Efecto sobre la reacción de oxígeno de la forma y la microestructura del contacto electrodo-electrolito de electrodos a difusión interna en Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC).

R. JIMÉNEZ, F. OTÁLORA¹ Y M. KLEITZ²

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) . Cantoblanco 28049 Madrid.

¹Laboratorio de Estudios cristalográficos IACT (CSIC - Univ. Granada). Campus Fuentenueva s/n 18002 Granada.

²Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des matériaux et des Interfaces (INPG, CNRS), ENSEEG, BP 75, 38402, St. Martin D'Heres, France.

En este trabajo, se estudia la influencia de la forma del electrodo elemental y la microestructura del contacto electrodo-electrolito, del electrodo de gas a difusión interna en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Se determina la influencia de la microestructura del contacto electrodo electrolito sobre la resistencia efectiva del electrolito, la influencia de la forma del contacto de un grano elemental de un electrodo poroso suponiendo que sea aproximadamente una semiesfera sobre la reacción del electrodo y finalmente la influencia de la microestructura del contacto electrodo - electrolito en la respuesta a un control difusivo puro del electrodo. De los resultados obtenidos se pueden extraer conclusiones sobre la influencia de la microestructura del contacto y forma del electrodo en la reacción de oxígeno en este tipo de electrodos de gas.

Palabras clave: Celdas de combustible, Óxido Sólido, electrodos de gas, microestructura.

Internal diffusion electrode-electrolyte contact shape and microstructure effect on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) oxygen reaction.

In this work we have studied the elemental electrode shape and electrode - electrolyte contact microstructure influence of Internal diffusion (ID) gas electrode in solid oxide fuel cells (SOFC). First the influence over the electrolyte effective resistance is studied. Then the influence of the shape of the elemental contact grain of ID electrode is also studied. Finally the influence of the electrode - electrolyte contact microstructure in the electrode response for a pure diffuse control is modelled. From the obtained results, conclusions on the contact microstructure and electrode shape influence over the oxygen reaction of this kind of gas electrodes are commented.

Keywords: Fuel cell, solid Oxide, Gas electrode, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

En la bibliografía asociada con el estudio de celdas de combustible de óxido sólido (en inglés S.O.F.C.), se clasifican los electrodos de gas en dos tipos fundamentales: Los electrodos de frontera entre las tres fases (TPB) y aquellos en los cuales la reacción electroquímica está limitada por la difusión del oxígeno dentro del material de electrodo, o más comúnmente electrodos a difusión interna (ID) (1). La división entre estos dos tipos de electrodos es sutil y es aceptado en la literatura que la reacción de electrodo debe expandirse sobre la superficie del electrolito (2), pudiendo ser el electrodo TPB un caso límite de lenta difusión de oxígeno en el material. Es posible distinguir dos posibles expansiones de la zona de reacción del electrodo, una desde la TPB hacia la superficie libre del electrolito Oe (Outer expansion), y otra hacia la superficie de contacto electrodo electrolito Ie (Inner expansion) (2), ver figura 1. La expansión Ie puede verificarse en electrodos a difusión interna, mientras que la expansión Oe debe estar más relacionada con la posibilidad de la superficie del electrolito de verificar la reacción electroquímica. En electrodos ID, la forma y el tamaño del contacto elemental electrodo - electrolito debe influir en la expansión interna de la reacción de electrodo, mientras que la Oe debe ser independiente.

Figura 1: Diagrama de un grano contacto elemental electrodo - electrolito, mostrando las expansiones de la zona de reacción del electrodo Oe y Ie y los posibles mecanismos de reacción relacionados.

Para conocer la influencia de estos dos parámetros microestructurales sobre la reacción de electrodo de gas, ha sido necesario fijar una tipo de electrodo que reproduzca el contacto elemental electrodo - electrolito, siendo la forma de gota metálica solidificada "in-situ" sobre la superficie del electrolito la que mejor reproduce el contacto elemental (2). A partir de este electrodo bien definido se demostró experimentalmente que en electrodos ID (Ag / YSZ), la superficie de reacción cambiaba con la frecuencia pasando la resistencia de electrodo de una relación $\propto r^2$ a alta frecuencia, a $\propto r^{-1.35}$ (siendo r el radio de la gota) en condiciones de corriente continua (3). Con el objeto de dilucidar el mecanismo responsable de la extensión de la zona de reacción en electrodos ID, se ha simulado la respuesta en corriente continua de electrodos cilíndricos suponiendo un control de la reacción de la difusión interna y añadiendo un límite en el valor máximo del flujo de aporte de materia al electrodo en las proximidades de la TPB. Los resultados demuestran una variación de la resistencia del electrodo $\propto r^{-1.30}$ para electrodos de radio mayor que $1 \mu\text{m}$ (4). Por otro lado, la influencia de los parámetros microestructurales sobre el comportamiento transitorio de la reacción de electrodo es fundamental con el objeto de comprender la respuesta en corriente alterna y estudiar la influencia sobre los diagramas de impedancia a corriente cero.

