

평판형 고체산화물 연료전지 구성층의 봉착을 위한 유리 및 결정화 유리질 봉착재의 제조에 관한 연구

이 경 호

순천향대학교 재료공학과
(1997년 12월 30일 접수)

A Study on Glasses and Glass-Ceramics as Sealing Materials for Flat-Plate Solid Oxide Fuel Cell Components

Kyung-Ho Lee

Dept. of Materials Eng., Soonchunhyang Univ.
(Received December 30, 1997)

요 약

ZnO-BaO-SiO₂-Al₂O₃계 유리 및 결정화 유리 시편들을 제조하여 평판형 고체산화물 연료전지 봉착재료의 이용 가능성을 조사하였다. 구성층과 일치되는 열팽창 계수 및 화학적 안정성을 봉착재료의 적용에 있어 판단 기준으로 정하였다. 실험된 다양한 조성의 유리 및 결정화 유리 시편들 중, 7.79ZnO-58.52BaO-28.69SiO₂-5Al₂O₃ (ZBS3-A5) 결정화 유리의 측정된 열팽창 계수값은 $11.02 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로써 YSZ 및 LSC의 평균 열팽창 계수 값과의 차이가 $0.07 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 매우 작아 봉착시 열응력 발생의 최소화를 기대할 수 있었다. 이런 ZBS3-A5 결정화 유리와 YSZ 및 LSC와의 melt joining 법을 이용한 접합시 열응력에 의한 균열의 발생은 보이지 않았다. 접합된 시편들의 반응성 실험에서 ZBS3-A5+YSZ 접합 couple의 경우 1000°C 및 1100°C에서 100시간 반응 후 결정화 유리 방향으로 약 10 μm의 Ba₂Zr₂Si₃O₁₂ 반응층이 형성되었고 반응온도 및 시간 증가에 따라 반응층 두께의 증가는 보이지 않았다. 이러한 반응층 형성의 주된 요인은 접합시 Zr의 유리로의 용해에 의한 것으로 판단되었다. ZBS3-A5+LSC 접합 couple의 경우는 ZnCr₂O₄의 discrete한 입자가 결정화 유리 부위에 형성되었고 역시 시간의 증가에 따라 이러한 입자의 성장은 없었다. 특히 ZBS3-A5 구성 성분인 Ba, Zn, Si, 그리고 Al의 YSZ 및 LSC로의 확산은 없어 봉착 후에 YSZ 및 LSC의 전기적 특성에 악영향을 미치지 않으리라 판단되었다.

ABSTRACT

Glasses and glass-ceramics in the ZnO-BaO-SiO₂-Al₂O₃ system were fabricated and their compatibility as sealing materials for flat-plate solid oxide fuel cells (SOFC) was investigated. Matching of thermal expansion and the chemical stability to the SOFC components were the key evaluation criteria of the tested materials. Among the investigated glasses and glass-ceramics, 7.79ZnO-58.52BaO-28.69SiO₂-5Al₂O₃ (ZBS3-A5) glass-ceramic showed the CTE value of $11.02 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ up to 1000°C, and the CTE difference between the ZBS3-A5 and the calculated average CTE value of YSZ and LSC was only $0.07 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. This result indicates that when the ZBS3-A5 glass-ceramic is applied between the YSZ and LSC, the thermal stress due to CTE mismatch will be trivial. Actually when the glass-ceramic was sealed with both YSZ and LSC by using a melt joining method, there was no crack formation along the interface. In case of the ZBS3-A5 glass-ceramic+YSZ joined couple, Ba₂Zr₂Si₃O₁₂ whisker-like crystal layer about 10 μm thick was formed from the interface to the glass-ceramic. The thickness of the reaction layer was stable with increasing reaction temperature and time. It is believed that the formation of reaction layer primarily resulted from the dissolution of Zr during joining. In case of the ZBS3-A5+LSC joined couple, after reaction at 1000°C for 100 hours, discrete ZnCr₂O₄ particles were formed at the glass-ceramic and also growth of the particle with reaction time was not observed. In both cases, the constituents of ZBS3-A5 glass-ceramic, i.e., Zn, Ba, Si and Al did not diffuse through either YSZ or LSC. Therefore after joining and operation at 1000°C, ZBS3-A5 glass-ceramic sealant seems not to affect the electrical properties of YSZ and LSC, and SOFC performance.

Key words : Glass-ceramic, Sealing material, SOFC, Coefficient of thermal expansion, Chemical stability

1. 서 론

평판형 고체산화물 연료전지(flat-plate solid oxide fuel cell)는 타 형태의 SOFC에 비해 전력 발전에 있어 높은 효율성과 전력 밀도를 얻을 수 있다는 장점으로 최근 이 형태에 대한 관심이 급격한 증가 추세에 있고 그 결과 평판형 SOFC의 디자인 형태, 전지를 구성하는 각 구성층들의 제조 방법 및 단위 전지의 평가에 대한 많은 연구가 진행되었다.^{1,5)} 그러나 아직도 고성능의 연료전지를 얻기 위해서 해결 되어 할 기술적인 문제가 많이 있는데, 이러한 문제들 중 하나는 바로 구성층사이를 접합하는데 필요한 봉착재(sealant)의 개발이다. 봉착재의 사용은 연료 및 산소가스의 누출을 방지하고, 전지의 구조적 일체성(structural integrity)을 부여하는데 주목적 이 있다. 또한 봉착재의 적용은 SOFC의 제조에서 각 구성층을 동시에 소결할 필요가 없어 동시소결에 의한 접합시 각 구성층간의 소결수축을 일치하게 하여야 하는 제조상의 어려움을 배제할 수 있다.

평판형 SOFC에 사용되는 봉착재가 갖추어야 할 조건은 (1) 봉착하는 동안이나 전지의 가동중 발생하는 열응력을 최소화하기 위해 전지의 구성층들과의 일치되는 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion; CTE), (2) 구성층과의 우수한 접합성에 따른 기밀성(gas-tightness)의 유지, 그리고 (3) 봉착하는 구성층과의 우수한 화학적 안정성 등 요구 조건이 매우 까다롭다. 연료전지의 관심이 높아지면서 SOFC에 대한 국제적 규모의 학술회의가 1989년부터 1997년까지 이어져 오면서 수많은 SOFC의 연구 논문이 발표되었는데 그 중 봉착재에 대한 연구 논문은 몇 편에 불과하다는 사실은 봉착재의 요구 조건이 매우 까다로워 성공적인 개발이 어렵다는 점과 일단 성공적인 개발이 되었어도 봉착재의 개발이 평판형 SOFC의 성공적 개발에 있어 핵심적인 요소이기 때문에 때문에 성분 노출을 꺼리는 것을 시사한다. 예를 들어 Horita 등의 연구는 SOFC 봉착용으로 Pyrex를 이용 피접합체인 안정화 지르코니아 및 란타늄 크로마이트와의 반응성을 조사하였는데 Pyrex 유리의 경우는 CTE가 안정화 지르코니아나 란타늄 크로마이트에 비해 매우 작아 SOFC의 냉각시 큰 CTE 차이에서 오는 열응력에 대한 고려가 없었다.⁶⁾ Yamamoto 등은 봉착재로 Mica 계 결정화 유리를 이용하여 전해질 및 연결재사이의 봉착을 시도하였는데, 봉착재와 전해질 및 연결재사이의 화학적 안정성은 단지 봉착 직후에 대한 고찰에 그치고 있다.⁷⁾ 또한 몇몇의 보고에서는 단지 봉착재로 성분의 보고 없이 유리 또는 결정화 유리를 사용하였다는 내용에만 그치고 있다.^{8,9)}

