

Research Paper

Synthesis and Characterization of LSCF and LSCF/GDC Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell

Seyed-Vahidreza Seyed-Vakili¹, *Alireza Babaei², Hossein Abdizadeh³, Saeed Heshmati-Manesh⁴

1- PhD Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

3- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

4- Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Citation: Seyed-Vakili S.V, Babaei A, Abdizadeh H, Heshmati-Manesh S. Synthesis and Characterization of LSCF and LSCF/GDC Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell. Metallurgical Engineering 2016; 19(3) 168-175 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.42924.1074>

 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.42924.1074>

ABSTRACT

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) perovskite oxides have been successfully synthesized by GNP method (Glycine Nitrate Process) to use as a cathode electrode in solid oxide fuel cells. X-ray diffraction (XRD) results showed formation of single phase LSCF powder without presence of any impurity. In this study, LSCF and LSCF/GDC inks were used as cathode material. The inks were analyzed with an in-situ sintering study where the in-plane conductivity was used to investigate the effect of different sintering temperatures on the conductivity of the electrodes. Compared to LSCF cathode, it was shown that LSCF/GDC has lower in-plane conductivity due to the present of GDC, which is not an electronic conductor at high temperature. Electrochemical analysis was performed at different temperatures to deeply understand the behavior of the cathode materials. A two-electrode configuration was used to measure the impedance of the cells. LSCF/GDC cathode manifest good performances with polarization resistance of $0.027 \Omega \text{ cm}^2$ at 750°C in the air atmosphere.

Keywords: SOFC, Cathode electrode, LSCF, GDC, Impedance

■ ■

* *Corresponding Author:*

Alireza Babaei, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Tel: +98(21) 61114607

E-mail: alireza.babaei@ut.ac.ir

سنتز و مشخصه‌یابی الکترودهای کاتد LSCF و LSCF/GDC به منظور استفاده در پیل سوختی اکسید جامد

سیدوحیدرضا سیدوکیلی^۱، علیرضا بابائی^۲، حسین عبدی زاده^۲، سعید حشمتی منش^۴

- ۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
- ۲- استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
- ۳- استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
- ۴- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

در این پژوهش ساختار اکسیدی و پروسکایتی $(\text{LSCF})\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ به وسیله‌ی روش سنتز به کمک گلیسین (Glycine Nitrate Process-GNP) به منظور استفاده در پیل سوختی اکسید جامد سنتز شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction-XRD) نشان دهنده حضور ماده LSCF سنتز شده به صورت تک‌فاز است. پودر LSCF سنتز شده به صورت جداگانه و همچنین پس از مخلوط شدن با سریای آلاییده شده با گادولونیم (GDC) به صورت کامپوزیت LSCF/GDC به عنوان الکتروده کاتد پیل سوختی اکسید جامد مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا، مشخصه‌یابی الکترودها به وسیله‌ی روش اندازه‌گیری هدایت صفحه‌ای چهار نقطه‌ای در دماهای پخت گوناگون به صورت درجا صورت گرفت. از مقایسه بین دو الکتروده، کامپوزیت LSCF/GDC دارای هدایت الکتریکی پایین‌تری به دلیل حضور ماده GDC به عنوان یک عایق الکتریسیته در ساختار بود. همچنین اندازه‌گیری الکتروشیمیایی به منظور مطالعه عمیق‌تر رفتار ماده الکترودی صورت گرفت. با وجود کمتر بودن هدایت الکتریکی الکتروده کامپوزیتی LSCF/GDC نسبت به الکتروده تک‌فاز LSCF، الکتروده LSCF/GDC عملکرد بهتری را به دلیل هدایت یونی بالاتر از خود نشان داد به طوری که مقاومت پلاریزاسیون برابر $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در دمای 750°C در هوا حاصل گردید.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، الکتروده کاتد، LSCF، GDC، امیدانس

۱. مقدمه

به عنوان یک مبدل و تولید کننده انرژی، پیل سوختی اکسید جامد علاوه بر مضر نبودن برای محیط زیست، امکان استفاده از سوخت‌های مختلفی را ارائه می‌کند (1,2). همچنین به هنگام کارکرد پیل های سوختی، مقداری گرما نیز تولید می‌شود که می‌تواند در سیستم‌های تولید همزمان برق و گرما^۱ مورد استفاده قرار گیرد (3,4). از آنجایی که الکتروده کاتد به عنوان یک بخش مهم در ایجاد مقاومت کل در یک پیل سوختی به شمار می‌رود (5,6)، لذا مطالعه و مشخصه‌یابی این الکتروده تلاش برای بهبود خواص آن بسیار ضروری است.

ماده LSCF به عنوان یک ماده کاتدی با کارایی بسیار مناسب به ویژه در دماهای کاری متوسط در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (7,8). ویژگی الکتروکاتالیستی بسیار مناسب این ماده برای واکنش کاهش

در این پژوهش به منظور مطالعه بیشتر روی مواد LSCF و LSCF/GDC، پس از سنتز ماده LSCF به روش شیمیایی، آزمایش‌های سنجش هدایت صفحه‌ای و بررسی‌های الکتروشیمیایی و ساختاری صورت گرفت تا به صورت عمیق‌تری خواص این دو الکتروده مورد بررسی قرار گیرند.

