

Search

About this Journal +

Archives +

Online First

Current Issue

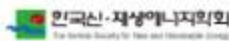
Journal Archives

Search for Archives

Instructions for Authors

 e-Submission

 Manual



Online First

New. Renew. Energy

[Paper List]



[ Article ]

New & Renewable Energy  
Abbreviation: New. Renew. Energy  
ISSN: 1738-3935 (Print) 2713-9999 (Online)  
Online publication date 02 May 2022  
Received 28 Feb 2022 Revised 12 Mar 2022 Accepted 25 Mar 2022  
DOI: <https://doi.org/10.7849/ksnre.2022.0006>

Co 및 Ti가 치환된 Layered perovskite의 SOFC 전극에 대한 적용성 연구

김찬규<sup>1)</sup>; 신태호<sup>2)</sup>; 남중현<sup>3)</sup>; 김정현<sup>1)</sup>, \*

Application of Layered Perovskites Substituted with Co and Ti as Electrodes in SOFCs

Chan Gyu Kim<sup>1)</sup>; Tae Ho Shin<sup>2)</sup>; Jung Hyun Nam<sup>3)</sup>; Jung Hyun Kim<sup>1)</sup>, \*

<sup>1)</sup>Master, Department of Advanced materials Science and Engineering, Hanbat National University  
<sup>2)</sup>Ph.D, Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET)  
<sup>3)</sup>Ph.D Candidate, Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University  
<sup>4)</sup>Professor, Department of Advanced materials Science and Engineering, Hanbat National University

Correspondence to : \*[jhkim2011@hanbat.ac.kr](mailto:jhkim2011@hanbat.ac.kr) Tel: +82-42-821-1239 Fax: +82-42-821-1592

© 2022 by the New & Renewable Energy  
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.

Abstract

In this study, the phase and electrochemical properties of Co and Ti substituted layered perovskites  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3, \text{ and } 1.5$ ) were analyzed, and their application as electrodes in solid oxide fuel cells (SOFCs) were evaluated. After calcination at 1300°C for 6 h, a single phase was observed for two compositions of the  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  oxide system,  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  ( $x=1.0$ ) and  $\text{SmBaCo}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_{5+d}$  ( $x=1.1$ ). However, the phases of  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  (SBCTO) and  $\text{SmTiO}_3$  coexisted for compositions with  $x \geq 1.3$  (Ti content). In contrast, for compositions of  $x \leq 0.7$ , the  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$  phase was observed instead of the  $\text{SmTiO}_3$  phase. To evaluate the applicability of these materials as SOFC electrodes, the electrical conductivities were measured under various atmospheres (air,  $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2$ ). SBCTO exhibited stable semi-conductor electrical conductivity behavior in an air and  $\text{N}_2$  atmosphere. However, SBCTO showed insulator behavior at temperatures above 600°C in a  $\text{H}_2$  atmosphere. Therefore, SBCTO may only be used as cathode materials. Moreover, SBCTO had an area specific resistance (ASR) value of  $0.140 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$  at 750°C.

Keywords:

Layered perovskite, Electrode, Solid oxide fuel cell, Electrical conductivity, Area specific resistance

키워드:

레이어드 페로브스카이트, 전극, 고체 산화물 연료 전지, 전기전도도, 면적비저항

# Co 및 Ti가 치환된 Layered perovskite의 SOFC 전극에 대한 적용성 연구

김찬규<sup>1)</sup> · 신태호<sup>2)</sup> · 남중현<sup>3)</sup> · 김정현<sup>1)\*</sup>

## Application of Layered Perovskites Substituted with Co and Ti as Electrodes in SOFCs

Chan Gyu Kim<sup>1)</sup> · Tae Ho Shin<sup>2)</sup> · Jung Hyun Nam<sup>3)</sup> · Jung Hyun Kim<sup>1)\*</sup>

Received 28 February 2022 Revised 12 March 2022 Accepted 25 March 2022 Published online 2 May 2022

