

## Structural analysis and thermal expansion property of Cu doped LSM for SOFCs

Taimin Noh, Jiseung Ryu\*, Jinseong Kim, Cheolweon Jeong\*\*\* and Heesoo Lee†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

\*National Core Research Center for Hybrid Materials Solution, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

\*\*Winnertechnology Co., LTD, Pyeong Taek 451-881, Korea

(Received July 6, 2011)

(Revised July 15, 2011)

(Accepted July 22, 2011)

**Abstract** The doping effect of Cu in the Sr-doped lanthan manganites (LSM) has been investigated in terms of structural analysis and thermal expansion coefficient (TEC). The  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) were prepared by solid state reaction method and their crystal structure and TEC were measured. A decrease in the lattice parameters and the TEC were observed with increase Cu content, whereas they were decreased for  $x=0.3$ . For  $0 \leq x \leq 0.2$ , the decrease of the lattice parameter and the TEC with increase Cu content were attributed to the reduction of ionic radius of Cu ions due to the presence of  $\text{Cu}^{3+}$  ions. For  $x=0.3$ , however, the increase was originated from the formation of oxygen vacancies due to the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$ .

**Key words** LSM, Cu doping, Lattice parameter, TEC, SOFCs

## Cu가 도핑된 LSM의 구조분석과 열팽창특성 연구

노태민, 류지승\*, 김진성, 정철원\*\*\*, 이희수†

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

\*부산대학교 하이브리드소재 솔루션 국가핵심연구센터, 부산, 609-735

\*\*주) 위너테크놀로지, 평택, 451-881

(2011년 7월 6일 접수)

(2011년 7월 15일 심사완료)

(2011년 7월 22일 게재확정)

**요약** 이중 원자가를 가지는 Cu의 도핑이 LSM에 미치는 영향을 구조적인 분석과 열팽창계수를 통해서 고찰하였다. 고상반응을 이용하여  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ )을 제조하였으며, Cu의 도핑 함량에 따른 결정구조 및 열팽창계수를 확인하였다. Cu 함량이 증가함에 따라서 격자상수와 열팽창계수가 감소하는 경향을 나타냈지만,  $x=0.3$ 인 경우에는 증가하였다. 이러한 격자상수와 열팽창계수의 변화는 Cu이온의 B-site에서의 Mn 자리에 치환될 때  $0 \leq x \leq 0.2$ 의 범위에서는  $\text{Cu}^{3+}$ 의 존재로 인한 이온 반경의 감소에 의한 것으로 판단되었고,  $x=0.3$ 인 경우에는  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Mn}^{4+}$ 의 존재로 인한 산소 공공의 증가에 기인한 것이었다.

### 1. 서론

차세대 에너지 변환시스템으로 각광받고 있는 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 높은 작동온도로 인하여 장기 성능 유지가 어렵기 때문에 작

동온도를 낮추기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. SOFC를 저온에서 구동할 경우 전극의 분극 저항 증가에 따른 성능 저하가 심각하게 일어나기 때문에 저온에서 높은 전력 밀도를 유지하기 위한 새로운 공기극 물질 개발 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-3].

SOFC의 공기극 재료는 전자전도도 및 이온전도도가 우수하여야 하며,  $\text{ABO}_3$ 로 이루어진 페로브스카이트 구조를 가지는  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (이하 LSM), Lanthanum ferrite계, Lanthanide cobaltite계 등이 현재 사용되고 있

†Corresponding author

Tel: +82-51-510-2388

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

다[2]. 이중 LSM은 산화분위기에서 안정하면서 전해질인 YSZ의 열팽창율과 비슷하며 열 충격 또는 열싸이클에도 매우 안정한 공기극 특성을 보여주고 있다. 또한 작동온도 1000°C에서 높은 전기 전도도 값을 가지며 Sr의 치환에 의해서 전자 및 정공의 농도가 증가함에 따라서 전기 전도도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 하지만 산소분자의 환원장소가 삼상경계면(Three phase boundary: TPB)에 한정되며 이온전도도가 발현되지 않기 때문에, 중·저온(600~800°C)의 영역에서는 충분한 산소환원 반응이 일어나기 어려운 단점이 있다[2, 3].

