

고체산화물 연료전지 공기극으로 사용되는 layered Perovskite 물질의 최근 연구동향

글 _ 김정현
국립 한밭대학교

1. 서론

고체산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸어 쓸 수 있는 에너지변환 장치이다.¹⁾ SOFC는 화력발전과는 달리 높은 효율을 기대할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라 연료의 다양성 측면과 함께 800°C 이상의 고온에서 운전되기 때문에 고가의 촉매 의존도가 다른 연료전지에 비해서 낮은 장점이 있다.^{1,2,3-5)} 하지만 고온의 운전조건은 SOFC 단전지와 같은 산화물로 구성된 세라믹 전극의 활성도를 증가시키는 장점은 있으나 SOFC를 구성하고 있는 금속재료의 내구성 및 산화작용에 따른 문제를 발생시키고 있다. 따라서 국내외의 많은 연구기관에서는 실용적인 측면과 상용화에 유리한 중·저온형 고체산화물 연료전지 (Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC) 개발에 많은 노력을 하고 있으며 특히 700°C 이하의 상대적으로 낮은 온도에서 빠른 산소환원특성을 보이기에 어려운 공기극 물질에 대한 연구를 수행 중에 있다.

SOFC에 사용되는 공기극 물질의 경우 Fig. 1에서 정리한 바와 같이 ABO₃를 기본형으로 하며 이에 따라서 다양한 구조를 보이는 산화물들을 이용하여 SOFC의 공기극 물질로 사용하고 있다. 특히 현재 가장 많이 사용되고 있는 SOFC용 공기극 물질의 경우 simple perovskite의 구조에 A 및 B-site에 다양한 종류의 원소(A-site : lanthanide 및 Sr, B-site : transition metal)를 치환함으로

써 공기극의 전기화학적 특징뿐만 아니라, 물리적인 특성을 개선하고 있다.^{6,7)} 가장 대표적인 IT - SOFC용 공기극 물질은 Steele 및 Bae에 의해서 연구된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(LSCF)와 Shao 등에 의해서 개발된 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF) 산화물들이다.^{8,9)} 이들 산화물은 전극의 전도성이 전자전도성과 이온전도성을 모두 갖는 혼합전도성 (mixed ionic and electronic conductor, MIEC)을 보이고 있으며 기존 공기극 물질과 비교할 경우 우수한 전기화학적 특성을 보여주었으며 현재 IT-SOFC의 공기극 물질로서 주로 사용되고 있다.^{8,9)}

Complex perovskite 기반의 IT-SOFC용 공기극 물질은 앞서 언급한 바와 같이 우수한 전기화학적 특성을 보이지만 다양한 물질이 치환되는 경우에 발생하는 무질서 (disordering)에 의해서 쿨롱 포텐셜 (coulomb potential) 뿐만 아니라, 탄성 포텐셜 (elastic potential)에 따른 변위가 공기극 격자에 작용하게 되어 산소 이온의 이동도 (mobility)를 감소시킬 수 있다.¹⁰⁾ 이러한 문제점을 근본적으로 해결하기 위해서 영국 Imperial college의 John Killer 그룹은 GdBaCo₂O_{5+δ}와 같은 layered perovskite를 개발하여 IT-SOFC용 공기극 물질로서 적용하였다.¹¹⁾ 본 보고서에서는 기존의 oxygen deficient의 대표적인 물질인 complex perovskite 구조의 공기극 물질을 대체할 수 있는 layered perovskite 공기극 물질에 대한 연구 개발 동향을 소개하고자 한다.

2. 기술동향

2.1. Complex perovskite와 layered perovskite의 구조 특성 비교

고체산화물 연료전지의 공기극으로 사용되는 산화물은 Fig. 1에서 정리한 바와 같이 ABO₃ 형태의 기본 화학 조성에서 치환에 따른 구조적인 차이로 Spinel, complex perovskite와 layered perovskite로 분류할 수 있다.

ABO₃로 표현되는 simple perovskite는 cubic의 코너에 위치하고 있는 A-site에 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인, 또는 다른 이온반경이 큰 원소들이 위치하고 있다. 보다 구체적으로는 A-site의 원소들은 산소이온에 의해 12 배위수 (Coordination Number, CN)를 이루고 있으며 B-site에는 체심에 Co 및 Fe과 같은 원자반경이 작은 전이금속이 치환되어 있으며 산소이온에 의해서 8면체를 이루고 있다. 또한 산소이온에 의해 6배위수를 구성하고 있다. 마지막으로 면심에는 산소이온이 자리잡고 있다. 이러한 simple perovskite의 A-site 및 B-site에 다른 물질로 치환한 것이 complex perovskite이며 일반적으로 A-site에 Sr 및 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생하며 주로 (BO₆)의 8면체에서의 구조적인 변이가 발생한다. 또한 앞에서 설명한 ABO₃에 치환될 수 있는 물질을 이용하여 perovskite 물질을 합성할 수 있으며 이것은 주로 원소 주기율표상에 존재하는 90% 이상의 금속원소들과 함께 산화물을 이루기 때문으로 보고하고 있으며 A-site 및 B-site의 치환량에 따라서 다양한 물성을 보이는 perovskite 산화물을 형성할 수 있는 것으로 보고하고 있다.¹²⁾ 대표적으로 La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSC)와 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) 등이 있다. LSC는

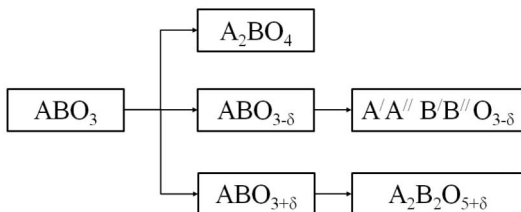


Fig. 1. Various cathode materials for SOFC.

simple perovskite의 A-site에 La 과 Sr이 치환된 complex perovskite 구조를 가지고 있는 산화물이다. La_{1-x}Sr_xCoO₃에서는 A-site에 +3가 이온과 +2가 이온이 혼합되어 있어서 Co 이온이 +3가와 +4가로 혼합된 상태가 되며 이러한 3d 전이금속 이온에 의해서 독특한 전기적인 특성을 갖게 된다. LSCF의 경우 A-site에 La 및 Sr 이 치환되어 있으며 B-site에 Co 및 Fe이 치환되어 있는 complex perovskite이다. 이러한 다양한 치환의 경우 치환되는 물질의 이온반경이 유사하기 때문에 단일상의 perovskite가 합성될 수 있으며 Sr 및 Co와 함께 치환될 수 있는 다양한 원소들이 존재할 수 있다. 조성에 따라서 La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}는 Sr의 치환량이 20 mol% 까지 치환될 경우 상온에서 orthorhombic 구조를 갖는 것으로 보고되고 있으며 La에 대한 Sr의 비율이 증가할수록 rhombohedral에서 cubic 구조로 구조적인 변화가 있는 것으로 보고되었다.¹³⁾ 특히 LSCF 공기극은 Sr의 치환정도에 따라서 구조가 바뀔 뿐만 아니라 온도에 따라서 구조가 바뀌게 되는데 예를 들어서 상온에서 rhombohedral 구조를 보이며 400°C에서 500°C 사이에 rhombohedral의 구조에서 cubic 구조로 상전이를 보이는 것으로 확인되었다.¹⁴⁾

