

고체산화물 연료전지의 양극재료로서 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 합성 및 특성평가

윤희성 · 최승우 · 김병호
고려대학교 재료공학과
(1998년 10월 13일 접수)

Synthesis and Characterization of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ as Cathodic Material for Solid Oxide Fuel Cell

Hee Sung Yoon, Seung Woo Choi and Byong Ho Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea
(Received October 13, 1998)

초 록

고체산화물 연료전지의 양극재료로서 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 을 구연산법으로 합성하였으며, 이의 결정구조, 전기전도도 및 열팽창률을 조사하였다. 또한 합성한 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 을 8 mol% yttria stabilized zirconia(8YSZ) 혹은 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO) 전해질과의 반응성을 조사하였다. $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 결정구조는 Sr함량이 증가함에 따라 orthorhombic($0 \leq X \leq 0.3$)에서 cubic($0.4 \leq X \leq 0.5$)을 거쳐 tetragonal($X=0.6$)로 변화하였다. Sr함량이 증가함에 따라 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 전기전도도는 증가하였다. 열팽창률은 Sr함량이 30 mol% 이상인 경우 Sr함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는 8YSZ, CGO와 비슷한 거동을 보였다. 8YSZ 및 CGO와의 반응성을 보기 위하여 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 과 이들을 각각 혼합하여 1300°C에서 48시간 동안 열처리했을 경우 8YSZ와는 $SrZrO_3$ 의 반응물을 형성하였으나 CGO와는 반응을 하지 않았다.

ABSTRACT

$Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq X \leq 0.6$) as the cathode for solid oxide fuel cell was synthesized by citrate process and studied for its crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion coefficient(TEC), and investigated reactivity with 8 mol% yttria stabilized zirconia(8YSZ) or $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO). The crystal structure of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ changed from orthorhombic($0 \leq X \leq 0.3$) through cubic($0.4 \leq X \leq 0.5$) to tetragonal structure($X=0.6$). When Sr contents was increased, the electrical conductivity of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ was increased but activation energy was decreased. TEC of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ showed a normal behavior similar to those of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, 8YSZ and CGO if Sr content was above 30 mol%. TEC of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ was increased with Sr content. After heat treatment at 1300°C for 48 hours, reaction product of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ and 8YSZ was $SrZrO_3$. However CGO had no reaction product with $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Key words : Solid oxide fuel cell, $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$, Perovskite, Cathode

1. 서 론

산소이온이 고체산화물 전해질을 통해 이동함으로써 전기에너지를 생산해 내는 고체산화물 연료전지는 석탄이나 석유와 같은 화석연료를 사용하는 현재의 에너지 변환 장치를 대체할 수 있는 가능성 있는 미래 에너지 시스템이다. 그러나 고체산화물 연료전지는 전해질에서 충분한 산소이온의 이동을 가져오기 위해 1000°C에서 작동시켜야 한다. 이러한 고온의 작동온도는 고체산화물 구성요소인 전극의 소결, 전극과 전해질 계면에서의

절연층의 형성, 그리고 각 구성요소간 열팽창률 차이에 의한 기계적 응력의 증가에 따른 전해질 혹은 전극의 crack형성 등, 전지의 성능을 저하시키는 문제를 야기시키게 된다. 이러한 문제는 단위전지의 작동온도를 낮춤으로써 해결할 수 있으며, 전지의 interconnector나 cell housing과 같은 구성요소의 선택 폭을 넓힐 수 있는 등의 장점을 갖게 된다.¹⁾

고체산화물 연료전지의 작동온도는 YSZ전해질을 박막화하거나,^{2,3)} 저온에서 높은 이온전도성을 갖는 ceria계 전해질을 사용하므로써¹⁾ 낮출 수 있다. 또한 양극과

전압이나 전기전도도 성질이 좋은 전극 물질을 선택함으로써 작동온도를 낮출 수 있다.

