Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 8, pp. 510-515 August 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.8.510
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

지르코니아 전해질을 이용한 단실형 고체산화물 연료전지의 전기화학 특성

박희정[1,a], 주종훈[2], 양재교[3], 진연호[3], 이규형[4,b]

[1] 대전대학교 신소재공학과
[2] 충북대학교 신소재공학과
[3] 고등기술연구원 신소재공정센터
[4] 강원대학교 나노응용공학과

The Electrochemical Property of the Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell Based on a Zirconia Electrolyte

Hee Jung Park[1,a], Jong Hoon Joo[2], Jae-Kyo Yang[3], Yun Ho Jin[3], and Kyu Hyoung Lee[4,b]

[1] Department of Advanced Materials Engineering, Daejeon University, Daejeon 34520, Korea
[2] Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea
[3] Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea
[4] Department of Nano Applied Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

(Received March 19, 2016; Revised July 12, 2016; Accepted July 18, 2016)

Abstract: Single-chamber solid oxide fuel cells (SC-SOFCs) consist of only one gas chamber, in which both the anode and the cathode are exposed to the same fuel-oxidant mixture. Thus, this configuration shows good thermal and mechanical resistance and allows rapid start-up and -down. In this study, the unit cell consisting of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (cathode) / $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-x}$ (electrolyte) / Ni-$Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-x}$ (anode) was fabricated and its electrochemical property was investigated as a function of temperature and the volume ratio of fuel and oxidant for SC-SOFCs. Impedance spectra were also investigated in order to figure out the electrical characteristics of the cell. As a result, the cell performance was governed by the polarization resistances of the electrodes. The cell exhibited an acceptable cell-performance of 86 mW/cm^2 at 800℃ and stable performance for 3 hs under 0.7 V.

Keywords: Single-chamber solid oxide fuel cell, Zirconia electrolyte, Electrochemical property, Polarization resistance

1. 서 론

연료전지 (fuel cell)는 음극에 연료 (수소)를 주입하고 양극에 산소를 주입하여 연료와 산소가 가지고 있는 화학적 에너지를 직접 전기적 에너지로 전환시켜주는 에너지 변환장치로, 고효율을 얻을 수 있고 반응 부산물로 순수한 물이 생기는 친환경적이고 경제적인 차세대 에너지원이다 [1,2]. 특히, 고체산화물 연료전지

a. Corresponding author; hjpark@dju.kr
b. Corresponding author; khlee2014@kangwon.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(solid oxide fuel cell, SOFC)는 작동 온도가 높아 (> 600 °C) 다른 연료전지 대비 효율이 높고 (> 50%) 귀금속 촉매 (Pt)를 배제할 수 있으며 수소 외 다른 연료 (메탄, 메탄올과 같은 탄화수소계 연료)의 사용이 가능한 것으로 알려져 있다 [3]. 그러나 단전지 (양극 / 전해질 / 음극)를 구성하고 있는 세라믹 소재의 취성, 스택에서 단전지와 바이폴라 플레이트 간의 열팽창 차이에 의한 기계적 파손, 연료와 산소를 분리하기 위한 스택에서의 실링 문제로 인하여 신뢰성 확보가 어려운 단점이 존재한다 [4]. 또한, 대형화가 어려워 경제성이 부족한 것으로 알려져 있다 [4-7].