반면 A'A''B₂O_{5+δ}의 구조를 보이는 물질은 거대자기저항 (colossal magneto resistance, CMR) 영역에서 주로 연구되었던 산화물이었다. 이러한 산화물에서 우수한 oxy-

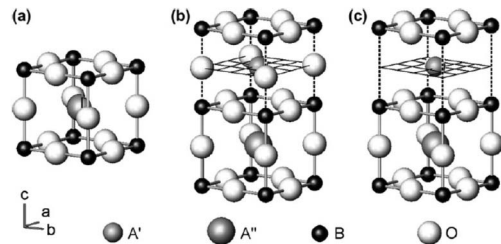


Fig. 2. Ordering of lanthanide A' and alkali-earth A'' ions in the A-site sublattice of half-doped perovskites. (a) A simple cubic perovskite A_{0.5}A''_{0.5}BO₃ (B is transition metal) with random occupation of A-sites is transformed into (b) a layered crystal A'A''B₂O₆ by doubling the unit cell, provided the difference in ionic radii of A' and A'' ions is sufficiently large. (c) Oxygen atoms can be partially or completely removed from lanthanide planes, providing a variability of the oxygen content in A'A''B₂O_{5+δ}, where 0 < δ < 1.¹⁰⁾

gen ion diffusivity와 surface exchange coefficient가 발견됨에 따라서 이를 SOFC분야에 적용하게 되었으며 최근의 IT-SOFC용 공기극 물질로 활발하게 연구진행 중이다.^{11, 15-20)}

$A'A''B_2O_{5+\delta}$ 의 구조를 보이는 물질은 layered perovskite 또는 double layered perovskite라고 불리며 A-site에서 존재하는 양이온들이 ordering되어 있는 특징이 있다. 반면 ABO_3 로 표기되는 산화물은 A-site에 존재하는 양이온들이 oxygen disordering되어 있다. 이러한 layered perovskite 산화물들은 Taskin 등에 의해서 $GdBaMnO_{5+\delta}$ 의 물성에 대한 연구가 시도되었으며 양이온 부격자 (cation sublattice)의 ordering으로 인해서 oxygen transport가 향상되며 oxygen uptake의 현상을 발견하였다.^{10,16)}

이러한 산화물들의 구조적인 차이점으로서 Fig. 2에 정리되어 있다.¹⁰⁾ Fig. 2에서는 $A'_{0.5}A''_{0.5}BO_3$ 로 표현되는 Fig. 2(a) simple cubic perovskite와 Fig. 2(b) $A'A''B_2O_6$ 의 구조를 보이는 layered perovskite의 구조를 보여주고 있다. 또한 Fig. 2(c)에서는 $A'A''B_2O_6$ 의 구조에서 산소 원자들이 Ln 층을 기준으로 전체적으로 또는 부분적으로 제거되어 결과적으로 $A'A''B_2O_{5+\delta}$ 의 구조식을 이루는 layered perovskite의 모습을 보여주고 있다. 이러한 산소 원자의 유무는 B-site에 존재하는 전이금속 원소에 따라서 다양한 경향성을 보이고 있다. 예를 들어서 B-site에 Mn이 존재할 경우 열처리 및 다양한 분위기 조건에서 A-site에 존재하는 양이온이 ordering 또는 disordering되는 특징이 있다. 하지만 B-site에 Co가 존재할 경우 Mn이 치환된 경우와는 달리 항상 ordering되는 특성을 보이고 있다.

2.2. Layered perovskite의 물성 특성

최근에 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로 사용되

Table 1. The Relation of Chemical Compositions and their Structures with Respect to the Various Types of Lanthanides

Chemical compositions	Structure
$PrBaCo_2O_{5+\delta}$	Tetragonal
$NdBaCo_2O_{5+\delta}$	Tetragonal
$SmBaCo_2O_{5+\delta}$	Orthorhombic
$GdBaCo_2O_{5+\delta}$	Orthorhombic

Table 2. The Relation of Oxygen Content and Physical-chemical Properties in $LnBaCo_2O_{5+\delta}$

Oxygen content (δ)	Charge state of Co	Distribution of various Co state	State	The ionic radii of Co	Co-O bond distance	Cell volume
0	2.5+	$Co^{2+}:50\%$ $Co^{3+}:50\%$	-Charge ordering of Co^{2+} and Co^{3+} ^{24,27)}	↑	↑	↑
0.5	3+	$Co^{3+}:100\%$	-MIT (Metal-Insulation Transition) 1) Different Ln ²³⁾ 2) Spin-state transition of Co in octahedral place ^{28,29)}	↑	↑	↑

는 layered perovskite 산화물은 기본적으로 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 의 구조를 보이고 있으며 Ln의 물질로서는 Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 및 Y와 같은 lanthanide 계열의 물질이 사용할 수 있다.^{11,21-26)} 또한 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 의 화학적 조성을 보이는 layered perovskite는 치환되는 lanthanide의 종류에 따라서 tetragonal 또는 orthorhombic 구조의 두 가지 구조적인 특성을 보이게 된다. Table 1에서 정리한 바와 같이 상대적으로 이온반경이 작은 Tb, Dy 및 Ho와 같은 물질과 상대적으로 이온반경이 큰 Pr 및 Nd이 치환

