Transient Liquid Phase Sintering of LCCC($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) with the Addition of CaCrO_4

Ho-Chang Lee, Bo-Kyung Kang, Joon-Hyung Lee, Young-Woo Heo, Jae Yuk Kim*, and Jeong-Joo Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 701-702, Korea

*Ssangyong Materials Corp., Daegu 704-832, Korea

(Received February 20, 2012; Revised March 7, 2012; Accepted March 15, 2012)

CaCrO_4 첨가에 따른 LCCC($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)의 전이액상소결거동

이호창 · 강보경 · 이준형 · 허영우 · 김재욱* · 김정주[†]

경북대학교 신소재공학부

*쌍용머티리얼(주)

(2012년 2월 20일 접수 ; 2012년 3월 7일 수정 ; 2012년 3월 15일 채택)

ABSTRACT

In this study, in order to improve densification of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LCCC), which is known for one of the most proper candidate interconnector materials in the solid oxide fuel cells, CaCrO_4 was prepared via solid oxide synthesis route and added to the LCCC with different amount and particle sizes. As the amount of the CaCrO_4 increased, porosity of the sintered samples increased, and the pore size was proportional to the particle size of the CaCrO_4 . This supports the fact that the CaCrO_4 phase forms liquid during sintering and permeate into the matrix leaving behind large pores. Then the liquid reacts with the matrix through the solid solution. However, when the samples were sintered with a slow ramp up rates, the porosity decreased. This is thought to be caused by the progressive solid solution of CaCrO_4 before the temperature reach to the melting temperature and forms a fluent amount of liquids. The sintering behavior of the LCCC with the addition of CaCrO_4 was analyzed through the transient liquid phase sintering on the basis of the microstructure observation and phase identification by x-ray diffraction.

keywords: Transient liquid phase sintering, LCCC, Solid oxide fuel cell(SOFC)

1. 서 론

최근 다양한 연료전지 중 고체산화물연료전지는 높은 효율, 연료개질기 없이 다양한 원료사용 가능성 그리고 연료전지-증기 및 가스터빈과의 연계를 통한 복합발전이 가능하기에 많은 연구가 집중되고 있다.^{1,2)} 고체산화물연료전지는 원통형, 평판형, 평판형 등 여러 가지가 있지만 그 구성요소로는 전해질을 사이에 두고 공기극(양극)과 연료극(음극) 그리고 전지와 다음 전지를 서로 연결하는 연결재로 구성된다. 이때, 연결재가 갖추어야 하는 요구조건은 작동온도인 800-1000°C 부근의 산화·환원분위기에 서 높은 전자전도성, 높은 기계적 강도, 높은 화학적 안정성 및 산소와 수소에 대한 낮은 투과성을 가져야 한다. 또한 전해질, 공기극, 연료극 재료와 비슷한 열팽창계수를

가져 열응력의 발생 및 shut-down을 최소화 해야 한다.³⁻⁵⁾

이와 같은 요구조건을 만족하는 연결재용 세라믹 재료에는 높은 내열 특성($m.p = 2,400^\circ\text{C}$)을 가지며, 고온의 산화 및 환원 분위기하에서 안정한 ABO_3 페로브스카이트 구조를 가진 LaCrO_3 계 재료를 대표적으로 꼽고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 하지만 LaCrO_3 는 1,000°C 이상에서 Cr의 높은 증기압으로 인하여 낮은 소결성을 가지며, 전기 전도도가 비교적 낮다는 문제점이 있다.^{6,11-15)} 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다.^{8,16)} 그 중 소결성을 증진시킬 뿐만 아니라 전하보상전이($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$)를 일으켜 전기전도성도 향상시키기 위하여 La 자리에 Ca, Sr, Mg 등의 알칼리 토금속계 물질을, 그리고 Cr 자리에 Co, Cu, Fe, Ni 등의 전이원소를 치환하는 연구가 주를 이루고 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ 이러한 치환 반응을 통한 조성탐색에서는 페로브스카이트 구조를 가진 재료의 구조안정성을 결정하는 Tolerance factor를 고려하여 LaCrO_3 의 La 자리에 Ca를 그리고 Cr 자리에 Co를 치환함으로써 얻어진 조성인 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (이하 LCCC로 표기함)이 가장 우

[†]Corresponding author : Jeong-Joo Kim

E-mail : jjkim@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-5635 Fax : +82-53-950-5645

수한 것으로 제안되고 있다.