이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 크게 2가지의 접근방법이 있는데[2], 첫 번째는 전자전도성을 가지는 LSM에 이온전도성의 전해질 물질을 혼합하는 방법이며 이를 복합전극이라고 부른다. 예를 들어서 LSM-YSZ 및 LSM-GDC의 복합 공기극의 경우 우수한 성능을 보인다고 보고되고 있다. 이러한 경우에는 작동온도가 낮아짐에 따라 분극손실이 커지는 현상이 발견되었으며, 이를 해결하기 위한 연구가 필요한 시점이다[4-6].

두 번째는 페로브스카이트 구조의 B-site에 Mn과 같은 물질이 아닌 Co, Ni, Cu 및 Fe와 같은 전이금속(transition metal)을 치환하는 것이다. 이러한 방법의 경우 800°C 이하의 온도 영역에서 충분한 공기극 특성을 발현하는 것으로 보고 되고 있으며, Chen의 연구에서는 LSCM6482(La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)을 이용하여 500°C에서 1400 S/cm라는 높은 전기전도도를 얻었다[7]. 또한, Cu와 관련하여 최근 Yu와 Fung 등은 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2.5</sub>에서 800°C에서 830 S/cm를 얻었다고 보고하였다[8, 9]. Mn과 Cu의 B-site 내에서의 동시 첨가와 관련해서는 Berenov 등이 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>를 통해서 Mn의 함량에 따른 전기전도도의 변화와 상 안정성에 대해서 연구한바 있다[10]. 하지만 이는 Mn이 주원소가 아닌 첨가 원소로서 연구된 경우이며 더욱이 Cu와 Mn의 상호작용에 대한 고찰은 아직 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 LSM을 기본물질로 하여 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 B-site에 Mn을 주원소로 사용하면서 이중 원자가인 Cu를 치환하여 이들의 구조적인 특성과 열팽창 계수의 변화에 대해서 고찰해 보고자 한다. La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(이하 LSMCu)을 기본 물질로 0 ≤ x ≤ 0.3 범위에서 이들의 중저온형 SOFC 공기극 소재로의 응용 가능성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, 99.9%), SrCO<sub>3</sub>(Aldrich 99.9%), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, 99%), CuO(Junsei chemical Co., Ltd., 99%)를 출발원료로 사용하여 LSMCu를 합

성하였다. 제조방법은 전형적인 세라믹 고상반응법으로 제조하였다. 위의 분말을 조성에 따라 칭량한 후 지르코니아 볼과 IPA(Isopropyl Alcohol)를 사용하여 24시간 동안 ball-milling 하였다. 혼합한 분말은 순환 건조기에서 80°C로 24시간 건조시켰으며, 열처리 조건을 설정하기 위해서 건조된 분말을 다시 850, 900, 1000, 1100°C에서 각각 4시간 동안 유지한 뒤 X-선 회절분석기(Bruker, D8 Advance)를 이용하여 40 kv, 30 mA, 4°/min의 조건으로 측정하였다. Fig. 2에 각 온도대의 X-선 회절패턴을 나타냈다.

원료 분말을 pellet 형태로 성형하기 위해 850°C에서 하소 처리된 분말을 유발에서 분쇄 및 체가름 하였고, PVA와 증류수를 섞어 분말에 첨가하여 재 혼합한 후 다시 체가름을 실시하였다. 20Φ 성형몰드에 125 MPa의 압력으로 일축기압성형을 하였으며 성형된 시편은 전기로에서 1100°C, 4시간 열처리 하였다.

