

فرایندهای ساخت لایه‌های پیل سوختی اکسید جامد (مقاله مروری)

پیل‌های سوختی اکسید جامد به دلیل تولید انرژی با بازده بالا مخصوصاً در سیکل ترکیبی با توربین بخار و توربین گاز در نیروگاه‌های تولید برق و مقدار بسیار ناچیز آلاینده‌ها در سراسر جهان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مهمترین عوامل برای فراگیر شدن این نوع از پیل‌ها افزایش عملکرد، افزایش عمر مفید آنها و مهم‌تر از همه کاهش هزینه در تولید انبوه می‌باشد. دو عامل اصلی برای نیل به این اهداف بهبود مواد تشکیل دهنده لایه‌ها (کاتد، آند و الکترولیت) و روش‌های بهینه برای ساخت این لایه‌ها می‌باشند. در حال حاضر روش‌های ساخت لایه‌های پیل سوختی اکسید جامد عبارتند از: ریخته‌گری نواری، چاپ صفحه‌ای، پالس لیزر، اسپلترینگ، لایه نشانی بخار مواد به صورت فیزیکی و شیمیایی و ... که هدف از این مقاله بررسی فرایندهای ساخت لایه‌های پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد که از دیدگاه علم تجربی و مختصری هم از لحاظ اقتصادی به آنها پرداخته شده است.

^۱ محسن مزروعی

دانشجوی کارشناسی ارشد

^۲ کارن ابری‌نیا

استاد

^۳ جلیل جمالی

استادیار

^۴ مهدی تفضلی

دانشجوی دکترا

^۵ مجید بنی‌اسدی

استادیار

واژه های راهنما: پیل سوختی اکسید جامد، دوغاب، لایه‌نشانی، سینترینگ، کاتد، الکترولیت

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی نقش عمده‌ای در اقتصاد این قرن و آینده پیشرو دارند و پیش بینی می‌شود که توسعه و به کارگیری پیل‌های سوختی مقرون به صرفه و قابل اعتماد، نویدبخش شروع عصر پایدار هیدروژن باشد. توسعه پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) از اواخر دهه (۱۹۵۰) آغاز شد و در حال حاضر بالاترین دما را در میان انواع پیل سوختی دارد. امروزه در حدود ۴۰ شرکت بزرگ در زمینه پیل سوختی اکسید جامد به تحقیق و توسعه مشغول هستند. محدوده دمای عملکرد این پیل ۶۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است و به همین دلیل از انواع سوخت‌ها در آن می‌توان استفاده نمود. این پیل سوختی دو ساختار صفحه‌ای و استوانه‌ای دارد و از

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران mazrouei@ut.ac.ir

^۲ استاد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران cabrinia@ut.ac.ir

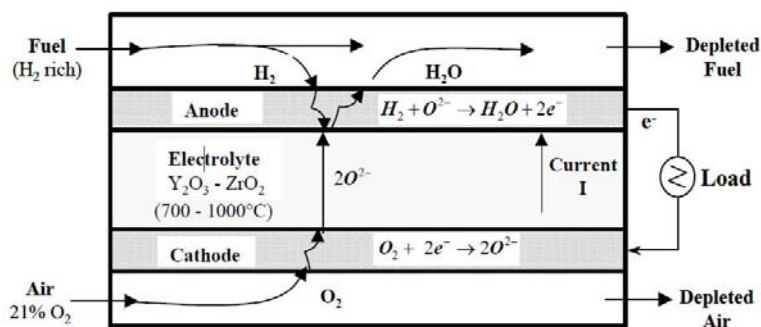
^۳ استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد جامع شوشتر

^۴ دانشجوی دکترا، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی بابل m.tafazoli@iranenergy.org.ir

^۵ نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران m.baniassadi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۴/۰۲، تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۹

الکترولیت جامد سرامیکی نازک به جای الکترولیت مایع استفاده می‌کند [۱]. اساس عملکرد پیل سوختی اکسید جامد بر پایه واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد که در شکل (۱) نشان داده شده است [۲]. شبیه‌سازی ساختار متخلخل آند و کاتد پیل سوختی جهت افزایش عملکرد و کنترل ریزساختار آنها برای رسیدن به یک میکرو ساختار بهینه گام بزرگی در پیشرفت روش‌های ساخت لایه‌ها ایفا می‌نماید [۳-۵]. در سراسر جهان پیشرفت‌های وسیعی در حوزه پیل سوختی اکسید جامد برای تولید پیل‌هایی با ظرفیت ۱-۱۰۰۰ KW صورت گرفته است تا به تولید انبوه رسیده و تجاری گردند. این پیشرفت‌ها در حوزه ترکیبات مورد استفاده و تکنولوژی ساخت لایه‌های اصلی پیل سوختی اکسید جامد به منظور افزایش بازده و کاهش هزینه تولید برای ورود به عرصه مصرف صورت گرفته است. یکی از مهمترین عوامل بر روی کاهش هزینه تولید، ساده‌سازی روش‌های ساخت و همچنین کاهش دمای عملکرد پیل سوختی اکسید جامد در حین افزایش عملکرد آن می‌باشد. قبلاً دمای کاری برای این نوع پیل سوختی 1000°C بوده است [۶]. با کاهش ضخامت الکترولیت به $10\text{-}12\ \mu\text{m}$ مقاومت الکتریکی آن کاهش می‌یابد و می‌توان همان مقدار انرژی که قبلاً در دمای بالا برای ضخامت $200\ \mu\text{m}$ تولید می‌شد را در دمای $200\text{-}150^{\circ}\text{C}$ تولید کرد [۷]. کاهش بیشتر ضخامت الکترولیت سبب کاهش دمای کاری یا افزایش انرژی تولیدی نمی‌گردد و برای بازده بیشتر باید بر روی عملکرد الکترودها متمرکز شد. به عنوان نمونه کاهش بیش ولتاژ مخصوصاً در کاتد که سبب افزایش عمر مفید و کاهش خوردگی اتصال دهنده‌های فلزی می‌گردد. از عوامل تاثیرگذار بر روی بازده پیل سوختی اکسید جامد می‌توان به اندازه دانه‌های لایه‌های اصلی ساختار پیل سوختی، اتصال مناسب انتقال دهنده‌های یونی در کاتد و الکترون در آند، میزان مناسب تراکم در الکترولیت و تخلخل در کاتد و آند اشاره کرد که انتخاب مناسب ترکیبات مواد مورد استفاده و عملیات ساخت (لایه سازی) بر روی آنها تاثیر می‌گذارد [۸]. ساخت لایه نازک الکترولیت با کیفیت مناسب مهمترین مرحله از تمام مراحل تولید لایه‌های اصلی پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد. نیاز به لایه نازک و در عین حال متراکم باعث ایجاد چالش در روش‌های مرسوم و قدیمی ساخت سرامیک گردیده است. این تکنیک‌ها در حالت کلی به سه دسته طبقه‌بندی می‌شوند که عبارتند از: لایه نشانی بخار (لایه‌نشانی الکتروشیمیایی بخار (EVD) و لایه‌نشانی فیزیکی بخار (PVD))، اسپری حرارتی (اسپری پلاسما اتمسفری) و پوشش ماده دوغابی (لایه‌نشانی کلویدال، ریخته‌گری نواری، چاپ صفحه‌ای، لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، اسپری پودر مرطوب). وجود برنامه برای توسعه پیل سوختی اکسید جامد در سند راهبرد ملی فناوری پیل سوختی کشور، ضرورت شناخت این تکنولوژی را ایجاب می‌کند [۹].



شکل ۱- شماتیکی از نحوه‌ی عملکرد پیل سوختی اکسید جامد [۲]

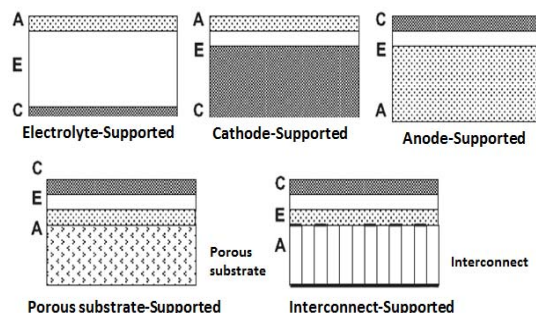
این مقاله روش‌های ساخت لایه‌های پیل سوختی اکسید جامد را از هر دو دیدگاه علمی و اقتصادی شرح می‌دهد و در آخر هم مقایسه‌ای بین روش‌های لایه نشانی صورت گرفته است.

۲- زیرلایه^۱

زیرلایه در یک پیل سوختی اکسید جامد یک تکیه‌گاه مکانیکی می‌باشد که دیگر لایه‌های اصلی بر روی آن لایه نشانی می‌شوند. بنابراین این زیرلایه باید دارای استحکام مکانیکی، پایداری شیمیایی و از لحاظ خواص حرارتی با دیگر لایه‌ها مطابقت داشته باشد. این زیرلایه خود می‌تواند نقش الکترولیت، کاتد، آند و یا اتصال دهنده را داشته باشد. بسته به نقش زیرلایه، این زیرلایه می‌تواند متخلخل و یا متراکم و فشرده باشد. الکتروود در جایگاه تکیه‌گاه و فیلم نازک در نقش الکترولیت در تکنولوژی جدید پیل سوختی اکسید جامد به طور چشمگیری مورد توجه قرار گرفته است. این بدین دلیل است که قابلیت رسانایی الکترولیت در میان دیگر لایه‌های اصلی کمترین مقدار را دارا می‌باشد و کاهش ضخامت آن یک روش موثر برای کاهش مقاومت اهمی آن و افزایش بازده پیل سوختی است. استفاده از کاتد به عنوان تکیه‌گاه برای اولین بار بوسیله وستینگوس در قالب استوانه‌ای برای تکیه‌گاه فیلم‌های الکترولیت، آند و اتصال دهنده مورد استفاده قرار گرفت [۱۰]. زیرلایه استوانه‌ای شکل معمولاً بوسیله اکسترود یک خمیر سرامیکی از میان یک قالب با شعاع و طول مورد نظر ساخته می‌شود. خمیر سرامیکی مورد نظر مخلوطی از پودر کاتد، اتصال دهنده چسبی و ماده تشکیل دهنده خلل و فرج می‌باشد. بعد از عملیات خشک کردن، تیوب برای متخلخل شدن، ایجاد ریز ساختار مناسب و افزایش استحکام مکانیکی تحت عملیات سینترینگ (سینترینگ در آخرین بخش فرایندهای سرامیک مرطوب توضیح داده شده است). قرار می‌گیرد. به منظور اطمینان از کیفیت زیر لایه، آنالیز شیمیایی، استحکام مکانیکی، ضریب انبساط حرارتی، ضریب هدایت پخش اکسیژن و میزان تخلخل در حین تولید دسته‌ای با دقت پایش می‌شوند. ایده استفاده از آند به عنوان تکیه‌گاه برای اولین بار بوسیله دی سوزا و همکارانش در سال (۱۹۹۷) گزارش داده شد و کارایی الکتریکی بالای آن اثبات گردیده است [۱۱]. از آن زمان به بعد استفاده از آند به عنوان تکیه‌گاه به طور وسیعی به عنوان یک استاندارد طراحی برای پیل‌های سوختی اکسید جامد صفحه‌ای مورد پذیرش قرار گرفت. در سال‌های اخیر، فلز متخلخل به عنوان یک زیرلایه برای تکیه‌گاه لایه‌های اصلی پیل سوختی اکسید جامد مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲]. مزیت آنها شامل قیمت پایین ساخت و افزایش دوام و ماندگاری می‌باشد. علاوه بر این آلیاژ فلزی دارای رسانندگی حرارتی و الکتریکی توام با هم هستند که این درزبندی استک را ساده می‌نماید. اما یک از مهمترین چالش‌های آن چگونگی ساخت یک لایه متراکم الکترولیت بدون ایجاد مشکل و عیب بر روی زیرلایه متخلخل فلزی می‌باشد. به منظور کاهش این مشکلات، تکنیک اسپری پلاسما خلاء برای لایه‌نشانی یک لایه متراکم الکترولیت بر روی زیرلایه متخلخل فلزی مورد استفاده قرار گرفت که در آن مرحله متراکم سازی دما بالا نیاز نمی‌باشد [۱۳].

