

Catalytic Characteristics of Perovskite-type Oxides under Mixed Methane and Oxygen Gases

Kiyong Ahn^{*,**}, Hyoungchul Kim^{**}, Yong-Chae Chung^{*}, Ji-Won Son^{**}, Hae-Won Lee^{**}, and Jong-Ho Lee^{**†}

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{**}Center for Energy Materials Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received April 1, 2008; Accepted April 23, 2008)

메탄-산소 혼합가스 조건에서의 페로브스카이트계 산화물의 촉매특성 평가

안기용^{*,**} · 김형철^{**} · 정용재^{*} · 손지원^{**} · 이해원^{**} · 이종호^{**†}

^{*}한양대학교 신소재공학과

^{**}한국과학기술연구원 에너지재료연구단

(2008년 4월 1일 접수; 2008년 4월 23일 승인)

ABSTRACT

As the single chamber SOFC (SC-SOFC) showed higher prospect on reducing the operation temperature as well as offering higher design flexibility of SOFCs, lots of concerns have been given to investigate the catalytic activity of perovskite-type oxide in mixed fuel and oxidant conditions. Hence we thoroughly investigated the catalytic property of various perovskite-type oxides such as $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC), and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ (BSCF) under the partial oxidation condition of methane which used to be given for SC-SOFC operation. In this study, powder form of each perovskite oxides whose surface areas were controlled to be equal, were investigated as functions of methane to oxygen ratios and reactor temperature. XRD, BET and SEM were employed to characterize the crystalline phase, surface area and microstructure of prepared powders before and after the catalytic oxidation. According to the gas phase analysis with flow-through type reactor and gas chromatography system, LSC, SSC, and LSCF showed higher catalytic activity at fairly lower temperature around $400^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ whereas LSM and BSCF could be activated at much higher temperature above 600°C .

Key words : Single Chamber SOFC, Mixed gas, Gas Chromatography, Catalytic activity

1. 서 론

고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cells, SOFCs)는 연료의 화학에너지를 전기화학 반응을 통해 전기에너지로 직접 변환시키는 전기화학 시스템으로서 다른 연료전지에 비하여 에너지 효율이 높고, 연료 개질기 없이 탄화수소(hydrocarbon)계 연료를 직접 사용할 수 있으며 열병합 발전 및 가스터빈과의 복합발전 시스템 구성에도 유리한 고효율 청정에너지 시스템이다.

지금까지의 SOFC 개발은 주로 대용량 발전을 위한 전기화학 반응을 유도하기 위하여 산화극과 환원극에 연료와 공기를 각각 분리시켜 공급하는 방법인 이실형(dual chamber-type) 스택 위주로 진행되어 왔다. 그러나 이실형 스택은 고온에서 효과적으로 가스를 분리할 수 있는 고성능의 연결재와 밀봉재를 구하기 힘들다는 어려움과 고온 작동시 여러 인접하는 스택 구성부품간의 열팽창 계

수 차이 때문에 발생하는 재료파괴나 변형으로 인해 전지 성능 및 내구성이 하락한다는 기술적 한계를 가진다. 이를 극복하기 위해 최근 연료와 산화제를 분리할 필요 없이 하나의 채널을 통해 동시에 공급하는 단실형(single chamber-type) 스택 구성이 제안되었다.¹⁻²⁾ 단실형 스택은 연료와 산화제를 분리시킬 필요가 없기 때문에 분리판이나 밀봉재가 필요 없으며 이를 통해 SOFC의 저온 작동성을 확보함은 물론 스택 디자인을 크게 단순화시킬 수 있다고 알려져 있다.¹⁻⁷⁾

특히 단실형 SOFC는 기존의 SOFC 보다 낮은 온도에서 구동이 가능할 뿐만 아니라 소용량 전력장치로 구성하기도 훨씬 용이하다고 알려져 있어 최근 들어 포터블 기기 등에 필요한 고용량 소형 전원시스템으로 주목 받고 있다. 이로 인해 최근에는 마이크로 SOFC에 적용할 저온 작동성이 뛰어난 새로운 전해질이나 전극소재를 개발하기 위해, 나노 분말을 이용한다거나 MEMS (micro electro-mechanical systems) 나 반도체 제작 공정을 토대로 나노구조를 형성하는 공정 기술이 개발되고 있으며, 특히 포터블 기기용 연료로 적합한 탄화수소계 연료를 단실형

[†]Corresponding author : Jong-Ho Lee

E-mail : jongho@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5532 Fax : +82-2-958-5529

마이크로 SOFC에 적용하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다.

단실형 SOFC에서는 연료와 공기가 단전지에 도달하기 전에 혼합되며, 혼합된 가스는 양극과 음극 모두에 직접 전해지기 때문에 각 전극이 연료와 공기를 선택적으로 받아들일 수 있는 전기화학적 선택성을 가지는 것이 전극 재료의 선택에 있어서 가장 중요한 기준이 된다.⁶⁻⁸⁾ 즉 단실형 SOFC에서 연료와 공기가 혼합가스의 형태로 전극에 전달되는 경우 음극에서는 연료의 산화반응이, 양극에서는 산소의 환원반응이 주로 일어나야 하는데 각 전극에서 불필요한 반응들이 섞여서 일어나게 되면 전지를 구동하기 위한 구동력이 저하될 수 있다. 실제 최근 몇 가지 연구를 통해 단실형 조건의 양극에서 반응속도가 상대적으로 빠른 몇몇 반응들이 산소의 환원반응과 동시에 발생하는 경우 전지의 구동력인 OCV (open circuit voltage)가 많이 낮아지는 것으로 밝혀졌다.⁹⁻¹⁴⁾ 이로 인해 단실형 SOFC에 대한 최근 연구 방향은 각 전극에서 해당 촉매 반응만 주로 일어나면서 불필요한 반응이 최소화 될 수 있도록 선택성을 높이는 전극소재나 전극구조를 개발하는데 집중되고 있다.

