고체산화물 연료전지의 운전 조건에 따른 니켈 전극 황 피독 현상

이호성 · 이현미 · 임형태 *

창원대학교 신소재공학부

Sulfur Poisoning of Ni Anode as a Function of Operating Conditions in Solid Oxide Fuel Cells

Ho Seong Lee, Hyun Mi Lee, and Hyung-Tae Lim*

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 51139, Republic of Korea

Abstract: In the present study, we investigated the sulfur poisoning of the Ni anode in solid oxide fuel cells (SOFCs) as a function of operating conditions. Anode supported cells were fabricated, and sulfur poisoning tests were conducted as a function of current density, H₂S concentration and humidity in the anode gas. The voltage drop was significant under the higher current density ($\sim 714 \text{ mA/cm}^2$) condition, while it was much reduced under the lower current density ($\sim 389 \text{ mA/cm}^2$) condition, at 100 ppm of H₂S. A secondary voltage drop, which occurred only at the high current density, was attributed to Ni oxidation in the anode. Thus, operation at high current density with high H₂S concentration may lead to permanent deterioration in the anode. The effect of water content (10%) on the sulfur poisoning was also investigated through a constant current test ($\sim 500 \text{ mA/cm}^2$) at 10 ppm of H₂S. The cell operating with 10% wet anode gas showed a much smaller initial voltage drop, in comparison with a dry anode gas. The present study indicates that operating conditions, such as gas humidity and current density, should be carefully taken into account, especially when fuel cells are operated with H₂S containing fuel.

(Received September 11, 2018; Accepted October 16, 2018)

Keywords: solid oxide fuel cells, degradation, alternative fuel, sulfur poisoning

1. 서 론

고체산화물연료전지 (solid oxide fuel cell) 는 프로톤 교환막 연료전지 (PEMFC), 직접 메탄올형 연료전지 (DMFC) 와 같은 저온형 연료전지에 비해 높은 에너지 효율, 연료의 다양성, 값싼 촉매 사용 가능과 같은 많은 장점을 가진다 [1,2]. 특히 Ni 음극에서 직접적인 메탄-수증기 개질이 가능하기 때문에 탄화수소 계열의 다양한 성분이 포함된 연료들을 사용할 수 있다 [3-5]. 천연가스 및 바이오 가스와 같은 탄화수소 계 연료들은 황화수소 (H₂S) 불순물을 포함할 수 있으며, 수 ppm 수준의 황화수소에 의해 Ni 음극에서 심각한 황 피독 열화가 일어날 수 있다 [6,7]. 최근 몇 년간 Ni 음극의 황 피독 현상에 관한 연구

가 광범위하게 진행 되었으며 [8-11], 또한 황에 대한 내성이 강할 뿐 아니라 황화수소의 연료화가 가능한 새로운 음극재 (전도성 산화물 및 금속 황화물) 개발이 활발히 이루어지고 있다 [12,13].

황 피독 현상은 황화수소의 농도, 연료이용률(전류밀도), 작동온도와 음극 구조 등 다양한 요소들에 의한 영향을 받을 수 있다 [8]. 정전류 조건에서 시간에 따른 전압 감소 현상은 크게 두 가지 영역으로 구분할 수 있는데, 급격한 초기 전압 강하현상 (1st voltage drop) 과 그 후에 이어지는 상대적으로 느린 두 번째 전압 강하 현상 (2nd voltage drop) 으로 나눌 수 있다 [14,15]. 초기 전압 강하 현상은 Ni 입자 표면에서 이루어지는 황 흡착 현상과 직접적인 관련 있으며, 이러한 흡착 현상은 실제로 전기화학 반응이 발생하는 수소 연료, 전극, 전해질이 만나는 삼상계면 (three phase boundaries) 감소로 이어져 Ni 음극의 분극 저항을 증가 시킨다 [8,16]. 초기 전압 강하가 완

- 이호성·이현미: 석사과정, 임형태: 교수
*Corresponding Author: Hyung-Tae Lim
[Tel: +82-55-213-3716, E-mail: htaelim@changwon.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

