

مقاله پژوهشی

کیوان میرزائی فشالمی<sup>۱\*</sup>، زهرا صادقیان<sup>۲</sup>، رامین ابراهیمی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

۲- مربی، گروه مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۳- دانشیار، گروه مهندسی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۴- استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

\*keyvan\_feshalame@yahoo.com

چکیده

اطلاعات مقاله

تاکنون روش‌های متنوعی برای ساخت پیل‌های سوختی اکسید جامد معرفی شده‌اند. در این پژوهش از تکنولوژی چاپ سه بعدی (3D printing) برای تولید پیل‌های سوختی اکسید استفاده گردیده است. در همین راستا ابتدا چاپگر سه بعدی مناسبی که توانایی چاپ دوغاب لایه‌های آند، کاتد و الکترولیت با ضخامت و سرعت مورد نظر را داشته باشد، ساخته شد. سپس دوغاب مناسب متشکل از مواد NiO-YSZ برای لایه آند، YSZ برای لایه الکترولیت و LSM برای کاتد، به همراه حلال و افزودنی‌های مناسب تولید گردید و با استفاده از چاپگر سه بعدی لایه‌نشانی لایه‌ها صورت گرفت. پس از تشکیل پیل، خشک کردن و سپس تف‌جوشی<sup>۱</sup> لایه‌ها انجام شد. در ادامه برای تشخیص عناصر موجود، تعیین ریز ساختار، دانسیته و ضخامت لایه‌ها، آزمایش SEM، Mapping، EDS و XRD صورت گرفت. منحنی I-V-P با جریان ثابت اکسیژن نشان داد که در دمای ۸۰۰°C بیشترین توان چگالی در حدود ۰/۸۴ W/cm<sup>2</sup> و در محدوده ولتاژ ۵/۰ ولت وجود دارد. منحنی امپدانس نیز تحت ولتاژ مدار باز و در فرکانس بالا، مقداری برابر ۰/۲۳ Ω . cm<sup>2</sup> و در محدوده فرکانس پایین، مقدار ۱/۲۵ Ω . cm<sup>2</sup> را نشان داد. با انجام آزمون کشش، مدول یانگ پیل ۱۱۱ GPa و استحکام شکست و استحکام تسلیم به ترتیب در حدود ۱۳۷ MPa و ۱۲۰ MPa به دست آمد.

دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۴

پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۶

کلید واژگان:

پیل سوختی اکسید جامد

پرینتر سه بعدی

خواص الکتروشیمیایی

هدایت الکتریکی

خواص مکانیکی

Investigation of Electrochemical and Mechanical Properties of Solid Oxide Fuel Cell Fabrication by 3d Printer

Keyvan Mirzaei Feshalame<sup>1\*</sup>, Zahra Sadeghian<sup>2</sup>, Ramin Ebrahimi<sup>3</sup>

1- Ph.D. Candidate, Department of Materials Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

2- Instructor, Department of Engineering, payam Noor University (PNU), Tehran, Iran.

3- Associate professor, Department of Gas Research Institute, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

4- Professor, Department of Materials Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

\*keyvan\_feshalame@yahoo.com

Article Information

Original Research Paper

DOR:

20.1001.1.24233226.1401.16.2.4.3

Keywords:

Solid Oxide Fuel Cell

3D Printing

Electrochemical Properties

Electrical Conductivity

Mechanical Properties

Abstract

Nowadays, various methods have been introduced for the fabrication of solid oxide fuel cells (SOFC). In this research, 3D printing technology has been used to produce oxide fuel cells. First, a 3D printer was constructed that has the ability to print the slurry of anode, cathode and electrolyte layers with the desired thickness and speed. Then a suitable slurry consisting of NiO-YSZ materials was produced for the anode layer, YSZ for the electrolyte layer and LSM for the cathode, with suitable solvents and additives. After cell formation, drying and then sintering of the layers were performed. The composition and microstructure characterization of layers has been performed by XRD, SEM, Mapping, EDS. The I-V-P curve showed the maximum power is around 0.84 W / cm<sup>2</sup> at 800 °C with constant oxygen. The impedance curve values under open-circuit voltage were 0.23 Ωcm<sup>2</sup> and 1.25 Ωcm<sup>2</sup> at high and low frequencies, respectively. The tensile experiments indicated values 111 GPa for Young modulus and 137 MPa and 120 MPa values for the fracture toughness and the yield strength, respectively.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Keyvan Mirzaei Feshalame, Zahra Sadeghian, Ramin Ebrahimi, Investigation of Electrochemical and Mechanical Properties of Solid Oxide Fuel Cell Fabrication by 3d Printer, New Process in Material Engineering, 2022, 16(2), 39-50.

## ۱- مقدمه

پیل‌های سوختی نوعی مبدل انرژی می‌باشند که انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌نمایند. امروزه پیشرفته‌های وسیعی برای تجاری‌سازی پیل‌های سوختی اکسید جامد با ظرفیت 1-1000kw توسط دانشمندان صورت گرفته است. این پیشرفت‌ها به منظور افزایش بازده و کاهش هزینه تولید و ابداع روش‌های مختلف ساخت لایه‌های الکتروود و الکترولیت، صورت گرفته است. یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر کاهش هزینه تولید، ساده‌سازی روش‌های ساخت و همچنین کاهش دمای عملکرد پیل سوختی اکسید جامد هم‌زمان با افزایش عملکرد آن هست [۱-۳].

برای افزایش کارایی این نوع پیل‌ها لازم است که عملکرد الکتروشیمیایی مانند چگالی توان و ولتاژ خروجی بالا رفته و مقاومت مکانیکی آن نیز مناسب باشد. به همین منظور در روش‌های ساخت SOFCها<sup>۲</sup> تاکنون فرآیندهای ثابتی مدنظر بوده است که از آن جمله می‌توان به ایجاد یک لایه پشتیبان آندی به جهت افزایش استحکام در اغلب پیل‌های سوختی اکسید جامد اشاره نمود [۴-۷]. همچنین به جهت کاهش عدم انطباق در ضرایب انبساط حرارتی بین لایه آند / الکترولیت، کاهش مقاومت قطبش<sup>۳</sup>، افزایش مرزهای سه فازی فعال (TPBs)<sup>۴</sup> و در نتیجه بهبود عملکرد پیل، یک لایه آندی فعال (AFL)<sup>۵</sup> بین لایه پشتیبان آندی و لایه الکترولیت چاپ می‌شود [۸-۹]. برای انتقال بهتر یون اکسیژن ضروری است که ضخامت لایه الکترولیت کم بوده و ساختاری بدون تخلخل و متراکم داشته باشد. لایه‌های آند و کاتد نیز برای آنکه بتوانند الکترون و سوخت را منتقل کنند باید متخلخل بوده و در ضمن آن خواص مکانیکی مناسبی نیز داشته باشند [۱۰].

