

박막 고체산화물 연료전지용 이트리아 안정화 지르코니아 전해질 연마표면상의 공기극 성능

이 유 기

위덕대학교 반도체공학과

Performance of Air Electrodes with a Surface-Polished Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte for Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells

You-Kee Lee

Dept. of Semiconductor Engineering, Uiduk University, Kyongju 780-713

(2000년 12월 16일 받음, 2001년 2월 27일 최종수정본 받음)

초 록 50/50 vol% LSM-YSZ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria stabilized zirconia)의 복합공기극이 콜로이드 증착법에 의해 연마된 YSZ 전해질상에 증착되었다. 그 전극 특성은 주사전자현미경, X 선회절과 임피던스 분석기에 의해 연구되어졌다. 900 °C에서 공기/LSM-YSZ/YSZ/Pt/공기 셀에 대해 측정된 전형적인 임피던스 스펙트럼들은 2개의 불완전한 호 (depressed arc)로 구성되었다. LSM 전극에 대한 YSZ의 첨가는 전극내의 삼상계 (TPB) 영역을 증가시켰으며, 이것이 LSM-YSZ 복합공기극의 비저항을 감소시켰다. 또한 전해질 표면의 불순물 제거와 TPB 길이의 증가를 위한 전해질 표면연마는 공기극의 비저항을 훨씬 더 감소시켰다. LSM-YSZ 공기극의 비저항은 작동온도, 공기극의 조성과 입자크기, 인가전류 및 전해질의 표면거칠기에 의해 큰 영향을 받았다.

Abstract Composite cathodes of 50/50 vol% LSM-YSZ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria stabilized zirconia) were deposited onto surface-polished YSZ electrolytes by colloidal deposition technique. The cathode characteristics were then examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) and studied by ac impedance spectroscopy (IS). The typical impedance spectra measured for an air/LSM-YSZ/YSZ/Pt/air cell at 900 °C were composed of two depressed arcs. Addition of YSZ to the LSM electrode significantly enlarged the triple-phase boundaries (TPB) length inside the electrode, which led to a pronounced decrease in cathodic resistivity of LSM-YSZ composite electrodes. Polishing the electrolyte surface to eliminate the influences of surface impurities and to enlarge the TPB length can further reduce cathode resistivity. The cathodic resistivity of the LSM-YSZ electrodes was a strong function of operation temperature, composition and particle size of cathode materials, applied current, and electrolyte surface roughness.

Key words: composite cathodes, surface-polished YSZ electrolytes, colloidal deposition technique, impedance spectra, triple-phase boundaries.

1. 서 론

최근의 고체산화물 연료전지 (solid oxide fuel cell; SOFC) 개발의 주요한 관심사 중의 하나는 저온작동이 가능한 연료전지의 개발이다.^{1~3)} 이러한 저온형 연료전지의 개발은 크게 전해질의 박막화와 지르코니아 전해질 (YSZ; Yttria-Stabilized Zirconia)을 대체할 만큼 우수한 이온전도도를 가진 전해질 개발로 나뉘어진다. 이러한 두 범주내에서 개발된 고체산화물 연료전지는 저온에서 사용가능한 작은 전해질 저항을 소유하게 된다. 그러나 전체 셀성능을 좌우하는 요소중 하나인 전극저항은 여전히 문제로 남게되며 따라서 우수한 셀성능을 가진 연료전지의 제작을 위해 전극저항의 감소 또한 불가피하다.

저온형 박막 고체산화물 연료전지의 효율감소의 대부분은 공기극이나 혹은 공기극/전해질 계면 저항과 관련된 오믹손실 (ohmic loss)에 기인한다. 현재 공기극은 산소 환원 반응에 대한 높은 촉매 반응성, 높은 전자전도도, 전해질과

의 열적, 기계적, 화학적 안정성 등 전극으로서의 우수한 성능특성을 소유한 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)이 주로 사용되거나 저온영역에서 사용하기 위해서는 여전히 전극저항이 높은 편이다. 최근 이러한 전통적인 LSM의 전극성능과 관련한 전기화학적 성능이 LSM-YSZ 복합전극 (composite electrode)에서 삼상계 (triple phase boundary; TPB (전해질/전극/산소)) 영역의 증가에 기인하여 향상되어짐이 밝혀졌다.^{4~8)} 그러나 여러 가지 실험조건에 따라 전극반응에 대한 많은 논쟁의 소지가 남아있고, 따라서 이에 대한 지속적인 연구가 요구되어지고 있다. 따라서 박막 고체산화물 연료전지의 성능 향상을 위해 공기극 물질과 공기극/전해질 계면 연구는 필수적이다.

본 연구에서는 경제적이고 단순성의 공정특성을 갖는 콜로이드증착법 (colloidal deposition technique)을 이용하여 박막 고체산화물 연료전지용 YSZ 전해질 연마표면상에 증착된 LSM-YSZ 공기극의 성능평가를 통해 고체산화물 연료전지의 전지성능 향상을 도모하고자 한다.

