

중저온형 SOFC를 위한 PSCF3737($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$) 공기극 물질의 특성 및 최적화에 관한 연구

박광진 · 이창보 · 김정현 · 백승욱 · 배중면*

한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공

(2007년 6월 25일 접수 : 2007년 8월 7일 채택)

Study of Optimization and Characteristics of PSCF3737 ($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$) for IT-SOFC

Kwangjin Park, Changbo Lee, Jung Hyun Kim, Seung-wook Baek, and Joongmyeon Bae*

Department of Mechanical Engineering, School of Mechanical, Aerospace & Systems Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Dae-jeon 305-701, Korea

(Received June 25, 2007 : Accepted August 7, 2007)

초 록

IT-SOFC(중저온형 고체산화물 연료전지)의 공기극으로 적합한 PSCF3737의 물질 특성을 파악하고 그 특성을 이용하여 낮은 ASR을 갖기 위한 소결 온도 및 두께 최적화에 관한 연구를 수행하였다. 분말 사이즈 및 상형성을 고려할 때 GNP 방법으로 합성된 분말의 하소 온도는 1000°C가 적합함을 알 수 있었다. 산소 분압에 따른 ASR 변화 실험을 통하여 PSCF3737의 저항 성분을 전극 자체의 특성과 관련된 중간 주파수 대역($\sim 10^2$ Hz)과 산소의 확산에 영향 받는 낮은 주파수 대역($\sim 10^{-1}$ Hz) 2가지로 분류할 수 있었다. 공기극의 특성 실험을 통하여 소결 온도는 1200°C가 가장 적합하며 공기극의 두께는 2번 스크린 프린팅 된 27 μm 가 가장 적합함을 알 수 있었다. 이를 토대로 EIS 측정을 하면 700°C에서 0.115 Ωcm^2 의 낮은 ASR값을 얻을 수 있었다.

Abstract : PSCF3737($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$) is a good candidate cathode material for IT-SOFC(intermediate temperature solid oxide fuel cell) because of high MIEC(mixed ionic electronic conductor) conductivity. In this study, the characteristics of PSCF3737 were investigated and optimizations of sintering temperature and thickness for PSCF3737($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$) was carried out. Impedance responses were divided into two parts by frequency region. Middle frequency part ($\sim 10^2$ Hz) was concerned with oxygen reduction reaction on surface and low frequency part ($\sim 10^{-1}$ Hz) was related with oxygen diffusion. The reasonable sintering temperature and thickness of cathode were 1200°C and about 27 μm with regard to EIS(electrochemical impedance spectroscopy). ASR(areas specific resistance) of optimized cathode is 0.115 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700°C.

Keywords : SOFC, Cathode, ASR, Oxygen reduction reaction.

1. 서 론

중저온형 고체산화물 연료전지(IT-SOFC)의 전체 저항은 공기극 저항에 의해 지배되기 때문에 새로운 공기극 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ ABO₃로 이루어진 페로브스카이트 구조(Perovskite structures)는 열팽창률이 작고 화학적으로 안정하기 때문에 SOFC의 공기극으로 많이 사용되고 있다. A 사이트와 B 사이트의 물질 및 조성 변화에 따라 큰 공기극 성능 차이를 보인다. 낮은 ASR(area specific resistance)을 나타내는 LSCF6428($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$)은 공기극으로 현재 가장 보편적으로 사용되고 있다.¹⁾ An의 연구에 의하면 A 사이트에

Sr(strontium)이 도핑(doping)된 Pr(praseodymium)을 사용하고 B 사이트에 Mn(manganese)을 이용한 공기극 물질이 매우 높은 전기 전도도와 낮은 분극 저항을 나타내었으며, Kim은 PSC37($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_3$)의 공기극으로 700°C에서 0.18 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 매우 낮은 ASR을 얻었다.^{2,3)} 뿐만 아니라 Park은 앞선 연구를 토대로 PSC37의 B 사이트에 Fe(iron)을 도핑하여 PSC37의 ASR보다 낮은 0.137 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (@700°C)의 ASR값을 얻었다.⁴⁾ 하지만, Park의 논문에서 사용된 분말은 높은 하소 온도로 분말 사이즈가 클 뿐만 아니라 공기극의 소결 온도 및 두께가 최적화 되지 못했다.