2. Oxygen reduction reaction (ORR)

1. CHP: combined heat and power system

* نویسنده مسئول:
دکتر علیرضا بابائی

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
تلفن: +۹۸ (۲۱) ۶۱۱۴۶۰۷

پست الکترونیکی: alirezababaei@ut.ac.ir



شکل ۱. تصویر شماتیک سیستم اندازه‌گیری ۲ الکتروودی.

۲. روش انجام آزمایش

روش GNP برای تولید پودر LSCF مورد استفاده قرار گرفت. از مواد اولیه $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده از شرکت Aldrich با خلوص ۹۹/۹٪ و $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ تهیه شده از شرکت Alfa با خلوص ۹۹/۹٪ به عنوان مواد اولیه برای سنتز پودر LSCF استفاده شد. به منظور سنتز ترکیب $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-z})$ LSCF، پس از حل کردن مقادیر استوکیومتری^۳ مناسب از مواد اولیه در آب یون زدوده شده^۴، مقدار مناسبی از گلیسین به نسبت مولی ۱ به ۱/۵ از نیترات به گلیسین به محلول اضافه شد. محلول حاصل در دمای 80°C به مدت ۴ ساعت به وسیله‌ی همزن مغناطیسی مخلوط شد. سپس دما به مقدار اندکی افزایش یافت تا آب محلول تبخیر شده و ژل حاصل شود. پس از واکنش احتراقی، خاکستر حاصل از درون ظرف جمع آوری شد و در دمای 1050°C به مدت ۲ ساعت مورد عملیات حرارتی قرار گرفت. جهت اطمینان از نوع فاز تشکیل شده، پودر سنتز شده به وسیله‌ی دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips PW-1730) مورد بررسی قرار گرفت.

جهت تولید جوهر^۵ کامپوزیت LSCF/GDC $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-z}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2)$ پودر LSCF سنتز شده با پودر GDC و مقدار مناسبی از ماده محمل مرکب^۶ هر دو تهیه شده از شرکت سازنده Fuel Cell Materials در یک آسیاب گلوله‌ای کم انرژی مخلوط شدند. نسبت پودرهای LSCF به GDC معادل ۶۰ به ۴۰ انتخاب شد. جوهر LSCF نیز از مخلوط کردن پودر LSCF سنتز شده با محمل مرکب به دست آمد. هر دو جوهر تولید شده به وسیله‌ی روش چاپ صفحه‌ای^۷ روی زیر لایه $\text{YSZ} (\text{ZrO}_2 \text{ in } 8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ لایه نشانی شدند. به منظور هدایت سنجی نمونه‌ها در دماهای پخت متفاوت، از روش اندازه‌گیری هدایت صفحه‌ای چهار الکتروودی^۸ Van der Pauw استفاده شد. روش کار به این صورت بود که نمونه‌های لایه نشانی شده با ابعاد $3 \times 3 \text{ cm}$ درون کوره‌ی طراحی شده برای آزمایش هدایت سنجی قرار گرفتند. هدایت سنجی در دماهای پخت ۹۰۰، ۱۰۰۰ و 1100°C صورت گرفت. از آنجایی که در دمای بالاتر از 600°C چسب و مواد افزودنی به جوهر از بین می‌روند، در دماهای بالا انقباض چشمگیری صورت نمی‌گیرد؛ به همین دلیل می‌توان فرض کرد که در محدوده دمایی پخت، اختلاف ضخامت به صورت معنادار نخواهد بود. لذا ضخامت نمونه‌ها پس از پخت کامل، جهت محاسبات هدایت الکتریکی برای کلیه دماها مدنظر قرار داده شد.

به منظور انجام اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی الکترودها، برای کاربرد در الکتروود کاتد پیل سوختی اکسید جامد، از یک سیستم اندازه‌گیری طراحی شده با ۲ الکتروود (سلول متقارن^۹) استفاده شد. هر سلول الکتروشیمیایی به منظور آزمایش اندازه‌گیری امپدانس^{۱۰} به روش زیر تهیه شد:

۱. جوهر GDC، به عنوان لایه محافظ جهت جلوگیری از واکنش مخرب YSZ و LSCF، روی دو طرف الکترولیت (YSZ (Kerafol Co.) به وسیله‌ی روش چاپ صفحه‌ای لایه نشانی شد.

۲. عملیات پخت برای لایه محافظ GDC در دمای 1250°C به مدت ۳ ساعت (۱۴) صورت گرفت.

۳. الکتروود کاتد به وسیله‌ی روش painting روی هر دو لایه محافظ لایه نشانی شد.

۴. عملیات پخت الکترودها در دماهای ۹۰۰ و 1000°C تحت آتسمفر هوا صورت گرفت.

