


La(Sr)Fe(Co)O_{3-δ} 침지법을 이용한 양극 지지형 SOFC 제조 및 출력 특성

황국진^{1,2}, 김민규¹, 김한빛¹, 신태호¹ 

¹ 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

² 부산대학교 재료공학과

Characterization and Fabrication of La(Sr)Fe(Co)O_{3-δ} Infiltrated Cathode Support-Type Solid Oxide Fuel Cells

Kuk-Jin Hwang^{1,2}, Min Kyu Kim¹, Hanbit Kim¹, and Tae Ho Shin¹

¹ Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Jinju 52851, Korea

² Department of Materials Science and Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received September 26, 2019; Revised October 12, 2019; Accepted October 17, 2019)

Abstract: To overcome the limitations of the conventional Ni anode-supported SOFCs, various types of ceramic anodes have been studied. However, these ceramic anodes are difficult to commercialize because of their low cell performances and difficulty in manufacturing anode-support typed SOFCs. Therefore, in this study, to use these ceramic anodes and take advantage of anode-supported SOFC, which can minimize ohmic loss from the thin electrolyte, we fabricated cathode support-typed SOFC. The cathode-support of LSCF-YSZ was prepared by the acid treatment of conventional Ni-YSZ (Ytria-stabilized Zirconia) anode-support, followed by the infiltration of LSCF to YSZ scaffold. The composite of La(Sr)Ti(Ni)O₃ and Ce(Mn, Fe)O₂ was used as the ceramic anode. The fabricated cathode-supported button cell showed a relatively low power density of 0.207 Wcm⁻² at 850°C; however, it is expected to show better performance through the optimization of the infiltration rate and thickness of LSCF-YSZ cathode-support layer.

Keywords: Solid oxide fuel cell (SOFCs), Cathode-supported, Infiltration

1. 서론

환경문제와 수소경제의 미래 에너지 이슈에 따라 친환경 수소연료전지 기술에 대한 관심이 증가하고 있다 [1-3]. 특히 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cells, SOFC)는 세라믹 소재의 전극과 전해질을 사용하여 600~1,000°C 범위의 고온에서 전기화학반응을 통해 전기를

생산하므로 다양한 연료전지 기술 중에서 가장 발전 효율이 높고 긴 기대수명과 수소 이외의 다양한 탄화수소 기반의 연료를 사용할 수 있어 향후 대체에너지 시장에서 큰 잠재력을 가지고 있는 것으로 크게 주목받고 있다 [4-6]. 발전용 SOFC 시스템의 핵심 부품인 스택을 구성하는 SOFC 단위전지의 형태는 평판형(planar type SOFC)을 주로 상용화 스택에서 채택하고 있으며 그 제조 방식에 따라 그림 1과 같이 음극 지지형, 전해질 지지형 그리고 양극 지지형 단위 전지로 구분할 수 있다 [7]. 음극 지지형 SOFC 단위전지는 NiO와 YSZ (yttrium stabilized zirconia)와 같은 전해질을 혼합한 복합전극을 음극으로 주로 사용하므로 NiO-YSZ

✉ Tae Ho Shin; ths@kicet.re.kr

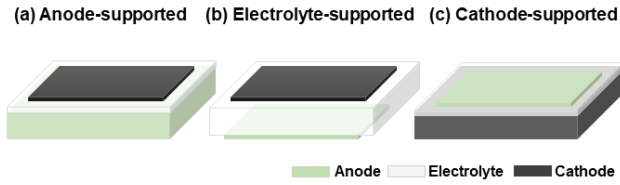


Fig. 1. Structural classification of SOFCs.

복합 음극 지지체 위에 얇은 YSZ 전해질 코팅층을 형성하여 단위 전지를 구성하는 경우가 대부분이다 [8-10]. 이런 경우 얇은 YSZ 전해질 두께로 인해 단위 전지 전체의 ohmic 저항을 줄일 수 있고 촉매 활성화와 전기전도도가 우수한 Ni를 포함한 음극 특성으로 인해 고성능을 기대할 수 있다. 하지만 최근 들어 장 수명 특성과 고내구성을 요하는 발전용 SOFC 시장 기술적 수요에 따라 음극 지지체보다 전해질이 두꺼워 높은 ohmic 저항을 가지고 있지만 장기 내구성 확보가 용이한 전해질 지지형 SOFC를 연구하거나 스택으로 채택하는 경우가 늘어나고 있다. 또한, 전극을 기계적 지지체로 활용할 경우 전해질층을 얇게 형성하여 옴저항을 줄일 수 있는 장점이 있어 양극 지지형의 경우는 전기전도도는 비교적 우수하지 않지만 촉매특성이 좋은 다양한 음극 후보 물질에 대한 전기화학적 평가를 할 수 있다.