료되는 시간은 연료 내 황화수소 농도에 따라 다르며, 음극 지지형 연료전지의 경우 황화수소 1 ppm 조건에서는 20 시간 이상인 것으로 보고된바 있다 [17-20]. 반면 얇은 음극층으로 구성된 전해질 지지형 셀은 상대적으로 짧은 시간 내에 1차 전압 강하가 완료 된다 [20]. 즉, 1차 전압 강하에 소요되는 시간은 황화수소의 농도뿐 아니라 음극층의 구조와 두께에 크게 의존함을 알 수 있다. 황 흡착에 의해 감소한 성능은 불순물이 포함되지 않은 수소 연료를 공급하면 Ni 입자 표면에 흡착된 황이 탈착됨으로써 부분적으로 혹은 완전히 회복할 수 있는데, 그 회복율은 작동 조건에 따라 다를 수 있다 [14,21,22]. 2차 전압 강하율은 작동 조건에 따라 미미할 수도 있고, 매우 클 수도 있다. 장기적으로 천천히 이루어지는 2차 전압 강하 현상은 연료전지 작동 조건 및 환경과 매우 복잡하게 얽혀 있기 때문에 이에 대한 해석은 연구자들에 따라 다양하다. 특히, 2차 전압 강하는 전류밀도와 비례하는 것으로 알려져 있으나 [15,23], 저농도의 황화수소 (~ 0.5 ppm) 조건에서는 전류밀도가 증가할수록 피독율은 감소한다고 보고된바 있기 때문에 [24,25], 전류밀도 효과는 농도 조건에 따라 크게 달라질 수 있다.

본 논문에서는 연료전지 작동 조건과 음극 지지형 고체 산화물 연료전지의 황 피독 열화를 간의 상관관계에 대한 연구를 진행하였으며, 특히 전류밀도 및 연료 내 수증기 분압을 실험 변수로 하여 황 피독 열화를 관찰함으로써 황 피독 방지를 위한 작동 조건을 도출하고자 하였다. 또한 XRD (x-ray diffraction) 와 EDS (Energy dispersive x-ray spectroscopy)를 이용하여 실험 전과 후 음극 기능층의 상 변화 및 미세구조를 분석함으로써 2차 전압 강하 현상 원인을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

황 피독 테스트를 위하여 음극 지지형의 고체 산화물 연료전지를 제조하였다. 총 6 층으로 구성된 음극 지지형 셀의 구조와 구성 물질을 그림 1에 나타내었다. 제조 공정에 대한 자세한 내용은 참고문헌 [26]을 통해 확인 할 수 있다. 음극 지지층과 기능층은 NiO와 YSZ (yttria stabilized zirconia) 의 혼합물로 이루어져 있고 테이프 캐스팅 공정을 통해 제작되었다. YSZ 전해질 슬러리 코팅 후 음극과 함께 1400 °C 에서 3 시간동안 동시 소결을 진행하였다. 구성 층 가운데 가장 두꺼운 음극 지지층은 셀의 기계적 강도를 잡아주는 역할을 하는 반면, 음극 기능층은 수소 연료의 산화 반응이 발생하는 실제 음극 역할을 한다. 전

Fig. 1. Schematic diagram of anode supported cells tested in the present study

해질과 양극 사이에 GDC (Gd doped Ceria) buffer layer 층을 도입하여 전해질과 양극 사이의 반응을 방지하였다. GDC 층 위에는 LSCF (La-Sr-Co-Fe oxide)와 GDC의 복합층으로 구성된 양극 기능층과 LSCF 양극 집전층을 차례대로 코팅하여 1000 °C에서 열처리 하였다. 양극 기능층은 실제 산소의 환원 반응이 일어나는 구성 요소라 할 수 있으며, 양극 집전층은 높은 전자 전도성을 지니고 있어 음극에서 발생한 전자를 양극 기능층에 효율적으로 전달하는 역할을 한다.

