

1998-08-28

AC Impedance Study of the La 0.8 Sr 0.2 MnO 3/YSZ Electrode

Shizhong Wang

Yi Zhang Yahong Jiang

Jingwang Yan

Wenzhao Li

Recommended Citation

Shizhong Wang, Yi Zhang Yahong Jiang, Jingwang Yan, Wenzhao Li. AC Impedance Study of the La 0.8 Sr 0.2 MnO 3/YSZ Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(3): Article 4.

DOI: 10.61558/2993-074X.2698

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss3/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/YSZ 高温电极交流阻抗研究

王世忠 江义* 张雅虹 阎景旺 李文钊

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要 用交流阻抗方法研究了 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM) 电极上进行的氧电化学还原反应. 实验表明反应速度控制步骤 (rds) 随反应温度、氧分压及过电位发生显著变化. 近平衡下反应的 rds 为氧的解离吸附过程. 强阳极极化下, 电解质表面产生大量电子空穴; 强阴极极化下, LSM 电极表面形成大量氧空位, 二者的结果均使界面电导增加, 电化学反应区扩展. 低温强极化及高温强阳极极化下反应的 rds 为氧的电荷转移过程, 高温强阴极极化下为氧的表面扩散过程.

关键词 锶掺杂的锰酸镧, 氧电化学还原, 交流阻抗

Sr 掺杂的锰酸镧 (La_{1-x}Sr_xMnO₃) 具有优良的电催化活性及高的电子导电性, 并且与目前常用的固体氧化物电解质-钇稳定化的氧化锆 (YSZ) 膨胀系数相近, 有良好的热相容性及化学相容性, 是广泛使用的固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阴极材料. 国内外已有多篇文献对 LSM 电极的研究给予了报道^[1-7], 并对如何提高 LSM 电极的活性进行了探讨. 在 LSM 中掺杂高氧离子电导材料 (YSZ) 是一种提高活性的常用方法, 但文献中对掺杂 YSZ 的 LSM 电极报道很少.

目前用于 LSM 电极研究的方法很多, 交流阻抗是其中常用的方法^[2,3,5,7], 通过分析阻抗谱出现的频率和谱图形状随电极制备及反应条件的变化可以得到电极过程的重要信息. LSM 电极上进行的氧电化学反应非常复杂, 其电极过程随电极成份、制备方法、焙烧温度的不同而不同, 且在一个电极上可能出现多种控制步骤同时起作用. Siebert^[2]应用交流阻抗法发现氧在 LSM 电极上的反应存在两个过程, 并且阴极极化将使电极产生新的过程, stergarde^[3]用该方法发现氧在 LSM 电极上存在三个反应过程. 交流阻抗方法的特殊性决定了在一次频率扫描中, 不同的电极过程可以在不同的频率范围出现, 因此可以利用该方法对不同的电极过程分别研究, 从而成为 LSM 电极研究的有效工具.

1 实验

1.1 电极材料

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 工作电极材料通过高温固相反应合成, 起始原料为 La₂O₃, MnCO₃, SrCO₃, 上述化合物按比例称重, 加酒精研磨, 自然干燥后, 于马福炉中 400 °C 焙烧 2 h, 再于

本文 1997-07-20 收到, 1997-10-07 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

1 200 焙烧 18.5 h. XRD 分析表明,该物质为典型的 LaMnO_{3.15} 钙钛矿结构. 原子吸收光谱的结果表明 LSM 中各金属组份的原子比为 La Sr Mn = 0.82 0.22 1, 基本符合起始原料原子比.

1.2 电化学测定体系

固体氧化物电池装置采用三电极体系, 固体电解质为掺杂 8 mol % Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ (YSZ) 薄板(厚度为 0.15 mm, 德国西门子子公司).

LSM 工作电极的制备: 将 LSM 工作电极材料(掺杂 20 wt %, 8 mol % Y₂O₃ 稳定的 YSZ 粉末)加适量的粘结剂及溶剂形成浆状物, 采用 Screen Printing 方法印刷于 YSZ 薄片的一面, 烘干后于 1 300 焙烧 2.5 h, 制备的工作电极面积为 0.24 cm², 厚度为 30 ~ 40 μm.