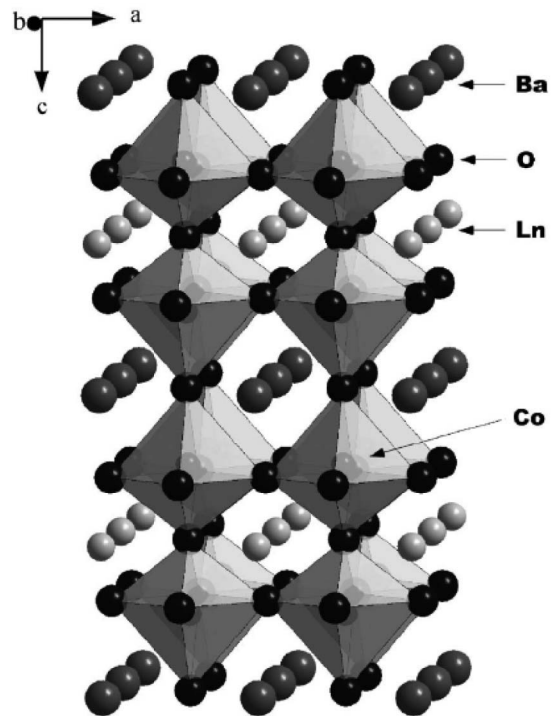


Fig. 3. Crystal structure of the ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$.²⁶⁾

Table 3. LnBaCo₂O_{5+δ} Type Cathode Materials

Chemical compositions	Properties	Refer.								
GdBaCo ₂ O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -Power density: 150 and 250 mW.cm⁻² at 700 and 800°C from the samples of GdBaCo₂O_{5+δ}/YSZ/Ni-YSZ -Advanced power density: 300, 500 and 550 mW.cm⁻² at 700, 800 and 900°C from the samples of GdBaCo₂O_{5+δ}/porous YSZ layer/YSZ/Ni-YSZ 	35)								
GdBaCo ₂ O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Chemical properties -Decomposition of GdBaCo₂O_{5+δ} under 500 ppm to 100% CO₂ -Stability under air condition for 100 hours at 500, 600 and 700°C -Reactivity with various electrolytes Electrochemical properties -Area specific resistance (ASR): 0.250 Ω.cm² at 650°C on LSGM electrolyte. 	36)								
SmBaCo ₂ O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -Electrical conductivity: 570 S.cm⁻¹ around 200-250°C, 170 S.cm⁻¹ at 90°C -ASR (1) SBCO sintered at 1000°C: 0.130 Ω.cm² at 700°C (2) composite cathode (SBCO:50, mixture of 50wt% of SBCO and 50wt% of CGO): 0.250, 0.050 Ω.cm² at 600 and 700°C. Thermal properties -TEC (12×10⁻⁶K⁻¹) of SBSCO:50 at 700°C. 	34)								
GdBaCo ₂ O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -ASR (1) 2.594 Ω.cm² at 572°C (2) 1.349 Ω.cm² at 598°C (3) 0.777 Ω.cm² at 621°C (4) 0.534 Ω.cm² at 645°C 	11)								
GdBaCo ₂ O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -ASR from GBCO/CGO/GBCO (1) 0.626 Ω.cm² at 625°C Chemical properties -Oxygen surface exchange and oxide ionic diffusivity (500-700°C) <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>oxygen surface exchange(cm²s⁻¹)</th> <th>oxide ionic diffusivity(cm²s⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.6x10⁻⁹</td> <td>7.6x10⁻¹⁰</td> </tr> <tr> <td>2.8x10⁻⁹</td> <td>4.8x10⁻⁹</td> </tr> <tr> <td>1.3x10⁻⁹</td> <td>1.3x10⁻⁹</td> </tr> </tbody> </table>	oxygen surface exchange(cm ² s ⁻¹)	oxide ionic diffusivity(cm ² s ⁻¹)	1.6x10 ⁻⁹	7.6x10 ⁻¹⁰	2.8x10 ⁻⁹	4.8x10 ⁻⁹	1.3x10 ⁻⁹	1.3x10 ⁻⁹	37)
oxygen surface exchange(cm ² s ⁻¹)	oxide ionic diffusivity(cm ² s ⁻¹)									
1.6x10 ⁻⁹	7.6x10 ⁻¹⁰									
2.8x10 ⁻⁹	4.8x10 ⁻⁹									
1.3x10 ⁻⁹	1.3x10 ⁻⁹									
PrBaCo ₂ O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Chemical properties -Oxygen surface exchange and oxide ionic diffusivity (350°C) <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>oxygen surface exchange(cm²s⁻¹)</th> <th>oxide ionic diffusivity(cm²s⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>~x10⁻³</td> <td>~x10⁻⁵</td> </tr> </tbody> </table>	oxygen surface exchange(cm ² s ⁻¹)	oxide ionic diffusivity(cm ² s ⁻¹)	~x10 ⁻³	~x10 ⁻⁵	15)				
oxygen surface exchange(cm ² s ⁻¹)	oxide ionic diffusivity(cm ² s ⁻¹)									
~x10 ⁻³	~x10 ⁻⁵									
NdBaCo ₂ O _{5+δ} (NBCO)	<ul style="list-style-type: none"> Structural changes with respect to the Sr substitution -Tetragonal (x=0 and 0.6) Electrochemical properties -ASR from NBCO/CGO/NBCO (1) 0.250 Ω.cm² at 700°C 	33)								

될 경우 tetragonal 구조를 보이게 되며, 중간 정도의 이온반경을 갖는 Sm, Eu와 Gd가 치환될 경우 orthorhombic의 특성을 보이게 된다. 이러한 layered perovskite 산화물들은 앞서 설명한 바와 같이 다양한 oxygen content (5+δ)를 갖게 되며 이러한 oxygen content는 A-site에 치환되는 Ln의 종류에 따라서 다양한 값을 보이고 있다.

Fig. 3은 LnBaCo₂O_{5+δ}의 전형적인 모습을 보여주고 있으며 Ln³⁺와 Ba²⁺가 일정한 규칙을 이루면서 c 축 방향

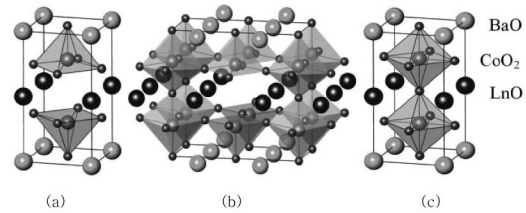


Fig. 4. Schematic crystal structure of LnBaCo₂O_{5+δ} with, from left to right, (a) δ=0, (b) δ=0.5, and (c) δ=1.³²⁾

으로 ordering되어 있는 모습을 보여주고 있다. 특별히 산소 원자들은 Ln layer에서 부분적으로 제거되어 산소공공으로 존재하고 있다. 산소공공이 Ln층에서 존재하는 것은 Ln의 이온 반경과 Ba²⁺의 이온반경에 있어서 큰 차이를 보이기 때문이며 이러한 차이로 인해서 CO₅의 pyramid 구조와 CO₆의 octahedral 구조가 발생하는 것으로 알려져 있다.^{23,24)} 이러한 layered perovskite 산화물의 특징을 요약하자면 아래와 같다.

