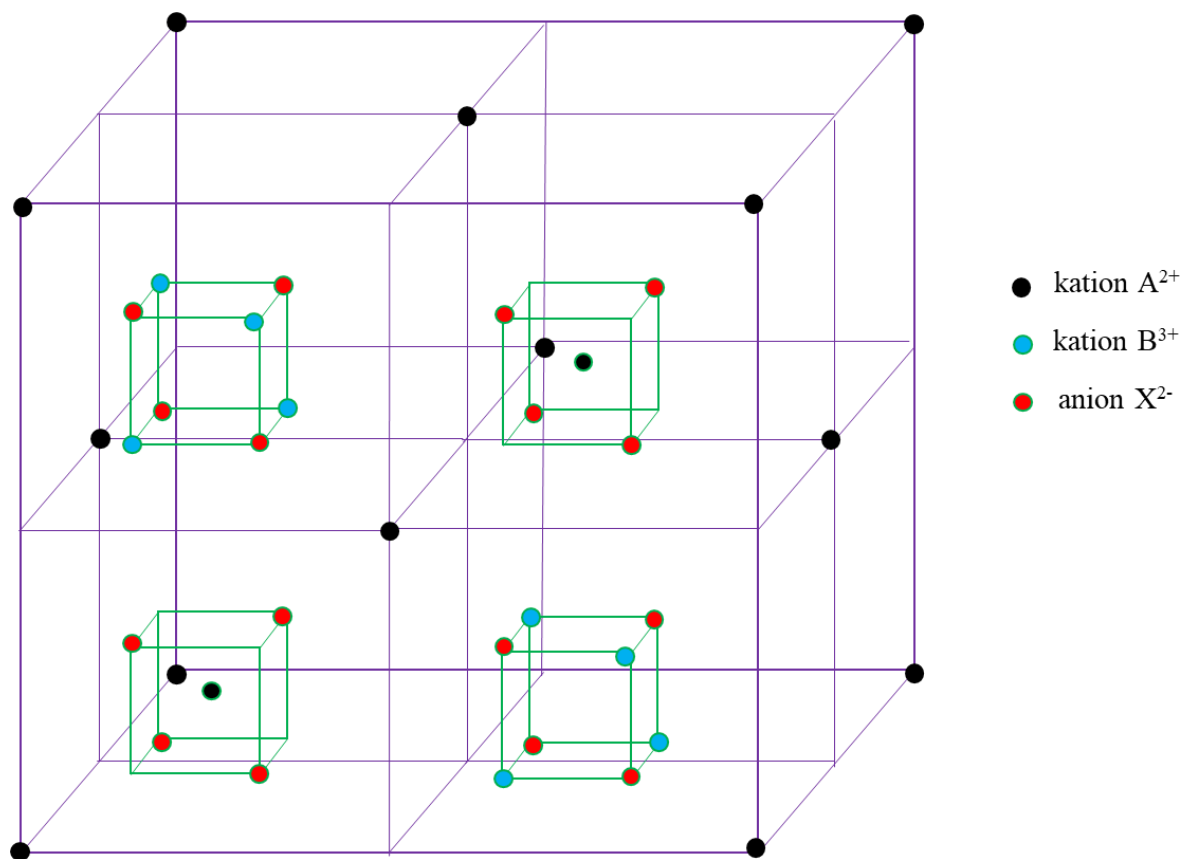
material	ASR / $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$			temperatura spiekania / $^{\circ}\text{C}$	porowatość otwarta (oszacowana z wykorzystaniem programu ImageJ) / %	lider zespołu
	wstępny pomiar	po 1000 h	temperatura pomiaru / $^{\circ}\text{C}$			
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	~15	~15,3	750	800	26,4	S. Molin [122]
$\text{MnCo}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	~15	~15,3	750	800	-	S. Molin [122]
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	~20	~20,5	800	1000	26,6	F. Smeacetto [123]
MnCo_2O_4	-	~11,1	800	900	16,5	T. Brylewski [124]
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	~38,6	800	900	17,3	T. Brylewski [124]
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	-	-	-	900	27,5	E. Zanchi [125]
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	~12	~13,4	800	900	21,7	A. Sabato [126]
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4/\text{CuO}$	~10	~11,4	800	900	9,2	A. Sabato [126]
Crofer 22 APU	~20	~23,6	800	-	-	A. Sabato [126]
Crofer 22 APU	~15	~16,1	750	-	-	S. Molin [122]
Crofer 22 APU	~20	~25,3	800	-	-	F. Smeacetto [123]

2.8.2. Materiały stosowane jako warstwy ochronne

Najczęściej do otrzymywania warstw ochronnych używa się dwie grupy związków, tj.: tlenki o strukturze spinelu [127] oraz perowskity. Przedstawiciele tego typu materiałów występują naturalnie w przyrodzie (spinel właściwy o wzorze sumarycznym MgAl_2O_4 oraz perowskit CaTiO_3). Jest to bardzo szeroka rodzina tlenków o zróżnicowanych właściwościach. W niniejszej pracy będą omawiane związki o strukturze spinelu na bazie manganu i kobaltu. Związki te charakteryzują się wysoką gęstością upakowania jonów w strukturze, dzięki czemu zatrzymują związki chromu uwalniające się ze stali podczas pracy stosu. Ponadto, posiadają

niską oporność właściwą oraz dobrą adhezję do stali [128], z tych względów stały się przedmiotem badań, modyfikacji oraz zastosowań jako warstwy ochronne.

Większość związków spinelowych posiada strukturę krystaliczną typu 8FCC przedstawioną na poniższym rysunku 12 [129]. Gęste upakowanie atomów w strukturze krystalicznej stwarza barierę dla migrującego chromu.



Rysunek 12. Schemat rozmieszczenia atomów spinelu w grupie przestrzennej 8FCC dla związków o strukturze spinelu o wzorze ogólnym AB_2X_4 , $(A^{2+})(B^{3+})_2(X^{2-})_4$.

Sumaryczny wzór ogólny spineli to AB_2X_4 lub $(AB)_3X_4$ (gdzie A, B to kationy pierwiastków przejściowych dwu- i trzy- wartościowych, X to aniony tlenowe, siarkowe lub selenowe). Do tego typu zastosowań powszechne jest użycie m.in. takich spineli jak: $MnCo_2O_4$ (MC12), $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ (MC11), $CoCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CoMn_2O_4$ [70,130]. Wybór pierwiastków nie jest przypadkowy, a właściwości, na które należy zwrócić uwagę to przewodnictwo elektryczne oraz rozszerzalność temperaturowa, która powinna być zbliżona do pokrywanego podłoża w celu uniknięcia pęknięcia powierzchni ceramicznej podczas procesu spiekania (tabela 4 oraz 5). Prowadzone są również liczne badania nad domieszkowaniem spineli innymi pierwiastkami, mające na celu stabilizację ich struktury oraz polepszenie właściwości przewodzących [131]. Najczęściej wybieranymi pierwiastkami są lantan, stront, cer, glin,

żelazo, mangan, chrom, kobalt, nikiel, magnez, miedź oraz cynk [89]. Materiały te charakteryzują się odpowiednią rezystancją powierzchniową oraz kompatybilną do używanych stali rozszerzalnością cieplną. Należy zauważyć, że obecnie prowadzone są badania nad materiałami, które w swoim składzie nie zawierają kobaltu, m.in.: CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ oraz $(\text{CuMn})_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. Są to spinele miedziowo-żelazowe, miedziowo-manganowe oraz miedziowo-manganowe domieszkowane żelazem. Obecność żelaza wpływa na dobrą adhezję do powierzchni stali oraz stabilizuje strukturę spinelu. W tym celu syntezuje się m.in. takie związki jak: $\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ (CMF) oraz CuMn_2O_4 (CM2), MnAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , CuFe_2O_4 [132]. Użycie spineli miedziowych pozwala na osiągnięcie niższej oporności dla warstwy ochronnej w krótkich testach, ale przede wszystkim eliminuje użycie szkodliwego kobaltu [133]. Zarówno spinele miedziowo-kobaltowe, jak i manganowo-kobaltowe pozwalają uzyskiwać oporność właściwą na poziomie $0,01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ w warunkach pracy stosu ogniwo elektrochemicznych przez 1000 h [117]. W dalszej perspektywie CMF powinien być głównym materiałem do tego typu zastosowań, natomiast kobalt ze względu na jego toksyczność oraz problematyczne pozyskiwanie, zastąpiony innymi pierwiastkami. Obecnie nie ma idealnego związku do wytwarzania powłok ochronnych na stalach ferrytycznych. Biorąc pod uwagę rozszerzalność cieplną i przewodność elektryczną najbardziej powszechne są spinele manganowo-kobaltowe, ale pozostałe przedstawione związki również mogą być używane jako materiał do wytwarzania powłok o zadawalającej jakości. Ważną zaletą materiałów o strukturze spinelu jest relatywnie niska temperatura spiekania ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) umożliwiająca spiekanie materiału naniesionego na stal oraz niska oporność właściwa. Są to ważne cechy pozwalające na wdrożenie tych materiałów jako warstwy ochronne stalowych elementów stosu.

Tabela 4. Wartości przewodności elektrycznej (s) wybranych związków o strukturze spinelu [134][135][89].

	$s /$ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$
MnCo_2O_4	36	800
CuMn_2O_4	40	800
MnCr_2O_4	0,007	800
MgMn_2O_4	0,6	800
NiMn_2O_4	9,1	800
NiFe_2O_4	1,4	800
Co_3O_4	2,2	700

Tabela 5. Wartości rozszerzalności termicznej (α) wybranych związków o strukturze spinelu [136][137][89].

	α / ppm·K ⁻¹	zakres temperatury / °C
MnCo ₂ O ₄	9,7	25-800
MgAl ₂ O ₄	8,8	20-1020
MnAl ₂ O ₄	9,0	25-1000
CoAl ₂ O ₄	8,7	25-700
CoFe ₂ O ₄	14,9	50-650
NiAl ₂ O ₄	8,1	20-1010
ZnAl ₂ O ₄	9,9	20-1020
NiMn ₂ O ₄	8,5	25-675
Co ₃ O ₄	9,3	25-800

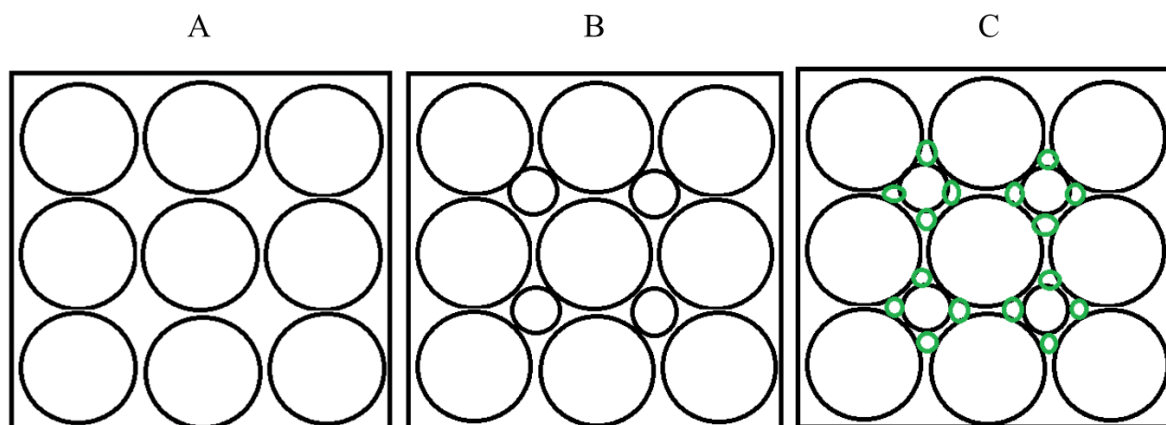
Do badań w ramach doktoratu jako główny komercyjnie dostępny związek używano Mn_{1,5}Co_{1,5}O₄ (MC11) oraz w kilku przypadkach CMF i CM2. Należy zauważyć, że MC11 jest w rzeczywistości mieszaniną dwóch faz spinelowych, Co₂MnO₄ oraz CoMn₂O₄. Jest to kompozycja często stosowana do formowania warstw ochronnych na elementach stalowych stosów SOC. Spinele manganowo-kobaltowe dają najlepsze rezultaty w zabezpieczeniu stali przed ewaporacją chromu oraz spowalniają przyrost warstwy Cr₂O₃. Wykazano, że spinel, w którym mangan i kobalt występują w stosunku 1:1 wykazuje dobrą adhezję do podłoża stalowego [138]. Przewodność elektryczna tego materiału jest wysoka, rosnąca wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze pracy stosu osiąga wartość $< 36 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a więc wysoką w porównaniu do wartości przewodności elektrycznej dla innych materiałów o strukturze spinelu zawartych w tabeli 4. Szeroki stan wiedzy oraz dobre parametry materiału wpłynęły na to, że to właśnie MC11 jest głównym materiałem użytym do badań.

Do otrzymywania warstw ochronnych używa się również materiałów perowskitowych, które są związkami o gęstym upakowaniu jonów w strukturze. Ten rodzaj materiałów wykorzystywany jest ze względu na dobrą kompatybilność z elektrodą powietrzną ogniwa elektrochemicznego, która zbudowana jest również z materiałów perowskitowych. Do ich otrzymywania wykorzystuje się pierwiastki ziem rzadkich, takich jak: lantan, stront, nikiel, kobalt, żelazo czy miedź. Najbardziej znane tego typu materiały to: LSC ((La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,95}CoO_{3-x}), LCr (LaCrO₃) oraz LSCr (La_{1-x}Sr_xCrO₃). Nie są jednak tak popularne jak spinele, ponieważ posiadają wyższe temperatury spiekania oraz wysoką cenę. Obecnie

materiały tego typu są głównie stosowane i rozwijane w obszarze elektrod powietrznych ogniw SOC [117].

2.8.2.1. Wpływ wielkości cząstek proszku ceramicznego

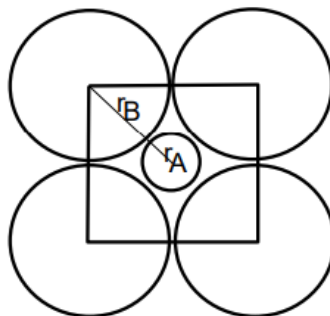
Proszek ceramiczny często wymaga odpowiedniego ujednolodnienia przed procesem formowania. Problem ten dotyczy również proszków o nanometrowym oraz submikronowym rozmiarze cząstek. Proszki posiadają tendencję do aglomerowania, dlatego należy odpowiednio prowadzić procesy suszenia oraz przygotowania zawiesiny, aby uniknąć powstawania agregatów i aglomeratów [139]. Spiekanie najdrobniejszej frakcji może być trudne i w wielu obszarach stosuje się drobną frakcję jako dodatek poprawiający spiekanie proszków gruboziarnistych. W przemyśle budowlanym można znaleźć analogię, aby uzyskiwać wysokiej klasy beton stosowane są frakcje o odpowiednio dobranej wielkości cząstek żwiru i piasku dla otrzymania odpowiedniej klasy betonu [140]. W badaniach używano zarówno niemodyfikowanych proszków ceramicznych dostępnych handlowo, jak również modyfikowanych przez rozdrabnianie oraz układów o wielomodalnym rozkładzie wielkości cząstek. Takie podejście pozwala projektować układy i otrzymywać wysokie zagęszczenia materiału bez zwiększania temperatury spiekania, a nawet jej obniżenie dla uzyskania warstw o zadawalającej jakości [9].



Rysunek 13. Schemat tworzenia układów jedno-, dwu-, oraz trój-, modalnych, dla których przybliżona porowatość otwarta to odpowiednio: A - 24%, B - 7%, C - 3%.

Powstawanie struktur przedstawionych na rysunku 13 będzie możliwe w przypadku, kiedy iloraz promienia frakcji r_A do r_B (rysunek 14) będzie wynosił w przybliżeniu 0,414 (równania 7-8). Dzięki temu możliwe jest w prosty sposób projektowanie układu dwu- i wielomodalnego, otrzymując finalnie warstwy ochronne o lepszych właściwościach oraz różnej porowatości.

Ponadto, przedstawione podejście pozwala zaoszczędzić ilość zużywanego materiału oraz wykorzystywać go efektywnie, ponieważ warstwy o lepszym upakowaniu spełniają swoją funkcję przy niższej grubości, niż w przypadku warstw niemodyfikowanych.



Rysunek 14. Schemat upakowania cząstek poszczególnych frakcji, odpowiedni dobór promieni ziaren umożliwia wypełnienie luk pomiędzy większymi cząstkami.

$$r_A + r_B = r_B \sqrt{2} \quad (7)$$

r_A – promień ziarna głównego

r_B – promień ziarna wbudowanego

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{2} - 1 = 0,414 \quad (8)$$

Dodatkowo, można uzyskiwać większą powtarzalność strukturalną podczas otrzymywania warstw ochronnych oraz lepsze właściwości elektrofizyczne mierzone podczas pomiarów ASR (*area specific resistance*). Do tej pory wpływ wielkości ziaren na wartości ASR warstw ochronnych używanych w stosach ogniwo elektrochemicznych był niepoznany. Jest to o tyle ważne, ponieważ bardzo często poszczególne partie proszków ceramicznych różnią się wielkością oraz morfologią cząstek. Rozdrabnianie oraz projektowanie układów multimodalnych pozwala na uzyskiwanie w sposób powtarzalny warstw ochronnych o stałych parametrach.

Istniejąca luka w literaturze, skłoniła do przeprowadzenia badań w tym obszarze w ramach niniejszej pracy. W efekcie czego temat wpływu wielkości cząstek na jakość formowanych warstw ochronnych zbadano oraz omówiono w publikacji pod tytułem: *Improving functional properties of protective coatings obtained by electrophoretic deposition on steel interconnects*

for solid oxide cells by tuning particle size distribution, opublikowanej w czasopiśmie *Ceramics International* w 2023 roku [9]. W artykule scharakteryzowano materiały, zbadano wpływ rozdrabniania proszków ceramicznych oraz łączenia proszków ceramicznych w układy multimodalne na jakość formowanych warstw ochronnych. Przeprowadzono krótko- oraz długoterminowe testy ASR, które jednoznacznie wskazują wpływ rozdrabniania oraz projektowania układów multimodalnych na jakość formowanego materiału w procesie EPD.

2.8.3. Sposoby wytwarzania cienkich warstw ceramicznych

R. Moreno wraz z zespołem w swojej pracy przedstawił przegląd literaturowy dotyczący formowania ceramiki z wykorzystaniem zawiesin [141]. Znanych jest wiele metod wytwarzania cienkich warstw ceramicznych na różnego rodzaju podłożach, w tym warstw ochronnych na podłożu stalowym. Wyróżnić można następujące metody możliwe do zastosowania w technologii stosów ogniwo elektrochemicznych:

- nanoszenie warstw przez ciśnieniowy natrysk zawiesiny (ang. *spraying*) [142]
- natryskiwanie plazmowe (ang. *plasma spraying*) [143]
- pokrywanie elementów przez zanurzenie (ang. *dip coating*) [144]
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD, ang. *chemical vapor deposition*) [145]
- fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD, ang. *physical vapor deposition*) [146][147]
- rozpylanie magnetronowe (ang. *magnetron sputtering*) [148]
- sitodruk (ang. *screen printing*) [117]
- nanoszenie elektrolityczne (ang. *electroplating deposition*) [149]
- nanoszenie elektroforetyczne (ang. *electrophoretic deposition*) [149].

W literaturze zostało opisanych wiele metod formowania cienkich warstw ceramicznych. Powyższe metody pozwalają otrzymać warstwy ochronne do zastosowań w technologii stosów stałotlenkowych ogniwo paliwowych. Jednak ze względu na swoje właściwości metody te oferują różną jakość otrzymanych warstw lub niosą ze sobą pewne ograniczenia. Naniesione warstwy powinny mieć określoną grubość mieszczącą się w przedziale 10-30 μm . Mechaniczne malowanie wałkiem oraz natrysk posiadają kilka niedoskonałości, a element o skomplikowanej

geometrii pokrywany jest warstwą ochronną o nierównej grubości. Powierzchnie wypukłe pokryte są cieńszą warstwą niż powierzchnie wklęsłe. Powoduje to również powstawanie nieciągłości w warstwie, czyli miejsc gdzie może ewaporować chrom oraz rozpocząć się korozja stalowego podłoża. Ponadto, pasta do pokrywania poprzez malowanie musi być specjalnie przygotowana w wielogodzinnym procesie mieszania w młynku planetarnym. Właściwości reologiczne odpowiednio przygotowanej pasty pozwalają na nanoszenie materiału wałkiem bez jego spływania po pokrytym elemencie, ale to z kolei wymaga dodawania do jej składu szeregu dodatków organicznych. Stanowi to utrudnienie podczas formowania cienkich warstw ochronnych, które powinny posiadać możliwie niską porowatość, zapewniając dobrą szczelność w kontekście zatrzymywania ewaporacji chromu. Dodatki organiczne utrudniają proces spiekania, a w konsekwencji tego uformowany materiał może posiadać wysoką porowatość otwartą.

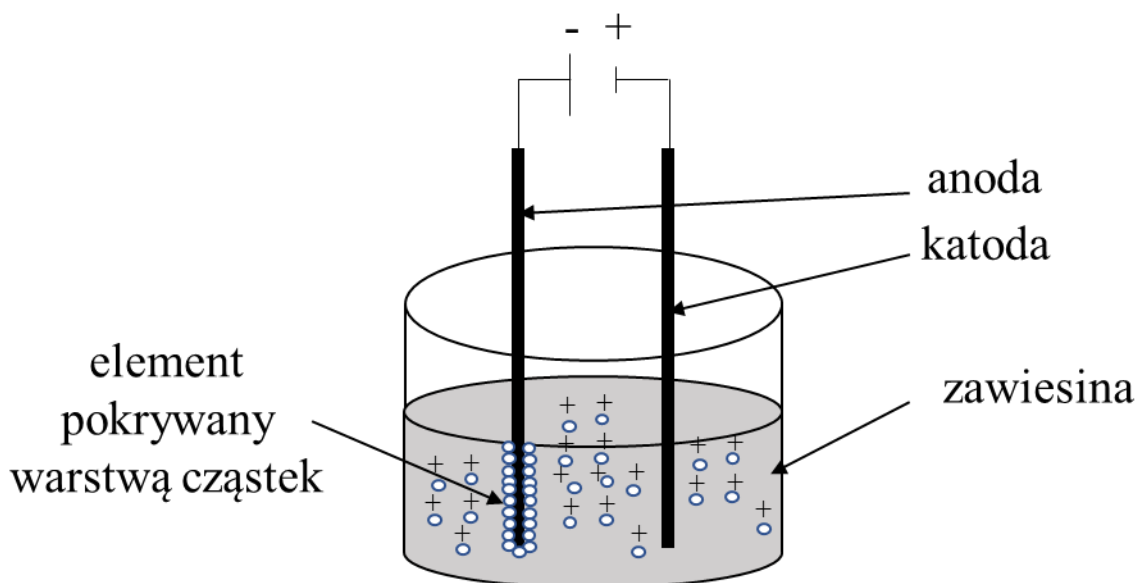
Biorąc pod uwagę czynniki takie jak: stopień skomplikowania aparatury, możliwość skalowania procesu oraz współczynnik ekonomiczny, jako główną metodę formowania warstw ochronnych na elementach stosu SOC do badań wybrano metodę EPD, czyli nanoszenie elektroforetyczne. Zaawansowane metody typu CVD, PVD, czy rozpylanie magnetronowe nie były brane pod uwagę w przedstawianej rozprawie, głównie ze względu na wysoką cenę aparatury i trudności w przeskalowaniu procesu. Takie układy wymagają częściowej automatyzacji procesu, aby wyeliminować błędy wprowadzane przez manualną obsługę człowieka. Parametry bardzo ważne w przypadku badań wdrożeniowych mają służyć produkcji dużych serii komponentów, zdolnych do pokrycia zapotrzebowania budowy instalacji stosów ogniwo elektrochemicznych klasy kilku megawat (np. w projekcie MEGA SOE nr NTE-I/0022/2021-00, Opracowanie i wdrożenie wielkoskalowego systemu wytwarzania wodoru wysokiej czystości z wykorzystaniem OZE w elektrolizerze stałotlenkowym, realizowanym przez Instytut Energetyki – Państwowy Instytut Badawczy wraz z Orlen S.A.). Do pokrycia zapotrzebowania budowy instalacji stosów ogniwo elektrochemicznych klasy kilku megawat, potrzeba 1000 sztuk interkonektorów. Formowanie warstw ochronnych metodą EPD jest odpowiedzią na wyżej wymienione problemy. Element pokrywany elektroforetycznie pokrywany jest równą warstwą bez względu na swój kształt. Mechanizm pokrywania podłoża jest zupełnie inny niż w przypadku malowania wałkiem. Przygotowanie zawiesiny trwa ok. 1 h i polega na dokładnym dyspergowaniu proszku. Zawiesina nie zawiera dodatków organicznych, dzięki czemu podczas spiekania warstwy nie następuje ich wypalanie, a sam materiał w stanie surowym może zostać gęsto upakowany, co wpływa na finalnie niską porowatość materiału po spiekaniu.

2.9. Metoda osadzania elektroforetycznego EPD

Proces elektroforezy to jedna z metod formowania warstw ceramicznych, która polega na osadzaniu materiału w postaci naładowanych cząstek na przewodzącym podłożu [150]. Jest to zjawisko ruchu cząstek w roztworze koloidalnym lub zawiesinie w polu elektrycznym, zwykle występuje przy powierzchni cząstek, przy odległości, na której ładunek podwójnej warstwy elektrycznej spada do zera. W takich warunkach cząstki mogą poruszać się względem fazy ciekłej, po przyłożeniu do układu pola elektrycznego. Cząstki koloidalne o średnicy 1 μm lub mniejszej mają tendencję do tworzenia stabilnych zawiesin przez długi czas z powodu ruchów Browna [151]. Cząstki większe niż 1 μm wymagają ciągłego mieszania mechanicznego, aby nie dochodziło do sedymentacji. [152] Główne zalety EPD to [153][154][155]:

- nie wymaga użycia skomplikowanej aparatury;
- proces można prowadzić w warunkach standardowych, w atmosferze powietrza;
- możliwość pokrywania elementów stalowych warstwami o grubości od kilku do kilkuset mikrometrów;
- możliwość pokrywania elementów o skomplikowanym kształcie;
- element pokrywany elektroforetycznie pokrywany jest równą warstwą materiału bez względu na swój kształt;
- warstwa przed procesem spiekania nie zawiera dodatków organicznych, lub ich udział jest bardzo niewielki;
- warstwa nie wymaga specjalnych zabiegów podczas spiekania w celu usunięcia lub wypalenia dodatków organicznych (spoiwa, itp.);
- krótki czas trwania procesu;
- możliwość skalowania procesu.

Nanoszony proszek przygotowany jest w formie zawiesiny, która pokrywa element stalowy pod wpływem przyłożonego napięcia (rysunek 15). Pokrywane podłoże musi być przewodzące, tak, aby prąd mógł przepływać z jednej elektrody do drugiej lub posiadać naniesioną powierzchnię przewodzącą [156]. Występują dwa rodzaje osadzania elektroforetycznego: w zawiesinie, która zawiera cząstki dodatnie, występuje osadzanie katodowe, a w układzie z cząstkami obdarzonym ładunkiem ujemnym – osadzanie anodowe [157].



Rysunek 15. Schemat anodowego procesu elektroforetycznego.

Dwa rodzaje parametrów wpływają na EPD, są to: czynniki związane z prowadzeniem procesu oraz czynniki związane z właściwościami zawiesiny. Czynniki procesowe to: rodzaj elektrod, parametry elektryczne oraz czas prowadzenia osadzania. Zbyt niskie pole elektryczne powoduje niewystarczający ruch cząstek, aby uformować stabilną warstwę, z kolei przy zbyt wysokim polu elektrycznym, z powodu nadmiernego ruchu cząstek, nie można utworzyć równomiernie zagęszczonej warstwy [158].

Poniżej przedstawiono wzór (równanie 9) do obliczenia masy materiału naniesionego w procesie EPD [159].

$$w = \frac{2}{3} C \varepsilon_0 \varepsilon_r \xi \left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{E}{L} \right) t \quad (9)$$

w – masa osadzonych cząstek / $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$

C – stężenie masowe proszku / $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$

ε_0 – przenikalność elektryczna próżni

ε_r – względna przenikalność elektryczna rozpuszczalnika

ξ – potencjał zeta zawiesiny / V

η – dynamiczna lepkość rozpuszczalnika / $\text{Pa} \cdot \text{s}$

E – przyłożony potencjał / V

L – odległość między elektrodami / m

t – czas prowadzenia procesu osadzania / s

Metoda EPD oferuje możliwość formowania warstw ochronnych o bardzo dobrych parametrach, na elementach o złożonej geometrii, szczególnie jest to istotne przy pokrywaniu elementów stalowych stosu (interkonektorów). Interkonektor posiada kształt pofałdowanego arkusza o powierzchni zbliżonej do formatu A5. Dodatkowo, kształt jego komplikują wytłoczone lub wyfrezowane kanały. Typowe wymiary przetłoczeń to około 2-3 mm wysokości i 2-4 mm szerokości, podczas gdy długość kanałów może sięgać 100-150 mm. EPD pozwoli osiągnąć wymaganą jakość warstw ochronnych na niepłaskiej powierzchni stali o stosunkowo dużej powierzchni. Precyzyjna kontrola będzie pozwalać na utrzymanie odpowiedniej gęstości prądu elektroforetycznego, dokładnego czasu ekspozycji oraz monitorowania stanu zawiesiny. Oczekuje się, że w takich warunkach proces EPD będzie zachodził skutecznie na całym obszarze interkonektora, a elementy stalowe mogą być montowane w swego rodzaju baterię w celu zwielokrotnienia wydajności procesu. Cele te mogą zostać osiągnięte w wyniku częściowej automatyzacji procesu, aby wyeliminować błędy wprowadzane przez manualną obsługę człowieka. Bieżące badania procesu będą miały na celu maksymalizację gęstości otrzymanej warstwy bez względu na stopień skomplikowania powierzchni pokrywanych elementów. Kontrola czasu ekspozycji obejmie kwestie związane z odtwarzalnością i pionowym gradientem gęstości warstw ochronnych, który może pojawić się w wyniku sedymentacji zawiesiny. Wytwarzanie warstw ochronnych metodą EPD na elementach stalowych w stosach ogniów stałotlenkowych wynika z potrzeby zwiększenia wydajności, trwałości, opłacalności i zrównoważenia środowiskowego układów do konwersji energii.

Proces EPD można prowadzić w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych, jednak to medium organiczne jest lepsze od wody dla tego procesu. Rozpuszczalniki organiczne mają wyższą gęstość, niską przewodność elektryczną oraz dobrą stabilność chemiczną. Dzięki niskim stałym dielektrycznym rozpuszczalników organicznych (tabela 5) możliwym jest prowadzenie procesu EPD przy wyższym natężeniu pola elektrycznego niż w przypadku układów wodnych. Użycie rozpuszczalników ogranicza również występowanie negatywnych zjawisk, takich jak: elektroliza wody pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, ogrzewanie układu oraz zużycie elektrochemiczne elektrod [160]. Użycie EPD stwarza również możliwość takiego zaprojektowania procesu, by rozpuszczalnik można było w większości lub całości recykulować. Prowadzony w ten sposób proces, mimo użycia rozpuszczalników organicznych, jest przyjazny dla środowiska [161].

Tabela 6. Zestawienie wartości stałej dielektrycznej oraz lepkości wybranych rozpuszczalników.

stała dielektryczna, temp. 25 °C		
rozpuszczalnik	ϵ_r - stała dielektryczna	η - lepkość $10^{-3} / \text{Pa}\cdot\text{s}$
aceton	20,70	0,30
etanol	24,55	1,08
izopropanol	19,90	2,07
terpineol	2,80	36,50
woda	78,39	0,89

2.9.1. Stabilność zawiesin

Zgodnie z definicją PWN „zawiesina to układ rozproszony w ciekłym ośrodku dyspersyjnym (dyspersyjny układ), w którym fazę rozproszoną stanowią drobne cząstki ciała stałego” [162]. Stabilność zawiesiny odgrywa kluczową rolę w procesie EPD. Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, na proces EPD, oprócz fizycznych parametrów prowadzenia procesu, wpływ mają również parametry zawiesiny. Stabilność zawiesiny charakteryzuje się szybkością osiadania i tendencją do ulegania lub unikania flokulacji. Stabilne zawiesiny nie wykazują tendencji do flokulacji, podczas prowadzenia EPD osiadają powoli i tworzą gęste oraz silnie przylegające osady na pokrywanym podłożu. Zawiesiny flokujące osiadają szybko i tworzą słabo przylegające osady o niskiej gęstości. Jeśli zawiesina jest zbyt stabilna, siły odpychające między cząstkami nie zostaną przewyżczone przez pole elektryczne i osadzanie nie nastąpi. [152] Świadome prowadzenie procesu wymaga poznania oraz zrozumienia zjawisk zachodzących w układach koloidalnych, na który wpływ mają właściwości cząstek zawieszonych, jak również ośrodka dyspersyjnego. Wyróżnić można: właściwości powierzchniowe proszku, wpływ rodzaju i stężenia dodatków organicznych, przenikalność ośrodka, potencjał zeta oraz lepkość zawiesiny. Dąży się, aby układ posiadał wysoką stabilność cząstek przy możliwie wolno zachodzącej sedymentacji. Jednocześnie cząstki powinny swobodnie migrować w zawieszynie pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego [154]. Parametry te pozwalają na równomierne pokrywanie elementów bez gradientu grubości naniesionej warstwy.

Użycie rozpuszczalników organicznych powoduje, że ładunek elektryczny na cząstkach proszku ceramicznego jest niewystarczający do prowadzenia EPD, ze względu na małą ilość wolnych jonów w tych rozpuszczalnikach. Ładunek cząstkom znajdującym się w zawieszynie nadaje jod (równanie 10) [154]. Dzięki temu cząstki znajdujące się w zawieszynie zyskują ładunek elektryczny i są w stanie poruszać się pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego.



(10)

Kluczowym wymaganiem dla zawiesziny jest jej jednorodność. Wiąże się to z siłami występującymi w układzie. Między cząstkami fazy stałej a ciekłym medium występują następujące oddziaływania:

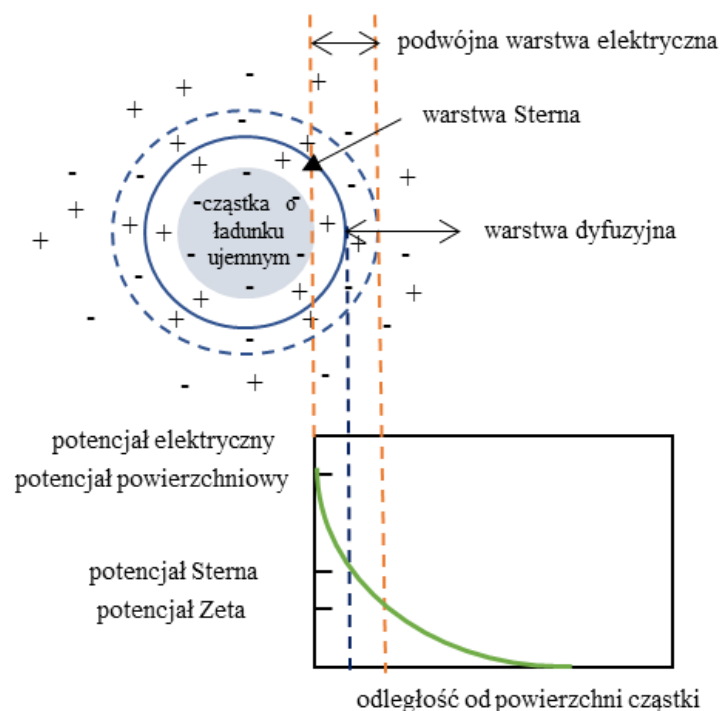
- siły oddziaływania van der Waalsa;
- siły elektrostatyczne:
 - wywołane tzw. ładunkiem powierzchniowym cząstek;
 - wywołane ładunkami elektrycznymi jonów otaczających/solwatujących cząstkę.

Stan równowagi zachodzi w sytuacji, kiedy siły odpychające przeważają nad siłami przyciągającymi, w wyniku czego cząstki nie aglomerują do większych agregatów i aglomeratów, dzięki czemu mogą być jednorodnie zawieszone w układzie dyspersyjnym. W przypadku, kiedy siły przyciągające przeważają nad siłami odpychającymi dochodzi do zjawiska aglomeracji [163], w tym przypadku mamy do czynienia z niepożądanym zjawiskiem sedymentacji. Otrzymanie odpowiedniej stabilności zawiesziny jest wyjątkowo ważne podczas skalowania procesu. Skaluje się powierzchnię pokrywanych elementów od kilku centymetrów do ponad stu, a w kolejnym kroku multiplikuje elementy, co determinuje potrzebę stosowania dużych objętości zawieszin [164]. Parametr, który jest powszechnie używany do opisywania stabilności zawieszin to potencjał zeta.

2.9.1.1. Potencjał zeta

Zgodnie z definicją „potencjałem zeta (inaczej potencjałem elektrokinetycznym, potencjałem dzeta, potencjałem ζ) określa się potencjał elektryczny powstający na granicy rozdziału fazy stałej i ruchomej w zjawiskach elektrokinetycznych, a także określa on trwałość koloidów” [165]. Cząstki zawieszone w roztworze na swojej powierzchni posiadają inny

potencjał niż otaczający je ośrodek dyspergujący. Na tej podstawie możliwe jest mierzenie potencjału zawieszin oraz określenie jej stabilności. Pierwotnie występowanie podwójnej warstwy elektrycznej zostało odkryte i opisane przez Helmholtza w 1870 roku. Teoria zakładała występowanie zwartej warstwy adsorpcyjnej, gdzie następuje liniowy spadek potencjału cząstek wraz ze wzrostem odległości od powierzchni cząstki, osiągając zero w odległości równej promieniowi jonu. Teoria ta jednak nie wprowadzała pojęcia potencjału zeta, ponieważ nie zakładała występowania fazy ruchomej, którą wprowadzili w 1913 roku Gouy i Chapman. Ich teoria zakładała, że podwójna warstwa elektryczna jest warstwą dyfuzyjną, dla której występuje nieliniowa zależność powierzchniowego potencjału od odległości od powierzchni cząstki. Warstwa rozmyta występuje dla przestrzeni, gdzie stężenie jonów jest niskie, a jej grubość zależy od jej wartości. Dla dużych stężeń jonów warstwa rozmyta posiada grubość zbliżoną do zwartej warstwy adsorpcyjnej opisywanej przez Helmholtza. W 1924 roku Stern, wykorzystując wcześniejsze odkrycia, opracował strukturę podwójnej warstwy elektrycznej (rysunek 16). Graham wprowadził hipotezę, że jony z zawiesziny trafiają zarówno do zwartej warstwy adsorpcyjnej, jak również do rozmytej warstwy adsorpcyjnej. Finalnie model oparty o powyższe odkrycia oraz założenia obecnie znajduje zastosowanie dla opisu stabilności zawieszin [166]. Cząstka znajdująca się w układzie zyskuje ładunek powierzchniowy, na skutek przejścia jonów do medium przewodzącego, zazwyczaj jonów dodatnich [157]. Wokół cząstki powstają dwie fazy określane mianem podwójnej warstwy elektrycznej. Tworzą ją ładunki jonów, wokół których występują odpychające siły elektrostatyczne. Granica tych dwóch faz nosi nazwę płaszczyzny poślizgu. To właśnie w jej obrębie w warstwie dyfuzyjnej mierzy się potencjał zeta. Umożliwia to obecność ładunków, które są przyczyną różnicy potencjałów między powierzchnią cząstki, a medium rozpraszającym. Potencjał elektryczny maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchni cząstki.



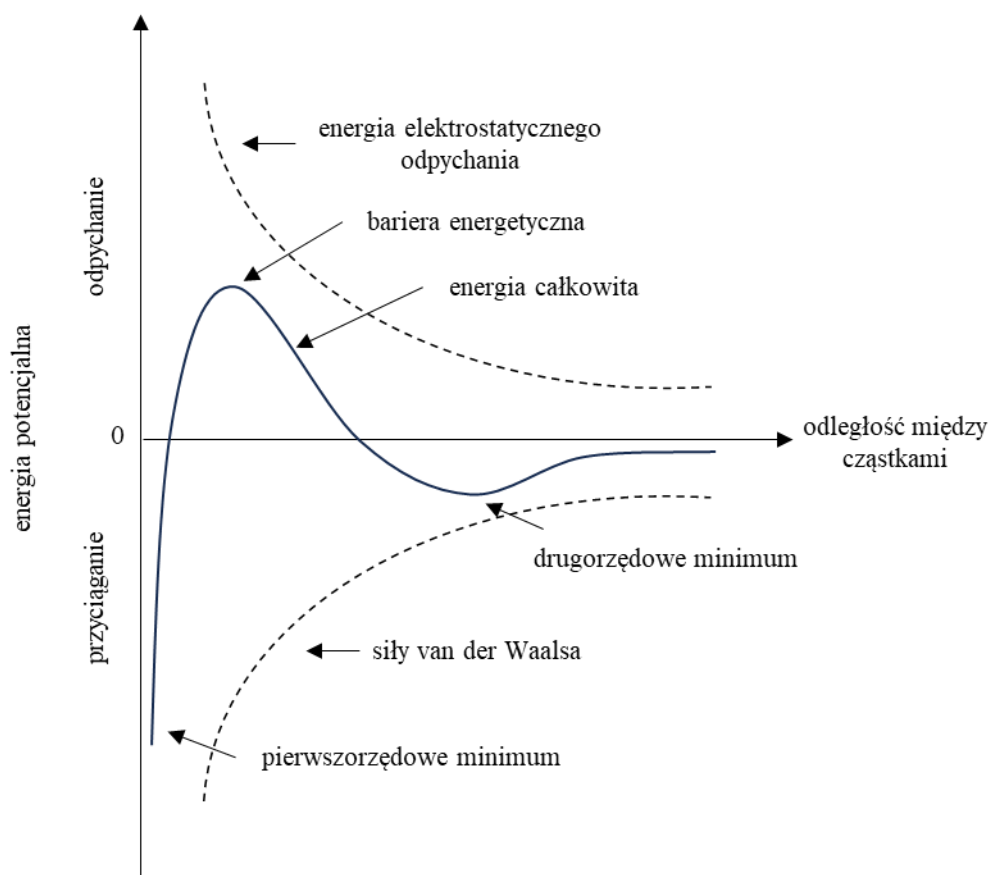
Rysunek 16. Grafika przedstawiająca rozmieszczenie ładunków w obrębie cząstki znajdującej się w zawieszynie oraz zależność potencjału cząstki od odległości [154].

Potencjał zeta mierzony jest tylko pośrednio, jednak pozwala zrozumieć stabilność zawiesziny, pomijając gęstość ładunku w układzie [167]. Układ, dla którego występuje duża różnica potencjałów między jonami, a ośrodkiem dyspersyjnym jest układem stabilnym. Przyjmuje się, że układy stabilne posiadają potencjał bezwzględny powyżej 20 mV.

Dobre efekty dają mieszaniny różnych rozpuszczalników, dając wyższy potencjał zeta niż poszczególne składniki [130]. Spowodowało to użycie w niniejszych badaniach mieszaniny rozpuszczalników o różnych właściwościach oraz lepkości.

Cząstki znajdujące się w układzie otaczane są jonami o przeciwnym ładunku. Jony mogą łączyć się z cząstkami na 3 sposoby [168]:

- wiązania kowalencyjne;
- przyciąganie elektrostatyczne;
- adsorpcja na powierzchni cząstki.

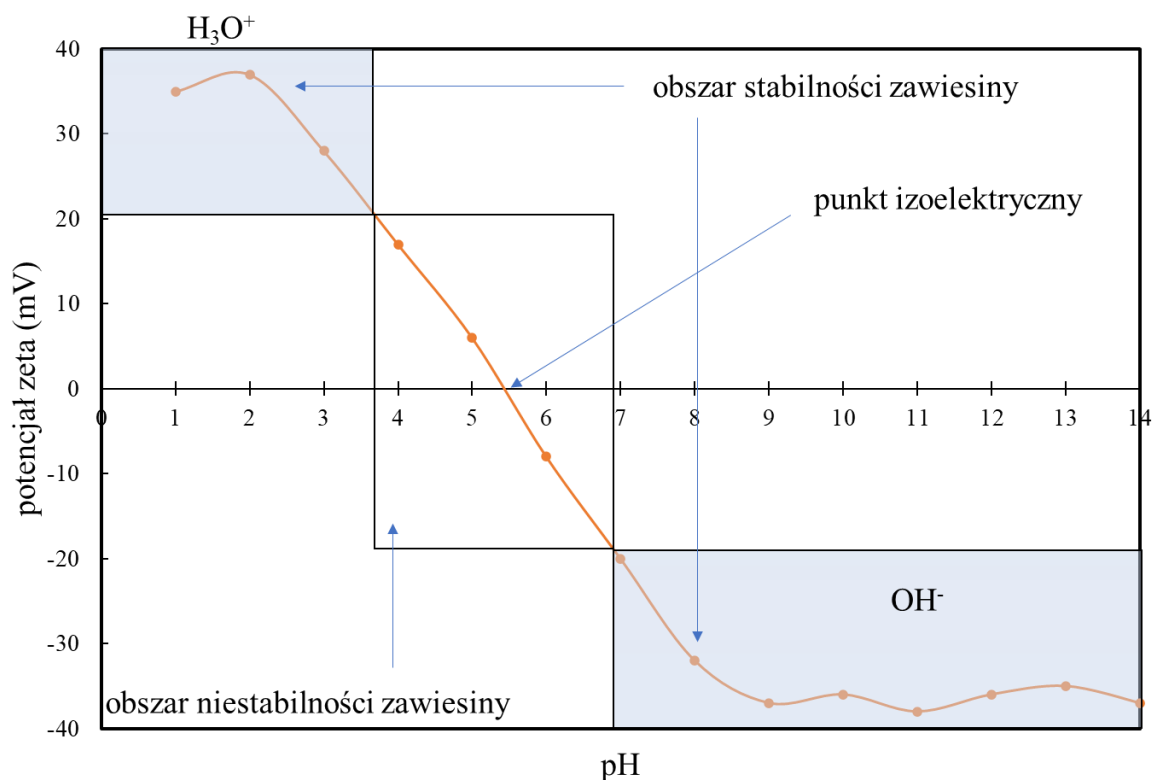


Rysunek 17. Teoria DLVO [154].

Cząstki znajdujące się w zawieszynie oddziałują między sobą na kilka sposobów. W latach 1941-1948 opracowano teorię DLVO – (nazwaną od pierwszych liter nazwisk autorów: Derjaguin i Landau oraz Verwey i Overbeek) [169]. Teoria ta tłumaczy oddziaływania między cząstkami znajdującymi się w cieczy polarnej dla układów koloidalnych. Schemat oddziaływań dwóch cząstek w układzie koloidalnym przedstawiono na rysunku 17. Tłumaczy on występowanie sił odpychających oraz przyciągających. Układ będzie stabilny w przypadku, kiedy siły odpychające będą przeważać nad siłami przyciągającymi. Siły odpychające generowane są przez podwójną warstwę elektryczną tworzącą się na powierzchni cząstek, siły przyciągające to oddziaływania van der Waalsa. Ilość wprowadzanych jonów do roztworu determinuje energię odpychającą. Zbyt niskie stężenie spowoduje przewagę oddziaływań van der Waalsa, zaś zbyt wysokie stężenie jonów spowoduje wysalanie, a w konsekwencji koagulację cząstek. Energia całkowita wynikająca z oddziaływań międzycząsteczkowych tworzy barierę energetyczną, gdzie oddziaływania odpychające w największym stopniu przeważają nad oddziaływaniami przyciągającymi, uniemożliwiając w ten sposób cząstkom stykanie się.

2.9.1.2. Wpływ pH

Ważnym parametrem zawiesiny jest jej pH, które odpowiada za jej stabilność [170] [171]. W całym zakresie pH występują obszary stabilności zawiesiny oraz niestabilności (rysunek 18). Dobierając odpowiednio wartość pH można projektować układy stabilne. Dąży się do sytuacji, gdzie potencjał zeta przekracza wartość $|20|$ mV, jest to stan w którym siły odpychające są na tyle duże, że zderzanie cząstek nie powoduje ich łączenia. Za wartość pH odpowiadają reakcje kwasowo-zasadowe. Obecność wolnych jonów H_3O^+ lub OH^- nadaje potencjał zawiesinie. Dla potencjału równego zero zawiesina osiąga punkt izoelektryczny. Jest to wartość pH, dla której ilość jonów dodatnich i ujemnych jest sobie równa. Jest to stan niestabilności zawiesiny ze względu na brak oddziaływań odpychających. Pojedyncze cząstki łączą się w agregaty, a w konsekwencji prowadzą do sedimentacji [172].



Rysunek 18. Potencjał zeta w funkcji pH.

2.9.1.3. Wpływ dodatków organicznych i rozpuszczalników na stabilność zawiesin

W wielu procesach formowania ceramiki, m.in.: takich jak odlewanie z gęstwy (ang. *slip-casting*), odlewanie folii (ang. *tape-casting*), odlewanie żelowe (ang. *gel-casting*),

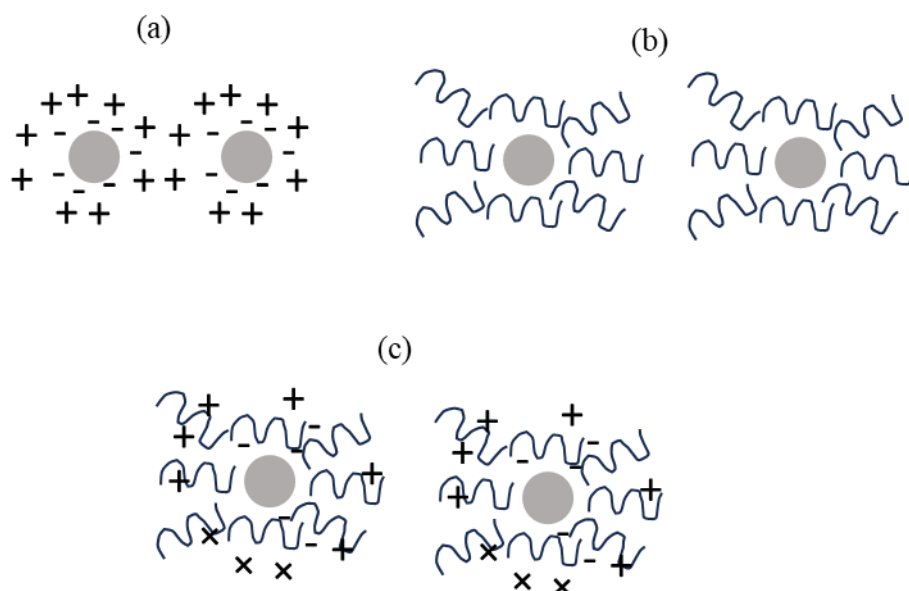
malowanie wałkiem (ang. *roll-painting*) czy natrysk (ang. *spraying*), ważnym parametrem kontrolnym jest lepkość. Wpływ na nią ma szereg czynników, w tym dodatki organiczne (m.in.: upłynniacz, spoiwo, plastifikator), udział fazy stałej czy rodzaj użytego rozpuszczalnika. Badania reologiczne zawiesin dają szeroki obraz stanu układu podczas dodawania różnego rodzaju dodatków lub modyfikacji składu. W procesie EPD stężenie fazy stałej jest bardzo niskie, a lepkość nie może być jednoznacznie wykorzystana do oceny stanu dyspersji. Pożądane właściwości zawiesiny do EPD to niska lepkość, wysoka stała dielektryczna i niska przewodność elektryczna [152]. Znany jest wpływ dodatków organicznych do zwiększenia stabilności zawiesiny wykorzystywanej w procesie EPD [173][174][175].

Mechanizm stabilizacji zawiesin polega na wzajemnym odpychaniu się zmodyfikowanych cząstek. W teorii DLVO uwzględnia się tylko oddziaływania van der Waalsa oraz elektrostatyczne. Dla określenia pełnej teorii stabilności koloidalnej stwierdzono, że oprócz tych sił, należy wziąć pod uwagę również stabilizację steryczną oraz mieszaną. Dla układów koloidalnych, zwłaszcza z cząstkami o rozmiarach nanometrowych oraz submikronowych, występują następujące mechanizmy stabilizacji:

- elektrostatyczna (jonowa);
- steryczna (polimerowa);
- elektrosteryczna (mieszana).

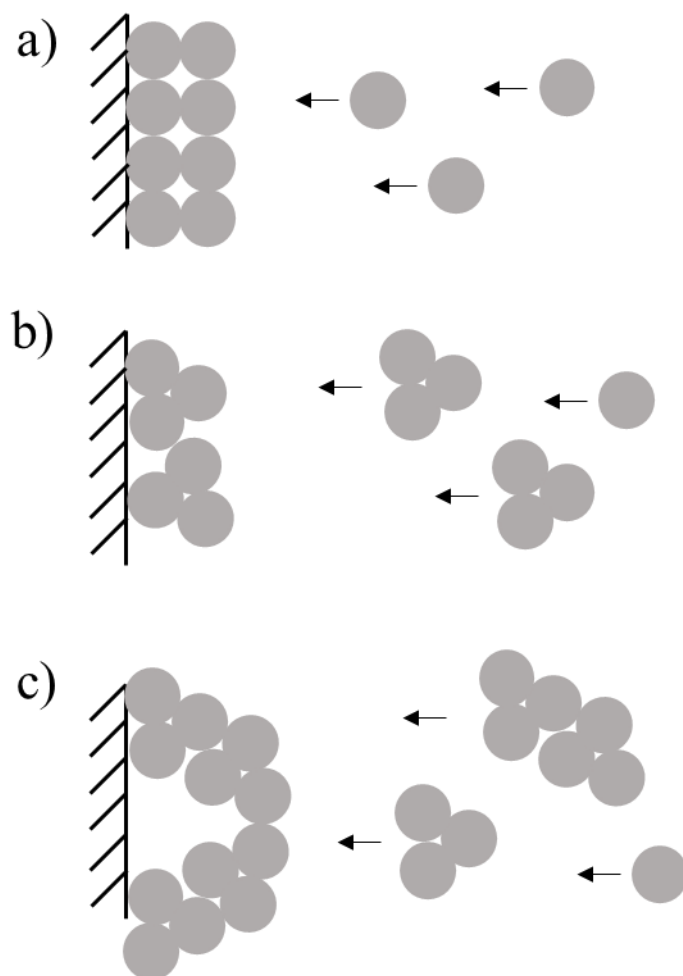
I. Zhitomirsky z zespołem w swej pracy przedstawił schematy wyżej wymienionych zjawisk (rysunek 19) [160]. Stabilizacja steryczna charakteryzuje się siłami krótkiego zasięgu (tj. do 2 nm). Obecność tych sił może powodować zmianę kształtu studni potencjału, która kontroluje interakcję cząsteczka – substrat. W wyniku czego używanie zawiesin stabilizowanych sterycznie w procesie EPD wymaga odpowiedniego podejścia, gdyż siły te powodują diametralną zmianę właściwości powierzchniowych osadzanych cząstek w stosunku do zawiesin stabilizowanych elektrostatycznie. W niektórych przypadkach zaadsorbowany polimer może powodować zmianę ładunku powierzchniowego, a w konsekwencji prowadzić do osadzania cząstek na przeciwelektrodzie. Najlepsze układy można otrzymać w przypadku zawiesin stabilizowanych w sposób mieszany. Jednak wiąże się to ze zwiększonym udziałem dodawanych związków organicznych, których ilość powinna być na możliwie niskim poziomie. Jest to ważne podczas zwiększania skali procesu, gdyż wszelkiego rodzaju dodatki organiczne muszą zostać usunięte z formowanego produktu. Odbywa się to na etapie suszenia bądź spiekania. Zatem utrzymanie ich ilości na niskim poziomie jest rozwiązaniem bardziej

ekologicznym [154][176]. Kolejny argument, który za tym przemawia to fakt, że trudniej zagęścić materiał z dużą ilością dodatków organicznych podczas spiekania. Związki organiczne wypalają się pozostawiając po sobie puste przestrzenie, co może prowadzić do otrzymania wyższej porowatości w finalnie uformowanym materiale, a w najgorszym przypadku do braku ciągłości spieku.



