

ساخت و بررسی کاتد $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ در پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای میانی

فاطمه یداللهی فارسانی، مجید جعفری، الیاس شهبواری، حمیده شاکری‌پور و هادی سلامتی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

پست الکترونیکی: fatemehy91@gmail.com

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۲/۱۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۲/۲۳)

چکیده

هدف از این مطالعه بررسی ویژگی‌های ترکیب (LSFM) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ به عنوان کاتد پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای میانی است. ماده LSFM با استفاده از روش سل-ژل تهیه شد. خواص ساختاری، الکتریکی و الکتروشیمیایی آن با پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه‌گیری مقاومت ویژه به روش چهار میله‌ای دمای بالا (HTRM) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد. الگوهای XRD نشان داد که LSFM دارای ساختار رومبهدرال و گروه فضایی R-3c است و ترکیب LSFM دارای پایداری شیمیایی با الکترولیت زیرکونیای پایدار شده با ایتزیم (YSZ)، رسانندگی ویژه (Conductivity) نمونه با افزایش دما از دمای اتاق، افزایش یافت و بیشترین رسانندگی ویژه در دمای ۷۳۹ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد و مقدار آن برابر با $3/64 \text{ S.cm}^{-1}$ به دست آمد. مقادیر مقاومت ویژه سطحی (ASR) کاتد LSFM برای دماهای ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب ۱/۶۹، ۱/۰۱، ۰/۶۳، ۰/۵۲، $0.45 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ است.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، کاتد، رسانندگی ویژه الکتریکی، مقاومت ویژه سطحی

۱. مقدمه

پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) یک دستگاه الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت را به صورت مستقیم (بدون وابستگی به چرخه کارنو) به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. این نوع از پیل سوختی به دلیل بازدهی بالا، به عنوان یک منبع جدید انرژی برای نسل آینده، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱ و

۲]. دمای SOFC های تجاری کنونی در بازه دمای کاری ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است که به این پیل‌ها SOFC های دمای بالا (HT-SOFC) گفته می‌شود. با توجه به دمای کاری بسیار بالای آنها، می‌توان از گرمای تولید شده به صورت همزمان برای تولید الکتریسیته بیشتر، به وسیله توربین‌های بخار استفاده کرد که به نوبه خود باعث افزایش بازده SOFC ها می‌شود. اما HT-SOFC ها مشکلاتی همچون تخریب‌پذیری مکانیکی و

عملکردی در دراز مدت و هزینه‌های زیاد تولید و ساخت انبوه دارند. عمده این مشکلات ناشی از دمای کاری بالای آنهاست. به همین دلیل محققان به دنبال کاهش دمای کاری و دستیابی به پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای میانی (IT-SOFC) هستند. IT-SOFCها در محدوده دمای کاری ۶۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کنند. کاهش دمای کاری تا محدوده دمای میانی، باعث پیشرفت در استفاده از SOFCها در حمل و نقل، وسایل قابل حمل و کاربردهای نظامی می‌شود. همچنین کاهش دمای کاری قابلیت استفاده از مجموعه گسترده‌تری از مواد را فراهم می‌سازد و به طور کلی تخریب کمتر و افزایش عمر مفید پیل را به همراه دارد [۳-۶].

هر پیل سوختی اکسید جامد از سه قسمت اصلی کاتد، الکترولیت و آند تشکیل شده است. در این نوع پیل، سوخت (معمولاً هیدروژن) به طور متناوب به آند و اکسیدانت (اکسیژن موجود در هوا) به کاتد وارد می‌شود. با ورود هیدروژن به آند واکنش اکسایش هیدروژن رخ می‌دهد و هیدروژن به الکترون‌ها و پروتون‌ها تبدیل می‌شود. الکترون‌ها از آند عبور کرده و از طریق مدار خارجی به کاتد می‌روند و بدین گونه جریان الکتریکی تولید می‌شود. سپس الکترون‌ها در کاتد با مولکول‌های اکسیژن واکنش می‌دهند و باعث تجزیه مولکول‌های اکسیژن و تولید یون‌های اکسیژن می‌شوند. در واقع واکنش کاهش اکسیژن رخ می‌دهد. یون‌های اکسیژن از طریق الکترولیت به سمت آند حرکت کرده و در آنجا با پروتون‌ها واکنش داده و آب تولید می‌شود [۴، ۷ و ۸].

حداکثر ولتاژ تولیدی توسط هر پیل سوختی اکسید جامد در حضور اکسیدانت هوا حدود $V \frac{1}{2}$ است. هر یک از اجزاء SOFC دارای مقاومت داخلی در برابر جریان الکتریکی و جریان یونی است که اغلب به عنوان افت ولتاژ نام برده می‌شود و باعث کاهش ولتاژ SOFC می‌شود. به منظور به حداکثر رساندن خروجی توان که هدف نهایی هر دستگاه تولید کننده انرژی است، شناسایی علت‌های افت ولتاژ بسیار مهم است. بر اساس طبیعت مقاومت، افت ولتاژ به سه دسته قطبش اهمی،

قطبش غلظتی و قطبش فعالسازی طبقه‌بندی می‌شود. قطبش اهمی، افت ولتاژ به دلیل مقاومت اهمی عبور الکترون‌ها و یون‌های اکسیژن از الکترودها، جمع کننده‌های جریان، الکترولیت و سطح بین الکترودها و الکترولیت است. این قطبش به جنس مواد مورد استفاده، ضخامت و دما بستگی دارد. عامل اصلی در قطبش اهمی، مقاومت اهمی الکترولیت است. از راه‌های کاهش این مقاومت می‌توان به استفاده از الکترودهایی با رسانندگی الکتریکی بالا و استفاده از الکترولیت با ضخامت کم اشاره کرد. قطبش غلظتی، افت ولتاژ ناشی از نفوذ گازهای اکسیژن و هیدروژن در داخل الکترودها و بازگشت بخار آب تولید شده است که به دو سازوکار برهم‌کنش مولکول گازها با یکدیگر و برهم‌کنش مولکول‌ها با تخلخل‌های موجود در کاتد و آند مربوط می‌شود. از روش‌های کاهش این مقاومت می‌توان به استفاده از اکسیژن به جای هوا در سمت کاتد و هیدروژن خالص در سمت آند و همچنین استفاده از الکترودهایی با ساختار تخلخلی یکنواخت و مساحت سطحی داخلی بالا اشاره کرد. قطبش فعال‌سازی، افت ولتاژ ناشی از فرایندهای کاهش اکسیژن در کاتد است که شامل مراحل جذب و تجزیه مولکول‌های اکسیژن، تبدیل شدن به یون‌های اکسیژن O^{2-} ، انتقال بار و ورود یون‌های اکسیژن به الکترولیت و همچنین فرایندهای اکسایش هیدروژن که شامل جذب، یونیزه شدن هیدروژن، انتقال الکترون و تولید آب است. از راه‌های کاهش این افت ولتاژ می‌توان به افزایش دمای پیل و استفاده از اکسیژن خالص به جای هوا اشاره کرد. همچنین لازم به ذکر است که افت ولتاژ ناشی از قطبش فعال‌سازی در سمت کاتد بیشتر از آند است. به علت زیاد بودن افت ولتاژ ناشی از قطبش فعال‌سازی در سمت کاتد که مربوط به واکنش کاهش اکسیژن است، سهم اصلی از افت ولتاژ کل یک SOFC (به خصوص در دماهای پایین) توسط قطبش کاتد ایجاد می‌شود [۱، ۶ و ۹-۱۵].