연료극으로 니켈(Ni)이 포함된 복합 전극을 사용하는 음극지지형 SOFC의 경우 니켈의 탄소 침착, 입자 간 응집으로 인한 반응면적의 감소 및 낮은 산화 안정성은 SOFC 단위 전지의 성능을 저하시키는 주된 요인이다 [11-15]. 이러한 니켈을 사용한 연료극의 취약한 내구성을 극복하기 위해 산화물 기반의 세라믹 연료극에 대한 연구가 많은 그룹에서 진행되고 있으며, Cu-ceria, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 기반의 페로브스카이트, Sr_2MMoO_6 (M = Mg, Co, Ni, Fe), $\text{La}(\text{Sr})\text{TiO}_3$ 기반의 산화물, $\text{Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2 - \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 및 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{Co,Fe})_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{4+6}$ 등이 대표적인 예이다 [16-21]. 다양한 전도성 산화물이 니켈을 대체하기 위한 세라믹 연료극으로 연구되고 있지만 낮은 전도도, 낮은 표면 활성화 등으로 인한 단위 전지 성능 저하와 복잡한 조성의 산화물을 음극 지지형으로 제조하기 어려운 단점들은 여전히 해결해야 할 문제이다.

따라서 본 논문에서는 세라믹 음극의 낮은 전도성과 세라믹 음극을 전해질 지지형 SOFC 단위전지에 적용함으로써 인한 단위전지 전체의 ohmic 저항 증가를 방지하고자 양극 지지형 SOFC 단위전지를 제조하고 음극은 니켈이 포함되어 있지 않은 세라믹 음극을 도포

하여 단위전지를 제조하고 특성을 평가하였다. 양극 지지형 SOFC의 양극 지지체는 다공성 구조의 YSZ 전극층에 $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_3$ 를 침지법(infiltration)을 이용하여 형성시켰으며, YSZ 전해질은 wet-chemical dipping을 적용하는 음극 지지형 SOFC 제조 공법과 동일하게 얇은 후막층을 형성할 수 있었다. 이렇게 제작된 양극 지지형 SOFC 단위전지에 니켈이 포함되어 있지 않은 $\text{La}(\text{Sr})\text{TiO}_3$ 계 세라믹 음극을 적용하여 미세구조 분석과 작동 온도에 따른 출력성능을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 YSZ 지지체(scaffold)의 제조

양극 지지형 SOFC 단위 전지를 제조하기 위하여 다공성 구조의 YSZ 지지체와 치밀구조의 YSZ 막이 소결된 지지체를 NiO-YSZ 음극지지형 SOFC 제조와 같은 방법으로 제조하였다. NiO (99%, Junsei Co. Japan)과 YSZ (8YSZ, Tosho Co., Japan) 분말을 6:4 비율로 혼합한 후 15%의 기공형성제인 carbon black을 혼합한 복합 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 400 kgf/cm^2 으로 일축 가압하여 디스크 형태로 성형하고 전기로 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하여 가스결체의 지지체를 제조하였다. 제조된 NiO-YSZ 복합 가스결 지지체에 치밀한 YSZ 전해질을 코팅하기 위하여 dip-coating법을 활용하였다. YSZ dip-coating 슬러리는 이전 연구를 참조하여 동일한 방법으로 제조하였다. Iso-프로판올과 톨루엔을 유기용매로 분산제, 가스제 등을 8YSZ와 혼합하여 제조된 슬러리에 앞서 제조된 가스결 지지체를 2분간 침지하여 8YSZ 코팅층을 형성하였으며 이를 전기로 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소결하여 NiO-YSZ/YSZ 형태의 일반적인 음극형 SOFC 지지체를 완성하였다. 본 연구에서는 양극 지지형 SOFC가 최종 제조 목표물로 앞서 제조된 NiO-YSZ/YSZ 음극 지지체를 다공성의 YSZ 지지체로 만들기 위해 분위기 전기로 750°C 에서 5% 수소 가스를 환류하면서 10시간 환원 전처리 과정과 질산에 침지하여 Ni-YSZ 복합 지지체에서 Ni를 제거하는 산세 과정을 거쳐 최종 다공구조의 지지체를 완성하였다 [22].