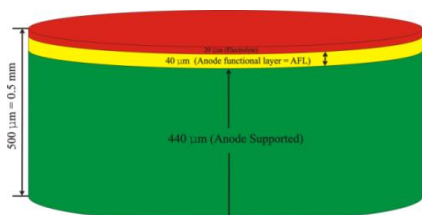
در کنار روش‌های مختلف تولید پیل سوختی اکسید جامد، در سال‌های اخیر، تکنولوژی چاپ سه بعدی در تولید پیل‌های سوختی چند لایه، با ایجاد اشکال پیچیده و ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله افزایش عملکرد پیل، ساده‌سازی و کاهش هزینه‌های تولید و بهبود خواص

مکانیکی، مطرح گردیده است [۱۱-۱۳]. به وسیله چاپگر سه بعدی می‌توان SOFCهای چند لایه با استفاده از مواد متفاوت و با ریزساختارهای مختلف را تولید نمود. اخیراً مسکیناندرو و همکارانش<sup>۶</sup> [۱۴] توسط چاپگر سه بعدی ساختار لانه زنبوری از الکترولیت‌های YSZ را تولید کردند که دارای ضخامت ۲۵۰µm بوده و ساختاری مواج دارد. این پژوهشگران گزارش نموده‌اند که عملکرد این منطقه لانه زنبوری در مقایسه با پیل‌های مسطح چاپی حدود ۶۰٪ افزایش یافته است [۱۴]. در این پژوهش پس از ساخت چاپگر سه بعدی با توانایی چاپ لایه‌های آند، کاتد و الکترولیت، دوغاب مناسب برای هریک از این لایه‌ها تولید شد و در ادامه لایه‌های پیل توسط چاپگر سه بعدی لایه نشانی گردید و سپس عملیات خشک کردن و پخت لایه‌ها صورت گرفت. در آزمون‌های مشخصه‌یابی، بررسی خواص پیل از قبیل تعیین رفتار رئولوژی، خواص مکانیکی (استحکام شکست و مدول یانگ)، بررسی ترکیب و ریز ساختار لایه‌ها و بررسی خواص الکتروشیمیایی از قبیل آزمون قطبش و نمودارهای I-V و آزمون امپدانس مورد کاوش قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که توسط چاپگر سه بعدی می‌توان پیل سوختی اکسید جامد را با توانایی عملکردی بالا تولید نمود.

## ۲- مواد و روش انجام آزمایش

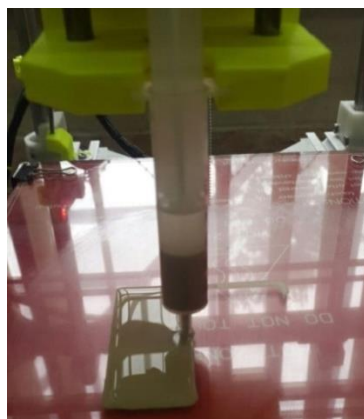
روند چاپ سه بعدی دوغاب، مشابه فرآیند ریخته‌گری لغزشی<sup>۷</sup> به همراه یک تیغه جمع‌کننده<sup>۸</sup> است که برای لایه نشانی از یک مخلوط معلق<sup>۹</sup> کلئیدی<sup>۱۰</sup> همگن استفاده می‌کند. دوغاب مورد استفاده در چاپ سه بعدی مانند دوغاب مصرفی در روش LSD<sup>۱۱</sup> است که برای چاپ از پودر سرامیک فشرده با مقدار کمی از مواد افزودنی آلی استفاده می‌کند [۱۵-۱۶]. در LSD می‌توان با استفاده از دوغاب‌های سرامیکی، لایه‌های نازک با چگالی مختلف را رسوب داد که در روش چاپ سه بعدی نیز با همین روش، لایه نشانی صورت می‌گیرد. شکل (۱) نمایی از چاپگر سه بعدی در هنگام چاپ را نشان می‌دهد. از عوامل مؤثر در چگالی و یکنواختی لایه‌های چاپ شده می‌توان به مقدار

همگن شده و وارد نازل چاپگر شد که بدین ترتیب لایه الکترولیت توسط پرینتر سه بعدی بر روی مجموعه آند پایه- آند فعال، با سرعت  $2000 \text{ mm/min}$  لایه نشانی گردید و ضخامتی حدود  $20 \mu\text{m}$  برای الکترولیت ایجاد گردید (تشکیل نیم سل). سپس مجموع نیم پیل از دمای محیط تا دمای  $600^\circ\text{C}$  با نرخ حرارتی  $75^\circ\text{C/min}$  به مدت  $13$  ساعت و از دمای  $600^\circ\text{C}$  تا دمای  $1000^\circ\text{C}$  با نرخ حرارتی  $2/5^\circ\text{C/min}$  به مدت  $2$  و نیم ساعت و از دمای  $1000^\circ\text{C}$  تا  $1400^\circ\text{C}$  با نرخ حرارتی  $5^\circ\text{C/min}$  و به مدت  $80$  دقیقه حرارت دید و به مدت  $2$  ساعت در دمای  $1400^\circ\text{C}$  باقی ماند. برای سرد شدن نیز ابتدا از دمای  $1400^\circ\text{C}$  تا  $600^\circ\text{C}$  با نرخ حرارتی  $3^\circ\text{C/min}$  به مدت  $3$  و نیم ساعت خنک شد و سپس از کوره خارج گردید و در هوای آزاد تا دمای اتاق سرد گردید. پس از آن پودر جامد LMS به همراه مواد حلال و افزودنی‌های فوق به صورت دوغاب مناسب برای نازل تولید شد و در نهایت لایه کاتد توسط چاپگر سه بعدی بر روی مجموعه آند پایه- آند فعال- الکترولیت با سرعت  $700 \text{ mm/min}$  و با ضخامت  $40 \mu\text{m}$  میکرون لایه نشانی شده و در دمای  $1200^\circ\text{C}$  تفجوشی گردید. پیل ساخته شده، ابتدا از دمای محیط تا دمای  $300^\circ\text{C}$  با نرخ حرارتی  $1/5^\circ\text{C/min}$  به مدت  $200$  دقیقه حرارت دید و از دمای  $300^\circ\text{C}$  تا دمای  $1200^\circ\text{C}$  با نرخ حرارتی  $4^\circ\text{C/min}$  و در زمان نزدیک به  $4$  ساعت پخت شد و به مدت  $2$  ساعت در این دما باقی ماند و سپس از کوره خارج گردید و در هوای آزاد به دمای محیط رسید. شکل (۲) طرحواره<sup>۱۳</sup> تشکیل یک نیم پیل شامل لایه‌های آند پایه، آند فعال و الکترولیت را نشان می‌دهد. در شکل (۳) نمودار عملیات پخت بخش‌های آند، نیم پیل و پیل کامل نمایش داده شده است.



شکل (۲): تصویر طرحواره نیم پیل است که تشکیل لایه آند فعال و الکترولیت بر روی آند پشتیبان را نشان می‌دهد

جامد سرامیکی موجود در دوغاب، سرعت لایه نشانی و قطر نازل اشاره نمود.

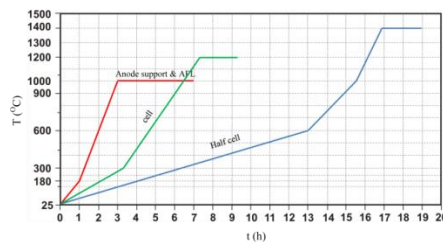


شکل (۱): نمایی از چاپگر سه بعدی در هنگام چاپ لایه‌ها

## ۱-۲- ساخت لایه‌های پیل

برای ساخت لایه‌های پیل از ترکیب درصد مواد مطابق جدول (۱) استفاده شد. ابتدا پودر 8YSZ ( $8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$ ) از شرکت (Tosoh Corporation Japan) و پودر  $\text{NiO}$  از شرکت (Merk, Germany) با اندازه ذرات متوسط در حدود  $0.25 \mu\text{m}$  تهیه گردید. پودرها با ترکیب  $35$  درصد گرافیت و  $65$  درصد  $\text{NiO-YSZ}$  (ترکیب  $\text{NiO-YSZ}$  به ترتیب  $40$  به  $60$  است) مخلوط شدند و توسط دستگاه قرص ساز، قطعاتی به ضخامت تقریبی  $0.5$  الی  $2$  میلی‌متر و قطر  $20$  میلی‌متر ساخته شد. این قرص با نرخ حرارتی  $3^\circ\text{C/min}$  به مدت یک ساعت به دمای  $180^\circ\text{C}$  رسید و خشک شد. در ادامه توسط چاپگر سه بعدی یک لایه آند فعال با ترکیب  $\text{NiO-YSZ}$  و حلال اتانل به همراه افزودنی‌هایی مانند دی بوتیل فتالات (DBP)، پلی وینیل کلراید (PVC) و پلی اتیلن گلیکول (PEG) با سرعت  $700 \text{ mm/min}$  بر روی این لایه آند پایه، چاپ شد و ضخامتی حدود  $40 \mu\text{m}$  میکرون ایجاد نمود. لایه آند فعال نیز با شرایط بالا خشک گردید. برای احیای قرص آند پایه و لایه آند فعال، این لایه‌ها در دمای  $1000^\circ\text{C}$  و به مدت  $4$  ساعت در معرض مخلوطی از گاز شامل  $5\%$  گاز هیدروژن و  $95\%$  گاز بی‌اثر آرگون قرار گرفتند تا  $\text{NiO}$  به  $\text{Ni}$  تبدیل شود. سپس پودر آسیاب شده  $\text{YSZ}$  به همراه مواد حلال و افزودنی‌های فوق برای تهیه دوغاب مناسب الکترولیت

