

Structural change and electrical conductivity according to Sr content in Cu-doped LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$)

Jiseung Ryu, Taimin Noh*, Jinseong Kim* and Heesoo Lee*[†]

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

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

(Received January 11, 2012)

(Revised February 20, 2012)

(Accepted March 9, 2012)

Abstract The structural change and the electrical conductivity with Sr content in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (LSMCu) were studied. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) were synthesized by EDTA citric complexing process (ECCP). A decrease in the lattice parameters and lattice volumes was observed with increase of Sr content, and these results were attributed to the increasing Mn^{4+} ions and Cu^{3+} ions in B-site. The electrical conductivity measured from 500°C to 1000°C was increased with increase of Sr content in the $0.1 \leq x \leq 0.3$ composition range, and it was 172.6 S/cm (at 750°C) and 177.7 S/cm (at 950°C, the maximum value) in $x = 0.3$. The electrical conductivity was decreased in $x = 0.4$ because of the presence of the second phase in the grain boundaries. The lattice volume was contracted by increase of Mn^{4+} ions and Cu^{3+} ions in B-site according to increase of Sr content and the electrical conductivity was increased with increase of charge carriers which were involved in the hopping mechanism.

Key words Cu doped LSM, Sr doping, Lattice parameter, Electrical conductivity

Sr 함량이 Cu-doped LSM($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$)의 구조적변화와 전기전도도에 미치는 영향

류지승, 노태민*, 김진성*, 이희수*[†]

부산대학교 하이브리드소재 솔루션 국가핵심연구센터, 부산, 609-735

*부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

(2012년 1월 11일 접수)

(2012년 2월 20일 심사완료)

(2012년 3월 9일 게재확정)

요약 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSMCu)에서 Sr 함량에 따른 구조적 변화와 전기전도도에 대해 연구, 고찰하였다. EDTA citric complexing process(ECCP)로 페로브스카이트 구조를 갖는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM)와 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)을 제조하였다. Sr 함량이 증가할수록 격자상수와 격자부피는 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 Sr 함량이 증가함에 따라 B-site에서 증가하는 Mn^{4+} 이온과 Cu^{3+} 이온의 영향인 것으로 판단하였다. $0.1 \leq x \leq 0.3$ 범위의 조성에서 Sr 함량이 증가할수록 500~1000°C에서 측정된 전기전도도는 증가하였고, $x = 0.3$ 조성에서는 750°C와 950°C에서 각각 172.6 S/cm와 177.7 S/cm (최고값)를 나타내었다. 반면, $x = 0.4$ 조성에서는 전기전도도가 감소하였는데 이는 입계에 발생한 산화물에 의한 영향으로 판단하였다. Sr 함량이 증가함에 따라 B-site에 존재하는 Mn^{4+} 이온과 Cu^{3+} 이온의 증가로 인해 격자수축이 발생하고, hopping mechanism에 관여하는 charge carrier들이 늘어나 전기전도도가 증가한 것으로 판단하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-510-2388

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

1. 서 론

높은 에너지 변환효율을 갖는 고체 산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 높은 작동온도로 인하여 장기 성능유지가 어렵기 때문에 작동온도를 중·저온 (600~800°C)으로 낮추기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 중·저온의 작동환경에서는 전극의 분극 저항 증가에 따른 성능 저하가 심각하게 일어나기 때문에 저온에서 높은 효율과 성능을 유지하기 위한 새로운 공기극 물질 개발 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-4]. SOFC의 공기극 재료는 전자전도도 및 이온전도도가 우수하여야 하며, ABO_3 형태의 페로브스카이트 구조를 갖는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (이하 LSM), lanthanum cobaltite, lanthanum ferrite, ferrite-cobaltite계 등이 현재 사용되고 있다[2, 3]. 이중 LSM은 SOFC의 고온의 산화분위기에서 안정성, 전해질 물질과의 비슷한 열팽창율, 그리고 높은 전기전도도를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 산소분자의 환원이 삼상계면 (Three phase boundary: TPB)에 한정되며 이온전도도가 발견되기 어렵기 때문에, 중·저온의 영역에서는 충분한 산소환원 반응이 일어나기 어려운 단점이 있다[2, 4].