**ABSTRACT** In this study, the phase and electrochemical properties of Co and Ti substituted layered perovskites  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3$ , and  $1.5$ ) were analyzed, and their application as electrodes in solid oxide fuel cells (SOFCs) were evaluated. After calcination at  $1300^\circ\text{C}$  for 6 h, a single phase was observed for two compositions of the  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  oxide system,  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  ( $x=1.0$ ) and  $\text{SmBaCo}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_{5+d}$  ( $x=1.1$ ). However, the phases of  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  (SBCTO) and  $\text{SmTiO}_3$  coexisted for compositions with  $x \geq 1.3$  (Ti content). In contrast, for compositions of  $x \leq 0.7$ , the  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$  phase was observed instead of the  $\text{SmTiO}_3$  phase. To evaluate the applicability of these materials as SOFC electrodes, the electrical conductivities were measured under various atmospheres (air,  $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2$ ). SBCTO exhibited stable semi-conductor electrical conductivity behavior in an air and  $\text{N}_2$  atmosphere. However, SBCTO showed insulator behavior at temperatures above  $600^\circ\text{C}$  in a  $\text{H}_2$  atmosphere. Therefore, SBCTO may only be used as cathode materials. Moreover, SBCTO had an area specific resistance (ASR) value of  $0.140 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at  $750^\circ\text{C}$ .

**Key words** Layered perovskite(레이어드 페로브스카이트), Electrode(전극), Solid oxide fuel cell(고체 산화물 연료 전지), Electrical conductivity(전기전도도), Area specific resistance(면적비저항)

## 1. 서론

20세기부터 시작된 급격한  $\text{CO}_2$  배출량의 증가로 지구

온난화가 가속되고 있으며 이에 대한 해결책으로 화학연료의 사용을 줄이고 친환경 에너지로 대체하려는 노력이 진행 중이다. 이러한 문제 해결의 핵심으로서 화석 연료 대신 수소를 에너지원으로 이용하는 수소 경제에 대한 관심이 급격하게 높아지고 있다.<sup>[1~2]</sup> 수소는 단위 무게 당 가장 높은 에너지밀도를 가지고 있으며, 수소를 이용해 전기를 생산할 경우 물 이외의 배출이 없기 때문에 친환경적 환경을 구축하기에 적합하다. 이러한 장점 때문에 수소를 이용할 수 있는 발전 방법이 크게 주목받고 있다. 그 중 Fuel Cell은 다른 친환경적인 발전방식과 다르게 장소에 대한 제약이 적어 큰 관심을 받고 있다. Fuel cell은 수소와 산소를 연료로 전기에너지를 생산하는 변환장치이다. 따라서 연료로 수소

1) Master, Department of Advanced materials Science and Engineering, Hanbat National University

2) Ph.D, Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET)

3) Ph.D Candidate, Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University

4) Professor, Department of Advanced materials Science and Engineering, Hanbat National University

\*Corresponding author: jhkim2011@hanbat.ac.kr

Tel: +82-42-821-1239

Fax: +82-42-821-1592

와 산소를 이용하며, 배출 물질로 물을 발생시키기 때문에 자연 친화적인 방법이라고 할 수 있다. 하지만 순수한  $H_2$ 를 대량으로 생산해내는 것은 큰 어려움이 있다. 따라서 탄화수소를 사용하여 탄소를 완벽히 제거하는 것이 아닌 소비와 배출이 0(zero)에 수렴하는 Net-zero 상태에 접근하는 것이 중요하다.<sup>[2]</sup>

