

# Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 세라믹 고체 전해질의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 미세구조 및 이온전도도에 대한 연구

권민재, 한현일, 신슬기, 구상모, 신원호 

광운대학교 전자재료공학과

## Investigation of Microstructure and Ionic Conductivity of Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Ceramic Solid Electrolytes by B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Incorporation

Min-Jae Kwon, Hyeon Il Han, Seulgi Shin, Sang-Mo Koo, and Weon Ho Shin

Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01890, Korea

(Received September 3, 2023; Revised September 19, 2023; Accepted September 27, 2023)

**Abstract:** Lithium-ion batteries are widely used in various applications, including electric vehicles and portable electronics, due to their high energy density and long cycle life. The performance of lithium-ion batteries can be improved by using solid electrolytes, in terms of higher safety, stability, and energy density. Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP) is a promising solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries due to its high ionic conductivity and excellent stability. However, the ionic conductivity of LATP needs to be improved for commercializing all-solid-state lithium battery systems. In this study, we investigate the microstructures and ionic conductivities of LATP by incorporating B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ceramics. The smaller grain size and narrow size distribution were obtained after the introduction of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in LATP, which is attributed to the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass on grain boundaries of LATP. Moreover, higher ionic conductivity can be obtained after B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporation, where the optimal composition is 0.1 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated LATP and the ionic conductivity reaches 8.8×10<sup>-5</sup> S/cm, more than 3 times higher value than pristine LATP. More research could be followed for having higher ionic conductivity and density by optimizing the processing conditions. This facile approach for establishing higher ionic conductivity in LATP solid electrolytes could accelerate the commercialization of all-solid-state lithium batteries.

**Keywords:** LATP, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Solid electrolyte, Ionic conductivity

이차전지는 전기차 및 휴대용 전자제품에 상업화되면서 더 좋은 이차전지의 개발은 미래의 에너지의 효율적인 활용을 위해 반드시 필요한 기술로 자리잡고 있을 뿐만 아니라, 화석연료에 대한 수요를 완화시켜 CO<sub>2</sub> 배출량을 줄일

수 있는 핵심 기술로 판단되고 있다 [1-3]. 현재 사용되는 대부분의 이차전지는 리튬이온전지(lithium ion battery, LIB)인데 리튬이온전지는 급속 충전이 가능하고 밀도가 높고 대량생산이 가능하다는 등 다양한 장점이 존재한다 [4]. 하지만 기존의 리튬이온전지는 외부 충격이나 열에 노출되면 액체 전해질의 노출로 인해 폭발 위험성이 높다는 치명적인 단점이 존재한다 [5,6]. 타 전자 제품들과는 달리 전 기차에 탑재되는 리튬이온전지가 폭발하게 된다면 큰 인명피해가 발생할 수 있다. 이를 해결하기 위해 전고체전지

✉ Weon Ho Shin; [weonho@kw.ac.kr](mailto:weonho@kw.ac.kr)

Copyright ©2023 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.

(all solid state lithium battery, ASSLB)를 통해 폭발 위험이 없는 새로운 형태의 전지의 연구가 활발히 진행 중이다 [7,8].

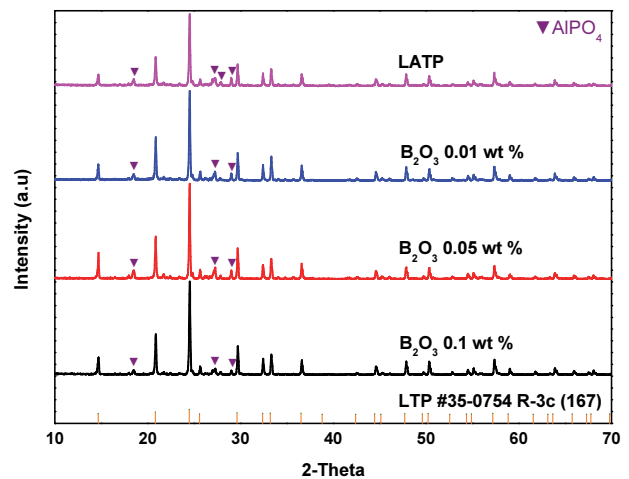
전고체전지는 기존의 리튬이온전지의 액체 전해질을 고체 상태의 전해질로 변경하여 안정성을 크게 향상시킨 새로운 전지 시스템이다. 전고체전지에 사용되는 고체 전해질은 액체 전해질에 비해 폭발의 위험성이 적고 적층형으로 구성될 수 있어 에너지 밀도가 높다는 장점이 존재한다 [9-11]. 고체 전해질은 크게 황화물계, 산화물계, 폴리머 이렇게 3가지가 대표적으로 존재한다. 황화물계는 3가지 종류 중에서 가장 이온전도도가 높지만, 대기 중에서 불안정하며, 대기에 노출 시 황화수소라는 인체에 유해한 가스가 방출된다는 단점이 존재한다 [12]. 산화물계는 대기 중에 안정하나, 상대적으로 이온전도도가 낮다 [13]. 폴리머 전해질은 가격 경쟁력이 높으나, 이온전도도가 낮으며, 고온에서의 작동이 어려운 단점이 있다 [14]. 본 연구에서는 대기 중에서 안정하며, 높은 이온전도도가 구현 가능한 산화물계 고체 전해질을 개발하고자 한다.