이에 본 연구에서는 단실형 SOFC의 양극 재료로 주목받고 있는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC), 그리고 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ (BSCF) 등의 페로브스카이트계 (perovskite-type) 산화물들을 대상으로 단실형 SOFC 작동 조건에서의 촉매반응 특성을 연구하였다. 특히 단실형 SOFC의 연료로 쓰이고 있는 메탄(methane, CH_4)을 대상으로 촉매 반응이 진행될 시 어떠한 반응기구를 따르는지, 그리고 실험에 사용한 페로브스카이트계 산화물들이 각각 어떠한 작동조건에서 단실형 SOFC의 양극으로 활용 가능한지를 살펴보았다.

Table 1. Specific Surface Area of Each Perovskite Oxide Powder (BET, m^2/g)

	BET surface area(m^2/g)				
	LSCF	SSC	LSM	LSC	BSCF
Raw powder(m^2/g)	6.45	1.482	4.441	10	7.6
After control (m^2/g)	3.05	3.63	3.13	3.29	3.8

2. 실험 방법

본 연구에서는 촉매특성 평가를 위해 상용 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM, Nextech, USA), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC, Seimi, Japan), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF, Seimi, Japan), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC, Nextech, USA), 그리고 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ (BSCF, Seimi, Japan)분말을 사용하였다. 먼저 상용분말의 특성을 평가하기 위해 X선 회절 분석기(XRD, PW 3830)를 사용하여 결정상을 확인하였고 BET (autosorp-1, Quantachrom Corp.)를 이용하여 각 분말들의 비표면적을 측정하였다. 측정결과 상용분말들은 모두 페로브스카이트 상을 나타낸 반면 분말의 비표면적은 Table 1에서 보듯이 서로 상이한 것으로 나타났다. 이러한 비표면적의 차이는 분말 형태의 시료들에 대한 촉매특성을 정량적으로 비교하는 것을 어렵게 할 수 있기에 본 연구에서는 측정용 분말들의 비표면적을 가능한 통일시키고자 다음과 같이 상용분말들을 후처리하였다.

본 연구에서는 먼저 서로 다른 비표면적을 가진 상용 분말들을 24시간 습식 불 밀링을 통해 분쇄하였다. 분쇄한 분말은 상온에서 1000°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켜 1시간 동안 열처리하여 분말의 크기를 조대하게 만들어 주고 다시 분쇄과정을 거치면서 최종적으로 Table 1과 같이 $3\sim 4$ (m^2/g) 크기의 비슷한 비표면적을 갖는 분말들을 얻