황 피독 열화 테스트를 위해 다음과 같은 구성 요소로 이루어진 test fixture를 자체 제작하였다: 1) cathode and anode end plates (alumina 소재, 각각 9개의 가스 채널로 구성); 2) cathode current collector (Ag mesh) 및 anode current collector (Pt mesh); 3) ceramic sealant (Aremco, Cerama Bond 571). 수소 연료 및 공기의 유량은 MFC (mass flow controller) 를 이용하여 각각 300 및 800 cc/min 로 고정하였으며, 700 °C 온도에서 전기화학 테스트 및 황 피독 열화 실험을 진행하였다. 초기 NiO 환원 과정에서는 10% 수소 (질소 balance) 혼합 가스를 공급하였으며 그 후 고순도 (99.999%) 수소를 공급하여 전압이 1.1 V 이상 안정되었을 때 초기 성능 (impedance 및 power density) 및 장기 정전류 테스트를 진행하였다. 본 연구에서의 모든 전기화학테스트는 Bio-Logic, SP-240 (galvanostat/potentiostat with impedance analyzer) 장비를 이용하여 실시하였다. 가스 공급 및 전기화학 테스트에 대한 구성도를 그림 2 에 나타내었다.

황 피독 열화에 대한 전류 밀도의 영향을 알아보기 위

Fig. 4. (a) A plot of the cell voltage as a function of time, for fuels containing 100 ppm H₂S, at 714, 389 and 357 mA/cm²; (b) A plot of the cell voltage change during the initial drop, at 714 mA/cm².

purging 시간을 가진 후 impedance 와 power density 의 측정을 실시하였다 (그림 3). 하지만 앞서 언급하였듯이 1 차 전압 강하 소요 시간은 30 분 이상이므로 그림 3 측정 시점에서는 Ni 입자 표면에 황 흡착은 거의 일어나지 않았던 것으로 추측된다. 따라서 황화수소 흡착에 의한 성능 감소를 정확히 확인하기 위해서는 충분한 흡착 시간을 소요한 뒤 impedance 와 power density 와 같은 성능 테스트를 실시하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

전류 밀도의 영향을 알아보기 위해 그림 4(a) 와 같이 100 ppm 황화수소가 포함된 수소 연료 조건에서 전류 값을 단계적으로 낮춰가며 테스트를 진행하였다. 상대적으로 고전류밀도인 ~714 mA/cm² 의 경우 30 분 동안 0.806 V 에서 0.679 V로 매우 큰 1차 전압 강하가 일어났으며 뒤 이어 0.638 V로 감소하며 2차 전압 강하가 일어났다. 2차 전압 강하는 약 2 시간의 고전류밀도 테스트 구간 (1)에서는 안정되지 않는 양상을 나타내었다. 상대적으로 낮은 전류 밀도 (~389 mA/cm²)의 경우 전압 강하 현상은 다소

Fig. 5. Nyquist plots (a) and Bode plots (b) of impedance spectra measured before and after the H₂S 100 ppm test in Fig. 4.

완화 되었으나, 9 시간 동안 0.813 V 에서 0.780 V로 감소하며 느리지만 여전히 전압 강하 현상은 진행되고 있음이 확인되었다. 그 후 고순도 (99.999%) 수소 연료 조건으로 전환하여 ~357 mA/cm² 조건에서 회복 단계를 실시하였다. 고순도 (99.999%) 수소를 이용한 회복 단계는 Ni 입자 표면에 흡착된 황을 탈착시키는 과정이라 할 수 있다. 회복 구간에서는 전압 떨림 현상은 있으나 황화 수소조건에서 관찰되었던 전압 강하 현상은 나타나지 않았다. 정전류 테스트 초기 ~714 mA/cm² 조건에서 0.8 V 전압을 나타냈지만, 실험 종료 직전 (회복 단계를 거친 후)에는 357 mA/cm² 조건에서 0.8 V 전압을 나타냈으므로 결과적으로 성능 회복은 미미한 것으로 판단된다. 정전류 테스트 종료 후에는 성능 감소의 원인 분석을 위해서 impedance 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 5(a) 와 그림 5(b)에 각각 Nyquist plot 과 Bode plot 으로 나타내었다. 테스트 후 고주파 영역 (200~1000 Hz) 의 non-ohmic 성분의 저항이 두드러지게 증가한 것을 볼 수 있는데, 해당

주파수 영역은 anode charge transfer resistance (전하이동 저항) 와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [27]. 음극에서의 non-ohmic resistance (비옴성 저항) 증가 원인은 크게 두 가지로 나누어서 생각할 수 있다. 서론에서 언급하였듯이 황 피독에 의한 전압 강하는 짧은 시간에 이루어지는 1차 단계 (황 흡착과 관련) 와 상대적으로 느린 2차 단계로 나누어지는데, 고전류밀도 (714 mA/cm^2) 조건에서는 1차, 2차 전압 강하 모두 일어난 것으로 나타났다 (그림 4(a)). 흡착 현상 (1차 전압 강하 단계) 을 넘어서 영구적인 변화 (2차 전압 강하 단계) 가 발생하였기 때문에 고순도 (99.999%) 수소를 이용한 성능 회복은 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다.