상기 문제를 극복하기 위한 대안으로 단실형 고체산화물 연료전지 (single chamber solid oxide fuel cell, SC-SOFC)에 대한 관심이 증대되고 있다. 단실형 연료전지란 연료와 산소가 하나의 챔버에 유입되는 시스템이다 (통상적인 연료전지는 복실형이며 두 개의 분리된 챔버가 존재한다). 따라서 연료와 가스를 분리하기 위한 단전지와 바이폴라 플레이트 간의 실링이 근본적으로 필요 없는 구조이다. 또한, 단전지가 프리스탠딩(free-standing) 구조를 취할 수 있기 때문에 복실형 시스템 대비 스택의 구성요소 간 열팽창 차이에 의한 파괴 및 화학반응을 배제할 수 있다. 이런 이유로 2000년대 이후 Hibino 등을 비롯한 많은 과학자들이 단실형 고체산화물 연료전지에 대한 개발을 수행하고 있다 [6]. 이 중 Shao 등은 세리아(Sm-doped CeO_2)를 전해질로 사용하고 바륨계 페로브스카이트 ($Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$)를 양극소재로 사용하여 1 W/cm^{2}의 고성능 단실형 고체산화물 연료전지를 개발하였다 [7]. 하지만 단실형 고체산화물 연료전지는 하기 문제로 인하여 여전히 상용화에 어려움을 겪고 있다. 첫째는 단전지를 구성하고 있는 소재의 성능 및 신뢰성 문제이다. 고성능을 보이는 세리아계 전해질은 기계적 성질이 취약하고 (환원분위기에 노출되면 크랙이 발생) 세륨이 환원되어 전자전도가 발생한다 ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) [8]. 더불어 바륨계 페로브스카이트 양극소재도 전해질과 화학반응을 일으켜 반응상을 생성시킨다 [9]. 또 다른 대표 고체전해질인 지르코니아계 전해질은 기계적, 화학적으로 우수하지만 이온전도도가 낮은 단점이 존재한다 [10]. 둘째는 시스템 신뢰성 문제이다. 단실형 연료전지는 단일 챔버에서 산화환원반응이 동시에 일어나기 때문에 연료와 공기의 비율, 유량 및 온도와 같은 실험변수에 의해 성능 및 내구성이 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다 [5,11,12]. 이로 인해 성능 유지가 힘들고 성능에 대한 낮은 신뢰성을 보이는 것이 일반적이다. 따라서 성능과 신뢰성을 동시에 확보할 수 있는 단실형 고체산화물 연료전지의 소재 개발이나 작동 조건에 대한 이해가 무엇보다 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서 기계적 및 화학적으로 안정한 지르코니아 전해질을 이용하여 단실형 연료전지의 최적 조건을 탐색하고 이를 바탕으로 고성능 연료전지를 개발하고자 하였다. 연료전지의 전해질 소재로 이트륨이 도핑된 지르코니아 ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-x}$, YSZ)를 이용하였고 양극소재와 음극소재로 각각 스트론튬이 도핑된 란탄망간나이트(Sr-doped $LaMnO_3$, LSM)와 니켈-지르코니아(Ni-YSZ)를 이용하였다. 이를 이용하여 800℃에서 86 mW/cm^{2}의 단전지 최대 파워(peak power density)를 확인할 수 있었으며 실험과정에서 연료(CH_4)와 산소(O_2)의 최적 비율 및 저항의 원인을 파악할 수 있었다. 마지막으로 연료전지 셀의 안정성도 확인할 수 있었다.

2. 실험 방법

2.1 단전지 제조

단실형 고체산화물 연료전지는 음극지지체형으로 제작되었다. 양극소재로는 LSM (20 mol% Sr-doped $LaMnO_3$, FCM), 전해질 소재로는 YSZ (TZ8Y, Tosoh), 음극소재로는 NiO와 YSZ를 복합화한 NiO-YSZ 서맷 (cermet, NiO 60 wt% + YSZ 40 wt%, FCM)가 사용되었다. 음극지지체를 제조하기 위해 금속몰드(외경: 20 mm)에 NiO-YSZ 분말을 넣고 1.5 톤의 압력으로 일축 가압하였다. 그 후 YSZ 전해질 페이스트를 스크린 인쇄법(screen-printing)을 이용하여 음극지지체 한 면에 후막 코팅하였다.

YSZ 전해질 페이스트는 YSZ 소재와 잉크(ink-vehicle, FCM)를 2 : 3 (무게비)로 혼합한 후 마노유발을 이용하여 10분 이상 믹싱하여 제조하였다. 치밀한 전해질 제조를 위해 스크린 인쇄 후 1,350℃의 온도에서 5시간 소결하였다. 양극 역시 LSM 분말과 잉크를 이용하여 상기 방법으로 페이스트를 제조하고 소결된 전해질 / 음극지지체의 전해질 위에 스크린 인쇄하여 제조하였다. 프린팅 후 공기 중 1,000℃에서 2시간 동안 소성하였다. 단전지의 미세구조는 SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 분석하였다.