산화물계 고체 전해질 종류에도 가넷형(garnet), 나시콘형(NASICON), 리시콘형(LISICON), 페로브스카이트형(perovskite) 이렇게 대표적으로 4가지가 존재한다 [15,16]. 가넷형은 전기화학 안정성이 높지만, 공기 중에서 불안정한 구조를 가지고 있고, 나시콘형은 경제적이면서 높은 화학 안정성을 가지고 있지만 금속 Li와의 접촉 안정성이 좋지 않고, 리시콘형은 Li 음극과의 안정성이 높지만 낮은 이온전도도를 가지고 있고, 페로브스카이트형은 좋은 화학적 안정성을 가지고 있지만 크리스탈구조에서의 높은 저항을 가지는 특징이 있다. 본 연구에서는 높은 기계적 강도, 높은 이온전도도, 화학적으로 더욱 안정된 이유로 나시콘형 고체 전해질을 연구하였다 [17]. 나시콘형의 고체 전해질은 상온에서의 이온전도도가  $10^{-8} \sim 10^{-6}$  S/cm 정도 나오게 되는데 이는 액체 전해질에 비해서 굉장히 낮은 편이다. 참고로 액체 전해질은 평균적으로 상온에서 약  $10^{-2}$  S/cm 정도이다 [18]. 나시콘형의 고체 전해질의 이온전도도를 올리기 위해 원소를 도핑하게 되면 고체 전해질을 더욱 치밀화하고 더 많은 Li 빈자리를 형성하여 특성을 개선할 수 있다 [19]. 이온전도도를 높이기 위해  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  같은 산화수가 +3나 +2가인 원소를  $Ti^{4+}$  사이트에 도핑하여 이온전도도를 높이는 연구가 활발히 진행 중이다 [20-22]. 기존 연구에 따르면 나시콘형 구조 중  $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$  (LAGP) 구조에  $B_2O_3$  도펀트를 첨가 [23]하여 이온전도도의 향상을 확인하였으나,  $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$  (LTP) 구조에  $B_2O_3$ 를 첨가한 연구는 존재하지 않았다. 따라서 본 연구진은 LTP 구조에  $B_2O_3$  도펀트를 첨가한 영향에 대해

연구하게 되었다.

원료물질로는  $Li_2CO_3$  (>99.0%),  $Al_2O_3$  (>99.0%),  $TiO_2$  (>99.0%),  $NH_4H_2(PO)_4$  ( $\geq 99.0\%$ ) 및  $B_2O_3$  ( $\geq 99.0\%$ )를 이용하였다. 우선 LTP의 화학양론적 비에 맞추어 적량한 뒤  $B_2O_3$ 를 0, 0.01, 0.05, 0.1 wt%을 추가하여 적량한 후 고상 합성을 위해 HPLC 등급의 99.9%의 에탄올에 섞어 24시간 동안 볼밀링을 진행하였다. 이후 핫플레이트 위에서 교반을 통해 에탄올을 완전히 증발시키고 건조시킨 후 담야  $1,000^\circ C$ 에서 4시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 분말은 분쇄하여 콜드프레싱 시킨 후  $1,000^\circ C$ 에서 5시간 동안 소결시켰다. 소결된 펠렛은 두께를 일정하게 하기 위해 폴리싱을 진행하여 샘플을 준비하였다. 합성된 재료의 구조는 엑스선 회절(X-ray diffraction, XRD)과 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 분석을 통해 확인하였다. 전기화학 특성을 평가하기 위해 펠렛 옆면을 카본 테이프로 감고 QUICK COATER (SC-701 Mk II)를 이용하여 펠렛 양쪽 표면에 Au를 증착했다. 전기화학적 임피던스(electrochemical impedance spectra, EIS) 분석은 Biologic사의 SP-240을 활용하여 0.1 Hz에서 7 MHz의 주파수 범위에서 분석을 진행하였다.

