

Cathode Microstructure Control and Performance Improvement for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Jung Koo Kang, Jinsoo Kim*, and Sung Pil Yoon[†]

Center for Fuel Cell Research, KIST, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyunghee University, Yongin 446-701, Korea

(Received November 12, 2007; Accepted December 18, 2007)

저온 고체산화물 연료전지용 공기극 미세구조 제어 및 성능개선

강중구 · 김진수* · 윤성필[†]

한국과학기술연구원 연료전지연구단

*경희대학교 화학공학과

(2007년 11월 12일 접수; 2007년 12월 18일 승인)

ABSTRACT

In order to fabricate a highly performing cathode for low-temperature type solid oxide fuel cells working at below 700°C, electrode microstructure control and electrode polarization measurement were performed with an electronic conductor, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) and a mixed conductor, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF). For both cathode materials, when $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ (SDC) buffer layer was formed between the cathode and yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte, interfacial reaction products were effectively prevented at the high temperature of cathode sintering and the electrode polarization was also reduced. Moreover, cathode polarization was greatly reduced by applying the SDC sol-gel coating on the cathode pore surface, which can increase triple phase boundary from the electrolyte interface to the electrode surface. For the LSCF cathode with the SDC buffer layer and modified by the SDC sol-gel coating on the cathode pore surface, the cathode resistance was as low as $0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ measured at 700°C in air atmosphere.

Key words : Highly performing cathode, Low-temperature solid oxide fuel cell, Electrode microstructure control, Buffer layer, Sol-gel coating

1. 서 론

연료전지는 양 전극에서 일어나는 전기화학반응에 의해 전력을 생산하는 장치로서 기존의 내연기관에 비해 발전 효율이 높고, 공해를 배출하지 않은 가장 이상적인 발전 기술로 알려져 왔다. 그 중에서도 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 현재 상용 발전 시스템으로 개발이 진행되고 있는 인산 연료전지(PAFC) 및 용융탄산염 연료전지(MCFC)보다 뒤늦게 개발이 시작되었으나, 최근 급속한 세라믹 기술의 발달로 PAFC 및 MCFC에 이어 실용화에 이를 전망이다.¹⁾ 그러나 현재 대용량으로 개발되고 있는 SOFC는 전지 작동 온도가 1000°C 부근으로 고온이기 때문에 분리판(separator) 재료로 가공이 쉽고 값싼 금속 재료를 사용할 수 없으며 또한 전지를 장시간 작동하는 중에 전극 입자들의 소결로 인하여 반응 면적이 감소함으로써 전지 성능이 감소되는

단점을 나타낸다.²⁾ 따라서 전지의 작동 온도를 낮추는 것이 바람직하며 이를 위하여 현재 많은 연구자들이 600°C~800°C에서 작동하는 저온형 SOFC의 개발을 위하여 많은 노력을 기울이고 있다.³⁻⁶⁾ 그러나 전지 작동 온도를 낮추면 성능 감소, 즉 내부 저항(internal resistance, IR)과 전극 분극(electrode polarization, η)의 증가는 필연적으로 수반된다. 특히, 600°C~800°C에서 작동하는 저온형 SOFC의 경우 연료극 분극(anode polarization) 증가보다는 공기극 분극(cathode polarization) 증가가 훨씬 큰 전지 성능 감소를 초래하게 된다. 따라서 이러한 공기극 분극을 낮추려는 노력으로는 혼합 전도체(mixed ionic and electronic conductor), 예를 들어 LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$), LSC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) 또는 SSC ($\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) 등을 사용하여 문제가 되는 공기극 분극을 낮추려는 연구가 시도되고 있다.^{7,8)} 그러나 이러한 대체 공기극 재료들의 경우 구성요소의 접합을 위해 고온으로 소성할 때 기존의 LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) 전극뿐만 아니라 LSCF, LSC 또는 SSC와 같은 대체 공기극 재료와도 공기극/전해질 계면에서 저항 물질인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 또는 SrZrO_3 등이 형성되어 내부 저항을 증가시키고 전극 반응에 대한 활성을 감소시켜 공기극 분

[†]Corresponding author : Sung Pil Yoon

E-mail : spyoon@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5276 Fax : +82-2-958-5199