Los electrodos empleados como cátodo en celdas de combustible, como puede ser el $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (5), la familia $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ (6), o metales Pt sobre ZrO_2 (7) depositados por diferentes métodos y sometidos a diferentes tratamientos térmicos, presentan microestructuras diferentes (tamaño de partícula, porosidad, forma, tamaño y distribución del contacto elemental y área efectiva de contacto con el electrolito) lo que influye en la respuesta del electrodo en c.c. y también en la forma de los diagramas de impedancia dificultando su interpretación. En la literatura pueden encontrarse modelos de electrodos porosos que tienen en cuenta algunos parámetros de la microestructura (8).

El ánimo de este trabajo es modelar y simular la influencia de la forma del electrodo elemental, entendido como el grano del electrodo masivo que está en íntimo contacto con el electrolito, y del tamaño y distribución en la superficie, del contacto electrodo - electrolito sobre la respuesta de electrodos ID, en unos casos concretos:

Influencia del tamaño y distribución del contacto elemental electrodo - electrolito en la resistencia efectiva del electrolito.

Influencia de la forma del electrodo elemental ID en el comportamiento transitorio de la reacción de electrodo limitada por difusión.

Influencia del tamaño y distribución del contacto elemental entre el electrodo ID y el electrolito sobre la respuesta del electrodo en c.a.

De los resultados obtenidos de los modelos presentados se obtienen conclusiones sobre la forma de electrodo y tamaño y distribución de los contactos elementales (microestructura del contacto electrodo - electrolito) más favorables.

Los cálculos realizados para la resolución de los diferentes modelos empleados a lo largo de este trabajo, han sido concebidos e implementados por los autores. La resolución de la ecuación de difusión en electrodos de gota de diferente forma, ha sido realizada Silicon Graphics Power Challenger con 9 procesadores en paralelo. El resto de los cálculos de simulación presentados en este trabajo, ha sido realizado empleando un ordenador personal.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Influencia del tamaño y distribución del contacto elemental electrodo - electrolito en la resistencia efectiva del electrolito.

En la aplicación de electrodos sobre la superficie del electrolito, no toda la superficie del electrolito queda cubierta, formándose una distribución de contactos discretos como ha sido puesto de manifiesto en la intercara Au / YSZ (9). Esta distribución de los contactos produce una constricción en las líneas de corriente a través del electrolito produciendo un aumento de la resistencia. En el caso de una distribución cuadrada de contactos elementales, la relación entre la resistencia efectiva R_{eff} y la real R_{true} del electrolito viene dada por (9,10):

$$\frac{R_{\text{eff}}}{R_{\text{true}}} = 1 - \frac{4d}{\pi^2 r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+m} \sin(n\pi)(1-r) \tan\left(\frac{\pi n}{d}\right)}{n^2} + \frac{4d}{\pi^2 r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+m} \sin(n\pi)(1-r) \sin(m\pi)(1-r) \tan\left(\frac{\pi \sqrt{n^2 + m^2}}{d}\right)}{nm \sqrt{n^2 + m^2}} \quad [1]$$

Figura 2: Variación de la concentración en el interior del electrodo elemental de gota a $t_{\text{simulación}} = 10^5$ para las tres formas estudiadas: a) Gota semiesférica, b) Gota que moja, c) Gota que no moja.

Figura 3: a) Variación del flujo de especie electroactiva hacia el electrolito en función del tiempo de simulación. b) Variación del flujo de materia en función de la distancia al centro de la gota a diferentes tiempos de simulación.

