

BaO가 첨가된 $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x(CeO_2)_{1-x}$ 전해질을 이용한 단위전지의 제조 및 평가

Preparation and Evaluation of Unit Cell incorporating BaO added $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x(CeO_2)_{1-x}$ Electrolytes

장복기*, 신동선*, 임용무**

(Pok-Kie Chang*, Dong-Sun Shin*, Yong-Mu Lim**)

Abstract

For the evaluation of the performance of Unit Cell incorporating 0.6wt% BaO added $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x(CeO_2)_{1-x}$ electrolytes, $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Mn_{0.7}Co_{0.3})O_3$ cathodes and $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x(CeO_2)_{1-x}$ -Ni anodes were slurry-painted on both sides of GYC electrolytes. The electrical conductivity, thermal expansion coefficient(TEC) and morphology of $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Mn_{0.7}Co_{0.3})O_3$ cathodes were characterized. The TEC of perovskite type $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Mn_{0.7}Co_{0.3})O_3$ was $14.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, which was nearly the same as that of electrolytes. Electrical conductivity of cathodes was 0.2S/cm at 800°C and there was a slope change induced by electron transmission at 400°C. Activation energies calculated from the slope over and under 400°C were 0.0091eV and 0.0089eV, respectively. Using O₂ and H₂/H₂O supplies, the power density of the unit cell was 4.28mW/cm²(14.81mA/cm²) at 900°C, which was 4.6 times higher than that of 8YSZ electrolyte. After testing of the unit cell performance, there was detected diffusion of La and Mn toward electrolyte in cathode/electrolyte interface.

Key Words(중요용어) : Microstructure(미세구조), Electrical conductivity(전기전도도), Unit cell(단위전지), Thermal expansion coefficient(열팽창계수), Power density(전력밀도), Activation energy(활성화에너지), Electrolyte(전해질), Cathode(공극)

1. 서 론

고체산화물형 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 발전 효율이 높아서 미래의 발전 설비로 예상되고 있다. 가장 많이 연구되고 실용화 단계에 있는 SOFC는 전해질에 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 연료극에 Ni-YSZ cermet, 공기극에 La_{1-x}Sr_xMnO₃(LSM)로 구성되며 YSZ의 높은 이온전도도를 확보하기 위하여 약 1000°C에서 작동된다. 그런데 이렇게 높은 작동온도는 구성요소들 간

의 반응과 고온 열화현상, 그리고 열팽창을 불일치와 같은 문제를 야기한다. 따라서 모든 구성요소의 선정기준이 고온 작동온도를 만족시켜야 한다는 제약이 따른다. 최근에 일부의 구성요소를 금속으로 대체할 수 있는 중저온(500~800°C)형 연료전지의 개발에 대한 연구가 활성화되었으며 2가지 영역의 연구로 대별된다. 그 하나는 YSZ의 두께를 얇게 하여 전해질의 이온전도에 대한 저항을 줄이려고 하는 것과 다른 하나는 doped CeO₂와 같은 높은 전도성 소재를 전해질로 이용하려고 하는 것이다. 이 doped CeO₂는 YSZ계 보다 중저온 영역에서 전기전도도가 높고 표면에서의 전기화학적 전자 교환능도 크다는 장점을 지니고 있어서 YSZ의 대체 전해질로 여겨져 왔다¹⁾. 그런데 전기전도성은 우수하나 환원분위기 내에서의 CeO₂의 부분 환원에 기인한 전자전도²⁾와 산소결성에 기인한 치밀화의 어려움³⁾이 큰 단점으로 되어 있다. 후자의 단점을 보완하기 위하여 본 연구자들의 선행

* : 전남대학교 세라믹공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300, Fax : 062-530-1719)
** : 광주보건대학 안경광학과
E-mail : ymlim@www.kjhc-c.ac.kr
1999년 5월 11일 접수, 1999년 11월 5일 심사완료