열처리를 한 시편의 일부는 유발로 분쇄하여 X-선 회절 분석을 실시하였으며, 회절패턴을 이용하여 결정상 분석과 Rietveld refinement method를 통한 격자상수의 변화를 고찰하였다. 합성 LSMCu 분말에 대한 Rietveld 구조계산에는 공간군 R3c으로 ICSD #44196의 구조 데이터를 초기 값으로 하여 X'Pert HighScore Plus(PANalytical) 프로그램을 사용하였다. 열처리된 분말의 미세구조는 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi-4800)을 사용하여 관찰하였다. LSMCu의 열팽창계수를 측정하기 위하여 얻어진 시편을 다이아몬드 cutter를 이용하여 약 5 × 5 × 15 mm 크기의 시편으로 가공하였고, TMA(SHIMADZU, TMA-60H)를 이용하여 시편당 각각 3회씩 측정하여 평균값을 취하였다. 본 실험의 전반적인 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

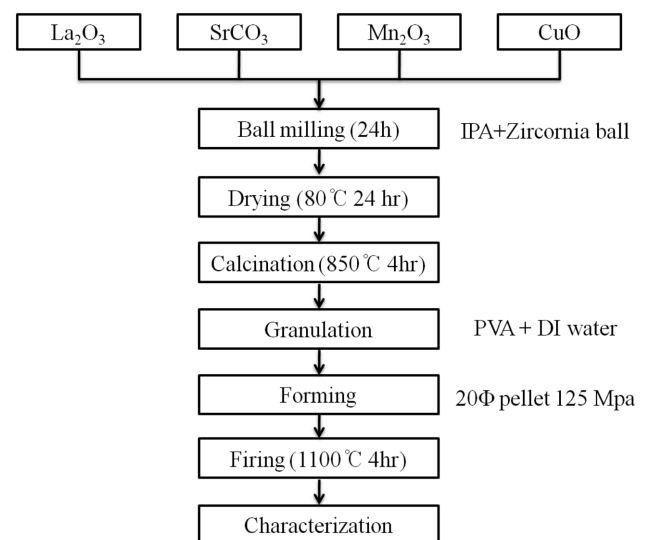


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

### 3. 결과 및 고찰

$ABO_3$  페로브스카이트 구조의 산화물은 각각 A-site와 B-site에 이종원자를 치환시킴으로 전자전도도 및 이온 전도도를 증가시킬 수 있는 재료이다. 본 실험에서는 LSM을 대상으로 하여 A-site에는 20 mol%의 Sr을 B-site에는 Cu의 조성을  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 으로 첨가시켜  $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ (LSMCu) 분말을 제조하였다. Fig. 2는 원료 혼합물을 850, 900, 1000, 1100°C에서 각각 4시간 동안 유지한 분말들의 회절패턴이다. 850, 900°C에서 각각 유지한 분말의 경우(Fig. 2(a, b)) 완전한 페로브스카이트 구조로의 합성은 이루어 지지 않은 것으로 판단하였고 결정상의 성장 역시 충분히 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 반면 1000°C(Fig. 2c)에서 유지한 분말의 경우 페로브스카이트 구조를 나타냈으며, 1100°C(Fig. 2d)의 경우에는 1000°C보다 결정상의 성장이 보다 일어났음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 고상반응을 이용한 LSM 및 LSMCu 합성의 경우, 800~900°C에서의 하소과정을 거친 뒤 이를 다시 1100~1200°C에서 소성을 하여 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 얻게 되는 것으로 보고되고 있으며[8, 11-13], 본 실험에서도