한편, LCCC 조성의 경우 치밀화를 향상시키기 위한 다양한 시도가 있었다. 분말의 크기를 줄여 소결성을 높이기 위한 방법으로 Pechini법,¹⁷⁾ Aqueous combustion법¹⁸⁾ 또는 수열합성법¹⁹⁾를 시도하였으며, 아울러 Ca의 출발원료를 변화시켜 치밀화를 증진시키기 위한 연구가 있었다.²⁰⁾ LCCC의 치밀화 증진에 관한 연구의 일환으로 LCCC의 분말제조 공정 중 CaCrO_4 상이 고상합성 과정에서 비교적 저온에서 중간상으로 생성된다는 것이 보고 되었으며, 이 상이 소결 중 전이액상소결을 유발하여 치밀화에 도움을 줄 수 있다고 발표 되었다.^{21,23)} 전이액상소결(Transient Liquid Phase Sintering)이란 소결초기에 액상이 형성되어 입계 부근의 액상으로 인하여 모세관력에 의한 입자 재배열 및 액상을 통한 빠른 확산 속도로 인하여 소결성이 증진되지만 액상이 곧 모상과 반응하여 고용되어 액상이 사라짐으로써 고상소결거동을 따르는 소결을 일컫는다.

본 연구에서는 단일상 LCCC 페로브스카이트에 소결 중 액상을 형성할 수 있는 CaCrO_4 를 따로 합성하고 이를 첨가하였을 때 LCCC의 소결거동에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. CaCrO_4 상의 첨가량, 분말입자 크기, 그리고 승온속도 변화에 따른 LCCC의 소결거동을 조사하였으며 이를 근거로 CaCrO_4 상이 LCCC의 미세조직 및 소결특성에 미치는 영향을 전이액상소결의 관점에서 해석하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 LCCC ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, Kceracell, 한국), CaCO_3 (99.9% 이상, 고순도화학, 일본), Cr_2O_3 (99.9% 이상, 고순도화학, 일본)을 사용하였다. CaCrO_4 분말은 CaCO_3 과 Cr_2O_3 를 2:1의 비율로 고르게 혼합한 후 900°C 에서 2시간 유지하여 고상합성법으로 합성하였다. 합성된 CaCrO_4 분말은 24시간 및 120시간 불밀하여 분말크기를 달리한 CaCrO_4 를 제조하였다. LCCC에 24시간 불밀링한 CaCrO_4 를 0, 1, 3, 5 그리고 10wt% 첨가하였으며, 이를 24시간 혼합한 후 건조하여 지름 10 mm 시편으로 가성형을 한 후, 100 MPa/cm^2 의 냉간 정수압으로 5분 동안 성형 하였다. 소결은 1400°C 에서 2시간동안 공기 중에서 진행하였으며, 승온속도는 분당 5°C 로 고정하였으며 소결 후 로냉하였다. 또한, 승온속도에 따른 치밀화 거동을 조사하기 위하여 승온속도를 분당 0.5°C 및 10°C 로 달리하여 소결하였다.

시료들의 상분석은 XRD(M03X-HF, MacScience Co., Ltd., Japan)를 사용하여 Si 표준시료 분말을 혼합한 후 $2\theta = 20\sim 80^\circ$ 범위에서 X선 회절분석을 행하였다. 시편의 미세조직은 FE-SEM(JEOL, JSM-6703F)를 이용하여 관찰하였다. 기공률은 FE-SEM을 통해 얻은 사진을 포인트 카

운팅법으로 구하였으며, 입자크기는 단선분석법으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)에는 본 실험에서 사용한 LCCC ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) 원료분말의 주사전자현미경사진을 나타내었다. 일부 응집이 존재하지만 분말의 형상은 전반적으로 등방형에 가까우며 현미경상에서 측정된 입자크기는 $0.18 \pm 0.12\ \mu\text{m}$ 정도의 미세한 분체로 관찰되었다. (b)에는 LCCC 분말의 X선 회절도형을 나타내었다. 분석결과 분말은 페로브스카이트 결정구조를 갖는 단일상으로 확인되었다.

