

PLD 法により作製した SOFC 用ナノコンポジット空気極の酸素表面交換反応活性評価

Oxygen Surface Exchange Reactivity of PLD-grown Nano-composite Cathode for SOFCs

福武 秀朗^{*1}、Jeffrey De Vero^{*2}、Katherine Develos-Bagarinao^{*2}、岸本 治夫^{*2}、山地 克彦^{*2}

中山 知紀^{*1}、花田 信子^{*1}、石田 政義^{*1}

Hideo Fukutake^{*1}, Jeffrey De Vero^{*2}, Katherine Develos-Bagarinao^{*2}, Haruo Kishimoto^{*2}, Katsuhiko Yamaji^{*2}

Tomonori Nakayama^{*1}, Nobuko Hanada^{*1}, and Masayoshi Ishida^{*1}

^{*1}筑波大学大学院 システム情報工学研究科

^{*1}Graduate School of Systems and Information Engineering, University of Tsukuba

^{*2}産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門 燃料電池材料グループ

^{*2}Research Institute for Energy Conservation (I-ECO), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

概要：固体酸化物形燃料電池の低温作動化に向けて、電極反応活性の高い空気極の作製が重要である。本研究では、ガドリニウムドープセリア（GDC）とストロンチウムドープランタンコバルタイト（LSC）のナノ粒子が配列したナノコンポジット薄膜電極の作製を試みた。GDC/LSC 混合焼結体をターゲットとしてパルスレーザー堆積（PLD）法を用いると、数十ミクロン程度の粒子からなるナノコンポジット構造を持つ酸化物薄膜を電解質／中間層上に作製することができた。同位体表面交換反応係数の評価から、LSC-GDC コンポジット薄膜では LSC 薄膜と比較して約 3.2 倍の表面交換反応係数を示すことが確認された。

Abstract: A nano-composite thin film electrode consisting of lanthanum strontium cobaltite (LSC) and gadolinium doped ceria (GDC) was prepared on the YSZ single crystal electrolyte with thin GDC interlayer using pulsed laser deposition (PLD) technique and LSC-GDC mixed target. Particle size of GDC and LSC in the composite electrode was several tens of nanometers and GDC particles were uniformly distributed in the electrode. The surface isotope oxygen exchange coefficient, k^* , for the nano-composite electrode was about 3.2 times as high as that for the LSC electrode with nanosized particles.

Key Words: Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Gadolinia Doped Ceria (GDC), Oxygen surface exchange reaction, Lanthanum Strontium Cobaltite (LSC), Nano-composite cathode, Pulsed Laser Deposition (PLD)

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池（SOFC）はその高い発電効率と高温排熱の有効利用により、省エネルギー社会の推進、化石燃料使用量の低減に最も効果の高いコジェネレーションシステムとしてさらなる普及が期待されている。しかしながら、大幅な普及には、さらなるコスト低減が急務となっている。SOFC の運転温度は 700～900℃ と高温であり、セル・スタックに使用できる材料が限定されてしまう。運転温度の低減は、比較的安い金属材料の利用が可能となるため材料コストの低減が期待できる。

NEDO プロジェクト「固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発 / SOFC の耐久性迅速評価方法に関する基礎研究」において、電力中央研究所が実セル・実スタックにおける発電時の電圧低下要因を各抵抗成分に分離している。吉川らの報告¹⁾によると、電圧低下要因として、空気極過電圧が大きな割合を占めていることがわかる。また、空気極過電圧は運転温度の低下とともに増大する傾向がみられる¹⁾。これらの結果は、運転温度の低減に際しては、空気極過電圧の低減が非常に効果的であることを示している。