1100°C에서 충분한 결정성을 가지는 페로브스카이트 구조를 얻을 수 있었다. 이후 원료분말의 열처리 온도를 1100°C로 설정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 3은 850°C에서 하소한 분말들을 pellet 형태로 성형한 다음 1100°C에서 4시간 열처리한 뒤 이를 다시 분쇄한 분말의 SEM 사진으로, Cu함량에 따른 입자의 크기와 형상을 보여준다. Fig. 3(a, b)에서 보여지듯이 Cu의 첨가가 되지 않은 경우(LSM), 분말의 평균 입경은 약 1  $\mu\text{m}$  정도였으며 분말들이 다소 응집된 상태로 존재하였다. 그리고 Cu가 첨가된 분말들의 입자보다는 상대적으로 작은 크기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.  $x \geq 0.1$  조성의 분말의 경우, 입자들의 평균 크기는 약 2~3  $\mu\text{m}$  정도였으며 Cu의 첨가에 따른 입자의 미세화 또는 입자의 성장은 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 1100°C에서 4시간 열처리한 LSMCu 분말의 Cu 도핑 함량에 따른 회절패턴과 면지수를 나타낸 것이다. Fig. 2d와 동일한 회절패턴을 얻을 수 있었으며, 회절패턴을 통해 모든 분말은 이차상의 생성없이 페로브스카이트 구조의 단일상으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. Berenov 등은[10]  $La_{0.8}Sr_{0.2}Cu_{1-x}Mn_xO_3$ 에서  $0.6 \leq x \leq 1$ 을 고용범위로 보고하였으며, 본 연구에서의 회절패턴

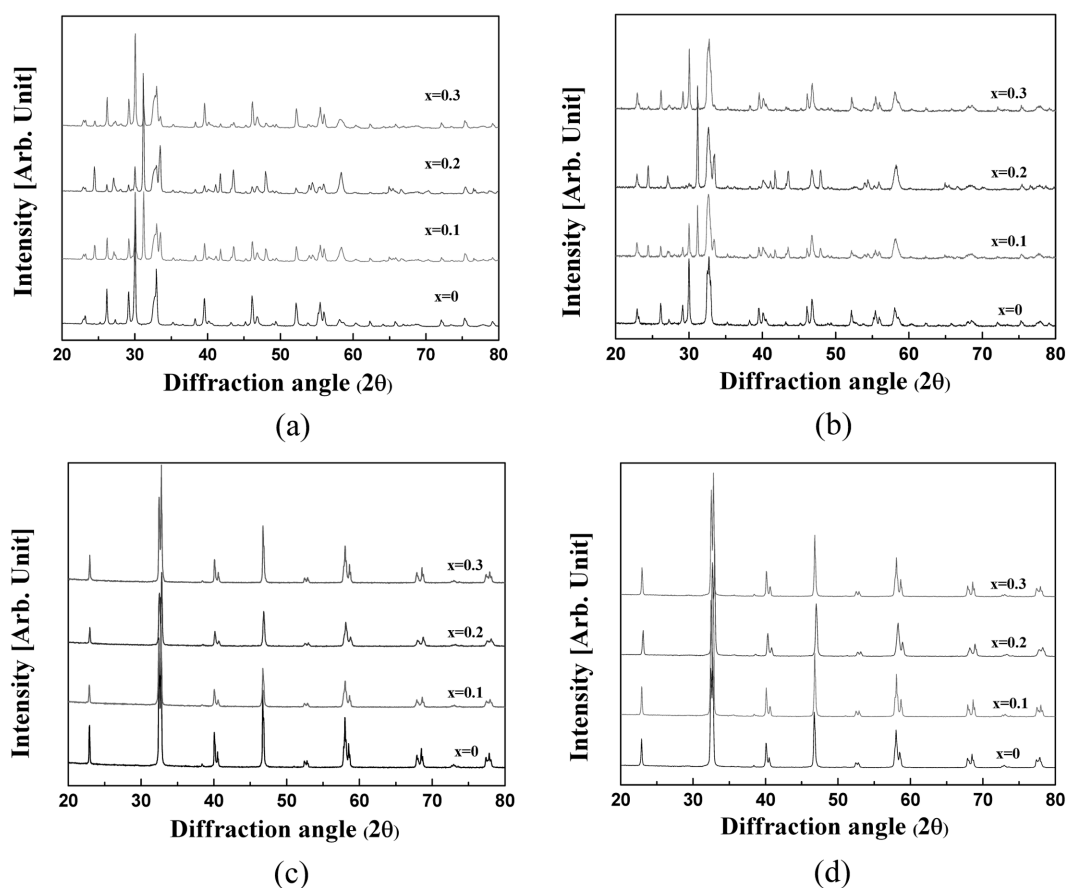


Fig. 2. XRD patterns of calcined powder with different temperatures for  $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ : (a) 850°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C.