본 연구에서는 PSCF3737($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$)의 공기극 물질의 특성을 파악하고 그 특성을 이용 공기극의 최적화를 위한

*E-mail: jmbae@kaist.ac.kr

연구를 수행하였다. 공기극의 특성은 전극의 조성, 기공도, 두께, 소결온도 및 전해질과의 접촉 정도에 의존한다.⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 조성이 결정된 PSCF3737인 공기극의 소결 온도 및 두께의 변화 시키며 낮은 ASR을 갖는 최적화 연구를 수행하였다. 이를 위해 CGO91($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$)을 전해질로 이용한 반전지를 제작하여 산소 분압에 따른 공기극의 특성을 관찰하였다. 또한, 공기극의 소결 온도와 두께에 따른 ASR 변화를 관찰하였다. 제작된 시편을 이용해 임피던스를 측정 후 이를 토대로 ASR을 계산하였고, 미세 구조 관찰을 위하여 SEM 촬영을 하였다.

2. 실험

2.1 분말 및 시편 제작

PSCF3737($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$)의 공기극 분말 제작을 위해 GNP(glycine nitrate process)방법을 이용하였다.⁶⁾ 고순도의 질산염 물질 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 각 분말의 비율에 맞게 칭량하여 탈이온수에 글리신과 함께 혼합한 후 약 300°C 에서 열처리 하였다. 상형성을 위해 열처리된 분말을 온도에 따라 1시간 동안 하소하여 페로브스카이트 구조의 공기극 분말을 합성하였다. 합성된 분말은 $35\ \mu\text{m}$ 표준망체(sieve)를 통과시켜서 일정한 크기 이하의 것을 사용하였다. 합성된 PSCF3737의 ASR 측정을 위하여 CGO91 펠렛을 이용하여 스크린 프린팅 방법으로 반전지를 제작 하였다. CGO91 펠렛은 CGO91 분말을 $95\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 누른 후 1500°C 에서 4시간 소결하여 $1.3\ \text{mm}$ 두께로 제작하였다.

2.2 측정 방법

제작된 분말의 구조를 파악하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 필터를 이용한 XRD(x-ray diffraction)측정을 수행하였다. X-ray 스펙트럼은 2θ 의 범위가 $20^\circ \sim 90^\circ$ 구간에서 $2^\circ/\text{min}$ 의 속도로 측정하였다. 전극의 전기화학 반응 특성 파악을 위해 Solartron 1260 장비를 이용하여 5 MHz 부터 100 mHz의 주파수 대역의 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)를 측정하였다. EIS는 OCV 상태에서 측정하였으며, 50 mV의 AC전압을 이용하였다. 전기로를 이용하여 시편의 온도를 유지 및 변화시켰고 4단자(probe) 방법을 이용하여 측정 선의 저항 값을 배제하였다. 공기 분위기에서 온도 범위 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 실험을 실시하였다. 측정된 시편의 EIS 데이터는 Z-view를 이용하여 분석 및 등가회로를 구성할 수 있었다. 전극의 두께 및 전해질과의 접촉면을 관찰하고 전극의 미세 구조를 관찰하기 Hitachi 사의 SEM(scanning electron microscope)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sintering temperature

Fig. 1은 300°C 열처리 된 PSCF3737 분말의 TGA(thermogravimetric analysis) 및 DSC(differential scanning calorimetry) 데이터를 나타낸다. Fig. 1에서 100°C , 400°C 그리고 800°C 부근에서 발열과 시료의 무게 감소를 확인할 수 있다. 100°C 에서는 물의 증발에 의한 것이며, 400°C 부근은 열처리 후 분말에 남아 있던 질산염 물질이 산화하여 소실되기 때문에 발생하는 것이다. 또한, 800°C 에서는 PSCF3737의 분말이 페로브스카이트 구조로 합성되면서 격자 내에 존재하는 산소가 빠져나갔기 때문이다.

