

تأثیر فشار اکسیژن بر لایه‌های نازک $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی

پریسا سهرابی، سمیرا دانشمندی، هادی سلامتی، مهدی رنجبر و پرویز کاملی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۱/۰۳/۱۰ - پذیرش مقاله: ۹۱/۷/۱۱)

چکیده

در این پژوهش، پودر (LCFN) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ به عنوان ماده کاتدی پیل سوختی اکسید جامد به روش سل-ژل ساخته شد. همچنین لایه‌های نازک LCFN روی زیرلایه SrTiO_3 (STO) در فشارهای مختلف اکسیژن به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) لایه‌نشانی شدند. ساختار بلوری و خواص الکتریکی لایه‌ها با آنالیزهای پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به روش چهار میله ای انجام شد. همچنین ضریب تبادل سطحی به روش واهلش رسانندگی الکتریکی مقدار $1/9 \times 10^{-6}$ cm/s بدست آمد.

واژه های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، کاتد، لایه‌نشانی تپش لیزری، مقاومت الکتریکی

Influence of oxygen pressure on $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ thin films as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes

P. Sohrabi, S. Daneshmandi, H. Salamati, M. Ranjbar, P. Kameli

Physics Department, Isfahan University of technology

(Received 30 May 2012, accepted 1 October 2012)

Abstract

In this study, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (LCFN oxide) were prepared by sol-gel method, to be used as a material in solid oxide fuel cell cathode. Also, Thin films of LCFN were prepared by pulsed laser deposition (PLD) on SrTiO_3 (100) (STO) substrates in different pressures of oxygen. Crystal structure, morphology and electrical conductivity were studied by X-ray diffraction (XRD), AFM and four point probe method, respectively. Also the surface exchange coefficient (k_{chem}) determined by electrical conductivity relaxation (ECR) technique.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Cathode, Pulsed laser deposition, Electrical resistance.

E-mail of corresponding author: p.sohrabi@ph.iut.ac.ir

مقدمه

پیل سوختی راه تمیز و سبز تولید انرژی الکتریکی از انرژی شیمیایی است. پیل‌های سوختی به علت پتانسیل‌های کاربردی فراوان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در بین انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) مزایای بازده تبدیل انرژی بالا و انعطاف‌پذیری سوختی مناسب دارد که به علت دمای کاری بالای آنها می‌باشد [۱ و ۲]. پیل‌های سوختی اکسید جامد عمدتاً در دمای 1000°C کار می‌کنند. این دمای کاری بالا برای بهبود سینتیک‌های واکنش الکتروود و کاهش مقاومت اهمی الکتروود سودمند است [۳]. در عین حال، چنین دمای کاری بالایی معایبی در تجاری‌سازی، یعنی پایداری بلند مدت اجزاء پیل، مواد و هزینه‌ی ساخت و غیره در بر دارد. با کاهش دمای کاری، گستره‌ی وسیعتری از مواد ارزان قیمت را می‌توان برای سیستم و انبوه‌سازی پیل سوختی بکار برد. نمونه‌های از پیل‌های سوختی اکسید جامدی را که در بازه‌ی دمای میانی ($600-800^\circ\text{C}$)، کار می‌کنند، پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای میانی (IT-SOFC) می‌گویند. کاهش در عملکرد را می‌توان با بکارگیری کاتد کامپوزیتی یا استفاده از مواد جدید و ارزانتر، جبران کرد [۴ و ۵]. در سال‌های اخیر، موادی که رسانندگی الکتریکی و یونی آمیخته (MIEC) دارند، به علت رسانندگی الکترونی و یونی بالا، توجه زیادی را به عنوان ماده کاتدی پیل سوختی اکسید جامد به خود جلب کرده‌اند [۶].

سرامیک‌های پروسکایتی با فرمول شیمیایی ABO_3 (A فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و B فلزات واسطه را نشان می‌دهند) بر پایه لانتانیم از قبیل $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3.8}$ (LSC) و $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) ضمن اینکه کاتالیزور مناسبی در فرآیندهای کاهش اکسیژن هستند، پایداری شیمیایی بالایی داشته و خواص رسانندگی الکتریکی و یونی آمیخته قابل توجهی نیز از خود نشان داده‌اند. بنابراین گزینه مناسبی برای استفاده در کاتد SOFC می‌باشند [۷]. با این حال هنوز تنوع زیادی در انتخاب عناصر جایگزین در پروسکایت‌های بر پایه لانتانیم وجود دارد که ساخت و مطالعه آنها اهمیت علمی و فناوری زیادی خواهد داشت. در این