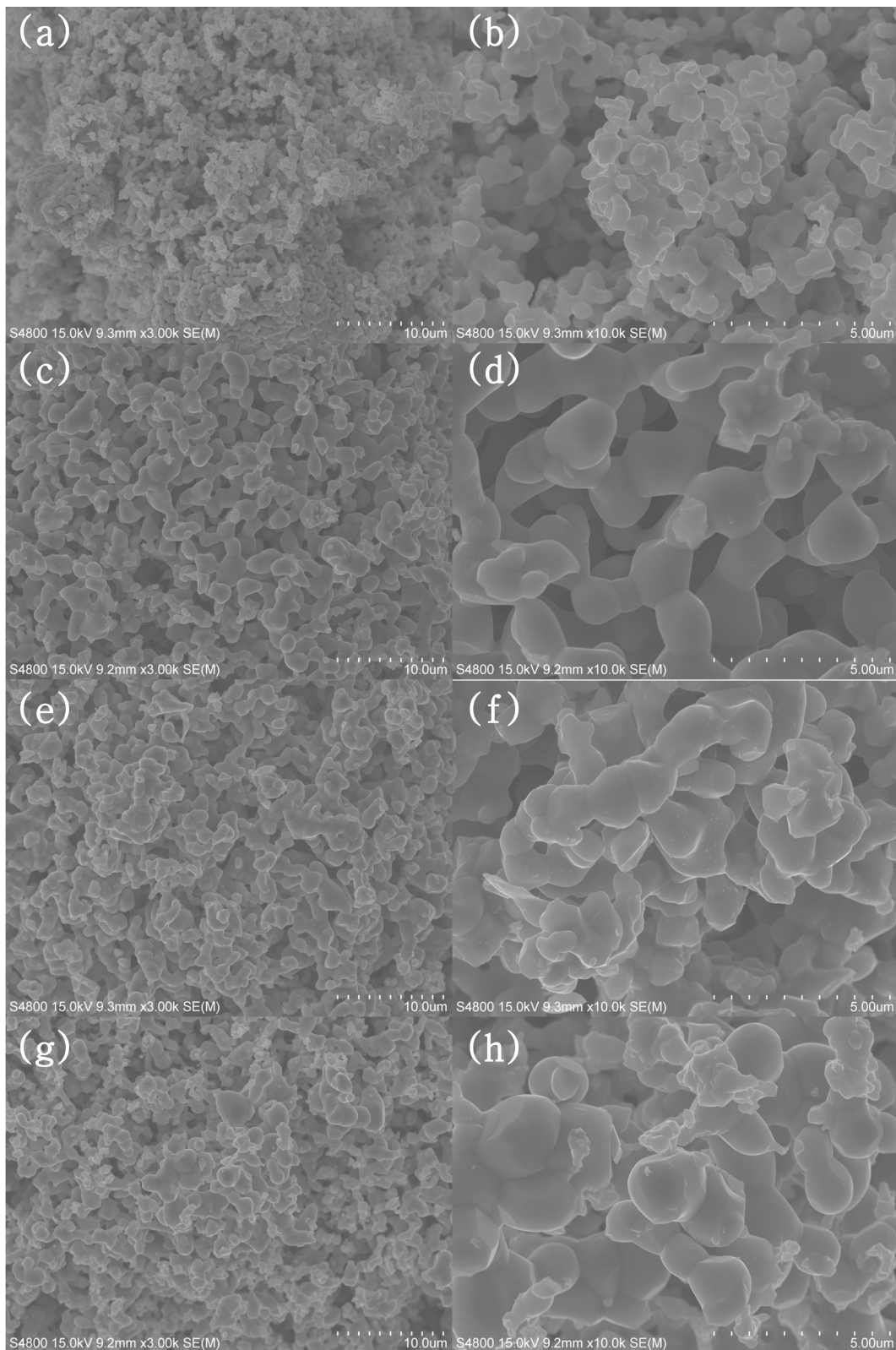


Fig. 3. SEM morphologies of the  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  powders fired at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 h: (a, b)  $x=0$ , (c, d)  $x=0.1$ , (e, f)  $x=0.2$ , and (g, h)  $x=0.3$ .