그러나 이러한 연구들에서 하나의 공통점은 바로 봉착재로의 선택을 유리 및 결정화 유리로 하였다는 것이

다. 이러한 이유는 유리 및 결정화 유리가 비교적 CTE의 조절이나 접합이 용이한 것에 따른 것이라 생각된다. 본 연구자는 봉착재의 선택에 있어 가장 중요시되는 것은 봉착재와 SOFC 구성층 재료간의 CTE의 일치성이라 판단되는데 그것은 CTE의 불일치에서 오는 열응력이 연료전지의 즉각적인 파괴를 가져올 수 있기 때문이다. 이와 같은 관점에서 볼 때 유리는 일반 세라믹재료와 달리 큰 폭의 조성 변화가 가능하기 때문에 그에 따른 CTE의 조절이 용이하고 결정화 유리 또한 열처리를 거쳐 유리에서 결정상을 석출시킨 일종의 복합재료로서 결정화 유리의 열팽창 특성은 기본 유리 조성의 선택 및 열처리 조건에 따른 석출되는 결정상의 종류 및 분율에 따라 역시 다양한 CTE값을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 평판형 SOFC의 성공적인 개발을 위해 필수적으로 개발되어야 할 봉착재의 연구를 위해 일차적으로 SOFC 구성재료들과 CTE의 일치성을 갖는 재료를 ZnO-BaO-SiO₂-Al₂O₃계 여러 조성의 유리 및 결정화 유리들을 제조하여 연구하였고 연구된 조성들중 가장 CTE의 일치성을 갖는 재료와 SOFC 구성층간의 화학적 안정성을 알아보아 평판형 SOFC의 봉착용 재료로서의 사용 가능성을 타진해 보았다.

2. 실험방법

2.1. Sealing용 재료의 target 열팽창 계수 결정

Sealing 재료의 CTE값은 봉착하고자 하는 재료들의 열팽창 특성에 의해 결정된다. 현재 가장 일반적인 평판형 SOFC 단위전지의 형태는 sealing 재료가 전해질과 연결재 사이에서만 적용되는 형태이다.^{7,10,11)} 이러한 형태의 단위전지에서 요구되는 봉착재의 CTE는 사용되는 전해질 및 연결재의 CTEs를 고려하면 되는 편리함이 있고 또한 각 구성층들을 하나의 단위전지로 제조하는데 여러 편리함이 있어 현재 독일 및 일본 등에서 주로 사용되고 있다. 전해질로 가장 많이 사용되는 것은 y-ittria stabilized zirconia(YSZ)이며 YSZ를 전해질로 사용하는 경우에 있어 SOFC의 가동온도는 YSZ의 산소 이온 전도의 효과가 큰 1000°C이다. YSZ의 1000°C까지의 CTE값은 약 $10.6\text{--}10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 보고되고 있다.¹²⁾ 연결재로는 doped-LaCrO₃(LSC)가 주로 사용된다. 현재 연결재에 대한 연구는 단위전지 구축을 위한 소결시 열팽창 계수의 차에 의해 발전되는 열응력을 줄이기 위하여 YSZ과 일치되는 열팽창 계수를 갖게 하는 연구가 진행돼 왔고, LaCrO₃에 Sr 및 Ca의 일정량 첨가로 1000°C에서 열팽창 계수값이 거의 YSZ에 근접하는 재료들을 얻을 수 있었다.¹³⁻¹⁵⁾

본 연구를 위해 채택한 전해질은 Tosho사의 TZ-8Y

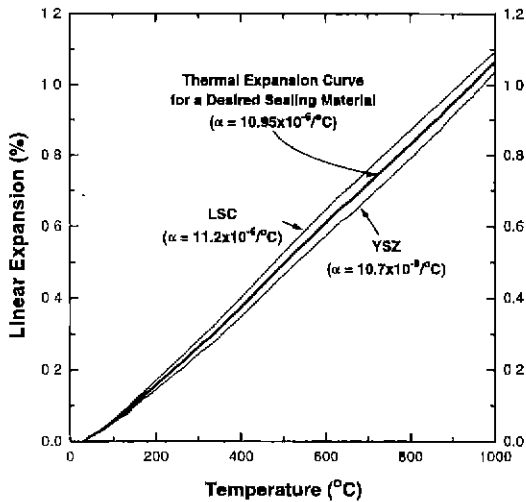


Fig. 1. Thermal expansion curves of YSZ, LSC and a target sealing material.

(이하 YSZ)이었고 본 연구실에서 열팽창 측정 결과 1000°C까지의 열팽창 계수는 $10.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었다. 연결 재료는 공기 중에서 소결성이 좋은 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Cr}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_3$ (이하 LSC)의 조성을 선택하였으며 1000°C까지의 CTE값이 $11.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 보고된 값과 비슷한 결과를 얻었다. Fig. 1에 1000°C까지 측정된 YSZ, LSC 그리고 이들의 평균 열팽창 곡선을 보였다. YSZ과 LSC를 봉착할 봉착재의 CTE는 CTE차이에서 오는 열응력을 최소화하기 위해 이 두 재료의 CTE값들의 중간값을 갖는 것이 안전하다. 따라서 Fig. 1에 보인 YSZ 및 LSC의 평균 열팽창 곡선을 본 실험에서 연구될 봉착재가 갖추어야 할 target 열팽창 곡선으로 정하고 이 target 열팽창 곡선에 가장 근접하는 재료의 개발에 초점을 맞추었다.

2.2. SOFC sealing용 유리 및 결정화 유리 조성의 선택

본 실험은 평판형 SOFC 봉착재로 유리 및 결정화유리를 이용하기 위해 우선 다음의 사항을 고려하였다.

첫째, 유리 및 결정화 유리는 SiO_2 를 기본 유리형성체로 한다. 이는 Larsen 등이 연구한 바와 같이 SiO_2 를 기본 유리형성체로 사용하는 것이 B_2O_3 및 P_2O_5 를 기본으로 하는 것보다 SOFC구성층 및 연료 가스에 대한 화학적인 안정성이 우수하다는 것에 기초를 두었다.¹⁰⁾

둘째, 실리케이트유리들에 알칼리성분은 포함시키지 않는다. 알칼리성분 중 Na 및 K의 첨가는 열팽창 계수를 증가시키는 경향을 가지고 있으나 알칼리의 확산이 비교적 용이하여 구성층과의 반응이 문제가 될 수 있기 때문이다. 기존 연구에 의하면 알칼리 실리케이트 유리를 사용한 경우 알칼리가 연결재인 LaCrO_3 층으로 확산

Table 1. Base and Modified-Compositions in This Study(in wt%)

Base-composition	ZnO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
ZBS1	8.77	54.09	37.14	0
ZBS2	8.58	56.58	34.84	0
ZBS3	8.2	61.6	30.2	0
Modified-composition				
ZBS1-A5	8.332	51.386	35.28	5
ZBS1-A10	7.893	48.681	33.426	10
ZBS1-A14	8.151	53.751	33.098	13
ZBS2-A3	8.323	54.883	33.795	3
ZBS3-A5	8.151	53.751	33.098	5
ZBS4-A10	7.722	50.922	31.356	10
ZBS3-A5	7.79	58.52	28.69	5
ZBS3-A10	7.38	55.44	27.18	10
ZBS3-A15	7.134	53.592	26.274	13

되어 알칼리 크로마이트상이 생성되면서 SOFC 성능을 저하시키는 것으로 알려져 있다.^{16,17)}

위의 고려 사항 및 여러 문헌 조사에서 보고된 유리 및 결정화 유리 조성의 열팽창 계수를 분석한 결과 현재 까지 문헌상 발표된 결정화 유리의 조성으로는 1000°C에서 구성층들과 열팽창 계수가 일치하게 조절이 어렵다는 결론을 갖고 본 실험에서는 ZnO-BaO-SiO₂계를 선택하였다. 유리 및 결정화 유리의 기본 조성들을 Table 1에 실었다. 이들 조성은 ZnO의 함량을 0. mol로 고정 한 상태에서 SiO₂/BaO양을 변화시킨 기본 조성들 ZBS 1, ZBS2 및 ZBS3와 이들 기본 조성에 Al₂O₃를 첨가시킨 조성들이다.