辅助及参比电极均为 Pt 电极, 采用涂刷方法将铂黑涂于 YSZ 薄片的另一侧^[12]. 制得的辅助及参比电极面积分别为 0.64、0.08 cm², 电极厚度为 5 ~ 10 μm. 电极上面铺有铂电流收集网. 电极与铂网间通过弹性加压保持良好接触, 电池体系置于石英反应器中, 反应气氛的氧分压通过 He 及 O₂ 的流速调节, 用氧化锆传感器检测. 混合气流速为 100 ml · min⁻¹.

1.3 电化学测试仪器

电化学测试中恒电位仪为普林斯顿 EG&G 173 型, 配有 376 电流转换界面. 函数发生器为 GFG8019G 型(台湾), 交流信号由 EG&G 5204 锁相放大器检测. 实验频率范围为 2 Hz ~ 100 kHz, 交流信号的幅度为 7.4 mV. 各电化学仪器均连接到 PC-486 个人计算机的采样接口.

2 实验结果

交流阻抗以恒电位方式进行, 通过测定不同频率下的响应电流得到阻抗图. 阻抗图通常可以利用一些电子元件组成的等效电路进行模拟, 不同元件对应于不同的电极过程, 从而对电化学体系进行分析. 常用元件为电感(L)、电容(C)、电阻(R)及常相位扩散元件 CPE(Q), 其中 Q 由 Y₀ 及 n 两个参数组成, CPE 的导纳表示式为

$$Y^*(\omega) = Y_0(j\omega)^{-n} = Y_0^{-n} \cos(n/2) + j Y_0^{-n} \sin(n/2) \quad (1)$$

$n = 0$ 代表纯电阻; $n = 1$ 代表纯电容; $n = 0.5$ 代表 Warburg 阻抗; $n = -1$ 表示电感.

2.1 开路电位下的交流阻抗

开路交流阻抗实验考察了反应温度及氧分压对交流阻抗谱的影响. 图 1 为空气中不同温度下的阻抗谱, 谱图中高频半圆与横轴交点(图 1 的 R)为固体电解质及导线的电阻, 阻抗半圆及低频部分对应于电极过程, 高频区由于仪器影响出现电感影响(图中 Y 轴小于零的点). Equivert^[9]软件的模拟结果表明, 阻抗谱由两个半圆组成(图 1 中的 arc₁ 及 arc₂), 分别对应于不同的电极过程(将在后面讨论), 高温低频阻抗半圆实部值与线性极化的极化电阻一致, 而低温阻抗半圆的低频实部值小于极化电阻, 表明高温阻抗谱比较完全, 低温的频率范围没有覆盖整个阻抗谱, 必须用线性极化实验加以补充^[2].

图 2 为 873 K 不同氧分压下的交流阻抗谱. 该谱图可以用图中所示的等效电路模拟, 可将整个谱图分解为高频阻抗半圆及低频部分. 高频阻抗半圆 CPE 元件的电容为 50 μF 左右, 随氧分压的增加稍有增加(47 μF ~ 60 μF), 该电容对应于双电层电容^[2], $n < 1$ 表明含有显著的电阻成份, 高频半圆电阻 R₁ 随氧分压增加稍有减小(215 ~ 190 Ω), 与氧分压趋近于零级.

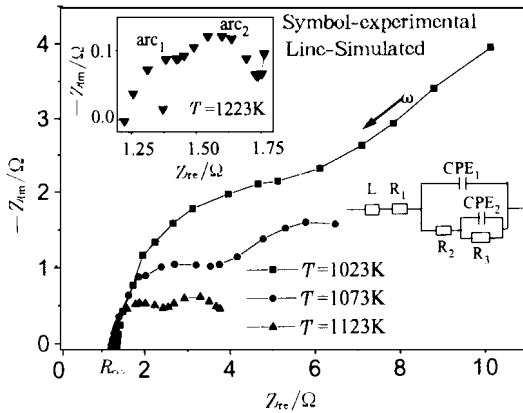


图 1 空气中不同温度下 LSM 的交流阻抗
Fig. 1 AC impedance spectra of LSM electrode at various temperatures in air