Rysunek 19. Rodzaje stabilizacji dyspersji koloidalnych, (a) – elektrostatyczna, (b) – steryczna, (c) - mieszana [160].

Podczas prowadzenia procesu EPD może dojść do tworzenia się agregatów oraz aglomeratów w zawieszynie (rysunek 20). Jest to niepożądany stan ze względu na malejącą możliwość upakowania cząstek na pokrywanej powierzchni. W zależności od pH, gęstości prądu i stężenia proszku można otrzymać różnego rodzaju układy. Zawiesina stabilna to taka, w której cząstki wzajemnie się odpychają tworząc najbardziej upakowaną strukturę osadzanych cząstek (rysunek 20a). Gdy cząstki zaczynają się przyciągać, następuje powstawanie aglomeratów (rysunek 20b). Stale rosnące siły przyciągania powodują powstawanie złożonych agregatów (rysunek 20c). Wraz z powstawaniem aglomeratów i agregatów poziom upakowania cząstek maleje, co przekłada się na wzrost porowatości świeżo uformowanej warstwy. Zatem ważnym jest, aby uzyskiwać stan stabilny zawiesziny. Dodatki organiczne mają duży wpływ na proces EPD, jednak ich rodzaj i ilość musi być dobrany w odpowiedni sposób, tak aby nie wpływał negatywnie na inne procesy, a co najważniejsze na finalną jakość uformowanych warstw ochronnych.



Rysunek 20. Schemat osadzania czastek w procesie EPD: *a* – układ stabilny, *b* – tworzenie się aglomeratów, *c* – tworzenie się agregatów [177].

3. Podsumowanie części literaturowej

W powyższej części została przedstawiona potrzeba opracowania warstw ochronnych na stalowych elementach stosów ogniwo elektrochemicznych SOC. We wstępie zwrócono uwagę na transformację energetyczną, która obecnie ma miejsce na świecie. Wśród dostępnych rozwiązań technologicznych przedstawiono technologie wodorowe z uwypukleniem stałotlenkowych ogniwo elektrochemicznych jako niskoemisyjne rozwiązania do wytwarzania oraz magazynowania energii.

Przedstawiono ogniwa paliwowe oraz stosy ogniwo paliwowych. Wiele grup badawczych zajmuje się problemem zabezpieczenia elementów stalowych stosów różnymi materiałami oraz zastąpienie żaroodpornych stali (typu Crofer 22 APU) tańszymi zamiennikami. Przedstawiono przegląd używanych materiałów do wytwarzania warstw ochronnych, przedstawiając najbardziej popularne oraz te, które w niedalekiej przyszłości zostaną skomercjalizowane. Z uwagi na warunki pracy stosów SOC, warstwy ochronne muszą być odporne na wysoką temperaturę oraz środowisko utleniające. W związku z tym w przeważającej ilości do tego typu zastosowań używa się materiałów ceramicznych. Bazując na doniesieniach literaturowych, w pracy do badań użyto jako główny materiał związek $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ o strukturze spinelu oraz bezkobaltowy zamiennik jako potencjalny materiał do wdrożenia w kolejnych projektach. Brak w literaturze doniesień na temat wpływu wielkości cząstek na jakość i właściwości powłok ochronnych wykorzystywanych w stosach ogniwo elektrochemicznych, było przesłanką do podjęcia badań doświadczalnych w niniejszej pracy.

W kolejnych częściach zestawiono możliwe sposoby wytwarzania warstw ochronnych z omówieniem ich zalet i wad. Popularne metody wytwarzania warstw ochronnych na stalowym podłożu to natrysk, malowanie czy elektroforetyczne osadzanie materiału. Zespoły badawcze często stosują również bardziej zaawansowane metody, takiej jak PVD czy SPS. Biorąc pod uwagę stopień trudności, możliwość skalowania oraz jakość otrzymanych warstw, wyróżniającą metodą jest metoda EPD. Zespoły wykorzystujące tą metodę otrzymują warstwy ochronne na stosunkowo niewielkiej powierzchni kilku lub kilkunastu centymetrów kwadratowych. W części doświadczalnej prowadzono badania dotyczące skalowania metody EPD; wielkość pokrywanej powierzchni wynosiła od kilkudziesięciu do ponad 150 cm² selektywnie pokrywanej powierzchni podłoża elementów stalowych stosu o skomplikowanej powierzchni.

Przeprowadzone badania literaturowe na temat stabilności zawieszin używanych do procesu EPD wykazały dość niewielką ilość danych na temat parametrów opracowanych układów.

Pozwoliło to na określenie obszarów badawczych o największym potencjale naukowo-wdrożeniowym. Wykorzystując wiedzę zdobytą przez inne ośrodki badawczo-naukowe na świecie, możliwe było wyznaczenie celu badań w ramach niniejszej rozprawy zwłaszcza w obliczu zachodzącej transformacji energetycznej. Prowadzenie dalszych badań w tym obszarze stanowi odpowiedzialność za dalszy rozwój nauki w tematyce wytwarzania i magazynowania energii.

4. Cel oraz tezy pracy

Celem pracy było zwiększenie niezawodności pracy stosu stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych (SOC, ang. *Solid Oxide Cell*) poprzez wprowadzenie modyfikacji w obszarze materiałów oraz metody wytwarzania ceramicznych powłok ochronnych o grubości 10-25 μm na elementach stalowych stosu ogniw SOC. Cel naukowy obejmował poprawę osiągnięć oraz parametrów standardowej warstwy ochronnej otrzymywanej z niemodyfikowanego proszku ceramicznego $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ przez jego rozdrobnienie, a także przygotowanie mieszanin proszków ceramicznych o różnej wielkości oraz rozkładzie wielkości cząstek.

Cel wdrożeniowy dotyczył budowy stanowiska do nanoszenia warstw ochronnych metodą EPD (ang. *Electrophoretic deposition* – osadzanie elektroforetyczne) oraz jego wykorzystanie do pokrywania pełnowymiarowych komponentów stosu używanych w układach P2G (ang. *power to gas*).

Realizacja celu pracy zakłada wykonanie następujących kroków:

- modyfikację proszku o strukturze spinelu (rozdrabnianie, tworzenie układów wielomodalnych);
- opracowanie składu zawiesin dla potrzeb nanoszenia powłok metodą osadzania elektroforetycznego (EPD);
- otrzymanie i zbadanie cienkich warstw;
- zbudowanie stanowiska do pokrywania metodą EPD pełnowymiarowych elementów stosu ogniw SOC;
- przeskalowanie procesu EDP do pokrywanej powierzchni $< 150 \text{ cm}^2$;
- nałożenie warstw ochronnych metodą EPD na pełnowymiarowe elementy stosu ogniw SOC;
- badania aplikacyjne pokrytych elementów w stosach ogniw paliwowych SOC.

Na tej podstawie postawiono następujące tezy.

Rozdrabnianie proszków ceramicznych wpływa na jakość otrzymanych powłok ochronnych, dzięki czemu można projektować układy zapewniające uzyskanie powłok o wysokim zagęszczeniu oraz niskiej oporności właściwej w porównaniu z powłokami otrzymanymi z proszków niemodyfikowanych.

Metodą EPD można uzyskać jednorodne powłoki na podłożu stalowym o pełnowymiarowych rozmiarach, zapewniające właściwą pracę stosów ogniw SOC.

5. Część doświadczalna

5.1. Materiały stosowane w badaniach

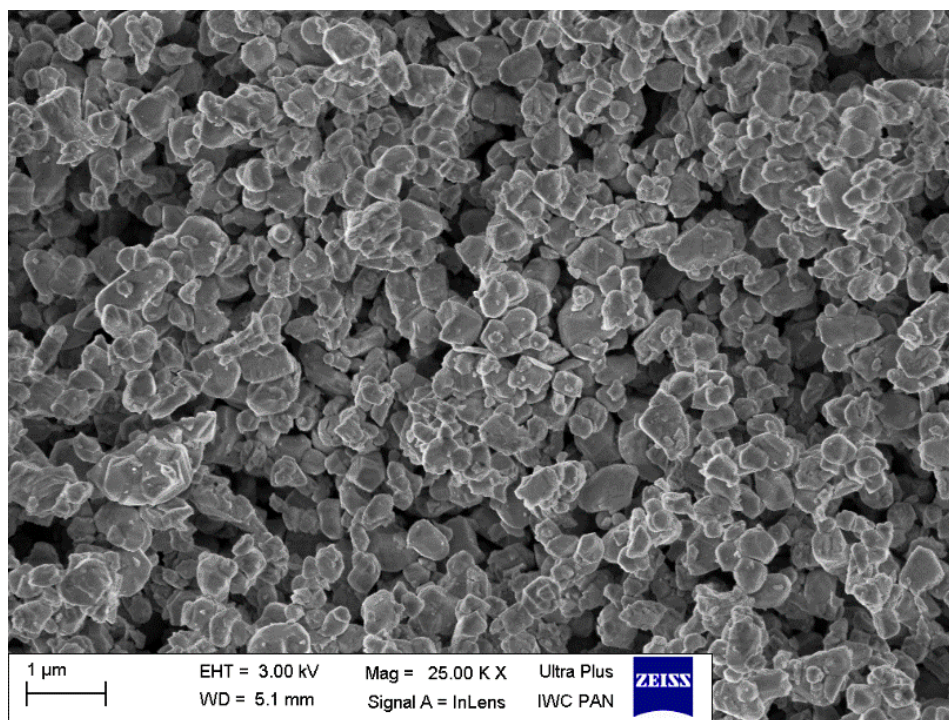
5.1.1. Proszki ceramiczne

Do przygotowania warstw ochronnych badanych w niniejszej pracy wykorzystano następujące proszki ceramiczne:

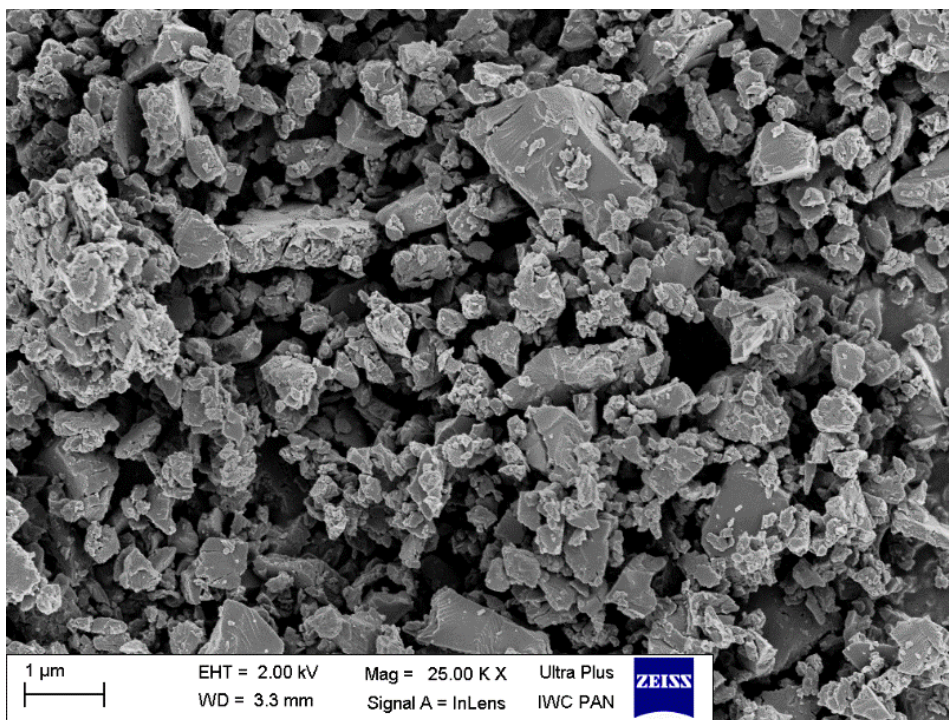
- Spinel manganowo-kobaltowy
 - $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (MC11) Firma: Kceracell. Zgodnie z danymi producenta: powierzchnia właściwa BET wynosi $6,11 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz średnia wielkość cząstek wynosi $0,58 \mu\text{m}$.
 - MnCo_2O_4 (MC12) Firma: Kceracell. Zgodnie z danymi producenta: powierzchnia właściwa BET wynosi $8,79 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz średnia wielkość cząstek wynosi $0,47 \mu\text{m}$.
- Spinel manganowo-miedziowy
 - CuMn_2O_4 (CM2) Firma: Fiaxell. Zgodnie z danymi producenta: powierzchnia właściwa BET wynosi $10\text{-}15 \text{ m}^2/\text{g}$, a wielkości cząstek mieści się w przedziale $0,13\text{-}0,27 \mu\text{m}$.
- Spinel manganowo-miedziowy domieszkowany żelazem
 - $\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ (CMF) Firma: Kceracell. Zgodnie z danymi producenta: powierzchnia właściwa BET wynosi $7,59 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz średnia wielkość cząstek wynosi $0,57 \mu\text{m}$.

Większość badań umieszczonych w pracy przeprowadzono z wykorzystaniem materiału MC11. Pozostałe proszki zbadano głównie w celach porównawczych oraz aby wskazać najbardziej obiecujący odpowiednik, który nie zawiera kobaltu.

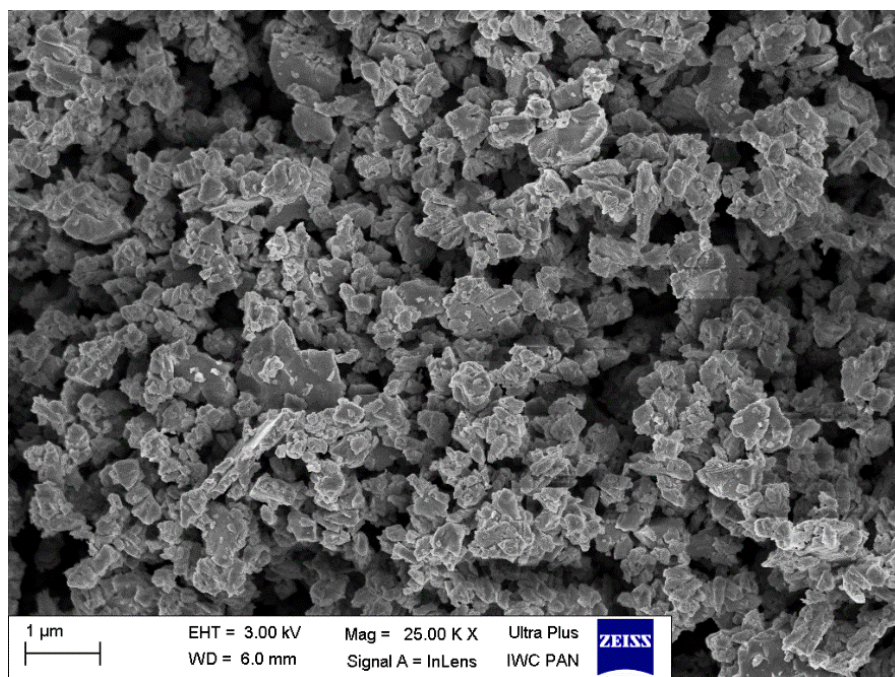
Zdjęcia SEM niemodyfikowanych komercyjnych proszków przedstawiono na rysunkach 21-24. Dla przedstawionych materiałów widoczne są nieregularne kształty ziaren o zróżnicowanej wielkości. Można wyróżnić cząstki sferyczne o wielkości submikronowej, jak również większe nieregularne cząstki o wielkości rzędu kilku mikrometrów.



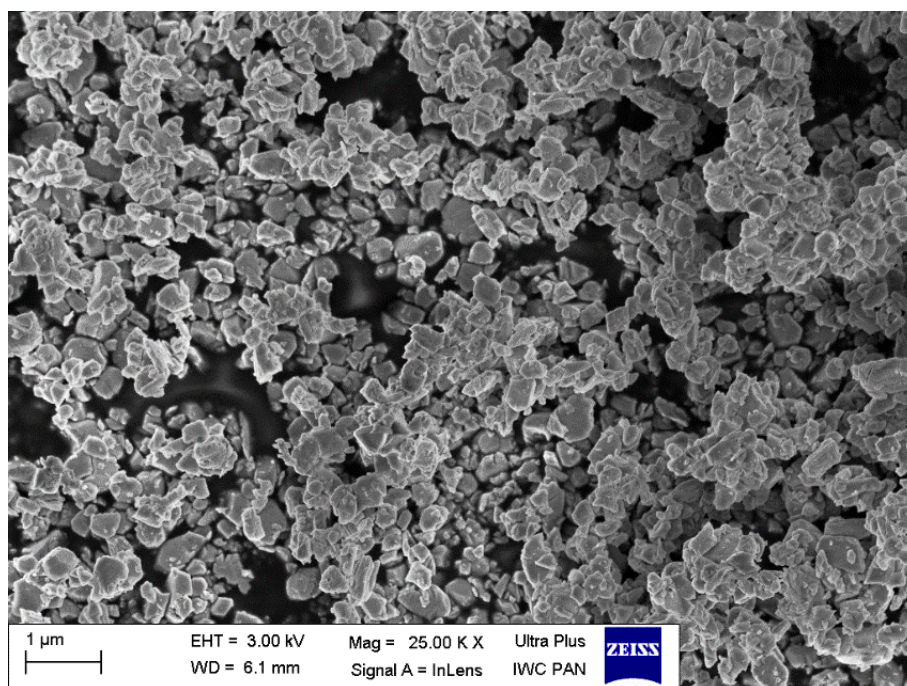
Rysunek 21. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku MC11.



Rysunek 22. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku CMF.



Rysunek 23. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku CM2.



Rysunek 24. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku MC12.

5.1.2. Rozpuszczalniki

Podczas opracowania zawiesin do procesu EPD używano następujących rozpuszczalników:

- etanol - cz.d.a. (Firma: POCH, obecnie Avantor),
- izopropanol - cz.d.a. (Firma: POCH, obecnie Avantor),

- aceton - cz.d.a. (Firma: POCH, obecnie Avantor),
- α - terpineol - cz.d.a. (Firma: Roth),
- glikol polietylenowy - cz.d.a (Firma: SigmaAldrich),
- acetyloaceton - cz.d.a (Firma: Merck).

Tabela 7. Wartości prężności par dla wybranych rozpuszczalników organicznych (dane firmy Roth).

rozpuszczalnik	T / °C	prężność par / hPa
aceton	20	240
izopropanol	20	43
etanol	20	59
acetyloaceton	20	7,9
α -terpineol	23	0,065
glikol polietylenowy	20	<0,01

Rozpuszczalniki były używane pojedynczo oraz w wariantach łączonych, biorąc pod uwagę trzy następujące parametry: efektywne prowadzenie procesu EPD, jakość otrzymywanej warstwy ochronnej oraz możliwość skalowania procesu.

5.1.3. Podłoże stalowe

Podłoże stalowe używane podczas badań to Crofer 22 APU - ferytyczna stal żaroodporna, z której wykonywane są interkonektory w stosach ogniów elektrochemicznych. Podczas badań podstawowych oraz do testów ASR używano podłoży stalowych o powierzchni od 0,7 cm² do 10 cm². Natomiast w trakcie skalowania procesu oraz projektowania stanowiska do EPD pokrywane próbki w kroku pośrednim miały powierzchnię około 25 cm² oraz około 150 cm² na finalnym elemencie stalowym. Grubość pokrywanych stali mieściła się w przedziale od 0,1 mm do 1 mm. Do otrzymywania większości próbek, jako stalowego podłoża, używano tzw. kuponów o kształcie przedstawionym na rysunku 25.



Rysunek 25. Kształt stalowych próbek (tzw. kupon) używanych podczas badań.

5.1.4. Pozostałe odczynniki chemiczne

Pozostałymi odczynnikami chemicznymi wykorzystanymi do otrzymywania warstw ochronnych były jod krystaliczny cz.d.a (Firma: Warchem) oraz dodatki organiczne tj. płynny polielektrolit kationowy KD2 (Firma: Croda), spoiwo PVB (poliwinylobutyral) w postaci proszku o gęstości $1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Firma: abcr) oraz plastifikator (ftalan dioktylu, Firma: abcr).

Finalnie warstwy ochronne zostały przebadane w stosie ogniwo elektrochemicznych, w którym bezpośrednio na warstwy ochronne w określonych miejscach nakładana jest pasta kontaktowa LSCF $((\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,97}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 \text{ Kceracell})$ oraz uszczelnienie szklane, co wynika z konstrukcji stosu. Warstwy kontaktowe mają za zadanie zapewnienie kontaktu elektrycznego elektrody powietrznej ogniwa z interkonektorem, formowane były metodą sitodruku. Uszczelnienia szklane oddzielają strefę powietrzną stosu od strefy paliwowej, uszczelki wytwarzane były metodą druku 3D. Badania literaturowe nie wykazują negatywnego wpływu warstw kontaktowych oraz uszczelnień na stabilność, a także funkcjonalność warstw ochronnych [7][123].

5.2. Metodologia

5.2.1. Charakterystyka proszków ceramicznych

5.2.1.1. *Badania gęstości proszków*

W pierwszym etapie badań określono gęstość rzeczywistą proszków ceramicznych. Przed pomiarem próbki zostały wysuszone w temperaturze 120 °C przez 24 h, a następnie schłodzone i przechowywane w eksykatorze. Pomiary gęstości wykonano z wykorzystaniem piknometru helowego Accu Pyc II 1340 firmy Micromeritics. Aparat w czasie pracy porównuje objętość gazu wprowadzonego do naczynka (z próbką) do objętości pustego naczynka. Znając różnicę objętości oraz masę wprowadzonego proszku, uzyskuje się wartość gęstości proszku według równania (11). Do badań użyto naczynka o objętości 3,5 cm³, a proszki ważono na wadze analitycznej. W celu uzyskania dokładnych wyników dla każdej próbki przeprowadzono automatycznie 100 cykliów „płukania” układu helem oraz 50 cykliów pomiarowych.

$$d_{rz} = \frac{m}{V} \quad (11)$$

gdzie: d_{rz} – gęstość rzeczywista proszku [g/cm³], m – masa proszku [g], V – różnica objętości pustego naczynka pomiarowego i naczynka z proszkiem.

5.2.1.2. *Badania wielkości cząstek*

W celu opracowania składu zawiesin stosowanych w procesie osadzania elektroforetycznego (EPD) wykonano badania wielkości cząstek proszków, które oceniono również przy wykorzystaniu programu ImageJ [178] ze zdjęć wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym Zeiss ULTRA plus FESEM. Pomiary wielkości cząstek proszków niemodyfikowanych oraz rozdrobnionych wykonano „na mokro” w zawiesinie, bezpośrednio po procesie rozdrabniania przy użyciu analizatora Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Panalytical oraz analizatora Mastersizer 2000 firmy Malvern Panalytical. W wyżej wymienionych aparatach stosowana jest metoda dynamicznego rozpraszania światła (DLS - *Dynamic Light Scattering*). Wielkość cząstek obliczono również matematycznie na podstawie przeprowadzonych pomiarów powierzchni właściwej BET na aparacie ASAP2020 firmy Micromeritics z wykorzystaniem równania (12).

$$d = 6000 d_{rz} \cdot S_{BET} \quad (12)$$

gdzie: d – wielkość cząstek [nm], d_{rz} – gęstość rzeczywista proszku [g/cm^3], S_{BET} – powierzchnia właściwa proszku [m^2/g].

5.2.2. Badania potencjału zeta

W celu zbadania potencjału zeta sporządzono po trzy zawiesiny z każdym rozpuszczalnikiem (terpineol, etanol oraz izopropanol), które oprócz rozpuszczalnika zawierały proszek ceramiczny oraz dodatek jodu, dzięki któremu cząstki znajdujące się w zawiesinie zyskują ładunek elektryczny i są w stanie poruszać się pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego w procesie EPD (dodatek jodu jest szerzej omówiony w rozdziale 5.2.6.).

Zawiesiny do pomiarów potencjału zeta przygotowano w taki sposób, aby stężenie fazy stałej było możliwie niskie (ok. 100 ppm). Niskie stężenia stosuje się celem zmierzenia potencjału zeta pojedynczych cząstek nie oddziałujących wzajemnie w zawiesinie. Z tego względu zawiesiny były ujednolicono w 3 cyklach: 15 min mieszania na mieszadle magnetycznym oraz 15 minut ultrasonifikacji w płuczce ultradźwiękowej. Pomiar potencjału zeta przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Panalytical w temperaturze 25 °C. Podczas badań używano celki pomiarowej Dip Cell. Aparat wykonał 3 pomiary potencjału zeta dla każdej zawiesiny z maksymalną liczbą zliczeń wynoszącą 100. Dla każdej z zawiesin zmierzono również pH. Do tego celu użyto zestawu firmy Elmetron: pH – metr CO-501 z elektrodą IJ44A.

5.2.3. Badania wpływu dodatków organicznych na stabilność zawiesin

Podczas badań sprawdzono wpływ substancji dyspergującej (wykorzystano odczynnik KD2) oraz używanego rozpuszczalnika na stabilność zawiesin o składzie typowo używanym w literaturze [179][154][180]. Do zawiesin proszku ceramicznego, rozpuszczalnika organicznego oraz jodu dodawano polielektrolit kationowy KD2. Zmierzono lepkość dla zawiesin z etanolem, izopropanolem oraz terpineolem dodając do każdego wariantu upłynniacz w ilości do 3% wagowych względem proszku. Przygotowane zawiesiny zbadano przy pomocy wiskozymetru LV DV2T (firma: Brookfield). Pomiary lepkości przeprowadzono w funkcji szybkości ścinania. Wrzeczono zwiększało szybkość obrotów od $0,1 \text{ s}^{-1}$ do 100 s^{-1} , następnie zwalniało z analogicznym krokiem. Każda zmiana następowała co 20 sekund. Dodatkowo,

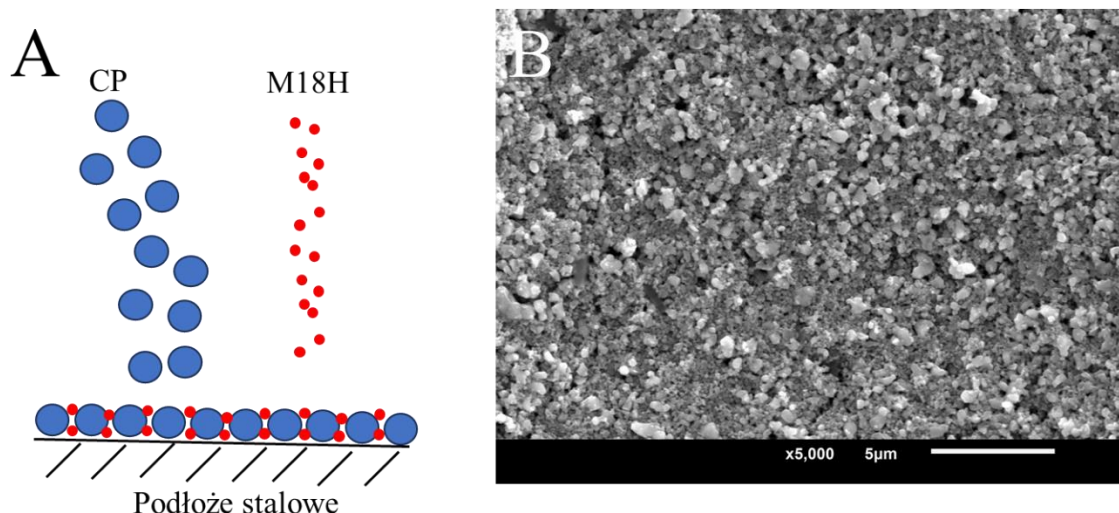
zawiesinę umieszczono w naczynkach, które były oceniane wizualnie pod kątem zachodzącego procesu sedimentacji.

5.2.4. Rozdrabnianie proszków ceramicznych

Proszek rozdrabniano w młynnie planetarnym „na mokro” w izopropanolu. Używano sferycznych mielników wykonanych z YSZ o średnicy 0,3 mm. Stosunek objętościowy mielników do mielonego proszku wynosił 5:1. Szybkość obrotowa młynka wynosiła 400 obr./min. Czas mielenia w zależności od frakcji wynosił 2 h, 4 h oraz 18 h. Proszki po procesie rozdrabniania były suszone przez 24 h w temperaturze 120 °C, a następnie posłużyły do charakterystyki oraz przygotowania zawiesin do procesu EPD.

Frakcje rozdrabniane 18 h dawały cząstki o rozmiarach submikronowych. Warstwy otrzymane z najdrobniejszych frakcji podczas suszenia oraz spiekania często posiadały spękania. Zdecydowano się, aby tworzyć mieszaniny proszków - układy dwu-, trzy modalne, a finalnie multimodalne, uzyskując tym samym efekt wbudowania się frakcji „drobnych” (rozdrobnionych) we frakcje „grube” (niemodyfikowane).

Do zawiesin dodawano proszek ceramiczny niemodyfikowany oraz rozdrobniony 18 h w proporcjach wagowych 1:1 oraz 1:2. Proszki rozdrobnione dodane do proszków niemodyfikowanych tworzyły układy multimodalne (rysunek 26). Poszczególne proszki ceramiczne podczas przygotowania zawiesin były dodawane oddzielnie. Proces przygotowania zawiesin oraz formowania opisano w paragrafie 5.2.6. Otrzymane materiały analizowano pod względem mikrostruktury, oceniając m.in. ich porowatość oraz badano właściwości elektrofizyczne, mierząc powierzchnię oporność właściwą (ASR).



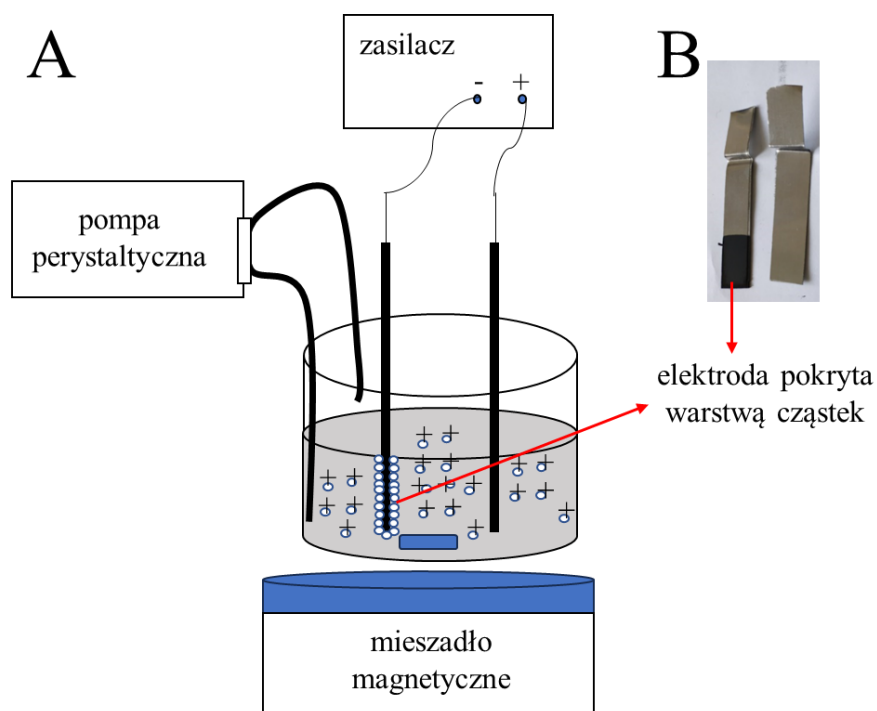
Rysunek 26. Schemat formowania warstw ochronnych z wykorzystaniem niemodyfikowanego proszku MC11 (CP) oraz frakcji proszku MC11 rozdrabnianej 18 h (M18H) (A), oraz zdjęcie SEM warstwy w stanie surowym, otrzymanej metodą EPD z multimodalnej frakcji proszku MC11 – MX1:2 (B).

5.2.5. Przygotowanie podłoża stalowego

Stal po obróbce mechanicznej była myta oraz odtłuszczana w acetonie z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej. Powłoki nanoszono w większości badań na stal surową oraz w kilku seriach na stal wstępnie wygrzaną. Obróbka termiczna stali przed procesem formowania miała na celu usunięcie naprężeń z pokrywanych elementów oraz utworzenie oksydacyjnej warstwy pośredniej. Proces prowadzono w zakresie temperatur od 500 °C do 900 °C w atmosferze powietrza.

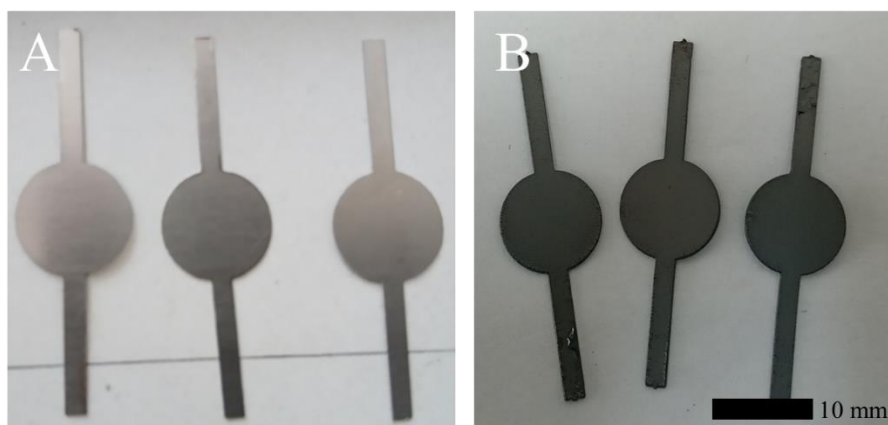
5.2.6. Elektroforetyczne osadzanie (EPD)

Elektroforetyczne osadzanie cienkich warstw to proces wykorzystujący zjawisko poruszania się naładowanych cząstek w zawiesinie pod wpływem pola elektrycznego. Nanoszenie powłok/warstw prowadzone jest na powierzchniach przewodzących (elektrodach). Jest to nieskomplikowana metoda pozwalająca uzyskiwać cienkie warstwy o określonej grubości i wysokiej gęstości. Naniesione warstwy mogą być otrzymywane z różnych materiałów, w tym metali, ceramiki tlenkowej, ceramiki nietlenkowej oraz szkła. Stanowisko do prowadzenia procesu składa się z zasilacza prądu stałego, elektrod, naczynia, w którym prowadzi się elektroforezę, statywu oraz mieszadła magnetycznego z funkcją grzania, opcjonalnie wyposażonego w pompę perystaltyczną (rysunek 27).



Rysunek 27. Schemat stanowiska do przeprowadzania procesu EPD (A), oraz zdjęcie przykładowych elektrod (B).

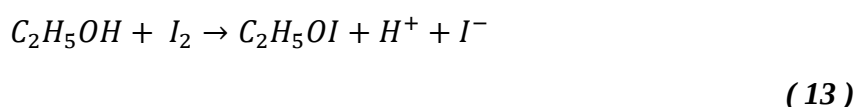
Uzyskanie jednorodnej warstwy na elementach powlekanych wymaga odpowiedniego przygotowania powierzchni stali. Każdy pokrywany element przed nanoszeniem został umyty w płuczce ultradźwiękowej w celu usunięcia wszelkich zabrudzeń. Do otrzymania większości próbek używano stalowych kuponów przedstawionych na rysunku 28.



Rysunek 28. Stalowe kupony wykonane ze stali Crofer 22 APU, A – kupony przed nałożeniem powłoki ochronnej, B – kupony pokryte powłoką ochronną po procesie spiekania.

W celu przeprowadzenia procesu EPD należy sporządzić odpowiednią zawiesinę z nanoszonym materiałem. Zawiesina wykorzystana podczas elektroforezy składała się

z rozpuszczalnika organicznego (etanol, izopropanol, terpineol), spinelu manganowo-kobaltowego ((Mn,Co)₃O₄) oraz jodu. Dodatek jodu pozytywnie wpływa na prowadzenie procesu EPD. Wolne jony jodu I⁻ nadają obojętnym cząstkom ceramicznym ładunek powierzchniowy, dzięki czemu pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego cząstki są w stanie się przemieszczać (równanie 13), przyczyniając się w ten sposób do efektywnego nanoszenia cienkich oraz jednorodnych warstw spineli.



Na proces EPD wpływa wiele czynników (wymienionych w tabeli 8). Aby zapewnić powtarzalność otrzymywanych warstw podczas prowadzonego procesu, należy odpowiednio dobrać jego parametry i precyzyjnie nimi sterować.

Tabela 8. Podstawowe parametry procesu EPD oraz zakresy, dla których prowadzono doświadczenia.

Parametry procesu, które mają wpływ na jakość uzyskanej warstwy	
odległość między elektrodami /mm	5-15
napięcie prądu stałego /V	5-400
natężenie prądu / mA	1-5
czas prowadzonego procesu /min	1-30
pH roztworu, w którym prowadzony był proces	4-7
użyte rozpuszczalniki	izopropanol, etanol, terpineol
ultrasonifikacja / mieszanie z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego	tak / tak

Zawiesiny używane w procesie EPD zawierały 10 g/l spinelu manganowo-kobaltowego ((Mn,Co)₃O₄) oraz 1 g/l jodu.

Przygotowanie zawiesin obejmowało 3 cykle składające się z 2 procesów:

- 15 min mieszania na mieszadle magnetycznym;
- 15 min ultrasonifikacji.

Po naniesieniu warstw spinelowych następował proces suszenia w temperaturze 40 °C przez 24 h, a następnie proces spiekania.

W ramach prowadzonych prac wykonano również stanowisko do pokrywania pełnowymiarowych stalowych elementów stosu (interkonektor oraz separator) metodą EPD. W skład stanowiska wchodził zasilacz, naczynie z elektrodami do prowadzenia procesu, pompa perystaltyczna do recyrkulowania zawiesiny oraz specjalnie zaprojektowany uchwyt z możliwością regulowania odległości między elektrodami, umożliwiający selektywne pokrywanie danego elementu. Warstwa ochronna nanoszona jest wyłącznie na powierzchnię elementów znajdujących się w strefie powietrznej stosu ogniw elektrochemicznych.

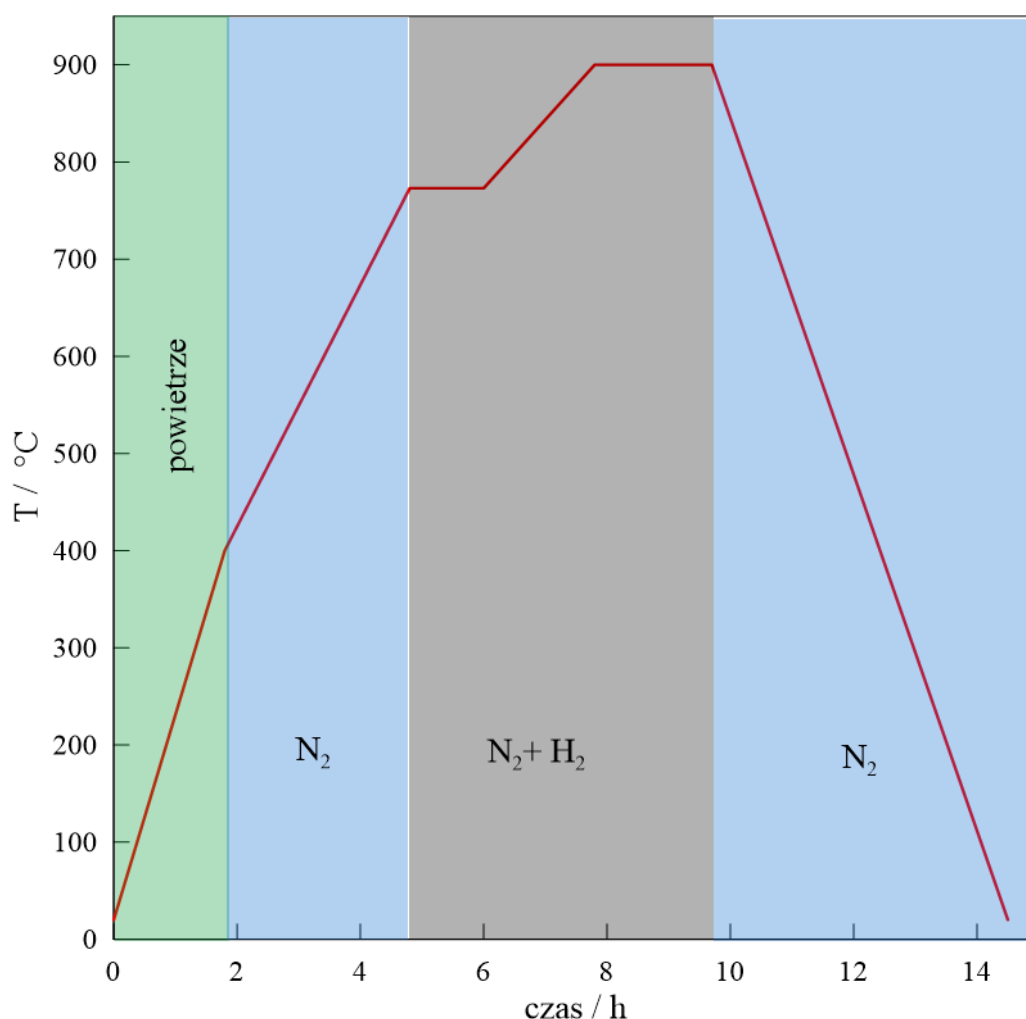
5.2.7. *Roll-painting*, malowanie wałkiem

Dla porównania technik formowania powłok ochronnych, warstwy ochronne otrzymano również metodą nanoszenia wałkiem (*roll-painting*). W tym celu przygotowano zawiesinę składającą się z proszku ceramicznego MC11, rozpuszczalnika, plastyfikatora oraz spoiwa w stosunku wagowym 10:10:0,3:1. Wszystkie składniki zawiesiny mieszano w młynie planetarno-kulowym z szybkością 300 obr/min przez 2 h. Stal pokrywano zawiesiną za pomocą wałka, a następnie suszono w temperaturze 60 °C przez 24 h. Tak przygotowane próbki spiekano.

5.2.8. Spiekanie warstw ochronnych

Wysuszone próbki spiekano w kontrolowanej atmosferze. Proces spiekania prowadzono według krzywej przedstawionej na rysunku 30. W pierwszym etapie próbki ogrzewano do temperatury 400 °C z szybkością 3 °C/min w przepływie powietrza. Etap ten prowadzono w celu wypalenia dodatków organicznych. Przy 400 °C atmosferę powietrza zmieniono na N₂, a temperaturę zwiększono do 780 °C z szybkością grzania 2 °C/min. W następnym kroku wprowadzono atmosferę redukującą, dodając <10%_{obj.} H₂ do przepływu N₂. Częściową redukcję spinelu prowadzono przez 1 h w stałej temperaturze. W kolejnym kroku temperatura osiągnęła 900 °C z szybkością grzania 1 °C/min, bez zmiany atmosfery. Oczekiwaną gęstość materiału osiągnięto przez końcowe spiekanie kuponów w temperaturze 900 °C z 2-godzinnym przetrzymaniem, po którym wyeliminowano obecność H₂. Następnie próbki schłodzono do temperatury pokojowej z szybkością chłodzenia 3 °C/min w przepływie N₂. Opracowano proces spiekania, wykorzystując podejście zaproponowane przez zespół Z. Yanga [181], jednocześnie biorąc pod uwagę obróbkę termiczną pełnowymiarowych interkonektorów.

W tym celu zostały przyjęte warunki umożliwiające odpuszczenie ewentualnych naprężeń wewnętrznych, powstałych w pełnowymiarowych elementach stali Crofer po obróbce mechanicznej [182]. Z tego względu proces spiekania małych próbek, jak również pełnowymiarowych elementów stalowych, prowadzono w sposób analogiczny. Po spiekaniu kupony z warstwą MCO poddano pomiarom powierzchniowej rezystancji właściwej (ASR) oraz analizie mikrostrukturalnej.



Rysunek 29. Krzywa temperaturowa, według której prowadzono program spiekania warstw ochronnych dla próbek do badań ASR; na podstawie [9].

5.2.9. Badania powierzchniowej oporności właściwej (ASR)

Pomiary ASR warstw spinelowych przeprowadzono na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego. Uchwyt próbki z systemem pozycjonowania próbki został umieszczony w rurowym reaktorze kwarcowym ze stałym przepływem powietrza 200 ml/min, znajdującym się wewnątrz pieca

komorowego. Próbkę do badań została dociśnięta do 50 N za pomocą obciążnika, umieszczonego na pręcie z tlenku glinu poprzez docisk kulowy i króciec z tlenku glinu, spoczywający na górnej próbce (rysunek 29). Pomiarów elektrycznych wykonano automatycznie z wykorzystaniem cyfrowego multimetru Keithley 2000 oraz źródła prądu stałego IHTEC IT6862A. Trzy próbki, wykonane przy użyciu tych samych materiałów w analogicznych warunkach, były testowane jednocześnie. Powierzchnie styku kuponów zostały pokryte LSCF ((La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,97}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ firmy Kceracell), który pełnił rolę warstwy kontaktowej [183]. Warstwa ta, wykonana z ceramiki o wysokiej przewodności elektrycznej, w warunkach pracy ogniw SOC jest potrzebna w stosie ogniw SOC, aby zapewnić dobry kontakt elektryczny między katodą a interkonektorem. W tym przypadku należy ją zastosować, aby zapewnić odpowiedni kontakt pomiędzy badanymi próbkami na całej ich powierzchni. Grubość warstwy kontaktowej powinna wynosić 40-60 μm [184]. Została ona otrzymana metodą sitodruku. Nanoszono 3 warstwy: pierwsze dwie warstwy zostały wysuszone, a trzecia pozostała niewysuszona do czasu montażu, co pomogło uzyskać dobry kontakt pomiędzy płaszczyznami sąsiednich próbek, niezależnie od stopnia nierówności oraz chropowatości powierzchni spiekanej powłoki. Technika pomiarowa można scharakteryzować jako dwukierunkowa metoda pseudo-cztero sondowa. Wartość ASR została obliczona przy użyciu równania (14).

$$ASR = \frac{1}{2} R_{int} \cdot S \quad (14)$$

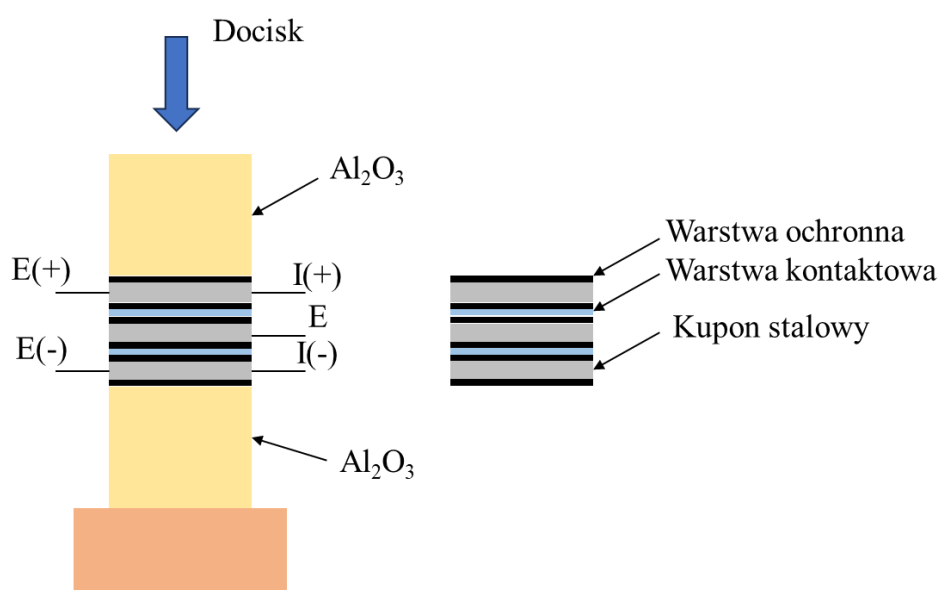
Obliczona wartość pola powierzchni (S) strefy kontaktu wynosiła S = 0,7854 cm². Rezystancja (R_{int}) została zmierzona między dwiema próbkami i obliczona zgodnie z równaniem (15).

$$R_{int} = \frac{U^+ - U^-}{I^+ - I^-} \quad (15)$$

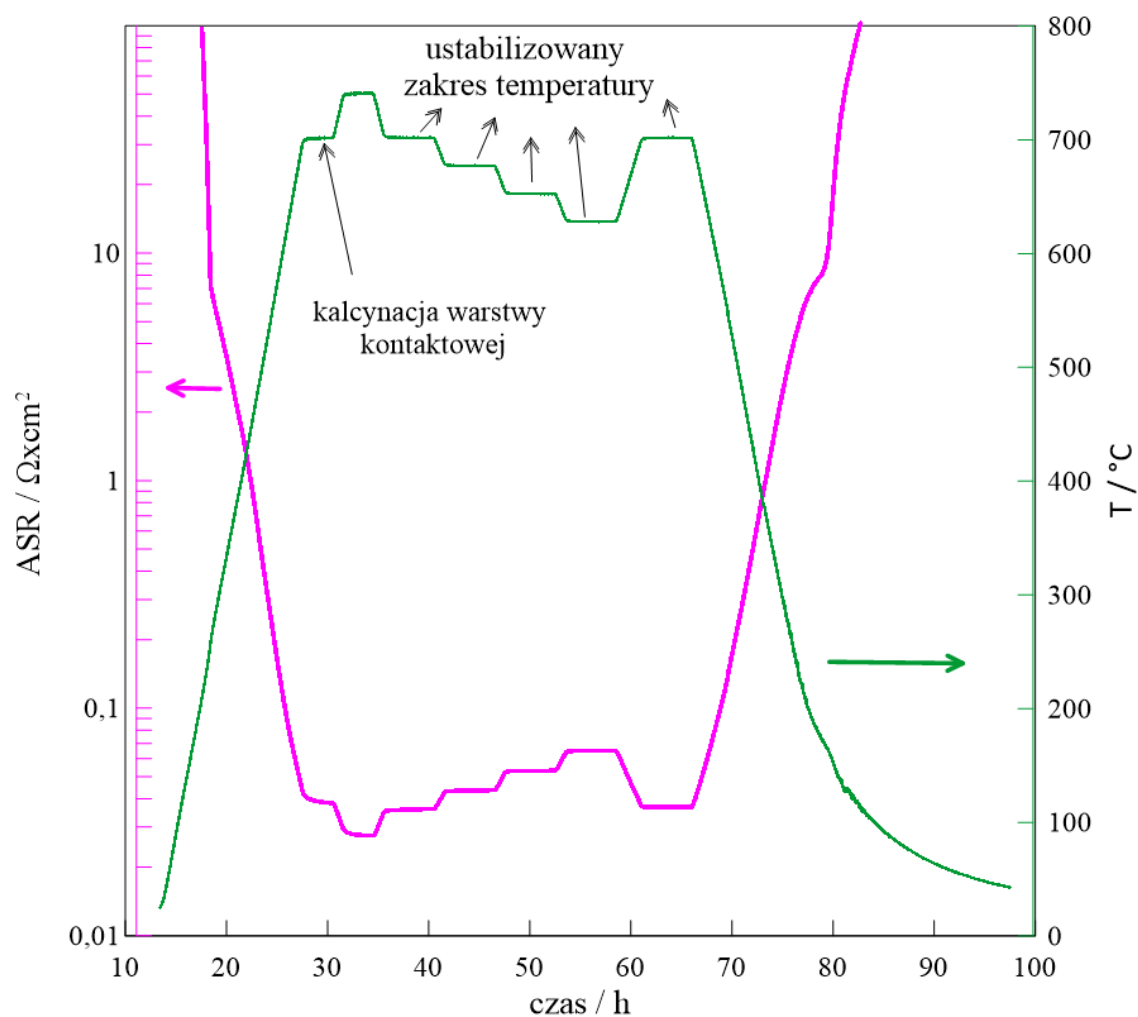
Skróty "+" i "-" oznaczają kierunek prądu I oraz odpowiadającego mu napięcia U. Współczynnik 1/2 został wprowadzony do równania 14, aby uwzględnić fakt, że w rzeczywistości R_{int} obejmuje rezystywność dwóch połączeń Crofer-MCO-LSCF. Wartość prądu I i obciążenia mechanicznego zostały dobrane tak, aby odpowiadały wielkościom oczekiwanym w stosie SOC, zgodnie z warunkami zaproponowanymi w programie "SCORED 2:0" [185].

Pomiary przeprowadzono dla profilu temperaturowego podobnego do przedstawionego w pracy Y. Naumovicha [183], z pewnymi poprawkami, związanymi z rzeczywistością

wydajnością najnowocześniejszych ogniw SOC i stanem warstwy kontaktowej, która ze względu na obecność niewielkiej ilości rozpuszczalnika była wciąż sprężysto-lepka (rysunek 30). Wartości ASR w punktach przedstawionych na rysunku 31 zostały obliczone jako średnia z 50 punktów danych (z około 30 minutowym interwałem czasowym), z odchyleniem standardowym poniżej $20 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$, lub 1-2%. Stwierdzono, że izoterma, oznaczona jako "kalcynacja warstwy kontaktowej" jest niezbędna do zapewnienia powtarzalności pomiarów i można ją uznać za końcową strefę wypalenia pozostałości substancji organicznych. Zgodnie z przedstawionym profilem temperaturowym, całkowity czas ekspozycji próbek na temperaturę, związany z warunkami pracy SOFC wynosił około 36 h, z co najmniej 3-godzinną izotermą dla każdego pomiaru ASR.



Rysunek 30. Schemat montażu próbek w stanowisku do pomiaru ASR.



Rysunek 31. Przykładowy wykres przedstawiający pomiar wartości ASR dla próbki stalowej pokrytej warstwą ochronną wraz z przebiegiem krzywej temperaturowej.

5.2.10. Charakterystyka badanych materiałów

5.2.10.1. Analiza termograwimetryczna

Przedstawione badania termograwimetryczne wykonano za pomocą urządzenia *STA 449C Jupiter* (Netzsch, Niemcy) sprzężonego ze spektrometrem mas *QMS 403C Aëolos* (Netzsch, Niemcy). Pomiary przeprowadzono w atmosferze azotu. Próbki grzane ze stałą szybkością 3 °C/min do temperatury 1000 °C z przetrzymaniem 60 min. Spektrometr mas rejestrował wartości stosunku masy do ładunku (m/z) zjonizowanych cząsteczek w przedziale 10-300, a także ich intensywność w trakcie trwania pomiarów termograwimetrycznych.