2. 실험 방법

전해질로는 8 mol% YSZ와 결합제를 97 : 3의 비율로 혼합하여 일축가압성형한 후 1450°C, 4시간 소결한 펠렛을 사용하였다. 이때 연마된 YSZ 전해질 표면의 제곱 평균 거칠기(root-mean-square roughness)는 알파스텝 프로파일로미터(alpha-step profilometer)를 이용하여 측정하였

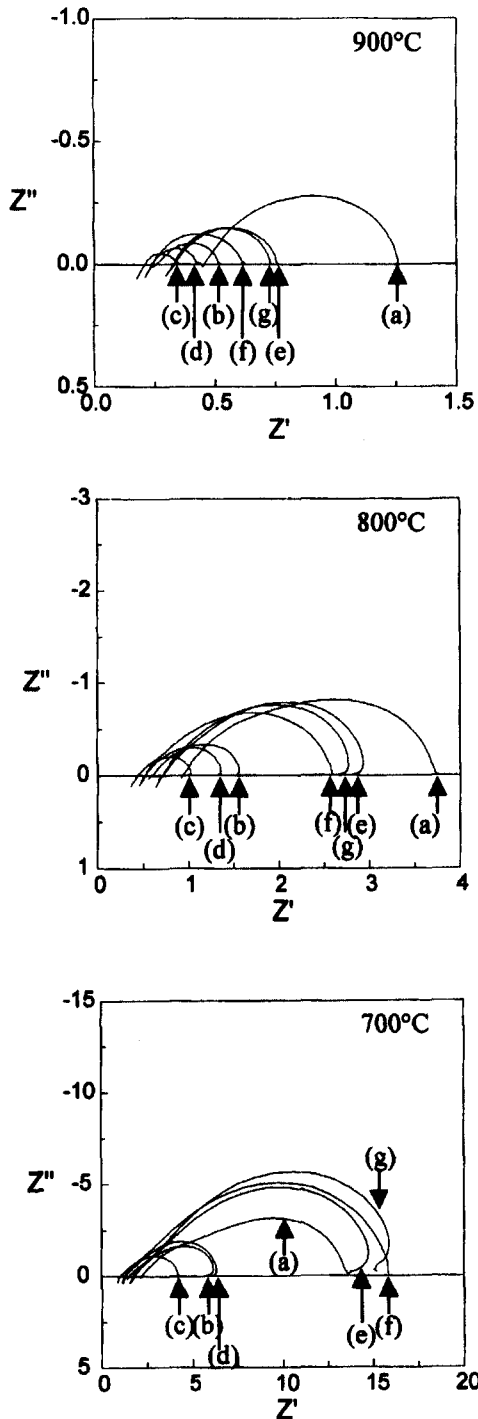


Fig. 1. Impedance spectra of LSM-YSZ cathodes deposited on as-sintered YSZ under various cathode compositions at 700 to 900°C in air; (a) LaMnO₃-YSZ, (b) La_{0.8}Sr_{0.1}MnO₃-YSZ, (c) La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃-YSZ, (d) La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-YSZ, (e) La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-YSZ, (f) La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃-YSZ and (g) La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃-YSZ.

다.

공기극으로는 글리신(glycine)과 질산염(nitrate)의 비가 0.5인 글리신-질산염(glycine-nitrate)을 연소법(combustion process)⁹⁾에 의해 합성하고 이때 얻어진 LSM을 1200°C, 4시간 하소한 후, 이 분말과 같은 조건에서 하소된 YSZ 분말을 50/50 vol%로 혼합하여 불밀링한 LSM-YSZ 분말을 사용하였다. 이 분말을 이소프로필 알콜내에서 분산시켜 콜로이드 용액을 제조하여 YSZ 전해질의 1cm×1cm 차폐된 면(masked area)상에 증착시킨후 1100°C, 4시간동안 소결시켜 공기극(작동전극; working electrode)을 형성하였다. 전해질의 다른 한면에는 백금 페이스트를 950°C, 30분간 소결하여 백금 기준전극(reference electrode)을 증착하였다. 이때 전류집전자(current collector)로는 백금 메쉬(Pt mesh)가 백금 페이스트에 의해 전극에 부착되어졌다. 이러한 과정을 통해 LSM-YSZ/YSZ/Pt 셀이 준비되어졌고, 작동전극과 상대전극(counter electrode)의 두께는 SEM에 의해 각각 10μm로 측정되어졌다.

LSM-YSZ 공기극의 임피던스는 SI (Solartron Impedancemeter) 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer와 Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 주로 800-900°C, 공기중에서 측정하였다(frequency range: 0.1 Hz -100 kHz, applied AC amplitude: 10mV).