به منظور بهبود خواص IT-SOFCها لازم است که عوامل محدودکننده عملکرد کاتدی و بهینه‌سازی مواد کاتدی را بهتر درک کنیم. یکی از این راه‌حل‌ها، به منظور کاهش قطبش کاتد

۱. Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell

ضعیفی را در دمای میانی از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل، به منظور افزایش رسانندگی یونی در جایگاه B در کنار Mn یک فلز ظرفیت چندگانه مانند Ni، Co و Fe آرایش می‌یابد [۱، ۳ و ۲۲]. یکی دیگر از مواد رایجی که به عنوان کاتد پیل سوختی به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) است [۵، ۲۳ و ۲۴]. در این ماده به ازای $x \leq 0.4$ گزارش شد ماده تک فاز است و همچنین به ازای $x = 0.2 - 0.4$ ماده بیشترین رسانندگی الکتریکی نسبت به دیگر مقادیر x را دارد و بیشترین میزان رسانندگی به ازای $x = 0.4$ مشاهده شد [۲۳ و ۲۴]. ضریب انبساط حرارتی کاتد و الکترولیت مورد استفاده باید با هم تا حد ممکن برابر باشند. برای مقادیر بالای Co، ضریب انبساط حرارتی بالاتر نسبت به الکترولیت در این مواد مشاهده شده و همچنین به ازای مقادیر بالا از Fe پایداری حرارتی در کنار الکترولیت گزارش شده است. در میان مقادیر جای‌نشانی شده مختلف از Fe و Co مشاهده شده است که $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ رسانندگی الکتریکی و یونی بالا، فعالیت کاتالیزوری خوب و پایداری در دمای عملیاتی دارد [۱۸]. با این حال وجود Co در این مواد مشکلاتی شامل گران بودن و سرطان‌زا بودن دارد [۲۵]. به همین دلیل محققان به دنبال یافتن مواد کاتدی جدید هستند. در جدول تناوبی، آهن در کنار منگنز قرار دارد و از لحاظ شعاع یونی تقریباً با هم برابرند (شعاع یونی Fe^{3+} در حدود 0.645 \AA و شعاع یونی Mn^{3+} در حدود 0.645 \AA)، در واقع آرایش Fe به صورت جزئی یا کلی در کنار Mn تغییری در حجم سلول واحد ایجاد نمی‌کند، که این نزدیک بودن شعاع یونی Fe و Mn باعث پایداری ساختار می‌شود [۲۶ و ۲۷]. همچنین تحقیقات نشان داده زمانی که در کنار Mn، Fe آرایش یابد این ماده کاتدی واکنش‌پذیری کمتری با YSZ نشان می‌دهد [۲۸]. با توجه به دلایل ذکر شده در این تحقیق ما بر آن شدیم که به جای Co در ماده $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ را جای‌نشانی کنیم.

در این تحقیق خواص ساختاری، الکتریکی و الکتروشیمیایی ماده کاتدی $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ یا به اختصار LFSM در دمای میانی به منظور استفاده از آن به عنوان

استفاده از ماده‌ای است که رسانندگی الکتریکی و یونی به طور همزمان داشته باشد [۱۶].

ماده‌ای که به عنوان کاتد SOFC استفاده می‌شود لازم است فعالیت کاتالیستی بالا برای تجزیه مولکول‌های اکسیژن (فرایند کاهش اکسیژن)، پایداری شیمیایی در محیط و دمای کاری، تطابق انبساط حرارتی با الکترولیت و عدم واکنش‌پذیری با الکترولیت داشته باشد. همچنین باید دارای میکروساختار پایدار و متخلخل باشد تا گاز اکسیژن بتواند به راحتی پخش شود و به فصل مشترک کاتد/ الکترولیت برسد. بهینه‌سازی این شرایط نیز به نوبه خود باعث کاهش قطبش در کاتد می‌شود [۳].

از میان مواد کاتدی مختلف با رسانندگی آمیخته الکترونی و یونی، اکسیدهای پروسکایتی با فرمول عمومی ABO_3 بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند؛ زیرا با آرایش عناصر مختلف در جایگاه‌های A و B، می‌توان خواص مختلف ماده همچون رسانندگی یونی و الکترونی، ضریب انبساط حرارتی و فعالیت کاتالیستی را تغییر داد. در جایگاه A ترکیبی از عناصر قلیایی خاکی (Ca, Sr, Ba) و فلزات نادر خاکی (La) و در جایگاه B فلزات واسطه چند ظرفیتی مانند (Ni, Mn, Fe, Co) یا ترکیبی از اینها می‌تواند قرار گیرد. ظرفیت چندگانه فعالیت کاتالیستی مناسب برای واکنش کاهش اکسیژن را فراهم می‌کنند [۱۷ و ۱۸]. دو دسته عمده از این ترکیبات پروسکایتی که برای ساخت کاتد IT-SOFC مورد استفاده قرار می‌گیرد $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln: La, Ba, Sm, Nd, Gd, Dy) و $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{M}_y\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln: La, Nd; A: Ca, Sr; M: Fe, Ni, Co) هستند [۱۹-۲۱]. آرایش Sr و Ca در جایگاه A در کنار La باعث افزایش رسانندگی الکتریکی و همچنین فعالیت کاتالیستی می‌شود [۳].

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) رایج‌ترین کاتد است که دارای فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب، انبساط حرارتی معقول مطابق با ایتیریم پایداری شده با زیرکونیا YSZ^۱ (رایج‌ترین الکترولیت موجود، با پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی مناسب در بین الکترولیت‌های جامد کنونی) است. اما LSM رسانندگی یونی

۱. Y_2O_3 - Stabilized ZrO_2

محلول مواد اولیه بسیار آهسته و به صورت قطره قطره با استفاده از قطره چکان در حالی که روی همزن مغناطیسی قرار داشت به آن اضافه شد. اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$) خلوص ۹۹/۵ درصد) به عنوان پلیمرساز نیز با نسبت مشخص در آب مقطر بر روی همزن حل شد و به محلول مواد اولیه و EDTA اضافه شد و بدین ترتیب محلول زرد کدری به دست آمد. پس از آن برای حصول محلول با pH خنثی به آن آمونیاک اضافه شد و pH محلول تقریباً بر روی ۷ تنظیم شد که در این زمان رنگ محلول به سمت قرمز متمایل شد. آنگاه به منظور تشکیل ژل دما با نرخ $2^\circ C/min$ افزایش داده شد و در دمای $90^\circ C$ به مدت ۱۴ ساعت ثابت ماند تا ژل غلیظی تشکیل شد. سپس دمای ژل حاصل تا $350^\circ C$ با نرخ $2^\circ C/min$ جهت انجام خود احتراقی افزایش یافت و حدود ۴۸ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد. خاکستر حاصل پس از آسیاکاری در هاون (به مدت ۲۰ دقیقه)، به مدت ۸ ساعت در دمای $800^\circ C$ در کوره در مجاورت هوا تکلیس شد و بدین ترتیب پودر سیاه رنگی از ماده مورد نظر به دست آمد. در نهایت پودر حاصل مجدداً به مدت ۲۰ دقیقه در هاون آسیاکاری شد.