양극물질로서 대표적인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 는 YSZ 전해질과 계면에서 낮은 전도성 물질인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이나 SrZrO_3 와 같은 제 2상을 형성한다. 이러한 제 2상의 전기전도도는 YSZ의 전기전도도보다 2~3 order 정도 작기 때문에 단위전지의 효율을 급격히 저하시킨다. 높은 전도성을 가진 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 는 높은 열팽창계수와 ($>20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 고온에서의 상안정성의 문제가 있고, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 는 전해질과 비슷한 열팽창계수를 가지고 있지만 비교적 낮은 전기전도도를 가지고 있다는 제한이 있다.^{5,6)} 저온형 고체산화물 연료전지의 양극재료로서 활발히 논의되고 있는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 도 YSZ와의 화학적 반응이 문제가 되고 있고, 높은 산소 환원력을 가지고 있다고 알려진 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 도 Co의 함량이 높은 경우 제 2상이 형성된다고 알려져 있다.⁷⁾

본 연구에서는 새로운 양극물질로서 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ⁸⁾을 구연산법으로 합성하여 Sr 함량에 따른 결정구조 및 고온에서의 전기적 특성, 열팽창률 등 양극으로서 갖춰야 할 물성을 평가하고 전해질 물질인 YSZ나 CGO와의 고온에서의 상안정성을 조사하였다.

2. 실험방법

고체산화물 연료전지의 양극물질로서 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 을 구연산법으로 합성하였다.^{9,10)}

출발물질로는 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Aldrich Co. U.S.A), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%, Aldrich Co., U.S.A)와 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich Co. U.S.A)을 사용하여 고분자 전구체를 형성하였다. 합성한 고분자 전구체의 하소 온도는 TG-DTA(Rigaku Denki, model PTC-10A)를 통해 결정하였으며, 700°C에서 2시간 동안 하소하여 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 분말을 형성하였다.

또한 전해질과의 반응성을 보기 위하여 전극과 혼합하여 사용한 전해질은 8 mol% 이트리아 안정화 지르코니아(TZ8Y, TOSOH Co., Japan)와, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (이하 CGO)는 출발물질로 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 고순도화학사)와 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, 고순도화학사)를 사용하여 구연산법으로 고분자 전구체를 합성하고 900°C에서 1시간 하소 후 24시간 습식밀링한 분말을 사용하였다.

합성한 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 분말의 결정구조 및 격자상수를 분석하기 위하여 공기분위기에서 1300°C 5시간 열처리한 후 표준시료로 Si 분말(99.9985%, Alfa, U.S.A)을 50:50의 중량비로 혼합하여 XRD(Rigaku, Geigerflex DMAX-II) 분석을 하였다.

$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 전기전도도 및 열팽창률을 측정하기

위하여, 700°C 2시간 하소한 분말을 24시간 동안 습식밀링 및 건조한 후 300 MPa로 일축압 성형하고(직경 8 mm, 길이 10 mm) 1400°C에서 4시간 동안 소결하였다. 소결한 시편의 전기전도도는 직류전류를 1에서 100 mA 까지 외부단자로 흘리면서 내부단자의 전압변화를 측정하는 4 probe 방법으로 900°C에서 400°C까지 100°C 간격으로 측정하였다. 또한 열팽창률은 소결한 시편을 상온에서 900°C까지 분당 5°C로 승온시키면서 공기분위기에서 TMA(Rigaku Denki, model No. 811H)를 이용하여 측정하였다.

합성한 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 분말의 8YSZ와 CGO 전해질과의 상안정성을 조사하기 위해 각각의 전해질과 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 분말을 50:50의 중량비로 섞은 후 일축가압 성형하여 공기 중에서 1300°C로 48시간 동안 열처리한 후 다시 분쇄하여 XRD(Rigaku, Geigerflex DMAX-II) 및 HTEM/EDX(JEOL2010)을 통해 반응물의 형성유무를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 고분자 전구체의 TG-DTA곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 구연산 복합체의 분해에 의해 330°C에서 발열반응이 나타났고 perovskite $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 형성에 따른 중량감소가 700°C 부근에서 완료되어 하소온도를 700°C로 결정하였다.

