

# Wet-Chemical Synthesis and Cathodic Evaluation of Calcium-Doped Lanthanum Ferrite Perovskite Nanoparticles

Maryam Akbari Aghdam<sup>id</sup>, Mahdi Darab<sup>id</sup> and Rouholah Ashiri\*<sup>id</sup>

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

\* Corresponding author, Email: ashiri@iust.ac.ir

## ABSTRACT

**Introduction and Objectives:** The development of stable cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells remains a significant challenge. The perovskite oxide  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  is considered a promising cathode candidate due to its favorable mixed ionic–electronic conductivity and stability, and the possibility of tailoring its structural properties. However, the synthesis of single-phase  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  typically requires high calcination temperatures and long processing times. The present study aims to synthesize phase-pure  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  using a co-precipitation method at the lowest possible temperature and shortest processing time.

**Materials and Methods:**  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  cathode powder was synthesized via a co-precipitation route and subsequently calcined at various temperatures after drying. The optimized powder was then employed in the fabrication of symmetric fuel cells deposited on Ytria-stabilized Zirconia electrolytes with a Gadolinium-Doped Ceria buffer layer.

**Results:** Simultaneous thermal analysis and X-ray diffraction analyses revealed complete formation of the orthorhombic perovskite phase (Pnma) at approximately 700 °C. Fourier transform infrared spectroscopy confirmed the complete removal of nitrate group and the formation of metal–oxygen bonds. Field emission scanning electron microscopy images showed a nanostructured morphology with an average particle size of 26.57 nm. The optimized sample exhibited a thermal expansion coefficient of  $11.33 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , which is compatible with common electrolytes. Electrochemical impedance spectroscopy showed the minimum values for the ohmic and polarization resistances to be  $1.439 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and  $0.242 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectively, at 800 °C.

**Conclusion:** The co-precipitation method was found to be effective for synthesizing phase-pure  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  with a desirable nanostructure and appropriate electrochemical properties, thus serving as an efficient and cost-effective alternative for the preparation of solid oxide fuel cells catalyst.

**Keywords:** Solid oxide fuel cell, Lanthanum ferrite, Calcium doping, Co-precipitation,  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

# سنتر شیمیایی تر و ارزیابی کاتدی نانوذرات پروسکایتی فریت لانتانوم آرایش یافته با کلسیم

مریم اکبری اقدام<sup>ID</sup>، مهدی داراب<sup>ID</sup> و روح اله عشیری<sup>ID</sup>\*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران  
\* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: ashiri@iust.ac.ir

## چکیده

**مقدمه و اهداف:** توسعه کاتدهای پایدار برای پیل‌های سوختی اکسید جامد با دمای عملکرد میانی چالشی مهم است. پروسکایت فریت لانتانوم آرایش یافته با کلسیم  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ ، به دلیل رسانایی دوگانه و پایداری مناسب و امکان بهبود ویژگی‌های ساختاری، گزینه‌ای امیدوارکننده برای کاتدهای پیل سوختی اکسید جامد محسوب می‌شود. با این حال، سنتر فاز تک‌فاز آن معمولاً به دما و زمان بالایی نیاز دارد. هدف این پژوهش، سنتر فاز خالص  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$  با استفاده از روش هم‌رسوبی در حداقل دما و زمان ممکن است.

**مواد و روش‌ها:** پودر کاتدی  $La_{0.65}Ca_{0.35}FeO_{3-\delta}$ ، به روش هم‌رسوبی سنتر و پس از خشک‌سازی، در دماهای مختلف کلسینه شد. سپس پودر بهینه برای ساخت سلول‌های متقارن پیل روی الکترولیت زیرکونیای پایدارشده با ایتریا با لایه بافر سریای آلاینده‌شده با گادولینیوم به کار رفت.

**یافته‌ها:** نتایج آنالیز حرارتی هم‌زمان و پراش پرتو ایکس، تشکیل کامل فاز پروسکایتی ارتورومبیک را در دمای حدود  $700^\circ C$  نشان داد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ نیز حذف کامل گروه‌های نیترات و شکل‌گیری پیوندهای فلزی-اکسیژنی را تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی، ذرات نانومتری با اندازه متوسط  $26/57\text{ nm}$  را نشان دادند. ضریب انبساط حرارتی نمونه بهینه  $10^{-6}^\circ C^{-1}$  با  $11/330$  با الکترولیت‌های رایج سازگار بود. آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز کمترین مقاومت اهمی و پلاریزاسیون را در دمای  $800^\circ C$  به ترتیب  $1/439\ \Omega \cdot cm^2$  و  $0/242\ \Omega \cdot cm^2$  نشان دادند.

**نتیجه‌گیری:** روش هم‌رسوبی امکان سنتر موفق پودر  $La_{0.65}Ca_{0.35}FeO_{3-\delta}$  با خلوص فازی بالا، ریزساختار نانومتری و عملکرد الکتروشیمیایی مناسب را در شرایط بهینه فراهم کرد که این ترکیب را به گزینه‌ای کارآمد و کم‌هزینه برای تولید پیل سوختی اکسید جامد تبدیل می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** پیل سوختی اکسید جامد، فریت لانتانوم، آلاینده با کلسیم، هم‌رسوبی،  $La_{0.65}Ca_{0.35}FeO_{3-\delta}$ .

## ۱- مقدمه

با افزایش روزافزون مصرف انرژی و تشدید پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای، جهان در جستجوی راهکارهای پایدار برای تولید، تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی است. در این میان، پیل سوختی اکسید جامد<sup>۱</sup> به دلیل بازدهی بالا، آلودگی بسیار کم، قابلیت کار با سوخت‌های متنوع، به‌عنوان یکی از فناوری‌های امیدوارکننده در کشورهایی نظیر آمریکا، ژاپن و اروپای غربی مطرح شده است (۱). با این حال، دمای عملیاتی بالا ( $1000-800^\circ\text{C}$ ) در SOFCها چالش‌هایی نظیر اکسیداسیون اجزا، زمان راه‌اندازی طولانی، ناسازگاری حرارتی بین الکتروود و الکترولیت و بروز شوک حرارتی را موجب می‌شود؛ عواملی که هزینه ساخت را افزایش داده و عملکرد سلول را تحت تأثیر قرار می‌دهند. تلاش‌ها برای کاهش دما به محدوده دمای متوسط ( $800-600^\circ\text{C}$ ) اگرچه استهلاک سیستم را کاهش می‌دهد، اما به دلیل تضعیف سینتیک واکنش کاهش اکسیژن<sup>۲</sup> و افزایش مقاومت پلاریزاسیون<sup>۳</sup> در کاتد، عملکرد کلی سلول را به شدت محدود می‌کند (۴-۲).

برای غلبه بر این محدودیت‌ها، توسعه کاتدهایی با ساختار پروسکایتی  $\text{ABO}_3$  و رسانایی دوگانه یونی-الکترونی<sup>۴</sup> در دماهای متوسط ضروری است (۵). در سال‌های اخیر، تمرکز پژوهش‌ها بر حذف کبالت از ساختار معطوف شده است؛ چرا که کاتدهای مبتنی بر کبالت علیرغم فعالیت کاتالیستی بالا، دارای ضریب انبساط حرارتی<sup>۵</sup> بسیار بالایی هستند که منجر به جدایش مکانیکی کاتد از الکترولیت در چرخه‌های حرارتی می‌شود (۶). در مقابل، پروسکایت‌های برپایه آهن به دلیل پایداری شیمیایی بالا، تطابق ضریب انبساط حرارتی با الکترولیت‌های رایج نظیر سریای آلاییده‌شده با گادولینیوم<sup>۶</sup> و زیرکونیای پایداری شده با ایتریا<sup>۷</sup>، همچنین هزینه پایین، به‌عنوان گزینه‌ای برتر برای کاتدهای SOFC به شمار می‌روند (۷).

در میان گزینه‌های موجود، ترکیب فریت لانتانیم دوپ‌شده با کلسیم<sup>۸</sup> ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ )، به دلیل ساختار پروسکایتی ارتورومبیک، رسانایی دوگانه مناسب و پایداری فازی مطلوب،

یکی از امیدبخش‌ترین کاتدهای دمای متوسط محسوب می‌شود (۸). مکانیزم بهبود عملکرد در این ترکیب بر پایه نقص‌های بلوری می‌باشد؛ جایگزینی کاتیون  $\text{La}^{3+}$  با  $\text{Ca}^{2+}$ ، طبق اصل خنثی‌سازی بار، منجر به تغییر ظرفیت یون‌های آهن از  $\text{Fe}^{3+}$  به  $\text{Fe}^{4+}$  و ایجاد حفرات الکترونی می‌شود که رسانایی الکترونی را افزایش می‌دهد (۹). هم‌زمان، برای حفظ تعادل بار، جاهای خالی اکسیژن در شبکه‌های بلوری ایجاد می‌شود که مسیرهای نفوذ یون اکسید را تسهیل می‌کند (۱۰). مطالعات نشان می‌دهد که میزان آلاینش کلسیم یک پارامتر بحرانی است؛ غلظت‌های پایین ( $x \leq 0.2$ ) قادر به ایجاد نقص‌های کافی برای رسانایی نیستند و سطح ویژه را کاهش می‌دهند، درحالی‌که آلاینش بیش از حد ( $x > 0.4$ ) موجب ناپایداری ساختار، تشکیل فازهای ثانویه و کاهش رسانایی الکترونی می‌شود (۱۱-۱۵)؛ بنابراین، محدوده  $x = 0.3-0.4$  به ویژه  $x = 0.35$ ، به‌عنوان ناحیه بهینه برای نفوذپذیری بهتر اکسیژن، ایجاد تعادل بین رسانایی دوگانه یونی-الکترونی و پایداری ساختاری شناخته می‌شود (۱۶).

با وجود پتانسیل بالای LCF، عملکرد نهایی کاتد به شدت وابسته به روش سنتز، مورفولوژی ذرات و سطح ویژه پودر است؛ بنابراین، روش‌های آماده‌سازی نقش تعیین‌کننده‌ای در شکل‌گیری ساختار کریستالی، اندازه دانه و در نتیجه کارایی الکتروشیمیایی کاتد دارد. به‌عنوان مثال، روش‌های متداول مانند واکنش حالت جامد یا سل-ژل، اغلب برای تشکیل فاز خالص پروسکایت به دماهای کلسیناسیون بالای  $900^\circ\text{C}$  تا  $1000^\circ\text{C}$  نیاز دارند (۱۷-۱۹). این دمای بالا، اگرچه خلوص فازی موردنظر را تأمین می‌کند، اما منجر به رشد بیش از حد دانه‌ها، کاهش شدید سطح ویژه و به‌دنبال آن کاهش طول مرز سه‌فازی<sup>۹</sup> می‌شود که محل اصلی انجام ORR هستند؛ نتیجه این امر افزایش مقاومت پلاریزاسیون در کاربرد واقعی سلول است (۲۰). مطالعات نشان داده است که روش‌های شیمیایی تر و کنترل‌شده، پتانسیل بالاتری برای دستیابی به نانوساختارها دارند. همچنین کنترل دقیق پارامترهای سنتز می‌تواند مورفولوژی را به‌گونه‌ای اصلاح کند که برهمکنش‌های سطحی و پایداری بهبود یابد (۲۱-۲۳). با این حال،

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۱-۲- تهیه پودر کاتدی

برای تهیه پودر کاتدی  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  از روش هم‌رسوبی استفاده شد؛ روشی که به دلیل نیاز به دمای کلسیناسیون پایین‌تر و سهولت فرایندی، گزینه‌ای مناسب برای سنتز این ترکیب محسوب می‌شود. در این فرایند، از پیش‌ماده‌های  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (مرک، خلوص  $>99\%$ )،  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (مرک، خلوص  $>99\%$ ) استفاده شد که همگی از خانواده نیترات انتخاب گردیدند تا از ورود ترکیبات کربنی که حذف آن‌ها مستلزم دمای پخت بالاتر است، جلوگیری شود.

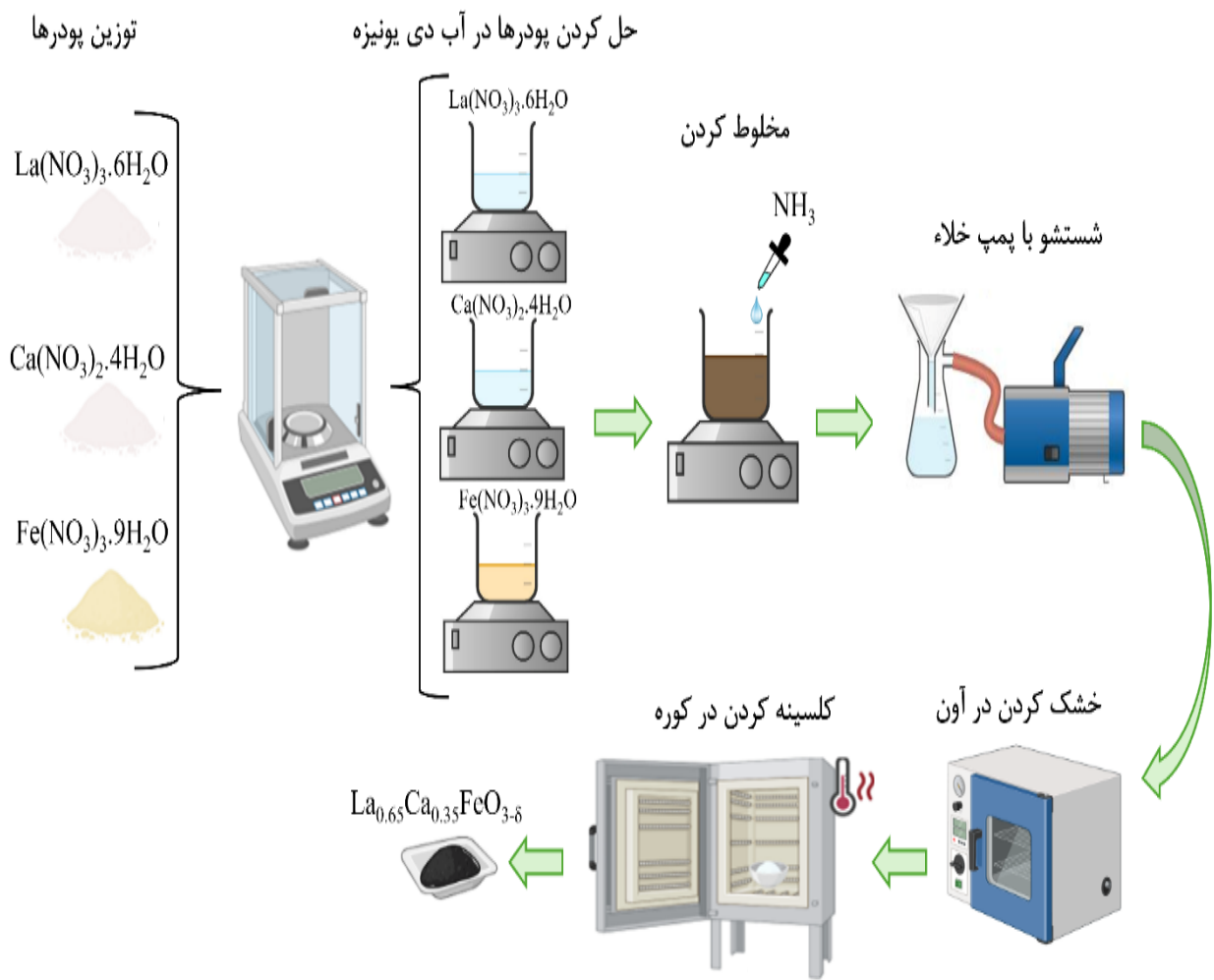
طبق شکل (۱)، مقادیر استوکیومتری نمک‌های لانتانوم، کلسیم و آهن به‌طور جداگانه در آب دی‌یونیزه<sup>۱۱</sup> و در دمای  $25^\circ\text{C}$  حل شدند و پس از انحلال کامل، محلول‌های حاصل با یکدیگر مخلوط گردیدند. در ادامه، محلول آمونیاک  $25\%$  به‌صورت قطره‌ای افزوده شد تا ضمن هم‌زدن، pH سیستم در دمای محیط به حدود هشت برسد. رسوب قهوه‌ای‌رنگ تشکیل شده پس از جداسازی، با آب دی‌یونیزه و به کمک پمپ خلأ شسته شد و سپس در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت نه ساعت در آون خشک گردید. ماهیت نیتراتی پیش‌ماده‌ها و عامل رسوب‌دهنده موجب شد ناخالصی‌ها در مرحله شست‌وشو و خشک‌کردن به‌راحتی حذف شوند.