۲.۲. ساخت پیل متقارن

از پودر YSZ (شرکت Tosoh ژاپن) به عنوان الکترولیت استفاده شد. از این پودر به روش پرس کاری تحت فشار $6/9$ Mpa، قرصی تهیه شد و سپس به مدت ۳۰ ساعت در دمای $1380^\circ C$ پخت شد. قرص ساخته شده باید بدون هیچ ترک خوردگی باشد و همچنین سطح آن یکنواخت و ضخامت همه جای آن یکسان باشد. از پودر LSFM (۱ gr) به همراه اتانول (۵ gr)، اتیل سلولز (۰/۲۷ gr) و روغن زیتون ($10^{-3} \times 93$ گرم) دوغاب همگنی تهیه شد. دوغاب تهیه شده باید دارای غلظت و چسبندگی مناسب باشد. به منظور تهیه دوغاب از گلوله‌های زیرکونیایی و همچنین از آسیاب سیاره‌ای استفاده شد و به مدت ۲۴ ساعت با سرعت 250 rpm فرایند آسیاکاری به طول انجامید. حجم یکسان از دوغاب تهیه شده با افشانه هوای فشرده بر دو طرف قرص الکترولیت لایه‌نشانی

کاتد مناسبی برای IT-SOFC مورد بررسی قرار گرفت. پروسکاپیت تک فاز LSFM به روش سل-ژل به طور موفقیت آمیزی ساخته شد. رسانندگی الکتریکی آن در حضور هوا مورد بررسی قرار گرفته است؛ همچنین رسانندگی الکتریکی نمونه در سه دمای مختلف با تغییر ناگهانی غلظت اکسیژن اندازه‌گیری شد. پایداری شیمیایی این ماده با الکترولیت YSZ بررسی شد. پیل‌های متقارنی با استفاده از این ماده و قرص الکترولیت YSZ که چگال بود، ساخته شد. میکروساختار پیل‌های متقارن با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان ($FESEM^1$) بررسی شد و عملکرد الکتروشیمیایی آنها با استفاده از طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^2) مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. ساخت پودر LSFM

ماده کاتدی LSFM به روش سل-ژل ساخته شد [۲۹]. نیترات لانتانیم ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) خلوص ۹۹ درصد، نیترات استرانسیوم ($Sr(NO_3)_2$) خلوص ۹۹ درصد، نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) خلوص ۹۹ درصد و نیترات منگنز ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) خلوص ۹۸/۵ درصد) به عنوان مواد اولیه و با مقادیر استوکیومتری معین در مقدار مشخصی آب مقطر بر روی همزن مغناطیسی حل شدند (کلیه مواد از شرکت Merck-Chemicals آلمان تهیه شدند). اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ($EDTA^{3-} C_{10}H_{16}N_2O_8$) (خلوص ۹۹/۴ درصد) به عنوان کمپلکس‌ساز به مقدار لازم در مقدار معینی آب مقطر همراه با چند قطره آمونیاک حل شد (EDTA در آب مقطر حل نمی‌شود که دلیل آن اسیدی بودن pH آب مقطر پس از اضافه شدن EDTA است. EDTA در صورتی در آب مقطر حل می‌شود که pH محلول در محدوده بازی باشد. برای تنظیم pH از آمونیاک که محلول بازی قوی‌ای است، استفاده شد.) و

۱. Field Emission Scanning Electron Microscopy

۲. Electrochemical Impedance Spectroscopy

۳. Ethylene Diamine Tetra Acetic acid

جریان و ولتاژ از جنس نقره بود و برای اتصال سیم‌ها به باریکه کاتدی از چسب نقره استفاده شد و میزان جریان اعمالی ۱ mA بود. به منظور محاسبه ضریب پخش شیمیایی نمونه LSFM، رسانندگی الکتریکی نمونه در دماهای ثابت 600°C ، 700°C و 800°C با تغییر ناگهانی غلظت اکسیژن محیط اطراف نمونه اندازه‌گیری شد.

برای مشخص کردن خواص الکتروشیمیایی کاتد LSFM از پیکربندی دو میله‌ای استفاده شد و طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیو استات IVIUMSTAT در محدوده بسامد $10^6 \text{ Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}$ و دامنه موج ۱۰ mV برای دماهای 600°C ، 650°C ، 700°C و 750°C و 800°C به دست آمد. داده‌های طیف امپدانس با استفاده از برنامه Zview تجزیه و تحلیل شد.

۴. نتایج و بحث

شکل ۱، تحلیل ریتولد داده‌های XRD از نمونه LSFM ساخته شده را نشان می‌دهد. LSFM ساختار پروسکایتی رومبهدرال با گروه فضایی R-3c دارد که مطابق با سایر گزارش‌های مرتبط با این ماده است [۲۸-۳۰]. همچنین تا حد قابل قبولی با توجه به دقت دستگاه XRD، نمونه از خلوص خوبی برخوردار است و فاز ناخالصی قابل توجهی در آن مشاهده نشد. ثابت‌های شبکه a، b و c به ترتیب مقادیر 5.506 \AA ، 5.506 \AA ، 5.506 \AA ، 13.439 به دست آمد. همچنین حجم سلول واحد برابر با 352.89 \AA^3 تخمین زده شد. عدد کای (فاکتور تخمین تطابق نتایج تجربی با نتایج پردازش محاسباتی در نرم افزار full prof) نیز برابر با $1/02$ به دست آمد که نشان‌دهنده این است که مقادیر به دست آمده تا حد خوبی قابل قبول هستند.

شکل ۲ الگوهای XRD کامپوزیت‌های 50 درصد وزنی الکترولیت YSZ و کاتد LSFM که در سه دمای 600°C ، 700°C و 800°C پخت شدند را نشان می‌دهد. این آزمایش به منظور بررسی واکنش بین کاتد و الکترولیت صورت گرفت.

شد. به منظور چسبندگی بهتر دوغاب بر روی الکترولیت دمای زیر لایه (الکترولیت) بر روی 600°C ثابت نگه داشته شد. بدین ترتیب پیل متقارن LSFM/YSZ/LSFM ساخته شد و پیل متقارن به مدت ۸ ساعت در دمای 800°C پخت شد. در نهایت چسب نقره به عنوان جمع‌کننده جریان به دو طرف پیل متقارن بر روی سطح کاتد اعمال شد.

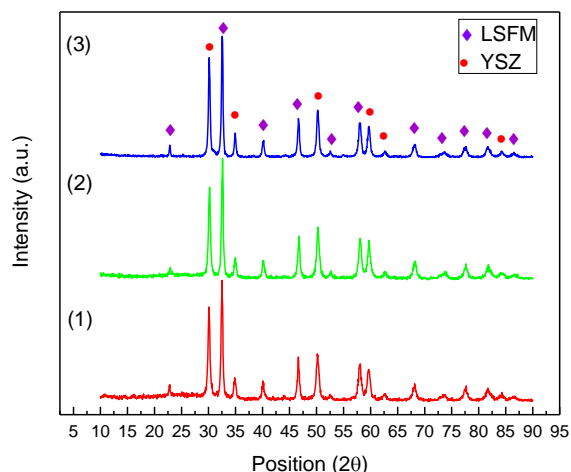
۳. مشخصه‌یابی

برای حصول اطمینان از تشکیل فاز نمونه LSMF، طیف پراش پرتو ایکس (XRD^۱) با استفاده از پرتوهای تک‌فام X لامپ Cu-K α با طول موج $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ در دمای اتاق از نمونه‌ها تهیه شد. الگوهای پراش با استفاده از نرم افزار full prof پردازش شد. همچنین برای بررسی پایداری شیمیایی بین ماده کاتدی LSFM و الکترولیت YSZ، این دو پودر با نسبت وزنی ۱:۱ با یکدیگر آمیخته شدند و با استفاده از پرس‌کاری به صورت قرص‌هایی تهیه شده و در دماهای 600°C ، 700°C و 800°C به مدت یک هفته پخت شدند. قرص‌های پخت شده به منظور اطمینان از تولید محصول مورد نظر، با XRD مورد آزمون قرار گرفت.