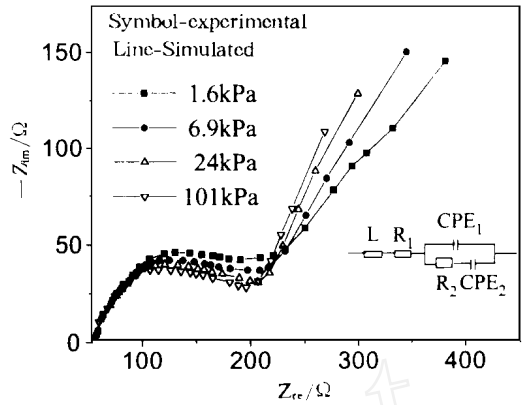


图 2 873 K 下氧分压对 LSM 交流阻抗的影响
Fig. 2 Effect of oxygen partial pressure on AC impedance spectrum of LSM electrode at 873 K

氧分压对低频部分影响很大,随着氧分压增加 CPE 元件的 n 值由 0.48 增至 0.66,即电容性得到明显的增加.由于实验得到的低频阻抗谱不完全,无法获得低频过程的信息,假设低温下反应由两个过程组成,则由线性极化的极化电阻值减去高频半圆的电阻值,近似得到第二个阻抗半圆的阻抗值,该结果表明:低频电阻正比于 $P_{O_2}^{-1/2}$.

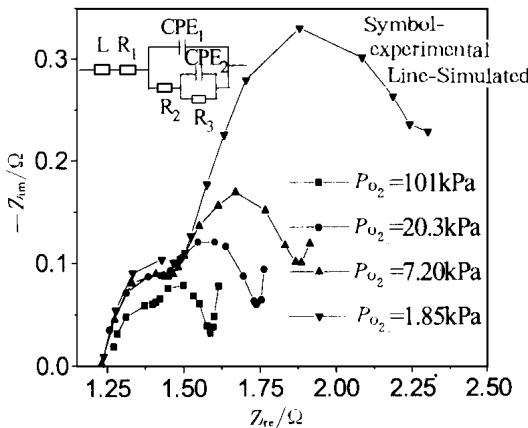


图 3 1223 K 下氧分压对 LSM 交流阻抗的影响
Fig. 3 Effect of oxygen partial pressure on AC impedance spectrum of LSM electrode at 1223 K

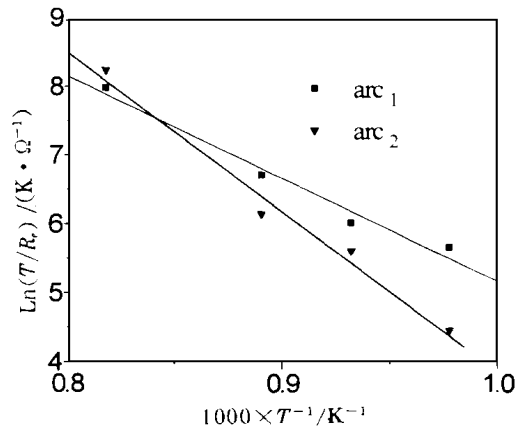


图 4 阻抗半圆 1,2 的 $\ln(T/Re)$ 对温度倒数图
Fig. 4 T/Re of both arc₁ and arc₂ as a function of the reciprocal temperature

开路 1223 K 不同氧分压的交流阻抗谱明显由两个半圆组成(图 3),可用图 3 中所示的等效电路模拟(表 1).高频半圆电容 ($Y_o - 1$) 为 100 μF 左右,略大于普通双电层电容,随着氧分压的增加稍有增加,高频电阻 ($R - 2$) 与氧分压近似无关.低频电阻 ($R - 3$) 受分压影响较大,

随氧分压的增加而减小,电阻正比于 $P_{O_2}^{-1/2}$. 低频电容随氧分压的增加而减小,近似正比于 $P_{O_2}^{-1/4}$.