Net-zero를 접근하기 위한 현실적인 방법은 생산이 어려운  $H_2$  대신 탄소가 함유된 연료,  $CH_4$ (메탄)을 주로 사용하는 것이다.  $CH_4$ 의 경우 고온의 환경( $>500^\circ C$ )에서 개질이 필요하며 이 과정에서 발생하는 탄소는 다시 여러 방법을 통해  $CH_4$ 를 생산되는데 사용이 된다.<sup>[3~4]</sup> 즉, 배출과 사용량이 동일한 상태에 접근할 경우  $CO_2$ 가 순환하는 Net zero 상태에 도달할 수 있다.<sup>[1~2]</sup> 하지만, 앞서 언급한 바와 같이  $CH_4$ 를 연료로 사용하기 위해서는 높은 온도가 필요하다. 따라서 수소와  $CH_4$ 를 연료로 사용하는 많은 방법 중 높은 온도( $T>900^\circ C$ )에서 작동하는 solid oxide fuel cell (SOFC)가 주목받고 있다.

SOFC는 전체 구조가 세라믹으로 이루어져 있기 때문에 다른 Fuel cell들에 비해 구조적 안정성이 높으며 높은 전력 밀도를 가지는 특징이 있다. 그렇지만, 너무 높은 온도에서 작동하는 것이 SOFC에 오히려 걸림돌이 되어 많은 문제(high cost, sealing issue, thermal shock)를 발생시키게 된다. 따라서 이를 극복하기 위해 SOFC의 작동 온도를  $750^\circ C$  이하로 낮추는 intermediate temperature-operating SOFC(IT-SOFC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[5~11]</sup> 하지만, 작동온도를 IT-SOFC의 온도 범위로 낮추게 될 경우, 공기극 물질의 Oxygen reduction reaction(ORR) 반응이 급격하게 낮아져 성능이 저하되는 문제점이 발생한다. 따라서 IT-range에서 훌륭한 전기화학 특성을 보유한 공기극 물질의 개발이 필수적이다.

IT-SOFC의 온도 범위에 적용하기 위해 연구된 다양한 공기극 조성 중 layered perovskite 구조를 가지는 공기극 물질은 IT-SOFC에 사용하기 적합하다고 많은 연구팀에서 보고된 바 있다.<sup>[5,7,9~11]</sup> 특히 B-site에 Co를 치환한 layered perovskite 조성이 주로 뛰어난 전기화학 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>[9~11]</sup> 예를 들어  $SmBaCo_2O_{5+d}$ 의 조성을 연구한 Zhihong Du et al.은  $250^\circ C$ 에서  $950 S/cm$ 의 높은 전기전도도 값을 나타냈으며  $750^\circ C$ 에서  $0.112 \Omega \cdot cm^2$

의 전기화학 특성을 나타냈다고 보고하였다.<sup>[11]</sup> 그렇지만 Cobalt의 영향으로  $600^\circ C$  이상에서 급격하게 커지는 Thermal Expansion Coefficient(TEC) 이슈로 인한 열적 안정성에 대한 문제가 계속 제기되고 있다. 이 문제를 해결하기 위해 많은 연구팀에서 Cobalt 기반의 layered perovskite 공기극의 B-site에 Co 대신 Ti, Mn 등의 안정성이 높은 전이 금속을 단계적으로 치환하거나, 전해질과 composite하는 등 높은 TEC를 낮추기 위한 연구를 진행하고 있다.<sup>[6~8,11]</sup>

TEC를 조절하는 연구의 경우  $Sr_{1-x}Co_{1-y}Ti_yO_{3-d}$  산화물 시스템에 대해 연구한 Tong and Tian은 Ti의 치환량이 0.05에서 0.1로 증가함에 따라 TEC 값이  $21.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  ( $SrCo_{0.95}Ti_{0.05}O_{3-d}$ )에서  $18.2 \times 10^{-6} K^{-1}$  ( $SrCo_{0.9}Ti_{0.1}O_{3-d}$ )으로 감소하여 열적 안정성이 증가한다고 보고하였다.<sup>[8]</sup> 또한  $SmBaCo_2O_{5+d}$  조성의 Co에 Mn을 치환하여  $SmBaMn_2O_{5+d}$  조성을 연구한 연구팀 Yang et al.은  $14.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 의 특성을 보고하였다.<sup>[12]</sup> 이는 이전 본 연구팀에서 발표한  $SmBaCo_2O_{5+d}$  조성의 TEC,  $20.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ 보다 상당히 낮은 값을 나타낸다. 또한 Ti를 치환한 산화물 시스템에서는 TEC를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 탄산염의 형성을 억제하는 특성이 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들어 Ti를 치환한  $Bi_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Ti_xO_{3-d}$ (BSFTx) 산화물 시스템을 연구한 Juntao et al.은  $Ti=0.15$  치환한 조성의 경우,  $CO_2$ 에 대해 높은 화학적 안정성을 보여준다고 발표한 바 있다.<sup>[13]</sup> 이와 같은 현상은  $Ti^{4+}$ 가 가지는 높은 산성도 때문에 일어나며, 이를 통해 공기극에서 탄산염의 생성을 억제하게 된다.<sup>[13]</sup>