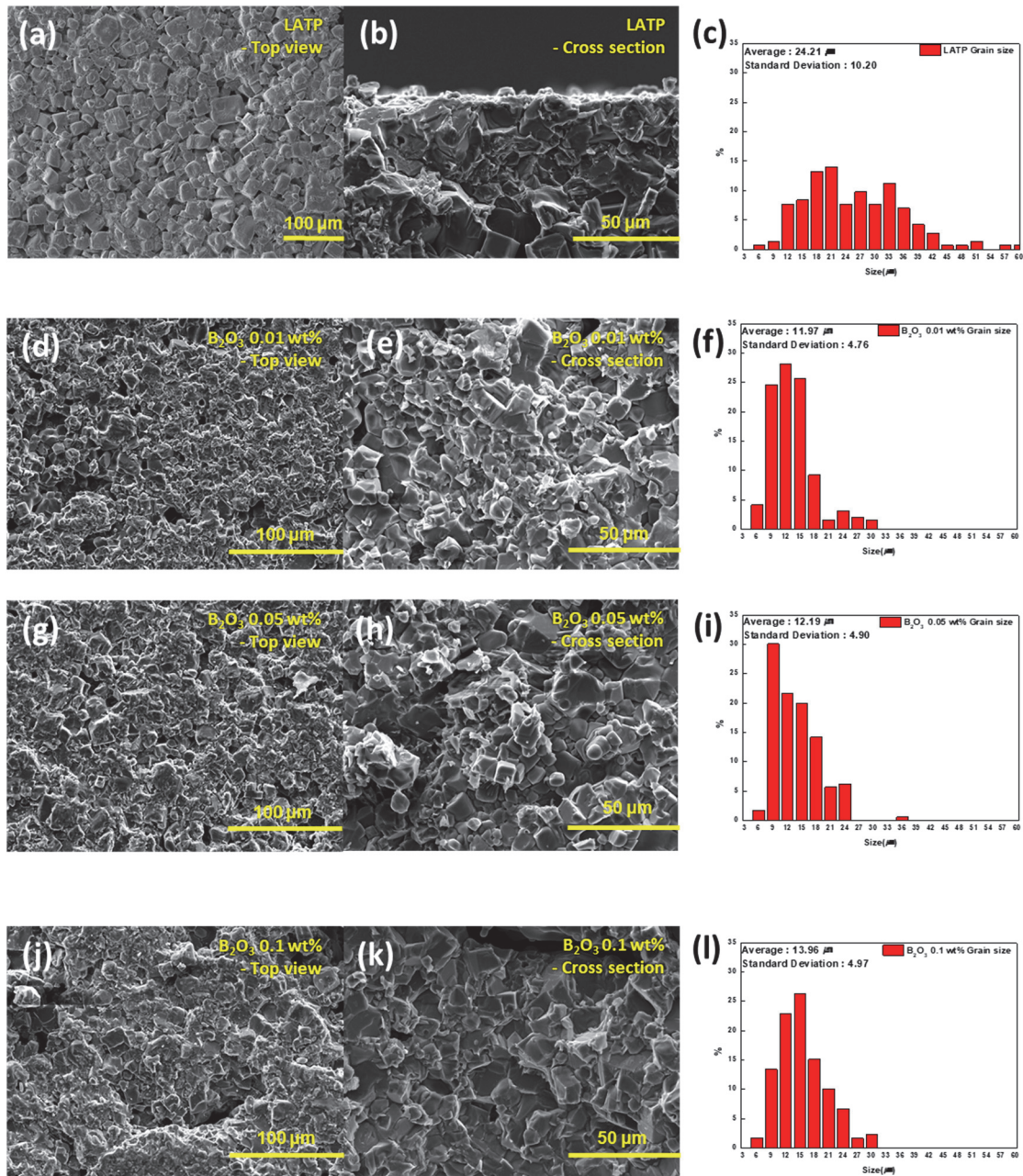
그림 1은 소결된 샘플들의 XRD 패턴이다. 모든 샘플들은 유사한 패턴을 보이며, 주상은 능형(rhombohedral) 구조의  $LiTi_2(PO_4)_3$  (LTP)와 동일한 것을 확인할 수 있으며 (JCPDS # 35-0754), 따라서 원하는 상이 성공적으로 합성되어 있음을 알 수 있다.  $B_2O_3$ 의 피크는 모든 조성에서 발견되지 않았으며, 이는  $B_2O_3$ 가 LTP 구조 내로 도핑이 이루어지거나 비정질(glass) 형태로 입계에 존재할 수 있다. 피크들의 시프트가 거의 존재하지 않는 것으로 볼 때 구조