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 700-900°C의 작동온도범위에서 측정된 다양한 조성의 LSM-YSZ/YSZ 계면의 임피던스 스펙트럼들의 온도의존성을 보여준다. 그림에서 공기극의 임피던스는 작동온도가 증가함에 따라 감소하는 강한 온도의존성을 보여준다. 이는 전기전도가 작은 폴라론 기구(small polaron mechanism)에 의해 일어나는 전형적인 반도체 세라믹스의 온도의존성을 보여줌을 의미한다.¹⁰⁻¹²⁾ 또한 이 그림에

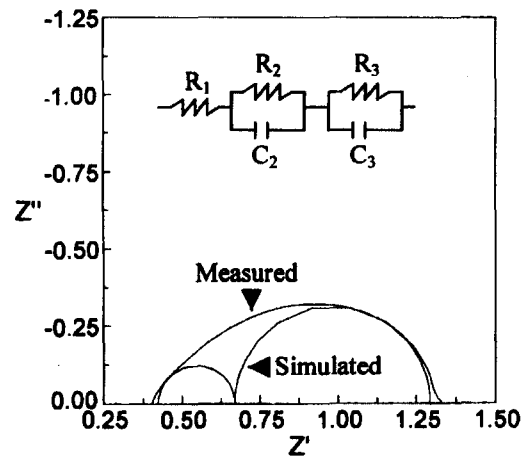


Fig. 2. Deconvolution of the impedance spectrum of LSM15-YSZ cathode measured at 900°C in air with the equivalent circuit after subtraction of the inductance (R₁: YSZ electrolyte resistance, R₂: charge transfer resistance, R₃: mass transfer resistance, C₂, C₃: distributed capacitances).

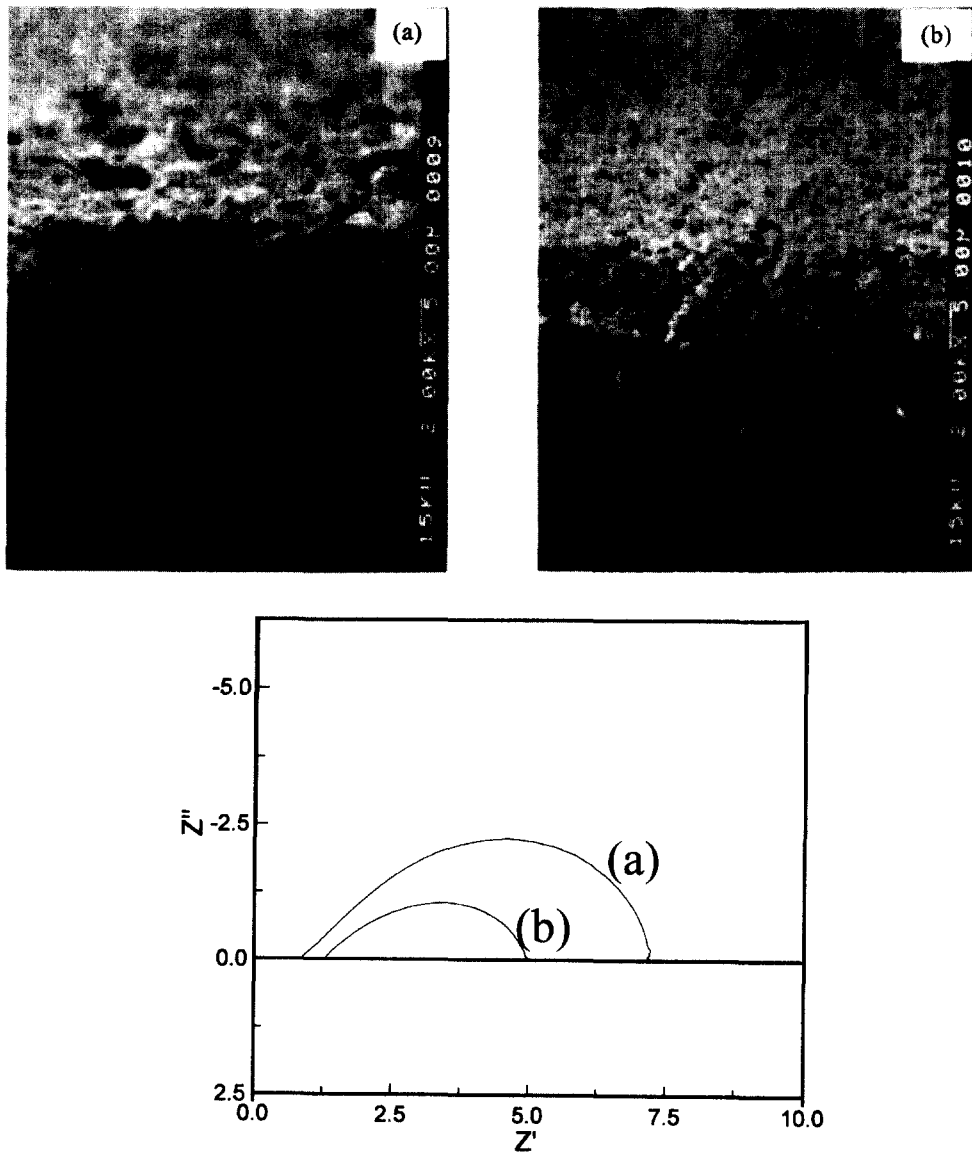


Fig. 3. Impedance spectra and SEM photographs of a cross-sectional fracture surface of LSM15-YSZ electrodes with different particle size at 800°C in air.

서 공기극의 임피던스는 강한 전극조성 의존성을 보여준다. 그러나 그 임피던스 스펙트럼은 LSM-YSZ 내의 Sr 함량 증가에 따른 어떤 경향을 보여 주지는 않는다. 단지 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -YSZ ($0 \leq x \leq 0.5$)의 조성이 $x=0.1-0.2$ 구간에서 비교적 낮은 임피던스 값을 보여준다. 그리고 모든 임피던스 스펙트럼들은 고주파수 영역에서 백금 도선과 측정장치에 의해 발생된 전형적인 유도효과(induction effect)를 보여주고 있다.