中温型 SOFC の空気極材料としては、電子－酸化物イオン混合伝導体（MIEC：Mixed Ionic Electronic Conductor）

であるペロブスカイト型酸化物が利用されている。(La, Sr) CoO₃ (LSC) や (La,Sr) (Co,Fe) O₃ (LSCF) などの混合伝導体を空気極として利用した場合には、空気極表面反応が律速過程となっていることが知られている²⁾。低温でも活性の高い空気極を設計するには、空気極材料表面反応に対する反応活性の向上が必要不可欠である。最近、空気極材料と電解質材料をナノコンポジット化した空気極が非常に小さい空気極過電圧を示すことが報告されている^{3), 4)}。ナノコンポジット電極では、LSC などの空気極材料と YSZ や GDC などの電解質材料のナノメートルサイズ (数十 nm～数百 nm) の粒子が秩序的に分布しており、通常のコンポジット電極と比較しても gas/LSC/GDC からなる三相界面長が飛躍的に増大する。報告では LSC 単体の薄膜電極と比較して、LSC-GDC ナノコンポジット薄膜電極を用いた SOFC では、通常の LSC 薄膜電極を用いた SOFC に比べ、面積抵抗率が 1 桁以上低下している³⁾。本研究では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を利用して、LSC と GDC からなるナノコンポジット薄膜電極を GDC 中間層 /YSZ 電解質上に作製し、その状態を評価した。作製した薄膜電極表面における酸素交換反応特性を同位体交換法により評価した。LSC のみで作製した薄膜電極と性能を比較することで、ナノコンポジット化による表面交換反応への効果を明らかにした。

2. 実験方法

ナノコンポジット薄膜電極は、YSZ 単結晶基板上に作製した GDC 中間層薄膜上に PLD 法を用いて作製した。PLD 法による薄膜作製のためのターゲット材料は以下の要領で作製した。中間層となる GDC 薄膜作製のターゲットは、市販の電解質材料原料粉末 (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC))、信越化学工業製) を使用した。一軸プレスにてペレット状に成型、冷間静水圧プレス (390MPa) 後、空气中、1823 K、6 時間焼結しターゲットとした。LSC-GDC コンポジット薄膜電極および LSC 薄膜電極を作製するためのターゲットの作製には、市販の LSC 粉末 (La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}、(株)ノリタケカンパニーリミテド製) および GDC 粉末を用いた。コンポジット電極用ターゲットでは、LSC 粉末と GDC 粉末をモル比で 1 : 1 となるよう秤量し、遊星ボールミルにて混合した。混合粉末を成形・プレス後、空气中 1673 K、5 時間焼成しターゲットとした。LSC ターゲットについても成形・プレス後、空气中 1523 K、4 時間焼成し作製した。

薄膜電極を作製する基板材料には、13mol%Y₂O₃ をドーブした ZrO₂ (13YSZ) の (100) 単結晶 (10mm × 10mm

× 厚さ 0.5mm、Dalian Keri Optoelectronic Technology Co. Ltd. 製) を用いた。13YSZ 基板上にまず GDC 中間層を PLD 法で作製した。作製した中間層の厚さは 200～350nm であった。中間層上に LSC-GDC コンポジット薄膜、または LSC 薄膜を作製した。PLD 法での薄膜作製条件は表 1 にまとめて示した。作製した薄膜電極の厚さは LSC 電極で約 400nm、LSC-GDC コンポジット電極で約 700nm であった。

表 1 PLD製膜条件
Table 1 Parameters for thin film preparation by PLD.

	GDC interlayer	LSC-GDC composite electrode	LSC electrode
Deposition time / min	30	90	90
Oxygen pressure / Pa	10	2.7	2.7
Temperature of substrate / K	948	1023	1023
Laser frequency / Hz	10		
Laser energy / mJ	200		

作製した試料について、結晶構造および配向性の検討は X 線回折 (XRD、Cu-K α 、RINT-Ultima III、(株)リガク) により確認した。作製した薄膜の微構造については、電界放出型走査型電子顕微鏡 (SEM、NOVA NanoSEM 450、FEI Company) を用いて観察した。また、薄膜電極から電解質基板までの深さ方向の元素分布については、後述する二次イオン質量分析計 (SIMS、ims-5f、AMETEK, Inc - CAMECA SAS) による分析で確認した。

