

## $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3/\text{Yttria}$ Stabilized Zirconia 복합체 전극을 이용한 고온 수증기 전기분해 연구

지종섭\* · 김창희 · 강 용\* · 심규성†

한국에너지기술연구원 수소제조연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2005년 5월 27일 접수, 2005년 9월 27일 채택)

## A Study on the High Temperature Steam Electrolysis Using $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3/\text{Yttria}$ Stabilized Zirconia Composite Electrodes

Jong-Sup Ji\*, Chang-Hee Kim, Yong Kang\* and Kyu-Sung Sim†

Hydrogen Production Research Center, Korea Institute Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chung-nam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 27 May 2005; accepted 27 September 2005)

### 요 약

고온수증기 전기분해의 양극물질로 이용될 수 있는  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3/\text{yttria}$ -stabilized zirconia(LSM/YSZ) 복합체 전극을 x-ray diffractometry, scanning electron microscopy 그리고 galvanodynamic, galvanostatic polarization method 로 연구하였다. 이런 목적으로 perovskite-type의 LSM 물질은 공침법을 이용하여 제조하였으며, 8 mol% YSZ와 물분율을 달리하여 복합체 전극을 합성하였다. LSM/YSZ 복합체 전극은 평판의 YSZ 전해질에 LSM/YSZ 복합체를 스크린 프린팅 후 1,100 °C에서 열처리 코팅하여 제조하였다. 실험결과로부터 LSM/YSZ 복합체 전극의 전기화학적 특성은 전극을 이루는 삼상계면의 구조와 전기분해 온도에 영향을 받는다는 것을 확인하였다.

**Abstract** – The  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3/\text{yttria}$ -stabilized zirconia (LSM/YSZ) composites were investigated as anode materials for high temperature steam electrolysis using X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, galvanodynamic and galvanostatic polarization method. For this purpose, the LSM perovskites were fabricated in powders by co-precipitation method and then were mixed with 8 mol% YSZ powders in different molar ratios. The LSM/YSZ composites were deposited on 8 mol% YSZ electrolyte disks by means of a screen printing method, followed by sintering at temperatures above 1,100 °C. From the experimental results, it is concluded that the electrochemical properties of LSM and the LSM/YSZ composites are closely related to their microstructure and operating temperatures.

**Key words:** High Temperature Steam Electrolysis, Hydrogen Production( $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ ), Current Efficiency

### 1. 서 론

현재 주된 에너지원으로 사용 중인 화석 연료는 가격상승 및 고갈에 따른 문제와 사용 후 발생하는  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  등과 같은 대기오염 물질과 이산화탄소와 같은 지구온난화 물질의 배출 때문에 이를 대체 할 청정에너지의 필요성이 대두 되고 있다. 그 대안으로 수소에너지가 미래의 청정대체에너지로 주목을 받고 있다. 수소를 제조하는 여러 방법 중에서 물의 전기분해 기술은 환경친화적으로 수소를 얻을 수 있는 방법으로 가장 오래된 방법이고 또한 유일하게 실용

화된 기술이다. 물의 전기분해 기술로는 알칼리 수용액 전기분해법, 고체고분자 전해질 이용 전기분해법(SPE, solid polymer electrolysis), 고온 수증기 전기분해법(HTE, high temperature electrolysis) 등이 있다. 알칼리 수용액 전기분해법, 고체고분자 전해질이용 전기분해법은 많은 연구가 수행되었고 상업화에 성공하였으나 고온수증기 전기분해법은 전 세계적으로도 아직 기초 연구단계이며, 국내에서도 기초 연구가 진행되고 있다[1-3].

고온수증기 전기분해법은 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)의 역반응으로써 고온에서 수증기를 전기분해 하기 때문에 저온에서 물을 전기분해 하는 것보다 이론 전해전압  $U_{o, rev, 800^\circ\text{C}} = 0.69$  V로  $U_{o, rev, 25^\circ\text{C}} = 1.23$  V보다 훨씬 낮기 때문에 더욱 낮은 전력을 이용하

