

고체산화물 연료전지용 (La, Sr)MnO₃ 양극에 대한 Co 첨가효과

김재동 · 김구대 · 이기태
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(2000년 4월 14일 접수)

Effect of Co Dopant on the (La, Sr)MnO₃ Cathode for Solid Oxide Fuel Cell

Jae-dong Kim, Goo-dae Kim and Ki-tae Lee

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea
(Received April 14, 2000)

초 록

(La,Sr)MnO₃ 양극에 대한 Co의 첨가 효과를 고찰하였다. LSMC와 YSZ의 반응생성물로는 La₂Zr₂O₇과 SrZrO₃가 생성되었으며, Mn 자리에 치환되는 Co의 첨가량이 증가할수록 LSMC 양극과 YSZ 전해질의 반응성이 증가하였다. 그러나 Co를 첨가함에 따라 양극의 분극저항 값은 감소하였다. 따라서 Co의 첨가가 (La,Sr)MnO₃ 양극의 분극 저항을 제어하는데 매우 효과적이라는 것을 확인하였다. 한편 Co의 첨가량이 증가할수록 LSMC의 열팽창계수 값이 증가하였다. 또한 반응생성물이 생성되지 않은 LSMC 조성의 경우에 LSMC 단미로 제조된 양극보다는 LSMC-YSZ 복합체(60 wt%:40 wt%) 양극의 분극 특성이 보다 우수하였다.

ABSTRACT

The effect of Co dopant on the (La,Sr)MnO₃ cathode was investigated. La₂Zr₂O₇ and SrZrO₃ were formed as the reaction products between YSZ and LSMC. The reactivity of LSMC with YSZ increased with increasing Co content. However, the cathodic polarization resistance decreased with increasing Co doping. Therefore, doping Co at Mn site in the (La,Sr)MnO₃ cathode was effective on controlling the polarization resistance of the cathode. The polarization property of LSMC-YSZ composite(60 wt%:40 wt%) cathode was better than that of LSMC single cathode.

Key words : LSMC((La,Sr)(Mn,Co)O₃), La₂Zr₂O₇, SrZrO₃, Thermal expansion coefficient, Polarization resistance, LSMC-YSZ composite, SOFC

1. 서 론

연료와 산화제의 전기화학적 반응에 의해 연료로부터 직접 전기를 발생시키는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 환경 친화적이고 높은 에너지 변환 효율을 가진다는 장점이 있다.¹⁾ 그러나 1000°C 이상의 높은 작동온도는 연료전지의 성능저하를 가져올 수 있다. 비교적 낮은 온도에서(700°C~800°C) 작동하는 연료전지의 개발을 위해서는 전기화학 반응에 대한 높은 촉매 활성을 가진 전극의 개발이 필요하다.

SOFC의 양극은 산소환원반응이 일어나는 전극으로 높은 전자전도성과 산소환원반응에 대한 낮은 분극저항을 가져야 한다. 일반적으로 사용되는 양극 재료인 LaMnO₃는 전해질로 사용되는 YSZ(Y₂O₃-stabilized ZrO₂)와의 반응성 문제는 적지만, 산소이온전도도가 낮아 1000°C 보다 낮은 온도에서 연료전지의 전극으로 사용하기 위해서는 성능향상이 필요하다.²⁾ 한편 LaCoO₃계 물질은 1000°C에서 전도도가 1000

S/cm 이상이 되고, 높은 산소이온전도도로 인하여 산소환원 반응에 대한 분극이 작다는 장점이 있다.^{3,5)} 그러나 LaMnO₃에 비하여 전해질과의 계면반응성이 커서, 전해질과 반응하여 La₂Zr₂O₇와 SrZrO₃를 쉽게 형성한다.⁶⁾ 이와 같은 반응생성물은 전해질에 비하여 전도도가 낮아, 산소환원반응에 대한 장벽으로 작용하여 SOFC의 성능을 감소시킨다. 따라서 YSZ 전해질과 반응하지 않으면서 전기 전도도가 높은 전극 물질의 개발이 요구되고 있다.

이번 연구에서는 (La,Sr)MnO₃계 perovskite 산화물의 Mn 자리에 Co를 치환하여, 전해질과의 반응성 및 Co 첨가에 따른 분극 특성을 고찰하였다. 또한 LSMC-YSZ((La,Sr)(Mn,Co)O₃-YSZ) 혼합전극을 제조하여 분극저항을 평가하였다.