앞선 TGA/DSC 데이터를 토대로 열처리 된 분말의 하소 온도에 따른 XRD를 측정하였다. Fig. 2는 PSCF3737분말의 하소 온도에 따른 XRD 패턴을 나타내고 Fig. 3은 하소 온도에 따른 분말의 SEM 촬영 사진을 나타낸다. 700°C 에서 하소한 경우 TGA/DSC의 결과에 나타난 바와 같이 불순물이 모두 산화하여 상형성이 되었으나 결정입 크기가 작아서 peak intensity가 낮고 peak가 완만한 것을 알 수 있다. 그러나 하소 온도가 증가함에 따라 결정입 크기가 증가하여 peak의 intensity가 증가하고 peak 날카로워 지는 것을 확인할 수 있으며, 특히 1000°C 이상의 하

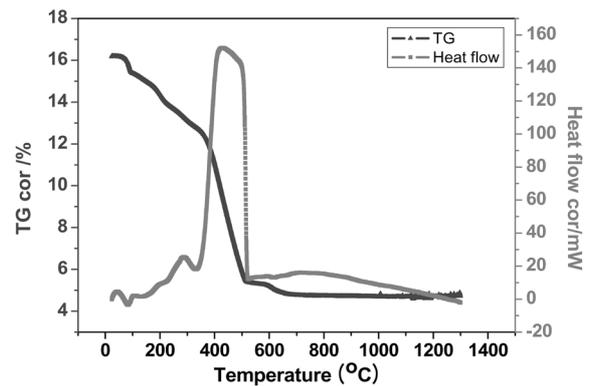


Fig. 1. TG-DSC curves for $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$.

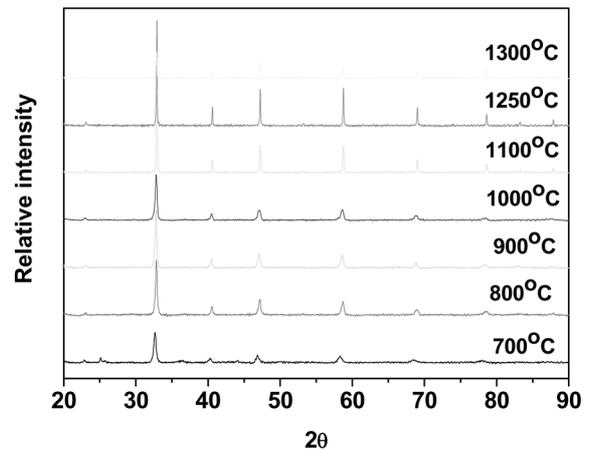


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ with variable calcination temperature.

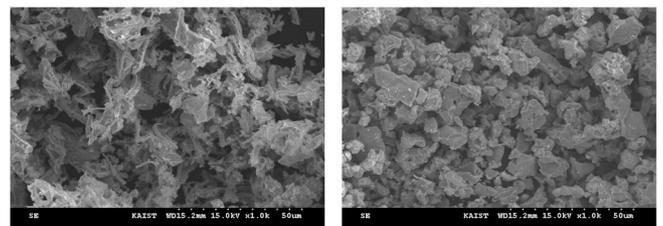


Fig. 3. SEM photography of powder with variable calcination temperature (a) 1000°C (b) 1250°C .

소 온도에서는 합성이 완료되었음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 1000°C보다 높은 하소 온도에서는 분말 입자가 뭉침(agglomeration)현상을 보이는 것을 확인할 수 있다. GNP방법으로 새로운 공기극을 합성해 높은 성능을 나타낸 앞선 연구들에서도 작은 분말을 얻기 위해 1000°C에서 하소하였다.^{7,8)} 따라서 본 연구에서 채택된 PSCF3737의 분말은 1000°C에서 하소를 하는 것이 입자 사이즈와 분말 합성에 가장 적합한 것을 확인하였다.