در گام نهایی، پودرهای خشک‌شده در دماهای  $600^\circ\text{C}$  و  $700^\circ\text{C}$  در زمان چهار ساعت در هوا کلسینه شد. سپس برای تعیین زمان بهینه کلسیناسیون نیز نمونه  $700^\circ\text{C}$  در زمان‌های یک و دو ساعت کلسینه شد. برای اندازه‌گیری ضریب انبساط حرارتی، نمونه‌ها به‌صورت قرص‌های فشرده تهیه شدند. پودرهای کلسینه‌شده تحت فشار یکنواخت  $90\text{ MPa}$  به‌شکل قرص‌های استوانه‌ای با ابعاد  $5 \times 23\text{ mm}^2$  فرم‌دهی شده و سپس تحت فشار ایزواستاتیک سرد قرار گرفتند. درنهایت، نمونه‌ها در دمای  $1100^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت در هوا تف‌جوشی شدند.

بسیاری از روش‌های شیمیایی مرسوم نیز برای دستیابی به فاز خالص LCF همچنان نیازمند دماهای بالای  $800^\circ\text{C}$  هستند که مزیت نانو ساختار بودن را از بین می‌برد (۱۱ و ۲۴).

برای غلبه بر این محدودیت‌ها، استفاده از روش هم‌رسوبی<sup>۱۰</sup> با کنترل دقیق پارامترهای مؤثر نظیر pH، غلظت پیش‌ماده‌ها، نوع عامل رسوب‌دهنده، سرعت هم‌زدن و دمای واکنش پیشنهاد می‌شود (۲۱). براساس اصول ترمودینامیکی تبلور، دستیابی به ذرات ریز و یکنواخت نیازمند ایجاد شرایط فوق اشباعیت بالا است تا نرخ هسته‌زایی بر نرخ رشد بلور غلبه کند (۲۵-۲۸). برخلاف روش‌های سل-ژل که نیازمند عوامل کمپلکس‌ساز گران‌قیمت هستند، بهینه‌سازی pH در روش هم‌رسوبی می‌تواند منجر به تشکیل هیدروکسیدهای فلزی همگن شود که انرژی فعال‌سازی لازم برای تشکیل فاز پروسکایتی را کاهش می‌دهد (۲۱). نوع عامل رسوب‌دهنده نیز می‌تواند از تغییر ناگهانی pH و رسوب‌دهی سریع جلوگیری کند تا منجر به ایجاد ناخالصی در ماده نشود؛ همچنین با کنترل آزادسازی یون می‌تواند باعث تشکیل رسوب با همگنی بسیار بالا شود (۲۹). علیرغم این مزایا، مطالعات اندکی روی بهینه‌سازی دقیق شرایط هم‌رسوبی برای کاهش دمای کلسیناسیون LCF به زیر  $800^\circ\text{C}$  متمرکز شده‌اند.

در مقایسه با تحقیقات قبلی که اغلب به روش‌های سنتز پرهزینه و پرمصرف متکی بودند و به دماهای بالای  $800-1000^\circ\text{C}$  برای دستیابی به فاز خالص LCF نیاز داشتند، این پژوهش رویکردی اصلاح‌شده در روش هم‌رسوبی با استفاده از پیش‌ماده‌های نیتراتی و بهینه‌سازی شرایط کلسیناسیون ارائه می‌دهد. در این روش، برای نخستین بار فاز تک‌فاز LCF در دمای بسیار پایین  $700^\circ\text{C}$  و تنها طی دو ساعت تولید شده است که نه تنها مصرف انرژی را کاهش می‌دهد، بلکه امکان تولید پودرهای نانو ساختار با سطح ویژه بالاتر را فراهم می‌کند؛ این امر عملکرد کاتدی را در پیل‌های سوختی دما متوسط<sup>۱۱</sup> بهبود می‌بخشد و هزینه‌های تولید را پایین می‌آورد. این دستاورد نویدبخش سنتز کارآمدتر و مقرون‌به‌صرفه‌تر LCF است و می‌تواند کاربردهای گسترده‌تری در سیستم‌های انرژی پایدار ایجاد کند.



شکل ۱- طرحواره سنتز پودر کاتدی LCF.

در مرحله بعد، دوغاب نهایی با استفاده از دستگاه دکتربلید<sup>۱۶</sup> و به روش ریخته‌گری نواری<sup>۱۷</sup> تهیه گردید که نوار سبز<sup>۱۸</sup> تولیدشده دارای ضخامت متوسط حدود ۸۰ میکرومتر بود. چندین لایه از این نوارها روی یکدیگر قرار گرفتند. سپس نمونه‌هایی مربعی شکل با ابعاد  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  بریده شده و تحت فشار  $100 \text{ MPa}$  متراکم شدند. در نهایت، نمونه‌ها در دمای  $1500^\circ \text{C}$  و به مدت چهار ساعت تف‌جوشی شدند.

سلول‌های اکسید جامد متقارن با استفاده از قرص‌های الکترولیت YSZ تهیه شدند. روی هر دو سطح الکترولیت، لایه‌ای نازک از GDC (شرکت Fuel Cell Store) به‌عنوان لایه بافر<sup>۱۹</sup>

## ۲-۲- ساخت سلول‌های متقارن

برای تهیه الکترولیت YSZ، از پودر زیرکونیای پایدارشده با ۸٪ مول ایتریا (شرکت Tosoh، ژاپن) با خلوص بسیار بالا استفاده شد. پودر 8YSZ در مخلوطی از متیلاتیلکتون<sup>۱۳</sup> (مرک) و ایزوپروپانول (شرکت Neutron Pharmachemical) به‌عنوان حلال پراکنده گردید. پس‌از آن، تریپتئول به‌عنوان پراکنده‌ساز، دی‌بوتیل بنزیل فتالات<sup>۱۴</sup>؛ به‌عنوان نرم‌کننده و پلی‌وینیل بوتیرال<sup>۱۵</sup>؛ به‌عنوان چسب به‌صورت مرحله‌ای به مخلوط افزوده شدند. مخلوط حاصل به‌منظور دستیابی به یکنواختی کامل، به مدت شش ساعت آسیاب شد.

اعمال گردید. دوغاب GDC حاوی یک چسب<sup>۲۰</sup> بر پایه تریپتینول به مدت دو ساعت به صورت دستی آسیاب شد و سپس با استفاده از روش چاپ توری<sup>۲۱</sup> بر هر دو طرف الکترولیت پوشش داده شد تا از وقوع واکنش‌های ناخواسته در مرز الکترولیت-کاتد جلوگیری شود. ساختار حاصل GDC|YSZ|GDC در دمای ۱۲۵۰ °C به مدت دو ساعت تیف جوشی شد.

در مرحله بعد، دوغاب کاتد با آسیاب گلوله‌ای پودر کاتد بهینه در مقدار مشخصی از چسب به مدت ۲۴ ساعت آماده گردید. این دوغاب پس از اعمال بر دو طرف لایه GDC، سلول متقارن با ساختار LCF|GDC|YSZ|GDC|LCF در دمای ۱۱۰۰ °C و به مدت شش ساعت در هوا تیف جوشی شد. در پایان، برای ایجاد لایه‌های جمع‌کننده جریان، خمیر نقره بر سطح هر دو کاتد اعمال و در دمای ۶۵۰ °C به مدت سه دقیقه پخت شد.

### ۳-۲- مشخصه‌یابی

برای بررسی رفتار حرارتی و تعیین بازه دمایی مناسب کلسیناسیون ماده سنتز شده، پودرهای خشک از دمای محیط تا ۱۰۰۰ °C با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min با استفاده از آنالیز حرارتی هم‌زمان<sup>۲۲</sup> (STA 504، آلمان) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

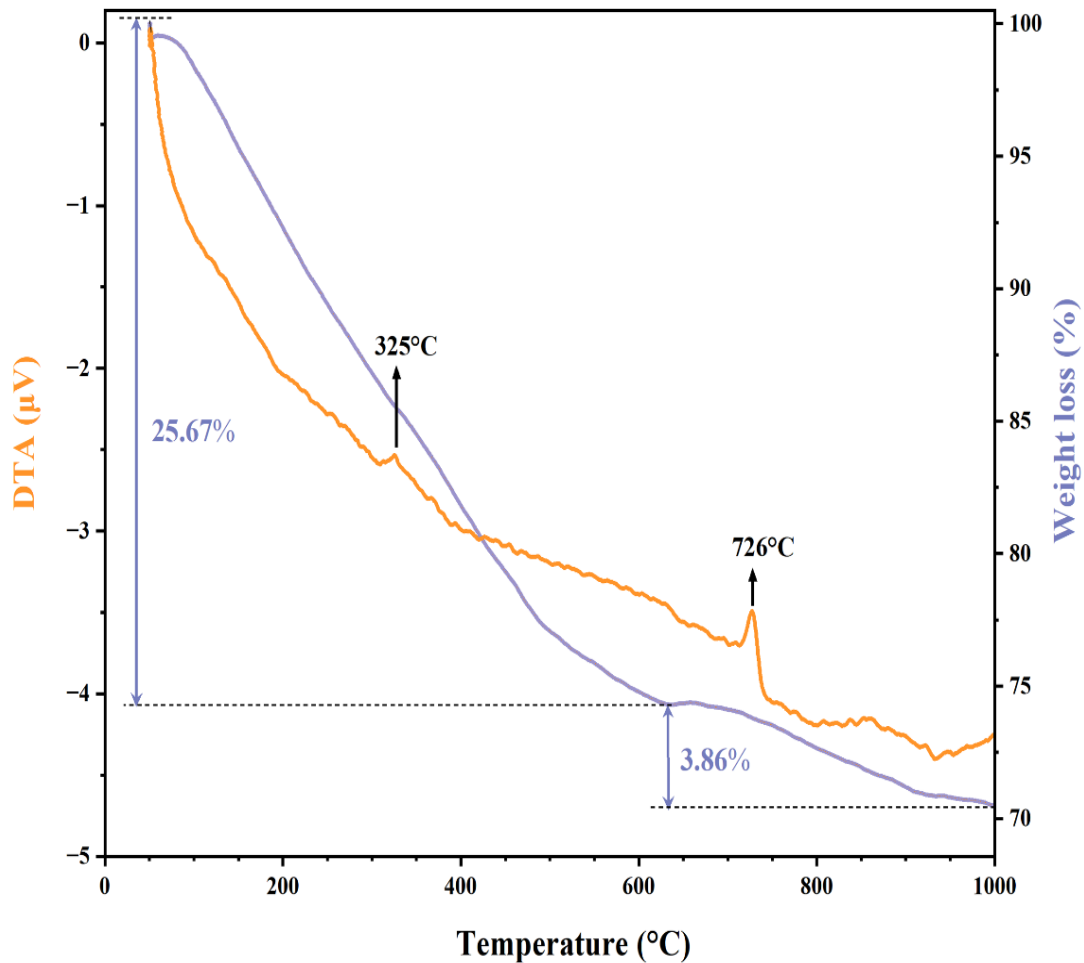
شناسایی پیوندهای شیمیایی در نمونه‌های کلسینه شده با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه<sup>۲۳</sup> (Spectrum RXI, Perkin Elmer، آمریکا) در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. همچنین، ساختار فازی پودرها با پراش سنج پرتو ایکس<sup>۲۴</sup> (Bouevestnik، DRON-8، روسیه) در بازه زاویه  $2\theta = 20-80^\circ$  و با تابش Cu-K $\alpha$  مورد بررسی قرار گرفت. برای تحلیل مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۲۵</sup> (TESCAN MIRA II و TESCAN MIRA4) استفاده شد. تصاویر در حالت خلأ بالا و با استفاده از شناساگر InBeam ثبت شدند. همچنین برای تعیین توزیع اندازه ذرات از نرم افزار ImageJ استفاده شد. طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس<sup>۲۶</sup> و آنالیز نقشه<sup>۲۷</sup> نیز به منظور نقشه‌برداری عنصری به کار گرفته شد.

ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های فشرده با ابعاد  $5 \times 5 \times 23 \text{ mm}^3$  با دیلاتومتر<sup>۲۸</sup> (DIL402C، آلمان) در بازه دمایی ۱۰۰۰-۲۰۰ °C و با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min در هوا اندازه‌گیری شد. مقاومت پلاریزاسیون<sup>۲۹</sup> کاتدی نیز از طریق طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۳۰</sup> (AUTOLAB 302N، هلند) در بازه فرکانسی ۱۰۶-۰/۱ هرتز و با دامنه AC معادل ۰/۱ ولت و در محدوده دمایی ۸۰۰-۶۵۰ °C اندازه‌گیری شد. داده‌های به دست آمده از امپدانس با استفاده از نرم افزار ZView 2.1 مدل‌سازی و تحلیل گردیدند. ریزساختار مقطع عرضی لایه‌های سلول‌های متقارن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳۱</sup> (Tescan Vega II XMU، جمهوری چک) مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- بحث و نتایج

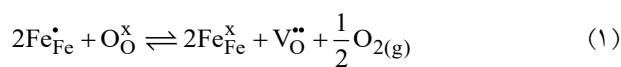
به منظور بررسی رفتار حرارتی و شناسایی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مؤثر در تشکیل ساختار نهایی پودر سنتز شده، آنالیز STA شامل آنالیزهای وزن‌سنجی حرارتی/تفاضلی<sup>۳۲</sup> روی پودر خشک شده ترکیب  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  انجام شد. نمونه تحت اتمسفر هوا از دمای محیط تا ۱۰۰۰ °C و با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min تحت آزمون قرار گرفت. نتایج حاصل از این آزمون در شکل (۲) نشان داده شده است.

تحلیل منحنی‌های TGA و DTA شکل (۲)، وقوع سه مرحله متمایز کاهش وزن را نشان می‌دهند که هر مرحله یک نقش کلیدی در تکامل ریزساختار و عملکرد نهایی ماده ایفا می‌کند. اولین رویداد حرارتی، یک قله گرمازا در دمای حدود ۳۲۶ °C در منحنی DTA است که با یک افت جرم سریع و یکنواخت ۲۵/۶۷٪ در منحنی TGA همراهی می‌شود. برخلاف فرآیندهای تبخیر ساده، ماهیت گرمازای این قله به تجزیه اکسایشی نیترات‌های فلزی و ترکیبات آلی باقیمانده نسبت داده می‌شود (۲۰، ۲۱ و ۳۳-۳۰). انرژی حرارتی آزاد شده در این مرحله موجب ایجاد حرارت موضعی شده و انرژی فعال‌سازی لازم برای جوانه‌زنی اولیه فازهای اکسیدی آمورف را فراهم می‌کند (۳۴).