2.2 침지법을 통한 양극 지지체의 제조

니켈이 제거된 다공구조의 YSZ 지지체에 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Wako Chemical Co. Ltd., Japan), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

(98%, Wako Chemical Co. Ltd., Japan), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Kishinda Chemical Co. Ltd., Japan), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Wako Chemical Co. Ltd., Ltd., Japan)를 증류수에 녹여 0.1 M 농도로 침지액을 제조하였다. 제조된 침지 용액은 스포이드를 통해 다공구조의 지지체에 여러 번 떨어뜨려 용액을 침지하고 900°C 열처리를 통해 양극층을 제조하였으며 침지와 열처리 과정을 3회 반복한 후 1,200°C 1시간 열처리를 통해 $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_3$ 양극 조성을 다공구조 위에 형성하였다. 이렇게 제조된 양극 지지체 치밀 전해질 위에 $\text{La}(\text{Sr})\text{Ti}(\text{Ni})\text{O}_3 = 12 \text{ wt}\%$ $\text{Ce}(\text{Mn, Fe})\text{O}_2$ 세라믹 음극을 스크린 프린팅으로 도포하고 1,200°C에서 2시간 전극 열처리를 하여 양극 지지형 SOFC 단위전지를 완성하였다. 그림 2는 양극지지체 단위전지 제조 공정의 모식도이다.

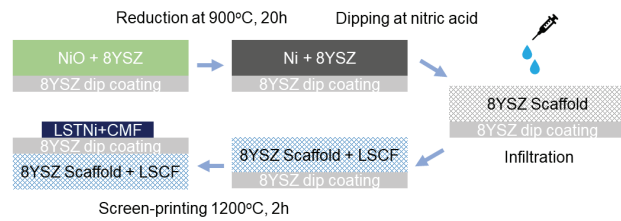


Fig. 2. Schematic diagram for preparation of cathode-supported button cell.

2.3 단위전지 성능 평가

제작한 양극지지형 SOFC 단위전지 성능 측정은 백금 mesh 등을 이용하여 전류 집전을 하고 이전 연구에서 보고한 바와 동일한 측정 장치를 통해 분석 평가하였다. 측정 과정에서 3% 가습 수소 및 공기를 각각의 전극에 100 mL/min의 유량으로 과량 투입하였다. 단위전지의 출력 성능과 저항 손실은 Solartron을 이용하여 기본적인 작동 환경에서 단위전지의 출력 밀도와 임피던스 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양극지지형 단위전지 미세구조 관찰

그림 3은 양극 지지형 SOFC 단위전지의 미세구조를 관찰하기 위한 전자현미경 사진이다. 미세구조에서

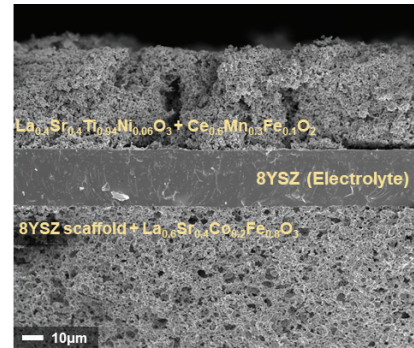


Fig. 3. SEM images of fabricated button cell.

Table 1. Comparison of properties of YSZ backbone.