شکل ۲) انواع تکیه‌گاه برای ایفای نقش زیرلایه را نمایش می‌دهد.

^۱Substrate



شکل ۲- شماتیکی از انواع تکیه گاه‌ها [۱۴]

جدول زیر به طور خلاصه مزایا و معایب انواع تکیه گاه را نشان می دهد.

جدول ۱- ویژگی های انواع تکیه گاه‌ها برای پیل سوختی اکسید جامد صفحه ای [۱۵]

نوع تکیه گاه	مزایا	معایب
تکیه گاه الکترولیتی	دارای استحکام مکانیکی بالا به علت تراکم بالای الکترولیت	مقاومت الکتریکی بالا به علت ضریب رسانندگی پایین الکترولیت - به دمای بالاتری برای کاهش مقاومت اهمی (ohmic losses) نیاز دارد
تکیه گاه آندی	رسانایی بالای آند - دمای پایین فرایند به همراه استفاده از لایه الکترولیت نازک - قیمت پایین ترو طول عمر مفید بیشتر- پایداری مکانیکی خوب	محدودیت انتقال جرم به علت ضخامت آند
تکیه گاه کاتدی	دمای پایین فرایند به همراه استفاده از لایه الکترولیت نازک	رسانایی پایین تر - محدودیت انتقال جرم به علت ضخامت کاتد
تکیه گاه اتصال دهنده ها	ضخامت نازک لایه ها برای استفاده در دماهای پایین - ساختار محکم و مقاوم	اکسیداسیون اتصال دهنده
تکیه گاه متخلخل	ضخامت نازک لایه ها برای استفاده در دماهای پایین - امکان استفاده از موادی اضافی برای بهبود خواص	افزایش پیچیدگی ساخت به علت استفاده از مواد جدید- کم شدن پتانسیل الکتریکی به علت استفاده از تکیه گاه فلزی با سطوح ناهموار

۳- فرایندهای سرامیک مرطوب^۱

فرایندهای سرامیک مرطوب به روش هایی گفته می شوند که در حالت کلی مواد تشکیل دهنده لایه های پیل سوختی به صورت انحلال در آب (دوغاب) تهیه شده و سپس به صورت لایه های نازک در آمده و تحت

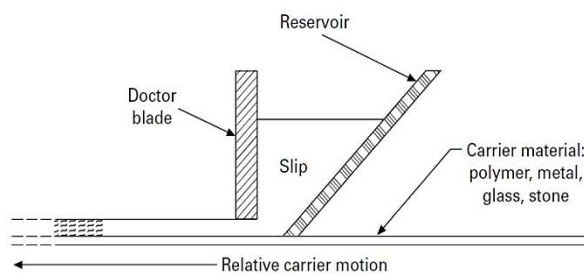
¹ Wet-Ceramic Processing Methods

عملیات سینتریگ به منظور تبخیر آب و تشکیل ساختار متخلخل برای الکترودها و یا ساختار متراکم (با تنظیم پارامترهای سینتریگ) برای الکترولیت قرار می‌گیرند. در این دسته از روش‌های ساخت لایه‌های پیل سوختی اکسید جامد، عملیات سینتریگ در چندین مرحله برای رسیدن به خواص مطلوب از جمله استحکام مورد نیاز برای لایه‌ها ضروری می‌باشد و چون مواد تشکیل دهنده لایه‌ها متفاوت می‌باشند، دمای سینتریگ آنها باید متناسب با لایه موردنظر باشد که این امر حتی می‌تواند سبب تخریب لایه‌های مجاور (لایه غیر هدف در آن عملیات سینتریگ) و حتی نواحی مرزی لایه‌های مختلف به علت اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی آنها بشود. از دیدگاه اقتصادی می‌توان گفت که فرایندهای سرامیک مرطوب مقرون به صرفه‌تر می‌باشند اما دقت و کیفیت پایین‌تری نسبت به روش‌های لایه نشانی مستقیم دارند [۱۶]. در ادامه روش‌های مختلف سرامیک مرطوب شرح داده خواهند شد.

۳-۱- ریخته‌گری نواری^۱

در ابتدای دهه‌ی (۸۰) میلادی طراحی موزائیکی پیل سوختی اکسید جامد با لایه نشانی که به طور کامل یک سلول را با ریخته‌گری نواری ایجاد می‌کرد آغاز شد. روش مرسوم برای ساخت یک زیرلایه آند، فرایند ریخته‌گری نواری می‌باشد که در شکل (۳) شماتیکی از این فرایند نشان داده شده است. این تکنیک در بسیاری از صنایع همچون صنایع الکترونیک، کاغذ، پلاستیک و ساخت رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد. مهمترین مزیت ریخته‌گری نواری استفاده برای نواحی بزرگ، نازک و تخت سرامیکی یا بخش‌های فلزی، سرعت تولید بالا و قیمت ارزان می‌باشد [۱۰]. در حالت مرسوم روکش یا ماده دوغابی به داخل یک مخزن که پشت یک تیغه قرار دارد، ریخته می‌شود و یک قسمت حمل‌کننده در زیر آنها برای جابه‌جایی لایه ریخته شده قرار دارد. فاصله بین تیغه و حامل ضخامت لایه دوغابی را تعیین می‌کند. دیگر عوامل تاثیرگذار عبارتند از: عمق مخزن، سرعت قسمت حامل، ویسکوزیته روکش و شکل تیغه جلوی مخزن. فیلم مرطوب از داخل محفظه خشک کن عبور می‌کند و حلال‌های آن از روی سطوح تبخیر می‌شوند. محلول دوغابی یا همان روکش معمولاً بوسیله پخش (به طور کامل مخلوط کردن) ماده آند (مخلوط YSZ و NiO) در حلال‌ها (بوتانول/اتانول) و بعد از آن مواد چسبنده (پولیوینیل بوتیرال)، پلاستیسایزر (پولیتیلین گلیکول) و عامل دیفلوکلنت/رطوبت (گلیسیرین تریولیت) ساخته می‌شود. ضخامتی که معمولاً از فرایند ریخته‌گری نواری قابل دستیابی است، در محدوده $50-500 \mu\text{m}$ قرار دارد اما با کنترل بهینه پارامترها ضخامت $30-100 \mu\text{m}$ برای الکترودها قابل دستیابی است [۱۷]. احیاء NiO به Ni تخلخل مطلوبتر برای آند را تضمین می‌نماید. یک الکترولیت نیز بوسیله روش ریخته‌گری نواری و سینتریگ در دمای بالا قابل تولید است. به علت نیاز به تکیه‌گاه مکانیکی، ضخامت الکترولیت معمولاً $200-100 \mu\text{m}$ است. مونتاژ کاتد/الکترولیت/آند بوسیله روی هم قرار دادن با یک اتصال دهنده فلزی کانالی شکل برای توزیع و پخش گاز صورت می‌گیرد.

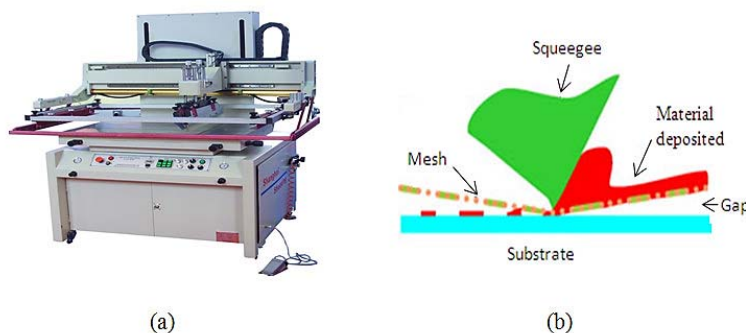
^۱Tape casting



شکل ۳- شماتیکی از فرایند ریخته‌گری نواری [۱۰]

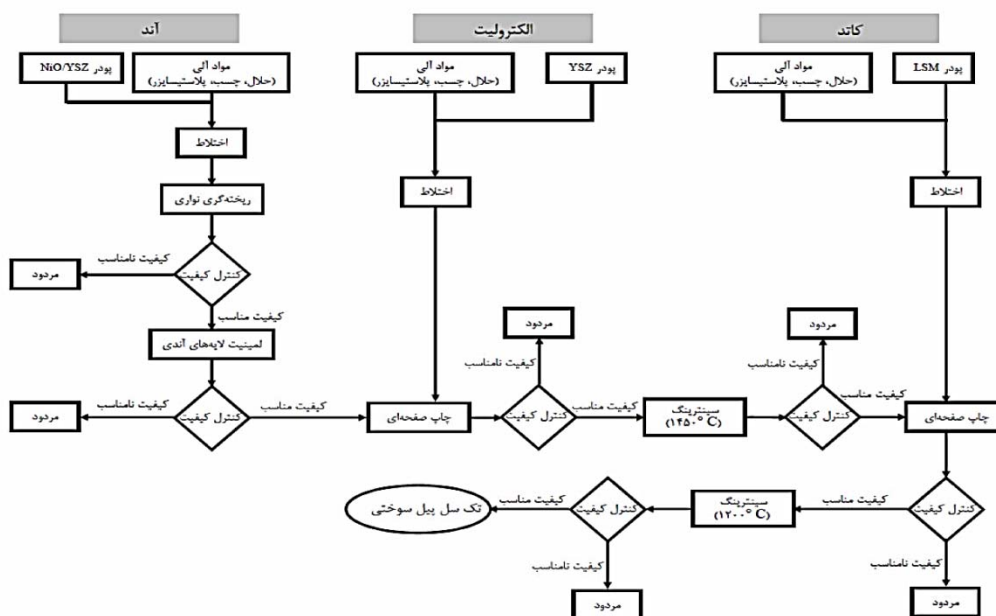
۳-۲- چاپ صفحه‌ای

چاپ صفحه‌ای^۱ روش بسیار پرکاربرد و پذیرفته شده در حالت تکیه‌گاه آندی پیل سوختی اکسید جامد برای ساخت لایه کاتد می‌باشد. این روش به علت قابلیت اتوماسیون آسان، کیفیت بالا، ناحیه بزرگ برای پوشش‌دهی و قیمت ارزان همیشه مورد توجه بوده است. لایه‌های ساخته شده با این روش دارای ضخامت کمی می‌باشند و نمی‌توان از آنها به عنوان تکیه‌گاه استفاده کرد و به همین دلیل این روش برای ساخت لایه نازک الکتروود و یا الکترولیت بر روی تکیه‌گاه ساخته‌شده به روش ریخته‌گری نواری و یا دیگر روش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷]. این روش یک روش استاندارد برای ساختن خازن‌های سرامیکی در صنایع الکتروسرامیک می‌باشد. فرمول جوهر و ماده پرینت مشابه فرایند پوشش‌دهی به روش ریخته‌گری نواری است. مثلاً برای ساخت کاتد ماده سرامیکی (LSM) ابتدا در حلال (ترپینول) در حضور یک ماده پراکنده‌ساز (هیپرمر LP1) پخش می‌گردد. ماده چسبنده (اتیلکلیوس) و پلاستیسایزر (دیوکتیل فتالیت) برای دستیابی به ویسکوزیته مناسب اضافه می‌شوند. سایز پودر مورد استفاده برای این روش حدوداً $0.1-5 \mu\text{m}$ است و ضخامت معمول از فیلم کاتد به روش چاپ صفحه‌ای تقریباً $20 \mu\text{m}$ می‌باشد. بعد از خشک کردن اولیه، فیلم حاصل تحت عملیات حرارت دهی دما بالا قرار می‌گیرد و سرانجام به سطح الکترولیت متصل می‌شود. نسبت ذرات جامد به حلال آلی و توزیع ذرات ماده کاتد اکثراً تخلخل حاصل و توزیع تخلخل را تعیین می‌کنند. شکل ۵) کل فرایند برای ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد با ترکیب روش‌های ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۴- شماتیکی از روش چاپ صفحه‌ای