表 1 开路电位 1 223 K 不同氧分压下 LSM 电极交流阻抗谱的模拟参数

Tab. 1 Parameters obtained by fitting AC curves of LSM electrode at $\eta = 0$ under various P_{O_2}

P_{O_2}/kPa	$L/10^{-6} \cdot \text{H}$	$(R-1)/$	$(Y_0-1)/10^{-4} \text{sec}^{n-1}$	$n-1$	$(R-2)/$	$(Y_0-2)/10^{-2} \text{sec}^{n-1}$	$n-2$	$(R-3)/$
101	8.1	0.94	4.6	0.8	0.50	1.7	0.9	0.15
20.3	7.4	1.0	3.6	0.9	0.42	3.3	0.8	0.32
7.2	6.7	1.1	2.2	1.0	0.37	3.3	0.8	0.48
1.9	6.2	1.1	2.2	1.0	0.38	3.9	0.8	0.95

从不同温度阻抗谱解析出的高频电阻对温度作图,可以得到高频电阻的表观活化能为 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图 4), 由于该过程与氧分压无关, 因此可能对应于氧离子从三相界面向 YSZ 的转移过程^[3]. 用线性极化电阻减去交流阻抗高频电阻得到的低频半圆电阻对温度作图可以得到低频过程的活化能(图 4), 该活化能为 $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2 强阳极极化交流阻抗

低温(873 K)阳极极化下的阻抗半圆随极化过电位的增加显著变小, 低频扩散部分逐渐消失(图 5), 随着极化电位的增加其等效电路由图 1 所示复杂电路变为图 6 的简单 RC 等效电路(表 2), 阳极极化下的界面电容远大于普通双电层电容($1 \times 10^3 \mu\text{F}$), 这种大的假双层电容类似于金属电极行为^[10]. 文献中发现强阳极极化下交流阻抗的低频部分出现显著的电感现象^[2,10], 本实验可能由于频率范围较窄而未有观察到这一现象. 但在同样频率范围内 1 200 焙烧的电极发现其于阳极极化下有显著的低频电感现象. 高温阳极极化交流阻抗谱与低温相近, 在较低阳极过电位下阻抗谱已转变为简单半圆. 氧分压对阻抗谱无明显影响.

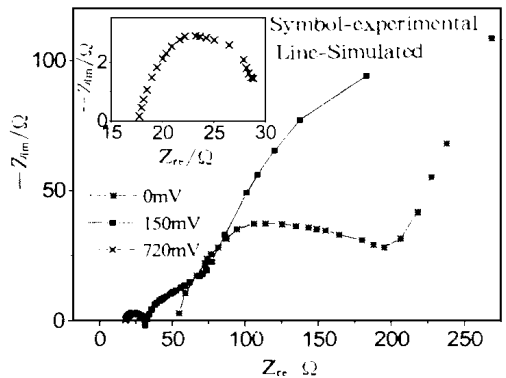


图 5 873 K 纯氧中阳极极化下 LSM 的交流阻抗谱

Fig. 5 AC impedance spectra of LSM electrode under various anodic overpotentials at 873 K in oxygen

表 2 873 K 纯氧中阳极极化下 LSM 电极交流阻抗谱的模拟参数

Tab. 2 Parameters of AC curves of LSM electrode under various anodic overpotentials in oxygen at 873 K

E/mV	L/H	$(R-1)/$	$(Y_0-1)/\text{sec}^{n-1}$	$n-1$	$(R-2)/$	$(Y_0-2)/\text{sec}^{n-1}$	$n-2$	$(R-3)/$
720	6.5×10^{-5}	16.0	2.7×10^{-3}	0.51	14.5			
122	1.0×10^{-4}	19.0	5.1×10^{-4}	0.41	71.6	4.8×10^{-4}	0.8	344

2.3 强阴极极化交流阻抗

低温(873 K)阴极极化对阻抗谱的影响与阳极极化相似,随着过电位增加阻抗谱由复杂的多元半圆(图 1)变为简单半圆(图 6),而且阻抗半圆显著变小,并在低频部分出现明显电感现象.该现象是由氧空位在三相界面及 LSM 表面扩展引起氧的多种吸附态造成的^[5].阴极极化下的阻抗半圆随氧分压的增加显著减小(图 6),正比于 $P_{O_2}^{-1/2}$,与静态阴极极化中电流与氧分压的关系相同^[11];界面电容为 20 μF 左右,为典型的双层电容(表 3),表明该阻抗半圆对应于电化学反应步骤.