Donde $r = \frac{\Delta}{d}$

siendo Δ la dimensión del contacto elemental, d la distancia entre contactos elementales y l el espesor del electrolito. El resultado obtenido es un incremento en la resistencia efectiva al disminuir el espesor del electrolito, siendo mayor este efecto cuando la relación l/d es menor, es decir, para una misma fracción de área de contacto efectiva o cobertura (suma del área de los contactos elementales) y un espesor del electrolito determinado, el aumento en R_{eff} es menor cuando el espaciado entre las áreas de contacto elemental es menor.

Una microestructura favorable del contacto electrodo - electrolito sería reducir el área de cada contacto elemental conservando la cobertura de la superficie del electrolito. Esta microestructura debe ser tomada especialmente en cuenta en el caso de electrolitos finos, siendo necesario, para obtener R_{eff} próximas a la R_{true} , que la separación media entre contactos elementales sea menor que el espesor del electrolito $l \gg d$.

2.2. Influencia de la forma del electrodo elemental ID en el comportamiento transitorio de la reacción de electrodo limitada por difusión.

Con el objetivo de estudiar la influencia de la forma del electrodo ID sobre la corriente de difusión, nos vamos a centrar en la gota de metal solidificada "in - situ" (1,2) resolviendo la ecuación de difusión, en tres formas posibles de gota:

- Gota Semiesférica.
- Gota que moja con la superficie del electrolito.
- Gota que no moja con la superficie del electrolito.

En el caso de formas específicas de electrodo, no es práctico buscar soluciones analíticas a las ecuaciones de difusión siendo preferible emplear esquemas de solución numérica de la ecuación de difusión, como las diferencias finitas, para obtener la respuesta de una forma determinada.

La forma de los tres tipos de gota puede discretizarse dando lugar a una difusión bidimensional en el plano, suponiendo que cada elemento discreto en el plano da lugar a un sector de cilindro que sumados todos dan el volumen total del electrodo. Debido a la simetría axial de la gota, discretizando única-

Figura 4: Impedancia de difusión para una gota semiesférica de $r_0 = 0.047$ cm (Δ). Los valores empleados de D y de C_0 están incluidos en la figura. Como comparación presentamos la impedancia de una gota de Ag sobre YSZ a 700°C 1 atm de O_2 (o). Las frecuencias de medida y simulación de la impedancia se incluyen en la figura.

mente media gota tenemos el total permitiendo un mayor número de elementos en el cálculo, lo que aumenta la resolución temporal.

La ecuación a resolver es la segunda ley de Fick bidimensional en coordenadas cartesianas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad [2]$$

Siendo C la concentración de especie electroactiva, D el coeficiente de difusión isótropo. Las condiciones de contorno empleadas son:

$t_{\text{simulación}} = 0$ $C(x,y) = C_e$ dentro del electrodo.
 $t_{\text{simulación}} > 0$ $C(x,0) = 0$ en la intercara electrodo - electrolito.
 $t_{\text{simulación}} \rightarrow \infty$ $C(x,y) = C_e$ en el contacto entre el electrodo y el gas ambiente.

C_e es la concentración de gas en el interior del electrodo en equilibrio con la atmósfera circundante.

El modelo es de difusión pura sin otra limitación. El espacio de cálculo se define por un entramado de 500×500 puntos aproximadamente, variando con la forma del electrodo. En todos los casos se normaliza el resultado a área de contacto constante.

En la figura 2, se muestra la variación de la concentración de oxígeno en el interior de la gota en las tres formas en el paso de simulación $t_{\text{simulación}} = 10^5$. Si se observa el resultado de la variación del flujo de materia hacia el electrolito con el paso de simulación para las tres formas de gota, figura 3a, es evidente que cuando $t_{\text{simulación}} = 10^5$ el flujo obtenido para la gota que "moja" es la mayor, siendo la menor para la gota que "no moja".