مقاله سعی شده است با جایگزینی عناصر جایگاه‌های A و B با مواد ارزانتر ساختار پروسکایتی مورد نظر تهیه و خواص آن با هدف استفاده در کاتد پیل سوختی بررسی شود. اخیراً لایه-نشانی لیزر پالسی (PLD) به منظور ساخت لایه‌های نازک برای کاربرد SOFC مورد استفاده قرار گرفته است [۸ و ۹]. قبلاً ساخت لایه نازک $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ (LCFN) بر روی زیرلایه‌های مختلف به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی گزارش و نشان داده شده است به دلیل رسانندگی الکتریکی بالا، گزینه‌ی خوبی برای کاتد SOFC است [۱۰]. اما تاکنون تأثیر پارامترهای لایه‌نشانی مانند فشار، دما و انرژی لیزر بر خواص LCFN بررسی نشده است. با توجه به اینکه اکسیژن نقش مهمی در خواص رسانش کاتدهای پیل سوختی دارد، در این مقاله به بررسی تأثیر فشار اکسیژن بر خواص ساختاری و الکتریکی LCFN پرداخته شده است. لایه نازک متخلخل سطح واکنش و در نتیجه کاهش مقاومت اجزای پیل و بهبود عملکرد بالاتری فراهم می‌کنند [۱۱]. در روش لیزر پالسی ماده هدف و زیرلایه معمولاً به موازات یکدیگر در یک محفظه خلأ نصب می‌شوند و باریکه‌های لیزر نانو ثانیه‌ای به طور پی در پی تحت زاویه به آن برخورد می‌کند. انرژی فوتون‌های جذب شده اثرات ثانویه‌ای به همراه دارد که در طول مدت چند میکروثانیه مجموعه آن باعث ایجاد یک محیط متمرکز پلاسمایی به نام پلوم شده که در راستای عمود بر سطح هدف انتشار می‌یابد. بدین ترتیب اتم‌ها و خوشه‌های منفرد به سطح زیرلایه هدایت شده و به تدریج یک لایه از جنس هدف بر روی آن رشد می‌کند. نحوه دانه‌بندی در روی سطح به شرایط لایه‌نشانی بستگی دارد [۱۲]. با استفاده از لایه‌های نازک اکسیدهای پروسکایتی، می‌توان اندازه و هزینه‌ی طراحی پیل سوختی را کاهش داد [۱۳ و ۱۴].

روش انجام آزمایش

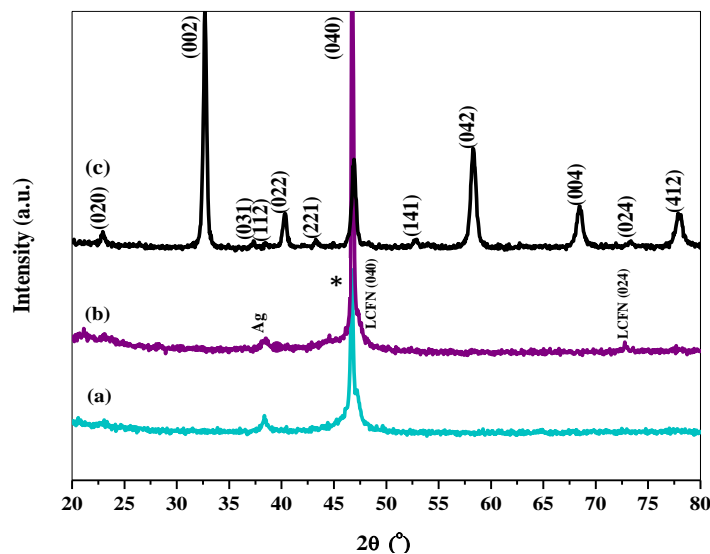
ابتدا نمونه پودری LCFN از نمک‌های نیتراتی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و اسیدسیتریک و EDTA تهیه شده از شرکت Merck، به روش سل-ژل ساخته و در دمای 800°C

آلمان انجام شد. اندازه‌گیری مقاومت بر حسب دما برای لایه‌ها، به روش چهار میله‌ای در بازه دمای اتاق تا 800°C صورت گرفت. همچنین از روش واهلش رسانندگی الکتریکی برای بررسی رفتار نمونه در حضور اکسیژن استفاده شده است.

