

## Effect of Oxidation of Ni on the Microstructure of Ni/YSZ Anode and Crack Formation in YSZ Electrolyte Layer for SOFC

Jun-Sil Lim,\* Jong-Hoon Choi,\* and Oh-Jong Kwon<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

\*LG Philips LCD Co., Ltd., Gumi 730-726, Korea

(Received August 14, 2006; Accepted August 25, 2006)

### Ni의 산화가 고체산화물 연료전지용 Ni/YSZ 연료극의 미세조직과 전해질의 균열에 미치는 영향

임준실\* · 최종훈\* · 권오종<sup>†</sup>

경북대학교 금속신소재공학과

\*(주)LG Philips LCD

(2006년 8월 14일 접수; 2006년 8월 25일 승인)

#### ABSTRACT

The microstructural changes in Ni/YSZ anode substrate and crack formation during Ni oxidation were investigated. The composition of as-sintered anodes was 56 wt% NiO+44 wt% YSZ and that of electrolyte was 8 mol% yttria. After complete reduction, specimens were oxidized in N<sub>2</sub>+air at 600~800°C. Oxygen partial pressure was controlled in between 0.05 atm and 0.2 atm O<sub>2</sub>. When the anode was oxidized, at higher than 690°C, three layers were formed in the specimens. The first was fully oxidized layer(NiO/YSZ), the second was a mixed layer and the third, near-intact layer. Under 640°C such distinctive layers were not observed. Cracks formed at electrolyte layer when weight gain attained at 65~75% of the total gain due to complete oxidation despite of different oxidation temperature and oxygen partial pressure.

**Key words :** SOFC, Ni/YSZ anode, YSZ electrolyte, Oxidation, Crack formation

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells: SOFC)는 고온에서 작동하므로, 다공성 전극내 소결에 의한 입자성장, 구성 요소 간 계면 반응이나 물리 화학적 불안정성, 그리고 열팽창 계수 차이에 의한 열응력 등이 SOFC의 전기화학적 특성을 열화시킨다. 이러한 제반 문제를 해결하기 위하여 600~800°C 범위의 온도에서 작동 시키려는 연구가 세계적으로 매우 활발하게 진행되고 있다.<sup>1-4)</sup>

지금까지 가장 성공적으로 운용되고 있는 SOFC의 연료극(anode)은 다공성 Ni/YSZ 서메트이다. Ni은 고온에서 비교적 쉽게 조대화 하기 때문에 장기 안정성을 열화 시킨다. 그리고 금속 Ni과 YSZ는 열팽창계수 차이가 있어서 열응력에 의한 기계적 특성 저하가 우려되고 있다. 가장 중요한 문제점은 SOFC의 운전 중 빈번한 start-up과 shut-down, 밀봉재의 성능저하, 그리고 돌발적 상황에서의

공기유입 등이 발생하면, Ni산화에 의한 체적 변화가 발생하여 중대한 파손의 원인이 되는 것이다. NiO 환원 시 체적 감소에 비하여 Ni의 산화 시 체적팽창이 훨씬 현저하기 때문에 Ni의 산화, 환원이 SOFC 성능에 미치는 영향에 대하여 최근 국내외에서 연구되기 시작하였다.

Choi<sup>5)</sup>에 의하면, NiO/YSZ가 환원되면 0.04%의 수축을 보이나 다시 산화될 때에는 0.34% 체적팽창함을 밝혔다. 그러나, Waldbillig 등<sup>6)</sup>에 의하면, 조대한 조직인 시편을 산화·환원 시 체적의 변화와 균열을 나타내지 않았지만, 미세한 조직인 시편에서는 환원 시에는 체적 변화가 없었으나 산화 시에는 0.9~2.5% 체적팽창이 발생하였다. 한편, Moon 등<sup>7)</sup>은 Pechini 법으로써 YSZ 분말 표면에 나노 크기의 Ni 분말들을 둘러싸게 하여 제조한, 미세조직이 매우 균일하고 치밀한 연료극은 열사이클 뿐만 아니라 반복적인 산화·환원에도 상당히 안정함을 실험적으로 밝혔다. 따라서, 미세조직제어에 의하여 산화·환원 시 체적 변동을 줄여 줄 수 있다. 그리고, Morales-Rodrguez 등<sup>8)</sup>에 의하면 산화에 의한 체적 팽창은 기공을 일부 채워 줌으로써 고온 강도를 증가시켜 크립 강도가 커지는 효과가 있음을 보고하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Oh-Jong Kwon

E-mail : ojkwon@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-5566 Fax : +82-53-950-6559

