

Pd 나노입자의 자가 회복이 가능한 지능형 페로브스카이트 산화물 음극의 직접 탄화수소계 SOFC 성능 평가

오미영¹, Tatsumi Ishihara², 신태호^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

² 규슈대학교 응용화학과

Self-Regeneration of Intelligent Perovskite Oxide Anode for Direct Hydrocarbon-Type SOFC by Nano Metal Particles of Pd Segregated

Mi Young Oh¹, Tatsumi Ishihara², and Tae Ho Shin^{1,a}

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

² Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 8190395, Japan

(Received May 2, 2018; Revised May 25, 2018; Accepted May 28, 2018)

Abstract: Nanomaterials have considerable potential to solve several key challenges in various electrochemical devices, such as fuel cells. However, the use of nanoparticles in high-temperature devices like solid-oxide fuel cells (SOFCs) is considered problematic because the nanostructured surface typically prepared by deposition techniques may easily coarsen and thus deactivate, especially when used in high-temperature redox conditions. Herein we report the synthesis of a self-regenerated Pd metal nanoparticle on the perovskite oxide anode surface for SOFCs that exhibit self-recovery from their degradation in redox cycle and CH₄ fuel running. Using Pd-doped perovskite, La(Sr)Fe(Mn, Pd)O₃, as an anode, fairly high maximum power densities of 0.5 and 0.2 cm⁻² were achieved at 1,073 K in H₂ and CH₄ respectively, despite using thick electrolyte support-type cell. Long-term stability was also examined in CH₄ and the redox cycle, when the anode is exposed to air. The cell with Pd-doped perovskite anode had high tolerance against re-oxidation and recovered the behavior of anodic performance from catalytic degradation. This recovery of power density can be explained by the surface segregation of Pd nanoparticles, which are self-recovered via re-oxidation and reduction. In addition, self-recovery of the anode by oxidation treatment was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Self-regeneration, Perovskite oxide anode, Nano metal particles, Palladium

1. 서론

환경문제가 대두됨에 따라 친환경 에너지원에 대한 수요가 증가하고 있으며, 연료전지는 높은 에너지 전환

효율과 CO₂ 배출 저감 등의 장점으로 인해 대체 에너지원으로 많은 관심과 연구가 진행되고 있다 [1]. 연료전지의 한 종류인 고체산화물연료전지(SOFC)는 위의 장점과 더불어 긴 기대수명과 수소 이외의 탄화수소 가스를 연료로 사용할 수 있어 향후 대체에너지 시장에서 큰 잠재력을 가지고 있다 [2-4]. 하지만 SOFC는 연료극의 낮은 산화 안정성과 탄소 침착으로 인한 성능 저하의 문제점을 가지고 있다. SOFC 연료극은 주로 니켈(Ni)이 포함된 복합전극을 사용하고 있으며 이

a. Corresponding author; ths@kicet.re.kr

Copyright ©2018 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.

는 니켈이 가진 높은 전도도와 촉매능이 연료 기체의 산화에 도움이 되기 때문이다. 하지만 복합전극에 사용된 니켈의 탄소 침착, 입자 간 응집으로 인한 반응 면적의 감소 및 낮은 산화 안정성은 셀의 성능을 저하시키는 주된 요인이다. 이러한 니켈을 사용한 연료극의 단점을 극복하기 위해 산화물을 기반으로 하는 연료극이 연구되고 있는데 Cu-ceria, SrTiO₃ 기반의 산화물, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 기반의 페로브스카이트 물질, Sr₂MmO₆ (M = Mg, Co, Ni, Fe), Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Co, Fe)_{0.8}Nb_{0.2}O₄₊₆ 및 Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O₂-La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O₃ 등이 대표적인 예이다 [5-15]. 이상에서 나열한 바와 같이 니켈을 대체하기 위한 산화물 기반 연료극이 연구되고 있지만 낮은 전도도, 낮은 표면활성 등으로 인한 셀 전반의 성능 저하는 여전히 해결해야 할 문제이다.