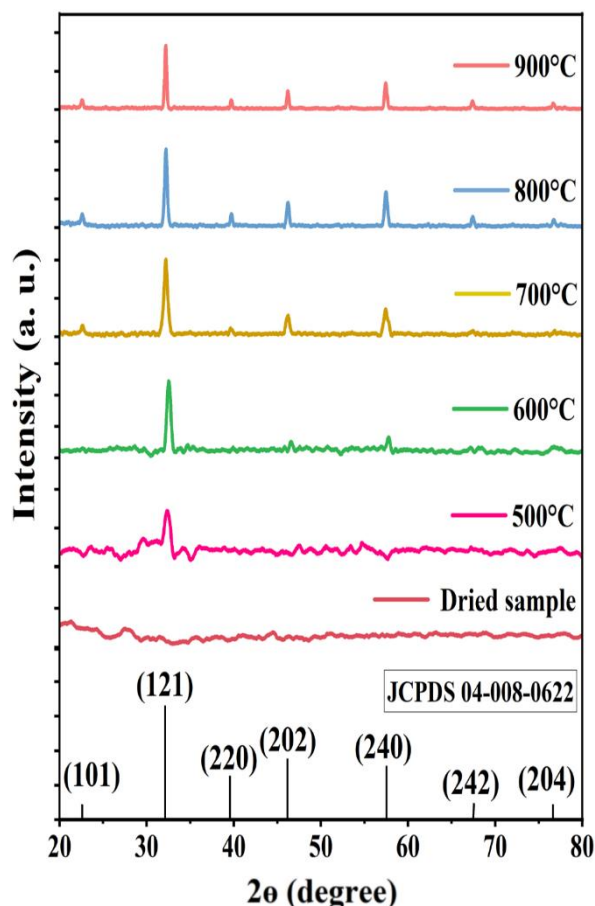
شکل ۲- منحنی آنالیز حرارتی هم‌زمان برای پودر خشک‌شده LCF.

گرمایش از دمای اتاق تا  $1000^{\circ}\text{C}$  برابر با  $29/53\%$  است که بیانگر وقوع تغییرات شیمیایی مرحله‌ای در طی فرآیند سنتز هم‌رسوبی است. اما نکته قابل توجه در این منحنی، ادامه روند کاهش وزن تدریجی پس از دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  است، درحالی‌که فاز پروسکایت پیشتر تشکیل شده است. این پدیده، رفتار ذاتی پروسکایت‌های رسانای دوگانه یونی-الکترونی مبتنی بر آهن می‌باشد. در دماهای بالا، برای حفظ تعادل ترمودینامیکی، بخشی از اکسیژن شبکه از ساختار خارج شده و منجر به کاهش عدد اکسایش آهن و تشکیل جاهای خالی اکسیژن می‌شود. این پدیده طبق رابطه نقص (۱) زیر توصیف می‌گردد (۳۸-۳۶):



تشکیل جاهای خالی اکسیژن عاملی حیاتی برای عملکرد

این مرحله که در منحنی TGA تا دمای حدود  $638^{\circ}\text{C}$  ادامه دارد، منجر به خروج کامل ترکیبات فرار و گروه‌های هیدروکسیل شده و بستر را برای تشکیل شبکه بلوری فراهم می‌سازد (۳۵). دومین قله گرمای در دمای حدود  $726^{\circ}\text{C}$  ظاهر شده است که با کاهش جرم ملایم‌تری (حدود  $3/86\%$ ) در بازه دمایی  $638$  تا  $1000^{\circ}\text{C}$  در منحنی TGA همراه است. این قله گرمای شدید نشان‌دهنده غلبه نیروهای ترمودینامیکی برای آرایش مجدد اتم‌ها در شبکه کریستالی و تشکیل تبلور نهایی فاز پروسکایت LCF با نظم بلوری بالا است (۲۰، ۳۰ و ۳۵). انطباق این دما با نتایج الگوی پراش XRD نشان می‌دهد که دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، حداقل دمای لازم برای تکمیل فاز پروسکایت و دستیابی به فاز خالص است. براساس منحنی TGA، مجموع افت وزن در طول فرآیند



شکل ۳- الگوی XRD پودرهای LCF کلسینه شده در دماهای مختلف.

جدول (۱) ارائه شده‌اند. بررسی الگوهای XRD در شکل (۳)، نشان می‌دهد که فرآیند تبلور از یک ساختار کاملاً آمورف برای پودرهای کلسینه نشده، آغاز شده و با افزایش دما به سمت تشکیل فاز پروسکایت ارترومبیک  $\text{LaFeO}_3$  (با گروه فضایی Pnma) سوق می‌یابد (۲۱).

در دمای  $500^\circ\text{C}$ ، ظهور پیک پهن و ضعیف در حدود زاویه  $2\theta \approx 31/2^\circ$  نشان‌دهنده غلبه بر سد انرژی فعال‌سازی و آغاز جوانه‌زنی فاز بلوری است. با افزایش دما تا  $600^\circ\text{C}$ ، علاوه بر افزایش شدت پیک اصلی در  $32/63^\circ$ ، چند پیک فرعی با شدت ضعیف نیز ظاهر می‌شوند. با این حال، پهنای زیاد و شدت نسبی کم این پیک‌ها حاکی از تبلور ناقص و حضور عیوب ساختاری فراوان در این دما است (۱۷ و ۴۰). با رسیدن به دمای  $700^\circ\text{C}$ ، پیک‌ها تیزتر شده و عدم حضور پیک‌های مربوط به فازهای ثانویه

الکتروشیمیایی است، زیرا مسیر نفوذ یون اکسید را در کاتد فراهم می‌کند؛ بنابراین ادامه کاهش وزن در دماهای بالا، تأییدی بر تشکیل ساختار غیراستوکیومتری (3-δ) با قابلیت نفوذ اکسیژن است که پیش شرط لازم برای فعالیت کاتالیستی بالا در پیل سوختی اکسید جامد محسوب می‌شود (۳۶، ۳۷ و ۳۹).

### ۳-۱- اثر دمای کلسیناسیون

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  که در محدوده دمایی  $500^\circ\text{C}$  تا  $900^\circ\text{C}$  به مدت چهار ساعت کلسینه شده‌اند، به منظور بررسی دقیق تحولات فازی و ساختاری مورد ارزیابی قرار گرفتند (شکل ۳). مقادیر دقیق پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد با استفاده از پالایش ریتولد<sup>۳۳</sup> در نرم افزار High Score Plus استخراج شده و در

جدول ۱- اطلاعات مربوط به الگوهای XRD پودرهای LCF کلسینه شده در دماهای مختلف

دمای کلسینه شدن نمونه (°C)	موقعیت پیک اصلی (°)	پارامترهای شبکه			V (Å <sup>3</sup> )	میانگین پهنای پیکها در نصف ارتفاع (°)	کرنش شبکه	اندازه بلورک با معادله شرر (nm)	اندازه بلورک با معادله ویلیامسون-هال (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)					
۶۰۰	۳۲/۶۳۱	۵/۴۸۶	۵/۶۰۲	۷/۸۳۳	۲۴۰/۷۶۶	۱/۳۶۱	-۰/۰۰۳۴۳	۷/۰۶۱	۵/۱۳۶
۷۰۰	۳۲/۱۹۱	۵/۵۴۹	۵/۵۵۶	۷/۸۵۹	۲۴۲/۲۹۴	۰/۶۱۱	-۰/۰۰۱۷۵	۱۶/۵۱۳	۱۴/۹۴۸
۸۰۰	۳۲/۳۳۸	۵/۵۵۲	۵/۵۵۲	۷/۸۷۱	۲۴۲/۶۵۸	۰/۴۳۲	-۰/۰۰۱۶۱	۲۱/۰۴۵	۱۵/۴۱۰
۹۰۰	۳۲/۳۳۸	۵/۵۵۰	۵/۵۵۴	۷/۸۷۰	۲۴۲/۷۰۰	۰/۳۴۲	-۰/۰۰۰۸۲	۲۵/۹۶۶	۲۰/۶۸۹

ویلیامسون-هال مقادیر اندازه بلورک کوچکتری (رشد از ۵/۱۳ به ۲۵/۹۶ نانومتر) نسبت به مدل شرر (رشد از ۷/۰۶ به ۲۵/۹۶ نانومتر) ارائه می‌دهد. زیرا رابطه شرر پهن شدگی پیک را صرفاً به اندازه بلورک نسبت می‌دهد، درحالی‌که مدل ویلیامسون-هال اثرات هم‌زمان اندازه بلورک و کرنش شبکه را تفکیک می‌کند (۴۴).

تحلیل مقادیر کرنش نشان می‌دهد که شبکه در تمامی نمونه‌ها تحت کرنش فشاری قرار دارد. با افزایش دما از ۶۰۰ به ۹۰۰ °C، قدر مطلق کرنش شبکه به شدت افت کرده (از -۰/۰۰۳۴ به -۰/۰۰۰۸) و ساختار دچار تنش‌زدایی حرارتی می‌شود. این کاهش کرنش موجب رشد بلورک‌ها، آزادسازی انرژی ذخیره شده در مرزها و کاهش چگالی ناهنجاری‌ها در ساختار می‌گردد. با این وجود، رشد بیش از حد بلورک‌ها در دماهای بالاتر منجر به کاهش سطح فعال، تشدید کلوخه‌ای شدن و در نتیجه اختلال در سینتیک ORR می‌شود (۴۸-۴۴).

از دیدگاه ساختاری، بررسی پارامترهای شبکه حاکی از یک گذار و افزایش تقارن بلوری با افزایش دما است. در نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ °C، تفاوت فاحش میان پارامترهای a و b (>>a) نشانگر اعوجاج شدید ارترومبیک می‌باشد. با افزایش دمای کلسیناسیون به ۷۰۰ °C، پارامترهای شبکه a و c افزایش یافته و ساختار به سمت ایزوتروپی بیشتر و یک شبکه شبه تتراگونال با تقارن بالاتر متمایل می‌شود (۵۱-۴۹). هم‌زمان با این تغییرات تقارنی، حجم سلول واحد از ۲۴۰/۷۶ Å<sup>3</sup> در دمای

در کنار تطابق کامل با کارت استاندارد (JCPDS04-008-0622)، بیانگر خلوص فازی بالای شبکه است. این یافته‌ها با گزارش‌های پیشین مبنی بر بهینه‌بودن دمای ۷۰۰ °C برای دستیابی به ساختار تک‌فاز در ترکیبات مشابه مطابقت دارد (۸ و ۴۱).

طبق داده‌های جدول (۱)، افزایش دمای کلسیناسیون تا ۹۰۰ °C، منجر به کاهش پهنای پیک در نصف ارتفاع، از ۱/۳۶ به ۰/۳۴ درجه می‌شود که نشان‌دهنده بهبود بلورینگی و رشد اندازه بلورک‌ها از طریق فرآیند رسوبدهی استوالد<sup>۳۴</sup> است (۴۰ و ۴۲). برای ارزیابی دقیق‌تر، اندازه بلورک‌ها با استفاده از دو معادله شرر<sup>۳۵</sup> (رابطه ۲) و ویلیامسون-هال<sup>۳۶</sup> (رابطه ۳) (۴۴)، محاسبه گردید:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_{W-H}} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3)$$

در روابط (۱) و (۲)، D (نانومتر) اندازه بلورک واحد است؛ K ضریب شکل بلور بوده و مقدار آن برابر با ۰/۹۰ در نظر گرفته می‌شود. λ (آنگستروم) طول‌موج پرتو ایکس است که برابر با ۱/۵۴۱ می‌باشد. β (رادیان) پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه واحد<sup>۳۷</sup> است که با استفاده از نرم‌افزار High Score Plus محاسبه شده است، θ (رادیان) زاویه براگ می‌باشد و ε کرنش شبکه است (۴۳ و ۴۴).

مقایسه نتایج نشان می‌دهد که همواره اختلافی میان مقادیر محاسبه شده توسط این دو مدل وجود دارد؛ به‌گونه‌ای که مدل

در  $700^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد که با ادامه روند افزایش دما افزایش حجم سلول واحد نسبت به افزایش حجم از دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به  $700^{\circ}\text{C}$  جزئی‌تر می‌شود. از دیدگاه ترمودینامیکی این انبساط به خروج اکسیژن در دماهای بالا و تشکیل جای‌های خالی اکسیژن نسبت داده می‌شود؛ جایی که برای حفظ ختثایی بار الکتریکی در شبکه، بخشی از کاتیون‌های آهن به حالت‌های اکسایش پایین‌تر (با شعاع یونی بزرگ‌تر) احیا می‌شوند. براساس قانون براگ (رابطه ۴) (۵۲)، این افزایش در فاصله بین صفحات (d) منجر به جابجایی محسوس پیک‌های پراش به سمت زوایای کوچکتر ( $2\theta$ ) در الگوهای XRD می‌گردد که به وضوح در افزایش دما از  $600^{\circ}\text{C}$  به  $700^{\circ}\text{C}$  قابل مشاهده است؛ دمای  $700^{\circ}\text{C}$  دقیقاً نقطه‌ای است که شبکه به حداقل انرژی آزاد گیس می‌رسد (۳۸، ۴۶ و ۴۹).

$$\frac{n\lambda}{d} = \sin 2\theta \quad (4)$$

در نتیجه، از منظر عملکردی به عنوان کاتد پیله‌ای سوختی اکسید جامد، دمای  $700^{\circ}\text{C}$  یک دمای کلسیناسیون بهینه برای سنتز کاتد پروسکایت می‌باشد. در این دما، علاوه بر دستیابی به فاز خالص پروسکایت در پایین‌ترین دمای ممکن، عیوب شبکه آئیل شده و حجم سلول به تثبیت می‌رسد. همچنین، کاهش کرنش‌های مخرب، انرژی فعال‌سازی تشکیل جای خالی را بهینه کرده و ابعاد نانومتری بلورک‌ها حفظ می‌شود. این امر، با جلوگیری از رشد دانه‌ها و بهینه‌سازی طول TPB، مسیرهای نفوذ یون‌های اکسیژن را کوتاه و مقاومت پلاریزاسیون کاتد را کاهش می‌دهد (۵۳) و (۵۴).

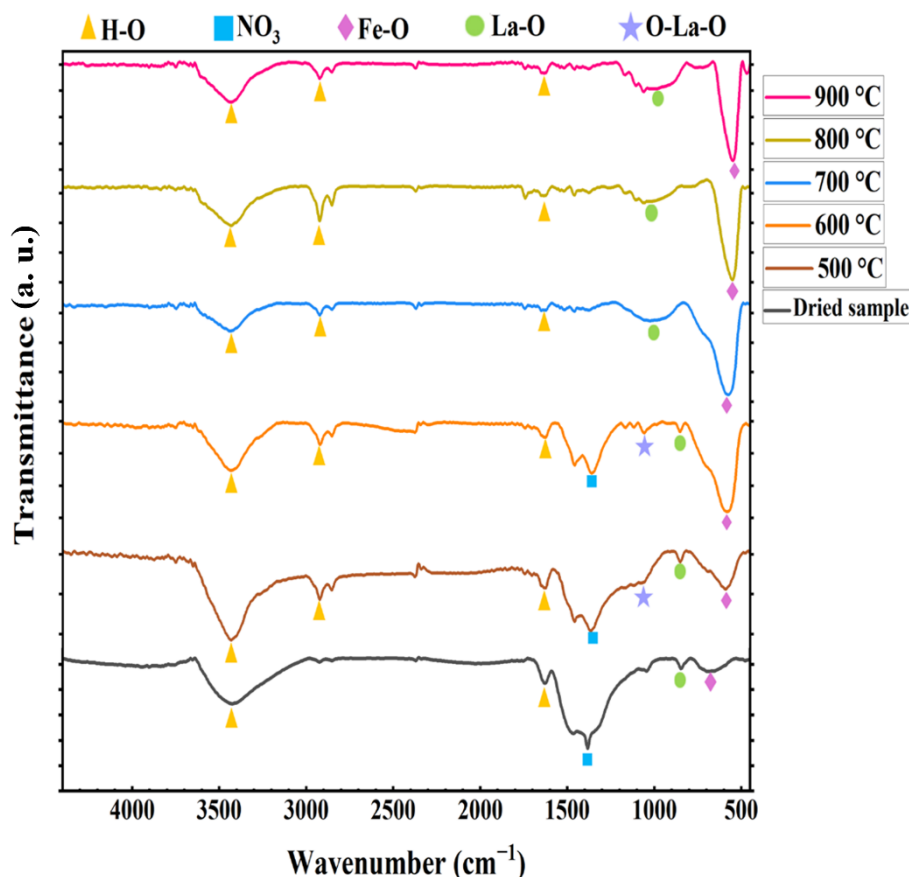
طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های LCF که در دماهای مختلف ( $500^{\circ}\text{C}$  تا  $900^{\circ}\text{C}$ ) کلسینه شده‌اند و همچنین نمونه دمای محیط، در شکل (۴) ارائه شده است. این طیف‌ها در بازه عدد موجی  $490$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  ثبت شده‌اند. مطابق با این شکل، برای نمونه‌های دمای محیط، شش قله جذبی مشخص، برای نمونه‌های  $500^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$  هفت قله و برای نمونه‌های کلسینه‌شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$  تا  $900^{\circ}\text{C}$  پنج قله شناسایی شده است.