2. 실험방법

출발물질로 La₂O₃(Aldrich Chemicals, 99.9%), SrCO₃

(High Purity Chemicals, 99.9%). MnO₂(Aldrich Chemical, 99%), Co(Yakuri Pure Chemicals, 99.9%)를 사용하여 Modified-GNP 방법으로⁷⁾ 각 조성의 (La,Sr)(Mn,Co)O₃(LSMC) 분말을 합성하였다.

(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-y}Co_yO₃(LSMC)의 화학조성에 따른 YSZ와의 반응성은 X-선 회절 분석법으로 확인하였으며, 양이온의 확산 및 반응 생성물을 EPMA(Jeol. JXA8600)로 분석하였다.

전극의 전기 화학적 반응은 3-probe electrode method로 측정하였다. YSZ 전해질의 양면을 다이아몬드 페이스트로 평면가공을 하여 시편을 제작한 후, 전해질의 두께의 중간에 홈을 형성하고, 형성된 홈 사이에 백금선을 백금 페이스트로 부착시켜 기준전극을 형성하였다. 또한 전해질의 한쪽면에 백금 페이스트로 반대전극을 인쇄하고, 1000°C에서 3시간 열처리하였다. 작동전극은 반대전극이 형성된 반대면에 각 LSMC 후막으로 인쇄한 다음 양면을 평면 가공한 동일한 조성의 LSMC 시편이 누르도록 장치하였다. Fig. 1에 시편 측정의 구조적인 그림을 도시하였다. 이렇게 장치된 전극의 분극저항 측정은 850°C~750°C 범위에서 Frequency Response Analyzer(Solatron, SI1260)와 Potentiostat/Galvanostat(Solatron, SI1287)을 사용하여 측정하였다. 측정시 주파수 범위는 60 kHz~0.01 kHz이고 amplitude는 20 mV였다.

3. 결과 및 고찰

(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-y}Co_yO₃(LSMC)와 전해질인 YSZ의 반응성을 확인 하고자 LSMC와 YSZ분말을 1:1의 물비로 혼합하여 1400°C에서 5시간 반응시킨 후, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Co의 함량이 0.2 이상에서는 반응생성물인 SrZrO₃이 생성되고 0.5 이상에서는 SrZrO₃ 이외에도 La₂Zr₂O₇이 생성되는 것을 알 수 있다. 한편, 식 (1)에 따라

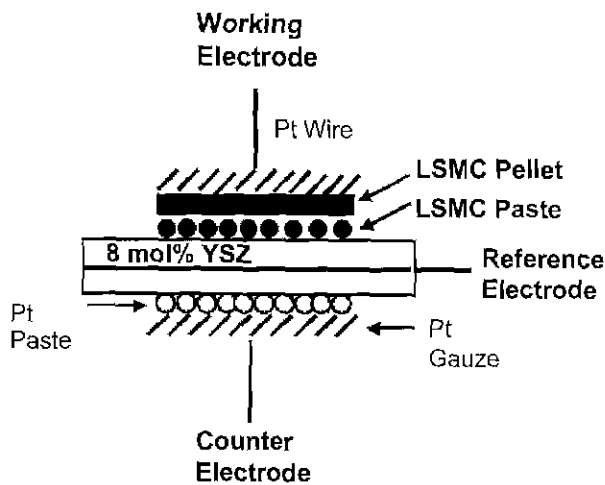


Fig. 1. Schematic diagram of half cell configuration.

Table 1. Reaction Product between LSMC and YSZ at 1400°C

Composition	Reaction product
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} MnO ₃	None
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.9} Co _{0.1} O ₃	None
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.8} Co _{0.2} O ₃	SZ
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.7} Co _{0.3} O ₃	SZ
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.6} Co _{0.4} O ₃	SZ
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.5} Co _{0.5} O ₃	LZ/SZ
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.3} Co _{0.7} O ₃	LZ/SZ

LZ=La₂Zr₂O₇ SZ=SrZrO₃
None=No reaction product

semiquantitative method로 분석한 정량분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

$$I = \frac{I_{\text{Product}}}{(I_{\text{Product}} + I_{\text{YSZ}} + I_{\text{Perovskite}})} \quad (1)$$

Co의 첨가량이 증가함에 따라 SrZrO₃의 상대적 세기가 증가하였는데, 이는 Co 첨가에 따라 LSMC와 YSZ전해질과의 반응성이 증가하여 많은 양의 반응생성물이 생성되고 있다는 것을 의미한다. 이러한 Co 첨가에 따른 반응성 증가의 원인은 YSZ 전해질 쪽으로의 Co의 빠른 확산에 기인한 perovskite 구조내의 비화학양론(nonstoichiometry) 때문이라고 생각된다.