이러한 문제점을 해결하기 위한 한 가지 방법으로 페로브스카이트 구조의 A-site와 B-site를 이루고 있는 란탄계열의 알카리 토금속과 전이금속의 종류 및 조성을 변화시켜 주는 방법이 있다. 주로 B-site의 물질 및 조성 변화에 따른 산소공공의 형성과 전하보상효과에 따른 특성연구가 이루어지고 있는데, Mn과 Cu에 관한 연구가 그 중 하나이다. Skinner와 Yu 등은 Sr이 도핑된 lanthanum copper oxide를 기본물질로 하여 이에 대한 전기적 특성을 평가하는 연구를 진행하였으며[5, 6], Bernov[7]와 Taimin[8] 등은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ 의 B-site에 Mn과 Cu의 조성을 변화시키면서 그에 따른 전기전도도, 산소공공의 형성 등에 관한 연구를 진행하였다. 한편, Adler[9] 및 Petrov[10] 등은 페로브스카이트의 A-site 조성을 변화시켜 B-site의 전자가 변화에 따른 전하보상효과 및 산소 공공의 형성을 연구하였다. 이렇듯 A-site 및 B-site의 물질과 조성을 변화시켜 특성을 향상시키려는 많은 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 lanthanum manganite계인 LSM의 B-site에 구리가 0.2 mol 도핑 된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ (LSMCu)를 기본 물질로 하여 A-site에 치환되어 들어가는 Sr 함량을 변화시켜 공기극을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 격자구조변화와 그에 따른 미세구조변화, 그리고 온도에 따른 전기적 특성 등을 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 금속이온 전구체로 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

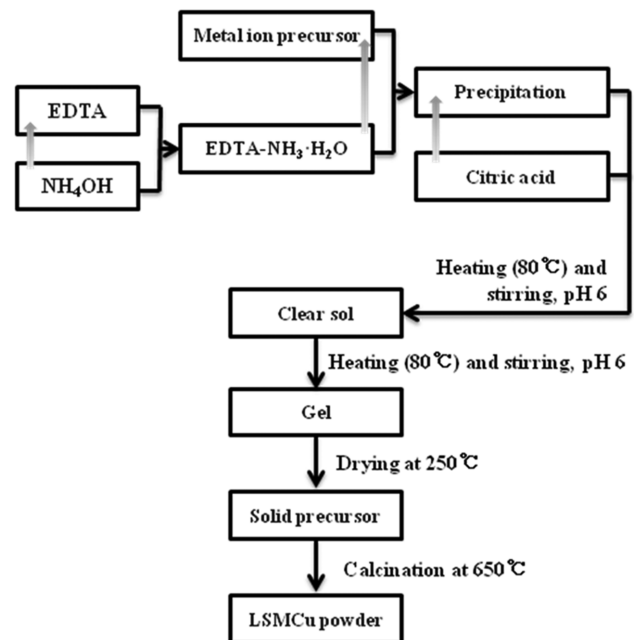


Fig. 1. LSM and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) powder preparation process by EDTA citric combined method.