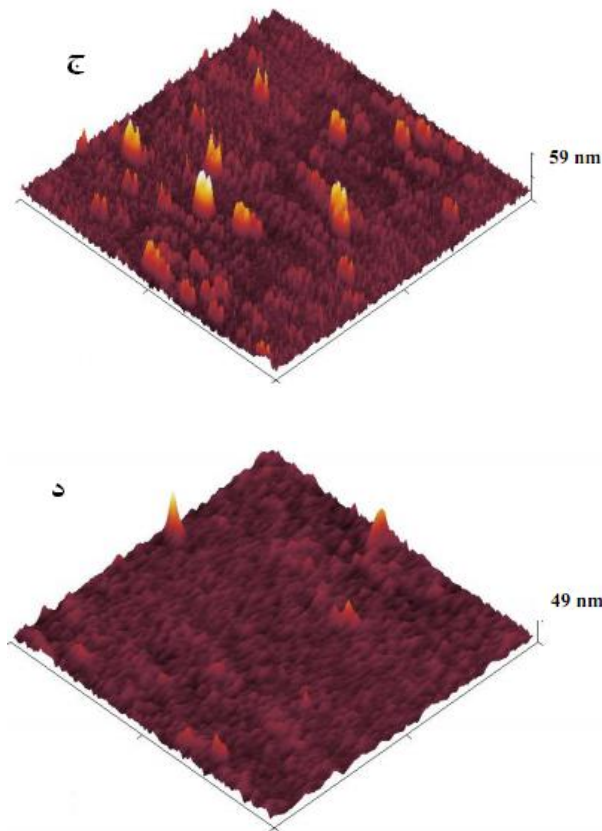
بحث و نتایج

شکل (۱) طیف XRD قرص هدف و همچنین لایه‌های نازک LCFN که در فشار اکسیژن 100 و 200 mTorr ساخته شده‌اند را نشان می‌دهد. در این شکل قله مربوط به STO با علامت (*) مشخص شده است. در طیف مربوط به قرص هدف، قله (002) بیشترین شدت را دارد. تحلیل طیف داده‌ها توسط نرم‌افزار Full-Prof نشان داد قرص تک فاز بوده و ساختار آن پروسکایتی اورتورومبیک با گروه فضایی Pnma است. پارامترهای شبکه نیز به صورت $a = 585668 \text{ \AA}$ ، $b = 77430 \text{ \AA}$ و $c = 574764 \text{ \AA}$ بدست آمدند. با این حال الگوی پراش لایه‌های نازک نشان می‌دهد رشد در جهت ترجیحی (040) صورت گرفته است. بنابراین انتظار می‌رود لایه‌ها تک بلور باشند. قله‌های کوچک مربوط به Ag ناشی از الکترودهای نقره بوده و در ترکیب لایه اصلی وارد نشده‌اند.

تکلیس شد. مطالعه ساختار بلوری نمونه توسط دستگاه پراش پرتو ایکس با طول موج 1.5469 \AA از چشمه $\text{CuK}\alpha$ مدل (Philips EXPERT MPD) انجام شد. تحلیل داده‌های XRD توسط نرم‌افزار Full-Prof انجام شد. از نمونه پودری قرصی به عنوان هدف لایه‌نشانی در PLD به ضخامت 2 mm و قطر 2 cm تحت فشار 500 kN/m^2 تهیه و به مدت 15 ساعت در دمای 800°C پخت شد. لایه‌های نازک LCFN به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) بر روی زیرلایه‌های STO (100)، در فشارهای اکسیژن 100 ، 200 ، 300 و 400 mTorr لایه‌نشانی شدند. ابتدا محفظه تا فشار 10^{-5} Torr تخلیه و سپس گاز اکسیژن (خلوص 99.99%) به محفظه وارد شد. دمای زیرلایه در گستره‌ی دمایی 500°C تا 700°C قرار داده شد. برای لایه‌نشانی از لیزر اگزایمر KrF با طول موج 248 nm ، انرژی 340 mJ در هر تپ، تعداد 3000 پالس با آهنگ تکرار 20 Hz استفاده شد. زاویه باریکه لیزر با سطح هدف 45° ، فاصله هدف تا زیرلایه 7 cm بود. در هر مرحله، پس از اتمام لایه‌نشانی، لایه‌ها درون محفظه باقی ماند تا پس از 5 ساعت خنک شده و به دمای اتاق برسد. برای برقراری اتصال مناسب الکتریکی در دو طرف نمونه دو الکتروود نقره لایه‌نشانی شد. توپوگرافی و زبری سطح لایه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل BRUKER