نیم پیل، پس از پخت، نمونه‌هایی با طول 10 mm و مقطع 2 × 0/5 میلی‌متر بریده شدند و توسط دستگاه آزمون کشش اونیورسال مدل (Hounsfield, S-series U.K.) در دمای اتاق و با سرعت کشش ثابت 3 mm/min تا مرحله شکست کشیده شدند.



شکل (۳): نمودار عملیات پخت لایه‌های آند، نیم پیل و پیل کامل

جدول (۱): ترکیب درصد اجزای مورد استفاده برای تولید پیل سوختی

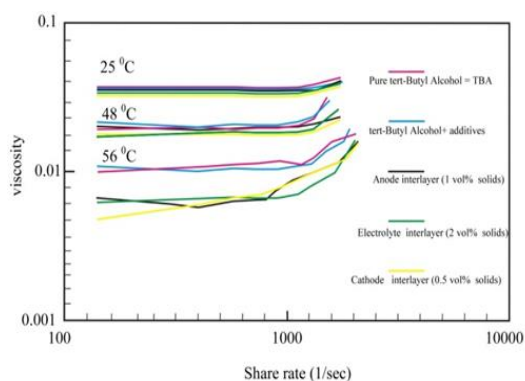
#### اکسید جامد

اجزای ترکیبی	YSZ	NiO	LSM	PEG	PVC	DBP	حلال (اتاق تولید) (۱:۱)
لایه فعال آندی AFL	۲/۸	۲/۸	-	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۹۴/۱
لایه کاتدی کاتد	۱۰/۷	-	-	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۸۹
لایه کاتد	-	-	۲/۹	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۹۶/۸

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- رئولوژی دوغاب

مطابق شکل (۴) ملاحظه می‌شود که گرانروی دوغاب آند، الکترولیت و کاتد در دمای اتاق و در محدوده سرعت برشی  $1000s^{-1}$  تا  $15000s^{-1}$ ، بین 0/055 pa.s تا 0/059 pa.s می‌باشد و در دمای مخزن جوهر چاپگر  $15^{\circ}C$  یعنی دمای  $48^{\circ}C$  و در همان محدوده سرعت برشی بوده و گرانروی آن بین 0/018 pa.s تا 0/027 pa.s است. در این حالت روند خطی تغییرات گرانروی برحسب سرعت برشی نشان‌دهنده وجود رفتار نیوتنی در شرایط فوق و در نتیجه همگن بودن دوغاب‌های تهیه شده به لحاظ ریزساختار است. چنانچه دمای چاپگر افزایش یافته و به  $58^{\circ}C$  برسد، ضمن کاهش محسوس گرانروی ملاحظه می‌شود که رفتار اغلب دوغاب‌های مورد استفاده در این پژوهش به سمت رفتار غیرنیوتنی می‌رود. ساکسینی و همکارانش<sup>۱۶</sup> پیش‌تر گزارش کرده بودند که دوغاب اکسید جامد در دماهای پایین رفتار نیوتنی دارد و با افزایش دما، گرانروی آن کاهش می‌یابد [۱۷].



شکل (۴): رابطه میان گرانروی و سرعت برشی دوغاب آند، الکترولیت

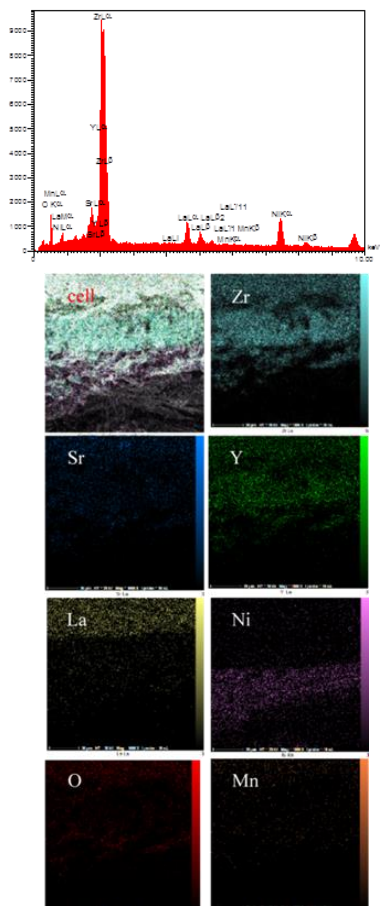
و کاتد در دمای اتاق و دماهای  $48^{\circ}C$  و  $58^{\circ}C$

#### ۲-۲- آزمایش‌های مشخصه یابی پیل سوختی اکسید جامد و اجزای آن

گرانروی<sup>۱۴</sup> همه مواد از قبیل حلال‌ها، مواد افزودنی و دوغاب آند، الکترولیت و کاتد برحسب سرعت برشی در دمای اتاق و نیز در دماهای چاپ  $48^{\circ}C$  و  $56^{\circ}C$  توسط دستگاه رئومتر Rheolab QC (Anton-Paar, Ashland, VA) اندازه‌گیری شد. برای تشخیص فازها، عناصر موجود، تعیین ریزساختار و ضخامت لایه‌های آند، کاتد و الکترولیت و اتصالات بین لایه‌ای آزمایش‌های XRD توسط دستگاه Rheolab QC (Anton-Paar, Ashland, VA) اندازه‌گیری شد. برای تشخیص فازها، عناصر موجود، تعیین ریزساختار و ضخامت لایه‌های آند، کاتد و الکترولیت و اتصالات بین لایه‌ای آزمایش‌های XRD توسط دستگاه Equinox 3000, Intel: using  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) و آزمون SEM, EDX و Mapping با استفاده از دستگاه آزمون SEM (Mira 3 XMU, Tescan) (FE-SEM) صورت گرفت. برای به دست آوردن خواص الکتروشیمیایی ابتدا منحنی I-V-P توسط دستگاه Linear sweep voltammetry با نرخ تصویربرداری 5mV/s و با جریان و خلوص ثابت اکسیژن و در دماهای متغیر 700، 750 و  $800^{\circ}C$  اندازه‌گیری گردید. اندازه‌گیری طیف امپدانس در ترکیب با رابط الکتروشیمیایی در یک محدوده فرکانسی 0.1Hz الی 910kHz با دامنه ولتاژی 10mV تحت ولتاژ مدار باز با استفاده از دستگاه امپدانس (Solartron Instruments, Hampshire, UK) انجام شد. برای اندازه‌گیری استحکام

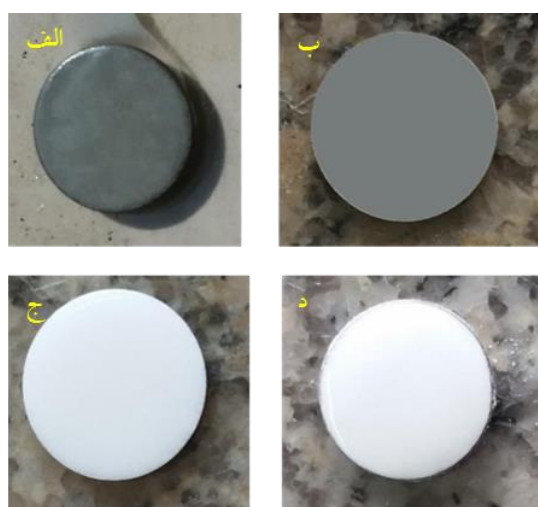
۳-۲- ریخت‌شناسی<sup>۱۷</sup> و ریز ساختار پیل