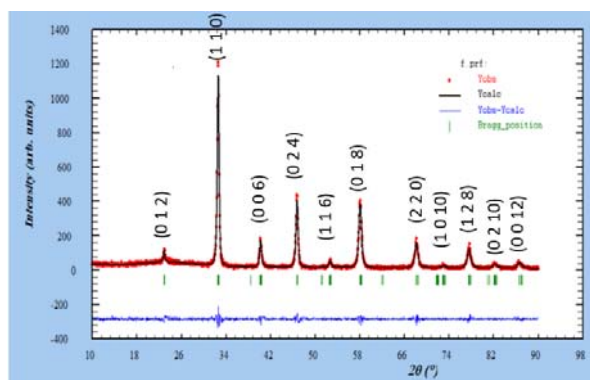
از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۲) به منظور بررسی ریخت‌شناسی و میانگین اندازه ذرات پودر LSFM استفاده شد. اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی ماده به روش چهار میله‌ای استاندارد صورت گرفت. ابتدا پودر کاتد به صورت باریکه‌ای با ابعاد $10/1 \text{ mm} \times 3/5 \text{ mm} \times 1/6 \text{ mm}$ تحت فشار $1/25 \text{ Mpa}$ فشرده شد و سپس به مدت ۸ ساعت در دمای 800°C پخت شد. چگالی نمونه با استفاده از روش ارشمیدس محاسبه شد [۱] که در حدود ۴۷ درصد چگالی اسمی نمونه است (چگالی اندازه‌گیری شده $2/8380 \text{ gr.cm}^{-3}$ و چگالی اسمی gr.cm^{-3} $6/0226$ تخمین زده شد). علت کم بودن چگالی نمونه ساخته شده به علت کم بودن فشار پرس‌کاری نمونه در قالب فولادی است زیرا به علت شکل خاص قالب، امکان اعمال فشارهای بالاتر به خاطر خراب شدن قالب وجود نداشت. سیم‌های

۱. X-Ray Diffraction

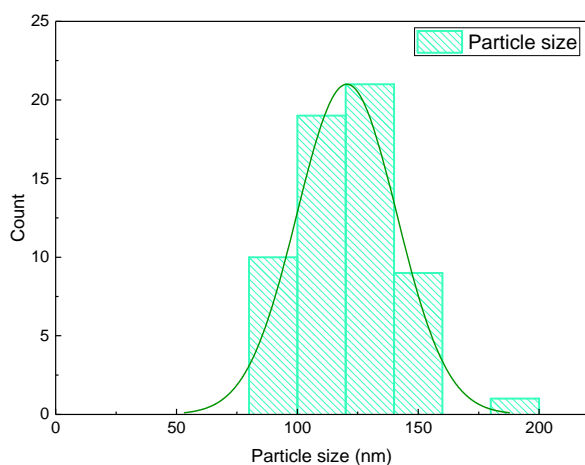
۲. Scanning Electron Microscopy



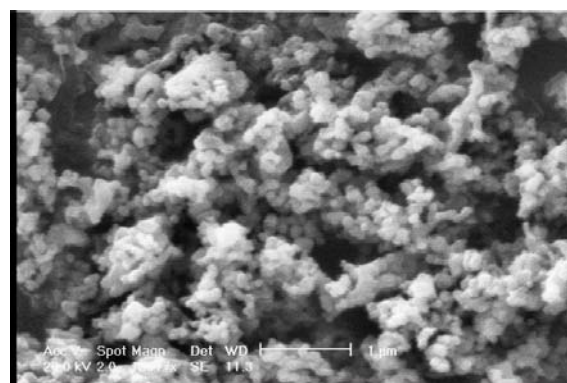
شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به کامپوزیت ماده LSFM + YSZ پخت شده در (۱) دمای 600°C ، (۲) دمای 700°C و (۳) دمای 800°C



شکل ۱. تحلیل ریپولد از داده‌های XRD کاتد LSFM تکلیس شده.



شکل ۴. نمودار توزیع فراوانی اندازه ذرات پودر LSFM.



شکل ۳. تصویر SEM از پودر LSFM.

با استفاده از برنامه ImageJ اندازه میانگین ذرات در حدود 120 ± 21 nm (محدوده ۸۵-۱۹۹ nm) تخمین زده شد.

شکل ۵، نمودار تغییرات رسانندگی ویژه برحسب دما برای نمونه LSFM را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود رسانندگی با افزایش دما در حال زیاد شدن است و در دمای 739°C ، بیشینه رسانندگی یعنی $3/64 \text{ S.cm}^{-1}$ به دست آمده است. میزان خطای اندازه‌گیری توسط دستگاه نیز $9/42 \times 10^{-7}$ است که کمتر از میزان رسانندگی (16 S.cm^{-1}) گزارش شده توسط رونگوو و همکارانش است [۳۰]. کم بودن رسانندگی احتمالاً به دلیل کم بودن چگالی (داشتن تخلخل زیاد) باریکه‌های ساخته شده است. تخلخل، ناحیه تماس مؤثر بین

همان گونه که از الگوهای XRD مشخص است با توجه به دقت دستگاه، قله اضافی که نشان‌دهنده واکنش بین این دو ماده باشد مشاهده نمی‌شود، یعنی واکنش ناخواسته‌ای که منجر به ایجاد ناخالصی قابل توجهی شده باشد، صورت نگرفته است، که نشان دهنده پایداری شیمیایی خوب بین کاتد LSFM و الکترولیت YSZ است.

شکل ۳ میکرو تصویر تهیه شده با SEM از پودر LSFM تکلیس شده و شکل ۴، نمودار توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پودر متشکل از ذراتی مشابه است و در بعضی از قسمت‌ها ذرات متصل شده به یکدیگر با کلوخگی‌های سخت و نرم نیز قابل مشاهده است.

Mn^{3+} [۲۷، ۲۹، ۳۰، ۳۲-۳۴]. بلور در اطراف پلارون‌های کوچک آشفته می‌شود، که این آشفستگی به دلیل تفاوت اندازه یون‌های جای‌نشانی شده در مقایسه با یون‌های شبکه میزبان است و همچنین تغییر بار یون‌های جای‌نشانی‌شده و یون‌های شبکه نیز باعث آشفستگی در بلور می‌شوند [۲۱ و ۳۵].

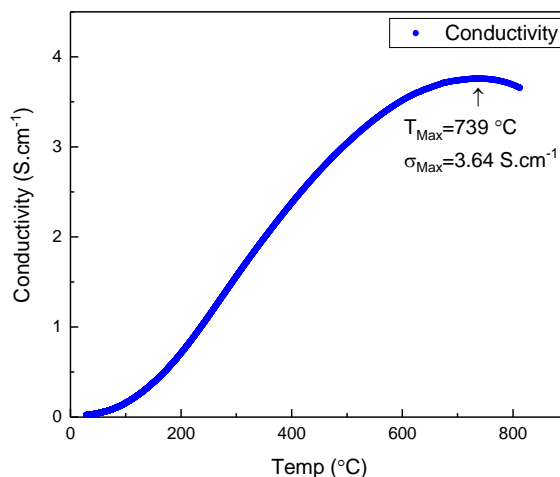
در دماهای بالا، اکسیژن‌ها از ساختار خارج شده و تهی جای‌های اکسیژن ایجاد می‌شوند که باعث تخریب حفره‌های الکترونی و کاهش آنها می‌شود [۲۷ و ۲۹]. همچنین خروج اکسیژن از ساختار باعث انحراف هشت‌وجهی‌های MnO_6 و FeO_6 و کمتر شدن زاویه پیوند $(\theta=180^\circ)$ (Fe-O-Fe, Mn-O-Mn)، می‌شود، که این باعث کاهش همپوشانی اوربیتال‌های (Mn, Fe) $3d$ و $4p$ می‌شود [۳۱، ۳۶ و ۳۷]؛ در نتیجه رسانندگی از دمای 739°C به بعد کاهش یافته و ماده از فاز نیم‌رسانا به رسانا گذار می‌کند.