	NiO-YSZ	Ni-YSZ	YSZ backbone
	cermet (After reducing)		(Acid treat)
Apparent porosity (%)	18.73	27.36%	35.36%
Weight loss (mg)	1,050	930	790

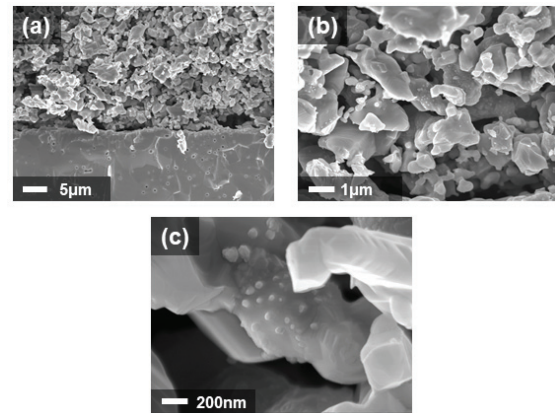


Fig. 4. (a) Microstructural observations for composite anode of $\text{La}(\text{Sr})\text{Ti}(\text{Ni})\text{O}_3 - \text{Ce}(\text{Mn,Fe})\text{O}_2$ after the cell operation, (b) magnified, and (c) observations of Ni exsolution on the surface of the anode.

보는 바와 같이 제조된 양극형 단위전지는 다공성 전극 구조와 치밀한 YSZ 전해질층이 잘 형성된 기본적인 SOFC 미세구조를 가지고 있으며, dip-coating으로 형성된 YSZ 전해질층은 20 µm 두께로 균일하게 도포가 되어 있다. 양극 지지층의 미세구조는 YSZ 골격구조를 형성하고 있으며 이는 니켈(Ni) 산 세척 과정에서 40%의 질량 비중을 차지하고 있는 NiO-Ni 성분이 제거된 것임을 유추할 수 있다. Ni의 제거를 확인하기 위해서 NiO-YSZ 지지체 시편의 환원과정과 니켈의 제거 산세척 이후의 무게변화와 아르키메데스법으로 측정된 겉보기 기공율을 표 1에 표기하였다. 표에서

확인하는 바와 같이 환원과정과 산세척을 통해 무게가 감소하였으며 이는 NiO와 Ni이 제거되어 기공을 증가시켰음을 확인할 수 있다.

음극은 Ni 나노입자의 Exsolution 등으로 최근 많이 연구가 되고 있는 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_3$ 조성의 산화물과 Ce (Mn, Fe)O₂ 의 혼합 전극으로 도포 하였으며, 그림 4는 단위 전지의 측정 후 음극의 미세구조 관찰 사진으로 Ni 입자가 환원 분위기의 SOFC 음극 작동 환경에서 표면에 석출됨을 기존에 보고된 연구결과와 동일하게 확인할 수 있었다 [23].

3.2 La(Sr)Fe(Co)_{3-δ} 양극 침지층 분석

니켈이 제거된 다공성 YSZ 골격구조에 La(Sr)Fe(Co)_{3-δ} 양극 조성을 침지법(infiltration)으로 형성하였으며, 이를 확인하기 위하여 그림 5에서 보는 바와 같이 EDX 분광법으로 관찰하였다.

La(Sr)Fe(Co)_{3-δ}의 모든 양극 조성의 원소가 YSZ 골격 표면에 균일하게 분포가 되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 SOFC 양극의 전기화학적 특성을 나타낼 수 있는 페로프스카이트 상이 형성된 것을 그림 6의 XRD 패턴 분석을 통해 확인 할 수 있다. 그림 6(a)는 La(Sr)Fe(Co)_{3-δ}의 침지법 과정 전의 YSZ 다공성 골격의 XRD 패턴이며 그림 6(b)는 이후 양극 조성의 여러 차례의 침지법과 900°C에서의 열처리 이후의 XRD 패턴으로 La(Sr)Fe(Co)_{3-δ} 단일상이 확인된다.