شکل ۵ (الف، ب و ج) به ترتیب تصویر EDS، XRD و Mapping عنصری از ساختار پیل را نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر ۵ (الف) حضور فاز NiO در صفحه (۱۱۱) و زاویه تفرق  $2\theta = 37.060^\circ$  و در صفحه (۲۰۰) و زاویه تفرق  $2\theta = 43.095^\circ$  و نیز صفحه (۱۱۱) و زاویه تفرق  $2\theta = 62.620^\circ$  در صفحه (۲۲۰) و زاویه تفرق  $2\theta = 51.86^\circ$  و نیز در صفحه (۲۲۰) و زاویه تفرق  $2\theta = 76.39^\circ$  دیده می‌شود [۱۹]. مطابق همین الگو نیز برای فاز YSZ در صفحه (۱۱۱) و زاویه تفرق  $2\theta = 30.10^\circ$ ، در صفحه (۲۰۰) و زاویه تفرق  $2\theta = 34.9^\circ$  و نیز در صفحه (۲۲۰) و زاویه تفرق  $2\theta = 50.2^\circ$  و در صفحه (۳۱۱) و زاویه تفرق  $2\theta = 59.6^\circ$  قابل مشاهده است [۱۹ - ۲۲]. تمامی نوک‌های<sup>۱۸</sup> تفرق برای NiO با ساختار مکعبی مطابق با داده‌های استاندارد ICDD#00-047-1049 و برای YSZ با ساختار چهارگوشه<sup>۱۹</sup> مطابق با داده‌های استاندارد ICDD#00-048-0224 می‌باشند [۲۳]. فاز LSM در صفحه (۱۱۰) و زاویه تفرق  $2\theta = 32.40^\circ$  و همچنین در صفحه (۲۰۰) و زاویه تفرق  $2\theta = 32.7^\circ$  قابل مشاهده است که با داده‌های استاندارد ICDD#00-040-1100 [۲۴] تطابق مناسبی دارد. مطابق شکل ۵، تصاویر EDS، XRD و Mapping نشان داد که کلیه عناصر O، Ni، Zr، Y، Mn، La و Sr در این آزمایش حضور دارند.

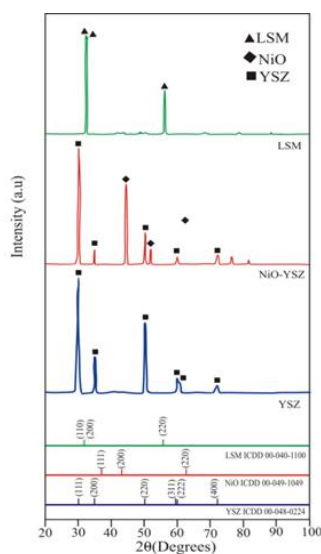


شکل (۵): (الف) به ترتیب الگوی پراش XRD، (ب) طیف EDS و (ج) mapping عنصری از لایه‌های آند، کاتد و الکترولیت پیل می‌باشند.

شکل (۶) تصاویر قرص پایه آند ساخته شده و لایه‌های آند فعال، الکترولیت و کاتد را بر روی آن نشان داده است.



شکل (۶): (الف) تصویر قرص آند پایه چاپ شده در دمای اتاق، (ب) آند پایه چاپ شده در دمای اتاق، (ج) لایه الکترولیت چاپ شده و (د) لایه کاتد

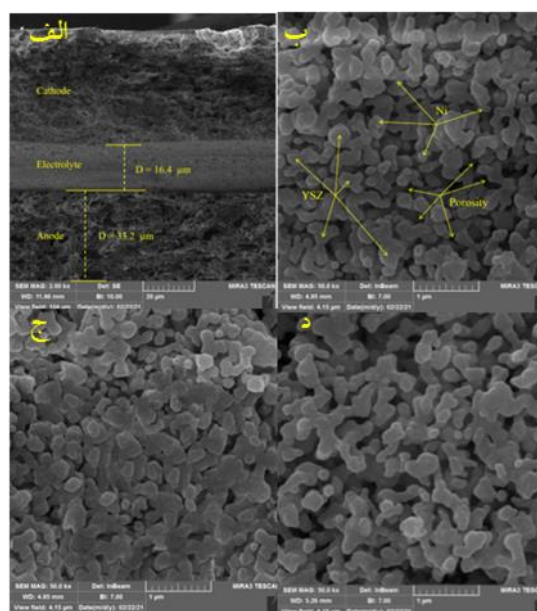


(الف)

شکل ۷ (ب) تصویر SEM از سطح یک لایه آند متخلخل است که در محیط کاهشی (5% H<sub>2</sub>-95% Ar) و دمای ۸۰۰ °C و با حضور کربن کاهش یافته و به Ni تبدیل می‌شود. بر همین اساس لایه آند، تخلخلی در حدود ۴۰ درصد با توزیع یکنواخت را از خود نشان می‌دهد که میانگین اندازه حفرات تخلخل حدود ۱/۵ μm است. همچنین در تصویر ۷ (ب) دانه‌های سفید توزیع شده با اندازه کوچک‌تر و از نظر ساختاری یکنواخت‌تر، Ni و دانه‌های با اندازه بزرگ‌تر، YSZ و نقاط تاریک، تخلخل می‌باشند. مطابق این تصاویر حدود ۳۷ درصد حجمی فاز سرعت را Ni تشکیل می‌دهد. اوسینکین و همکارانش<sup>۲۳</sup> [۲۸] گزارش نمودند که تخلخل آند در محدوده ۴۰-۵۰٪ بیشترین تأثیر را در شرایط مطلوب برای انتقال گاز و داشتن مقاومت مکانیکی مناسب را دارد. مطابق همین گزارش توزیع یکنواخت حفرات به هم پیوسته در آند Ni-YSZ، مسیر نفوذ برای الکترون، یون‌های اکسیژن و هیدروژن (سوخت) را فراهم می‌کند. همچنین در این گزارش آمده است که برای داشتن خواص فیزیکی مناسب در آند وجود حدود ۴۰ درصد از ذرات Ni مناسب است.

در شکل ۷ (ج) لایه الکترولیت متراکم و یکنواخت با ضخامت ۱۶/۴ میکرون قابل رویت است. برای به دست آوردن میزان تراکم الکترولیت از عبور گاز نیتروژن استفاده شد که در این حالت مقدار عبور گاز نیتروژن از الکترولیت بسیار ناچیز و تقریباً صفر بود که این امر نشان داد که مقدار تخلخل در صورت وجود بسیار ناچیز و سطحی است که سبب عبور گاز نخواهد شد. از جمله عوامل مؤثر بر چگالی لایه الکترولیت، یکنواختی اندازه ذرات، همگن بودن توزیع ذرات، مقدار و چگونگی تف‌جوشی از نظر زمان و دما می‌باشد [۲۹ - ۳۱]. در این پژوهش با توجه به اینکه توزیع ذرات یکنواخت بوده و درجه حرارت تف‌جوشی الکترولیت در حدود ۱۴۰۰ °C می‌باشد، برخی از حفره‌های ریز موجود در الکترولیت از بین رفته و در نتیجه لایه‌ای چگال با تخلخل‌های سطحی ریز و بسیار محدود حاصل شده است [۲۹ و ۳۲].