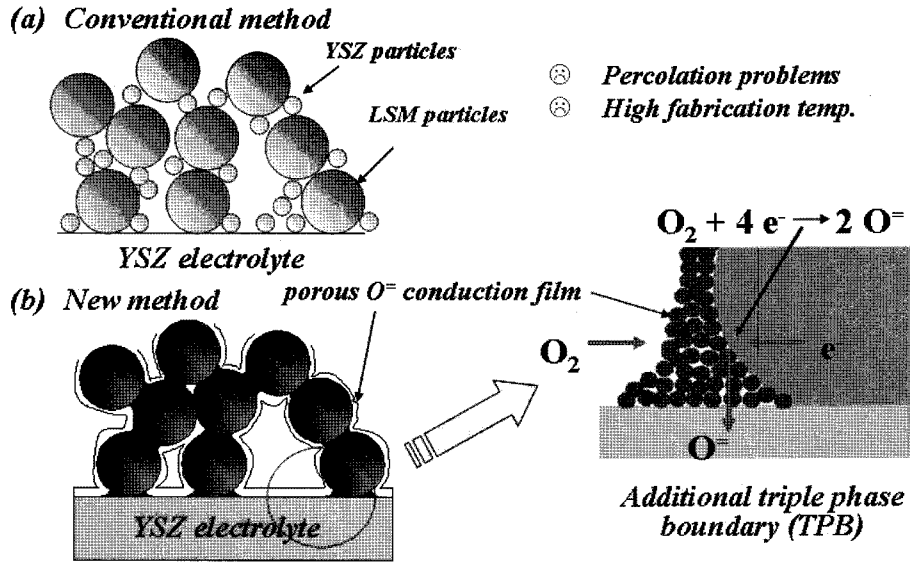


Fig. 1. Electrode microstructure control; (a) conventional method and (b) sol-gel coating method.

극을 증가시키는 것이 문제점으로 지적되고 있다.^{9,10} 본 연구실에서는 Fig. 1에서와 같이 졸-겔 코팅법을 이용하여 다공성 산소이온 전도성 막을 기존의 LSM 전극 표면에 형성시켜 우수한 공기극 성능을 나타내는 새로운 전극 미세구조를 제안¹¹한 바 있으며, 그 전극의 미세구조를 관찰함으로써 전극 성능 향상의 원인과 미세구조 변화에 따른 전극 반응 기구의 변화를 설명하였다.

본 연구에서는 전자전도체인 LSM 전극과 혼합전도체인 LSCF 전극에 대하여 YSZ 전해질 계면에서의 반응생성물을 최소화하기 위한 중간층(buffer layer) 역할로 samarium doped cerium oxide ($Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, SDC) 층을 형성하고 LSM, LSCF 공기극 기공 내에 삼상계면 확장을 위한 SDC 침지 코팅을 실시함으로써 우수한 성능의 공기극을 제조하였으며 그 전극 성능 향상의 원인을 설명하였다.

2. 실험 방법

2.1. SDC 슬의 제조

CeO_2 콜로이드 슬(20% in H_2O , Alfa Aesar)과 Samarium(III) nitrate hexahydrate ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.9%, Aldrich)를 일정량의 증류수에 희석시킨 후 Sm nitrate를 CeO_2 슬에 첨가하여 $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$ 의 SDC 슬을 제조하였다.

2.2. 전해질 및 전극제조

전해질은 8mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ 상용 분말 (TZ-8YZ, Tosoh)을 일축 가압 성형하여 $1400^\circ C$ 에서 2시간 소성함으로써 이론 밀도의 98% 이상인 지름 23mm와 두께 1mm의 디스크 형태로 제조하였다. 이 전해질은 SiC 연마지(#1000)로 연마(polishing)하고 고주파 세척기(ultrasonic cleaner)에

서 이소프로필 알코올로 세척한 후 건조하여 사용하였다. 공기극 재료로는 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM), $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF) 분말을 Praxair사로부터 구입하였으며 이 분말과 증류수 그리고 결합제로 메틸 셀룰로오스 혼합하여 슬러리를 제조하고 YSZ디스크 양면에 tape-casting 법을 이용하여 $30\mu m$ 두께의 공기극 전극을 형성하였다. 전극소결을 위해 $1000^\circ C \sim 1200^\circ C$ 에서 2시간 수행하여 공기극이 전해질 양면에 부착된 대칭 셀(symmetric cell)을 제조하였다. YSZ 전해질과 전극의 계면반응을 줄이기 위하여 SDC 슬을 이용한 침지 코팅(dip-coating)을 통해 $1 \sim 2\mu m$ 두께의 SDC 층을 전해질과 전극 사이 계면에 형성하였고 또 한 Fig. 1과 같은 전극 미세구조를 형성하기 위하여 동일한 방법으로 SDC 졸을 전극 형성 후 코팅하였다. 전극 내 기공에 대한 미세구조 제어의 경우 SDC 슬을 코팅한 후 반복 코팅을 위한 하소 온도는 $700^\circ C$, 2시간으로 고정하였다. 한편 SDC 중간층은 전극 형성 후 전극 접착력을 유지할 수 있는 온도에서 in-situ로 소결하였으며, 전극 기공 내 SDC 코팅막의 경우에는 최종 소결을 실험조건에서 가장 높은 $900^\circ C$ 에서 in-site로 진행하였다.