3.2 Chemical stability

Co계열의 페로브스카이트 구조를 공기극으로 사용할 경우 산소 공극자를 생성하여 MIEC특성을 나타내어 낮은 ASR을 갖는다.⁹⁾ 그러나 일반적으로 Co계열 공기극 물질의 경우 SOFC의 전해질로 많이 사용되는 8YSZ($Y_{0.08}Zr_{0.98}O_2$)와 반응하여 생성된 합성물로 인하여 저항이 증가한다.¹⁰⁾ 하지만, CeO_2 (Ceria) 계열의 전해질과는 반응하지 않고 고온에서 안정하다.⁹⁾ 본 연구에서 사용하는 PSCF3737의 경우도 Co가 포함되어 있기 때문에 전해질과의 화학적 안정성을 알기 위해 CeO_2 계열인 CGO91과 SDC82($Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$)와 8YSZ의 반응성을 확인하고 반응에 따른 ASR 변화를 측정하였다. Fig. 4는 PSCF3737과 각 전해질과 섞어 1200°C에서 10h 소결한 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. PSCF3737을 CeO_2 계열인 CGO91과 혹은 SDC82와 섞어 측정한 XRD 패턴에서는 다른 peak이 측정되지 않을 것을 확인할 수 있다. 하지만 8YSZ의 경우 PSCF3737과 8YSZ에서 나타난 peak이외에 33°, 45° 그리고 55° 새로운 peak이 생겨난 것을 확인할 수 있다. Fig. 5는 각 전해질에 PSCF3737을 스크린 프린팅 방법을 이용하여 반전지를 제작하여 EIS를 측정하여 얻은 ASR값을 나타낸다. CeO_2 계열의 전해질에서는 매우 낮은 ASR 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 하지만 8YSZ의 경우 XRD에서 나타난 것과 같이 중간 반응물의 생성으로 인해 ASR이 매우 큰 것을 확인할 수 있다. 또한, 8YSZ와의 반응성을 고려하여 YSZ와 직접 접촉을 방지하기 위한 완충층(buffer layer)으로 CGO를 두어 EIS를 측정하였다. 8YSZ를 전해질로 사용했을 때보다 완충층이 있는 경우 약 2배 이상 ASR이 낮은 값을 보이지만 CeO_2 계열의 전해질을 사용했을 때 보다는 10배 이상 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서

본 논문에서 채택된 PSCF3737은 CeO_2 계열의 전해질을 사용하여야함을 알 수 있다.

3.3 분압 실험

일반적인 공기극 반응은 3가지로 나타낼 수 있다. 첫째는 산소 분자가 전극 표면에서 흡착되는 과정을 나타내는 전극 표면 반응이고, 둘째는 흡착된 산소 분자가 전자를 얻어 산소 이온이 되는 반응이다. 마지막으로 산소 이온이 전해질로 전달되는 반응이다. 위의 반응이 공기극과 전해질의 접촉면인 TPB(three phase boundary)에서만 일어날 때의 공기극을 EC(electronic conductor)라 하고, 공기극이 이온 전도도를 가지고 있어 공기극 전체에서 일어나면 MIEC(mixed ionic electronic conductor)라고 한다.¹¹⁾ 본 연구에서 채택된 공기극 특성을 확인하기 위해 산소 분압에 따른 공기극의 EIS측정을 하였다. Fig. 6은 공기극의 임피던스 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 6과 같이 분압의 변화에 따라 공기극의 저항을 중간 주파수 대역($\sim 10^2$ Hz)과 낮은 주파수 대역($\sim 10^{-1}$ Hz) 2부분으로 분류하였다. 주파수 대역으로 분리된 각 부분은 저항과 CPE(Constant Phase Element)를 이용하여 등가회로를 구성하였다. Fig. 7은 구성된 회로를 이용하여 측정된 다양한 온도에서 산소 분압의 변화에 따른 ASR 변화를 나타낸다. Fig. 7에 나타난 ASR값의 변화는 앞선 연구에서 온 분압에 따른 저항 값의 변화는 앞선

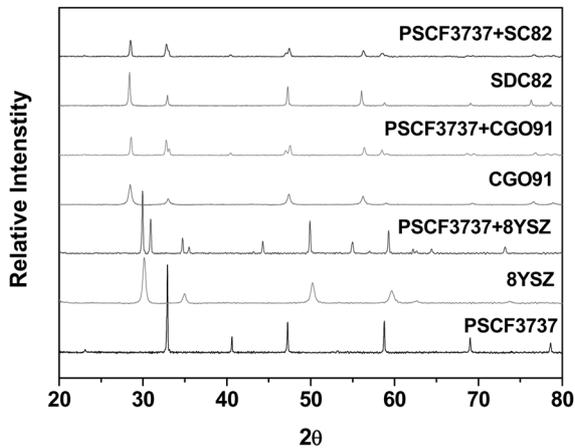


Fig. 4. XRD patterns of composition with $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ and electrolytes.