شکل ۱. نمودار XRD ماده هدف و لایه‌های نازک LCFN در فشارهای (a) 100 و (b) 200 mTorr



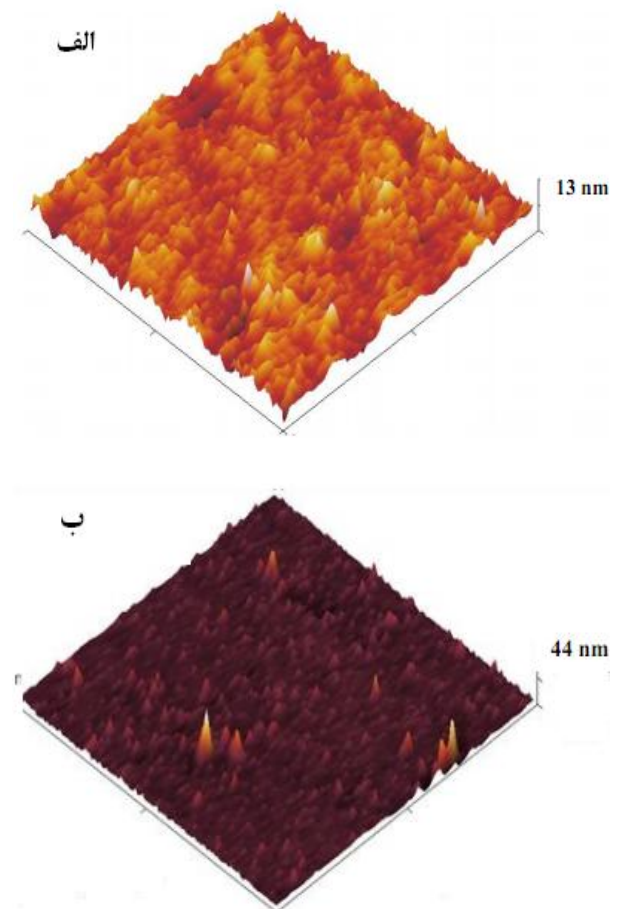
شکل ۲. تصاویر AFM لایه‌های LCFN روی زیرلایه STO در فشارهای مختلف اکسیژن ((الف): ۱۰۰، (ب): ۲۰۰، (ج): ۳۰۰ و (د): ۴۰۰ mTorr). ابعاد تصاویر $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ است.

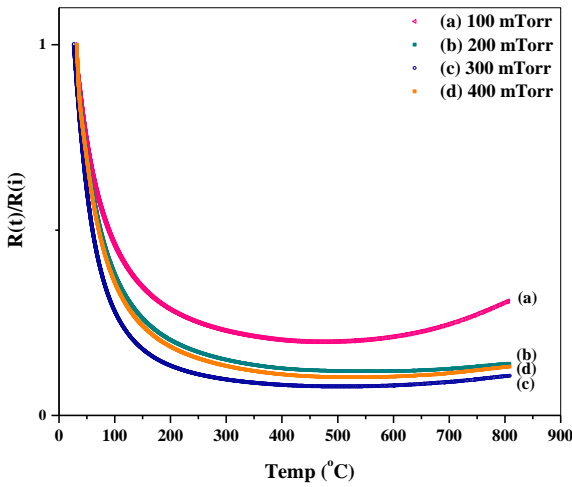
جدول ۱. زبری سطح نمونه‌ها در فشارهای مختلف اکسیژن.

RMS (nm)	فشار اکسیژن (mTorr)
۱٫۲۴	۱۰۰
۲٫۶۴	۲۰۰
۲٫۷۲	۳۰۰
۲٫۸۷	۴۰۰

یکی از مهمترین خواص کاتد پیل سوختی اکسید جامد، افزایش رسانندگی الکتریکی با افزایش دماست. بدین منظور، مقاومت الکتریکی لایه‌ها به روش چهار میله‌ای از دمای اتاق تا دمای 800°C اندازه‌گیری شد. در شکل (۳) مشاهده می‌شود که با افزایش دما، مقاومت ماده هدف کاهش چشمگیری یافته است. در دماهای پایین مقاومت زیاد است که به صورت نمایی با دما کاهش می‌یابد. این اندازه‌گیری در دو مرحله گرم و سرد شدن