Este resultado está en relación con el menor camino de difusión que tiene el oxígeno para llegar a la intercara electrodo - electrolito en el caso de la gota que moja al estar más aplanada y ser los caminos de difusión más cortos. Otro resultado importante de la simulación es la variación de la salida de masa hacia el electrolito en función de la distancia al centro de

Figura 5: Esquema de la sección transversal del contacto electrodo / electrolito. Mostramos las líneas de concentración constante y flujo de materia, intuitivas.

la muestra que, para la gota semiesférica, está representado en la figura 3b. Se observa que a tiempos cortos (primeros pasos de simulación) la salida de materia es igual en toda la superficie de contacto de la gota, mientras que según va aumentando el tiempo, es el borde de la gota el que más contribuye al flujo total debido a que el camino de difusión en este caso es muy pequeño. Se seduce que, la distribución de la reacción de electrodo, pasaría de ser en toda la superficie del electrodo a estar limitada al borde de la gota, de forma que la variación de la resistencia de electrodo pasaría de $R_{el} \propto r^2$ a tiempos cortos a ser a $R_{el} \propto r^{-1}$ a tiempos largos ($t \rightarrow \infty$), y que en c.c. el electrodo puramente difusivo se comportaría como si la reacción estuviese confinada en la TPB. Este resultado no coincide, cuando ($t \rightarrow \infty$), con lo obtenido experimentalmente (3) $R_{el} \propto r^{1.35}$ ni con el resultado en estado estacionario obtenido para cilindros (4) $R_{el} \propto r^{-1.30}$. La discrepancia es debida a la simplicidad del modelo que no limita el aporte de materia a las zonas de camino de difusión corto lo que aumenta fuertemente el flujo en la zona del TPB. Si limitáramos el aporte, la diferencia en el flujo en zonas más internas de la gota y el borde sería inferior produciéndose la expansión de la zona de reacción en el estado estacionario como resulta del modelo empleado en (4).

Una vez obtenido el transitorio de flujo de masa hacia el electrodo, fig 3a, se puede obtener, a partir de la variación del flujo con el tiempo, la impedancia para una forma y tamaño de gota determinado. La ecuación que nos relaciona la impedancia con el flujo de materia es (11):

$$Z(s) = \frac{RT}{F^2 n^2 C_e} \cdot \frac{\Delta C_e(s, x_0)}{J(s, x_0)} \quad [3]$$

Siendo n el número de electrones envueltos en la reacción faradaica, C_e la concentración de especie electroactiva en equilibrio $\Delta C_e(s, x_0)$ y la transformada de Laplace de la perturbación de la concentración en el electrodo.

La figura 4, muestra el resultado de la simulación calculada para una gota semiesférica suponiendo el coeficiente de difusión del oxígeno en la plata a 700°C así como la concentración de oxígeno en la plata a 1 atm y 700°C; como comparación presentamos el resultado experimental de la impedancia de una gota de plata del mismo radio sobre monocristal de YSZ 10% a 700°C (3). Destaca el buen acuerdo entre la respuesta a baja frecuencia de la gota experimental y el resultado de simulación.

Figura 6: Variación de la impedancia de difusión hacia un conjunto de microelectrodos en disposición plano cuadrada, en función de la dimensión del área de contacto a cobertura constante $\theta = 0.2$. Los parámetros y las frecuencias empleadas en el cálculo se incluyen en la figura.

Las consecuencias prácticas de estos resultados pueden ser las siguientes:

La respuesta en corriente de un electrodo elemental ID depende fuertemente de la forma del mismo ya que éste contiene al espacio de difusión.

A área igual se obtiene mayor flujo de corriente en c.c. cuando el electrodo moja sobre la superficie del electrolito.

La reacción de electrodo a tiempos cortos (alta frecuencia) se verifica en toda la superficie de la gota mientras que a tiempos largos (baja frecuencia c.c.) está limitada a la expansión interna le que en el caso de libre aporte de materia en las zonas de corto camino de difusión tiende a cero quedando la reacción confinada en la TPB.

La interpretación de la respuesta en impedancia de este tipo de electrodos mediante modelos de circuitos paralelo (RC) en serie, carece de significado físico debido a que los elementos pasivos R y C no tienen en cuenta la variación espacial de la zona de reacción a diferentes frecuencias de medida

2.3 Influencia del tamaño y distribución del contacto elemental entre el electrodo ID y el electrolito, sobre la respuesta del electrodo en c.a.