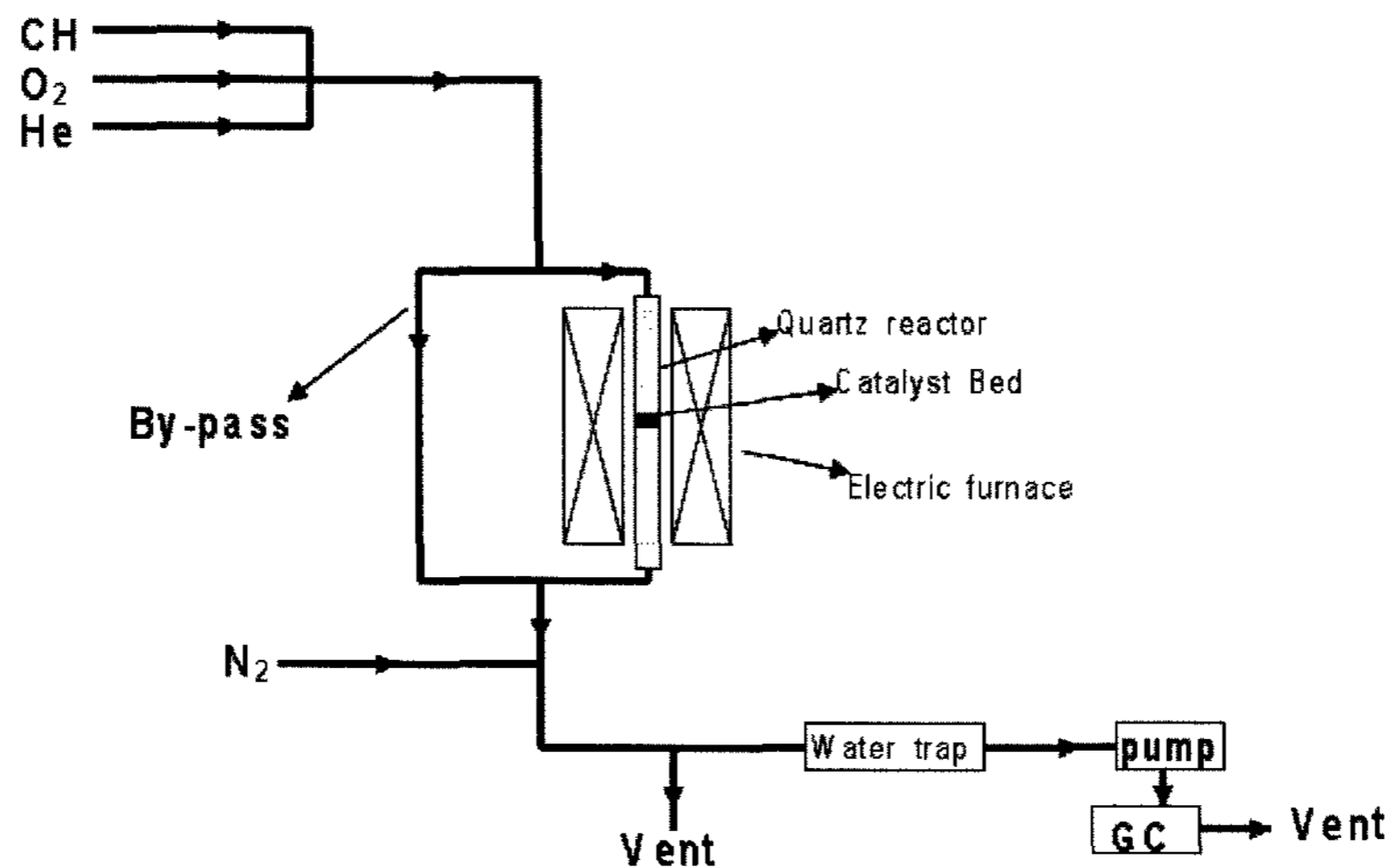


Fig. 1. Schematic diagram of catalytic reactor and gas analyzing system.

어 내었다. 비표면적이 조절된 각각의 분말은 관형 흐름 반응기(tubular flow-through reactor) 내부에 석영 솜(quartz wool)을 사용하여 거치하였으며, Gas Chromatography(GC, Agilent 6890)의 TCD 검출기를 이용하여 반응 후 나오는 가스를 분석하였다. 이러한 반응기와 GC가 연결된 반응 가스 분석장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 반응기에는 메탄과 같은 탄화수소계 연료와 산화가스인 산소(oxygen, O₂) 그리고 수송가스인 헬륨(helium, He)이 연결되어 있으며 반응기를 거치며 생성된 가스는 수분 포획 장치(water trap)를 통해 수분을 제거한 후 GC로 연결되도록 구성하였다. 본 연구에서는 메탄가스에 대한 촉매 반응을 분석하기 위해 온도 별로 그리고 가스 혼합 비율(mixing ratio, $R_{mix} = CH_4/O_2$) 별로 메탄과 산소의 변환율(conversion rate)을 측정하였는데 이때 반응기 내부 수송가스인 He 가스의 유량은 90 ml/min로 고정하였다. 반응 후 시료는 XRD 분석을 통해 상을 확인하였으며 주사전자현미경(SEM, XL-10, FEI Company)을 통해 미세구조를 관찰하여 반응 전후의 상태를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 반응기에서 출구로 나오는 반응가스량의 측정은 전극물질의 촉매 특성을 평가하는데 있어서 아주 널리 이용되는 방법이며 특히 혼합가스를 사용하는 단일형 SOFC에 적용할 고성능, 고선택성 전극물질을 개발하는데 있어 매우 유용한 방법이다. 일반적인 이질형 SOFC에서나 혼합가스를 쓰는 단일형 SOFC의 경우 모두 양극에서 일어나야 하는 주 반응은 산화제의 환원반응이기 때문에 가장 우수한 양극물질은 다른 반응에 간섭 받지 않고 산화제의 환원반응이 주 반응으로 작용해야 한다. 그러나 일반적으로 우수한 전극소재들은 기본적으로 높은 촉매 활성을 가지고 있기에 연료와 산화제가 함께 혼합되어 있는 경우 음극과 양극이 서로 주 반응 대상이 아닌 다른 가스성분에 대해서도 촉매작용을 하게 된다.

본 연구에서 관심을 두고 있는 페롭스카이트계 산화물의 경우도 최근 이질형 연료전지에서 기존의 서멧(cermet)형 음극을 대신할 산화물 음극으로 시도되고 있을 만큼 산화촉매로서의 활성도 높아 연료와 산화제가 혼합된 단일형 조건에서 양극자체로만 작용하길 기대하기는 힘들다. 따라서 페롭스카이트계 양극물질이 연료와 산화제에 대한 어떠한 선택적 반응성을 가지는지 또한 연료에 대한 산화반응이 발생한다면 어떠한 반응기구를 통해 연료의 산화반응을 유발하는지를 밝혀내어야만 한다. 이를 통해서만 실제 단일형 SOFC의 작동 중 음극과 양극에 각기 다른 반응속도로 또한 서로 다른 반응 메커니즘에 의해 여러 복잡한 반응이 동시에 진행되는 경우 이를 이해하고 조절할 수 있을 것이다.