2차 전압 강하의 원인 분석을 위해 새로운 셀을 이용하여 동일한 조건 ($\sim 714 \text{ mA/cm}^2$)에서 다시 한 번 황 피독 테스트를 실시하였다. 황 피독 테스트 동안 발생한 음극 변화를 보존하기 위해 회복 과정을 거치지 않고 정전류 테스트 후 곧 바로 Ar 가스를 이용하여 냉각시켰다. 음극 기능층 XRD 분석을 실시하여 2차 전압 강하 원인을 규명하고자 하였으며, 그 결과를 NiO 환원 전과 후에 측정된 음극 기능층의 XRD pattern 과 비교하였다 (그림 6). 음극 기능층 환원 후에는 NiO 에 해당되는 peak 는 사라졌으나, 황화수소 테스트 후에는 다시 NiO peak 가 검출된 것을 볼 수 있다. 즉, 그림 4 테스트를 진행하는 동안 Ni 입자가 다시 산화되었음을 알 수 있다. 이러한 Ni 입자 산화현상을 좀 더 자세히 알아보하고자 그림 7 과 같이 Ni, Zr, O 원소 별로 EDS mapping을 실시하였다. Zr 영역 (blue) 에만 존재해야 하는 O 의 영역 (red) 이 Ni 영역 (green)의 가장 자리에서 일부 관찰되었으며, 이는 Ni 입자 표면에서 부분적으로 산화가 진행되었음을 의미한다. NiO 형성 메커니즘은 다음과 같이 설명 될 수 있다. 고농도 ($\sim 100 \text{ ppm}$) 황화수소에 의한 높은 황 흡착률로 인해 양극-전해질로부터 공급되는 산소이온과 수소연료가 반응할 수 있는 면적 (삼상계면) 이 감소하게 되고 [28], 결국 수소 대신 Ni 이 산소이온과 반응하여 Ni 산화물을 형성한 것으로 이해할 수 있다. 전류밀도가 높을수록 Ni 산화물 형성이 더욱 촉진 될 것이며 이는 곧 2차 전압 강하율 증가로 이어진다고 할 수 있다. 고농도 ($\sim 100 \text{ ppm}$) 의 황화수소가 포함된 수소 연료 및 고전류밀도 ($\sim 714 \text{ mA/cm}^2$) 와 같은 운전 조건은 흡착 현상을 넘어서 영구적인 열화 (Ni 산화)를 일으킬 수 있기 때문에 연료전지 장기 안정성 면에서 적합하지 않다고 할 수 있다. 고농도 황화수소 및 고농도 작동 조건에서도 장기 내구성을 확보하기 위해서는 황 흡착 방지를 위한 별도의 촉매를 사용하거나 황화수소

Fig. 6. XRD patterns of the anode functional layers before and after reducing NiO to Ni, and after the H_2S 100 ppm tests.

Fig. 7. EDS mapping of Ni, Zr and O on the anode functional layers after the H_2S 100 ppm tests.

의 농도를 100 ppm 이하로 감소시킬 수 있는 강화된 전처리 공정 기술을 확보해야 할 것이다.

연료 가스에 의한 황 흡착 방지 (탈착) 효과를 확인하고자 10 ppm 황화수소가 포함된 수소 연료 (dry) 와 10 ppm 황화수소가 포함된 10% 가습된 수소 연료 (wet) 조건에서 각각 정전류 (500 mA/cm^2) 테스트를 실시하였다. 2차 전압 강하를 방지하고자 상대적으로 낮은 황화수소 농도와 전류밀도 조건에서 실험을 진행하였으며, 그림 8 에 dry 와 wet 조건에서의 황 피독에 의한 전압 변화를 비교하였다. 초기 전압 강하 구간에서는 dry 조건의 경우 0.903 V 에서 0.807 V로 변화한 반면 (0.096 V 감소), wet 조건의 경우 0.835 V에서 0.812 V로 변화하였다 (0.023 V 감소). 이러한 완화 효과는 수증기를 추가적으로 공급함으로써 Ni 입자 표면에 흡착되어 있는 황을 이산화 황 형태로 산화하여 황 탈착을 유도한 결과로 볼 수 있다. 수증기에 의한 흡착 방지 (탈착) 메커니즘은 다음과 같은 반응식으로 설명될 수 있다: ($\text{S}_{\text{Ni}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$). dry 와 wet 조건에서 초기 전압 값의 차이를 보였는데, 이는 수증기 공