قله‌های مشخصی در حوالی عدد موج‌های  $3430$ ،  $2922$  و

$1630\text{ cm}^{-1}$  برای تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. این قله‌ها به ارتعاش کششی و خمشی گروه‌های O-H مربوط بوده و منشأ آن‌ها به آب جذب‌شده و گروه‌های هیدروکسیل سطحی بازمی‌گردد (۵۵). با افزایش دمای کلسیناسیون، این قله‌ها همچنان قابل مشاهده‌اند اما شدت و پهنای آن‌ها به‌طور محسوس کاهش می‌یابد. قله دوشاخه مربوط به این گروه‌ها در ابتدا شدت بیشتری پیدا می‌کند، اما با ادامه افزایش دما، به قله‌ای ضعیف و منفرد تبدیل می‌شود که نشان‌دهنده حذف تدریجی گروه‌های هیدروکسیل با پیوند ضعیف است.

برای نمونه‌های دمای محیط تا  $600^{\circ}\text{C}$ ، یک قله پهن و دوشاخه در عدد موج  $1200\text{ cm}^{-1}$  تا  $1582\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که اوج آن در حدود  $1380\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد. این باند به حضور گونه‌های نترات باقیمانده از نمک‌های پیش‌ماده نسبت داده می‌شود که طبق گزارش‌های پیشین، در عدد موج حدود  $1385\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌گردند (۵۶). در نمونه‌های کلسینه‌شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$  تا  $900^{\circ}\text{C}$ ، این قله از بین می‌رود که نشان‌دهنده تجزیه کامل گروه‌های نترات باقیمانده در دماهای بالاتر است.

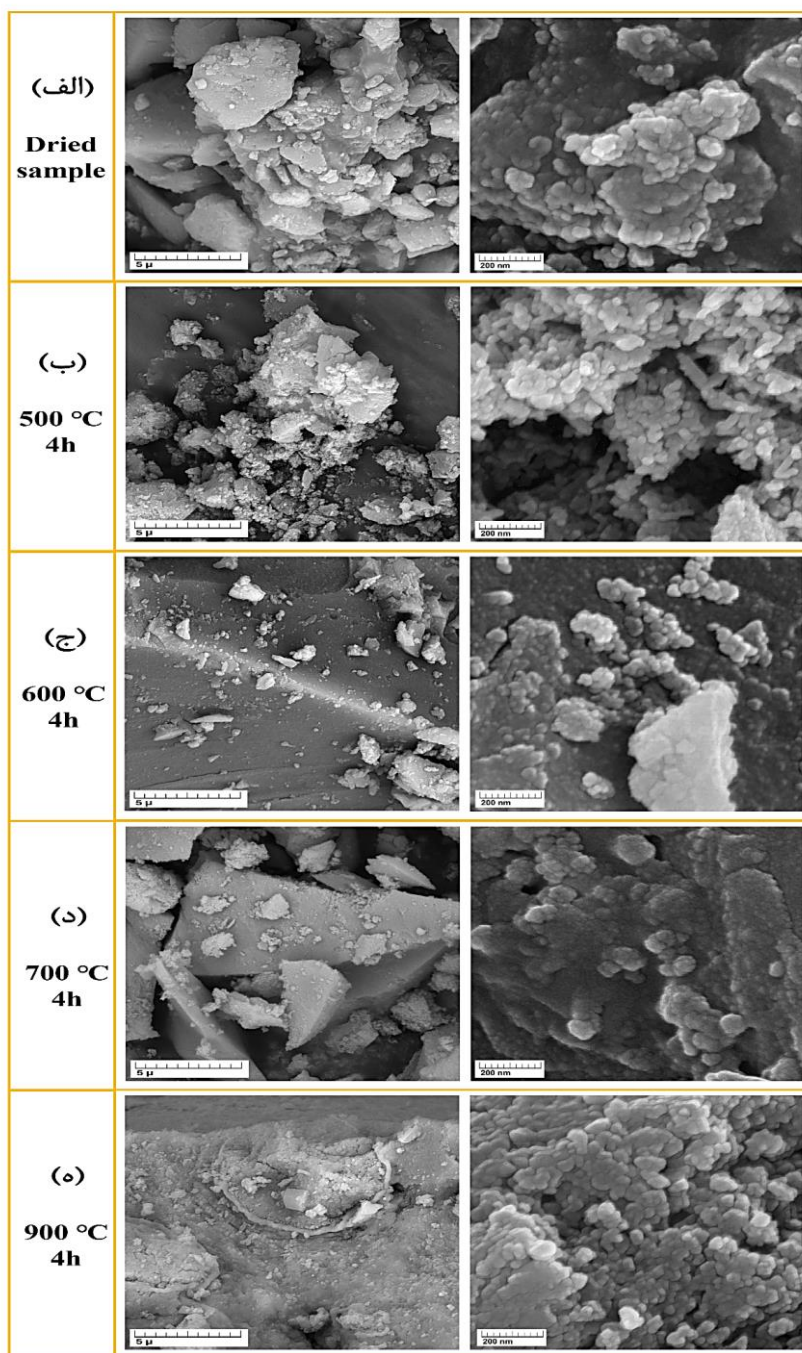
در نمونه کلسینه‌شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، در عدد موج  $1052\text{ cm}^{-1}$  قله‌ای مشاهده می‌شود که با قله پهن  $1380\text{ cm}^{-1}$  همپوشانی دارد. با افزایش دمای کلسیناسیون، این قله از قله کناری خود جدا شده و در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به یک قله مستقل تبدیل می‌شود. این قله به حالت‌های ارتعاشی پیوند O-La-O مربوط است (۵۷). همچنین در عدد موج  $848\text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های دمای محیط تا  $600^{\circ}\text{C}$ ، یک قله ضعیف وجود دارد که به ارتعاش پیوند La-O نسبت داده می‌شود. با افزایش بیشتر دمای کلسیناسیون، شدت و پهنای این دو باند افزایش یافته و در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با هم همپوشانی پیدا کرده و در عدد موج  $1008\text{ cm}^{-1}$  به صورت یک قله منفرد ظاهر می‌شوند. این قله با ادامه افزایش دمای کلسیناسیون به عدد موج‌های پایین‌تر منتقل می‌شود و به ارتعاش کششی گروه La-O نسبت داده می‌شود (۵۸). در نهایت، قله‌ای پهن در عدد موج  $664\text{ cm}^{-1}$  در نمونه دمای محیط مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کلسیناسیون، به



شکل ۴- منحنی‌ها FTIR پودرهای LCF کلسینه‌شده در دماهای مختلف و دمای اتاق.

با ساختار پرووسکایتی منظم کافی است. این نتایج با یافته‌های STA و همچنین الگوهای پراش XRD نیز مطابقت دارد. به منظور بررسی تأثیر دمای کلسیناسیون بر ریزساختار پودر کاتدی LCF، آنالیز FESEM روی نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی انجام گرفت. نمونه‌ها پس از خشک شدن، در دماهای مختلف از ۵۰۰ تا ۹۰۰ °C به مدت چهار ساعت تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفتند. سپس به منظور بررسی مورفولوژی و تکامل ریزساختار، تصاویر FESEM در دو مقیاس ۵ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر از هر نمونه تهیه شد که نتایج در شکل (۵) ارائه شده است. میکروگراف مربوط به پودر خشک شده (شکل ۵-الف) نشان‌دهنده توده‌هایی از ذرات نسبتاً بزرگ و به هم چسبیده با سطحی ناهموار است که ساختار اولیه و آمورف ماده را نمایان می‌سازد. در نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C (شکل ۵-ب)،

عدد موج‌های پایین‌تر جابه‌جا شده و درعین حال شدت آن افزایش و پهنای آن کاهش می‌یابد. براساس مطالعات پیشین، این باند به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در مکان‌های هشت‌وجهی مربوط بوده و بیانگر آغاز تشکیل ساختار پرووسکایتی است (۴۳). به‌طور کلی تغییرات طیفی مشاهده شده، شواهد روشنی از تکامل فازی و بازآرایی ساختاری در طی گذار از پودر خشک اولیه به نمونه‌های کلسینه شده فراهم می‌کنند. نکته قابل توجه آن است که قله‌های مشخص مربوط به گروه‌های نیترات و O-H که در نمونه دمای محیط دیده می‌شوند، در دمای ۷۰۰ °C به‌طور کامل حذف یا بسیار ضعیف شده و در مقابل، قله‌های مربوط به ارتعاش کششی Fe-O-La تثبیت می‌شوند. این موضوع نشان می‌دهد که کلسیناسیون در دمای ۷۰۰ °C برای حذف گونه‌های فرار، تجزیه کامل پیش‌ماده‌ها و تبلور ترکیب  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3.8}$



شکل ۵- تصاویر FESEM مربوط به پودر خشک شده (الف) و

کلسینه شده در دماهای ۵۰۰ °C (ب)، ۶۰۰ °C (ج)، ۷۰۰ °C (د) و ۹۰۰ °C (ه).

هسته‌زایی اولیه و افزایش انرژی آزاد سطحی است که در دماهای پایین‌تر، منجر به توزیع ناهمگن ذرات و ضعف در اتصالات بین‌ذره‌ای می‌شود (۴۰ و ۵۴).

تجمع ذرات افزایش یافته و ساختار همچنان ماهیتی کلوخه‌ای دارد. روی این ذرات بزرگ‌تر، ذرات ریزتری رسوب کرده و مورفولوژی تیزتری ایجاد کرده‌اند؛ این پدیده ناشی از شروع

افزایش دما به  $600^{\circ}\text{C}$  (شکل ۵-ج)، موجب پخش بهتر ذرات کوچک تر بر سطحی نسبتاً هموار شده است؛ باین حال، این ذرات همچنان لبه‌های تیز دارند و کاهش نسبی کلوخه‌ای شدن در آن‌ها قابل مشاهده می‌باشد. این تغییر مورفولوژیکی، تراکم مرزهای دانه را افزایش داده و پتانسیل ایجاد سایت‌های فعال بیشتر برای جذب اکسیژن را فراهم می‌آورد. هرچند اتصال میان ذرات هنوز ناکافی است (۵۴ و ۵۹).

در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  (شکل ۵-د)، ذرات چندوجهی بزرگ‌تر با لبه‌های مشخص ظاهر شده و ذرات نانومتری کوچکی بر سطح آن‌ها مشاهده می‌شود که تعادل مناسبی را میان رشد دانه و حفظ ویژگی‌های نانوساختار ایجاد کرده است. این مورفولوژی نانوساختار در کنار توزیع مناسب ذرات، طول TPB را بهینه کرده و سینتیک ORR را تسریع می‌بخشد (۵۴).

در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  (شکل ۵-ه)، سطح نمونه صاف‌تر به نظر می‌رسد و ذرات کوچک‌تر روی آن قرار گرفته‌اند به نظر می‌رسد دانه‌ها در این دما نسبت به نمونه  $700^{\circ}\text{C}$  رشد بیشتری داشته‌اند. این افزایش بیش از حد اندازه دانه‌ها، چگالی مرزهای دانه را کاهش داده و میزان اتصال ذرات را به شدت بالا می‌برد؛ این پدیده در نهایت به کاهش تعداد سایت‌های فعال سطحی و افت ناحیه تماس گاز-الکترولیت-الکتروکود منجر شده و ممکن است فعالیت کاتالیستی را تضعیف کند (۵۴ و ۶۰).

به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که افزایش دمای کلسیناسیون تا  $700^{\circ}\text{C}$ ، موجب گذار تدریجی از یک ساختار کلوخه‌ای آمورف به یک مورفولوژی کریستالی نانوساختار با توزیع بهینه ذرات می‌شود. این امر مستقیماً از طریق افزایش چگالی مرزهای دانه و بهبود اتصال ذرات، عملکرد الکتروشیمیایی کاتد را ارتقا می‌بخشد؛ درحالی‌که در دماهای بالاتر از  $700^{\circ}\text{C}$ ، رشد دانه غالب شده و فعالسازی سطحی کاهش می‌یابد (۶۱). از دیدگاه عملکردی، ریزساختار نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص الکتروشیمیایی کاتدها ایفا می‌کند، زیرا بر سینتیک واکنش‌های انتقال بار و نفوذ گاز اکسیژن تأثیرگذار است. هرچه اندازه دانه‌ها کوچک‌تر باشد، طول TPB افزایش یافته و تبادل گاز و

واکنش‌های الکتروشیمیایی به شکل مؤثرتری انجام می‌شود (۶۲) و (۶۳). براین اساس، دمای  $700^{\circ}\text{C}$  می‌تواند شرایط بهینه‌ای را از نظر تعادل بین بلورینگی و حفظ ویژگی‌های مطلوب مورفولوژیکی جهت کاربرد در کاتد پیل سوختی اکسید جامد فراهم آورد.

### ۳-۲- اثر زمان کلسیناسیون

پس از تعیین دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به‌عنوان دمای بهینه، اثر زمان‌های کلسیناسیون ۱، ۲، ۴ و ۸ ساعت بر ویژگی‌های ریزساختاری با توجه به الگوهای XRD در شکل (۶) ارزیابی شد و داده‌های کمی این نمونه‌ها با استفاده از پالایش ریتولد به‌دست آمد و در جدول (۲) ارائه گردید. تمامی پیک‌های مشاهده‌شده در الگوهای پراش با کارت استاندارد (JCPDS04-008-0622) مطابقت دارند که مربوط به ساختار ارتورومبیک فاز  $\text{LaFeO}_3$  با گروه فضایی Pnma است.