과 비교했을 때  $1100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 Cu는 거의 고용이 되었을 것으로 판단하였다. 한편, 회절패턴에서  $2\theta =$

$32.6^\circ$ ,  $40.3^\circ$ ,  $58.3^\circ$ ,  $68.4^\circ$ 인 지점에서 peak의 분리가 일어나는데 이는 페로브스카이트 구조가 rhombohedral 결

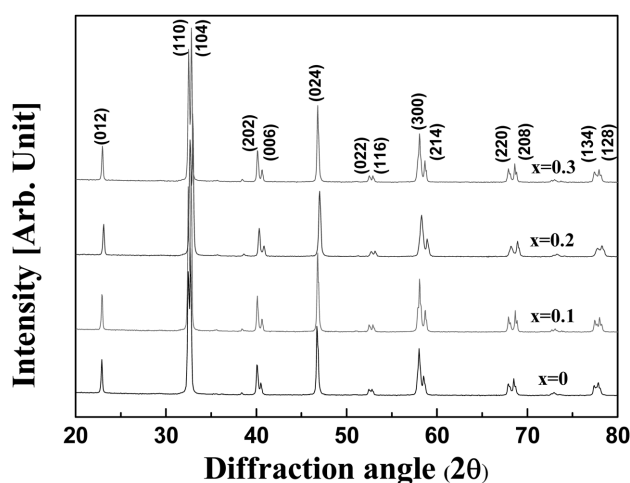


Fig. 4. XRD patterns of the  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  powders fired at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 h.

Table 1  
Structural parameters of the  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  system

x	Lattice constant		Structure type
	a (Å)	c (Å)	
0	5.521661	13.363250	Rhombohedral R-3c
0.1	5.518174	13.323850	Rhombohedral R-3c
0.2	5.512773	13.301550	Rhombohedral R-3c
0.3	5.523163	13.343680	Rhombohedral R-3c

정계로 형성되는 동안 격자 뒤틀림이 발생하였기 때문이다[14].

Table 1은 소성된 분말의 Cu 함량에 따른 격자상수와 결정구조를 Rietveld refinement법을 이용하여 구한 값을 나타내고 있다. 격자상수와 결정구조는 B-site의 Mn 이온과 도핑된 Cu 이온 사이의 이온반경 차이에 의해 결정된다.  $0 \leq x \leq 0.2$ 의 범위에서 격자상수가 감소하는 것을 확인할 수 있다. Cu 이온의 가장 안정한 상태는  $\text{Cu}^{2+}$  이고, 배위수가 6인 B-site에서  $\text{Cu}^{2+}$ 의 이온반경은  $0.73 \text{ \AA}$ 으로  $\text{Mn}^{3+}$ ( $0.645 \text{ \AA}$ )와  $\text{Mn}^{4+}$ ( $0.53 \text{ \AA}$ )의 이온반경보다 크다. 이로 인해  $\text{Cu}^{2+}$ 의 Mn 자리로의 치환은 단위격자의 팽창을 일으키게 되지만, 본 실험에서는  $x \leq 0.2$ 까지 Cu의 함량이 증가할수록 단위격자가 감소하는 경향이 나타났다. Kim 등에 의하면[15] Cu 이온의 일부가  $\text{Mn}^{3+}$ 보다 이온반경이 작고  $\text{Mn}^{4+}$ 보다 큰  $\text{Cu}^{3+}$ ( $0.54 \text{ \AA}$ )의 상태가 되면 단위격자의 부피와 격자상수의 감소가 발생한다고 보고되고 있다. 또한, Cu 함량이  $0 \leq x \leq 0.2$  사이의 범위일 경우  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$  반응으로 양이온 공공의 수가 감소하는 이온보상작용이 우세하게 일어난다고 알려져 있다. 따라서, 이 범위에서의 격자상수 감소는  $\text{Cu}^{3+}$ 로 인한 평균 이온반경이 감소하여 발생하는 것으로 판단된다. 반면,  $x = 0.3$ 인 경우  $\text{Cu}^{2+}$ 의 증가에 대한 전자보상작용이 우세하여  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 의 반응이 많고 이