**Fig. 1.** XRD patterns of  $x$  wt%  $B_2O_3$  incorporated LTP sintered pellets ( $x = 0, 0.01, 0.05, \text{ and } 0.1$ ).

내의 도핑 가능성보다는 비정질 형태로 존재할 가능성이 더 높을 것으로 보인다. LAGP에  $B_2O_3$ 를 복합화한 기존 연구에서도 입계에 비정질 형태로  $B_2O_3$ 가 존재한다고 분석하였으므로 [23] 본 샘플에서도 유사한 형태로 존재할 것으로 보인다. 모든 조성에서 2차상으로  $AlPO_4$ 가 발견되었

으며,  $AlPO_4$ 의 불순물 형성은 리튬이 증발하면서 리튬이 부분적으로 손실되면서 생겼을 가능성이 높다 [24]. 하지만 모든 조성에서  $AlPO_4$  이차상이 발견되었으며 피크의 크기도 크게 변화가 없기 때문에, LATP 구조 내에서  $B_2O_3$ 의 영향에 대해 고찰하는 것은 무리가 없을 것으로 판단된다.



**Fig. 2.** SEM images of (a) top view, (b) cross section, and (c) grain size distribution of LATP, (d) top view, (e) cross section, and (f) grain size distribution of 0.01 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated LATP, (g) top view, (h) cross section, and (i) grain size distribution of 0.05 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated LATP, and (j) top view, (k) cross section, and (l) grain size distribution of 0.1 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated LATP.

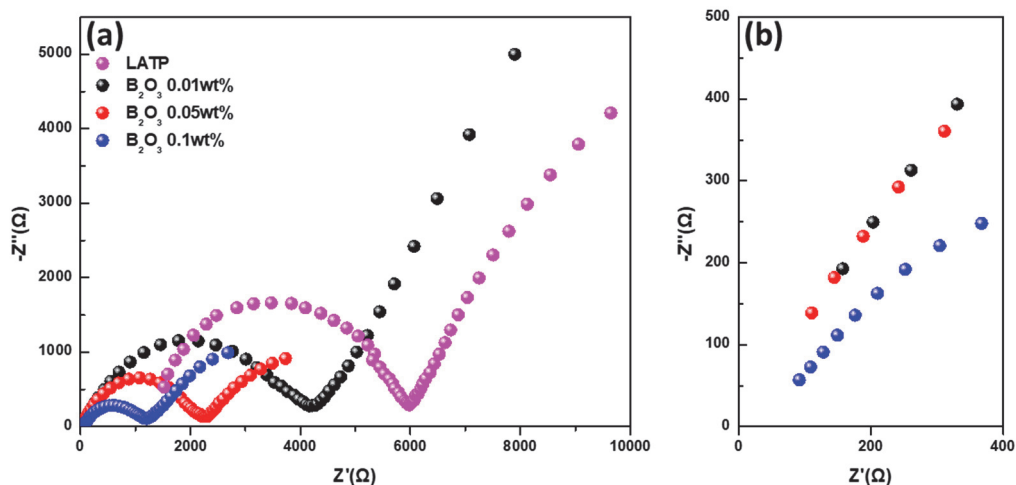
그림 2는 합성된 LATP와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 복합화한 LATP에 대해 표면과 단면 SEM 이미지 및 입도 분포를 플롯한 그래프이다. 입도 분포는 20개 이상의 결정립의 크기를 측정하여 평균 및 표준편차를 계산하였다. 표면과 단면 사진은 크게 차이를 보이지는 않았다. LATP 모조성의 평균 입도는 24.21  $\mu\text{m}$ 이지만, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 복합화한 경우에는 입도가 눈에 띄게 줄어든 것을 확인할 수 있다. 0.01 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 11.97  $\mu\text{m}$ , 0.05 wt%는 12.19  $\mu\text{m}$ , 0.1 wt%는 13.96  $\mu\text{m}$ 으로 LATP 모조성 대비 상당한 수준으로 줄어 들어 있다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 입도 저감은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 LATP의 소결 시 계면에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비정질이 존재함으로써 결정 성장을 억제하는 역할을 수행하는 것으로 설명할 수 있다. 하지만 소결 시의 치밀화 과정은 정상적으로 일어나서 0.1 wt%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 복합화된 경우를 제외하고는 90 % 수준의 순수한 소결밀도(표 1)를 보이는 것으로 보인다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 입도가 약간은 커지고 있으나, 큰 변화는 존재하지 않는다. 반면에 표준편차는 LATP 모조성에서 가장 크고 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합화한 경우 상대적으로 작은 값을 보이는데, 따라서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재할 경우에는 비정상 입자 성장이 크게 억제되고 있어 상대적으로 균일한 크기의 결정립이 형성되고 있음을 알 수 있다.