薄膜電極における表面酸素交換反応活性は、同位体交換法および SIMS による同位体拡散プロファイル分析により評価した。アルミナウールで挟んだ試料を、熱電対を取り付けた白金メッシュバスケットに入れ、石英製反応管の中に導入した。赤外炉にて設定温度 873 K まで昇温し、¹⁶O₂ 雰囲気下 ($P(O_2) = 20\text{kPa}$) で 60 分間事前処理を行った。その後、雰囲気を同じ酸素分圧の ¹⁸O₂ に瞬時に切り替え、5 分間同位体交換処理を行った。処理後の試料は室温まで急冷し、SIMS 分析に供した。SIMS 分析には Cs⁺ を一次イオンとし、¹⁶O および ¹⁸O、陽イオン-酸素のカップリングイオンの強度を薄膜電極表面から深さ方向に分析を行った。試料中の ¹⁸O の相対濃度、 $C^{18}\text{O}$ 、は以下の式から算出した。

$$c_{18O}(x) = \frac{I_{18O}(x)}{I_{16O}(x) + I_{18O}(x)} \quad (1)$$

ここで、 I_{16O} および I_{18O} はそれぞれ測定された ^{16}O イオン強度および ^{18}O イオン強度を表す。

3. 結果および考察

3.1 薄膜電極の構造評価

図1に13YSZ単結晶基板上に作製したLSC薄膜電極、およびLSC-GDCコンポジット薄膜電極の破断面SEM観察結果を示す。13YSZ基板上に厚さ約200～300nmのGDC中間層が形成され、13YSZ基板から柱状粒子が成長していることがわかる。中間層の上にはLSC薄膜では約400nm、LSC-GDCコンポジットでは約700nmの厚さの電極層が形成されていた。

図2にはPLD用ターゲット焼結体および13YSZ単結晶基板上に作製したGDC中間層及び中間層上に形成した2種類（LSCおよびLSC-GDCコンポジット）の薄膜電極のXRDパターンを示す。13YSZ単結晶基板上に作製したGDC薄膜のXRDパターン（図2(a)）では、(200)および(400)の面指数であらわされる回折線のみ観測され、そのピーク位置はターゲットとして用いたGDC焼結体のもの（図2(b)）と同じであった。これは、PLD法により作製したGDC薄膜はターゲットであるGDC焼結体と同じ組成の単相であり、(100)方向に配向していることを示している。断面SEM観察結果（図1）では、GDC中間層に

おいて直径20～30nmの柱状粒子が観察されていたことから、YSZ単結晶基板上に直径20～30nmのGDC粒子が(100)方向にエピタキシャル成長したことがわかる⁵⁾。中間層上にPLD法により作製したLSC薄膜（図2(c)）では、(012)方向および(110)方向の回折線のみ観察され、そのピーク位置はターゲットであるLSC焼結体のもの（図2(d)）と同じであった。GDC上のLSC薄膜ではこれらの(012)方向および(110)方向に粒子が優先的に成長したことがわかる。一方、LSC-GDCコンポジット薄膜（図2(e)）およびそのターゲットであるLSC-GDC混合焼結体（図2(f)）では、LSC単体およびGDC単体のXRDパターン（図2(b)および(d)）と比較して、GDCのピークのみが低角度側にシフトしていることが観察された。これは、LSCとGDCの混合粉末を焼成する際に、LSC/GDC界面において、LSC中のLaの一部とGDC中のGd、Ceが相互拡散したことに起因するGDC格子の膨張が原因⁶⁾であり、コンポジット薄膜においてもターゲットと同様のLaが固溶したGDCとして粒子が成長したことがわかる。一