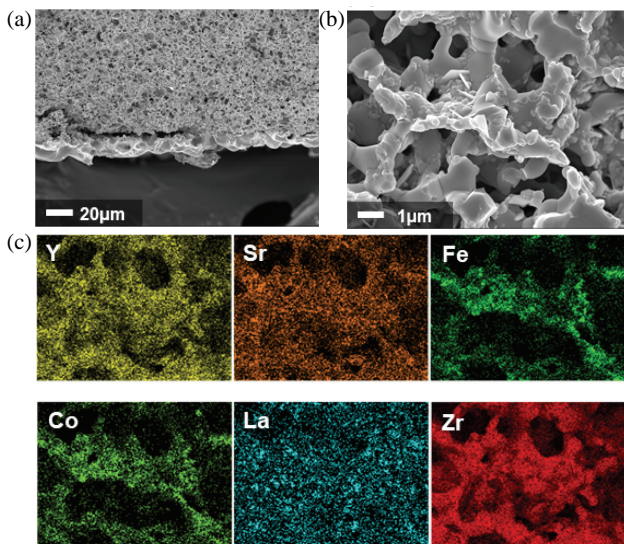


Fig. 5. (a) Microstructural observations of cathode, (b) magnified, and (c) EDX mapping results of magnified cathode microstructure.

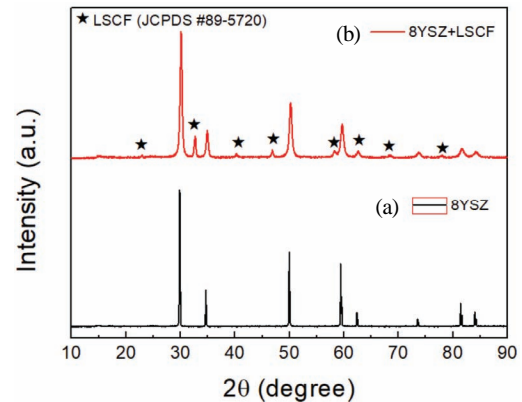


Fig. 6. XRD patterns of the cathodic side of the fabricated cathode-supported button cell; (★) marks correspond to peaks of LSCF.

3.3 단위 전지 출력 특성

그림 7은 온도에 따른 current-power density(I-P) 와 current-terminal voltage(I-V) 결과로 단위전지 출력성능이다. 850°C에서 최대 출력 밀도는 0.2 Wcm⁻¹이며, 이 값은 이전 보고한 La(Sr)TiO₃계 세라믹 음극의 LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, 전해질) 250 µm 두께의 전해질 지지형의 단위전지 출력성능과 비교하여 얇은 YSZ 전해질 두께 20 µm임에도 월등히 높은 최대출력을 나타내지 않고 동등하거나 약간의 높음을 알 수 있다 [24]. 이는 전해질에서의 ohmic 저항은 줄어들었지만 양극 지지형으로 200 µm 이상의 두께의 양극층에서 산소 이온화 반응의 분극 저항이 연료전지 반응에 전체를 지배하는 율속 반응이기 때문으로 예상할 수 있

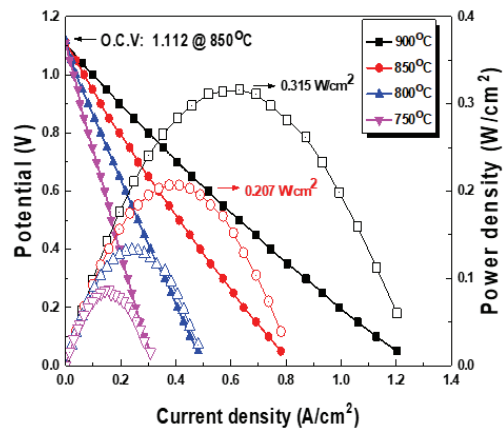


Fig. 7. Evaluation of the cell performance of the fabricated cathode-supported button cell.