그림 3은 본 연구에서 소결한 펠렛에 대한 EIS 분석에서 얻어진 데이터를 이용하여 Nyquist plot을 그린 것이다. Nyquist plot에서 고주파 영역인 첫 번째 반원의 시작점은 전극과 벌크 사이의 접촉저항으로 계산되고, 이후에 생성되는 반원은 고체전해질 내의 저항( $R_t$ )으로 벌크 저항( $R_b$ )과 입계 저항( $R_{gb}$ )의 합으로 계산되며, 저주파 영역에서는 Warburg impedance로 분석된다 [25-29]. 본 연구에서

는 소결체의 dimension을 유사하게 유지하였으므로, Nyquist plot에서 나타나는 저항값을 고체전해질의 저항값과 직접적으로 비교해도 무방하다고 할 수 있다. 그림 3에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 반원의 직경이 줄어들어 전체 전해질 저항이 상당히 감소하는 것을 확인할 수 있다. Nyquist에서 나타난 저항의 비교를 통해 고체전해질의 이온전도도( $\sigma$ )는 전체 저항과 소결체의 단면적과 두께를 이용하여 다음과 같은 수식을 통해 계산할 수 있다 [30,31].

$$\sigma = \frac{(\text{Thickness})}{(\text{Total resistance}) \times (\text{Area})} \quad (1)$$

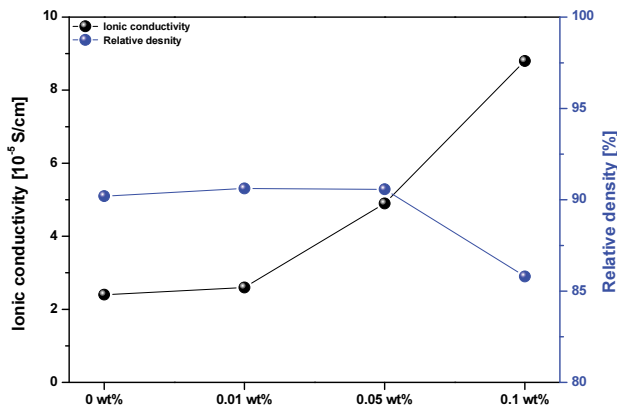
본 연구에서 합성한 샘플들에 대한 이온전도도와 상대 밀도를 표 1과 그림 4에 정리하였다. LATP 모조성의 경우  $2.4 \times 10^{-5}$  S/cm의 이온전도도를 보이며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 이온전도도가 상승하여 0.1 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 복합화한 경우  $8.8 \times 10^{-5}$  S/cm으로 3배 이상의 이온전도도 상승을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비정질이 계면에 존재하여 이온의 확산을 증가시키기 때문이라고 생각된다 [23]. 더욱 흥미로운 것은 다른 조성들에 비해 0.1 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 LATP 모조성에 복합화시킨 샘플에서는 85.80%의 낮은 상대밀도를 보임에도 불구하고 더 높은 이온전도도를 보이게 되는데, 따라서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 도입은 이온전도도의 개선에 큰 영향을 준다는 것을 의미한다. 본 연구에서 나타나는 이온전도도는 다른 연구들에 대비하여 상대적으로 낮은 이온전도도 값을 보이고 있으나, 소결 조건 및 공정 최적화를 통해 높은 밀도를 얻을 수 있다면 더 개선된 특성을 보일 것으로 기대한다. 또한, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성에 대한