Fig. 2는 Sr 함량에 따른 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 XRD패턴을

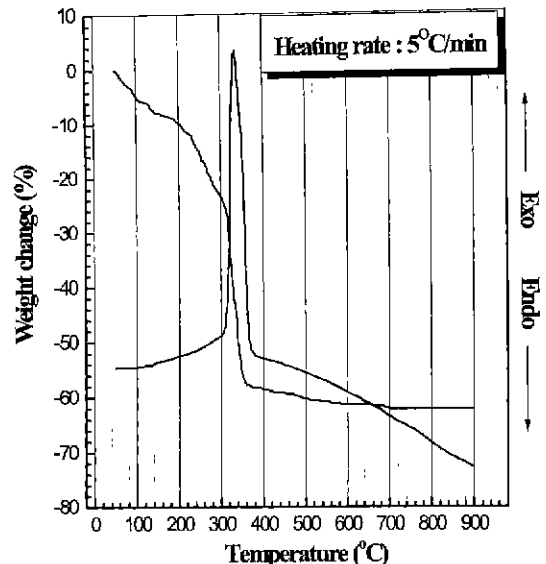


Fig. 1. TG-DTA curve for polymeric precursor of $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ prepared by citrate process.

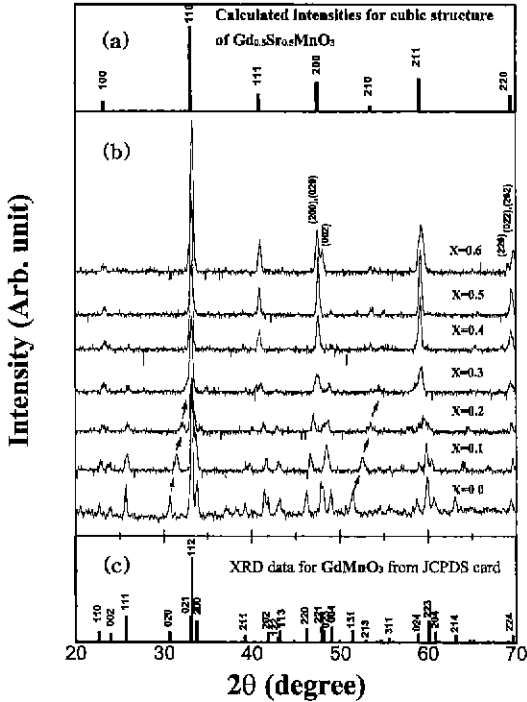


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) after fired at 1300°C for 5 hrs: a) calculated intensities for cubic structure of $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ from data, b) measured intensities for $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) and c) intensities for $GdMnO_3$ from JCPDS card.

나타내었다. Sr의 양이 증가함에 따라 orthorhombic 구조에서 나타나는 면지수의 회절패턴이 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 면지수인 (020)과 (131) 등 k축에 의한 두드러지게 나타나는 회절패턴의 경우 고각으로 이동하는 것으로부터 격자상수 b는 Sr의 양이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. Sr의 양이 40에서 50 mol%가 Gd 자리를 치환한 경우 전형적인 cubic의 구조를 나타내고 있다. 그러나 60 mol%의 Sr이 치환되었을 경우

{200}과 {220} 등의 면에 의한 회절패턴이 분리되는 것으로부터 cubic으로부터 tetragonal로 바뀌는 것을 알 수 있다. 따라서 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 결정구조는 Sr함량이 증가함에 따라 orthorhombic($0 \leq x \leq 0.3$)에서 cubic($0.4 \leq x \leq 0.5$)을 거쳐 tetragonal($x=0.6$)로 변하는 것을 알 수 있다. $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 결정구조와 격자상수 그리고 cell 부피(cubic과 tetragonal의 cell 부피는 4개의 단위 cell의 부피)를 Table 1에 나타내었다. Sr함량이 증가함에 따라 cell 부피가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 에서는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 두 종류의 Mn이온이 존재하는데 Gd^{3+} 가 Sr^{2+} 로 치환되면서 Mn^{3+} 이온이 반지름이 더 작은 Mn^{4+} 로 바뀌게 된다. 격자상수는 Mn-O 결합에 의해 결정되기 때문에 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온으로 바뀌므로써 격자상수는 더 작아지게 된다.¹¹⁾

Table 2는 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 800°C 에서 전기전도도와 활성화에너지를 나타내었다.