شکل ۱، تصویر شماتیک سلول تولید شده را نشان می‌دهد. پس از عملیات لایه نشانی و پخت، ضخامت الکترولیت، لایه محافظ و الکترودها به ترتیب $200 \mu\text{m}$ ، ۱۰ و ۳۰ اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری الکتروشیمیایی امپدانس به وسیله‌ی دستگاه PARASTAT 2273 در محدوده دمایی 750°C الی 850°C در محدوده فرکانس 0.1 Hz تا 2 MHz صورت گرفت. به منظور محاسبه مقاومت پلاریزاسیون و اهمی سلول‌ها، مدل‌سازی نمودارهای امپدانس با استفاده از نرم افزار Zsimpwin انجام شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Cambridge S360) جهت بررسی ریزساختاری مواد استفاده شد. نرم افزار MIP نیز به منظور تحلیل تصاویر مورد استفاده قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

سنجش فازی به کمک آنالیز پراش پرتو ایکس

شکل ۲ نتیجه پراش پرتو ایکس در دمای محیط برای ماده

9. Symmetric Cell

10. Impedance

3. Stoichiometry

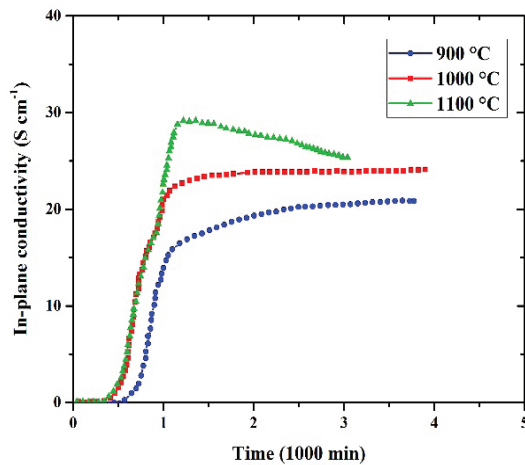
4. Deionized water

5. Inks

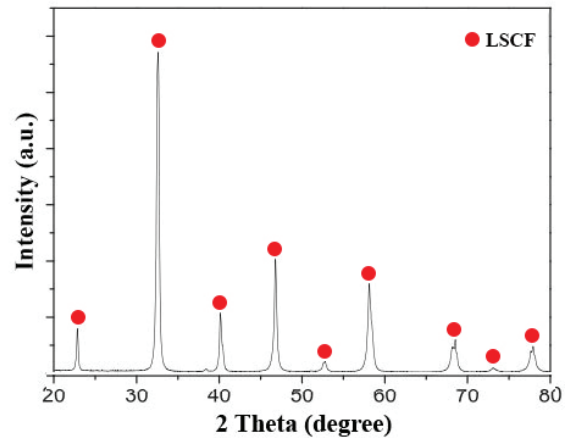
6. Ink Vehicle

7. Screen Printing

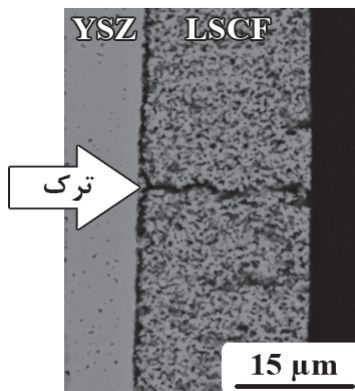
8. Four probe method



شکل ۳. هدایت در صفحه برای ماده LSCF در دماهای گوناگون.



شکل ۲. نمودار پراش پرتو ایکس برای ماده LSCF سنتز شده به وسیله روش GNP که در دمای ۹۰۰ °C به مدت ۲ ساعت مورد عملیات حرارتی قرار گرفته است.



شکل ۴. تصویر SEM نشان دهنده جدایش در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت پس از عملیات پخت در دمای ۱۱۰۰ °C.

ریزساختاری قرار گرفت. تصویر SEM شکل ۴ نشان می‌دهد که در دمای ۱۱۰۰ °C به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی الکتروود و الکترولیت جدایشی میان الکتروود و الکترولیت ایجاد شده است و نیز در ساختار الکتروود ترک به وجود آمده است. احتمالاً، ترک ایجاد شده موجب شکسته شدن ساختار به هم پیوسته الکتروودی شده و باعث افت هدایت LSCF در دمای ۱۱۰۰ °C شده است.

نتایج آزمایش‌های هدایت سنجی به همراه منحنی سرد شدن هر دو الکتروود در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مواد LSCF/GDC و LSCF به بالاترین هدایت خود در دمای ۶۷۵ °C به ترتیب به مقدار ۳۰ S.cm⁻¹ و ۵۲ می‌رسند. این مقادیر از نتایجی که اسکورول^{۱۵} و همکارانش بدست آوردند اندکی کمتر است (۱۴). آن‌ها بیشینه هدایت را در دمای ۶۰۰ °C به مقدار ۵۹ S.cm⁻¹ برای ماده LSCF به دست آوردند. در مقایسه میان الکتروودهای تک‌فاز LSCF و کامپوزیت LSCF/GDC، حضور فاز GDC که عایق الکترولیتیته

15. Esquirol

LSCF سنتز شده به وسیله روش GNP را نشان می‌دهد. این اندازه‌گیری برای محدوده ۲۰ الی ۸۰ درجه و با نرخ ۲ ثانیه در هر مرحله^{۱۱} بوده است. همانگونه که در شکل ۲ مشخص شده است، فاز LSCF به صورت کامل و بدون هیچگونه فاز اضافی تشکیل شده است. همچنین نمودار پراش پرتو ایکس تطابق کاملی با نتیجه بدست آمده از پژوهش کنسیسانو^{۱۲} و همکارانش و شماره کارت مرجع ۰۱۲۴-۰۴۸-۰۰ دارد (۱۵).