2.2 단전지 측정

상기 방법으로 제작한 양극 / 전해질 / 음극으로 구성된 단전지의 전류 집전을 위해 Au 페이스트 및 메쉬를 이용하여 양극과 음극의 끝단에 접촉하고 800℃에서 1시간 동안 열처리 하였다. 전극 형성 후 단전지를 원통형의 quartz-cell (쿼츠재질로 이루어진 저항측정용 챔버)에 넣고 고온 (800℃) 환원분위기를 유지시킴으로써 단전지 음극을 환원시켰다 (NiO를 Ni로 변환시키는 과정). 환원분위기 형성을 위해 질소 95%와 수소 5%로 이루어진 혼합가스를 이용하였다. 음극환원 후, 메탄가스와 공기를 quartz-cell에 주입하였다. 메탄가스와 공기의 비율은 MFC (mass flow controller)를 이용하여 조절하였다. quartz-cell 부피는 250 ml였으며 가스 주입 총유량은 130 sccm으로 하였다.

단전지의 I-U(전류-전압) 특성은 직류 계측기인 K237(Keithley)를 이용하여 분석하였다. 셀의 저항원인은 교류 임피던스 분석법(ac-impedance analysis)을 이용하여 분석하였다. 분석장비로 임피던스 분석기(impedance analyzer, Novocontrol Technology)를 이용하였다. 임피던스 분석 시 사용한 진폭(amplitude)는 30 mV였으며 진동수(frequency)는 0.1에서 10 MHz였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 음극 환원 후 단전지의 파단면 SEM 사진이다. 하단 및 상단의 다기공 구조로 보이는 것이 음극과 양극이고 사이의 치밀구조로 보이는 것이 고체전해질이다. 그림의 양극과 음극구조에서 볼 수 있는 것처럼 충분한 기공률을 가지고 있으며 입자 간 연결이 잘 되었다는 것을 확인할 수 있었다. 양극과 전해질의 두께는 각각 약 10 μm와 7 μm였다.

상기 단전지를 이용하여 단실형 고체산화물 연료전지의 성능 실험을 진행하였다. 연료전지 성능은 개방회로 전압(open circuit voltage, OCV)와 셀파워(cell power density)에 의존하는 것으로 알려져 있다. OCV는 하기 Nernst 식에 따른다 [4].

$$OCV = \frac{RT}{4F} ln \frac{P_{cathode}}{P_{anode}} \quad (1)$$

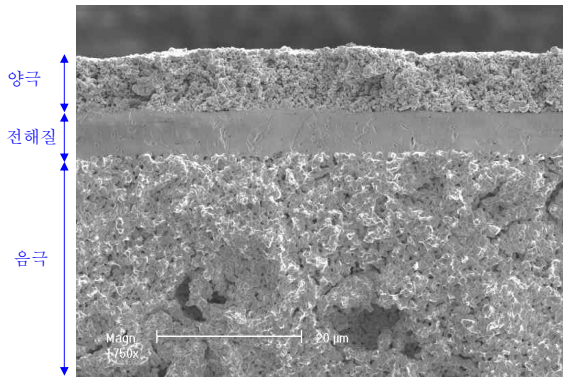

Fig. 1. The microstructural SEM image of the SC-SOFC cell consisting of the porous anode (bottom), cathode (top), and dense electrolyte (middle).

식에서 R : 가스상수(gas constant), T : 온도(temperature), F : 파라데이 상수(Faraday'constant), $P_{cathode}$와 P_{anode}는 양극과 음극에서의 산소분압(oxygen partial pressure)을 나타낸다.

상기 Nernst 식에 의하면 OCV는 양극과 음극에서의 산소분압 차에 의해 결정된다. 단실형의 경우 복실형과 다르게 음극에서의 산소분압이 중요하다. 연료와 공기를 동시에 한 챔버에 주입하기 때문에 음극에서 자발적으로 연료의 산화반응이 일어나 낮은 음극 산소분압이 형성되어야 하기 때문이다. 즉, 음극에서 연료의 산화반응에 따라 OCV의 크기가 결정된다. 본 실험에서는 범용적으로 사용되는 탄화수소의 일종인 메탄가스가 사용되었다. 메탄가스의 경우 음극에서 하기 두 가지 산화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다 [6,10].

$$CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2H_2 \quad (2\text{-}1)$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \quad (2\text{-}2)$$

식 (2-1)은 메탄의 부분 산화반응이고 식 (2-2)는 완전 연소반응이다.