Fig. 3에는 (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO₃(LSM), (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O₃(LSM8C2), (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.5}Co_{0.5}O₃(LSM5C5)의 각 시편을 YSZ와 1400°C에서 5시간 반응하여 얻은 EPMA

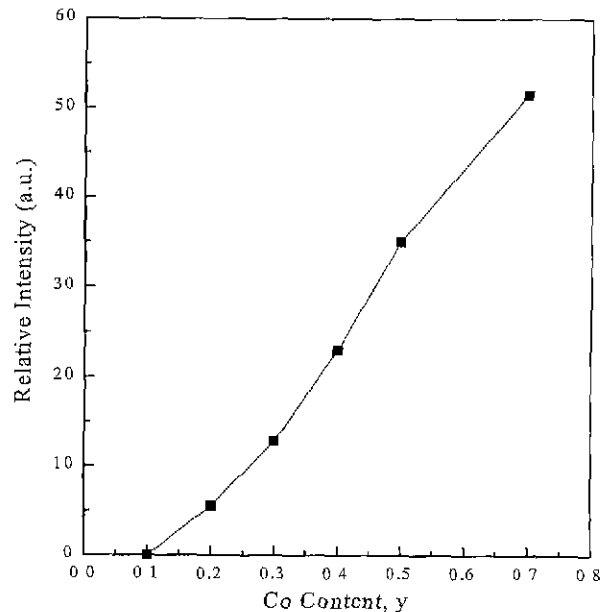


Fig. 2. Relative X-ray intensity for the formation of SrZrO₃ in the reaction of (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-y}Co_yO₃ with YSZ at 1400°C.

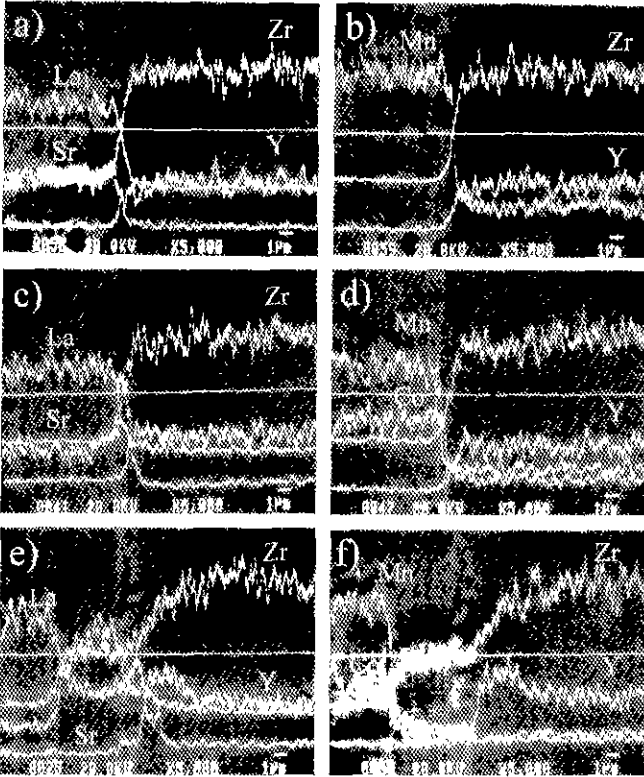


Fig. 3. EPMA line profile of elements in the reaction zone of $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_3/YSZ$, $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3/YSZ$ and $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3/YSZ$ at $1400^\circ C$.
 (a) LSM/YSZ (b) LSM/YSZ
 (c) LSM8C2/YSZ (d) LSM8C2/YSZ
 (e) LSM5C5/YSZ (f) LSM5C5/YSZ