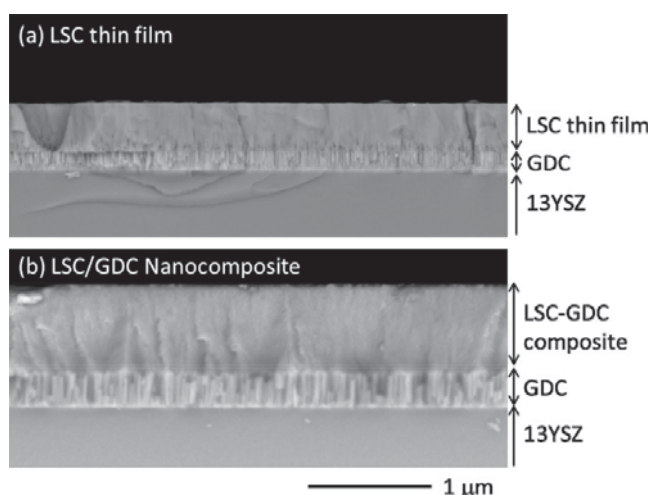


図1 YSZ単結晶電解質上に作製したGDC中間層、薄膜電極の断面電子顕微鏡像。(a) LSC薄膜電極、(b) LSC-GDCコンポジット電極

Fig. 1 SEM images of the cross sections for electrodes on GDC interlayer / YSZ electrolyte. (a) LSC thin film, (b) LSC-GDC composite.

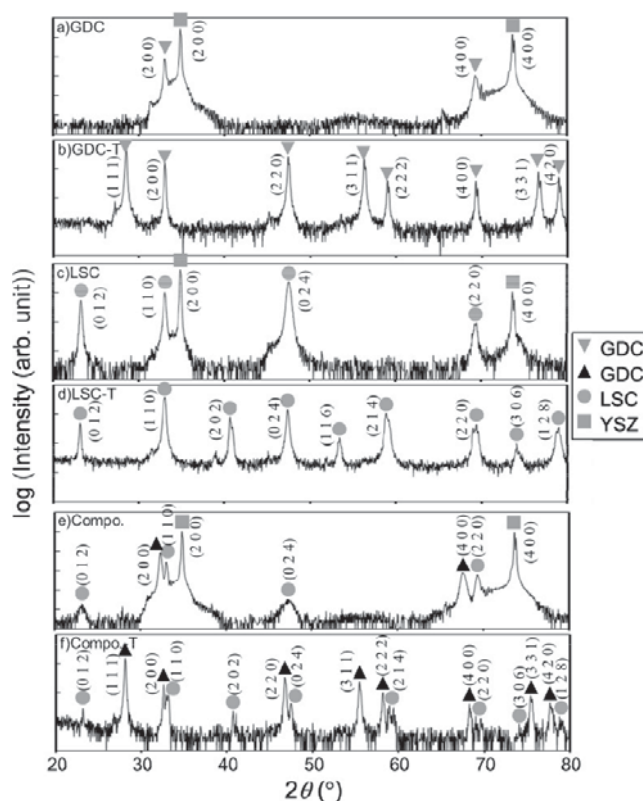


図2 PLD用ターゲットおよびPLD法により作製した中間層、電極材料のXRD分析結果。(a) GDC中間層、(b) GDCターゲット、(c) LSC薄膜電極、(d) LSCターゲット、(e) LSC-GDCコンポジット電極、(f) LSC-GDC混合焼結ターゲット

Fig. 2 XRD patterns of a) GDC interlayer on 13YSZ electrolyte, b) target material for GDC interlayer, c) LSC electrode on GDC / YSZ, d) target material for LSC, e) LSC-GDC nano-composite electrode on GDC / YSZ, and f) target material for LSC-GDC composite, respectively.

方、LSC に起因するピーク位置は変化がなかった。コンポジット薄膜では GDC、LSC がそれぞれ(100)方向、(012) (110)方向に配向して粒子が成長していることがわかった。LSC-GDC 混合焼結体をターゲットとして PLD 法にて製膜することで、ターゲットと同じ組成の LSC-GDC 混合物からなる薄膜試料を作製でき、しかもその配向性は LSC、GDC をそれぞれ単体で製膜したものと同じ方位であることが明らかとなった。