La microestructura de un electrodo ID depositado sobre una superficie pulida de electrolito puede quedar definida por el escenario mostrado en la figura 5. En esta figura se muestra que el contacto electrodo electrolito está compuesto por numerosos contactos elementales que dejan cavidades entre sí. Si se supone que las cavidades que quedan entre el electrolito y el electrodo están aisladas de la atmósfera ambiente, de una manera intuitiva es posible conocer cual será el comportamiento de la difusión con el tiempo al aplicar un escalón de voltaje. A tiempos próximos a la aplicación, $t \approx 0$, el perfil de concentración será paralelo al área activa (suma del área de los contactos elementales), figura 5. Al aumentar el tiempo, el perfil de difusión se curva recibiendo más materia que la correspondiente a una difusión plana hacia la superficie activa. En este intervalo de tiempo se produce una transición de una difusión plana a una semiesférica hacia el área activa. Si aumenta el tiempo los frentes de difusión de los diferentes contactos se solapan pasándose de nuevo hacia una difusión plana en el estado estacionario pero como si el área activa

Figura 7: Representación tipo Arrhenius de la admitancia de Warburg ajustada y teórica obtenida para la difusión hacia un conjunto de microelectrodos. También se incluye la representación de la $R_{a.f}$ extra debido a la microestructura.

fuera el área total cubierta por el electrodo macroscópico, figura 5. En resumen la respuesta de electrodo, en el caso de uno suficientemente grueso, puede ser vista como la difusión desde un medio semiinfinito hacia un conjunto de microelectrodos. Afortunadamente este problema ha sido tratado por numerosos autores, mediante resolución de la ecuación de difusión mayoritariamente por métodos numéricos. Una solución explícita la encontramos en (6). Esta solución al problema tiene en cuenta el tamaño del contacto, la distancia entre los contactos y la distribución. El espesor del electrodo no es tenido en cuenta ya que supone difusión semiinfinita.

En el caso de una distribución cuadrada plana para un coeficiente de difusión en el electrodo de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, concentración de especie electroactiva en equilibrio de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ electrones intercambiados $z = 2$ a 700°C , y una cobertura (relación entre área macroscópica y el área efectiva) $\theta = 0.2$, el resultado de los diagramas de impedancia en función del tamaño del contacto (r_0) están recogidos en la figura 6. El efecto es la aparición de un semicírculo de alta frecuencia mayor para tamaño de contacto mayor y lógicamente cuando $\omega \rightarrow 0$ la respuesta es la impedancia de Warburg a la superficie macroscópica. El cambio de tamaño de electrodo a cobertura constante implica un aumento de la distancia entre electrodos en la red cuadrada.

Si se calcula la respuesta en impedancia para un comportamiento tipo Arrhenius del coeficiente de difusión con una energía de activación de 0.55 eV y de la concentración de equilibrio con una energía de activación de 0.40 eV , manteniendo $\theta = 0.2$ con $r_0 = 1 \mu\text{m}$ y ajustamos la respuesta a un circuito equivalente como el presentado en la figura 7, encontramos una energía de activación para la resistencia del semicírculo de alta frecuencia de $E_a = 0.84 \text{ eV}$ mientras que para el coeficiente de Warburg es de 0.55 eV .

Como vemos el mal contacto ha generado una resistencia extra con una energía de activación aparente mayor que la correspondiente al proceso de difusión que la genera.

El espesor de los electrodos reales es finito, con lo que el espacio de difusión es finito, haciendo que el modelo anteriormente expuesto (difusión semiinfinita) sea únicamente válido cuando la respuesta del conjunto de contactos llegue antes a ser de tipo semiinfinito para toda el área macroscópica que la difusión sienta la influencia de la intercara finita. Actualmente no se ha encontrado una solución a este tipo de difusión. No se puede decir categóricamente que, cuando el espesor del electrodo sea pequeño, la impedancia de difusión en baja frecuencia ($\approx \text{c.c.}$) sea la correspondiente al área macroscópica.

La microestructura positiva para obtener una respuesta del electrodo ID próxima a la del área total es que las áreas de contacto elemental sean lo más pequeñas posible conservando la cobertura. Este resultado está de acuerdo con lo obtenido para la resistencia del electrolito (ver apartado 2.1).

En el electrodo de oxígeno $\text{Ag} / \text{YSZ} / \text{Ag}$ (13), la energía de activación encontrada para la resistencia del semicírculo de impedancia que se encuentra a alta frecuencia ($E_{\text{hf}} \approx 1 \text{ eV}$) que se atribuye a una resistencia de adsorción del oxígeno, es cercana a la energía de activación de alta frecuencia encontrada para el modelo de difusión pura en un electrodo con contactos puntuales. La independencia de la impedancia a baja frecuencia con la cobertura real del electrodo, encontrada en el modelo, podría explicar la invariabilidad de la respuesta a baja frecuencia de electrodos de Ag sobre composites $\text{YSZ} / \text{Al}_2\text{O}_3$ de diferente contenido en alúmina (14, 4), ya que los granos de alúmina del composite (inertes a la reacción de oxígeno) pueden equivaler a las cavidades expuestas en el esquema de la figura 5.