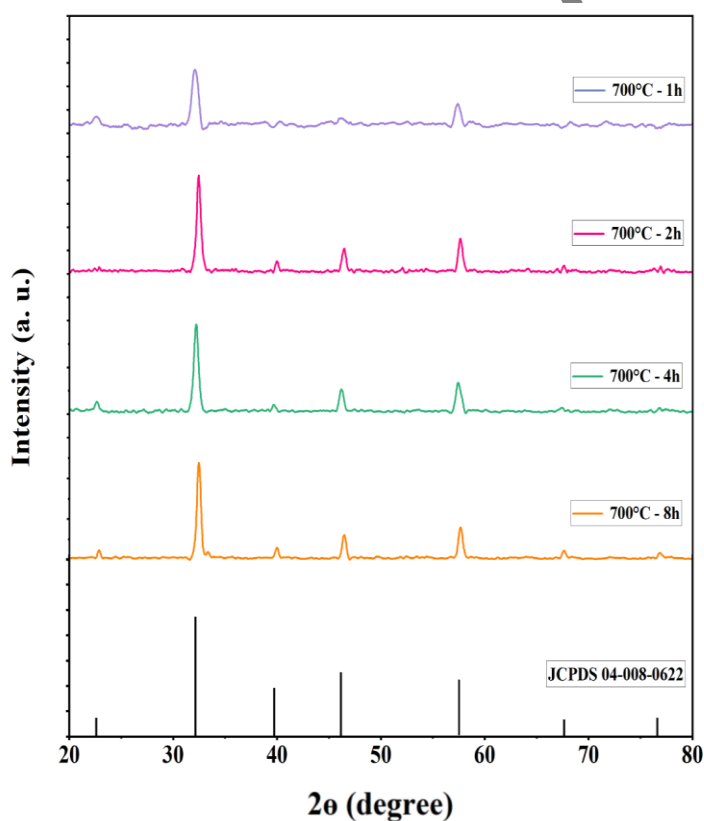
با افزایش زمان کلسیناسیون از یک به دو ساعت، پارامترهای شبکه افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده آغاز مؤثر فرآیند نفوذ کاتیونی و پرشدن جاهای خالی اکسیژن است. این امر سبب جابجایی پیک‌های پراش در نمونه دو ساعت، به سمت زوایای پایین‌تر ( $2\theta$ ) می‌شود. روند افزایشی پارامترهای شبکه تا زمان چهار ساعت ادامه می‌یابد، اما در هشت ساعت افت شدیدی مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از خروج اکسیژن اضافی و انقباض شبکه (به دلیل تغییر ظرفیت کاتیون‌ها یا ایجاد عیوب جدید) باشد (۱۷، ۶۱ و ۶۴).

حجم سلول واحد نیز تا زمان چهار ساعت افزایش یافته و به حداکثر مقدار خود ( $242/29 \text{ \AA}^3$ ) می‌رسد که عمدتاً حاصل افزایش کشش در جهات a و c، کاهش اعوجاج جان-تلا<sup>۳۸</sup> و دستیابی به تعادل ترمودینامیکی است. باین حال، افت شدید حجم به  $237/88 \text{ \AA}^3$  در هشت ساعت، انقباض ناشی از تنش‌های جدید را تأیید می‌کند (۱۷ و ۶۱).

بررسی کرنش شبکه نشان می‌دهد که در نمونه دو ساعت کرنش فشاری در متعادل‌ترین حالت (۰/۰۰۵۷-) قرار دارد؛

جدول ۲- اطلاعات مربوط به الگوهای XRD پودرهای LCF کلسینه شده در دماهای مختلف

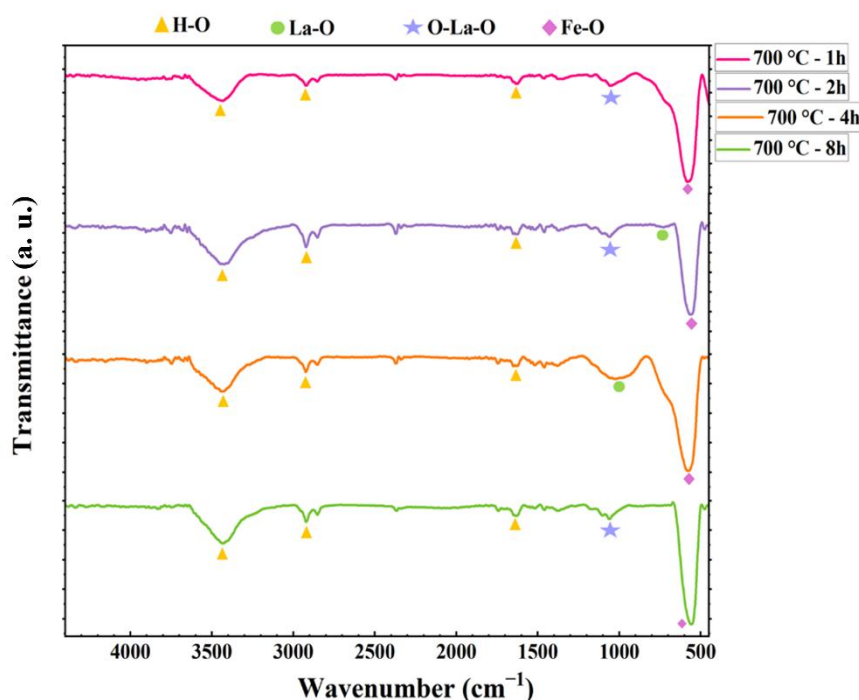
اندازه بلورک با معادله ویلیامسون- هال (nm)	اندازه بلورک با معادله شرر (nm)	کرنش شبکه	میانگین پهنای پیکها در نصف ارتفاع (°)	V (Å <sup>3</sup> )	پارامترهای شبکه			زمان کلسینه شدن نمونه‌ها در ۷۰۰ °C (h)
					c (Å)	b (Å)	a (Å)	
۵/۸۸۲	۶/۶۲۴	-۰/۰۰۰۱۶	۱/۴۸۷	۲۳۸/۵۲۵	۷/۸۱۴	۵/۵۳۹	۵/۵۱۱	۱
۱۱/۲۴۱	۱۴/۰۸۰	-۰/۰۰۰۵۷	۰/۵۲۲	۲۳۹/۳۶۹	۷/۸۲۷	۵/۵۴۱	۵/۵۱۸	۲
۱۴/۹۴۸	۱۶/۵۱۳	-۰/۰۰۰۱۷۵	۰/۶۱۱	۲۴۲/۲۹۴	۷/۸۵۹	۵/۵۵۶	۵/۵۴۹	۴
۱۷/۸۶۶	۱۷/۳۲۰	۰/۰۰۰۱۸۷	۰/۴۹۱	۲۳۷/۸۸۶	۷/۸۴۳	۵/۴۹۸	۵/۵۱۶	۸



شکل ۶- الگوی XRD پودرهای LCF کلسینه شده در ۷۰۰ °C و در مدت زمان ۱، ۲، ۴ و ۸ ساعت.

شدت پیکها به طور پیوسته افزایش و پهنای آنها کاهش می‌یابد که نشانگر تکامل تبلور و رشد اندازه بلورکها بدون تشکیل فازهای ثانویه است. رشد سریع بلورک تا زمان دو ساعت ناشی از پدیده استوالد و نفوذ سطحی بوده، درحالی‌که کندشدن این روند رشد در زمانهای ۴ و ۸ ساعت نشان‌دهنده آغاز کلوخه‌ای شدن و اشباع رشد دانه‌ها می‌باشد (۶۵). اگرچه افزایش

درحالی‌که در چهار ساعت مقدار آن افزایش یافته و در هشت ساعت به کرنش کششی (۰/۰۰۰۱۸+) تبدیل می‌شود. کرنش فشاری ملایم در زمان دو ساعت، انرژی فعال‌سازی تشکیل جای خالی اکسیژن را برای واکنش ORR به حد مطلوب می‌رساند، بدون آن‌که تنش‌های ساختاری مانع نفوذ یونها شوند (۴۵ و ۴۸). طبق الگوهای پراش شکل (۶)، با افزایش زمان کلسیناسیون،



شکل ۷- منحنی FTIR پودرهای LCF کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C در زمان های کلسیناسیون مختلف.

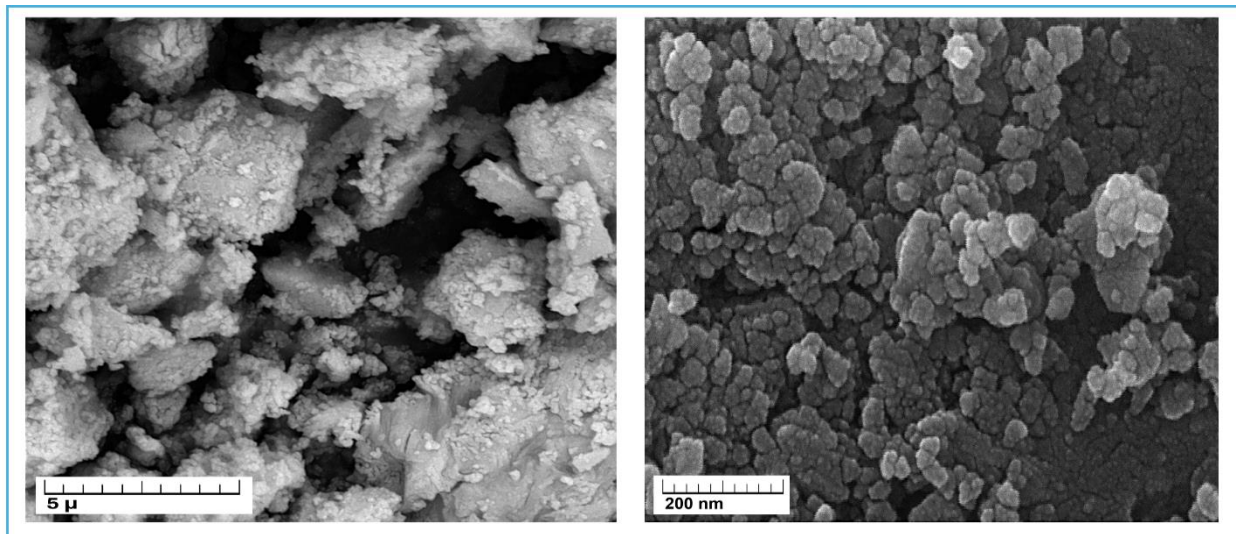
قله های مشخصه تشکیل شده و به طور هم زمان قله های مربوط به گروه های نیترات به طور کامل حذف می شوند. در همین راستا، طیف های FTIR مربوط به نمونه های LCF کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C و در زمان های مختلف (۱، ۲، ۴ و ۸ ساعت)، در شکل (۷) ارائه شده است. این طیف ها در بازه عدد موجی  $490 \text{ cm}^{-1}$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شده اند. مطابق با این شکل، در تمامی نمونه های کلسینه شده در این دما (به جز نمونه با زمان کلسیناسیون دو ساعت)، پنج قله جدیدی مشخص قابل شناسایی است؛ در حالی که در نمونه کلسینه شده به مدت دو ساعت، شش قله جدیدی مشاهده می شود.

در تمامی طیف ها، قله هایی در عدد موج های  $3432 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2924 \text{ cm}^{-1}$  و  $1638 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی گروه های O-H و گروه های هیدروکسیل سطحی است (۵۵). در نمونه کلسینه شده به مدت یک ساعت، قله ای مشخص در عدد موج  $1050 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود که در نمونه های ۲ و ۸ ساعت نیز قابل مشاهده است. این قله به ارتعاشات پیوند O-La-O نسبت داده می شود. علاوه بر این، در

زمان کلسیناسیون بلورینگی را بهبود می بخشد، اما از دیدگاه الکتروکاتالیستی، رشد مفرط بلورک ها منجر به کاهش چگالی مرزدهانه ها و TPB می گردد. اندازه بلورک متعادل و کرنش بهینه منجر به افزایش طول TPB و بهبود سینتیک ORR می شوند. همچنین حجم سلول مناسب نیز تطابق ضریب انبساط حرارتی با الکترولیت را تضمین می کند (۴۸ و ۵۲).

بنابراین، زمان کلسیناسیون دو ساعت به دلیل ایجاد تعادل ایده آل میان حجم سلول واحد، کرنش فشاری ملایم و اندازه بلورک نانومتری، از پدیده بازپخت بیش از حد و انقباض شبکه در زمان های طولانی تر جلوگیری می کند. این شرایط نه تنها فاز پروسکایت خالص با توزیع بهینه جاهای خالی تولید می کند، بلکه با جلوگیری از کاهش سطح فعال ناشی از کلوخه ای شدن اولیه، مقاومت پلاریزاسیون را به حداقل می رساند (۱۷). در نتیجه، دمای ۷۰۰ °C و زمان دو ساعت، به عنوان شرایط بهینه برای دستیابی به خلوص فازی و مورفولوژی مطلوب شناسایی شد.

با بررسی طیف های FTIR در دماهای مختلف کلسیناسیون، مشخص شد که دمای ۷۰۰ °C حداقل دمایی است که در آن



شکل ۸- تصاویر FESEM مربوط به پودر LCF کلسینه شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت.

مدت دو ساعت را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. در بزرگ‌نمایی کم، خوشه‌هایی فشرده و به هم پیوسته از ذرات کوچک‌تر مشاهده می‌شود که روی سطح تجمعات بزرگ‌تر (در حدود یک تا دو میکرومتر) با اشکال چندوجهی و دوزنقه‌ای قرار گرفته‌اند؛ این ساختار، نمایانگر اتصال مناسب ذرات است که می‌تواند مسیرهای انتقال الکترون را تسهیل نماید. در بزرگ‌نمایی‌های بالاتر، ذرات عمدتاً کروی یا شبه‌کروی با توزیعی یکنواخت و اندازه میانگین حدود ۲۶ نانومتر مشاهده می‌شوند که از ویژگی‌های بارز این نوع ساختار پروسکائیتی به شمار می‌رود (۶۸-۶۶).

مطابق با نتایج هیستوگرام توزیع اندازه ذرات در شکل (۹)، میانگین اندازه ذرات در نمونه کلسینه شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت برابر با  $26/57\text{ nm}$  (انحراف استاندارد  $5/974$ ،  $N=40$ ) به دست آمده است که این امر نشان‌دهنده تشکیل ساختاری با ذرات نانومتری، یکنواخت و کنترل شده است. این اندازه ذرات کوچک، سطح فعال بالایی را ایجاد کرده و تعداد سایت‌های واکنش ORR را افزایش می‌دهد؛ به طوری که در نهایت منجر به کاهش قابل توجه مقاومت پلاریزاسیون می‌گردد (۸).

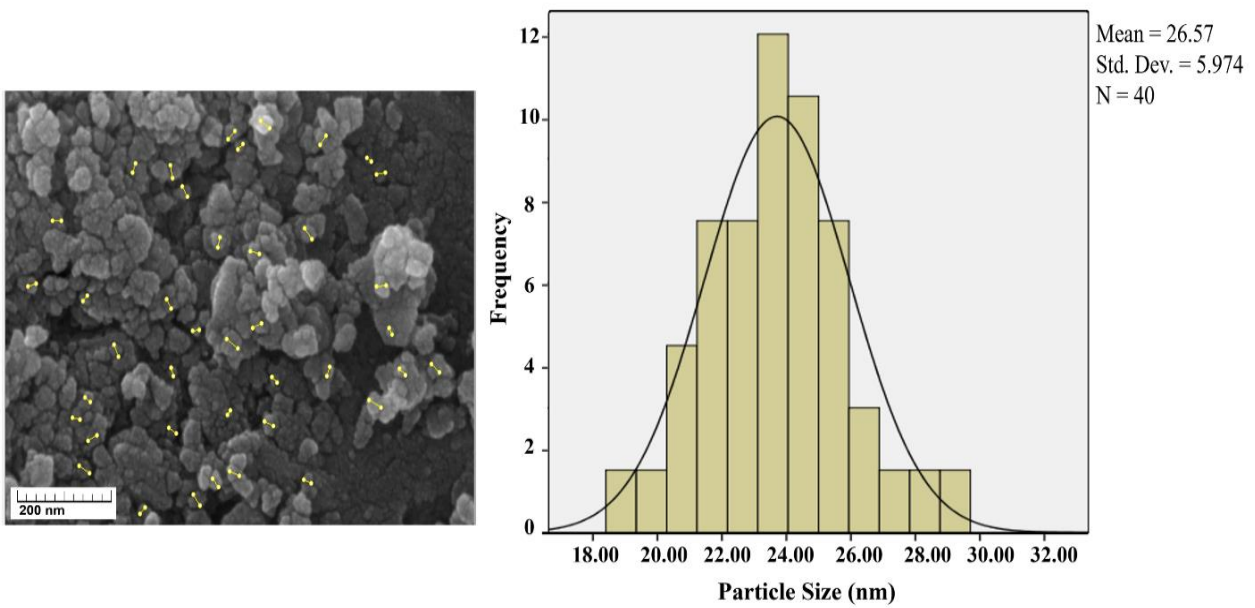
شکل‌های (۱۰) و (۱۱)، نتایج حاصل از آنالیز EDS و آنالیز نقشه را برای نمونه بهینه پروسکائیتی LCF (کلسینه شده در دمای

نمونه کلسینه شده به مدت دو ساعت، قله ضعیفی در عدد موج  $338\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که با افزایش زمان کلسیناسیون و پهن شدن قله  $1050\text{ cm}^{-1}$ ، با قله مجاور همپوشانی یافته و باند مربوط به پیوند La-O را تشکیل می‌دهد (۵۸).