به منظور بررسی اثر فشار اکسیژن بر مورفولوژی سطحی نمونه‌ها، از تصویربرداری میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. شکل (۲ الف-د) تصاویر AFM نمونه‌های لایه‌نشانی شده به ترتیب در فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ mTorr را روی زیرلایه STO نشان می‌دهد. همانطور که می‌توان مشاهده کرد سطح لایه‌ها از جزایر بهم پیوسته‌ی نسبتاً هموار تشکیل شده است. با افزایش فشار اکسیژن تغییرات جزئی در ابعاد و ارتفاع دانه‌ها حاصل می‌شود. مطابق جدول (۱) زبری سطح (RMS) لایه‌ها در فشارهای مختلف، تغییر قابل توجهی نشان نمی‌دهد. در رشد لایه‌ها دانه‌های دوکی شکل مشخص است که در دیگر لایه‌های نازک اکسیدهای پروسکایتی بر پایه La ، نیز گزارش شده است [۱۵ و ۱۶].



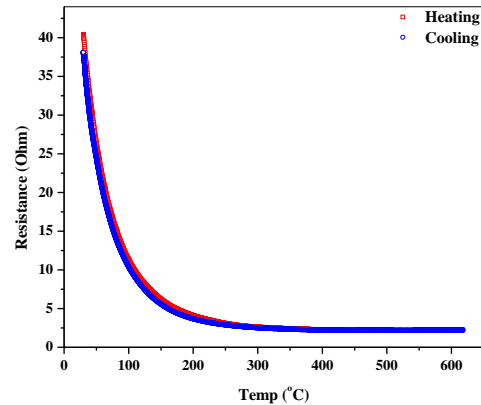


شکل ۴. وابستگی دمایی مقاومت الکتریکی بهنجار شده لایه‌ها در فشارهای مختلف اکسیژن.

که E_a انرژی فعالسازی برای رسانش الکتریکی، k ثابت بولتزمن و A عامل پیش‌نمایی است. همچنین از شیب خطی نمودار $\ln(\sigma T)$ بر حسب $1/T$ می‌توان انرژی اکتیواسیون لایه‌ها را بدست آورد. جهش پلارون‌های کوچک نوع p (حفره‌های الکترونی) ساز و کار اساسی رسانندگی الکتریکی در اکسیدهای پروسکایتی می‌باشد. پلارون‌ها برای جهش از جایگاه‌های خود به انرژی فعالسازی نیاز دارند که این انرژی می‌تواند به صورت گرما به نمونه وارد شده و باعث رسانش الکتریکی نمونه شود و آن را افزایش دهد. مقدار انرژی اکتیواسیون به دست آمده برای نمونه‌ی هدف 0.2 eV و برای لایه‌هایی که در فشار 100 ، 200 ، 300 و 400 mTorr ایجاد شده‌اند، به ترتیب 0.11 ، 0.13 ، 0.14 و 0.14 eV می‌باشد که در توافق خوبی با مقادیر تجربی نیز است [۱۸]. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش فشار اکسیژن حین لایه‌نشانی، انرژی فعالسازی پلارون‌ها افزایش یافته است. با افزایش فشار، اکسیژن بیشتری وارد ساختار لایه شده و باعث اضافه شدن مقدار بیشتری رسانندگی یونی به رسانندگی کل می‌شود در نتیجه جهش پلارون‌ها به عنوان ساز و کار غالب در این بازه دمایی، به انرژی بیشتری برای فعالسازی پلارون‌ها و جهش آنها نیاز دارد.

به منظور بدست آوردن ضریب تبادل سطحی از روش واهلش رسانندگی الکتریکی (ECR) استفاده شد. در ابتدا لوله کوارتز

انجام شده است که پس از پنجمین سیکل حرارتی دو نمودار کاملاً بر هم منطبق شده‌اند. این موضوع نشان‌دهنده‌ی پایداری حرارتی LCFN به عنوان ماده کاتد است. این نتایج در توافق با مدل جهش پلارون‌های کوچک به عنوان مکانیسم غالب در رسانندگی الکتریکی هستند [۱۷].



شکل ۳. مقاومت الکتریکی LCFN بر حسب دما حین فرآیند گرم شدن و سرد شدن.