(Alfa, 99.9%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich 99.9%), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Alfa, 98%)와 반응의 안정화를 위하여 Ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA) 및 citric acid(Samchun, 99.5%)를 사용하여 LSM과 LSMCu를 합성하였다. 분말은 졸겔법의 하나인 EDTA citric complexing process(ECCP)로 합성하였고, 일반적인 ECCP를 이용한 합성과정은 Fig. 1에 나타내었다. 우선 금속이온 전구체 물질을 칭량하여 증류수에 녹여 전구체 용액을 만들었다. 이후 1 M의 암모니아수 200 ml에 EDTA를 첨가하여 EDTA- NH_3 buffer 용액을 제조하였고 이를 전구체 용액과 혼합하였다. 혼합한 용액에 citric acid를 첨가하는데 이 때 금속이온 : EDTA : citric acid의 몰 비가 각각 1 : 1 : 2가 되도록 조절하였다. 이와 같이 만들어진 혼합용액의 pH는 약 2~2.5였으며 암모니아 용액을 이용하여 pH를 6으로 맞추고 후 온도는 80°C에서 혼합용액이 겔화 될 때까지 교반하였다. 겔은 250°C에서 4시간 건조하여 전구체 분말을 만들었다. 전구체 분말은 유발을 이용하여 분쇄한 뒤 650°C에서 하소하여 LSM과 LSMCu 분말을 얻었다. 공기극 시편을 pellet 형태와 bar 형태로 성형하기 위해 증류수에 녹인 PVA와 윤활제를 체거름 한 분말과 함께 혼합한 후 다시 체거름을 실시하였다. 20Φ 성형몰드와 bar 형태의 몰드(7 mm × 60 mm)를 이용하여 20 MPa의 압력으로 일축가압성형을 실시하였으며 성형된 시편은 전기로를 통해 1350°C에서 4시간 소성하였다.

소결체의 회절패턴은 pellet 형태의 소결체 일부를 유발로 분쇄하여 X-선 회절분석기(PANalytical, X'Pert

pro)를 이용하여 Cu $K\alpha$, $4^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 측정하였다. 회절 패턴을 이용하여 결정상 분석과 PANalytical X'Pert Plus 프로그램을 이용해 회절패턴을 pseudo-Voigt 함수에 적합시켜 Sr 원소의 함량에 따른 격자상수의 변화를 고찰하였다. 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800)을 사용하여 관찰하였다. Bar 형태의 시편은 다이아몬드 커터로 절단한 후 연마하여 $5 \times 5 \times 40$ mm 크기로 가공하였다. 가공한 각 조성의 시편을 4 probe DC conductivity 측정법을 통해 20 mA의 일정한 전류를 인가하는 동시에 온도를 상온에서 1000°C 까지 올리며 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 LSM을 대상으로 하여 A-site에는 Sr 조성을 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 로 변화시키고 B-site에는 Mn과 Cu의 몰비를 8:2로 고정시켜 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (LSMCu) 분말을 제조하였다. Fig. 2는 고상의 전구체 분말을 750°C 에서 4시간 동안 하소하여 얻은 분말들의 XRD pattern이다. 하소과정을 거친 분말의 경우 이차상 없이 기존의 LSM이 갖는 페로브스카이트 구조의 분말 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있었고 결정상의 성장 역시 충분히 일어났음을 확인할 수 있었다. LSM 및 LSMCu 합성의 경우 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 에서의 하소과정을 거친 뒤, 이를 다시 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 소성을 하여 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 얻게 되는 고상법과[11-13], 1000°C 이상의 온도에서 연소반응을 거쳐 페로브스카이트 구조를 만드는 glycine-nitrate process(GNP) 등의 방법이 있으나[14], 액상법을 이용한 본 실험에서 액상법으로 얻어진 합성분말의 경우 750°C 의 하소 온도에서

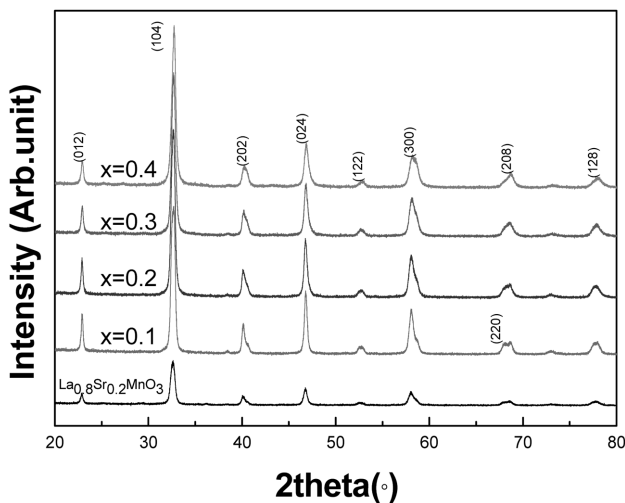


Fig. 2. XRD patterns of LSM and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) powders calcined at 750°C .