همچنین در عدد موج  $558\text{ cm}^{-1}$  برای هر چهار نمونه قله‌ای مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O است (۶۰). این قله در نمونه‌های ۱ و ۴ ساعت پهن‌تر و در نمونه‌های ۲ و ۸ ساعت باریک‌تر و تیزتر ظاهر می‌شود که بیانگر نظم بیشتر ساختاری در این دو نمونه است.

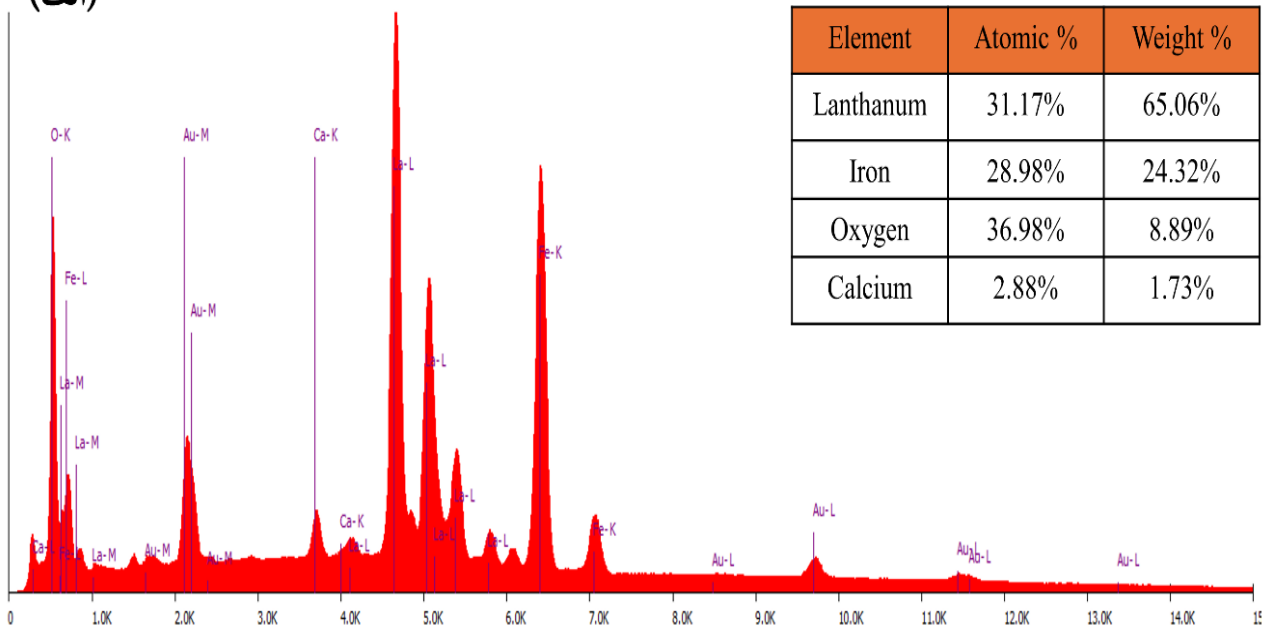
با توجه به اینکه در عدد موج‌های بالا (O-H) تفاوت قابل ملاحظه‌ای میان نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود، اما در عدد موج‌های پایین، تفاوت در وضوح و تفکیک باندهای La-O، Fe-O و O-La-O مشهود است، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه کلسینه شده به مدت دو ساعت در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  دارای باندهای مشخص‌تر و تفکیک‌شده‌تری است؛ بنابراین، براساس نتایج FTIR، می‌توان این نمونه را به عنوان شرایط بهینه کلسیناسیون برای تهیه پودر LCF معرفی کرد.

شکل (۸)، تصاویر FESEM مربوط به پودرهای  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  پس از کلسیناسیون در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به



شکل ۹- هیستوگرام توزیع اندازه ذرات پودر LCF کلسینه شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت.

(الف)



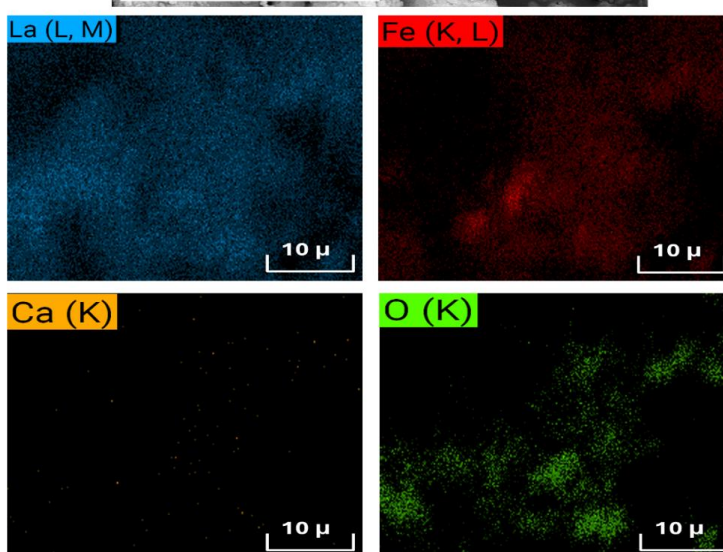
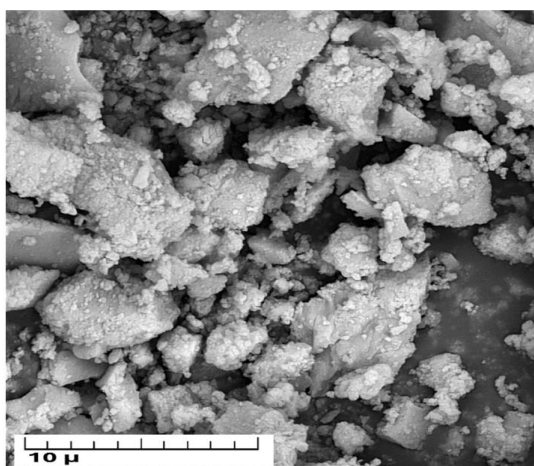
(ب)

Element	Atomic %	Weight %
Lanthanum	31.17%	65.06%
Iron	28.98%	24.32%
Oxygen	36.98%	8.89%
Calcium	2.88%	1.73%

شکل ۱۰- نتایج آنالیز EDS: (الف) نمودار EDS پودر LCF و (ب) مقادیر درصدی عناصر موجود در نمونه LCF.

بررسی نقشه‌های توزیع عنصری در شکل (۱۱) نیز نشان داد که توزیع لانتانوم و آهن در سطح ذرات نسبتاً یکنواخت و همگن است که این موضوع، بیانگر تشکیل موفقیت‌آمیز فاز پرسکایتی است. علاوه بر این، عدم مشاهده خوشه‌های غنی از کلسیم،

$700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت) نشان می‌دهد. نتایج EDS (شکل ۱۰-الف و ۱۰-ب) حضور عناصر لانتانوم (La)، آهن (Fe)، کلسیم (Ca) و اکسیژن (O) را در ترکیب نمونه به وضوح تأیید می‌کند.



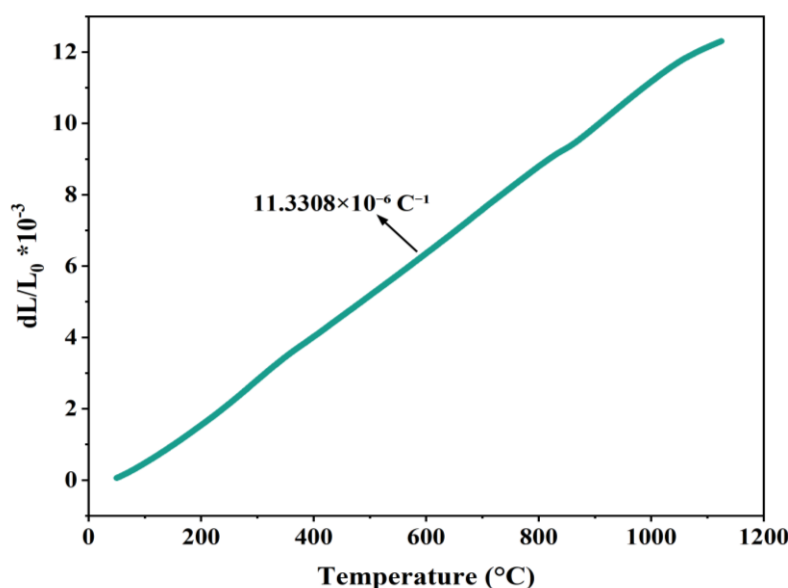
شکل ۱۱- تصاویر نقشه‌های عنصری پودر LCF کلسینه‌شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت.

عناصر اصلی بوده و از نظر همگنی ترکیب و تشکیل فاز پروسکایتی، از کیفیت مناسبی برخوردار است.

شکل (۱۲)، نمودار تغییرات TEC پودر کاتدی LCF کلسینه‌شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت را در بازه دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $1000^{\circ}\text{C}$  در هوای محیط نشان می‌دهد.

براساس نتایج به‌دست‌آمده، مقدار TEC در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  برابر با  $10^{-6} \times 10^{-6} / 0.615^{\circ}\text{C}^{-1}$  بوده و با افزایش دما به تدریج تا  $11/7061 \times 10^{-6} / 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$  در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد. این روند بیانگر رفتار نسبتاً خطی و پایدار نمونه LCF در برابر انبساط حرارتی است، به‌گونه‌ای که میانگین TEC در کل محدوده

نشان‌دهنده نفوذ کامل و موفق یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  در سایت‌های A از شبکه پروسکایت می‌باشد. این همگنی شیمیایی برای پایداری و عملکرد طولانی‌مدت پیل سوختی امری حیاتی است؛ زیرا از تجمع موضعی عناصر و تشکیل فازهای ثانویه جلوگیری کرده و توزیع یکنواخت جاهای خالی اکسیژن را در کل ساختار تضمین می‌کند (۸، ۱۶ و ۶۸). تراکم بالاتر اکسیژن در برخی نواحی از نقشه عنصری، می‌تواند به گونه‌های اکسیژن جذب سطحی شده نسبت داده شود که نقش کاتالیزوری در واکنش ORR ایفا می‌کند (۶۹). به‌طور کلی، نتایج آنالیز نقشه‌برداری عنصری تأیید می‌کند که نمونه سنتز شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  دارای توزیع یکنواختی از



شکل ۱۲- منحنی ضریب انبساط حرارتی طولی نمونه LCF کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C به مدت دو ساعت.

با  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}/\text{GDC}/\text{YSZ}/\text{GDC}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  استفاده از روش EIS در بازه دمایی ۶۵۰ تا ۸۰۰ °C و با گام ۵۰ درجه اندازه‌گیری شدند. برای تحلیل کمی داده‌ها، منحنی‌های تجربی در نرم‌افزار ZView و براساس مدار معادل  $R_{ohm} = (R_1 // CPE_1) - (R_2 // CPE_2)$  برازش شدند و مقادیر مقاومت اهمی ( $R_{ohm}$ ) و مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) در هر دمای آزمون شده استخراج گردید. مقاومت اهمی از محل تقاطع نیم‌دایره با محور حقیقی در ناحیه فرکانس‌های بالا تعیین شد، درحالی‌که مقاومت پلاریزاسیون کاتدی از مجموع  $R_1$  و  $R_2$  به دست آمد که به ترتیب بیانگر سهم فرآیندهای پلاریزاسیون در نواحی فرکانس‌های میانی و پایین هستند.

نمودارهای نایکوئیست (شکل ۱۳) در تمامی دماها تنها یک نیم‌دایره مشخص را نشان دادند که حاکی از غالب بودن فرآیندهای انتقال بار و واکنش‌های سطحی و نیز ناچیز بودن محدودیت‌های انتقال جرم است (۷۲). با افزایش دمای عملیاتی از ۶۵۰ به ۸۰۰ °C، مقاومت پلاریزاسیون کل کاهش چشمگیری از ۲/۰۹ به ۰/۲۴۲  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  نشان می‌دهد. این رفتار نشان‌دهنده وابستگی حرارتی مکانیزم ORR است؛ بدین صورت که دمای بالاتر ضمن گسترش TPB و بهبود مسیرهای انتقال یون اکسیژن،

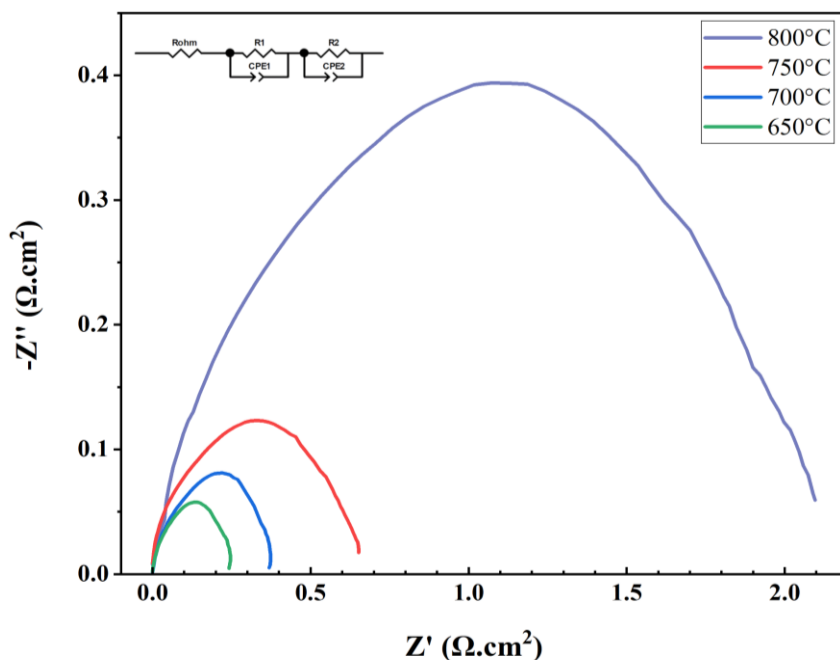
اندازه‌گیری شده برابر با  $11/3308 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  محاسبه گردیده است.

میانگین ضریب انبساط حرارتی LCF از نظر سازگاری حرارتی بسیار نزدیک به مقادیر گزارش شده برای YSZ  $11/5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  و GDC  $13/2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  است. این هم‌خوانی در رفتار حرارتی نسبت به مواد کاتدی برپایه کبالت، باعث کاهش اختلاف انبساط حرارتی میان اجزای پیل سوختی شده و در نتیجه به بهبود یکپارچگی مکانیکی و عملکرد پایدار سامانه کمک می‌کند.

جایگزینی جزئی لانتانوم با کلسیم موجب افزایش حالت اکسایش متوسط آهن می‌شود که در نهایت پیوندهای Fe-O-Fe را تضعیف می‌کند (۷۰). در نتیجه، انطباق مناسب ضریب انبساط حرارتی میان اجزای مختلف سلول سبب افزایش پایداری مکانیکی و طول عمر حرارتی پیل‌های سوختی اکسیدی جامد می‌گردد (۷۱)؛ بنابراین، از دیدگاه‌های حرارتی و ساختاری، ترکیب LCF را می‌توان به‌عنوان کاندیدایی پایدار و مناسب برای استفاده در کاتد پیل‌های سوختی اکسیدی جامد معرفی کرد.