اندازه‌گیری هدایت صفحه‌ای

نتایج حاصل از اندازه‌گیری هدایت LSCF در طول زمان و در دماهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش دما، ماده LSCF هدایت در صفحه‌ای^{۱۳} بیشتری از خود نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که با افزایش دمای پخت، ذرات و دانه‌های LSCF اتصال بهتری به یکدیگر برقرار کرده و کاهش تخلخل‌های ماده که در اثر دمای بالاتر اتفاق می‌افتد موجب افزایش هدایت ساختار شده است. این نتیجه توسط نیلسن^{۱۴} و همکارانش نیز گزارش شده است (۱۶). در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C با افزایش زمان پخت، هدایت افزایش یافته است و پس از رسیدن به بیشینه هدایت، افزایش زمان نگهداری تأثیری در افزایش هدایت نداشته است. اما این روند در دمای بالاتر از ۱۰۰۰ °C صادق نیست و هدایت اندازه‌گیری شده پس از رسیدن به بیشینه خود، ناگهان، شروع به افت می‌کند که این یک پدیده متداول در مورد سرامیک‌ها به شمار نمی‌رود. برای توصیف این پدیده ساختار نمونه پخته شده در دمای ۱۱۰۰ °C مورد بررسی

11. Step
12. Conceição
13. In-plane Conductivity
14. Nielsen

یک جای خالی مستلزم از بین رفتن دو الکترون-حفره^{۱۶} است.

مشخصه‌یابی ساختاری و الکتروشیمیایی الکترودها

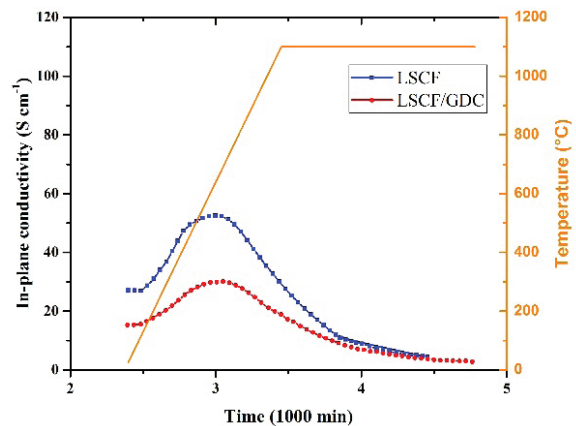
ریزساختار الکترودهای LSCF و LSCF/GDC که در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C پخته شده‌اند، در شکل ۶ نشان داده شده است. تصاویر SEM تغییر قابل توجهی در ساختار LSCF به همراه افزایش دمای پخت از ۹۰۰ به ۱۰۰۰ °C از خود نشان نمی‌دهد. در واقع به نظر می‌رسد، در دمای ۹۰۰ °C نیز امکان رسیدن به ساختاری با اتصال مناسب بین ذرات LSCF وجود دارد. در مورد الکتروده کامپوزیتی LSCF/GDC، با افزایش دمای پخت، مقداری انقباض در الکتروده قابل مشاهده است.

آزمون الکتروشیمیایی امپدانس به منظور بررسی دقیق‌تر و بیشتر تأثیر دمای پخت روی خواص الکترودها انجام شد. شکل ۷ نمودارهای نایکوئیست^{۱۷} برای الکترودهای LSCF و LSCF/GDC که در دمای ۷۵۰ °C اندازه‌گیری شده، را نشان می‌دهد. تمامی نمودارهای نایکوئیست به وسیله‌ی نرم افزار Zsimpwin پس از اصلاح توسط تبدیل KramersKronig^{۱۸} مورد بررسی قرار گرفتند. کلیه نمودارها بر اساس این تحلیل