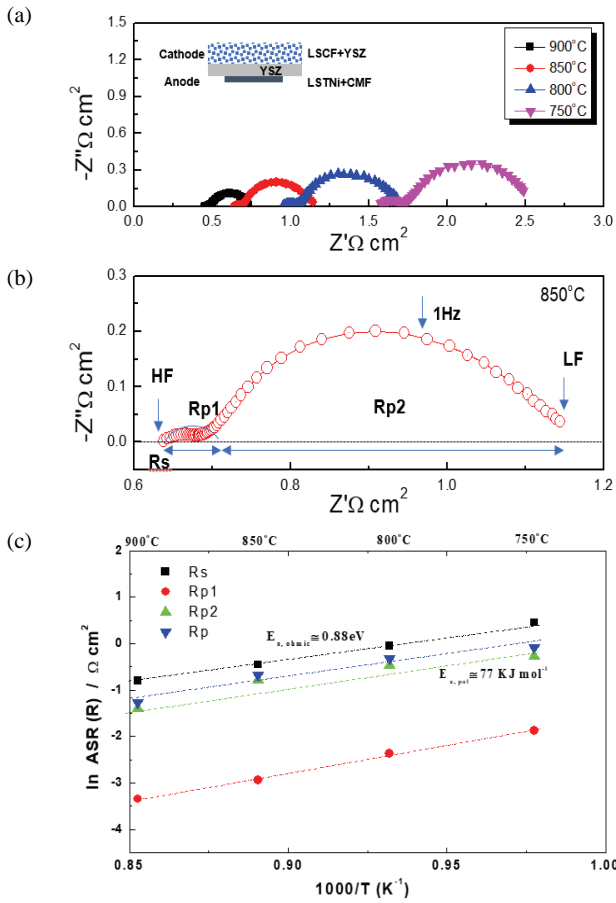


Fig. 8. (a) Impedance results of the fabricated cathode-supported button cell, (b) impedance results at 850°C; showing that polarization resistance with low frequency area accounts for the most of the impedance, and (c) activation curves calculated from impedance spectra.

다. 그림 8은 작동 온도별 단위전지의 임피던스 분석 결과이며 그림 8(b)에서 보는 바와 같이 임피던스의 저항 성분이 저주파 영역에서 큰 분극 성분의 원형 곡선을 나타낸다. Non-charge-transfer의 임피던스 해석 model인 ALS (adler-lane-steele) model에 제시된 바와 같이 이온 확산반응과 표면반응에 관계된 영향으로 대표적인 oxygen surface exchange, 확산 등의 양극에서의 주요 반응이 측정된 단위전지의 율속 반응임을 유추할 수 있다 [25]. 또한 그림 8에서 나타난 ohmic 저항 성분의 계산된 활성화 에너지는 0.88 eV로 기존 보고된 YSZ의 전기전도도 특성에서 나타내는 활성화 에너지와 유사한 값으로 단위전지의 ohmic 저항 성분은 YSZ 전해질층과 다공성의 YSZ 골격층에 지배적인 것임을 판단할 수 있다 [26]. 따라서 양극 침지층의 두께가 100 μm 이내로 금속 집전층과 일체되는

양극 지지체 형태로의 개선된 양극 지지형 SOFC로 제조가 가능하다면, 전해질층과 양극지지층의 골격구조의 ohmic 저항이 감소할 것으로 예상된다. 또한 본 연구에서의 LSCF 침지 횟수가 3회로 양극 조성이 골격구조에 양극반응의 저항을 줄일 수 있는 충분하지 못한 것으로 판단되며 월등히 출력성능이 향상된 세라믹 음극이 적용된 양극 지지형 단위전지의 구현이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결론

SOFC의 신뢰성 향상은 최근의 발전용 연료전지 연구에서 주요하게 다루고 있는 분야로 세라믹 음극이 적용된 양극 지지형 SOFC 단위전지 개발은 전해질의 ohmic 저항 감소와 세라믹 음극을 적용으로 음극의 산화/환원 내성 확보로 인해 고출력과 연료극의 안정성을 크게 증대시킬 수 있는 방법 중 하나이다. 본 연구에서는 NiO-YSZ 복합 음극의 가소결체를 제조하고 dip-coating을 통해 10~20 μm의 YSZ 전해질층을 코팅하여 NiO-YSZ/YSZ의 음극지지형 SOFC 반전지를 제조하였다. 이후 NiO가 포함된 음극지지형 반전지를 환원처리와 산세처리를 통해서 NiO-Ni를 완전히 제거하고 다공구조의 YSZ 골격층과 YSZ 치밀 전해질층이 남아 있는 지지체를 얻을 수 있었으며, 침지법을 통해 La(Sr)Fe(Co)₃₋₆를 양극 YSZ 다공구조의 골격에 형성하여 양극 지지형 SOFC 단위전지를 완성할 수 있었다. 양극 지지형 SOFC 단위전지의 미세구조와 La(Sr)Fe(Co)₃₋₆의 형성 유무는 XRD와 SEM, EDX를 통해 확인하였다. 산화물 음극인 La_{0.4}Sr_{0.4}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O₃ 조성을 양극 지지형 SOFC에 도포하여 단위전지의 평가를 하였으며 850°C에서 0.207 Wcm⁻²의 출력성능이 측정되었다. 양극의 분극 저항을 개선하기 위해 양극의 침지 비율과 침지층의 두께 등이 최적화될 경우 우수한 출력성능을 유추할 수 있다. 따라서 본 연구를 통해 양극 지지형의 SOFC 단위전지를 음극 지지형인 NiO-YSZ/YSZ 구조체에서 니켈(Ni)의 화학적 제거공법과 양극조성 침지법(infiltration)을 통하여 비교적 간단한 공정으로 제조할 수 있고 출력 성능이 구현됨을 확인하였다.