결과를 나타냈다. (a)와 (b)는 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_3/YSZ$ 의 반응 후의 후방산란전자 영상으로, 중간의 계면 부근에 반응생성물이 나타나지 않았으며, La, Sr, Zr의 line profile 결과로도 반응생성물이 생성되지 않음을 확인할 수 있다. 이것은 Table 1의 XRD 분석 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 한편, (c)와 (d)는 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3/YSZ$ 의 EPMA 결과로 후방산란전자 영상으로 보면 반응생성물이 거의 생성되지 않은 것으로 보인다. 그러나 Sr의 line profile 결과를 보면, LSM과 YSZ의 계면에서 Sr의 농도가 급격히 증가하다 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 계면에서 $SrZrO_3$ 가 생성되었다는 것을 확인시켜주는 결과로, Table 1의 XRD 분석 결과와 일치한다. $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3/YSZ$ 의 EPMA 결과는 (e)와 (f)에 나타내었는데, 후방산란전자 영상으로 보면 양극과 YSZ 사이에 두 가지 다른 물질이 생성되었음을 알 수 있다. 또한 Sr과 Zr의 line profile 분석에서 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (LSM5C5)과 바로 접촉하고 있는 부분에서 Sr과 Zr의 농도가 매우 높게 나타나는 결과로부터 두께가 약 $2 \mu m$ 정도 되는 계면반응층은 $SrZrO_3$ 상임을 알 수 있다. 한편 YSZ와 접촉하고 있고 부분적으로 희게 보이는 다른 반응생성물에서는 La의 농도

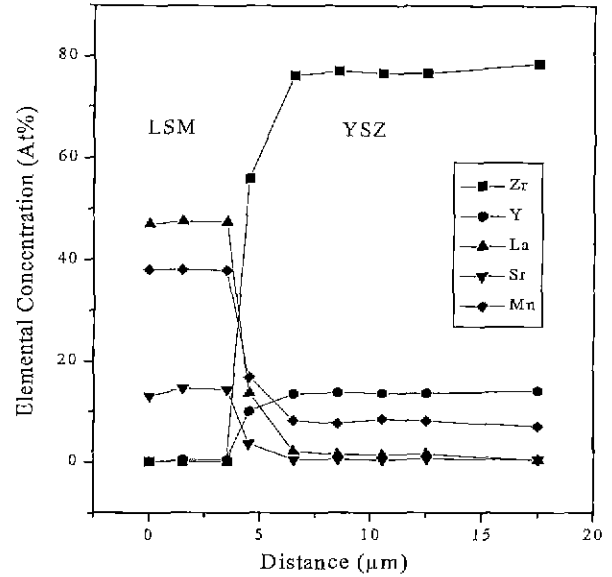


Fig. 4. Concentration of elements in the reaction zone of $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_3/YSZ$ according to EPMA line profile.

가 증가하는 경향을 나타내므로, $La_2Zr_2O_7$ 반응물이 생성되었음을 알 수 있다. 이러한 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-y}Co_yO_3/YSZ$ 의 EPMA결과는 Co의 양이 증가함에 따라 반응생성물인 $SrZrO_3$ 의 반응층이 두꺼워지는 것을 보여주고 있다.

Fig. 4는 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_3$ (LSM)/YSZ의 La, Sr, Mn과 Y, Zr의 확산 길이를 나타내는 그림이다. LSM/YSZ의 계면에서 YSZ의 Y, Zr은 LSM으로 거의 확산을 하지 않고, LSM의 양이온이 YSZ로 확산하는 것을 알 수 있다. 또한 Mn과 같은 전이금속은 전해질 쪽으로의 확산거리가 La, Sr보다 길다는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (LSM5C5)/YSZ의 확산 길이를 나타내는 그림으로 Fig. 4와 동일한 경향을 나타내고 있으며, LSMC의 양이온 중에서 Co의 확산거리가 가장 길다는 것을 확인할 수 있다.

한편 Co 양의 증가에 따라서 반응생성물의 생성이 증가되는 것은 다음과 같이 해석할 수 있다. LSMC 양극에서 Mn, Co같은 전이금속이 YSZ쪽으로 La, Sr보다 빠르게 확산하면, 계면에서 perovskite 구조(ABO_3)내의 A/B 비율이 증가하여 1이상이 되고, 결국 La와 Sr의 활동도가 증가하여 $La_2Zr_2O_7/SrZrO_3$ 같은 반응물이 생성된다. 또한 Fig. 5의 결과에 의하면 Mn보다 Co의 확산 속도가 빠른 것을 알 수 있는데, Co의 빠른 확산은 perovskite 구조(ABO_3)내의 A/B비를 쉽게 1이상으로 만들어, 반응생성물의 형성을 촉진한다. 따라서 Co의 치환 양이 증가할수록 반응생성물이 증가하는 것은 Co의 빠른 확산에 따른 La와 Sr의 활동도 증가에 기인한다고 볼 수 있다.