특히, 페로브스카이트 기반 물질들은 SOFC용 재료로 많은 연구가 진행되고 있는데 이는 환경에 따라 다양한 산화수를 나타내는 다원자가 전이금속을 B-사이트에 치환할 경우, B-site에 들어간 전이금속은 산소와 6배위 결합하여 BO₆을 형성함으로써 전자/이온 전도성을 향상시킨다. 또한 일부 물질들은 향상된 촉매능을 가지고 있어 SOFC용 연료극으로 적용 가능성이 높다. 최근 페로브스카이트계 산화물로 이루어진 연료극을 기본으로 하여 소량의 귀금속을 덧붙이는 방식으로 산화물 음극의 촉매능을 개선한 연구들이 발표되었다 [16-18]. 하지만 연료극의 표면에 도포된 작은 크기의 귀금속 입자들은 SOFC의 작동 온도와 같은 고온에서는 쉽게 응집되어 셀 구동 시 성능이 저하되는 문제점이 있다 [19]. 이에 대한 해결책으로 소량의 귀금속을 산화물 격자 내에 고용시키고 이후 석출되게 함으로써 작고 활성이 높은 상태인 귀금속 나노입자를 만드는 것이다. Tanaka 등은 팔라듐이 도핑된 페로브스카이트 물질을 이용, 자체적으로 재형성이 가능한 팔라듐 나노입자를 보고하며 '지능형 촉매(intelligent catalysts)'라는 이름을 붙였다 [20,21]. 페로브스카이트의 B-site에 고용된 팔라듐은 산화/환원 분위기 변화에 따라 페로브스카이트계 산화물 격자에서 금속격자로 오가게 된다 [20-25]. 또한 Barnet 등은 팔라듐이 일정부분 치환된 (La, Sr)CrO₃ 기반 산화물을 연료극으로 사용하여 산화/환원 사이클을 반복함에 따라 전극의 성능이 자체적으로 회복되는 것을 확인하였다 [22]. 이와 같은 개선들에도 불구하고 위에서 언급한 연료극은 니켈을 사용한 복합전극 대비 셀의 출력이 낮고 탄화수소계 가스를 연료로 사용 시 제한이 있다.

본 연구자는 이전에 실시한 실험에서 La(Sr)Fe(Mn)O₃ 기반 연료극으로 뛰어난 성능을 보였으며 출력 밀도 또

한 상대적으로 높게 측정되었다 [26-28]. 하지만 여전히 니켈을 대체하기 위한 산화물 전극은 낮은 전도도를 가지고 있으며 이로 인한 큰 저항 손실은 La(Sr)Fe(Mn)O₃ 기반 셀에서 최대 출력밀도가 1.073 K에서 300 mW cm⁻²로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 La(Sr)Fe(Mn)O₃ 기반 물질에 팔라듐을 도핑, B-사이트로부터 석출되어 나오는 팔라듐 나노입자를 이용하여 연료극의 성능을 향상시키고 동시에 수소뿐만 아니라 탄화수소계 가스를 연료로 사용할 수 있는 가능성을 검증하였다.

2. 실험 방법

La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.85}Pd_{0.05}Mn_{0.1}O₃(LSFMP) 분말은 일반적인 연소반응법을 이용, C₄H₆O₄Pd (98%, Wako Chemical Co. Ltd., Japan), La(NO₃)₃·6H₂O (99.9%, Wako Chemical Co. Ltd., Japan), Sr(NO₃)₂ (98%, Wako Chemical Co. Ltd., Japan), Fe(NO₃)₃·9H₂O (99%, Kishinda Chemical Co. Ltd., Japan), Mn(NO₃)₂·6H₂O (99.9%, Wako Chemical Co. Ltd., Ltd., Japan)을 사용해 합성하였다. 먼저 Pd acetate 및 nitrate 전구체를 아세톤과 에탄올에 각각 녹이고 두 용액을 혼합한 후 343 K까지 가열하였다. 가열교반기를 사용하여 혼합용액의 용매를 제거한 이후 얻어진 분말은 1.473 K로 설정된 전기로에서 6시간 동안 결정화를 위하여 하소를 진행하였다. LSFMP 내 팔라듐의 거동을 확인하기 위해 얻어진 분말을 1.073 K에서 수소분위기에서의 환원을 진행하고 이후 재산화화를 위해 공기분위기에 각각 10시간씩 노출시켰다.