2.3. 전기 화학 측정

집전체는 백금망(Pt gauze, 52 mesh, 0.1 mm wire, Alfa)을 사용하였다. 집전체는 스프링 방식으로 전극에 밀착되도록 장치를 Fig. 2와 같이 제조하였다 반응 기체는 산소와 질소를 혼합하여 산소 분압이 0.01~1인 범위에서 흘러주었으며 전체 유속은 전지 온도가 변하지 않을 정도인 500 sccm으로 단전지의 양면에 각각 공급하였다.

모든 전극은 각 측정 온도에서 임피던스 곡선이 평형 상태에 도달되었을 때 $600^\circ C \sim 800^\circ C$ 로 온도를 변화시키면서 측정하였다. 교류 임피던스는 Solartron 1260(frequen-

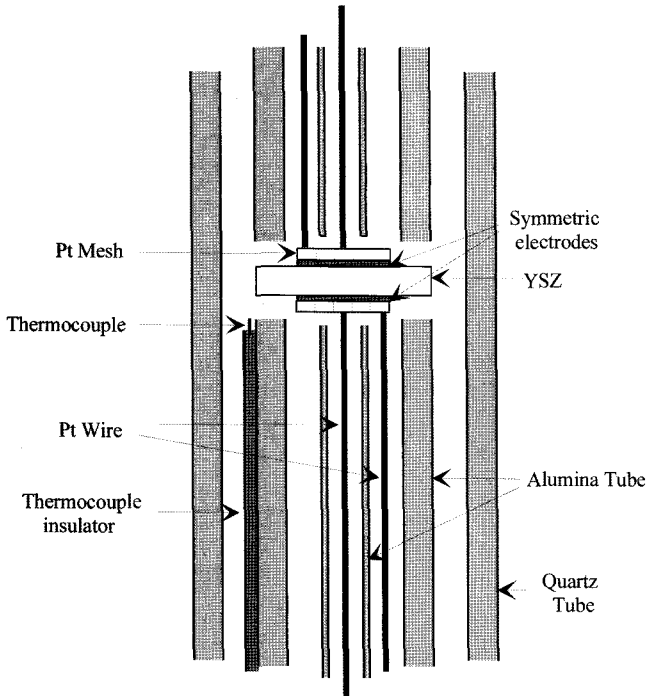


Fig. 2. Configuration of a symmetric cell.

cy analyzer)와 1287(electrochemical interface) 장치를 사용하여 10^{-2} Hz에서 10^6 Hz 범위에서 측정을 실시하였고 비선형 응답을 피하기 위하여 AC 진폭은 10 mV로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전해질/전극 사이 SDC 중간층 형성의 영향

전극을 집합하고 1000°C ~ 1200°C 로 열처리 한 후 전극과 전해질 간 접착력 및 계면의 반응생성물 등을 분석하여 적절한 전극 소성온도를 결정하였다. 일반적으로 열팽창율은 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이러한 원인으로서는 산화물의 경우 온도가 증가할수록 손실되는 산소의 양이 증가하는 데서 기인하며 이러한 과정은 결정구조의 전기화학적 불안정을 초래해 원자들 사이의 치환을 일으키게 되므로 열팽창율의 변화가 클수록 전극물질의 안정성이 떨어지게 된다.¹²⁾ LSM 또는 LSCF 공기극 물질 중 Sr, La은 산소이온의 전도도를 증가시키는 물질로 YSZ 전해질과의 접합을 위해 높은 온도에서 소결할 때 전해질/공기극 사이의 계면에서 Sr과 La가 YSZ 전해질로 확산되어 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 SrZrO_3 를 형성하게 되며 이러한 계면 생성물들은 산소 이온의 전도도가 크게 낮은 물질로 전극의 분극을 증가시키는 물질로 알려져 있다.^{12,13)}

일반적으로 LSM의 경우 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 작동온도에서는 주로 전자 전도도만을 가진 공기극 재료로 1200°C 이상의 온도에서 YSZ 전해질과 소성할 때 산소 이온 전