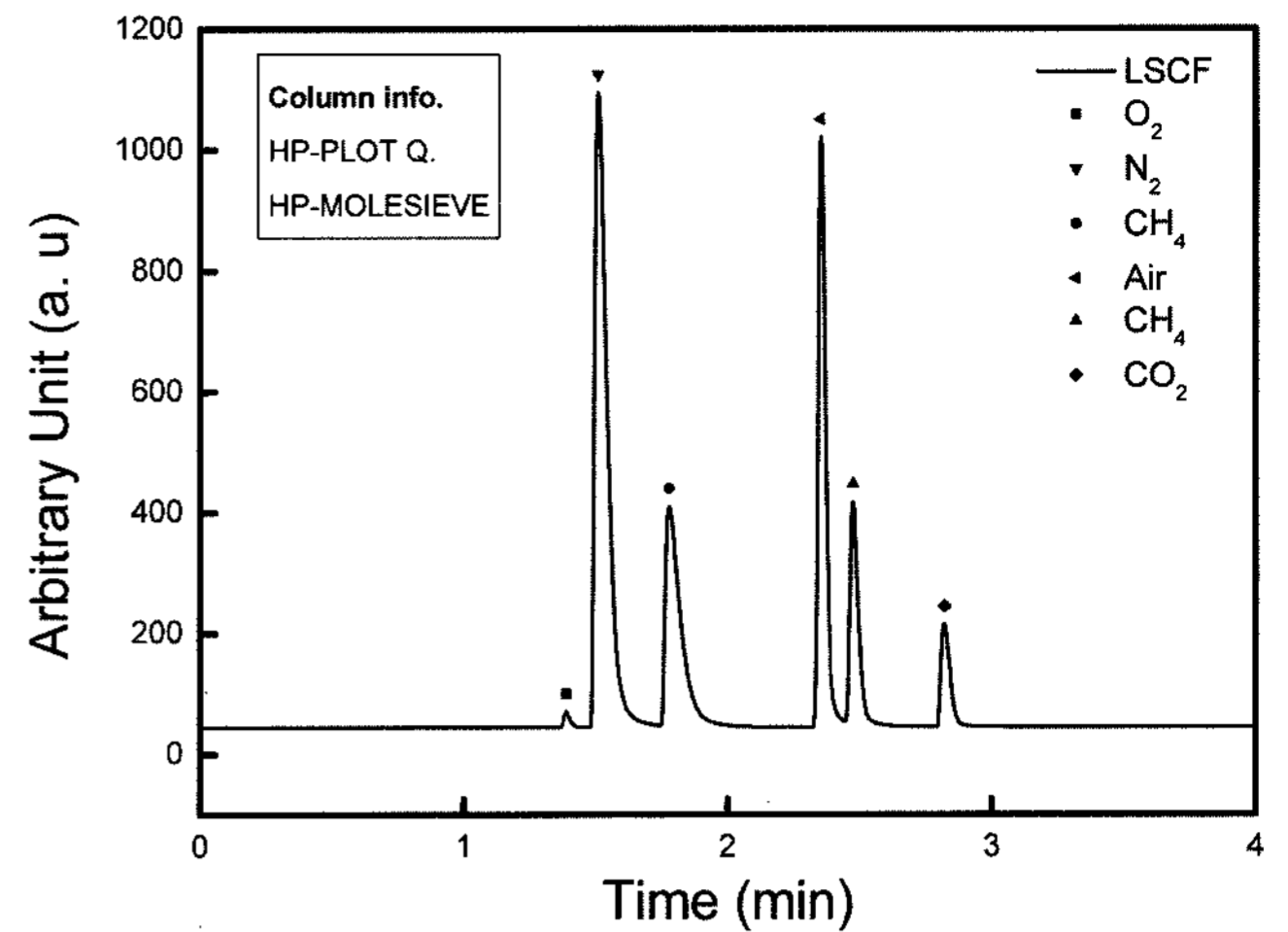


Fig. 2. GC spectrum of LSCF powder operated at 700°C with a flow rate of CH₄:O₂:He = 40:20:90 sccm.

일반적으로 메탄가스를 주원료로 가정할 때 반응기에서 나타날 수 있는 전형적인 세 가지의 반응은 완전 산화(complete oxidation) 반응(1), 부분 산화(partial oxidation) 반응(2), 그리고 열 분해(thermal decomposition) 반응(3) 을 들 수 있다.¹⁵⁾



이러한 세가지 반응 중 어떤 반응기구를 따라 메탄의 산화가 일어나는지 알아보기 위해 실제 혼합가스를 관형 흐름 반응기안의 분말시료에 통과시키고 반응 후의 생성 가스를 실시간 GC 분석을 통해 살펴 보았다. Fig. 2에 나타난 생성가스에 대한 스펙트럼을 분석해 보면 메탄과 산소가 혼합된 가스가 촉매반응 후 수소(hydrogen, H₂)는 거의 생성되지 않으며 주로 물(water, H₂O)과 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)를 생성해내는 것으로 나타났는데 이러한 경향은 본 연구에 사용한 모든 종류의 시료에 대해 동일하게 관찰되었다. 이로부터 페롭스카이트계 산화물은 메탄가스에 대해 주로 완전산화반응을 유도함을 알 수 있었다.