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kssim@kier.re.kr

여 수소를 더 효율적으로 생산할 수 있다. 또 고온에서의 수소제조는 물 분해에 필요한 에너지의 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 중요성이 점차 증대되고 있다[2]. 물은  $\Delta G < 0$ 이 되는 약 4,000 K에서 자발적으로 수소와 산소로 분해되지만 이만한 고온을 얻기가 상당히 어려우므로 고온수증기 전기분해를 이용하여 상대적으로 얻기 쉬운 고온(700°C-1,000°C)의 열원과 전기에너지를 이용해 전기분해가 수행 된다[3]. 전해 온도가 1,000°C 이하인 이유는 크게 세 가지를 들 수 있다. 첫째, 전기분해 온도는 cell을 제작하는 온도보다 낮아야 한다. 둘째, cell을 구성하고 있는 전해질과 전극 등은 금속이나 세라믹으로 구성되어 있기 때문에 이들의 물성은 1,000°C 이상에서 상당히 안정적이지 못하다[4]. 셋째, 향후 고온수증기 전기분해의 고온의 열원은 태양광, 원자력 고온가스로의 핵열(약 950°C)을 이용할 수 있으며 실제 미국 DOE, 일본 JAERI, 한국의 KAERI에서 연구가 진행 중 이다[3].

SOFCs에서 음극으로 많이 사용되고 있는 perovskite-type의  $(La_xSr_{1-x})MnO_3$ 은 고온에서 안정하며 높은 전기전도성, 빠른 전극반응 등의 장점이 있으므로[5-16], 고온수증기 전기분해의 양극으로 이용할 수 있는  $(La_xSr_{1-x})MnO_3$ 을 양극물질로 선정하였다. Perovskite-type의  $ABO_3$  중 A-site의 여러 조성 중에서 X를 0.8로 고정하고,  $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$ 에서 A-site를 결핍함으로 인해서 고온에서 전해질 YSZ와의 반응으로 생기는 중간생성물의 생성을 막을 수 있다[17].

본 연구에서는  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ 를 고온수증기 전기분해에 적용하였다. 전극을 단일상으로 사용할 경우 전해가 일어날 수 있는 삼상계면(TPB, three phase boundary)이 전해질과 접촉하고 있는 표면에만 국한되므로 TPB-site의 증가를 위해 전해질을 일부 첨가하여 전극물질과 전해질 물질 조성의 변화에 따른 구조 변화와 이것이 전기분해 cell의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또, 수소를 생산할 수 있는 능력 즉, 전류효율에 관한 연구도 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전극제조

$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ 은 공침법을 이용하여 제조하였다(이하 LSM으로 기술함). 출발물질로는 lanthanum nitrate(Aldrich, 99.9%), strontium nitrate(Aldrich, 99.99%), manganese nitrate(Merck, 99.9%)을 사용하여 각각의 물비를 0.76, 0.19, 1.00로 조절하여 perovskite-type의 분말을 합성하였고, 1,200°C에서 5 hr, air 분위기에서 열처리하였다. 열처리를 마친 분말은 에탄올 습식 볼-밀링 공정과 ultra-sonification을 이용하여 입도를 조절하였다. 입도분석은 입도분석기

Table 1. Composition of anode materials pastes for screen printing. solvent;  $\alpha$ -terpineol, binder; ethyl cellulose, dispersant; fish oil plasticizer; PEG+DBP

Weight (%)		
Pure and composite electrodes	40	
$\alpha$ -terpineol	85	
ethyl cellulose	7	
fish oil	2	60
PEG	3	
DBP	3	

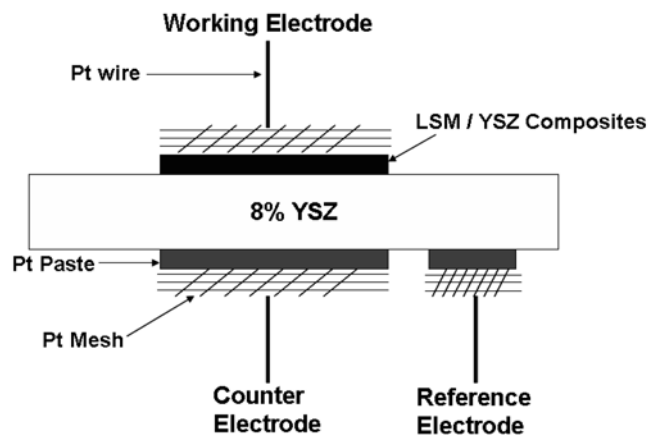


Fig. 1. Cross-section of the high temperature steam electrolysis cell. Area of working and counter electrodes are both 0.3850 cm<sup>2</sup>, and that of reference electrode is 0.0314 cm<sup>2</sup>.