메탄을 연료로 한 단실형 연료전지에서 식 (2-1)이 주반응(dominant reaction)일 경우 메탄/산소의 부피비 (R_{mix})는 2.0이고, 식 (2-2)가 주반응일 경우 R_{mix}는 0.5이다. 메탄과 산소를 이용한 연구에서 식 (2-1)이 주반응일 때 OCV 최대치를 보이는 경우가 몇몇 보고되어 있지만, 단실형 연료전지가 가지고 있는 실험 변수에 대한 R_{mix}의 민감성 때문에 실험 조건이 명확히

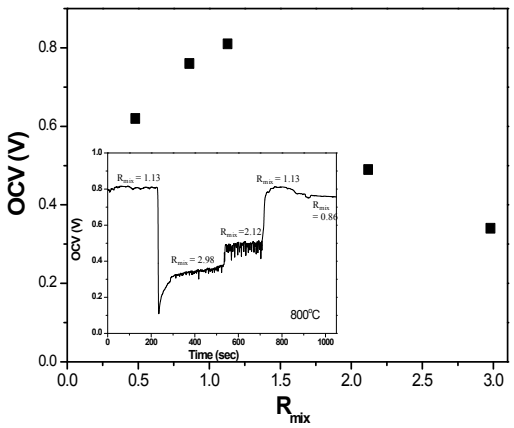

Fig. 2. OCV at 800℃ as a function of R_{mix}.

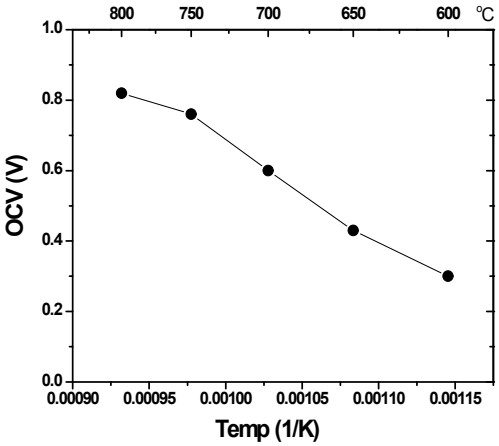

Fig. 3. OCV as a function of temperature at the fixed R_{mix} (1.13).

정의되어야 한다 [5,10].

단실형의 경우 단전지 소재 조성, 미세구조, 작동온도, R_{mix} 및 유량 등 다양한 변수에 의해 성능이 민감하게 의존하는 것으로 알려져 있다 [8,10].

본 연구에서 가스의 R_{mix}와 온도를 변화시키면서 OCV 최대치를 조사하였다. 상기 언급한 바와 같이 R_{mix} ~ 2.0일 때 식 (2-1)에 의해 낮은 산소분압이 음극에 생성되어 OCV 최대치를 보일 가능성이 있기에 본 실험에서도 2.0을 포함하여 R_{mix}를 0.48 ~ 2.98로 변화시켜가면서 OCV를 측정하였다.

그림 2에서 OCV의 변화를 R_{mix}의 함수로 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 R_{mix}가 증가됨에 따라 OCV도 증가되다가, 어느 일정 값 이후에는 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. R_{mix}가 약 1.13일 때 OCV 최대치였다. 이것은 식 (2-1)에 의한 R_{mix} ~ 2.0과 식 (2-2)에 의한 R_{mix} ~ 0.5의 중간 값에 해당된다. 이것은 Ni-YSZ를 지지체 이용하고 LSM을 양극소재로 사용하는 음극지지 단실형 고체산화물 연료전지에서 최적 조건은 메탄의 부분 산화반응과 완전 연소반응이 동시에 일어나는 조건이라는 것을 보여 주는 결과이다.