Fig. 8. A plot of the cell voltage as a function of time, for dry and 10% wet hydrogen fuel containing 10 ppm H_2S , at 500 mA/cm^2 .

급으로 발생한 Nernst loss 에 의한 것으로 판단된다 [1]. 본 실험에서는 완화된 실험 조건으로 인해 2차 전압 강하 현상은 미미하였지만, 고농도 ($\sim 100 \text{ ppm}$) 의 황화수소가 포함된 수소 연료 및 고전류밀도 ($\sim 714 \text{ mA/cm}^2$) 에서는 2차 전압 강하 현상이 지배적으로 작용할 것이므로 [15,23,24,29], 수증기 공급에 의한 열화 방지 효과는 약화될 것으로 예상된다. 따라서 수증기 공급 황 탈착 효과는 2차 전압 강하 현상이 나타나지 않는 저농도 황화수소 및 저전류밀도 운전 조건에서만 유효할 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

황 피독 열화율과 연료전지 작동 조건 간의 상관관계를 알아보기 위해 전류밀도와 연료 가습도를 변수로 하여 테스트를 실시하였다. 100 ppm 황화수소가 포함된 수소 연료를 주입한 직후의 성능 감소는 매우 미미하였으나, 장기 정전류 ($\sim 714 \text{ mA/cm}^2$) 테스트를 진행함에 따라 큰 폭의 전압강하 (-0.127 V) 가 일어났으며 뒤 이어 2차 전압 강하 (-0.041 V) 가 상대적으로 느린 속도로 이루어졌다. 반면 전류 밀도를 $\sim 389 \text{ mA/cm}^2$ 수준으로 감소하였을 때는 전압 강하율은 크게 완화되었다. 이러한 결과를 통해 황 피독 열화율은 저농도 조건과는 달리 고농도 ($\sim 100 \text{ ppm}$) 의 황화수소 조건에서는 전류밀도에 비례함을 확인 할 수 있었고, 열화율과 전류밀도간의 비례/반비례 관계는 황화수소 농도에 따라 달라 질 수 있음을 알 수 있었다. 또한 고순도 (99.999%) 수소 연료를 이용한 성능 회복은 미미하였기에 영구적인 성능 열화가 음극에서 진행되었음을 알 수 있었다. 테스트 후 XRD 분석을 통해 Ni 음극의 산화 (NiO)를 확인하였으며 이는 황 흡착에 의해 삼상계면이 감

소함으로써 형성된 Ni 입자와 산소이온 간의 반응물로 여겨진다. 이와 같이 고농도 ($\sim 100 \text{ ppm}$) 의 황화수소가 포함된 수소 연료 및 고전류밀도 ($\sim 714 \text{ mA/cm}^2$) 조건은 흡착 현상을 넘어서 영구적인 열화 (Ni 산화)를 발생시킬 수 있기 때문에 연료전지 장기 안정성 면에서 적합하지 않다고 할 수 있다. 연료 가습 효과를 알아보기 위해 10 ppm 황화수소가 포함된 10% wet 수소 연료를 이용하여 정전류 (500 mA/cm^2) 테스트를 실시하였다. 수증기를 추가적으로 공급함으로써 이산화 황 형태의 탈착 현상이 촉진됨으로써 1차 전압 강하율이 감소하였다. 이러한 수증기 공급 효과는 2차 전압 강하현상이 억제될 수 있는 저농도 ($< 100 \text{ ppm}$) 의 황화수소가 포함된 수소 연료와 저전류밀도 ($< 714 \text{ mA/cm}^2$) 조건에서 유효할 것으로 생각된다. 본 연구를 통해서 전류밀도 및 가습도와 같은 구체적인 운전조건이 천연 가스 및 바이오 가스를 연료로 사용하는 연료전지의 장기 수명을 결정짓는 중요한 인자임을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2017~2018년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