Fig. 3은 온도에 따른 전기전도도를 나타내었다. Sr함량이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하고 활성화에너지는 낮아지는 경향을 보였다.

전기전도도의 온도의존성은 small polaron hopping^{12,13)}에 의한 전도로 설명된다. Small polaron hopping은 열적으로 활성화되며 온도의존성은 다음과 같이 표현된다.

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

Table 2. Electrical Conductivity at 800°C and Activation Energy of the $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$

Composition	Conductivity at 800°C (S/cm)	Activation energy (KJ/mol)
$Gd_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	123.6	20.6
$Gd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	134.0	14.9
$Gd_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	157.8	11.4
$Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	229.5	8.3
$Gd_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$	319.6	<5

Table 1. Crystal Structure and Lattice Parameters of the $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$

Composition	Crystal structure	Lattice parameter(Å)			Cell volume (Å ³)
		a	b	c	
$GdMnO_3$	Orthorhombic	5.31	5.84	7.43	230.4
$Gd_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	Orthorhombic	5.34	5.72	7.52	229.7
$Gd_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	Orthorhombic	5.40	5.63	7.54	229.2
$Gd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Orthorhombic	5.42	5.56	7.62	229.6
$Gd_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	Cubic	3.84	3.84	3.84	226.5
$Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	Cubic	3.83	3.83	3.83	224.7
$Gd_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$	Tetragonal	3.83	3.83	3.81	223.5

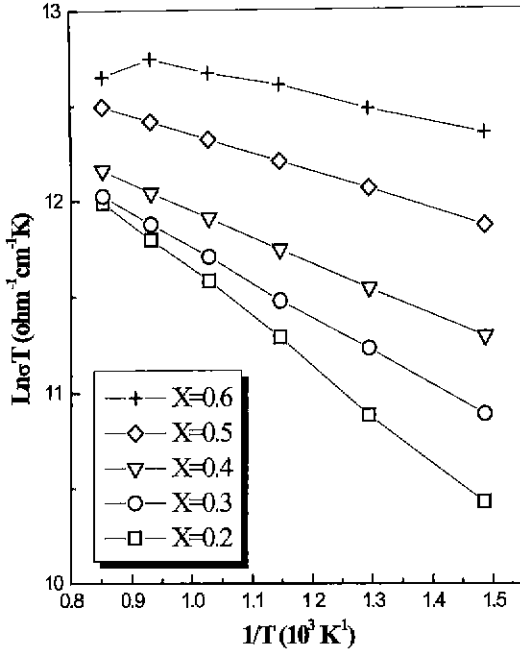


Fig. 3. Arrhenius plots of electrical conductivities for $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.2 \leq X \leq 0.6$).

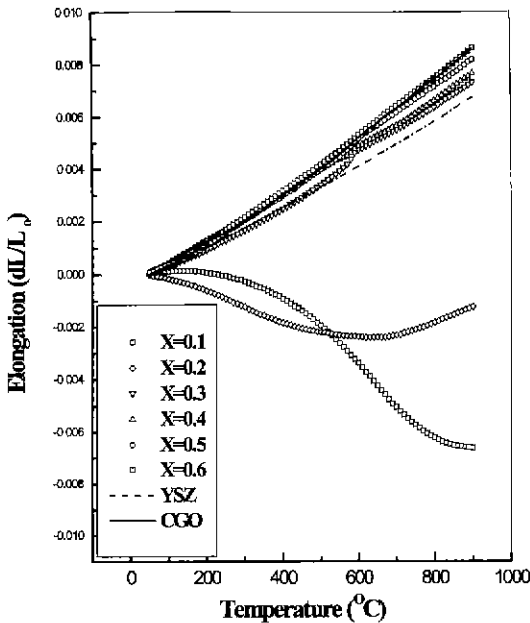


Fig. 4. TMA curves for $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.6$), CGO and YSZ sintered at 1400°C for 4 h.

여기서 σ 는 전도도, A는 상수, T는 절대온도, E_a 는 활성화 에너지, k는 볼츠만 상수를 나타낸다. E_a 는 $\ln(\sigma T)$ 를 $1/T$ 에 대해 도식한 후 기울기로부터 계산하였다.