5.2.10.2. Analiza składu fazowego przy użyciu techniki XRD

Badania składu fazowego przeprowadzono na dyfraktometrze Rigaku Miniflex II. Źródłem promieniowania była lampa miedziana emitująca promieniowanie o długości fali $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$. Pomiary prowadzono w zakresie kątowym kąta 2θ 20-100° z krokiem 0.02° i czasem zliczania 2s lub 20-100°/0.02°/4s. Uzyskane dyfraktogramy poddano analizie fazowej z wykorzystaniem programu MDI Jade 8.8 (Materials Data) ze skorelowaną z nim bazą wzorców krystalograficznych ICDD PDF 4+ 2023. Przebadano proszki MC11 oraz CMF przed i po spiekaniu, rozdrabniane frakcje proszku MC11 oraz spieczony MC11 po teście ASR 1000 h.

5.2.10.3. Analiza mikrostruktury przy użyciu technik FIB/SEM/EDS

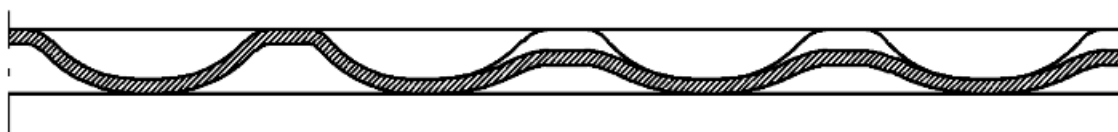
Analiza mikrostrukturalna została przeprowadzona z wykorzystaniem następujących mikroskopów SEM z analizatorami EDS: JEOL JSM- 6010PLUS/LA oraz Zeiss ULTRA plus FESEM z wykorzystaniem detektorów InLens oraz SE2 w przedziale napięcia 4 – 20 kV. Ponadto, do analizy FIB/SEM/EDS użyto mikroskopu Helios 5 PFIB (Thermo Scientific™) wyposażonego w kolumnę FIB z plazmą Xe oraz spektrometr EDS Octane Elite (EDAX). Z wykorzystaniem technik FIB, SEM, SEM-EDS analizowano morfologię proszków, powierzchnię próbek przed i po spiekaniu, przekroje poprzeczne próbek po spiekaniu jak również wykonano analizy *post-mortem* zbadanych próbek. Do analizy zdjęć SEM używano oprogramowania ImageJ [178][186].

Przekroje do analizy SEM/EDS przygotowywano w żywicy epoksydowej. Zainkludowane próbki szlifowano oraz polerowano na szlifierko-polerce Eco Met 30 firmy Buehler. Proces ten był prowadzony w pięciu krokach. Pierwsze dwa etapy obejmowały szlifowanie na tarczach diamentowych o gradacji 75 oraz 35 μm . Kolejnymi krokami było polerowanie na suknach polerskich, na które nanoszono zawiesiny diamentowe z cząstkami o wielkości 9 μm , 3 μm oraz 1 μm . Próbkę do analizy napyłano węglem w celu odprowadzenia ładunku elektrycznego.

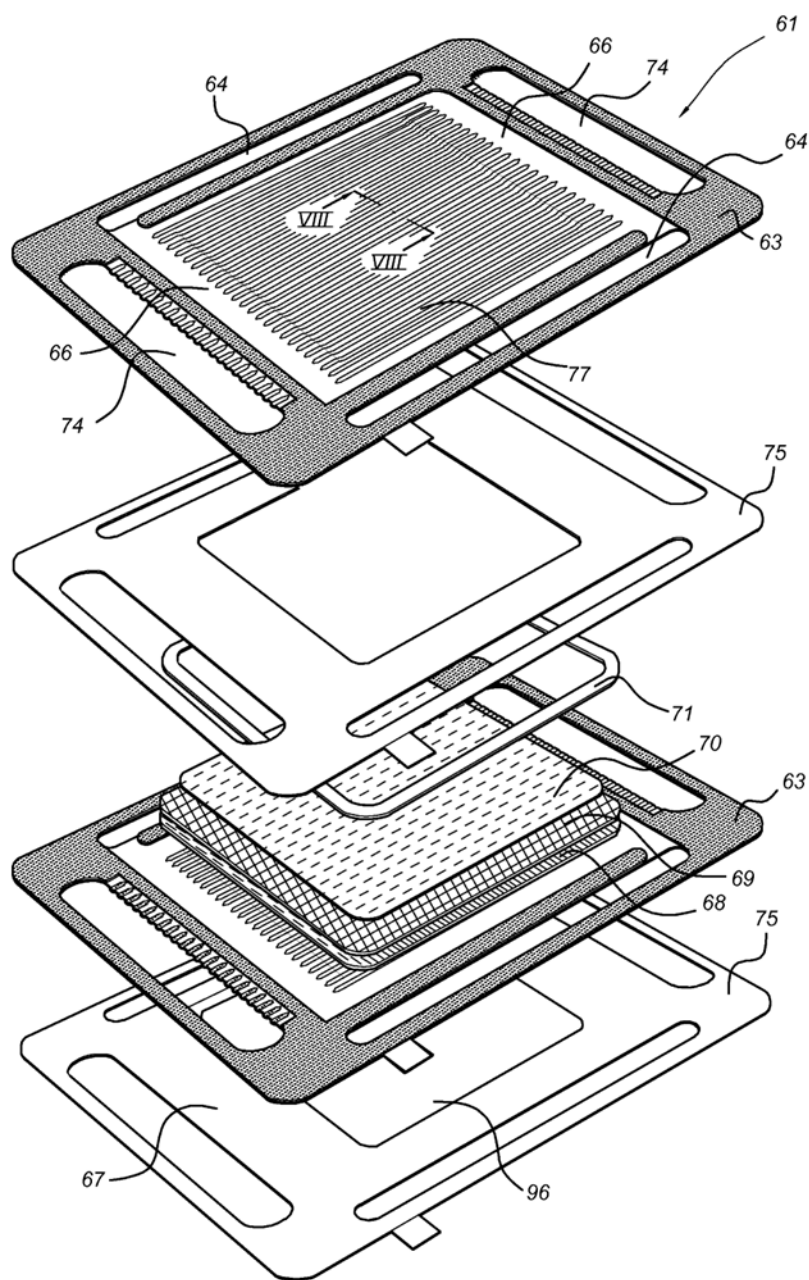
Próbki do analizy FIB/SEM przyklejono do stolika mikroskopu dwustronną taśmą przewodzącą. Przed analizą próbkę pokryto zabezpieczającą warstwą wolframową. Kolumna jonowa względem kolumny elektronowej ustawiona była pod kątem 52°. W czasie analizy kolumna jonowa „tnie” i „rozpyla” materiał, a kolumna elektronowa „wykonuje” zdjęcia przekrojów. Korekcja elektroniczna zmienia zbierany obraz pod kątem 52° na widok z rzeczywistymi wymiarami pod kątem 90°.

5.2.11. Testy w stosach ogniw elektrochemicznych

W ramach wdrożenia opracowanej technologii otrzymywania warstw ochronnych, pełnowymiarowe interkonektory oraz separatory z powłokami naniesionymi metodą EPD zostały użyte do budowy stosów ogniw elektrochemicznych. Wyniki przedstawiono na przykładzie stosu składającego się z 7 ogniw SOC o wymiarach 110 mm x 100 mm, w tym czterech powtarzających się pakietów z elementami stalowymi pokrytymi warstwami ochronnymi metodą EPD oraz trzech pakietów z elementami stalowymi pokrytymi warstwą ochronną metodą *roll-painting*. Układ złożono według schematu przedstawionego na rysunku 33. Przekrój pokrywanego interkonektora został przedstawiony na rysunku 32. Stos poddano standardowej procedurze rozruchu oraz pracy w celu sprawdzenia jego osiągnięć przez pracowników obsługujących stanowisko pomiarowe. Stos został przetestowany w trybie SOFC, w przepływach paliwa i powietrza, pod obciążeniem prądowym 0 – 30 A. Badanie pracy stosu przeprowadzono według standardowej procedury stosowanej w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym do uruchomienia oraz sprawdzenia właściwego działania stosu ogniw SOC.



Rysunek 32. Przekrój poprzeczny przykładowego interkonektora stosowanego w badaniach o falistym kształcie, według patentu nr EP2338195A1 SOFC stack with corrugated separator plate [187].



Rysunek 33. Schemat przykładowej powtarzalnej jednostki stosu stosowanej w badaniach według patentu nr EP2338195A1 SOFC stack with corrugated separator plate [187].

5.3. Wyniki badań oraz dyskusja

5.3.1. Badania gęstości proszków

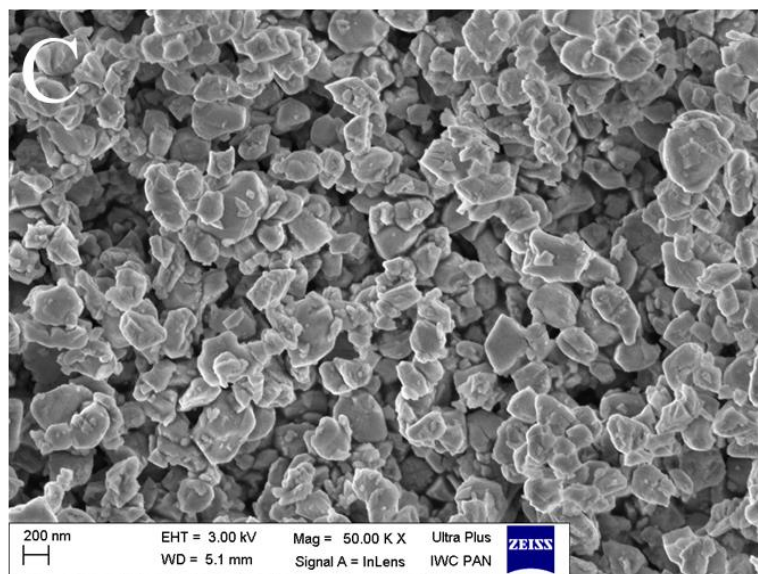
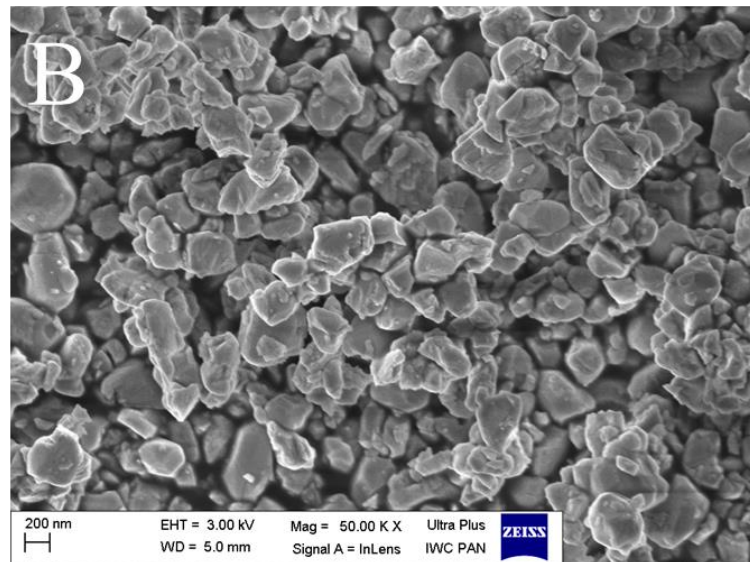
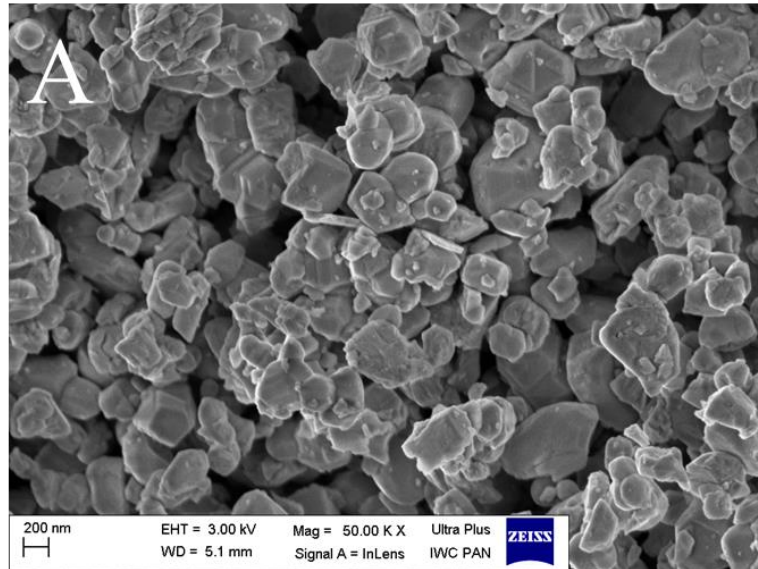
W celu scharakteryzowania proszków przeprowadzono na wstępie pomiary ich gęstości z wykorzystaniem piknometru helowego. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 9. Należy zwrócić uwagę, że wartości gęstości używanych proszków są do siebie zbliżone. Najmniejszą gęstość posiadał materiał CMF, a największą MC12. Jest to jednak różnica nieprzekraczająca $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Wynika to z faktu, że używane proszki to ta sama grupa związków chemicznych o tej samej odmianie polimorficznej. Ponadto, w tabeli przedstawiono wpływ rozdrabniania proszku MC11. CP to materiał nierozdrobniony, a M2H, M4H oraz M18H to proszek rozdrobniony odpowiednio 2 h, 4 h oraz 18 h. Zaobserwowano zależność: wraz ze wzrostem czasu rozdrabniania proszku MC11 jego gęstość nieznacznie maleje. Obserwowane różnice wynikają z trudniejszej desorpcji gazu z powierzchni drobnego proszku.

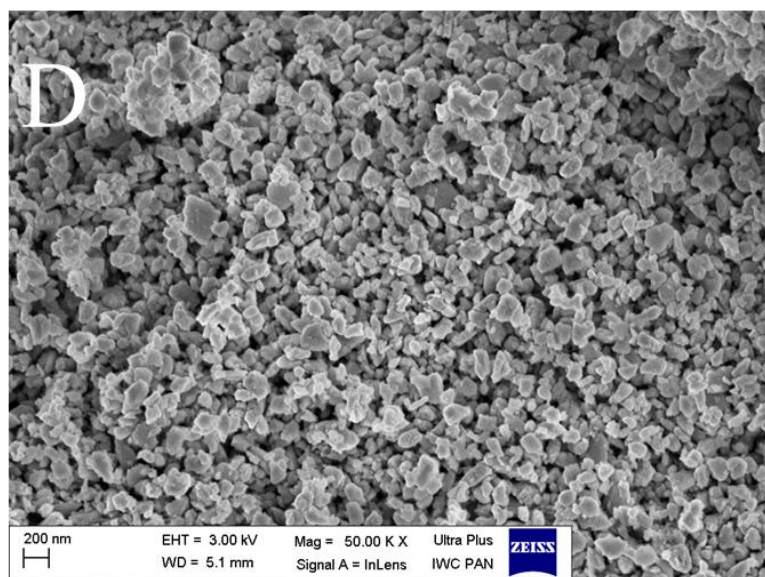
Tabela 9. Wyniki gęstości proszków niemodyfikowanych oraz rozdrobnionych 2 h, 4 h oraz 18 h.

	MC11				MC12	CM2	CMF
	CP	M2H	M4H	M18H			
gęstość / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5,2906	5,0961	5,0801	5,0689	5,5117	5,2634	5,1541
odchylenie standardowe / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,0060	0,0188	0,0004	0,0112	0,0100	0,0080	0,0136

5.3.2. Badania wielkości cząstek

W celu ujednorodnienia proszków ceramicznych rozdrabniano je w młynie kulowym według wcześniej opisanej procedury. Proces ten prowadzono również w celu uzyskania różnych frakcji o określonych wielkościach cząstek. Ocenę wizualną proszku MC11 dokonano na podstawie zdjęć SEM (rysunek 34). Jednoznacznie uwidoczniony został wpływ czasu rozdrabniania na wielkość powstałych cząstek. Materiał nie rozdrobniony posiada wyraźnie większe cząstki o zróżnicowanej wielkości. Wraz ze wzrostem czasu prowadzenia procesu rozdrabniania proszku, cząstki zmniejszają swoją wielkość, a materiał ulega ujednorodnieniu. Tak otrzymane frakcje poddano dokładnej analizie wielkości oraz rozkładu wielkości cząstek.





Rysunek 34. Zdjęcia SEM proszku $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$: A – proszek nierozdrobniony, B – proszek rozdrobniony 2 h, C – proszek rozdrobniony 4 h, D – proszek rozdrobniony 18 h.

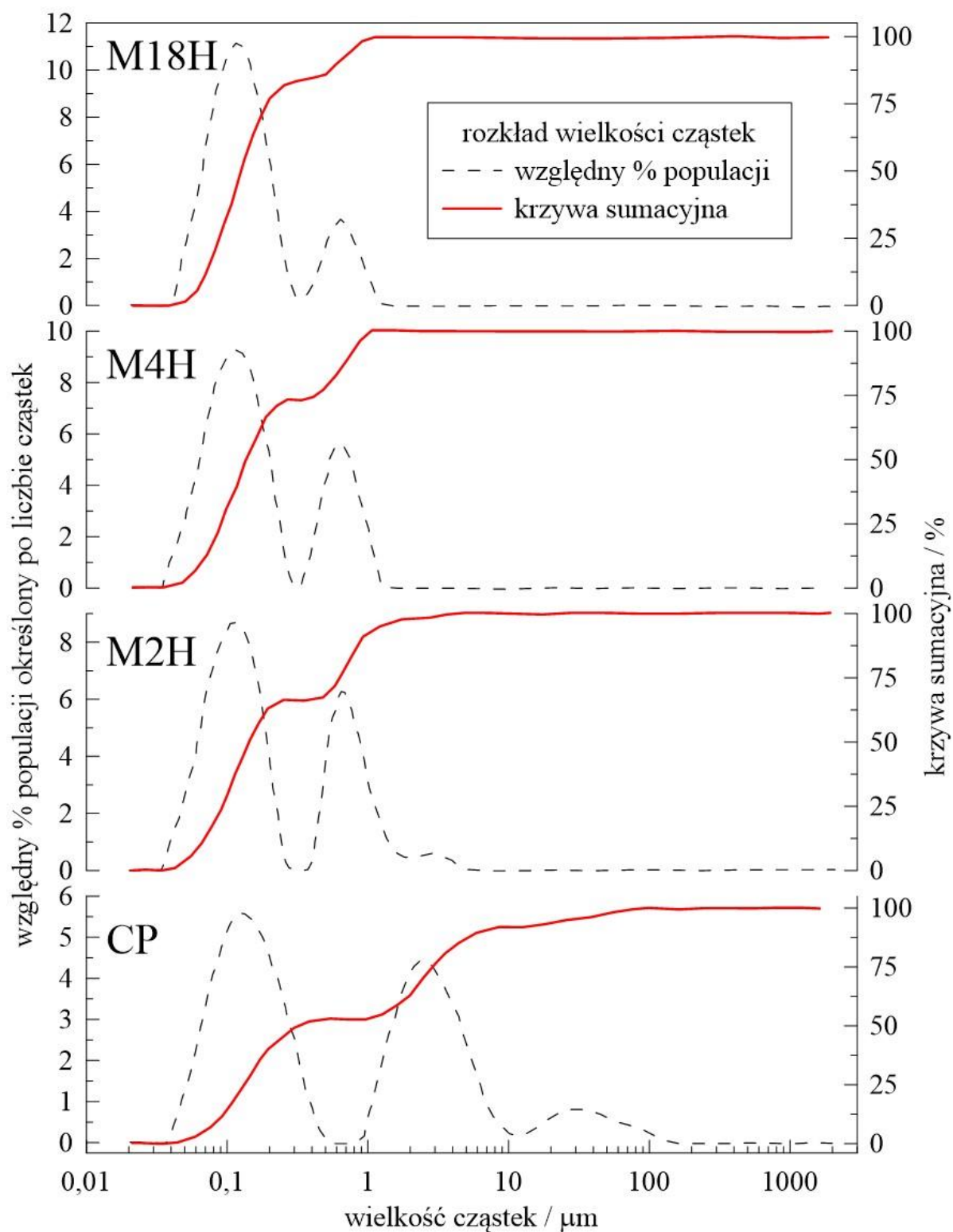
W tabeli 10 przedstawiono wyniki wielkości cząstek, które otrzymano dla frakcji nie rozdrobnionej oraz rozdrobnionej w czasie 2 h, 4 h oraz 18 h. W tabeli zestawiono wyniki wielkości cząstek uzyskane na podstawie analizy zdjęć SEM (rysunek 34) z wykorzystaniem programu ImageJ, z pomiarów powierzchni właściwej proszków oraz pomiarów metodą DLS z udziałem zawiesin.

Tabela 10. Wyniki wielkości cząstek proszku MC11, dla frakcji nierozdrobnionej oraz rozdrobnionej w czasie 2 h, 4 h oraz 18 h, oszacowanych na podstawie zdjęć SEM, pomiarów powierzchni właściwej proszków oraz pomiarów DLS.

czas rozdrabniania /h	szybkość obrotowa młynka / obr·min ⁻¹	powierzchnia właściwa / m ² ·g ⁻¹	wielkość cząstek określona na podstawie / μm		wielkość cząstek określona metodą DLS / μm			oznaczenie
			powierzchni właściwej	analizy SEM	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
0	-	4	0,29	0,52	0,085	0,33	6,51	CP
2	400	7,4	0,16	0,48	0,066	0,15	0,94	M2H
4		8,2	0,13	0,39	0,066	0,14	0,72	M4H
18		24,5	0,05	0,15	0,069	0,13	0,61	M18H

Podczas mielenia uzyskano trzy frakcje proszku, z różnymi rozkładami wielkości cząstek (tabela 10, rysunek 35). Średni rozmiar cząstek niemodyfikowanego proszku oszacowany na podstawie analizy SEM wynosił 0,52 μm . Mielenie proszku przez 2 h doprowadziło do niewielkiego zmniejszenia rozmiaru, co zostało potwierdzone na zdjęciach SEM. Rozdrabnianie proszku przez 4 h spowodowało dalszy spadek wielkości cząstek do ok. 0,39 μm . Najbardziej znaczące zmniejszenie rozmiaru cząstek do ok. 0,15 μm było wynikiem 18-godzinnego mielenia. Należy zauważyć, że takie oszacowanie oparte na obrazach 2D jest zgrubne, a jego celem jest jedynie uchwycenie znaczących różnic. Efektywny średni rozmiar cząstek został dodatkowo oszacowany na podstawie pomiarów powierzchni właściwej i gęstości proszków oraz pomiarów techniką DLS. Wartości różnią się znacznie od tych uzyskanych w wyniku szacowania opartego na podstawie zdjęć SEM, pokazując, że nawet 2 h mielenia powodują znaczny spadek wielkości cząstek. Wskazuje na to również wartość $d_{90} = 0,94 \mu\text{m}$ dla frakcji M2H. Taka różnica między różnymi sposobami pomiarów jest nieunikniona, ponieważ wynika z rozkładu wielkości cząstek i obecności frakcji gruboziarnistej w badanym materiale. Jednak wszystkie przedstawione techniki pokazały ten sam trend, że dla materiału MC11 wraz ze wzrostem czasu rozdrabniania wielkość cząstek maleje.

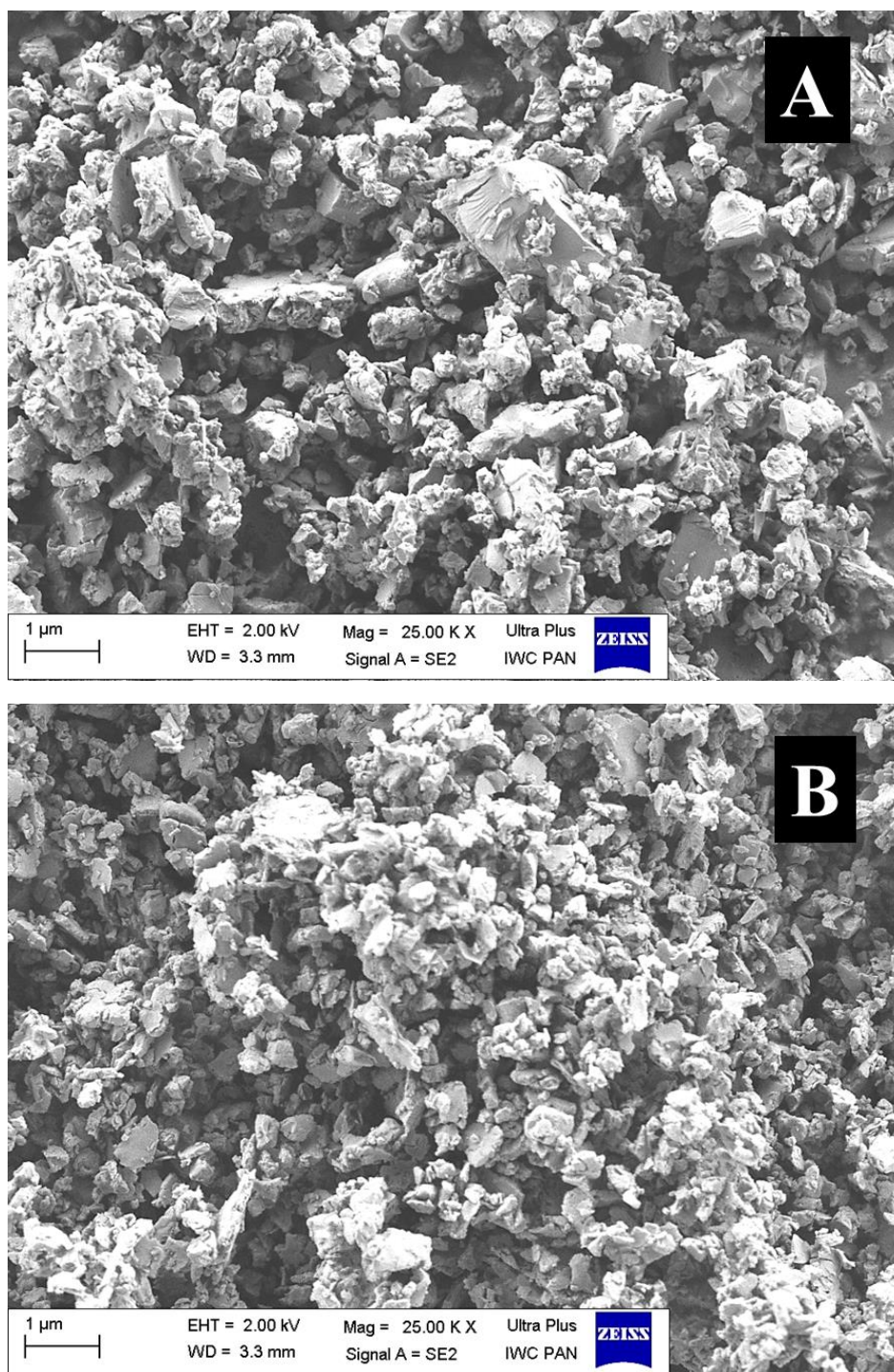
Najbardziej odpowiednią techniką do scharakteryzowania proszków (tabela 10) jest pomiar rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem techniki DLS. Wyniki przedstawione na rysunku 35 pokazują, że proszek niemodyfikowany był trójmodalny, a mielenie przez 2 h spowodowało transformację do układu dwumodalnego, zmniejszając rozmiar cząstek poniżej 1 μm . Co ważne, główny efekt mielenia - całkowita eliminacja grubych frakcji ziaren - został osiągnięty po 4 h mielenia. Dalsza obróbka nie doprowadziła do powstania proszku jednomodalnego. Proszek rozdrobniony 18 h nadal jest dwumodalny, gdzie jedna frakcja posiada wielkość cząstek $\sim 0,1 \mu\text{m}$, druga zaś $\sim 0,6 \mu\text{m}$.



Rysunek 35. Rozkład wielkości cząstek proszku MC11, frakcji nierozdrobnionej oraz rozdrobnionych 2 h, 4 h, 18 h.

Przeprowadzono również rozdrabnianie materiału CMF. Rysunek 36 przedstawia wpływ procesu rozdrabniania na morfologię proszku CMF. Dla tego materiału przeprowadzono

wyłącznie ocenę morfologii z otrzymanych zdjęć SEM. Wynika z nich, że wielkość cząstek rozdrabnianego proszku maleje w wyniku mielenia „na mokro”. Analogicznie jak w przypadku materiału MC11, w pierwszym etapie rozdrabniania największe cząstki ulegają zmniejszeniu. Potwierdza to, że opracowana metodyka pozwala efektywnie rozdrabniać proszki ceramiczne o strukturze spinelu.



Rysunek 36. Zdjęcia SEM proszku CMF, A – niemodyfikowanego, B – rozdrobnionego 3 h.

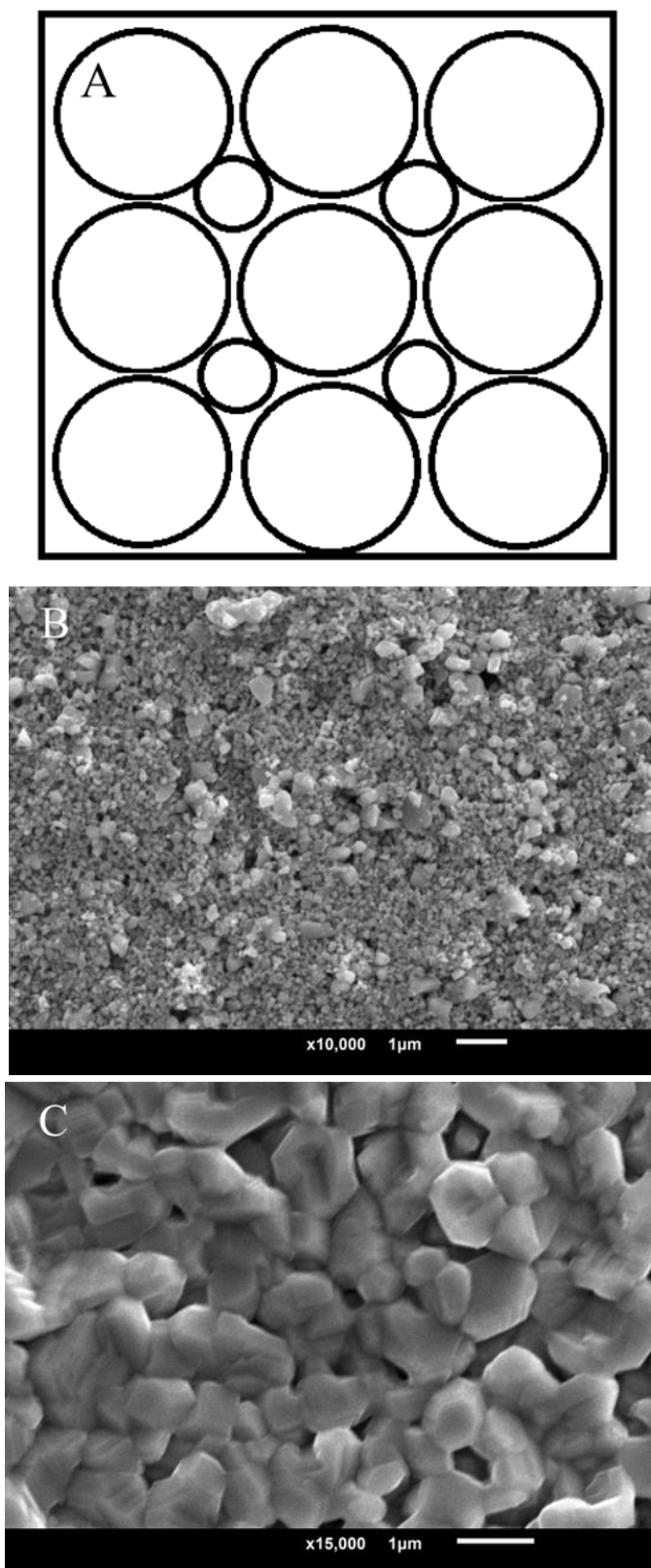
5.3.3. Układy multimodalne

W kolejnym kroku badań zaprojektowano układy multimodalne łącząc frakcje o różnej wielkości cząstek proszku MC11. Wynikało to z faktu, że dla warstw otrzymanych z frakcji najbardziej rozdrobnionej (M18H) można było zaobserwować wysokie zagęszczenie po procesie spiekania, znaczny wzrost wielkości ziaren, jak również liczne spękania na powierzchni. Wyniki obserwacji mikroskopowych spieczonych warstw są opisane w rozdziale 5.3.9. Powyższe obserwacje zainspirowały do zbadania hipotezy, czy dobra spiekalność drobnego proszku M18H może być wykorzystana do poprawy zagęszczania niemodyfikowanego proszku komercyjnego, ze względu na włączenie drobnych cząstek do przestrzeni między dużymi. Zaprojektowano i otrzymano 6 kompozycji multimodalnych układów według informacji przedstawionych w tabeli 11, w tym 3 kompozycje układów zawierające w swym składzie frakcję M18H. Spośród zaprezentowanych poniżej układów do dalszych badań i optymalizacji wybrano układy MX1:1 oraz MX1:2, ze względu na najlepsze wzajemne upakowanie cząstek oraz najniższą porowatość (wyznaczoną z wykorzystaniem programu ImageJ) finalnie otrzymanej warstwy. Przeprowadzone badania potwierdziły hipotezę wpływu dobrego wpływu proszku M18H na spiekalność niemodyfikowanego materiału MC11 (szczegółowe wyniki oraz dyskusję przedstawiono w rozdziale 5.3.9).

Tabela 11. Zestawienie porowatości otrzymanych powłok o różnej wielkości oraz rozkładzie wielkości cząstek (porowatość wyznaczona z wykorzystaniem programu ImageJ).

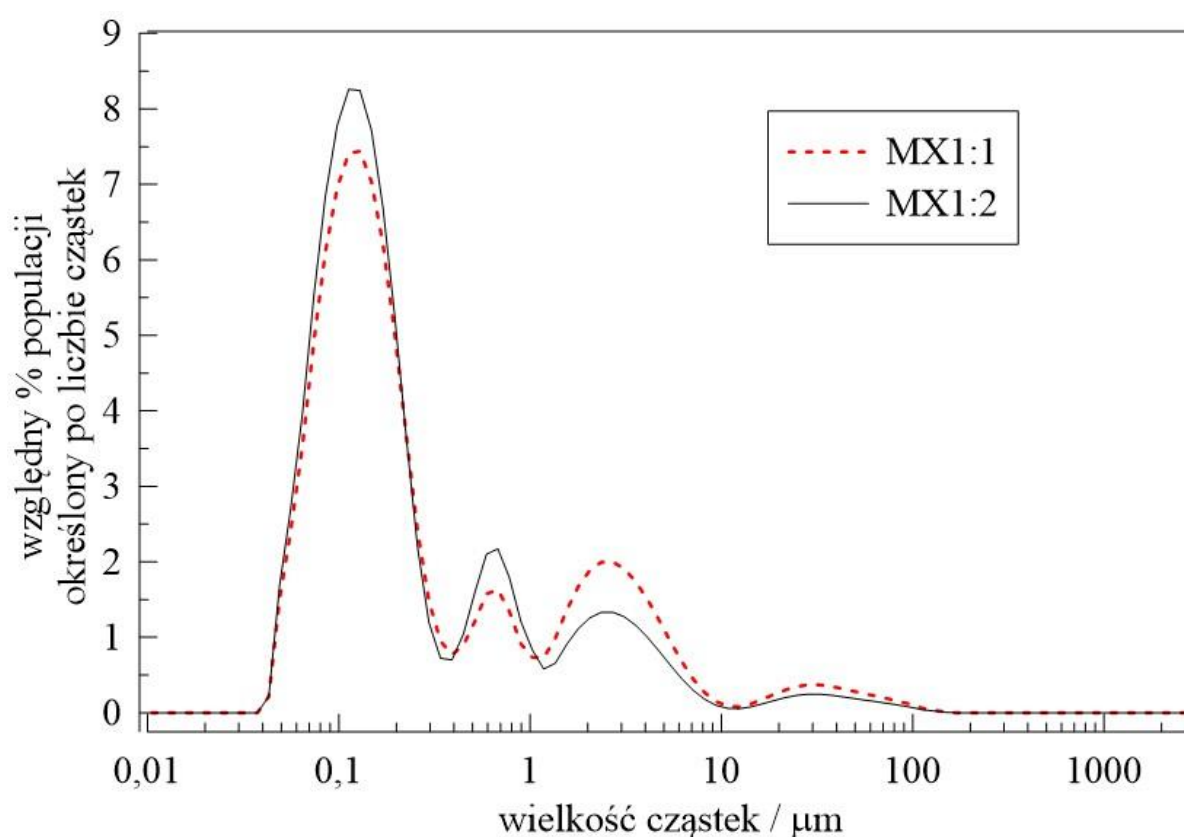
lp.	skład kompozycji proszków			stosunek wagowy poszczególnych frakcji proszków	porowatość powierzchni spieczonego materiału / %	oznaczenie
1	CP			-	13,8	CP
2	M2H			-	10,4	M2H
3	M4H			-	4,5	M4H
4	CP	M2H		1:1	15,2	CP:M2H
5	CP	M18H		1:2	1,5	MX1:2
6	CP	M18H		1:1	7,5	MX1:1
7	M2H	M4H		1:1	12,1	M2H:M4H
8	CP	M2H	M4H	1:1:1	12,7	CP:M2H:M4H
9	M2H	M4H	M18H	1:1:1	10,5	M2H:M4H:M18H

Na podstawie powyższych wyników przygotowano dwie mieszaniny proszków, oznaczone jako MX1:1 oraz MX1:2, w których stosunek wagowy CP do M18H wynosił odpowiednio 1:1 oraz 1:2. Mieszaniny te zostały użyte do wytworzenia warstw ochronnych przeznaczonych do rozszerzonych badań mikrostrukturalnych oraz elektrofizycznych. Łączenie frakcji o różnych wielkościach cząstek pozwala na gęste upakowanie cząstek w myśl równania (8). Schemat rozmieszczenia cząstek w układach multimodalnych przedstawiono na rysunku 37A. Taki sposób rozmieszczenia cząstek prowadzi do otrzymania powłoki o korzystnej mikrostrukturze i dobrych właściwościach, takich jak ciągłość warstwy bez spękań w stanie surowym (rysunek 37B) oraz niska porowatość po spiekaniu (rysunek 37C).



Rysunek 37. *A – teoretyczne upakowanie cząstek w układzie bimodalnym, B – powierzchnia warstwy przed spiekaniem otrzymanej z mieszaniny proszku niemodyfikowanego i proszku rozdrobnionego 18 h, C - powierzchnia warstwy spieczonej w 900°C otrzymanej z mieszaniny proszku niemodyfikowanego i proszku rozdrobnionego 18 h.*

Teoretyczny rozkład wielkości cząstek dwóch mieszanin proszków został przedstawiony na rysunku 38. Przebieg krzywej ujawnia multimodalny charakter obu mieszanin, w których największy wkład pochodzi z proszku o najmniejszej frakcji cząstek o wielkości około $0,1\ \mu\text{m}$. Powyższe rozkłady wielkości cząstek mogą być korzystne w świetle procesu EPD. Poziom ruchliwości cząstek w elektroforezie zależy od ich wielkości: w mieszaninach proszków większe cząstki są bardziej ruchliwe niż te mniejsze [188]. Typowe proszki dwu- lub trójmodalne mogą być narażone na separacje mniejszych cząstek w procesie elektroforezy, czego skutkiem może być uzyskanie porowatej warstwy złożonej głównie z największych frakcji. W przypadku mieszanych proszków, niska mobilność małych cząstek powinna być kompensowana przez ich duży udział w mieszaninie. W tym celu zaprojektowano układ z dwukrotnie większym udziałem frakcji M18H w stosunku do proszku niemodyfikowanego. W konsekwencji całkowity wzrost formowanej powłoki w procesie EPD był realizowany przez różne frakcje.



Rysunek 38. Teoretyczny rozkład wielkości cząstek proszku MC11 w układzie mieszanym MX1:1 oraz MX1:2, oszacowany na podstawie przeprowadzonych pomiarów dla proszku CP oraz M18H.

5.3.4. Badania stabilności zawiesin oraz przewodności elektrycznej

Podczas realizacji niniejszej pracy przeprowadzono badania stabilności zawiesin, która ma istotne znaczenie w procesie EPD, zwłaszcza podczas skalowania procesu celem pokrywania pełnowymiarowych elementów stosu ogniw elektrochemicznych, gdyż używa się wówczas większej objętości zawiesiny, a proces prowadzi się dłużej. Parametry zawiesiny wpływają na prowadzenie procesu elektroforetycznego osadzania, a finalnie na jakość powłok ochronnych. W sytuacji, gdy cząstki koagulują i sedymentują, może dojść do nierównego nałożenia powłoki, jak również powstawania dużych aglomeratów na powierzchni.

Jednym z parametrów charakteryzujących zawiesiny jest wartość potencjału zeta. Wokół cząstki powstają dwie fazy określane mianem podwójnej warstwy elektrycznej. Tworzą ją ładunki jonów, wokół których występują odpychające siły elektrostatyczne. Granica tych dwóch faz nosi nazwę płaszczyzny poślizgu. To właśnie w jej obrębie, w warstwie dyfuzyjnej, mierzy się potencjał zeta. Parametr ten został zmierzony dla zawiesin z różnych proszków, a wyniki przedstawiono w tabeli 12. Pomiar potencjału zeta dla 4 zawiesin różnych proszków przeprowadzono w celu obserwacji wpływu proszku na parametry zawiesiny używanej w procesie EPD.

Tabela 12. Wartości potencjału zeta oraz pH zawiesin proszków ceramicznych w etanolu z dodatkiem jodu.

	MC11	MC12	CM2	CMF
potencjał zeta / mV	36,9	14,8	24,5	25
pH	3,8	4,1	4,5	4,4

Zbadano również wpływ dodatku polielektrolitu KD2 na wartość potencjału zeta różnych zawiesin, a wyniki przedstawiono w tabeli 13. Do badań wybrano 3 rozpuszczalniki organiczne: etanol, terpineol oraz izopropanol. Wykonane pomiary potencjału zeta dla terpineolu nie zostały uwzględnione ze względu na brak powtarzalności uzyskiwanych wyników. Może to być związane z niską przewodnością elektryczną samego rozpuszczalnika. Dodatek upłynniacza powoduje obniżenie potencjału zeta zawiesiny z etanolem oraz izopropanolem o około 8%, przyspieszając jednocześnie zachodzenie procesu sedymentacji. Efekt destabilizacji zawiesiny może wydawać się niepożądany, jednak przy próbie wprowadzenia

rozpuszczalnika o wyższej lepkości do zawiesiny wykorzystywanej w procesie EPD, gdzie stabilność jest wysoka, ale ruchy elektroforetyczne utrudnione, może okazać się przydatny i dać możliwość jego użycia.

Tabela 13. Wartości potencjału zeta oraz pH zawiesin proszków ceramicznych w etanolu oraz izopropanolu z dodatkiem KD2 oraz jodu.

skład próbki	potencjał zeta / mV	pH
etanol / MC11 / KD2 / I ₂	32,4	1,9
etanol / MC11 / I ₂	36,0	3,7
izopropanol / MC11 / KD2 / I ₂	43,1	3,6
izopropanol / MC11 / I ₂	44,7	3,2

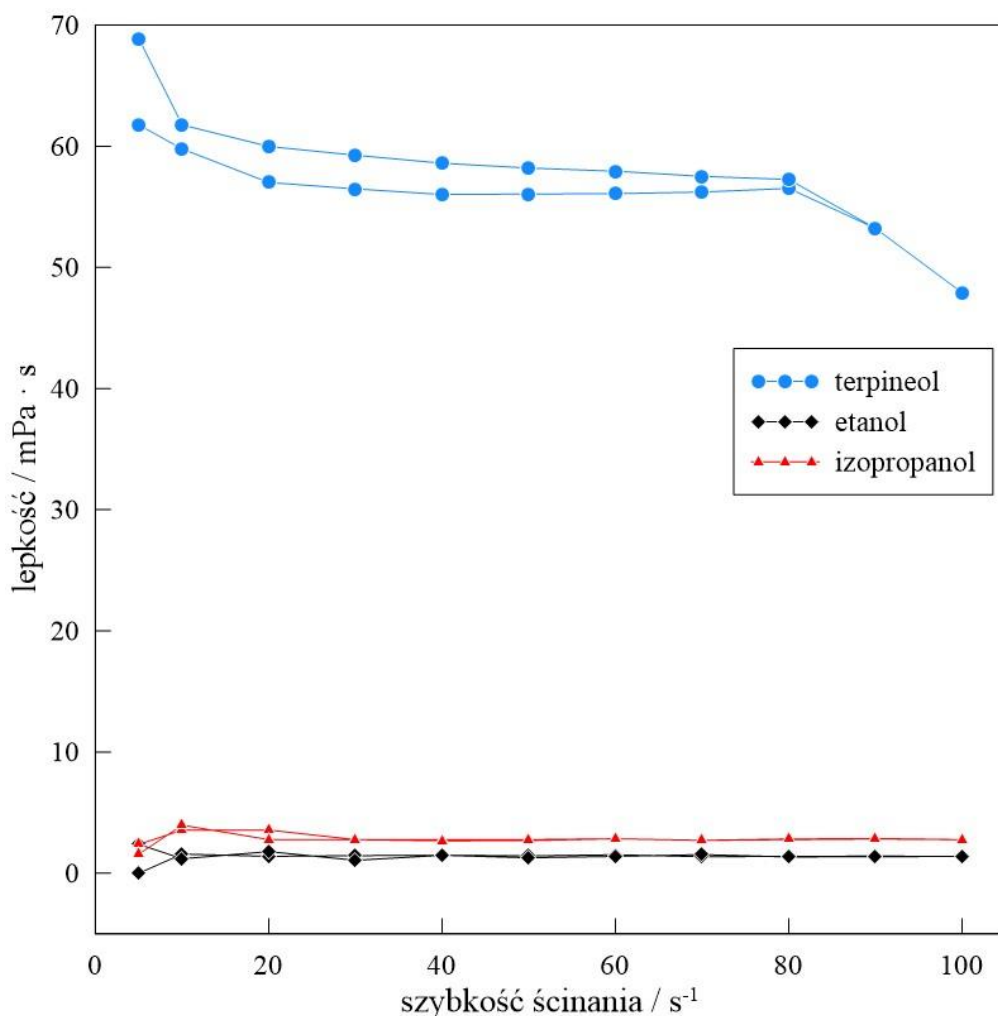
Układ uważany jest za stabilny, jeżeli wartość bezwzględna potencjału zeta przekracza 20 mV. Wyniki wskazują, że trzy z analizowanych zawiesin są stabilne. W przypadku układu zawierającego proszek MC12 potencjał zeta jest wyraźnie mniejszy, a tym samym układ nie jest stabilny i będzie miał tendencję do koagulowania oraz sedimentacji. Kwaśny odczyn zawiesin spowodowany jest obecnością HI, które powstają po dodaniu do zawiesin jodu w myśl równania 10. Do dalszych badań dotyczących stabilności zawiesin wybrano układ z proszkiem MC11.

W kolejnym kroku przebadano rozpuszczalniki organiczne celem sprawdzenia, który stanowi najlepsze medium do prowadzenia procesu EPD, biorąc pod uwagę nie tylko samo osadzanie się warstwy, ale również kwestię stabilności zawiesin. W tym celu użyto rozpuszczalników podanych w tabeli 14. Wybrano typowe rozpuszczalniki organiczne o niskiej lepkości, wskazywane w literaturze jako te, w których można prowadzić proces – etanol, izopropanol, aceton, acetyloaceton, ale również te o wyższej lepkości – terpineol oraz glikol polietylenowy, z uwagi na fakt, że w zawiesinach z ich zastosowaniem sedimentacja proszku przebiegała zdecydowanie wolniej. Najlepszymi rozpuszczalnikami okazały się, zgodnie z doniesieniami literaturowymi, etanol, izopropanol oraz aceton. W pozostałych przypadkach warstwa nie formowała się na kuponach bądź formowała się tylko na fragmencie pokrywanego podłoża. Proces EPD z użyciem zawiesin o wyższej lepkości i stabilności przebiegał w sposób nieefektywny. Wiąże się to z tym, że dla zawiesin z rozpuszczalnikami o wyższej lepkości pole elektryczne nie wywołuje ruchu cząstek, a finalnie materiał nie osadza się na podłożu. Zdecydowano zatem o wykonaniu szczegółowych badań lepkości rozpuszczalników i ich mieszanin.

Tabela 14. Podsumowanie przebiegu procesu EPD z wykorzystaniem proszku MC11 oraz różnych rozpuszczalników, prowadzonego przy napięciu 120 V.

rozwpuszczalnik	proces EPD
etanol	zachodzi
izopropanol	zachodzi
aceton	zachodzi
acetyloaceton	zachodzi w niewielkim stopniu
α - terpineol	nie zachodzi
glikol polietylenowy	nie zachodzi

Badania lepkości dynamicznej przeprowadzono dla 3 rozpuszczalników: terpineolu, etanolu i izopropanolu wraz ze wzrastającą i malejącą szybkością ścinania w zakresie $0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$, a wyniki przedstawiono w formie wykresu na rysunku 39. Lepkość rozpuszczalników wynosiła $2 - 4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Zestawiony z nimi terpineol charakteryzował się lepkością około $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Terpineol zastosowano w celu sprawdzenia, czy można wydajnie prowadzić proces EPD wprowadzając rozpuszczalnik o wyższej lepkości, modyfikując przy tym układ poprzez dodatek polielektrolitu KD2 - upłynniacza typu elektrosterycznego oraz tworząc układy dwurozpuszczalnikowe o wyższej stabilności niż zawiesiny w etanolu bądź izopropanolu.



Rysunek 39. Krzywe lepkości rozpuszczalników w zakresie szybkości ścinania 0,1 – 100 s⁻¹.

Zbadano wpływ dodatku 3%_{wag.} upłynniacza KD2 na lepkość każdej z wytypowanych zawiesin. Zawsze dodatek upłynniacza powodował obniżenie lepkości zawiesin (tabela 15). W przypadku rozpuszczalników o wysokiej lepkości może to być efekt pożądany powodujący większą mobilność cząstek podczas procesu EPD. Nie jest to efekt związany jedynie z lepkością, faktycznie upłynniacz absorbuje się na powierzchni cząstek w zawiesinie. Widoczne obniżenie lepkości to zawsze suma oddziaływań, stężenia proszku, stężenia upłynniacza, mniej lub bardziej widoczna w zależności od użytego rozpuszczalnika.

Tabela 15. Wartości lepkości zawiesin w 2 wariantach: bez dodatku polielektrolitu oraz z 3%_{wag.} dodatkiem polielektrolitu; podano wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s⁻¹.

rozpuszczalnik	lepkość zawiesiny z proszkiem MC11 / mPa·s przy szybkości ścinania 10 s ⁻¹	
	bez dodatku KD2	z dodatkiem KD2 3% _{wag.}
terpineol	59,78	51,47
etanol	1,58	1,19
izopropanol	3,56	2,38

W kolejnym kroku zaprojektowano zawiesiny dwurozpuszczalnikowe: terpineol/izopropanol, terpineol/etanol oraz etanol/izopropanol, zmieniając ilości rozpuszczalników co 25%. Dla każdego układu zmierzono lepkość oraz oceniono wizualnie, czy w czasie 0,5 h można obserwować proces sedymentacji proszku MC11. Proces EPD trwa kilka minut, więc ocena stabilności zawiesiny w czasie 30 minut wydaje się adekwatna i wystarczająca. Krótszy czas mógłby być niewystarczający, zwłaszcza w pokrywaniu elementów pełnowymiarowych, gdzie czas złożenia uchwytu trwa dłużej niż w przypadku małych próbek. Lepkość zawiesin składających się z dwóch rozpuszczalników o różnych udziałach objętościowych terpineolu oraz izopropanolu zestawiono w tabeli 16. Wraz ze zwiększaniem udziału terpineolu lepkość układu rosła, sedymentacja po 0,5 h obserwowana była przy udziale terpineolu do 25%, powyżej tej wartości proces sedymentacji zachodził o wiele wolniej, a wizualnie zmiany nie były obserwowane. Zawiesina o najniższej lepkości, dla której nie obserwowano sedymentacji po 0,5 h, to układ z dwoma rozpuszczalnikami dodanymi w równej ilości objętościowej.

Tabela 16. Wartości lepkości zawiesin w różnych stosunkach objętościowych terpineolu oraz izopropanolu, zawiesina z MC11 w ilości 10 g/L oraz z 3%_{wag.} dodatkiem polielektrolitu KD2, wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s⁻¹.

udział objętościowy rozpuszczalnika / %		lepkość / mPa·s przy szybkości ścianania 10 s ⁻¹	obserwowana sedymentacja po 0,5 h
terpineol	izopropanol		
0	100	2,38	tak
25	75	8,31	tak
50	50	9,5	nie
75	25	27,36	nie
100	0	51,47	nie

Lepkości zawiesin składających się z dwóch rozpuszczalników o różnych udziałach objętościowych terpineolu oraz etanolu zestawiono w tabeli 17. Wraz ze zwiększaniem udziału terpineolu lepkość układu rosła, sedymentacja obserwowana była przy udziale terpineolu 0-25%. Zawiesina o najniższej lepkości, dla której nie obserwowano sedymentacji po 0,5 h, to również układ z dwoma rozpuszczalnikami dodanymi w równej ilości objętościowej.

Tabela 17. Wartości lepkości zawiesin w różnych stosunkach objętościowych terpineolu oraz etanolu, zawiesina z MC11 w ilości 10 g/L oraz z 3%_{wag.} dodatkiem polielektrolitu KD2, wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s⁻¹.

rozpuszczalnik		lepkość / mPa·s przy szybkości ścianania 10 s ⁻¹	obserwowana sedymentacja po 0,5 h
terpineol	etanol		
0	100	1,19	tak
25	75	3,56	tak
50	50	5,15	nie
75	25	18,21	nie
100	0	51,47	nie

Lepkości zawiesin składających się z dwóch rozpuszczalników o różnych udziałach objętościowych izopropanolu oraz etanolu zestawiono w tabeli 18. Proces sedymentacji obserwowano dla każdego z wariantów.

Tabela 18. Wartości lepkości zawiesin w różnych stosunkach objętościowych izopropanolu oraz etanolu, zawiesina z MC11 w ilości 10 g/L oraz z 3%_{wag.} dodatkiem polielektrolitu KD2, wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s⁻¹.