따라서 본 연구팀은 기존 발표한 우수한 전기화학 특성을 가진  $SmBaCo_2O_{5+d}$  조성을 바탕으로 하여, B-site, Co에 Ti를 단계적으로 치환한  $SmBaCo_{2-x}Ti_xO_{5+d}$ , ( $x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3$ , 및  $1.5$ ) 산화물 시스템을 합성하였다. 또한 단일 상으로 합성된 조성을 대상으로 물질 구조, 화학적 안정성 및 전기화학 특성을 분석하여 공기극 및 연료극에 대한 적용 여부를 확인하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 고상합성

$SmBaCo_{2-x}Ti_xO_{5+d}$  ( $x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3$ , 및  $1.5$ ) 산



Table 1. Chemical compositions and abbreviations used in these studies

Composition	Abbreviation
$\text{SmBaCo}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{5+d}$ ( $x=0.5$ )	$\text{SBC}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$
$\text{SmBaCo}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{5+d}$ ( $x=0.7$ )	$\text{SBC}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}$
$\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$ ( $x=1.0$ )	SBCTO
$\text{SmBaCo}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_{5+d}$ ( $x=1.1$ )	$\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$
$\text{SmBaCo}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_{5+d}$ ( $x=1.3$ )	$\text{SBC}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}$
$\text{SmBaCo}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_{5+d}$ ( $x=1.5$ )	$\text{SBC}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}$

화물 시스템을 합성하기 위해 원료 분말로  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (samarium oxide, Alfa Aesar, 99.9%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (Cobalt oxide, Alfa Aesar, 99.7%),  $\text{BaCO}_3$ (Barium carbonate, SAMCHUN, 99.0%), 및  $\text{TiO}_2$ (Titanium(IV)oxide, anatase, Alfa Aesar, 99.9%)를 사용하였다. 정확한 합성을 위해 소수점 세 자리까지 계산하여 칭량하였으며 고상합성법(solid state reaction) 방법을 사용하여 합성하였다. 칭량을 한 원료 분말에 소량의 에탄올을 첨가하여 균일한 색상이 보이도록 혼합한 뒤,  $78^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 24시간 동안 건조시키는 과정을 진행하였다. 에탄올이 제거된 혼합된 파우더를 고순도 알루미늄 도가니에 넣어  $1000^\circ\text{C}$ (승하온 속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )의 air에서 12시간 1차 하소를 진행시켰다. 1차 하소된 분말을 미세하게 분쇄하여 날젠 병에 넣은 후, 지르코니아 볼과 에탄올을 혼합하여 108 r/min 조건에서 ball milling을 약 하루정도 진행하였다. 이후 회수된 혼합분말은  $78^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 약 일주일동안 건조가 될 때까지 보관하였다. 건조 후 혼합 분말은 다시 알루미늄 도가니에 담아  $1300^\circ\text{C}$ (승하온  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )의 air 상태에서 6시간 2차 하소를 진행하였다. 합성된  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  산화물 시스템은 마노 유발을 통해 다시 미세한 분말로 분쇄하였다. 합성된 공기극 물질은 Table 1에 정리하여 나타냈다.