Table 2  
Thermal expansion coefficient (TEC) for the  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

x	0	0.1	0.2	0.3
TEC ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	11.61	11.58	11.53	12.15

때 Mn-O 사이의 결합강도가 낮아져 산소 공공의 농도가 증가하게 된다. 결과적으로  $\text{Mn}^{4+}$ 와 산소 공공의 동시 존재는 전기적 반발력을 일으키게 되고 이로 인해 격자상수는 증가하게 된다[10].

Table 2는 Cu의 도핑 함량에 따른 열팽창계수의 변화를 나타낸다. 고온에서 작동하는 SOFC에서 공기극과 전해질 물질의 열팽창계수의 차이는 작아야 한다. 기존 공기극으로 사용되는 LSM의 열팽창계수는 La와 Sr의 조성에 따라  $10.8 \sim 12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16, 17]의 범위를 가지며, 전해질로 많이 사용되는 8YSZ(8 mol% yttria stabilized zirconia)와 GDC는 각각  $10.5 \sim 10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 와  $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 값을 가진다[17].  $x \leq 0.2$ 의 조성까지는 전해질과의 열팽창계수 차이가 LSM보다 작아 SOFC의 공기극 물질로서 응용이 가능할 것으로 예측되었다.  $0 \leq x \leq 0.2$  조성에서는 열팽창계수의 값이 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 앞서 말한 격자상수의 감소와 유사한 영향에 의해서 기인되는 것으로, B-site 내에서  $\text{Cu}^{3+}$ 의 생성으로 인한  $\text{Mn}^{3+}$ 의 증가는 Mn-O 사이의 결합강도를 증가시키게 되고 산소 공공 생성을 위한 에너지가 증가하게 된다. 따라서 산소 공공이 감소하게 되며 열팽창계수는 점점 감소하게 되는 것이다. 한편,  $x = 0.3$ 에서는 열팽창계수 값이 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이는 Cu 도핑에 따른  $\text{Mn}^{4+}$ 의 증가와 산소 공공의 증가 때문이다.  $\text{Mn}^{3+}$ 에서  $\text{Mn}^{4+}$ 로 이온 반지름이 감소하게 되면 B-site 물질과 산소 간의 거리가 증가되며, 결국 Mn-O의 결합력이 감소하게 된다. Mn-O 사이의 결합강도 감소로 인해 산소 공공 생성을 위한 에너지가 감소하게 되고 따라서 산소 공공이 증가하게 된다. 이는 격자상수의 증가와 동일한 영향에 의한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 Cu 도핑 함량에 따른 구조적인 분석과 열팽창특성에 대해서 고찰을 하였는데, 향후 전기적 성능 평가와 아울러 액상법을 이용한 분말 합성을 통해서 분말의 크기 및 미세구조 등에 대한 영향을 진행 할 계획이다.

## 4. 결 론

고상법으로 합성된 LSMCu를 통해서 Cu의 도핑이 LSM의 구조 변화와 열팽창 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 함량이  $0 \leq x \leq 0.3$ 의 범위에서,  $\text{ABO}_3$