¹ Screen printing



شکل ۵- شمایی از کل فرایند برای ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد با ترکیب

روش‌های ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای [۹]

۳-۳- روش سل-ژل^۱

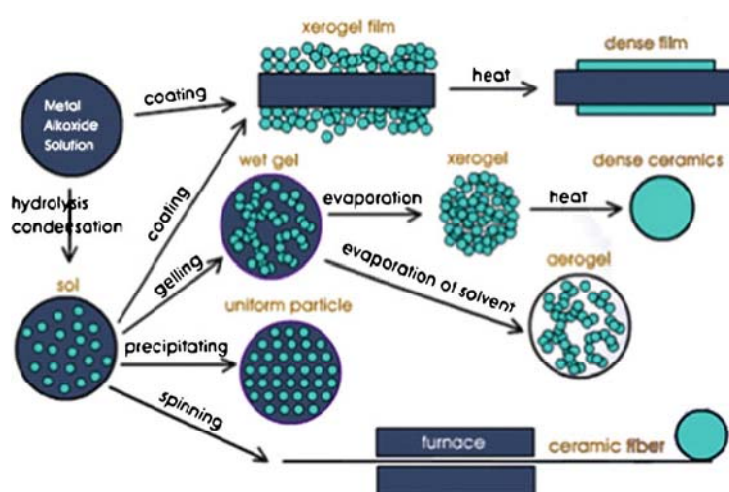
روش چاپ صفحه‌ای و اسپری کلئوئیدال به مراحل پخت با دمای بالا برای جامد شدن و محکم ساختن لایه دوغابی لایه‌نشانی شده نیاز دارند که امکان واکنش‌های داخلی بین لایه‌های مجاور را افزایش می‌دهد و موجب محدودیت در ترکیب مواد می‌شود. برای کاهش دمای پخت از روش سل-ژل برای ایجاد ذرات خام در مقیاس نانو که می‌توانند کاملاً متراکم، فشرده، محکم و جامد در دمای پایین‌تری در مقایسه با ذرات در مقیاس میکرون در روش‌های چاپ صفحه‌ای و پینتینگ شوند، استفاده می‌شود. تکنیک سل-ژل از حلال‌هایی به عنوان مواد متشکل یون‌های مثبت مورد نظر که اغلب در شکل و فرم نیتريد یا الکوکسید^۲ می‌باشند، استفاده می‌کند. مواد متشکل در حلال حل و به صورت مناسب پخش می‌شوند (با مخلوطی در مقیاس اتمی) که سیستم کلئوئیدال حاصل در مقیاس نانو، سل نامیده می‌شود. کلئوئید می‌تواند خشک شود و حالت جامد ایجاد گردد [۱۸]. بوسیله تبخیر می‌توان آنرا چگالیده کرد تا برای تولید یک ماده دوغابی با ویسکوزیته بالا برای دیگر روش‌های لایه‌نشانی سرامیک مرطوب مانند چاپ صفحه‌ای به کار گرفته شود [۱۹]. همچنین سل می‌تواند به طور مستقیم بواسطه تکنیکی همچون پوشش‌دهی غوطه‌وری^۳ یا پوشش‌دهی چرخشی بر روی زیرلایه، لایه‌نشانی گردد [۲۰-۲۲]. سپس پوشش باید در دمای پایین برای محکم شدن لایه خام اولیه به یک لایه سرامیکی پخته شود. اندازه ذرات در مقیاس نانو سبب ایجاد یک پوشش کاملاً متراکم در دو طرفه الکترولیت در دمای پایین 600°C می‌شود [۲۳]. از افزایش‌دهی آلای در سل برای افزایش

¹ Sol-Gel

² Alkoxide

³ Dip coating

پراکندگی ذرات و کاهش اندازه کریستالی و از ذرات جامد در سل برای افزایش اختلاط دو فاز استفاده می‌شود [۲۱].

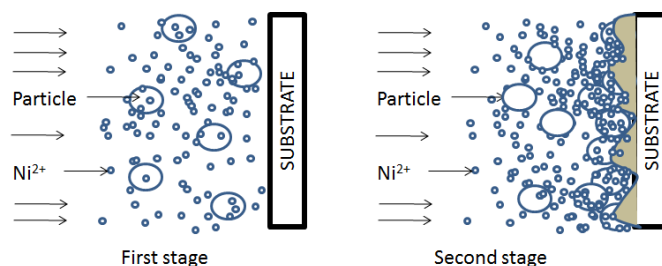


شکل ۶- پروسه ساده شده فرایندهای سل - ژل [۲۴]

۳-۴- آبکاری الکترولس^۱

این روش به عنوان آبکاری شیمیایی یا اتوکاتالیست شناخته می‌شود که از جریان الکتروسیسته استفاده نمی‌کند و در این روش چندین واکنش شیمیایی به طور همزمان در یک محلول آبدار بدون استفاده از جریان الکتریکی خارجی رخ می‌دهد. محلول‌ها شامل یک منبع از فلز برای لایه نشانی، یک عامل کاهش شیمیایی، کامپلکسنت‌ها (که همگونی لایه‌نشانی اکسیدهای فلزی و ته‌نشینی را افزایش می‌دهند)، بافرها (به عنوان پایدار کننده برای جلوگیری از تجزیه خود به خودی محلول)، شتاب دهنده‌ها برای افزایش نرخ آبکاری و دیگر مواد عامل رطوبت زا می‌باشند. واکنش شیمیایی وقتی که هیدروژن آزاد می‌شود بوسیله عامل کاهش دهنده، انجام می‌گیرد. لایه نشانی اتوکاتالیست قادر به لایه‌نشانی پوشش‌های فلزی بر روی زیرلایه‌های عایق می‌باشد. لایه‌نشانی خود کاتالیزگر می‌باشد بنابراین واکنش‌ها خودبقا هستند. فلزاتی که معمولاً بدین روش لایه‌نشانی می‌شوند عبارتند از نیکل، کبالت، مس و پلاتینیوم. یکی از معایب این روش این است که محلول یون فلزی و عامل احیاءکننده شیمیایی باید از هم جدا نگه داشته شوند تا به سرعت با هم واکنش ندهند. به عنوان مثالی از این روش می‌توان وقتی آهن به داخل یک محلول یون‌های مس فرو برده می‌شود و مس بر روی زیرلایه آهن ته نشین می‌گردد، اشاره کرد. وقتی یک زیرلایه آهن در یک محلول مس سولفیت یا نیترات نقره فرو برده می‌شود، آهن حل می‌گردد، در حالیکه مس و یا نقره روی سطح زیرلایه رسوب می‌کند. شکل (۷) کانیزم آبکاری الکترولس لایه نشانی همزمان نیکل را نشان می‌دهد. یون‌های نیکل ذرات اضافه شده به محلول را جذب و به دام می‌اندازند و آنها را به روی زیرلایه می‌برند. یانزاوونگ از این روش برای ساخت آند و پایه فلزی آن هر دو در یک مرحله برای حذف انبساط ناشی از مرحله زینترینگ بهره برده است [۱۴].

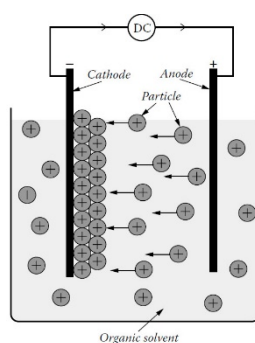
^۱ Electroless plating



شکل ۷- مکانیزم الکترولس لایه نشانی با هم [۱۴]

۳-۵- لایه نشانی الکتروفوریتیک^۱

همانطور که در شکل (۸) نشان داده شده است، EPD یک روش لایه نشانی الکتروشیمیایی می باشد که در آن جریان مستقیم (DC) میدان الکتریکی برای لایه نشانی ذرات معلق (سuspension) کلئوئیدال باردار روی یک زیرلایه باردار، استفاده می شود که این زیرلایه نیز می تواند حذف شود. روش EPD برای لایه نشانی پوشش های YSZ با ضخامت کمتر از $10\ \mu\text{m}$ روی زیرلایه های LSM که متعاقباً در دمای بالا سینترنگ شده اند [۲۵] و لایه نشانی پوشش های LSGM و GDC برای تشکیل لایه های الکترولیت متراکم در دمای بالای پخت در اتمسفر کاهش یافته، مورد استفاده قرار می گیرد [۲۶]. ترکیبات حمام، دانسیته جریان و ولتاژ اعمالی در حین فرایند لایه نشانی می تواند موجب تغییر نرخ لایه نشانی گردد. فیلم های YSZ می توانند به عنوان لایه های الکترولیت بوسیله EPD در سیکل های متناوب لایه نشانی و سینترنگ تشکیل شوند. سه دقیقه لایه نشانی برای ایجاد لایه YSZ به ضخامت $2\ \mu\text{m}$ نیاز است گرچه تعدادی سوراخ و منفذ هنوز در پوشش نازک الکترولیت وجود دارد [۲۷]. EPD همچنین در حال حاضر به عنوان یک روش ارزان تر نسبت به EVD برای لایه نشانی الکترولیت ها بر روی تکیه گاه کاتدی پیل های استوانه ای شکل مورد توجه قرار می گیرد [۲۸].

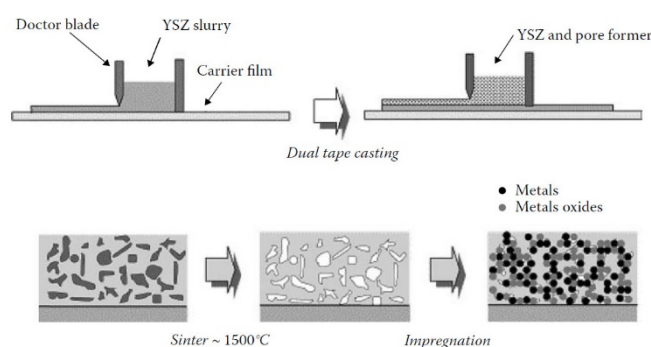


شکل ۸- لایه نشانی الکتروفوریتیک برای لایه نشانی تکیه گاه آندی SOFC استوانه ای شکل

^۱Electrophoretic (EPD)

۳-۶- نفوذ- اشباع سازی^۱

به دلیل ایجاد تعادل بین تماس الکتریکی خوب و مساحت بالای سطح در انتخاب دمای سینترینگ، توسعه‌ای اخیراً در فرآوری الکتروود انجام شده است. اولین گام شامل تشکیل پریفورم متخلخل سینتر شده است که دستیابی به تماس و اتصال خوب بین ساختار الکتروود متخلخل و لایه الکتروولیت مجاور را میسر می‌سازد. پریفورم متخلخل با دوغابی از نانو ذرات و یا محلول پیش سازها برای فاز اضافه شده به الکتروود تحت نفوذ قرار می‌گیرد. پریفورم تحت نفوذ قرار گرفته تحت پخت در دمای پایین برای محکم و جامد شدن ساختار نانو اضافه شده به فاز قرار می‌گیرد و نفوذ و پخت در دمای پایین چندین بار اغلب تکرار می‌شود. روش نفوذ همانطور که در بالا شرح داده شده برای به دست آوردن ساختار الکتروود با مساحت سطح بالا برای کاتدهای YSZ-LSM مورد استفاده قرار گرفته است، و مقاومت قطبش بدست آمده برای آن مجموعه مواد مقدار بسیار کم $0.4-0.5 \Omega \text{cm}^2$ در دمای 700°C می‌باشد [۲۹]. همچنین یک روش نفوذ جهت آماده‌سازی آندها برای اکسیداسیون مستقیم از سوخت‌های هیدروکربنی را توسعه یافته است که از مس به عنوان فاز رسانای الکتریکی آند به جای نیکل، برای جلوگیری از تسریع رسوب کربن ناخواسته استفاده شده است. از آنجا که مس و اکسید مس هر دو دمای ذوب پایین تر از درجه حرارت پخت مورد نیاز برای متراکم‌سازی الکتروولیت SOFC رادارند، آند ساخته شده با مس نمی‌تواند همچون پیل‌های تکیه‌گاه آندی بر پایه نیکل به همراه الکتروولیت پخت گردد. بنابراین در این حالت یون‌های مثبت مس از محلول نیترات به داخل پریفورم متخلخل پس از اولین پخت پریفورم آند با ساختار متخلخل، مورد استفاده قرار می‌گیرد که یک ساختار اسکلت مانند برای نفوذ بعدی از فاز دوم را حاصل می‌نماید [۳۰]. شکل ۹ (۹) شمایی از روش فرآوری مورد استفاده برای اکسیداسیون مستقیم آند با ساختار متخلخل آماده شده را نشان می‌دهد [۳۷]. محققان از مطالعات خود گزارش داده اند که نفوذ^۲ از فازها در پس فرآوری پیل ها ناقص است، به طوری که رسوب کربن پس از آن می‌تواند در اتصال توده های جدا شده از فاز فلزی به کار گرفته شود و در نتیجه سبب افزایش رسانایی الکترونیکی و کاهش R_s به مقدار کمی گردد [۳۱].