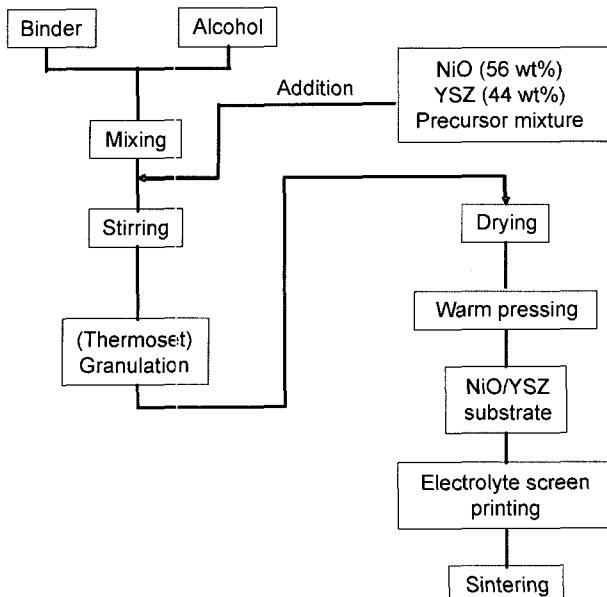


Fig. 1. Preparation procedure for YSZ/Ni-YSZ bi-layer specimens.

본 논문에서는 SOFC의 작동 중 발생할 수 있는 연료 국내의 공기 유입과 같이 비교적 높은 산소분압 분위기 내에서의 Ni/YSZ의 산화거동, 연료극의 산화가 전해질층의 균열 생성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

Ni/YSZ 연료극에 전해질층이 코팅된 시료는 Fig. 1과 같은 공정에 의하여 제조되었다.<sup>9)</sup> 전극 제조에 사용된 NiO는 일본 Sumitomo사 제품으로, 입자크기 0.3 μm의 분말이었다. 연료극 내의 YSZ와 전해질 YSZ는 일본 Tosoh 사의 8 mol% 이트리아(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로서 안정화 시킨 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 사용하였다. 연료극의 조성은 56 wt% NiO+44 wt% YSZ이다. 시료는 연료극 위에 전해질층이 코팅된 형태이며, 연료극에 10 μm의 두께로 YSZ 전해질을 스크린 프린팅하여 1400°C에서 동시소결하였다. 시료의 전처리 과정으로서 1.1×5×10 mm 크기로 다이아몬드 훈을 사용하여 절단한 다음 6 μm 다이아몬드 페이스트(paste)로 절단면을 연마하였고, 초음파 세척기로 표면을 세정한 다음 100°C에서 30분간 건조시켰다.

산화 실험을 위해 NiO/YSZ를 환원시켰다. 먼저 절단한 시료를 관상로에 넣고 상온에서 30분 동안 N<sub>2</sub>를 흘려주어, N<sub>2</sub> 분위기로 만든 후 10°C/min의 속도로 승온하였다. 승온 중에 290°C에서 5% H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>의 분위기로 만들어 환원성 분위기로 만든 후 750°C에서 5시간 환원시킨 다음 상온까지 노냉하였다. 환원된 시편의 무게를 쟁 후, 시편의 측면이 산화되는 것을 막기 위해, 알루미나 시멘트를 시편의 측면에 얇게 코팅한 후, 100°C에서 2시간 유지시

켜 고화시켰다.

시료는 중·저온 SOFC의 작동온도인 600~800°C에서 산화시켰다. 환원한 연료극 시료를 산화·환원 분위기 조절이 가능한 관상로에 넣고, 상온에서 30분간 N<sub>2</sub>로 펴지한 후, 산화실험 온도인 600~800°C까지 분당 10°C의 속도로 승온하였다. 목표 온도에 도달하면 등온 유지한 후, N<sub>2</sub>와 공기를 MFC(Mass Flow Controller, Model 1179A, MKS Inc., U.S.A.)를 이용하여 산소분압을 0.2, 0.15, 0.10, 0.05 기압이 되게 조절하였으며, 총 유량이 200 ml/min이 되도록하여 1기압 상태로 흘려 주었다. 목표온도에 도달 후 2분 간격으로 연료극을 산화시켰으며, 다시 100% N<sub>2</sub> 분위기에서 노냉하였다.

산화된 시료의 미세구조를 주사전자현미경(SEM, Model S-2500C, HITACHI, Japan)과 광학현미경(OM, Model Axiotech 100HD, ZEISS, Germany)을 사용하여 관찰하였다. 먼저 상온까지 노냉한 시편의 무게를 측정한 후, 전해질 층의 균열을 조사하기 위해 SEM에서 1000배 이상의 배율로 전해질 전체 표면을 스캐닝하면서 균열 여부를 조사하였다.

산화 여부와 산화층의 깊이를 측정하기 위해 산화된 시편을 다른 처리를 하지 않고 파단시켜 그 파단면을 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고 광학현미경으로 관찰한 파단면을 화상이미지 파일로 변환하여 표면으로부터 산화층의 깊이를 최소 20군데 이상 측정한 평균값을 산화층의 깊이로 정하였다.