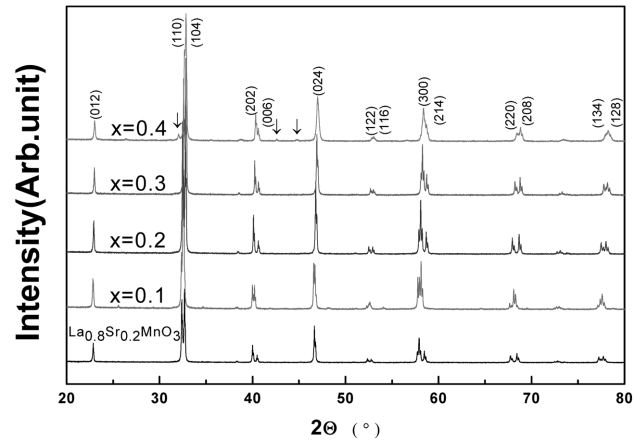


Fig. 3. XRD patterns of LSM and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) powders sintered at 1350°C .

높은 결정상의 페로브스카이트 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 Sr함량에 따른 시편을 pellet 형태로 성형한 후 1350°C 에서 4시간 소결한 뒤 측정된 회절패턴과 면지수를 페로브스카이트 구조의 LSM과 비교하여 나타낸 것이다. 모든 조성의 시편이 페로브스카이트 구조를 나타내는 것을 알 수 있었으며, 0.4 mol Sr이 도핑된 시편의 경우 32° 부근에서 화살표로 표시한 약한 peak가 나타났는데 이는 Cu와 Sr이 함께 산화물을 이룬 SrCuO_2 인 것으로 확인되었다. 기존 LSM의 경우 Sr 고용한계는 0.5 mol인 것으로 알려져 있으나[15], 본 연구에서는 0.4 mol의 Sr이 도핑 되었을 경우 산화물을 이루는 것을 확인할 수 있었다. 페로브스카이트 구조가 rhombohedral 결정계로 형성되는 동안 격자 뒤틀림이 발생하는데[16], 본 연구에서도 $2\theta = 32^\circ, 40^\circ, 58^\circ, 68^\circ$ 근방인 지점에서 peak 분리가 일어나는 것으로 보아 rhombohedral 결정계가 형성되었음을 알 수 있다.

Table 1은 Rietveld refinement법을 이용하여 구한 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ 의 격자상수와 격자구조를 나타낸 것으로, $0.1 \leq x \leq 0.4$ 조성의 시편 모두 공간그룹 R-3c rhombohedral 구조를 나타내었지만, Sr 함량이 증가하면서 격자부피가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 A-site에 도핑되는 Sr^{2+} 이온에 의해 증가하는 B-site 이온의 이온반경이 감소하여 나타난 것으로 판단된다. LSM에

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

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Structure type
0.1	5.5336	13.3560	354.18	Rhombohedral (R-3c)
0.2	5.5242	13.3481	352.77	Rhombohedral (R-3c)
0.3	5.4967	13.3321	348.85	Rhombohedral (R-3c)
0.4	5.4872	13.3525	348.17	Rhombohedral (R-3c)