Fig. 2에는 고상합성방법으로 900°C 에서 4시간동안 하소하여 제조한 CaCrO_4 분말의 (a)X선 회절도형을 나타내었으며, 분석결과 제 2상이 존재하지 않는 단일상으로 확인되었다. (b)와 (c)에는 하소 후 불밀 시간을 달리하여 얻은 CaCrO_4 분말의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. (b)는 24시간, (c)는 120시간 불밀한 경우로 입자 크기는 각각 $2.0 \pm 1.1\ \mu\text{m}$ 및 $0.4 \pm 0.1\ \mu\text{m}$ 정도의 크기를 나타내었다.

Fig. 1. (a) SEM image and (b) x-ray diffraction pattern of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ powder.

Fig. 2. (a) X-ray diffraction pattern of the CaCrO₄ powder. SEM images of the (b) coarse, and (c) fine CaCrO₄ powder.

소결 시 LCCC와 CaCrO₄ 사이의 계면에서 발생하는 현상을 조사하기 위하여 조그마한 크기로 CaCrO₄ 성형체를 형성하고 그 주위를 LCCC 분말로 덮어 씌운 성형체를 제조하고 이를 950°C 및 1050°C에서 각각 2시간동안 공기 중에서 소결하였다. Fig. 3은 (a) 950°C 및 (b) 1050°C에서 소결한 시편의 CaCrO₄와 LCCC의 경계부분 전자현미경 사진이다. 이때 사용된 CaCrO₄ 분말은 24시간 불밀한 것이었다. (a)에 제시한 950°C에서 소결한 시편의 사진에서 LCCC는 상대적으로 치밀한 미세구조를 보인 반면 CaCrO₄는 치밀화가 거의 이루어지지 않았음을 볼 수 있다. 반면, (b)에 나타난 1050°C에서 소결한 시편의 경우 CaCrO₄ 성형체가 있던 부분은 커다란 공극을 남기고 사라진 것을 볼 수 있다. 상평형도에 의하면 CaCrO₄는

Fig. 3. SEM images of LCCC/CaCrO₄ interface sintered at (a) 950°C for 2 h and (b) at 1050°C for 2 h. (c) shows the magnified view of the microstructure of the LCCC side near the interface.

1023°C에서 용융하는 것으로 알려져 있어 CaCrO₄ 성형체가 존재하던 곳에서 관찰된 커다란 공극은 소결 중 CaCrO₄ 액상을 형성하고 이러한 액상은 모세관 힘에 의해 LCCC쪽으로 빨려나갔기 때문인 것으로 추정되었다. Fig. 3의 (c)에 나타난 CaCrO₄와 접하고 있던 LCCC 부분의 미세조직에는 액상의 흔적을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4에는 CaCrO₄ 첨가량을 달리하여 1400°C에서 2시간 소결한 LCCC 시편의 X-선 회절분석결과이다. 소결된 모든 시편에서 CaCrO₄ 등의 이차상이 없는 페로브스카이트 단일상이 얻어졌다. 이는 CaCrO₄가 모두 소결도중 LCCC상에 고용되었음을 암시한다.

Fig. 5에는 Fig. 4에 나타난 X-선 회절 분석결과를 근거로 LCCC상의 단위포 부피를 계산한 결과를 나타내었다.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the LCCC samples sintered at 1400°C for 2h as a function of the CaCrO₄ contents.

Fig. 5. Unit cell volume of the LCCC samples sintered at 1400°C for 2 h as a function of the CaCrO₄ content.

CaCrO₄의 첨가량이 증가할수록 LCCC 사망정계 결정의 단위포 부피가 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, CaCrO₄의 LCCC 고용반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

즉, 결과적으로 CaCrO₄가 LCCC에 고용되었을 때 LCCC에서 La와 Co의 양은 상대적으로 감소하게 되고, Ca와 Cr의 양은 상대적으로 증가하게 된다. La³⁺, Ca²⁺의 이온반경은 12배위수에서 각각 0.136 nm, 0.134 nm이며 Cr³⁺, Co³⁺의 이온반경은 6배위수에서 각각 0.062 nm, 0.055 nm이다. 식(1)에서 CaCrO₄를 첨가하게 되면 이온반경이 큰 La이 감소하고 Ca이 증가하는 비율의 변화가 이온반경이 작은 Cr이 증가하고 Co가 감소하는 비율의 변화보다 크기 때문에, 격자상수의 감소와 동시에 격자부피

Fig. 6. Microstructures of the LCCC samples sintered at 1400°C for 2 h as a function of the CaCrO₄ content; (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt% and (e) 10 wt%, respectively.