기공의 막힘과 변형을 방지하기 위해서 진공 분위기에서 연마의 전처리 과정으로 진공 함침(infiltration)을 하였다. 시편을 진공 챔버에 넣고, 진공 상태에서 에폭시(epoxy)를 주입하여, 기공으로 에폭시를 침투시켰다. 함침한 후, 6 μm의 다이아몬드 페이스트(paste)와 0.05 μm 알루미나 분말로 연마 후 500배의 배율의 시편 단면 이미지를 얻고, Ni상의 분율을 화상 분석 프로그램(VISUS® Foresthill Products, St. Petersburg, Russia)을 통해 점산법(point counting)으로 구하였다. 연료극 표면과 평행하게 100 μm 간격으로 연료극/전해질 층 계면까지 11개 구역의 Ni상 면적 분율을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 소결체 환원

XRD 분석한 결과 Fig. 2(a)와 같이 환원전의 연료극/전해질은 NiO와 ZrO<sub>2</sub>만으로 구성되어 있었다. 그리고, 750°C, 5% H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 분위기에서 5시간 환원시킨 시편은 Fig. 2(b)와 같이 NiO가 완전히 환원되었음을 확인하였다.

환원된 시편은 휘지 않았으며, SEM 관찰 결과 환원으로 인한 전해질 표면의 균열이 없음을 확인하였다. 이는 Choi,<sup>5)</sup> Waldbillig 등<sup>6)</sup>의 연구 결과와도 일치한다. 그리고,

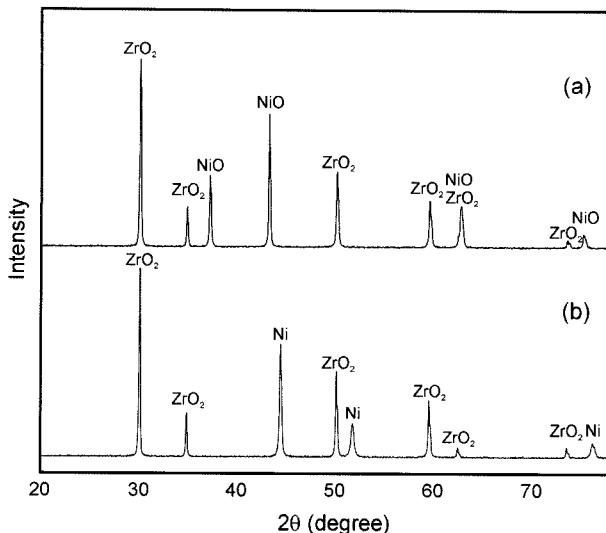


Fig. 2. Powder XRD patterns of anodes (a) before and (b) after reduction.

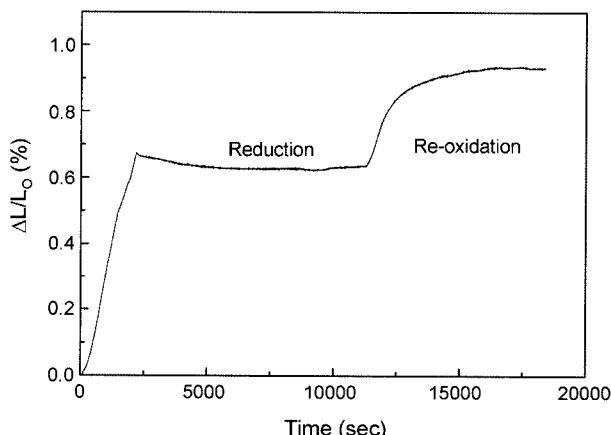


Fig. 3. Variation of the linear dimension with reduction-oxidation cycling (Isothermal treatment time : reduction - 2 h and oxidation - 2 h).

질소 분위기에서  $800^{\circ}\text{C}$ 까지 승온 후 30분 유지하고 노냉을 시킨 후 SEM으로 전해질의 전체 표면을 조사한 결과 균열이 발생하지 않았다. 이는 가열 냉각에 의해 발생하는 열응력만으로는 균열이 초기에 생기지 않음을 뜻한다.