2.3. 유리 및 결정화 유리 시편의 제조

Table 1의 조성을 ZnO(99.9% High Purity Chemicals), BaCO₃(+99% High Purity Chemicals), CaCO₃(+99% High Purity Chemicals), SiO₂(99.9% High Purity Chemicals) Al₂O₃ (99.9% Sumitomo)를 출발원료로 하여 배합하였다. 각각의 조성들의 배합물을 100 g씩 polypropylene병에 넣고 지름이 10 mm인 지르코니아 불과 isopropyl alcohol을 넣고 24시간 회전식 볼밀을 이용하여 습식 혼합하였다. 혼합된 slurry를 건조기에서 150°C에서 3시간 유지시켜 건조시켰다. 얻어진 건조된 분말 70 g을 백금 도가니에 넣고 전기로를 이용 1620°C에서 2시간 용융시킨 후 물에 급랭시켜 1차 유리를 제조하였다. 얻어진 유리의 균질도를 높이기 위해 다시 1620°C에서 1시간 재용융을 시킨 후 예열 처리된 inconel몰드에 용융물을 붓고 750°C로 유지된 로에서 상온으로 서냉하여 잔류응력이 제거된 유리를 제조하였다. 얻어진 유리는 XRD 분석상 결정화가 일어나지 않은 순수 유리 상태이었다.

결정화 유리 시편의 제조는 SOFC 가동온도에서의 장시간 유지에서도 상변화가 일어나지 않도록 1000°C 및 1100°C에서 결정화시켰다.

2.3. 제조된 유리 및 결정화 유리의 특성 조사

2.3.1. 열팽창 계수의 측정

정확한 열팽창 계수의 측정을 위해 알루미늄을 표준 시료로 calibration을 하였고 orion사에서 제공된 알루미늄 시편의 열팽창 계수 측정 결과 3번의 측정에서 결과 값이 $\pm 0.2\%$ 의 오차 범위에 있어 비교적 정확한 재현성을 보였다. 준비된 유리 및 결정화 유리를 절단기를 이용하여 $5 \times 5 \times 25.19 \text{ mm}^3$ 크기로 자른 후에 열팽창 측정기(model 1200D, Orton, U.S.A.)를 이용하여 유리의 경우는 시편의 길이 변화가 변형 온도를 지나 -0.01% 가 되는 온도까지 측정되었으며 결정화 유리의 경우는 SOFC의 작동 온도인 1000°C까지 길이 변화를 측정하였다. 이때의 승온속도는 3°C/min로 하였고 분위기는 공기 중에서 실험하였다. 실험 후의 열팽창 계수는 열팽창 측정기와 연결된 computer에 의해 자동적으로 계산되었다.

2.3.2. SOFC 구성층과의 접합 및 화학적 안정성 실험

열팽창계수 측정결과에서 시험된 조성들 중 target CTE와 가장 근접한 CTE를 보이는 결정화 유리(ZBS3-A5, 결과 및 고찰 참조)를 선택하여 1000°C 및 1100°C에서 전해질 및 연결재료와의 접합 실험 및 화학적 안정성 실험을 하였다.

전해질 재료로는 Tosho사의 TZ-8Y(YSZ)를 이용하였고, 연결제인 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_3$ (LSC)는 공침법으로 제조하였다. YSZ 및 LSC 가압성형체를 각각 1500°C 및 1550°C에서 2시간 소결하여 치밀화를 이루었다. 소결된 YSZ 및 LSC와 유리와의 우수한 접합을 위해 유리, YSZ 시편 및 LSC시편의 한쪽 면을 SiC지 #500 으로 grinding한 후 30 μm , 6 μm , 및 1 μm 까지 diamond suspension을, 마지막으로 silica suspension (0.06 μm)을 이용 경면처리 하였다. 이렇게 준비된 시편들을 초음파 세척기에서 isopropyl alcohol을 이용하여 접합부위들을 30분간 세정하여 표면에 있을 불순물을 제거하였다.

본 실험에서 봉착재와 YSZ 및 LSC를 접합하는 방법으로는 일반적으로 유리+세라믹 접합에 이용되는 melt joining 법을 사용하였다.¹⁸⁾ YSZ 및 LSC의 경면처리된 면 위에 유리의 경면처리된 면을 맞대어 올려놓은 후 box furnace안에 넣고 600°C/hr의 승온속도로 1280°C에서 접합을 시켰다. 이때 1280°C에서 유지시간은 없었다. 접합이 일어난 시편의 냉각시 균열이 발생하지 않아 접합이 잘 이루어졌음을 확인하였다. YSZ 및 LSC와 접합된 유리 시편을 얻고자 하는 target CTE에 일치하는 결정화

유리로 만들기 위해 1100°C에서 2시간 결정화시켰다.

접합된 ZBS3-A5 결정화 유리+전해질(YSZ) couple 과 ZBS3-A5 결정화 유리+연결재(LSC) couple들의 화학적 안정성을 알아보기 위해 연료전지의 실제가동온도인 1000°C와 가동온도보다 100°C 높은 1100°C에서 각각 10, 24, 48 및 100시간 동안 대기 중에서 반응 실험을 하였다. 반응 실험이 끝난 시편을 단면으로 이등분한 후 절단된 면을 경면처리한 후에 접합계면 주위의 미세구조 및 반응층의 생성 여부 및 두께를 전자 주사 현미경(SE-4200, Hitachi, Japan)과 전자 탐침 미량 분석기(JXA-8600SX, Jeol, Japan)를 이용 분석하였다.

또한 접합된 결정화 유리가 YSZ 및 LSC와의 반응시 생성되는 결정상의 종류를 확인하기 위해 결정화유리 분말을 YSZ 및 LSC와 1:1 부피 비로 24시간 동안 혼합한 후, 혼합 분말 1.5 g을 mold에 넣은 후 일축 가압 press기를 사용 75 MPa의 압력으로 원통형 압분체를 만들어 반응 실험용 시편과 같은 조건으로 열처리하여 x-선 회절기(PW1710, Phillips, Netherlands)을 통해 반응물질의 종류를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO-BaO-SiO₂계 유리 및 결정화 유리의 열팽창 특성

3.1.1 기본 조성들(ZBS1, ZBS2 및 ZBS3)의 열팽창 특성

ZnO-BaO-SiO₂계에서 ZnO성분의 량을 고정시킨 상태에서 SiO₂/BaO 성분의 비를 변화시킨 ZBS1, ZBS2 및 ZBS3 기본조성들의 유리 시편과 유리를 1000°C 및 1100°C에서 결정화 열처리함으로써 얻어진 결정화 유리 시편들의 CTE 측정결과를 Table 2에 실었다. 유리 시편들의 경우에 있어 CTE값은 보통 유리 전이 온도(Tg)까지의 값을 나타내야 하지만 조성들의 상호 비교를 위해 650°C까지의 CTE값을 보였고 결정화 유리 시편의 경우는 650°C 및 1000°C에서의 값을 실었다. 또한 팔호 안의 값은 각 시편과 봉착재의 요구되는 target 재료와 CTE값 차이를 보인 것이다.