ORCID

Tae Ho Shin

<https://orcid.org/0000-0002-9001-7863>

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 국제공동기술개발사업으로 수행된 연구 결과(P0004433)이며, 한국산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행된 소재부품기술개발사업(No.10080417)의 연구 결과입니다.

REFERENCES

- [1] M. Z. Jacobson, W. G. Colella, and D. M. Golden, *Science*, **308**, 1901 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1109157>]
- [2] R. F. Service, *Science*, **285**, 682 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.682>]
- [3] B.C.H. Steele and A. Heinzel, *Nature*, **414**, 345 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1038/35104620>]
- [4] B.C.H. Steele, *Nature*, **400**, 619 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1038/231444>]
- [5] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x>]
- [6] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, **135**, 305 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00452-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00452-5)]
- [7] N. Q. Ming, *Solid State Ionics*, **174**, 271 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.042>]
- [8] E. S. Hecht, G. K. Gupta, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, L. Maier, and O. Deutschmann, *Appl. Catal., A*, **295**, 40 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.003>]
- [9] J. H. Koh, Y. S. Yoo, J. W. Park, and H. C. Lim, *Solid State Ionics*, **149**, 157 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00243-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00243-6)]
- [10] N. M. Sammes, Y. Du, and R. Bove, *J. Power Sources*, **145**, 428 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powsour.2005.01.079>]
- [11] E. P. Murray, T. Tasi, and S. A. Barnett, *Nature*, **400**, 649 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1038/23220>]
- [12] P. Huang, A. Horkey, and A. Petric, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2402 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02096.x>]
- [13] B.C.H. Steele, I. Kelly, H. Middleton, and R. Rudkin, *Solid State Ionics*, **28**, 1547 (1988). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90417-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90417-1)]
- [14] S. Mcintosh and R. J. Gorte, *Chem. Rev.*, **104**, 4845 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020725g>]
- [15] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S. I. Lee, J. M. Vohs, R. J. Gorte, O. H. Al-Madhi, and B. O. Dabbousi, *J. Power Sources*, **155**, 231 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powsour.2005.05.001>]
- [16] S. W. Tao, J.T.S. Irvine, and J. A. Kilner, *ADV. Mater.*, **17**, 1734 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200402007>]
- [17] H. He, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A279 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1896469>]
- [18] Y. H. Huang, G. Liang, M. Croft, M. Lehtimäki, M. Karppinen, and J. B. Goodenough, *Chem. Mater.*, **21**, 2319 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm8033643>]
- [19] D. Neagu and J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.*, **22**, 5042 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm101508w>]
- [20] T. H. Shin, S. Ida, and T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19399 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja206278f>]
- [21] C. Yang, Z. Yang, C. Jin, M. Liu, and F. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 11202 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.086>]
- [22] H. Kim, C. da Rosa, M. Boaro, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1473 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00299.x>]
- [23] D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller, H. Ménard, and J.T.S. Irvine, *Nat. Chem.*, **5**, 916 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.1773>]
- [24] K. J. Kim, T. H. Shin, and K. T. Lee, *J. Alloys Compd.*, **787**, 1143 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.180>]
- [25] Q. Huang, R. Hui, B. Wang, and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **52**, 8144 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.071>]
- [26] C. Korte, A. Peters, J. Janek, D.Hesse, and N. Zakharov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 4623 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B801675E>]