된 연구⁴⁻⁵⁾에서 CeO₂에 Gd, Y와 같은 희토류 원소를 도핑시킨 복합산화물(이하 GYC라 함)에 소결첨가제로 BaO를 첨가하여 밀도향상의 효과에 대한 연구를 행한 바 있다. 이번 연구에서는 이 GYC계 고체전해질을 이용한 단위전지의 발전특성을 실험, 분석하고자 하였다. 이 GYC계 전해질의 열팽창율이 YSZ의 1.5배에 해당하므로 기존의 YSZ계 단위전지의 구성요소들과는 열팽창율이 다른 새로운 공기극과 연료극이 필요하다. 따라서 공기극으로는 dopant 함량에 따라 열팽창율이 크게 변하는 (La_{1-x}Sr_x)(Mn_{1-y}Co_y)O₃[LSMCo]를, 그리고 연료극으로는 GYC-Ni cermet을 선정하여 단위전지의 구성요소간의 열팽창율의 일치를 도모하였으며 선정된 전해질과 전극재료로 단위전지를 제조하고 그 발전특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 고체전해질 제조

0.6wt% BaO가 첨가된 GYC계 전해질과 발전특성을 비교하기 위하여 8YSZ(Tosho, 99.99%)를 이용하여 YSZ계 전해질을 제조하였다. 해당 조성비로 혼합된 산화물을 Nalgene병에 지르코니아 볼과 함께 넣고 메칠알콜 중에서 24h 동안 혼합 및 분쇄를 행하여 혼합 분말을 마련하였다. 이 혼합 분말을 건조기에서 건조한 후 승온 및 냉각속도를 5℃/min으로 하여 1,200℃에서 24h 동안 하소하였다. 재분쇄한 후 직경 15mm인 원형 몰드를 이용하여 30MPa의 압력으로 1차 성형한 후 냉간 정수압(cold isostatic pressing : CIP)으로 2차 성형(300MPa)을 행하였다. 성형이 끝난 시편은 5℃/min으로 1,600℃에서 5h 동안 유지하면서 소결하여 측정용 시편을 마련하였다.

2.2. 공기극 및 연료극 재료의 제조

공기극재료로 (La_{0.8}Sr_{0.2})(Mn_{0.7}Co_{0.3})O₃과 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃를 제조하였다. 출발시료는 La₂O₃(Aldrich, 99.99%), SrCO₃(Aldrich, 99.9%), MnCO₃(Aldrich, 99.9%), Co(CH₂COO)₂·4H₂O(Aldrich, 99.9%)이었다. 연료극재료는 5GYC(60wt%)-Ni(40wt%) cermet과 8YSZ-Ni cermet을 각각 합성하였다. 해당 비율로 칭량된 분말을 메칠알콜 중에서 지르코니아볼과 함께 12h 동안 혼합 및 ball-mill 분쇄하고 건조 후 1,000℃에서 5h 동안 하소하였다. 하소된 재료는 다

시 분쇄한 후 사각기둥(8×8×40mm)과 디스크형(직경:12mm, 길이:1mm)으로 등압 성형하고 1,350℃에서 3h 동안 공기 중에서 소결하였으며 발전특성의 측정용 전극은 이 분말을 슬러리 코팅하여 사용하였다.

2.3. 특성분석

전해질에 대한 물리적, 전기적 특성 분석은 선행된 GYC계 전해질 실험과 동일한 방법을 사용하였다⁴⁾. XRD로 제조된 시편의 결정상을 분석하였으며, SEM을 이용하여 미세구조분석을 행하였다. 전해질과 전극재료의 열팽창계수의 일치여부를 파악하기 위하여 dilatometer(Theta industries사)를 이용하여 공기중, 0℃에서 1000℃의 온도범위에서 3℃/min의 승온하면서 열팽창계수를 측정하였다. 전해질과 전극의 전기전도도는 공기중, 200에서 1,000℃의 온도범위에서 4단자 직류 측정(그림 1)과 2단자 complex impedance 측정을 통하여 구하였다. 4단자 직류측정에 사용된 시편(2.5×2.5×25mm)은 백금선을 일정 간격으로 말아 감은 후 백금 페이스트를 발라 1,000℃에서 1h 동안 열처리하여 전기적 접촉을 유지하였다. 전원은 전원공급기(LGPS-1,000)에 의해 공급되었으며 200~1,000℃ 온도범위에서 시편에 흐르는 전류와 전압강하는 digital multimeter(FULUKE 45)로 측정되었다. Complex impedance 측정에 사용된 시편은 직경 10mm인 디스크시편이었으며 impedance-gain phase analyzer(HP 4194A)로 100Hz~15MHz 범위에서 측정되었다.