한편, 계면반응의 영향을 배제한 상태에서 Co의 첨가효과를 확인하고자, Fig. 1에 나타나 있는 방식으로 $850^\circ C \sim 750^\circ C$ 범위에서 양극의 분극저항을 측정하였다. 시편이 안정화

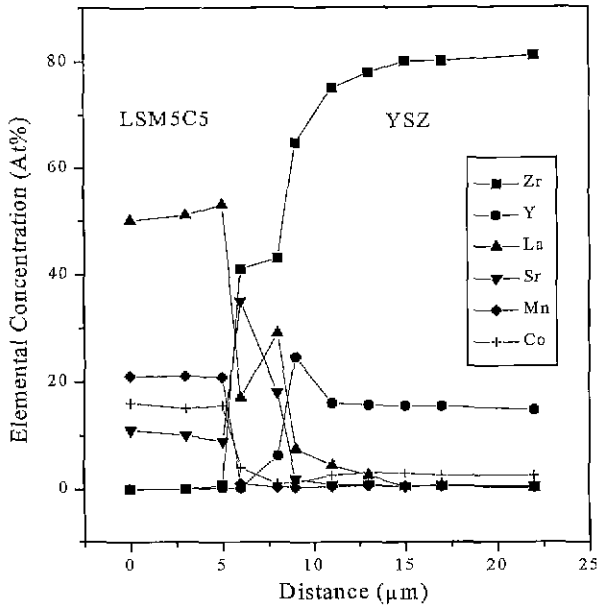


Fig. 5. Concentration of elements in the reaction zone of (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_{0.5}Co_{0.5}O₃/YSZ according to EPMA line profile.

되는데는 각 시편마다 차이가 있었지만, 대개 5시간 이후에 시편이 안정화되었고, 시간에 따른 변화는 거의 없었다. 각 시편마다 850°C에서 유지하면서 시간의 변화에 따른 임피던스를 측정하여 약 24시간 후에도 시편의 분극저항이 거의 바뀌지 않는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6에 850°C에서 측정된 (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-y}Co_yO₃ (y=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7) 조성들의 분극저항 값을 나타내었다. Co가 첨가됨에 따라 분극저항이 감소하다가 y=0.7 조성에서 다시 증가

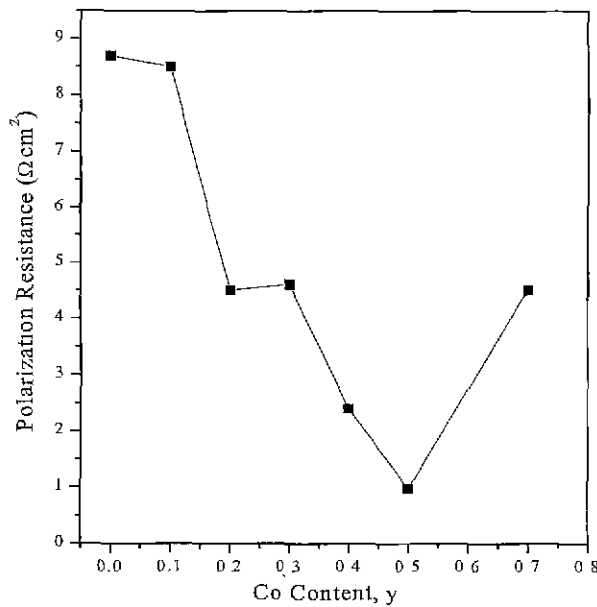


Fig. 6. Polarization resistance(Rp) of (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-y}Co_yO₃ electrode with Co content (850°C, Po₂=0.2 atm).