شکل (۴) مقایسه‌ای از نمودارهای مقاومت الکتریکی بهنجار شده‌ی لایه‌ها را بر حسب دمای اندازه‌گیری در فشارهای مختلف اکسیژن نشان می‌دهد. در مورد لایه‌های نازک نیز مشاهده می‌شود که مقاومت الکتریکی با افزایش دما رفتار کاهش‌ی نشان می‌دهد. انتظار می‌رود به علت ورود اکسیژن به تهی‌جاها، با افزایش فشار لایه‌نشانی مقاومت الکتریکی لایه‌ها کاهش یابد. روند کاهش‌ی برای نمونه‌های ساخته شده در فشار 100 ، 200 و 300 mTorr به خوبی مشاهده می‌شود. اما در دماهای یکسان، مقاومت لایه‌ی ساخته شده در فشار 400 mTorr بیشتر از لایه‌ی 300 mTorr است، از اینرو، از بررسی خواص الکتریکی لایه‌ها نتیجه می‌شود که در مورد نمونه LCFN فشار 300 mTorr فشار بهینه‌ی ساخت لایه نازک است. معادله آرنیوس برای رسانندگی الکتریکی توسط پلارون‌های کوچک به شکل زیر می‌باشد [۱۸]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

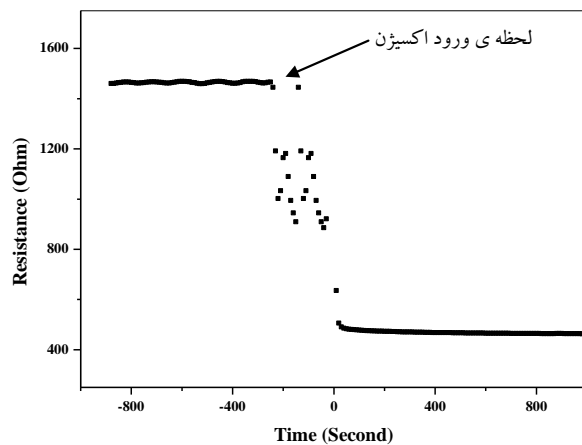
نتیجه گیری

در این پژوهش، اکسید $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ به روش سل-ژل به منظور استفاده در کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی ساخته شد. با تحلیل XRD نمونه، یک ساختار پروسکایتی اورتورومبیک بدست آمد. همچنین لایه‌های نازک این ماده بر روی زیرلایه‌های STO در فشارهای مختلف گاز اکسیژن به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) تهیه شدند. تحلیل پراش XRD لایه‌ها، جهت خاصی از رشد را نشان می‌دهد که در جهت ترجیحی زیرلایه می‌باشد. بررسی توپوگرافی سطحی لایه‌ها توسط تصویربرداری نیروی اتمی، نشان دهنده رشدی هموار با افزایش فشار اکسیژن لایه نشانی بود. همچنین نتایج اندازه گیری مقاومت الکتریکی به روش چهار میله‌ای بر حسب دما نشان دهنده افت شدید مقاومت با افزایش دما بود که با مدل جهش پلارون‌های کوچک همخوانی دارد. انطباق منحنی‌های گرم و سرد شدن نشان از پایداری گرمایی نمونه است که با افزایش دما، رسانندگی لایه‌ها افزایش می‌یابد. مهم‌ترین نتیجه بدست آمده از مقاومت‌سنجی لایه‌ها، یافتن بهینه‌ترین فشار لایه‌نشانی یعنی فشار ۳۰۰ mTorr می‌باشد. ضریب تبادل سطحی لایه نازک تهیه شده در فشار ۳۰۰ mTorr، 1.9×10^{-6} cm/s بدست آمد.

مراجع

1. Yamamoto, O., Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, (2000). 45(15-16) 2423-2435.
2. Minh, N.Q., Solid oxide fuel cells for power generation and hydrogen production. *Journal of the Korean Ceramic Society*, (2010). 47(1) 1-7.
3. S.C. Singhal, K. Kendall, high Temperature solid oxide fuel Cells: Fundamentals, Design and application, Elsevier advanced Technology, UK, (2003).
4. Steele, B.C.H. and A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, (2001). 414(6861) 345-352.
5. Swierczek, K., Physico-chemical properties of $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln: La, Sm; A: Sr, Ba) cathode materials and their performance in electrolyte-supported Intermediate Temperature

از گاز آرگون پر شد و در دمای 620°C با ثابت نگه داشتن دما شار اکسیژن وارد لوله شد. در این دما لایه اکسیژن گریزی دارد که منجر به افزایش مقاومت لایه می‌شود. با وارد کردن شار اکسیژن، اکسیژن اطراف لایه بیشتر شده و وارد ساختار لایه می‌شود و در نتیجه رسانندگی لایه افزایش می‌یابد. شکل (۵) تغییر مقاومت الکتریکی لایه نازک در فشار ۳۰۰ mTorr بر حسب زمان با وارد شدن شار ناگهانی اکسیژن را نشان می‌دهد.