高温阴极极化下的阻抗谱随极化电位的增大移向低频并出现显著的低频半圆(图 7),该低频半圆可能对应于大电流下氧在 LSM 表面的传质过程^[7].该阻抗谱非常复杂,无法用通常的等效电路对整个谱图进行模拟,对其高频部分模拟发现相应的高频电容为 10 mF 左右,可能对应于表面过程.高温反应的欧姆降随极化电位及氧分压的增加而显著变小.

表 3 873 K 不同氧分压下 - 450 mV 阴极极化的 LSM 电极阻抗谱模拟参数

Tab.3 Parameters of AC impedance curves of LSM obtained under various P_{O_2} at - 450 mV and 873 K

P_{O_2}/Pa	$(L-1)/\text{H}$	$(R-1)/$	$(Y_0-1)/\text{sec}^{n-1}$	$n-1$	$(R-2)/$
1.0×10^5	9.8×10^{-5}	22	1.2×10^{-5}	0.7	37
2.1×10^4	1.2×10^{-4}	26	1.4×10^{-5}	0.7	67
6.2×10^3	1.3×10^{-4}	25	2.1×10^{-5}	0.6	117

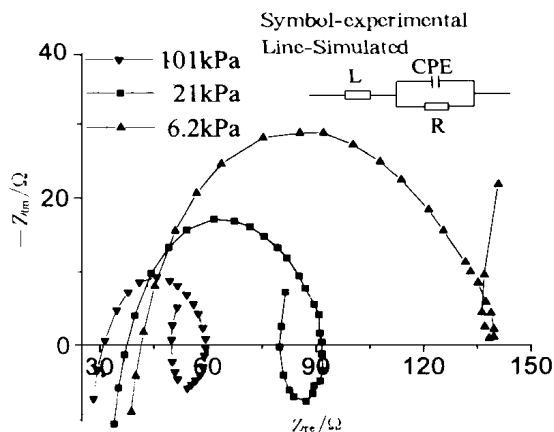


图 6 - 450 mV 极化下氧分压对 LSM 交流阻抗的影响

Fig. 6 Effect of oxygen pressure on AC impedance spectrum of LSM electrode polarized at - 450 mV and 873 K

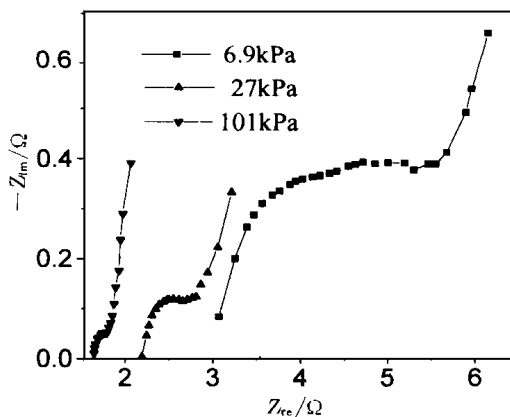


图 7 - 96 mV 极化下氧分压对 LSM 阻抗的影响

Fig. 7 Effect of oxygen pressure on AC impedance spectrum of LSM electrode polarized at - 96 mV and 1 223 K

3 讨 论

1) 近平衡态反应

LSM 电极表面进行的氧电化学还原反应非常复杂,可能的电极过程为:氧在催化剂表面及三相界附近的吸附与解离吸附;氧在电极表面的扩散,氧的电荷转移过程,氧离子从三相界传输至 YSZ 固体电解质中^[12].

开路下的交流阻抗谱存在明显的两个阻抗半圆,其中高频半圆具有较小的活化能 ($120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),该阻抗半圆的大小与氧分压没有明显关系,表明该过程可能与气相氧不发生直接的关系,而且该环出现在高频区,电容很小,接近于双电层电容,表明该过程发生在三相界附近,因此与高频阻抗半圆对应的可能为氧离子从三相界面向 YSZ 的转移过程^[3]. 阻抗谱低频半圆的活化能较大 ($190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),阻抗半圆的大小正比于 $P_{\text{O}_2}^{-1/2}$,可能对应于氧的解离吸附^[2,7].