## 2.2 시편 준비

임피던스 측정을 위해 반전지( $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}/\text{CGO91}/\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$ )을 제작하였다. 반전지 제작을 위해서 전해질로  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-d}$ (CGO91, Solvay)을 사용하였다. 전해질을 2.5 g 칭량한 후 금속 몰드에 넣어  $2 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^2$ 의 압력을 가해 압축성형 하였으며 이후 air 상태의  $1450^\circ\text{C}$ 에서 6시간 소결을 진행했다. 전극 잉크는  $\alpha$ -terpineol

(KANTO CHEMICAL), Butvar(SIGMA aldrich) 및 아세트론을 전극 분말과 혼합하여 제작했으며, 소결된 전해질 지지체 위에 완성된 전극 잉크를 이용하여 치밀한 전해질의 앞면 및 뒷면을 정확하게 대칭으로 스크린 프린팅하였다. 이후 air 상태의  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리를 진행하였다. 열처리 후 공기극의 앞·뒤 표면 면적은 약  $0.785 \text{ cm}^2$ 으로 측정되었다.

또한  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$ 의 전기전도도 특성을 확인하기 위해 시편을 제작하여 전기전도도를 측정하였다. 합성된 분말 2.5 g을 칭량한 후 압축성형을 통해 약  $2.8 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 23 \text{ mm}$ 의 bar-type 시편을 제작하였으며 이를 air 상태의  $1200^\circ\text{C}$ 에서 3시간 열처리하여 제작하였다.

## 2.3 X-ray diffraction(XRD) 분석 및 전기화학 특성 분석

고상 합성법으로 제작한 전극 분말의 합성 여부 및 결정 구조 파악을 위해 X-Ray Diffraction(XRD) 분석을 실시하였다. 또한 전해질과 전극의 반응성을 확인하기 위해 CGO91과 8 mol% yttria-stabilized zirconia(8YSZ)를  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$ 와 각각 1:1의 질량비로 혼합한 후  $1000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 열처리하여 XRD분석을 실시하였다. 추가적으로 환원 분위기에서  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$ (SBCTO)의 상안정성을 파악하기 위해 SBCTO 분말을 상온에서부터  $\text{H}_2$  gas (3.9% /  $\text{N}_2$  96.1%, 100 cc/min)를 공급한 상태에서 분당  $5^\circ\text{C}$ 의 속도로 승온 시킨 뒤  $650^\circ\text{C}$ 에서 3시간 열처리하였다. 열처리가 종료된 분말은 전기로에서 냉각시킨 후 XRD 분석을 실시하였다. 실험장비는 X-ray Diffractometer (Model: SmartLab/Rigaku)를 사용했으며, 9 kW, 45 kV 및 200 mA의 조건에서 Cu K $\alpha$  필터를 이용하여 분석하였다. 또한 분석은  $10^\circ \sim 140^\circ(2\theta)$ 의 범위를  $0.02^\circ$ 의 단계를 통하여 측정하였다.

합성한 SBCTO 산화물 시스템의 전기화학 특성을 확인하기 위해 임피던스 측정을 실시하였다. 2.2 시편준비의 과정을 통해 열처리가 종료된 반전지(SBCTO/CGO91/SBCTO)를 Pt mesh를 이용하여 접전을 하였으며, air 분위기에서  $500 \sim 850^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 측정하였다. 주파수는 0.05 Hz~2.5 MHz의 범위를 68회에 나누어 사용하였다. 전기화학 분석 실험을 통해 얻어진 임피던스 결과를 계산하여 합성

된 조성의 Area Specific Resistance(ASR)을 측정 및 계산 과정을 진행하였다. ASR은 임피던스 결과에서 Ohmic Resistance를 제거하고 real 축의 low intercept와 high intercept의 차이 값을 계산하여 구하였다. 임피던스 측정은 다채널 전기화학분석기(Model nStat, HS Technologies)를 이용하여 측정하였다.