3. CONCLUSIONES

En electrodos ID la forma del contacto elemental, impone la impedancia de difusión y el valor de flujo de especie electroactiva en c.c.

El pobre contacto entre el electrodo y el electrolito produce un aumento de la resistencia del electrolito siendo más acusado cuando disminuimos su espesor. En el caso del electrodo ID el mal contacto produce distorsiones en el diagrama de impedancia, en baja frecuencia, aunque si el electrodo es suficientemente grueso la respuesta en c.c. no depende del área real de contacto, sino del área macroscópica.

De lo expuesto anteriormente se deduce que una microestructura del contacto electrodo electrolito formado por numerosos contactos pequeños lo más próximos posible es la más favorable tanto para la respuesta del electrolito como para la del electrodo ID.

AGRADECIMIENTOS

R. Jiménez quiere agradecer al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la beca postdoctoral que hizo posible la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Kleitz, T. Kloidt and L. Dessemond. "Conventional Oxygen Electrode Reaction: Facts and Models". in "High temperature Electrochemical Behaviour of fast Ion and mixed Conductors". Eds. F.W. Poulsen, et al. (Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 89-115. (1993)
2. M. Kleitz, L. Dessemond and T. Kloidt "Space expansions on the regular oxygen electrode reaction on YSZ: I. -Silver electrodes". in: Solid Oxide Fuel Cells IV, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal (electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 527. (1995)
3. R. Jiménez, T. Kloidt and M. Kleitz. "Reaction - Zone Expansions and Mechanism of the O_2 , $\text{Ag} / \text{Yttria} - \text{Stabilized Zircona Electrode Reaction}$ ". J. Electrochem. Soc. **144** (2) 582 - 585. (1997)
4. M. Kleitz, L. Dessemond, R. Jiménez, F. Petitbon, R. Herbin and E. Marchand. "Micro - Modelling of the cathode and Experimental approaches". European Solid Oxide Fuel Cell Forum, eds B. Thorstensen. 579 - 597. (1996)
5. J. Mizusaki and H. Tagawa. "Reaction Kinetics and Microstructure of the Solid Oxide Fuel Cells Air Electrode $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3 / \text{YSZ}$ ". J. Electrochem. Soc. **138**(7) 1867-1873. (1991)
6. F.H. Van Heuveln, H. J. M. Bowmeester and F.P.F. Van Berkel. "Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO_3 on Yttria-Stabilized Zircona". J. Electrochem. Soc. **144**(1) 126-133. (1997)
7. T. Kenjo, Y. Yamakoshi and K. Wada. "An estimation of the electrode - Electrolyte Contact Area by linear Sweep Voltammetry in Pt / ZrO_2 Oxygen electrodes". J. Electrochem. Soc. **140** (8) 2151-2157. (1993)
8. S. B. Adler, J. A. Lane and B. C. H. Steele. "Electrode - Kinetics of Porous Mixed - Conducting Oxygen Electrodes". J. Electrochem. Soc. **143**(11), 3554 - 3564. (1996)
9. T. Kenjo and T. Nakagawa. "Ohmic Resistance of the Electrode - Electrolyte interface in Au/YSZ Oxygen electrodes". J. Electrochem. Soc. **143** (4) L-92-94. (1996)
10. E. Gorin and H. L. Recht in "Fuel Cells", eds W. Mirchell, Jr. Academic Press, New York p 233. (1963)
11. T. Jacobsen and K. West. "Diffusion Impedance in Planar, Cylindrical and Spherical Symmetry". Electrochimica Acta. **40**(2) 255-262. (1995)
12. B. R. Scharifker. "Diffusion to Ensembles of Microelectrodes". J. Electroanal. Chem. **240** 61. (1988)
13. J. Van Herle and A. J. McEvoy. "Oxygen diffusion Through Silver Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells". J. Phys. Chem. Solids. **55** (4) 339 -347. (1994)
14. M. Kleitz, F. Petitbon. "Optimized SOFC electrode microstructure". Solid State Ionics, **92** 65 -74 (1996)