شکل ۷ (الف) تصویر SEM از مقطع پیل سوختی اکسید جامد ساخته شده توسط چاپگر سه بعدی است که نشان‌دهنده وجود لایه آند فعال با ضخامت ۳۳/۲ μm و الکترولیت با ضخامت ۱۶/۴ μm است و اتصال بین لایه‌ها مناسب و بدون ترک بوده و طول منطقه سه فازی (TPBs) برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی بهینه است. نتیجه این اتصال مناسب و همچنین یکنواختی توزیع و اندازه ذرات و تخلخل مطلوب، سبب تولید خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی مناسب خواهد شد [۲۶-۲۵]. در همین خصوص فرگوس و همکارانش<sup>۲۱</sup> [۲۶] گزارش کردند که مرزهای سه فازی (TPBs)، ناحیه اتصال سه فاز مختلف الکترولیت، الکترودها و گازهای سوختی هستند که واکنش‌های الکتروشیمیایی لازم برای تولید جریان الکتریکی در ناحیه این سه فاز رخ می‌دهد. لذا مرزهای سه فازی جزو مناطق فعال در پیل‌های سوختی محسوب می‌شوند. وجود ذرات ریز و توزیع یکنواخت سبب افزایش طول منطقه سه فازی (TPBs) و اتصال بهتر لایه‌ها به یکدیگر شده، هدایت الکتریکی بالا رفته و مقاومت اهمی کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار قطبش<sup>۲۲</sup> کاهش یافته و سبب افزایش خواص الکتروشیمیایی خواهد شد [۲۷].



شکل ۷: تصاویر SEM از لایه‌های پیل ساخته شده شامل (الف) برش مقطعی از کل لایه‌ها، (ب) سطح آند (Ni-YSZ) (ج) سطح الکترولیت (YSZ) و (د) سطح کاتد (LSM) را نشان می‌دهد.



تبادل سینتیکی مناسب برای انتقال یون اکسیژن بوده و از نظر مکانیکی و شیمیایی با الکترولیت سازگار باشد و ضمناً کاتد باید متخلخل بوده تا بتواند به راحتی هوا را به سمت مرز سه فاز (TPBs) منتقل کند [۲۴-۲۵ و ۳۸].

### ۳-۳- بررسی خواص مکانیکی پیل ساخته شده

شکل ۸ (الف) نتایج آزمون کشش بر روی نیم سل را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود این نمونه سرامیکی رفتاری کاملاً ترد دارد. اگرچه با توجه به رفتار غیرخطی می‌توان گفت که وارد ناحیه بین کشسان و مومسان<sup>۲۵</sup> شده است. مطابق این نمودار استحکام کششی این نیم پیل MPa ۱۳۷ به دست آمده است. از آنجا که مدول یانگ شیب قسمت خطی نمودار است، بنابراین در شکل ۸ (ب) داده‌های قسمت غیرخطی به گونه‌ای حذف شده‌اند که انحراف معیار معادله خطی که داده‌ها را نمایندگی می‌کند به سمت عدد یک میل کند. بدین ترتیب مدول یانگ از روی شیب این خط ۱۱۱ GPa محاسبه می‌شود. از طرفی بر اساس داده‌های موجود در مراجع و با استفاده از روابط حاکم بر کامپوزیت‌های لایه‌ای می‌توان مقدار مدول یانگ لایه‌های کاتد، آند و الکترولیت استفاده شده در ساخت پیل سوختی اکسید جامد را به صورت زیر تخمین زد:

رابطه (۲)

$$E = \frac{t_1}{t_1 + t_2 + t_3} E_1 + \frac{t_2}{t_1 + t_2 + t_3} E_2 + \frac{t_3}{t_1 + t_2 + t_3} E_3$$

این رابطه  $t_1$ ،  $t_2$  و  $t_3$  و  $E_1$ ،  $E_2$  و  $E_3$  به ترتیب ضخامت و مدول کشسان الکترولیت، کاتد و آند می‌باشند. بر اساس گزارش‌های پیشین مدول یانگ برای NiO و YSZ بدون تخلخل در حدود ۲۲۰ GPa است [۳۹-۴۰] اما به خاطر وجود تخلخل پس از احیای NiO مدول یانگ آن کاهش قابل توجهی دارد. سلکاک و همکارانش<sup>۲۶</sup> [۴۱] با توجه به وجود تخلخل در آند پایه و آند فعال، مدول یانگ آن را با تخلخل ۴۰ درصد، حدود ۱۱۶ GPa گزارش نمودند. برای الکترولیت بدون تخلخل نیز مدول یانگ ۲۲۰ GPa است [۳۹-۴۰] و مدول یانگ کاتد نیز توسط سلکاک و همکارانش<sup>۲۴</sup> گزارش نمودند که کاتد باید دارای سطحی با

در شکل ۷ (ج) اندازه ذرات الکترولیت که در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ ساعت پخت شده در حدود ۲۰۰ الی ۵۰۰ نانومتر است و این نشان‌دهنده ریز بودن ذرات الکترولیت است. این ذرات ریز سبب یکنواختی و افزایش تراکم لایه شده که منجر به افزایش هدایت یونی مرز دانه شده و جریان نفوذ اکسیژن را ارتقا داده و در نتیجه سبب بهبود عملکرد پیل می‌شود [۳۳]. ذرات ریز، افزایش مقدار جامد در دوغاب و سرعت بالای چاپ، از عواملی هستند که می‌توانند لایه نازک و متراکم تولید کنند. وجود منافذ کمتر از میکرون بین لایه الکترولیت / آند باعث افزایش سطح تماس مناطق TPB و تراکم آن شده که برای بهبود عملکرد پیل مناسب است [۱۷ و ۳۴].

تصویر SEM از لایه کاتد در شکل ۷ (د) وجود ذرات LSM با اندازه حدود ۱-۲  $\mu\text{m}$  و تخلخل با اندازه ۰/۵ الی ۱/۵ میکرون با توزیع یکنواخت را نشان می‌دهد. با استفاده از روش استاندارد ارشمیدس درصد تخلخل کاتد ۴۵٪ تخمین زده شده است. بهترین حالت برای داشتن میزان عبور گاز مناسب و خواص مکانیکی مطلوب برای LSM وجود تخلخل بین ۴۰ الی ۵۰٪ است [۲۵]. از رابطه ارشمیدس زیر برای اندازه‌گیری تخلخل لایه کاتد استفاده می‌شود [۲۳].

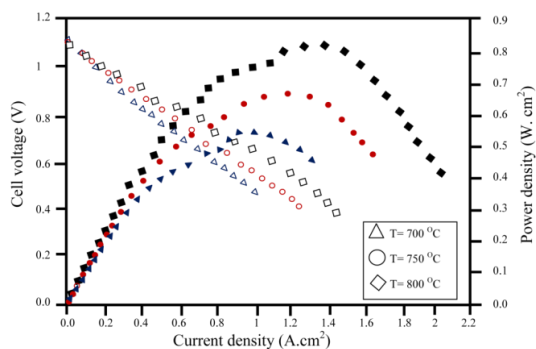
$$\text{رابطه (۱) [۲۳]} \quad p_0 = \frac{W_b - W_a}{W_b - W_c}$$

در این رابطه  $W_a$ ،  $W_b$  و  $W_c$  به ترتیب وزن لایه خشک، وزن لایه اشباع شده با آب و وزن لایه غوطه‌ور شده در آب مقطر (با چگالی =  $1\text{g/cm}^3$ ) است. با توجه به اینکه مطابق شکل ۷ (د) در لایه کاتد تخلخل مناسب و همگن وجود دارد می‌توان در این تصاویر دو نوع منفذ را مشاهده نمود (الف) منافذی کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر که منجر به رشد طول منطقه سه فاز شده و (ب) منافذی بزرگ‌تر از ۱۰ میکرون که می‌تواند کانال‌های مناسب و گسترده برای عبور گاز ایجاد نمایند [۳۷-۳۵]. تصاویر شکل (۷) نشان می‌دهد که کاتد برای انجام واکنش‌های لازم برای پیل، ضخامت، اتصال و تخلخل کافی را دارد [۲۵]. جاناردهانان و همکارانش<sup>۲۴</sup> گزارش نمودند که کاتد باید دارای سطحی با