### 3.2. 산화에 따른 연료극/전해질의 변화

우선 통기도(permeability)가 다른 시료와 산화거동의 차 이를 조사하였다. 통상적인 과립법(agglomeration)으로 만든 과립을 사용하여 성형 제조한 연료극은 열경화성(thermosetting) 과립으로 제조한 연료극보다 기공도는 높았지만 통기도는 낮았다.<sup>9)</sup> 제조방법에 따라 통기도가 다른 두 시료의 산화속도는 Fig. 4와 같이 열경화성 과립을 사용한 시료가  $70 \mu\text{m}/\text{min}$ 로서 통상적 과립법으로 제조한 시료의

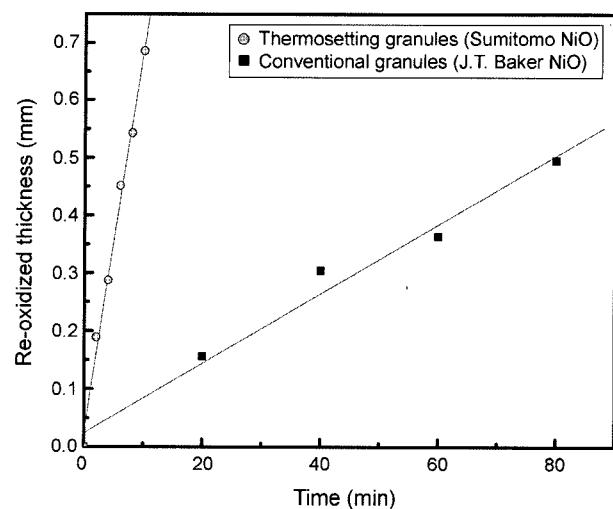


Fig. 4. The comparison of the growth rates of oxidized layers within Ni/YSZ substrates made of different granules, after oxidation at  $750^{\circ}\text{C}$  in air atmosphere ( $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ ).

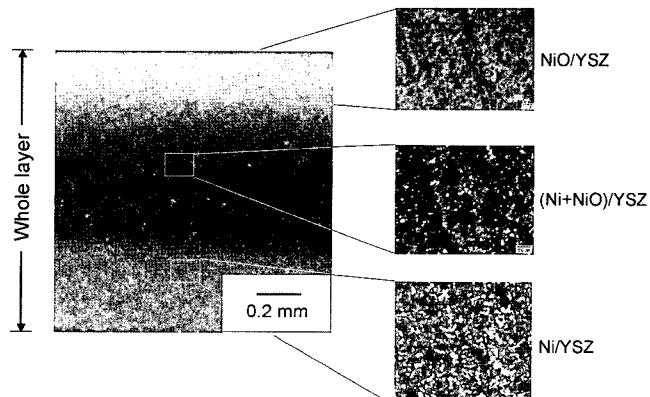


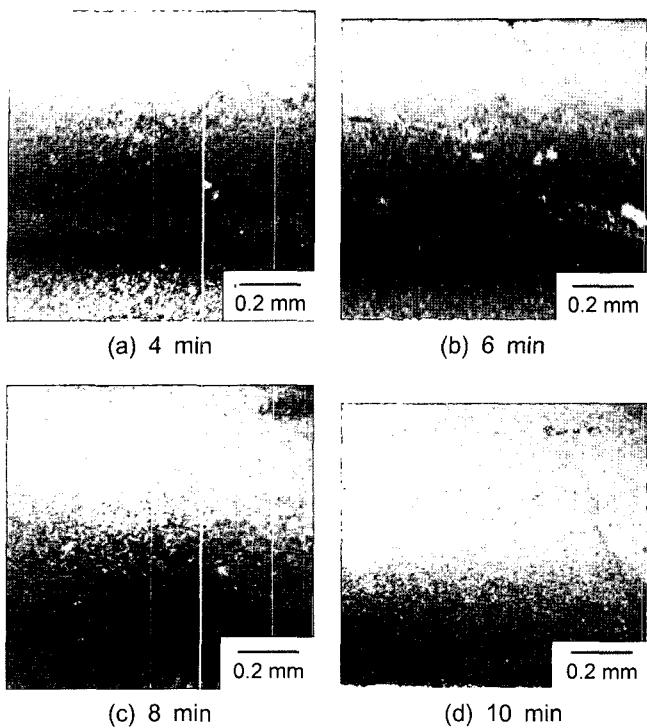
Fig. 5. Optical micrographs of the cross-section of the oxidized specimens ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ ,  $t = 4 \text{ min}$ ).

$6.3 \mu\text{m}/\text{min}$  보다 매우 빨랐다. 산화 속도에 미치는 영향이 기공도보다는 통기도가 훨씬 크다는 것을 잘 알 수 있다.