2.4. 전극 형성

전해질과 전극의 종류에 따른 연료 전지 발전 특성을 알아보기 위하여 Table 1과 같은 공기극과 연료극을 슬러리 코팅 방법으로 전극을 형성하였다. LSM Co.

표 1. SOFC모드의 단위전지 및 전극 제조법
Table 1. Unit cells and the preparation methods of electrodes on electric power generation in SOFC mode.

Cathode (Air electrode)	Electrolyte	Anode (Fuel electrode)
LSMCo	5GYC+BaO (0.6wt%)	GYC-Ni cermet
LSM	8YSZ	YSZ-Ni cermet

LSM과 5GYC-Ni cermet, 그리고 YSZ-Ni cermet의 전극분말을 결합제(starch)와 용제(물+에탄올)를 혼합하여 적당한 묽기로 만든 다음 여러번 붓질하여 전극을 형성하였으며 1,350℃(공기극)와 1,450℃(연료극)에서 3h 열처리하여 소고하였다.

2.5 연료전지의 발전특성 측정

발전특성을 비교하기 위하여 전해질로서 0.6wt% BaO가 첨가된 GYC계, 공기극으로서 LSMCo 그리고 연료극은 5GYC-Ni로 구성된 단위전지와 현재 널리 이용되고 있는 YSZ계 단위전지(LSM/8YSZ/YSZ-Ni cermet)를 사용하였다.

연료 전지 모드의 출력 특성 측정시 GYC계 전해질은 최대의 개회로 전압이 발생하는 유량을 고정하였으며 이때 산화제인 산소는 MFC를 사용하여 150scm으로 공기극에 부과하고 연료는 실온의 습도

기를 통과한 수소를 연료극에 400scm을 공급하였다. 또한 8YSZ 전해질을 이용한 단위전지는 공기극에 70scm, 연료극에 400scm의 유량으로 각각 흘러주면서 800~1,000℃ 온도 범위에서 그림 2와 같은 자체 제작한 단위 전지 테스트에서 실험하였다. 연료 전지에 사용된 전해질의 두께는 0.55mm이었으며 전자 교환 반응이 일어나는 전극의 면적은 직경 8mm이고 각 전극의 두께는 약 5~10μm 정도였다. 연료 전지로부터 전류를 집적하기 위하여 Pt ring이 부착된 석영관에 스프링을 부착하여 전극 접촉이 잘되도록 하였다. 800~1,000℃ 범위의 측정 온도에서 연료 전지의 발전성능에 관한 정보를 얻기 위하여 전극의 종류가 서로 다른 각 단위전지의 개회로 전압과 외부의 부하 저항을 변화시키면서 전류-전압 특성을 측정하였다. 이들의 자료로부터 전류 밀도(I/cm²)와 전압(V)간의 관계와 전력밀도 대 전류밀도의 온도 의존성을 측정하였다.

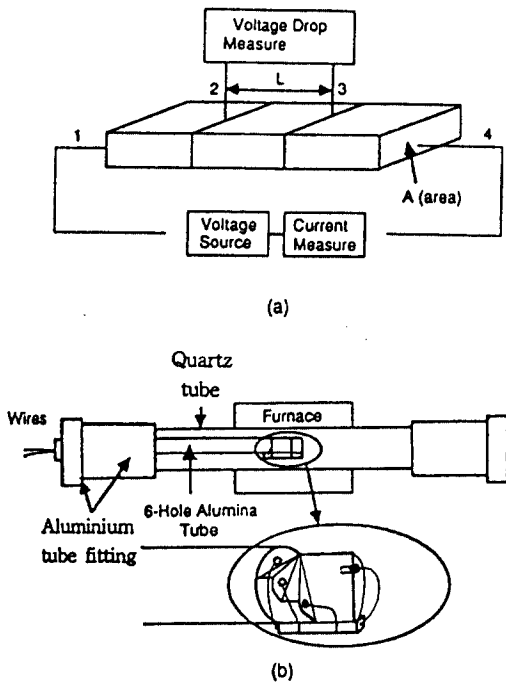
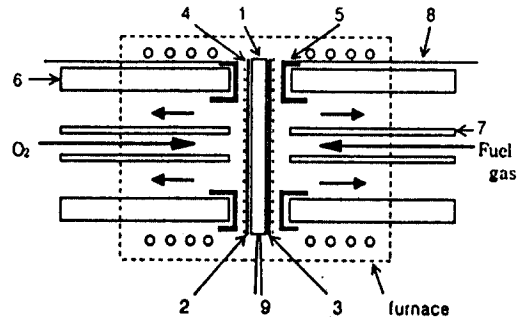


그림 1. 직류 4단자 전도도 측정 개략도 (a) 시편 배열, (b) 측정 장치.
Fig. 1. (a) Sample configuration and (b) system used for the four-probe DC conductivity measurement.