### ۴-۳- بررسی عملکرد الکتروشیمیایی پیل

#### ۴-۳-۱- بررسی نمودارهای I-V-P

عملکرد صفحات LSM / YSZ / Ni-YSZ و SOFC تولید شده با اندازه گیری منحنی ولتاژ - جریان (I - V) و توان - جریان (I - P) در معرض گاز هیدروژن به عنوان سوخت و در معرض هوا به عنوان اکسیدان و در دمای ۷۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰°C مورد بررسی قرار گرفت. مطابق منحنی (۹) ملاحظه می شود که ولتاژ مدار باز (OCV) در کمترین چگالی جریان حدود ۱/۰۶ ولت است که با مقادیر تخمین زده شده توسط قانون Nernst، مطابقت خوبی دارد. داشتن OCV کمتر از ولتاژ نظری Nernst (1.11 ولت) می تواند مربوط به ریزساختار نسبتاً متراکم الکترولیت باشد [۴۳]. با افزایش دما، چگالی جریان و دانسیته توان افزایش یافته لذا مقدار ولتاژ کاهش می یابد. حداکثر چگالی توان برای دماهای ۷۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰°C به ترتیب ۰/۵۷ W/cm<sup>2</sup> و ۰/۶۸ W/cm<sup>2</sup> است. مطابق این نتایج ملاحظه می شود که بیشترین میزان چگالی توان مربوط به حالتی است که دمای آزمایش بیشترین مقدار خود را داشته باشد. در این حالت چگالی جریان حدود ۱/۴۳ A.cm<sup>2</sup> و ولتاژ خروجی تقریباً ۰/۵ ولت می باشد. چنانچه الکترولیت چگال تر باشد انتقال یون راحت تر صورت گرفته و امکان نشت گاز و عبور جریان و عبور الکترون از آن کمتر خواهد بود که در نتیجه ولتاژ بالاتری را ایجاد می کند. این نتایج با گزارش ارائه شده در مرجع [۴۳] که لایه های پیل سوختی اکسید جامد توسط چاپگر سه بعدی ساخته شده مطابقت دارد.



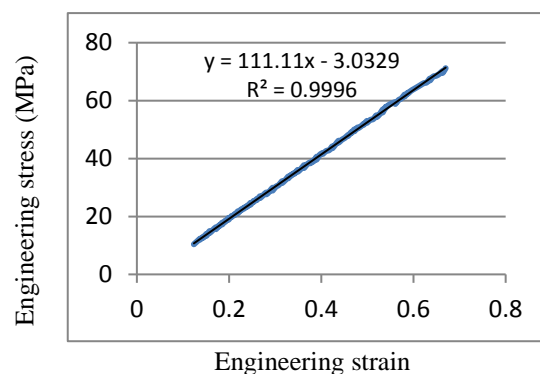
شکل (۹): منحنی های I-V-P پیل ساخته شده توسط پرینت سه بعدی در دمای ۷۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد در محیط H<sub>2</sub>

مقادیر گزارش شده در رابطه (۲) می توان مقدار مدول یانگ نیم پیل مورد آزمایش (شکل ۲) را که شامل لایه های آند پایه، آند فعال و الکترولیت است را محاسبه نمود.

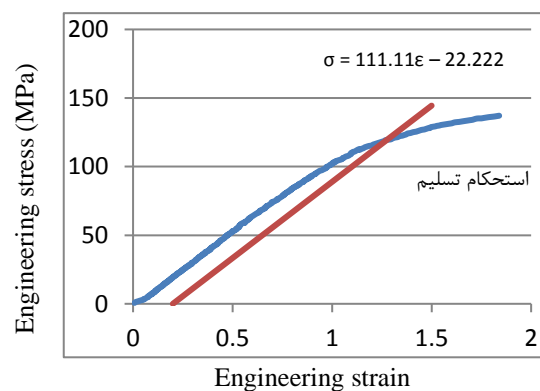
رابطه (۳)

$$E = \frac{20}{500} 220 + \frac{40}{500} 116 + \frac{440}{500} 116 = 120.16$$

با توجه با اینکه مدول یانگ بر اساس این معادله ریاضی ۱۲۰ GPa به دست آمده است بنابراین نتایج این محاسبه تقریبی با نتایج آزمون کشش که مدول یانگ ۱۱۱ GPa گزارش شده تطابق خوبی دارد و فقط اختلافی حدود ۸ درصد را نشان می دهد. اکنون با داشتن مدول یانگ می توان با قرار دادن ۰/۲ درصد افست و با رسم خطی با شیب ۱۱۱ از موقعیت کرنش ۰/۰۰۲ و محل تلاقی آن با قسمت غیرخطی نمودار در شکل ۸ (ب) تنش تسلیم این نیم پیل را نیز تخمین زد که نتیجه این عملیات ریاضی تنش تسلیم ۱۲۰ MPa را گزارش می دهد.



(الف)



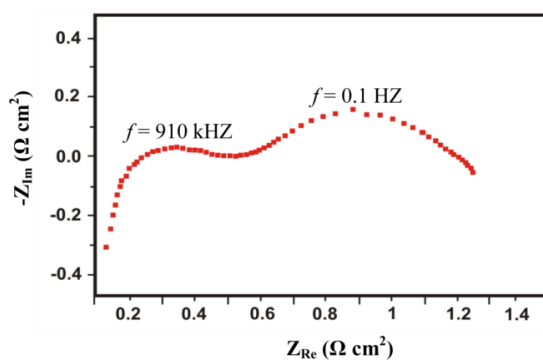
(ب)

شکل (۸): منحنی تنش کرنش حاصل از آزمون کشش برای نیم سل به ضخامت ۰/۵ میلی متر است. الف) و ب) با انحراف معیار متفاوت



## ۳-۲-۴- اندازه گیری امپدانس

رفتار هدایت پیل‌ها با ارزیابی طیف‌سنجی امپدانس تحت شرایط مدار باز در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  بررسی می‌شود. مطابق شکل ۱۰ مقدار امپدانس در  $Z_c = 0$  و در اولین تقاطع با محور واقعی  $R$  اهمی، برابر  $0.23 \Omega/\text{cm}^2$  است که در این حالت  $R$  مقاومت بین لایه‌ای مربوط به ضخامت لایه الکترولیت و اتصال بین الکترولیت  $\text{YSZ}$  و الکتروکود  $\text{Ni-YSZ}$  است. در تقاطع دوم با محور حقیقی و در فرکانس‌های پایین، مقادیر مقاومت کل و مقاومت قطبش الکتروکود را نشان می‌دهد. در این حالت مطابق شکل (۱۰) مقاومت کل در  $Z_c$  بالا برابر  $1.25 \Omega/\text{cm}^2$  خواهد بود. صادق‌زاده و همکارانش [۴۴] گزارش نمودند که در اندازه‌گیری امپدانس چنانچه فرکانس در بالاترین حد خود باشد،  $Z_c$  به سمت صفر میل خواهد کرد. در این صورت امپدانس فقط مربوط به جزء حقیقی خواهد بود که به‌طور قابل توجهی به مقاومت بین لایه‌های تماس و هدایت ذاتی الکترولیت مربوط می‌شود و چنانچه فرکانس در کمترین مقدار خود باشد و به سمت صفر میل کند، مقدار  $Z_c$  به بالاترین مقدار خود رسیده و امپدانس کل مربوط به بخش موهومی می‌باشد. مقاومت تماس بین سطح الکتروکودها و جمع‌کننده‌های جریان (کلکتور)، مقاومت اهمی است و ریزساختار کاتد بر مقدار مقاومت کل می‌تواند تأثیر چشمگیری داشته باشد. این مقادیر با اطلاعات به‌دست‌آمده از منابع [۴۵-۴۹] که پیش از این گزارش شده، مطابقت دارد.