شکل ۹- دیاگرام فرایند تکنیک استفاده شده برای آندهای Cu-CeO₂-YSZ برای اکسیداسیون مستقیم سوخت‌های هیدروکربنی بوسیله آماده سازی یک پریفورم متخلخل YSZ و سپس نفوذ آن با نیترات سریم برای تشکیل سریا و همچنین نیترات مس برای تشکیل مس فلزی [۳۷]

¹ Infiltration

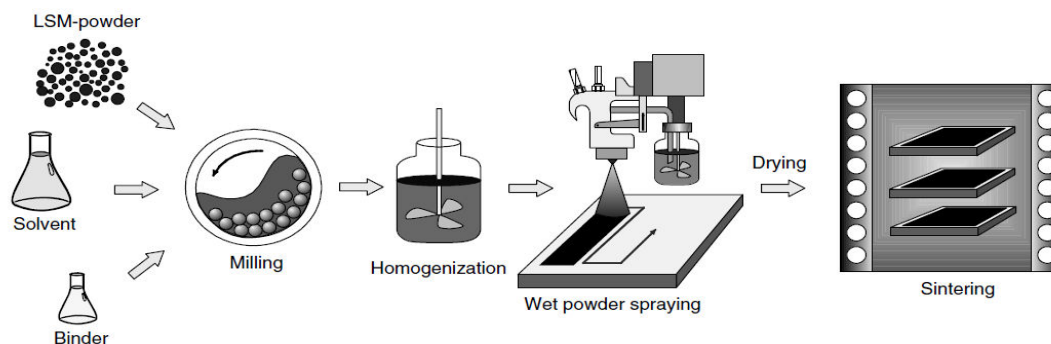
² Percolation

مشاهده شده که رسوب کربن باعث تخریب برگشت ناپذیر آند می‌گردد در واقع اثر مثبت کوچک آن با تاثیر منفی بزرگی که بر روی ریزساختار به علت رسوب کربن بر روی نیکل می‌گذارد، بی اثر می‌گردد. مطالعات نشان می‌دهد که اگرچه فرایند نفوذ به صورت مرسوم برای ساخت آندهای شامل مس یا کبالت-مس به عنوان فاز فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد، اتصال ناقص فاز نفوذی می‌تواند عملکرد و بازده را در ابتدای مراحل محدود کند و ممکن است الکترودها را مستعد تخریب بعدی ناشی از خشن و درشت شدن فاز فلزی و افزایش نفوذزدایی بیشتر از راهگاه‌های رسانا کند. مراحل اشباع چندگانه برای افزایش عملکرد استفاده شده است و برای ساخت یک پوشش ضخیم تر و متصل تر از مواد الکترونیکی رسانا، نیاز به یک گام پخت جداگانه بعد از هر نفوذ داریم [۳۲]. روش اشباع سازی برای ساخت آندها برای سوخت استاندارد هیدروژن SOFC مورد استفاده قرار گرفته است که بر پایه اشباع خلاء یک لایه متخلخل YSZ روی تکیه‌گاه چگال YSZ با یک محلول از نیترات سریم و نیکل است. حضور Ce برای افزایش پراکندگی نیکل بر روی YSZ در مقایسه با آندهای بدون افزوده Ce، سبب کاهش تراکم نیکل و افزایش خواص آند شده است [۳۳]. نفوذ انعطاف پذیری لازم برای اضافه کردن مواد به عنوان کاتالیزور در مقادیر کوچکتر را فراهم می‌کند. به طور خاص، این تکنیک اجازه می‌دهد تا مواد با درجه ذوب پایینی مانند مس در ساخت الکترودهای مورد استفاده قرار گیرد، و استفاده از مقادیر کمتر از مواد کاتالیزوری قوی که گران تر از مواد اصلی می‌باشند را تسهیل می‌نماید. فرایند معرفی شده سبب افزایش عملکرد پیل‌ها در مقایسه با پیل‌هایی که تحت عملیات نفوذ قرار نگرفته‌اند، می‌شود که بدلیل اندازه مناسب ذرات (که احتمالاً به دلیل حذف نیاز به اتصال ساختار هنگام پخت فاز نفوذی ساخته می‌شوند) می‌باشد. این تکنیک معمولاً به چندین مرحله اشباع سازی و پخت نیاز دارد که موجب افزایش زمان و هزینه آن می‌گردد اما به خاطر کاهش دمای پخت امکان استفاده از مواد متنوع تر و بیشتری را فراهم می‌کند و قابلیت انعطاف کاتالیست و طراحی الکترودها را افزایش می‌دهد [۳۴].

۳-۷- دیگر فرایندهای سرامیک مرطوب^۱

روش پینتینگ یک روش ساده برای لایه‌گذاری محلول دوغابی از پودر مورد نظر بوسیله یک موم بر روی تکیه‌گاه می‌باشد. با وجود سادگی، استفاده از این روش برای تولید انبوه سخت و مشکل می‌باشد چون عواملی همچون میزان فشار وارد شده به موم برای لایه‌گذاری، سرعت حرکت و مشخصات موم بر روی خواص پوشش تاثیر می‌گذارند. این روش برای تولید کاند اکسید باریم لانتانیم کبالت (BLC)، لایه‌های آند YSZ-LSCM (اکسید لانتانیم استرانیم کرم منگنز = LSCM) [۳۵]، کاتدهای $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ روی الکترولیت‌های SDC [۳۶] کاتدهای SSC روی قرص‌های پوشیده شده با GDC [۳۷] و کاتدهای کامپوزیتی BSCF-LSC مورد استفاده قرار گرفته است [۳۸]. از پوشش‌دهی چرخشی دوغاب سرامیک برای دستیابی به پوشش‌های متراکم و نازک لایه‌های الکترولیت YSZ به نازکی $1\ \mu\text{m}$ بعد از پختن آن، مورد استفاده قرار گرفته است [۳۹]. در شکل (۱۰) شماتیکی از روش اسپری پودر مرطوب (کلوئیدال) نشان داده شده است. این روش برای ساخت تمام لایه‌ها با تخلخل لازم و با ضخامت یکنواخت در یک لایه بهینه شده است.

¹ Painting, Colloidal Spray Deposition, Spin Coating, and Slurry Coating



شکل ۱۰- مراحل فرایند اسپری پودر مرطوب

۳-۸- سینترنگ^۱

در همه روش‌های سرامیک مرطوب که لایه خام اولیه نرم و سست است، مراحل سینترینگ برای متراکم سازی لایه‌ها یا جامد کردن آنها برای دستیابی به تماس و اتصال مناسب بین ذرات مورد نیاز است. دمای پخت باید به مقدار کافی برای ایجاد استحکام در الکترولیت که معمولاً برای اکثر الکترولیت‌ها 1400°C است، زیاد باشد. به علت اینکه در این دمای بالا بین بعضی از لایه‌های الکترولیت-کاتد واکنش‌های داخلی رخ می‌دهد، مراحل پخت اغلب در حداقل دو مرحله جداگانه سینترینگ که در مرحله دما بالا سینترینگ یا پخت آند و الکترولیت با هم انجام می‌شود و در مرحله بعد که دما پایین است، مرحله سینترینگ برای محکم سازی کاتد به کار گرفته می‌شود [۴۰، ۴۱]. انتخاب دمای سینترینگ برای هر گام محکم‌سازی، دارای دو ملاحظه مهم می‌باشد اول اینکه باید دما به اندازه کافی بالا باشد تا اتصال بین لایه‌ها مثلاً کاتد و الکترولیت به خوبی برقرار گردد و از جهتی دیگر نباید به اندازه‌ای دما بالا باشد که سبب وقوع مشکلاتی از جمله واکنش بین لایه‌ها و ایجاد ذرات نارسا بین لایه‌های روبه‌هم قرار گرفته مثل استرانسیم یا لانتانیم زیرکونیت بین الکترولیت YSZ و کاتدهای پروسکیت^۲ محتوی Sr، گردد. از دیگر مشکلات دمای بیش از حد، خشن شدن ریزساختار و به تبع آن کاهش سطح نواحی فعال الکتروشیمیایی پیل و تجزیه بخشی معینی از مواد پروسکیت که در دمای بالا کامل پایدار نیستند مانند $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [۴۲].

۴- تکنیک‌های لایه نشانی مستقیم

به دلیل دمای بالای مرحله سینترینگ در مراحل فرایندهای سرامیک مرطوب که سبب واکنش‌های ناخواسته بین لایه‌ای، خشن و زمخت شدن ریزساختار و امکان اکسید شدن لایه تکیه‌گاهی فلزی، موجب تمایل به استفاده از روش‌های لایه نشانی مستقیم که در آنها دما پایین است، می‌شود. نمونه‌هایی از این نواقص عبارتند از: تکیه‌گاه کاتدی پیل‌های استوانه‌ای که در دمای معمول افزایش استحکام الکترولیت واکنش‌های ناخواسته‌ای بین لایه‌های بین LSM در کاتد و YSZ در الکترولیت رخ می‌دهد و همچنین پیل‌هایی با موادی

¹ Sintering

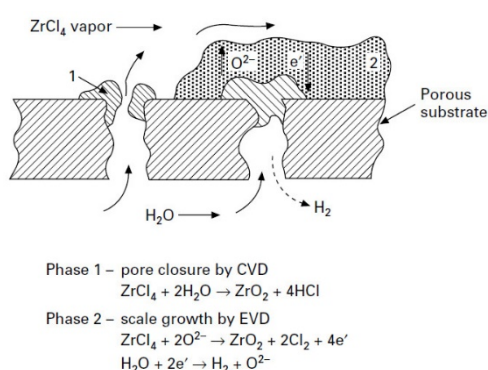
² Perovskite

که دمای ذوب آنها پایین است مثل مس در آندها که یا ذوب می‌شوند و یا مولفه‌های نانو ساختار آنها در دمای بالای سینترینگ خشن و زمخت می‌گردند [۳۴].

۴-۱- لایه نشانی الکتروشیمیایی بخار و مایع^۱

روش EVD برای اولین بار در سال (۱۹۷۷) بوسیله شرکت الکتریکی وسینگوس اختراع گردید که برای تولید یک لایه نازک و فشرده 8YSZ روی یک استوانه متخلخل کلسیم افزوده شده با ZrO_2 و بعد از آن زیر لایه کاتد مورد استفاده قرار گرفت [۴۳].