2) 强阳极极化

LSM 电极强阳极极化下的交流阻抗与 Pt 电极非常相似^[5],因此阳极极化下的交流阻抗特性与固体电解质有密切的关系. 强阳极极化下,三相界由于氧的大量析出致使三相界表面氧活度增加,使吸附氧与三相界面附近 YSZ 表面氧空位复合生成电子空穴的反应加快.



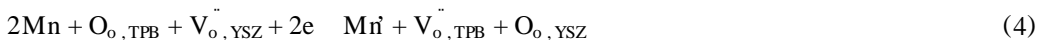
s 为三相界面吸附空位, O_0 代表 YSZ 中的晶格氧, $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ 为 YSZ 中氧空位, $\text{O}_{\text{ads},s}$ 为吸附在三相界面的氧原子. 表面电子空穴的形成使电解质表面电子电导增加,电化学反应区向三相界周围电解质表面扩展,促进了氧的电化学析出反应. 因此,随着过电位的增加,阳极电流明显增加,极化电阻显著减小(图 5). 电解质表面电导的增加同时造成欧姆降的减小^[5]. 强阳极极化后生成的电子空穴形成固体电解质表面空间电荷造成界面电容远大于普通的双电层电容(表 2),并且过电位的增加使电容显著增加,这相当于表面离子的注入^[2,10]. 实验中观察到的强阳极极化下的阻抗半圆可能对应于电荷转移反应.

3) 强阴极极化

低温弱阴极极化下的氧电化学还原反应主要在三相界进行^[11~13].



$\text{V}_{\text{o},\text{TPB}}^{\bullet\bullet}$ 为 TPB 处的氧空位, $\text{O}_{\text{o},\text{TPB}}$ 为三相界面处 YSZ 电解质中的氧离子. 高温阴极极化使 TPB 产生大量具有氧还原活性的氧空位^[5,13],



$\text{V}_{\text{o},\text{YSZ}}^{\bullet\bullet}$ 为 YSZ 电解质中的氧空位, Mn^{II} , Mn 分别为二价及三价锰离子, $\text{O}_{\text{o},\text{YSZ}}$ 为 YSZ 电解质中的氧离子. 随着阴极极化的进行,氧空位从三相界面向 LSM 电极表面扩展^[4~6],



$\text{V}_{\text{o},\text{LSM}}^{\bullet\bullet}$ 为 LSM 电极中的氧空位, $\text{O}_{\text{o},\text{LSM}}$ 为 LSM 电极中的氧离子. 反应活性表面的扩展使氧还原反应可以同时在三相界及氧空位覆盖的电极表面进行. 阴极极化下电极表面氧空位的增加及反应区的扩展,使阴极电流随过电位及氧分压的增加显著增大,极化电阻显著减小. 界面氧

空位的增加同时造成欧姆降的减小,这些现象在高温时更加明显(图 6,图 7)。高温反应主要在电极表面进行,致使阻抗谱主要出现在中低频范围。

低温强阴极极化下阻抗谱的电容为典型的双层电容,而且欧姆降随阴极过电位及氧分压的变化不很明显,极化电阻正比于 $P_{O_2}^{-1/2}$,该阻抗半圆对应于三相界面的电荷转移反应。

4 结 论

1) LSM 电极上氧电化学反应的速度控制步骤随反应温度、氧分压、极化过电位的不同而发生转移。近平衡反应的 AC 阻抗谱出现两个阻抗半圆分别对应于两个不同的电极过程,其中高频过程的阻抗半圆与氧分压无关,具有较小的表观活化能($120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),对应于氧离子从三相界向电解质转移的过程,低频过程的阻抗半圆近似依赖于氧分压的 $1/2$ 次幂,具有较高的表观活化能($190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),对应于氧的解离吸附过程。低温强阴极极化下的速度控制步骤为氧在 LSM 表面的电荷转移反应,对应于交流阻抗谱中的单环;高温强阴极极化受氧的扩散等表面过程控制。阻抗谱出现复杂的低频环,强阳极极化下,反应为电荷转移控制,为简单的阻抗半圆。