図 3 には LSC 薄膜および LSC-GDC コンポジット薄膜表面の SEM 観察結果を示す。LSC 薄膜ではコントラストの均一な直径 100nm 程度の粒子がみられるのに対し、LSC-GDC コンポジット薄膜では、コントラストの異なる、白く見える粒子が点在しており、粒子径もより小さく数十 nm 程度であった。反射電子は原子番号が大きい元素ほど放出量が多いことから、LSC-GDC コンポジット薄膜において白く見える粒子は、LSC よりも平均原子番号が大きい GDC と帰属できる。SEM 画像から、作製した LSC-GDC コンポジット薄膜は、LSC 粒子中に GDC 粒子が分散した微構造を有すること、LSC 単一薄膜より小さい粒子径からなることが明らかとなった。

図 4 には、同位体交換処理後の試料について、薄膜電極表面から YSZ 基板方向に測定した SIMS デプスプロファイルを示す。LSC 薄膜試料および LSC-GDC コンポジット薄膜試料 (図 4 (a) および (b)) について陽イオン成分

に注目すると、LSC および LSC-GDC コンポジット薄膜内、GDC 中間層内、YSZ 基板それぞれにおける陽イオン濃度はほぼ一定であり、厚さ方向での組成の偏りは見られなかった。このことは、組成が厚さ方向に均一な薄膜電極が作製できたことを示している。これらの結果から、LSC-GDC 混合焼結体をターゲットとして PLD 法により作製した薄膜電極では、エピタキシャル成長に近い形で LSC および GDC 粒子がそれぞれ配向して成長したことがうかがわれる。それぞれの粒子の直径は数十 nm であり、表面から見られる GDC 粒子数は LSC 粒子より少ないが電極表面から電極 / 中間層界面まで存在比率が一定な、厚さ方向にも均一な“ナノコンポジット”薄膜が作製できたことがわかった。

3.2 表面酸素交換反応評価

図 4 では、薄膜電極 / 中間層 / 電解質部分での ^{18}O 相対濃度プロファイルも合わせて示している。LSC-GDC コンポジット薄膜、LSC 薄膜のどちらにおいても表面から

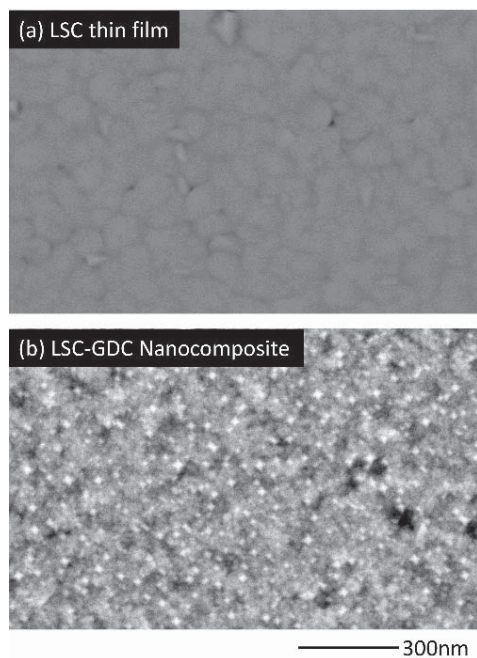


図 3 PLD法により作製した薄膜電極の電子顕微鏡像 (反射電子像)

Fig. 3 Backscattered electron images of the surfaces for electrodes on GDC interlayer / YSZ electrolyte. a) LSC thin film and b) LSC-GDC nano-composite.