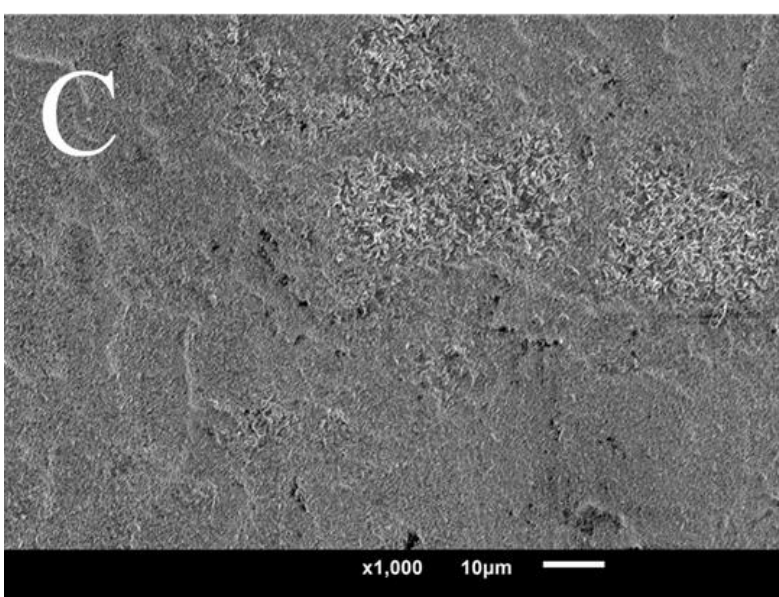
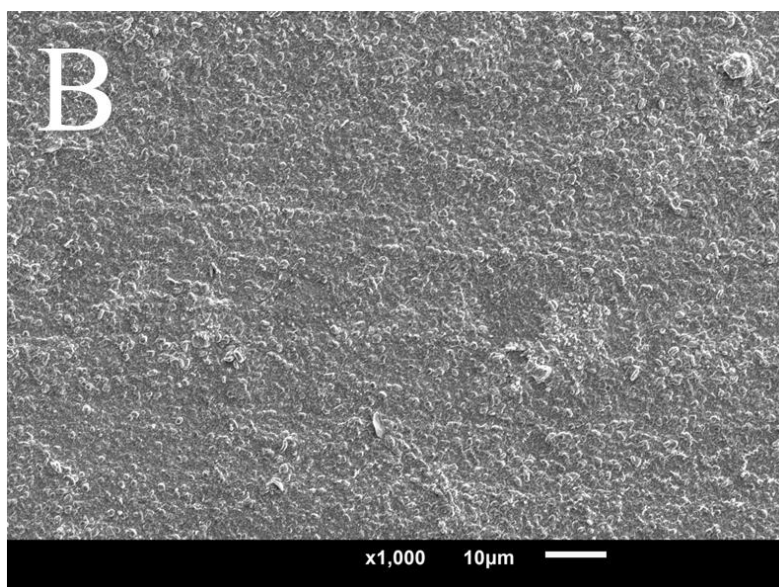
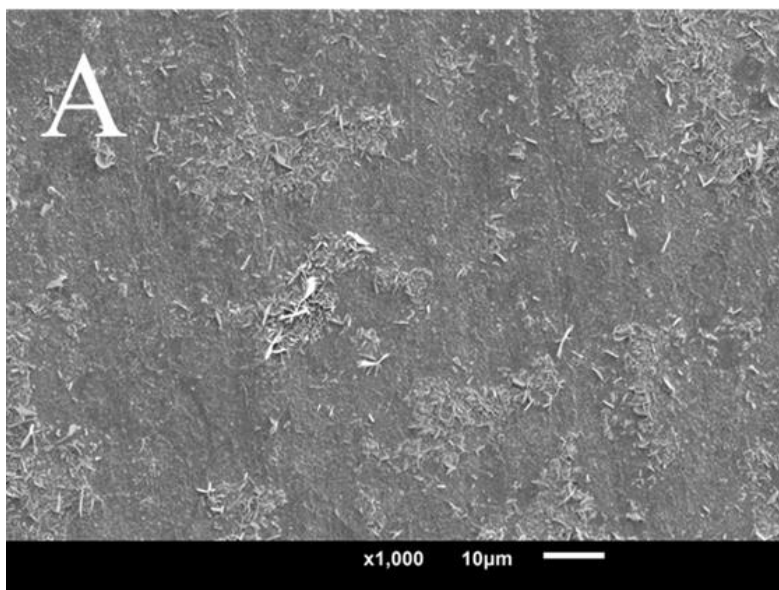
rozpuszczalnik		lepkość / mPa·s przy szybkości ścianania 10 s ⁻¹	obserwowana sedymentacja po 0,5 h
izopropanol	etanol		
0	100	1,19	tak
25	75	1,82	tak
50	50	1,98	tak
75	25	2,42	tak
100	0	2,38	tak

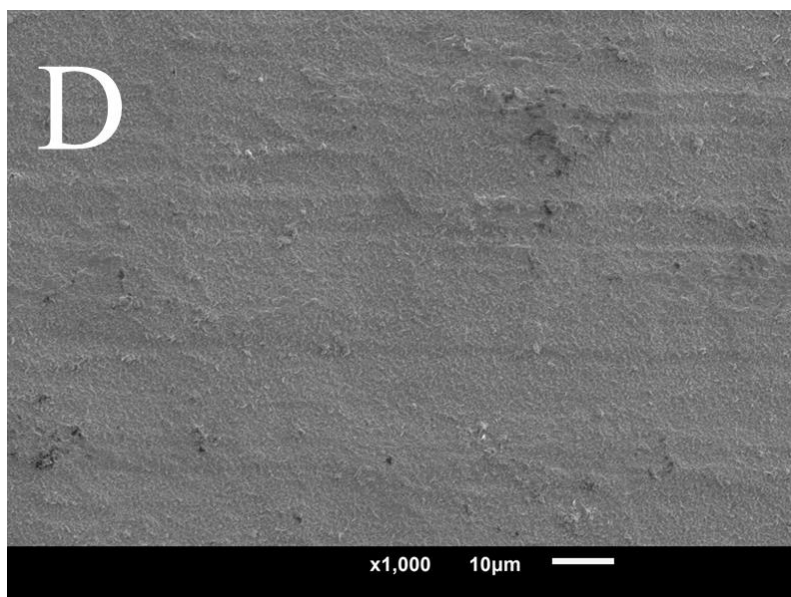
Biorąc pod uwagę czas zachodzenia sedymentacji oraz możliwość prowadzenia procesu na przeskalowanej powierzchni, do dalszych badań wybrano zawiesiny składające się z dwóch rozpuszczalników organicznych terpineol:izopropanol w stosunku objętościowym 1:1 oraz

terpineol:etanol w stosunku objętościowym 1:1, dla których wykonano próby osadzania elektroforetycznego. Obydwa składy zawiesin pozwalały na efektywne prowadzenie procesu EPD, natomiast podłoże zostało pokryte jednolitą ciągłą warstwą bez spękań, co zostanie szczegółowo omówione w rozdziale 5.3.9. Potwierdza to hipotezę, że można wydajnie prowadzić proces EPD wykorzystując zawiesinę dwurozpuszczalnikową, w której jeden rozpuszczalnik posiada zdecydowanie wyższą lepkość.

5.3.5. Charakterystyka podłoża stalowego

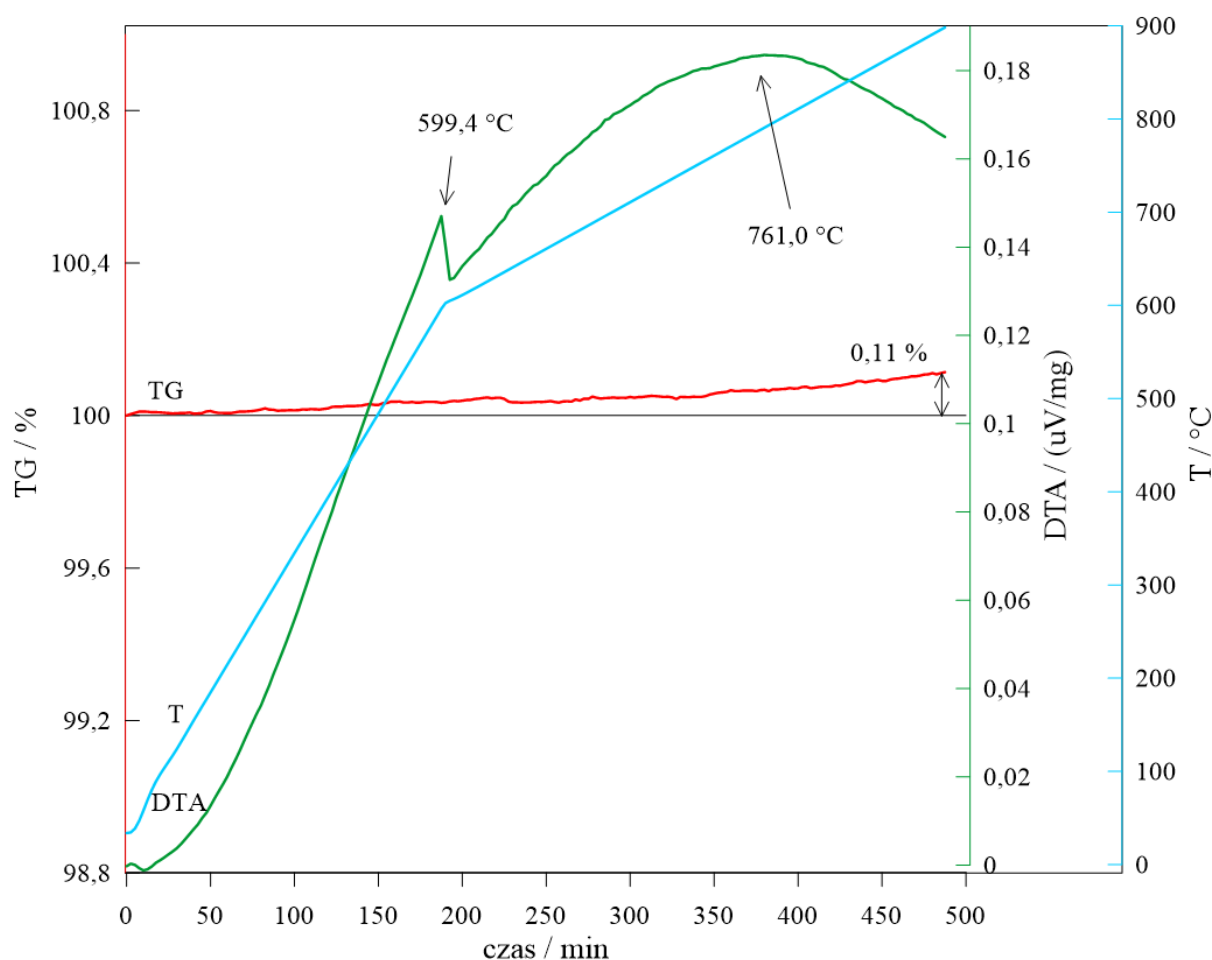
Wstępna obróbka termiczna stali wpływa na jej powierzchnię. Rysunek 40 przedstawia obraz powierzchni stali surowej Crofer 22 APU oraz poddanej trzem procedurom obróbki, różniących się temperaturą prowadzenia procesu. Wstępna obróbka termiczna jest niezbędna z przyczyn technologicznych (usunięcie naprężeń mechanicznych) przy wytwarzaniu docelowych interkonektorów do stosów ogniw SOC według konstrukcji Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego. Z tego względu planując wdrożenie omawianego rozwiązania, nie można ograniczyć badań do nanoszenia powłoki na surową stal. Ponadto, ze względu na tajemnicę przedsiębiorstwa, część uzyskanych wyników z przeprowadzonych badań, m.in. warunki prowadzenia procesu, zostaną przedstawione w sposób uproszczony, bez podawania szczegółów procesowych oraz konkretnych parametrów. W zależności od sposobu obróbki, można otrzymać powierzchnię stali pokrytą tlenkami jedynie na granicach ziaren stali (rysunek 40C) lub pokrytą równomierną warstwą tlenków o różnym uziarnieniu (rysunek 40B oraz 40C).





Rysunek 40. Powierzchnia stali Crofer 22 APU, A: Stal surowa, B – D: różne warianty obróbki termicznej stali.

W celu charakterystyki pokrywanego podłoża przeprowadzono analizę termogravimetryczną (TG) oraz różnicową analizę termiczną (DTA). Analiza miała na celu pokazanie stabilności podłoża podczas procesu wygrzewania w powietrzu. Rysunek 41 przedstawia wykres zależności zmiany masy w czasie wraz ze wzrostem temperatury od 30 °C do 1000 °C z szybkością grzania 3 °C/min do temperatury 600 °C, a następnie 1 °C/min do temperatury 900 °C. Zmiana masy jaką zaobserwowano to przyrost o 0,11%. Świadczy to o zachodzeniu procesu utleniania stali, czyli tworzenia warstwy oksydacyjnej, co jest zjawiskiem naturalnym i zgodnym z doniesieniami literaturowymi. Według krzywej DTA zarejestrowano przemiany zachodzące w temperaturze około 760 °C, co może świadczyć o zachodzących procesach utleniania [189]. Pik przy temperaturze 600 °C jest związany ze zmianą szybkości grzania w programie, a nie zachodzących procesów. Podczas prowadzonego pomiaru termowaga sprzężona była również ze spektrometrem mas, jednak nie rejestrował on żadnych sygnałów, co świadczy o tym, że oprócz zachodzących procesów utleniania nie dochodziło do ewaporacji związków z badanego materiału.

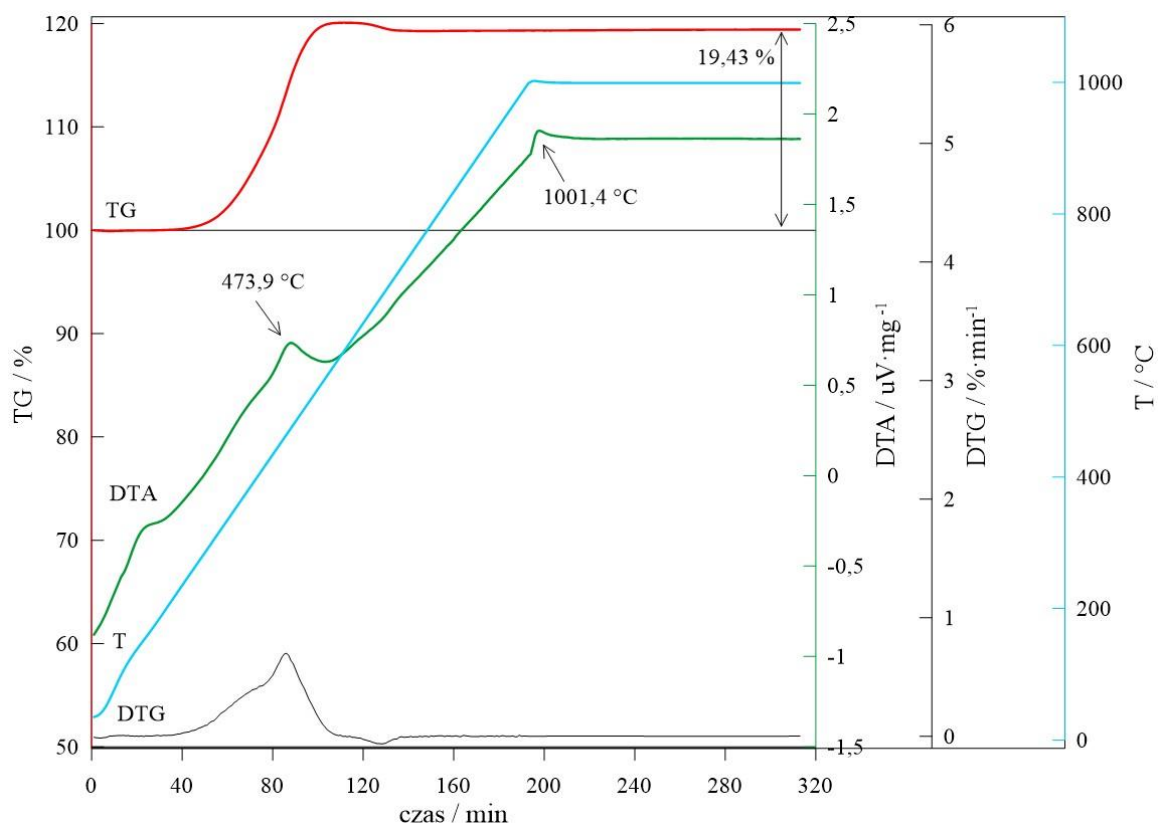


Rysunek 41. Krzywe TG, DTA oraz temperaturowa w funkcji czasu dla próbki stali Crofer 22 APU.

5.3.6. Analiza termograwimetryczna proszków MC11

Przeprowadzono analizę termograwimetryczną na przykładzie niemodyfikowanego proszku MC11 przed i po spiekaniu, aby zaobserwować procesy zachodzące podczas spiekania, prowadzonego według schematu przedstawionego na rysunku 30.

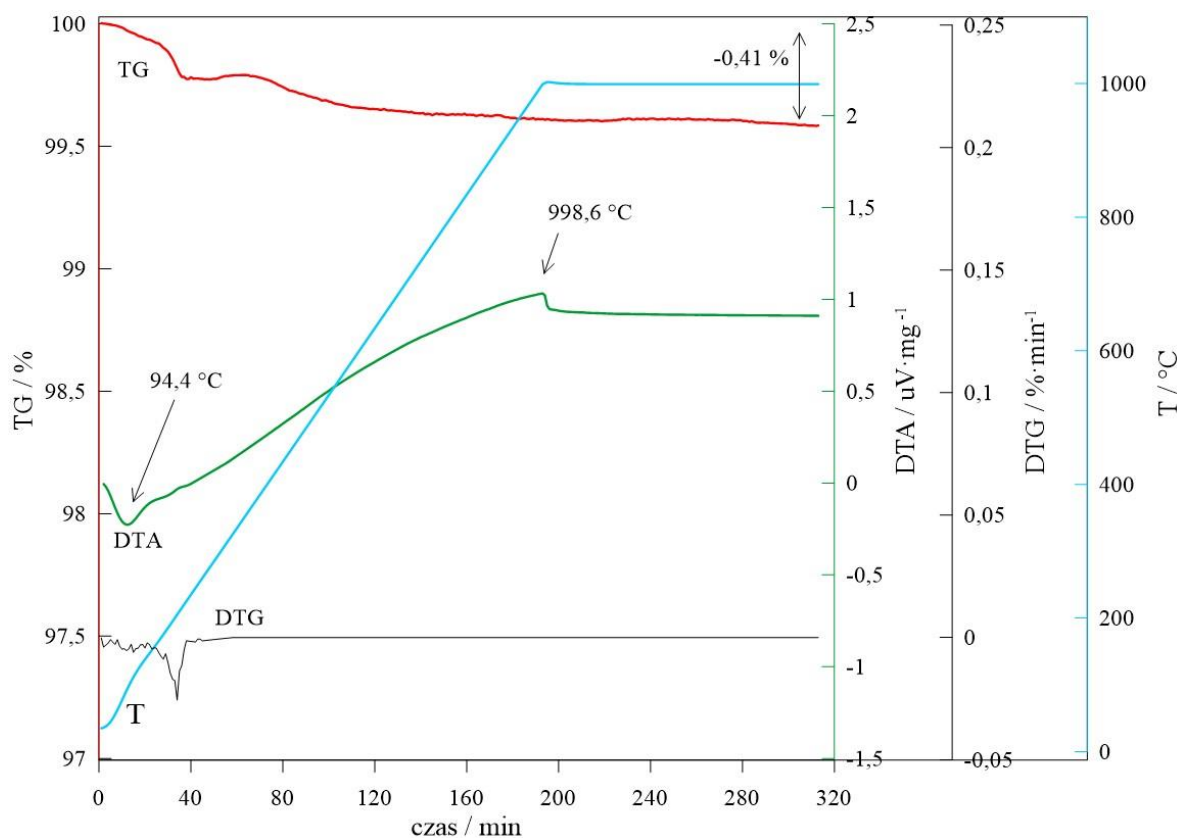
Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów termograwimetrycznych (TG) wykonanych dla materiału MC11 po procesie spiekania według krzywej opisanej w rozdziale 5.2.8. Rysunek 42 przedstawia krzywe TG, DTA oraz DTG dla materiału MC11 po spiekaniu redukcyjnym. Analiza została przeprowadzona w atmosferze powietrza. Tak jak zakładano krzywa TG pokazuje przyrost masy o 19,43%, czyli uwidacznia proces reoksydacji jaki zachodzi w atmosferze powietrza dla próbki częściowo zredukowanej podczas procesu spiekania. Proces zachodzi skokowo w przedziale temperatur 400 – 600°C. Krzywa DTA przedstawia reakcję egzotermiczną przy temperaturze 473,9 °C, jest to pik związany z procesem utleniania spieczonej próbki.



Rysunek 42. Krzywa TG, DTA, DTG oraz temperaturowa w funkcji czasu dla próbki MC11 po procesie spiekania.

Spektrometr mas nie rejestrował sygnałów, co świadczy o tym, że podczas analizy nie uwalniały się lotne związki, zatem badany materiał jest stabilny termicznie.

Referencyjnie zbadano również proszek MC11 przed procesem spiekania. Na rysunku 43 zestawiono krzywe TG, DTA, DTG oraz temperaturową w funkcji czasu. Widać wyraźną różnicę w przebiegu krzywych. Najbardziej zauważalną różnicą jest brak przyrostu masy według krzywej TG. Proszek jest stabilny w powietrzu do temperatury 1000 °C, natomiast podczas pomiaru zarejestrowano niewielki ubytek masy 0,41% związany prawdopodobnie z obecnością wody w badanej próbce oraz zanieczyszczeniami organicznymi. Na krzywej DTA występuje jeden pik endotermiczny w temperaturze 94,4 °C związany z usunięciem wody z próbki oraz niewielki pik egzotermiczny związany prawdopodobnie z krzywą temperaturową prowadzonej analizy.



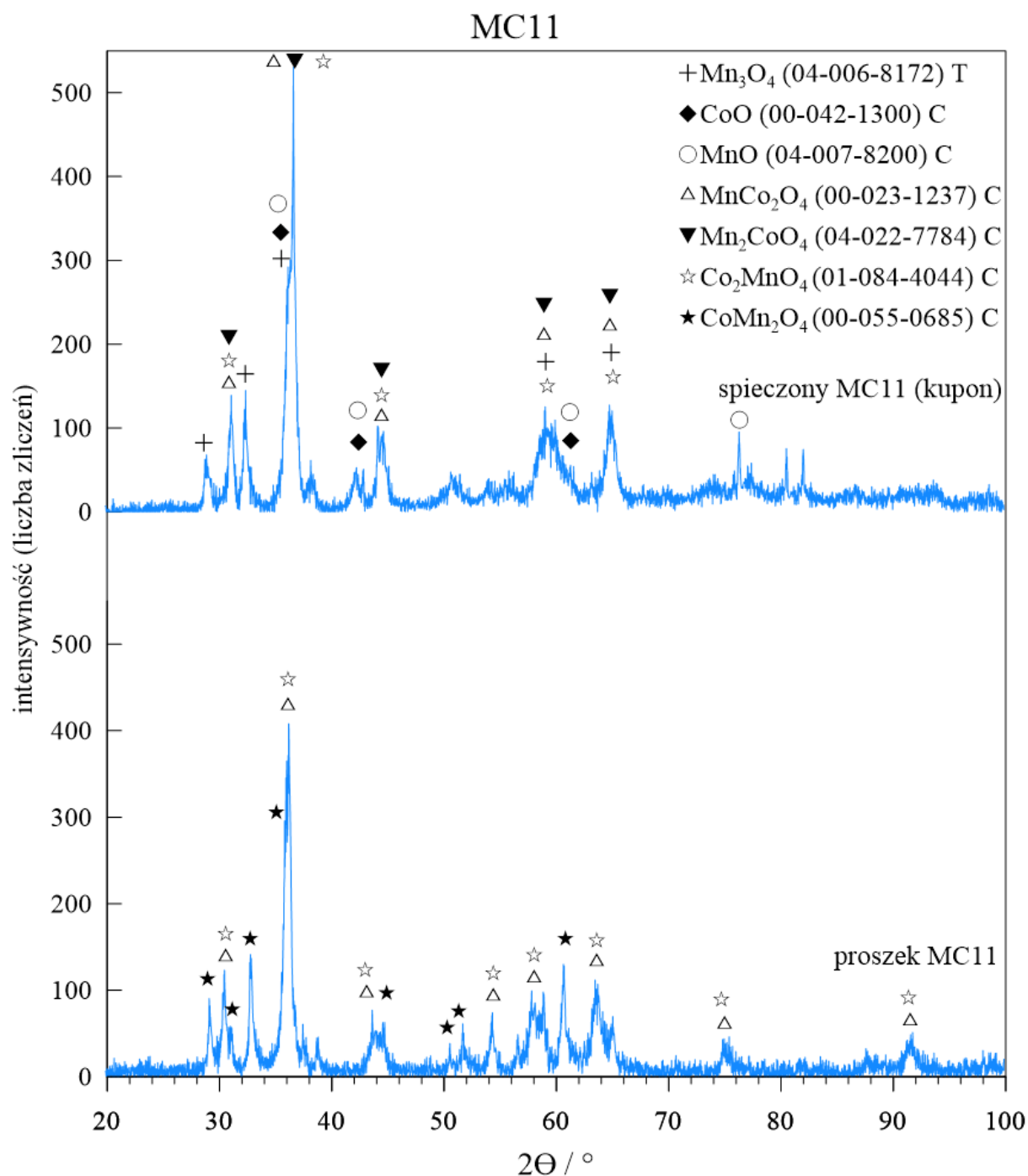
Rysunek 43. Krzywe TG, DTA, DTG oraz temperaturowa w funkcji czasu dla próbki MC11 przed procesem spiekania.

Przeprowadzone badania pozwoliły zobrazować procesy zachodzące podczas spiekania na przykładzie materiału MC11. Zbadany materiał jest stabilny termicznie w atmosferze powietrza do temperatury 1000 °C. Odpowiada to warunkom w jakich warstwy ochronne będą eksploatowane w stosie ogniwo elektrochemicznych bez negatywnego wpływu na jego działanie.

5.3.7. Analiza fazowa metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Przeprowadzono również analizę materiałów MC11 oraz CMF metodą XRD. Zbadano próbki przed i po spiekaniu (według krzywej przedstawionej na rysunku 29) z MC11 niemodyfikowanego oraz CMF. W kolejnym etapie zbadano proszek MC11 na różnym etapie rozdrabniania oraz dodatkowo przeprowadzono analizę składu materiału po teście ASR 1000 h. Na rysunku 44 przedstawiono dyfraktogram próbki MC11 przed i po spiekaniu. Dla materiału przed spiekaniem analiza wykazała obecność odmiany regularnej w postaci związków Mn_2CoO_4 oraz Co_2MnO_4 . Jest to potwierdzenie doniesień literaturowych, że spinel $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ jest mieszaniną powyższych związków [181]. Podczas procesu spiekania

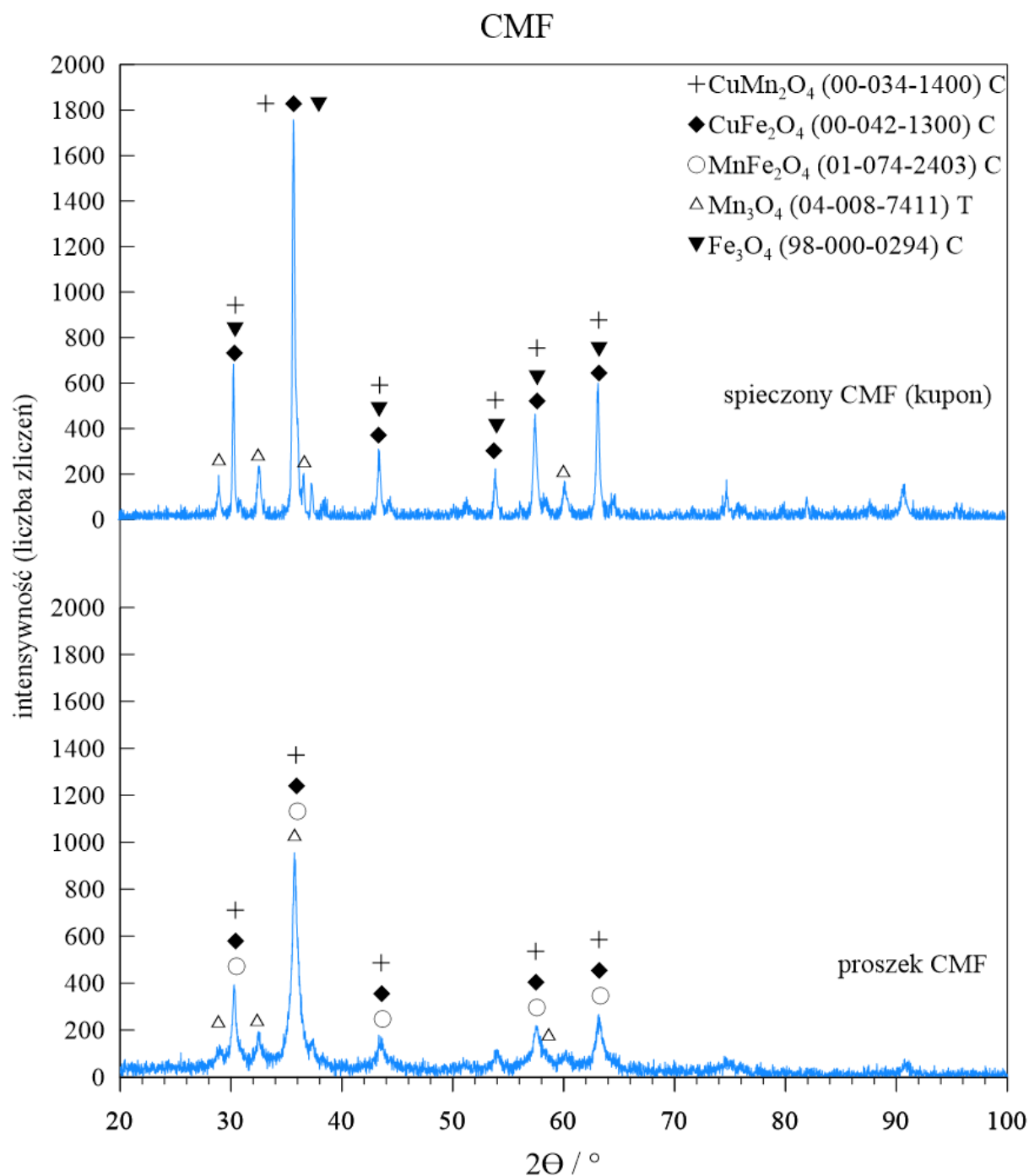
następuje częściowe przejście w odmianę tetragonalną, natomiast aparat zarejestrował obecność fazy tetragonalnej w postaci związku Mn_3O_4 oraz pojawienie się tlenków CoO , MnO , co świadczy, że podczas redukcyjnego procesu spiekania spinela ulegają częściowej redukcji do postaci tlenków.



Rysunek 44. Dyfraktogramy spieczonego MC11 oraz proszku MC11 przed spiekaniem.

Widma materiału CMF przedstawiono na rysunku 45. Proszek przed spiekaniem jest kompozycją spineli CuMn_2O_4 , CuFe_2O_4 oraz MnFe_2O_4 o strukturze regularnej. Zarejestrowano

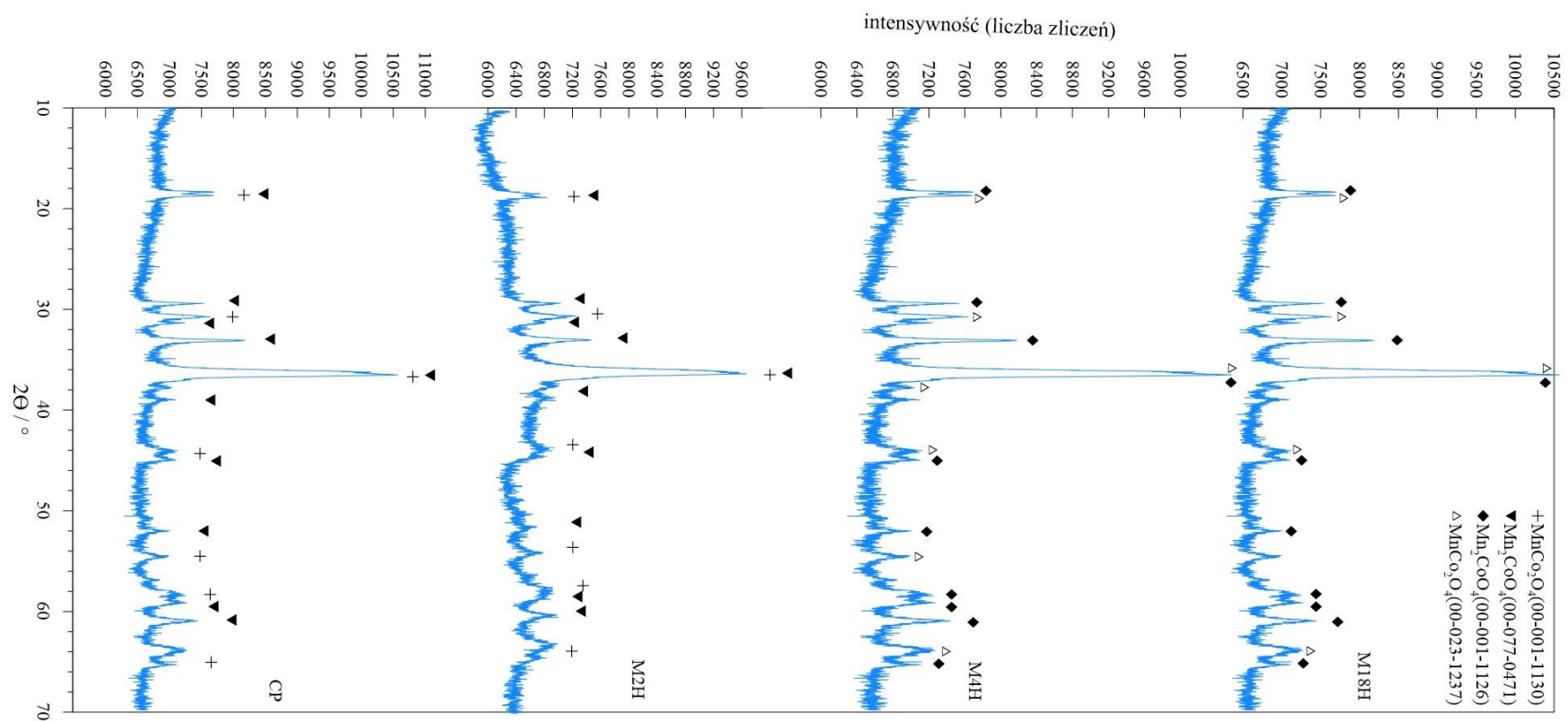
również obecność pików o niewielkiej intensywności fazy tetragonalnej, która zostaje wyraźnie uwidoczniła w procesie spiekania redukcyjnego. Dodatkowo, po procesie spiekania zarejestrowany został tlenek Fe_3O_4 . Tak jak w poprzednim przypadku, podczas procesu spiekania zarejestrowano wyraźne pojawienie się fazy tetragonalnej.



Rysunek 45. Dyfraktogramy dla spieczonego CMF oraz proszku CMF przed spiekaniem.

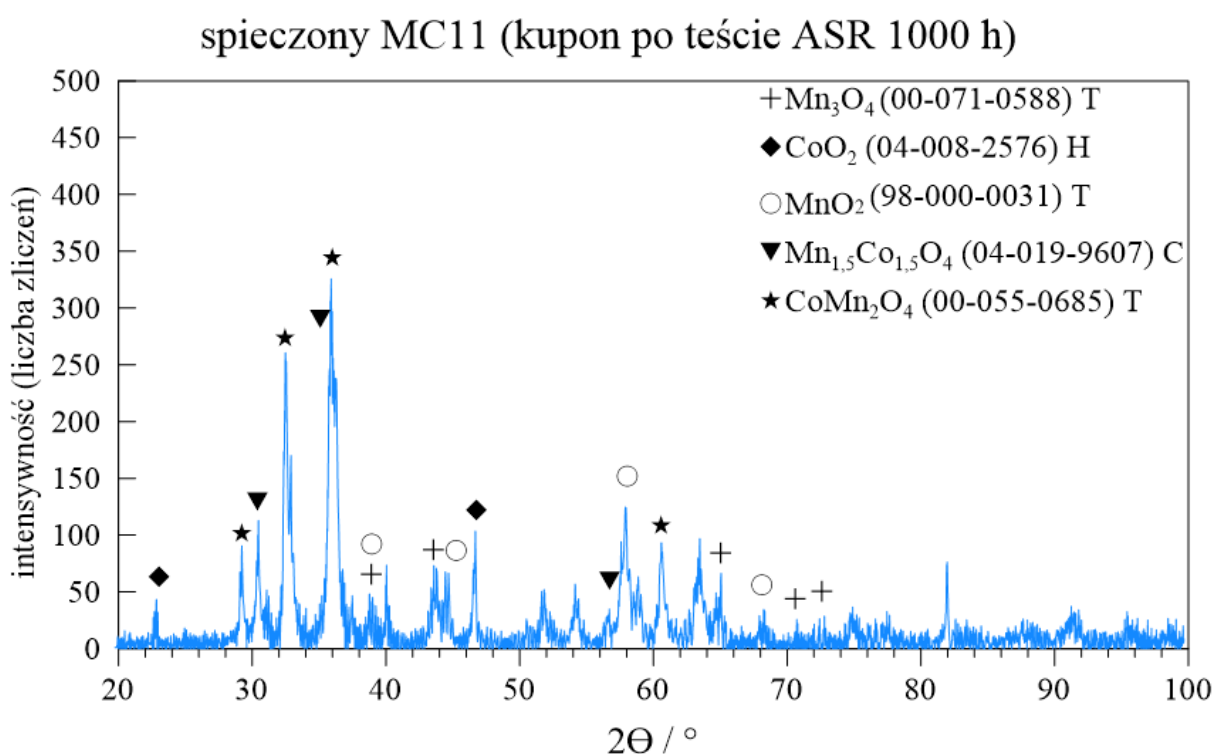
Porównano również frakcje rozdrabniane M2H, M4H oraz M18H z MC11 niemodyfikowanym, a zestawienie widm przedstawiono na rysunku 46. Dla materiału MC11

przed rozdrobnieniem oraz rozdrobnionego 2 h analiza wykazała obecność odmiany regularnej w postaci związków MnCo_2O_4 , Mn_2CoO_4 . Dla frakcji M4H oraz M18H również zarejestrowano obecność odmiany regularnej w postaci związków Mn_2CoO_4 oraz MnCo_2O_4 . Proces rozdrobnienia nie spowodował zmian krystalograficznych. Wraz ze wzrostem rozdrobnienia proszku, zgodnie z przewidywaniami, refleksy na dyfraktogramach uległy rozszerzeniu.



Rysunek 46. Dyfraktogramy proszków MC11 przed procesem spiekania, CP – niemodyfikowany, M2H – rozdrobniony 2 h, M4H – rozdrobniony 4 h, M18H – rozdrobniony 18 h.

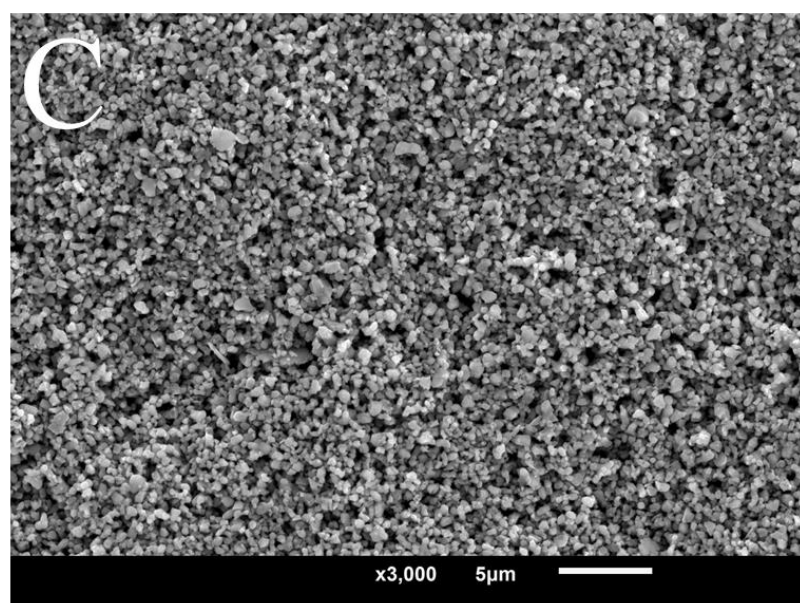
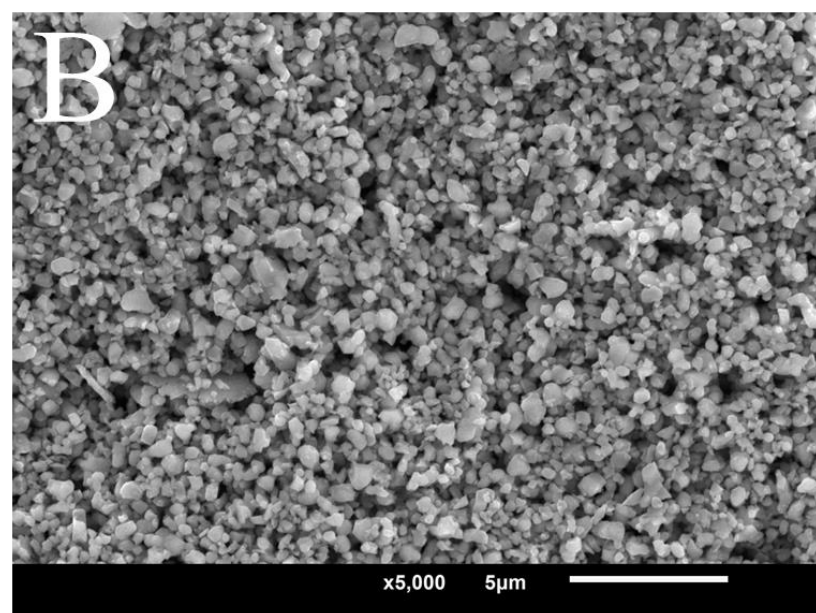
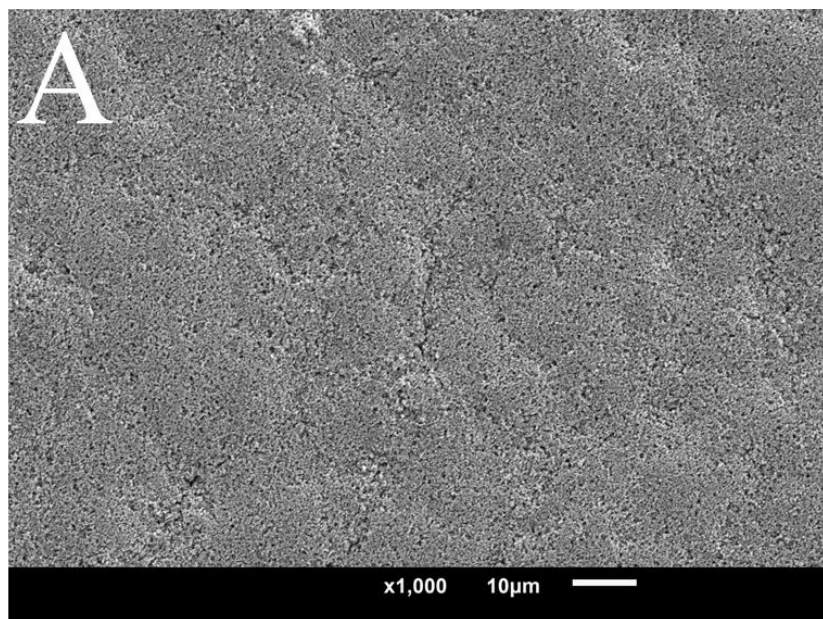
Wykonano również analizę niemodyfikowanego materiału MC11 po teście ASR trwającym 1000 h w atmosferze powietrza w temperaturze 700 °C. Dyfraktogram tego materiału przedstawia rysunek 47. Zarejestrowano występowanie odmiany tetragonalnej związków CoMn_2O_4 , MnO_2 , Mn_3O_4 , heksagonalnej związku CoO_2 oraz regularnej $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$. Długoterminowe przebywanie próbki w warunkach pracy stosu (środowisko utleniające) ukazuje, że badany materiał jest stabilny w czasie. W porównaniu do analizy przedstawionej na rysunku 44, tlenki metali przechodzą na wyższy stopień utlenienia, ale nadal struktura spineli zostaje zachowana, a tym samym powłoka nie traci swoich właściwości.

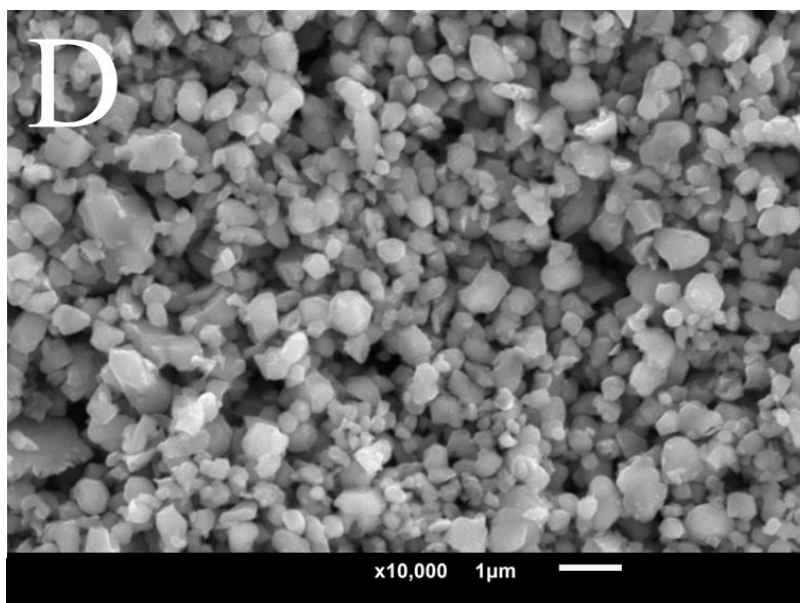


Rysunek 47. Dyfraktogram spieczonego MC11 po teście ASR 1000 h.

5.3.8. Mikrostruktura materiałów w stanie surowym

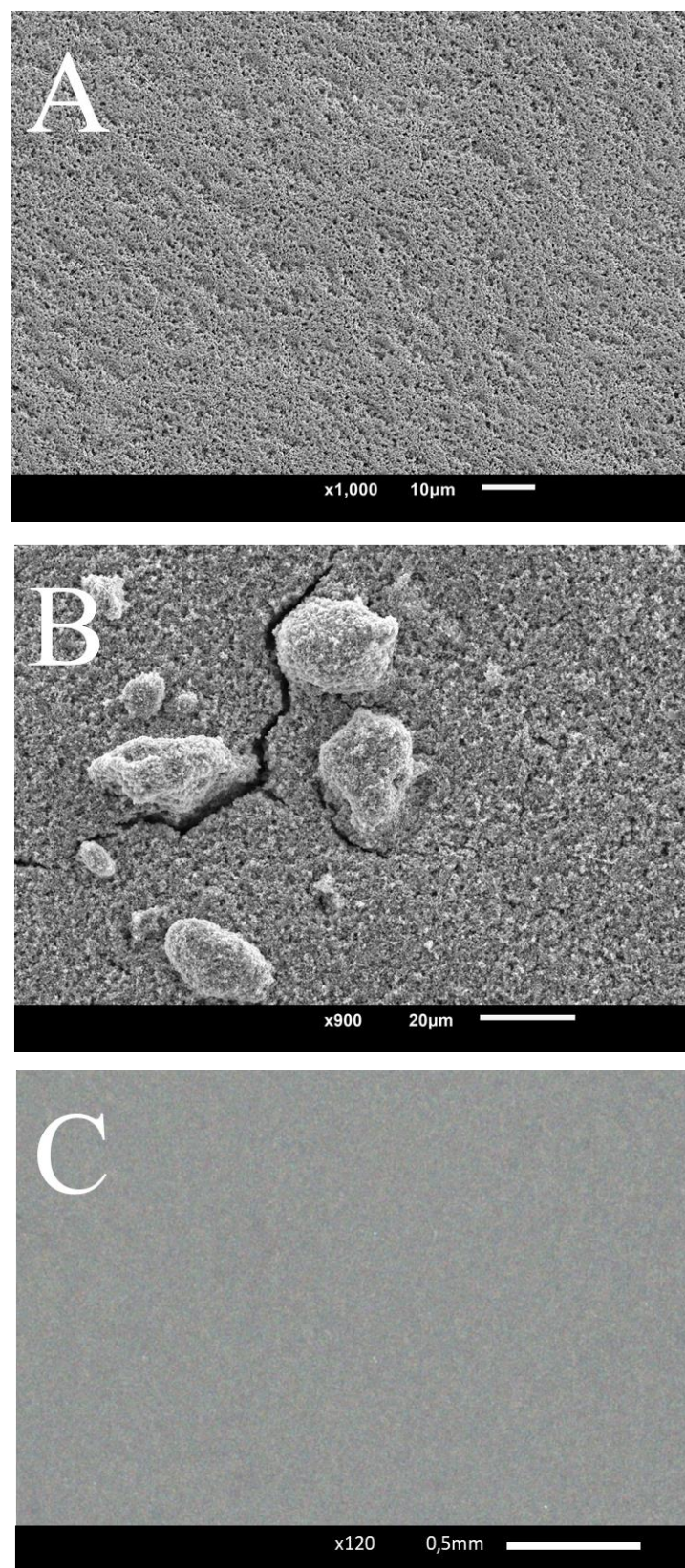
Jako jeden ze sposobów oceny jakości formowanych warstw ochronnych wykonywano analizę SEM próbek w stanie surowym – materiał po procesie formowania, a przed procesem spiekania. W niniejszym rozdziale przedstawiono krótkie zestawienie wybranych analiz dla surowych próbek, pokazujące w jaki sposób oceniano jakość oraz jednorodność warstw. Na rysunku 48 przedstawiono zdjęcia powierzchni warstw ochronnych formowanych metodą EPD. Warstwa została wykonana w poprawny sposób bez widocznych pęknięć oraz aglomeratów.





Rysunek 48. Zdjęcia SEM powierzchni warstw ochronnych z MC11 otrzymanych metodą EPD przed procesem spiekania, A – powiększenie 1000x, B – powiększenie 5000x, C – powiększenie 3000x, D – powiększenie 10000x.

Ponadto, charakterystyka materiałów w stanie surowym pozwoliła na opracowanie skutecznej metodyki przygotowywania zawiesin. Na rysunku 49 można zaobserwować jak proces ultrasonifikacji wpływa na jakość warstwy. Zdjęcia SEM przedstawiają próbkę przygotowaną w poprawny sposób (rysunek 49A, 49C) oraz próbkę zdefektowaną (rysunek 49B), w której pominięto proces ultrasonifikacji. Kontrola jakości poszczególnych partii jest istotnym czynnikiem w procesie wytwórczym stosów ogniwo elektrochemicznych. Podczas prowadzonych badań dużą uwagę przywiązywano do oceny otrzymanych próbek, tak aby warstwy ochronne były wytwarzane w sposób powtarzalny, z zachowaniem jak najwyższej jakości, zwłaszcza w etapie dotyczącym wdrożenia opracowanego materiału oraz skalowania procesu wytwarzania warstw ochronnych.

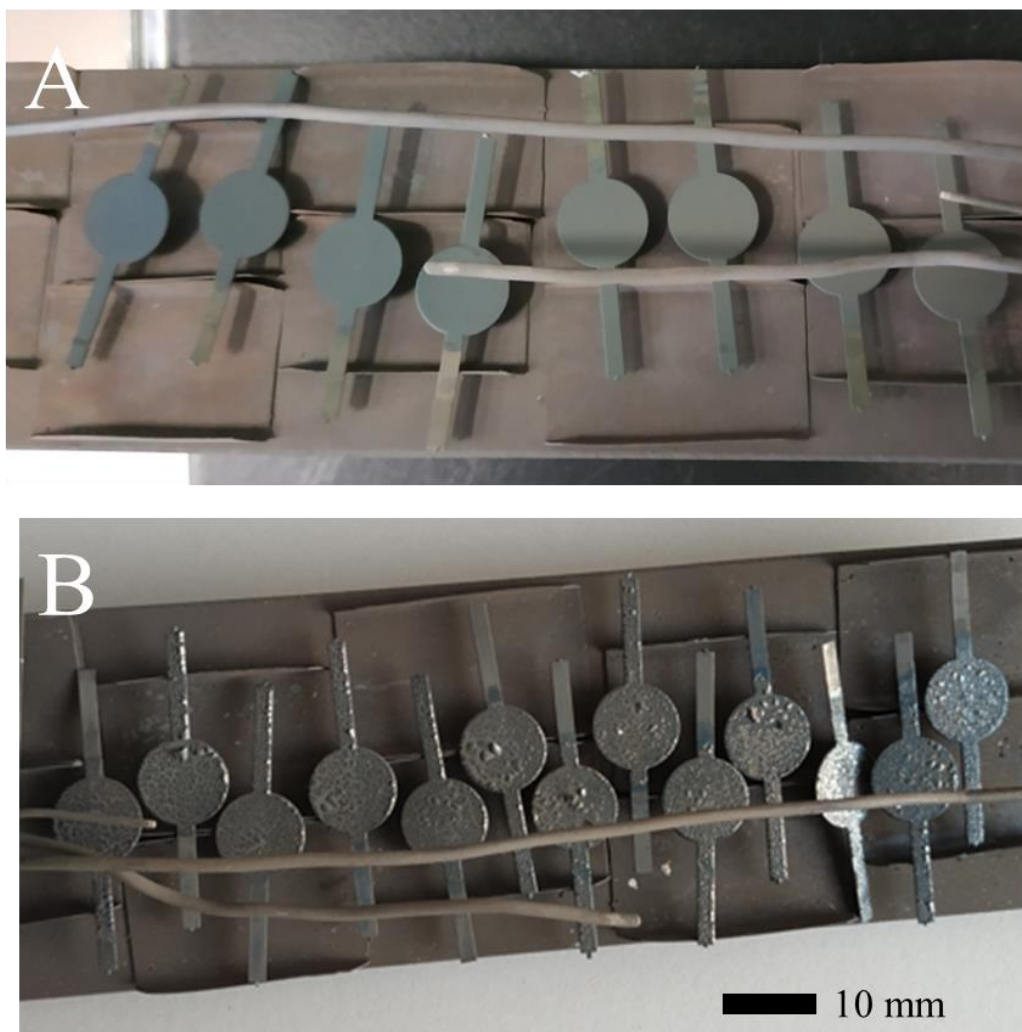


Rysunek 49. Zdjęcia SEM powierzchni próbek z MC11 w stanie surowym uformowanych metodą EPD, A, C – warstwy ochronne otrzymane z zawiesiny ultrasonifikowanej, B – warstwy ochronne otrzymane z zawiesiny nieultrasonifikowanej.