(D-55743 Idar-Oberstein, Fritsch)로 분석하였고, perovskite-type의 LSM 분말이 합성되었는지 확인하기 위해 X-ray diffractometer(D/Max2000-Ultima<sup>plus</sup>, Rigaku)로 분석하였다. 준비된 LSM과 YSZ는 몰비로 100 : 0, 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60까지 변화시켜 복합체 전극분말을 제조하였다. 네 가지 복합체 전극분말을 각각 LSM100, L80Y20, L60Y40, L40Y60으로 기술 하겠다. 네 가지 복합체 전극분말은 disk-type의 전해질에 스크린 프린팅을 하기 위해 Table 1과 같이 paste를 제조하였다[18]. 그리고 준비된 paste로 스크린 프린팅한 후 1,100°C, 2 h, air 분위기에서 소결하였다.

### 2-2. 고온수증기 전기분해

양극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 삼전극법을 이용하였다. disk-type의 전해질 시편(THOSO, 두께=0.2 mm)에 스크린 프린팅으로 동작 전극(working electrode) LSM/YSZ 복합체와 반대쪽에는 반대 전극(counter electrode), 기준전극(reference electrode)으로 Pt paste를 코팅하였으며, 작동 전극은 1,100°C, 반대 전극과 기준전극은 1,000°C에서 각각 2 h, air 분위기에서 열처리를 하였다. 열처리가 끝난 복합체의 구조는 scanning electron microscope으로 분석하였다. 복합체 전극의 두께는 30-40  $\mu$ m이며, 작동 전극과 반대 전극의 면적은 0.385 cm<sup>2</sup>, 기준전극의 면적은 0.0314 cm<sup>2</sup>이다. 제조된 cell은 Fig. 1에 나타내었으며, 집전체와 도선을 각각 Pt mesh, Pt wire이다. 전기화학 측정은 Solatron 1480 Multistate으로 측정하였다. 전기분해 온도는 700-1,000°C이며, 음극에는 Ar + H<sub>2</sub>O, 양극에는 Ar을 공급하였다. 물의 분압은 0.45 atm이다. Galvanostatic polarization method에서의 인가전류밀도는 1 A cm<sup>-2</sup>였고, galvanodynamic polarization method에서 전류밀도는 0-2 A cm<sup>-2</sup>로 측정하였다. 고온수증기 전기분해 시스템은 Fig. 2에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 전극 특성분석

공침법으로 합성된 LSM 분말이 perovskite-type으로 합성되었는지 확인하기 위해 XRD 분석을 하였다. 전극으로 사용한 LSM은 A-site를 결핍한 것이므로 A-site를 결핍하지 않은 perovskite-type의

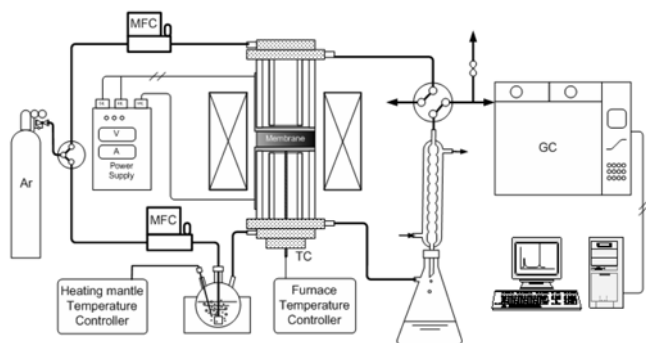
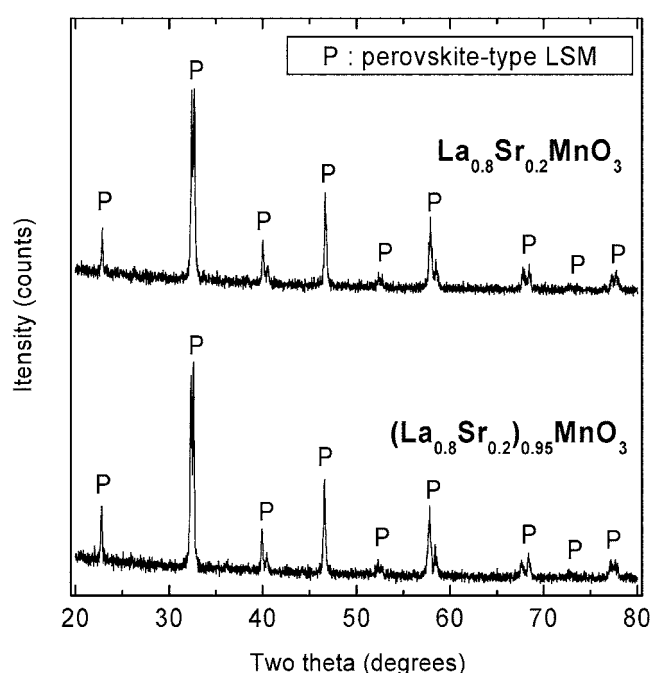