제작한 SOFC 단전지의 성능 측정은 백금선을 이용, 사전극법으로 진행하였으며 측정 과정에서 가습 수소 및 산소를 각각 100 mL/min씩 연료극과 공기극에 주입하였다. 연료극의 저항손실 및 과전위는 전류차단법을 이용하여 측정하였으며 전극의 산화 안정성은 1.073 K에서의 출력밀도를 통해 확인하였다. 기본적인 작동 환경에서 단전지의 출력을 측정하고 이후 연료극에 흘러주던 수소는 공기로 치환하고 연료극을 산화 분위기에 10시간 동안 노출, 재산화시킨 다음 재차 수소를 주입하여 단전지의 출력밀도를 측정하였다. 산화/환원 사이클을 거친 단전지 또한 동일한 조건에서 성능 및 특성을 측정하였다. 전기화학적 분석들을 위해 제작한 단전지는 두께 0.25 mm의 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM)을 사용하여 전해질지지체 형태로 제작하였으며 공기극은 Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (SSC)를 일반적인 tape casting 방법을 통해 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a), (b)는 연소반응법으로 합성된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{F}_{0.85}\text{Pd}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ (LSFMP)를 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 분말과 비교한 XRD 패턴이다. 모든 XRD 피크는 란타넘 페라이트 페로브스카이트 산화물 피크와 일치하였다. 금속성 팔라듐의 X-선 회절 피크가 란타넘 페라이트 페로브스카이트 산화물의 피크가 오버랩되어 금속성 팔라듐의 형성을 분명하게 확인하지 못했지만, PdO, lanthanum palladium oxides와 같은 심각한 이차상은 나타나지 않았다. 또한, 그림 1(c)에 보인 바와 같이 수소 환원 분위기와 공기 중의 재산화 분위기에 노출된 후에도 페로브스카이트 회절 피크가 회복되었다. 산화-환원 분위기에서의 LSFMP의 상변이에 대하여 이전 문헌에서 보고된 바와 같은 거동을 보였으며 재산화 과정으로 통해서 그림 1(c)에서 보는 바와 같이 페로브스카이트 상을 유지함을 확인하였다 [29]. 그러므로 재산화 후, 금속성 또는 환원 상태의 팔라듐이 재산화되고 LaFeO_3 페로브스카이트로 용해되어 자가 회복되는 결과가 나타났다. 그림 1(d)를 보면 환원 후와 유사하게 1,573 K에서 6시간 동안 고온에서의 소결 후 팔라듐 석출이 나타났다. 팔라듐 피크는 고온에서 소결 후 급격히 높아졌으며, 이는 환원 조건에 의해 페로브스카이트로부터 팔라듐이 열역학적으로 쉽게 석출됨을 예상할 수 있다. 따라서 연료극 소결 과정은 1,673 K 온도보다 낮아야 하며, LSFMP 분말은 고온 석출 조건 이상의 SOFC system 산화/환원 사이클 하에서 자가 회복 연구를 위해 사용되었다.

그림 2는 SEM과 EDS 분석 결과이며, 수소 분위기

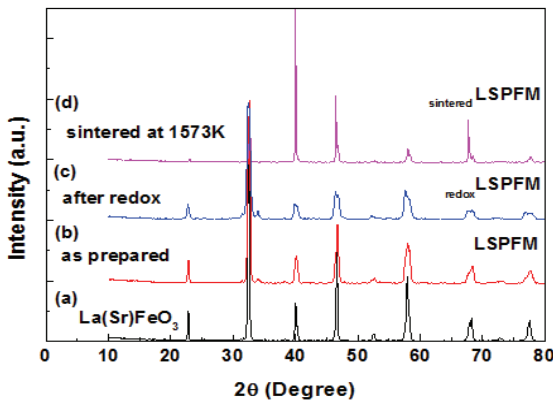


Fig. 1. (a) XRD pattern of the $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$, (b) $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn},\text{Pd})\text{O}_3$, (c) $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn},\text{Pd})\text{O}_3$ after redoxcycle, and (d) sintered sample of $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn},\text{Pd})\text{O}_3$ at 1,573 K for 6 hr.