مراحل اصلی فرایند در شکل ۱۱ (۱) به طور شماتیکی نشان داده شده است.

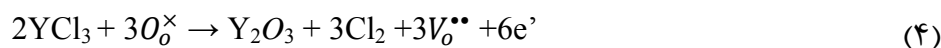
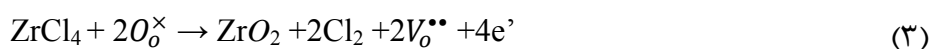


شکل ۱۱- شماتیکی از اصول فرایند EVD. لایه نشانی بخار شیمیایی CVD

زمانیکه گاز مخلوط $ZrCl_4$ و YCl_3 به سطح خارجی زیرلایه تیوبی و بخار آب به سطح داخلی در دمای معین تغذیه می‌شوند، واکنش شیمیایی ابتدا در مکان‌هایی که آنها به هم می‌رسند رخ می‌دهد (منفذا) که عبارتند از:



مرحله اول CVD می‌باشد. رشد لایه اولیه که منافذ سطحی را می‌بندد با زمان رابطه خطی دارد. به محض اینکه منافذ سطح بسته شد، حضور یون اکسیژن و هدایت الکتریکی در قالب اولیه 8YSZ، در دمای معین زیر یک شیب پتانسیل شیمیایی اکسیژن نقش زیر را ایفا می‌کند: یک جریان اکسیژن که جریان الکتریکی تولید شده را موازنه می‌کند. این فرایند با واکنش‌های شیمیایی زیر قابل بیان است:

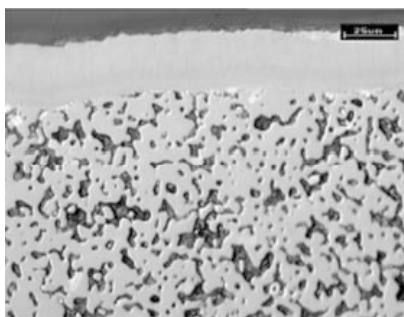


^۱ Electrochemical Vapor Deposition and Electrochemical Liquid Deposition

و در نتیجه، یک فیلم از 8YSZ به رشد کردن ادامه می‌دهد که این مرحله را EVD می‌نامند. نرخ رشد آن K_p معمولاً بوسیله معادله ونگر کنترل می‌شود. رابطه بین ضخامت L و زمان t به صورت زیر برقرار است:

$$L^2 = 2K_p t \quad (5)$$

در یک عملیات معمول EVD در دمای $C \ 1200-1000$ نرخ ثابت برای لایه‌نشانی 8YSZ در محدوده 10^{-5} تا $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ می‌باشد. با توجه به نرخ‌های رشد اولیه خطی و ثانویه سهموی برای دستیابی به $40 \mu\text{m}$ فیلم 8YSZ تقریباً 40 دقیقه در دمای $C \ 1000$ و 20 دقیقه در دمای $C \ 1200$ قرار می‌گیرد. شکل ۱۲ (۱۲) نمایشی از ریز ساختار الکترولیت به روش EVD را نشان می‌دهد. شکی وجود ندارد که فرایند EVD قادر به تولید منافذ ریز، ضخامت خیلی نازک و متراکم فیلم الکترولیت می‌باشد. مهمترین عیب فرایند EVD مشکل تولید انبوه به علت قیمت بالا آن با توجه به مواد مورد استفاده، تعمیر و نگهداری و دیگر مخارج آن می‌باشد. بعد از اثبات موفقیت چندین مولد پیل سوختی اکسید جامد بوسیله وسینگوس که در آنها کاتد به عنوان تکیه گاه الکترولیت EVD استفاده شد، این تکنیک به علت گران قیمت بودن با روش اسپری پلاسما اتمسفری که قابلیت اتوماسیون شدن و تولید بیشتر را دارد، جایگزین گردید.

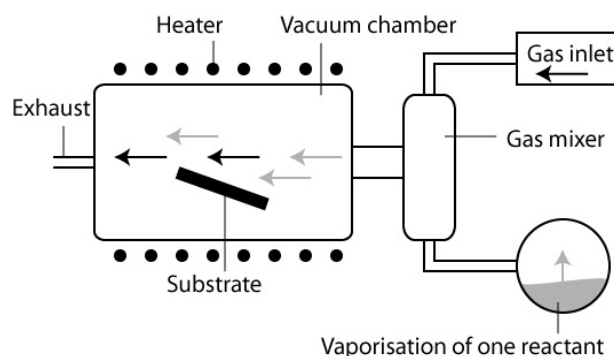


شکل ۱۲- ریزساختار یک الکترولیت EVD بر روی یک زیرلایه متخلخل کاتد [۱۰]

لایه نشانی بخار الکتروشیمیایی در حال حاضر برای تولید الکترولیت بر روی تکیه‌گاه کاتدی پیل‌های استوانه‌ای بدلیل اینکه کاتد و الکترولیت نمی‌توانند با هم در دمای بالای مورد نیاز برای تولید الکترولیت متراکم به وسیله فرایندهای سرامیک مرطوب به کار گرفته شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش EVD گهگاه برای تولید لایه آند پیل‌های استوانه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد چون آن لایه‌ها قادر به تحمل دماهای بالا نیستند. روش لایه‌نشانی مایع الکتروشیمیایی (ELD) برای لایه نشانی الکترولیت بر پایه سریا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۲]. گرچه روش EVD و لایه نشانی بخار الکتروشیمیایی قطبیده (PEVD) دارای نرخ بالای لایه نشانی ($60 \mu\text{m}/\text{h}$) در مقایسه با دیگر روش‌های لایه نشانی فیلم نازک (برای مثال $1 \mu\text{m}/\text{h}$ تا 5 در اسپاترینگ RF) است اما دارای معایبی همچون دمای بالای مورد نیاز ($C \ 1200 \sim$) برای نرخ لایه نشانی مطلوب، می‌باشد. بنابراین این روش اکثراً برای لایه نشانی فیلم‌های الکترولیت استفاده می‌شود [۴۴]. این روش به تجهیزات گران قیمتی نیاز دارد.

۴-۲- لایه نشانی بخار شیمیایی^۱

لایه‌نشانی بخار شیمیایی (CVD) معمولاً برای ساخت فیلم‌های نازک الکترولیت بوسیله واکنش گاز تشکیل شده از هالید فلزات با یک زیرلایه گرم، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۵]. مهمترین عیوب آن نرخ پایین لایه نشانی، دمای بالای لایه نشانی، هزینه بالای تجهیزات و خوردگی محصولات می‌باشد [۴۶]. روش فلز-آلی (MOCVD) CVD از ماده اولیه شامل فلز - آلی فرار مانند β -diketonates استفاده می‌کند [۴۵] و می‌تواند در دماهای پایین در فشار اتمسفر انجام گیرد اما پیچیدگی سیستم تغذیه چندگانه برای هریک از اجزاء معمولاً از کاربرد آن را در لایه‌نشانی ساختارهای چندگانه جلوگیری می‌کند.



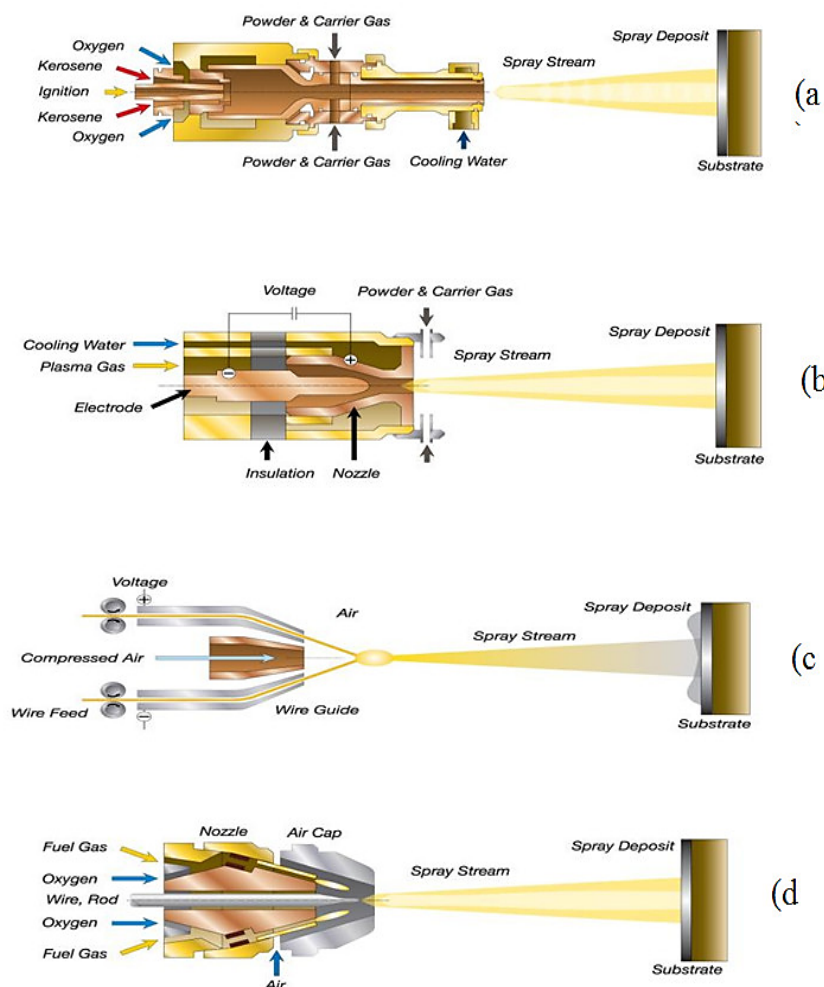
شکل ۱۳- شماتیکی از لایه نشانی به روش CVD

۴-۳- اسپری حرارتی^۲

اسپری حرارتی یک تکنیک پوشش‌دهی بوسیله اسپری مواد بر روی سطح مورد نظر از میان هوا می‌باشد. مواد پوشش‌دهنده بوسیله روش‌های الکتریکی (پلازما یا جرقه آرک)) و یا شیمیایی (شعله احتراق) قبل از اسپری شدن، حرارت می‌بینند. در این فرایند ماده پوشش‌دهنده در قالب پودر، سیم و یا به شکل مفتول برای ذوب شدن و یا حالت نرم پیدا کردن، حرارت می‌بیند و به سمت زیرلایه شتاب گرفته و به آن می‌چسبد. دمای بالای فرایند، لایه‌نشانی مواد با درجه حرارات ذوب بالا بر روی زیرلایه سرد را میسر می‌کند. اصول حاکم همه روش‌های اسپری حرارتی شبیه هم می‌باشد و در شکل ۱۴) نشان داده شده‌است. این تکنیک قادر به تولید پوشش‌هایی از $20\ \mu\text{m}$ تا چندین میلی‌متر روی مواد می‌باشد [۱۴].