- 1) A-site의 양이온 원소들의 ordering : Ln 및 Ba의 이온반경 차이
- 2) Ln layer에서의 산소공공의 생성
- 3) CO₅의 pyramid 구조와 CO₆의 octahedral 구조

위와 같은 요소들에 의해서 높은 전자 전도도와 이온 전도도를 예측할 수 있다. 또한 기존의 연구 보고에 의하면 LnBaCo₂O_{5+δ}의 다양한 물리적 화학적인 원인은 Table 2에서 정리한 바와 같이 layered perovskite에 존재하는 oxygen contents에 따라서 다양한 현상을 보이는 것을 보이고 있다.^{23, 24, 27-29)} 또한 layered perovskite의 경우 oxygen content에 따라서 결정 구조를 보일 수 있다.³⁰⁾ 예를 들어서 δ가 0인 경우 즉 LnBaCo₂O₅의 구조의 결정구조는 Fig. 4의 (a) 구조를 보이게 된다. 이때에는 Co와 배위하고 있는 산소이온의 경우 CO₅의 pyramid 구조를 보이는 반면 δ가 1인 경우에는 Fig. 4(c)의 구조를 보이며 결정구조로는 CO₆의 octahedral 부격자를 보이게 된다. 마지막으로 δ가 0.5인 경우에는 Fig. 4(b)의 결정구조를 보이게 되며 이때 CO₅와 CO₆의 적층으로 생긴 산소공공이 발생하게 되고 이러한 산소 공공은 Ln-O 층에 위치하게

된다. 이러한 공공층은 (001) 방향으로 일정한 방향성을 이루면서 생성 된다. 이때 Co 양이온은 각기 다른 스핀 구조를 형성하게 된다. 예를 들어서 Co³⁺의 경우 피라미드 구조의 CO₅에는 intermediate spin state ($t_{2g}^4 e_g^1$)로 존재하는 반면 CO₆의 구조에서는 low spin state ($t_{2g}^6 e_g^0$) 및 high spin state ($t_{2g}^4 e_g^2$)로 존재 할 수 있다. 이때의 spin state는 온도에 따라서 영향을 받으며 oxygen content가 5.5로 존재하게 될 때 metal insulator transition (MIT)를 보이게 되며 이는 상온이상의 300-350K에서 주로 발생하는 것으로 보고하고 있다.³¹⁾ 즉 350K 이상의 온도에서는 전형적인 metallic 거동을 의미하는 것으로서 SOFC의 공기극 물질로서 적용이 가능한 것을 의미한다.

2.3. Layered perovskite 공기극 물질의 연구 현황

$A''A'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학조성식을 보이는 layered perovskite의 독특한 형태는 LnBaCo₂O_{5+δ}로 표현할 수 있다. 즉 $A''A'B_2O_{5+\delta}$ 의 A'-site는 lanthanide 계열의 물질로 치환이 가능하며 A''-site는 상대적으로 이온반경이 큰 Ba이 치환 된다. 마지막으로 B-site에는 simple 또는 complex perovskite에서 주로 치환이 되었던 Co 및 Fe과 같은 전이 금속 물질계열이 치환되어 IT-SOFC의 공기극 물질로 적용이 되고 있다. 이를 정리하면 다음과 같다.

2.3.1. LnBaCo₂O_{5+δ} type

LnBaCo₂O_{5+δ}의 기본형을 이용한 고체산화물 연료전지 공기극 물질은 Table 3에서 정리 할 수 있다. 기본적으로 MIEC의 특성을 기본으로 앞서 언급한 바와 같이 Ln은 lanthanide 계열의 물질로 치환되어 있으며 대표적으로는 Pr, Nd, Sm 및 Gd 등이 치환된 PrBaCo₂O_{5+δ} (PBCO)¹⁵⁾, NdBaCo₂O_{5+δ} (NBCO)³³⁾, SmBaCo₂O_{5+δ} (SBCO)³⁴⁾ 및 GdBaCo₂O_{5+δ} (GBCO)^{11, 35-37)} 등으로 분류할 수 있다. Fig. 5(a)에서 확인 할 수 있듯이 SBCO의 경우³⁴⁾ 200~250°C의 온도범위에서 약 570 S.cm⁻¹, 900°C의 온도에서 약 170 S.cm⁻¹의 전기전도도의 특성을 보여주고 있다. 이를 공기극 물질로 적용하기 위한 반전지 실험에서 700°C의 온도에서 약 0.13Ω.cm²의 면적비저항값을 보이고 있다. 또한 Co의 치환으로 인해서 열팽창계수의

특성이 complex perovskite와 거의 비슷한 특징(700°C에서 약 20×10⁻⁶K⁻¹)을 보이고 있다.³⁴⁾

PBCO의 경우 oxygen surface exchange와 oxide ionic diffusivity의 특성이 GBCO보다 우수한 것으로 보고되었다.¹⁵⁾ 예를 들어서 350°C에서의 PBCO의 oxygen surface exchange은 약 10⁻³ (cm.s⁻¹) 및 oxide ionic diffusivity는 약 10⁻⁵ (cm².s⁻¹)으로서¹⁵⁾ 300°C에서 측정된 GBCO의 oxygen surface exchange(1.6×10⁻⁸ cm.s⁻¹)과 oxide ionic diffusivity (7.6×10⁻¹¹cm².s⁻¹)에 비해서 월등히 높은 특성을 보이고 있다.³⁷⁾

2.3.2. LnBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ} type

LnBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}은 LnBaCo₂O_{5+δ}의 기본형을 바탕으로 layered perovskite의 A-site에 Sr을 치환한 layered perovskite이다. Ln은 lanthanide 계열의 물질로 치환되어 있으며 대표적으로는 Pr, Nd, Sm 및 Gd 등으로 치환할 수 있으며 Sr이 치환되어 있는 것이 특징이며 이를 Table 4에 정리하였다.

LnBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}에 치환될 Sr은 0≤x≤1의 범위에서 치환되어 IT-SOFC의 공기극 물질로 연구되고 있으며 주로 Sr이 0.5 mol%로 치환되어 있는 화학조성을 많이 사용되고 있다. 이것은 University of St. Andrews의 Irvine

Table 4. LnBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ} Type Cathode Materials

Chemical compositions	Properties	Refer.
PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} (PBSCO)	■ Electrochemical properties -ASRs from PBSCO/CGO/PBSCO (1)0.689 Ωcm ² at 600°C (2)0.286 Ωcm ² at 650°C (3)0.154 Ωcm ² at 700°C	(38)
SmBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} (SBSCO)	■ Electrochemical properties - ASRs from SBSCO/CGO/SBSCO (1)0.611 Ωcm ² at 600°C (2)0.244 Ωcm ² at 650°C (3)0.092 Ωcm ² at 700°C -ASR from SBSCO/DLE(CGO coated on 8YSZ)/SBSCO (1)0.196 Ωcm ² at 600°C (2)0.052 Ωcm ² at 650°C (3)0.033 Ωcm ² at 700°C	(38)
GdBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} (GBSCO)	■ Electrochemical properties -ASR from SBSCO/CGO/SBSCO (1)1.252 Ωcm ² at 600°C (2)0.558 Ωcm ² at 650°C (3)0.253 Ωcm ² at 700°C	(38)
NdBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} (NBSCO)	■ Structural changes with respect to the Sr substitution -Tetragonal (x=0 and 0.6) ■ Electrochemical properties -ASR from NBSCO/CGO/NBSCO (1)0.11 Ωcm ² at 700°C	(33)

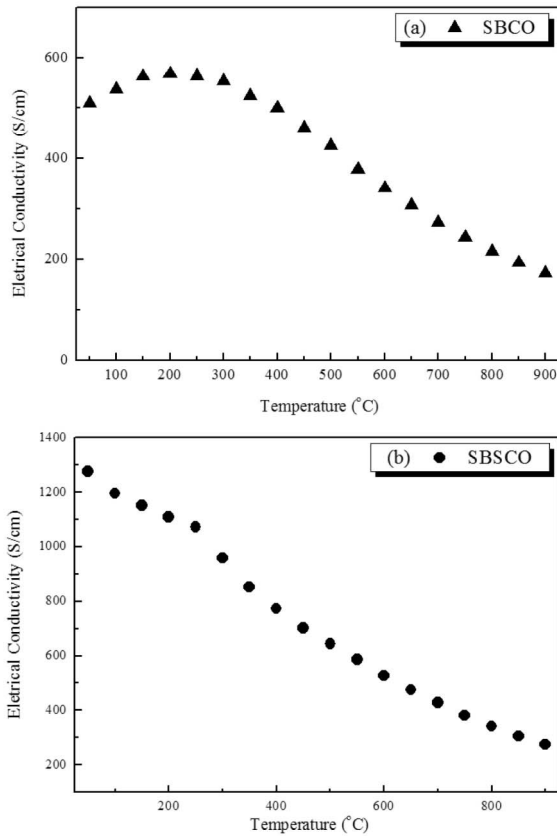


Fig. 5. Electrical conductivities of (a) $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ³⁴⁾ and (b) $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ³⁹⁾ as a function of temperature.

그룹에 의해 연구된 결과에 따르면 Sr의 치환량이 약 0.5 mol%로 치환된 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSCO)에서 가장 낮은 면적비저항의 특성을 보여주었으며 이는 0.5mol%를 기준으로 치환량에 따라서 면적비저항은 증가하기 때문이다.³⁸⁾ 특히 SBSCO의 경우 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO91) 전해질을 이용하여 측정된 면적비저항값 (Area Specific Resistance, ASR)은 600°C에서 약 0.611 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 및 700°C에서 0.092 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 의 우수한 결과가 보고되었다. SBSCO의 전기전도도는 Fig. 5(b)에서 정리한 바와 같이 50°C에서 최대전기전도도 (1280 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)와 900°C에서 가장 낮은 전기전도도(280 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)의 특성을 보이는 Metallic의 전기전도도 거동을 보여주었으며 이는 Fig. 5(a)의 SBCO의 MIT 전기전도도 거동과 구별되는 특성을 보이게 된다.³⁹⁾ 또한 YSZ와의 반응성을 막기 위해 YSZ의 양 면에 CGO를 코팅한 경우에서도 600°C에서 약 0.196 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 및

700°C에서 0.033 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 의 우수한 결과를 보여주었다.³⁸⁾

특히 주목해야 할 점은 YSZ 전해질 층 위에 기능층으로 사용된 CGO91을 이용할 경우 700°C에서 0.033 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 의 우수한 면적비저항의 특성을 보이는 것으로서 현재 가장 광범위하게 사용되는 YSZ가 코팅된 연료극 지지체에 CeO_2 계열의 기능층을 사용하기만 한다면 Sr이 치환된 layered perovskite를 직접적으로 사용할 수 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 University of St. Andrews의 Irvine 그룹에서는 $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 layered perovskite 구조를 보이는 산화물에서 lanthanide 계열의 원소 중 비교적 큰 이온반경을 보이는 Pr과 Nd이 치환된 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCO)과 $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (NBSCO)의 구조를 중성자회절 (neutron diffraction) 방법을 이용하여 온도의 변화에 따른 구조적인 특징을 발표하였다.⁴⁰⁾ 위 연구에 의하면 상온에서의 PBSCO와 NBSCO는 $[\text{Pr-O}]_8$ 및 $[\text{Nd-O}]_8$ 층에서 산소공공이 존재하고 있으며 산소 양이온 층을 따라서 산소 음이온이 규칙적으로 배열되어 있는 초격자구조 ($2a_p \times 2a_p \times 2a_p$)를 형성하고 있다. 온도가 증가할수록 산소공공의 배열정도는 감소하였으며 layered perovskite는 상온에서 300°C 사이에서 증가한 반면 300°C에서 700°C의 온도구간에서는 상대적으로 감소하였다. 이를 직류 4단자 (DC 4 probe) 방법으로 측정된 전기전도도와 비교하였을 때 300°C 이상의 온도에서는 전기전도도가 감소하는 metallic 거동을 보였으며 이것은 ($2a_p \times 2a_p \times 2a_p$) 구조에서 정방정계의 대칭성을 보이는 ($a_p \times a_p \times 2a_p$) 구조와 직접 연관이 있는 것으로 보고하였다.⁴⁰⁾

2.3.3. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -composite type

단일상의 삼상경계면을 확장시키기 위한 방법 중에 단일상의 공기극 물질과 전해질 물질을 복합화한 복합공기

Table 5. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -composite Type Cathode Materials

Chemical compositions	Properties	Refer.
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -Composite	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -ASR from PBCO-composite/CGO/ PBCO-composite (1)0.150 Ωcm^2 at 600°C 	15)
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -composite	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -ASR from NBSCO:50/CGO/NBSCO:50 (1)0.061 Ωcm^2 at 700°C 	33)

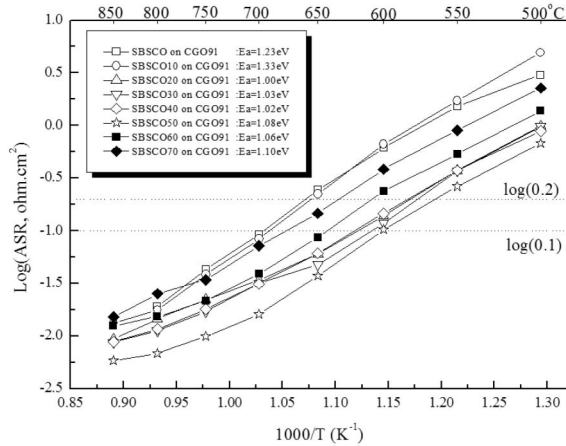


Fig. 6. Area specific resistance results for various composite cathodes of CGO91 with SBSCO onto CGO91 electrolyte.³⁹⁾ The chemical composition of SBSCO:10 indicates the composite cathode comprised of 90 wt% SBSCO and 10 wt% CGO91. In addition, SBSCO:50 displays the composite cathode with 50 wt % SBSCO and 50 wt% CGO91.