먼저 유리 시편들의 CTE값을 비교하면 연구된 조성중 SiO₂/BaO의 비가 가장 큰 ZBS1 조성에서 가장 작은 ZBS3의 조성으로 갈수록 CTE가 증가함을 알 수 있는데 이것은 강한 망목구조를 이루는 SiO₂의 상대적인 감소에 기인한 것으로 생각된다. 주어진 조성에서 유리 상태에서 결정화 유리로의 변화는 CTE의 증가를 가져왔으며 또한 결정화 열처리 온도가 1000°C에서 1100°C로 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다. ZBS계의 기본 세 조성의 유리 및 결정화 유리 시편들에 대한 CTE 측정 결과 ZBS2 유리 시편만이 target CTE값과의 차이가 $0.03 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로

Table 2. The CTEs ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) of Glasses and Glass-Ceramics in the Base-Compositions

Material	CET Measurement temp.	Glass	Glass-ceramic heat-treated at 1000°C for 1hr	Glass-ceramic heat-treated at 1100°C for 2hrs
ZBS1	650°C	9.90(-0.81)*	13.70(2.99)	13.57(2.86)
	1000°C	-	13.91(2.91)	13.86(2.65)
ZBS2	650°C	10.74(-0.03)	13.98(3.72)	13.06(2.35)
	1000°C	-	14.78(3.83)	14.01(3.06)
ZBS3	650°C	11.51(0.8)	12.19(1.48)	10.81(-0.1)
	1000°C	-	12.80(1.85)	11.69(0.74)
Target	650°C	10.71		
	1000°C	10.95		

*The value in the () indicates the ΔCTE between the sample and target.

매우 작아 sealing 재료로의 요구 조건인 구성층과의 CTE 일치성 요구에 만족되었다. 그러나 ZBS2 조성의 유리를 SOFC 봉착재로 사용하는 경우 SOFC 가동온도인 1000°C에서 결정화가 일어나면서 CTE값이 Table 2에 보인 대로 $14.01\sim 14.78 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 급격히 증가되기 때문에 큰 응력이 발생할 것으로 판단되어 봉착재료의 고려 대상에서 제외하였고 조성의 변화가 요구되었다.

3.1.2. Al_2O_3 에 의해 변화된 ZBS계 조성들의 열팽창 특성

Table 3, 4, 및 5에 기본 조성인 ZBS1, ZBS2, 및 ZBS3에 일정량의 Al_2O_3 를 첨가시킨 조성들에서 얻어진 유리 및 결정화 유리 시편들의 CTE 값과 본 실험에서 정한 target CTE값 및 그들의 차를 실었다. 먼저 유리의 CTE 변화를 보면 Al_2O_3 의 함량의 증가에 따라 CTE가 감소하는 경향을 보였고 Table에는 나타내지 않았지만 유리 전이 온도 및 변형 온도는 증가함을 보였다. 이러한 결과는 Al_2O_3 의 첨가가 SiO_2 와 함께 강한 망목구조를 형성함에 기인한 것이다.¹⁹⁾ ZBS1+ Al_2O_3 , ZBS2+ Al_2O_3 , ZBS3+ Al_2O_3 조성 모두 유리에서 결정화 유리로의 변화에 따라 CTE값이 감소하였고 결정화 열처리 온도의 증

가에 따라 CTE값은 더욱 감소함을 보였다.

검토된 여러 조성의 유리 및 결정화 유리시편중 ZBS3+A5 조성 (7.79ZnO-58.52BaO-28.69SiO₂-5Al₂O₃)의 유리를 1100°C에서 2시간 열처리하여 결정화시킨 시편이 원하는 target CTE에 가장 근접하는 CTE값을 보였다. 이 조성의 결정화 유리의 1000°C에서의 CTE값은 $11.02 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 target CTE와의 차이가 $0.07 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 매우 작았다. ZBS3+A13의 경우는 1000°C에서의 CTE값이 $11.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 target CTE에 더욱 근접한 값을 보였으나 650°C에서는 CTE차이가 $-1.64 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 ZBS3-A5보다 커 봉착 후 SOFC의 냉각시 열응력의 발전이 ZBS3-A5 보다 크게 되어 바람직하지 않다. ZBS3-A5 결정화 유리의 열팽창 곡선을 YSZ, LSC 및 target 열팽창 곡선과 함께 Fig. 2에 보였다. 그림에서 보이듯이 ZBS3-A5의 결정화 유리는 상온에서 1000°C까지 CTE가 YSZ와 LSC 사이에 있으며 이들 CTE의 평균값인 target CTE에 근접하는 결과를 보여 평판형 SOFC의 봉착재료의 자격요건중 구성층 재료와의 근접하는 열팽창 계수를 가져야 한다는 것을 만족하였다.

Table 3. The CTEs ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) of Glasses and Glass-Ceramics in the ZBS1+ Al_2O_3

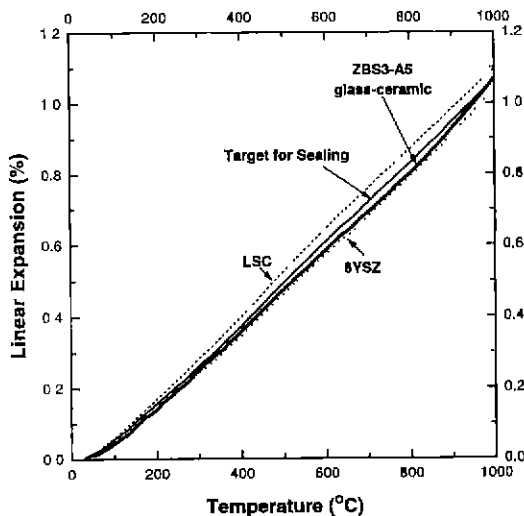
Material	CET Measurement temp.	Glass	Glass-ceramic heat-treated at 1000°C for 1hr	Glass-ceramic heat-treated at 1100°C for 2hrs
ZBS1-A5	650°C	9.13(-1.58)	9.17(-1.54)	8.96(-1.75)
	1000°C	-	did not crystallized	did not crystallized
ZBS1-A10	650°C	8.29(-2.42)	7.27(-3.44)	5.51(-5.2)
	1000°C	-	did not crystallized	6.48(-4.47)
ZBS1-A13	650°C	7.80(-2.91)	7.91(-2.80)	3.62(-7.09)
	1000°C	-	7.49(-3.46)	4.05(-6.90)
Target	650°C	10.71		
	1000°C	10.95		

Table 4. The CTEs ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) of Glasses and Glass-Ceramics in the ZBS2+Al₂O₃

Material	CET Measurement temp.	Glass	Glass-ceramic heat-treated at 1000°C for 1hr	Glass-ceramic heat-treated at 1100°C for 2hrs
ZBS2-A3	650°C 1000°C	9.73(-0.98) -	10.11(-0.60) 11.61(-0.56)	Fractured Fractured
ZBS2-A5	650°C 1000°C	9.38(-1.33) -	9.28(-1.43) 10.18(-0.78)	9.13(-1.58) -
ZBS2-A10	650°C 1000°C	8.65(-2.06) -	7.91(-2.80) 7.49(-3.46)	4.63(-6.08) 5.21(-5.74)
Target	650°C 1000°C	10.71 10.95		

Table 5. The CTEs ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) of Glasses and Glass-Ceramics in the ZBS3+Al₂O₃

Material	CET Measurement temp.	Glass	Glass-ceramic heat-treated at 1000°C for 1hr	Glass-ceramic heat-treated at 1100°C for 2hrs
ZBS3-A5	650°C 1000°C	10.20(-0.51) -	12.39(1.68) 13.23(2.18)	10.29(-0.42) 11.04(0.07)
ZBS3-A10	650°C 1000°C	9.26(-1.45) -	10.07(-0.01) 11.65(0.60)	11.28(0.57) 11.52(0.47)
ZBS3-A13	650°C 1000°C	9.14(-1.57) -	9.07(-1.64) 11.0(0.05)	10.52(-0.19) 10.38(-0.57)
Target	650°C 1000°C	10.71 10.95		

**Fig. 2.** Comparison of thermal expansion curves of YSZ, LSC, a target for sealing and ZBS3-A5 glass-ceramic.

XRD분석 결과 1100°C에서의 열처리에는 유리로부터 Ba-Al₂Si₂O₈, ZnBa₂Si₂O₇, 및 Zn₂SiO₄이 석출됨을 알 수 있

요업학회지

었고 몇몇의 분석이 불가능한 peak 들도 있었다. 이러한 여러 상들의 복합적인 열팽창 거동이 ZBS3-A5 결정화 유리의 전체적인 열팽창 거동을 target CTE와 비슷하게 만드는 것을 알 수 있다. 또한 1100°C에서 열처리한 경우, 1000°C에서 100시간 동안 유지시켰을 때도 상변화에 따른 CTE변화가 없어 SOFC 가동온도인 1000°C에서 장시간 사용할 때 결정상 변화에 따른 CTE의 변화는 없으리라 생각된다.