에 노출된 후 페로브스카이트에서 석출된 팔라듐 나노 입자들을 확인할 수 있었다. 그림 3(a)와 (b)의 TEM과 XPS 분석을 통해, 1,073 K에서 1시간 동안 수소 분위기에서의 환원 처리 후 팔라듐 나노 메탈 입자를 확인하였다. 1,073 K에서 1시간 동안 수소에서의 환원 처리 후의 LSFMP에서 binding energy 335와 340 eV에서 분명한 Pd^{0+} 피크가 관찰되었고 이는 환원분위기에서 모체인 페로브스카이트 표면으로부터 팔라듐 나노 입자가 석출되었기 때문에 판단된다. 반면에, 1,073 K에서 공기 분위기에서의 LSFMP 재산화수는 Pd^{2+} 로 대부분 같은 binding energy에서 관찰되었다. 환원된 LSFMP 분말의 XPS spectra는 앞서 언급했던 SEM, XRD 및 TEM 분석 결과와 일치했다.

그림 4는 1,073 K에서 산소 분압에 따른 전기 전도도를 보여주며, LSFMP는 공기 중에서 62 S cm^{-1} 의 전기 전도도로 비교적 좋은 electron hole conductivity를 보인다. 환원 분위기에서 LSFMP의 전기 전도도는 확연히 감소하였으며, 이는 아래 반응식 (1)에 의해 Fe^{2+} 의 영향으로 판단된다.

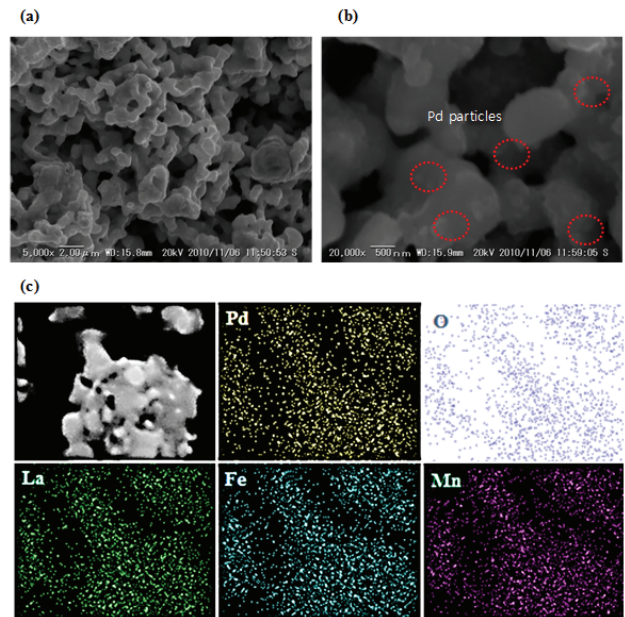
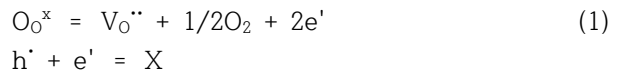


Fig. 2. SEM and EDS analysis images of LSFMP: (a), (b) Pd nano particles on the LSFMP anode coating on the electrolyte after cell test, and (c) EDS images after reduction under H_2 atmosphere.