شکل ۶، نمودار آرنیوس تغییرات رسانندگی الکتریکی با دما از نزدیکی دمای اتاق تا 800°C ، برای LSFM را نشان می‌دهد. معادله آرنیوس برای رسانندگی توسط پلارون‌های کوچک توسط رابطه (۱) داده شده است.

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) \exp\left(\frac{E_a}{k_B T} \right), \quad (1)$$

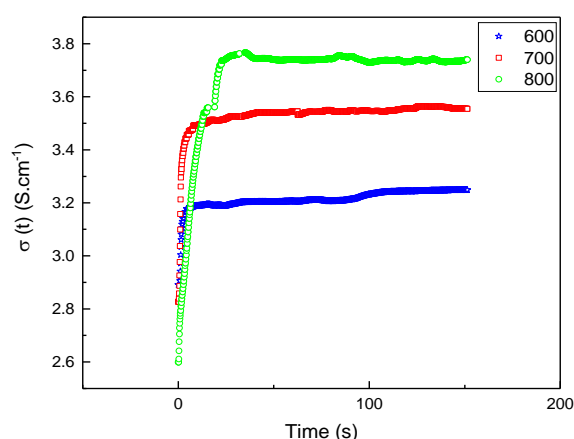
E_a انرژی فعالسازی برای پرش پلارون‌های کوچک است که می‌توان از شیب نمودار خطی $\ln \sigma T$ برحسب $1/T$ به دست آورد. ثابت A مربوط به غلظت حامل‌ها و دیگر پارامترهای ماده است و K ثابت بولتزمن است [۱۸]. با استفاده از شیب قسمت خطی نمودار، انرژی فعالسازی مربوطه به دست آورده شد که مقدار آن برابر با 0.27 eV است که قابل مقایسه با تحقیقات دیگران است. چانگ و همکاران میزان انرژی فعالسازی 0.25 eV را برای LSFM گزارش کرده‌اند [۲۹].

شکل ۷، تغییرات رسانندگی ویژه نمونه را بر اثر تغییر ناگهانی فشار جزئی اکسیژن محیط اطراف نمونه، در سه دمای مختلف 600°C ، 700°C و 800°C نشان می‌دهد. یکی از راه‌های کاهش قطبش غلظتی کاتد، استفاده از ماده‌ای است که با استفاده از آن بتوان پخش اکسیژن را بهبود بخشید.

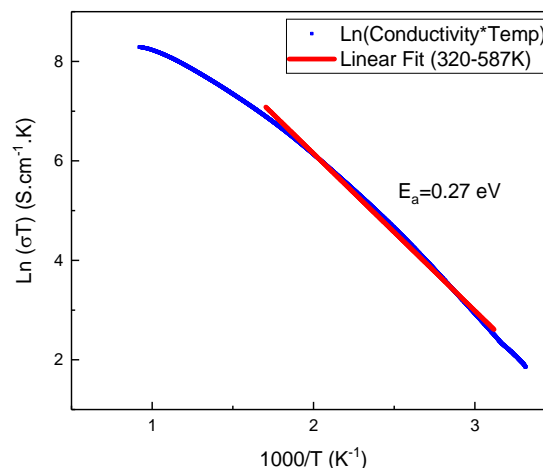


شکل ۵. نمودار رسانندگی ویژه نمونه LSFM.

ذرات یا دانه‌ها را کاهش می‌دهد که این باعث قطع شدگی مسیر الکتریکی و یا حتی طولانی‌تر شدن مسیر الکتریکی نسبت به نمونه اسمی می‌شود. مسیر طولانی همراه با ناحیه تماس مؤثر کم باعث افزایش مقاومت و کاهش رسانندگی می‌شود [۳۱]. دلیل افزایش رسانندگی تا دمای 739°C را می‌توان این گونه توجیه کرد: در ساختارهای پروسکایت (ABO_3) برای خنثی ماندن بار الکتریکی، ظرفیت کاتیون‌های A و B جمعاً باید $+6$ باشد. در حالت آرمانی ظرفیت هر کدام $+3$ است. حال اگر در ساختار پروسکایت در جایگاه A و B، یون‌های دیگری آرایش یابد که ظرفیت آن یون‌ها با یون‌های میزبان متفاوت باشد، توازن بار به هم خورده، خنثی بودن بار از بین می‌رود؛ پس به منظور برقراری خنثی بودن بار، الکترون‌ها یا حفره‌ها ایجاد می‌شوند [۱۸ و ۲۱]. LSFM نیز ساختار پروسکایت دارد. آرایش Sr^{2+} Sr در کنار La^{3+} باعث عدم خنثی بودن بار می‌شود، پس عناصر Mn و Fe که در جایگاه B قرار دارند، چون جزء عناصر واسطه چند ظرفیتی هستند، ظرفیت آنها تغییر می‌کند، یعنی Mn^{3+} و Fe^{3+} تبدیل به Mn^{2+} و Fe^{2+} می‌شود، که باعث ایجاد حفره‌های الکترونی (حاملان بار) می‌شود (در واقع LSFM یک نیم‌رسانای نوع P است). به طور کلی می‌توان افزایش رسانندگی با دما را به سازوکار پرش پلارون‌های کوچک نسبت داد. پلارون‌های کوچک در واقع حالت‌های اکسایشی متفاوت هستند (مثلاً Fe^{2+} ، Fe^{3+} و Mn^{2+} یا Mn^{3+} و



شکل ۷. نمودار تغییرات رسانندگی نمونه LSFM در دماهای مختلف با ورود ناگهانی شار اکسیژن.



شکل ۶. نمودار آرنیوس رسانندگی LSFM.

$\sigma(t)$ رسانندگی در زمان t ، در طی ورود اکسیژن، $\sigma(\infty)$ رسانندگی در لحظه ورود اکسیژن، قطع اکسیژن، یعنی زمانی که تعادل مستقل از زمان رسانش است، L نصف ضخامت نمونه و t زمان است [۳۲ و ۳۳].

داده‌های تجربی مربوط به شکل ۷ با رابطه ۲ تطبیق داده شد و D_{chem} مربوط به سه دما محاسبه شد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

با افزایش دما D_{chem} افزایش یافته است و مقادیر آن نسبت به نمونه‌های دیگر بهتر بوده است [۱۶]. همچنین می‌توان گفت نسبت به مقادیر گزارش شده برای $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ و LSM [۳۹] ($1.86 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ در دمای 800°C) و پس $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ در دمای 1000°C) [۴۰] بهتر است. می‌توان گفت نمونه ساخته شده در این پژوهش میزان نفوذ پذیری اکسیژن مناسب‌تری نسبت به مواد دیگر دارد که توسط دیگران بررسی شده است [۱۶، ۳۹ و ۴۰]. با برآزش داده‌های تجربی این آزمایش با رابطه (۳) که معادله آرنیوس نامیده می‌شود، انرژی فعال‌سازی مربوط به ضریب نفوذ پذیری اکسیژن نمونه به دست آورده شد.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

به طوری که D_0 یک ثابت تجربی، R ثابت گازها، E_a انرژی فعال‌سازی و T دمای مطلق است [۳۳].