극의 개념을 layered perovskite에도 적용하는 시도가 있으며 Table 5에 정리하였다. 대표적으로 PrBaCo₂O_{5+δ} (PBCO) 단일상에 CeO₂ 계열의 전해질 물질을 이용한 composite layered perovskite는 단일상에 비해서 우수한 전기화학적 특성을 보여준다.¹⁵⁾ PBCO-composite (공기극) / CGO (전해질) / PBCO-composite (공기극)의 경우 600°C에서 약 0.150 Ω.cm²를 보여주고 있으며¹⁵⁾ NdBaCo₂O_{5+δ} (NBCO) 단일상에 CGO91을 1:1의 질량비로 혼합

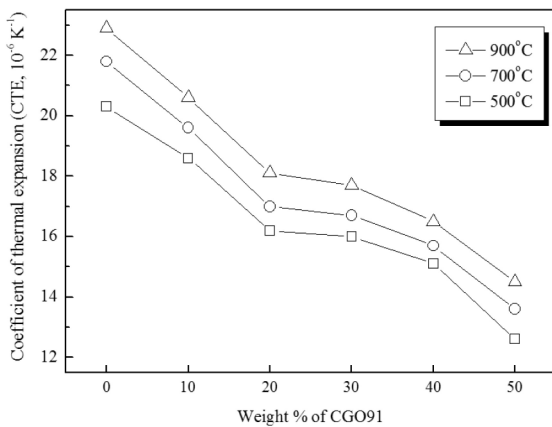


Fig. 7. Thermal expansion coefficient results as a function of weight percentages of CGO91 with SBSCO from room temperature to 500, 700, and 900°C.³⁸⁾

Table 6. LnBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ} composite Type Cathode Materials

Chemical compositions	Properties	Refer.
SmBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} -Composite	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -ASR from SBSCO:50/ DLE(CGO coated on 8YSZ)/SBSCO:50 (1)0.124 Ωcm² at 600°C (2)0.040 Ωcm² at 650°C (3)0.019 Ωcm² at 700°C 	38)
SmBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} -Composite	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -ASR from SBSCO:50/CGO/SBSCO:50 (1)0.102 Ωcm² at 600°C (2)0.038 Ωcm² at 650°C (3)0.016 Ωcm² at 700°C -Electrical conductivity Maximum (1280 S.cm⁻¹ at 50°C) and minimum (280 S.cm⁻¹ at 900°C) 	39)
NdBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ} -Composite	<ul style="list-style-type: none"> Electrochemical properties -ASR from NBSCO:50/CGO/NBSCO:50 (1)0.038 Ωcm² at 700°C 	33)

한 복합공기극의 경우 700°C에서 약 0.061 Ω.cm²의 우수한 특성을 보여주고 있다.³³⁾

2.3.4. LnBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ} composite type

LnBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}의 Ln자리에 Sm을 치환하고 Ba과 Sr을 각 0.5 mol% 포함한 SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} (SBSCO)의 단일상을 이용하여 CGO91 전해질과 1:1의 질량비로 혼합한 SBSCO-composite의 경우 600°C에서 약 0.102 Ω.cm²과 700°C에서 0.016 Ω.cm²의 우수한 특성을 보여주고 있다 (Fig.6).³⁹⁾ 또한 NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} (NBSCO)의 경우에서도 복합화한 NBSCO-composite 공기극 물질 또한 700°C에서 약 0.038 Ω.cm²의 특성이 보고되었다.³³⁾ 이러한 우수한 복합화의 특성을 전기화학특성뿐만 아니라 열팽창계수에서도 긍정적인 특성을 보여준다. 이

Table 7. LnBaM₂O_{5+δ} Type Cathode Materials

Chemical compositions	Properties	Refer.
NdBaCo _{2-x} Ni _x O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Structural changes with respect to the Ni substitution -Tetragonal (0≤x≤0.4), Orthorhombic (x=0.6) Electrochemical properties -Power density: maximum power density (560, 350 and 220 mW.cm⁻² at 800, 750 and 700°C) 	43)
GdBaCoFeO _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Cathode for proton conducting oxide Electrochemical properties -Power density: maximum power density (482 mW.cm⁻² at 700°C) 	42)
SmBaCu ₂ O _{5+δ}	<ul style="list-style-type: none"> Thermal properties -TEC (14.6×10⁻⁶ K⁻¹) in the temperature ranges of 50-800°C Electrochemical properties -Electrical conductivity: 31.61 S.cm⁻¹ around at 610°C -ASR : (1) 1.187 Ωcm² at 600°C (2) 0.550 Ωcm² at 650°C (3) 0.469 Ωcm² at 700°C 	41)

러한 물성은 Table 6에서 정리하였다. Fig. 7에서 확인할 수 있듯이 SBSCO의 열팽창계수는 SOFC가 운전되는 온도에서 약 $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 이다. 이것은 Co가 치환된 산화물의 특성이므로 layered perovskite 또한 동일한 열팽창특성을 보인다. 하지만 SBSCO-composite 경우에서 700°C 에서 약 $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 열팽창계수의 결과를 보임으로서 CGO 및 YSZ 전해질과 거의 비슷한 특성을 보이고 있다.³⁹⁾ 따라서 기본적으로 우수한 전기화학적 특성을 보이는 $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 이용하기 위해서는 복합화하는 것이 가장 바람직할 것으로 판단된다.

2.3.5. $\text{LnBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$ type

Layered perovskite의 B-site에 Co를 제외한 Fe 및 Cu를 적용한 사례도 찾아볼 수 있으며 이를 Table 7에서 정리하였다.