16. Electron-Hole

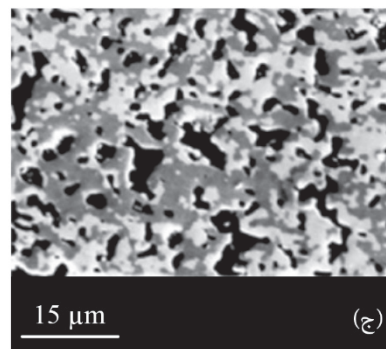
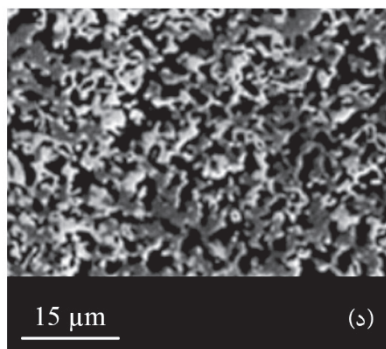
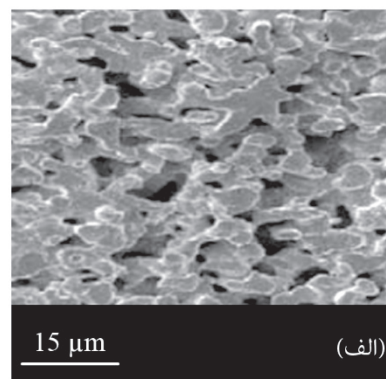
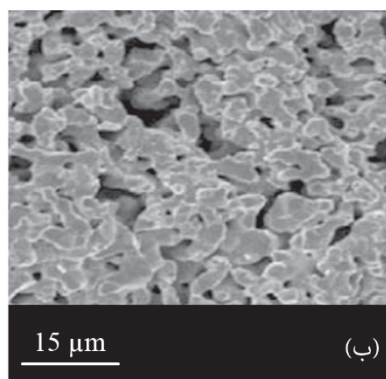
17. Nyquist

18. Transform

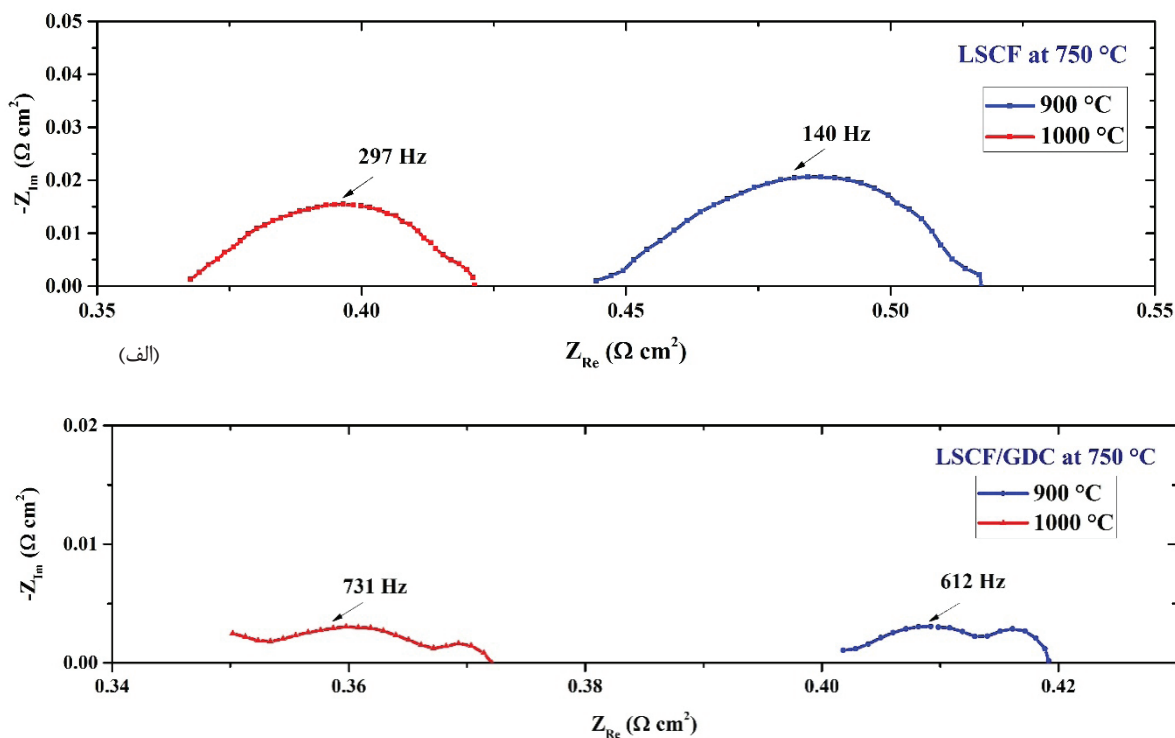


شکل ۵. نتایج هدایت سنجی به همراه منحنی سرد شدن مواد LSCF و LSCF/GDC.