¹Chemical Vapor Deposition

²Thermal spraying



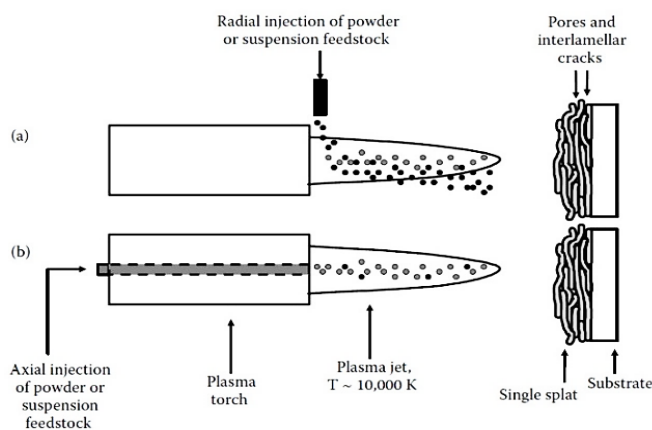
شکل ۱۴- شماتیکی از فرایند اسپری حرارتی - (a, b) HVOF اسپری پلاسما (c) اسپری قوسی (d) اسپری شعله [۱۴]

۴-۴- اسپری پلاسما^۱

این روش برای تولید آند، کاتد و الکترولیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرایند اسپری پلاسما از تغذیه پودر معلق در گاز حامل یا معلق در مایع (سازپنشن) همچون آب یا اتانول و یا تغذیه محلول مواد تشکیل دهنده به داخل جت پلاسما استفاده می‌کند. دمای بالای جت پلاسما (10000°K) ذرات را ذوب می‌نماید و قطرات مذاب به سمت زیرلایه رانده می‌شوند و به سرعت برای تشکیل پوشش جامد و محکم می‌گردند. براساس اتمسفر پیرامون آن، روش اسپری پلاسما می‌تواند به اتمسفر معمولی (APS) و اتمسفر کنترل شده (CAPS) طبقه‌بندی شود. کاربرد تکنیک APS برای ساخت یک فیلم الکترولیت روی یک زیرلایه کاتدی از پیل سوختی اکسید جامد استوانه‌ای شکل برای اولین بار در سال (۱۹۹۰) بوسیله وسینگوس مورد بررسی قرار گرفت. بعد از مطالعات وسیع بر روی پارامترهای موثر، شرایط فرایند نهایتاً برای اسپری پلاسما یک لایه 8YSZ اصلاح گردید. اسپری پلاسما با فشار کم (LPPS) یک نوع از CAPS می‌باشد که برای لایه نشانی

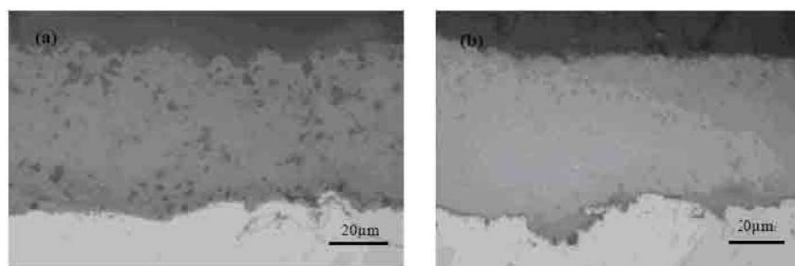
¹ Plasma spraying

8YSZ مورد استفاده قرار گرفته است [۴۷] و LPPS نسبت به APS برای ساختن لایه متراکم الکترولیت مناسبتر می‌باشد. شماتیک فرایند حالت تزریق شعاعی و محوری به داخل جت پلاسما در شکل (۱۵) آورده شده است. این روش بدلیل سرعت بالای لایه نشانی، توانایی لایه نشانی لایه‌های پیل سوختی اکسید جامد مستقیماً بر روی زیرلایه های فلزی بدون نیاز به سینترینگ آنها که موجب کاهش خطر اکسیداسیون اتصال فلزی در حین فرایند ساخت پیل می‌گردد، توانایی تغییر ترکیبات و ریزساختار در یک حال پیوسته و سادگی این تکنیک بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳۴]. تراکم پوشش‌های ASP (اسپری پلاسما در اتمسفر محیط) با تدابیری قابل بهبود می‌باشد که عبارتند از: تزریق پودر محوری، افزایش آنتالپی شعله و دمای زیرلایه، کاهش سایز پودر و کاهش فاصله تورچ. با اینحال کیفیت ایده‌آل الکترولیت با پروسه‌های مکمل همچون اسپری پیرولیز بر روی پوشش پلاسما اسپری یا زینترینگ پوشش APS با جرقه پلاسما بدست می‌آید. افزایش تخلخل پوشش الکترودها، با ترکیب مناسب مواد اولیه و پارامترهای پروسه امکان پذیر است و با کاربرد پودرهای سایز نانو که با روش اسپری خشک کلوخه‌ای شده اند نانو ساختار ایده‌آل الکترودها با نسبت سطح به حجم بالا ایجاد می‌گردد [۴۸]. اما استفاده از پلاسما اسپری برای ساخت چالش‌هایی را به همراه دارد که مهمترین آن پوشش کاملاً متراکم مورد نیاز برای الکترولیت (بطور ایده‌آل SOFC 0% تخلخل باز) در عین نیاز به تخلخل کافی (تا ۴۰% تخلخل باز) برای پوشش‌های الکترودها است، در حالیکه پوشش‌های ایجاد توسط روش مرسوم پلاسما اسپری دارای تخلخل باز ۱۵-۵٪ می‌باشد [۴۹]. تلاش‌های زیادی برای بسط دادن محدوده تخلخل پوشش‌های پلاسما اسپری اتمسفری انجام شده است که شامل بهبود تجهیزات و نیز مواد اولیه و پارامترهای پروسه می‌باشد. همچنین تحقیقات گسترده‌ای برای ایجاد لایه‌های ایده‌آل برای الکترودها، که باید دارای ناحیه سه فازی (TPB) با توزیع یکنواخت و در مقیاس نانو باشد، به روش پلاسما اسپری در حال انجام است. این تکنیک برای تولید انبوه و مساحت‌های بزرگ پیل و با قابلیت اتوماسیون بالای آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در روش دیگر اسپری پلاسما از تغذیه دوغاب مایع استفاده می‌کند که تبدیل به پودر می‌شود (atomized) و سپس به داخل پلاسما تغذیه می‌گردد. ترکیبی از دوغاب مایع و پودر تغذیه کننده برای تولید مواد با یک گستره از پوشش‌های نازک و متراکم برای الکترولیت تا الکترودهای با تخلخل بالا بسیار کاربردی می‌باشد.



شکل ۱۵- شماتیکی از اسپری پلاسما شعاعی و محوری [۳۴]

شکل زیر ریزساختار مقطع دو نمونه از پوشش الکترولیت YSZ را که با دو نوع پودر با مقیاس ابعادی ۵-۳ μm و ۲۵-۵ μm توسط تورچ پلاسما با تزریق محوری پودر تهیه شده نشان می‌دهد.

(a) Powder size: 5-25 μm (b) Powder size: 3-5 μm

شکل ۱۶- ریز ساختار مقطع پوشش با تورچ پلاسما با تغذیه پودر محوری [۵۰]

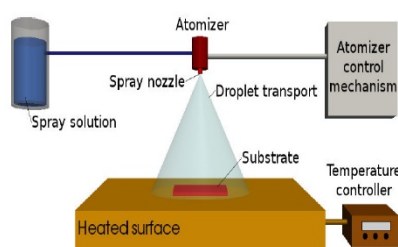
یکی از روش‌های کاهش تخلخل و نیز افزایش هدایت یونی الکترولیت، APS، نفوذ دادن محلول نیترات زیرکسیم و نیترات یتریم در حفره‌های تخلخل پوشش APS و خشک نمودن آن و عملیات حرارتی در دمای 0°C ۴۰۰ به مدت نیم ساعت به منظور تجزیه نیترات‌ها است. بدین ترتیب مقدار عبور گاز از میان سلول بسته به زمان نفوذ دادن محلول و نیز تعداد تکرار پروسه نفوذ محلول کاهش می‌یابد و هدایت یونی در اثر رسوب YSZ در سطوح اتصال نیافته بین لایه‌ها بهبود می‌یابد. روش دیگر برای حذف تخلخل پوشش‌های APS بعنوان الکترولیت، اسپری پیرولیز محلول تشکیل دهنده جنس الکترولیت بر روی الکترولیت پلاسما اسپری شده است. در صورت اسپری پیرولیز محلول تشکیل دهنده YSZ بر روی پوشش پلاسما اسپری شده YSZ فقط نشطبندی انجام شده و افت عملکرد به واسطه نانو ساختار این لایه میانی پس از عملیات حرارتی بیشتر نیز خواهد شد. زینترینگ با جرقه پلاسما^۱ پروسه دیگری برای متراکم سازی پوشش‌های پلاسما اسپری است. در روش SPS پوشش APS شده بین دو قالب گرافیتی قرار می‌گیرد و جریان پالسی DC بعلاوه شوک ولتاژ بالا که باعث تامین انرژی اکتیواسیون اولیه برای عبور جریان پالسی مستقیم می‌گردد برقرار می‌شود. در دمای بالا تجزیه گرمایی و الکتریکی مواد اکسیدی باعث برقراری جریان سطحی گشته و ضربه جرقه‌ها باعث عمل اسپاترینگ نیز می‌گردد. بطوریکه ذرات در یک پروسه سریع زینتر می‌شوند و تخلخل برای مثال در یک سیکل ۳ دقیقه‌ای پروسه SPS در دمای 0°C ۱۵۰۰، از ۱۰.۷۲٪ برای نمونه اسپری شده به ۳.۰۲٪ می‌رسد. با انجام عمل SPS روی پوشش‌های پلاسما اسپری استحکام مکانیکی، هدایت یونی، تراکم و نیز هدایت گرمایی بهبود می‌یابد [۵۱]. در اسپری مخلوط پودرها اولین مشکل دانسیته مختلف آنهاست که باعث طی شدن مسیرهای متفاوت در قوس پلاسما و عدم یکنواختی پوشش می‌گردد. یک راه حل برای این مشکل نزدیک کردن دانسیته پودرهای مصرفی با افزودن مواد اضافی است [۵۲]. یکی از مشکلات اسپری پلاسما این است که ماده اصلی کاتد یعنی ۸YSZ (دمای ذوب 0°C ۲۷۰۰) و LSM (دمای ذوب 0°C ۱۸۸۰) دارای تفاوت زیادی در نقطه ذوب خود هستند و این باعث اختلاف راندمان پوشش برای دو فاز می‌گردد بطوریکه نسبت حجمی LSM:YSZ در پودر اسپری در پوشش مشاهده نخواهد شد. برای ساخت کاتد به علت ناپایداری LSM در

^۱ Spark Plasma Sintering, SPS

حضور هیدروژن از گاز ثانویه ازت استفاده می‌شود [۴۸]. فرایند اسپری پلازما یک تکنیک پوشش‌دهی به حد بلوغ رسیده و اثبات شده برای استفاده در صنایع هوا فضا و تولید پودر برای کاربرد به عنوان پوشش عایق حرارتی تیغ های توربین گاز، پره ها، محفظه احتراق و ... می‌باشد. پوشش به طور قابل توجهی کارایی خنک‌کاری پره توربین را بهبود می‌بخشد و از خوردگی داغ جلوگیری می‌کند.