Fig. 2는 유도효과를 제거한 후 등가회로를 통해 900°C, 공기중에서 측정된 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ -YSZ (LSM15-YSZ)/YSZ 계면의 임피던스 스펙트럼의 디컨볼루션(deconvolution)을 보여준다. 얻어진 복소임피던스 스펙트럼의 디컨볼루션(deconvolution)은 Zplot과 Zview 전기화학 임피던스 소프트웨어(Scribner Associates Inc.)에 의해 실행되어졌고 이때 적절한 등가회로 모델의 변수가 결정되어졌다. 관찰된 LSM-YSZ 전극의 임피던스 스펙트럼

은 두 반원(semicircle) 즉, 고주파영역의 전하이동공정(charge transfer process)에 기인한 반원과 저주파영역의 산화물 이온의 물질이동공정(mass transfer process or diffusion process)에 기인한 반원의 부분적 중복(overlap)을 보여주었다.^{13~16)} 게다가 스펙트럼은 고주파영역의 호(arc)가 저주파영역의 호보다도 훨씬 적음을 보여주었으며, 고주파영역의 끝에서 워버그 임피던스(Warburg impedance)를 지시하는 45°의 기울기를 보여주었다. 따라서 이 스펙트럼으로부터 물질이동공정(저주파영역의 호)이 LSM-YSZ 전극에서 지배적임을 알 수 있다. 또한 고주파 절편(high frequency intercept)이 전해질과 측정도선의 저항에 의해 0으로 접근하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 800°C, 공기중에서 YSZ 전해질상에 증착된 상이한 입자를 가진 LSM15-YSZ 전극의 횡단면 SEM 사진과 임피던스 스펙트럼을 보여준다. 그림에서 공기극의 임피던스는 LSM15-YSZ 전극의 입자크기가 작을수록 감소함

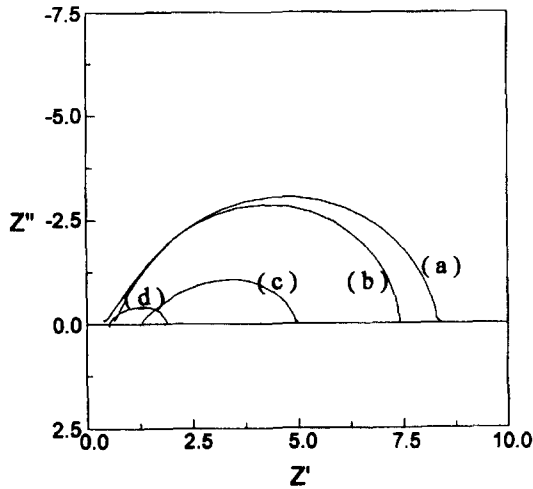


Fig. 4. Impedance spectra for the LSM15/YSZ and LSM15-YSZ/YSZ electrodes with different YSZ electrolyte surfaces at 800°C in air; (a) LSM15 with as-sintered YSZ surface, (b) LSM15 with polished YSZ surface, (c) LSM15-YSZ with as-sintered YSZ surface, and (d) LSM15-YSZ with polished YSZ surface.

을 보여준다. 이는 TPB 영역의 증가에 기인하며 단위면적당 TPB의 길이는 단위면적당 공기극의 입자수에 입자의 평균길이를 곱함으로써 계산되어진다.^{17~18)} 또한 SEM 사진은 LSM15-YSZ 공기극의 두께가 약 10 μ m이고, LSM-YSZ 전극내의 LSM과 YSZ 입자사이의 구별이 불가능함을 보여주고 있다.

Fig. 4는 800°C, 공기중에서 상이한 YSZ 표면상에 증착된 LSM15-YSZ와 LSM15 전극으로부터 측정된 임피던스 스펙트럼을 보여준다. 연마된 YSZ 표면 (polished YSZ surface) 상에 증착된 LSM15-YSZ와 LSM15 전극의 임피던스가 연마되지 않은 YSZ 표면 (as-sintered YSZ surface) 상에 증착된 두 전극의 임피던스에 비해 작았다. 이것은 유효 TPB와 전해질 표면의 불순물과 관련되어진다.¹⁹⁾ 일반적으로 소결된 YSZ 표면은 매끈하고, 광택이 있으며 실리카 (silica) 나 알루미나 (alumina) 와 같은 표면 불순물을 포함한다. 그러므로 연마나 에칭과 같은 전해질 표면 처리는 표면 불순물의 제거뿐만 아니라 잉여의 TPB의 생성을 돕는다. 게다가 YSZ 전해질내에서 불순물 특히, 실리카의 제거는 YSZ 전해질의 이온전도도뿐만 아니라 전극