페롭스카이트계 산화물의 촉매반응에 의한 메탄가스의 반응율을 온도별, 그리고 메탄과 산소의 혼합비율, 즉 R_{mix} 별로 관찰하였다. 이때 촉매반응에 의한 반응율은 각각 CH₄와 O₂의 변환율로부터 예측하였는데, CH₄와 O₂의 변환율은 다음과 같이 투입된 반응가스 대비 배출가스내에 포함된 가스의 농도비로 계산하였다.

$$X_{CH_4} = \frac{CH_{4,in} - CH_{4,out}}{CH_{4,in}} \quad (4)$$

$$X_{O_2} = \frac{O_{2,in} - O_{2,out}}{O_{2,in}} \quad (5)$$

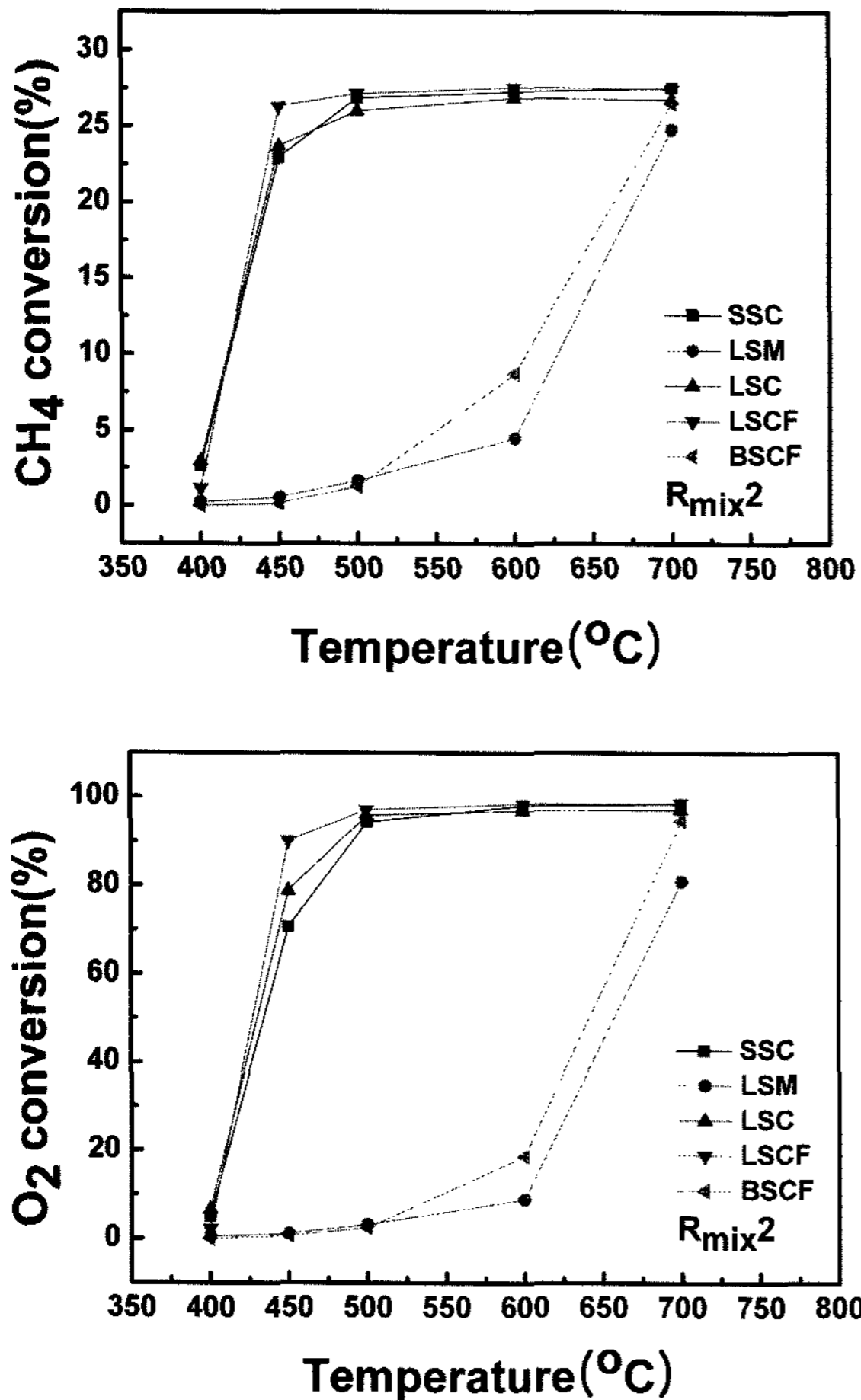


Fig. 3. Variation of CH₄ and O₂ conversion (%) at different temperature range of 400 - 700°C.