### ۳-۳- ارزیابی کاتدی نمونه LCF

طیف‌های امپدانس AC مربوط به سلول‌های متقارن با پیکربندی



شکل ۱۳- نمودار امپدانس الکتروشیمیایی نمونه LCF|GDC|YSZ|GDC|LCF.

به منظور بررسی ریزساختار و کیفیت اتصال بین لایه‌ای، مقطع عرضی نمونه LCF کلسینه شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت با SEM مورد تحلیل قرار گرفت. شکل (۱۴)، ریزساختار لایه‌ای (YSZ/GDC) کاتد را نشان می‌دهد.

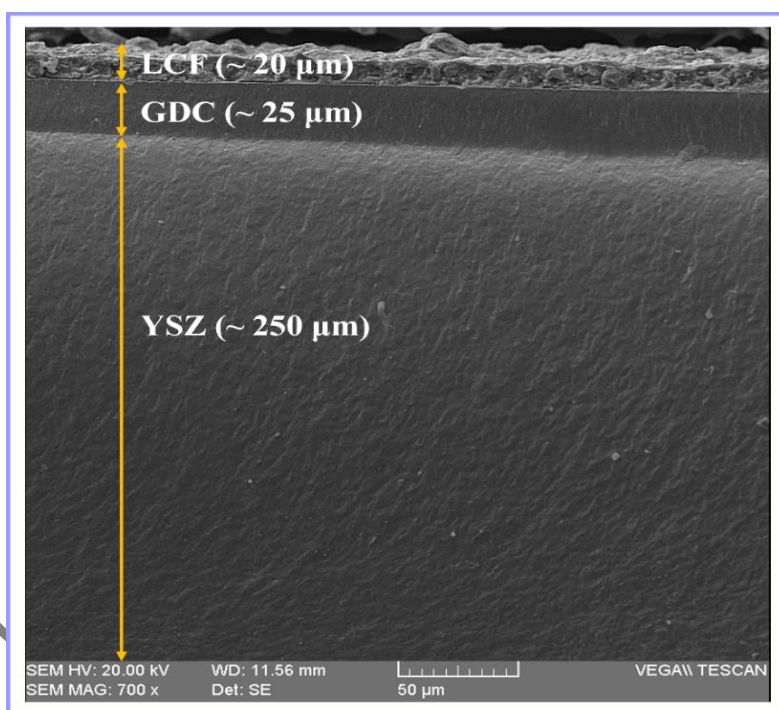
ریزساختار کاملاً متراکم الکترولیت YSZ، نشان‌دهنده عدم وجود تخلخل باز است که تضمین‌کننده عدم نشت گازهای سوخت و اکسنده است؛ این ویژگی یکی از شروط اساسی برای عملکرد مناسب الکتروشیمیایی به شمار می‌رود (۷۵). بررسی فصل مشترک الکترولیت و لایه میانی نشان می‌دهد که لایه میانی GDC (ضخامت ۲۵ میکرومتر) چسبندگی بی‌نقصی بر سطح الکترولیت YSZ (ضخامت ۲۵۰ میکرومتر) داشته و هیچ نشانه‌ای از جدایش در مرز این دو لایه مشاهده نمی‌شود. این پیوستگی ساختاری، نشان‌دهنده تطابق مطلوب ضریب انبساط حرارتی میان این دو فاز است (۷۶). افزون‌براین، لایه GDC در این ساختار به‌عنوان یک سد شیمیایی عمل می‌کند. بررسی دقیق مرز بین الکترولیت و لایه میانی، عدم تشکیل فازهای ثانویه پیروکلر  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ناشی از واکنش‌های لانتانوم کاتد با زیرکونیوم

به کاهش مقاومت پلاریزاسیون منجر می‌شود (۷۳). همچنین، کاهش مقاومت اهمی از  $8/14$  به  $1/439 \Omega.\text{cm}^2$  نیز مستقیماً با افزایش رسانایی یونی در ناحیه مرزی میان لایه میانی و الکترولیت تحت قانون آرنیوس مرتبط است، چراکه تحرک یون‌های اکسیژن در شبکه کریستالی با افزایش دما به‌صورت نمایی بهبود می‌یابد (۷۴). مقادیر مقاومت پلاریزاسیون، مقاومت اهمی و مقاومت ویژه سطحی در دماهای  $650^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  در جدول (۳) گزارش شده‌اند.

یاماگوچی و همکاران (۸)، مقدار مقاومت پلاریزاسیون الکترودهای مبتنی بر LCF را حدود  $0/128 \Omega.\text{cm}^2$  در  $800^{\circ}\text{C}$  گزارش کرده‌اند، باید توجه داشت که اندازه‌گیری آن‌ها روی سلول کامل انجام شده است، درحالی‌که داده‌های حاضر از سلول‌های متقارن به‌دست آمده‌اند و بنابراین قابل‌مقایسه مستقیم نیستند. برای نمونه LCF کلسینه شده در دمای پهنه  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت کمترین میزان مقاومت پلاریزاسیون و اهمی در دمای عملیاتی  $800^{\circ}\text{C}$ ، به ترتیب برابر با  $0/242 \Omega.\text{cm}^2$  و  $1/439 \Omega.\text{cm}^2$  حاصل شد.

جدول ۳- مقادیر مقاومت پلاریزاسیون و مقاومت اهمی سلول‌های متقارن LCF/GDC/YSZ/GDC/LCF در دماهای ۶۵۰ تا ۸۰۰ °C

دمای عملیاتی (°C)	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	Rohm (Ω.cm <sup>2</sup> )
۶۵۰	۲/۰۹	۸/۱۴۶
۷۰۰	۰/۶۵۱	۳/۵۰۱
۷۵۰	۰/۳۶۹	۲/۲۴۳
۸۰۰	۰/۲۴۲	۱/۴۳۹



شکل ۱۴- تصاویر SEM از سطح مقطع شکست نمونه LCF/GDC/YSZ

آن است که ساختار لایه‌ای  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  /YSZ/GDC از نظر پایداری ریزساختاری و چسبندگی بین لایه‌ای مناسب بوده و شرایط لازم برای تسهیل انتقال بار و افزایش بازده الکتروشیمیایی در پیل‌های سوختی اکسید جامد را فراهم آورده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز پودر پروسکایتی  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  به روش هم‌رسوبی، با هدف توسعه کاتدهای پایدار و کارآمد برای پیل‌های سوختی اکسید جامد مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌های ساختاری STA، XRD و FTIR اثبات کرد که

الکترولیت را تأیید می‌کند که این امر برای جلوگیری از افزایش مقاومت اهمی پیل حیاتی است (۷۷).

در سمت دیگر، لایه کاتدی  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  (ضخامت ۲۰ میکرومتر) مورفولوژی متخلخل و پیوسته‌ای را نشان می‌دهد. پیوستگی ساختاری عالی میان لایه کاتد و لایه GDC، بدون تشکیل مناطق واکنشی نامطلوب، طول TPB، را به حداکثر رسانده و مسیرهای انتقال یون اکسیژن را کوتاه می‌کند. این شرایط ریزساختاری، مستقیماً سینتیک ORR را از طریق کاهش مقاومت پلاریزاسیون کاتد بهبود می‌بخشد (۸ و ۷۶).

به‌طور کلی، تصویر SEM مقطع عرضی در شکل (۱۴)، بیانگر

می‌تواند یک گزینه پایدار، کم‌هزینه و با عملکرد مناسب برای کاتد پیل‌های سوختی اکسید جامد باشد. پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آینده اثر آلییدن هم‌زمان بر رسانایی یونی-الکترونی، بهینه‌سازی ریزساختار برای افزایش طول TPB، بررسی عملکرد در پیل کامل و مطالعه پایداری بلندمدت تحت چرخه‌های حرارتی و عملیاتی مورد ارزیابی قرار گیرد. این نتایج می‌تواند گامی مؤثر در توسعه مواد کاتدی بدون کبالت و سازگار با فناوری‌های دمای پایین در سامانه‌های SOFC باشد.

### تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

### سهم نویسندگان

مریم اکبری اقدم: انجام پژوهش، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله مهدی داراب: راهنمای طرح. روح‌اله عشیری: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، راهنمایی پروژه، مدیریت منابع، مطالعه و اصلاح مقاله.

کلسیناسیون در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت، شرایط بهینه ترمودینامیکی را برای تجزیه کامل پیش‌ماده‌ها و تبلور فاز خالص پروسکایت ارترومبیک (با گروه فضایی Pnma) فراهم می‌آورد. در این شرایط، ایجاد یک کرنش فشاری ملایم در شبکه، انرژی فعال‌سازی تشکیل جای‌خالی اکسیژن را بدون ایجاد تنش‌های مخرب بهینه‌سازی می‌کند. از منظر مورفولوژیکی FESEM، شرایط بهینه کلسیناسیون منجر به تشکیل ذراتی همگن و نانومتری (با میانگین اندازه  $26\text{ nm}$ ) با توزیع عنصری کاملاً یکنواخت گردید. این ساختار نانومقیاس، با جلوگیری از کلوخه‌ای شدن مفرط و افت سطح فعال در دماهای بالا، TPB را به حداکثر رسانده و سینتیک ORR را به‌طور چشمگیری تسهیل می‌بخشد. جانیشینی یون‌های کلسیم در شبکه نیز سبب دستیابی به ضریب انبساط حرارتی مطلوب ( $11/33 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) گردید که تطابق بالایی با الکترولیت‌های متداول نظیر YSZ و GDC دارد. علاوه بر این، تصاویر سطح مقطع سلول متقارن نشان داد که استفاده از لایه میانی GDC به‌عنوان یک سد شیمیایی کارآمد، از تشکیل فازهای ثانویه در فصل مشترک کاتد/الکترولیت جلوگیری کرده و چسبندگی بین‌لایه‌ای عالی را تضمین می‌کند. در نتیجه بهینه‌سازی‌های ساختاری و ریزساختاری فوق، آزمون‌های EIS عملکرد الکتروشیمیایی مطلوبی را نشان دادند و کمترین مقاومت پلاریزاسیون مقدار  $0/242 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  در  $800^{\circ}\text{C}$  برای نمونه بهینه ثبت شد. به‌طور کلی، یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که ترکیب  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  سنتز شده در شرایط  $700^{\circ}\text{C}$ ، دو ساعت

### واژه‌نامه

1. solid oxide fuel cell (SOFC)
2. oxygen reduction reaction (ORR)
3. polarization resistance (Rp)
4. mixed ionic-electronic conductivity (MIEC)
5. thermal expansion coefficient (TEC)
6. gadolinium-doped ceria (GDC)
7. yttria-stabilized zirconia
8. calcium-doped lanthanum ferrite (LCF)
9. triple phase boundary (TPB)
10. coprecipitation
11. intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC)
12. deionized water (DI)
13. methyl ethyl ketone (MEK)
14. benzyl butyl phthalate (BBP)
15. polyvinyl butyral (PVB)
16. doctor blade
17. tape casting
18. green tape
19. buffer layer
20. binder
21. screen printing
22. simultaneous thermal analysis (STA)
23. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
24. X-ray diffractometry (XRD)
25. field emission scanning electron microscope (FESEM)
26. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

27. elemental mapping
28. dilatometer
29. resistance polarization (Rp)
30. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
31. scanning electron microscope (SEM)
32. differential thermal analysis-thermogravimetric analysis (DTA/TGA)

33. Rietveld refinement
34. Ostwald ripening
35. Scherrer
36. Williamson-Hall
37. full width at half maximum (FWHM)
38. John-Teller distortion

## مراجع

1. Talukdar A, Chakrovorty A, Sarmah P, Paramasivam P, Kumar V, Yadav SK, et al. A review on solid oxide fuel cell technology: An efficient energy conversion system. *Int J Energy Res.* 2024;2024(1):6443247. <https://doi.org/10.1155/2024/6443247>
2. Yousaf M, Lu Y, Akbar M, Lei L, Jing S, Tao Y. Advances in solid oxide fuel cell technologies: lowering the operating temperatures through material innovations. *Mater Today Energy* 2024;44:101633. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2024.101633>
3. Li J, Cheng J, Zhang Y, Chen Z, Nasr M, Farghali M, et al. Advancements in solid oxide fuel cell technology: bridging performance gaps for enhanced environmental sustainability. *Adv Energy and Sustain Res.* 2024;5(11):2400132. <https://doi.org/10.1002/aesr.202470043>
4. Yadav AK, Sinha S, Kumar A. Advancements in composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells: A comprehensive review. *Int J Hydrogen Energy* 2024;59:1080–93. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.124>
5. Jafari M, Farsani FY, Grimm F. Calcium (Ca) substitution for strontium (Sr) in  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ : Stability and electrochemical performance in IT-SOFC cathodes. *Electrochim Acta* 2025;518:145662. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145662>
6. Samreen A, Ali MS, Huzaiifa M, Ali N, Hassan B, Ullah F, et al. Advancements in perovskite-based cathode materials for solid oxide fuel cells: a comprehensive review. *Chem Rec.* 2024;24(1):202300247. <https://doi.org/10.1002/tcr.202300247>
7. Hou Y, Wang L, Bian L, Zhang Q, Chen L, Chou K chih. Effect of high-valence elements doping at B site of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ . *Ceram Int.* 2022;48(3):4223–9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.214>
8. Yamaguchi Y, Kagomiya I, Minami S, Shimada H, Sumi H, Ogura Y, et al.  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  as a novel Sr-and Co-free cathode material for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2020;448:227426. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227426>
9. Song J, Zhu S, Ning D, Bouwmeester HJM. Defect chemistry and transport properties of perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . *J Mater Chem A.* 2021;9:974–989. <https://doi.org/10.1039/d0ta07508f>
10. Song J, Ning D, Bouwmeester HJM. Influence of alkaline-earth metal substitution on structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of perovskite-type oxides  $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  (A = Ca, Sr and Ba). *Phys Chem Chem Phys.* 2020;22(21):11984–95. <https://doi.org/10.1039/d0cp00247j>
11. Yang L, Li Y, Hou Z, Shi C, Zhang G, Zeng F, et al.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  air electrode fabricated by glycine-nitrate combustion method for solid oxide electrolysis cell. *Ceram Int.* 2021;47(22):32318–23. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.127>
12. Gerasimov EY, Isupova LA, Tsybulya SV. Microstructural features of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  solid solutions prepared via Pechini route. *Mater Res Bull.* 2015;70:291–5. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.041>
13. Ahmed MA, El-Dek SI. Extraordinary role of  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the magnetization of  $\text{LaFeO}_3$  orthoferrite. *Mater Sci Eng B* 2006;128(1):30–3. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.11.013>
14. Barbero BP, Gamboa JA, Cadús LE. Synthesis and characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Appl Catal B* 2006;65(1):21–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.018>
15. Jiménez R, Zamora R, Pecchi G, García X, Gordon AL. Effect of Ca-substitution in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskites on the catalytic activity for soot combustion. *Fuel Process Technol.* 2010;91(5):546–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.017>
16. Kagomiya I, Murayama T, Tsunekawa K, Kakimoto K, Ogura Y. Crystalline phases and oxygen permeation properties of mixed conductive (La, Ca)  $\text{FeO}_{3-\delta}$ . *J Eur Ceram Soc.* 2019;39(4):1082–92. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.018>
17. Jiang W, Cheng L, Gao J, Zhang S, Wang H, Jin Z, et al. Preparation of crystalline  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles at low calcination temperature: Precursor and synthesis parameter effects. *Materials* 2021;14(19):5534. <https://doi.org/10.3390/ma14195534>
18. Maou A, Gouitaa N, Lamcharfi TD, Kandri NI. Effect of calcination temperature on the stability of the perovskite materials—study of structural and morphological properties. *Ecol Eng Environ Technol.* 2023;24(8):1–8. <https://doi.org/10.1016/j.enviro.2023.234211>