1: electrolyte, 2: air electrode, 3: fuel electrode, 4: Pt mesh, 5: Pt ring, 6,7: quartz tube, 8: Pt wire, 9: thermocouple
그림 2. SOFC 전지 측정 개략도.
Fig. 2. Schematic diagram of SOFC cell tester.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공기극의 특성분석

그림 3은 X-선 회절 분석의 결과이다. 공기극 재료로 선정된 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Mn_{0.7}Co_{0.3})O_3$ 를 1,350℃에서 3h 동안 소결한 결과 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM)과 같은 전형적인 perovskite구조⁶⁻⁷⁾로 확인되었다. 그림 4는 전해질과 공기극의 시편들을 dilatometer를 이용하여 열팽창계수를 측정한 결과이다.

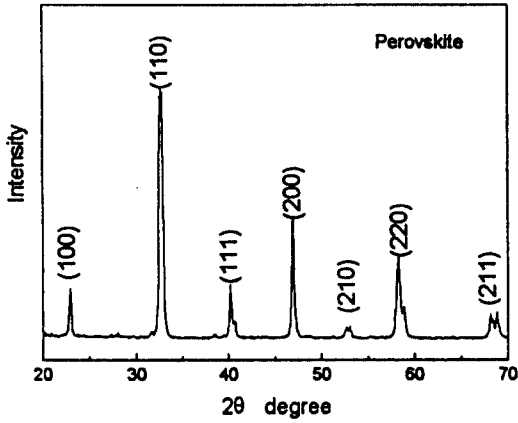


그림 3. 1,350°C에서 3시간 동안 소결된 LSMCo의 결정상 변화.

Fig. 3. XRD patterns of LSMCo sintered at 1,350°C for 3h.

0.6wt% BaO가 첨가된 GYC계 전해질의 열팽창계수는 $15.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었다. 이는 GYC계 전해질에 BaO를 첨가하여도 열팽창계수의 큰 변화는 보이지 않음을 알 수 있다. 그리고 현재 고체산화물 연료전지의 고체 전해질로 사용되고 있는 전해질인 8YSZ의 열팽창계수(1,000°C에서 $10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)⁹⁾와는 큰 차이를 보이므로 전극재료 등의 구성요소 선정시 일치되는 열팽창계수를 갖는 소재를 선택해야 한다. 따라서 Manner⁹⁾등이 보고한 LSMCo($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$)의 열팽창계수($15.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)를 참고하여 확인실험을 행한 결과 $14.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창계수 값을 보였으며 문헌치와 거의 유사하였다. 이 측정치는 GYC 전해질의 열팽창계수와 가장 비슷한 값이었으므로 GYC계 전해질의 공기극재료로 선정하였다.

그림 5는 공기극 재료인 LSMCo를 1,350°C에서 3h 동안 소결하여 직류 4단자 측정법을 통한 전기전도도의 측정 결과이다. 전기전도도는 800°C에서 0.2S/cm이상의 값을 보였으며 이는 공기극과 전해질의 계면에서 발생하는 분극손실을 감소시킬 것이라 예상된다. 그리고 400°C정도에서 기울기 변화를 보이는데 이는 perovskite형 전극재료들에서 많이 보고된 Co 또는 Mn의 low-spin에서 high-spin상태로의 열유기 전자구조 전이가 발생함을 보여준다¹⁰⁾. 이때의 전기전도 활성화에너지는 전이점 이하의 온도에서 0.0089eV였고, 이상의 온도에서 0.0091eV를 보였다. 이러한 결과는 J. H. Kuo등¹¹⁾이 보고한

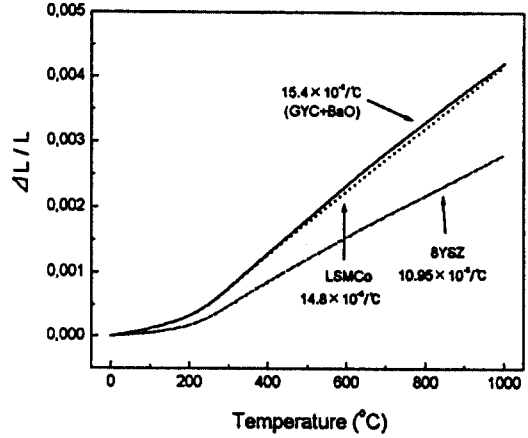


그림 4. 1,600°C와 1,350°C에서 소결된 전해질과 공기극의 열팽창특성.