이와 같은 방법으로 GC를 통해 나오는 메탄가스와 산소가스 변환율을 온도와 R_{mix} 값에 대해 분석한 결과를 Figs. 3과 4에 나타내었다. 먼저 Fig. 3은 각 페롭스카이트 산화물들에 대해 R_{mix} 를 2로 고정한 후 온도변화에 따라 메탄과 산소의 변환되는 양을 계산한 결과이다. 그림의 결과에서 보면 메탄과 산소에 대해 온도에 따른 변환율이 크게 두 그룹으로 나뉘짐을 볼 수 있는데, LSM과 BSCF를 제외한 나머지 산화물들이 상대적으로 더 높은 변환율을 보여주고 있다. 먼저 LSC, SSC, 그리고 LSCF의 경우는 450°C부터 변환율이 급격히 증가하다 500°C에 도달해서는 이미 변환율이 일정해짐을 볼 수 있다.¹¹⁾ 하지만 LSM과 BSCF의 경우는 600°C까지는 변환율이 서서히 증가하다 650°C에 다다라서야 급격히 증가하였다. 이러한 경향은 각 전극 재료마다 가스 상에 대한 활성화 에너지에 따른 반응 속도의 차이가 원인으로 작용하는데¹⁵⁾ 이상의 결과로부터 CH₄와 O₂ 혼합가스 분위기에서 조사된 페롭스카이트계 산화물들은 크게 저온에서부터 활성도가 높은 재료(LSC, SSC, 그리고 LSCF)와 그렇지 못한 재료(LSM, BSCF)로 나눌 수 있음을 알 수 있었다.

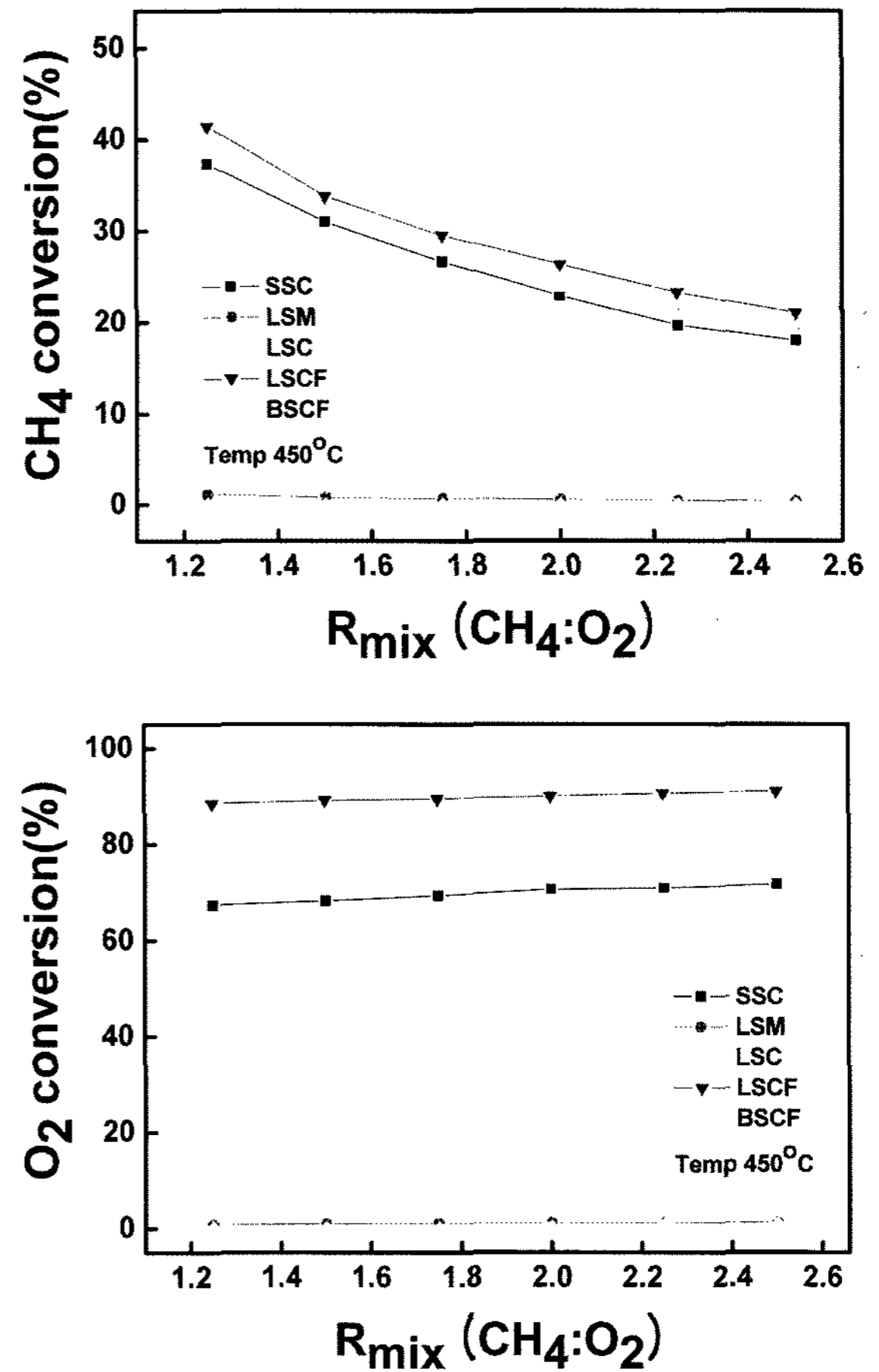


Fig. 4. Variation of CH₄ and O₂ conversion (%) under different R_{mix} (1.25 - 2.5) condition at fixed temperature of 450°C.