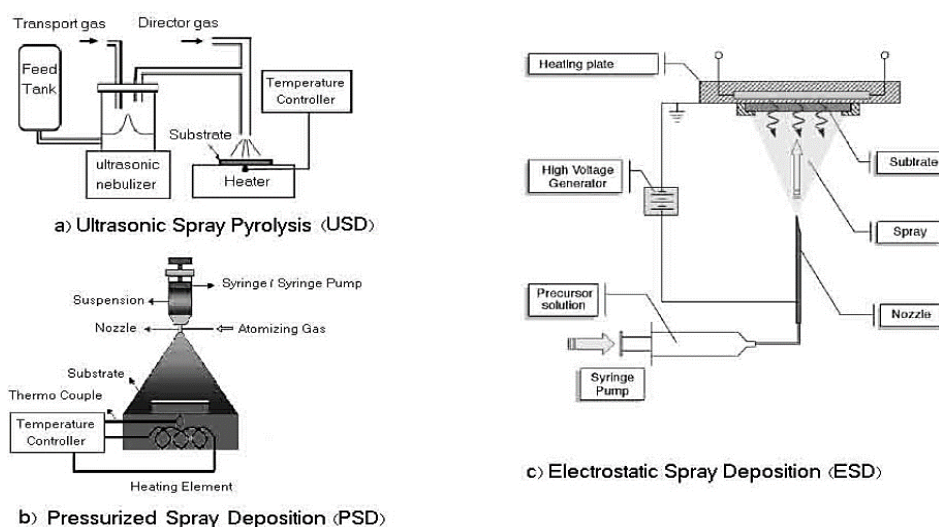
۴-۵- اسپری پیرولیز^۱

در این روش، یک محلول محتوی مواد تشکیل دهنده پوشش با روشهای مختلف اتمایز و بر روی سطح مورد نظر که تا دمایی در محدوده $400-575^{\circ}\text{C}$ گرم شده، اسپری می‌شود. گرمای سطح مورد پوشش باعث تبخیر محلول شده و رسوب نمکهای مواد تشکیل دهنده پوشش بر روی سطح و تجزیه آن باعث ایجاد پوششهای اکسیدی همچون MgO و Al_2O_3 ، YSZ با ساختاری بی نظم می‌شود. سپس با انجام عملیات حرارتی آنیل در دمایی در حدود 500°C ساختاری منظم در آن بوجود می‌آید. روش اسپری پیرولیز برای تولید پودرهای مواد SOFC و همچنین لایه های اجزاء SOFC مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۳]. پوشش‌های نازک ($1\mu\text{m}$) بوسیله این روش ساخته شده است اما عملیات حرارتی بعد از لایه نشانی نیاز می‌باشد [۵۴].



شکل ۱۷- نمای کلی از فرایند اسپری پیرولیز [۵۵]

در شکل زیر دو روش مرسوم اسپری پیرولیز آورده شده اند.



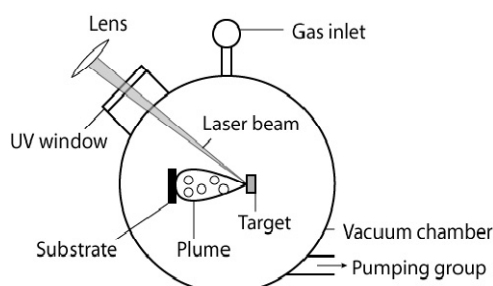
شکل ۱۸- نمای کلی از فرایند اسپری پیرولیز [۵۶]

¹ Spray Pyrolysis

روش اسپری پیرولیز برای پوشش دهی سلول‌های خورشیدی و سنسورها نیز کاربرد دارد و روش نسبتاً ساده و ارزان قیمت می باشد. میزان دمای سطح زیرلایه به عنوان مهمترین پارامتر بر روی زبری، بلورینگی و ایجاد ترک تاثیر می گذارد.

۴-۶- لایه نشانی لیزر پالسی^۱

لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) یک تکنیک خلاء بر اساس برداشت ماده از یک سطح و سپس جمع آوری و لایه نشانی آن روی یک زیرلایه (که معمولاً در دمای 700°C) قرار دارد. نرخ لایه نشانی آن معمولاً در حدود $1\ \mu\text{m/hr}$ می باشد گرچه نرخ لایه نشانی $600\ \mu\text{m/hr}$ نیز گزارش شده است [۵۷]. در حالیکه این تکنیک برای مقادیر بزرگ مناسب نیست اما برای تولید پیل‌های سوختی اکسید جامد کوچک به دلیل دمای پایین فرایند و قابلیت اتوماسیون شدن آن بعلاوه ظرفیت کنترل ساختار نانو بوسیله این روش، مورد توجه قرار گرفته است [۵۷].



شکل ۱۹- شماتیکی از فرایند لایه نشانی لیزر پالسی [۵۸]

۴-۷- اسپاترینگ^۲

این تکنیک برای آماده سازی الکترودهای SOFC و عموماً در حالت ترکیب با فوتولیتوگرافی برای تولید الگوی فیلم نازک الکترودها مورد استفاده قرار می‌گیرد. گرچه این تکنیک دارای قابلیت کنترل مناسب ترکیبات و ریزساختارها می باشد و دمای پایین آن از واکنش‌های ناخواسته جلوگیری می نماید اما مهمترین محدودیت آن قیمت تجهیزات و نرخ پایین لایه‌نشانی ($\sim 5\ \mu\text{m/h}$) می‌باشد [۵۹].

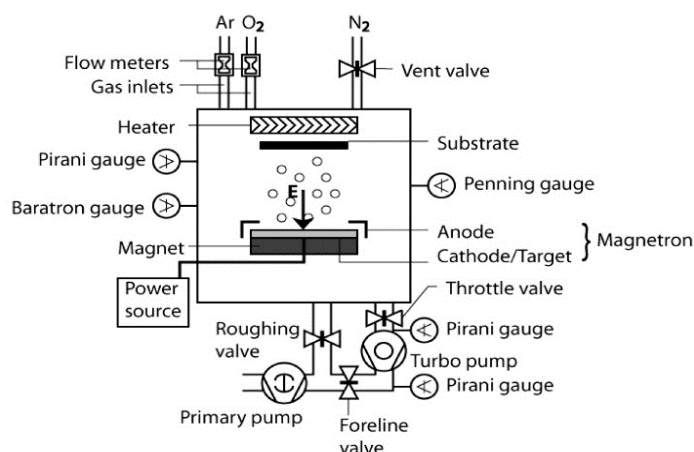
لایه نشانی ترکیب Ni-YSZ بوسیله اسپاترینگ RF ($230\ \text{nm}$) برای ایجاد ترکیب میکرو ساختار شامل دانه هایی ستونی با $13\ \text{nm}$ تا $75\ \text{nm}$ طول و 9 تا $22\ \text{nm}$ پهنا با اتصال مناسب به لایه YSZ که روی آن لایه نشانی شده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶۰]. کاتدهای LSM روی زیرلایه‌های YSZ بوسیله اسپاترینگ RF^۳ و DC^۴ لایه نشانی شده‌اند که اتصال مناسب به YSZ، پایداری خوب و عملکرد مورد پذیرش برای الکترودها را نشان می دهد [۶۱].

¹ Pulsed-Laser Deposition or Laser Ablation

² Sputtering

³ Radio frequency

⁴ Direct Current



شکل ۲۰- نمایی از فرایند اسپاترینگ [۵۸]

۵ - نتیجه‌گیری

با توجه به مطالب بیان شده مشخص است که برای هر مقصد و هدف خاص باید فرایند تولید متناسب با آن به کار گرفته شود. با توجه به شرح انواع روش‌های ساخت لایه‌های (آند- الکترولیت-کاتد) پیل سوختی اکسید جامد، یکی از بهترین روشها هم از لحاظ تکنیکی و هم از نگاه اقتصادی، روش اسپری پلاسما می‌باشد که هم اکنون تحقیقات گسترده‌ای پیرامون آن در حال انجام می‌باشد. با توجه به رویکردهای آتی در تولید سل‌های پایه فلزی، ساخت سل‌های لایه‌بندی شده FGM و قابلیت اتوماسیون فرایند، برای روش پاشش حرارتی آینده خوبی متصور است. روش‌های ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای نیز به حد بلوغ خود برای تولید انبوه رسیده‌اند. روش‌هایی مثل روش اسپاترینگ و پالس لیزر به علت هزینه بالا هنوز مقرون به صرفه نیستند و برای مقاصد خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند. دیگر روش‌های تولید نیز به سرعت در حال رشد هستند و هرکدام مزیت‌ها و معایبی دارد، مثلاً روش سل-ژل دارای قیمت پایینی می‌باشد اما احتمال ایجاد ترک در این روش وجود دارد. در مجموع به نظر می‌رسد با توجه به تفاوت‌های ساختاری لایه‌های مختلف (ضخامت، ترکیب مواد، ریز ساختار مناسب و ...) انتخاب یک روش واحد که برای ساخت تمامی لایه‌ها از لحاظ تکنیکی و اقتصادی مناسب باشد مقدور نیست و بهترین حالت شاید ترکیبی از این روش‌ها باشد. در جدول زیر مقایسه مختصری بین روش‌های تولید لایه‌ها آورده شده است.

جدول ۲- مقایسه روش های ساخت لایه های تک سل پیل سوختی اکسید جامد [۶۲]

معایب	مزایا	هزینه	نوع مواد	فرآیند ساخت
دمای بالای واکنش، خوردگی مواد اولیه، نرخ کند ساخت	کاربرد زیاد میکروالکترونیک و ساخت لایه های یکنواخت با کیفیت بالا	بالا	YSZ , cermet anode	لایه نشانی تیخیر الکتروشیمیایی
ترک لایه، عدم لایه یکنواخت	لایه نشانی تقریباً هر ماده ای	بالا	YSZ	لایه نشانی پالس لیزر
جهت کنترل مناسب تخلخل به بهینه سازی نیاز است	ساخت چند لایه با یک فرآیند اسپری، لایه چگال، کنترل تخلخل	متوسط	YSZ, NiO, LSM	اسپری پلاسما
حداقل نیاز به ساخت لایه ۱۰ میکرومتر	لایه نشانی چند لایه بر روی زیرلایه با تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	متوسط	YSZ, NiO, LSM	چاپ صفحه ای
ترک سطح	لایه نشانی چند لایه بر روی زیرلایه با تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	متوسط	YSZ	کلندرینگ
عدم ضخامت یکنواخت، ترک سطح	بدون محدودیت در شکل زیر لایه، تولید انبوه، کنترل خوب، لایه چگال	متوسط	YSZ	لایه نشانی الکتروفورز
ساخت لایه با ضخامت های بالای ۵ میکرومتر	فناوری با قابلیت انطباق بالا، قابلیت تولید انبوه، ساخت لایه های چندگانه	پایین	YSZ, Ni-cermet, LSM	ریخته گری نواری
احتمال تشکیل ترک	فناوری با قابلیت انطباق بالا، لایه چگال	پایین	YSZ	ریخته گری دوغابی
تعداد دفعات تکرار زیاد و احتمال تشکیل ترک	ساخت لایه های نازک با چگالی بالا و دما زینتر پایین، کنترل ضخامت لایه خوب	پایین	YSZ, LSM	سل - ژل

مراجع

- [1] www.fcc.gov.ir
- [2] Braun, R. J., "Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Small-scale Stationary Applications", University of Wisconsin-Madison, Ph.D. Dissertation, (2002).
- [3] Tabei, S., Sheidaei, A., Baniassadi, M., Pournoghbat, F., and Garmestani, H., "Microstructure Reconstruction and Homogenization of Porous Ni-YSZ Composites for Temperature Dependent Properties", Journal of Power Sources, Vol. 235, pp. 74-80, (2013).
- [4] Hamedani, H. A., Baniassadi, M., Khaleel, M., Sun, X., Ahzi, S., Ruch, D., and Garmestani, H., "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).
- [5] Baniassadi, M., Garmestani, H., Li, D., Ahzi, S., Khaleel, M., and Sun, X., "Three-phase Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Realization using Two-point Correlation Functions", Acta Materialia, Vol. 59, pp. 30-43, (2011).
- [6] Blum, L., Drenckhahn, W., Greiner, H., and Ivers-Tiffée, E., "Multi-K W-SOFC Development at Siemens", Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV), Vol. 91, pp. 163-163, Yokohama, Japan, (1995).