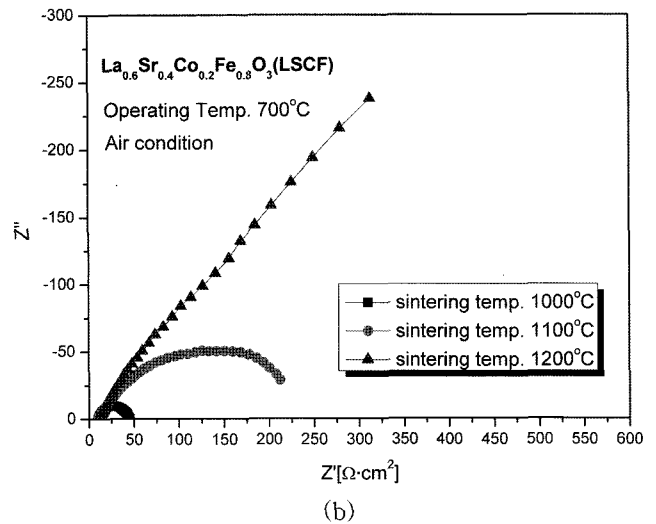
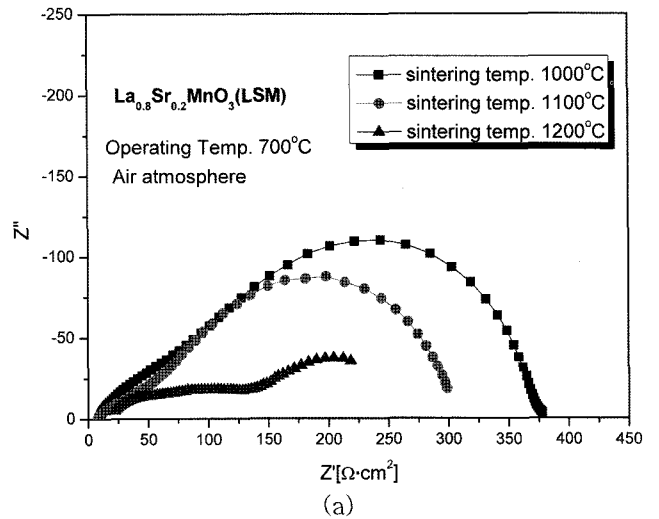


Fig. 3. Effect of cathode sintering temperature on Impedance spectra of the symmetric cells measured at 700°C in air atmosphere; (a) LSM cathode and (b) LSCF cathode.

도도 및 전자 전도도가 크게 낮은 물질인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 또는 SrZrO_3 이 형성되는 것으로 알려져 있으며¹¹⁾ 반면에 철과 코발트를 포함하고 열팽창 계수가 큰 혼합전도체인 LSCF의 경우 LSM 전극보다 훨씬 낮은 소성온도에서도 이와 같은 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 또는 SrZrO_3 와 같은 계면 생성물들을 형성한다.¹³⁾ 이러한 반응 생성물들은 소성 온도의 증가에 따라 증가되는 양상을 보이며 가장 적은 양의 계면 생성물을 형성하고 전극의 접착력을 유지할 수 있는 온도에서 전극 소성실험을 진행하였다. Fig. 3에 LSM과 LSCF 전극 소성온도에 따른 전극분극의 변화를 나타내었다. LSM의 경우 (Fig. 3(a)) 소성온도를 증가함에 따라 전해질과의 접착력이 증가하여 전극분극이 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면 LSCF는 페로브스카이트 구조를 갖는 혼합 전도체로 전자전도성만을 가져 삼상계면(triple

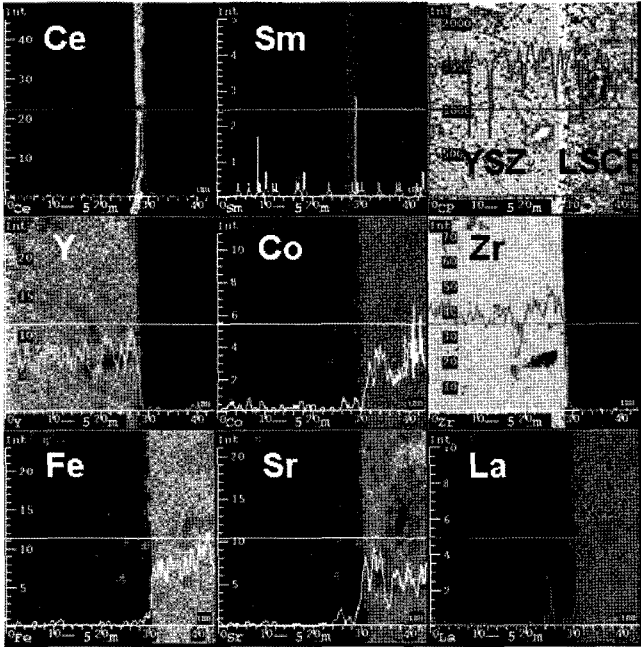


Fig. 4. Concentration profile of each component of a symmetric cell (sintering at 1100°C) with ceria buffer layer by electron probe microscope analysis.