요업학회지

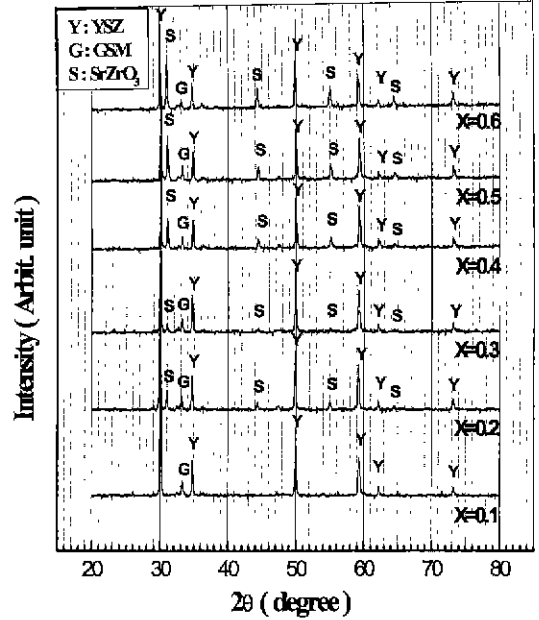


Fig. 5. XRD patterns for mixtures of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.6$) and YSZ after firing at 1300°C for 48 h.

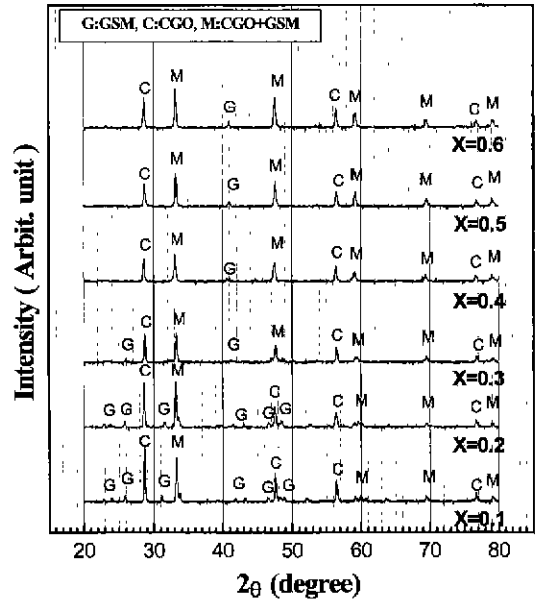


Fig. 6. XRD patterns for mixtures of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.6$) and CGO after fired at 1300°C for 48 h.

Fig. 4는 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 과 전해질로서의 CGO와 8YSZ의 온도에 따른 팽창률을 나타내었다. $X=0.1 \sim 0.2$ 에서는 온도가 증가함에 따라 수축하는 경향을 보이고

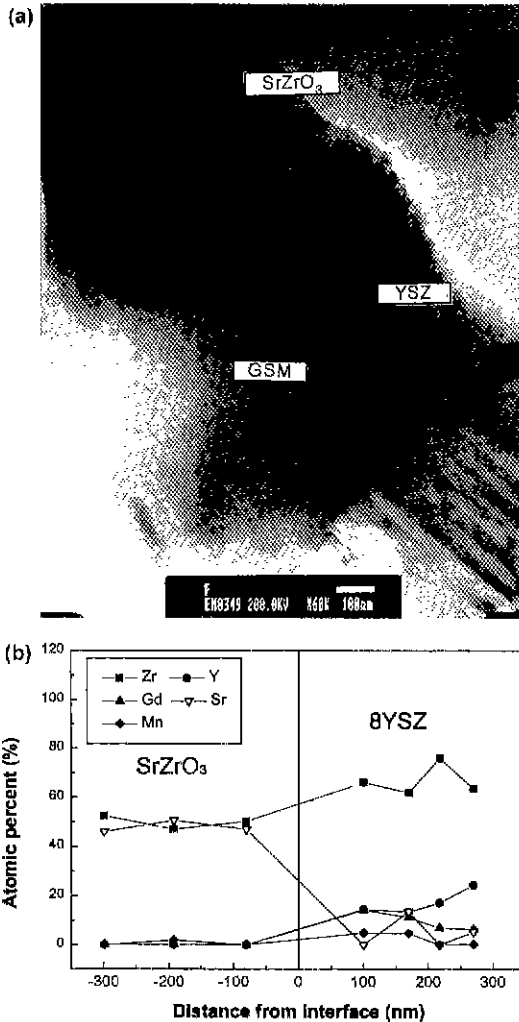


Fig. 7. HTEM/EDX analysis of 8YSZ/ $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ mixture after sintered at $1300^\circ C$ for 48 h; a) STEM image and b) concentration profile for the vicinity of interface.