Fig. 4. Thermal expansion coefficient of electrolyte and cathode sintered at 1,600°C and 1,350°C, respectively.

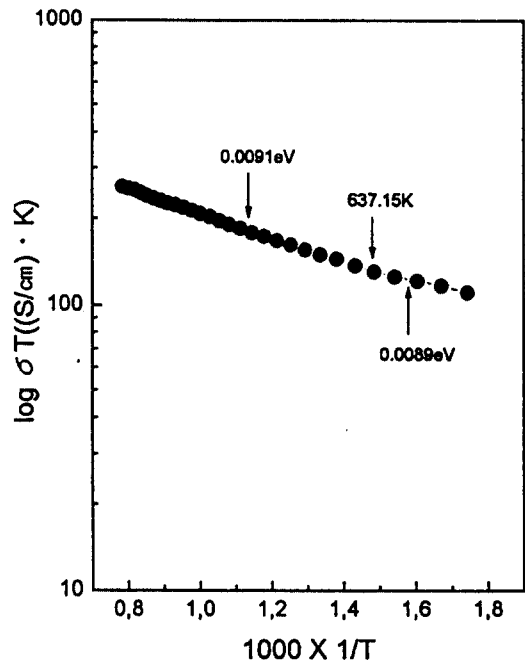


그림 5. LSMCo 시편의 온도에 따른 전기전도도.
Fig. 5. Electrical conductivity as a function of temperature of LSMCo sintered at 1,350°C for 3h.

$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 의 활성화에너지(0.09eV) 보다 10 배 정도 낮은 활성화에너지를 보임으로서 저온에서의 발전 가능성이 높다고 판단된다.

3.2. 단위전지 특성 평가

그림 6은 LSM 8YSZ YSZ-Ni 단위전지의 발전에 있어서 전류밀도에 대한 전압과 전력밀도를 해당 온도에 따라 측정된 결과이다(공기극 : O_2 , 연료극 : H_2). 1000℃에서 발전시 개회로 전압(OCV)은 0.76V이며, 이때의 최대 전력밀도는 $3.93mW/cm^2$ 에서 $1.71mW/cm^2$ 였다. 그러나 800℃에서 측정시, 개회로 전압은 0.89V, 최대 전력밀도는 $0.46mW/cm^2$ ($0.88mA/cm^2$)로 측정되었다. 이러한 측정온도에 따른 전력밀도의 편차는 대부분 전해질의 산소이온 운송율과 전해질/전극 계면에서의 분극의 정도에 의한다.

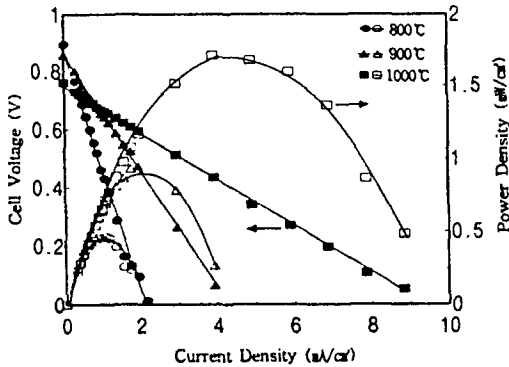


그림 6. 발전온도에 따른 LSM | 8YSZ | YSZ-Ni 단위전지의 전류밀도에 대한 전압과 전력 밀도 특성.

Fig. 6. I-V and I-P characteristics of unit cell (LSM | 8YSZ | YSZ-Ni) as a function of operating temperature(open mark : power density ; solid mark : cell voltage).