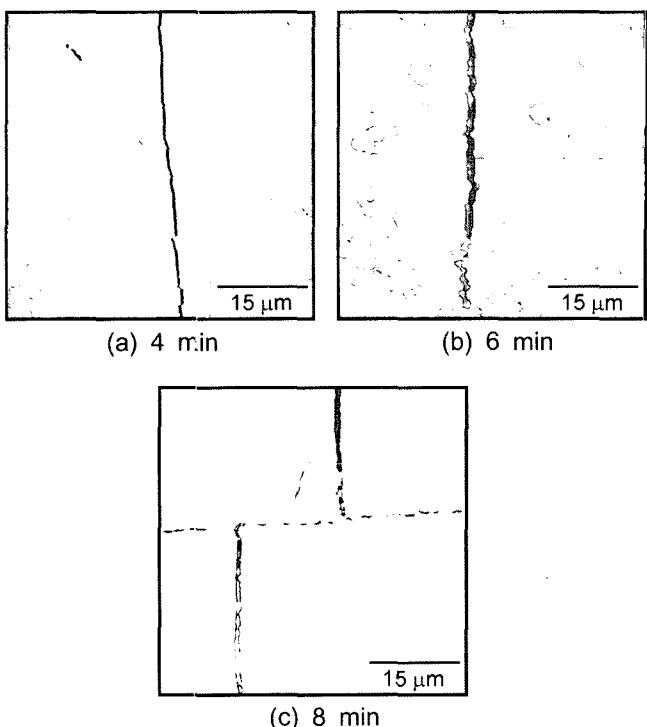
Fig. 5는  $750^{\circ}\text{C}$ 에서 공기 중 산화 시킨 시편의 수직 단면에 나타난 산화층을 보여주고 있다. 사진의 상단부가 산화층이며, 저배율 광학현미경 상에서 밝은 연두색을 띠고 있다. 하단부는 미산화층이며 검은색으로 나타난다. 그 중간층에서는 산화가 부분적으로 진행 중임을 보이고 있는데 남색을 띠고 있다.

Fig. 6과 같이 사진 윗부분의 산화층의 두께는 시간에 따라 증가하였다. 그러나, 현미경 상에서 경계를 뚜렷하게 구별할 수는 없었다.

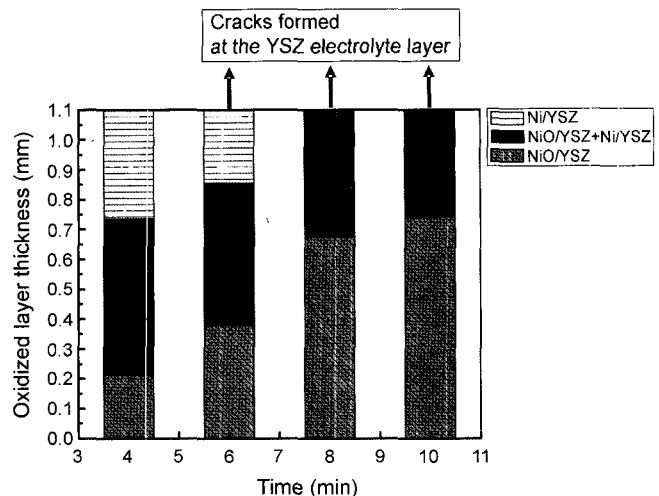
연료극의 산화가 진행함에 따라 어느 시점부터 전해질 층에 균열이 발생하였으며, 연료극 산화의 영향에 의한 전해질 균열 양상은 Fig. 7과 같았다. 일정 시간 이상 산화성 분위기에 연료극이 노출되면 전해질 층에는 Fig. 7(a)



**Fig. 6.** Optical micrographs of the cross-sections of the specimens oxidized under air atmosphere at 750°C for different times (Thickness : 1.1 mm, Sumitomo NiO powder).



**Fig. 7.** The SEM micrographs of YSZ electrolyte layer re-oxidized under oxidizing atmosphere at 800°C for different times ( $P_{O_2} = 0.2$  atm).



**Fig. 8.** The growth of oxidized layer thickness along with oxidation times (Temperature = 800°C,  $P_{O_2} = 0.15$  atm).

와 같이 초기 균열이 한 방향으로 발생하였다. 산화성 분위기에 노출되는 시간이 길어질수록 전해질 층의 균열은 Fig. 7(b)와 (c)에서 나타나듯이, 초기 균열이 균열의 또 다른 시작점이 되어 전해질 층에 대하여 균열이 수직 방향으로 성장하였다. SEM 상에서 미세한 균열이 최초로 발견되는 시점을 균열 발생 시간(Crack initiation time)으로 정하였다.

산화온도가 690°C, 750°C, 800°C인 경우에는 산화층의 뚜렷한 경계가 나타났으며, 산화층의 두께는 시간에 대체로 비례하여 성장하였다. Fig. 8은 산소 분압이 0.15 기압일 때, 800°C에서 산화층이 성장하는 거동을 보여준다. 6분이 경과한 시료에서는 미산화층이 전해질 쪽에 남아 있음에도 불구하고 전해질에 균열이 발생하였다. 산화온도가 690°C 이상일 때에는 모두 미산화층이 잔존하는 상태에서 균열이 시작되었다.

그러나, 640°C, 600°C에서는 690°C 이상에서 관찰되는 NiO/YSZ의 산화층이 관찰되지 않았음에도 불구하고, 전해질 표면에 균열이 발생하였다. 이를 자세히 알아보기 위해 산화에 의한 미세조직의 변화를 더욱 세밀하게 분석한 결과는 다음과 같다.