5.3.9. Mikrostruktura spieczonych warstw ochronnych

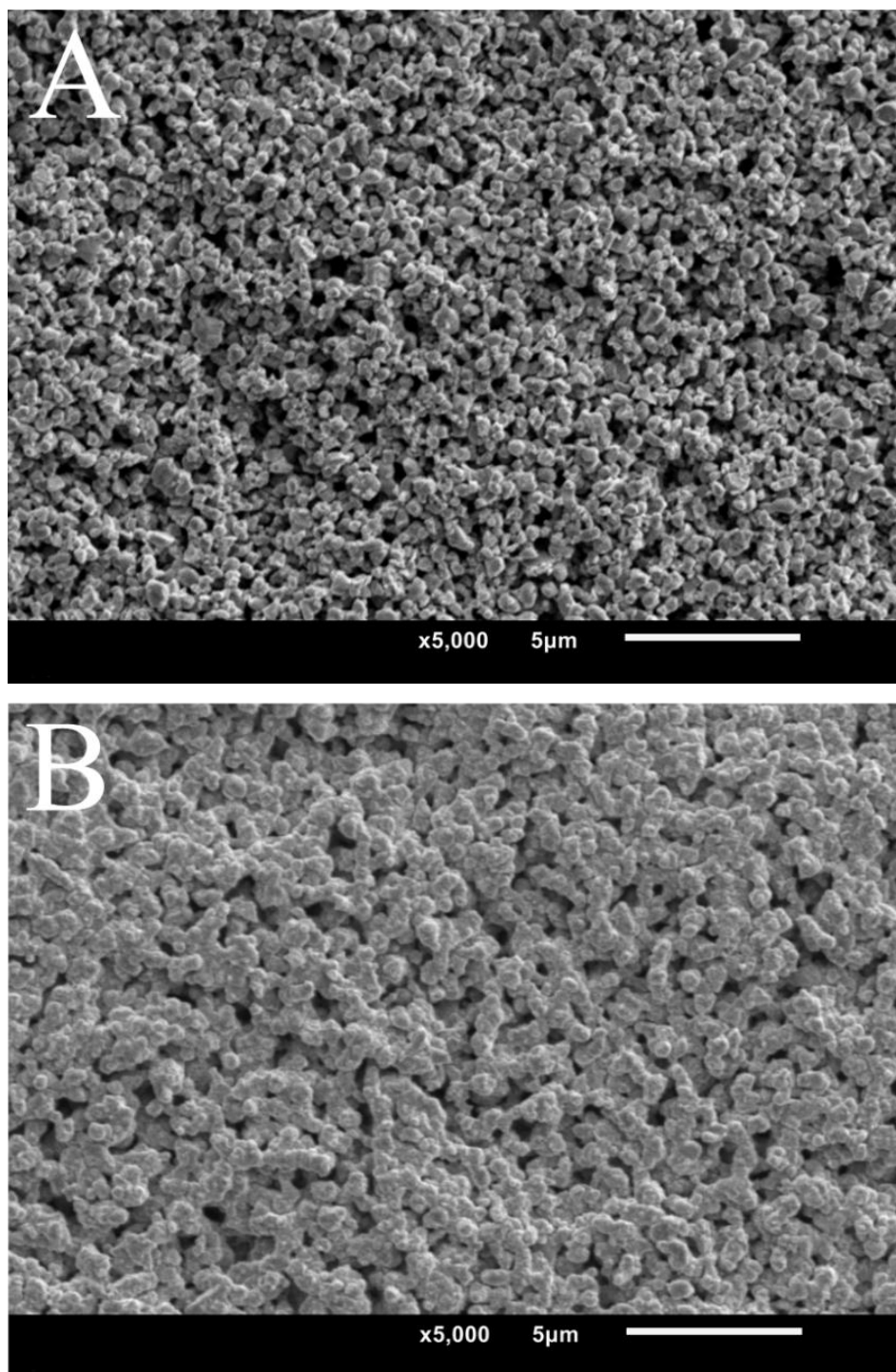
Dużo uwagi w pracy poświęcono badaniom mikrostrukturalnym dotyczącym materiałów po procesie spiekania. Wyniki przedstawione w tym paragrafie dotyczą powłok ochronnych formowanych metodą EPD przy stałych warunkach oraz spiekanych według tej samej procedury. Zdjęcia przedstawiające materiał niespieczony lub otrzymany według innych procedur niż standardowa opatrzone dodatkowym opisem. Podłoże stalowe, na którym formowano powłoki ochronne to Crofer 22 APU. W niniejszym rozdziale przedstawiono na początku porównanie mikrostruktury powłok ochronnych przed i po procesie spiekania. Następnie przedstawiono wpływ rozdrabniania proszku ceramicznego materiału MC11 na porowatość powierzchniową otrzymanych powłok. W kolejnym etapie przedstawiono mikrostruktury powierzchni wybranych powłok ochronnych otrzymanych z wykorzystaniem mieszanin proszków o multimodalnym rozkładzie wielkości cząstek. W kolejnej części przedstawiono przekroje powłok ochronnych oceniając ich adhezję do podłoża, grubość, gradient zagęszczenia oraz porowatość. Przeprowadzono również analizę rozmieszczenia oraz zawartości pierwiastków na przekroju otrzymanych powłok z wykorzystaniem techniki EDS. Analizę rozmieszczenia pierwiastków w próbce przeprowadzono dla powłok ochronnych otrzymanych bezpośrednio po procesie spiekania oraz po testach ASR 1000 h. Zamieszczone zdjęcia SEM przedstawiają płaskie obszary pokrywanych stalowych elementów. Należy zaznaczyć, że na każdym etapie pokrywano również materiał pofalowany odpowiadający geometrii interkonektora używanego w stosie (rysunek 33). Ze względu na tajemnicę przedsiębiorstwa zdjęcia elementów stosu pokrytych powłokami ochronnymi ukazujące ich dokładną geometrię nie zostały przedstawione w pracy.

Rysunek 50 przedstawia zdjęcia makroskopowe rozmieszczenia próbek w piecu, tzw. kuponów ze spieczoną warstwą ochronną. Zdjęcie 50B uwidacznia problem łuszczenia się oraz odspojenia materiału występujący podczas procesu spiekania, który pojawiał się dla próbek otrzymanych z najbardziej rozdrobnionych frakcji proszku ceramicznego MC11. Poprawnie wykonane próbki bez widocznych defektów makroskopowych po procesie spiekania przedstawia zdjęcie 50A.



Rysunek 50. *Próbki z powłoką ochronną MC11 po procesie spiekania, A – frakcja niemodyfikowana, B – frakcja M18H.*

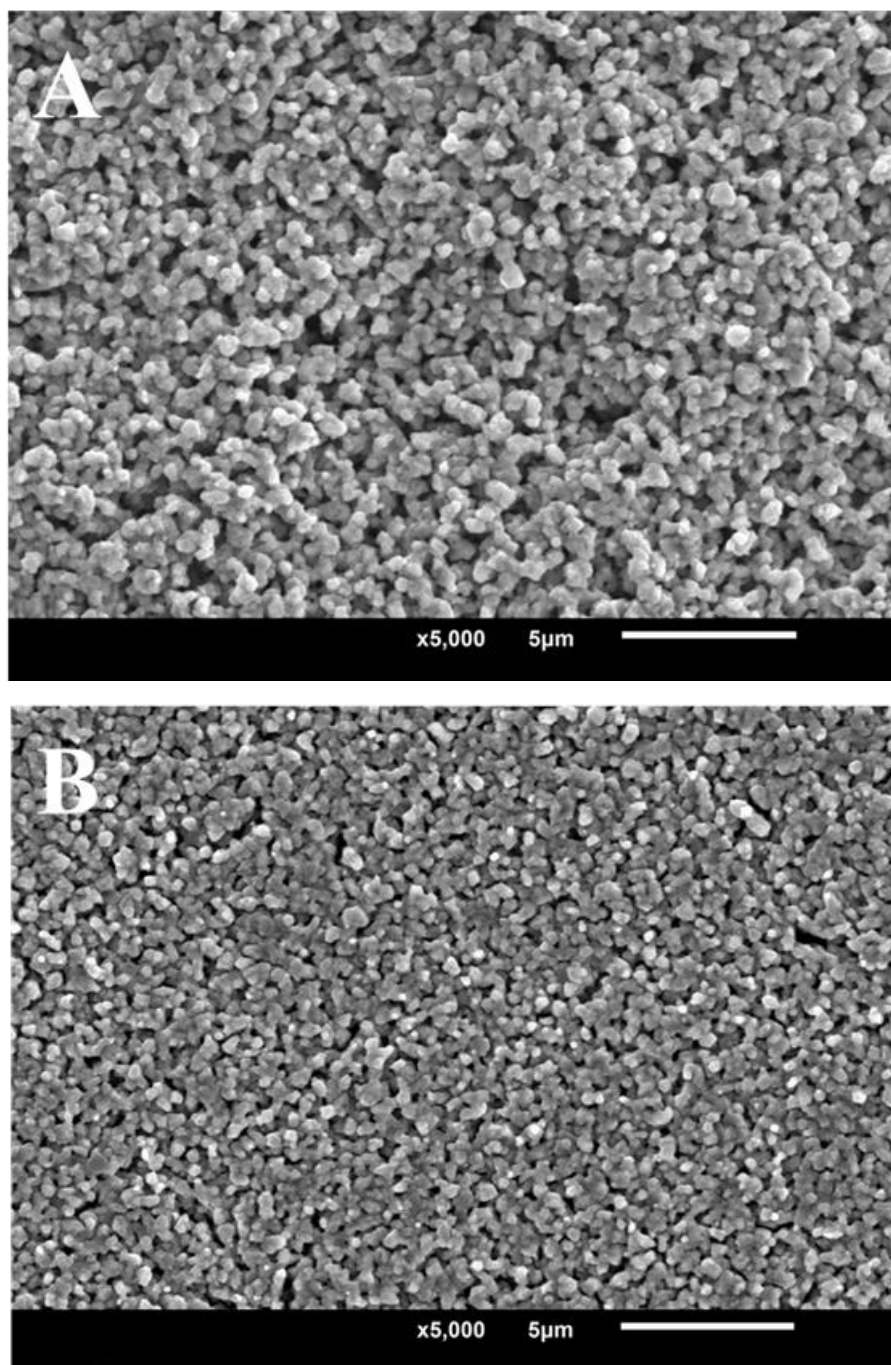
Na rysunku 51 przedstawiono porównanie mikrostruktur powłok ochronnych przed i po procesie spiekania otrzymanych z wykorzystaniem niemodyfikowanego proszku MC11. Zaobserwować można wzrost ziaren oraz spadek porowatości po procesie spiekania, w obu przypadkach mikrostruktura jest jednorodna, a ziarna mają regularny kształt. W stanie surowym powierzchniowa porowatość otwarta warstwy uformowanej metodą EPD wynosiła od 16,7% do 19,2% (rysunek 51A), zaś po procesie spiekania porowatość wynosiła od 12,2% do 14,1% (rysunek 51B), średnia wielkość ziaren odpowiednio 0,3 μm oraz 0,6 μm . Porowatość powłok oraz średnia wielkość ziaren zostały oszacowane przy użyciu programu ImageJ.

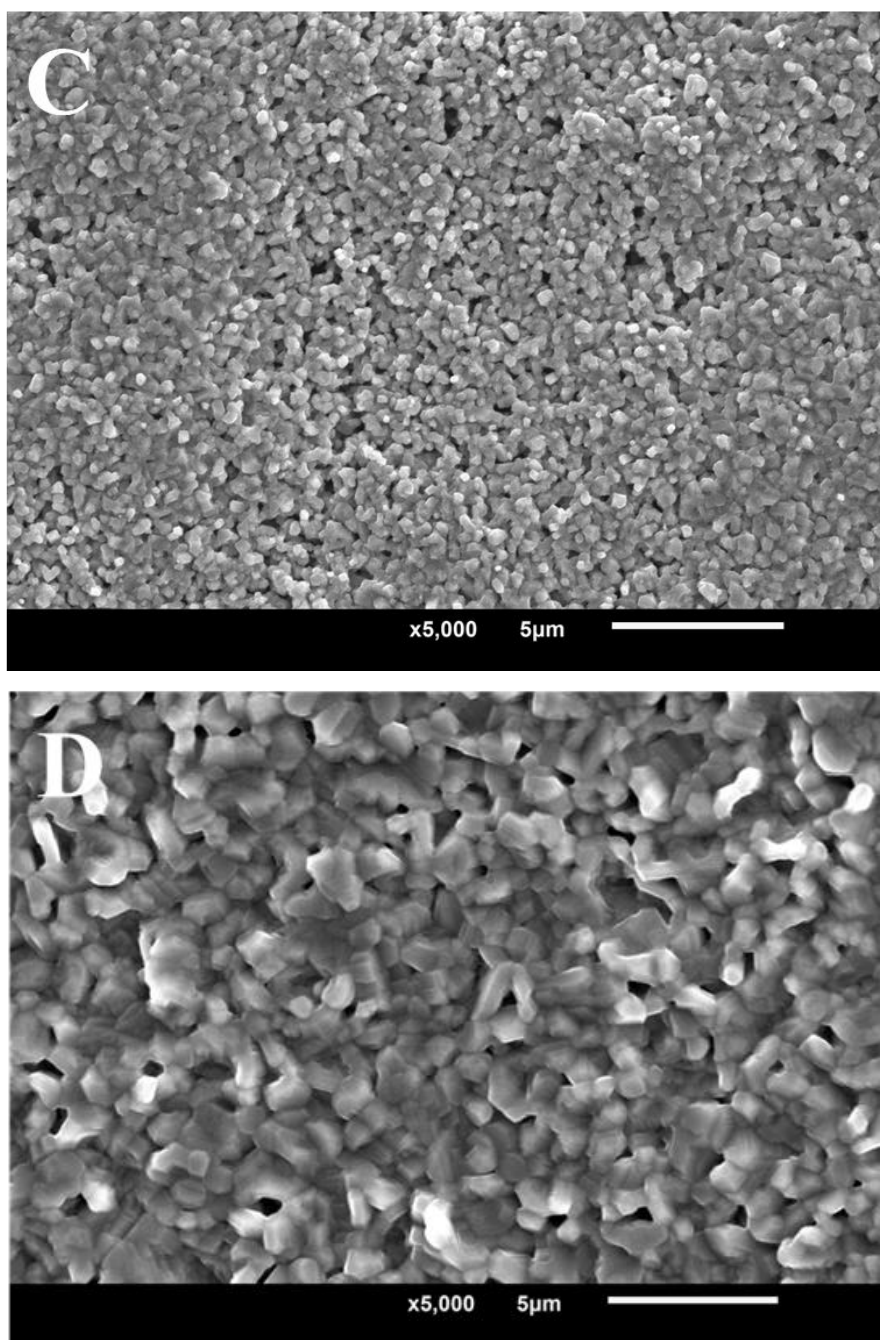


Rysunek 51. Zdjęcia SEM powierzchni warstw ochronnych otrzymanych z nierozdrobnionego proszku MC11: A – powierzchnia próbek przed procesem spiekania, B – powierzchnia spieczonych próbek.

W kolejnej części przedstawiono wpływ rozdrabniania proszku na porowatość powierzchni powłok ochronnych. Rysunek 52 przedstawia mikrostrukturę powierzchni próbek

otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 oraz z proszku MC11 rozdrobnionego w czasie od 2 h do 18 h.

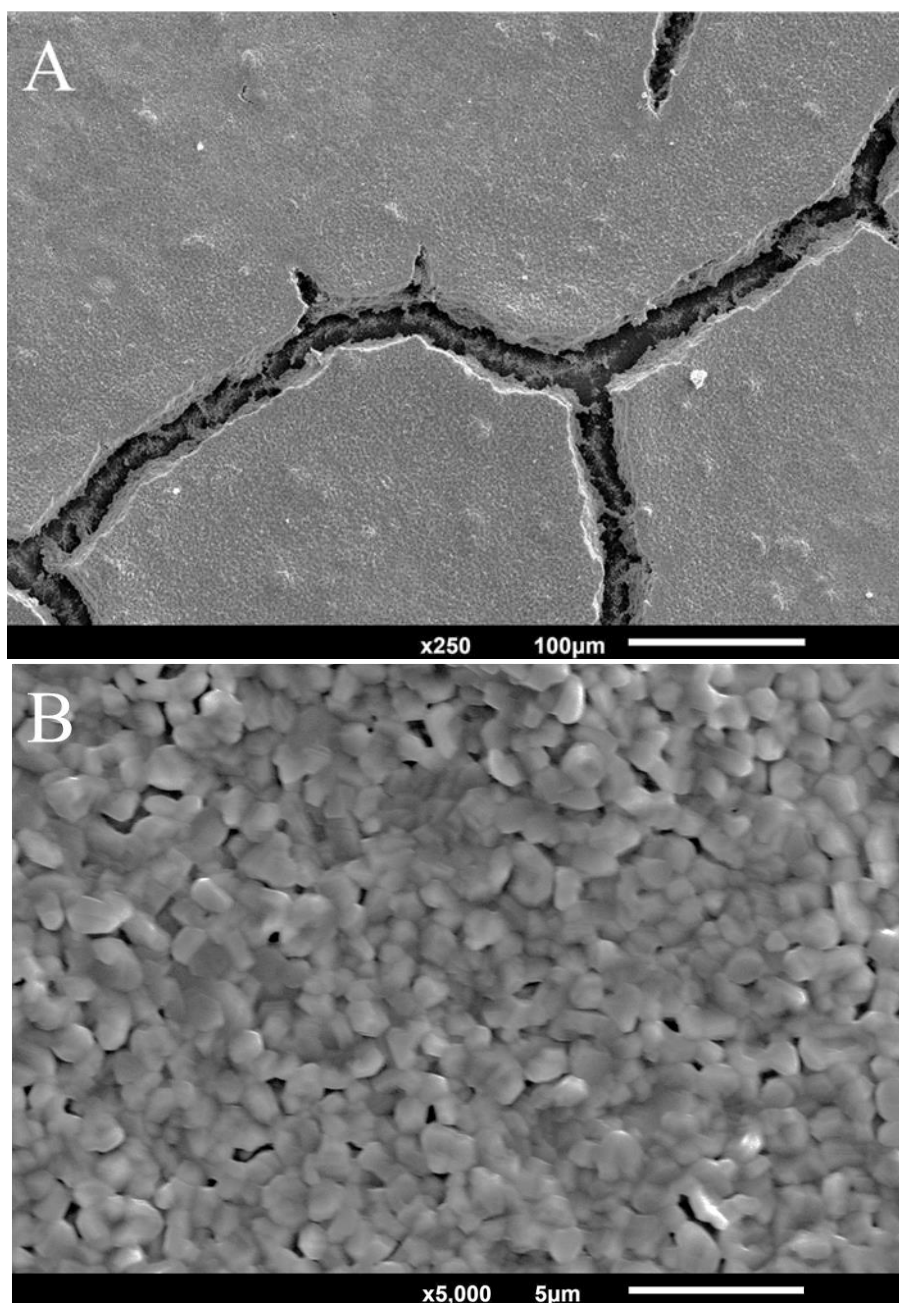




Rysunek 52. Zdjęcia SEM powierzchni spieczonych próbek MC11, A – frakcja niemodyfikowana, B – frakcja M2H, C – frakcja M4H, D – frakcja M18H.

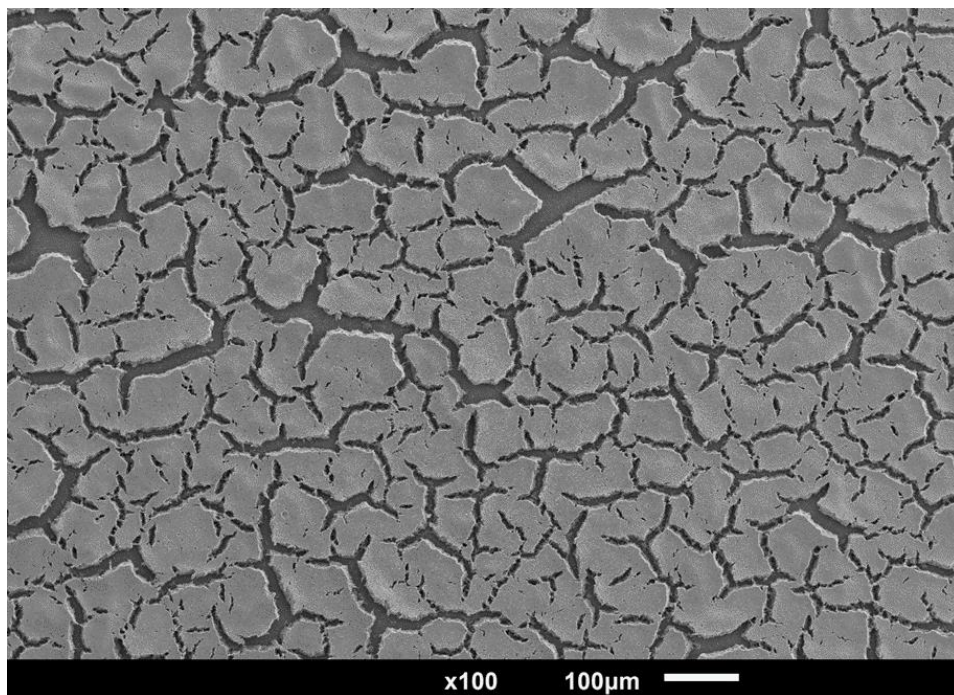
Obrazy SEM powierzchni wszystkich typów spieczonych warstw (rysunek 52) ukazują, że porowatość otrzymanej warstwy wyraźnie zależy od wielkości cząstek proszku użytego do ich formowania, zgodnie z zasadą: im drobniejsze cząstki, tym gęstsza warstwa. Porowatość powierzchni, oceniona za pomocą oprogramowania ImageJ, na podstawie odpowiednich obrazów dla próbek nierozdrobnionych i rozdrobnionych, czyli, M2H oraz M4H wynosiła odpowiednio 13,8%, 10,4% oraz 4,5%. Porowatość próbek wykonanych z proszku M18H nie została obliczona ze względu na obecność widocznych pęknięć (rysunek 53). Używanie

bardzo rozdrobnionych frakcji do formowania powłok ochronnych często skutkowało powstawaniem pęknięć oraz nieciągłości warstw podczas spiekania. Jednak należy zauważyć, że obszary wolne od spękań (rysunek 53B) charakteryzują się wysoko zagęszczoną mikrostrukturą o niskiej porowatości otwartej. Źródłem problemu mogły być naprężenia wynikające ze skurczu podczas spiekania, występujące w przypadku materiałów ceramicznych składających się z submikronowych cząstek, a zjawisko to zostało przedstawione w pracy F. Tietza [190]. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku materiałów otrzymanych z proszków nanometrowych formowanych metodą EPD; problem ten przedstawiono w pracy E.G. Kalinina [191], co może tłumaczyć powstające pęknięcia (rysunek 53). Zainspirowało to do połączenia niemodyfikowanego proszku MC11 z proszkiem rozdrabnianym, tak aby uzyskać powłokę o dobrej jakości wykorzystując fakt wysokiej gęstości obserwowanej na obszarach wolnych od spękań powłoki otrzymanej z wykorzystaniem materiału M18H. Zaprojektowano i otrzymano kilka różnych kompozycji, które przedstawiono w rozdziale 5.3.3. Najlepszy układ, który charakteryzował się niską porowatością to mieszaniny otrzymane z niemodyfikowanego proszku MC11 oraz proszku MC11 rozdrobnionego 18 h.



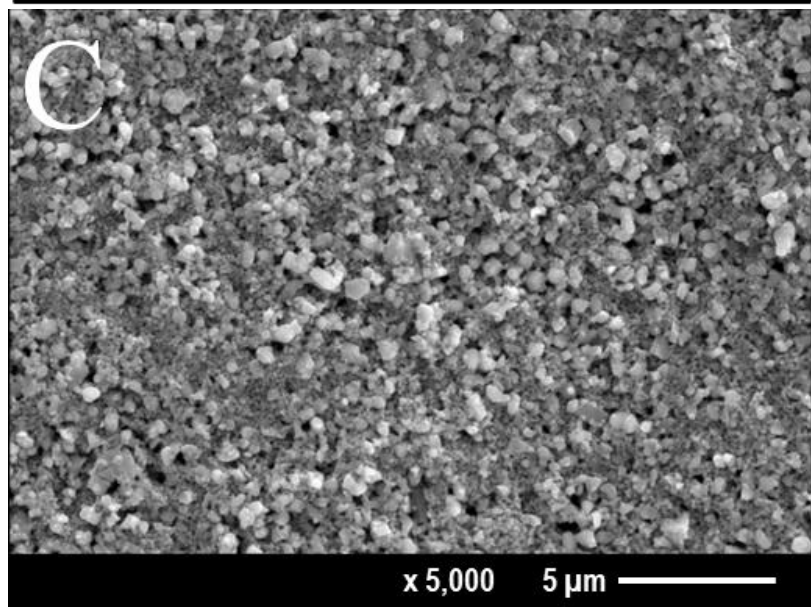
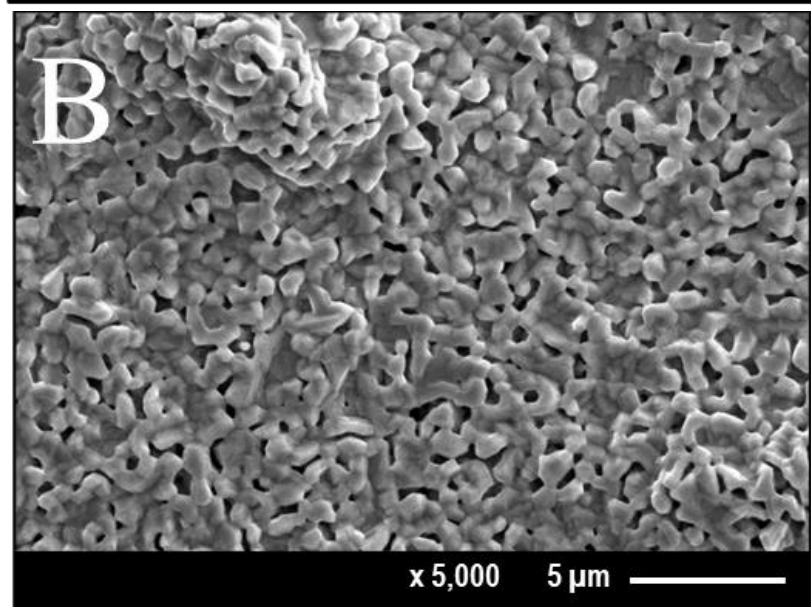
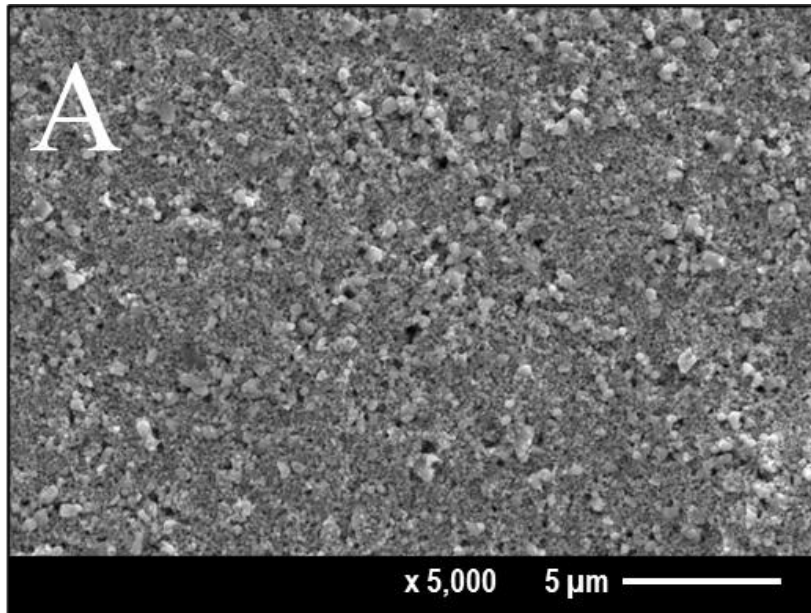
Rysunek 53. Zdjęcia SEM, powierzchni spieczonej próbki, materiał MC11 rozdrobniony 18 h. A – powiększenie 250x, B – powiększenie 5000x.

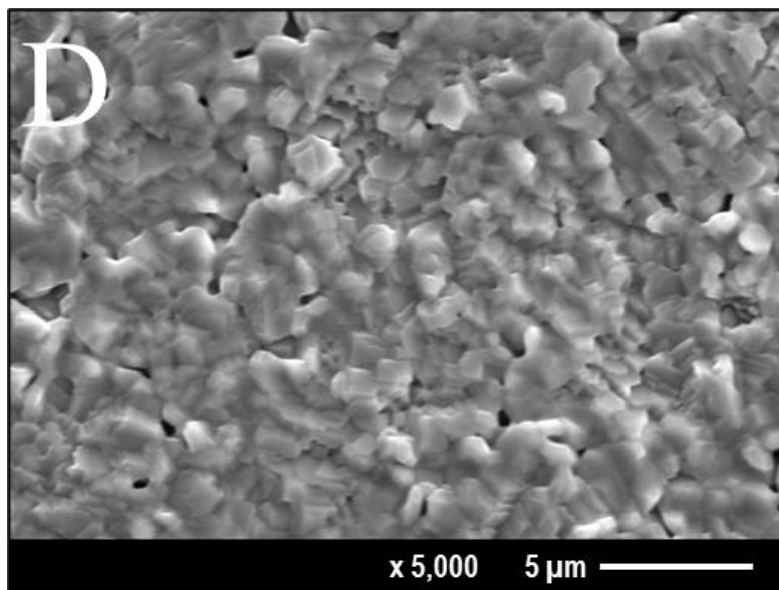
Podobny efekt spękań obserwowano również w przypadku rozdrobnionego materiału CMF. Na rysunku 54 przedstawiono zdefektowaną powłokę ochronną otrzymaną z rozdrobnionego proszku CMF.



Rysunek 54. Zdjęcie SEM powierzchni spieczonej próbki, materiał CMF rozdrobniony 18 h.

Fakt dobrego zagęszczenia w procesie spiekania w obszarach pozbawionych spękań najbardziej rozdrobnionego proszku postanowiono wykorzystać do zaprojektowania układu o wielomodalnym rozkładzie wielkości cząstek oraz sprawdzić hipotezę, czy dobra spiekalność frakcji M18H pozwoli poprawić spiekalność frakcji niemodyfikowanej. Na podstawie wcześniej uzyskanych wyników przedstawionych w rozdziale 5.3.3., przygotowano powłoki z mieszaniny proszków MC11, niemodyfikowanego (CP) oraz rozdrobnionego 18 h, odpowiednio w stosunku masowym 1:1 (MX1:1) oraz 1:2 (MX1:2). Na rysunku 55 przedstawiono zestawienie zdjęć SEM powłok z frakcji multimodalnych przed (rysunki 55A oraz 55C) oraz po procesie spiekania (rysunki 55B oraz 55D). Powierzchniowa porowatość otwarta wynosiła dla materiału MX1:1 (rysunki 55A oraz 55B) oraz MX1:2 (rysunki 55C oraz 55D) odpowiednio 7,5% oraz 1,5%.

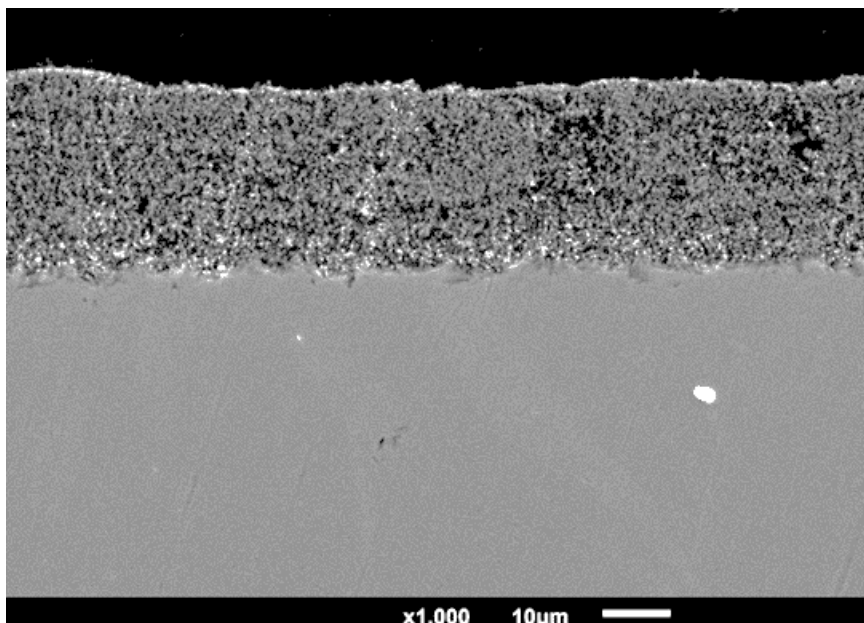




Rysunek 55. Zdjęcia SEM, materiał MC11: A – MX1:1 przed spiekaniem, B – MX1:1 powłoka spieczona, C – MX1:2 przed spiekaniem, D – MX1:2 powłoka spieczona.

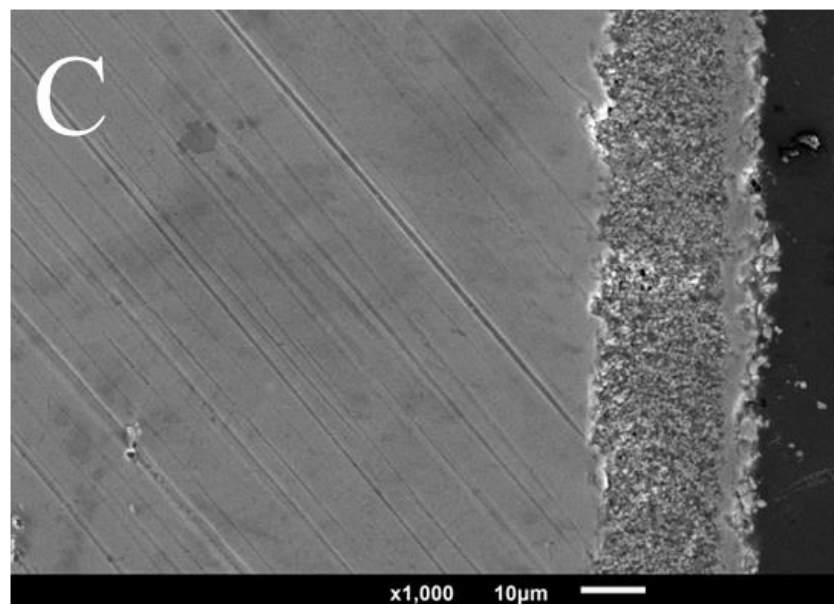
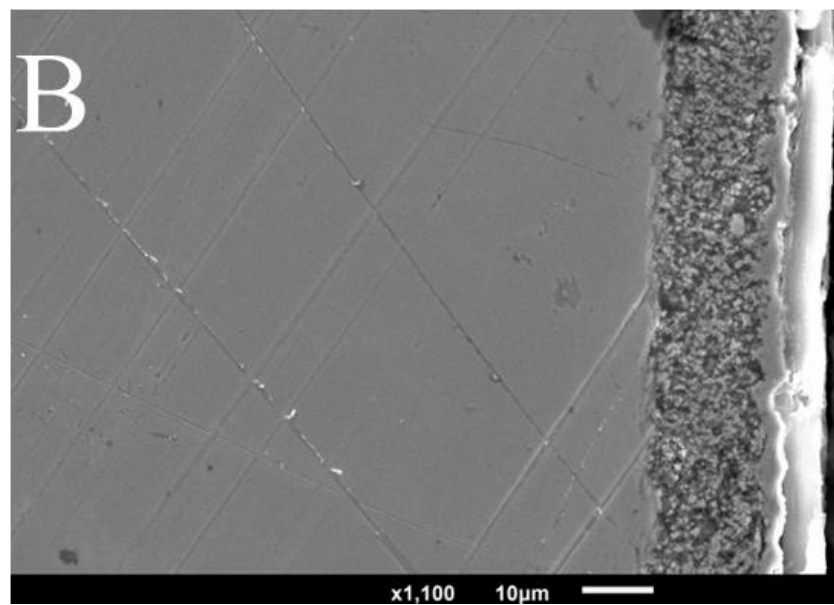
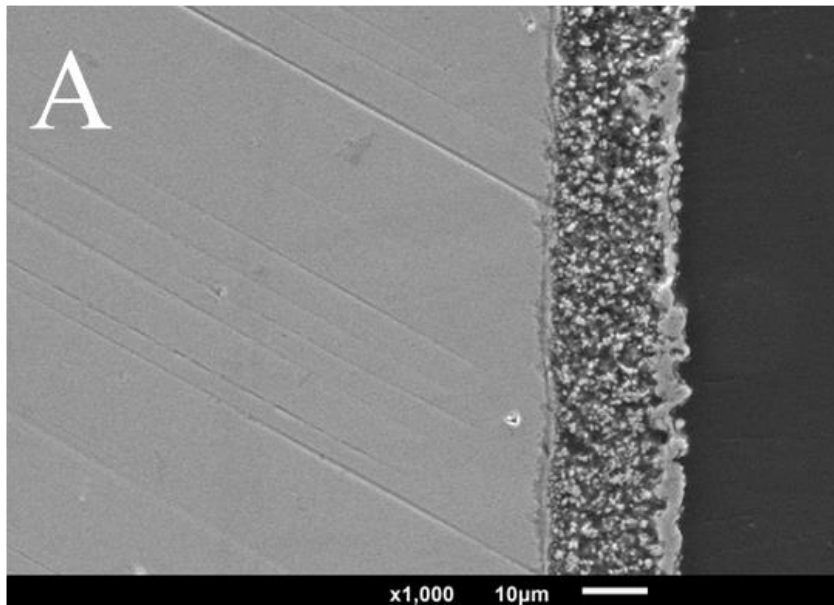
Analizując powierzchnię otrzymanych próbek można wysnuć kilka istotnych wniosków. Mikrostruktura materiału bezpośrednio zależy od stopnia rozdrobnienia proszków ceramicznych. Wraz ze wzrostem stopnia rozdrobnienia, gęstość materiału ulega poprawie. Dobierając frakcje proszku o odpowiedniej wielkości cząstek, można otrzymywać materiał o zróżnicowanych właściwościach (porowatość, powierzchniowa oporność właściwa) oraz świadomie się nim posługiwać w zależności od potrzeb, a także przeznaczenia.

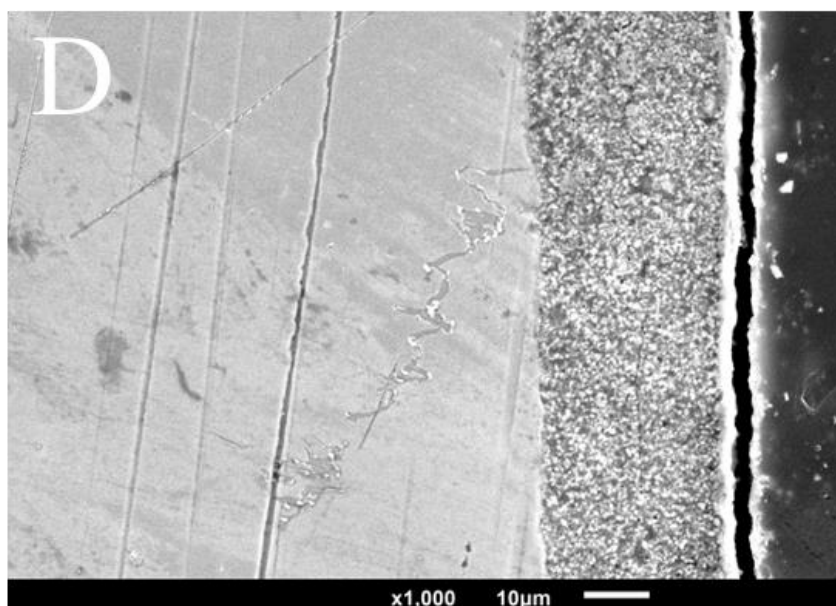
W kolejnym etapie badań przeanalizowano przekroje poprzeczne otrzymanych materiałów, ze zwróceniem szczególnej uwagi na grubość uformowanej warstwy wzdłuż próbki, występowanie gradientu zagęszczenia oraz przyleganie ceramicznej powłoki do stalowego podłoża. Rysunek 56 przedstawia przekrój poprzeczny powłoki ochronnej na stalowym podłożu. Warstwa posiada jednolitą grubość na obserwowanym obszarze, nie posiada gradientu zagęszczenia materiału oraz charakteryzuje się dobrą adhezją do pokrywanego podłoża.



Rysunek 56. Zdjęcie SEM przekroju poprzecznego spieczonej próbki, materiał MC11 niemodyfikowany.

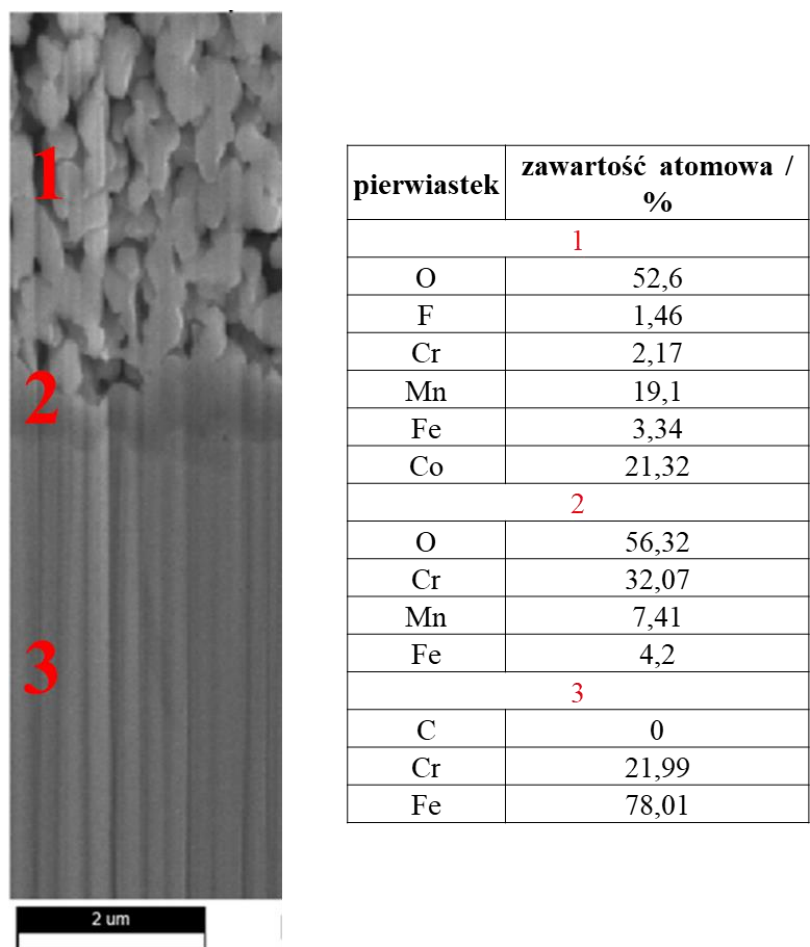
Na rysunku 57 przedstawiono zestawienie zdjęć SEM przekrojów poprzecznych próbek otrzymanych z materiału MC11 o różnym stopniu rozdrobnienia oraz w 2 wariantach multimodalnych (MX1:1 oraz MX1:2). Widoczne jest całkowite pokrycie stalowego podłoża oraz brak odspojień. Warstwy posiadały grubość od 15 do 25 μm w zależności od użytego materiału. Poniższe próbki były inkludowane w żywicy, co mogło spowodować jej częściowe osadzenie podczas szlifowania oraz polerowania w przestrzeni warstwy. Próbki przygotowane w ten sposób analizowano pod względem obecności warstwy oraz jej grubości. Wykonano także analizy EDS celem sprawdzenia rozmieszczenia pierwiastków, w tym migracji chromu. Ze względu na możliwość błędnej oceny gradientu zagęszczenia oraz porowatości nie oszacowano tych wartości z poniższych zdjęć (rysunek 57). Wyniki mogłyby zostać obarczone zbyt dużym błędem wynikającym z metodyki przygotowania zglądów.





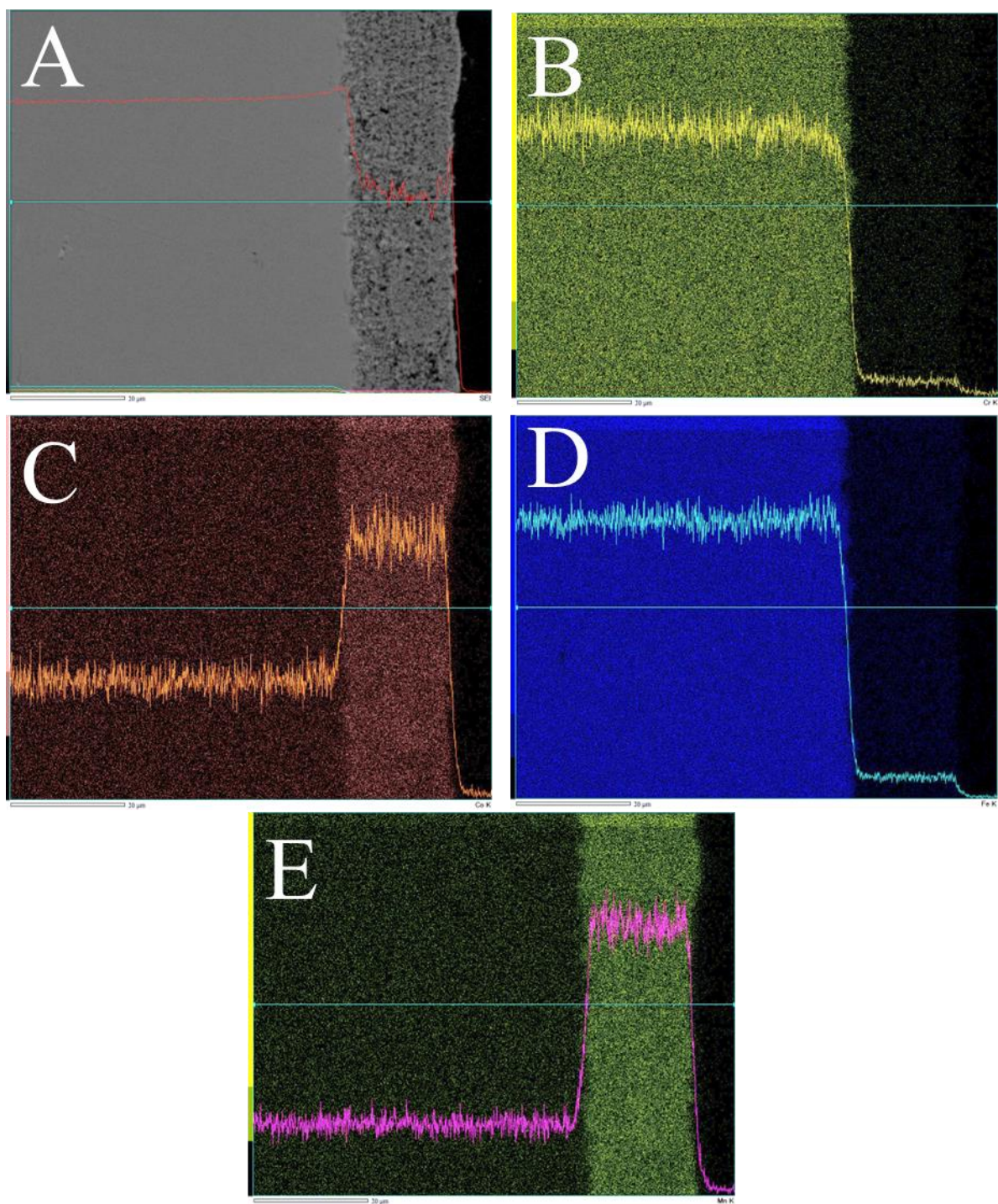
Rysunek 57. Zdjęcia SEM przekrojów poprzecznych spieczonych próbek, materiał MC11, A – M2H, B – MX1:2, C – M4H, D – MX1:1.

Na rysunkach 58-63 przedstawiono uzyskane wyniki analizy EDS przekrojów poprzecznych próbek. Rysunek 58 przedstawia miejsca punktowej analizy EDS wykonanej na przekroju próbki (Crofer 22 APU pokryty niemodyfikowanym proszkiem MC11) w 3 obszarach: powierzchnia stali, granica stal/powłoka ochronna oraz powłoka ochronna. Badania wskazują, że kationowy skład powłoki ochronnej nie został uszkodzony podczas redukcyjnego spiekania, czego można było się spodziewać ze względu na możliwą segregację Co i Mn w przypadku całkowitej redukcji do fazy metalicznej. Inną ważną obserwacją jest brak chromu na powierzchni powłoki ochronnej po spiekaniu i znikome dowody jego dyfuzji w powłoce ochronnej (rysunki 58-63). Potwierdza to dobre warunki do tworzenia się powłoki ochronnej, a niesprzyjające migracji Cr w podwyższonych temperaturach z powierzchni stali do powłoki.

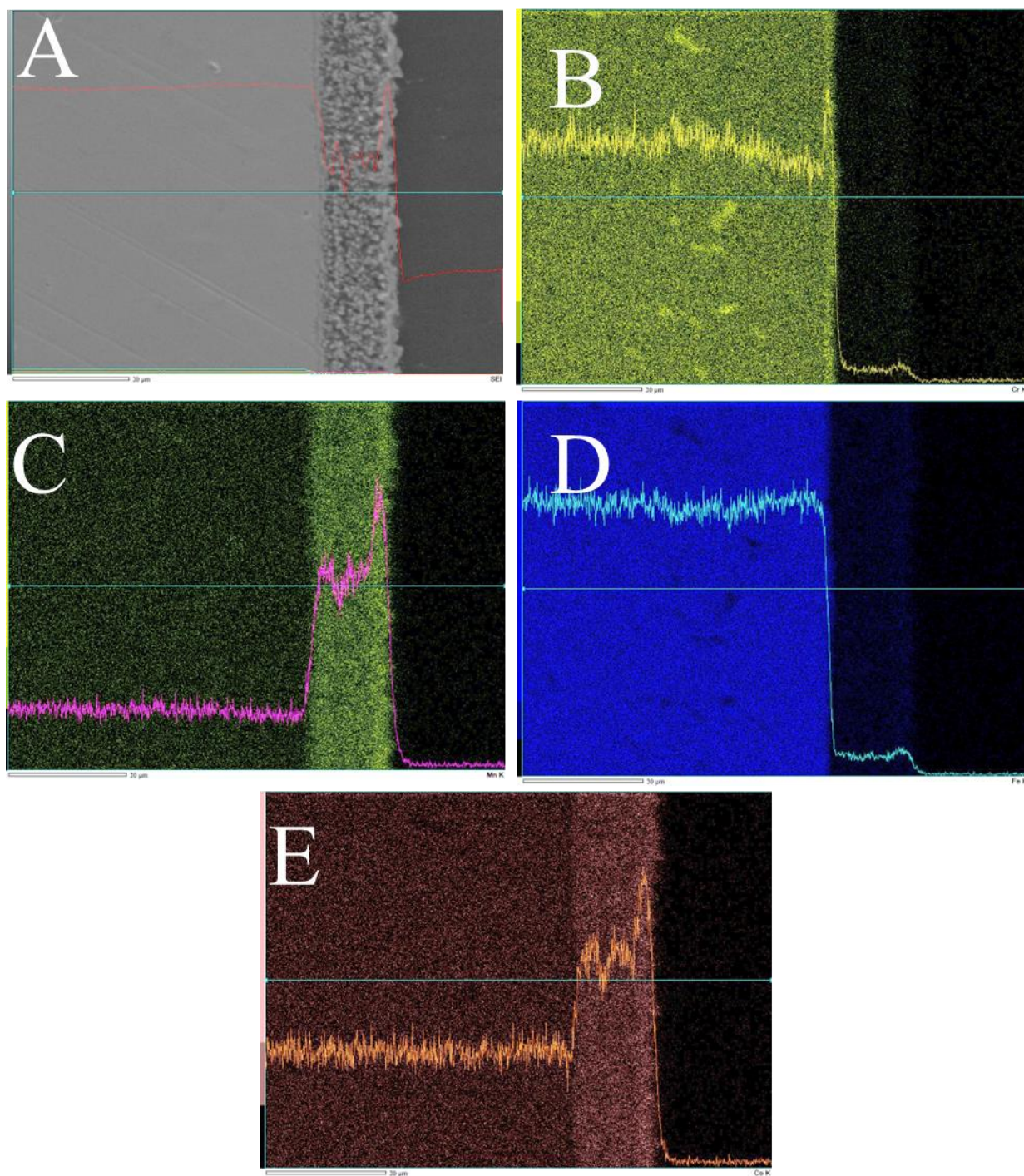


Rysunek 58. Punktowa analiza EDS wykonana na przekroju spieczonej próbki, materiał MC11, podłoże Crofer 22 APU, 1 – warstwa ochronna, 2 – obszar na styku warstwy ochronnej i pokrywanego podłoża, 3 – stalowe podłoże.

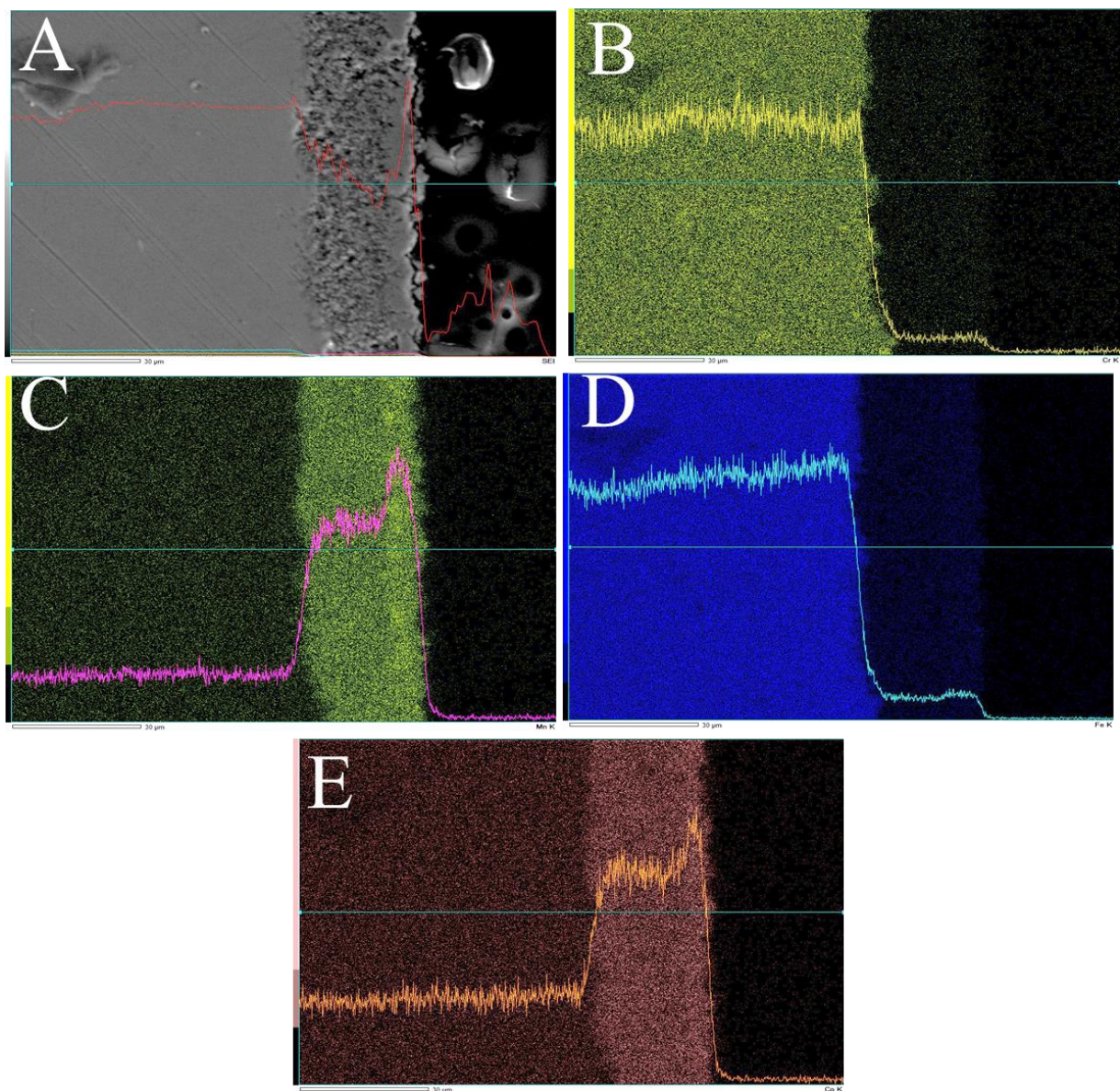
Przeprowadzona liniowa analiza EDS (rysunek 59-63) pozwala stwierdzić, że otrzymane powłoki ochronne są skuteczną barierą przed ewaporacją chromu z podłoża. Posiadają odpowiednią grubość oraz adhezję do pokrywanego podłoża, co stanowi podstawowy argument do prowadzenia dalszych badań. Takie wyniki są bardzo cenne zwłaszcza w kontekście planowania długoterminowych testów ASR oraz użycia danego materiału w stosie ogniów elektrochemicznych.