$\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 경우⁴¹⁾ $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 에 비해 상대적으로 낮은 열팽창계수 (50°C 에서 800°C 사이의 평균 열팽창계수: $14.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)를 보고하였다. 하지만 Cu의 치환은 610°C 에서 31 S.cm^{-1} 의 가장 높은 전기전도도 특성과 함께 600°C 및 700°C 에서 $1.1868 \Omega.\text{cm}^2$ 및 $0.4694 \Omega.\text{cm}^2$ 의 상대적으로 낮은 면적비저항 특성을 보이고 있다. $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ 는 proton conducting oxide로 적용을 할 수 있으며 $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta} / \text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY7) / Ni- BZCY7의 단전지를 구성할 경우 700°C 에서 약 482 mW.cm^{-2} 의 전력밀도를 보고하였다.⁴²⁾ 한편 Ni이 치환된 경우도 발견할 수 있다. $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ 의 경우 Ni의 치환량에 따라서 Tetragonal($0 \leq x \leq 0.4$)에서 Orthorhombic으로 상전이를 하는 것으로 알려졌으며 Co와 Ni의 oxidation state와 oxygen content ($5+\delta$)는 밀접한 관계가 있는 것으로 보고하였다. 또한 $\text{NdBaCo}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{5+\delta} / \text{GDC/LDC/Ni-CGO}$ 로 구성된 단전지의 경우 700°C 에서 약 220 mW.cm^{-2} 의 전력밀도를 보이고 있다.⁴³⁾

2.3.6. $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_2\text{O}_{5+\delta}$ type

Table 8에 정리한 바와 같이 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 에 Cu가 치환된 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 는 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 에

Table 8. $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_2\text{O}_{5+\delta}$ Type Cathode Materials

Chemical compositions	Properties	Refer.
$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSCO) and $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (SBSCFO)	■ Thermal properties -TEC ($14.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) of SBSCO and ($14.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) of SBSCFO in the temperature ranges of $50\text{-}800^\circ\text{C}$ ■ Electrochemical properties - Maximum electrical conductivity: 277.7 S/cm -ASR from SBSCO/SDC/SBSCO (1) $0.217 \Omega.\text{cm}^2$ at 600°C (2) $0.254 \Omega.\text{cm}^2$ at 650°C (3) $0.236 \Omega.\text{cm}^2$ at 700°C -ASR from SBSCFO/SDC/SBSCFO (1) $2.248 \Omega.\text{cm}^2$ at 600°C (2) $1.045 \Omega.\text{cm}^2$ at 650°C (3) $0.522 \Omega.\text{cm}^2$ at 700°C	44)

비해서 열팽창계수가 낮은 장점($14.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)이 있다.⁴⁴⁾ 하지만 Cu의 낮은 촉매활성도는 600°C 및 700°C 에서 $0.217 \Omega.\text{cm}^2$ 와 $0.236 \Omega.\text{cm}^2$ 의 면적비저항 값을 보고하고 있다.⁴⁴⁾ B-site에 Cu과 Fe을 동시에 치환한 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 는 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ 와 비교할 경우 $50\text{-}800^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ 에 비해서 거의 동일한 열팽창계수의 특성 ($14.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)를 볼 수 있다. 하지만 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 면적비저항은 600 및 700°C 에서 $2.248 \Omega.\text{cm}^2$ 와 $0.522 \Omega.\text{cm}^2$ 의 결과를 보이고 있다.

3. 맺음말

지금까지 IT-SOFC 공기극 물질로 적용이 유망한 layered perovskite 물질에 대한 특성 및 연구 동향을 살펴 보았다. 기존의 simple perovskite 또는 complex perovskite에서 발견되는 산소이동도의 감소를 극복하기 위한 방안으로서 layered perovskite을 고체산화물 연료전지에 적용하게 되었으며 우수한 oxygen ion diffusivity와 surface exchange coefficient의 특성을 공기극 물질로 적용할 수 있게 되었다. 이러한 특성은 SOFC 영역뿐만 아니라 용융탄산염 연료전지, 메탄올 연료전지, 고분자 전해질 연료전지 및 직접카본 연료전지의 전극물질로 적용이 가능하다. 또한 상온에서의 높은 전기전도도의 특성은 배터리 및 고온 배터리 전극 물질에도 적용이 가능할 것으로

판단한다. Layered perovskite는 현재 연구중인 물질이므로 많은 특성들이 연구중에 있다. 따라서 이를 우선적으로 연구하고 적용하는 그룹 및 단체가 layered perovskite을 이용한 고체산화물 연료전지의 공기극 물질 연구분야를 선도할 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. A. E. Lutz, R. S. Larson, and J. O. Keller, "Thermodynamic Comparison of Fuel Cells to the Carnot Cycle," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **27** 1103-11 (2002).
2. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals," Wiley, New York, USA, 2006.
3. G. Hoogers, "Fuel Cell Technology," CRC, USA, 2003.
4. S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals, Design and Applications," Elsevier, Oxford, UK, 2003.
5. B. C. H. Steele and A. Heinzl, "Materials for Fuel Cell Technologies," *Nature*, **414** 345-52 (2001).
6. W. Chen, T. Wen, H. Nie, and R. Zheng, "Study of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Sm, or Nd}$) as the Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFC," *Mater. Res. Bull.*, **38** 1319-28 (2003).
7. S. Hashimoto, K. Kammer, P. Larsen, F. Poulsen, and M. Mogensen, "A Study of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ as a Cathode Material for SOFCs with Intermediate Operating Temperature," *Solid State Ionics*, **176** 1013-20 (2005).
8. B. C. H. Steele and J. M. Bae, "Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) Double Layer Cathodes on Gadolinium Doped Cerium Oxide (CGO) Electrolytes," *Solid State Ionics*, **106** 255-61 (1998).
9. Z. Shao, and S. M. Haile, "A High Performance Cathode for The Next Generation Solid Oxide Fuel Cells," *Nature*, **431** 170-73 (2004).
10. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and A. Yoichi, "Fast Oxygen Diffusion in A-Site Ordered Perovskites," *Prog. Solid State Chem.*, **35** 481-90 (2007).
11. C. Aimin, J. S. Stephen, and A. K John, "Electrical Properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ for IT-SOFC Applications," *Solid State Ionics*, **177** 2009-2011 (2006).
12. S. Trasatti, "Electrodes of Conductive Metallic Oxides Part A, B," Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1980, 1981.
13. L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin and S. R. Sehlin, "Structure and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$," *Solid State Ionics*, **76** 273-83 (1995).
14. S. Wang, M. Katsuki, M. Dokiya, and T. Hashimoto, "High Temperature Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Phase Structure and Electrical Conductivity," *Solid State Ionics*, **159** 71-78 (2003).
15. G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, "Rapid Oxygen Ion Diffusion and Surface Exchange Kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a Perovskite Related Structure and Ordered A Cations," *J. Mater. Chem.*, **17** 2500-05 (2007).
16. Taskin, A.A., A.N. Lavrov, and Y. Ando, "Achieving Fast Oxygen Diffusion in Perovskites by Cation Ordering," *Appl. Phys. Lett.*, **86** [9] 091910-1~091910-3 (2005).
17. F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges, and B. Raveau, "Order-Disorder Phenomena in New $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{6-x}$ CMR Perovskites. Crystal and Magnetic Structure," *Chem. Mater.*, **10** 1974-83 (1998).
18. T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, "Successive Phase Transitions in a Metal-ordered Manganite Perovskite YBaMn_2O_6 ," *J. Phys. Chem. Solids*, **63** 913-16 (2002).
19. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu, H. Szymczak, and K. Barner, "Magnetic and Electrical Properties of $\text{LBMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$ ($L=\text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) Manganites," *Phys. Rev. B: Condens. Mater.*, **66** 184424-1~184424-10 (2002).
20. D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, and Y. Tokura, "Random Potential Effect near the Bicritical Region in Perovskite Manganites as Revealed by Comparison with the Ordered Perovskite Analogs," *Phys. Rev. Lett.*, **90** 177203-1~177203-4 (2003).
21. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, and D. D. Khalyavin, "Magnetic and Electrical Transport Properties of Orthocobaltites $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($R=\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$)," *Phys. Rev. B*, **58** 2418-21 (1998).
22. Y. Moritomo, M. Takeo, X. J. Liu, T. Akimoto, and A. Nakamura, "Metal-insulator Transition due to Charge Ordering in $\text{R}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{CoO}_3$," *Phys. Rev. B*, **58** R13334-37 (1998).
23. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, "Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$, Closely Related to the '112' Structure," *J. Solid. State Chem.*, **142** 247-60 (1999).
24. T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, and A. R. Moodenbaugh, "Low to High Spin-State Transition Induced by Charge Ordering in Antiferromagnetic YBaCo_2O_5 ," *Phys. Rev. Lett.*, **84**