한편 Fig. 4는 온도를 450°C로 고정한 상태에서 메탄과 산소의 혼합비, 즉 R_{mix} 에 따른 메탄과 산소의 변환율을 보여준다. 그림의 결과에서 보면 R_{mix} 값이 증가함에 따라 산소에 대한 변환율은 크게 변하지 않지만 메탄에 대한 변환율은 상대적으로 크게 감소한다. 이러한 현상은 R_{mix} 가 커지면 상대적으로 메탄가스에 대한 양이 늘어나 미반응된 메탄가스의 양도 늘어나기 때문인데 실제로 메탄가스에 대한 반응도가 줄어든다면 단일형 양극재료로서의 가스 선택성이 좋아지는 경우지만 그렇지 않은 경우에는 오히려 연료이용율의 감소로 이어지게 된다. 이에 대한 확인은 실제 단일형 셀을 구성하여 같은 조건하에서 기전력을 점검해보는 실험을 통해 가능할 것으로 보이며 이에 대한 연구는 현재 수행중에 있다.

한편 페롭스카이트계 산화물을 촉매로 사용하는 경우 혼합가스 분위기하에서 상이 분해되거나 또는 새로운 반응물이 생기지 않았는지를 살펴보기 위해 촉매반응 후 사용분말의 미세구조 및 상을 분석하였다. Fig. 5는 측정온도구간 (400°C~800°C)내에서 촉매반응을 거친 전 후의 XRD 패턴으로서 사용한 모든 페롭스카이트 산화물에서

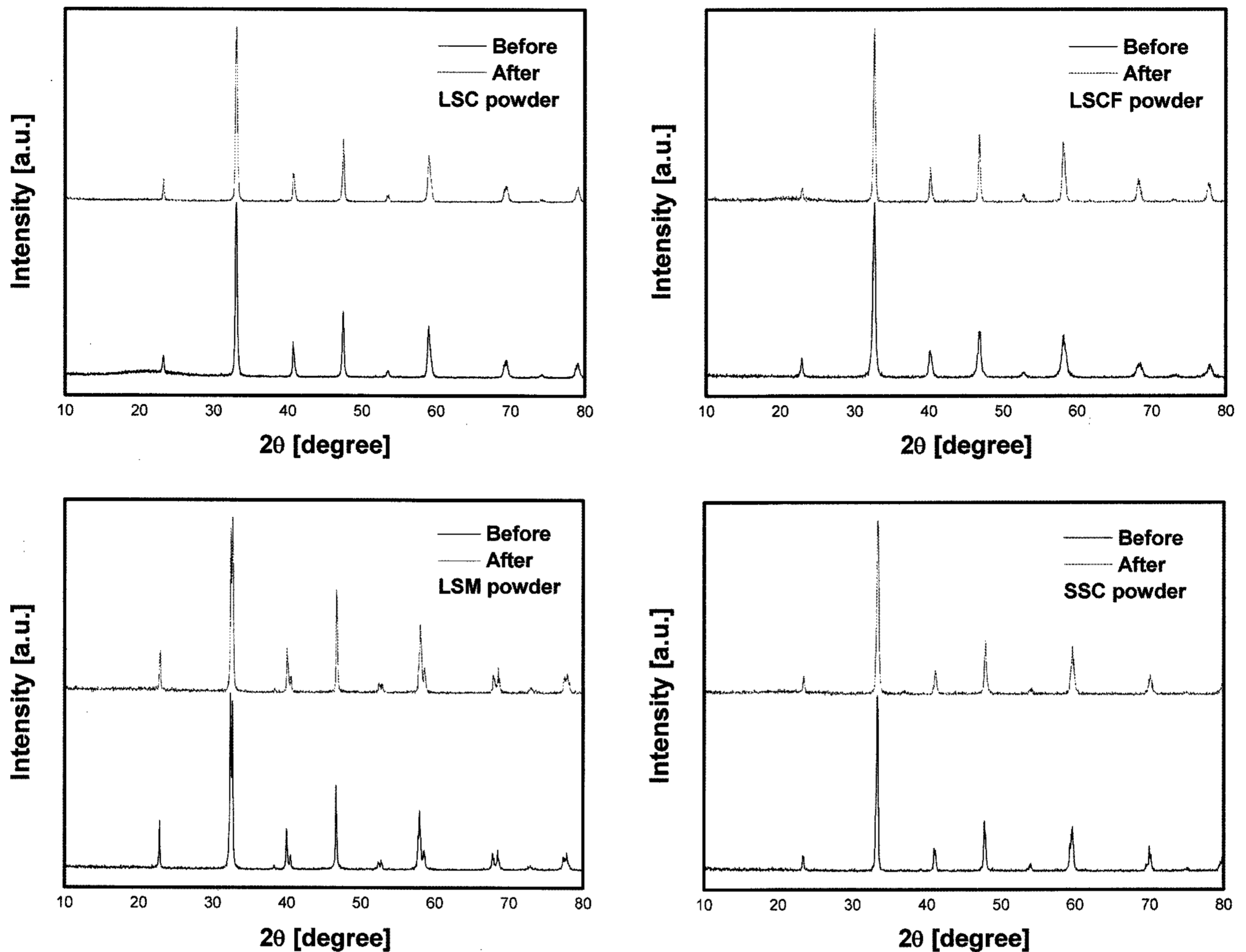


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of cathode materials (LSC, LSCF, SSC, LSM) before and after the catalytic reaction.