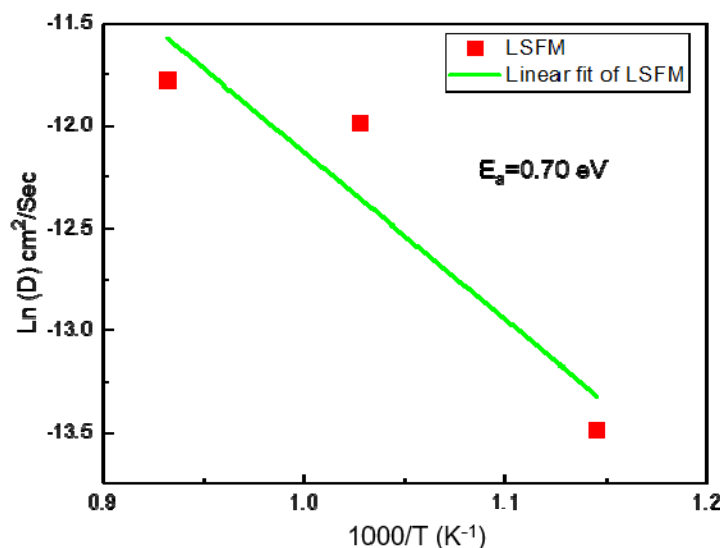
هرچه ضریب نفوذ پذیری اکسیژن بیشتر باشد، قطبش غلطی در کاتد بیشتر کاهش می‌یابد [۱ و ۳۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییر در فشار جزئی اکسیژن باعث تغییر ناگهانی در رسانندگی الکتریکی می‌شود. در واقع با ورود اکسیژن به محیط، رسانندگی شروع به افزایش می‌کند. در دماهای بالاتر در محیط فاقد اکسیژن (فشار جزئی بسیار کم اکسیژن)، مثلاً در جو Ar (آرگون)، از 300°C به بالا آهنگ آزاد شدن اکسیژن افزایش می‌یابد و اکسیژن‌ها از ساختار شروع به خارج شدن می‌کنند و در نتیجه تهی‌جای‌های اکسیژن شکل می‌گیرند. حال با تغییر شار ناگهانی اکسیژن (افزایش اکسیژن محیط اطراف نمونه) مجدداً تهی‌جای‌های اکسیژن اشغال می‌شوند و همپوشانی اربیتال‌های $2p$ اکسیژن و $3d$ فلز واسطه (Fe و Mn) افزایش یافته و در نتیجه رسانندگی افزایش می‌یابد. بنابراین هرچه میزان اکسیژن در نمونه بیشتر باشد، همپوشانی بیشتر و در نتیجه رسانندگی بیشتر خواهد بود [۳۲ و ۳۳].

هدف ما در این قسمت تعیین نسبی میزان نفوذپذیری اکسیژن در نمونه است. میزان پخش شدگی حجمی اکسیژن توسط D_{chem} نشان داده می‌شود. جهت محاسبه D_{chem} از رابطه (۲) استفاده می‌شود.

$$\frac{\sigma(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(\infty) - \sigma(0)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \pi^2 \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right), \quad (2)$$

جدول ۱. مقادیر ضریب نفوذ پذیری اکسیژن نمونه LSFM در دماهای مختلف.

دما (°C)	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰
ضریب نفوذپذیری اکسیژن ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	$1/39 \times 10^{-6}$	$6/22 \times 10^{-6}$	$7/66 \times 10^{-6}$



شکل ۸. نمودار آرنیوس و انرژی فعال سازی ضریب نفوذپذیری اکسیژن LSFM.

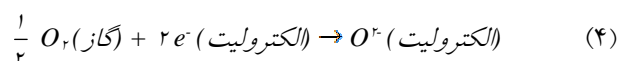
انتقال بار (الکترون و یون اکسیژن) و پیوستن یون اکسیژن به لایه الکترولیت در مرز فاز سه گانه (مرز بین فاز گازی، کاتد و الکترولیت) است. هر یک از این مراحل باعث ایجاد مقاومتی در برابر کاهش اکسیژن می شود که با استفاده از منحنی های طیف امپدانس می توان اثر هر کدام را بررسی کرد.

با توجه به شکل ۹، R_1 -CPE_۱ و R_2 -CPE_۲ به دو قوس

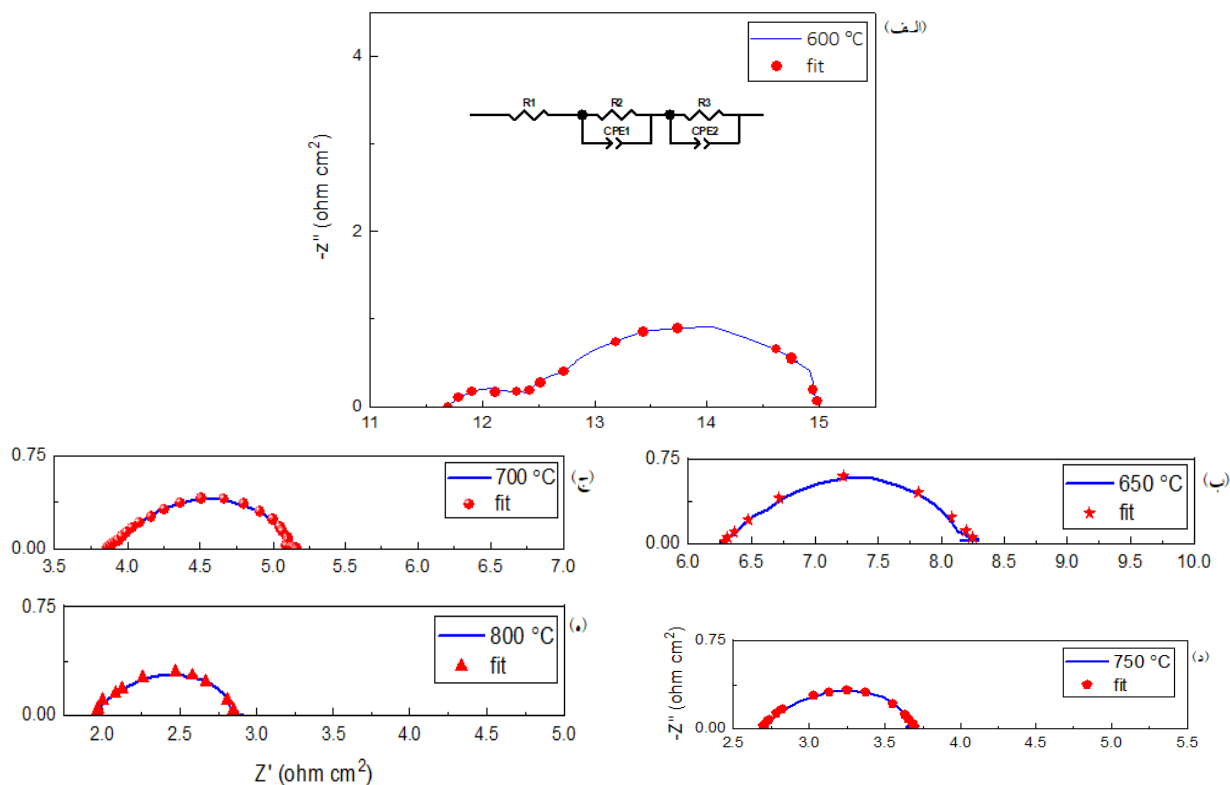
نیم دایره ای افقی با مقاومت R و عنصر فاز ثابت CPE^۱ (CPE) در واقع شبه خازن است) اشاره می کند که به صورت موازی به هم متصل شده اند. R_1 قطبش اهمی است که وابسته به اتصالات الکتریکی و جمع کننده جریان (مقاومت بین سیم جریان و نمونه) و مقاومت کپه ای است و سهم عمده آن وابسته به الکترولیت است. R_2 -CPE (قوس بسامد بالا) به قطبش فعال سازی یا در واقع به انتقال بار یعنی O^{2-} در کاتد و فصل مشترک کاتد/الکترولیت و R_3 -CPE_۲ (قوس بسامد پایین) به قطبش غلظتی یا انتقال بدون بار، در واقع پخش فاز گاز، تجزیه

شکل ۸، نمودار آرنیوس به همراه انرژی فعال سازی ضریب نفوذپذیری اکسیژن نمونه را نشان می دهد. انرژی فعال سازی ضریب نفوذ پذیری اکسیژن نمونه LSFM در حدود ۰/۷ eV (68 kJ.mol^{-1}) تخمین زده شد که کمتر از مقدار گزارش شده برای $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (۰/۷۶ eV) توسط پاکزاد و همکاران است [۳۴].