Fig. 9는 640°C에서, 산소분압이 0.1 기압과 0.2 기압인 조건으로 산화된 시편의 단면에서 깊이방향으로의 Ni 분율 변화를 나타낸 것이다. 미산화 Ni 분율은 연료극 표면에서 전해질로 갈수록 증가하였다. 즉, 미산화 Ni 분율의 증가는 표면에서 전해질로 갈수록 NiO의 분율이 감소함을 뜻한다. 또한, Ni 분율이 어느 경계를 갖고 급격하게 변화하는 양상을 보이지 않고 서서히 증가를 하였다. 이것은 690°C 이상에서와는 달리 온도가 상대적으로 낮을 경우, 연료극의 산화는 시편 전체에서 일어나기 때문이다. 이것은 앞서 말한 바와 같이 온도가 변화함에 따라

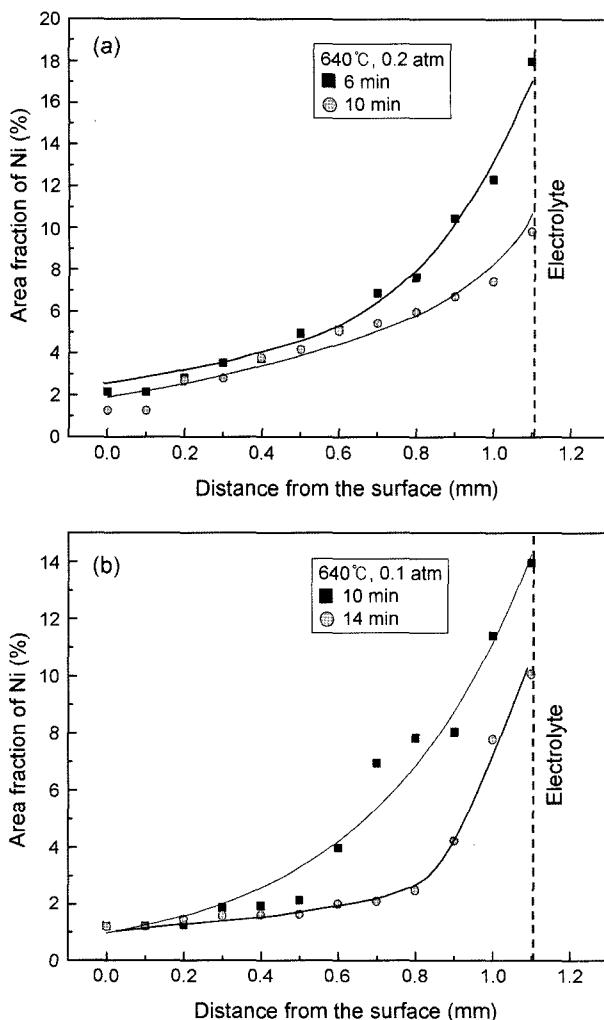


Fig. 9. The changes of the area fraction of metallic Ni along with distance from the surface of Ni/YSZ substrate at the following conditions: (a) 640°C,  $P_{O_2} = 0.2$  atm and (b) 640°C,  $P_{O_2} = 0.1$  atm.

반응 울속이 달라지기 때문에 생기는 현상이다.

즉, 다공질의 Ni/YSZ 연료극이 산화 할 때, 낮은 온도에서는 Ni의 산화속도가 느려서 산소는 연료극 내부까지 깊숙이 확산을 하게 된다. 이로 인해 시료내부 전체는 외부와 비슷한 산소분압을 갖게 되고, 연료극의 산화는 시료내부 전체에서 일어나기 때문이라고 생각된다.

전해질 층에 균열이 생성되는 시점은, 640°C 산소 분압 0.2 기압에서 10분, 0.1 기압에서 14분, 그리고 600°C 산소 분압 0.2 기압에서 12분, 0.1 기압에서 20분이며, 균열 발생 시점에서 전해질 근처의 Ni 분율은 모두 비슷하게 약 10%였다. 본 연구에서 사용된 56 wt% NiO+44 wt% YSZ의 연료극을 완전히 환원시킬 경우 이론적인 Ni의 부피 분율은 40%이므로, 전해질 계면에서 Ni이 약 75%의 산화가 일어나면, 전해질의 균열이 발생하는 것으로 보인다.