그림에서 볼 수 있는 것처럼 R_{mix} ~ 2.98일 경우 실험조건 내에서 최솟값을 보였다 (약 0.33 V @ R_{mix} ~ 2.98). R_{mix} ~ 2.12일 때 OCV ~ 0.50 V, R_{mix} ~ 0.86일 때 OCV ~ 0.75 V였고 R_{mix} ~ 0.48일 때 OCV ~ 0.61 V였다. 내삽 그림은 R_{mix} 변화 시 OCV의 변화를 시간에 따라 수득한 원자료이다.

그림 3은 R_{mix} ~ 1.13에서 온도에 따른 OCV 변화를 보여주고 있다. 온도가 감소됨에 따라 OCV도 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 식 (2-1)과 식 (2-2)의 엔탈피가 다르기 때문에 작동온도가 변하면 최적 조건 또한 변할 수 있다는 것을 보여주는 결과이다. 800℃에서 0.81 V의 값을 보였고 600℃에서 0.30 V의 값을 보였다. R_{mix} ~ 1.13 조건에서 단전지 성능을 평가하기 위해 인가 전류 (I)에 따른 전압 (U)의 변화를 계측하였다. 온도는 800℃에서 700℃까지 50℃간격으로 변화시켜가면서 측정하였다.

그림 4는 I-U 측정 결과와 이를 바탕으로 계산한 셀 파워 (P)를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 인가 전류가 증가되면서 전압강하가 일어났다. 전압강하의 패턴은 복실형 연료전지에서 나타나는 형태와 매우 유사하였다 [13]. 일례로, 800℃의 I-U 특성에서 전류 인가 초기에 전압강하가 크고 (Ⅰ-영역) 서서히 강하의 정도가 줄어들다가 (Ⅱ-영역) 다시 전압강하가 커지는 (Ⅲ-영역) 전형적인 연료전지의 성능커브를 보였다. Ⅰ-영역은 단전지 구성요소의 전류 비저항과 관련된 저항이 지배하는 영역이고 Ⅱ-영역은 산화환원반응에 의해 발생하는 저항이 큰 영역이다. Ⅲ-영역은 연료전지 반응 대비 인가된 가스의 공급이 부족하여 발생하는 가스확산 저항 영역이다. 단전지의 최대 셀파워 (peak power density)는 작동온도가 감소되면서 줄어드는 것을 알 수 있다. 800℃에서 약 86 mW/cm^2, 750℃에서 약 32 mW/cm^2, 700℃ 약 7 mW/cm^2

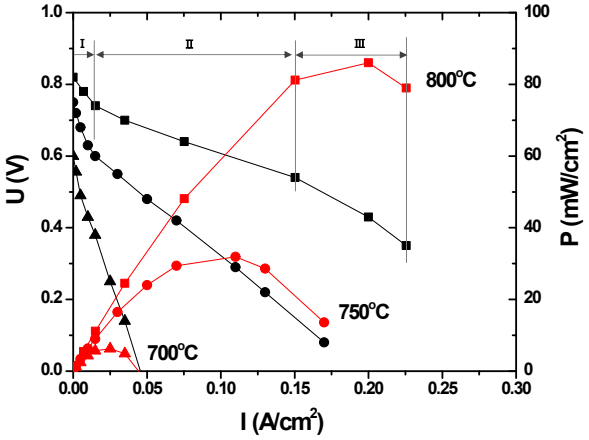

Fig. 4. The dependencies of the cell voltages (U) and power densities (P) on current densities (I) of the cell.

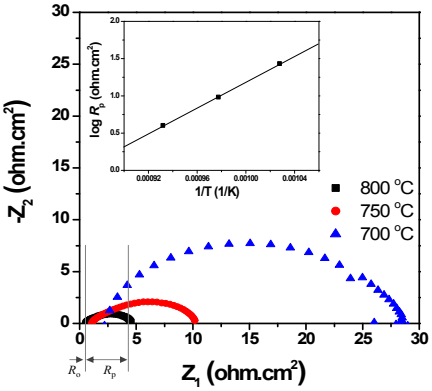

Fig. 5. Impedance spectra of the SC-SOFC cell at various temperatures. R_o and R_p are the ohmic resistance and polarization resistance, respectively.