phase boundary) 만을 전기화학반응자리로 갖는 LSM에 비해 전극 전체 면적을 반응자리로 활용할 수 있기 때문에 낮은 작동온도에서도 전극분극을 줄일 수 있는 물질¹⁴⁾로 알려져 있으나 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 전극 소성온도가 증가할수록 LSM 전극과는 달리 오히려 전극 분극이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급하였듯이 YSZ 전해질과 LSCF 전극 계면에 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 그리고 SrZrO_3 와 같은 산소이온 전도성이 없는 저항 물질들이 생성되었기 때문이다.

이와 같은 계면 반응생성물을 억제하고자 박막 형태의 SDC 층을 전극과 전해질의 계면에 솔-젤 코팅을 통해 형성하였다. Fig. 4는 SDC 층을 YSZ 전해질 표면에 형성한 후 LSCF 전극을 형성한 시편 과단면에 대하여 전자탐침 분석(electron probe microscope analysis)을 실시한 결과이다. YSZ 전해질 위에 SDC 층을 형성한 결과 전극과 전해질 성분의 상호확산을 현저하게 줄일 수 있었으며, 특히 LSCF 전극 성분들 중 La와 Sr 성분이 1100°C 이상의 소성온도에서도 YSZ 전해질 쪽으로 거의 확산되지 않았음을 볼 수 있다. 이러한 계면 반응생성물의 억제는 Fig. 5의 대칭전지에 대한 분극 실험을 통하여도 공기극 성능