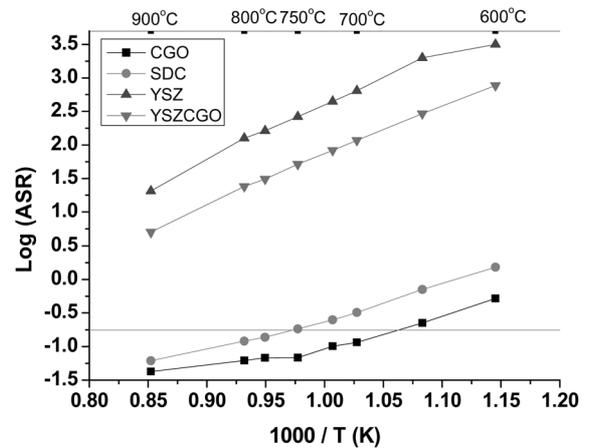


Fig. 5. Temperature dependence of the ASR on variable electrolyte pellet.

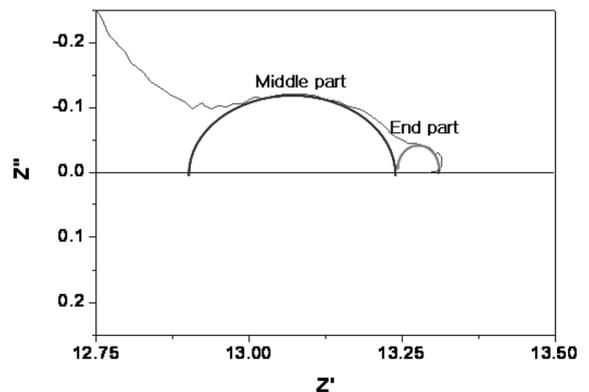
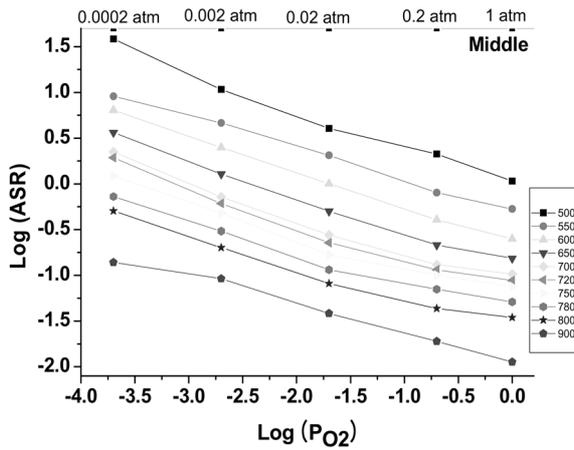
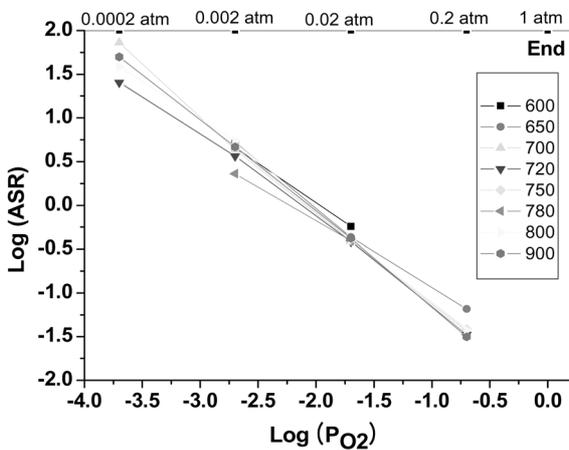


Fig. 6. Polarization curve for $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ at 700°C.



(a)



(b)

Fig. 7. P_{O_2} dependence of the ASR with variable temperature (a) middle frequency part (b) low frequency part.