결정화 유리의 봉착재료의 사용은 유리에 비해 고온에서 연화가 비교적 적어 열팽창 계수의 차에 의해 발전된 응력의 제거가 어려우나 만일 열팽창 계수의 일치성이 있다면 문제가 되지 않고, 유리에 비해 비교적 강도가 높고 접합은 유리 상태에서 이루어지기 때문에 사실 접합하는 재료와의 CTE값이 만족된다면 유리보다 훨씬 우수한 재료라고 판단된다.

3.2. 전해질(YSZ) 및 연결재(LSC)와의 반응성 실험

전해질과 연결재 사이를 봉착하는 sealing재료는 피복착재들과의 접합성이 우수하면서 SOFC의 가동온도인 1000°C에서 시간에 따라 생성되는 반응층이 없거나 반응층이 생기더라도 전해질이나 연결재의 특성에 해가

없도록 봉착재부위로 적은 두께의 반응층이 생기는 것이 안전하다. 봉착제와 SOFC 구성층 재료들 사이의 반응에 의해 생성되는 생성층은 구성층 및 봉착제와 다른 열팽창 계수를 가질 수 있어 열응력을 발달시킬 수 있고 또한 SOFC 구성층의 전기적 특성에 악영향을 미칠 수 있기 때문이다.^{20,21)}

3.2.1. ZBS3-A5 결정화 유리+YSZ 접합 Couple의 반응성 조사

Sealing 재료로 결정된 ZBS3-A5 조성의 결정화 유리의 지르코니아에 대한 반응성 실험을 위해서 서로 접합이 이루어진 ZBS3-A5+YSZ Couple 시편들을 1000°C 및 1100°C에서 각각 10, 24, 48 및 100시간 유지 후 접합 계면에서의 반응층의 두께 변화 및 반응층 분석을 하였다.

Fig. 3에 대표적으로 1000°C 및 1100°C에서 48시간 및 100시간 열처리된 시편들의 계면 주위에서의 SEM 사진을 보였다. SEM사진에서 볼 수 있듯이 계면에서는 YSZ와 봉착제인 ZBS3-A5 결정화 유리의 CTE차이가 미약한 이유로 균열의 발생은 보이지 않고 있다. 또한 반응상이라 생각되는 휘스커 형태의 결정들이 계면에서 결정화 유리 방향으로 발달되어 있음을 알 수 있다. 그리고 계면 부위의 YSZ 결정립의 부분적인 용해 흔적이

보이고 있다. Fig.4에 이러한 시편들의 EPMA를 통한 x-ray line profile 분석 결과를 보였다. 사진 상 1000°C 및 1100°C 두 경우 모두 접합 계면으로부터 결정화 유리쪽으로 Zr의 확산만이 일어나고 결정화 유리의 성분인 Zn, Ba, Si 그리고 Al의 YSZ로의 확산은 일어나지 않고 있다. 또한 YSZ의 다른 성분인 Y의 결정화 유리로의 확산 증거도 보이지 않고 있다. YSZ/ZBS3-A5의 혼합 분말을 접합 실험과 동일 조건으로 열처리한 후의 XRD분석 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 보였다. XRD분석 결과 1000°C 및 1100°C 모두에서 생성되는 생성물은 $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ 이었다.

위의 계면 주위의 미세구조 관찰, EPMA 및 XRD분석 결과를 종합해 보면 YSZ/ZBS3-A5의 melt joining시 ZBS3-A5 melt와 접촉하는 YSZ의 일부 결정립이 유리로 용해되면서 Zr의 유리로의 확산이 일어나고 이렇게 확산된 Zr과 Ba 및 Si가 반응하여 접합 후 ZBS3-A5 유리를 결정화 열처리를 하는 동안이나 반응실험 동안 $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}$ 결정상으로 석출되는 것으로 판단된다. 반응층의 두께 변화는 1000°C와 1100°C에서 크게 변함이 없이 100 시간 유지 후에 약 10 μm 정도이었다.

미세구조 사진에서의 YSZ의 부분적 용해 흔적과 Ba_2

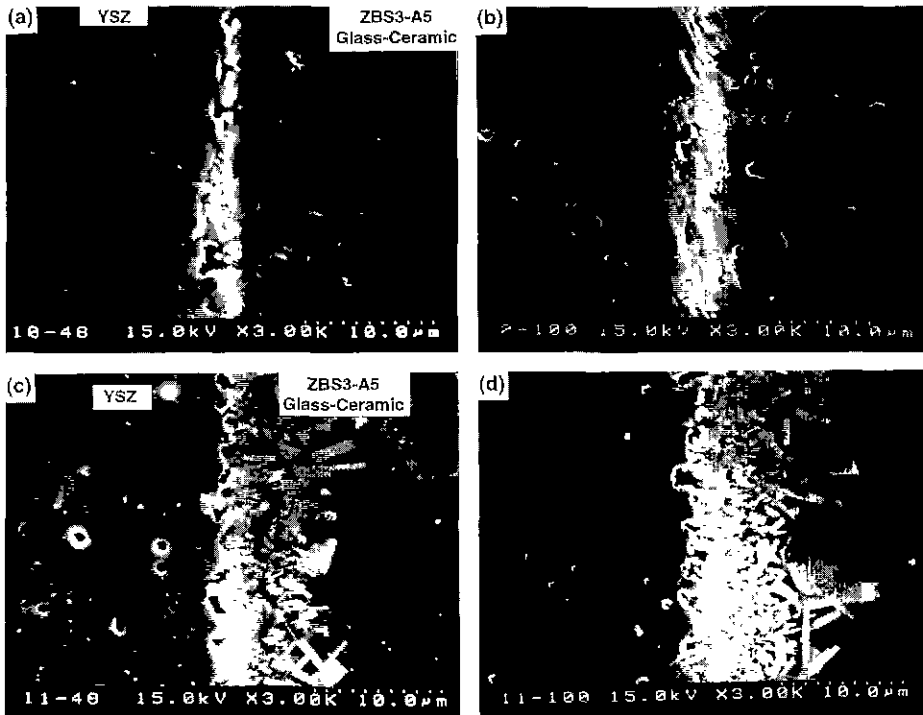


Fig. 3. SEM photographs of the vicinity of joined YSZ/ZBS3-A5 glass-ceramic interfaces after soaking at (a) 1000°C, 48 hr, (b) 1000°C, 100 hr, (c) 1100°C, 48 hr and (d) 1100°C, 100 hr.