- [7] Buchkremer, H., Diekmann, U., and Stöver, D., "Component Manufacturing and Stack Integration of Anode-supported Planar Sofc System", Proceedings of the Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Vol. 1, pp. 221-228, (1996).
- [8] Tietz, F., Buchkremer, H. P., and Stöver, D., "Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells", Solid State Ionics, Vol. 152, pp. 373-381, (2002).
- [9] www.sun.org.ir
- [10] Huang, K., and Goodenough, J. B., "*Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*", Elsevier, England, Cambridge, (2009).
- [11] De Souza, S., Visco, S. J., and De Jonghe, L. C., "Thin-film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low-temperature", Solid State Ionics, Vol. 98, pp. 57-61, (1997).
- [12] Villarreal, I., Jacobson, C., Leming, A., Matus, Y., Visco, S., and De Jonghe, L., "Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells", Electrochemical and Solid-state letters, Vol. 6 pp. A178-A179, (2003).
- [13] Franco, T., Ilhan, Z., Lang, M., Schiller, G., and Szabo, P., "Investigation of Porous Metallic Substrates for Plasma Sprayed Thin-film Sofcs", Solid Oxide Fuel Cells IX (SOFCIX), Hrsg.: SC Singhal und J. Mizusaki, Electrochemical Society, Pennington, NJ, pp. 344-352, (2005).
- [14] Zhang, Y., "Fabrication and Characterisation of Planar and Tubular Solid Oxide Fuel Cell Anodes", Edinburgh Napier University, MSc by Research, Vol. 2, pp. 24-24, (2013).
- [15] Singhal, S., "*High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications: Fundamentals, Design and Applications*", Elsevier, USA, Washington, (2003).
- [16] Holtappels, P., and Stimming, U., "*Solid Oxide Fuel Cells (Sofc)*", in: *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, (2010).
- [17] Iwasita, T., Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H., "*Handbook of Fuel Cells*", Handbook of Fuel Cells, 2, Wiley, New York, USA, (2003).
- [18] Subramania, A., Saradha, T., and Muzhumathi, S., "Synthesis of Nano-crystalline ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$) Cathode Material by a Novel Sol-gel Thermolysis Process for It-Sofcs", Journal of Power Sources, Vol. 165, pp. 728-732, (2007).
- [19] Liu, J., Co, A. C., Paulson, S., and Birss, V. I., "Oxygen Reduction at Sol-gel Derived $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ Cathodes", Solid State Ionics, Vol. 177, pp. 377-387, (2006).
- [20] Kim, S. D., Lee, J. J., Moon, H., Hyun, S. H., Moon, J., Kim, J., and Lee, H. W., "Effects of Anode and Electrolyte Microstructures on Performance of Solid Oxide Fuel Cells", Journal of Power Sources, Vol. 169, pp. 265-270, (2007).

- [21] Tang, Z., Xie, Y., Hawthorne, H., and Ghosh, D., "Sol-gel Processing of $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_3$ Film", *Journal of Power Sources*, Vol. 157, pp. 385-388, (2006).
- [22] Xia, C., Zhang, Y., and Liu, M., "Lsm-Gdc Composite Cathodes Derived from a Sol-gel Process Effect of Microstructure on Interfacial Polarization Resistance", *Electrochemical and Solid-state Letters*, Vol. 6, pp. A290-A292, (2003).
- [23] Mehta, K., Xu, R., and Virkar, A. V., "Two-layer Fuel Cell Electrolyte Structure by Sol-gel Processing", *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 11, pp. 203-207, (1998).
- [24] Pierre, A. C., "*Introduction to Sol-gel Processing*", Springer, New York, (1998).
- [25] Xu, Z., Rajaram, G., Sankar, J., and Pai, D., "Electrophoretic Deposition of YSZ Electrolyte Coatings for Sofcs", *Fuel Cells Bulletin*, Vol. 2007, pp. 12-16, (2007).
- [26] Zhitomirsky, I., and Petric, A., "Electrophoretic Deposition of Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 825-831, (2004).
- [27] Ishihara, T., Sato, K., and Takita, Y., "Electrophoretic Deposition of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 913-919, (1996).
- [28] Singhal, S., "Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology", *Solid State Ionics*, Vol. 135, pp. 305-313, (2000).
- [29] Huang, Y., Vohs, J., and Gorte, R., "Sofc Cathodes Prepared by Infiltration with Various Lsm Precursors", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, pp. A237-A240, (2006).
- [30] Gorte, R. J., Kim, H., and Vohs, J. M., "Novel Sofc Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon", *Journal of Power Sources*, Vol. 106, pp. 10-15, (2002).
- [31] Kim, H., Lu, C., Worrell, W., Vohs, J., and Gorte, R., "Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-oxide Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 149, pp. A247-A250, (2002).
- [32] Gross, M. D., Vohs, J. M., and Gorte, R. J., "A Study of Thermal Stability and Methane Tolerance of Cu-based Sofc Anodes with Electrodeposited Co", *Electrochimical Acta*, Vol. 52, pp. 1951-1957, (2007).
- [33] Qiao, J., Sun, K., Zhang, N., Sun, B., Kong, J., and Zhou, D., "Ni/YSZ and Ni-CeO₂ / YSZ Anodes Prepared by Impregnation for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 169, pp. 253-258, (2007).
- [34] Fergus, J., Hui, R., Li, X., Wilkinson, D. P., and Zhang, J., "*Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance*", CRC Press, New York, (2008).

- [35] Tao, S., and Irvine, J. T., "A Redox-stable Efficient Anode for Solid-oxide Fuel Cells", *Nature Materials*, Vol. 2, pp. 320-323, (2003).
- [36] Li, Q., Fan, Y., Zhao, H., Sun, L.-P., and Huo, L. H., "Preparation and Electrochemical Properties of a $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Cathode for an It-Sofc", *Journal of Power Sources*, Vol. 167, pp. 64-68, (2007).
- [37] Nguyen, T. L., Kato, T., Nozaki, K., Honda, T., Negishi, A., Kato, K., and Iimura, Y., "Application of $(\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$ as a Cathode Material to $(\text{Zr}, \text{Sc})\text{O}_2$ Electrolyte with Ceria-Based Interlayers for Reduced-temperature Operation Sofcs", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. A1310-A1316, (2006).
- [38] Zhou, W., Shao, Z., Ran, R., Zeng, P., Gu, H., Jin, W., and Xu, N., " $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\Delta} + \text{LaCoO}_3$ Composite Cathode for $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ - Electrolyte Based Intermediate-Temperature Solid-oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 168, pp. 330-337, (2007).
- [39] Hui, R., Wang, Z., Yick, S., Maric, R., and Ghosh, D., "Fabrication of Ceramic Films for Solid Oxide Fuel Cells Via Slurry Spin Coating Technique", *Journal of Power Sources*, Vol. 172, pp. 840-844, (2007).
- [40] Yin, Y., Li, S., Xia, C., and Meng, G., "Electrochemical Performance of Gel-cast NiO-Sdc Composite Anodes in Low-temperature Sofcs", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 2594-2598, (2006).
- [41] Wang, Z., Qian, J., Cao, J., Wang, S., and Wen, T., "A Study of Multilayer Tape Casting Method for Anode-supported Planar Type Solid Oxide Fuel Cells (Sofcs)", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 437, pp. 264-268, (2007).
- [42] Hung, M.-H., Rao, M., and Tsai, D. S., "Microstructures and Electrical Properties of Calcium Substituted LaFeO_3 as Sofc Cathode", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 101, pp. 297-302, (2007).
- [43] Isenberg, A., "Growth of Refractory Oxide Layers by Electrochemical Vapor-deposition (Evd) at Elevated-temperatures", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 124, pp. C136-C136, (1977).
- [44] Haldane, M., and Etsell, T., "Fabrication of Composite Sofc Anodes", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 121, pp. 120-125, (2005).
- [45] Choy, K., "Chemical Vapour Deposition of Coatings", *Progress in Materials Science*, Vol. 48, pp. 57-170, (2003).
- [46] Meng, G., Song, H., Xia, C., Liu, X., and Peng, D., "Novel Cvd Techniques for Micro and It-Sofc Fabrication", *Fuel Cells*, Vol. 4, pp. 48-55, (2004).
- [47] Refke, A., Barbezat, G., Hawley, D., and Schmid, R., "Low Pressure Plasma Spraying(LPPS) as a Tool for the Deposition of Functional Sofc Components", *ITSC 2004: International Thermal Spray Conference 2004, Advances in Technology and Application*, pp. 61-65, (2004).

- [۴۸] میراحمدی، ا. والفی، ک.، "کاربرد پلاسما اسپری در پوشش لایه های پیل سوختی اکسید جامد"، اولین کنفرانس ملی هیدروژن و پیل سوختی، (۱۳۸۷).
- [49] Kesler, O., Finot, M., Suresh, S., and Sampath, S., "Thermal Spray: Current Status and Future Trends", *Acta Mater*, Vol. 45, pp. 3123-3130, (1997).
- [50] Tang, Z., Burgess, A., Kesler, O., White, B., and Ben-Oved, N., "Manufacturing Solid Oxide Fuel Cells with an Axial-injection Plasma Spray System", *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions: Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference*, pp. 309-309, (2007).
- [51] Khor, K., Cheng, K., Yu, L., and Boey, F., "Thermal Conductivity and Dielectric Constant of Spark Plasma Sintered Aluminum Nitride", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 347, pp. 300-305, (2003).
- [52] Kim, S., Kwon, O., Kumar, S., Xiong, Y., and Lee, C., "Development and Microstructure Optimization of Atmospheric Plasma-sprayed NiO/YSZ Anode Coatings for Sofcs", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 3180-3186, (2008).
- [53] Suda, S., Itagaki, M., Node, E., Takahashi, S., Kawano, M., Yoshida, H., and Inagaki, T., "Preparation of Sofc Anode Composites by Spray Pyrolysis", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 593-597, (2006).
- [54] Xie, Y., Neagu, R., Hsu, C. S., Zhang, X., and Decès-Petit, C., "Spray Pyrolysis Deposition of Electrolyte and Anode for Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 155, pp. B407-B410, (2008).
- [55] Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G. C., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J., and Schrank, F., "Modeling Spray Pyrolysis Deposition", *Proceedings of the World Congress on Engineering*, Vol. 2, pp. 987-992, (2013).
- [۵۶] احمدی، ا. والفی، ک.، "کاربرد روش پیرولیز در تولید الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد"، اولین کنفرانس ملی هیدروژن و پیل سوختی، (۱۳۸۷).
- [57] Pederson, L. R., Singh, P., and Zhou, X. D., "Application of Vacuum Deposition Methods to Solid Oxide Fuel Cells", *Vacuum*, Vol. 80, pp. 1066-1083, (2006).
- [58] Rey-Mermet, S., and Mural, P., "Microfabricated Solid Oxide Fuel Cells", Vol. 3, pp. 53-53, (2008).
- [59] Holtappels, P., Vogt, U., and Graule, T., "Ceramic Materials for Advanced Solid Oxide Fuel Cells", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 7, pp. 292-302, (2005).
- [60] Nagata, A., and Okayama, H., "Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Device Having a Three-layer Film Structure Grown by Rf Magnetron Sputtering", *Vacuum*, Vol. 66, pp. 523-529, (2002).

[61] Labrincha, J., Meng, L. J., Dos Santos, M., Marques, F., and Frade, J., "Evaluation of Deposition Techniques of Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", Materials Research Bulletin, Vol. 28, pp. 101-109, (1993).

[۶۲] بزرگمهری، ش.، حامدی، م.، محبی، ح.، قبادزاده، ا.، اصلان نژاد، ح.، "ارزیابی عملکرد و ریز ساختار تک سل پیل سوختی اکسید جامد"، نشریه انرژی ایران، (۱۳۹۱).

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are utilized for power generation due to high efficiency, especially in combined cycle with a steam turbine and gas turbine to generate electricity in power plants by minimal amount of pollution. The most important characteristics for this type of the cells for commercialization are consisted of performance, cycle life and cost of the production. The two main factors to achieve the goals are improvement the ingredient material layers (cathode and electrolyte) and optimized procedures for fabrication these layers. Currently, manufacturing methods of SOFC layers are contained tape casting, screen printing, laser pulse, sputtering, vapor deposition materials... The purpose of this paper is to investigate the fabrication of solid oxide fuel cell layers by considering the scientific and economic perspectives.