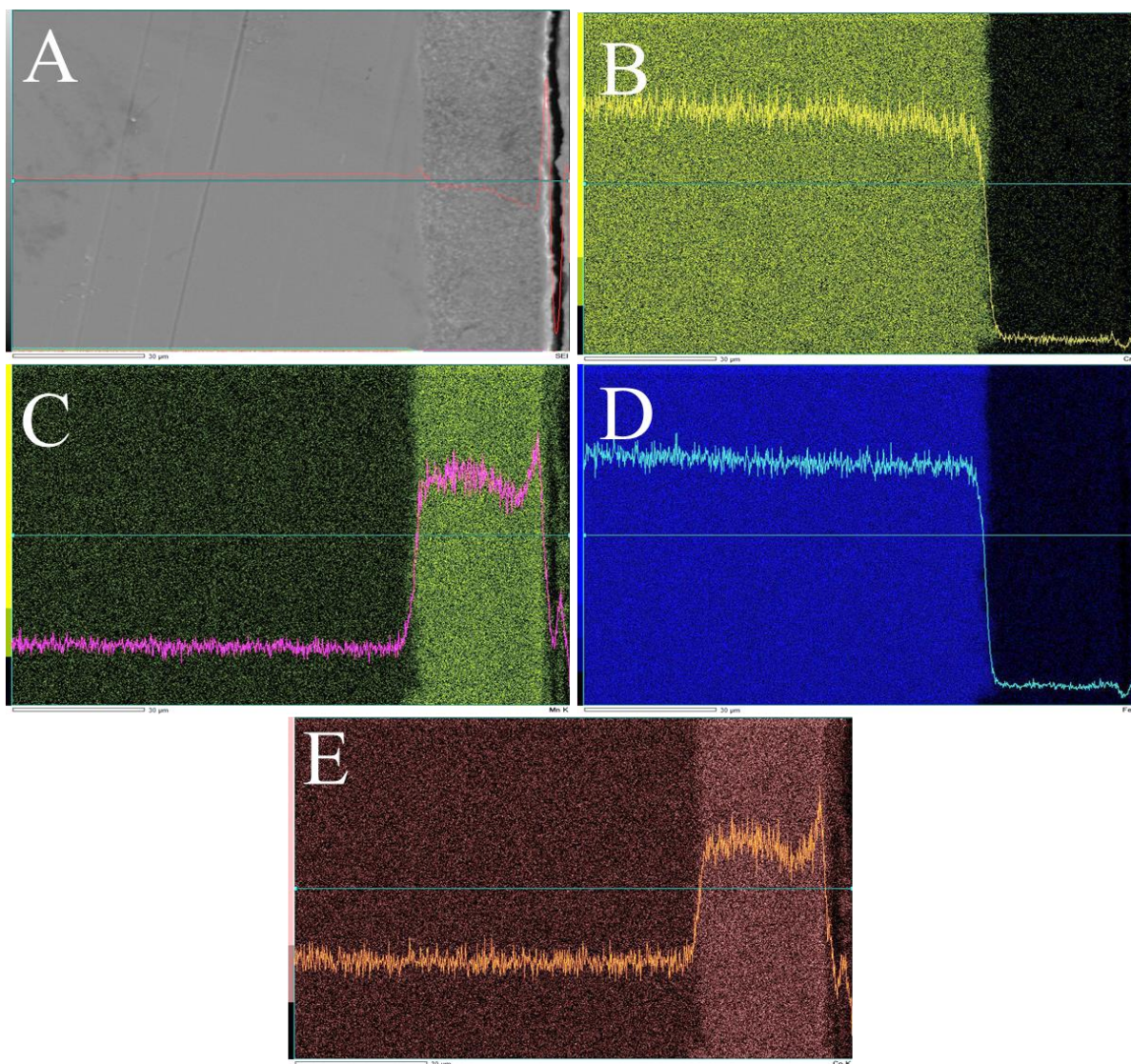
Rysunek 59. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał MC11 niemodyfikowany, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.



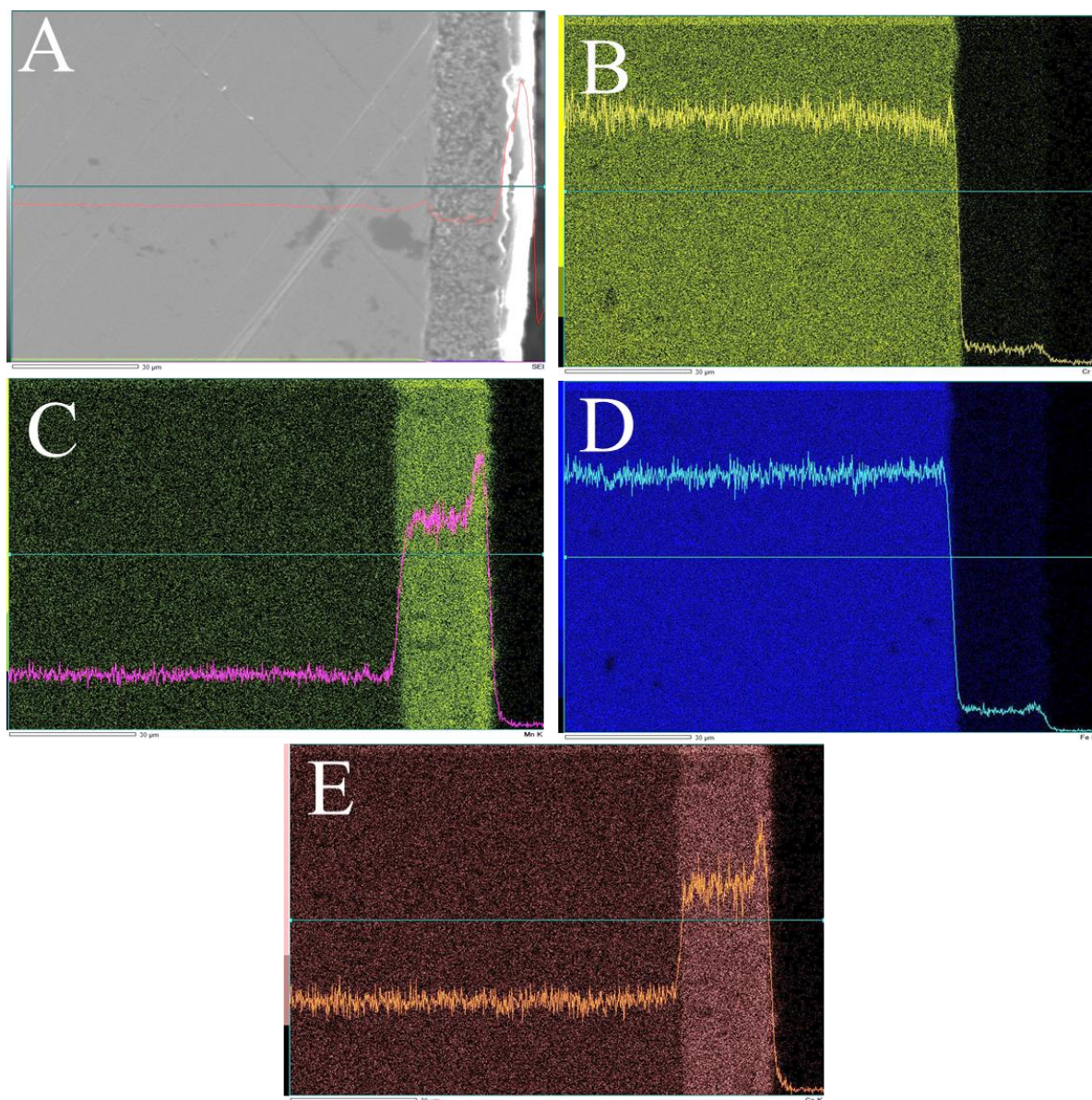
Rysunek 60. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał M2H, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.



Rysunek 61. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał M4H, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.



Rysunek 62. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał MX1:1, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.

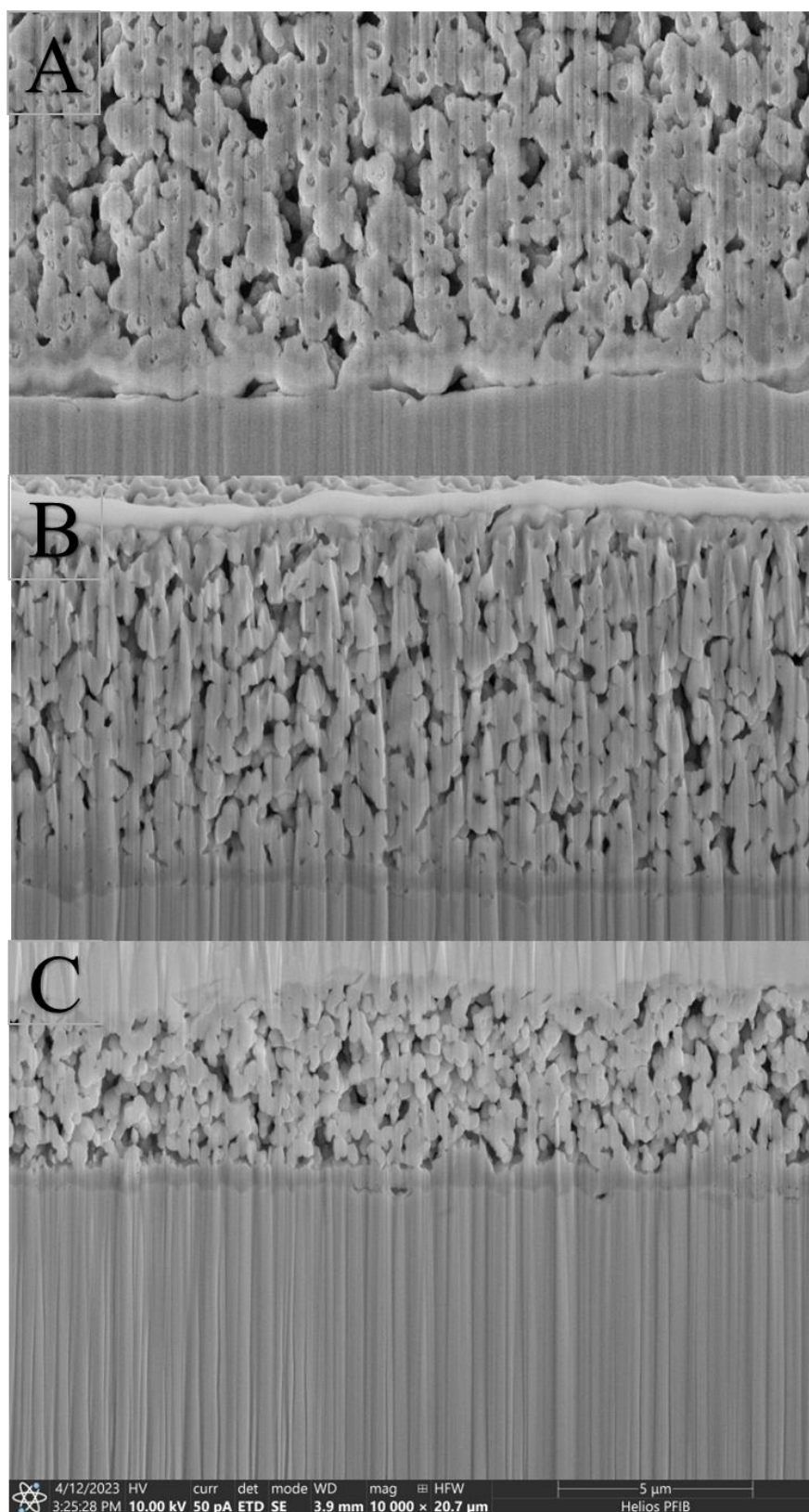


Rysunek 63. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał MX1:2, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.

Przy powierzchni stali chrom tworzy cienką warstwę między powierzchnią metalu, a spinalem, który zawiera również pewną ilość manganu, co zostało potwierdzone z wykorzystaniem analizy EDS. Głębokość strefy dyfuzji Cr wewnątrz warstwy spinelu wynosi około 1-2 μm , po czym jego stężenie maleje do pomijalnego. Analiza dyfuzji Cr przez powłokę ochronną wykazała, że otrzymane powłoki w procesie EPD są skuteczną barierą dla migrującego Cr.

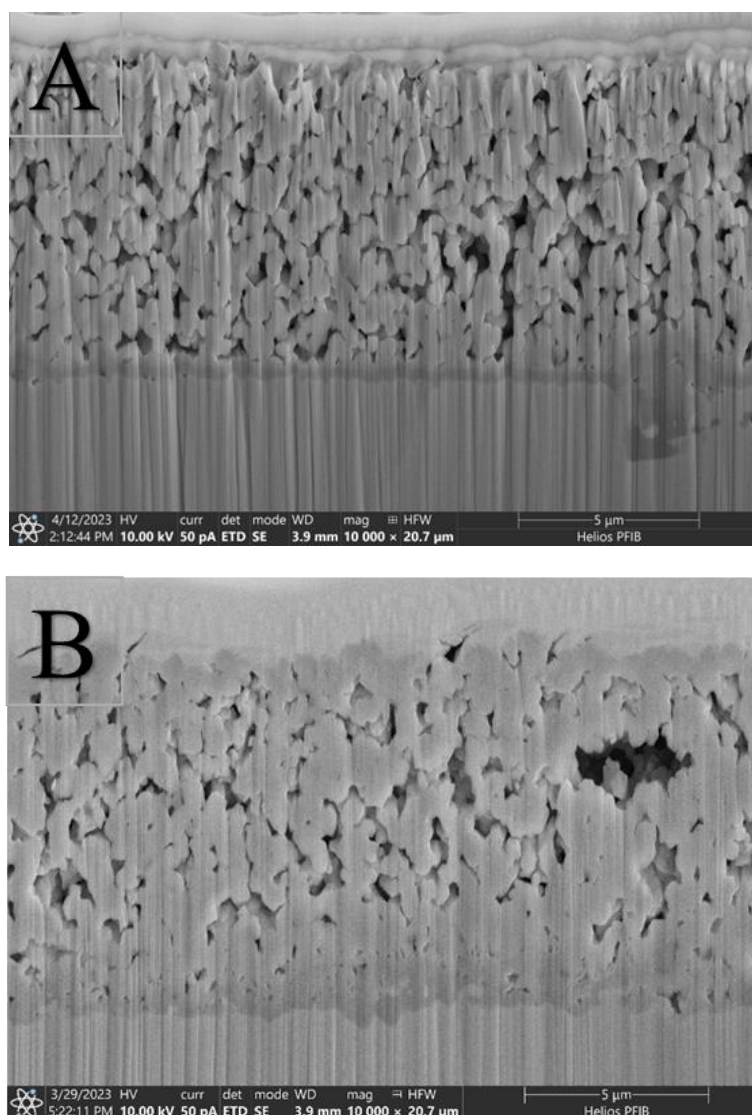
W celu uzyskania wyższej jakości zdjęć przekrojów próbek dla wybranych materiałów przeprowadzono analizę FIB/SEM. Pozwoliło to na uzyskanie zdecydowanie wyższej jakości

zdjęć oraz możliwości lepszej ich interpretacji. FIB/SEM przekroju poprzecznego warstw MC11, M2H oraz M4H przedstawia rysunek 64. Analiza wykazała, że zmniejszenie wielkości cząstek proszku nie prowadzi do znacznej zmiany zagęszczenia w całym profilu warstwy, a największe różnice występują na powierzchni powłok. Rysunek 64 przedstawia powłoki o wystarczającej adhezji do podłoża bez ich delaminacji. Na rysunkach 64B oraz 64C można zaobserwować lepszą adhezję do podłoża oraz powstanie wyraźnie widocznej cienkiej warstwy przejściowej na granicy stal/powłoka ochronna. W przypadku powłoki otrzymanej z niemodyfikowanego proszku MC11 (rysunek 64A) warstwa jest bardziej rozbudowana bez wyraźnej granicy. Powłoki lepiej przylegające do podłoża mogą wpływać pozytywnie na spowolnienie zużycia elementów stalowych podczas ich długoterminowej eksploatacji oraz poprawiać ich właściwości elektrofizyczne. Porowatość oszacowana na przekroju poprzecznym próbek wynosiła 13% dla powłoki z MC11 niemodyfikowanego (rysunek 64A), 15% dla powłoki z frakcji M2H (rysunek 64B) oraz 16% dla powłoki z frakcji M4H (rysunek 64C).



Rysunek 64. Zdjęcia z analizy FIB/SEM przekroju poprzecznego spieczonych próbek, materiał MC11, A – niemodyfikowany CP, B – frakcja M2H, C – frakcja M4H.

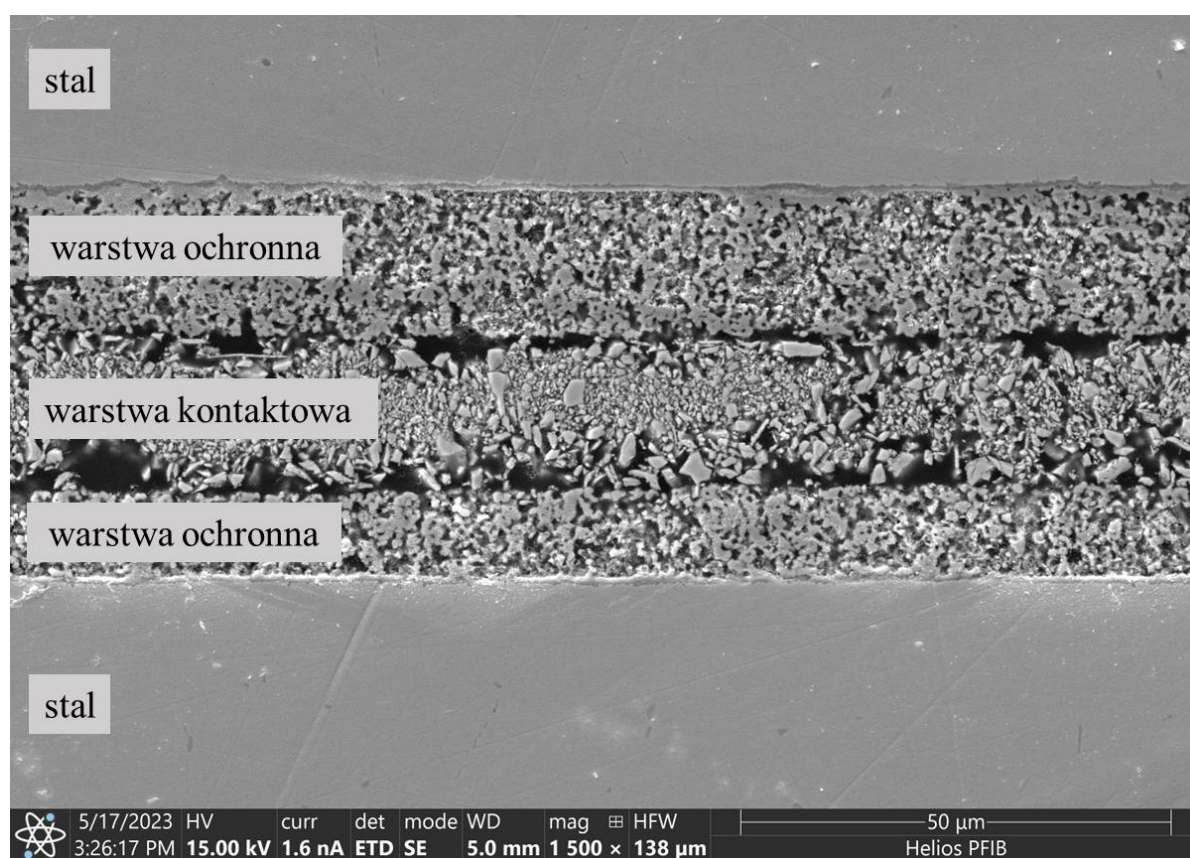
Na zdjęciach przedstawionych na rysunku 65 dostrzec można znaczną różnicę porowatości w przekroju poprzecznym otrzymanych warstw. Próbką otrzymana z materiału MX1:2 posiada wyraźnie lepsze zagęszczenie niż powłoka otrzymana z proszku MX1:1, gdzie porowatość otwarta przekroju poprzecznego powłoki MX1:2 wynosiła 7%, a MX1:1 wynosiła 11%. W obu przypadkach widoczna jest cienka warstwa oksydacyjna występująca przy powierzchni stali.



Rysunek 65. Zdjęcia z analizy FIB/SEM przekroju poprzecznego spieczonych próbek, materiał MC11, A – MX1:1, B – MX1:2.

W ostatniej części dotyczącej badań mikrostrukturalnych zamieszczono wyniki analizy próbek testowanych 1000 h, podczas pomiarów powierzchniowej oporności właściwej (ASR). Przedstawiono wyniki analiz dla 3 materiałów na podłożu Crofer 22 APU tj.: CMF, MC11 oraz MX1:2. Na rysunku 66 przedstawiono zdjęcie mikrostrukturalne SEM przekroju

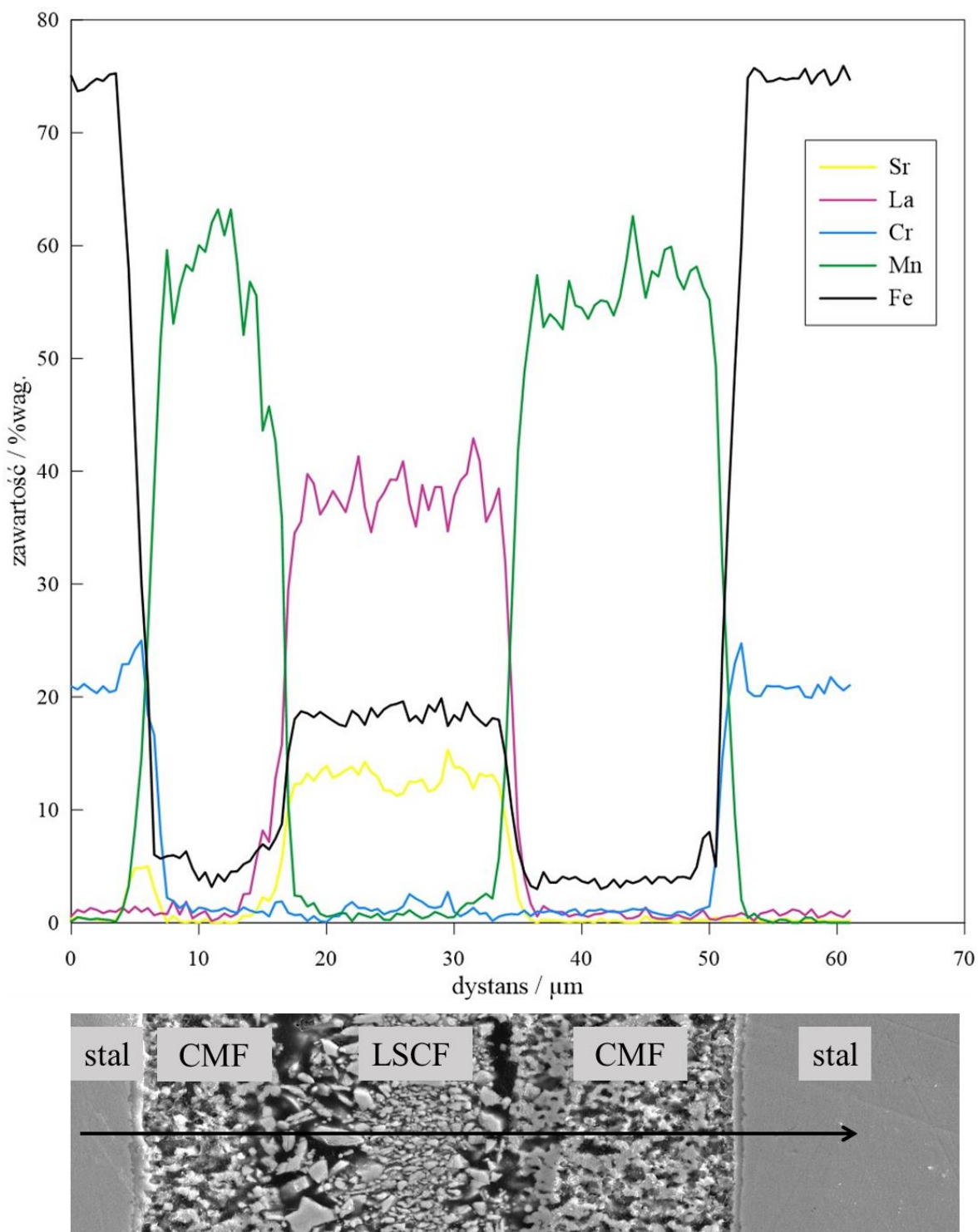
testowanych próbek podczas badań ASR. Na zdjęciu widoczny jest pakiet testowanych próbek, stal / powłoka ochronna / warstwa kontaktowa / powłoka ochronna / stal, według schematu przedstawionego na rysunku 31. Można zaobserwować dobrze przylegające warstwy, brak rozwarstwień oraz cienką warstwę oksydacyjną na granicy stal/powłoka ochronna. Niewielkie lokalne braki warstwy kontaktowej powstały prawdopodobnie podczas szlifowania oraz polerowania próbek. Należy zauważyć, że niespieczona postać LSCF utrudnia proces przygotowywania złądów tradycyjnymi metodami, a przygotowanie odpowiednich przekrojów próbek po długoterminowych testach ASR jest bardzo trudne, ale pozwala zbadać migrację chromu w całej strefie badanych próbek oraz sprawdzić potencjalną akumulację chromu w warstwie kontaktowej.



Rysunek 66. Zdjęcie SEM przekroju poprzecznego pakietu próbek z warstwami ochronnymi po teście ASR 1000 h z widoczną warstwą kontaktową.

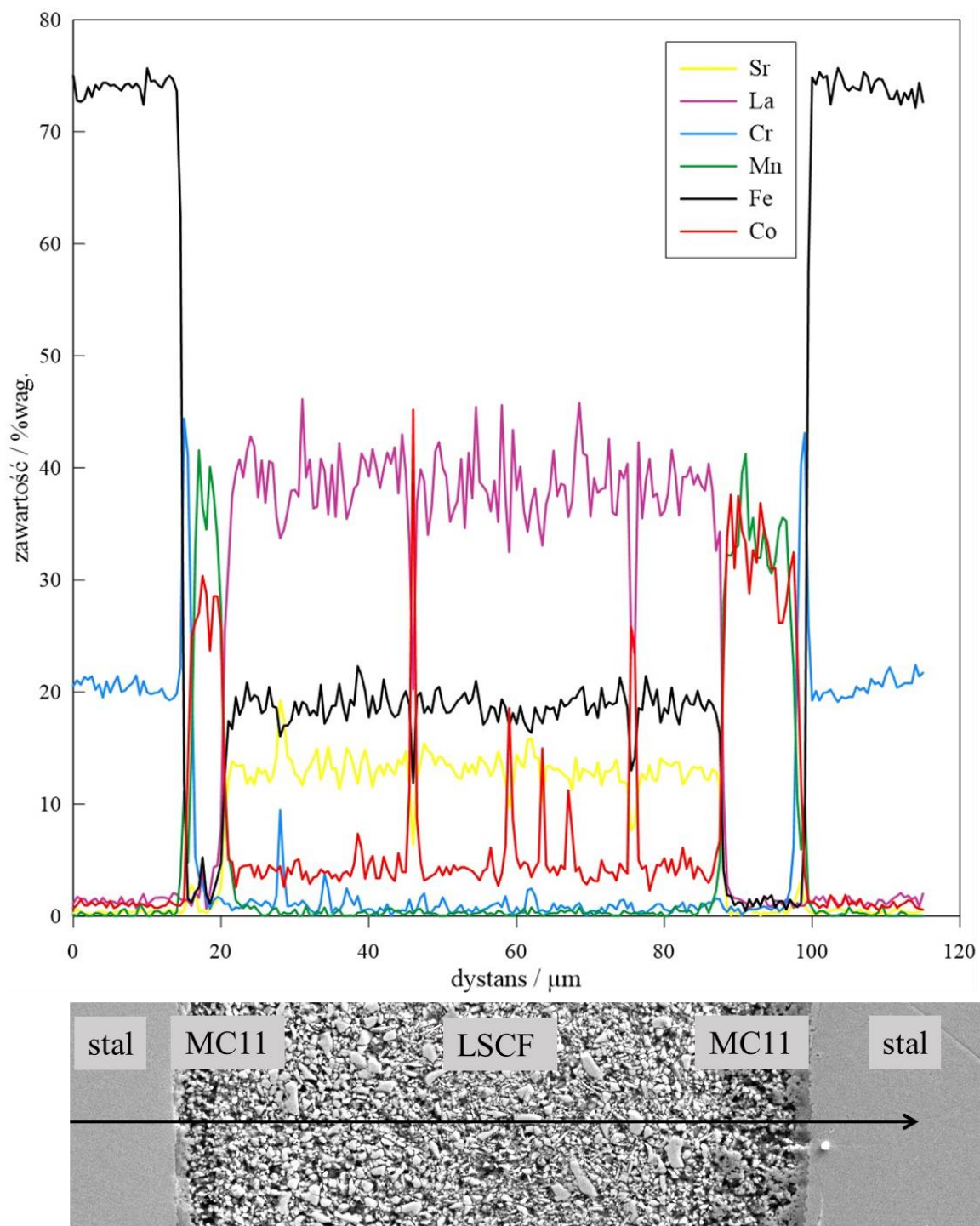
Rysunek 67 przedstawia liniową analizę EDS przekroju próbki po teście ASR (rysunek 66). Analizując zawartość chromu można zaobserwować niewielki pik przy granicy stal/powłoka ochronna, który jest odpowiedzialny za tworzenie się warstwy oksydacyjnej na powierzchni stali. Niewielka obecność chromu w powłoce ochronnej może wskazywać, że przy długotrwałej eksploatacji niewielkie ilości chromu mogą przechodzić przez powłokę

ochronną, co potwierdza skłonność chromu do migrowania. Jednakże tak niska zawartość chromu (2%) po pomiarze trwającym 1000 h w powłoce ochronnej wskazuje na wystarczający poziom ochrony dla migrujących pierwiastków.



Rysunek 67. Analiza EDS próbki po teście ASR 1000h, powłoka ochronna otrzymana z materiału CMF, podłoże stalowe Crofer 22 APU.

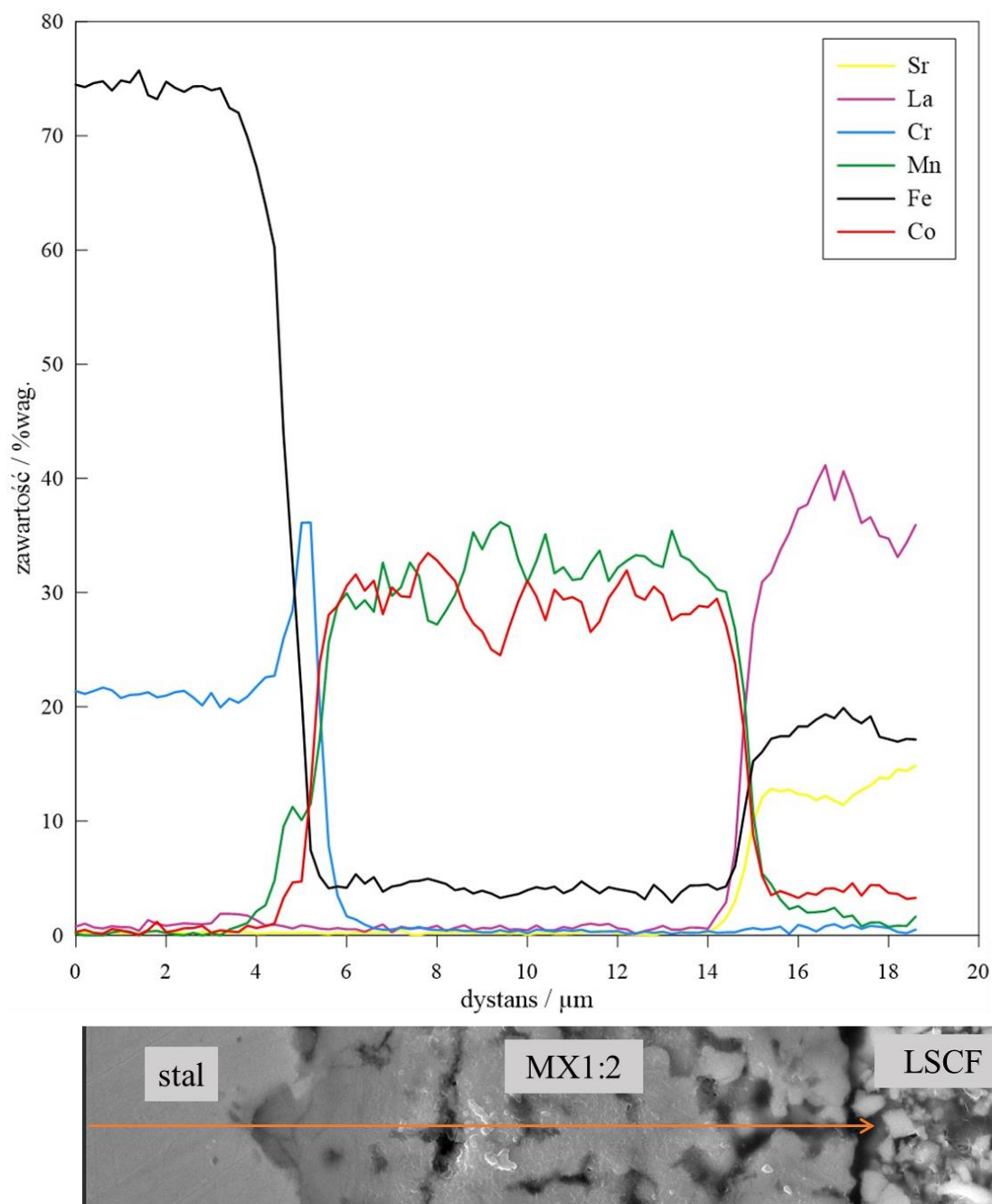
Wyniki analizy przeprowadzonej dla materiału MC11 przedstawiono w formie wykresu na rysunku 68. Badania dyfuzji Cr przez powłokę ochronną wykazały, że powłoka ochronna z niemodyfikowanego proszku MC11 zapewnia wystarczającą ochronę. W obu przypadkach chrom utworzył cienką warstwę między powierzchnią metalu, a spinelem, co można obserwować w postaci pików na wykresie. W przypadku powłoki otrzymanej z proszku CMF warstwa oksydacyjna była nieznacznie bardziej rozwinięta w porównaniu do MC11. Głębokość strefy dyfuzji Cr wewnątrz powłok ochronnych otrzymanych z niemodyfikowanych spineli wynosiła około 1-2 μm , a następnie stężenie Cr malało.



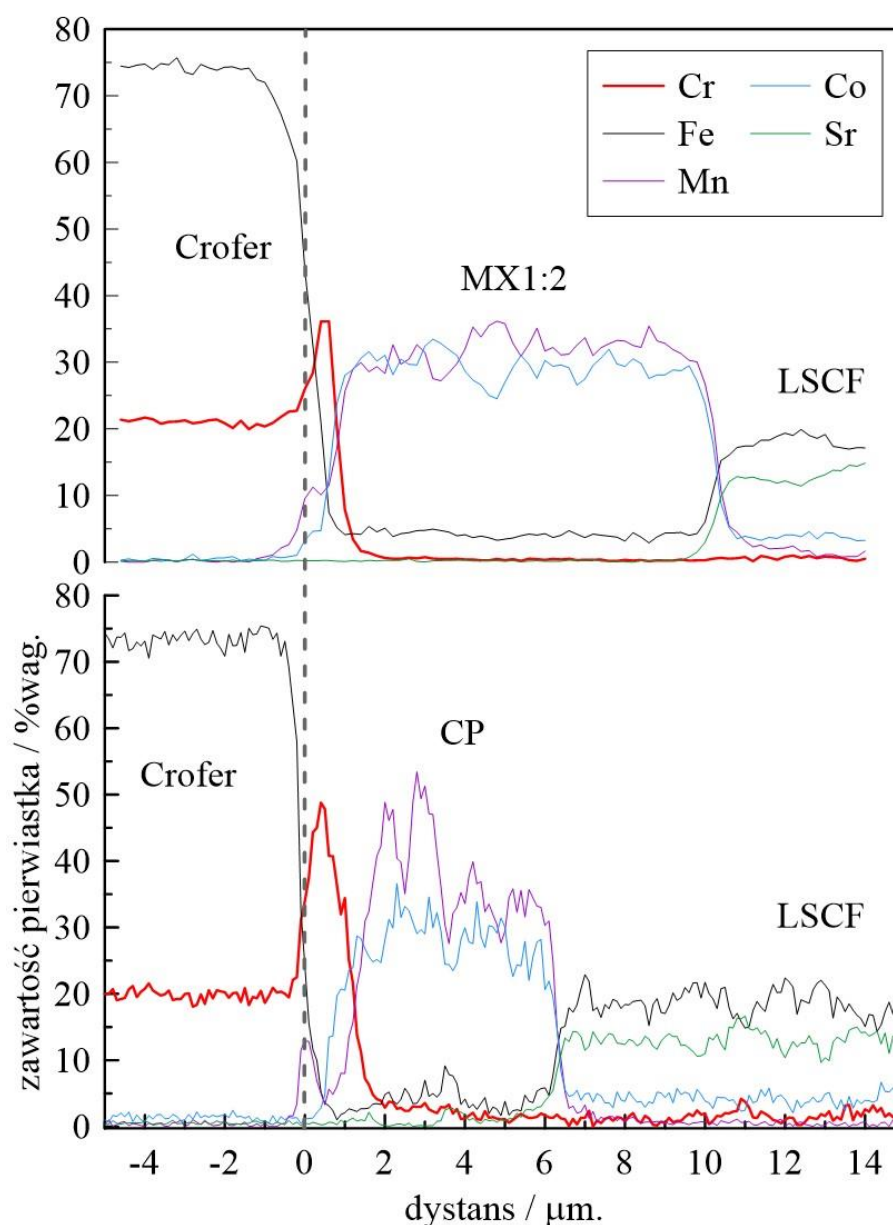
Rysunek 68. Analiza EDS próbki po teście ASR 1000 h, powłoka ochronna otrzymana z materiału MC11 niemodyfikowanego, podłoże stalowe Crofer 22 APU.

Analizując dokładniej strefę stal/powłoka ochronna dla próbek z proszku MC11 niemodyfikowanego oraz MX1:2 (rysunek 69, 70), widać, że w obu przypadkach powstała warstwa oksydacyjna między podłożem stalowym, a naniesionym spinelem. W przypadku

niemodyfikowanego materiału MC11 warstwa oksydacyjna była znacznie bardziej rozwinięta w porównaniu do MX1:2 (rysunek 70).



Rysunek 69. Analiza EDS próbki po teście ASR 1000 h, powłoka ochronna otrzymana z kompozycji proszków MX1:2, podłoże stalowe Crofer 22 APU.



Rysunek 70. Porównanie liniowej analizy EDS, stref tworzenia warstwy oksydacyjnej dla próbek otrzymanych z niemodyfikowanego materiału MC11 oraz kompozycji proszków MX1:2.

Analiza SEM/EDS po teście ASR 1000 h pozwoliła zbadać poziomą dyfuzję chromu i gęstości utlenionej warstwy ceramicznej. Otrzymane powłoki ochronne były gęste oraz jednorodnie zagęszczone. Chrom nie został wykryty w obszarze powłoki MC11 ani w warstwie kontaktowej LSCF (rysunek 67-70), co potwierdza, że powłoka ochronna z powodzeniem spełniła swoją główną rolę. Podobne obserwacje odnotowano dla wszystkich badanych próbek. Na podstawie uzyskanych obrazów można określić, że średnia grubość zgorzeliny tlenkowej w przypadku stali Crofer 22 APU wynosiła 1-2 μm. Prawdopodobnie

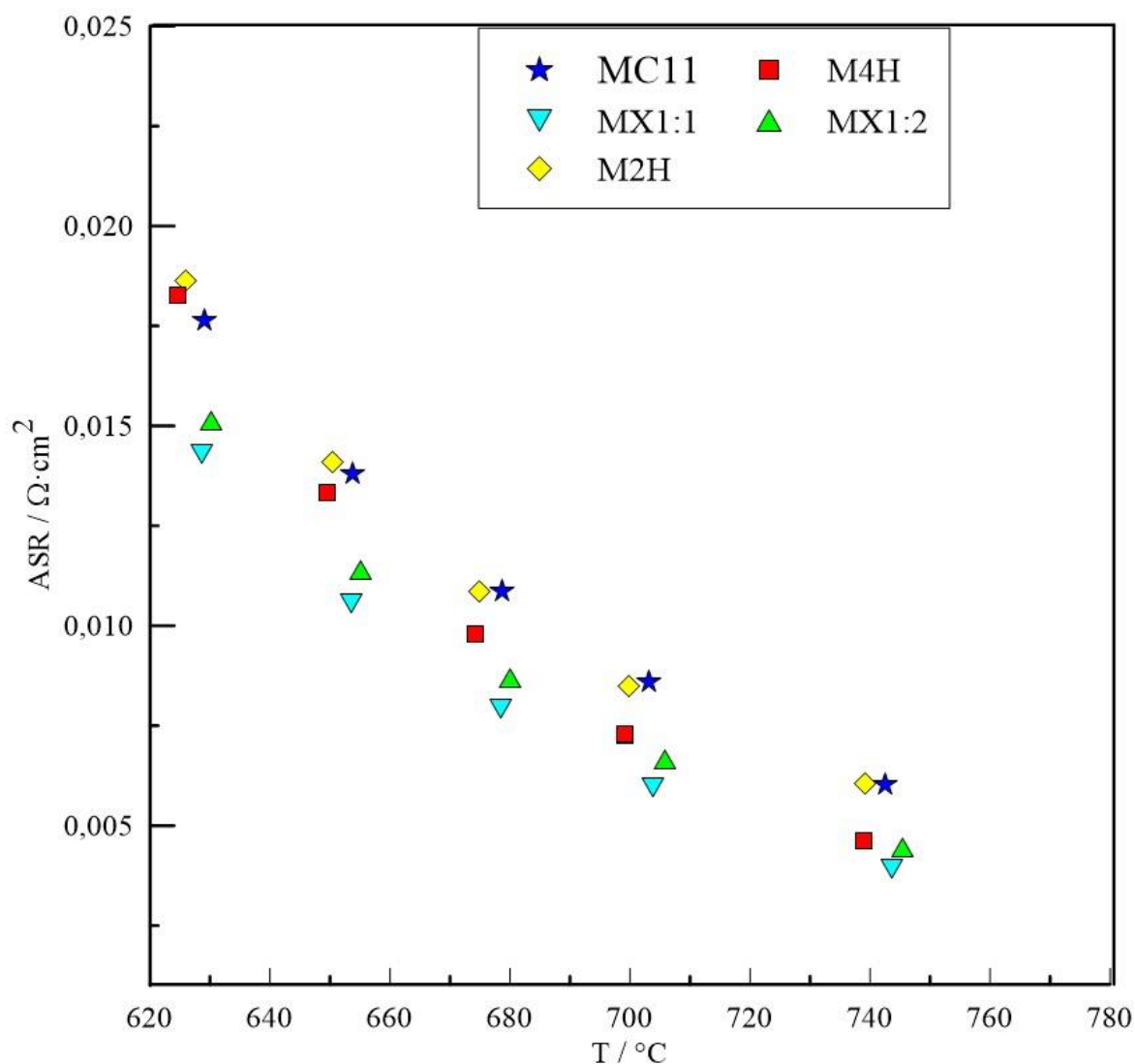
pozwoła to zaobserwować trend, że im cieńsza jest warstwa oksydacyjna, tym niższa jest zmierzona wartość ASR. Dla warstwy otrzymanej z użyciem proszku MX1:1 obserwuje się cieńszą warstwę oksydacyjną, która wynosi $0,58 \pm 0,10 \mu\text{m}$, a tym samym ma najniższą grubość. Należy również zauważyć, że grubość zgorzeliny wzrasta równomiernie w czasie, zatem spodziewany jest również wzrost wartości ASR w czasie.

Analizując przekroje poprzeczne próbek można wyciągnąć następujące wnioski: przeprowadzono efektywne formowanie powłok ochronnych na stalowym podłożu z wykorzystaniem metody EPD, a uformowane warstwy pokrywają szczelnie stalowe podłoże i stanowią wystarczającą barierę dla migrującego chromu w testach trwających 1000 h. W przypadku powłok otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 obserwowano bardziej rozwiniętą warstwę oksydacyjną (rysunek 70), a przyczyną tego może być gorsza adhezja powłoki otrzymanej z niemodyfikowanego proszku MC11 obserwowana na rysunku 64A.

5.3.10. Badania powierzchniowej oporności właściwej (ASR)

Właściwości elektrofizyczne osadzonych warstw badano w zakresie temperatur od 620 do 740 °C. Jest to typowy zakres pracy dla średnitemperaturowych stosów SOC (IT-SOC, ang. *Intermediate Temperature-Solid Oxide Cells*), a ich pomiary prowadzono zgodnie z profilem temperaturowym przedstawionym na rysunku 32. W pierwszej części przedstawiono wyniki przeprowadzonych pomiarów powierzchniowej oporności właściwej dla testów krótkoterminowych trwających do 100 h, a w kolejnej dla najlepiej ocenionych próbek przeprowadzono pomiary długoterminowe trwające 1000 h. Wyniki testów krótkoterminowych to wartości ASR dla poszczególnych temperatur, zaś testy długoterminowe to wyniki przedstawiające jak wartość ASR w temperaturze 700 °C zmienia się w czasie.

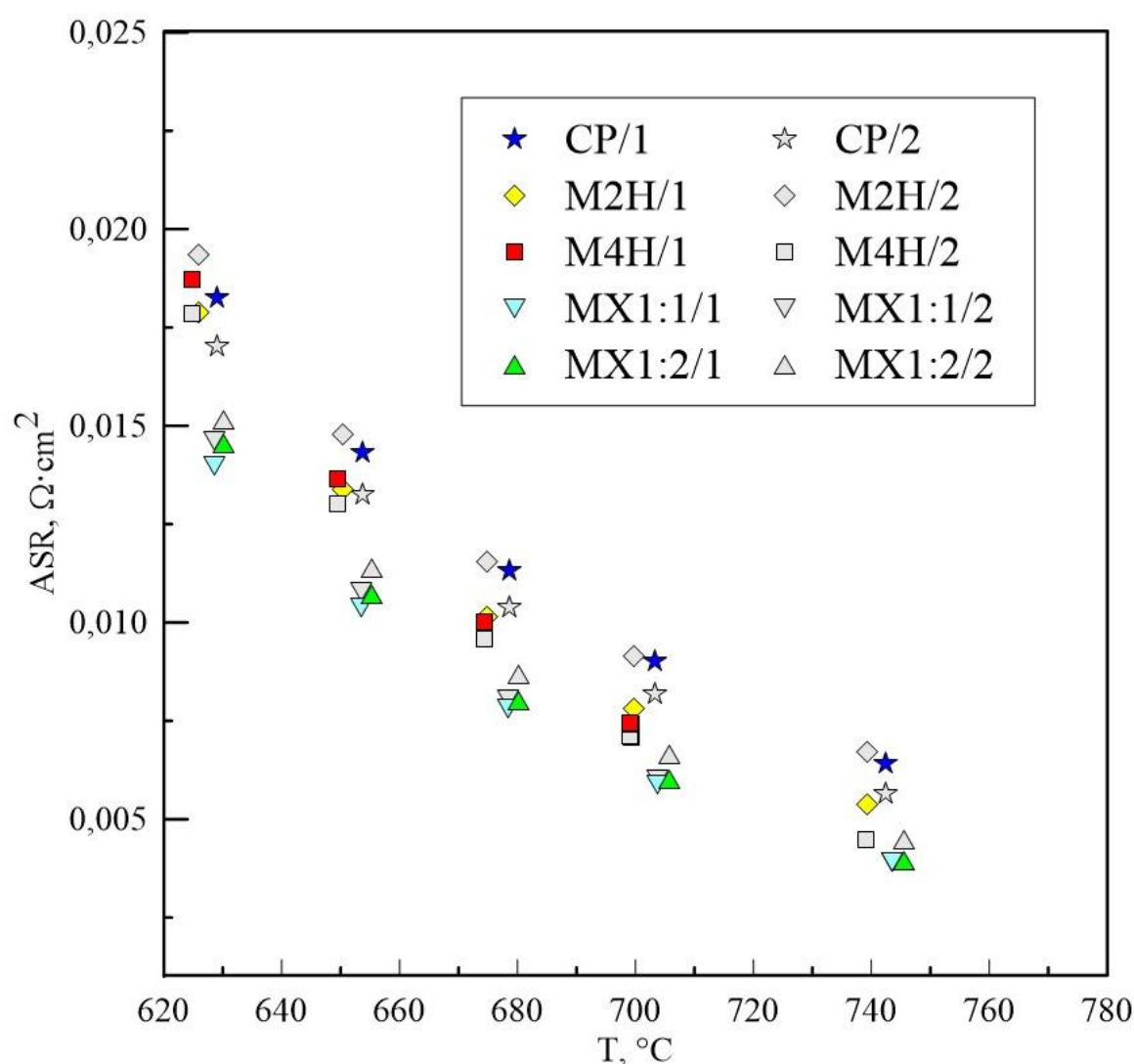
Przeprowadzono testy dla proszku MC11 niemodyfikowanego, proszku mielonego przez 2 h i 4 h oraz mieszanych proszków MX1:1 oraz MX1:2. Rezultaty przedstawiono na wykresach 71 oraz 72, przy czym średnie wartości przedstawiono na rysunku 71, zaś pełne wyniki dla każdej przebadanej próbki zestawiono na rysunku 72. Kolejne wykresy przedstawiają wartości ASR uzyskane dla dwóch takich samych próbek w jednym teście (górna i dolna próbka, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 31).



Rysunek 71. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od temperatury w krótkoterminowych testach ASR próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11, proszku mielonego przez 2 h (M2H), 4 h (M4H) oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1 (na wykresie przedstawiono średnie wyniki 2 próbek otrzymywanych w trakcie 1 pomiaru).

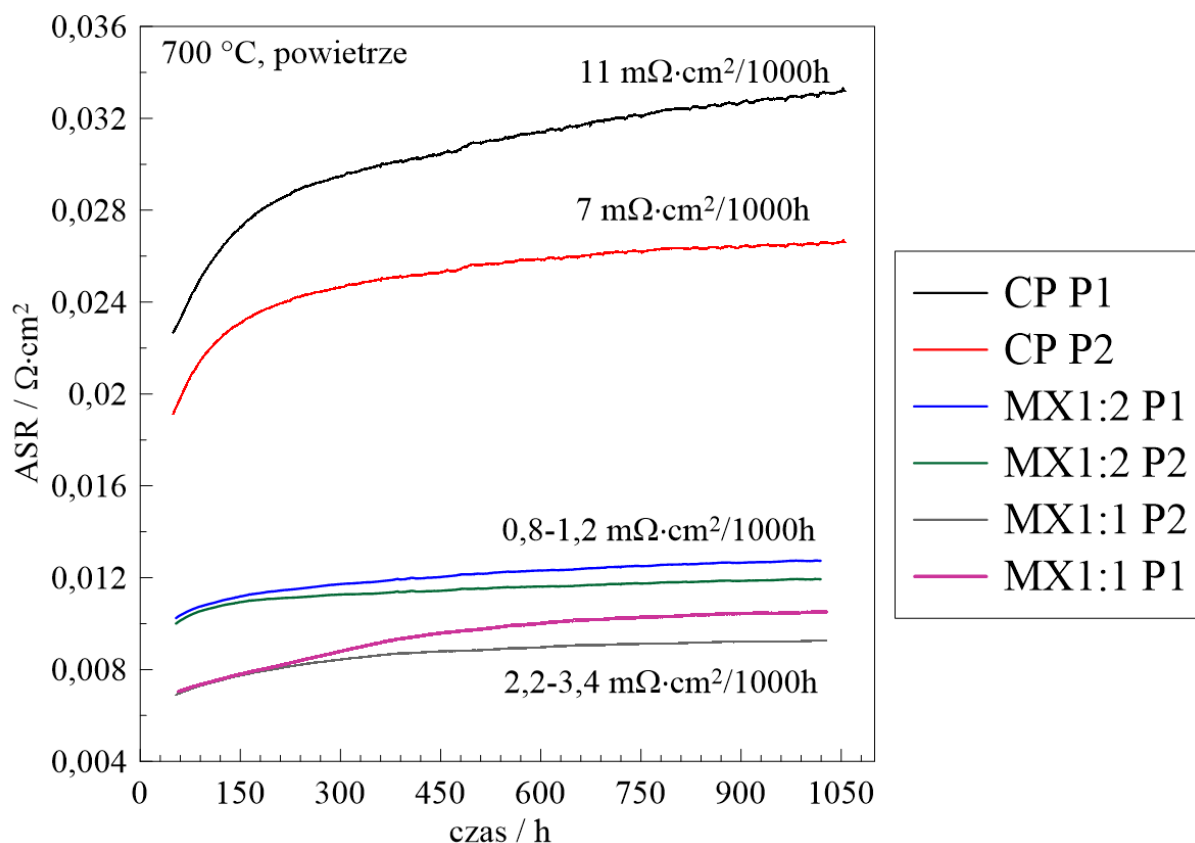
Wpływ zmiany wielkości cząstek proszku stosowanego w procesie otrzymywania powłok metodą EPD na zmierzoną powierzchniową oporność właściwą (ASR) jest wyraźnie widoczny. Obecność drobnych frakcji proszku przyczyniła się do umiarkowanego spadku rezystywności, zarówno w przypadku zmielonych, jak i zmieszanych kompozycji. Co więcej, próbki wykonane ze zmielonych i zmieszanych proszków osiągnęły lepszą odtwarzalność (rysunek 72), ponieważ wartości ASR zmierzone dla górnej (/1) oraz dolnej próbki (/2) tego samego rodzaju są do siebie bardziej zbliżone. Najniższe wartości ASR (bardziej korzystne) uzyskuje się w przypadku zmieszanych proszków. Zmierzona ASR wszystkich badanych próbek w zakresie temperatury kluczowej dla IT-SOFC, czyli w zakresie 650-700 °C, wahała

się od $0,02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dla frakcji niemodyfikowanych w niższych temperaturach do $0,007 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dla frakcji domieszkowanych w temperaturze 700°C . Wartości te stanowią nie więcej niż 10% typowych całkowitych wartości ASR jednostki powtarzalnej stosu SOC obserwowanych podczas jego pracy, co jest interpretowane jako pożądany wynik [192]. Wpływ rozkładu wielkości cząstek na właściwości elektryczne utworzonych warstw można wyjaśnić jako wynik dwóch czynników. Po pierwsze, im gęstszy materiał, tym niższa jego rezystywność. Po drugie, większa gęstość powłoki ochronnej może prowadzić do wolniejszego wzrostu zgorzeliny na powierzchni stali, ze względu na utrudnioną dyfuzję tlenków.



Rysunek 72. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od temperatury w krótkoterminowych testach ASR próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11, proszku mielonego przez 2 h (M2H), 4 h (M4H) oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1.