شکل (۱۰): طیف امپدانس پیل در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  تحت ولتاژ مدار باز (OVC) در محیط  $\text{H}_2$

## ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پیل سوختی اکسید جامد توسط روش نوین و با استفاده از یک پرینتر سه بعدی ساخته شد. بدین ترتیب که هر یک از لایه‌های آند، کاتد و الکترولیت به‌صورت  $\text{Ni-YSZ} / \text{Ni-YSZ (AFL)} / \text{YSZ} / \text{LSM}$  توسط این چاپگر سه بعدی تولید گردیدند. لایه پشتیبان آند با ترکیب  $\text{Ni-YSZ (60-40)}$  و لایه آند فعال AFL با ترکیب  $\text{Ni-YSZ (50-50)}$  هستند. الکترولیت نیز دارای ریزساختاری نسبتاً متراکم با ضخامت حدود  $120 \mu\text{m}$  است. چگونگی ریزساختار و مقدار تخلخل هر لایه را می‌توان با مقدار جامد موجود در دوغاب، میزان و چگونگی تشکیل رسوب و شرایط پخت کنترل کرد. یک تک پیل مسطح ساخته شده در این پژوهش، با داشتن تخلخل مناسب در کاتد و ریز ساختار مطلوب در AFL و وجود الکترولیت متراکم، می‌تواند حداکثر دانسیته توان  $0.84 \text{ W/cm}^2$  را در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  فراهم کند. ریزساختار بهینه سبب افزایش منطقه فعال شده و میزان نفوذ و اثر گاز را بیشتر کرده و متناسب با آن منجر به افزایش عملکرد الکتروشیمیایی و مکانیکی پیل می‌شود. خواص مکانیکی پیل در آزمون کشش، در مقایسه با ارقام محاسباتی و تصویری قابل استناد است. پیل حاصل از این روش، ولتاژ خروجی و خواص مکانیکی مانند سایر روش‌های مطلوب و گزارش شده پیشین را دارد. لذا با بهره‌گیری از این روش می‌توان پیل سوختی اکسید جامد را با خواص الکتریکی، مکانیکی و الکتروشیمیایی دلخواه و کاملاً قابل‌رقابت با سایر روش‌ها تولید نمود. با توجه به تجهیزات گران‌قیمت و تکنولوژی پیچیده در برخی از روش‌های لایه نشانی پیشین، استفاده از این روش لایه نشانی بسیار ساده‌تر و مناسب‌تر و مقرون به‌صرفه‌تر می‌باشد. با استفاده از این روش لایه نشانی پیل سوختی اکسید جامد با کنترل در مقدار تخلخل و تراکم، دقت بسیار زیاد در ابعاد و کیفیت بالا ساخته شد. از آنجایی که سرعت و ضخامت لایه نشانی با تقویت و تنظیم چاپگر کاملاً قابل کنترل است، می‌توان چاپگرهای سه بعدی با ظرفیت تولید لایه‌های متنوع و با سرعت و ضخامت مورد

[9] Z. Wang, N. Zhang, J. Qiao, K. Sun & P. Xu, "Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer, *Electrochem, Commun*, vol. 11, pp. 1120-1123, 2009.

[10] B. Dziurdzia, Z. Magonski & Planar Double-Sided, "Anode Supported SOFC Novel Design, *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*", vol. 8, pp. 1-7, 2011.

[11] S. Masciandaro, M. Torrell, P. Leone & A. Tarancon, "Three-dimensional printed Ytria-stabilized Zirconia self-supported electrolytes for Solid Oxide Fuel Cell applications", *J. Europ. Cer. Soc*, vol. 39, pp. 9-16, 2019.

[12] A. Pesce, A. Hornes, M. Núñez, A. Morata, M. Torrell & A. Tarancon, "3D printing the next generation of enhanced solid oxide fuel and electrolysis cells", *J. Mater. Chem*, vol. 8, pp. 16926-16932, 2020.

[13] Z. Feng, L. Liu, L. Li, J. Chen, Y. Liu, Y. Li, L. Hao & Y. Wu, "3D printed Sm-doped ceria composite electrolyte membrane for low-temperature solid oxide fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 13843-13851, 2019.

[14] M. Masciandaro, P. Torrell, Leone & A. Tarancón, "Three-dimensional printed yttria-stabilized zirconia self-supported electrolytes for solid oxide fuel cell applications", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 9-16, 2019.

[15] Z. Sadeghian, J. G. Heinrich & F. Moztaezadeh, "Direct laser sintering of hydroxyapatite implants by layer-wise slurry deposition (LSD)", *Ceram. Forum. Int*, vol. 81, no. 12, pp. E39 - E43, 2004.

[16] T. Mühler, J. G. Heinrich, C. M. Gomes & J. Günster, "Slurry-based Additive Manufacturing of Ceramics", *Int. J. Appl. Ceram. Technol*, pp. 1-8, 2013.

[17] M. A. Sukeshini & R. Cummins, "Ink-Jet Printing: A Versatile Method for Multilayer Solid Oxide Fuel Cells Fabrication", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 2913-2919, 2009.

[18] E. Kim, H. Kim, Ch. Bae, D. Lee, J. Moon, J. Kim & H. Shin, "Formation of yttria-stabilized zirconia nanotubes by atomic layer deposition toward efficient solid electrolytes", *Nano Convergence*, vol. 4, no. 31, pp. 440-446, 2017.

نظر را تولید نمود. نظر به ویژگی‌های صدرالاشاره، در صورت استفاده از این روش می‌توان با کیفیت مطلوب، سرعت بالا و قیمت قابل‌رقابت، پیل سوختی اکسید جامد تولید نمود. علاوه بر این، چاپ سه بعدی مبتنی بر دوغاب می‌تواند با تولید ساختار متخلخل کنترل شده برای توسعه پیل سوختی مطلوب با عملکرد بالا استفاده شود.

## ۵- منابع

[1] S. Tabei, A. Sheidaei, M. Baniassadi, F. Pourboghraat & Garmestani, "Microstructure Reconstruction and Homogenization of Porous Ni-YSZ Composites for Temperature Dependent Properties", *Journal of Power Sources*, vol. 235, pp. 74-80, 2013.

[2] H. A. Hamedani, M. Baniassadi, M. Khaleel, X. Sun, S. Ahzi, D. Ruch, & H. Garmestani, "Microstructure, Property and Processing Relation in Gradient Porous Cathode of Solid Oxide Fuel Cells using Statistical Continuum Mechanics", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6325-6331, 2011.

[3] M. Baniassadi, H. Garmestani, D. Li, S. Ahzi, M. Khaleel & X. Sun, "Three-phase Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Realization using Two-point Correlation Functions", *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 30-43, 2011.

[4] H. Xu, B. Chen, P. Tan, W. Cai, W. He, D. Farrusseng & M. Ni, "Modeling of all porous solid oxide fuel cells", *Appl. Energy*, vol. 219, pp. 105-113, 2018.

[5] H. Xu, B. Chen, P. Tan, J. Xuan, M. M. Maroto-Valer, D. Farrusseng, Q. Sun & M. Ni, "Modeling of all-porous solid oxide fuel cells with a focus on the electrolyte porosity design", *Appl. Energy*, vol. 235, pp. 602-611, 2019.

[6] A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser, D. Dubois, A. Brisse & S. Modena, "Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell", *J. Power Sources*, vol. 193, pp. 55-64, 2009.

[7] R. Zeng & Y. Huang, "High-performance low-temperature solid oxide fuel cells prepared by sol impregnation", *J. Alloys Compd*, vol. 810, pp. 151936-43, 2019.

[8] N. Ai, Z. Lü, K. Chen, X. Huang, X. Du & W. Su, "Effects of anode surface modification on the performance of low-temperature SOFCs", *J. Power Sources*, vol. 171, pp. 489-494, 2007.