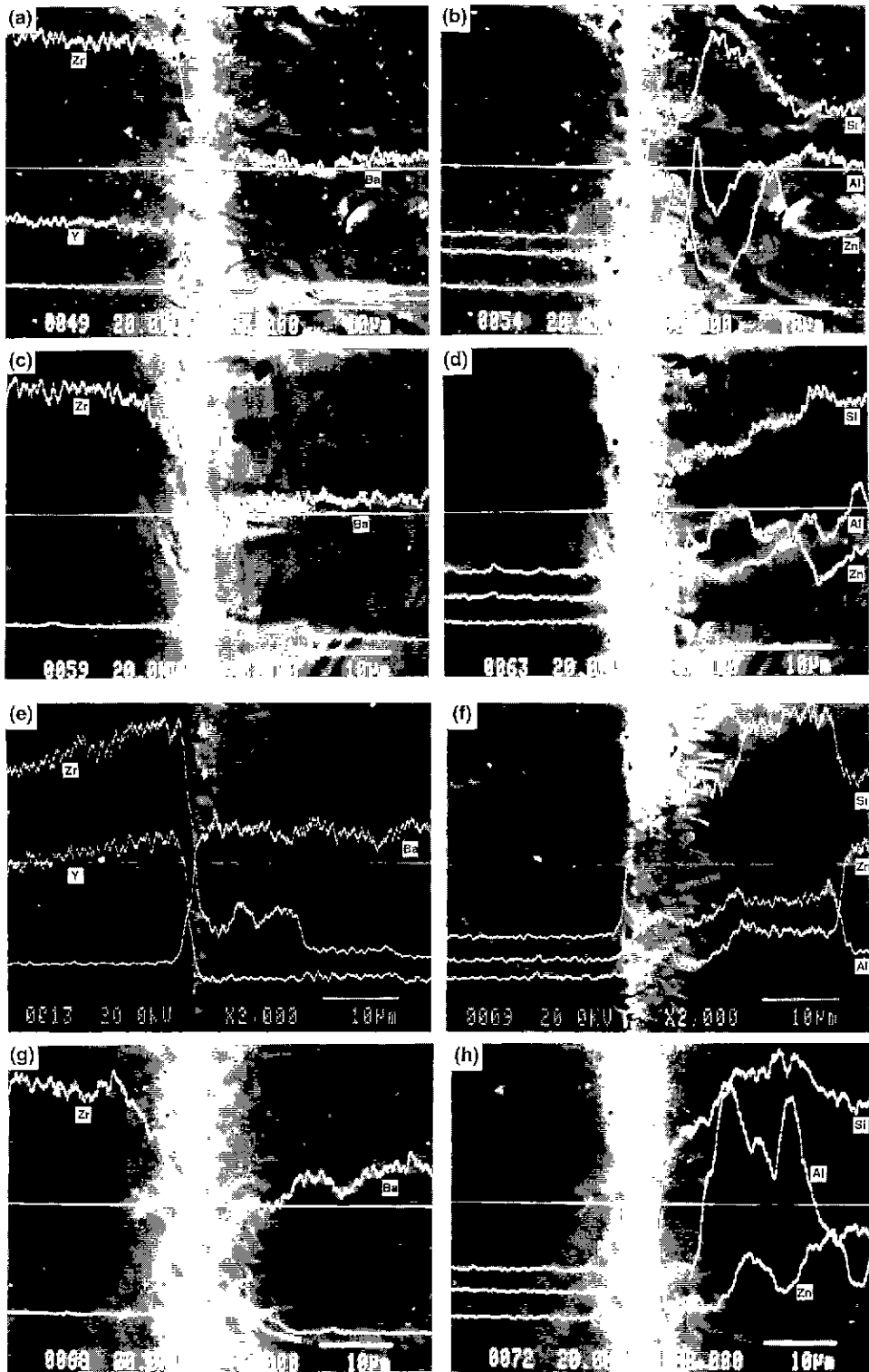


Fig. 4. EPMA results in the vicinity of YSZ/ZBS3-A5 glass-ceramic interfaces after soaking at (a),(b) 1000°C, 48 hr, (c),(d) 1000°C, 100 hr, (e),(f) 1100°C, 48 hr and (g),(h) 1100°C, 100 hr.

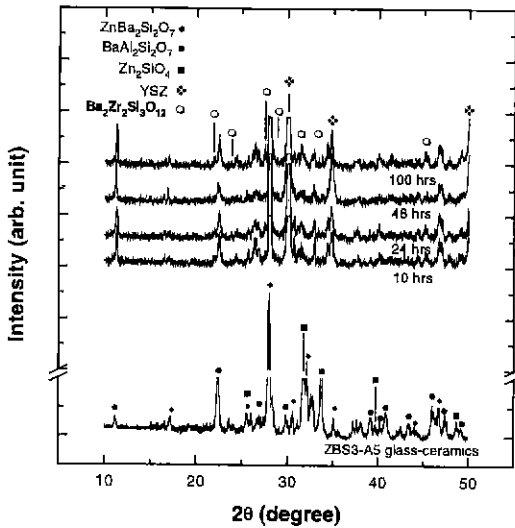


Fig. 5. XRD patterns of the ZBS3-A5/YSZ mixture after soaking at 1000°C for various times.

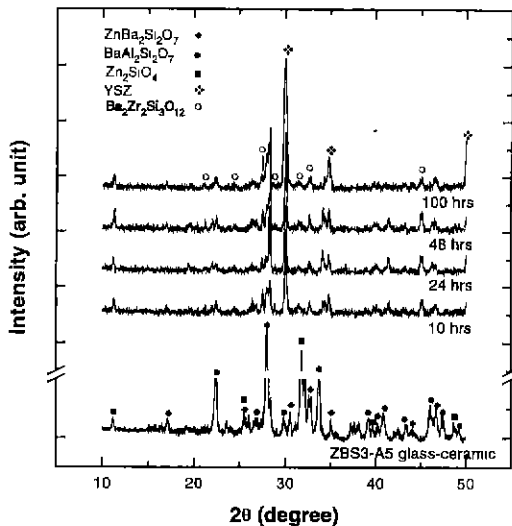


Fig. 6. XRD patterns of the ZBS3-A5/YSZ mixture after soaking at 1100°C for various times.

Zr₂Si₃O₁₂ 반응층의 두께 변화가 시간 및 온도에 따라 거의 일정하다는 사실에 비추어 볼 때 형성된 반응층의 두께는 주로 melt joining을 이용한 접합시 Zr의 유리로의 용해된 거리에 의해 결정되는 것으로 보여진다. 따라서 melt joining을 할 경우 접합 온도를 낮추는 것으로 이러한 반응층의 두께를 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

3.2.2. ZBS3-A5+LSC 접합 Couple의 반응성 조사

ZBS3-A5 결정화 유리와 LSC를 접합시킨 시편을 SOFC 가동온도인 1000°C에서 10, 24, 48, 100시간 반

응시킨 후 반응층을 조사하였다.