저항에도 영향을 미칠 수 있고, 전해질의 표면처리는 후속 공정동안 전극재료의 접착력 (adhesion) 의 증가를 도와준다.²⁰⁾

또한 Fig. 4에서 LSM15-YSZ의 임피던스값은 LSM15보다도 더 작다. 이것은 LSM 전극에 YSZ 첨가와 함께 산소이온 이동단계가 가속화되어질 수 있도록 TPB 길이의 공간적 증가가 이루어졌기 때문이다.^{8,17)} 그리고 Fig. 4는 연마된 YSZ 표면상에 증착된 LSM15-YSZ 전극의 임피던스가 동일 YSZ 표면상에 증착된 LSM15의 임피던스보다 더 작음을 보여준다. 이것은 연마된 YSZ 표면상에 증착된 LSM15-YSZ 전극의 임피던스가 위에서 언급된 것처럼 TPB 길이의 공간적 증가와 전해질 표면의 불순물 제거의 두 효과에 기인하여 급격하게 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 YSZ 연마표면상에 증착된 LSM15-YSZ의 TPB 영역의 개략도를 보여준다. Fig. 4에서 언급하였듯이 순수한 LSM 전극의 TPB는 YSZ 계면상에서만 존재하나 LSM-YSZ 복합전극의 TPB는 계면뿐만 아니라 전극자체 내에서도 존재한다. 게다가 YSZ 전해질 표면의 연마는 LSM과의 접촉면적 (contact area) 의 증가를 이끌고 이 결과 유효 TPB 길이의 증가를 야기함을 알 수 있다.

Fig. 6은 800°C, 공기중에서 각각 ~0.17 μ m, ~0.26 μ m, ~0.32 μ m의 3개의 상이한 표면거칠기 (surface roughness) 를 가진 YSZ 전해질상에 증착된 LSM15-YSZ 전극으로부터 측정된 임피던스 스펙트럼을 보여준다. 그림에서 공기극의 임피던스는 YSZ 전해질의 표면거칠기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여준다. 이는 Fig. 5에서 언급하였듯이 TPB 활동도의 증가와 관련되어 있다. F. H. van Heuveln¹⁸⁾ 등은 YSZ 전해질에 대한 LSM의 평균결정크기와 평균입자크기 및 총 접촉면적에 대한 삼상계 영역의 변화정도를 간단한 모델을 이용하여 수식적으로 잘 설명하고 있고 이로부터 표면거칠기의 증가가 삼상계 영역의 증가에 영향을 미쳐 임피던스가 감소하였음을 알 수 있다.

Fig. 7은 1A/cm²의 전류가 통과한 전후의 상이한 YSZ 전해질상에 증착된 LSM-YSZ 전극의 임피던스 스펙트럼들을 보여준다. 측정은 900°C에서 24시간동안 1A/cm²의 전류가 통과하기 전과 통과한 후 4분 및 24시간 후에 각각 이루어졌다. 이전의 연구에서 우리는 이미 전류가 통과한 후 4분 및 24시간 후에 측정된 연마되지 않은 YSZ 표면상에 증착된 LSM-YSZ 전극 저항이 전류 통과전후에 조성

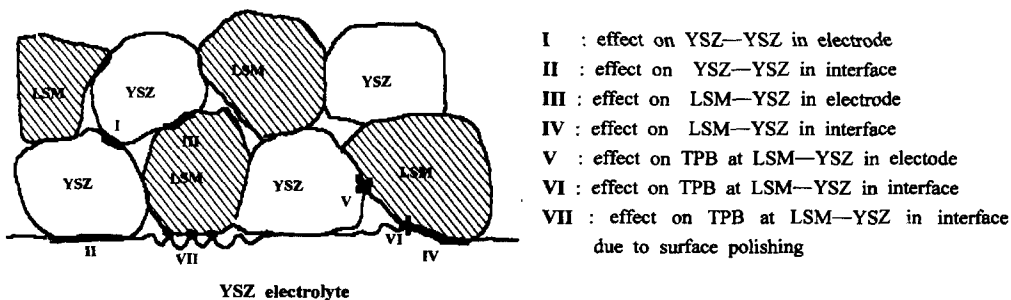


Fig. 5. Schematic illustration of triple-phase boundary region at modified electrode/electrolyte interface due to surface polishing.

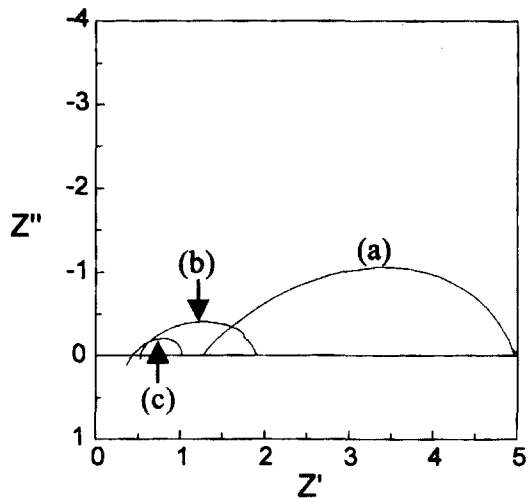


Fig. 6. Impedance spectra obtained from LSM15-YSZ cathodes with three different YSZ electrolyte roughnesses at 800°C in air; (a) as-sintered YSZ with $\sim 0.17\mu\text{m}$ roughness, (b) YSZ polished with grit no. 400 SiC paper with $\sim 0.26\mu\text{m}$ roughness and (c) YSZ polished with $1\mu\text{m}$ diamond polishing compound with $\sim 0.32\mu\text{m}$ roughness.