19. Micu-Budisteanu M. Preparation and characterization of (La, Ca, Sr)(Fe, Co) O<sub>3-δ</sub> cathodes for solid oxide fuel cells. Master thesis, Montan University; 2021.
20. Kouhi PH, Darab M, Ashiri R. Efficient and cost-effective synthesis pathway for obtaining porous La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> material through a modified sol-gel route. *Ceram Int*. 2024;50(15):26938–48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.425>
21. Kucharczyk B, Winiarski J, Szczygieł I, Adamska K. Physicochemical properties of LaFeO<sub>3</sub> perovskite prepared by various methods and its activity in the oxidation of hydrocarbons. *Ind Eng Chem Res*. 2020;59(38):16603–13. <https://doi.org/10.1016/chemres.2020.11.011>
22. Navas D, Fuentes S, Castro-Alvarez A, Chavez-Angel E. Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. *Gels* 2021;7(4):275. <http://doi.org/10.1016/j.gels.2021.11.074>
23. Salavati-Niasari M, Shakouri-Arani M, Davar F. Flexible ligand synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexane with host (nanocavity of zeolite-Y)/guest (Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of tetrahydro-salophen) nanocomposite materials. *Microporous Mesoporous Mater*. 2008;116(1–3):77–85. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.03.019>
24. Amiri M, Salavati-Niasari M, Akbari A, Gholami T. Removal of malachite green (a toxic dye) from water by cobalt ferrite silica magnetic nanocomposite: herbal and green sol-gel autocombustion synthesis. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(39):24846–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.021>
25. Dahan M, Fadeev L, Hayun H, Gozin M, Gelbstein Y, Rosen BA. Influence of the La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>(LSTN) synthesis method on SOFC anode performance. *Catalysts* 2024;14(1):79. <https://doi.org/10.3390/catal14010079>
26. Badruhisam SH, Bahari AMS, Biyamin SA, Arifin NA, Peng NG. Wet chemical synthesis of anode reforming layer in solid oxide fuel cell: A comprehensive review of sol-gel, co-precipitation and combustion synthesis. *Int J Nanoelectron Mater*. 2024;17(3):363–79. <https://doi.org/10.58915/ijneam.v17i3.1113>
27. Muñoz HJ, Korili SA, Gil A. Progress and recent strategies in the synthesis and catalytic applications of perovskites based on lanthanum and aluminum. *Materials* 2022;15(9):3288. <https://doi.org/10.3390/ma15093288>
28. Li Z, Sun Y, Ge S, Zhu F, Yin F, Gu L, et al. An overview of synthesis and structural regulation of magnetic nanomaterials prepared by chemical coprecipitation. *Metals* 2023;13(1):152. <https://doi.org/10.3390/met13010152>
29. Sangian H, Mirzaee O, Tajally M. Reverse chemical co-precipitation: An effective method for synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Adv Ceram Progress*. 2017; 3(1):31–6. <https://doi.org/10.30501/acp.2017.70043>
30. Berchmans LJ, Sindhu R, Angappan S, Augustin CO. Effect of antimony substitution on structural and electrical properties of LaFeO<sub>3</sub>. *J Mater Process Technol*. 2008;207(1–3):301–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.06.054>
31. Shabbir G, Qureshi AH, Saeed K. Nano-crystalline LaFeO<sub>3</sub> powders synthesized by the citrate–gel method. *Mater Lett*. 2006;60(29–30):3706–9. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.093>
32. Thirumalairajan S, Giriya K, Ganesh V, Mangalaraj D, Viswanathan C, Ponpandian N. Novel synthesis of LaFeO<sub>3</sub> nanostructure dendrites: a systematic investigation of growth mechanism, properties, and biosensing for highly selective determination of neurotransmitter compounds. *Cryst Growth Des*. 2013;13(1):291–302. <https://doi.org/10.1021/cg3014305>
33. Machado P, Guzmán R, Morera RJ, Alcalà J, Palau A, Zhou W, et al. Chemical synthesis of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>CrO<sub>3</sub> thin films for p-type transparent conducting electrodes. *Chem Mater*. 2023;35(9):3513–21. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03831>
34. Komova O V, Mukha SA, Ozerova AM, Odegova G V, Simagina VI, Bulavchenko OA, et al. The formation of perovskite during the combustion of an energy-rich glycine–nitrate precursor. *Materials* 2020; 13(22):5091. <https://doi.org/10.3390/ma13225091>
35. Nkwachukwu OV, Ndimi GP, Arotiba OA. Synthesis route matters: Interrogating the structural, morphological, optical, surface, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanum ferrite perovskite. *Next Mater*. 2025;8:100879. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.037>
36. Song J, Zhu S, Ning D, Bouwmeester HJM. Defect chemistry and transport properties of perovskite-type oxides La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>. *J Mater Chem A*. 2021; 9(2):974–89. <https://doi.org/10.1039/d0ta07508f>
37. Lv N, Ma Y, Su L, Huang L. A-site doping enabled synergistic regulation of phase transition and electron spin state for improved performance of La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub> cathodes in solid oxide fuel cells. *Nano Res*. 2026;19(1):94908200. <https://doi.org/10.26599/nr.2025.94908200>
38. Luongo G, Bork AH, Abdala PM, Wu YH, Kountoupi E, Donat F, et al. Activation in the rate of oxygen release of Sr<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> through removal of secondary surface species with thermal treatment in a CO<sub>2</sub>-free atmosphere. *J Mater Chem A*. 2023;11(12): 6530–42. <https://doi.org/10.1039/d2ta09102j>
39. Bazgir M, Alizadeh SM, Golmohammad M, Ashrafi MA. Optimized synthesis of RP-structured La<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Ni<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> with enhanced ORR activity for SOFC air electrodes: A multi-approach study combining molecular dynamics, DFT, and experimental analysis. *Mater Charact*. 2025;226:115221. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2025.115221>

40. Dumitru R, Negrea S, Ianculescu A, Păcurariu C, Vasile B, Surdu A, et al. Lanthanum ferrite ceramic powders: Synthesis, characterization and electrochemical detection application. *Materials* 2020;13(9):2061. <https://doi.org/10.3390/ma13092061>
41. Franke D, Trots D, Vasylechko L, Vashook V, Guth U. Synthesis and characterization of perovskite-type  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{B}''_{x}\text{O}_{3\pm\delta}$  nanomaterials ( $\text{B}'' = \text{Ni, Fe}$ ;  $x = 0.2, 0.5$ ;  $y = 0.4, 0.25$ ). *Solid State Sci.* 2018;76:118–28. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.01.001>
42. Huang X, Wang X, Yang X, Deng P, Chen W, Hu X. Porous  $\text{LaFeO}_3$  perovskite catalysts synthesized by different methods and their high activities for CO oxidation. *RSC Adv.* 2022;12(52):33617–25. <https://doi.org/10.1039/d2ra05986j>
43. Çoban Özkan D, Türk A, Celik E. Synthesis and characterizations of sol–gel derived  $\text{LaFeO}_3$  perovskite powders. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2020;31:22789–809. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04803-8>
44. Irmak AE. Structural and electrical properties of  $\text{Ca}^{2+}$  doped  $\text{LaFeO}_3$ : The effect of A-site cation size mismatch. *Eng Technol Appl Sci Res.* 2020;10(2). <https://doi.org/10.1026/scires.2c011096>
45. Sharma N, Bhardwaj K, Neelratan PP, Sharma SK. Physicochemical properties of rGO- $\text{LaFeO}_3$  microspheres tailored by solvents and calcination temperature. *Next Mater.* 2025;9:100985. <https://doi.org/10.1034/mater2025.024>
46. Ismael M, Wark M. Perovskite-type  $\text{LaFeO}_3$ : photoelectrochemical properties and photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Catalysts* 2019;9(4):342. <https://doi.org/10.3390/catal9040342>
47. Endla P. Exploring the enhanced mechanical, thermal and magnetic properties of pure and Al doped  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles. *Appl Phys A* 2025;131(8):618. <https://doi.org/10.1007/s00339-025-08752-z>
48. Jeerh G, Zou P, Zhang M, Tao S. Optimization of a perovskite oxide-based cathode catalyst layer on performance of direct ammonia fuel cells. *ACS Appl Mater Interface* 2022;15(1):1029–41. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c17253>
49. Berger C, Bucher E, Gspan C, Sitte W. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry, and mass and charge transport properties of the Sr-free SOFC/SOEC air electrode material  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$ . *J Solid State Chem.* 2019;273:92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.032>
50. Maou A, Gouitaa N, Ahjyaje FZ, Lamcharfi TD, Abdi F, Kandri NI. Impact of sintering temperature on the structural, morphological, and dielectric properties of  $(1-x)\text{LaFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ( $x=0.49$ ). *Chem Rec.* 2025;11(2). <https://doi.org/10.1002/tcr.2025001>
51. Zhou X, Ying X, Lu X. Phase transformations of perovskite  $\text{La}_{0.64}(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.36}\text{FeO}_{3-\delta}$  investigated by mechanical spectroscopy. *Physica status solidi.* 2023;260(7):2300135. <https://doi.org/10.1002/pssb.202200515>
52. Zhou X, Li M, Yang W, Hu H, Li J, Lu Y, et al. Efficient and stable symmetrical solid oxide fuel cell via A-site non-stoichiometry. *Electrochim Acta.* 2022;425:140697. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140697>
53. dos Santos-Gómez L, Zamudio-García J, Caizán-Juanarena L, Porras-Vázquez JM, Marrero-López D. Design and optimization of self-assembled nanocomposite electrodes for SOFCs. *J Power Sources* 2024;613:234866. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234866>
54. Mansur S, Baharuddin NA, Wan Yusoff WNA, Abd Aziz AJ, Somalu MR. Effect of calcination temperature on the structural and electrochemical behaviour of Li-based cathode for intermediate-temperature SOFC application. *Processes* 2023;11(7):2139. <https://doi.org/10.3390/pr11072139>
55. Khosrozadeh M, Mabhouti Kh, Norouzzadeh P, Naderali R. Complex impedance spectroscopy, dielectric response, and magnetic properties of the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{BO}_3$  ( $\text{B} = \text{Mn, Fe, Co, or Ni}$ ) perovskite oxides. *Ceram Int.* 2024;50:315–28. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.105>
56. Verma SK, Deb MK. Nondestructive and rapid determination of nitrate in soil, dry deposits and aerosol samples using KBr-matrix with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS). *Anal Chim Acta.* 2007;582(2):382–9. <https://doi.org/10.1031/chemacta2s0162007>
57. Khalifa M, El Sayed AM, Kassem SM, Tarek E. Synthesis, structural, optical, and thermal properties of  $\text{LaFeO}_3/\text{Poly}$  (methyl methacrylate)/ $\text{Poly}$  (vinyl acetate) nanocomposites for radiation shielding. *Sci Rep.* 2024;14(1):3672. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-54207-5>
58. Andoulsi R, Horchani-Naifer K, Férid M. Structural and electrical properties of calcium substituted lanthanum ferrite powders. *Powder Technol.* 2012; 230:183–7. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.07.026>
59. Samreen A, Ali MS, Huzaifa M, Ali N, Hassan B, Ullah F, et al. Advancements in perovskite-based cathode materials for solid oxide fuel cells: a comprehensive review. *Chem Rec.* 2024;24(1): 202300247. <https://doi.org/10.1002/tcr.202300247>
60. Zhao J, Liu H, Li X. Structure, property, and performance of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochem Energy Rev.* 2023; 6(1):13. <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00175-1>
61. Benatia A, Gouitaa N, Lamcharfi T, Abdi F, Haddad M. Effect of calcination temperature and duration on structural and dielectric properties of  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ . *Arabian J Chem.* 2024;17(1):105407. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105407>
62. Kim S, Jun A, Kwon O, Kim J, Yoo S, Jeong HY, et

- al. Nanostructured double perovskite cathode with low sintering temperature for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Sus Chem*. 2015;8(18): 31538. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500509>
63. Timurkutluk B, Ciflik Y, Sonugur G, Altan T, Genc O. Quantitative estimation of triple phase boundaries in solid oxide fuel cell electrodes via artificial neural network. *Fuel* 2024;357:129687. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129687>
64. Kucharczyk B, Okal J, Tylus W, Winiarski J, Szczygieł B. The effect of the calcination temperature of LaFeO<sub>3</sub> precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation. *Ceram Int*. 2019;45(2):2779–88. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.299>
65. Kucharczyk B, Winiarski J, Szczygieł I, Adamska K. Physicochemical properties of LaFeO<sub>3</sub> perovskite prepared by various methods and its activity in the oxidation of hydrocarbons. *Ind Eng Chem Res*. 2020;59(38):16603–13. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03035>
66. Kashyap SJ, Sankannavar R, Madhu GM. Insights on the various structural, optical and dielectric characteristics of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-type oxides synthesized through solution-combustion technique. *Appl Phys A* 2022;128(6):518. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05628-4>
67. Sun C, Hui R, Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *J Solid State Electrochem*. 2010;14(7):1125–44. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0932-0>
68. Kashyap SJ, Sankannavar R, Madhu GM. Insights on the various structural, optical and dielectric characteristics of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-type oxides synthesized through solution-combustion technique. *Appl Phys A* 2022;128(6):518. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05628-4>
69. Li J, Mushtaq N, Yousaf Shah MAK, Lu Y, Yan S. Supercilious enhancement in oxygen-reduction catalytic functionalities of cubic perovskite structured LaFeO<sub>3</sub> by Co-doping of Gd and Ce for LT-SOFCs. *Crystals* 2023;13(2):242. <https://doi.org/10.3390/cryst13020242>
70. Yu Z, Zhang X, Lü Z, Li H. Boosting the electrochemical performance of cobalt-free Fe-based cathodes by calcium-doping for solid oxide fuel cells. *J Alloys Compd*. 2024;980:173646. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173646>
71. Cheng J, Zong M, Chen Y, Wu Z. Perovskite-like Ruddlesden-popper phases Nd<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> as an improved cathode for solid oxide fuel cells. *Chem Phys Lett*. 2025;877:142219. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2025.142219>
72. Torrigino F, Grimm F, Karl J, Herkendell K. In-situ electrochemical impedance analysis of a commercial SOFC stack fueled by real wood gas. *Heliyon* 2024; 10(12). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32509>
73. Kim N, Park J, Cho Y, Yoo CY. Comprehensive electrochemical impedance spectroscopy study of flow-electrode capacitive deionization cells. *Environ Sci Technol*. 2023;57(23):8808–17. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c01619>
74. Chen W, Sun C. Recent advances in high temperature solid oxide electrolytic cells. *Energy Mater*. 2025; 5(5). <https://doi.org/10.20517/energymater.2024.144>
75. Mohammad Alizadeh S, Mirkazemi SM, Mohebbi H. Prolonged flash sintering and its effects on defect chemistry, phase transformation and ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia. *Appl Phys A* 2022;128(9):804. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05967-2>
76. Charalampakis M, Zouridi L, Garagounis I, Vourros A, Marnellos GE, Binas V. Inkjet-printed LSM-YSZ thin films for enhanced oxygen electrodes in solid oxide fuel cells. *Energ Fuel*. 2024;38(15):14621–31. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00673>
77. Bouleau L, Coton N, Coquoz P, Ihringer R, Billard A, Briois P. GDC buffer layer synthesized by reactive magnetron sputtering: Effect of total pressure and thickness on SOFC performances. *Crystals* 2020; 10(9):759. <https://doi.org/10.3390/cryst10090759>