전기전도도 측정을 위해서 bar-type의 시편을 제작하였으며, DC 4-probe 방식을 통하여 전기전도도를 측정하였다. 추가적으로 전기전도도 거동의 변화 및 안정성을 확인하기 위해 air 뿐만 아니라 H<sub>2</sub>(3.9%, N<sub>2</sub> 96.1%) 및 N<sub>2</sub>(99.9%) 분위기에서도 측정하였다. 측정 장비로 Keithley 2400 Source meter 장비를 사용하였으며, 시편을 Pt-wire로 연결한 다음 50°C~900°C의 온도범위를 온도를 상승시키며 측정하였다. 전류 범위는 0A부터 시작하여 0.005A 단위로 통해 0.1A까지 측정하였으며, voltage의 한계는 20V으로 설정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 XRD 분석 및 상합성 특성

Fig. 1에서는 SmBaCo<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>5+d</sub>(x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3, 및 1.5)에 대한 XRD 결과를 정리하였다. Fig. 1. (A)에는 SmBaCo<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>5+d</sub>(x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3, 및 1.5) 산화물 시스템의 조성을 air 상태의 1300°C에서 6시간 동안 하소한 XRD 결과를 제시하고 있다.

Fig. 1. (A)에서 알 수 있듯이 모든 조성에서 약 23°, 33°, 41°, 59°, 69° 및 78°의 위치에서 확인할 수 있는 전형적인 layered perovskite 구조의 특성을 알 수 있으나 Co와 Ti의 비율에 따라서 특이한 XRD 결과를 알 수 있다. 예를 들어서 Co와 Ti 치환량의 비율이 1:1인 조성으로 표현할 수 있는 SmBaCoTiO<sub>5+d</sub>(SBCTO, x=1) 및 0.9:1.1인 SmBaCo<sub>0.9</sub>Ti<sub>1.1</sub>O<sub>5+d</sub>(SBC<sub>0.9</sub>Ti<sub>1.1</sub>O, x=1.1)조성에서 단일 상을 확인할 수 있다. 그러나 1:1~0.9:1.1의 Co와 Ti의 조성을 벗어나는 SmBaCo<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>5+d</sub>(x=0.5, 0.7, 1.3, 및 1.5)의 조성에서는 추가 상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 즉 Ti의 치환량에 따라 다른 2차상이 나타나게 되는데, Ti의 치환량이 적을수록 SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub>의 XRD 패턴의 경향성을 확인할