에 따라 다른 이완거동을 보여준다는 사실을 보였다.²¹⁾ 현재 연마된 YSZ 표면상에 증착된 LSM-YSZ 전극 저항도 역시 전류 통과전후에 조성에 따라 다른 이완거동을 보여주었으며, 여기서는 연마전과 연마후 전해질 표면상에 증착된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-YSZ}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 공기극의 조성 중에서 가장 상이한 이완거동을 보여준 $x=0.15$ 와 0.2 의 전극조성의 임피던스를 비교하였다. 그림에서 연마된 전해질상에 증착된 공기극의 임피던스가 이전에 언급한 바와같이 연마되지 않은 전해질상에 증착된 공기극의 임피던스보다 작음을 알 수 있고, 또한 연마전후의 전해질상에 증착된 공기극의 이완거동이 다름을 알 수 있다. 연마된 전해질상에 증착된 공기극의 경우 전류가 통과한 후 이완시간 (relaxation time)의 증가와 함께 저주파영역의 호 (low frequency arc)의 크기가 증가한 반면에 고주파영역의 호 (high frequency arc)의 크기는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이로부터 앞서 Fig. 2에서 언급한 바와 같이 LSM-YSZ 전극에서는 물질이동공정 (저주파영역의 호)이 지배적인 속도결정단계 (rate-determining step)임을 알 수 있다.

Fig. 8은 900°C에서 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류가 통과한 전후의 LSM15-YSZ/YSZ/Pt 셀에서 공기극 면의 횡단면 SEM