- 2969-72 (2000).
25. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, "Magnetoresistance in the Oxygen Deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$) Phases," *Appl. Phys. Lett.*, **71** 1421-23 (1997).
 26. J.-H. Kim and A. Manthiram, " $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{and Y}$) Oxides as Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **155** [4] B385-90 (2008).
 27. Suard, E.; Fauth, F.; Caignaert, V.; Mirebeau, I.; Baldinozzi, G. "Charge Ordering in the Layered Cobased Perovskite $\text{HoBaCo}_2\text{O}_5$," *Phys. Rev. B*, **61** R11871-74 (2000).
 28. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, and I. Mirebeau, "Spin - State Ordered Clusters in the Perovskite $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$," *Phys. Rev. B*, **66** 184421-1~184421-5 (2002).
 29. H. Wu, "Spin State and Phase Competition in $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ and the Lanthanide Series $\text{L}BaCo_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$)," *Phys. Rev. B*, **64** 092413-1~092413-4 (2001).
 30. K. Conder, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, and M. Stingaciu, "Layered Cobaltites: Synthesis, Oxygen Nonstoichiometry, Transport and Magnetic Properties," *Acta Phy. Polon. A*, **111** 7-14 (2007).
 31. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, "Transport and Magnetic Properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ Single Crystals: A Cobalt Oxide with Square Lattice CoO_2 Planes over a wide Range of Electron and Hole Doping," *Phys. Rev. B*, **71** 134414-1~134414-28 (2005).
 32. Harlan U. Anderson, "Review of P-type Doped Perovskite Materials for SOFC and Other Applications," *Solid State Ionics*, **52** 33-41 (1992).
 33. J. H. Kim and J. T.S. Irvine, "Characterization of Layered Perovskite Oxides $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0$ and 0.5) as Cathode Materials for IT-SOFC," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37** 5920-29 (2012).
 34. J. H. Kim, Y. Kim, P. A. Connor, J. T. S. Irvine, J. Bae, and W. Zhou, "Structural, Thermal and Electrochemical Properties of Layered Perovskite $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$, a Potential Cathode Material for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Pow. Sour.*, **194** 704-11 (2009).
 35. A. Tarancón, A. Morata, G. Dezanneau, S. J. Skinner, J. A. Kilner, S. Estradé, F. Hernández-Ramírez, F. Peiró, and J.R. Morante " $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ Layered Perovskite as an Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Cathode," *J. Pow. Sour.*, **174** 255-63 (2007).
 36. A. Tarancón, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, A. Morata, J.C. Ruiz-Morales, and P. Núñez, "Stability, Chemical Compatibility and Electrochemical Performance of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ Layered Perovskite as a Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **179** 2372-78 (2008).
 37. A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, and J. A. Kilner, "Layered Perovskites as Promising Cathodes for Intermediate Temperature solid Oxide Fuel cells," *J. Mater. Chem.*, **17** 3175-81 (2007).
 38. J. H. Kim, M. Cassidy, J. T. S. Irvine, and J. Bae, "Advanced Electrochemical Properties of $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{and Gd}$) as Cathode Materials for IT-SOFC," *J. Electrochem. Soc.*, **156** [6] B682-89 (2009).
 39. J. H. Kim, M. Cassidy, J. T.S. Irvine, and J. Bae, "Electrochemical Investigation of Composite Cathodes with $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ Cathodes for Intermediate Temperature-Operating Solid Oxide Fuel Cell," *Chem. Mater.*, **22** 883-92 (2010).
 40. A. K. Azad, J. H. Kim, and J. T. S. Irvine, "Structure-property Relationship in Layered Perovskite Cathode $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Pow. Sour.*, **196** 7333-37 (2011).
 41. X. Kong and X. Ding, "Novel Layered Perovskite $\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a Potential Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **36** 15715-21 (2011).
 42. H. Ding and X. Xue "Novel Layered Perovskite $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ as a Potential Cathode for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35** 4311-15 (2010).
 43. J.H. Kim and A. Manthiram, "Layered $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+d}$ Perovskite Oxides as Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Electroch. Acta*, **54** 7551-57 (2009).
 44. X. Ding X. Kong, H. Wu, Y. Zhu, J. Tang, and Y. Zhong, " $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ Layered Perovskite Oxides as Cathodes for IT-SOFCs," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37** 2546-51 (2012).

◎◎ 김정현



- 2009년 한국과학기술원 기계공학과 박사
- 2009년 University of St. Andrews, Research Fellow
- 2011년 국립 한밭대학교 전임강사
- 2012년 국립 한밭대학교 조교수