$X=0.3$ 이상에서는 Sr함량이 증가함에 따라 열팽창률이 증가하고, 실온에서 $900^\circ C$ 까지 열팽창률은 Sr가 30 mol%인 경우 YSZ의 열팽창률에 비하여 약 9.5%의 증가를 보여주고 있으며, 60 mol%의 Sr이 치환된 경우는 CGO의 열팽창률과 같은 것을 볼 수 있다.

Fig. 5와 6은 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 과 8YSZ 또는 CGO 전해질의 혼합물을 공기중에서 $1300^\circ C$ 에서 48시간 동안 소결한 후의 XRD분석한 결과이다. $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 과 8YSZ와의 열처리 결과 $SrZrO_3$ 가 형성되었으며, $SrZrO_3$ 의 양은 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 에서 Si 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 과 CGO 사이에서는 이 두 물질 이외의 다른 이차상 형

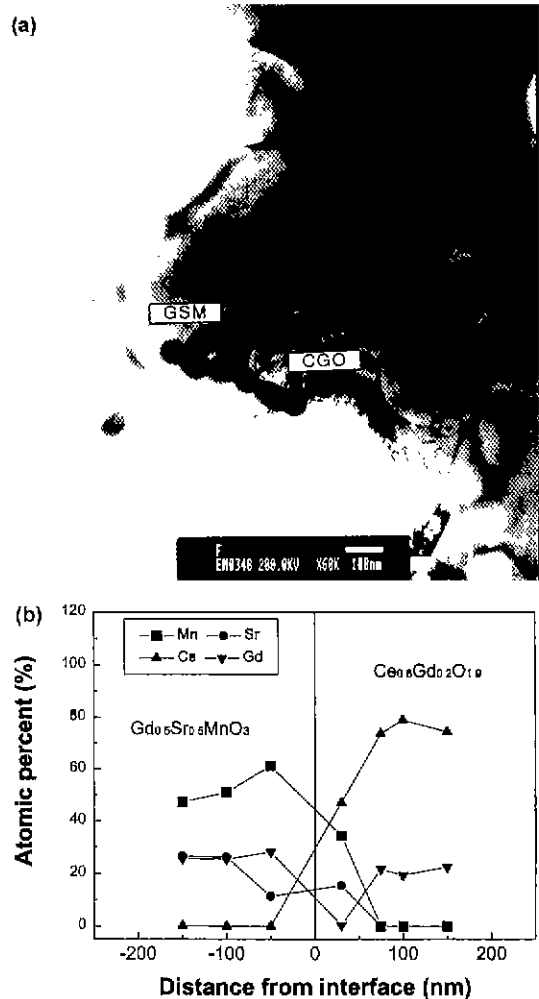


Fig. 8. HTEM/EDX analysis of CGO/ $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ mixture after sintered at $1300^\circ C$ for 48 h; a) STEM image and b) concentration profile for the vicinity of interface.

성에 의한 회절피크가 나타나지 않은 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 8YSZ와 $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 를 $1300^\circ C$ 에서 48시간 소결한 소결체를 EDX 분석 및 HTEM에 의한 미세구조를 확인한 결과이다. XRD 패턴에서 나타난 것과 마찬가지로 8YSZ와 $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 의 반응에 의한 $SrZrO_3$ 가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 8에서 보여주는 CGO와 $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 의 소결체의 경우, 성분분석 결과를 통해 경계면에서 약 50~100 nm 정도의 확산 침투 깊이를 가지는 것을 알 수 있으며, 각 결정립의 경계면에서 2차상이 확인되지는 않았다. 따라서 각 혼합체의 XRD패턴과 HTEM/EDX 분석결과를 통해 전극물질인 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 는 CGO 전

해질을 사용한 연료전지에서 안정한 공기극재료로서 사용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

고체산화물 연료전지의 양극물질로서 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 을 구연산법으로 합성하였으며, 합성한 전극의 특성은 다음과 같은 결과를 나타내었다.