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 3. XRD patterns of perovskite-type La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> and A-site deficiency perovskite-type (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub> after calcination at 1,200 °C, respectively.

LSM과 비교분석 하였으며, 분석 결과는 Fig. 3에 보였다. (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3</sub>과 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub> 모두 순수한 단일상의 perovskite-type임을 확인할 수 있었다. 전기전도성을 가지는 단일상의 전극물질만 사용할 경우 전기분해가 일어나는 TPB-site가 전해질과 접촉하는 표면에만 국한되므로 전해질을 일부 첨가하게 된다. 전해질이 첨가되면서 TPB-site가 증가하게 되며, 전기전도성을 가지는 전극물질의 연결성을 고려하여 전극물질을 전해질 물질보다 입자를 크게 하는 것이 일반적이다[2, 15]. 습식 볼-밀링 공정과 ultra-sonification을 이용하여 LSM과 YSZ의 입자를 조절하였으며, 결과는 Fig. 4에 나타내었다. LSM과 YSZ의 입도 분포는 약 0.1-3 μm이고 평균입도는 LSM과 YSZ가 각각 1.76 μm, 0.64 μm으로 LSM이 YSZ보다 약 3배 가량 평균입도가 크다. 입도 조절이 완료된 전극물질 LSM과 전해질 YSZ는 Table 1과 같이 paste를 제조하여 복합체 전극을 구성하였다. 복합체 전극은 disk-type의 전해질에 스크린 프린팅 방법으로

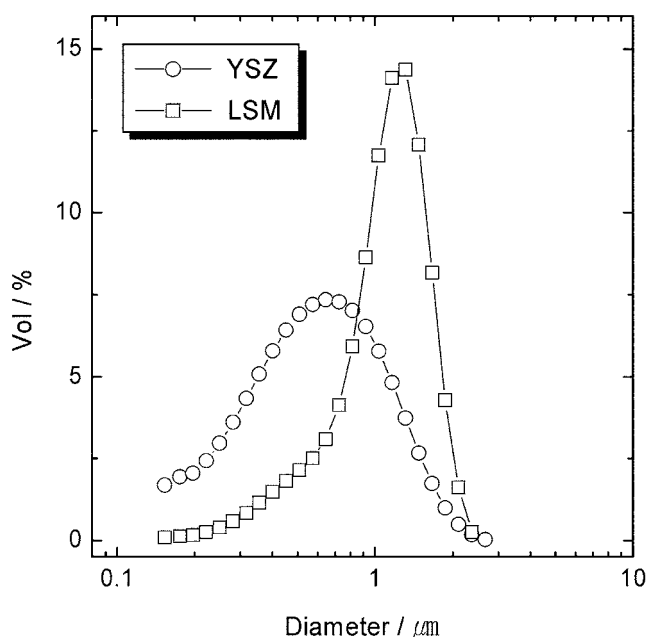
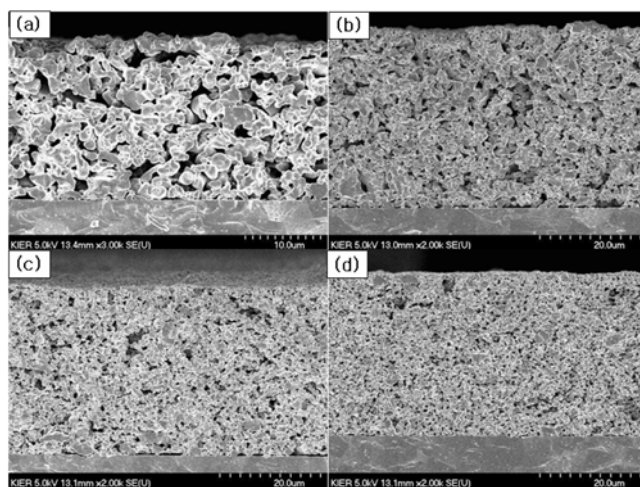
Fig. 4. Particle size distributions of YSZ and (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub> powders. The median particle sizes of YSZ and (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub> powder are measured to be 0.64 μm, 1.76 μm, respectively.