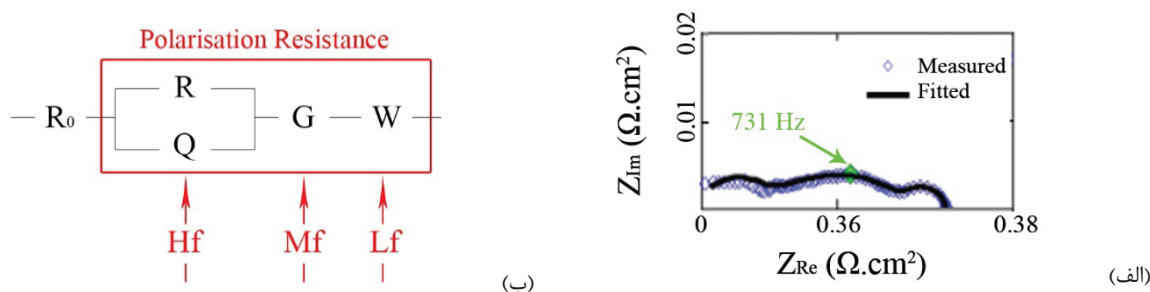
است در ساختار کامپوزیت باعث کاهش هدایت آن شده است. همچنین الکتروده کامپوزیتی نسبت به الکتروده تک‌فاز دارای هدایت کمتری نسبت به دما پس از رسیدن به بیشینه هدایت خود است. تای و همکارانش (17) گزارش کردند که در دمای بالاتر از ۶۰۰ °C ماده LSCF، به دلیل افزایش تشکیل جاهای خالی اکسیژن، منبسط شده و به همین دلیل حامل‌های جریان الکتروسیسته کاهش می‌یابند. چراکه ایجاد



شکل ۶. ریزساختار الف) الکتروده LSCF زینتر شده در دمای ۱۰۰۰ °C، ب) الکتروده LSCF زینتر شده در دمای ۹۰۰ °C، ج) الکتروده LSCF/GDC زینتر شده در دمای ۱۰۰۰ °C و د) الکتروده LSCF/GDC زینتر شده در دمای ۹۰۰ °C.



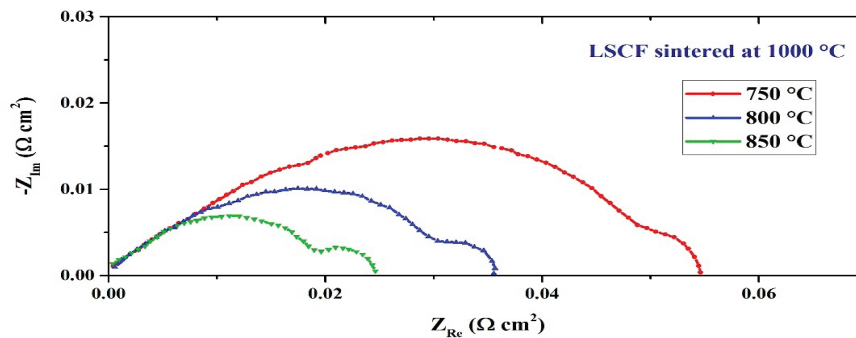
شکل ۷. نمودار نایکوئیست برای الکترودهای الف) LSCF و ب) LSCF/GDC اندازه‌گیری شده در دمای ۷۵۰ °C.



شکل ۸. الف) داده‌های اندازه‌گیری شده در دمای ۷۵۰ °C و انطباق داده شده برای الکترودهای LSCF/GDC پخته شده در دمای ۱۰۰۰ °C؛ ب) مدار معادل برای انطباق نمودارهای امپدانس الکترودهای LSCF و LSCF/GDC.

الکترودهای G معرف مقاومت الکتروشیمیایی واکنش کاهش اکسیژن برای مواد دارای هدایت یون و الکترون همزمان (21)، و W (Warburg) معرف نفوذ گاز می‌باشد (21,22). همانگونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، مقاومت اهمی سلول با افزایش دمای پخت برای هر دو نمونه LSCF و LSCF/GDC کاهش می‌یابد. از آنجایی که الکترولیت و لایه میانی قبل از پخت الکترودها در دماهای بالاتری نسبت به دمای پخت الکترودها، مورد عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند، این کاهش مقاومت اهمی ناشی از اتصال مناسب‌تر الکترودها کاتد و لایه محافظ میانی GDC است. همچنین اتصال مناسب‌تر ذرات الکترودها به یکدیگر که در نتایج هدایت سنجی و بررسی ریزساختاری مشاهده شد نیز می‌تواند از جمله عوامل کاهش

که دارای سه بخش فرکانس‌های کم، متوسط و بالا هستند آنالیز شدند. با توجه به تحلیل ارائه شده در منابع برای الکترودهای LSCF، بخش فرکانس پایین این نمودارها مربوط به واکنش انتقال جرم و نفوذ گاز است، فرکانس‌های متوسط مربوط به واکنش انتقال جریان الکتریکی و یونی برای واکنش کاهش اکسیژن می‌باشد و فرکانس‌های بالا نیز مرتبط با مقاومت مرزهای دانه الکترولیت و فصل مشترک الکترولیت/لایه محافظ میانی است (18-20). با توجه به توضیحات مذکور، مدار معادل سلول الکتروشیمیایی به صورت R_0 -RQ-G-W به دست آمد که در شکل ۸ نشان داده شده است. در این مدل R_0 نشان دهنده مقاومت اهمی الکترولیت، لایه محافظ میانی و الکترودها بوده، RQ معرف بخش فرکانس بالای واکنش



شکل ۹. نمودار امپدانس اندازه‌گیری شده در دماهای گوناگون برای الکترودهای LSCF پخته شده در دمای ۱۰۰۰ °C (جهت مقایسه بهتر، مقاومت‌های اهمی از نمودارهای امپدانس حذف شده‌اند)