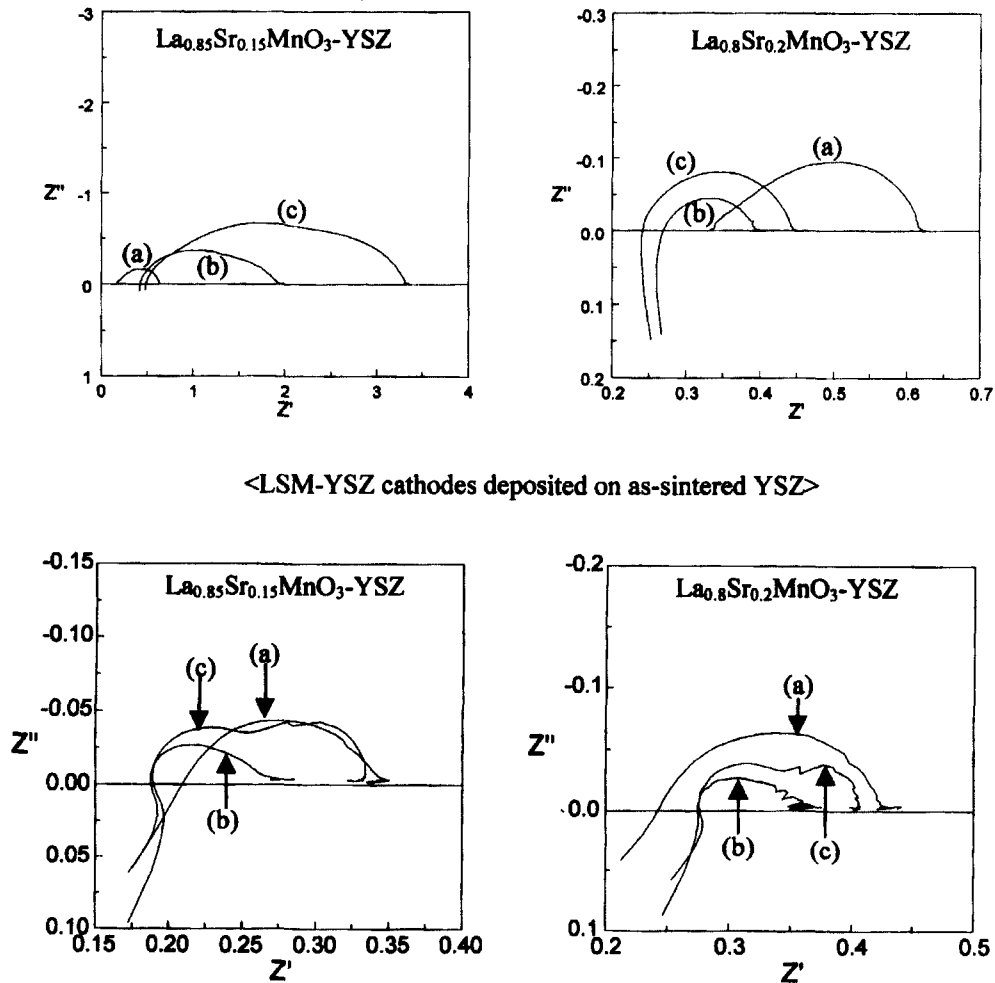
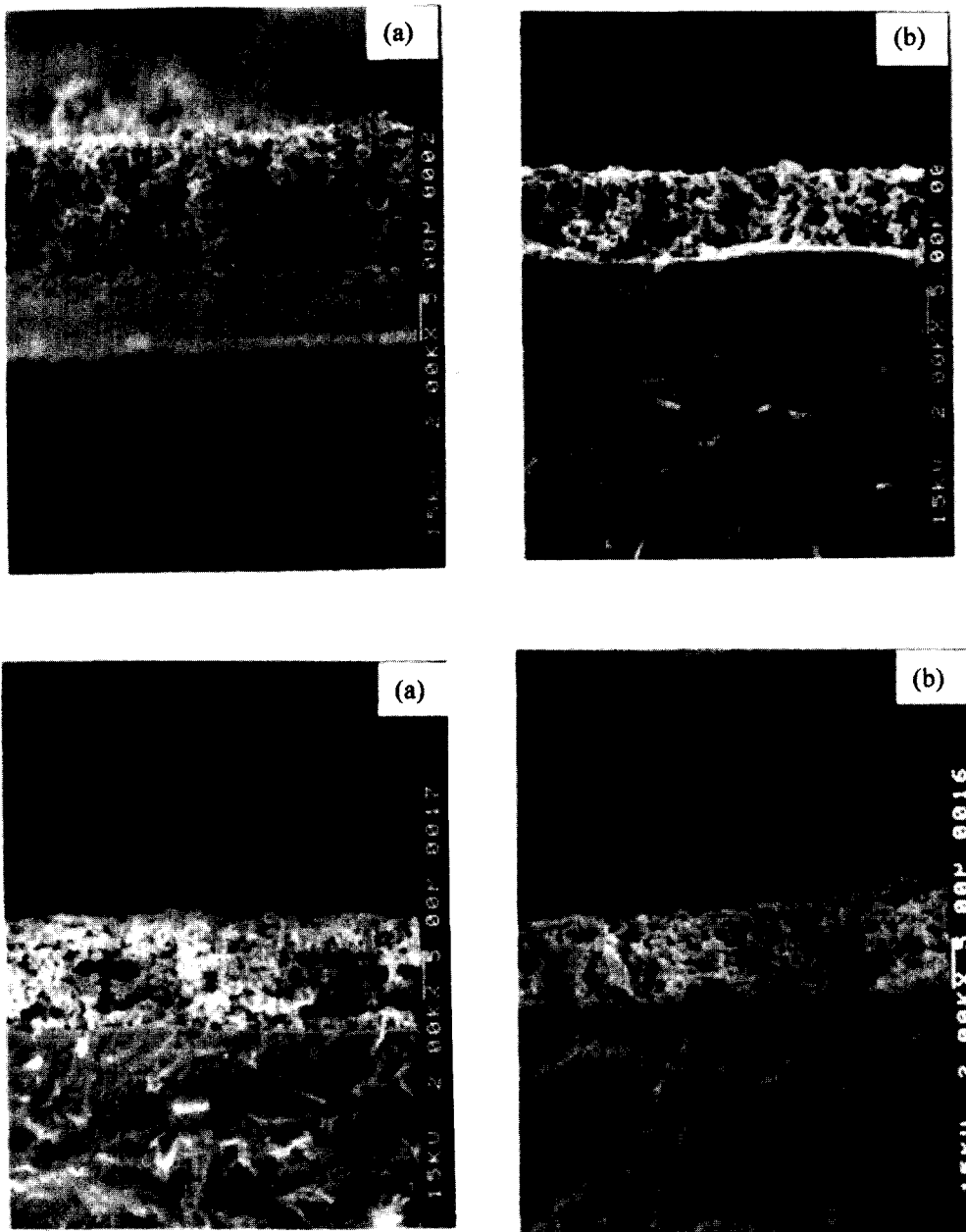


Fig. 7. Impedance spectra of LSM-YSZ cathodes before and after passing a current of $1\text{A}/\text{cm}^2$. Measurements were taken at 900°C, (a) before, (b) 4min after and (c) 24 h after passing a current of $1\text{A}/\text{cm}^2$ for 24h.



<Polished YSZ surface>

Fig. 8. SEM photographs of a cross-sectional fracture surface of LSM15-YSZ electrode with different YSZ electrolyte surfaces (a) before and (b) after current passage.

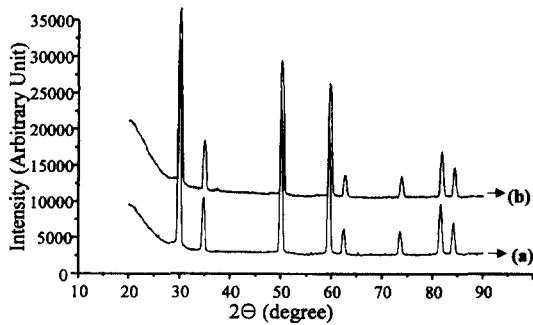


Fig. 9. XRD patterns of (a) YSZ and (b) the YSZ surface of which the LSM15-YSZ was taken off from the LSM15-YSZ/YSZ cell after passing a current of 1A/cm² at 900°C.