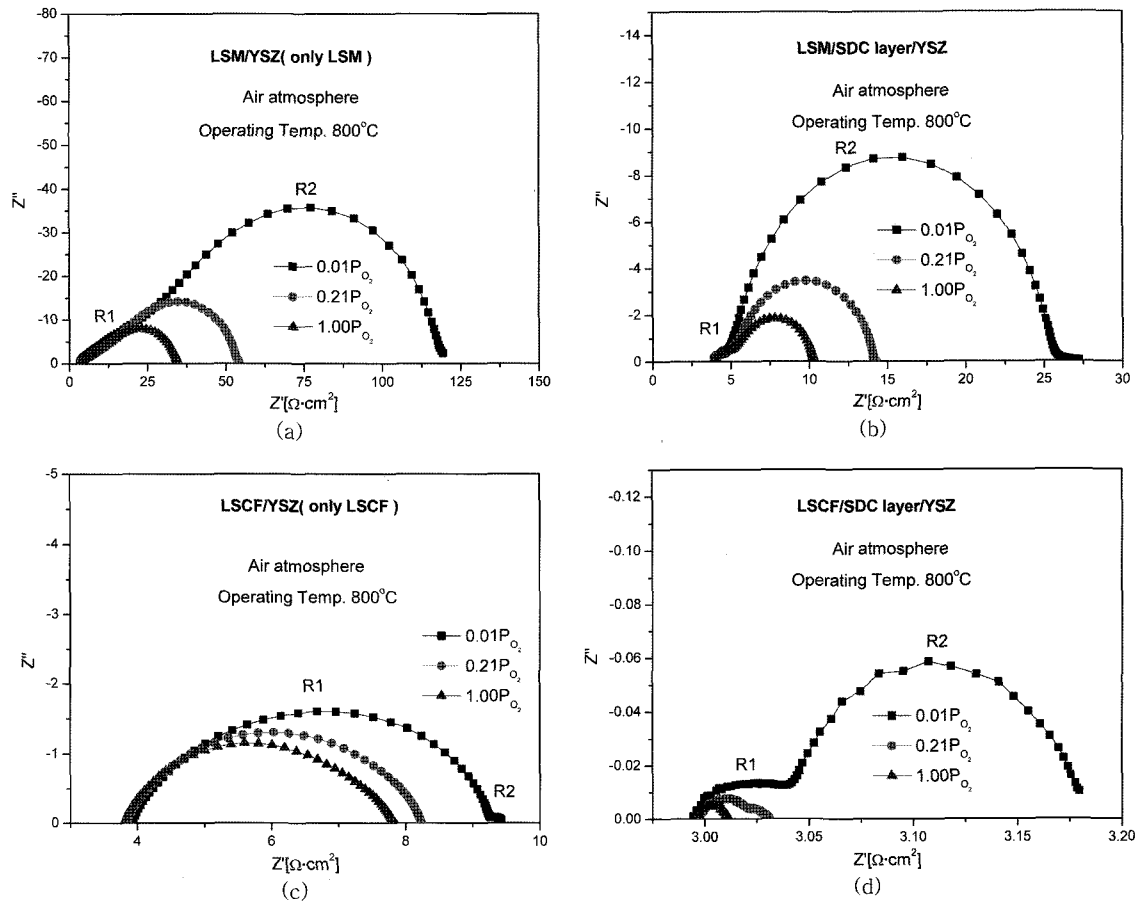


Fig. 5. Impedance spectra changes due to SDC buffer layer between YSZ electrolyte and cathode; (a) LSM/YSZ electrolyte, (b) LSM/SDC layer/YSZ electrolyte, (c) LSCF/YSZ electrolyte, and (d) LSCF/SDC layer/YSZ electrolyte.

개선에 크게 기여했음을 알 수 있다. 저항의 성분에 따라 활성저항(R1)과 농도 저항(R2)으로 나누어지며 이들은 서로 영향을 주어 확대 혹은 축소시킨다. 산소의 분압이 증가함에 따라 R2에 해당하는 농도 저항의 값이 작아져 산소 분압이 1에 가까워 질수록 R1과 더 많은 부분이 겹쳐지는 것을 확인할 수 있으며 또한 LSM 전극과 LSCF 전극 모두 YSZ 전해질과의 사이에 SDC 코팅층을 형성하였을 때 활성저항(R1)이 크게 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 전극 분극의 감소는 계면 반응생성물을 효과적으로 억제할 수 있기 때문뿐만 아니라 SDC/LSM 또는 SDC/LSCF 계면에서의 표면교환반응(surface exchange reaction)이 YSZ/LSM 또는 YSZ/LSCF 계면보다 훨씬 빠르기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 전극 기공 내 SDC 코팅막 형성에 따른 영향

연료전지에서는 전극의 분극을 감소시켜 성능을 증가시키는 방법으로는 전극/전해질/가스가 만나는 삼상계면을 증가시키는 것이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 이렇게 전극의 구조를 조절함으로써 전극 성능을 증가시키는 방법으로는 미세한 전극 분말을 잘 분산시킴으로써 전극/전해질 계면에 충전 밀도를 최대화 하는 2차원적인 방법과 전극 반응이 삼상계면뿐만 아니라 전해질로부터 떨어진 전극 쪽에서도 일어나도록 하는 3차원적인 방법을 들 수 있다. 이러한 3차원적인 방법의 경우 성능 향상을 위해서는 이온 전도도와 전자 전도도를 함께 가지는 LSCF와 같은 혼합전도체에서 가능하다. 또는 이온 전도를 갖는 물질과 전자 전도를 갖는 물질을 일정량 혼합하여 생성된 복합체의 경우에도 가능하나 이 경우 어느 한 성분의 양이 많아짐에 따라 다른 성분이 불연속적으로 존재하게 되어 저항이 증가하는 경우를 나타낸다 (Fig. 1(a)).

본 연구에서는 SDC솔 (입자크기 50 nm 이하)을 공기극에 침지 코팅함으로써 전극의 기공 내 표면에 SDC 막을 형성하여 Fig. 1(b)와 같이 삼상계면을 확장하며 이러한 구조는 전자 전도 경로와 이온전도 경로가 서로 독립적으로 존재함으로써 삼상계면을 넓히는 최대의 효과를 얻을 수 있다.¹¹⁾ 미세기공을 통한 삼상계면의 형성은 공기극 물질의 연속적인 전자 전도 경로를 유지하고 기공에 형성된 SDC 막을 통해 산소 이온의 전도 경로를 확장하는 방법으로 3차원적 구조를 형성하게 된다. 이 경우 LSM은 전자 전도성만을 가지는 물질이기 때문에 Fig. 1 (b)와 같은 전극 미세구조로 전극 분극을 크게 줄일 수 있다.¹¹⁾ 그러나 LSCF는 전자 전도뿐만 아니라 이온 전도도 함께 가지는 혼합 전도체로서 Fig. 1(b)와 같은 전극 미세구조는 오히려 전극 분극을 증가시킬 수 있다. 예를 들어 Fig. 6에서처럼 LSCF와 같은 혼합 전도체의 경우 전기화학반응이 삼상계면에서 일어나는 path I과 혼합전도에 의해 전극 표면에서 일어나는 path II로 구분될 경우, 만약 표면