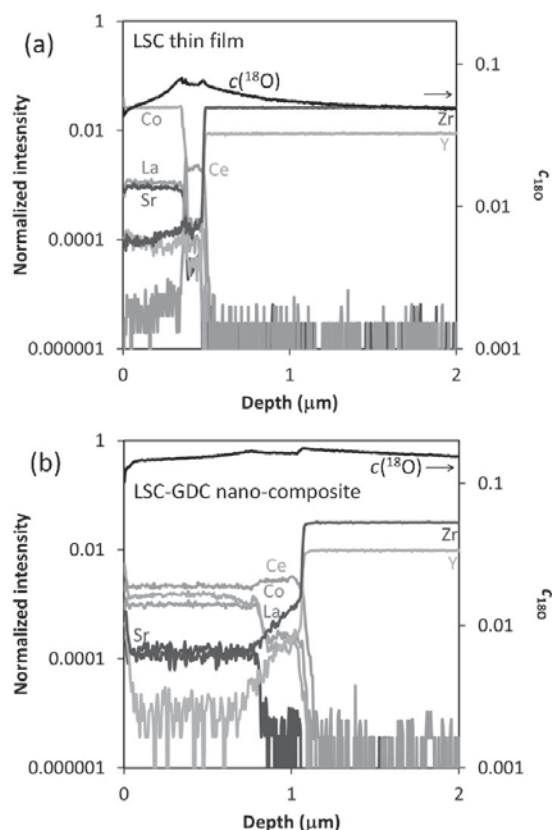


図 4 薄膜電極/GDC中間層/YSZ電解質における各元素の二次イオン質量分析計による深さ分析結果

Fig. 4 Elemental depth profiles by SIMS analysis for a) LSC electrode on GDC interlayer / YSZ electrolyte, and b) nano-composite (LSC-GDC) electrode on GDC interlayer / YSZ electrolyte, respectively. ^{18}O diffusion profiles is also shown by the corrected isotope fraction, $^{18}\text{O} / (^{16}\text{O} + ^{18}\text{O})$.

薄膜内部に向かって ^{18}O 濃度が上がってしまうようなプロファイルを示している。これはおそらく、室温においても空気中の酸素との交換反応が進んでしまったことに由来すると思われる。通常、材料表面の ^{18}O 酸素濃度および材料中の ^{18}O 拡散プロファイルを用いて同位体拡散係数、 D^* 、及び同位体表面交換反応係数、 k^* 、を以下のフィッティング式を用いて導出する⁷⁾。

$$y = \left[C_{bg} + (C_s - C_{bg}) \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} \right) - \left[\exp \left(\frac{k^*x}{D^*} + \frac{k^{*2}t}{D^*} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} + k^* \sqrt{\frac{t}{D^*}} \right) \right] \right) \right] \quad (2)$$

ここで、 C_{bg} は ^{18}O の天然存在比 ($C_{bg} = 0.002$)、 C_s は同位体交換処理中の ^{18}O 酸素存在比 ($C_s = 1$)、 x は表面からの距離 (深さ)、 t は同位体交換処理時間である。しかしながら、本研究で得られた LSC 薄膜中、LSC-GDC コンポジット薄膜中の拡散プロファイルからこれらを導出することは困難である。そこで本研究では、電解質である YSZ から見た電極表面での見かけの同位体表面交換反応係数、 k_{app}^* 、を算出した。実際の薄膜電極における表面交換反応係数ではないが、SOFC 空気極としての相対評価は可能となる。図 5 には、SIMS 測定から得られた 13YSZ 電解質中の拡散プロファイルと、YSZ 中の拡散プロファイルに対して行ったフィッティング計算結果を併せて示した。フィッティングにより得られた結果を表 2 に示す。LSC 薄膜電極における見かけの表面交換反応係数、 $k_{app-LSC}^*$ 、

は報告されている LSC の 873K における値 ($0.2 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$)⁸⁾ とほぼ同等であった。このことは、本研究で用いた YSZ 電解質中の酸素拡散プロファイルからの酸素表面交換反応係数の評価の妥当性が高いことを意味している。LSC-GDC コンポジット電極では、LSC 単体の電極に比べ、3.5 倍ほど高い値となった。しかしながら、同じ 13YSZ 単結晶を用い、同じ設定温度で同位体交換処理を行ったにもかかわらず、得られた YSZ 電解質中における拡散係数、 D^* 、の値が異なっている。これは小型の赤外線炉を用いて試料を昇温していることに加え、無色透明な YSZ 基板が赤外線で加熱されにくいことに起因すると考えられる。そこで今回は、得られた D^* から実際の同位体交換処理温度を推算した。YSZ における酸化物イオン伝導のようなスモールポーラロン機構による伝導においては、イオン伝導度、 σ 、と拡散係数、 D 、の間に以下のような関係が成立する。