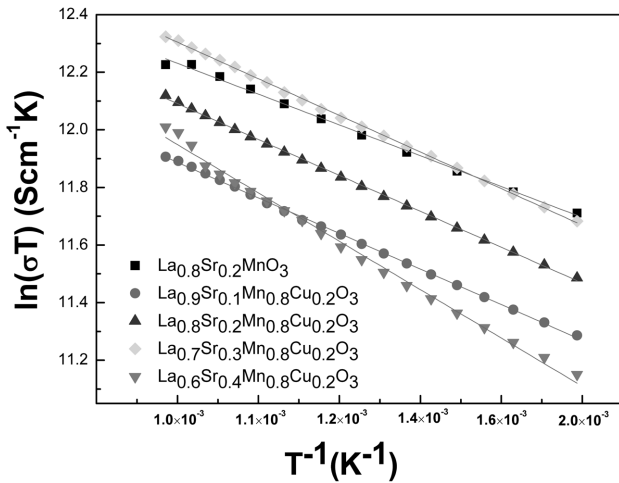


Fig. 4. $\ln(\sigma T)$ as a function of reciprocal temperature for LSM and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$).

서는 Sr 함량이 증가함에 따라 발생하는 전하불균형 상태를 중성으로 맞춰주기 위해 Mn^{3+} (0.645 \AA) 일부가 Mn^{4+} (0.53 \AA)으로 변화하면서 격자수축이 발생하는데, $x \geq 0.2$ 조성의 LSM에서는 격자부피가 A-site로 치환되는 Sr^{2+} 이온의 영향보다 B-site에서 발생하는 Mn^{4+} 의 영향이 더 커지게 되어 격자가 수축하는 것으로 보고되고 있다 [15]. 따라서, LSMCu계에서도 Sr 함량이 증가함에 따라

Table 2
Activation energy for electrical conduction of sintered $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$

Composition	Activation energy (eV)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	0.09
X = 0.1	0.10
X = 0.2	0.10
X = 0.3	0.10
X = 0.4	0.14

B-site에 위치한 Mn^{3+} 또는 Cu^{2+} (0.73 \AA)의 전하보상에 의해 각각 Mn^{4+} 와 Cu^{3+} (0.54 \AA)으로 변화하면서 격자의 수축이 발생하였다고 판단된다.

Fig. 4는 Sr 함량에 따른 각 시편의 상온에서 1000°C 까지 온도에 따른 전기전도도에 대한 Arrhenius plot이다. X = 0.3 조성을 제외한 나머지 시편의 경우 LSM의 전기전도도 값에 비해 낮은값을 보였다. 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하는 경향이 나타났으며, 이는 Table 1에서 설명한 전하보상효과와 더불어 LSM의 온도에 따른 전기전도도의 증가하는 경향과 일치하였다. $0.1 \leq x \leq 0.3$ 조성에서는 Sr 함량이 증가함에 따라 시편의 전기전도도 값이 증가하는 경향을 보였다. 또한, 750°C 와 950°C 에서 $x = 0.3$ 인 시편의 전기전도도 값은 각각 172.6 S/cm 와 177.7 S/cm 였는데, 이는 각 온도에서