**Fig. 3.** Nyquist plots of  $x$  wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated LATP sintered pellets ( $x = 0, 0.01, 0.05,$  and  $0.1$ ), (a) full range plots and (b) enlarged plots of high frequency region.

**Table 1.** The ionic conductivities, relative densities, thicknesses, and diameters of  $x$  wt%  $B_2O_3$  incorporated LATP sintered pellets ( $x = 0, 0.01, 0.05, \text{ and } 0.1$ ).

| Sample                   | Ionic conductivity (S/cm) | Relative density (%) | Thickness (mm) | Diameter (mm) |
|--------------------------|---------------------------|----------------------|----------------|---------------|
| LATP                     | $2.4 \times 10^{-5}$      | 90.20                | 2.51           | 16.83         |
| LATP - 0.01 wt% $B_2O_3$ | $2.6 \times 10^{-5}$      | 90.62                | 2.42           | 16.94         |
| LATP - 0.05 wt% $B_2O_3$ | $4.9 \times 10^{-5}$      | 90.57                | 2.55           | 16.90         |
| LATP - 0.1 wt% $B_2O_3$  | $8.8 \times 10^{-5}$      | 85.80                | 2.55           | 17.49         |

**Fig. 4.** The ionic conductivities and relative densities of  $x$  wt%  $B_2O_3$  incorporated LATP sintered pellets ( $x = 0, 0.01, 0.05, \text{ and } 0.1$ ).

추가 연구를 통해 높은 이온전도도의 LATP 고체전해질을 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

결론적으로, 본 연구에서는 고상합성법을 이용하여  $B_2O_3$ 가 복합화된 LATP를 합성하였다. XRD 분석을 통해 LATP는  $B_2O_3$ 가 복합화된 상태에서도 성공적으로 합성된 것을 볼 수 있으며,  $B_2O_3$ 는 비정질 형태로 계면에 존재하여 모조성 대비 입도가 줄어들고 균일한 크기를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 제작된 소결체는 0.1 wt%  $B_2O_3$ 가 복합화된 LATP에서 가장 높은 이온전도도 값을 보이며, 그 값은  $8.8 \times 10^{-5}$  S/cm으로 모조성 대비 3배 이상의 개선된 이온전도도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는  $B_2O_3$  비정질의 도입으로 인해 LATP 계면에서의 이온 전달이 용이해지기 때문으로 해석된다. 하지만 본 조성에서의 고체 전해질 밀도는 85.80% 수준으로 높은 성능을 보이는 다른 논문에 대비해 높지 않아서, 추가적인 공정 최적화를 통해 소결 밀도를 높인다면, 더 높은 이온전도도를 보일 수 있을 것으로 기대한다. 따라서  $B_2O_3$ 는 LATP 고체전해질의 특성 향상에 도움이 되는 물질임을 확인할 수 있었고, 후속 연구들을 통해 더욱 개선된 특성을 갖는 고체전해질 개발이 가능할 것으로 판단된다.

## ORCID

Weon Ho Shin

<https://orcid.org/0000-0003-0487-5480>

## 감사의 글

This work was supported by Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) grant funded by the Korea Government (MOTIE) (P0012451, The Competency Development Program for Industry Specialist) and by the excellent researcher support project of Kwangwoon University in 2023.