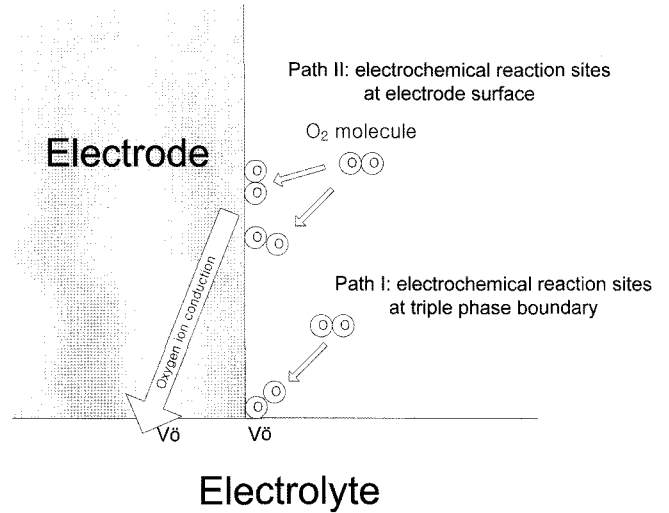


Fig. 6. Schematic illustration of oxygen reduction sites at an electrode/electrolyte interface of a mixed conductor.

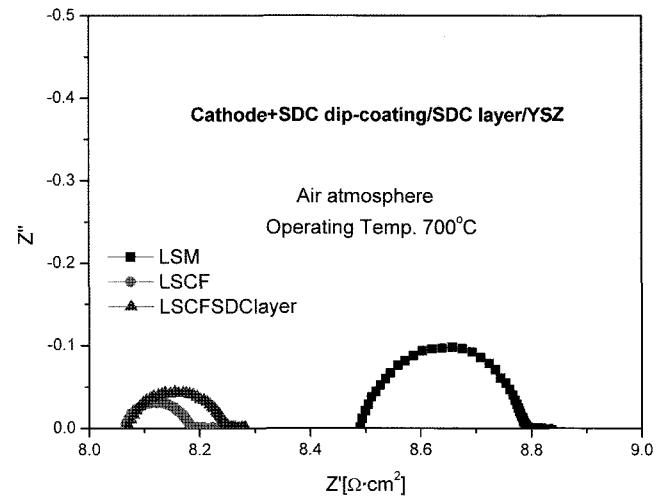


Fig. 7. Impedance spectra of symmetric cells modified by SDC sol-gel coating measured at 700°C in air atmosphere.

교환반응은 매우 빠르고 전해질까지의 산소이온 전도 과정이 율속(rate determining step) 이라면 산소이온 전도도가 큰 다공성 코팅막을 Fig. 1(b)와 같이 형성하면 전극 분극 감소를 실현할 수 있을 것이다. 반면, 산소이온 전달 과정이 매우 빠르고 표면교환반응이 율속인 경우에는 Fig. 1(b)와 같은 미세구조는 전극 분극 감소에 별 영향을 미치지 못하거나 오히려 전극 분극을 증가시킬 수 있게 된다. 본 연구에서는 LSCF 전극에 SDC 솔을 침지코팅하여 Fig. 1(b)와 같은 미세구조를 형성하였으며 전극 분극 변화를 관찰하기 위하여 임피던스 분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. LSM과 LSCF 두 공기극에 SDC 솔-젤 코팅을 실시하여 Fig. 1(b)와 같은 미세구조를 형성한 후 전극 분극 변화를 관찰한 결과 LSM 전극은 290~0.95 Ωcm², LSCF는 35.3~12.1 Ωcm²로 변화하였다.