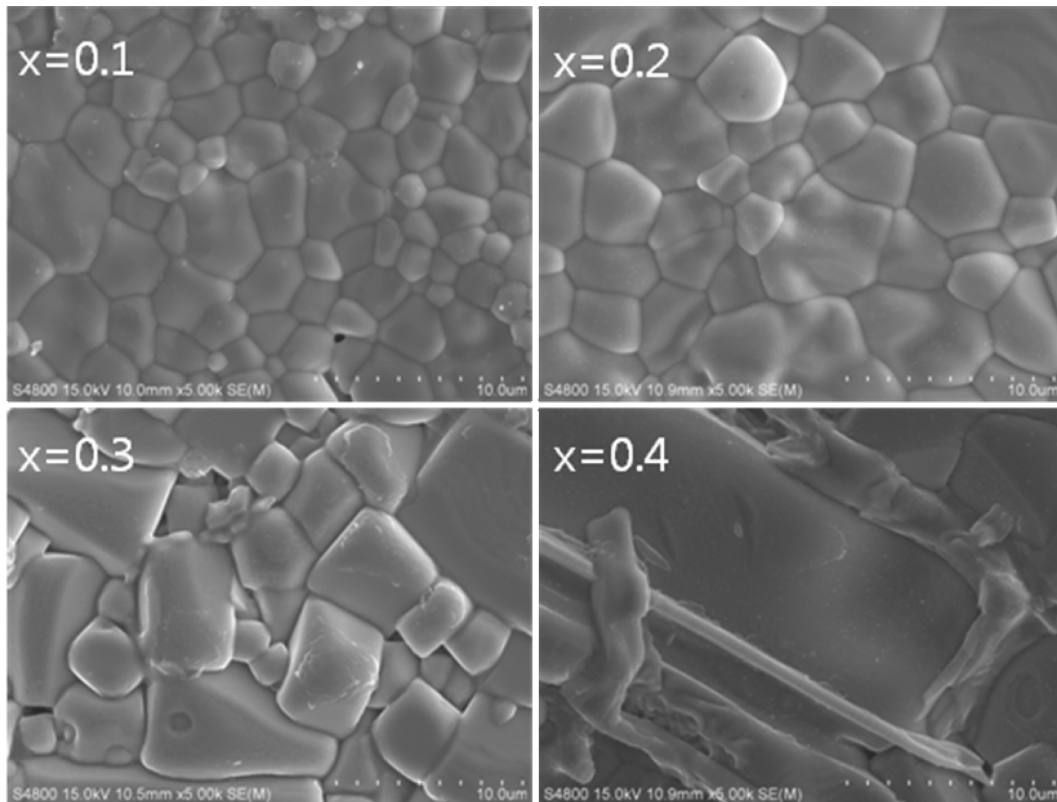


Fig. 5. Scanning electron micrographs of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ sintered at 1350°C for 4 h.

LSM의 전기전도도 값인 165.3 S/cm와 166.9 S/cm보다 높은 값이었다. 전기전도도는 charge carrier에 의한 polaron hopping mechanism을 통해 이루어 지는데, LSM과 LaSrCuO₃계에서 charge carrier 증가는 전기전도도를 향상시킨다고 보고되고 있다[17, 18]. 따라서, Sr 함량이 증가함에 따라 형성되는 Mn⁴⁺ 이온과 Cu³⁺ 이온에 의해 각각 생성된 charge carrier들로 인해 전기전도도 값이 증가한다고 판단하였다. X = 0.4 시편의 경우, 전기전도도 값이 0.1 ≤ x ≤ 0.3 조성의 시편보다 낮으면서 XRD peak에서 나타난 2차상에 의한 것으로 판단된다. Ln(σT)와 T⁻¹ 사이의 선형적인 관계는 polaron hopping mechanism에 의해 나타나는 전도에 있어 필요한 활성화(or hopping) 에너지값이며 그 값을 Table 2에 나타냈다. 기존의 LSM에서는 Sr 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지가 감소하는 경향을 갖는다고 보고되었으나[19], 본 연구의 LSMCu계에서는 Sr 함량이 증가함에 따른 활성화 에너지의 변화는 보이지 않았다. 하지만 x = 0.4 조성에서의 활성화 에너지값의 변화는 전기전도도와 같이 입계에 형성된 산화물의 영향으로 판단된다.

Fig. 5는 1350°C에서 소성한 시편의 표면 SEM 사진으로, Sr 함량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하는 것을 관측할 수 있었다. 0.1 ≤ x ≤ 0.2 조성의 시편들에서는 치밀한 형상을 보였으나, x = 0.3 조성에서는 상대적으로 덜 치밀하고 비정상 입성장이 발생한 것을 확인할 수 있었다. X = 0.4 조성의 시편에서는 Fig. 3에서 나타난 SrCuO₂가 결정립계를 따라 형성된 것을 확인할 수 있었다. Kuharungrong[20]의 연구에 의하면 결정립의 크기가 작을수록 낮은 전기전도도를 나타낸다고 보고되고 있으며, 0.1 ≤ x ≤ 0.3 조성에서 Sr 함량 증가에 따른 결정립 크기의 성장이 전기전도도 값의 증가에 영향을 주는 것으로 판단하였다.