연구에서 산소 환원 반응(oxygen reduction mechanism)으로 설명하였다.^{11,12)} 이를 토대로 아래 식 (1)을 이용하여 다시 정리할 수 있다.

$$R_p^N = R_p^{N_o} \times (p_{O_2})^n \tag{1}$$

은 분극 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 값은 나타내며, 는 산소의 분압을 나타낸다. 산소 분압의 지수 값에 해당하는 n 은 전극 반응에 포함된 물질들의 정보에 대해서 알 수 있다. Fig. 7에 나타난 ASR 변화는 분압에 따라 직선 형태를 나타내는 것을 알 수 있다. (1)식을 이용하여 n 값을 계산하여 Table 1에 정리 하였다. 500°C~800°C까지의 n 값을 보면 중간 주파수 대역에서는 n 값이

0.375에 근접한 값을 가지며, 낮은 주파수 대역에서는 n 값이 1에 근접함을 알 수 있다. Table 1에 나타난 n 값을 토대로 전극에서 일어날 수 있는 반응을 고려하여 모든 가능성 있는 반응으로 n 값을 계산하면 다음과 같은 반응에 관련되어 있음을 알 수 있다.



n 값을 비교하여 반응을 유추해 보면 중간 주파수의 경우 (4)와 같은 반응에 관련되며, 낮은 주파수는 (2)와 관련되어 있음을 알 수 있다. 반응 (4)는 표면에 흡착된 산소 원자가 산소 이온으로 바뀌는 과정을 나타내며 공기극의 물질 특성에 관련되어 있다. 하지만 반응 (2)는 표면에 존재하는 산소 분자에 영향을 받으며 이는 공기극 표면까지 산소가 도달하는 확산에 의한 것이다. 따라서 반응 (2)는 공기극의 다공성 구조에 영향을 받는다. 따라서 온도가 낮은 경우 공기극 특성이 활성화 되지 못하여 반응 (4)와 관련된 중간 주파수의 저항 값이 대부분을 차지 하지만 온도가 상승함에 따라 공기극 특성이 좋아지기 때문에 온도와 상관없는 반응 (2)의 확산에 의한 저항값이 상대적으로 크게 되는 것이다.

3.4 Optimization

앞선 실험으로 획득한 PSCF3737의 특성을 토대로 ASR을 낮추기 위한 최적화 실험을 하였다. 최적화 실험은 공기극 특성이 잘 발휘되는 소결 온도와 다공성 구조의 최적화를 위해 소결 온도와 두께 2가지 변수를 변화 시켰다. 우선 1000°C에서 6시간 하소된 분말을 이용하여 스크린 프린팅한 반전지를 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C 그리고 1400°C에서 각각 소결하여 EIS 실험을 하였다. Fig. 8은 소결 온도에 따른 공기 분위기에서의 EIS실험 결과를 나타낸다. 소결 온도가 1200°C보다 낮은 온도에서는 공기극과 전해질의 접촉이 잘 되지 않아 공기극 특성에 의해 저항 값이 좌우되는 중간 주파수 대역의 저항이 증가하게 되어 높은 ASR을 보인다. 그리고 1200°C보다 높은 온도에서는 공기극 물질의 응집현상(agglomeration)에 의해 TPB가 줄어들게 될 뿐만 아니라 공기극의 기공이 막혀 ASR이 증가하게 되는 것이다. 이는 SEM촬영을 통해 알 수 있다. Fig. 9는 소결 온도에 따른 공기극과 전해질의 접촉면을 나타낸다. 1000°C에서 소결한 공기극은 전해질과의 접촉성이 현저히 떨어진 것을 확인할 수 있다. 또한, 1400°C에서 소결한 경우 공기극의 응집현상으로 TPB와 기공(porosity)이 적은 것을 확인할 수 있다. 본 실험을 토대로 공기극의 소결 온도로 1200°C가 가장 적합함을 알 수 있다. 1200°C로 소결 온도를 결정하여 공기극

Table 1. n values of PSCF3737.