그림 7은 900℃에서 측정된 8YSZ계와 GYC계의 단위전지의 발전특성을 비교한 것이다. 개회로 전압 뿐만 아니라 전력밀도는 이용된 전해질에 크게 의존함을 알 수 있다. GYC계 단위전지의 개회로 전압은 0.86V 이하의 값을 보였다. 이는 n-type 반도체인 GYC의 연료에 의한 환원분위기에서의 국부적인 전자구조의 변화¹²⁾에 기인한 전압강하의 효과로 보인다. 그러나 전류밀도가 $14.8mA/cm^2$ 일 때 최대 전력밀도는

$4.28mW/cm^2$ 으로 8YSZ계 단위전지의 전력밀도($0.93mW/cm^2$)와 비교 시 4.6배 높은 전력밀도를 보였다. 따라서 GYC계 고체 전해질이 900℃이하의 저온 발전시에 8YSZ 전해질을 사용한 단위전지 보다 발전 특성이 좋다는 것을 알 수 있다. 그리고 8YSZ계의 전력밀도가 0.6wt% BaO+5GYC 전해질 보다 낮은 이유는 전도도 특성평가에서 언급했듯이 저온에서의 이온전도에 대한 활성화에너지의 증가와 전극/전해질 계면에서의 분극현상이 높기 때문이라 생각된다.

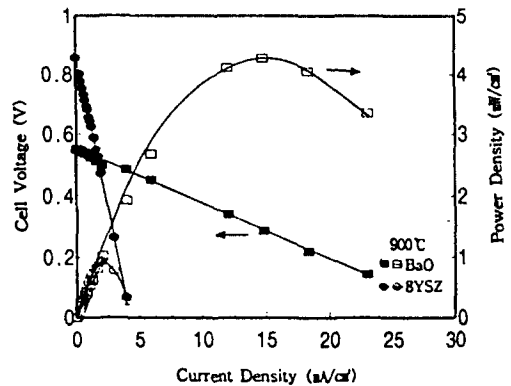


그림 7. CeO_2 계 전해질과 YSZ계 전해질을 이용한 단위전지의 전류밀도에 대한 전압과 전력 밀도 특성.

Fig. 7. I-V and I-P characteristics of unit cell (LSMCo | GYC | GYC-Ni, LSM | 8YSZ | YSZ-Ni) at 900°C (open mark : power density ; solid mark : cell voltage).

그림 8은 단위전지 측정 후 공기극으로 사용된 LSMCo를 주사전자현미경을 통하여 미세구조를 관찰한 결과이다. 전극에서의 전자교환 반응은 전극, 전해질, 가스의 3상 계면이 반응에 기여하기 때문에 3상계면을 증대시키기 위하여 미세한 전극구조가 요구되는데 해당 미세구조는 균질한 구상체로 존재하며 이들 간에 형성된 많은 기공을 볼 수 있어서 3상 계면의 형성이 적합하다고 생각된다. 이 3상 계면의 증가는 산소이온의 전자전이를 증가시켜 활성 반응 면적을 넓혀주고, 발전성능을 개선시키는 중심 요소이다¹³⁻¹⁴⁾.

그림 9는 단위전지 발전 후 전지의 파단면을 SEM과 EDS로 분석한 결과이다. 그림 9(a)는 전지의 파단면이며, 공기극은 약 $10\mu m$, 연료극은 약 $5\mu m$ 의 두께로 형성되어있음을 확인할 수 있다. 그러나 전극의 균일성은 다소 떨어지는데 이는 전극을 페인팅법

으로 형성한 결과로 생각되며 전체적으로 균일한 전극을 얻기 위한 전극형성의 기법이 요구된다. 그림 9(b)는 공기극과 전해질의 계면을 EDS분석을 행한 결과이다. La와 Mn이 전해질 내부로 확산 이동되어 2차상의 생성이 예상된다. 이는 LSM/8YSZ의 경우에도 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 와 SrZrO_3 등의 이온전도 차단층의 형성이 문제가 된다¹⁹⁾. 따라서 장시간 발전 시 산소이온 전도체인 전해질의 성능을 저하시키는 작용을 하므로 안정적인 GYC계 전해질의 이용을 위해서는 계면상의 생성을 억제시킬 수 있는 방안이 검토되어야 하리라 생각된다.