$$\sigma T = \frac{q^2 c}{k} D \quad (3)$$

ここで T は温度、 q は電荷、 c は濃度、 k はボルツマン定数である。また、 σT と D はそれぞれ以下の式であらわされる。

$$\sigma T = A \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (4)$$

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (5)$$

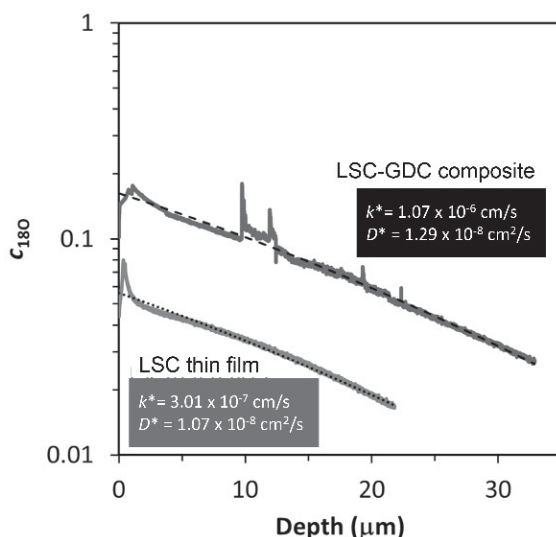


図5 薄膜電極/GDC中間層/YSZ電解質における ^{18}O 拡散プロファイル

Fig. 5 ^{18}O diffusion profiles for LSC-GDC composite electrode / GDC interlayer / 13YSZ single crystal electrolyte system and LSC electrode / GDC interlayer / 13YSZ single crystal electrolyte system. Dashed and dotted lines are fitted curves for the ^{18}O diffusion profiles in the 13YSZ single crystal electrolyte using equation (2).

表2 YSZ単結晶電解質中の ^{18}O 拡散プロファイルから求められた見かけの同位体表面交換反応係数、 k_{app}^* 、および同位体酸素拡散係数、 D^* 。 D^* の値から推算した実際の同位体交換処理温度、 T_{est} 、および T_{est} (= 883 K) における見かけの同位体表面交換反応係数、 k_{app}^* at 883K、 k_{app}^* at 883K、も合わせて示した。

a) LSC薄膜電極での同位体交換処理温度を873 Kとした。

Table 2 Apparent oxygen isotope surface exchange coefficient, k_{app}^* , and oxygen isotope diffusion coefficient, D^* , calculated from the ^{18}O diffusion profiles in the 13YSZ single crystal electrolyte. Estimated actual temperature for oxygen isotope exchange treatment, T_{est} , and calculated k_{app}^* at 883K, k_{app}^* at 883K, are also listed.

a) The temperature for oxygen isotope exchange treatment of LSC thin electrode was fixed at 873 K.

	$k_{app}^* / \text{cm s}^{-1}$	$D^* / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Actual Temp., T_{est} / K	$k_{app}^* \text{ at } 883 \text{ K} / \text{cm s}^{-1}$
LSC-GDC composite	1.07×10^{-6}	1.29×10^{-8}	883	1.07×10^{-6}
LSC	0.30×10^{-6}	1.07×10^{-8}	873 ^{a)}	0.34×10^{-6}

これらの関係から、電気伝導度測定から求められる活性化エネルギーと拡散係数の温度依存性で求められる活性化エネルギーは等しいことがわかる。報告されている YSZ の電気伝導度における活性化エネルギーの組成依存性から⁹⁾、13YSZ での活性化エネルギーを 120 kJ/mol とし、 k^* が 873K での報告値と良い一致を示した LSC 薄膜電極での同位体拡散処理温度が 873 K であったとして、LSC-GDC コンポジット電極での同位体交換処理温度を推算した。その結果 LSC-GDC コンポジット薄膜における同位体交換処理温度は 883K と推算された。LSC における表面交換反応係数 k^* の温度依存性は Berenov らにより報告されており⁸⁾、その活性化エネルギーは 0.76 eV である。本研究で得られた 873K での k_{app}^* と報告されている活性化エネルギーから、LSC 薄膜電極の 883K における k_{app}^* を推算すると、 $0.34 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ となった。このようにして得られた 883 K での k_{app}^* を比較すると、LSC-GDC コンポジット薄膜電極における同位体表面交換反応係数は、LSC 単体の薄膜電極のものに比べ約 3.2 倍高いことが示された。