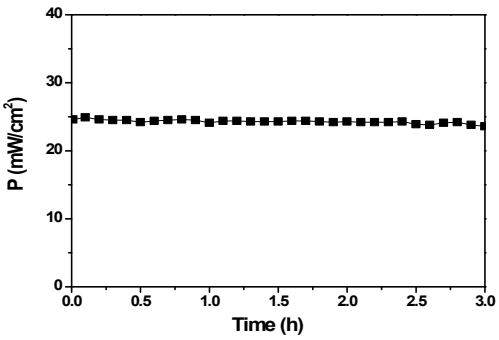

Fig. 6. The dependency of power density on time of the SC-SOFC cell at 800℃.

의 값을 보였다. 이는 지르코니아 기반의 단실형에서 기보고 된 값과 유사한 영역에 있거나 우세한 값이다 [10]. 하지만 복실형의 셀파워와 비교하면 여전히 작다는 것을 알 수 있다. 복실형의 경우 작동온도 800℃에서 500 mW/cm^2 이상의 셀파워를 보이는 결과가 다수 보고되고 있다 [1,14]. 이에 본 단실형 연료전지의 저항원인을 살펴보고자 하였다. 단전지의 저항 원인을 살펴보기 위해 교류 임피던스 분석을 수행하였다.

그림 5는 R_{mix} ~ 1.13의 OCV 조건에서 단전지의 교류 임피던스 분석에 의한 닝퀴스트 플롯 (Nyquist-plot)을 나타낸다. 반원의 x-축 (Z_1)과의 절편이 저항을 나타내는데 원점과 원점에서 가까운 부분의 절편까지를 일반적으로 오믹저항(ohmic resistance, R_o)이라고 하고 반원의 절편 양단(원점에서 가까운 부분과 먼 부분까지의 거리)을 분극저항(polarization resistance, R_p)이라고 한다. 그림에서 임피던스 패턴이 찌그러진 반원 형태로 나타나는 것은 산화환원반응을 구성하는 다양한 원인이 복합적으로 존재하기 때문에 나타나는 것으로 전극에서 보이는 분극저항의 전형적인 특징이다 (회로적으로 복수의 시상수(relaxation time)가 존재하기 때문이다) [15,16]. 즉, 그림 5에서의 임피던스 패턴은 전극의 분극저항에 의한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 모든 온도 영역에서 오믹저항 보다는 분극저항이 크다는 것을 알 수 있다.

그림 5의 내삽된 그림은 분극저항을 온도에 따라 플롯한 것이다. 이를 바탕으로 계산된 활성화에너지 (E_a)는 약 1.90 eV였다. 계산된 활성화에너지로부터 분극저항의 원인을 유추해 볼 수 있다.

분극저항을 일으키는 전극의 산화환원 반응속도는 (1) 가스 흡탈착(gas adsorption/desorption), (2) 산소이온의 확산(oxygen-ion diffusion), (3) 전자 전달(electron transfer) 및 (4) 산소이온의 전해질 내로 결합과 해리(oxygen incorporation/dissociation) 속도에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다 [1]. 상기 4가지 요소반응에서 가스 흡탈착 에너지는 일반적으로 1 eV 이하이다. 또한, Ni 금속 소재로 이루어진 음극소재와 금속 전도성 성질을 보이는 LSM 소재의 전자 전달 에너지는 매우 작기 때문에 고려 대상에서 제외될 수 있다 [17]. 이에 상기 요소반응 중 산소이온 확산 및 산

소이온의 결합과 해리 반응이 산화환원 반응속도를 결정하는 주된 요인이었을 가능성이 크다고 할 수 있다. 이는 셀 성능을 증가시키기 위해 (1) 전극소재에 이온전도성이 큰 소재를 첨가하여 산소이온 확산 반응속도를 증가시키거나 (2) 전극과 전해질 사이에 기능층을 삽입하여 산소이온의 결합과 해리 속도를 빠르게 해주는 것이 필요하다는 것을 암시하는 것이다. 추후 언급된 전략을 이용하여 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