Fig. 5. SEM images of pure and composite electrodes. (a) LSM100, (b) L80Y20, (c) L60Y40, (d) L40Y60.

코팅되었고, 1,100 °C에서 2 h 동안 air 분위기에서 소결 되었다. Fig. 5는 여러 조성의 YSZ 첨가에 따른 SEM 분석결과이다. 동일한 조건으로 코팅되어 소결된 (a)LSM100, (b)L80Y20, (c)L60Y40, (d)L40Y60의 전극두께는 28-37 μm이며, LSM100의 경우 YSZ가 첨가되지 않아 전극두께가 28 μm으로 가장 두께가 얇았다. 나머지 YSZ가 첨가된 복합체 전극의 경우는 전극 두께가 35-37 μm로 소결이 적게 일어났음을 알 수가 있다. 이는 YSZ가 첨가됨에 따라서 전극이 뭉치는 현상을 막아주는 것으로 생각되고, 뭉침 현상이 없어짐으로 인해 입자들의 접촉이 면대 면으로 접촉하지 않고 점대 점으로 접촉하여 TPB-site가 많아 질 것으로 예상된다. 또 LSM100에서는 TPB-site가 전해질과 전극의 표면에만 존재하고 있지만, 나

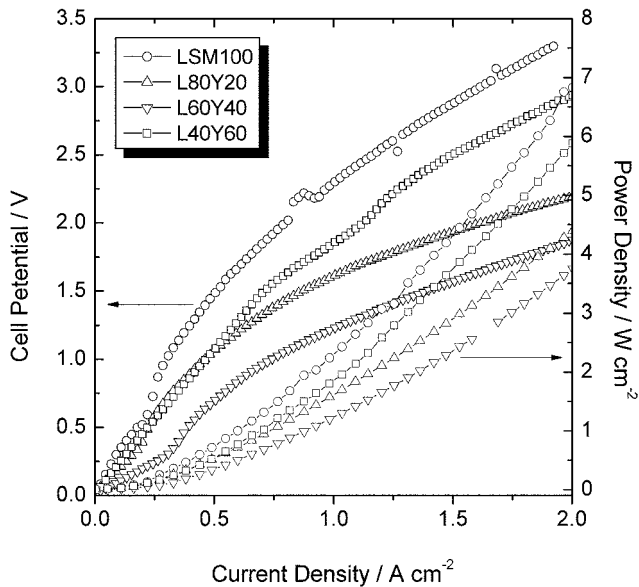


Fig. 6. Galvanodynamic polarization curves measured on pure and composite electrodes during steam electrolysis at temperature 1,000 °C with steam feed ( $p_{\text{water vapor}} = 0.45 \text{ atm}$ ).

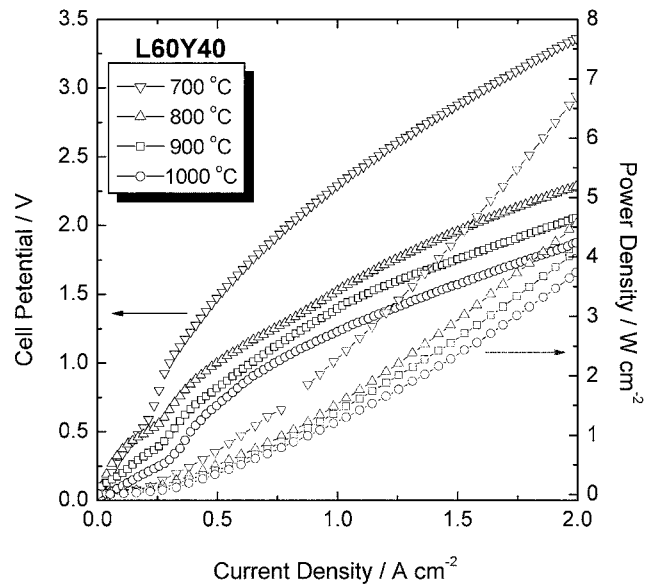


Fig. 7. Galvanodynamic polarization curves measured on L60Y40 composite electrode at various steam electrolysis temperatures from 700 to 1,000 °C during steam electrolysis with steam feed ( $p_{\text{water vapor}} = 0.45 \text{ atm}$ ).