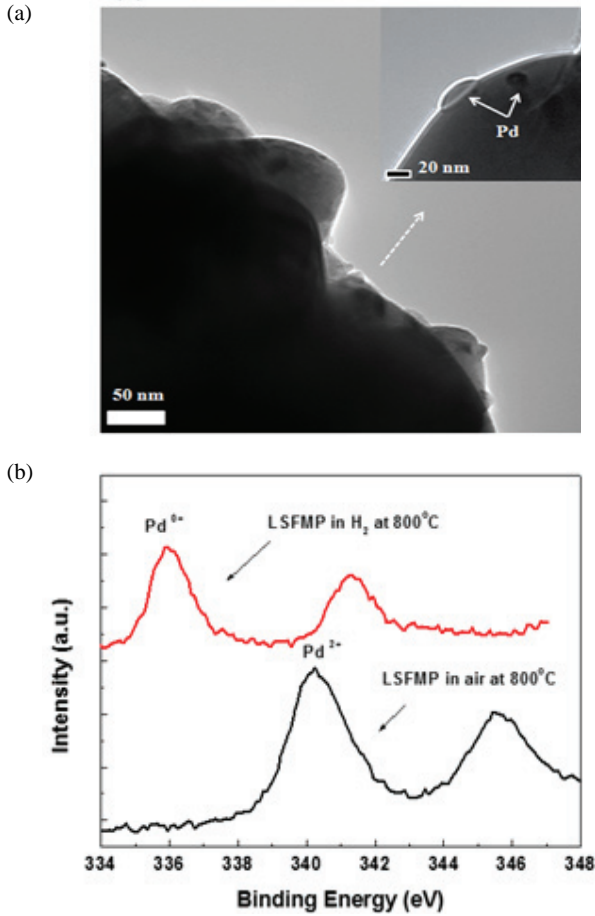


Fig. 3. (a) TEM images of LSFMP reduction under H₂ atmosphere for 2 h 1,073 K and (b) XPS spectra of LSFMP powder after reduction under a H₂ atmosphere at 1,073K (top) and LSFMP powder after oxidation in air at 1,073 K (bottom).

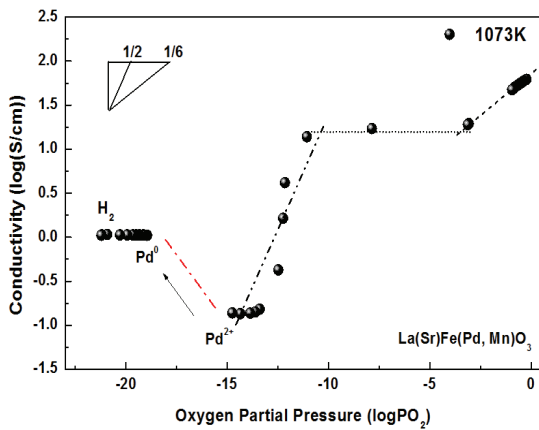


Fig. 4. Electrical conductivity of LSFMP as a function of oxygen partial pressure.

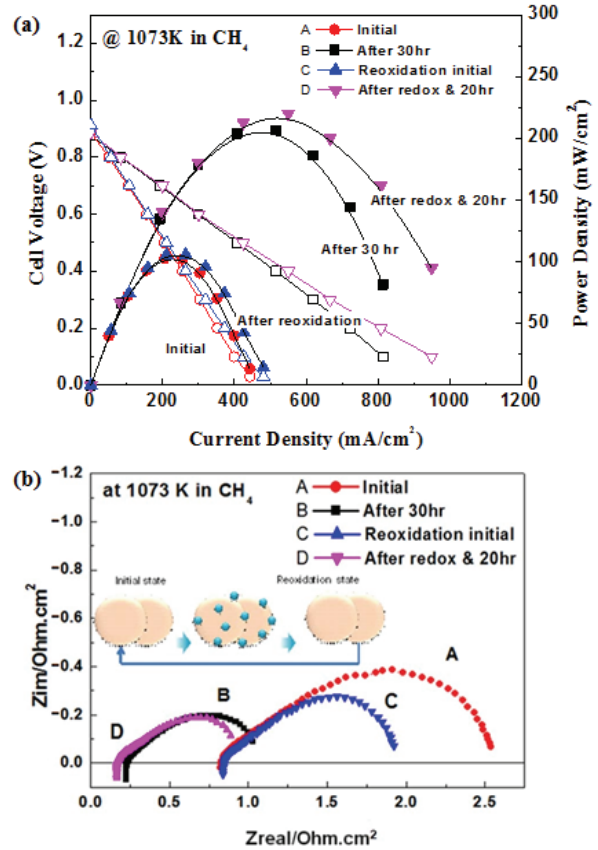


Fig. 5. (a) Plots of cell voltages and power density versus redox cycle and time for the cell with LSFMP anode at 1,073K in CH₄ and (b) impedance spectra in accordance with (a).