	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	800°C
n -middle	0.4	0.343	0.384	0.378	0.366	0.320
n -end	-	-	0.9	0.95	1.09	1.01

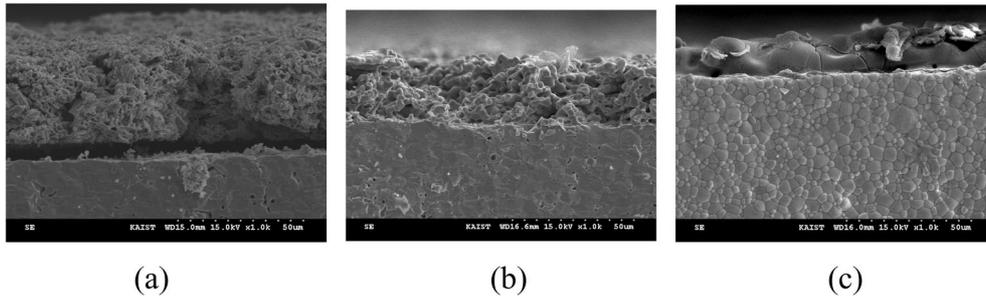


Fig 9. SEM photograph of cross section with variable sintering temperature (a) 1000°C (b) 1200°C (c) 1400°C.

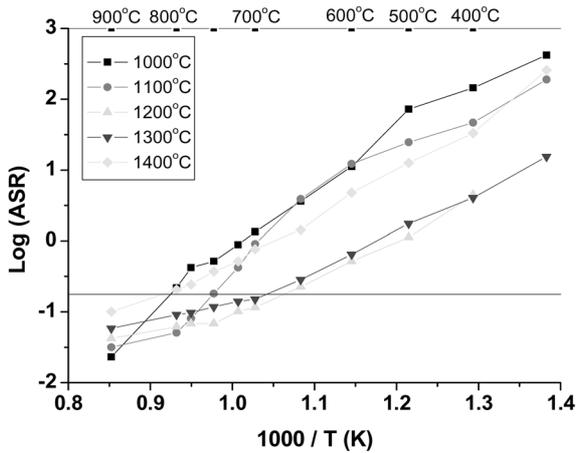


Fig. 8. Sintering temperature dependence of the ASR in air.

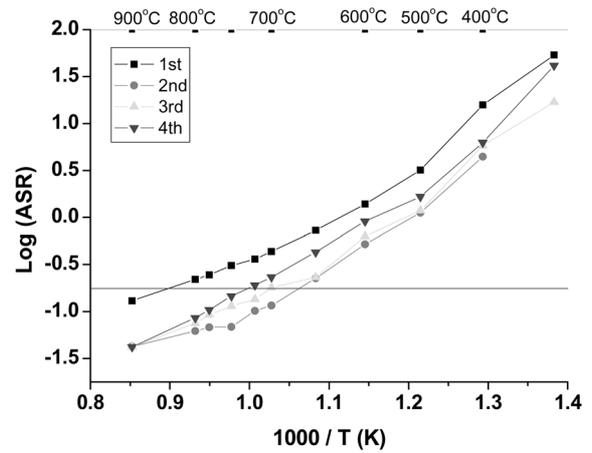


Fig. 10. ASR according to the number of screen printing in air.

두께에 따른 특성을 실험하였다. 공기극 두께 조절을 위해 스크린 프린팅 횟수를 증가시켰다. Fig. 10은 스크린 프린팅 횟수에 따른 공기 분위기에서의 EIS를 측정된 결과이다. 2번 스크린 프린팅을 할 경우 약 27 μm 의 공기극 두께로 가장 낮은 ASR값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 1번 스크린 프린팅 한 경우는 공기극이 고르게 전해질에 입혀지지 않아 TPB영역이 적어진 효과와 동일한 효과를 보여 높은 ASR을 나타내었다. 그리고 스크린 프린팅 횟수가 3번 이상일 경우에도 2번 스크린 프린팅한 시편 보다 ASR이 크다. 이는 두꺼운 공기극으로 인하여 산소의 확산이 잘 이루어 지지 않을 뿐만 아니라 산소 이온이 전해질로 확산되는 경로가 길어졌기 때문이다. 따라서 본 연구를 통해 1200°C에서 소결하고 2번의 스크린 프린팅을 한 PSCF3737의 ASR은 700°C의 공기에서 $0.115 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 기존 연구의 SSC55($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$)의 $0.316 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 2배 이상 작은 값이고 최적화 실험 전 PSCF3737의 $0.137 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 약 20%정도 ASR이 낮아진 값이다.^{4,8)} 최적화 된 PSCF3737은 ITSOFC의 공기극 물질로 적합하다고 할 수 있다.