2) 阴极极化下反应区由于氧空位在 LSM 电极三相界处的形成和表面迁移得到扩展,阳极极化下反应区由于电子空穴在 YSZ 电解质表面的生成得到扩展,结果使极化下,氧的氧化和还原电流迅速增大。

AC Impedance Study of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ Electrode

Wang Shizhong Jiang Yi* Zhang Yahong Yan Jingwang Li Wenzhao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Electrochemical reaction of oxygen on the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ electrode has been investigated in detail with AC impedance. The results demonstrated that the rate determining step (rds) of the reaction varies with the temperature, oxygen partial pressure and overpotential applied. At open circuit potential, the rds is the dissociative adsorption of oxygen on the LSM surface. A large number of electron holes are generated at high anodic overpotentials, while oxygen vacancies are formed at high cathodic overpotentials. The formation of the electron holes results in the electronic conduction of the YSZ electrolyte and the extension of the electrochemical active area. While the formation of oxygen vacancies leads to the ionic conduction in the LSM electrode and the extension of the electrochemical active area over the LSM electrode surface. The extension of active area and the increase of the conductivity induce some special phenomena reflected in AC impedance spectra, such as the decrease of both the electrode resistance and the ohmic drop, the increase of the double layer capacitance, and the appearance of the low frequency

inductive arc at low temperature. The rds of the reaction at low temperature and high overpotentials is the charge transfer step, while at high temperature the rds of the reaction at high anodic and cathodic overpotential are the charge transfer step and the diffusion of oxygen over LSM surface respectively.

Key words Strontium doped lanthanum manganite, Electrochemical reduction of oxygen, AC impedance

References

- 1 Hammouche A, Siebert E, Hammou et al. Electrocatalytic properties and nonstoichiometry of the high temperature air electrode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. J. Electrochem Soc., 1991, 138: 1 212
- 2 Siebert E, Hammouche A, Kleitz M. Impedance spectroscopy analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - Yttria Stabilized zirconia electrode kinetics. Electrochimica Acta, 1995, 40: 1 741
- 3 STERGARD M J L, Mogensen M. AC impedance study of the oxygen reduction mechanism on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ in solid oxide fuel cells. Electrochimica Acta, 1993, 38: 2 015
- 4 Lee H Y, Cho W S, Oh S M et al. Active reaction sites for oxygen reduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ / YSZ electrodes. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 2 659
- 5 Gharbage B, Pagnier T, Hammou A. Oxygen reduction at $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin film/ yttria-stabilized zirconia interface studied by impedance spectroscopy. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 2 118
- 6 Takeda Y, Kanno R, Noda M et al. Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia. J. Electrochem. Soc., 1987, 134: 2 656
- 7 Herle J V, McEvoy A, Thampi K R. A study on the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ oxygen cathode. Electrochimica Acta, 1996, 41(9): 1 447
- 8 江义,李文钊,曹立新,闫景旺. Pt/ YSZ 固体电解质界面的电化学动力学研究. 电化学, 1996, 2(1): 32
- 9 Boukamp B A. 等效电路分析 EQUIVCRT. PASA 软件使用手册. 普林斯顿应用研究公司, 1990 年 8 月
- 10 Schouler E J L, Kleitz M. Electrocatalysis and inductive effects at the gas, Pt/ stabilized zirconia interface. J. Electrochem. Soc., 1987, 134: 1 045
- 11 王世忠,江义,张雅虹等. 锰酸镧钙钛矿氧化物的电化学性质研究. 材料研究学报(接收).
- 12 王世忠,江义,李文钊,闫景旺. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ / YSZ 电极氧电化学还原反应动力学. 物理化学学报, 1997, 13(8):
- 13 Wang S Z, Jiang Y, Li W Z et al. The spillover of oxygen vacancy over Strontium doped Lanthanum Manganite (LSM) cathode catalyst. Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, 112: 401