가 감소하게 된다. 또, CaCrO₄가 LCCC에 고용되는 순간 산소기체가 발생함을 예측할 수 있다.

Fig. 6에는 CaCrO₄ 첨가량을 달리하여 1400°C에서 2시간 소결한 LCCC 시편의 미세조직 사진을 나타내었다. (a)는 CaCrO₄가 첨가되지 않은 LCCC이고, (b), (c), (d) 그리고 (e)는 각각 1 wt, 3 wt%, 5 wt%, 그리고 10 wt%의 CaCrO₄가 첨가된 LCCC의 미세구조사진이다. Fig. 6의 (a)와 (b), (c) 그리고 (d)를 비교하는 경우, CaCrO₄를 혼합한 LCCC에서 커다란 기공이 형성되었음을 알 수 있다. 이것은 소결 중 CaCrO₄의 용융온도인 1023°C 부근에서 CaCrO₄가 액상이 된 후, 모세관 현상에 의해 주위의 입자사이로 빠져 나가게 되지만, 소결이 끝난 후 CaCrO₄가 있던 자리에 커다란 기공이 잔존하는 것으로 보아 생성된 액상이 고립기공을 채우지 못한 채로 LCCC에 고용된 것으로 판단된다.

Fig. 6의 사진을 바탕으로 CaCrO₄ 첨가량에 따른 소결 시편의 기공률과 입자크기를 Fig. 7에 나타내었다. CaCrO₄ 첨가량이 1 wt%까지는 기공률이 3.6 ± 1.2%부터 3.3 ± 0.6%까지 약간 감소하지만, 1 wt% 이상 첨가한 경우 기공률은 계속 증가하여 10 wt%의 CaCrO₄를 첨가하였을 때 16.4 ± 1.6%에 다다랐다. 입자크기는 CaCrO₄를 첨가하지 않은 경우 1.6 ± 0.1 μm이었으며, 10 wt%의 CaCrO₄를 첨

Fig. 7. Porosity and grain size of the LCCC samples sintered at 1400°C for 2 h as a function of the CaCrO₄ content.

Fig. 8. Bulk density of the LCCC samples sintered at 1400°C for 2 h as a function of the CaCrO₄ content.

가한 경우 $1.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 까지 감소하였다. Fig. 8에 나타난 아르키메데스 법으로 측정된 소결 시편의 bulk 밀도 또한 Fig. 7의 기공률과 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 9에는 분쇄시간을 달리하여 얻은 크기가 다른 CaCrO₄를 LCCC에 5 wt% 첨가하여 1400°C에서 2시간동안 소결한 시편의 미세조직을 나타내었다. (a)는 입자 크기가 큰 CaCrO₄ 분말을 LCCC에 첨가한 경우의 미세구조이며, (b)는 크기가 작은 CaCrO₄ 분말을 LCCC에 첨가한 경우의 미세구조이다. 크기가 큰 CaCrO₄ 분말을 첨가한 경우가 미세한 분말을 첨가한 경우보다 기공의 크기를 확인하였다. 그러나 각각의 시편들은 CaCrO₄ 분말의 입자크기와 상관없이 기공률이 $9.5 \pm 1.0\%$ 및 $9.5 \pm 2.0\%$ 로 거의 동일 하였다. 각각의 입자의 크기는 모두 $0.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 이므로 같았다. 이러한 결과를 바탕으로 시편 내 관찰된 기공은 소결 중 CaCrO₄ 분말의 용융 및 고용에 의하여 발생된 것임을 확인할 수 있다.

일반적으로 전이 액상 소결에서는 소결 중 승온속도를 천천히 하는 경우 액상이 생성되기 전에 고용이 이루어질 수 있기에 액상의 생성이 억제될 수 있으며, 승온속도

Fig. 9. Microstructures of the LCCC samples sintered at 1400°C for 2 h with the addition of (a) coarse and (b) fine CaCrO₄ powders.