1. $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 결정구조는 Sr함량의 증가에 따라 orthorhombic($0 \leq X \leq 0.3$)에서 cubic($0.4 \leq X \leq 0.5$)을 거쳐 tetragonal($X=0.6$)로 변화하였다. Sr함량이 증가함에 따라 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 전기전도도는 증가하고 활성화에너지는 감소하였다.

2. Sr이 60 mol% 치환된 $Gd_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$ 의 경우 800°C 에서 전기전도도 값은 약 320 Scm^{-1} 로 우수한 성질을 나타내었다. 또한 열팽창률은 Sr함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있으며, Sr함량이 30 mol%의 경우 8YSZ의 열팽창률에 비하여 약 9.5% 큰 값을, Sr이 60 mol% 치환된 경우 CGO와 비슷한 열팽창률을 나타내었다.

3. $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 전해질인 8YSZ 혹은 CGO와 혼합한 후 1300°C 에서 48시간 동안 열처리했을 경우 8YSZ와는 SrZrO₃의 반응물을 형성하였으나, CGO와는 2차상을 형성하지 않은 것을 확인하였다. 따라서 $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 전극과 CGO전해질의 계면에서는 장시간 사용시에도 특성이 우수한 계면을 유지할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 대우재단의 Post-Graduate 장학연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. H. Goldsten, "Electric Power Research Institute 1990 Fuel Cell Statistics," *Proc. of the 25th IECEC*, Reno, Nevada, U. S. A., 170-175 (1990).
2. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda and Y. Takita, "Electrophoretic Deposition of Stabilized Zirconia for

- Solid Oxide Fuel Cells," *Proc. of the 3rd International Symposium on SOFC*, 65-73 (1993).
3. S. Souza, S. J. Visco and C. Jonghe, "Thin-film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low Temperature," *Solid State Ionics*, **98**, 57-61 (1997).
4. Da Yu Wang and A. S. Nowick, "Cathodic and Anodic Polarization Phenomena at Platinum Electrodes with Doped CeO_2 as Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, **126**(7), 1155-1165 (1979).
5. L-W. Tai, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, "(La_xSr_{1-x})(Co_{1-y}Fe_y), A Potential Cathode for Intermediate Temperature SOFC Applications," *Proc. of 3rd International Symposium on SOFC*, 241-251 (1993).
6. C. C. Chen, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, "Preparation and Electrode Characteristics of Dense La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Thin Film by Polymeric Precursors," *Proc. of 3rd International Symposium on SOFC*, 252-266 (1993).
7. G. Stochniol, A. Gupta, A. Naoumidis and D. Stover, "La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{0.9}Co_{0.1}O₃ as Cathode Material For SOFC," *Proc. of 5th International Symposium on SOFC*, 888-896 (1997).
8. Y. Taketa, H. Y. Tu, H. Sakaki, S. Watanabe, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. B. Phillips and N. M. Sammes, "Gd_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ca and Sr) for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(8), 2810-2816 (1997).
9. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," US Patent 3,330, 697 (1967).
10. I. Y. Yoon, H. S. Yoon and B. H. Kim, "Characterization of (La,Sr)MnO₃/Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} Interface with Citric Acid Contents and Sintering Temperature," *J. of KIEEME*, **11**(1), 18-25 (1998).
11. H. Yamada and H. Nagamoto, "Thermal Expansion Coefficient and Conductivity of Mn-based Perovskite-type Oxides," *Proc. of 3rd International Symposium on SOFC*, 213-219 (1993).
12. J. A. M. van Roosmalen, J. P. P. Huijsmans and L. Plom, "Electrical Conductivity in La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}," *Solid State Ionics*, **66**, 279-284 (1993).
13. P. A. Cox, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids," pp. 179-185 in *Lattice distortions* by edited by Oxford Science Publications (1987).