شکل ۹، منحنی های EIS پیل متقارن ساخته شده با ماده کاتدی LSFM را در دماهای مختلف در هوا نشان می دهد. مدار معادل مورد استفاده برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی در دماهای ۸۰۰-۶۰۰°C در شکل ۴ الف آورده شده است. واکنش الکتروشیمیایی که در سطح کاتد و در فصل مشترک کاتد-الکترولیت رخ می دهد به صورت واکنش ذکر شده در رابطه ۴ است [۵]:



به این واکنش، واکنش کاهش اکسیژن گفته می شود که شامل پخش فاز گاز، جذب سطحی اکسیژن، پخش سطحی، تجزیه،



شکل ۹. منحنی های EIS نمونه LSMF در دماهای (الف) ۶۰۰°C (ب) ۶۵۰°C (ج) ۷۰۰°C (د) ۷۵۰°C و (ه) ۸۰۰°C

با استفاده از رابطه (۶) محاسبه شد [۵ و ۴۲] و مقدار آن برابر با 0.24 eV تخمین زده شد.

$$ASR = A \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (6)$$

به طوری که A یک ثابت تجربی، k_B ثابت گازها، E_a انرژی فعالسازی و T دمای مطلق است [۶].

با توجه به نتایج EIS ماده LSMF و مقایسه آن با دیگر مواد، مشاهده می شود این ماده مقادیر ASR کمتری دارد و عملکرد بهتری را نسبت به $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ و $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ که توسط محققین دیگر با روش مشابه ساخته شده و مورد بررسی قرار گرفته است، دارد [۴۳-۴۵]. مقادیر تقریبی ASR برای سه ماده فوق در جدول ۴ آورده شده است.

شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی تحت اثر میدان (FESEM) را از سطح مقطع پیل متقارن نشان می دهد. همان گونه که از تصویر مشاهده می شود در قسمت کاتد

و جذب اکسیژن در سطح کاتد و کاهش اکسیژن جذب شده به یون های O^{2-} به طور پیوسته در کاتد مربوط است [۵، ۴۱ و ۴۲]. مقادیر R_1 ، R_2 و R_3 در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما مقاومت ها کاهش یافته اند؛ زیرا فرایند کاهش اکسیژن با سرعت بیشتری انجام می شود [۱]. به منظور محاسبه مقاومت ویژه سطحی (ASR^s)، از رابطه (۵) استفاده می شود.

$$ASR = \frac{R_{(Polarization)} \times S}{\rho}, \quad (5)$$

که S مساحت کاتد لایه نشانی شده بر روی الکترولیت است [۵، ۴۱ و ۴۲] و $R_{(Polarization)}$ مقاومت قطبشی کاتد یا $R_1 + R_2$ است. مقادیر ASR در دماهای مختلف در جدول ۳ آورده شده است.

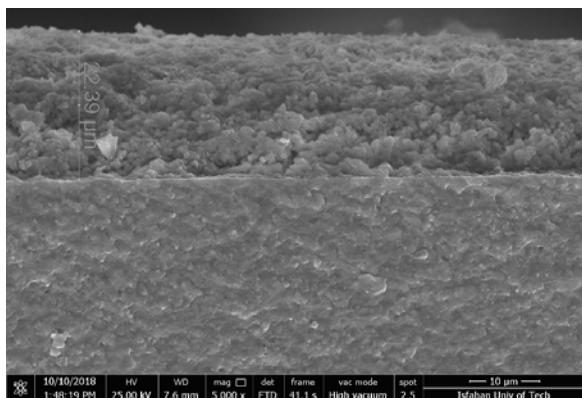
شکل ۱۰ منحنی آرنیوس ASR پیل متقارن ساخته شده با ماده کاتدی LSMF را نشان می دهد. به منظور بررسی عملکرد پیل متقارن، انرژی فعال سازی با استفاده از شیب نمودار خطی و

جدول ۲. مقادیر مقاومت پیل متقارن LSFM در دماهای مختلف.

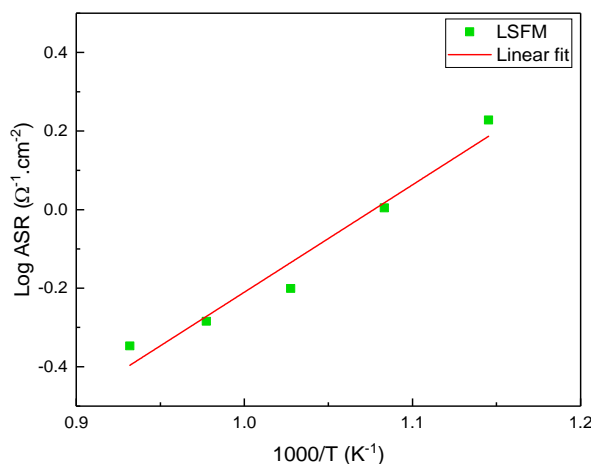
دما (°C)	۶۰۰	۶۵۰	۷۰۰	۷۵۰	۸۰۰
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	۱۱/۶۹	۶/۲۷	۳/۸۶۵	۲/۶۸	۱/۹۵۵
$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	۰/۷۴	۰/۵۲	۰/۲۵	۰/۱۴	۰/۰۶
$R_T (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	۲/۶۴	۱/۵۰	۱/۰۱	۰/۸۸	۰/۸۵

جدول ۳. مقادیر ASR پیل متقارن LSFM در دماهای مختلف.

دما (°C)	۶۰۰	۶۵۰	۷۰۰	۷۵۰	۸۰۰
ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	۱/۶۹	۱/۰۱	۰/۶۳	۰/۵۲	۰/۴۵



شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی تحت میدان از کاتد LSFM لایه‌نشانی شده بر روی الکترولیت YSZ.



شکل ۱۰. نمودار آرنیوس ASR پیل متقارن LSFM.

دقت دستگاه تک فاز و بدون ناخالصی قابل توجه است. نتایج اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی و ضریب پخش شیمیایی نشان دهنده این است که این ماده یک اکسید پروسکایتی با خاصیت رسانندگی دوگانه الکتریکی و یونی است و عملکرد خوبی را در دمای کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای میانی از خود نشان می‌دهد. بیشینه رسانندگی الکتریکی برابر است با $3/64 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ که در دمای 739°C مشاهده شد. انرژی فعال‌سازی برای تشکیل حاملان بار و ضریب پخش شیمیایی اکسیژن به ترتیب در حدود $0/27 \text{ eV}$ و $0/7 \text{ eV}$ تخمین زده شدند. با توجه به نتایج حاصل شده از طیف امپدانس الکتروشیمیایی، بیشترین مقدار مقاومت ویژه سطحی مربوط به دمای 600°C و کمترین مقدار مربوط به دمای 800°C است که مقادیر آن به ترتیب برابر با $1/69 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $0/45 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است و انرژی فعال‌سازی مربوط به مقاومت ویژه سطحی $0/24 \text{ eV}$ به دست آورده شد. در مقایسه با نتایج مشابه دیگر مواد که به

LSFM با توجه به بزرگ‌نمایی شکل، لایه لایه‌شدگی قابل توجهی مشاهده نمی‌شود و همچنین ترک و جداشدگی قابل توجهی بین زیر لایه (الکترولیت) و لایه (کاتد) نیز مشاهده نمی‌شود که می‌توان گفت با توجه به بزرگ‌نمایی شکل اتصال قابل قبولی بین لایه و زیرلایه صورت گرفته است. کاتد لایه‌نشانی شده به صورت متخلخل و الکترولیت به صورت چگال و یکنواخت مشاهده می‌شود و همچنین لایه بینابینی قابل مشاهده‌ای که نشان دهنده تشکیل فاز اضافی باشد، بین دو لایه الکترولیت و کاتد دیده نمی‌شود.