امپدانس در دماهای متفاوت نشان می‌دهد که بخش فرکانس پایین نمودار LSCF تقریباً ثابت است. همانگونه که ذکر شد، بخش فرکانس پایین نمودار امپدانس برای ماده LSCF مربوط به انتقال جرم گاز و نفوذ گاز است که این پدیده یک پدیده تقریباً مستقل از دما است (۲۴،۲۰)، لذا این عدم تغییر که در شکل ۹ در بخش فرکانس پایین نمودار امپدانس دیده می‌شود، را می‌توان به مقاومت سلول به نفوذ گاز نسبت داد. اما بخش فرکانس متوسط که مربوط به واکنش‌های انتقال یون و الکترون می‌باشد، و پدیده وابسته به دما بود، با افزایش دمای اندازه‌گیری، به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. این تغییرات، مدل انتخابی نشان داده شده در شکل ۸ برای سلول را تأیید می‌کند.

۴. نتیجه گیری

الکترودهای کاتد LSCF و LSCF/GDC جهت استفاده در پیل سوختی اکسید جامد با موفقیت سنتز و مشخصه‌یابی شدند. این الکترودها کارایی مناسبی را در دمای کاری ۷۵۰ °C از خود نشان دادند. حضور ماده GDC در الکترودهای LSCF/GDC به عنوان یک ماده هادی یون، اگرچه هدایت الکتریکی کمتری از خود نسبت به الکترودهای LSCF داشت، اما به طور چشمگیری کارایی این ماده را افزایش داد. بر اساس عملکرد و ریزساختار الکترودهای ساخته شده بهترین دمای پخت ۱۰۰۰ °C به دست آمد. این دمای پخت، اتصال بسیار مناسبی بین الکترودها و لایه محافظ میانی GDC را باعث شد. افزایش دمای پخت موجب ایجاد ترک در الکترودهای کاتد گردید که افت هدایت ماده را به همراه داشت.

مقاومت اهمی باشد. بهبود اتصال بین اجزاء الکترودها، همچنین کارایی الکترودها را افزایش داده و مقاومت پلاریزاسیون آن را می‌کاهد. این پدیده در شکل ۷ به خوبی قابل مشاهده است، به طوری که مقاومت پلاریزاسیون اندازه‌گیری شده برای الکترودهای LSCF در دمای ۷۵۰ °C، با افزایش دمای پخت از ۹۰۰ به ۱۰۰۰ °C، از ۰/۰۷۶ Ω.cm² به ۰/۵۵۰ Ω.cm² کاهش یافته است که این مقدار کمتر از مقاومت الکترودهای مشابه در پژوهش‌های مشابه می‌باشد. به عنوان مثال لیو^{۱۹} و همکارانش مقاومتی بیشتر از ۰/۱ Ω.cm² را برای الکترودهای LSCF سنتز شده به روش GNP در دمای ۷۵۰ °C گزارش کرده‌اند (۲۳). مقاومت الکترودهای LSCF/GDC در دمای ۷۵۰ °C، با افزایش دمای پخت از ۹۰۰ به ۱۰۰۰ °C، از ۰/۰۲۷ Ω.cm² به ۰/۱۲۰ Ω.cm² کاهش یافته است. همچنین همانگونه که در شکل ۷ مشخص شده است، بیشینه فرکانس برای نمودارهای نایکوئیست برای هر دو الکترودهای LSCF و LSCF/GDC با افزایش دمای پخت، افزایش یافته است، که مؤیدی بر بهبود کارایی الکترودها با افزایش دمای پخت است. همچنین در شکل ۷ مشخص است که الکترودهای کامپوزیتی LSCF/GDC به دلیل حضور GDC و بالاتر بودن هدایت یونی آن، اگرچه هدایت الکتریکی کمتری نسبت به LSCF دارد، مقاومت پلاریزاسیون کمتری نسبت به الکترودهای LSCF از خود نشان داده است. این نتیجه بیانگر اهمیت هدایت یون اکسیژن در الکترودها و رسیدن آن به فصل مشترک الکترودها/الکترولیت است. به بیان دیگر در میان فرآیندهایی که در الکترودها صورت می‌گیرد، هدایت یونی نقش بسیار مؤثری در مقاومت الکترودها در برابر واکنش کاهش اکسیژن را داراست. این پدیده توسط پژوهش دیگری نیز به تأیید رسیده است (۱۰). شکل ۹ نمودار امپدانس اندازه‌گیری شده در دماهای گوناگون را برای الکترودهای LSCF پخته شده در دمای ۱۰۰۰ °C نشان می‌دهد. دو بخش فرکانس پایین و فرکانس متوسط در این نمودار به خوبی قابل رؤیت است. تغییر نمودارهای