페로브스카이트 구조의 단일상을 나타내는 것을 확인하였다.  $0 \leq x \leq 0.2$ 의 범위에서 격자상수와 열팽창계수는 감소하는 경향을 나타냈으나,  $x = 0.3$ 에서는 그 값이 각각 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.  $0 \leq x \leq 0.2$  범위 내에서는,  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$  반응으로 인한 평균 이온반경이 감소하여 격자상수가 감소하고, Mn-O 결합강도의 증가로 산소 공공이 감소함에 따라 열팽창계수값이 감소하는 것으로 판단하였다.  $x = 0.3$ 에서는,  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 의 반응으로 인해 Mn-O 결합강도의 감소와 산소 공공의 증가로 인해서 격자상수와 열팽창계수의 증가가 일어난 것으로 판단하였다. Cu의 도핑에 따른 산소 공공의 생성은 전기전도도 및 이온전도도에 영향을 미칠 것으로 보이며, 이를 통한 LSM의 성능 향상에 기여 할 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] S.J. Skinner, "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes", *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 113.
- [ 2 ] C. Sun, R. Hui and J. Roller, "Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review", *J. Solid State Electr.* 14 (2010) 1125.
- [ 3 ] E.V. Tsipis and V.V. Kharton, "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects", *J. Solid State Electr.* 15 (2011) 1007.
- [ 4 ] J.W. Kim, A.V. Virkar, K.Z. Fung, K. Mehta and S.C. Singhal, "Polarization Effect in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells", *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 69.
- [ 5 ] T. Tsai and S.A. Barnett, "Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance", *Solid State Ionics* 93 (1997) 207.
- [ 6 ] M.E. Perry and S.A. Barnett, "(La,Sr)MnO<sub>3</sub>-(Ce, GD)O<sub>2-x</sub> composite cathodes for solid oxide fuel cells", *Solid state Ionics* 143 (2001) 265.
- [ 7 ] W.X. Chen, H.W. Nie, W.H. Huang, R. Zheng, H.Y. Tu, Z.Y. Lu and T.L. Wen, "La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> cathode for an intermediate temperature SOFC", *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 651.
- [ 8 ] H.C. Yu and K.Z. Fung, "La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2.5-d</sub> as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 231.
- [ 9 ] H.C. Yu and K.Z. Fung, "Electrode properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2.5-d</sub> as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs", *J. Power Sources* 133 (2004) 162.
- [ 10 ] A. Berenov, H. Wood and A. Atkinson, "Evaluation of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> double perovskite for use in SOFCs", *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 1362.
- [ 11 ] S.H. Yang, K.H. Kim, H.H. Yoon, W.J. Kim and H.W. Choi, "Comparison of combustion and solid-state reaction methods for the fabrication of SOFC LSM cathodes", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 539 (2011) 50.
- [ 12 ] M. El-Hagary, Y.A. Shoker, S. Mohammad, A.M. Moustafa, A. Abd El-Aal, H. Michor, M. Reissner, G. Hilscher and A.A. Ramadan, "Structural and magnetic properties of polycrystalline La<sub>0.77</sub>Sr<sub>0.23</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) manganites", *J. Alloy Compd.* 468 (2009) 47.
- [ 13 ] M. El-Hagary, Y.A. Shoker, M. Emam-Ismael, A.M. Moustafa, A. Abd El-Aal and A.A. Ramadan, "Magnetocaloric effect in manganite perovskites La<sub>0.77</sub>Sr<sub>0.23</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.3)", *Solid State Commun.* 149 (2009) 184.
- [ 14 ] X. Shen, G. Xu and C. Shao, "The effect of B site doping on infrared emissivity of lanthanum manganites La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (B=Ti or Cu)", *J. Alloy Compd.* 499 (2010) 212.
- [ 15 ] M.S. Kim, J.B. Yang, P.E. Parris, Q. Cai, X.D. Zhou, W.J. James, W.B. Yelon, D. Buddhikot and S.K. Malik, "The effect of Cu-doping on the magnetic and transport properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>", *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10H714.
- [ 16 ] R.W. Wandekar, B.N. Wani and S.R. Bharadwaj, "Effect of Ni substitution on the crystal structure and thermal expansion behaviour of (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>", *Mater. Lett.* 59 (2005) 2799.
- [ 17 ] F. Tietz, "Thermal Expansion of SOFC Materials", *Ionics* 5 (1999) 129.