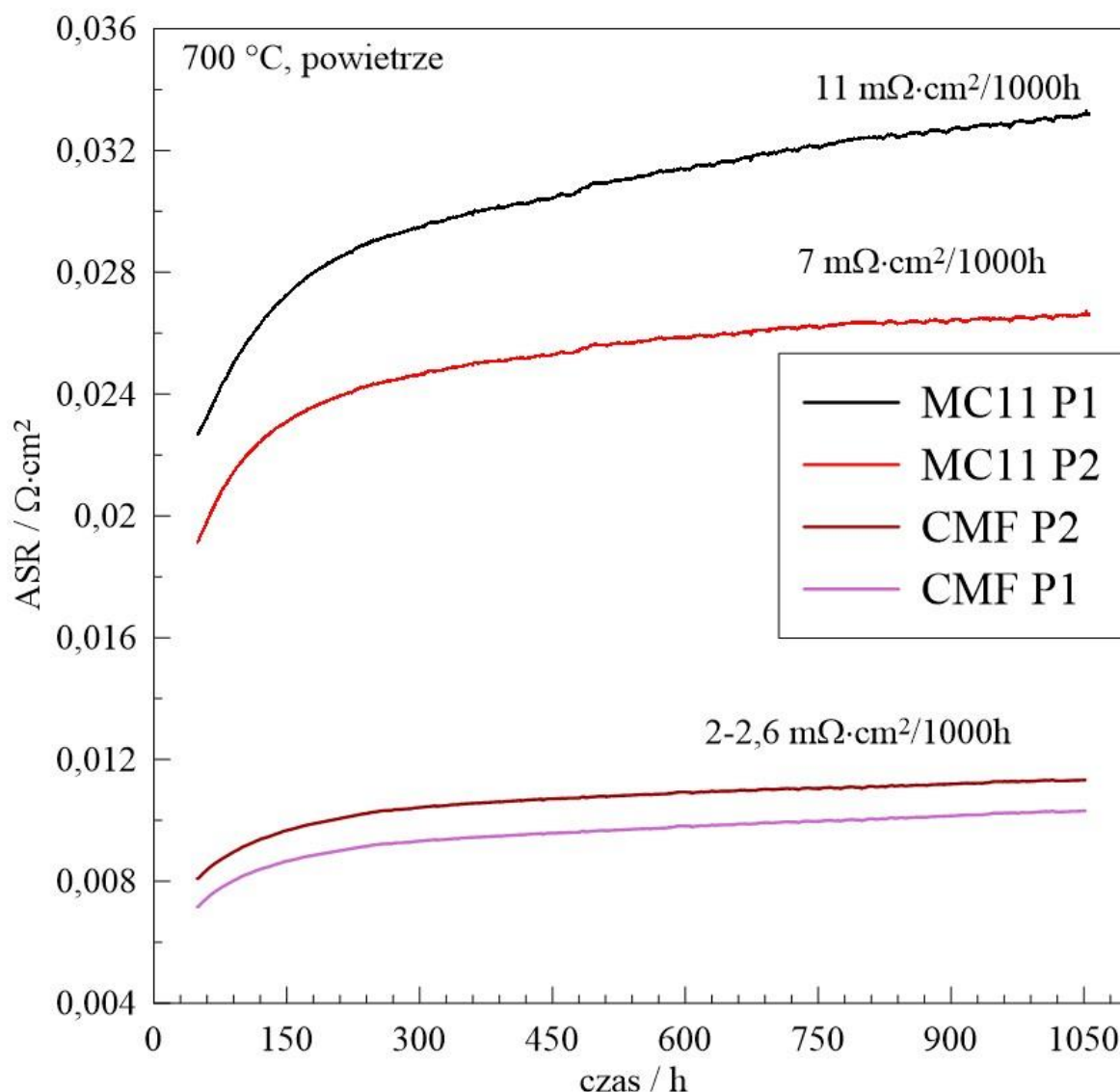
W kolejnej części przeprowadzono długoterminowe testy ASR trwające 1000 h w temperaturze 700 °C, aby sprawdzić skuteczność działania otrzymanych powłok w długim okresie czasu. W tym celu zbadano próbki MC11, MX1:1, MX1:2 oraz CMF (rysunki 73, 74, 75).



Rysunek 73. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od czasu w testach ASR trwających 1000 h próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 (CP) oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1, P1 – próbka górna, P2 – próbka dolna.

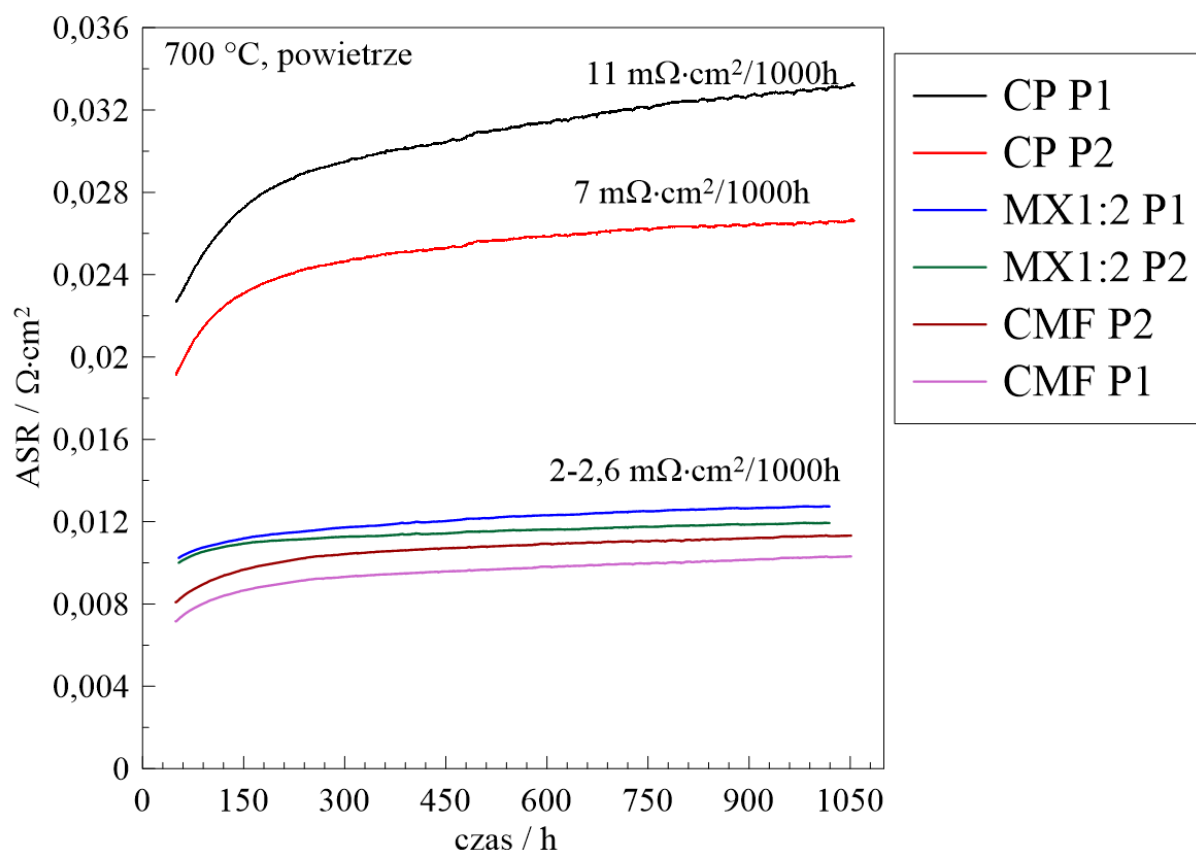
Wyniki przedstawione na rysunkach 73 i 74 wyraźnie potwierdzają przewagę warstwy wykonanej z multimodalnego proszku w wariacie zarówno MX1:1, jak i MX1:2 nad powłokami otrzymanymi z niemodyfikowanego proszku MC11. Powłoki ochronne MX1:1 oraz MX1:2 wykazały niższe wartości ASR, mniejsze wskaźniki degradacji w czasie 1000 h (od 0,8 do 3,4 Ω·cm²) oraz lepszą powtarzalność. Mimo wyższej oporności materiału MX1:1 najlepszą stabilność w czasie wykazywał materiał MX1:2.

Dla porównania materiałów MC11 oraz CMF przeprowadzono testy ASR, a wyniki przedstawiono na rysunku 74. Otrzymane wartości wskazują na niższą wartość ASR dla CMF, co wynika z właściwości poszczególnych materiałów, m.in. obecność miedzi w CMF.



Rysunek 74. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od czasu w testach ASR trwających 1000 h próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 oraz niemodyfikowanego proszku CMF, P1 – próbka górna, P2 – próbka dolna.

Zestawienie MC11, MX1:2 oraz CMF przedstawiono na rysunku 75. Wyniki wskazują na poprawę właściwości elektrofizycznych materiałów multimodalnych. Zmniejszając wielkość cząstek proszku MC11 można znacznie obniżyć jego oporność właściwą do poziomu materiałów bezkobaltowych (CMF) oraz poprawić ich powtarzalność. Obecnie materiały miedziowe są na etapie badań podstawowych, ale mają potencjał, aby stać się w przyszłości materiałem używanym do otrzymywania powłok ochronnych w stosach ogniów SOC.

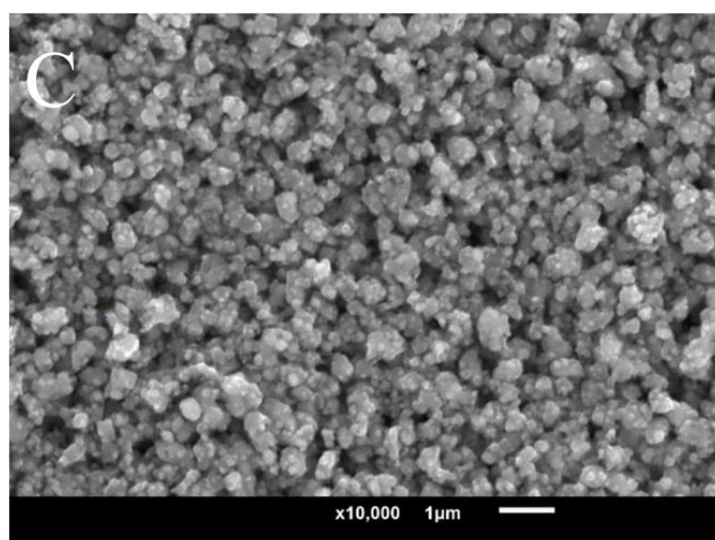
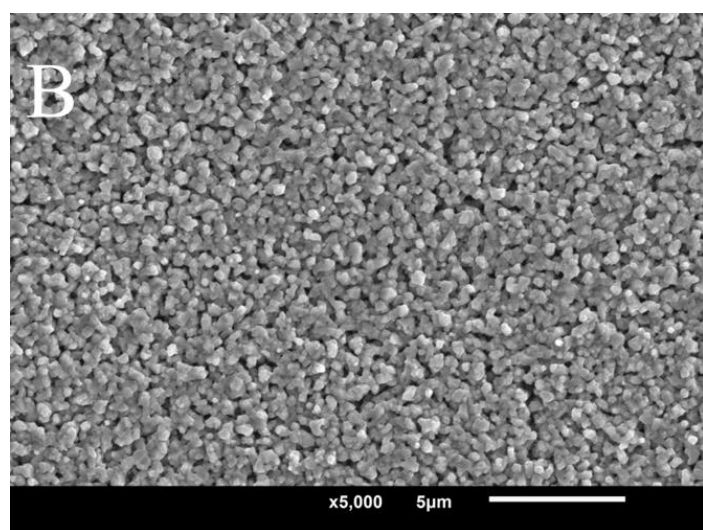
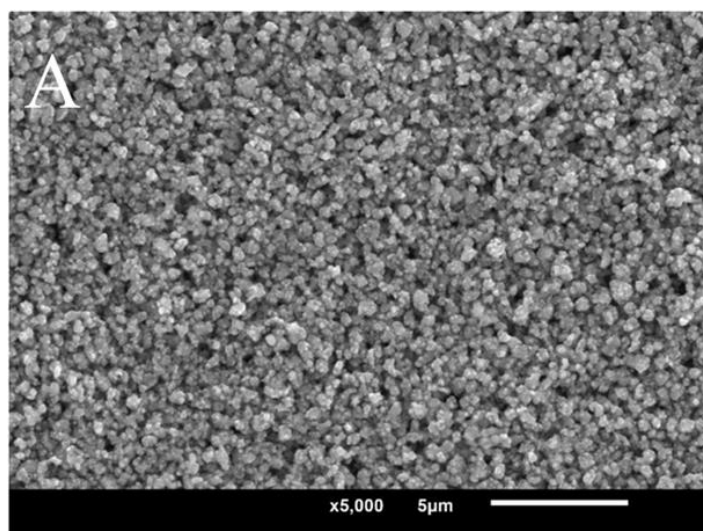


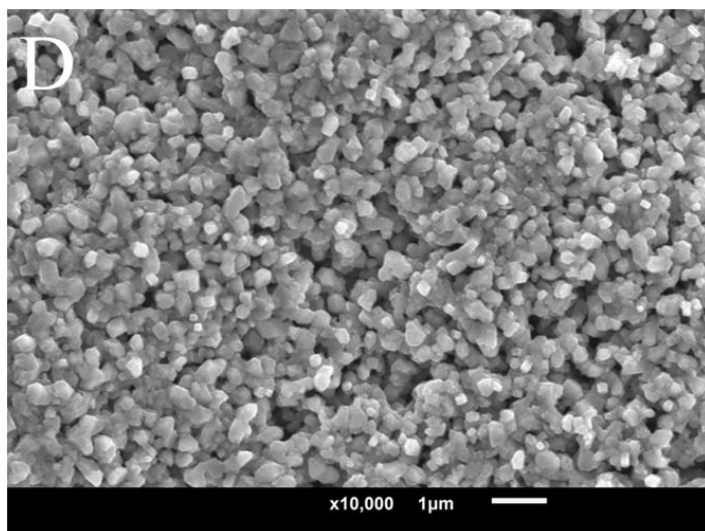
Rysunek 75. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od czasu w testach ASR trwających 1000 h próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 (CP), niemodyfikowanego proszku CMF oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1, P1 – próbka górna, P2 – próbka dolna.

Przeprowadzone analizy ASR pozwalają na zaawansowaną charakterystykę otrzymanych powłok ochronnych oraz korelację z wynikami mikrostrukturalnymi. Proszki o różnej wielkości cząstek oraz z różnym udziałem poszczególnych frakcji pozwalają na otrzymanie powłok ochronnych o zróżnicowanych właściwościach. Zmodyfikowane proszki MC11 tworzą powłokę ochronną o wartości ASR 0,007 Ω·cm² w temperaturze 700 °C. Obejmuje ona mniej niż 10% całkowitego ASR jednostki powtarzalnej SOC podczas pracy stosu, co jest postrzegane jako pożądany wynik. Długoterminowe testy ASR trwające 1000 h wykazały wyraźnie pozytywny wpływ zastosowania proszku o multimodalnym rozkładzie wielkości cząstek na rezystywność i właściwości ochronne powstałych powłok, czego przykładem jest niższy poziom degradacji (0,8-3,4 Ω·cm²/1000 h).

5.3.11. Porównanie metod formowania warstw ochronnych technikami EPD oraz *roll-painting*

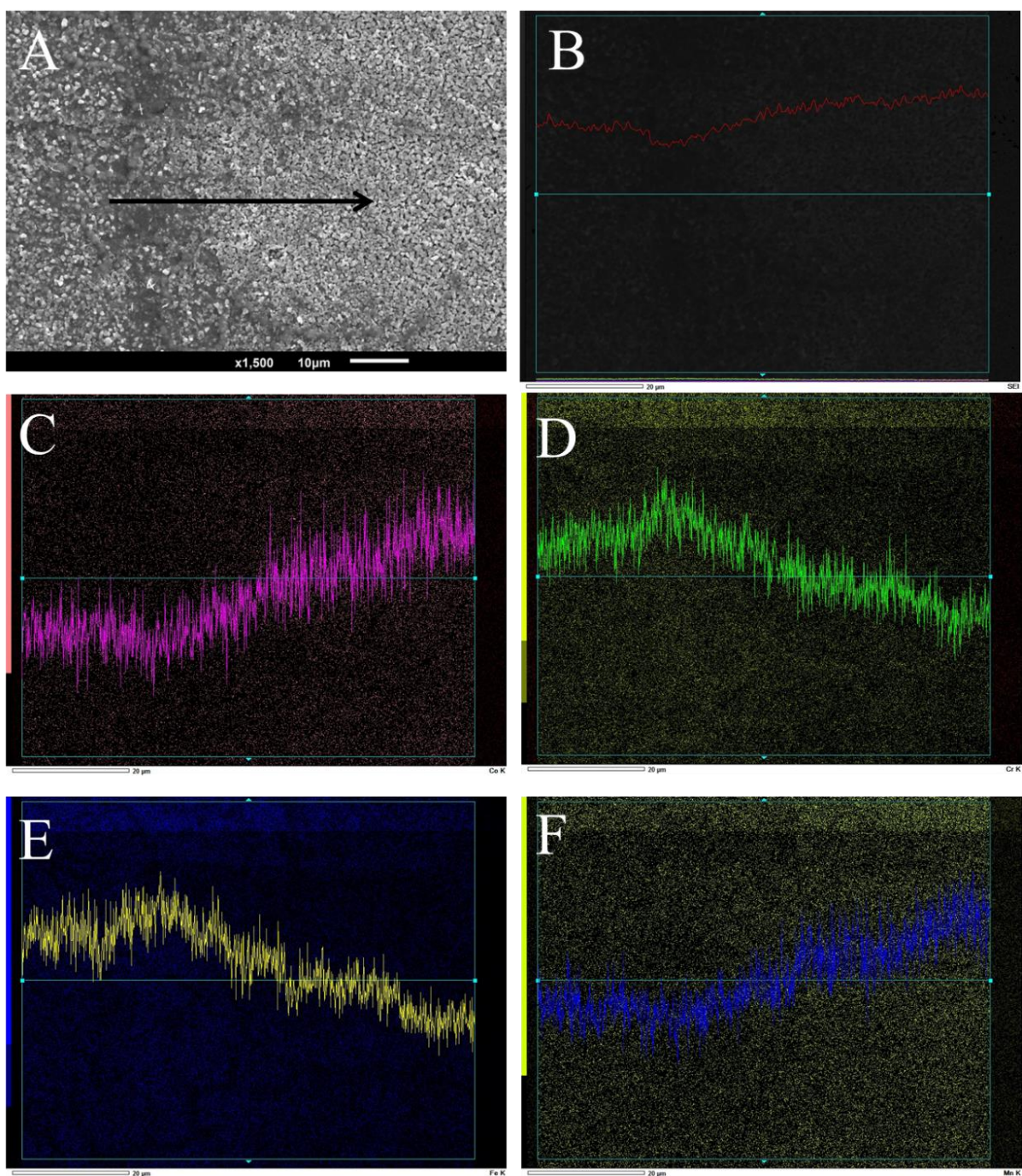
W powyższych rozdziałach scharakteryzowano materiały stosowane w badaniach oraz określono dotychczas najlepszy skład zawiesin do procesu EPD. W niniejszym rozdziale zostanie przedstawione porównanie metod formowania powłok ochronnych techniką EPD z techniką ręcznego nakładania warstw wałkiem (*roll-painting*), na przykładzie zastosowania komercyjnego, niemodyfikowanego proszku MC11. Analizując mikrostrukturę powierzchni płaskich próbek, przedstawioną na rysunku 76, można zauważyć, że obie metody pokrywania płaskiego stalowego podłoża warstwami ochronnymi dają podobne rezultaty. Warstwy te charakteryzują się jednorodną mikrostrukturą powierzchni, wolną od pęknięć czy innych defektów, choć w przypadku EPD zauważalna jest bardziej regularna struktura powłoki ochronnej. Osiągnięty poziom zagęszczenia powłok ochronnych jest wystarczający do zapewnienia skutecznej bariery ochronnej do użycia ich w stosie SOC. Na podstawie obrazów SEM (rysunek 76A, 76B) oszacowano wartości porowatości otwartej: dla EPD wynosiła ona 9,4%, a dla malowania wałkiem - 12,2%, co wskazuje na korzyści płynące z zastosowania EPD. Różnica może wynikać ze stosunkowo dużej ilości dodatków organicznych stosowanych do wytwarzania zawiesiny używanej podczas malowania. Typowe zawiesiny zawierają upłynniacze, spoiwa oraz plastyfikatory czyli związki organiczne, które usuwane są podczas procesu spiekania, pozostawiając po sobie wolne przestrzenie, na różnym etapie prowadzonego procesu, co może wpływać na porowatość finalnej powłoki. Dla porównania, zawiesina używana w procesie EPD nie zawiera dodatków organicznych lub jedynie niewielki dodatek upłynniacza, co eliminuje problem ich wypalania w procesie spiekania, a w konsekwencji pozwala uzyskać niższą porowatość spieczonego materiału.





Rysunek 76. Zdjęcia SEM powierzchni spieczonych powłok ochronnych otrzymanych z niemodyfikowanego materiału MC11, formowanych z użyciem metod: A,C – roll-painting; B,D – EPD.

Dodatkowo, na elementach pokrywanych metodą *roll-painting* pojawiają się fragmenty niepokryte bądź pokryte zdecydowanie cieńszą warstwą. Na rysunku 47 przedstawiono przykład nieciągłego pokrycia powłoką ochronną stalowego podłoża. Analizując powierzchnię próbki wzdłuż linii EDS, obszar niepowlekany wykazuje obecność Cr i Fe (głównych składników stali), podczas gdy obszar pokryty powłoką nie wykazuje obecności tych pierwiastków, co wskazuje, że został odpowiednio zabezpieczony. Idąc w prawo wzdłuż linii EDS (rysunek 77A), można zaobserwować rosnącą zawartość Mn i Co (rysunek 77C oraz 77F) oraz odwrotną zależność dla Fe i Cr (rysunek 77D oraz 77E). Dowodzi to przejściem z obszaru niepokrytego do obszaru z naniesioną powłoką ochroną powierzchni próbki. Poniższe wyniki EDS potwierdzają, że badana próbka zawiera zmienną zawartość Co i Mn oraz zauważalną zawartość Fe i Cr, co wskazuje na nieciągłe pokrycie stali powłoką ochronną MC11. Prawidłowo utworzona powłoka ochronna powinna wykazywać ciągłą obecność Mn i Co na powierzchni stali. Ujawnienie tak dużych ilości Fe i Cr sprawia, że powstała warstwa nie stanowi na całej powierzchni skutecznej bariery dla chromu.



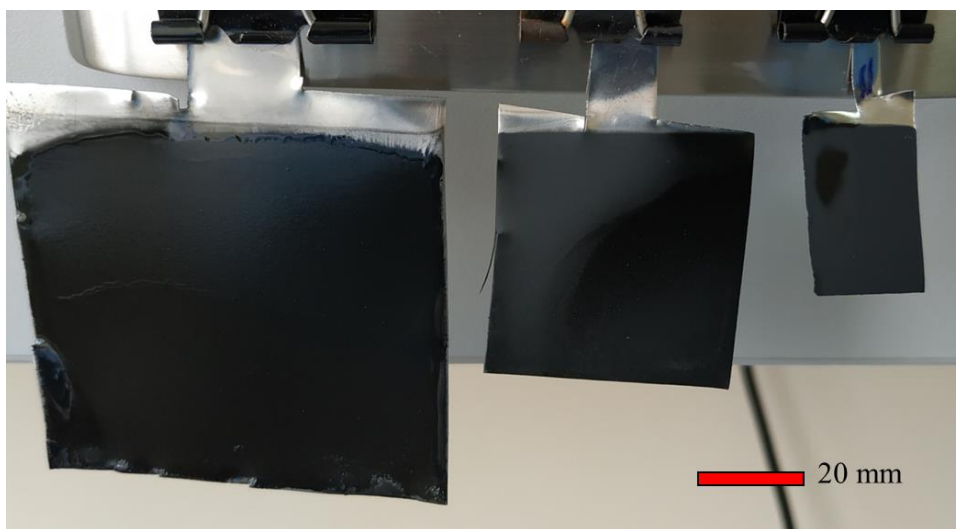
Rysunek 77. Analiza EDS powierzchni próbki pokrytej niemodyfikowanym proszkiem MC11 w miejscu nieciągłości powłoki otrzymanej metodą roll-painting: A – zdjęcie SEM powierzchni, B – summaryczne rozmieszczenie pierwiastków, C – rozmieszczenie Co, D – rozmieszczenie Cr, E – rozmieszczenie Fe, F – rozmieszczenie Mn.

Mechaniczne nakładanie materiału powoduje nierównomierny docisk wałka. W przypadku korugowanych elementów efekty nieciągłego oraz nierównomiernego pokrycia występują stosunkowo często. W procesie EPD nanoszony materiał (proszek ceramiczny) przyciągany jest przez przewodzące podłoże, w wyniku czego niezależnie od geometrii elementu

pokrywanego warstwa formuje się na całej powierzchni w sposób równomierny. Dokładne i szczelne pokrycie elementów stalowych jest kluczowe dla długiej oraz bezawaryjnej pracy elementów stalowych, a finalnie całego stosu ogniw elektrochemicznych. Stawia to metodę EPD jako technikę bardziej korzystną do formowania powłok ochronnych.

5.3.12. Skalowanie procesu

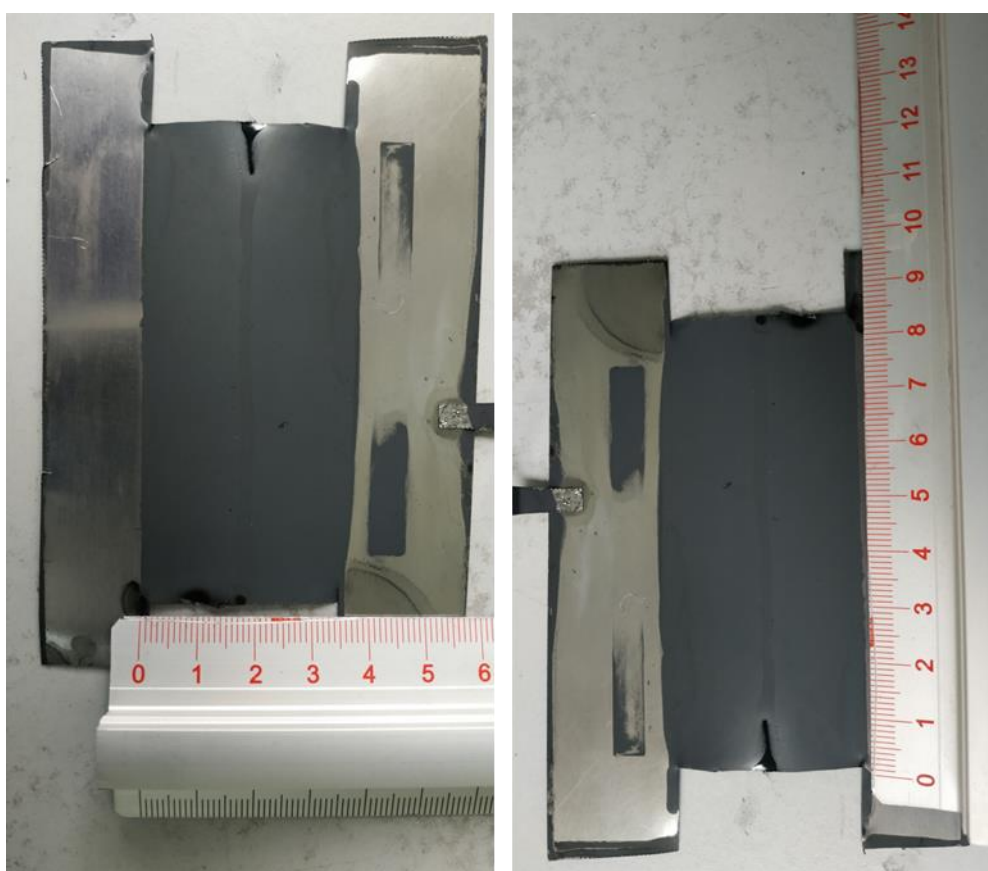
Do pokrywania pełnowymiarowych stalowych elementów zbudowano dedykowane stanowisko, z możliwością selektywnego nanoszenia powłok ochronnych na interkonektory oraz separatory używane w stosach ogniw SOC. Interkonektory używane w stosie ogniw SOC mają wymiar zbliżony do formatu kartki A5. Na rysunku 78 przedstawiono podłoża stalowe pokryte powłoką ochronną z wykorzystaniem procesu EPD o powierzchni od $\sim 6 \text{ cm}^2$ do $\sim 50 \text{ cm}^2$. Widoczne jest jednolite pokrycie powierzchni stali powłoką ochronną. Przeprowadzenie wstępnych prób skalowania procesu wymagane było w celu doboru wstępnych parametrów prowadzenia procesu w przypadku pokrywania podłoża o zwiększającej się powierzchni oraz zmieniającej geometrii wraz z obserwacją występujących zależności.



Rysunek 78. Elementy stalowe pokryte powłoką ochronną z MC11 o powierzchni naniesionej powłoki od $\sim 6 \text{ cm}^2$ do $\sim 50 \text{ cm}^2$.

Proces skalowania przeprowadzono w dwóch etapach. I etap obejmował zwiększenie pokrywanej powierzchni próbek z $1\text{-}3 \text{ cm}^2$ do powierzchni około 25 cm^2 . II etap to przeskalowanie procesu obejmujący zwiększenie pokrywanej powierzchni z 25 cm^2 do ponad 150 cm^2 . Na rysunku 79 przedstawiono stalowe podłoża selektywnie pokryte powłoką ochronną o powierzchni około 25 cm^2 . Etap I przeprowadzono w celu sprawdzenia grubości

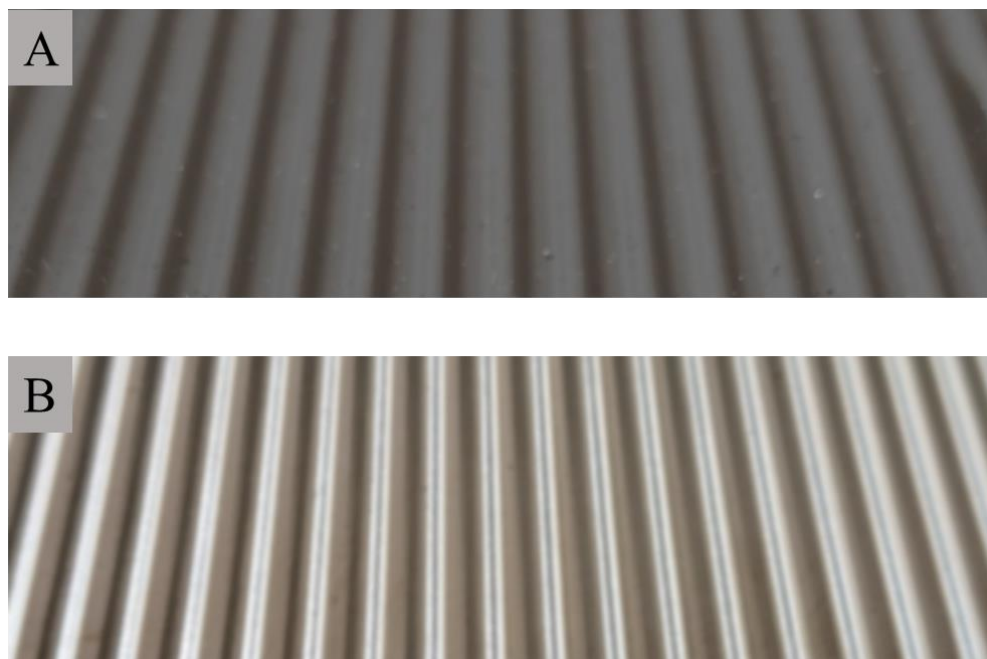
nakładanej warstwy w różnych obszarach pokrywanego podłoża, doboru odpowiednich materiałów do wykonania uchwytu, doboru oraz obserwacji jak poszczególne parametry prowadzenia procesu EPD wpływają na jakość uformowanej warstwy. Grubość formowanej warstwy zawierała się w przedziale od 10 μm do 20 μm (pomiar wykonany miernikiem Elcometer, wyposażonym w specjalistyczną sondę miniturową). Etap ten pozwolił również na przeprowadzenie szeregu prób wykorzystując mniejszą ilość zawiesiny (0,5 l), niż w przypadku etapu docelowego, gdzie rozmiar pokrywanych elementów determinował użycie większej ilości zawiesiny (1,5-2,5 l).



Rysunek 79. Zdjęcia przedstawiające element stalowy pokryty selektywnie powłoką ochronną z wykorzystaniem metody EPD, powierzchnia naniesionej powłoki $\sim 25 \text{ cm}^2$.

Uchwyt do pokrywania pełnowymiarowych elementów stosu oraz geometria pokrytych elementów stalowych stanowiące tajemnicę przedsiębiorstwa nie zostały pokazane w pracy. Na rysunku 80 przedstawiono jedynie wycinek interkonektora o pofalowanej powierzchni, pokryty warstwą ochronną (rysunek 80A), oraz wycinek elementu przed procesem pokrywania (rysunek 80B). Opracowana zawiesina oraz zbudowane stanowisko pozwoliło na

równomierne pokrycie elementów stalowych. Grubość naniesionej powłoki wynosiła od 10 μm do 20 μm (pomiar wykonany miernikiem firmy Elcometer).

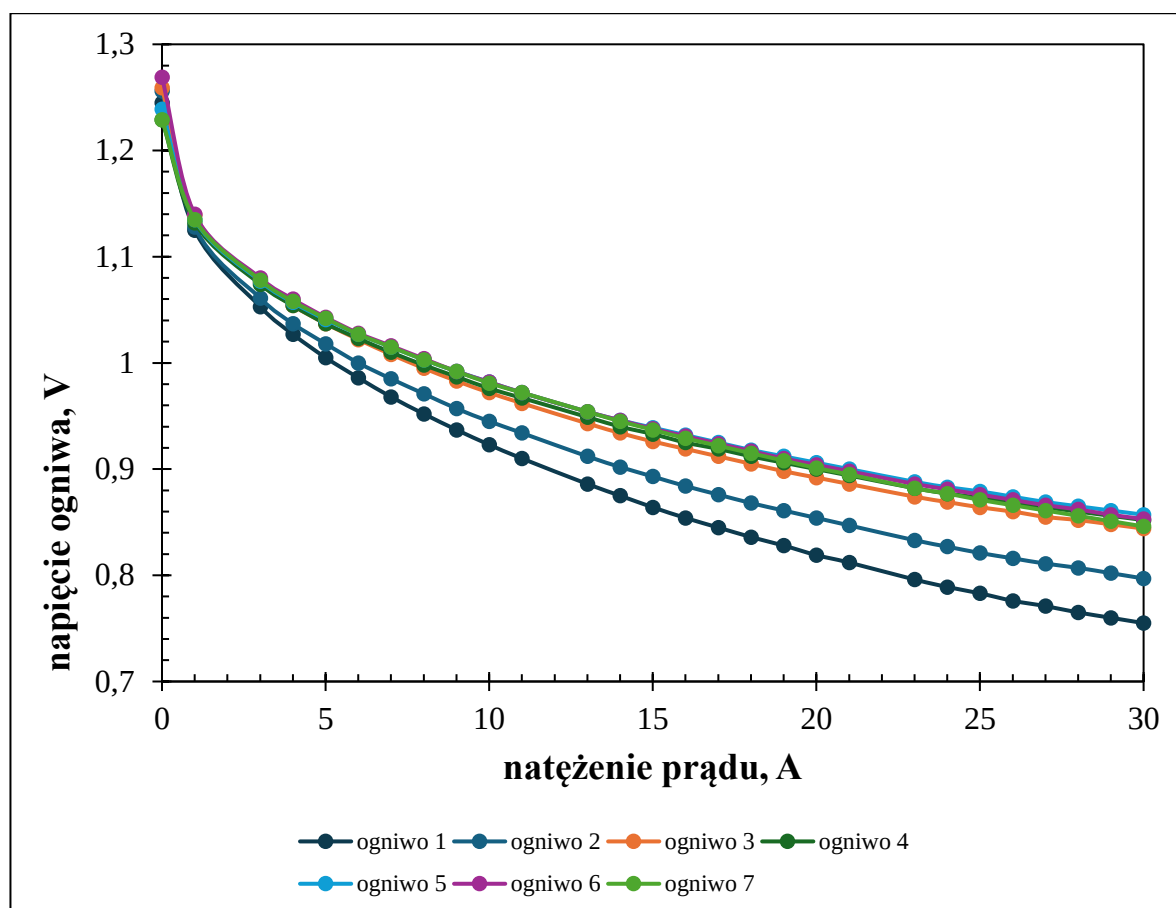


Rysunek 80. Wycinek pofalowanej powierzchni interkonektora, A – interkonektor pokryty powłoką ochronną z MC11 z wykorzystaniem metody EPD, B – interkonektor niepokryty powłoką ochronną.

5.3.13. Wdrożenie – testy w stosie ogniów elektrochemicznych

Pełnowymiarowe elementy stosu pokryte powłoką ochronną przetestowano w stosie ogniów SOC Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego. Poniżej przedstawiono wyniki dla stosu składającego się z 7 ogniów. Testy stosu oraz charakterystyka pracy ogniów zostały zrealizowane w ramach pracy statutowej Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego: „Rozwój odwracalnych ogniów stałotlenkowych (SOC) według technologii Instytutu Energetyki dla potrzeb układów *power-to-X*” nr pracy CPE-STAT.400.001.2022. W poniższym rozdziale przytaczany jest tylko wybrany wynik, stanowiący weryfikację powłok ochronnych w rzeczywistym stosie. Stos zasilano mieszaniną wodoru i azotu po stronie anodowej ($500 \text{ mL}_N \text{ min}^{-1} \text{ H}_2 + 500 \text{ mL}_N \text{ min}^{-1} \text{ N}_2$ na 1 ogniwo) oraz powietrzem po stronie katodowej ($2 \text{ L}_N \text{ min}^{-1}$ na 1 ogniwo). Rysunek 81 przedstawia krzywe prądowo-napięciowe dla każdego z ogniów testowanych w stosie, w którym było 7 powtarzających się jednostek. Ogniwa nr 1, 2 oraz 7 były umieszczone w pakietach, gdzie powłoki ochronne stalowych elementów stosu formowane były metodą *roll-painting*. Pakiety z ogniwami 3, 4, 5 oraz 6 zawierały elementy stalowe z naniesioną powłoką ochronną metodą

EPD. Przebieg krzywych wskazuje na poprawną pracę stosu. Pakiety z powłoką ochronną formowaną w procesie EPD posiadały zbliżony przebieg z niewielką różnicą wartości napięć dla poszczególnych ogniw w całym zakresie obciążania stosu. Ogniwa w pakietach z powłoką ochronną formowaną metodą *roll-painting* odznaczały się większą rozbieżnością w uzyskanych napięciach.



Rysunek 81. Krzywa prądowo-napięciowa dla 7-ogniowego stosu SOC.

Wszystkie ogniwa w badanym stosie pracowały poprawnie, o czym świadczą wartości napięć przedstawione w tabeli 19, bez obciążenia prądowego (w trybie napięcia obwodu otwartego – OCV). Na każdym ogniwie osiągnięto zbliżone napięcia przekraczające 1,2 V z niewielką różnicą napięć, co interpretowane jest jako prawidłowa wartość. Wraz z obciążeniem prądowym stosu można zaobserwować pojawienie się różnicy napięć między poszczególnymi ogniwami. Ogniwa 1, 2, 7 posiadały różnicę w odczytywanych napięciach wynoszącą 88 mV przy obciążeniu 24 A, dla ogniw 3, 4, 5, 6 była to wartość 14 mV. Przy obciążeniu 30 A były to wartości odpowiednio 122 mV oraz 13 mV. Wyraźnie niższe osiągi ogniw nr 1 i 2 mogą być sumą nakładających się efektów związanych z powłokami ochronnymi oraz podwyższoną opornością kontaktową.

Tabela 19. Napięcia dla poszczególnych ogniw stosu w 3 wariantach obciążenia prądowego.

Nr ogniwa	1	2	3	4	5	6	7
OCV / mV	1245	1256	1259	1229	1239	1269	1229
24 A / mV	789	827	869	877	883	881	877
30 A / mV	755	797	844	852	857	853	846

Stos ogniw elektrochemicznych to złożony układ, na pracę którego wpływ ma szereg różnych czynników. Otrzymane wyniki wskazują na bardziej powtarzalną pracę ogniw w całym zakresie obciążenia prądowego dla elementów stalowych, w których zastosowano powłoki ochronne formowane metodą EPD. Użycie warstw ochronnych o wyższej jakości może okazać się szczególnie ważne w testach oraz eksploatacji długoterminowej.

5.4. Podsumowanie

Technologie wodorowe, w tym te bazujące na stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych (SOC), są obecnie atrakcyjnym obszarem badań wpisującym się w realizowaną przez Unię Europejską Transformację Energetyczną, mającą na celu redukcję emisji CO₂. Układy wykorzystujące ogniwa elektrochemiczne, w zależności od trybu pracy, mogą produkować energię elektryczną oraz ciepło, lub magazynować jej nadwyżki w postaci trwałych nośników energetycznych (np. wodoru) poprzez elektrolizę wody, nie emitując przy tym CO₂. Do efektywnego przeprowadzenia procesów w skali kilo- lub megawatów potrzebne są układy, które pracują bezawaryjnie w długim okresie czasu. Stosy stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych SOC to złożone urządzenia, na których pracę składa się wiele komponentów, w tym stalowych elementów konstrukcyjnych. Temperatura pracy stosu ogniw SOC (700-800 °C) oraz środowisko utleniające powodują, że stal używana do budowy stosów to ferrytyczna stal żaroodporna, która powinna być pokryta powłoką ochronną, zabezpieczającą przed ewaporacją chromu ze stali. Lotne związki chromu wpływają negatywnie na pracę elektrody powietrznej ogniwa SOC, przyczyniając się do jej delaminacji, a w konsekwencji obniżenia wydajności pracy ogniwa oraz skrócenia czasu jego eksploatacji.

W niniejszej rozprawie przedstawiono zagadnienia dotyczące ceramicznych powłok ochronnych formowanych poprzez osadzanie elektroforetyczne (EPD), używanych do zabezpieczenia elementów stalowych wykorzystywanych w stosach ogniw elektrochemicznych SOC. Powłoki ochronne otrzymywane są ze związków o strukturze spinelu. Materiałem używanym w pracy był przede wszystkim tlenek manganowo-kobaltowy Mn_{1,5}Co_{1,5}O₄ (MC11). Jest to popularny związek szeroko opisany w literaturze. Jednakże brakowało doniesień na temat wpływu rozkładu wielkości cząstek proszku Mn_{1,5}Co_{1,5}O₄ na jakość formowanych powłok ochronnych. Temat ten został zbadany w ramach niniejszej pracy, inspirując do stworzenia mieszanin proszków o multimodalnym rozkładzie wielkości cząstek, pozwalając w efekcie na znaczne obniżenie porowatości powłok ochronnych oraz osiągnięcie niższej wartości powierzchniowej oporności właściwej (ASR). W literaturze brak również było doniesień na temat skalowania procesu EPD oraz używania tej metody do pokrywania pełnowymiarowych elementów stosu ogniw SOC powłokami ochronnymi. Ze względu na zalety metody EPD stosowanej w skali laboratoryjnej użyto ją w niniejszej pracy jako główną technikę formowania powłok ochronnych, porównując ją z metodą *roll-painting*. Przeskalowanie procesu EPD wydaje się tu szczególnie istotne ze względu na wdrożeniowy charakter pracy doktorskiej.

Celem badań było wprowadzenie modyfikacji w obszarze materiałów oraz metody wytwarzania ceramicznych powłok ochronnych na konstrukcyjnych elementach stalowych stosu ogniów SOC, co powinno skutkować zwiększeniem niezawodności pracy stosu.

W ramach realizacji niniejszej rozprawy przeprowadzono badania dotyczące otrzymywania ceramicznych powłok ochronnych używanych w stosach ogniów SOC. Realizację pracy podzielono na 5 głównych etapów.

W pierwszej części przeprowadzono badania dotyczące doboru materiałów wykorzystanych do wytworzenia powłok ochronnych. Jako główny materiał w pracy użyto proszek ceramiczny $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (MC11). Zbadano wpływ rozdrabniania proszków ceramicznych na jakość formowanych warstw oraz zaprojektowano mieszaniny o multimodalnym rozkładzie wielkości cząstek. Czas rozdrabniania materiału MC11 wynosił 2 h (frakcja M2H), 4 h (frakcja M4H) oraz 18 h (frakcja M18H). Proces rozdrabniania pozwolił na uzyskanie frakcji proszków o wielkości cząstek od 0,52 μm do 0,15 μm . Zaprojektowano również mieszaniny proszków łącząc frakcje o różnej wielkości cząstek, czego wynikiem było powstanie dwóch multimodalnych mieszanin oznaczonych jako MX1:1 oraz MX1:2, gdzie niemodyfikowany proszek ceramiczny MC11 połączono z proszkiem MC11 rozdrobnionym 18 h w proporcjach wagowych odpowiednio 1:1 oraz 1:2. Uzyskane w ten sposób mieszaniny wykorzystywano w kolejnych etapach pracy do otrzymywania powłok ochronnych. Spieczone powłoki poddano badaniom mikrostrukturalnym, FIB/SEM/EDS, analizie termogravimetrycznej (TG), analizie fazowej (XRD) oraz badaniom powierzchniowej oporności właściwej (ASR) w testach krótko- oraz długoterminowych.

W kolejnej części pracy przeprowadzono badania dotyczące optymalizacji zawiesiny stosowanej w procesie EPD pod kątem jej stabilności, w kontekście przeskalowania procesu. Najczęściej używane rozpuszczalniki w procesie EPD, opisane w literaturze naukowej przedmiotu i wykorzystywane w skali laboratoryjnej do formowania powłok ochronnych w stosach SOC to etanol, izopropanol oraz aceton. Lepkość tych rozpuszczalników wynosiła 1,58 - 3,56 mPa·s przy szybkości ścinania 10 s^{-1} . W pracy zbadano również terpineol jako rozpuszczalnik o wyższej lepkości (59,78 mPa·s przy szybkości ścinania 10 s^{-1}). W literaturze brak jest doniesień na temat używania tego rozpuszczalnika. W rozpuszczalnikach o wysokiej lepkości proces sedymentacji zachodzi zdecydowanie wolniej, jednak ruchy elektroforetyczne są zbyt słabe, aby powodować ruch cząstek i ich osadzanie na podłożu w trakcie procesu EPD. Z tego względu stworzono mieszane układy rozpuszczalników, łącząc rozpuszczalnik o niskiej lepkości z rozpuszczalnikiem o zdecydowanie wyższej lepkości. W wyniku przeprowadzonych badań wybrano 2 składy dwurozpuszczalnikowych zawiesin. Pierwsza

dwurozpuszczalnikowa zawiesina zawierała terpineol i izopropanol w stosunku objętościowym 1:1 druga zaś, terpineol i etanol w stosunku objętościowym 1:1; w obu przypadkach zastosowano 3%_{wag.} polielektrolitu KD2. Pozwoliło to na otrzymanie stabilnej zawiesiny, gdzie proces sedymentacji został wyraźnie spowolniony, przy czym proces EPD mógł zachodzić wydajnie.

Następnie, otrzymano powłoki ochronne metodą EPD i spiekania swobodnego w atmosferze redukcyjnej oraz scharakteryzowano je pod względem mikrostruktury, składu fazowego oraz właściwości elektrofizycznych. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość formowania warstw ochronnych o różnej porowatości powierzchniowej od 13,8% dla niemodyfikowanych proszków $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ do 1,5% dla proszków o multimodalnym rozkładzie wielkości cząstek (MX1:2). Oporność właściwa otrzymanych warstw wynosiła od $0,02 \Omega \cdot cm^2$ do $0,005 \Omega \cdot cm^2$ dla zakresu temperatur 650-700 °C w testach krótkoterminowych, przy degradacji nie przekraczającej $11 m\Omega \cdot cm^2 / 1000 h$ w testach długoterminowych. Analiza EDS przekrojów próbek wykazała, że warstwy ochronne zapobiegają migracji chromu. Szczególnie należy podkreślić, że przekroje całych pakietów próbek testowanych 1000 h podczas pomiarów ASR nie wykazały znaczącej zawartości chromu w powłokach ochronnych ani jego kumulacji poza powłoką ochronną w warstwie kontaktowej, co mogłoby mieć miejsce w przypadku nieszczelności powłok ochronnych.

W kolejnym kroku przeskalowano proces formowania powłok ochronnych do pokrywania pełnowymiarowych elementów stosu ogniwo elektrochemicznych. W tym celu zbudowano stanowisko do selektywnego nanoszenia powłok ochronnych. Badania prowadzono w 2 krokach. W pierwszym zbudowano uchwyt do selektywnego pokrywania elementów o powierzchni około $25 cm^2$, dobierając parametry procesu oraz ocenę opracowanej zawiesiny. Drugi krok obejmował próby pokrycia pełnowymiarowych elementów stalowych stosu ogniwo SOC używanych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym. W wyniku przeprowadzonych badań w tym etapie otrzymano równo uformowane warstwy metodą EPD na elementach stalowych o powierzchni powyżej $150 cm^2$.

Finalnie przygotowane interkonektory oraz separatory użyto do konstrukcji stosu ogniwo elektrochemicznych opracowywanych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym, który poddano standardowym badaniom elektrochemicznym. Stos pracował poprawnie. Ogniwa znajdujące się w powtarzalnych pakietach z elementami stalowymi pokrytymi powłokami ochronnymi wytworzonymi metodą EPD wykazywały wyższe napięcia oraz lepszą powtarzalność w stosunku do ogniwo znajdujących się w pakietach z elementami pokrytymi metodą *roll-painting*. Wyniki przeprowadzonych prac umożliwiają

wdrożenie opracowanego rozwiązania do produkcji stosów stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych prowadzonej w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym, przyczyniając się do zwiększenia niezawodności oraz wydłużenia czasu eksploatacji opracowywanych urządzeń.

W pracy przedstawiono badania dotyczące wytwarzania powłok ochronnych na elementach stalowych używanych stosów ogniw elektrochemicznych SOC. Dowiedziono wpływ rozdrabniania proszku ceramicznego $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ na jakość formowanych powłok ochronnych. Opracowano skład zawiesiny o podwyższonej stabilności, dedykowanej do procesu EPD, dzięki czemu możliwe było przeskalowanie technologii. Na uwagę zasługuje również proszek $\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$, porównany w pracy, który obecnie jest w fazie badań podstawowych. Badania te dotyczą doboru optymalnej ilości domieszki żelaza w związku ($\text{CuMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, gdzie wartość x wynosi od 0 do 0,5) oraz sprawdzenie zmian mikrostrukturalnych oraz degradacji powłok ochronnych otrzymanych dla różnych wariantów tego materiału. Badania te są prowadzone z uwagi na zbliżone właściwości CMF do materiałów kobaltowych, dobrą przewodność elektryczną oraz możliwość eliminacji użycia związków kobaltowych w procesach produkcji stosów ogniw SOC.

6. Wnioski

1. Wielkość oraz rozkład wielkości cząstek proszku $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (MC11) mają kluczowy wpływ na gęstość cienkich powłok ochronnych formowanych na powierzchni stali metodą osadzania elektroforetycznego (EPD). Zastosowanie rozdrobnionego proszku wskutek mielenia przez 4 h, pozwala uzyskać warstwę o 3-krotnie niższej porowatości w stosunku do warstwy otrzymanej z niemodyfikowanego proszku, przy takich samych warunkach prowadzenia procesów EPD i spiekania.
2. Zastosowanie proszków o zaprojektowanym multimodalnym rozkładzie cząstek daje możliwość tworzenia powłok o wyższej gęstości, niższej wartości powierzchniowej oporności właściwej (ASR) oraz lepszej powtarzalności wytwarzanych powłok pod względem właściwości elektrofizycznych, uwzględniając wartość gęstości i ASR w pomiarze trwającym 1000 h. Najlepsze efekty uzyskano stosując mieszaninę MX1:2, z 2-krotnie większą ilością proszku rozdrabnianego przez 18 h w stosunku do proszku niemodyfikowanego. Porowatość spieczonej warstwy wynosiła jedynie 1,5%, a wskaźnik degradacji charakteryzowany zmianą wartości ASR podczas 1000 h pomiaru zawierał się w przedziale 0,8-1,2 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$.
3. Materiał $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ jest materiałem stabilnym, wykazującym dobre właściwości mikrostrukturalne oraz elektrofizyczne. Zbliżone właściwości wykazuje inny zbadany materiał - $\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$, którego wskaźnik degradacji charakteryzowany zmianą wartości ASR podczas 1000-godzinnego pomiaru zawierał się w przedziale 2-2,6 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Materiały z grupy CMF, różniące się ilością domieszki żelaza, są obecnie w fazie badań podstawowych. Stanowią one obiecującą alternatywę dla tlenków manganowo-kobaltowych w zastosowaniu do formowania powłok ochronnych elementów stalowych stosów ogniwo SOC.
4. Badane zawiesiny proszku MC11 w mieszaninach dwóch rozpuszczalników etanolu z terpineolem oraz izopropanolu z terpineolem z dodatkiem polielektrolitu KD2 charakteryzowały się wyższą stabilnością w porównaniu do zawiesin na bazie powszechnie używanych w EPD rozpuszczalników – etanolu oraz izopropanolu. Zastosowanie mieszanin dwóch rozpuszczalników pozwoliło na wyraźne spowolnienie procesu sedymentacji proszku ceramicznego. Najlepsze efekty, z perspektywy jednoczesnej wysokiej stabilności i możliwości prowadzenia osadzania elektroforetycznego, uzyskano stosując mieszaniny rozpuszczalników z terpineolem

w stosunku objętościowym 1:1, w obu przypadkach sedimentacja proszku ceramicznego nie zachodziła podczas 30-minutowej obserwacji.

5. Gęstość i grubość uzyskanych metodą EPD powłok ochronnych jest wystarczająca, by skutecznie ograniczyć dyfuzję chromu do powierzchni katody SOFC. Analizy mikrostruktury powłok po badaniach ASR za pomocą technik FIB/SEM uwidocznily dobrą adhezję powłok do powierzchni stali oraz tworzenie się cienkiej warstwy oksydacyjnej tlenku chromu pomiędzy stalą i powłoką, nie wykazały zaś obecności chromu w przylegającej do powłoki warstwie kontaktowej.
6. Metoda EPD pozwala na pokrywanie elementów stalowych powłoką o równej grubości bez względu na geometrię podłoża, co jest trudne do uzyskania za pomocą metody *roll-painting*.
7. Opracowana metoda wytwarzania jednorodnych, ceramicznych powłok ochronnych (o grubości 10-25 μm) na stalowych elementach stosów SOC o złożonej geometrii jest skuteczna, co zostało ostatecznie potwierdzone przez badania stosu SOC z zastosowaniem interkonektorów oraz separatorów pokrytych powłoką ochronną z MC11 w procesie EPD.
8. Złożony stos ogniw elektrochemicznych działał prawidłowo, powtarzalne pakiety stosu z powłokami ochronnymi opracowanymi w ramach niniejszych badań pracowały na zbliżonym poziomie z nieznacznie lepszymi osiągnięciami niż w przypadku pakietów z elementami pokrytymi powłokami ochronnymi metodą *roll-painting*. Daje to argumenty do dalszego wdrożenia metody EPD w proces wytwarzania komponentów stosu ogniw SOC, technologii opracowanej przez Instytut Energetyki - Państwowy Instytut Badawczy.