References

- [1] Jeffrey Fergus, Rob Hui, Xianguo Li, David P. Wilkinson JZ. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance. Taylor & Francis Group; 2008.
- [2] Gorte R, Vohs J, Skaftel TL, Kee R, Varcoe J, Metcalfe I, et al. Materials development: general discussion. Faraday Discuss [Internet]. 2015;307-28. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5FD90074C>
- [3] Wachsmann E, Ishihara T, Kilner J. Low-temperature solid-oxide fuel cells. MRS Bull [Internet]. Cambridge University Press; 2014 Sep 10 [cited 2015 Jun 22];39(9):773-9. Available from: http://journals.cambridge.org/abstract_S0883769414001924
- [4] Andújar JM, Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. Renew Sustain Energy Rev [Internet]. 2009 Dec [cited 2013 Aug 14];13(9):2309-22. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015>
- [5] Gao Z, Mogni L V., Miller EC, Railsback JG, Barnett SA. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. Energy Environ Sci [Internet]. The Royal Society of Chemistry; 2016 [cited 2016 Jul 28];9(5):1602-44. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE03858H>
- [6] Richter J, Holtappels P, Graule T, Nakamura T, Gauckler LJ. Materials design for perovskite SOFC cathodes. Monatshefte für Chemie - Chem Mon [Internet]. Springer Vienna; 2009 Sep 16 [cited 2016 Jul 28];140(9):985-99. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s00706-009-0153-3>
- [7] Yurkiv V, Costa R, Ilhan Z, Ansar A, Bessler WG. Impedance of the surface double layer of LSCF/CGO composite cathodes: An elementary kinetic model. J Electrochem Soc. 2014;161(4):F480-92.
- [8] Jiang S. A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes. Solid State Ionics [Internet]. 2002 Jan [cited 2013 Jun 18];146(1-2):1-22. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00997-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00997-3)
- [9] Chronos A, Yildiz B, Tarancón A, Parfitt D, Kilner J a. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations. Energy Environ Sci [Internet]. 2011;4(8):2774. Available from: <http://oro.open.ac.uk/35228/%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=c0ee00717j>
- [10] Wang W, Mogensen M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. Solid State Ionics [Internet]. 2005 Feb 14 [cited 2015 Mar 11];176(5-6):457-62. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727380400534X>
- [11] Kiebach R, Zhang W-W, Zhang W, Chen M, Norrman K, Wang H-J, et al. Stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ cathodes during sintering and solid oxide fuel cell operation. J Power Sources. 2015;283:151-61.
- [12] Liu Y, Wang F, Chi B, Pu J, Jian L, Jiang SP. A stability study of impregnated LSCF-GDC composite cathodes of solid oxide fuel cells. J Alloys Compd [Internet]. 2013 [cited 2013 Dec 4];578:37-43. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881301181X>
- [13] Wang S. Performance of a La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}-Ag cathode for ceria electrolyte SOFCs. Solid State Ionics [Internet]. 2002 Feb [cited 2013 Jun 18];146(3-4):203-10. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)01015-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(01)01015-3)
- [14] Esquirol A, Brandon NP, Kilner JA, Mogensen M. Electrochemical Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs. J Electrochem Soc [Internet]. The Electrochemical Society; 2004 Nov 1 [cited 2015 Oct 28];151(11):A1847. Available from: <http://jes.ecsdl.org/content/151/11/A1847.full>
- [15] da Conceição L, Silva AM, Ribeiro NFP, Souza MMVM. Combustion synthesis of La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃ (LSCF) porous materials for application as cathode in IT-SOFC. Mater Res Bull. 2011;46(2):308-14.
- [16] Nielsen J, Hjalmarsson P, Hansen MH, Blennow P. Effect of low temperature in-situ sintering on the impedance and the performance of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes. J Power Sources [Internet]. Elsevier B.V; 2014;245:418-28. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.067>
- [17] Tai L, Nasrallah MM, Anderson HU, Sparlin DM, Sehlin SR. Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃. Solid State Ionics [Internet]. Elsevier; 1995 Mar [cited 2016 Jun 12];76(3-4):273-83. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016727389400245N>
- [18] Sakito Y, Hirano A, Imanishi N, Takeda Y, Yamamoto O, Liu Y. Silver infiltrated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. J Power Sources [Internet]. 2008 Aug [cited 2013 Jun 11];182(2):476-81. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.052>
- [19] Scott S. Reactivity of LSCF perovskites. Solid State Ionics [Internet]. 2002 Dec [cited 2013 Jun 12];152-153(null):777-81. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00327-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00327-2)
- [20] Adler SB. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes †. Chem Rev [Internet]. American Chemical Society; 2004 Oct [cited 2016 May 14];104(10):4791-844. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/cr020724o>
- [21] Nielsen J, Jacobsen T, Wandel M. Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. Electrochim Acta [Internet]. 2011 Sep [cited 2015 Oct 13];56(23):7963-74. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611007638>
- [22] Macdonald JR, Barsoukov E. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. [1] J. R. M. Evgenij Barsoukov, "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications." . 2005.
- [23] Liu M, Ding D, Blinn K, Li X, Nie L, Liu M. Enhanced performance of LSCF cathode through surface modification. Int J Hydrogen Energy [Internet]. 2012 May [cited 2013 Jun 12];37(10):8613-20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.139>
- [24] Nielsen J, Hjelm J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes. Electrochim Acta [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;115:31-45. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.053>