4. 결 론

고체산화물 연료전지의 공기극 재료인 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{O}_3$ 의 미세구조 및 전기전도 특성을 연구하였으며 전해질로서 0.6wt% BaO가 첨가된 5GYC 전해질과 8YSZ 전해질에 공기극(LSM Co, LSM)과 연료극(GYC-Ni cermet, YSZ cermet)을 갖는 단위전지의 발전특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

공기극은 perovskite형 결정구조를 보였으며 그 전기전도도는 800℃에서 0.2S/cm의 값을 보였다. CeO_2 계 전해질을 이용한 단위전지는 900℃에서 측정된 결과 14.81mA/cm²의 전류밀도에서 전력밀도는 4.28mW/cm²였으며 이때의 개회로전압(OCV)은 0.55V이었다. 이는 YSZ계 전해질을 갖는 단위전지의 전력밀도(0.93mW/cm², 1.96mA/cm²)와 비교 시 4.6배 높은 전력밀도를 보였다.

참 고 문 헌

1. 김선재, 국일현, "20mol% Gd-doped 소결체 CeO_2 전해질의 전기적 특성분석", 한국요업학회, Vol. 35, No. 1, pp. 97-105, 1998.
2. Nguyen Quang Minh, Takehiko Takahashi "Science and technology of ceramic fuel cells", Elsevier Science B. V., pp. 92-96, 1995.
3. C. C. Chen, M. M. Nasrallah, and H. U. Ndererson, "Synthesis and Characterization of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ Thin Film from Polymeric Precursors", U. M. I, pp. 1-27, 1992.
4. 장복기, 신동선, 임용무, "Gd₂O₃-Y₂O₃-CeO₂계 고체 전해질의 미세구조 및 전기전도 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 1, pp.

그림 8. 1,350℃에서 소결된 LSMCo의 미세구조.
Fig. 8. SEM image of LSMCo specimen sintered at 1,350℃ for 3h.

그림 9. 단위전지 파단면의 SEM/EDS 분석 ((a) SEM 분석 결과, (b) EDS 분석 결과).
Fig. 9. SEM/EDS images of the cross-section of GYC unit cell.

BaO가 첨가된 $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x(CeO_2)_{1-x}$ 전해질을 이용한 단위전지의 제조 및 평가.....장복기, 신동선, 임용무

- 44-49, 1999.
5. 장복기, 신동선, 임용무, 김윤희, "GYC의 미세구조와 전기전도 특성에 미치는 BaO 첨가의 영향", 전기전자재료학회 "투고중".
 6. Kazuichi KITAGAWA, Kazuo YAMANA, Sizuo NAKAMURA and Kazuo KII-GAWA, "Synthesis of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ Powder Generation Property", J. Ceram. Soc. Japan Vol. 102, No. 5, pp. 508-511, 1994.
 7. J. M. Ralph and J. A. Kilner, "Grain boundary conductivity enhancement in Ceria-Gadolinia solid solutions", Electrochemical Proceedings Volume 97-18, pp. 1021-1030, 1997.
 8. R. Manner, E. Ivers-Tiffée, and W. Wersing, "Commission of The European Communities" Luxembourg, p. 715, 1991.
 9. Nguyen Quang Minh, Takehiko Takahashi "Science and technology of ceramic fuel cells", Elsevier Science B. V., p. 137, 1995.
 10. G. Stochniol, A. Gupta, A. Naoumidis " $La_{0.7}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ as cathode material for SOFC" Proceedings of the fifth international symposium on SOFC-V, pp. 888-896, 1997.
 11. Nguyen Quang Minh, Takehiko Takahashi "Science and technology of ceramic fuel cells", Elsevier Science B. V., p. 129, 1995.
 12. Yoshico Hiei, Tatsumi Ishihara, Yusaku Takita, "Partial oxidation of methane for internally formed solid oxide fuel cell", Solid State Ionics 86-88, pp. 1267-1272, 1996.
 13. J. G. Fletcher, J. T. S. Irvine "Polarization behavior of Yttrium Barium Copper Oxide electrodes on YSZ electrolytes", Materials Research Bulletin, Vol. 29, No. 11, pp. 1175-1182, 1994.
 14. S. Pizzini, in Fast Ion Transport in Solids, "Solid State Batteries and Devices", W. Van Gool(ed), North Holland, Amsterdam, The Netherlands, p. 461, 1973.
 15. Y. Takeda, T. Ichikawa, N. Imanishi, O. Yamamoto, "Stability of $La_{1-x}A_xMnO_{3-y}$ (A=Ca, Sr) as cathode materials for solid oxide fuel cells", Solid State Ionics 72, pp. 257-264, 1994.