LSM 전극이 미세구조 변화 실험에서 훨씬 큰 분극 감소를 확인하였으며 이러한 변화의 원인은 혼합전도를 나타내는 LSCF에 비해 전자 전도만을 가지는 LSM에서 전극 기공 내 표면에 형성된 SDC 막에 의한 산소이온 전도 경로의 확장이 가능하였기 때문이며 또한 LSM 전극의 경우 삼상계면이 주된 전기화학반응자리임을 확인할 수 있었다. Fig. 7 내에 LSCF 전극에 SDC 코팅을 통하여 Fig. 1(b)와 같은 미세구조를 형성한 경우와 그렇지 않은 경우의 임피던스 분석 결과도 함께 도시하였다. 이 경우에도 LSCF 전극 내에 SDC 코팅막을 형성한 경우 전극 분극이 절반 정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 LSCF 전극의 경우에도 공기극 반응에서 표면교환반응보다는 산소이온 전달 과정이 유효하거나 혹은 산소이온 전달 과정이 유효하지 아닌 경우에는 LSCF 전극 표면에서의 표면교환반응보다는 LSCF/SDC 주변의 표면교환반응이 빠른 반응으로 판단된다. 궁극적으로 LSM 및 LSCF 전극 모두 전극과 전해질 사이에 SDC 중간층을 형성하고 다시 전극 내에 SDC 코팅막을 형성하여 Fig. 1 (b)와 같은 전극 미세구조를 갖도록 하는 경우 전극 분극을 크게 감소시킬 수 있었다. Fig. 7에서와 같이 YSZ 전해질 위에 SDC 층을 형성한 후 LSCF 전극을 성형하고 다시 LSCF 전극 내에 SDC 코팅막을 형성한 경우, 700°C 공기분위기 하에서 $0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도의 최소 전극 분극을 나타내었다.

4. 결 론

LSM과 LSCF 전극을 각각 1200°C와 1100°C 이상에서 소성할 경우 계면에 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 SrZrO_3 와 같은 계면 저항생성물을 형성하였으며, 전극과 YSZ 전해질 사이에 SDC 중간층(buffer layer)을 형성한 경우에는 높은 소성 온도 하에서도 계면 반응생성물을 효과적으로 억제할 수 있었다.

LSM 전극의 미세구조에 대한 전극 분극 변화를 관찰한 결과 600~800°C에서 주된 전기화학반응자리는 삼상계면으로 산소이온 전달이 유효하였으며, LSCF 전극의 경우에는 표면교환반응보다는 산소이온 전달 과정이 유효하거나 혹은 산소이온 전달 과정이 유효하지 아닌 경우에는 LSCF 전극 표면에서의 표면교환반응보다는 LSCF/SDC 주변의 표면교환반응이 빠른 반응이었다.

YSZ 전해질 위에 SDC 층을 형성한 후 LSCF 전극을 성형하고 다시 LSCF 전극 내에 SDC 코팅막을 형성한 경우, 700°C 공기분위기 하에서 $0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도의 최소 전극 분극을 나타내었다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of

2. Ceramic Fuel Cells," pp. 1-3, Elsevier, Amsterdam, 1995.
2. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou, and K. Hirano, "The $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ YSZ Composite As an SOFC Air Electrode," *Denki Kagaku*, **58** 520-27 (1990).
3. K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, "Synthesis and Electrical Properties of Dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 357-62 (1998).
4. C. Milliken, S. Guruswamy, and A. Khandkar, "Evaluation of Ceria Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells Electric Power Generation," *J. Electrochem. Soc.*, **146** 872-82 (1999).
5. T. Tsai and S. A. Barnett, "Bias Sputter Deposition of Dense Yttria-Stabilized Zirconia Films on Porous Substrates," *J. Electrochem. Soc.*, **142** 3084-87 (1995).
6. S. de Souza, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, "Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low-Temperature," *Solid State Ionics*, **98** 57-61 (1997).
7. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson, and W. J. Weber, "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$ (M = Sr, Ba, Ca)," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 2722-29 (1996).
8. Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O. Yamamoto, "Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **134** 2656-61 (1987).
9. L. Kindermann, D. Das, H. Nickel, and K. Hilpert, "Chemical Compatibility of the LaFeO_3 Base Perovskites ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ (z=1, 0.9; M=Cr, Mn, Co, Ni) with Yttria Stabilized Zirconia," *Solid State Ionics*, **89** 215-20 (1996).
10. J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, "Chemical Reactivity and Interdiffusion of (La, Sr)MnO₃ and (Zr, Y)O₂, Solid Oxide Fuel Cell Cathode and Electrolyte Materials," *Solid State Ionics*, **52** 303-12 (1992).
11. S. P. Yoon, S. H. Hyun, S. G. Kim, S. W. Nam, and S. A. Hong, "Development of YSZ/ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **36** [9] 982-90 (1999).
12. H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. stöver, and A. Ahmad-Khanlou, "Correlation between Thermal Expansion and Oxide Ion Transport in Mixed Conducting Perovskite-type Oxides for SOFC Cathodes," *Solid State Ionics* **138** 79-90 (2000).
13. H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, " $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the Electrode in Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **117** 277-81 (1999).
14. C. C. Chen, M. M. Nasrallah, and H. U. Anderson, "Impedance Response of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Based Electrochemical-Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142** [2] 491-96 (1995).