## REFERENCES

- [1] M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008). doi: <https://doi.org/10.1038/451652a>
- [2] B. C. Melot and J. M. Tarascon, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1226 (2013). doi: <https://doi.org/10.1021/ar300088q>
- [3] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001). doi: <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [4] S Mamidi, A Gangadharan, and C. S. Sharma, *Electrochim. Acta*, **310**, 222 (2019). doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.131>
- [5] K. Rai and S. Kundu, *Ceram. Int.*, **46**, 23695 (2020). doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.143>
- [6] J. A. Dias, S. H. Santagneli, and Y. Messaddeq, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 26518 (2020). doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07385>
- [7] M. Zhao, B. Q. Li, X. Q. Zhang, J. Q. Huang, and Q. Zhang, *ACS Cent. Sci.*, **6**, 1095 (2020). doi: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00449>
- [8] A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, and Y. S. Meng, *Chem. Rev.*, **120**, 6878 (2020). doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101>

- [9] H. Wang, Y. Chen, Z. D. Hood, J. K. Keum, A. S. Pandian, M. Chi, K. An, C. Liang, and M. K. Sunkara, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 7028 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01449>
- [10] Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch, Y. S. Hu, H. Li, J. Janek, L. F. Nazar, C. W. Nan, J. Maier, M. Armand, and L. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1945 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1039/C8EE01053F>
- [11] S. Chen, D. Xie, G. Liu, J. P. Mwizerwa, Q. Zhang, Y. Zhao, X. Xu, and X. Yao, *Energy Storage Mater.*, **14**, 58 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.020>
- [12] J. Wu, S. Liu, F. Han, X. Yao, and C. Wang, *Adv. Mater.*, **33**, 2000751 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202000751>
- [13] M. Shoji, E. J. Cheng, T. Kimura, and K. Kanamura, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52**, 103001 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaf7e2>
- [14] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 223001 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>
- [15] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, and L. Lu, *J. Power Sources*, **389**, 198 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
- [16] B. Zhang, R. Tan, L. Yang, J. Zheng, K. Zhang, S. Mo, Z. Lin, and F. Pan, *Energy Storage Mater.*, **10**, 139 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.08.015>
- [17] M. Hou, F. Liang, K. Chen, Y. Dai, and D. Xue, *Nanotechnology*, **31**, 132003 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5be7>
- [18] B. Kang, H. Park, S. Woo, M. Kang, and A. Kim, *Ceramist*, **21**, 349 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2018.21.4.04>
- [19] T. Hupfer, E. C. Bucharsky, K. G. Schell, and M. J. Hoffmann, *Solid State Ionics*, **302**, 49 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.008>
- [20] C. Davis and J. C. Nino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 2422 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1111/jace.13638>
- [21] D. H. Kothari and D. K. Kanchan, *Phys. B*, **501**, 90 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.08.020>
- [22] S. Stegmaier, K. Reuter, and C. Scheurer, *Nanomaterials*, **12**, 2912 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.3390/nano12172912>
- [23] H. S. Jadhav, M. S. Cho, R. S. Kalubarme, J. S. Lee, K. N. Jung, K. H. Shin, and C. J. Park, *J. Power Sources*, **241**, 502 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.137>
- [24] D. Campanella, S. Krachkovskiy, C. Faure, W. Zhu, Z. Feng, S. Savoie, G. Girard, H. Demers, A. Vijh, C. George, M. Armand, D. Belanger, and A. Paoletta, *Chem Electro Chem.*, **9**, e202200984 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1002/celec.202200984>
- [25] H. Bai, J. Hu, X. Li, Y. Duan, F. Shao, T. Kozawa, M. Naito, and J. Zhang, *Ceram. Int.*, **44**, 6558 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.058>
- [26] J. S. Thokchom and B. Kumar, *J. Power Sources*, **195**, 2870 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.037>
- [27] B. A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 194 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>
- [28] J. S. Thokchom and B. Kumar, *J. Power Sources*, **195**, 2870 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.037>
- [29] J. S. Thokchom, C. Chen, K. M. Abraham, and B. Kumar, *Solid State Ionics*, **176**, 1887 (2005).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.001>
- [30] S. G. Ling, J. Y. Peng, Q. Yang, J. L. Qiu, J. Z. Lu, and H. Li, *Chin. Phys. B*, **27**, 038201 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/3/038201>
- [31] G. Yan, S. Yu, J. F. Nonemacher, H. Tempel, H. Kungl, J. Malzbender, R. A. Eichel, and M. Krüeger, *Ceram. Int.*, **45**, 14697 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.191>