4. 결 론

LSM과 La_{1-x}Sr_xMn_{0.8}Cu_{0.2}O₃(LSMCu)를 EDTA citric complexing process를 통해 페로브스카이트 구조의 분말을 합성하였고, 모든 조성의 분말이 공간그룹 R-3c의 rhombohedral 구조를 나타내었다. Sr 함량이 증가함에 따라 격자상수와 격자부피는 감소하였고 x = 0.4 조성에서는 산화물 peak가 발견되었다. 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, x = 0.3 조성의 750°C에서 전기전도도 값은 172.6 S/cm 였다. 0.1 ≤ x ≤ 0.3 조성에서 Sr 함량이 증가함에 따라 전기전도도 값은 증가하였고, x = 0.4 조성에서는 산화물의 영향으로 낮은 전기전도도 값을 보였으며 활성화 에너지는 증가하였다. Sr 함량 증가에 따른 LSMCu의 전기적 특성향상

을 확인할 수 있었으며, La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O₃이 최적 조성임을 알 수 있었다.

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] I.Y. Park, J.M. Im, Y.G. Jung and D.W. Shin, "Fabrication of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathode films for intermediate temperature SOFCs by electrostatic spray deposition", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 20 (2010) 69.
- [4] EV. Tsipis and VV. 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.
- [5] S.J. Skinner and C. Munnings, "Electrical properties of iron-substituted La_{6.4}Sr_{1.6}Cu₈O_{20±δ}", *Mater Lett.* 57 (2002) 594.
- [6] H.C. Yu, F. Zhao, A.V. Virkar and K.Z. Fung, "Electrochemical characterization and performance evaluation of intermediate temperature solid oxide fuel cell with La_{0.75}Sr_{0.25}CuO_{2.5-δ}", *J. Power Sources* 152 (2005) 22.
- [7] A. Bernov, H. Wood and A. Atkinson, "Evaluation of La_{0.8}Sr_{0.2}Cu_{1-x}Mn_xO_y double perovskite for use in SOFCs", *J. Electrochem Soc.* 154 (2007) B1362.
- [8] T.M. Noh, J.S. Ryu, J.S. Kim, C.W. Jeong and H.S. Lee, "Structural analysis and thermal expansion property of Cu doped LSM for SOFCs", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 4 (2011) 175.
- [9] S.B. Adler, "Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}", *Solid State Ionics.* 111 (1998) 125.
- [10] A.N. Petrov, O.F. Kononchuk, A.V. Andreev, V.A. Cherepanov and P. Kofstad, "Crystal structure, electrical and magnetic properties of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}", *Solid State Ionics.* 80 (1995) 189.
- [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_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-x}Cu_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5) manganites", *J. Alloy Compd.* 468 (2009)

- 47.
- [13] M. El-Hagary, Y.A. Shoker, M. Emam-Ismail, A.M. Moustafa, A. Abd El-Aal and A.A. Ramadan, "Magnetocaloric effect in manganite perovskites $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$)", *Solid State Commun.* 149 (2009) 184.
- [14] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas and G.J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", *Mater Lett.* 10 (1990).
- [15] M. Gauden, C.L. Robert and F. Ansart, "Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$)", *Solid State Sci.* 4 (2002) 125.
- [16] X. Shen, G. Xu and C. Shao, "The effect of B site doping on infrared emissivity of lanthanum manganites $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Ti or Cu)", *J. Alloy Compd.* 499 (2010) 212.
- [17] J.A.M.V. Roosmalen, J.P.P. Huijsmans and L. Plomp "Electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ", *Solid State Ionics.* 66 (1993) 279.
- [18] H.C. Yu and K.Z. Fung, " $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Mater Res Bull.* 38 (2003) 231.
- [19] J.H. Kuo and H.U. Anderson, "Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power", *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 55.
- [20] S. Kuharungrong, "Effects of Ni on the electrical conductivity and microstructure of $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ ", *Ceram Int.* 30 (2004) 273.