شکل ۵. رسانش الکتریکی لایه نازک تهیه شده در فشار ۳۰۰ mTorr بر حسب زمان در دمای 620°C .

با تعریف ثابت زمانی τ ، می‌توان برای رسانش نوشت [۱۸]:

$$\frac{\sigma(t) - \sigma(i)}{\sigma(f) - \sigma(i)} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

که τ زمان واهلش لایه نازک و $\sigma(t)$ ، $\sigma(i)$ و $\sigma(f)$ به ترتیب رسانش اولیه ($t=0$)، رسانش در طول زمان ($t=t$) و رسانش نهایی ($t=\infty$) می‌باشند. با بدست آمدن ثابت زمانی τ از تطابق منحنی واهلش رسانش بدست آمده بصورت تجربی با معادله‌ی (۲) برای نمونه‌های لایه نازک، ثابت تبادل سطحی k_{chem} از معادله‌ی زیر استخراج می‌شود [۱۷]:

$$k_{\text{chem}} = \frac{1}{\tau} \quad (3)$$

طبق معادله‌های (۲) و (۳) مقدار محاسبه شده برای k_{chem} cm/s 1.9×10^{-6} است که مطابق با مقدار گزارش شده در مقالات است [۱۸].

- Applied Surface Science, 252 (2006) 4553–4557.
16. Ruiz de Larramendi, I., Ortiz, N., Lopez-Anton, R., Ruiz de Larramendi, J.I., Rojo, T., Structure and impedance spectroscopy of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ thin films grown by pulsed laser deposition, Journal of Power Sources, 171 (2007) 747-753.
 17. Pakzad, A., Salamati, H., Kameli, P., Talaei, Z., Preparation and investigation of electrical and electrochemical properties of lanthanum-based cathode for solid oxide fuel cell, international journal of hydrogen energy, 35 (2010) 9398-9400.
 18. Zomorrodian, A., Salamati, H., Lu, Z., Chen, X., Wu, N., Ignatiev, A., Electrical conductivity of epitaxial $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ thin films grown by pulsed laser deposition, international journal of hydrogen energy., 35 (2010) 12443-12448.
 6. J. C. Ruiz de Morales, J. Canales de Vazquez, M. Pena de Martinez, D. Marrero Lopez, P. Nunez, On the simultaneous use of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells, Electrochimica Acta, 52 (2006) 278-284.
 7. Fleig, J., Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance, (2003) 361-382.
 8. J. Santiso, M. Burriel, Deposition and characterization of epitaxial oxide thin films for SOFCs, Solid State Electrochem, 15 (2011) 985-1006.
 9. X. chen, N.J. Wu, A. Ignatiev, J. Eur, Structure and Conducting Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Films, Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999) 819-822.
 10. I. Ruiz de Larramendi, N. Ortiz, R. Lopez-Anton, J.I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo, Structure and impedance spectroscopy of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ thin films grown by pulsed laser deposition, Journal of Power Sources, 171 (2007) 747–753.
 11. Burriel, M., Neidrig, C., Meneskloou, W., Wanger, S.F., “ BSCF epitaxial thin films: Electrical transport and oxygen surface exchange”, Solid State Ionics, 181 (2010) 602-608.
 12. Patil P S, Patil P R and Ennaoui E A (2000) Thin Solid Films 370 38.
 13. Chen, X., N.J. Wu, and A. Ignatiev, Structure and conducting properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ films. Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999) 819-822.
 14. Chen, X., et al., Electrical conductivity relaxation studies of an epitaxial $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin film. Solid State Ionics, 146 (2002) 405-413.
 15. N. Scarisoreanu, F. Craciun, G. Dinescu, P. Verardi, M. Dinescu, Pulsed laser deposition of perovskite relaxor ferroelectric thin films, Solid Oxide Fuel Cell. Journal of Power Sources, (2011). 196(17) 7110-7116.