를 빠르게 하는 경우 고용이 미처 진행되기 전에 액상 생성온도에 도달하여 생성된 액상이 액상소결을 촉진하게 된다.²²⁾ 본 실험에서도 CaCrO₄를 첨가한 경우 승온속도 변화가 LCCC의 소결거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 승온속도를 분당 0.5°C 및 10°C로 변화하여 소결하였다.

Fig. 10의 (a)는 5 wt%의 CaCrO₄를 첨가한 후 분당 0.5°C의 승온속도로 1400°C에서 2시간 소결한 LCCC 시편의 미세구조이며, (b)는 5 wt%의 CaCrO₄를 첨가한 후 분당 10°C의 승온속도로 1400°C에서 2시간 소결한 LCCC 시편의 미세구조이다. 승온속도가 0.5°C 및 10°C 인 경우의 기공률은 각각 $2.5 \pm 0.4\%$, $9.7 \pm 0.2\%$ 로 승온속도가 빠른 경우 기공률이 더 높게 나타났다. 입자의 크기는 승온속도가 0.5°C 및 10°C 인 경우 각각 $0.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 및 $0.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 로 승온속도가 느릴 때 입자의 크기가 큰 것을 관찰하였다.

Fig. 11에는 5 wt%의 CaCrO₄를 LCCC에 혼합하여 승온

Fig. 10. Microstructures of the LCCC samples sintered under different ramp up rates of (a) 0.5°C/min and (b) 10°C/min. The sintering was conducted at 1400°C for 2 h.

속도를 달리하여 1020°C에서 2시간동안 소결한 소결체의 X-선회절분석이다. 승온속도가 느린 시편은 단일상을 나타낸 반면, 승온속도가 빠른 시편에는 CaCrO_4 가 제2상으로 검출되었다. Fig. 10의 해석과 마찬가지로 가열속도가 빠른 시편은 CaCrO_4 상이 액상을 형성한 이후에 고용되고, 가열속도가 느린 시편은 CaCrO_4 상이 액상을 형성하기 이전에 고용되기 때문에 X-선 회절분석에서는 단일상으로 나타났다.

4. 결 론

치밀화가 어려운 LCCC의 소결성을 증진시키기 위하여 전이액상소결을 가능하게 하는 CaCrO_4 분말을 첨가하였다. CaCrO_4 의 첨가량, 분말의 크기 및 소결 중 승온속도를 달리하고 이에 따른 소결거동을 조사하였다.

소결이 끝난 후 CaCrO_4 가 있던 자리에 커다란 기공이 잔존하는 것이 관찰 되었으며, 크기가 큰 CaCrO_4 분말을

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the LCCC samples sintered under different ramp up rates of (a) 0.5°C/min and (b) 10°C/min. The sintering was conducted at 1020°C for 2 h.

첨가한 경우가 미세한 분말을 첨가한 경우보다 기공의 크기가 큰 것이 관찰됨으로써 첨가한 CaCrO_4 분말은 소결 중 액상을 형성하고 시간이 지남에 따라 LCCC에 고용되는 전이액상소결과정을 따르는 것으로 확인되었다. 따라서 승온속도가 빠른 경우 CaCrO_4 상은 1023°C에서 액상을 형성하고 모세관력에 의하여 LCCC 모상으로 빠져나가 고용됨으로써 CaCrO_4 가 있던 자리에 큰 기공을 남겼다. 반면 승온속도가 느린 경우 CaCrO_4 상은 액상을 형성하기 이전에 모상에 고용되기에 고상소결거동을 보였다.

Acknowledgment

본 연구는 “지식경제부”, “한국산업기술진흥원”, “대경광역경제권 선도산업지원단”의 “광역경제권 선도산업 육성사업”으로 수행된 연구결과입니다.