Fig. 7에 10시간 및 100시간 반응시킨 시편들의 계면층 주위의 미세구조사진을 보였다. 반응 후에 접합 계면에서 이렇다 할 반응층의 형성은 보이지 않고 있으며 계면 주변에서의 열팽창 계수의 차에 의한 균열의 발생도 보이지 않아 ZBS3-A5 조성의 결정화 유리가 LSC와의 접합 역시 우수함을 알 수 있었다. 또한 사진 상 LSC 입자로 보이는 3~5 μm 크기의 입자들이 LSC로부터 분리되어 있고 그 사이에는 결정화 유리가 존재함을 알 수 있다. Fig. 8에 계면부위에서의 EPMA 분석 결과를 보였다. 결과 사진에서 볼 수 있듯이 이렇게 분리된 입자에서는 Cr 및 Zn의 큰 회절 peak가 보였고 반면에 La, Sr, 및 Co의 회절 peak는 LSC에서 보다 상대적으로 낮게 나타나 이렇게 분리된 입자의 성분은 원래 LSC와 다름을 알 수 있다. 분리된 입자에 존재하는 원소들의 정량적인 농도 분석을 Table 6에 보였다. 분석 결과 LSC에서 분리된 입자는 주로 Cr과 Zn으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 또한 분리된 입자를 구성하는 성분의 농도는 반응시간에 따라

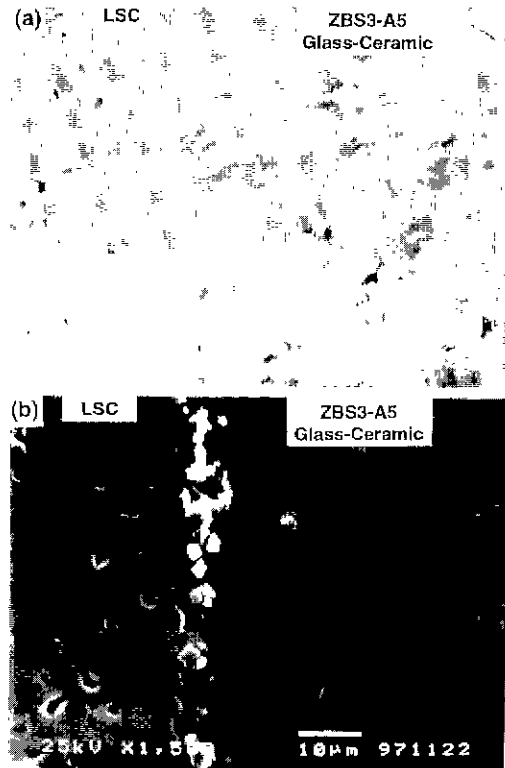


Fig. 7. SEM photographs of the vicinity of joined LSC/ZBS3-A5 glass-ceramic interfaces after soaking at (a) 1000°C, 10 hr and (b) 1000°C, 100 hr.

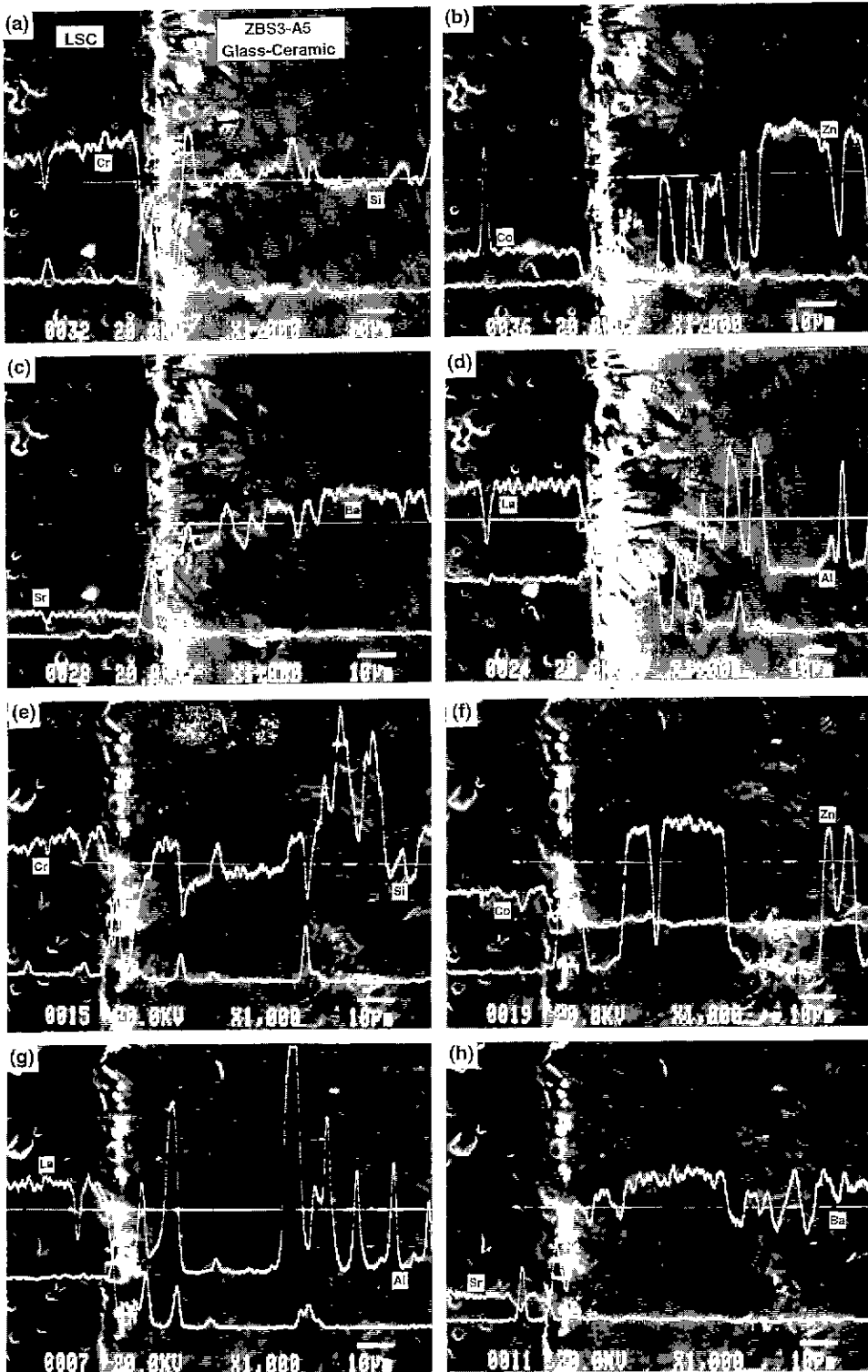


Fig. 8. EPMA results in the vicinity of YSZ/ZBS3-A5 glass-ceramic interfaces after soaking at (a)-(d) 1000°C, 10 hr and (e)-(h) 1000°C, 100 hr.

Table 6. Concentration of Elements in the Separated Particle from the LSC (at. %)

	Sr	Ba	Si	La	Al	Co	Cr	Zn	O
Reaction for 10 hrs	0.965	0.823	1.122	0.209	2.711	0.589	24.312	12.239	56.941
Reaction for 100 hrs	0.961	0.914	1.070	0.267	2.828	0.673	23.360	12.609	57.317

변화가 거의 없었다. 이러한 분리 현상은 ZBS3-A5/YSZ 접합에서와 같이 접합 동안 LSC의 일부 결정립이 ZBS3-A5 melt에 의해 분리되면서 일어나는 것으로 보인다. 그러나 LSC의 ZBS3-A5 melt로의 용해도가 YSZ보다 낮아 완전한 용해는 이루어지지 않고 있다. 이러한 LSC와 ZBS3-A5 결정화 유리의 반응에 의해 생성되는 입자의 상은 EMPA의 농도분석 및 ZBS3-A5 결정화 유리화 LSC 혼합분말의 1000°C에서 100시간까지 열처리 한 시편의 XRD 분석결과 $ZnCr_2O_4$ 이었다. EPMA 분석결과 사진을 보면 La 및 Cr의 결정화 유리부위에서 국부적인 존재를 보이고 있다. 결정화 유리부위에 국부적으로 존재하는 Cr 및 La의 농도는 각각 0.079~0.095 및 0.085~0.156 at.%로 극히 적었고 XRD 분석상 Cr이나 La를 포함하는 반응상의 생성의 증거는 찾을 수 없었다.

ZBS3-A5 결정화 유리화 LSC의 접합후 반응은 계면에서 결정화 유리화 $ZnCr_2O_4$ 의 discrete한 입자를 형성하고 이러한 입자 주위에 균열의 생성은 보이지 않고 있어 이러한 입자가 결정화 유리의 특성에 미치는 영향은 적으리라 생각된다. 또한 결정화 유리의 구성 성분인 Ba, Si, Zn, Al가 LSC로 확산이 일어나지 않아 LSC의 전기적 특성에 영향을 미치지 않을것이라 판단된다. 이러한 결과는 pyrex 유리,⁶⁾ mica 결정화 유리,⁷⁾ 그리고 알카리 실리케이트 유리^{16,17)}를 봉착재로 사용한 경우 봉착재의 성분이 연결재로의 확산에 의해 연결재의 특성을 저하시킨 결과와 다른 결과를 보였다.