사진을 보여준다. LSM-YSZ 공기극의 두께내의 차이는 SEM 관찰을 위한 단위 셀로부터 백금 메쉬의 제거와 함께 LSM-YSZ 공기극의 일부가 분리되어졌기 때문이다. 그림에서 전류의 통과전후 단위 셀내의 LSM-YSZ 공기극면의 미소구조 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 9는 YSZ 전해질과 900°C에서 1A/cm²의 전류가 통과한 후 LSM15-YSZ/YSZ 셀에서 LSM15-YSZ를 제거한 후 YSZ 전해질 표면의 X선회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여준다. 전류가 통과후 단위 셀내의 YSZ 표면의 XRD 패턴상의 변화도 역시 관찰되지 않았다.

Fig. 8과 9와 같은 SEM과 XRD 등의 결과로부터 현재 전류가 통과한 전후와 연마전과 연마후 전해질 표면상에 증

착된 LSM-YSZ 전극의 이러한 이완 거동 (relaxation behavior) 의 차이에 대한 정확한 원인을 알 수는 없다. 단지 조성과 전해질의 표면거칠기에 따라 공기극의 임피던스는 다른 이완거동을 보여주었다는 사실과 현재의 연구에서 전류가 통과한 전후 비교적 적은 전극 저항을 가지는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ -YSZ 조성이 본 실험 조성구간에서 가장 유망한 전극재료라는 점을 강조하고 싶다.

4. 결 론

SOFC의 제조 및 성능향상을 위해 연마된 YSZ 전해질 상에 콜로이드 증착법 (colloidal deposition technique) 에 의해 준비된 50/50 vol% LSM-YSZ 공기극 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)) 의 전기화학적 특성이 임피던스 측정에 의해 연구되어졌다. 900°C의 공기//공기 셀에 대한 전형적인 임피던스 스펙트럼은 2개의 불완전한 호 (depressed arc) 로 이루어졌음을 알 수 있었으며, 공기극의 임피던스는 작동온도가 증가함에 따라 감소하는 강한 온도 의존성을 보여주었다. LSM-YSZ 공기극의 전기화학적 성능은 공기극의 입자크기가 작을수록, YSZ 전해질의 표면 거칠기가 증가할수록 유효 TPB 길이의 증가에 기인하여 향상되어졌다. 또한 LSM-YSZ 공기극의 성능은 공기극 조성, 인가전류 등과 같은 실험적 조건에 의해 영향을 받았으며, YSZ 표면의 연마 등과 같은 전해질/전극 계면의 제조술 (engineering) 에 의해 크게 향상되어졌다. 이로부터 이들 실험조건의 일부는 공기극의 특성뿐만 아니라 고체산화물 연료전지의 성능 향상에 대단히 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음 (KRF-99-003-E00547).

참 고 문 헌

1. K. Honeger, E. Batawi, Ch. Sprecher and R. Diethelm, Proceedings 5th Intern. Symp. SOFC, Archen, Germany, June 1997, U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert eds., p.321, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ.
2. M. Aizawa, M. Kuroishi, A. Ueno, H. Tajiri, T. Nakayama, K. Eguchi, H. Arai, *ibid.*, p.330.
3. T. Tsai and S. A. Barnett, *ibid.*, p.368.
4. M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon and M. Mogensen, J. Power Sources, **61**, 173 (1996).
5. K. Sasaki, J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. G. dickemeier and L. J. Gauckler, J. Electrochem. Soc., **143** (2), 530 (1996).
6. T. Kenjo and M. Nishiya, Solid State Ionics, **57**, 295 (1992).
7. B. A. Boukamp, *ibid.*, **20**, 31 (1986).
8. S. Wang, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Yan and W. Li, J. Electrochem. Soc., **145** (6), 1932 (1998).
9. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, Mat. Lett., **10**(1,2), 6 (1990).
10. J. B. Goodenough, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 5, H. Reiss, ed., p.145, Pergamon Press, Ltd., Oxford (1971).
11. J. H. Kuo, H. U. Anderson and D. M. Sparlin, J. Solid State Chem., **87**, 55 (1990).
12. J. A. M. van Roosmalen, J. P. P. Huijsmans and L. Plomp, Solid State Ionics, **66**, 279 (1993).
13. A. Hahn and H. Landes, Proceedings 5th Intern. Symp. SOFC, Archen, Germany, June 1997, U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert eds., p.595, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ.
14. Y. Shibuya and H. Nagamoto, *ibid.*, p.510.
15. T. Ioroi, T. Hara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and Z. Takehara, J. Electrochem. Soc., **145** (6), 1999 (1999).
16. E. Siebert, A. Hammouche and M. Kleitz, Electrochem. Acta, **40** (11), 1741 (1995).
17. H. Fukunaga, M. Ihara, K. Sakaki, and K. Yamada, Solid State Ionics, **86-88**, 1179 (1996).
18. F. H. van Heuveln, H. J. M. Bouwmeester and F. P. F. van Berkel, J. Electrochem. Soc., **144** (1), 126 (1997).
19. T. Tsai and S. A. Barnett, J. Electrochem. Soc., **145** (5), 1696 (1998).
20. J.-M. Bae and B. C. H. Steele, Solid State Ionics, **106**, 247 (1998).
21. Y. K. Lee, J. Y. Kim, Y. K. Lee, D. K. Park, B. R. Cho, J. W. Park, and S. J. Visco, Kor. J. Mat. Res., **9** (11), 1075 (1999).