하는 것을 알 수 있다. 전극의 분극저항에 가장 영향을 미치는 것이 이온과 전자의 전달 반응이 일어나는 삼상계면의 크기인데, 이것은 또한 출발 분말의 크기와 전극의 제조 방법 등에 영향을 받는다. 그러나 이번 연구에서 사용한 분말의 크기는 거의 1 μm로 일정하므로 삼상계면의 크기는 모든 조성이 거의 일정하다고 볼 수 있다. 따라서 삼상계면 만으로는 Co첨가에 따른 분극저항의 감소를 설명하기는 어렵고, 삼상계면 보다는 Co 첨가에 따른 산소공공(oxygen vacancy)의 생성에 기인한다고 볼 수 있다. 즉 Mn³⁺ 자리를 Co²⁺로 치환함에 따라 양극의 표면에 산소공공이 증가하고, 증가된 산소공공은 전극반응시 산소이온의 표면확산(O-surface diffusion)을 촉진시켜, 양극의 분극저항이 감소하였을 것으로 생각된다. 이것은 Cater 등이 측정된 La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃과 La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.8}Co_{0.2}O₃의 산소자기확산계수(oxygen self-diffusion coefficient) 값이 각각 3×10⁻¹² cm²s⁻¹와 1×10⁻¹¹ cm²s⁻¹을 나타내는 결과와도 잘 일치하고 있다.⁸⁾ 그러나 y=0.7의 조성에서는 분극저항 값이 다시 증가하였는데 이것은 과도한 Co의 첨가가 perovskite 결정구조의 distortion을 증가시켜 오히려 산소이온의 확산을 억제하는 효과를 나타낸 것으로 생각된다.

Table 2에는 각 시편의 열팽창계수 측정 결과를 나타내었다. Co의 첨가량이 증가할수록 열팽창계수는 증가하였는데, Co가 0.7 치환되었을 경우 21.63×10⁻⁶/K의 값을 나타내었다. A. Iberl 등은 (La,Sr)(Mn,Co)O₃ perovskite 산화물에서 Co의 첨가량이 증가함에 따라 격자 상수가 감소한다고 보고하고 있다.⁹⁾ 이러한 격자상수의 감소는 Mn보다 이온반경이 작은 Co의 첨가에 기인한다고 볼 수 있다. 따라서 Co 첨가량의 증가에 따른 열팽창계수의 증가는 이러한 격자상수 감소와 관련되어 설명될 수 있다.

한편, Co의 과량의 첨가는 양극의 성능을 향상시키나, 계면반응 및 열팽창계수 또한 증가시키는 것을 알 수 있었다. 이러한 계면반응 및 열팽창계수를 제어하기 위해서, Co 함량이 비교적 적게 포함된 (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.9}Co_{0.1}O₃(LSM9C1), (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O₃(LSM8C2) 조성들과 YSZ의

Table 2. Thermal Expansion Coefficient of Specimens

Composition	Thermal expansion coefficient (× 10 ⁻⁶ cm/cm · K)
YSZ	10.2
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} MnO ₃	10.76
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.9} Co _{0.1} O ₃	11.63
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.8} Co _{0.2} O ₃	14.03
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.7} Co _{0.3} O ₃	15.95
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.6} Co _{0.4} O ₃	17.63
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.5} Co _{0.5} O ₃	18.71
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.95} Mn _{0.3} Co _{0.7} O ₃	21.63

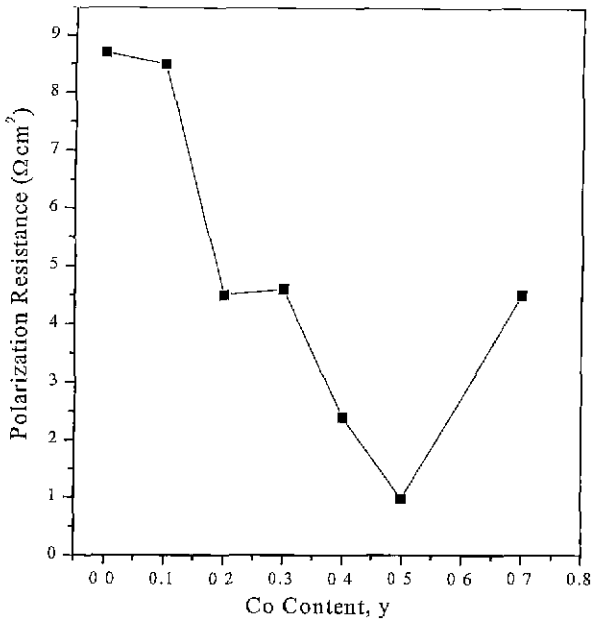


Fig. 7. Polarization resistance(R_p) of $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-y}Co_y$ O_3 -YSZ(60 wt%:40 wt%) electrode sintered at $1100^\circ C$ with Co content ($950^\circ C$, $P_{O_2}=0.2$ atm).