4. 결 론

ZnO-BaO-SiO₂계 및 ZnO-BaO-SiO₂-Al₂O₃계 다양한 조성들의 유리 및 결정화 유리들을 제조하여 SOFC의 sealing용 재료의 사용 가능성을 다진하기 위해 현재 SOFC에서 고체 전해질로 가장 많이 이용되고 있는 YSZ 및 연결재로 쓰이는 LSC와의 열팽창 거동 실험 및 반응성 실험 결과 다음의 결론을 얻었다.

조사된 ZnO-BaO-SiO₂계 유리 시편에서 먼저 일정한 ZnO에서 BaO/SiO₂비가 증가할수록 CTE가 증가함을 보였다. 그러나 결정화 유리 시편들의 경우는 열처리 온도에 따라 석출되는 상의 종류 및 분률에 따라 거동이 변화되었다. 조사된 ZnO-BaO-SiO₂계에서 주어진 ZnO:BaO:SiO₂비에서 Al₂O₃의 증가에 따라 유리 및 결정화

유리 시편의 열팽창 계수는 낮아짐을 보였다. 조사된 모든 조성의 결정화 유리중 YSZ 및 LSC의 CTE 값들에 가장 근접하는 값을 갖는 재료는 ZBS3-A5 결정화 유리 ($\alpha=11.02 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)로써 YSZ/LSC의 평균 CTE값($\alpha=10.95 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)과 거의 일치되는 CTE를 갖는 재료의 제조가 성공적으로 이루어 졌으며 이러한 결정화 유리를 이용하여 YSZ 및 LSC와의 봉착시 접합 부위에서의 균열의 생성은 없었다.

전해질로 이용되는 YSZ와 1000°C 및 1100°C에서 100 시간 동안의 반응 실험에서는 접합시 Zr의 유리로의 용해에 의해 약 10 μm 정도의 침상형 반응층(Ba₂Zr₂Si₃O₁₂)이 결정화 유리 부위로 형성되었다. 이러한 반응층의 두께는 반응온도 및 시간의 증가에 매우 안정하였다. LSC와의 1000°C에서 100시간 동안의 반응결과 역시 접합시 LSC가 유리로의 용해에 따라 계면에서 LSC 입자가 분리되면서 결정화 유리화 반응하여 약 3~5 μm 크기의 $ZnCr_2O_4$ 의 discrete한 입자를 형성하였고 반응시간의 증가에 따라 이러한 입자의 성장 및 성분의 변화는 보이지 않아 ZBS3-A5 조성이 LSC과의 반응성이 적다고 판단된다. 또한 ZBS3-A5 결정화 유리화 YSZ 및 LSC의 반응에서 생성되는 반응물은 YSZ이나 LSC에 형성되지 않고 결정화 유리쪽으로 형성되기 때문에 이러한 반응층의 형성이 YSZ 및 LSC의 전기적 특성에 악영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 아울러 이러한 반응층이나 반응 입자의 형성은 접합온도의 감소나 접합방법의 개선에 의해 감소시킬 수 있다고 생각된다.

이와 같은 사실에 비추어 본 실험에서 연구된 ZBS3-A5의 결정화 유리는 SOFC 봉착용 재료로 사용이 유용함을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비(과제번호:02-E-0804)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다. 아울러 시편제조에 도움을 준 김 태봉 군에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Hikita, M. Hishinuma, T. Kawashima, I. Yasuda, T. Koyama and Y. Matsuzaki, "Current Status of Planar

- SOFC Development at Tokyo Gas," pp.714-723 in Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell edited by S.C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1993).
2. Y. Akiyama, T. Yasuo, N. Ishida, S. Taniguchi and T. Saito, "Development of a Planar Solid Oxide Fuel Cell at Sanyo," see Ref. 1, pp.724-731.
 3. H. Takagi, H. Taira, S. Kobayashi, S. Sakamoto and K. Tomono, "Development of Co-fired Type Planar SOFC," pp.120-128 in Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S.C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1996).
 4. H.J. Beic, L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner, B. Rudolf, H. Schichl, "SOFC Development at Siemens," pp.51-60 in Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Edited by U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1997).
 5. O. Chikagawa, A. Shiratori, M. Iha, O. Yokokura, H. Takagi, Y. Sakabe and K. Akagi, "Development of O-saka Gas Type Planar SOFC," see Ref. 4, pp.204-211.
 6. T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Reaction of SOFC Components with Sealing Materials," *Denki Kagaku*, 61(7), 760-762 (1993).
 7. T. Yamamoto, H. Itoh, M. Mori, N. Mori and T. Watanabe, "Compatibility of Mica Glass-Ceramics as Gas-sealing Materials for SOFC," *Denki Kagaku*, 64(6), 575-581 (1996)
 8. H. Taira, S. Sakamoto, H. Zhou, H. Nakai, S. Towata, H. Takagi and Y. Sakabe, "Development of Cofired Type Planar SOFC," pp.167-70 in 1996 Fuel Cell Seminar, Orlando, Florida (1996).
 9. J.P.P. Huijsmans, J.P. De Jong, F.H. van Heuveln and F.P.F. van Berkel, "Status of SOFC Development at ECN," see Ref. 3, pp.94-99.
 10. D.H. Larsen, C. Bagger, M. Mogensen and J.G. Larsen, "Stacking of Planar SOFCs," see Ref. 3, pp.69-78.
 11. D. Stolten, R. Spah and R. Schamm, "Status of SOFC Development at Daimler-Benz/Donier," see Ref. 4, pp. 88-93.
 12. R. Manner, E. Ivers-Tiffée and W. Wersing, "Characterization of YSZ Electrolyte Materials with Various Yttria Contents," pp.715-725 in Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell edited by F. Gross, P. Zeger, S.C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of the European Communities, Luxembourg, (1991).
 13. A. Satori, M. Iha, O. Chikagawa, H. Takagi and K. Tomono, "Adhesive Characteristics between Electrolyte/Electrode Membrane and Separator," pp. 255-263 in Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S.C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ. (1996).
 14. M.T. Adamson and R.P. Travis "Comparison of Stress Generation Mechanism in a Planar Solid Oxide Fuel Cell Stack," see Ref. 4, pp.691-699.
 15. S. Srilomsak, D.P. Schilling and H.U. Anderson, "Thermal Expansion Studies on Cathode and Interconnect Oxides," pp.129-140 in Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell edited by S.C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1989).
 16. H.P. Buchkremer, U. Diekmann, L.G.J. dehaart, H. Kabs, U. Stimming and D. Stover, "Advances in the Anode Supported Planar SOFC Technology," see Ref. 4, pp.160-170.
 17. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, pp.472 in Proceedings of the 14th Riso International Symposium on Materials Science, High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors, edited by F.W. Powlsen, J.J. Bentzen, T. Jacobsen, S. Skou and M.J.L. Ostergard, Riso National Laboratory, Rockkilde, Denmark (1993).
 18. M.L. Santella, "Joining of Advanced Ceramics," *Ceramic Bull.*, 71(6), 947-954 (1992).
 19. R. Scholes and C.H. Green, *Mordern Glass Practice*, Chapt. 4, RAN Publisher, OH (1975).
 20. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, "Reaction between Solid Oxide Fuel Cell Materials," *Solid State Ionics*, 50, 189-196 (1992).
 21. 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, 302-312 (1992).