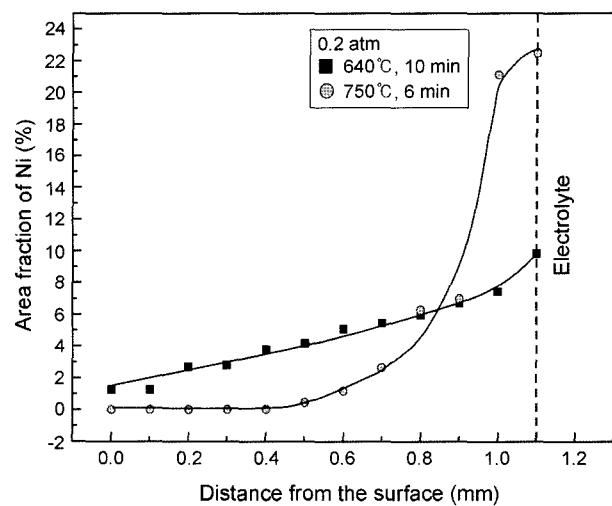


Fig. 10. Comparison of Ni content profiles for crack formation at YSZ electrolyte layers along the distance from the surface of Ni/YSZ substrates to YSZ electrolyte layer. At higher temperature Ni content changed very steeply and resulted in marked oxidation layers.

Fig. 10에는 NiO/YSZ의 산화층이 나타나는 750°C과 산화층이 나타나지 않는 640°C 전해질 층에 균열이 발생하는 시점에서 얻은 연료극 단면의 Ni 분율 분포를 비교하였다.

750°C에서는 690°C 이상의 실험결과에서 3개의 층으로 구분된 결과와 동일하게 Ni의 분율이 크게 증가하는 부분이 생기며, 전해질 부근에서 Ni의 분율은 약 22.5%이었다. 이를 보면, 690°C 이상에서는 Fig. 3의 TMA실험 결과의 경우와 같이 NiO/YSZ의 산화층 팽창에 의한 응력의 발생이 전해질 층의 균열 발생의 직접적인 원인으로 생각된다.

### 3.3. 산화에 따른 무게변화

제조된 56 wt% NiO+44 wt% YSZ 조성의 연료극을 환원하면, 이론적 무게 감소율은 12%이다. 산화 실험을 위한 모든 시편은 환원 시 무게 감소율이 12%를 보여 NiO 가 완전히 Ni로 환원되었음을 확인하였다. 이는 XRD 분석결과와도 일치한다.

산화 시 초기에는 비교적 빠르게 무게 증가를 보였으며, 일정시간 경과 후에는 대체로 직선적으로 증가하였다. 한편 0.05~0.5 기압 범위에서 산소 분압의 증가에 따라 산화속도는 분압에 비례하여 증가하였다.

Fig. 11은 YSZ 전해질 층에 균열이 발생하는 산화시간에 대한 온도와 산소분압의 영향을 보이고 있다. 작동 중인 750°C에서는 SOFC 연료전지에 공기가 유입이 된다면, 최소한 5분 정도에서 균열이 발생 될 수 있다. 온도가 낮아질수록, 그리고 산소분압이 낮아질수록 균열 발생시간

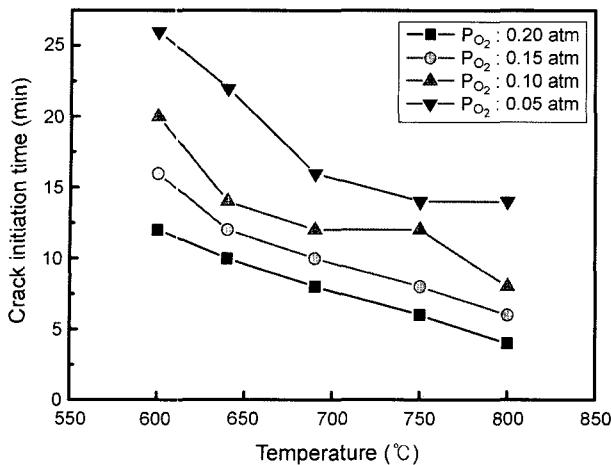


Fig. 11. The change of the oxidation time for crack initiation as a function of temperature under various oxygen partial pressure.

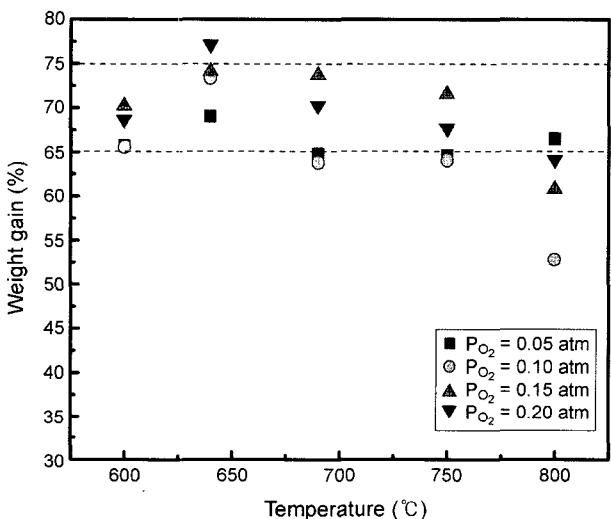


Fig. 12. The plot of weight gain at the crack formation vs. Oxidation temperature under various oxygen partial pressure.