복합체 전극을 제조하여 양극의 분극특성을 확인하였다. Fig. 7은 각각의 양극물질(LSM, LSM9C1, LSM8C2)과 YSZ의 혼합비를 60 wt% : 40 wt%로 고정하고, Co의 첨가에 따라 양극의 분극특성을 나타낸 그림이다. 소결은 $1100^\circ C$ 에서 하였으며, 측정은 $950^\circ C$ 및 0.2 atm의 산소분압 하에서 수행하였다. Co의 첨가량이 증가함에 따라 전체분극저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. LSM의 분극저항은 $0.0869 \Omega cm^2$ 이나 Co가 0.2가 첨가된 조성(LSM8C2)의 분극저항은 $0.031 \Omega cm^2$ 로 급격히 감소하였다. 이러한 분극저항 값의 감소 폭은 LSM이나 LSMC의 단미만으로 제조된 양극의 분극 저항 감소 폭보다 크다. 즉, LSMC와 YSZ를 혼합한 양극의 분극특성이 LSMC 단미만으로 제조된 양극보다 우수하다는 것을 의미한다. 이는 전해질과 같은 조성의 YSZ 첨가에 따라 열팽창계수의 차이를 줄여줌으로써 삼상계면의 크기를 증가시켰기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

LSMC 양극 물질에 대한 Co의 첨가 효과를 고찰하였다. Co의 첨가량이 증가할수록 LSMC와 YSZ의 반응성이 증가하였는데 이는 Co의 빠른 확산에 의한 La와 Sr의 활동도 증가에 기인한다. 또한 Co의 첨가에 따른 산소공공의 생성이 양극의 분극저항을 감소시키는데 매우 효과적이라는 것

을 확인하였다. 한편 Co의 첨가에 따라 열팽창계수가 증가하였다. 이는 Mn보다 이온반경이 작은 Co의 첨가에 따라 격자상수가 감소하였기 때문으로 생각된다. 또한 반응생성물이 생성되지 않은 LSMC 조성으로 양극을 형성하였을 경우에 LSMC단미로 제조된 양극보다는 LSMC-YSZ 복합체 양극의 분극 특성이 보다 우수하였다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell." *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3), 563-588 (1993).
2. E. Ivers-Tiffée, M. Schiebl, H. J. Oel and W. Wersing, "Investigation of Cobalt-containing Perovskites in SOFC Single Cells with Respect to Interface Reactions and Cell Performance," pp. 613-622 in Proceedings of the 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S.C. Singhal, *The Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 1993.
3. A. Iberl, H. von Philipsborn, E. Ivers-Tiffée, M. Schiebl, W. Wersing and G. Zorn, "High-temperature X-ray Diffraction Measurements of Phase Transition and Thermal Expansion in $(La,Sr)(Mn,Co)O_3$ -cathode Materials," pp. 527-535 in Proceedings of the 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S. C. Singhal, *The Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 1993.
4. N. Gunasekaran, N. Bakshi, C. B. Alcock and J. J. Carberry, "Surface Characterization and Catalytic Properties of Perovskite Type Solid Oxide Solution. $La_{0.8}Sr_{0.2}BO_3$ (B=Cr, Mn, Fe, Co or Y)," *Solid State Ionics*, **83**, 145-150 (1996).
5. T. Inoue, K. Eguchi, T. Setoguchi and H. Arai, "Cathode and Anode Materials and the Reaction Kinetics for the Solid Oxide Fuel Cell," *Solid State Ionics*, **40-41**, 407-410 (1990).
6. J. A. Lablincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, "Reaction between Cobaltate Cathodes and YSZ," pp. 689-704 in Proceedings of the 2nd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S.C. Singhal, *The Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 1991.
7. 김재동, 문지용, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 $(La,Sr)MnO_3$ 분말의 제조," 한국요업협회지, **34(10)**, 1003-1008 (1997).
8. S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner and B. C. H. Steel, "Oxygen Transport in Selected Nonstoichiometric Perovskite-structure Oxides," *Solid State Ionics*, **53-56**, 597-605 (1992).
9. A. Iberl, H. von Philipsborn, M. Schiebl, E. Ivers-Tiffée, W. Wersing and G. Zorn, "High-temperature X-ray Diffraction Measurements of Phase Transitions and Thermal Expansion in $(La,Sr)(Mn,Co)O_3$ Cathode Materials," pp. 527-535 in Proceedings of the 2nd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S.C. Singhal, *The Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 1991.