머지 복합체 전극에서는 TPB-site가 전극 전체로 확산됨을 확인할 수 있다. 그래서 네 가지 전극 중 YSZ의 첨가가 증가함에 따라 TPB-site가 증가함을 알 수 있었고[7, 10], L40Y60은 과량의 YSZ첨가로 TPB-site는 증가하지만 LSM의 연결성이 감소하여 전기화학적 특성이 저하될 것으로 생각된다[16].

### 3-2. 고온 수증기 전기분해

네 가지 전극은 galvanodynamic polarization method로 전기화학적 특성을 측정하고, galvanostatic polarization method로 수소발생량과 전류효율을 계산하였다. 네 가지 전극은 1,000 °C에서 수증기 분압  $p_{\text{water vapor}} = 0.45 \text{ atm}$ 으로 수증기를 공급하여 전류밀도 0-2 Acm<sup>2</sup>로 전류를 스캔 하여 galvanodynamic polarization curves를 얻을 수 있었고, Fig. 6에 나타내었다. 네 가지 전극 모두 전류밀도가 증가하면서 전기분해 전압이 증가하는 일정한 현상을 확인할 수 있었으며, 1,000 °C의 1 Acm<sup>2</sup>에서 L60Y40, L80Y20, L40Y60, LSM100순으로 1.23, 1.61, 1.86, 2.29 V로 전기화학적 특성이 우수함을 알 수 있었다. LSM100은 전극의 문턱 현상도 발생하였지만 전기분해가 일어나는 TPB-site가 전해질과 접촉면에만 국한되어 전기화학적 특성이 낮은 것으로 생각된다. 나머지 복합체 전극들은 YSZ 첨가량이 증가할수록 전기화학적 특성이 우수하지만, 단 L40Y60은 복합체 전극 중 가장 낮은 전기화학적 특성을 보였다. L40Y60은 YSZ가 가장 많이 첨가되어 TPB-site가 가장 많은 것으로 예상하였으나, 과량의 YSZ 첨가로 인해 LSM의 연결성이 떨어짐과 동시에 전기전도성이 낮아져 전류를 충분히 공급하지 못한 것으로 생각된다[16]. 이는 Fig. 5의 결과와 일치하며, 최적의 복합체 전극의 조성은 L60Y40임을 확인하였다.

최적의 복합체 전극으로 판단이 되는 L60Y40으로 고온수증기 전기분해의 작동 온도를 알아보기 위해 Fig. 7에서와 같이 온도를 달리하여 galvanodynamic polarization curves의 특성을 알아보았

다. Fig. 7은 700-1,000 °C에서의 전기화학적 특성을 보여주며, 전류밀도는 0-2 Acm<sup>2</sup>로 스캔 하였고, 수증기 분압  $p_{\text{water vapor}} = 0.45 \text{ atm}$ 으로 수증기를 공급하였다. Fig. 7의 결과에서와 같이 L60Y40은 온도가 증가함에 따라 전기분해 전압이 낮아짐을 확인할 수 있었고, 700 °C에서의 전기분해전압이 800 °C이상의 온도에서 보다는 큰 차이로 낮은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 galvanodynamic polarization curves로 본 고온수증기 전기분해에서의 작동온도는 800 °C-1,000 °C로 생각이 된다.