그림 6은 본 실험에서 제조된 단전지의 안정성 결과를 나타내는 그림이다. 연료전지에서 작동전압이 높을수록 시스템 효율 측면에서 유리하기 때문에 작동전압을 0.70 V로 하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 수 시간 동안 안정적인 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 연료 대 산소의 부피비와 온도를 적절히 제어하면 단실형 연료전지 타입으로 수십 mW/cm^2의 셀 파워와 동시에 신뢰성 확보가 가능하다는 것을 보여주는 결과이다. 본 연구 결과로부터 지르코니아계 단전지의 단실형 연료전지의 응용 가능성을 엿볼 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 LSM (양극) / YSZ (전해질) / Ni-YSZ (음극)로 구성된 단전지를 제조하였다. 제조한 단전지를 이용하여 단실형 고체산화물 연료전지 특성을 분석하였다. 저항 분석결과 단전지 저항은 전극저항에 의해 지배되었다. 전극저항을 구성하는 요소저항 중 이온전달 및 전극과 전해질 계면에서의 이온교환에 의한 저항이 주된 요소로 판단되었다. 연료 대 산소의 부피비 및 온도를 적절히 조절하면 수십 mW/cm^2의 셀파워를 확보할 수 있었다 (800℃에서 86 mW/cm^2). 또한, 0.7 V의 작동전압에서 수 시간 동안 안정된 셀 파워를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 (MOTIE)와 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20152020105950)

본 연구 관련하여 토의해주신 김상태 교수님께 감사드립니다.

REFERENCES

[1] H. J. Park, C. Kwak, J. S. Kim, and S. J. Ahn, *J. Power Sources*, **213**, 31 (2012). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.jpowsour.2012.03.093]

[2] H. J. Park and J. Y. Park, *Solid State Ionics*, **244**, 30 (2013). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.ssi.2013.04.026]

[3] A. B. Sambouli and E. Traversa, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **6**, 433 (2002). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/S1364-0321(02)00014-X]

[4] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, 1 (1995).

[5] S. J. Ahn, Y. B. Kim, J. H. Moon, J. H. Lee, and J. S. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, **43**, 798 (2006). [DOI: http://dx.doirg/10.4191/KCERS.2006.43.12.798]

[6] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, and M. Sano, *Science*, **288**, 2031 (2000). [DOI: http://dx.doirg/10.1126/science.288.5473.2031]

[7] Z. Shao and S. M. Haile, *Nature*, **431**, 170 (2004). [DOI: http://dx.doirg/10.1038/nature02863]

[8] H. J. Park and G. M. Choi, *Solid State Ionics,* **178**, 1746 (2008). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.ssi.2007.12.003]

[9] D. W. Jung, C. Kwak, H. J. Park, J. S. Kim, S. J. Ahn, D. H. Yeon, S. Seo, K. S. Moon, S. M. Lee, *Scripta Materialia*, **113**, 59 (2016). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.scriptamat.2015.09.042]

[10] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, and T. Hibino, *Solid State Ionics*, **177**, 3351 (2007). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.ssi.2006.10.014]

[11] Z. Shao, C. Zhang, W. Wang, C. Su, W. Zhou, Z. Zhu, H. J. Park, and C. Kwak, *Angewandte Chemie Int.*, **50**, 1792 (2011). [DOI: http://dx.doirg/10.1002/anie.201006855

[12] N. Akhtar, S. P. Decent, D. Loghin, and K. Kendall, *J. Power Sources*, **193**, 39 (2009). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.jpowsour.2009.01.032]

[13] L. Zhu, L. Zhang, and A. V. Virkar, *J. Power Sources*, **291**, 138 (2015). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.jpowsour.2015.04.155]

[14] D. Chen, C. Huang, R. Ran, H. J. Park, C. Kwak, Z. Shao, *Electrochemistry Communications*, **13**, 197 (2011) [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.elecom.2010.12.012]

[15] H. J. Park, Z. Shao, W. Wang, and K. S. Moon, *Fuel Cells*, **11**, 654 (2011). [DOI: http://dx.doirg/10.1002/fuce.201100026]

[16] F. Dong, D. Chen, R. Ran, H. J. Park, C. Kwak, and Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 4377 (2012). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.ijhydene.2011.11.150]

[17] R. Moriche, D. M. Lopez, F. J. Gotor, and M. J. Sayagues, *J. Power Sources*, **252**, 43 (2014). [DOI: http://dx.doirg/10.1016/j.jpowsour.2013.11.093]