LSC と GDC では酸素拡散係数はほぼ同等、または LSC の方が若干高いと報告されており¹⁰⁾、LSC-GDC コンポジット薄膜電極中と LSC 単体薄膜電極中の酸素拡散係数はほぼ同じとみなすことができる。したがって、本研究で LSC-GDC コンポジット薄膜電極においてより高い表面交換反応係数が得られたのは、コンポジット電極において① GDC 表面が存在する、または GDC/LSC 界面が表面に露出している、②コンポジット化により電極薄膜における結晶の粒成長が抑えられた、ことで酸素の解離や酸化物中への取り込み反応が促進されたといえる。コンポジット電極での表面反応促進効果の正確な把握には、GDC/LSC 界面の特性を正確に把握することが重要となる。

4. まとめ

PLD でナノコンポジット薄膜電極を作製した。ターゲットとなる材料の組成のまま、数十 nm 程度の粒子径を持つ均質なナノコンポジット電極を作製することができた。13YSZ 単結晶電解質上に 350nm 程度の GDC 中間層、厚さ 700nm 程度の電極層を配置した試料において、同位体交換処理及び SIMS による拡散プロファイルから同位体表面交換反応係数を比較した。883K における同位体交換反応係数は、LSC-GDC コンポジット薄膜で $1.07 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ 、LSC 単体薄膜では $0.34 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ であった。コンポジット化により表面交換反応係数は約 3.2 倍となり、コンポジット化が表面反応活性にポジティブな効果を与え

ることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 吉川将洋、山本融、浅野浩一、安本憲司、麦倉良啓：SOFC 性能劣化解析 (1)、第 21 回燃料電池シンポジウム講演予稿集、103-106 (2014)
- 2) T. Kawada and J. Mizusaki, in Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, *Technology and Applications* Volume 4, Ed. W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A. Lamm, John Wiley & Sons, Ltd., 987 (2003)
- 3) J. Yoon, S. Cho, J.-H. Kim, JH Lee, Z. Bi, A. Serquis, X. Zhang, A. Manthiram, H. Wang : Vertically aligned nanocomposite thin films as a Cathode/Electrolyte interface layer for thin-film solid oxide fuel cells, *Adv. Func. Mater.* **19**, 3868-3873 (2009)
- 4) Q. Su, D. Yoon, Z. Sisman, F. Khatkhatay, Q. Jia, A. Manthiram, H. Wang : Vertically aligned nanocomposite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ thin films as electrode/electrolyte interfacial layer for solid oxide reversible fuel cells, *J. Power Sources* **242**, 3764-3765 (2013)
- 5) K. D.-Bagarinao, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita H. Yokokawa : Evidence for enhanced oxygen surface exchange reaction in nanostructured Gd_2O_3 -doped CeO_2 films, *Nanotechnology* **26**, 215401 (9 pp), (2015)
- 6) M. Izuki, M. E. Brito, K. Yamaji, H. Kishimoto, D.-H. Cho, T. Shimonosono, T. Horita, H. Yokokawa : Interfacial stability and cation diffusion across the LSCF/GDC interface, *J. Power Sources* **196**, 7232-7236 (2011)
- 7) J. Crank : The Mathematics of Diffusion (Oxford: Oxford University Press)
- 8) A. V. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte : Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* **181**, 819-826 (2010)
- 9) S. P. S. Badwal : Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity, *Solid State Ionics* **52**, 23-32, (1992)
- 10) A. Egger, E. Bucher, M. Yang, W. Sitte : Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* **225**, 55-60, (2012)