복합체 전극 L60Y40의 온도에 따른 수소발생량과 전류효율에 대해 고찰하기 위해서 앞에서 언급한 바와 같이 galvanostatic polarization method를 이용하였고, 전기분해 온도는 500 °C-1,000 °C에서 수행하였다. 전류밀도는 1 Acm<sup>2</sup>로 고정하였고, 수증기 분압  $p_{\text{water vapor}} = 0.45 \text{ atm}$ 으로 수증기를 공급하여 수소발생량을 측정하였다. 실험결과는 Fig. 8에 나타내었다. 수소 발생량이 600 °C부터 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었지만, 800 °C를 기준으로 해서 수소발생량은 큰 차이를 보인다. 즉 galvanostatic polarization method에서의 수소발생량 측정 결과로 고온수증기 전기분해의 작동온도는 800 °C-1,000 °C로 생각이 되며, Fig. 7의 온도에 따른 galvanodynamic polarization curves 결과와 일치한다. Fig. 8에서 800 °C 이전에서는 수소발생량이 급격하게 증가하다가 800 °C 이상에서는 수소발생량이 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 1,000 °C에서 수소발생량은 1 Acm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 6.62 cc min<sup>-1</sup>로 Faraday's law에 의한 이론적인 6.96 cc min<sup>-1</sup>보다 조금 낮은 발생량을 보였다. 800 °C 이상에서는 전류효율이 90% 이상이며 1,000 °C에서의 전류효율은 95.2%이다.

이상의 결과를 살펴 볼 때 수소제조를 위한 고온수증기 전기분해에서 양극으로 사용한 복합체 전극은 충분한 TPB-site를 위해 YSZ의 첨가량이 중요하며, YSZ가 과량으로 첨가되면 LSM의 연결성이 감소하여 전기화학적 특성이 감소함을 알 수 있었다.

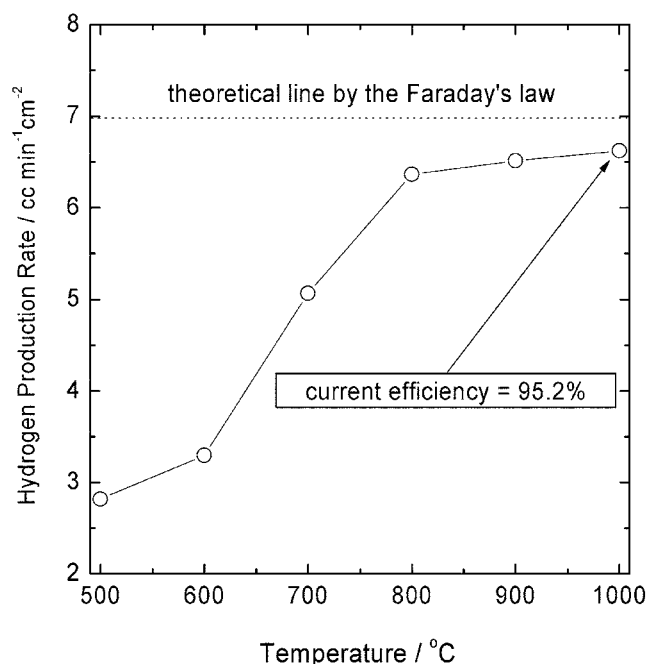


Fig. 8. Change in Hydrogen production rate for steam electrolysis with current density of 1 A cm<sup>-2</sup> at various steam electrolysis temperatures (p<sub>water vapor</sub> = 0.45 atm).

#### 4. 결 론

이상의 고온수증기 전기분해 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 고온수증기 전기분해의 양극으로 사용할 수 있는 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>은 1,200 °C에서 열처리하여 단일상의 perovskite-type임을 확인하였고, (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ 복합체 전극의 최적 조건은 three phase boundary-site와 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>의 연결성을 고려했을 때 공침법으로 제조된 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>에 YSZ가 40 mol% 첨가 되었을 때 전기화학적 특성이 1 A cm<sup>-2</sup>, 1,000 °C에서 1.23 V로 제일 우수한 것으로 확인되었다. 또한, 고온전기분해 조 작온도는 galvanodynamic polarization method와 수소발생량 측정 실험결과로 볼 때 800 °C-1,000 °C로 생각되며, L60Y40의 수소발생량은 1,000 °C에서 6.62 cc min<sup>-1</sup>로 전류효율이 95.2%에 이른다.

#### 감 사

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Kobayashi, T., Abe, K., Ukyo, Y. and Matsumoto, H., "Study on Current Efficiency of Steam Electrolysis using a Partial Protonic Conductor SrZr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, **138**, 243-251(2001).
2. Chae, U.-S., Park, K.-M., Seon, H.-H., Choo, S.-T. and Yun, Y.-S., "Preparation and Characteristics of Modified Ni/YSZ Cermet for High Temperature Electrolysis," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Soc.*, **15**(2), 98-107(2004).