- [30] L. Hu, C. A. Wang & Y. Huang, "Porous Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics with Ultra-Low Thermal Conductivity", *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 3242–3246, 2010.
- [31] Z. Wang, N. Zhang, J. Qiao, K. Sun & P. Xu, "Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer", *Electrochem. Commun.*, vol. 11, pp. 1120-1123, 2009.
- [32] D. Dong, J. Gao, X. Liu & G. Meng, "Fabrication of tubular NiO/YSZ anode-support of solid oxide fuel cell by gelcasting", *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 217–223, 2007.
- [33] Y. Lin, S. Fang, D. Su, K. S. Brinkman & F. Chen, "Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic–electronic conductors", *Nature Communication*, vol. 6, no. 6824, pp. 1-9, 2015.
- [34] O. E. Oskouyi, A. Maghsoudipour, M. Shahmiri & M. Hasheminasari, "Preparation of YSZ electrolyte coating on conducting porous NiO/YSZ cermet by DC and pulsed constant voltage electrophoretic deposition process for SOFCs applications", *J. Alloys Compd.*, vol. 795, pp. 361-369, 2019.
- [34] A. R. Hanifi, M. A. Laguna-Bercero, N. K. Sandhu, T. H. Etsell & P. Sarkar, "Tailoring the microstructure of a solid oxide fuel cell anode support by calcination and milling of YSZ", *Sci. Rep.*, vol. 6, 27359, 2016.
- [35] M. Laguna-Bercero, "Recent advances in high-temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review", *J. Power Sources*, vol. 203, pp. 4-16, 2012.
- [36] S. K. Pratihari, A. Dassharma & H. S. Maiti, "Processing microstructure property correlation of porous NiO/YSZ cermets anode for SOFC application", *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, pp. 1936-1944, 2005.
- [37] J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Mehta & S. C. Singhal, "Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 69-78, 1999.
- [38] B. Mani & M. H. Paydar, "Mechanical behaviour of multi-layer half-cells of microtubular solid oxide fuel cells fabricated by the co-extrusion process", *Ceramics International*, vol. 42, pp. 4194-4203, 2016.
- [19] N. Srivastava, "Realizing NiO nanocrystals from a simple chemical method", *Bulletin of Materials Science*, vol. 33, no. 6, pp. 653-656, 2010.
- [20] G. B. Jung, L. H. Fang, M. J. Chiou, X. V. Nguyen, A. Su, W. T. Lee, S. W. Chang, I. C. Kao & J. W. Yu, "Effects of Pretreatment Methods on Electrodes and SOFC Performance", *Energies*, vol. 7, pp. 3922-3933, 2014.
- [21] J. T. Richardson, R. Scates & M. V. Twigg, "X-ray Diffraction Study of Nickel Oxide Reduction by Hydrogen", *Applied Catalysis A General*, vol. 246, no. 1, pp.137-150, 2003.
- [22] O. Bezdorozhev, H. Borodianska, Y. Sakka & O. Vasykiv, "Spark Plasma Sintered Ni-YSZ/YSZ Bi-Layers for Solid Oxide Fuel Cell", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, pp. 4150–4157, 2013.
- [23] D. Salehzadeh, M. Torabi, Z. Sadeghian & P. Marashi, "A multiscale-architecture solid oxide fuel cell fabricated by electrophoretic deposition technique", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 830, pp.154654, 2020.
- [24] G. B. Jung, T. J. Huang & C. L. Chang, "Effect of temperature and dopant concentration on the conductivity of samaria-doped ceria electrolyte", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 6, pp. 225-230, 2002.
- [25] V. M. Janardhanan, & O. Deutschmann, "Modeling of Solid-Oxide Fuel Cells", *Z. Phys. Chem.*, vol. 221, pp. 443–478, 2007.
- [26] J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson & J. Zhang, "Materials properties and performance solid oxide fuel cells", CRC press, 2016.
- [27] J. J. Haslam, B. W. Ai-Quoc Pham, J. F. Chung & R. S. DiCarlo, "Glass Effects of the Use of Pore Formers on Performance of an Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 3, pp. 513–518, 2005.
- [28] D. Osinkin, D. Bronin, S. Beresnev, N. Bogdanovich, V. Zhuravlev, G. Vdovin & T. Demyanenko, "Thermal expansion, gas permeability, and conductivity of Ni/YSZ anodes produced by different techniques", *J. Solid State Electrochem.* vol. 18, 149–156, 2014.
- [29] W. Bao, Q. Chang & G. Meng, "Effect of NiO/YSZ compositions on the co-sintering process of anode-supported fuel cell", *Journal of Membrane Science*, vol. 259, pp. 103–109. 2005.

## ۶- پی نوشت

- [1] Sinter  
 [2] Solid Oxide Fuel Cel  
 [3] Polarization  
 [4] Triple-Phase Boundaries  
 [5] Anode Functional Layer  
 [6] Masciandaro et al  
 [7] Slip Casting  
 [8] Doctor Blade  
 [9] Suspension  
 [10] Colloidal  
 [11] Layer-Wise Slurry Deposition  
 [12] Manganate Strontium Lanthanum  
 [13] Schematic  
 [14] Viscosity  
 [15] Cartridge  
 [16] Sukeshini et al  
 [17] Morphology  
 [18] Pike  
 [19] Tetragonal  
 [20] Triple-Phase Boundarie  
 [21] Fergus et al  
 [22] Polarization  
 [23] Osinkin et al  
 [24] Janardhanan et al  
 [25] Elasto Plastic  
 [26] Selcuk et al
- [39] S. Biswas, T. Nithyanantham & N. T. Saraswathi, "Evaluation of elastic properties of reduced NiO-8YSZ anodesupported bi-layer SOFC structures at elevated temperatures in ambient air and reducing environments", J Mater Sci, vol. 44, pp. 778-785, 2009.
- [40] A. SelCuk & A. Atkinson, "Elastic Properties of Ceramic Oxides Used in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)", Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 1523-1532, 1997.
- [41] A. SelCuk, G. Merere & A. Atkinson, "The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells", Journal of Materials Science, vol. 36, PP.1173- 1182, 2001.
- [42] Z. Sadeghian, "Laser sintering of hydroxyapatite by layer-wise slurry deposition (LSD)", Ph.D. Dissertation, Clausthal University of Technology, Germany, 2005.
- [۴۳] ف. صادقزاده، ح. توللی و م. ع. کریمی، "بررسی استفاده از طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در پوشش‌ها"، فصلنامه پژوهش‌های کاربردی در فنی و مهندسی، سال اول، شماره اول، صفحه ۳۲-۱، ۱۳۹۵.
- [44] X. Chen, J. Lin, L. Sun, T. Liu, J. Wu, Z. Sheng & Y. Wang, "Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing the active anode functional layer", Electrochim, Acta, vol. 298, pp. 112-120, 2019.
- [45] N. Ai, Z. Lü, K. Chen, X. Huang, X. Du & W. Su, "Effects of anode surface modification on the performance of low-temperature SOFCs", J. Power Sources, vol. 171, pp. 489-494, 2007.
- [۴۶] ح. عبدالله پور، "کاربرد روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به‌عنوان یک روش غیر مخرب در پایش و تحلیل خوردگی"، فناوری‌های آزمون‌های غیر مخرب، دوره دوم، شماره پنجم، پاییز و زمستان ۱۳۹۴.
- [47] D. Young, A. M. Sukeshini, R. Cummins, H. Xiao, M. Rottmayer & T. Reitz, "Ink-jet printing of electrolyte and anode functional layer for solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 184, pp. 191-196, 2008.
- [48] J. Sadeghian, G. Heinrich & F. Moztarzadeh, "Influence of powder pre-treatments and milling on dispersion ability of aqueous hydroxyapatite-based suspensions", Ceramics International, vol. 32, pp. 331-337, 2006.