4. 결 론

중저온형 고체산화물 연료전지에 적합한 공기극인 PSCF3737의 최적화를 하기 위해 분압에 따른 특성 파악 실험과 이를 토대로 소결 온도 및 두께 변화 실험을 실시하였다. PSCF3737 분말의 하소 온도는 분말의 사이즈 및 상형성을 고려할 때 1000°C가 가장 적합함을 알 수 있다. 산소 분압의 변화에 따른

ASR 변화를 통하여 PSCF3737의 ASR 성분은 2가지로 분류할 수 있다. 중간 주파수 대역은 산소가 산소 이온으로 바뀌는 반응과 관련 있으며, 낮은 주파수 대역은 산소 분압과 직비례하며 산소의 확산과 관련 있다. 공기극의 소결 온도가 낮으면 전해질과의 접착성이 저하되어 중간 주파수 대역의 저항이 증가하게 되고, 높으면 공기극의 뭉침 현상으로 TPB 감소로 저항이 증가하게 된다. 또한, 공기극이 두껍워지면 산소 이온의 이동 구간이 증가하게 되고 기공률이 낮아져 낮은 주파수 대역의 저항이 증가하게 된다. PSCF3737의 특성을 통하여 볼 때 소결 온도는 1200°C에서 두께는 2번의 스크린 프린팅을 한 27 μm 가 가장 적합함을 알 수 있다. 최적화된 PSCF3737의 ASR값은 700°C 공기에서 $0.115 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 산업 자원부에서 주관하는 최우수 실험실 사업 및 핵심기술개발사업 (10022767-2005 -12)의 연구 결과입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Rossignol, J. Ralph, J.-M. Bae, J. Vaughey, "Ln_{1-x}Sr_xCoO₃ (Ln = Gd, Pr) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ion.*, **174**, 59 (2004).
2. K. An, K. Reifsnider, C. Gao, "Durability of (Pr_{0.7}Sr_{0.3})MnO_{3±δ}/8YSZ composite cathodes for solid oxide fuel cells", *J. Power*

- Sources*, **14**, 254 (2006).
3. J. H. Kim, J. Bae, "Properties of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ as a Cathode Material for Intermediate Temperature-Operating Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC)", 7th European SOFC Forum, B06 (2006).
 4. K. Park, J. Kim, C. Lee, J. Bae, "Study of $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ as the cathode materials for intermediate temperature SOFC", KSNRE, Annual spring conference (2007).
 5. R. Song, "Preparation and Characteristics of High Performance Cathode for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **8**, No. 2 (2005).
 6. S. Hashimoto, K. Kammer, P. Larsen, F. Poulsen, M. Mogensen, "A study of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode material for SOFCs with intermediate operating temperature", *Solid State Ion.*, **176**, 1013(2005)
 7. T. Wen, H. Tu, Z. Xu, O. Yamamoto, "A study of $(\text{Pr,Nd,Sm})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cathode materials for solid oxide fuel cell", *Solid State Ion.*, **121**, 25 (1999).
 8. H. Lv, Y. Wu, B. Huang, B. Zhao, K. Hu, "Structure and electrochemical properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells", *Solid State Ion.*, **177**, 901 (2006).
 9. L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd}$, $x = 0.2, 0.3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells", *Solid State Ion.*, **158**, 55 (2003).
 10. K. Lee, A. manthiram, "Synthesis and characterization of $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 1.0$) cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*, **158**, 1202 (2005).
 11. E. Ivers-Toffee, A. Weber and H. Schichlein, "O₂-reduction at high temperatures : SOFC", Hand book of fuel cell, Chap 40
 12. X. Zhang, M. Robertson, S. Yick, C. Deces-Petit, " $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3 + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composit cathode for cermet supported thin $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte SOFC operating below 600°C", *J. Power Sources*, **160**, 1211 (2006).