란타넘 페라이트 페로브스카이트에서, 산화 분위기에서 Fe_{Fe}^{\prime} (Fe^{4+})와 Fe_{Fe}^x (Fe^{3+})가 환원 분위기에서는 Fe_F^{\prime} (Fe^{2+})와 (Fe^{3+})가 우세한다 [30,31]. 낮은 산소 분압 하에서 전도도는 (Fe^{4+})를 잃으며 형성된 산소공공 때문에 p-type 전하 운반체와 기공의 감소에 의해 주로 영향을 받는다. La(Sr)Fe(M=Mn, Pd)O₃의 B-site에 팔라듐 도핑을 위해 dopant 팔라듐은 2가 상태와 전하 중성 조건 그리고 B-site 발란스는 아래의 식으로 주어졌다. 그러므로 산소 분압은 그림 4에서 보여주는 환원 조건에서의 산소 분압별 구간에서의 Fe 산화수에 따라서 $PO_2^{1/6}$ 와 $PO_2^{1/2}$ 에 좌우됨을 그림 4에서 확인할 수 있었다.

어떠한 경우에도 LSPFM의 전기 전도도는 상대적으로 SOFC 전극에 적용 가능한 값을 보였으며, LSPFM의 전기 전도도가 환원 및 공기 분위기에서의 산화/환원 사이클 후에도 재회복되는 값을 보이는 것을 확인했다.

그림 5(a)는 시간과 산화/환원 사이클에 따른 current-

power density (I-P)와 current-terminal voltage (I-V) curves이다. 최대 출력밀도는 0.1 Wcm^{-2} 이며 연료극 표면에 팔라듐 석출 후 메탄 분위기의 1.073 K 에서 0.2 Wcm^{-2} 까지 향상되었다. 게다가, 재산화 처리 이후 재생 특성을 보였다. 시간에 따른 임피던스 분석 결과[그림 5(b)] 팔라듐 금속 입자의 촉매 활성의 변화가 보였다. 재산화 처리 후 증가와 재회복 특성은 임피던스 변화에서 보는 바와 같이 전기화학적 저항을 감소시켰고 이는 팔라듐의 산화/환원 사이클 동안 팔라듐 나노입자가 LSFMP에 증착되었기 때문으로 사료된다. 또한 재산화 처리의 반복과 장시간 노출로 인한 전극 표면의 변화로 인해 지속적인 저항 감소가 임피던스를 통해 확인되었다. 비록 50시간의 작동시간 동안 안정한 성능을 보였지만, 증착된 팔라듐 나노입자가 온도의 영향으로 조대화되고 이로 인해 작은 반응 면적과 낮은 표면 활성의 결과를 초래했다. 하지만 재산화와 환원에 의한 팔라듐 나노입자의 자가 회복으로 출력 밀도가 회복됨을 확인할 수 있었다. 따라서 환원 분위기의 연료 작동하에서의 LSFMP는 산화/환원 처리로 인해 높은 회복성과 팔라듐 입자가 유지될 수 있으며, LSFMP가 자가 회복에 기인한 산화 안정성으로 신뢰할 수 있는 SOFC 연료극으로 사용될 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

SOFC의 신뢰성 향상은 최근의 연구들이 주요하게 다루고 있는 분야로 산화/환원 사이클에 따라 자가 회복이 가능한 기능성 물질은 연료극의 안정성을 크게 증대시킬 수 있는 방법 중 하나이다. 본 연구에서는 팔라듐이 도핑된 란타늄 페라이트 기반 산화물을 연료극에 적용하여 향상된 단전지의 성능과 함께 메탄 분위기에서의 높은 산화 안정성을 달성하였다. 페로브스카이트 표면에 형성된 금속성의 팔라듐은 연료극의 환원 이후에 관찰할 수 있었으며 재산화를 통한 페로브스카이트 격자 내 재고용 또한 XRD와 TEM을 통해 확인하였다. LSFMP를 연료극으로 사용한 단전지의 최대 출력밀도는 1.073 K , 메탄을 연료로 사용하였을 때 0.2 Wcm^{-2} 로 측정되었다. 또한 본 연구에서는 팔라듐의 자가 회복을 통한 LSFMP의 높은 산화 안정성을 산화/환원 사이클 중 산화물 표면 팔라듐 입자의 핵 형성과 팔라듐의 산화물 격자 내 재고용의 관점에서 확인하였다. 결과적으로 본 연구를 통해 팔라듐이 도핑된 란타늄 페라이트 기반 산화물이 자가 회복에 기인한 산화 안정성으로 SOFC 연료극으로

써 사용될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권사업 육성사업으로 수행된 연구 결과(R0004515)이며, 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No.2015 R1D1A1A01061161)의 연구 결과입니다.