1. S. C. Singhal and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier (2003).
2. S. Y. Bae, M. Y. Park, J. G. Lee, and H.-T. Lim, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 335 (2017).
3. Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, and S. A. Barnett, *Solid State Ionics* **176**, 1827 (2005).
4. C. M. Grgicak, M. M. Pakulska, J. S. O'Brien, and J. B. Giorgi, *J. Power Sources* **183**, 26 (2008).
5. J. W. Jang, Y.-J. Lee, J.-H. Kim, D.-W. Jeon, J.-H. Lee, H.-J. Lee, H.-J. Hwang, and M.-J. Lee, *Met. Mater. Int.* **23**, 1227 (2017).
6. A. Hagen, J. F. Rasmussen, and K. Thydn, *J. Power Sources* **196**, 7271 (2011).
7. K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Itoh, and K. Sasaki, *Solid State Ionics* **179**, 1427 (2008).
8. Z. Cheng, J. Wang, Y. Choi, L. Yang, M. Lin, and M. Liu, *Energ. Environ. Sci.* **4**, 4380, (2011).
9. M. Riegraf, A. Zekri, M. Knipper, R. Costa, G. Schiller, and K. A. Friedrich, *J. Power Sources* **380**, 26 (2018).

10. M. Riegraf, R. Costa, G. Schiller, and K. A. Friedrich, *ECS Transactions* **78**, 1285 (2017).
11. H. Madi, S. Diethelm, C. Ludwig, and J. Van Herle, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 12231 (2016).
12. B. Niu, F. Jin, X. Yang, T. Feng, and T. He, *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 3280 (2018).
13. Y. Zhang, J. Shao, Y. Tao, and S. Wang, *J. Alloy. Compd.* **737**, 477 (2018).
14. J. F. Rasmussen and A. Hagen, *J. Power Sources* **191**, 534 (2009).
15. T. Yoshizumi, S. Taniguchi, Y. Shiratori, and K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.* **159**, F693 (2012).
16. A. Lussier, S. Sofie, J. Dvorak, and Y. Idzerda, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 3945 (2008).
17. Z. Cheng, *Investigations into the interactions between sulfur and anodes for solid oxide fuel cells*, Ph.D. Thesis, Georgia Tech, Atlanta (2008).
18. D. Waldbillig, D. G. Ivey, and A. Wood, *Fuel Cell and Hydrogen Technologies –Proceedings of the International Symposium on Fuel Cell and Hydrogen Technologies, 1st*, p.237, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada (2005).
19. A. Ishikura, S. Sakuno, N. Komiyama, H. Sasatsu, N. Masuyama, H. Itoh, and K. Yasumoto, *ECS Transactions* **7**, 845 (2007).
20. L. Yang, Z. Cheng, M. Liu, and L. Wilson, *Energ. Environ. Sci.* **3**, 1804 (2010).
21. Z. Cheng and M. Liu, *Solid State Ionics* **178**, 925 (2007).
22. D. Papurello, A. Lanzini, S. Fiorilli, F. Smeacetto, R. Singh, and M. Santarelli, *Chem. Eng. J.* **283**, 1224 (2016).
23. A. Hauch, A. Hagen, J. Hjelm, and T. Ramos, *J. Electrochem. Soc.* **161**, F734 (2014).
24. M. S. Khan, S. Lee, R. Song, J. Lee, T. Lim, and S. Park, *Ceram. Int.* **42**, 35 (2016).
25. E. Brightman, D. G. Ivey, D. J. L. Brett, and N. P. Brandon, *J. Power Sources* **196**, 7182 (2011).
26. H.-T. Lim, C. Yang, S. C. Hwang, and Y. J. Choi, *Fuel Cells* **15**, 555 (2015).
27. H. T. Lim, S. C. Hwang, Y. M. Park, and I. S. Lee, *Solid State Ionics* **225**, 124 (2012).
28. J. B. Hansen, *Electrochem. Solid St.* **11**, B178 (2008).
29. S. Mukerjee, K. Haltiner, R. Kerr, L. Chick, V. Sprenkle, K. Meinhardt, C. Lu, J. Y. Kim, and K. S. Weil, *ECS Transactions* **7**, 59 (2007).