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

1. S. P. Jiang and S. H. Chan, “A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cell,” *J. Mater. Sci.*, 394405-39 (2004).
2. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, “A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells,” *Mater. Sci. Eng. A*, **362** 228-39 (2003).
3. K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, “Axonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives,” *J. Power Sources*, **140** 280-96 (2005).
4. W. Z. Zhu and S.C. Deevi, “Evelopment of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells,” *Mater. Sci. Eng. A*, **348** 227-43 (2003).
5. J. G. M. Furtado and R.N. Oliveira, “Evelopement of Lathnum Chromites-based Materials for Solid Oxide Fuel Cell

- Interconnects,” *Revista Materia*, **13** 147-53 (2008).
6. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, and M. Dokiya, “Sinterability and Electrical Conductivity of Calcium-Doped Lanthanum Chromites,” *J. Mater. Sci.*, **25** 4531-34 (1990).
  7. N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cells,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 563-88 (1993).
  8. J. Wang, C. B. Ponton, and P. M. Marquis, “Sintering and Microstructural Development of La_{0.8}Ca_{0.22}CrO₃,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 658-661 (1996).
  9. F. Boroomand, E. Wessel, H. Bausinger, and K. Hilpert, “Correlation between Defect Chemistry and Expansion during Reduction of Doped LaCrO₃ Interconnects for SOFCs,” *Solid State Ionics*, **129** 251-58 (2000).
  10. A. Zuev, L. Singheiser, and K. Hilpert, “Defect Structure and Isothermal Expansion of A-site and B-site Substituted Lanthanum Chromite,” *Solid State Ionics*, **147** 1-11 (2002).
  11. D. B. Meadowcroft, and J. M. Wimmer, “Oxidation and Vaporization Processes in Lanthanum Chromite,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58** [6] 610-15 (1979).
  12. P. S. Devi and M. S. Fao, “Preparation, Structure, and Properties of Strontium-Doped Lanthanum Chromites : La_{1-x}Sr_xCrO₃,” *J. Solid State Chemistry*, **98** 237-44 (1992).
  13. X. Ding, Y. Liu, L. Gao, and L. Guo, “Effects of Cation Substitution on Thermal Expansion and Electrical Properties of Lanthanum Chromites,” *J. Alloys Comps.*, **425** 318-22 (2006).
  14. X. Zhou, J. Ma, F. Deng, G. Meng, and X. Liu, “Preparation and Properties of Ceramic Interconnecting Materials, La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_{3-δ} Doped with GDC for IT-SOFCs,” *J. Power Sources*, **162** 279-85 (2006).
  15. X. L. Zhou, J. J. Ma, F. J. Deng, G. Y. Meng, and X. Q. Liu, “A High Performance Interconnecting Ceramics for Solid Oxide Fuel Cells(SOFCs),” *Solid State Ionics*, **177** 3461-66 (2007).
  16. M. Mori, Y. Hiei, and N. M. Sammes, “Sintering behavior of Ca- or Sr-doped Perovskites Including Second Phase of (AE = Sr, Ca) in Air,” *Solid State Ionics*, **135** 743-48 (2000).
  17. M. Mori and N.M. Sammes, “Sintering and Thermal Expansion Characterization of Al-doped and Co-doped Lanthanum Strontium Chromites Synthesis by the Pechini Method,” *Solid state Ionics*, **146** 301-12 (2002).
  18. K. Deshpande, A. Mukasyan, and A. Varma, “Aqueous combustion Synthesis of Strontium-doped Lanthanum Chromite Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [7] 1149-54 (2003).
  19. J. Ovenstone, K.C. Chan, and C.B. Ponton, “Hydrothermal Processing and Characterization of Doped Lanthanum Chromite for Use in SOFCs,” *J. Mater. Sci.*, **37** 3315-22(2002).
  20. S.-T. Park, B.-H. Choi, M.-J. Ji, Y.-T. An, and H.-J. Choi, “Effects of Ca-Source on the Sintering and Electrical Properties of La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ} for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** [3] 205-62 (2011).
  21. R. Koc and H.U. Anderson, “Liquid Phase Sintering of Lanthanum Chromite,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9** 285-92 (1992).
  22. Y.-S. Youu, J.-J. Kim, and D.-Y. Kim, “Effect of Heating Rate on the Microstructural Evolution During Sintering of BaTiO₃ Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [11] C-322-C-324 (1987).
  23. G. M. Christie, P. H. Middleton, and B. C. H. Steele. “Liquid Phase Sintering, Electrical Conductivity, and Chemical Stability of Lanthanum Chromite Doped with Calcium and Nickel,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14** 163-75 (1994).