REFERENCES

- [1] R. F. Service, *Science*, **285**, 682 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.682>]
- [2] N. Q. Minh, *Solid State Ionics*, **174**, 271 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.042>]
- [3] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, **405**, 152 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00349-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00349-1)]
- [4] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (Springer, New York, 2009) p. 1-16. [DOI: https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5_1]
- [5] M. D. Gross, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3071 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B702633A>]
- [6] Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing, and J. B. Goodenough, *Science*, **312**, 254 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1125877>]
- [7] 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>]
- [8] G. Kim, G. Corre, J.T.S. Irvine, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, B16 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2817809>]
- [9] Q. Liu, X. Dong, G. Xiao, F. Zhao, and F. Chen, *Adv. Mater.*, **22**, 5478 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201001044>]
- [10] S. McIntosh and R. J. Gorte, *Chem. Rev.*, **104**, 4845 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020725g>]
- [11] S. Tao and J.T.S. Irvine, *Nat. Mater.*, **2**, 320 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat871>]
- [12] S. Tao and J.T.S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A252 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1639161>]
- [13] S. Tao, J.T.S. Irvine, and S. M. Plint, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21771 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp062376q>]
- [14] C. Yang, Z. Yang, C. Jin, G. Xiao, F. Chen, and M. Han, *Adv. Mater.*, **24**, 1439 (2012). [DOI: <https://doi.org/>]

- 10.1002/adma.201104852]
- [15] T. H. Shin, S. Ida, and T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19399 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja206278f>]
- [16] G. Kim, S. Lee, J. Y. Shin, G. Corre, J.T.S. Irvine, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B48 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3065971>]
- [17] T. S. Oh, A. S. Yu, L. Adjianto, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, *J. Power Sources*, **262**, 207 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.141>]
- [18] J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Adv. Mater.*, **21**, 943 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802428>]
- [19] A. N. Busawon, D. Sarantaridis, and A. Atkinson, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, B186 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2959078>]
- [20] H. Tanaka, M. Taniguchi, N. Kajita, M. Uenishi, I. Tan, N. Sato, K. Narita, and M. Kimura, *Top. Catal.*, **30**, 389 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029780.70319.36>]
- [21] H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata, and J. I. Mizuki, *Catal. Today*, **117**, 321 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.029>]
- [22] D. M. Bierschenk, E. Potter-Nelson, C. Hoel, Y. Liao, L. Marks, K. R. Poepelmeier, and S. A. Barnett, *J. Power Sources*, **196**, 3089 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.050>]
- [23] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, and N. Hamada, *Nature*, **418**, 164 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature00893>]
- [24] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, and M. Kimura, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 274 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.090>]
- [25] I. Hamada, A. Uozumi, Y. Morikawa, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18506 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja110302t>]
- [26] T. Ishihara, T. H. Shin, P. Vanalabhpatana, K. Yonemoto, and M. Matsuka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, B95 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3430667>]
- [27] T. Ishihara, S. Fukui, M. Enoki, and H. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2085 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2344830>]
- [28] T. H. Shin, S. Ida, and T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19399 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja206278f>]
- [29] Y. S. Chung, T. Kim, T. H. Shin, H. Yoon, S. Park, N. M. Sammes, W. B. Kim, and J. S. Chung, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6437 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA09692A>]
- [30] J. Mizusaki, T. Sasamoto, W. R. Cannon, and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 363 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10485.x>]
- [31] J. Mizusaki, T. Sasamoto, W. R. Cannon, and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 247 (1983). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb15707.x>]