Spis rysunków

Rysunek 1. Zużycie energii elektrycznej na świecie w TWh [1].	17
Rysunek 2. Schemat magazynowania energii wytworzonej z OZE oraz jej możliwe użycie (P2G2P), (PV, ang. photovoltaic - fotowoltaika, e^- - energia elektryczna).	23
Rysunek 3. Schemat budowy oraz działania ogniwa paliwowego (przekrój poprzeczny).	27
Rysunek 4. Zdjęcie SEM przekroju poprzecznego, stałotlenkowego ogniwa elektrochemicznego wytworzonego w IEN-PIB.	29
Rysunek 5. Ogniwo paliwowe typu SOC o wymiarach 110 x110 mm wyprodukowane w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym [74].	30
Rysunek 6. Produkty w ofercie firmy Elcogen [81].	31
Rysunek 7. Schemat przekroju budowy oraz działania stosu ogniw paliwowych.	32
Rysunek 8. Schemat powstawania warstw tlenków na stali w środowisku utleniającym.	34
Rysunek 9. Schemat przyrostu warstwy oksydacyjnej na stali wysokochromowej w atmosferze powietrznej [99].	34
Rysunek 10. Schemat przedstawiający umiejscowienie warstwy ochronnej w stosie ogniw elektrochemicznych.	37
Rysunek 11. Schemat blokowy wytwarzania warstw ochronnych na elementach stalowych metodą EPD.	38
Rysunek 12. Schemat rozmieszczenia atomów spinelu w grupie przestrzennej 8FCC dla związków o strukturze spinelu o wzorze ogólnym AB_2X_4 , $(A^{2+})(B^{3+})_2(X^{2-})_4$.	41
Rysunek 13. Schemat tworzenia układów jedno-, dwu-, oraz trój-, modalnych, dla których przybliżona porowatość otwarta to odpowiednio: A - 24%, B - 7%, C - 3%.	44
Rysunek 14. Schemat upakowania cząstek poszczególnych frakcji, odpowiedni dobór promieni ziaren umożliwia wypełnienie luk pomiędzy większymi cząstkami.	45
Rysunek 15. Schemat anodowego procesu elektroforetycznego.	49
Rysunek 16. Grafika przedstawiająca rozmieszczenie ładunków w obrębie cząstki znajdującej się w zawiesinie oraz zależność potencjału cząstki od odległości [154].	54
Rysunek 17. Teoria DLVO [154].	55

Rysunek 18. Potencjał zeta w funkcji pH.....	56
Rysunek 19. Rodzaje stabilizacji dyspersji koloidalnych, (a) – elektrostatyczna, (b) – steryczna, (c) - mieszana [160].....	58
Rysunek 20. Schemat osadzania czastek w procesie EPD: a – układ stabilny, b – tworzenie się aglomeratów, c – tworzenie się agregatów [177].	59
Rysunek 21. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku MC11.	65
Rysunek 22. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku CMF.	65
Rysunek 23. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku CM2.	66
Rysunek 24. Zdjęcie SEM niemodyfikowanego komercyjnego proszku MC12.	66
Rysunek 25. Kształt stalowych próbek (tzw. kupon) używanych podczas badań.	67
Rysunek 26. Schemat formowania warstw ochronnych z wykorzystaniem niemodyfikowanego proszku MC11 (CP) oraz frakcji proszku MC11 rozdrażnianej 18 h (M18H) (A), oraz zdjęcie SEM warstwy w stanie surowym, otrzymanej metodą EPD z multimodalnej frakcji proszku MC11 – MX1:2 (B).....	72
Rysunek 27. Schemat stanowiska do przeprowadzania procesu EPD (A), oraz zdjęcie przykładowych elektrod (B).....	73
Rysunek 28. Stalowe kupony wykonane ze stali Crofer 22 APU, A – kupony przed nałożeniem powłoki ochronnej, B – kupony pokryte powłoką ochronną po procesie spiekania.	73
Rysunek 29. Krzywa temperaturowa, według której prowadzono program spiekania warstw ochronnych dla próbek do badań ASR; na podstawie [9].	76
Rysunek 30. Schemat montażu próbek w stanowisku do pomiaru ASR.	78
Rysunek 31. Przykładowy wykres przedstawiający pomiar wartości ASR dla próbki stalowej pokrytej warstwą ochronną wraz z przebiegiem krzywej temperaturowej.	79
Rysunek 32. Przekrój poprzeczny przykładowego interkonektora stosowanego w badaniach o falistym kształcie, według patentu nr EP2338195A1 SOFC stack with corrugated separator plate [187].	81
Rysunek 33. Schemat przykładowej powtarzalnej jednostki stosu stosowanej w badaniach według patentu nr EP2338195A1 SOFC stack with corrugated separator plate [187].....	82

Rysunek 34. Zdjęcia SEM proszku $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$: A – proszek nierozdrobniony, B – proszek rozdrobniony 2 h, C – proszek rozdrobniony 4 h, D – proszek rozdrobniony 18 h.	85
Rysunek 35. Rozkład wielkości cząstek proszku MC11, frakcji nierozdrobnionej oraz rozdrobnionych 2 h, 4 h, 18 h.	87
Rysunek 36. Zdjęcia SEM proszku CMF, A – niemodyfikowanego, B – rozdrobnionego 3 h.....	88
Rysunek 37. A – teoretyczne upakowanie cząstek w układzie bimodalnym, B – powierzchnia warstwy przed spiekaniem otrzymanej z mieszaniny proszku niemodyfikowanego i proszku rozdrobnionego 18 h, C - powierzchnia warstwy spieczonej w 900°C otrzymanej z mieszaniny proszku niemodyfikowanego i proszku rozdrobnionego 18 h.	91
Rysunek 38. Teoretyczny rozkład wielkości cząstek proszku MC11 w układzie mieszanym MX1:1 oraz MX1:2, oszacowany na podstawie przeprowadzonych pomiarów dla proszku CP oraz M18H.	92
Rysunek 39. Krzywe lepkości rozpuszczalników w zakresie szybkości ścinania 0,1 – 100 s^{-1}	96
Rysunek 40. Powierzchnia stali Crofer 22 APU, A: Stal surowa, B – D: różne warianty obróbki termicznej stali.....	101
Rysunek 41. Krzywe TG, DTA oraz temperaturowa w funkcji czasu dla próbki stali Crofer 22 APU.	102
Rysunek 42. Krzywa TG, DTA, DTG oraz temperaturowa w funkcji czasu dla próbki MC11 po procesie spiekania.	103
Rysunek 43. Krzywe TG, DTA, DTG oraz temperaturowa w funkcji czasu dla próbki MC11 przed procesem spiekania.	104
Rysunek 44. Dyfraktogramy spieczonego MC11 oraz proszku MC11 przed spiekaniem.	105
Rysunek 45. Dyfraktogramy dla spieczonego CMF oraz proszku CMF przed spiekaniem.	106
Rysunek 46. Dyfraktogramy proszków MC11 przed procesem spiekania, CP – niemodyfikowany, M2H – rozdrobniony 2 h, M4H – rozdrobniony 4 h, M18H – rozdrobniony 18 h.....	108
Rysunek 47. Dyfraktogram spieczonego MC11 po teście ASR 1000 h.	109
Rysunek 48. Zdjęcia SEM powierzchni warstw ochronnych z MC11 otrzymanych metodą EPD przed procesem spiekania, A – powiększenie 1000x,	

B – powiększenie 5000x, C – powiększenie 3000x, D – powiększenie 10000x.....	111
Rysunek 49. Zdjęcia SEM powierzchni próbek z MC11 w stanie surowym uformowanych metodą EPD, A, C – warstwy ochronne otrzymane z zawiesiny ultrasonifikowanej, B – warstwy ochronne otrzymane z zawiesiny nieultrasonifikowanej.	112
Rysunek 50. Próbki z powłoką ochronną MC11 po procesie spiekania, A – frakcja niemodyfikowana, B – frakcja M18H.....	114
Rysunek 51. Zdjęcia SEM powierzchni warstw ochronnych otrzymanych z nierozdrobnionego proszku MC11: A – powierzchnia próbek przed procesem spiekania, B – powierzchnia spieczonych próbek.	115
Rysunek 52. Zdjęcia SEM powierzchni spieczonych próbek MC11, A – frakcja niemodyfikowana: B – frakcja M2H, C – frakcja M4H, D – frakcja M18H.	117
Rysunek 53. Zdjęcia SEM, powierzchni spieczonej próbki, materiał MC11 rozdrobniony 18 h. A – powiększenie 250x, B – powiększenie 5000x.	119
Rysunek 54. Zdjęcie SEM powierzchni spieczonej próbki, materiał CMF rozdrobniony 18 h.....	120
Rysunek 55. Zdjęcia SEM, materiał MC11: A – MX1:1 przed spiekaniem, B – MX1:1 powłoka spieczona, C – MX1:2 przed spiekaniem, D – MX1:2 powłoka spieczona.....	122
Rysunek 56. Zdjęcie SEM przekroju poprzecznego spieczonej próbki, materiał MC11 niemodyfikowany.	123
Rysunek 57. Zdjęcia SEM przekrojów poprzecznych spieczonych próbek, materiał MC11, A – M2H , B – MX1:2, C – M4H, D – MX1:1.	125
Rysunek 58. Punktowa analiza EDS wykonana na przekroju spieczonej próbki, materiał MC11, podłoże Crofer 22 APU, 1 – warstwa ochronna, 2 – obszar na styku warstwy ochronnej i pokrywanego podłoża, 3 – stalowe podłoże.....	126
Rysunek 59. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał MC11 niemodyfikowany, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.	127
Rysunek 60. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał M2H, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru,	

B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.....	128
Rysunek 61. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał M4H, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.....	129
Rysunek 62. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał MX1:1, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.....	130
Rysunek 63. Analiza EDS przekroju próbki przedstawiająca mapę rozmieszczenia pierwiastków, materiał MX1:2, A – zdjęcie SEM analizowanego obszaru, B – rozmieszczenie Cr, C – rozmieszczenie Mn, D – rozmieszczenie Fe, E – rozmieszczenie Co.....	131
Rysunek 64. Zdjęcia z analizy FIB/SEM przekroju poprzecznego spieczonych próbek, materiał MC11, A – niemodyfikowany CP, B – frakcja M2H, C – frakcja M4H.	133
Rysunek 65. Zdjęcia z analizy FIB/SEM przekroju poprzecznego spieczonych próbek, materiał MC11, A – MX1:1, B – MX1:2.....	134
Rysunek 66. Zdjęcie SEM przekroju poprzecznego pakietu próbek z warstwami ochronnymi po teście ASR 1000 h z widoczną warstwą kontaktową.	135
Rysunek 67. Analiza EDS próbki po teście ASR 1000h, powłoka ochronna otrzymana z materiału CMF, podłoże stalowe Crofer 22 APU.....	136
Rysunek 68. Analiza EDS próbki po teście ASR 1000 h, powłoka ochronna otrzymana z materiału MC11 niemodyfikowanego, podłoże stalowe Crofer 22 APU.	138
Rysunek 69. Analiza EDS próbki po teście ASR 1000 h, powłoka ochronna otrzymana z kompozycji proszków MX1:2, podłoże stalowe Crofer 22 APU.....	139
Rysunek 70. Porównanie liniowej analizy EDS, stref tworzenia warstwy oksydacyjnej dla próbek otrzymanych z niemodyfikowanego materiału MC11 oraz kompozycji proszków MX1:2.....	140
Rysunek 71. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od temperatury w krótkoterminowych testach ASR próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11, proszku mielonego przez 2 h (M2H), 4 h (M4H) oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1 (na wykresie	

przedstawiono średnie wyniki 2 próbek otrzymywanych w trakcie 1 pomiaru).	142
Rysunek 72. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od temperatury w krótkoterminowych testach ASR próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11, proszku mielonego przez 2 h (M2H), 4 h (M4H) oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1.	143
Rysunek 73. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od czasu w testach ASR trwających 1000 h próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 (CP) oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1, P1 – próbka górna, P2 – próbka dolna.	144
Rysunek 74. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od czasu w testach ASR trwających 1000 h próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 oraz niemodyfikowanego proszku CMF, P1 – próbka górna, P2 – próbka dolna.	145
Rysunek 75. Zależność powierzchniowej oporności właściwej (ASR) od czasu w testach ASR trwających 1000 h próbek otrzymanych z niemodyfikowanego proszku MC11 (CP), niemodyfikowanego proszku CMF oraz mieszaniny proszków MX1:2 oraz MX1:1, P1 – próbka górna, P2 – próbka dolna.	146
Rysunek 76. Zdjęcia SEM powierzchni spieczonych powłok ochronnych otrzymanych z niemodyfikowanego materiału MC11, formowanych z użyciem metod: A,C – roll-painting; B,D – EPD.	149
Rysunek 77. Analiza EDS powierzchni próbki pokrytej niemodyfikowanym proszkiem MC11 w miejscu nieciągłości powłoki otrzymanej metodą roll-painting: A – zdjęcie SEM powierzchni, B – sumaryczne rozmieszczenie pierwiastków, C – rozmieszczenie Co, D – rozmieszczenie Cr, E – rozmieszczenie Fe, F – rozmieszczenie Mn.	150
Rysunek 78. Elementy stalowe pokryte powłoką ochronną z MC11 o powierzchni naniesionej powłoki od ~6 cm ² do ~50 cm ² .	151
Rysunek 79. Zdjęcia przedstawiające element stalowy pokryty selektywnie powłoką ochronną z wykorzystaniem metody EPD, powierzchnia naniesionej powłoki ~25 cm ² .	152
Rysunek 80. Wycinek pofalowanej powierzchni interkonektora, A – interkonektor pokryty warstwą ochronną z MC11 z wykorzystaniem metody EPD, B – interkonektor niepokryty warstwą ochronną.	153
Rysunek 81. Krzywa prądowo-napięciowa dla 7-ogniowego stosu SOC.	154

Spis tabel

Tabela 1. Klasyfikacja ogniw paliwowych [55].....	27
Tabela 2. Skład stali żaroodpornych, używanych do budowy stosów SOC.	33
Tabela 3. Zestawienie oporności właściwej warstw ochronnych oraz stali żaroodpornej Crofer 22 APU oraz porowatości warstw ochronnych otrzymanych przez różne grupy badawcze.	40
Tabela 4. Wartości przewodności elektrycznej (σ) wybranych związków o strukturze spinelu [134][135][89].	42
Tabela 5. Wartości rozszerzalności termicznej (α) wybranych związków o strukturze spinelu [136][137][89].	43
Tabela 6. Zestawienie wartości stałej dielektrycznej oraz lepkości wybranych rozpuszczalników.	51
Tabela 7. Wartości prężności par dla wybranych rozpuszczalników organicznych (dane firmy Roth).	67
Tabela 8. Podstawowe parametry procesu EPD oraz zakresy, dla których prowadzono doświadczenia.	74
Tabela 9. Wyniki gęstości proszków niemodyfikowanych oraz rozdrobnionych 2 h, 4 h oraz 18 h.	83
Tabela 10. Wyniki wielkości cząstek proszku MC11, dla frakcji nierozdrobnionej oraz rozdrobnionej w czasie 2 h, 4 h oraz 18 h, oszacowanych na podstawie zdjęć SEM, pomiarów powierzchni właściwej proszków oraz pomiarów DLS.....	85
Tabela 11. Zestawienie porowatości otrzymanych powłok o różnej wielkości oraz rozkładzie wielkości cząstek (porowatość wyznaczona z wykorzystaniem programu ImageJ).....	90
Tabela 12. Wartości potencjału zeta oraz pH zawiesin proszków ceramicznych w etanolu z dodatkiem jodu.	93
Tabela 13. Wartości potencjału zeta oraz pH zawiesin proszków ceramicznych w etanolu oraz izopropanolu z dodatkiem KD2 oraz jodu.....	94
Tabela 14. Podsumowanie przebiegu procesu EPD z wykorzystaniem proszku MC11 oraz różnych rozpuszczalników, prowadzonego przy napięciu 120 V.	95
Tabela 15. Wartości lepkości zawiesin w 2 wariantach: bez dodatku polielektrolitu oraz z 3% _{wag.} dodatkiem polielektrolitu; podano wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s ⁻¹	97

Tabela 16. Wartości lepkości zawiesin w różnych stosunkach objętościowych terpineolu oraz izopropanolu, zawiesina z MC11 w ilości 10 g/L oraz z 3% _{wag.} dodatkiem polielektrolitu KD2, wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s ⁻¹	97
Tabela 17. Wartości lepkości zawiesin w różnych stosunkach objętościowych terpineolu oraz etanolu, zawiesina z MC11 w ilości 10 g/L oraz z 3% _{wag.} dodatkiem polielektrolitu KD2, wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s ⁻¹	98
Tabela 18. Wartości lepkości zawiesin w różnych stosunkach objętościowych izopropanolu oraz etanolu, zawiesina z MC11 w ilości 10 g/L oraz z 3% _{wag.} dodatkiem polielektrolitu KD2, wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s ⁻¹	98
Tabela 19. Napięcia dla poszczególnych ogniw stosu w 3 wariantach obciążenia prądowego.	155

Bibliografia

- [1] BP, BP Statistical Review of World Energy 2022,(71st edition), London BP Stat. Rev. World Energy. (2022) 1–60. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>, (10.02.2023).
- [2] M. Henke, J. Kallo, K.A. Friedrich, W.G. Bessler, Influence of Pressurisation on SOFC Performance and Durability: A Theoretical Study, (2011). <https://doi.org/10.1002/fuce.201000098>.
- [3] J. Malzbender, R.W. Steinbrech, L. Singheiser, A review of advanced techniques for characterising SOFC behaviour, (2009). <https://doi.org/10.1002/fuce.200800110>.
- [4] L. Barelli, G. Bidini, G. Cinti, A. Ottaviano, Study of SOFC-SOE transition on a RSOFC stack, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 26037–26047. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.159>.
- [5] M. Cimenti, J.M. Hill, Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: Challenges for the selection of alternative anodes, Energies. 2 (2009) 377–410. <https://doi.org/10.3390/en20200377>.
- [6] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck, R. Weiß, Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3642–3647. <https://doi.org/10.1149/1.1837264>.
- [7] P. Piccardo, R. Spotorno, C. Geipel, Investigation of a Metallic Interconnect Extracted from an SOFC Stack after 40,000 h of Operation, Energies, (2022).
- [8] Q. Fang, L. Blum, N.H. Menzler, Performance and Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Stack, 162 (2015) 907–912. <https://doi.org/10.1149/2.0941508jes>.
- [9] L. Ajdys, A. Zurawska, M. Kosiorek, Y. Naumovich, M. Zybert, P. Wieceńska, M. Chen, Improving functional properties of protective coatings obtained by electrophoretic deposition on steel interconnects for solid oxide cells by tuning particle size distribution, Ceram. Int. (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.074>.
- [10] Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030, Ministerstwo Aktywów Państwowych, (2019).

- [11] Doktorat wdrożeniowy, Program Doktorat wdrożeniowy, MEiN. (2023) <https://www.gov.pl/web/edukacja-i-nauka/informacje>, (10.02.2023).
- [12] Q. Hassan, A.M. Abdulateef, S.A. Hafeedh, A. Al-samari, J. Abdulateef, A.Z. Sameen, H.M. Salman, A.K. Al-Jiboory, S. Wieteska, M. Jaszczur, Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 48 (2023) 17383–17408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.175>.
- [13] M.K. Singla, P. Nijhawan, A.S. Oberoi, Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 15607–15626. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8>.
- [14] J.M. Thomas, P.P. Edwards, P.J. Dobson, G.P. Owen, Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells, *J. Energy Chem.* 51 (2020) 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.087>.
- [15] A.M. Oliveira, R.R. Beswick, Y. Yan, A green hydrogen economy for a renewable energy society, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 33 (2021) 100701. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100701>.
- [16] A.S. Mehr, A. Lanzini, M. Santarelli, M.A. Rosen, Polygeneration systems based on high temperature fuel cell (MCFC and SOFC) technology: System design, fuel types, modeling and analysis approaches, *Energy*. 228 (2021) 120613. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120613>.
- [17] M. Wappler, D. Unguder, X. Lu, H. Ohlmeyer, H. Teschke, W. Lueke, Building the green hydrogen market – Current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 33551–33570. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.253>.
- [18] A.N. Antzaras, A.A. Lemonidou, Recent advances on materials and processes for intensified production of blue hydrogen, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 155 (2022) 111917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111917>.
- [19] T.I. Korányi, M. Németh, A. Beck, A. Horváth, Recent Advances in Methane Pyrolysis: Turquoise Hydrogen with Solid Carbon Production, *Energies*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15176342>.

- [20] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [21] M.M. Mohideen, B. Subramanian, J. Sun, J. Ge, H. Guo, A.V. Radhamani, S. Ramakrishna, Y. Liu, Techno-economic analysis of different shades of renewable and non-renewable energy-based hydrogen for fuel cell electric vehicles, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 174 (2023) 113153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113153>.
- [22] A. Ajanovic, M. Sayer, R. Haas, ScienceDirect The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 24136–24154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>.
- [23] G. Kakoulaki, I. Kougias, N. Taylor, F. Dolci, J. Moya, A. Jäger-Waldau, Green hydrogen in Europe – A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables, *Energy Convers. Manag.* 228 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113649>.
- [24] T. Terlouw, C. Bauer, R. McKenna, M. Mazzotti, Large-scale hydrogen production via water electrolysis: a techno-economic and environmental assessment, *Energy Environ. Sci.* 15 (2022) 3583–3602. <https://doi.org/10.1039/d2ee01023b>.
- [25] H. Kojima, K. Nagasawa, N. Todoroki, Y. Ito, T. Matsui, R. Nakajima, Influence of renewable energy power fluctuations on water electrolysis for green hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 48 (2023) 4572–4593. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.018>.
- [26] M. Benghanem, A. Mellit, H. Almohamadi, S. Haddad, N. Chettibi, A.M. Alanazi, D. Dasalla, A. Alzahrani, Hydrogen Production Methods Based on Solar and Wind Energy: A Review, *Energies*. 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16020757>.
- [27] H. Zhang, Z. Zhan, X. Liu, Electrophoretic deposition of (Mn,Co)₃O₄ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects, *J. Power Sources*. 196 (2011) 8041–8047. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.053>.
- [28] J. Magyari, K. Hegedüs, B. Sinóros-Szabó, Integration Opportunities of Power-to-Gas and Internet-of-Things Technical Advancements: A Systematic Literature Review, *Energies*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15196999>.

- [29] IET Renewable Power Gen - 2022 - Chen - Optimal control strategy for solid oxide fuel cell-based hybrid energy system using.pdf, (n.d.).
- [30] B. Wang, T. Li, F. Gong, M.H.D. Othman, R. Xiao, Ammonia as a green energy carrier: Electrochemical synthesis and direct ammonia fuel cell - a comprehensive review, *Fuel Process. Technol.* 235 (2022) 107380. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107380>.
- [31] T. Strohbach, F. Mittmann, C. Walter, D. Schimanke, C. Geipel, D.- Dresden, Figure 1. Picture of 35 kW module . This module was tested at sunfire for 1000 h with H₂ / N₂ (Figure 2). No power degradation was observed . Some of the key features are ;, 68 (2015) 125–129.
- [32] A. Abdon, X. Zhang, D. Parra, M.K. Patel, C. Bauer, J. Worlitschek, Techno-economic and environmental assessment of stationary electricity storage technologies for different time scales, *Energy*. 139 (2017) 1173–1187. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.097>.
- [33] <https://www.wnp.pl/energetyka/w-elblagu-ruszy-la-innowacyjna-instalacja-wodorowa-pierwsza-taka-na-swiecie,710169.html>, (14.02.2023).
- [34] <https://swiatoze.pl/pierwsza-taka-instalacja-na-swiecie-w-elblaskiej-elektrocieplowni-bedzie-produkowany-zielony-wodor/>, (10.02.2023).
- [35] <https://www.orlen.pl/pl/dla-biznesu/przetargi-i-dostawy/przetargi/dotacje/Projekt-VETNI/Projekt-badawczo-rozwojowy-VETNI>.
- [36] L.A. Jolaoso, J. Asadi, C. Duan, P. Kazempoor, A novel green hydrogen production using water-energy nexus framework, *Energy Convers. Manag.* 276 (2023) 116344. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116344>.
- [37] U.M. Damo, M.L. Ferrari, A. Turan, A.F. Massardo, Solid oxide fuel cell hybrid system : A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Energy*. 168 (2019) 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.091>.
- [38] M. Genovese, A. Schlu, E. Scionti, F. Piraino, O. Corigliano, P. Fragiaco, ScienceDirect Power-to-hydrogen and hydrogen-to-X energy systems for the industry of the future in Europe, 8 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.194>.
- [39] MultiPLHY Multimegawatt high-temperature electrolyser to generate green hydrogen for production of high-quality biofuels, (2023). <https://multiplhy-project.eu/>.

- [40] Załącznik do komunikatu komisji do parlamentu europejskiego, rady europejskiej, rady europejskiego komitetu ekonomiczno - społecznego i komitetu regionów, Europejski Zielony Ład, (2019).
- [41] N.Q. Minh, Y.S. Meng, Future energy, fuel cells, and solid-oxide fuel-cell technology, 44 (2019) 682–683. <https://doi.org/https://doi.org/10.1557/mrs.2019.209>.
- [42] M. Taljegard, S. Oberg, V. Walter, G. Lisa, M. Odenberger, Low-cost hydrogen in the future European electricity system – Enabled by flexibility in time and space, 330 (2023).
- [43] K.J. i In., Analiza potencjału technologii wodorowych w Polsce do roku 2030 z perspektywą do 2040 roku, (2021).
- [44] Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Serwis Rzeczypospolitej Polskiej, (2021). <https://www.gov.pl/web/klimat/polska-strategia-wodorowa-do-roku-2030>, (10.02.2023).
- [45] <https://swiatoze.pl/w-polsce-powstanie-centralna-dolina-wodorowa/>, (10.02.2023).
- [46] <https://www.nesobus.pl/#/technologia>, (10.02.2023).
- [47] <https://hydrogenready.com/2023/09/13/pierwsza-ogolnodostepna-stacja-tankowania-wodoru-hrs-otwarta-dla-kierowcow/> (10.02.2023).
- [48] https://pl.linkedin.com/posts/pgnig-sa_gazziemny-gaz-wodór-activity-7035898387342188544-UDzm, (10.02.2023).
- [49] <https://ien.com.pl/centrum-technologii-wodorowych-cth2/informacja-ogolna>, (10.02.2023).
- [50] Schoenbein, XLVIII. Further experiments on the current electricity excited by chemical tendencies, independent of ordinary chemical action, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 12 (1838) 311–317. <https://doi.org/10.1080/14786443808649452>.
- [51] W.R. Grove, XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 14 (1839) 127–130. <https://doi.org/10.1080/14786443908649684>.
- [52] L. Chen, Y. Chen, W. Tao, Schroeder ' s paradox in proton exchange membrane fuel cells: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 173 (2023) 113050.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113050>.

- [53] D. Herbstritt, E. Ivers-tiffe, Materials and technologies for SOFC-components, 21 (2001) 1805–1811.
- [54] A. Sharma, A. Shukla, L. Aye, Low Carbon Energy Supply, Green Energy and Technology (2018). ISBN 978-981-10-7325-0
- [55] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, Chapter 1: Introduction, Fuel Cell Fundam. (2016) 1–24. <https://doi.org/10.1002/9781119191766.ch1>.
- [56] L. Blum, W.A. Meulenber, H. Nabielek, R. Steinberger-, Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark, Int. J. Appl. Ceram. Technol., (2005) 482–492. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x>
- [57] S. Zarabi, M. Imran, P.D. Lund, A review on solid oxide fuel cell durability : Latest progress , mechanisms , and study tools, Renew. Sustain. Energy Rev. 161 (2022) 112339. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112339>.
- [58] H. He, X. Huang, L. Chen, Sr-doped LaInO 3 and its possible application in a single layer SOFC, 130 (2000) 183–193. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00666-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00666-4)
- [59] P. Zhang, Z. Yang, Y. Jin, C. Liu, Z. Lei, ScienceDirect Progress report on the catalyst layers for hydrocarbon-fueled SOFCs, Int. J. Hydrogen Energy. 46 (2021) 39369–39386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.198>.
- [60] H. Ahmad, M. Zubair, Y. Manikrao, S. Qamar, A. Hussain, M. Taqi, R. Song, M. Saleem, Applied Catalysis B : Environmental A heuristic approach to boost the performance and Cr poisoning tolerance of solid oxide fuel cell cathode by robust multi-doped ceria coating, Appl. Catal. B Environ. 323 (2023) 122178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122178>.
- [61] Y. Mizutani, Development of high-performance electrolyte in SOFC, SOLID STATE IONICS 72 (1994) 271–275.
- [62] P. Vinchi, M. Khandla, K. Chaudhary, R. Pati, Recent advances on electrolyte materials for SOFC : A review, Inorg. Chem. Commun. 152 (2023) 110724. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110724>.
- [63] T. Lan, K. Kobayashi, T. Honda, Y. Iimura, K. Kato, Preparation and evaluation of

- doped ceria interlayer on supported stabilized zirconia electrolyte SOFCs by wet ceramic processes, 174 (2004) 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.017>.
- [64] H. Su, Y.H. Hu, Progress in low-temperature solid oxide fuel cells with hydrocarbon fuels, *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 126235. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126235>.
- [65] J.H. Yu, G.W. Park, S. Lee, S.K. Woo, Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni – YSZ cermet for SOFC anode, 163 (2007) 926–932. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.017>.
- [66] C. Wang, M. Lee, T. Huang, Y. Chang, W. Kao, T. Lin, Electrochemistry Communications Breeding phenomenon of nickel in anode of solid oxide fuel cell via electrochemical reaction, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1381–1384. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.05.011>.
- [67] F. Tietz, A. Mai, D. Stöver, From powder properties to fuel cell performance – A holistic approach for SOFC cathode development, 179 (2008) 1509–1515. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.037>.
- [68] S. Korea, Rational SOFC material design : Solid oxide fuel cells (SOFCs) offer great prospects for the most efficient, *Mater. Today.* 14 (2011) 534–546. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70279-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70279-6).
- [69] S.D. Priya, A.I. Selvakumar, A.S. Nesaraj, Overview on ceramic and nanostructured materials for solid oxide fuel cells (Sofcs) working at different temperatures, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11 (2020) 99–116. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00612>.
- [70] M. Fallah Vostakola, B. Amini Horri, Progress in Material Development for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: A Review, (2021). <https://doi.org/10.3390/en14051280>.
- [71] G. Meng, C. Jiang, J. Ma, Q. Ma, X. Liu, Comparative study on the performance of a SDC-based SOFC fueled by ammonia and hydrogen, *J. Power Sources.* 173 (2007) 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.002>.
- [72] B.S. Prakash, S.S. Kumar, S.T. Aruna, Properties and development of Ni / YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36 (2014) 149–179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.043>.

- [73] L. Barelli, G. Bidini, G. Cinti, A. Ottaviano, ScienceDirect Study of SOFC-SOE transition on a RSOFC stack, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 26037–26047. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.159>.
- [74] Instytut Energetyki informacje ogólne, (2023) [https://www.ien.com.pl/informacja-ogolna-2424,\(10.02.2023\)](https://www.ien.com.pl/informacja-ogolna-2424,(10.02.2023)).
- [75] N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology — features and applications, 174 (2004) 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.042>.
- [76] T. Won, J. Lak, T. Seop, S. Tack, Performance characteristics of a MW-class SOFC / GT hybrid system based on a commercially available gas turbine, 158 (2006) 361–367. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.031>.
- [77] E.C.S. Transactions, T.E. Society, The Components of a Rolls-Royce 1 MW SOFC System G., 7 (2007) 105–111. <https://doi.org/10.1149/1.2729079>.
- [78] X. Zhang, S.H. Chan, G. Li, H.K. Ho, J. Li, Z. Feng, A review of integration strategies for solid oxide fuel cells, 195 (2010) 685–702. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.07.045>.
- [79] M. Frank, R. Deja, R. Peters, L. Blum, D. Stolten, Bypassing renewable variability with a reversible solid oxide cell plant, *Appl. Energy*. 217 (2018) 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.115>.
- [80] T.L. Cable, S.W. Sofie, A symmetrical , planar SOFC design for NASA ’ s high specific power density requirements, 174 (2007) 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.110>.
- [81] [https://elcogen.com/\(10.02.2023\)](https://elcogen.com/(10.02.2023)).
- [82] V.A.C. Haanappel, V. Shemet, I.C. Vinke, S.M. Gross, T. Koppitz, N.H. Menzler, M. Zahid, W.J. Quadackers, Evaluation of the suitability of various glass sealant - Alloy combinations under SOFC stack conditions, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1583–1592. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0657-0>.
- [83] D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, I.G. Polyakova, A. V. Kuzmin, Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres, *Ceram. Int.* 47 (2021) 8973–8979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.019>.

- [84] M. Kosiorek, A. Żurawska, L. Ajdys, A. Kolasa, Y. Naumovich, P. Wiecińska, A. Yaremchenko, J. Kupecki, Glass–Zirconia Composites as Seals for Solid Oxide Cells: Preparation, Properties, and Stability over Repeated Thermal Cycles, *Materials* (Basel). 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16041634>.
- [85] Z. Zeng, Y. Qian, Y. Zhang, C. Hao, D. Dan, W. Zhuge, A review of heat transfer and thermal management methods for temperature gradient reduction in solid oxide fuel cell (SOFC) stacks, *Appl. Energy*. 280 (2020) 115899. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115899>.
- [86] M. Stygar, K. Matsuda, S. Lee, T. Brylewski, Corrosion Behavior of Crofer 22APU for Metallic Interconnects in Single and Dual Atmosphere Exposures at 1073 K, *Acta Phys. Pol. A*. 131 (2017) 1394–1398. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.1394>.
- [87] L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N.H. Menzler, R. Peters, SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1199–F1205. <https://doi.org/10.1149/2.0491510jes>.
- [88] M.J. Reddy, T.E. Chausson, J.E. Svensson, J. Froitzheim, 11–23% Cr steels for solid oxide fuel cell interconnect applications at 800 °C – How the coating determines oxidation kinetics, *Int. J. Hydrogen Energy*. 48 (2023) 12893–12904. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.326>.
- [89] A. Petric, H. Ling, Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1515–1520. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01522.x>.
- [90] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Influence of oxide scale thickness on electrical conductivity of coated AISI 430 steel for use as interconnect in solid oxide fuel cells, (2012) 615–624. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0664-5>.
- [91] M.J. Reddy, A. Visibile, J. Svensson, J. Froitzheim, ScienceDirect Investigation of coated FeCr steels for application as solid oxide fuel cell interconnects under dual-atmosphere conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 48 (2023) 14406–14417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.278>.
- [92] M.J. Reddy, J. Svensson, J. Froitzheim, Evaluating candidate materials for balance of plant components in SOFC : Oxidation and Cr evaporation properties, *Corros. Sci.* 190

- (2021) 109671. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109671>.
- [93] B. Talic, V. Venkatachalam, P.V. Hendriksen, R. Kiebach, Comparison of MnCo₂O₄ coated Crofer 22 H, 441, 430 as interconnects for intermediate-temperature solid oxide fuel cell stacks, *J. Alloys Compd.* 821 (2020) 153229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153229>.
- [94] B. Timurkutluk, S. Toros, S. Onbilgin, H.G. Korkmaz, Determination of formability characteristics of Crofer 22 APU sheets as interconnector for solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 14638–14647. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.243>.
- [95] B. Kyu, Y. Seok, I. Jung, H. Nam, K. Yi, D. Kim, Role of the alloy grain boundaries in the high-temperature oxidation and Cr volatilization of 22 wt % Cr ferritic stainless steel for SOFC applications, *Corros. Sci.* 213 (2023) 110940. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110940>.
- [96] Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson, Anomalous Corrosion Behavior of Stainless Steels under SOFC Interconnect Exposure Conditions, (2003) 35–37. <https://doi.org/10.1149/1.1603012>.
- [97] M. Stygar, J. Dąbrowa, P. Dziembaj, T. Brylewski, Influence of Gaseous Media Flow in the Dual Ar-H₂-H₂O/air Atmosphere Setup on the Scale Growth Kinetics of Crofer 22APU Ferritic Stainless Steel, *J. Mater. Eng. Perform.* 26 (2017) 540–546. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2490-9>.
- [98] M.J. Garcia-Vargas, L. Lelait, V. Kolarik, H. Fietzek, M.D.M. Juez-Lorenzo, Oxidation of potential SOFC interconnect materials, Crofer 22 APU and Avesta 353 MA, in dry and humid air studied in situ by X-ray diffraction, *Mater. High Temp.* 22 (2005) 245–251. <https://doi.org/10.1179/mht.2005.028>.
- [99] T. Roy, L. Latu-Romain, I. Guillotte, B. Latouche, Y. Wouters, Modeling of Trilayered Oxide Thermally Grown on 441 Ferritic Stainless Steel at 900 °C in Synthetic Air, *Oxid. Met.* 96 (2021) 31–41. <https://doi.org/10.1007/s11085-021-10041-y>.
- [100] Y. Hu, S. Yao, C. Li, C. Li, S. Zhang, ScienceDirect Influence of pre-reduction on microstructure homogeneity and electrical properties of APS Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ coatings for SOFC interconnects, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 27241–27253. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.073>.

- [101] P. Gannon, R. Amendola, High-temperature, dual-atmosphere corrosion of solid-oxide fuel cell interconnects, *Jom.* 64 (2012) 1470–1476. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0473-3>.
- [102] S. Thomas, G. Sundararajan, P.D. White, N. Birbilis, The effect of absorbed hydrogen on the corrosion of steels ; Review , Discussion and Implications, *J. Corros. Sci. Eng.* (2017), <https://doi.org/10.5006/2242>.
- [103] W. Li, R. Cao, L. Xu, L. Qiao, The role of hydrogen in the corrosion and cracking of steels - a review, *Corros. Commun.* 4 (2022) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.10.005>.
- [104] O. Sobol, G. Nolze, R. Saliwan-Neumann, D. Eliezer, T. Boellinghaus, W.E.S. Unger, Novel approach to image hydrogen distribution and related phase transformation in duplex stainless steels at the sub-micron scale, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 25114–25120. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.016>.
- [105] W.A.S. A. Głowacka, Effect of hydrogen charging on the microstructure evolution of duplex stainless steel, 81 (2003) 496–499. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00054-3).
- [106] B. Surowska, Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Wydaw. Politech. Lub. (2002) 6–144.
- [107] L. Chen, C. Shi, X. Li, Z. Mi, C. Jiang, L. Qiao, A.A. Volinsky, Passivation of hydrogen damage using graphene coating on α -Fe₂O₃ films, *Carbon N. Y.* 130 (2018) 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.119>.
- [108] Z. Mi, L. Chen, C. Shi, L. Gao, D. Wang, X. Li, H. Liu, L. Qiao, Prevent hydrogen damage in α -Cr₂O₃/α-Fe₂O₃ (0 0 0 1) interface, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.272>.
- [109] L. Blum, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N.H. Menzler, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Achieves 70 000 Hours of Continuous Operation, *Energy Technol.* 4 (2016) 939–942. <https://doi.org/10.1002/ente.201600114>.
- [110] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 6 (2002) 433–455. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(02\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(02)00014-X)

- [111] B. Talic, S. Molin, P.V. Hendriksen, H.L. Lein, Effect of pre-oxidation on the oxidation resistance of Crofer 22 APU, *Corros. Sci.* 138 (2018) 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.016>.
- [112] W.J.Q. S.M.Groß-Barsnick, Q.Fang, P.Batfalsky, L.Niewolak, L.Blum, Post-test Characterization of Metallic Materials and Adjacent Components in an SOFC, *Fuel Cells*. (2018), <https://doi.org/10.1002/fuce.201800050>.
- [113] K. Schiemann, V. Vibhu, S. Yildiz, I.C. Vinke, R.-A. Eichel, L.G.J. de Haart, Chrome Poisoning of Non-Manganiferous Cathode Materials in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), *ECS Meet. Abstr.* MA2017-03 (2017) 222–222. <https://doi.org/10.1149/ma2017-03/1/222>.
- [114] A.G. Sabato, E. Zanchi, S. Molin, G. Cempura, H. Javed, K. Herbrig, C. Walter, R. Boccaccini, F. Smeacetto, Journal of the European Ceramic Society Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU by electrophoretic deposition : Up scaling , performance in SOFC stack at 850 ° C and compositional modifications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 4496–4504. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.030>.
- [115] N.H. Menzler, D. Sebold, Y. Jung, S. Zischke, Post-test characterization of a solid oxide fuel cell after more than 10 years of stack testing, *J. Power Sources*. 478 (2020) 228770. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228770>.
- [116] M. Bobruk, S. Molin, M. Chen, T. Brylewski, P. V. Hendriksen, Sintering of MnCo₂O₄ coatings prepared by electrophoretic deposition, *Mater. Lett.* 213 (2018) 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.046>.
- [117] K.H. Tan, H.A. Rahman, H. Taib, Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 30591–30605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.155>.
- [118] Z. Shen, J. Rong, X. Yu, Mn_xCo_{3-x}O₄ spinel coatings: Controlled synthesis and high temperature oxidation resistance behavior, *Ceram. Int.* 46 (2020) 5821–5827. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.032>.
- [119] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen, A review of recent progress in coatings , surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects, 195 (2010) 1529–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.069>.

- [120] Z. Sun, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu, Surface & Coatings Technology Crofer 22 APU substrates for solid oxide fuel cell applications, *Surf. Coat. Technol.* 323 (2017) 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.028>.
- [121] T. Franco, M. Brandner, M. Rüttinger, G. Kunschert, A. Venskutonis, Recent Development Aspects of Metal Supported Thin-Film SOFC T., *Trans. E C S Soc. Electrochem.* 25 (2009) 681–688. <https://doi.org/10.1149/1.3205582>.
- [122] S. Molin, P. Jasinski, L. Mikkelsen, W. Zhang, M. Chen, P. V. Hendriksen, Low temperature processed MnCo_2O_4 and $\text{MnCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ as effective protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects at 750 °C, *J. Power Sources.* 336 (2016) 408–418. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.011>.
- [123] F. Smeacetto, A. De Miranda, S. Cabanas Polo, S. Molin, D. Boccaccini, M. Salvo, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application, *J. Power Sources.* 280 (2015) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.120>.
- [124] T. Brylewski, S. Molin, M. Marczyński, Mazur, K. Domaradzki, O. Kryshnal, A. Gil, Influence of Gd deposition on the oxidation behavior and electrical properties of a layered system consisting of Crofer 22 APU and MnCo_2O_4 spinel, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 6775–6791. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.169>.
- [125] E. Zanchi, B. Talic, A.G. Sabato, S. Molin, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Electrophoretic co-deposition of Fe_2O_3 and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$: Processing and oxidation performance of Fe-doped Mn-Co coatings for solid oxide cell interconnects, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3768–3777. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.024>.
- [126] A.G. Sabato, S. Molin, H. Javed, E. Zanchi, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, In-situ Cu-doped MnCo -spinel coatings for solid oxide cell interconnects processed by electrophoretic deposition, *Ceram. Int.* 45 (2019) 19148–19157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.161>.
- [127] F.M. Yudong Li, Zhenyu Yuan, Spinel-Type Materials Used for Gas Sensing: A review, *MDPI sensors*, (2020). <https://doi.org/10.3390/s20185413>.
- [128] M. A. Hassan, O. B. Mamat a, Science Direct Review : Influence of alloy addition and

- spinel coatings on Cr-based metallic interconnects of solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 25191–25209. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.234>.
- [129] R. Wang, J. Wu, 5 - Structure and Basic Properties of Ternary Metal Oxides and Their Prospects for Application in Supercapacitors, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810464-4.00005-X>.
- [130] I. Aznam, J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, Journal of the European Ceramic Society Electrophoretic deposition of (Cu , Mn , Co) 3O_4 spinel coating on SUS430 ferritic stainless steel : Process and performance evaluation for solid oxide fuel cell interconnect applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.074>.
- [131] J. Ignaczak, Y. Naumovich, K. Górnicka, J. Jamroz, W. Wróbel, J. Karczewski, M. Chen, P. Jasiński, S. Molin, Preparation and characterisation of iron substituted $\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{1.3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ spinel oxides ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$), *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5920–5929. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.001>.
- [132] J. Puranen, J. Laakso, M. Honkanen, S. Heinonen, S. Lugowski, T.W. Coyle, O. Kesler, ScienceDirect High temperature oxidation tests for the high velocity solution precursor flame sprayed manganese e cobalt oxide spinel protective coatings on SOFC interconnector steel, 0 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.129>.
- [133] N. Tsurukawa, S. Prakash, A. Manhart, Social impacts of artisanal cobalt mining in Katanga , Democratic Republic of Congo, 49 (2011) 30–40.
- [134] X. Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.10.004>.
- [135] S. T. Kshirsagar, Electrical and crystallographic studies of the system $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Journal of the Physical Society of Japan* 27.5 (1969): 1164-1170.
- [136] G. Bayer, Thermal expansion of oxide compounds with spinel structure. *Thermochimica Acta* 3.6 (1972): 421-426.
- [137] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series, Vol. 13, Thermal Expansion -

Nonmetallic Solids, (1977). ADA129116.

- [138] B. Talic, A.C. Wulff, S. Molin, K.B. Andersen, P. Zielke, H.L. Frandsen, Investigation of electrophoretic deposition as a method for coating complex shaped steel parts in solid oxide cell stacks, *Surf. Coatings Technol.* 380 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125093>.
- [139] E.G. Kalinina, A.A. Efimov, A.P. Safronov, The influence of nanoparticle aggregation on formation of ZrO₂ electrolyte thin films by electrophoretic deposition, *Thin Solid Films.* 612 (2016) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.039>.
- [140] F. Zunino, K. Scrivener, Increasing the kaolinite content of raw clays using particle classification techniques for use as supplementary cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 244 (2020) 118335. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118335>.
- [141] R. Moreno, Journal of the European Ceramic Society Better ceramics through colloid chemistry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 559–587. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.014>.
- [142] A. Sova, D. Pervushin, I. Smurov, Development of multimaterial coatings by cold spray and gas detonation spraying, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 1108–1114. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.092>.
- [143] H.W. Nie, T.L. Wen, H.Y. Tu, Protection coatings for planar solid oxide fuel cell interconnect prepared by plasma spraying, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1531–1536. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00166-1).
- [144] A.R. Di Giampaolo, M. Medina, R. Reyes, M. Velez, Zinc phosphate interlayer for sol-gel-derived aluminosilicate coating on AISI-1010 carbon steel, *Surf. Coatings Technol.* 89 (1997) 31–37. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02911-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02911-8).
- [145] R. Guan, J. Duan, A. Yuan, Z. Wang, S. Yang, L. Han, B. Zhang, D. Li, B. Luo, Chemical vapor deposition of clean and pure MoS₂ crystals by the inhibition of MoO₃-x intermediates, *CrystEngComm.* 23 (2021) 146–152. <https://doi.org/10.1039/d0ce01354d>.
- [146] M. Bianco, P. Caliendo, S. Diethelm, S. Yang, A. Dellai, J. Van herle, R. Steinberger-Wilckens, In-situ experimental benchmarking of solid oxide fuel cell metal interconnect solutions, *J. Power Sources.* 461 (2020) 228163.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228163>.

- [147] P. Gannon, M. Deibert, P. White, R. Smith, H. Chen, W. Priyantha, J. Lucas, V. Gorokhovskiy, Advanced PVD protective coatings for SOFC interconnects, 33 (2008) 3991–4000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.009>.
- [148] A.A. Solovyev, A. V. Shipilova, I. V. Ionov, A.N. Kovalchuk, S. V. Rabotkin, V.O. Oskirko, Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC, J. Electron. Mater. 45 (2016) 3921–3928. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4462-0>.
- [149] J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 9219–9229. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.195>.
- [150] C. Felix, A. Yaroshchuk, S. Pasupathi, B.G. Pollet, M.P. Bondarenko, V.I. Kovalchuk, E.K. Zholkovskiy, Electrophoresis and stability of nano-colloids: History, theory and experimental examples, Adv. Colloid Interface Sci. 211 (2014) 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.06.005>.
- [151] D.R. Brown, F.W. Salt, The mechanism of electrophoretic deposition, J. Appl. Chem. 15 (2007) 40–48. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010150505>.
- [152] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
- [153] M. Ahmadi, H. Aghajani, Suspension characterization and electrophoretic deposition of Yttria-stabilized Zirconia nanoparticles on an iron-nickel based superalloy, Ceram. Int. 43 (2017) 7321–7328. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.035>.
- [154] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
- [155] A.R. Boccaccini, I. Zhitomirsky, A pplication of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing, 6 (2002) 251–260.
- [156] S. Hu, W. Li, W. Li, N. Zhang, H. Qi, H. Finklea, X. Liu, Journal of Colloid and Interface Science A study on the electrophoretic deposition of gadolinium doped ceria

- on polypyrrole coated yttrium stabilized zirconia, 555 (2019) 115–123.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.094>.
- [157] R. Moreno, EPD kinetics: A review, 30 (2010) 1069–1078.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.022>.
- [158] S.T. Aruna, K.S. Rajam, A study on the electrophoretic deposition of 8YSZ coating using mixture of acetone and ethanol solvents, 111 (2008) 131–136.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.035>.
- [159] F. Chen, M. Liu, Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 127–134.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00195-3).
- [160] I. Zhitomirsky, Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects, Adv. Colloid Interface Sci. 97 (2002) 279–317.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00068-9).
- [161] B.K. Chakrabarti, M. Gençten, G. Bree, A.H. Dao, D. Mandler, C.T.J. Low, Modern practices in electrophoretic deposition to manufacture energy storage electrodes, Int. J. Energy Res. 46 (2022) 13205–13250. <https://doi.org/10.1002/er.8103>.
- [162] Encyklopedia PWN, (2023) <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/zawiesina;400068>.
- [163] J.W. Halloran, Role of powder agglomerates in ceramic processing, Forming of Ceramics. Advances in Ceramics. vol. 9 (1984).
- [164] Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H. Kim, P.S. Nicholson, Electrophoretic deposition — mechanisms, myths and materials, Journal of Materials Science 39 (2004) 787–801. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012906.70457.df>
- [165] Potencjał zeta, PWN. (2023). <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/potencjal-elektrokinetyczny;3961025.html>.
- [166] H. Helmholtz, Pogg. Ann. LXXXIX, 211 (1853).
- [167] C.N. Lunardi, A.J. Gomes, F.S. Rocha, J. De Tommaso, G.S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential, Can. J. Chem. Eng. 99 (2021) 627–639. <https://doi.org/10.1002/cjce.23914>.

- [168] C. Duran, Y. Hotta, K. Watari, Covalently Connected Particles in Green Bodies Fabricated by Tape Casting, 282 (2007). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01333.x>.
- [169] G. Gouy, Comt. Rend. 149, 654, 1909, J. Phys. 4, 9, 457, (1910).
- [170] A. Chávez-valdez, A.R. Boccaccini, Electrochimica Acta Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods, Electrochim. Acta. 65 (2012) 70–89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.015>.
- [171] A. Serrano-Lotina, R. Portela, P. Baeza, V. Alcolea-Rodriguez, M. Villarroel, P. Ávila, Zeta potential as a tool for functional materials development, Catal. Today. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004>.
- [172] Y. Gu, D. Li, The ζ -potential of glass surface in contact with aqueous solutions, J. Colloid Interface Sci. 226 (2000) 328–339. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6827>.
- [173] Y. Solomentsev, S.A. Guelcher, M. Bevan, J.L. Anderson, Aggregation dynamics for two particles during electrophoretic deposition under steady fields, Langmuir. 16 (2000) 9208–9216. <https://doi.org/10.1021/la0005199>.
- [174] N. Abavi, T. Reza, R. Babak, R. Maziar, S. Yaghmaee, Effect of applying electric field on suspension stability during electrophoretic deposition of ceramic particles in nonaqueous media: a case study, J. Aust. Ceram. Soc. (2022) 735–745. <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00693-z>.
- [175] J.Y. Park, M.H. Jeong, W.J. Kim, Characterization of slurry infiltrated SiCf/SiC prepared by electrophoretic deposition, J. Nucl. Mater. 442 (2013) S390–S393. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.074>.
- [176] P.J. Sides, Electrohydrodynamic particle aggregation on an electrode driven by an alternating electric field normal to it, Langmuir. 17 (2001) 5791–5800. <https://doi.org/10.1021/la0105376>.
- [177] J. Cordelair, P. Greil, Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition, J. Mater. Sci. 39 (2004) 1017–1021. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012935.48724.7f>.
- [178] ImageJ. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>, 2021. (20.07.2021).

- [179] Z. Sun, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu, Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄ spinel coatings deposited by electrophoretic deposition on Crofer 22 APU substrates for solid oxide fuel cell applications, *Surf. Coatings Technol.* 323 (2017) 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.028>.
- [180] H. Abdoli, S. Molin, H. Farnoush, Effect of interconnect coating procedure on solid oxide fuel cell performance, *Materials Letters*, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126898>.
- [181] Z. Yang, G.G. Xia, X.H. Li, J.W. Stevenson, (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3648–3654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.048>.
- [182] https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_APU.pdf, (10.02.2023).
- [183] E.N. Naumovich, K. Zakharchuk, S. Obrębowski, A. Yaremchenko, (La,Sr)(Fe,Co)O₃-based cathode contact materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 29443–29453. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.122>.
- [184] E. Zanchi, S. Molin, A.G. Sabato, B. Talic, G. Cempura, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Iron doped manganese cobaltite spinel coatings produced by electrophoretic co-deposition on interconnects for solid oxide cells: Microstructural and electrical characterization, *J. Power Sources*. 455 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227910>.
- [185] M. Bianco, J. Tallgren, J.E. Hong, S. Yang, O. Himanen, J. Mikkola, J. Van herle, R. Steinberger-Wilckens, Ex-situ experimental benchmarking of solid oxide fuel cell metal interconnects, *J. Power Sources*. 437 (2019) 226900. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226900>.
- [186] C. Schneider, W. Rasband, K. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671–675, <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [187] N.J.J. DEKKER, A.H.H. JANSSEN, EP2338195A1 SOFC stack with corrugated separator plate, (2011).

- [188] Richard W. O'Brien, Lee R. White, Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2: Mol. Chem. Phys.* 74 (1978) 1607–1626, <https://doi.org/10.1039/F29787401607>.
- [189] S. Molin, M. Chen, P.V. Hendriksen, Oxidation study of coated Crofer 22 APU steel in dry oxygen, *J. Power Sources*. 251 (2014) 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.100>.
- [190] F. Tietz, F.J. Dias, D. Simwonis, D. Stöver, Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1023–1034. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00271-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00271-X).
- [191] E.G. Kalinina, D.S. Rusakova, E.Y. Pikalova, Electrophoretic deposition of coatings and bulk compacts using magnesium-doped aluminum oxide nanopowders, *Chim. Techno Acta*. 8 (2021) 6–11. <https://doi.org/10.15826/CHIMTECH.2021.8.2.06>.
- [192] A. Hauch, A. Ploner, S. Pylpko, J. Mougin, G. Cubizolles, Test and characterization of reversible solid oxide cells and stacks for innovative renewable energy storage, *Fuel Cell*. 21 (5) (2021) 467–476, <https://doi.org/10.1002/fuce.202100046>.