은 길어지는데 Fig. 11을 근거로 하여 파손시간을 어느 정도 예측할 수 있다. 그러나, 실제 연료전지 구성에서 공기극이 전해질에 미치는 변형 인장응력을 억제하는 효과가 있기 때문에 실제 균열발생 시간은 Fig. 11보다 길어질 것으로 예상된다. 공기극/전해질/연료극의 3층 구조에서의 응력해석이 필요하다. 이 경우, 실험적으로 직접적인 균열의 관찰은 매우 어려울 것이다.

Fig. 12는 Ni/YSZ 연료극에서 산화 시 균열이 발생하는 시점에서의 무게 증가량에 미치는 온도와 산소분압의 영향을 보이고 있다. 무게 증가율이 대체로 65~75% 범위에 이르렀을 때 균열이 발생함을 알 수 있다.

이것은 앞선 실험결과에서 690°C 이상의 온도에서의 전

해질 층의 균열 발생원인과 640°C 이하의 온도에서의 전해질 층의 균열의 원인이 다름에도 불구하고, 전해질 층의 균열은 65~75%의 산화가 일어났을 때 발생하였다. 이것은 전해질 층에 균열이 발생하는 시점이 690°C 이상의 온도에서의 NiO/YSZ층과 (Ni+NiO)/YSZ층의 무게 변화율과 640°C 이하에서 연료극 전체에서 산화가 진행될 때 무게 변화율이 비슷하다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

600~800°C의 온도 범위 내에서 산소분압이 0.05 기압~0.2 기압인 산화성 분위기에 노출된 고체산화물 연료전지 Ni/YSZ 연료극의 미세조직 변화가 전해질 균열에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni의 산화는 690°C, 750°C, 800°C에서는 분명히 구분되는 산화층을 생성하였으나, 640°C, 600°C에서는 급격한 조성 변화에 의한 산화층이 형성되지 않고 시편 전체에서 완만한 조성 구배를 가지는 산화가 일어났다.
2. 산화 시 산화 온도나 산소분압의 차이가 있어도 무게 증가량이 65~75% 범위에서 전해질 층에 균열이 발생하였다.
3. 산화온도와 산소분압이 높은 경우, 뚜렷한 산화층이 형성 되며, 이 산화층의 두께가 시간에 따라 비례하여 증가하였다.
4. 690°C 이상의 온도에서는 산화층 형성에 의한 응력이 미산화층을 통하여 전해질 표면에 균열을 일으켰으며, 640°C 이하에서는 전해질 계면에 접한 부분의 Ni이 NiO로 산화되면서 생기는 응력에 의해 전해질 표면에 균열이 발생하였다.

#### Acknowledgment

이 논문은 산업자원부가 지원하는 SOFC 핵심원천기술 개발사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 소결체 시료를 제공하여 주시고, 많은 조언을 하신 KIST 이해원 박사님과 이종호 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. G. H. Kim and H. S. Song, "Development Status of SOFC," *Ceramist*, 3 [5] 7-16 (2000).
2. DOE/NETL, Fuel Cell Handbook (Sixth Edition), pp. 186-97, EG&G Technical Services, Inc., Science Applications International Corporation, 2002.
3. N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, pp. 148-49, Elsevier Science B. V. Amsterdam, Netherlands, 1995.
4. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci.*

- and Eng., **A362** 228-39 (2003).
5. J.-H., Choi, "Effect of Reduction/Oxidation of Ni and Thermal Cycling on Ni/YSZ Anode in SOFC," pp. 28-38, M. S. Thesis, Kyungpook National University, Daegu, 2004.
  6. D. Waldbillig, A. Wood, and D. Ivey, "Thermal Analysis of the Cyclic Reduction and Oxidation Behavior of SOFC Anodes," *Solid State Ionics*, **176** 847-59 (2005).
  7. S.-D. Kim, H. Moon, S.-H. Hyun, J.-H. Moon, J.-S. Kim, and H.-W. Lee, "Performance and Durability of Ni-Coated YSZ Anodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **177** 931-38 (2006).
  8. A. Morales-Rodriguez, A. Bravo-León, G. Richter, M. Rühle, A. Domínguez-Rodríguez, and M. Jiménez-Melendo, "Influence of Oxidation on the High-Temperature Mechanical Properties of Zirconia/Nickel Cerments," *Scripta Mater.*, **54** 2087-90 (2006).
  9. D.-S. Lee, J.-H. Lee, J. Kim, H.-W. Lee, and H. S. Song, "Tuning of the Microstructure and Electrical Properties of SOFC Anode via Compaction Pressure Control during Forming," *Solid State Ionics*, **166** 13-7 (2004).