이차상(secondary phase)의 생성이나 상의 변화는 관찰되지 않았다. 또한 실제 미세구조 관찰결과에서도 특별한 크기의 변화나 형상(morphology)의 변화는 나타나지 않았다. 이로써 측정 조건내에서 분말의 물리화학적인 특성에는 큰 변화가 없었음을 알 수 있었다.

이상의 연구결과로부터 단일형 SOFC용 양극재료로 본 연구에서 사용한 페로프스카이트계 산화물 중 활동도가 낮은 LSM과 BSCF의 경우는 500°C 까지 사용가능 할 것으로 보이나 높은 활동도를 가지는 LSC, SSC, 그리고 LSCF 재료들은 작동 범위를 400°C 이하에서 찾는 것이 적절할 것으로 보인다. 그러나 실제 양극으로서의 적합성은 단일형 조건에서 셀을 구동시켜 봄으로써 확인할 수 있으며 현재 이에 대한 실험이 진행중이다.

4. 결 론

메탄가스를 대상으로 단일형 고체 산화물 연료전지(SC-SOFC)에 쓰이는 양극재료인 LSM, LSC, SSC, LSCF, 그

리고 BSCF가 가지는 촉매 활성을 평가해본 결과, 메탄의 산화반응은 주로 완전산화반응 기구를 따르는 것으로 나타났다. 또한 온도 범위에 따른 CH_4 와 O_2 변환율을 관찰한 결과, 산화물의 종류에 따라 서로 다른 활성구간을 가지는 것으로 나타났는데 저온에서 상대적으로 활동도가 높은 LSC, SSC, LSCF의 경우는 400°C 이상만 되어도 메탄의 산화반응에 관여하는 것으로 나타났으며 상대적으로 활동도가 낮은 LSM, BSCF 경우는 600°C 이상이 되어야만 메탄의 산화반응을 유발하는 것으로 나타났다. 한편 촉매반응 후 페로프스카이트 산화물 분말에 대해서는 물리화학적으로 큰 변화가 없음을 확인하였는데 이상의 결과로부터 페로프스카이트계 산화물은 단일형 SOFC의 혼합가스 조건에서 사용하는데 큰 문제가 없음을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 국가지정연구실 사업과 KIST 기관고유사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, and M. Sano, "A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures," *Science*, **288** [16] 2031-33 (2000).
2. T. Hibino, S. Kakimoto, and M. Sano "Non-Nernstian Behavior at Modified Au Electrodes for Hydrocarbon Gas Sensing," *J. Electrochem. Soc.*, **146** [9] 3361-66 (1999).
3. T. Hibino, H. Tsunekawa, S. Tanimoto, and M. Sano, "Improvement of a Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [4] 1338-43 (2000).
4. T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, and M. Sano, "One-chamber Solid Oxide Fuel Cell Constructed from a YSZ Electrolyte with a Ni Anode and LSM Cathode," *Solid State Ionics*, **127** [1-2] 89-98 (2000).
5. T. W. Napporn, Jacques-Bedard X, and Morin F, "Operating Conditions of a Single-Chamber SOFC," *J. Electrochem. Soc.*, **151** [12] A2088-94 (2004).
6. S. C. Tsang, J. B. Claridge, and M. L. H. Green, "Recent Advances in the Conversion of Methane to Synthesis Gas," *Catal. Today*, **23** [1] 3-15 (1995).
7. Y.H. Hu and E. Ruckenstein, "Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming," *Adv. Catal.*, **48** 297-345 (2004).
8. X. Zhang, C. S.-M. Lee, D. O. Hayward, and D. M. P. Mingos, "Oscillatory Behaviour Observed in the Rate of Oxidation of Methane Over Metal Catalysts," *Catal. Today*, **105** [2] 283-94 (2005).
9. T. Suzuki, P. Jasinski, H. U. Anderson, and F. Dogan, "Role of Composite Cathodes in Single Chamber SOFC," *J. Electrochem. Soc.*, **151** [10] A1678-82 (2004).
10. Z. Shao, C. Kwak, and S. M. Haile, "Anode-supported thin-Film Fuel Cells Operated in a Single Chamber Configuration 2T-I-12," *Solid State Ionics*, **175** [1-4] 39-46 (2004).
11. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, and T. Seiyama, "Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-type Oxides," *Appl. Catal.*, **26** 265-76 (1986).
12. L. Marchetti and L. Forni, "Catalytic Combustion of Methane Over Perovskites," *Appl. Catal. B: Environ.*, **15** [3-4] 179-87 (1998).
13. S. Ponce, M. A. Pena, and J. L. G. Fierro, "Surface Properties and Catalytic Performance in Methane Combustion of Sr-substituted Lanthanum Manganites," *Appl. Catal. B: Environ.*, **24** [3-4] 193-205 (2000).
14. T. V. Choudhary, S. Banerjee, and V. R. Choudhary, "Catalysts for Combustion of Methane and Lower Alkanes," *Appl. Catal. A: Gen.*, **234** [1-2] 1-23 (2002).
15. B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T. W. Napporn, and M. Meunier, "Catalytic Activity and Performance of LSM Cathode Materials in Single Chamber SOFC," *Applied Catalysis A: Gen.*, **323** [30] 181-87 (2007).