3. Hino, R., Haga, K., Aita, H. and Sekita, K., "R&D On Hydrogen Production by High-temperature Electrolysis of Steam," *Nuclear Engineering and Design*, **233**, 363-375(2004).
4. Wendt, H., *Electrochemical Hydrogen Technologies*(Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen), 1rd ed, Elsevier Science Publishing Company, New York, NY(1990).
5. Sahu, A. K., Ghosh, A., Suri, A. K., Sengupta, P. and Bhanumurthy, K., "Studies On Chemical Compatibility of Lanthanum Strontium Manganite with Yttria-stabilized Zirconia," *Materials Letters*, **58**, 3332-3336(2004).
6. Marinkovic, Z. V., Mancic, L., Cribier, J.-F., Ohara, S., Fukui, T. and Milosevic, O., "Nature of Structural Changes in LSM-YSZ Nanocomposite Material During thermal Treatments," *Materials Science and Engineering A*, **375-377**, 615-619(2004).
7. Ji, Y., Kilner, J. A. and Carolan, M. F., "Electrical Properties and Oxygen Diffusion in Yttria-stabilized Zirconia (YSZ)-La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3±δ</sub> (LSM) Composites," *Solid State Ionics*, **176**(9-10), 937-943(2005).
8. Hayashi, K., Yamamoto, O., Nishigaki, Y. and Minoura, H., "Sputtered La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>-yttria Stabilized Airconia Composite Film Electrodes for SOFC," *Solid State Ionics*, **98**, 49-55(1997).
9. Barbucci, A., Bozzo, R., Cerisola, G. and Costamagna, P., "Characterisation of Composite SOFC Cathodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ Electrodes," *Electrochimica Acta*, **47**, 2183-2188(2002).
10. Wang, S., Jiang, Y., Zhang, Y., Yan, J. and Li, W., "Promoting Effect of YSZ on the Electrochemical Performance of YSZ+LSM Composite Electrodes," *Solid State Ionics*, **113-115**, 291-303(1998).
11. Lee, H. Y. and Oh, S. M., "Origin of Cathodic Degradation and New Phase Formation at the La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ Interface," *Solid State Ionics*, **90**, 133-140(1996).
12. Jorgensen, M. J., Primdahl, S., Bagger, C. and Mogensen, M., "Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Performance of LSM-YSZ Composite Cathodes," *Solid State Ionics*, **139**, 1-11(2001).
13. Chen, F. and Liu, M., "Preparation of Yttria-stabilized Zirconia (YSZ) Films on La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) and LSM-YSZ Substrates using an Electrophoretic Deposition (EPD) Process," *J. of the European Ceramic Soc*, **21**, 127-134(2001).
14. Jiang, S. P., Love, J. G., Zhang, J. P., Hoang, M., Ramprakash, Y., Hughes, A. E. and Badwal, S. P. S., "The Electrochemical Performance of LSM/zirconia-yttria Interface as a Function of A-site Non-stoichiometry and Cathodic Current Treatment," *Solid State Ionics*, **121**, 1-10(1999).
15. Choi, J. H., Jang, J. H. and Oh, S. M., "Microstructure and Cathodic Performance of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>/yttria-stabilized Zirconia Composite Electrodes," *Electrochimica Acta*, **46**, 867-874(2001).
16. Kim, J.-D., Kim, G.-D., Moon, J.-W., Park, Y.-I., Lee, W.-H., Kobayashi, K., Nagai, M. and Kim, C.-E., "Characterization of LSM-YSZ Composite Electrode by Ac Impedance Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **143**, 379-389(2001).
17. Mitterdorfer, A. and Gauckler, L. J., "La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Formation and Oxygen Reduction Kinetics of the La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(g)/YSZ System," *Solid State Ionics*, **111**, 185-218(1998).
18. Lee, S., Lee, K. S., Woo, S. K., Kim, J. W., Ishigara, T. and Kim, D. K., "Oxygen-permeating Property of LaSrBFeO<sub>3</sub> (B=Co, Ga) Perovskite Membrane Surface-modified by LaSrCoO<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, **158**, 287-296(2003).