۶. نتیجه‌گیری

در این تحقیق ماده کاتدی $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ به روش سل-ژل ساخته شد و خواص ساختاری، الکتریکی و الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج خواص ساختاری حاکی از این است که، ماده ساخته شده با توجه به

جدول ۴. مقادیر ASR پیل‌های متقارن با مواد کاتدی متفاوت در دماهای مختلف.

مرجع	۸۰۰°C	۷۵۰°C	۷۰۰°C	۶۵۰°C	۶۰۰°C	ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
[۴۳]	۰/۹۹	۱/۵	۳/۶۹	۸/۶۲	۲۰/۳۶	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{\delta}$
[۴۴]	۵/۳۶	۷/۸۸	۱۱/۹۷	-	۷۸/۷۵	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{\delta}$
[۴۵]	۲۶	۱۲۵	۳۰۰	۸۰۰	۲۰۰۰	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{\delta}$

کاتد IT-SOFC را دارد و عملکرد قابل قبولی را نسبت به دیگر مواد از خود نشان داده است.

عنوان کاتد IT-SOFC مورد بررسی قرار گرفته‌اند، می‌توان دریافت که این ماده خصوصیات لازم جهت استفاده به عنوان

مراجع

1. K Huang and J B Goodenough, "Solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations". Elsevier, (2009).
2. T Suzuki, M Awano, P Jasinski, V Petrovsky, and H U Anderson. *Solid State Ionics* **177** 19-25 (2006) 2071.
3. S C Singhal, "Solid oxide fuel cells: status, challenges and opportunities" In Advances in Science and Technology, Trans Tech Publications. **45** (2006) 1837.
4. M Rafique, H Nawaz, M S Rafique, M B Tahir, G Nabi, and N R Khalid, *International Journal of Energy Research* **43** 7 (2019) 2423.
5. S A M Ali, M Anwar, N A Baharuddin, M R Somalu, and A Mughtar, *Journal of Solid State Electrochemistry* **22**, 1 (2018) 263.
6. M Jafari, H Salamati, M Zhiani, and E Shahsavari, *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 3 (2019) 1953.
7. S Mekhilef, R Saidur, and A Safari. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 1 (2012) 981.
8. R M Ormerod, *Chemical Society Reviews* **32** 1 (2003) 17.
9. F Zhao and A V Virkar, *Journal of power sources* **141** 1 (2005) 79.
10. M Ni, M K H Leung, and D YC Leung, *Energy Conversion and Management* **48** 5 (2007) 1525.
11. K H Fri, "Direct generation of electricity". Academic Press, (1965).
12. J Laramie, D Andrew. "Fuel cell systems explained". John Wiley and Sons, New York (2003).
13. S C Singhal. *Mrs Bulletin* **25**, 3 (2000) 16.
14. M V Ananyev, A S Farlenkov, V A Eremin, and E Kh Kurumchin, *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, 2 (2018) 951.
15. Z Shao ana S M Haile. "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells", *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (2011) 255.
16. M Petitjean, G Caboche, E Siebert, L Dessemond, L C Dufour, *Journal of the European Ceramic Society*
17. W Zhou, R Ran, and Z Shao. *Journal of Power Sources* **192**, 2 (2009) 231.
18. J A Kilner and M Burriel. *Annual Review of Materials Research* **44** (2014) 365.
19. M B Philips, N M Sommes, O Yamamoto. *Solid State Ionics* **123** (1999) 131.
20. Y Takeda, Y Sakaki, T Ichikawa, N Imanishi, O Yamamoto, M Moli, N Mori, and T Abe, *Solid State Ionics* **72** (1994) 257.
21. ز. س. طلائی، ه. سلامتی، "ساخت و بررسی خواص ساختاری و الکتروشیمیایی کاتدهای بر پایه باریم (پیل سوختی اکسید جامد)"، اولین کنفرانس ملی هیدروژن و پیل سوختی، (۱۳۸۷).
22. Ch Sun, H Rob, and R Justin, *Journal of Solid State Electrochemistry* **14**, 7 (2010) 1125.
23. L W Tai, M M Nasrallah, H U Anderson, D M Sparlin, and S R Sehlin, *Solid State Ionics* **76** 3-4 (1995) 273.
24. L W Tai, M M Nasrallah, H U Anderson, D M Sparlin, and S R Sehlin, *Solid State Ionics* **76** 3-4 (1995) 259.
25. A Mroziński, S Molin, J Karczewski, T Miruszewski, and P Jasiński, *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 3 (2019) 1827.
26. L Kindermann, D Das, D Bahadur, R Wei, H Nickel, and K Hilpert, *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 4 (1997) 909.
27. X D Zhou, J B Yang, E C Thomsen, Q Cai, B J Scarfino, Z Nie, G W Coffey, W J James, W B Yelon, H U Anderson, and L R Pederson, *Journal of the Electrochemical Society* **153**, 12 (2006) J133.
28. L Kindermann, D Das, H Nickel, and K Hilpert, *Solid State Ionics* **89** 3-4 (1996) 215.
29. Y S Chung, T Kim, T H Shin, H Yoon, S Park, N M Sammes, W B Kim, and J S Chung, *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 14 (2017) 6437.
30. L Ronghui, D Qingshan, M Wenhui, W Hua, Y Bin, D Yongnian, M Xueju, *Journal of Rare Earths* **24**, 1

39. J A Lane, S J Benson, D Waller, and J A Kilner. *Solid State Ionics* **121**, 1-4 (1999) 201.
40. I Yasuda, K Ogasawara, M Hishinuma, T Kawada, and M Dokiyab, *Solid State Ionics* **86** (1996) 1197.
41. N O Vitoriano, I R d Larramendi, I G d Muro, J I R d Larramendi, and T Rojo, *Materials Research Bulletin* **45**,10 (2010) 1513.
42. E Pikalova, A Kolchugin, E Filonova, N Bogdanovich, S Pikalov, M Ananyev, N Molchanova, and A Farlenkov, *Solid State Ionics* **319** (2018) 130.
۴۳. ن اژنگ، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان (۱۳۹۶).
۴۴. م ت امیری، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان (۱۳۹۲).
۴۵. م اخوان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان (۱۳۹۶).
- (2006) 98.
31. A A Samat, A A Jais, M R Somalu, N Osman, A Muchtar, and K L Lim, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **86**, 3 (2018) 617.
32. A Pakzad, H Salamati, P Kameli, and Z Talaei, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 17 (2010) 9398.
33. Z S Talaei, H Salamati, and A Pakzad, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 17 (2010) 9401.
34. A Zomorrodian, H Salamati, Z Lu, X Chen, N Wu, A Ignatiev. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 22 (2010) 12443.
35. F Mauvy, J M Bassat, E Boehm, P Dordor, J C Grenier, and J P Loup. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 6 (2004) 1265.
36. A Mineshige, M Kobune, S Fujii, Z Ogumi, M Inaba, T Yao, K. Kikuchi. *Journal of Solid State Chemistry* **142**, 2 (1999) 374.
37. K P Padmasree, Ke Yu Lai, A F Fuentes, and A Manthiram, *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 3 (2019) 1896.
38. R A Souza, J A Kilner, J F Walker, *Materials Letters* **43**, 1-2 (2000) 43.