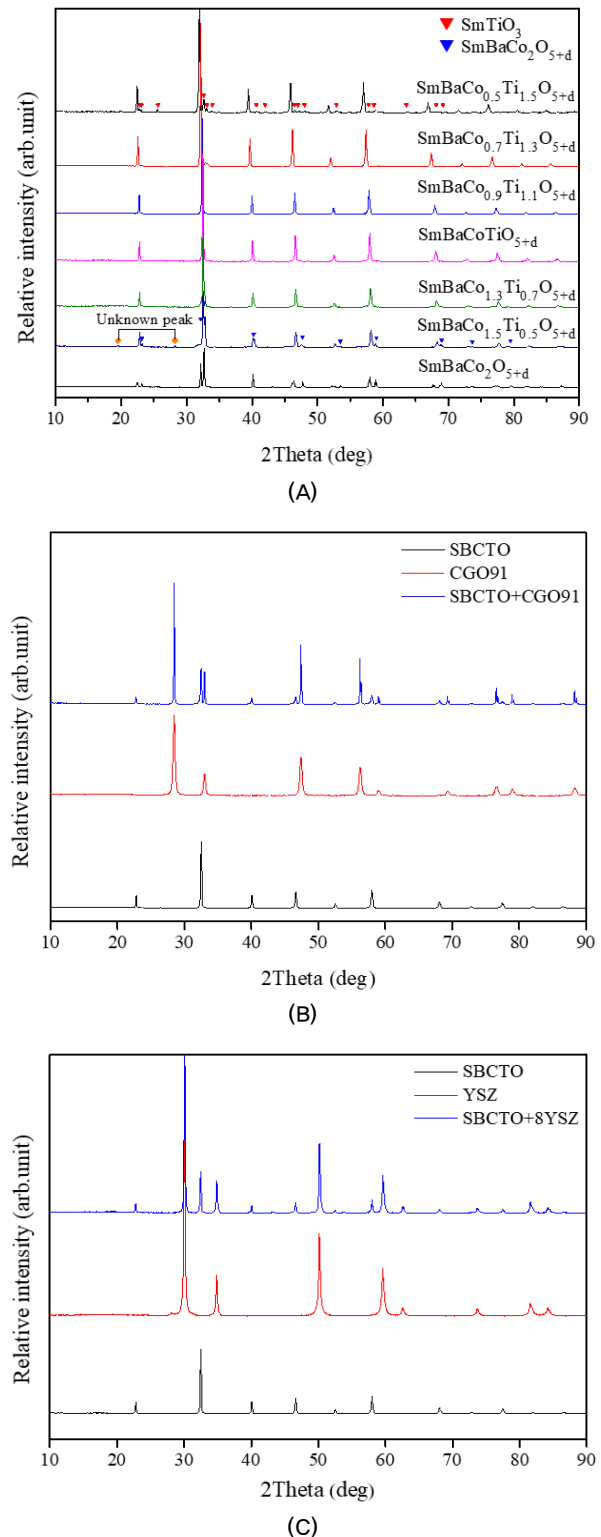


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of SmBaCo<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>5+d</sub> oxide systems. (A) SmBaCo<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>5+d</sub> (x=0, 0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3, and 1.5) oxide systems calcined at 1300°C for 6 h. (B) mixture of SmBaCoTiO<sub>5+d</sub> / CGO91 and (C) mixture of SmBaCoTiO<sub>5+d</sub> / 8YSZ. In addition, the mixtures were heat-treated at 1000°C for 1h

수 있다.<sup>[14]</sup> 단  $\text{SmBaCo}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.5$ ) 조성의  $19.58^\circ$ ,  $28.24^\circ$ 에서 Unknown peak( $\blacklozenge$ )이 추가적으로 나타나는 것을 알 수 있다. 반면 Ti의 치환 양이 증가할수록 특정  $\text{SmTiO}_3$  패턴( $\blacktriangledown$ )의 경향성을 보이고 있다. 따라서  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3$ , 및  $1.5$ )으로 표시되는 산화물 조성에서는 단일 상으로 존재할 수 있는 조성이 Co와 Ti의 비율에 의해서 결정되며 구체적으로 Co와 Ti의 조성 비율이  $1:1 \sim 0.9:1.1$ 의 범위에서만 존재하는 것을 알 수 있다.

또한 단일 상으로 합성된 SBCTO 전해질 CGO91 및 8YSZ와 화학적 안정성을 확인하기 위해 추가 XRD 분석을 실시하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 1. (B) 및 (C)에 정리하였다. Fig. 1. (B)는 SBCTO 분말과 CGO91를 1:1로 혼

합 및 열처리 이후의 XRD 결과이며 Fig. 1. (C)는 SBCTO 분말과 8YSZ를 1:1로 혼합한 이후의 XRD 결과를 나타내고 있다. 각 혼합한 분말은  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 뒤 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 1. (B) 및 (C)에서 확인할 수 있듯이, 본 실험에서 합성한  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  (SBCTO) 조성의 경우 CGO91 및 8YSZ와 반응하지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서 SBCTO를  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 조건에서는 CGO91 및 YSZ를 전해질로 사용할 수 있다고 판단할 수 있다.

### 3.2 전기 전도도 분석

Fig. 2는  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  산화물 시스템의 전기전도도 결과를 정리하여 나타낸 것이다. Fig. 2. (A)에는 SmBa

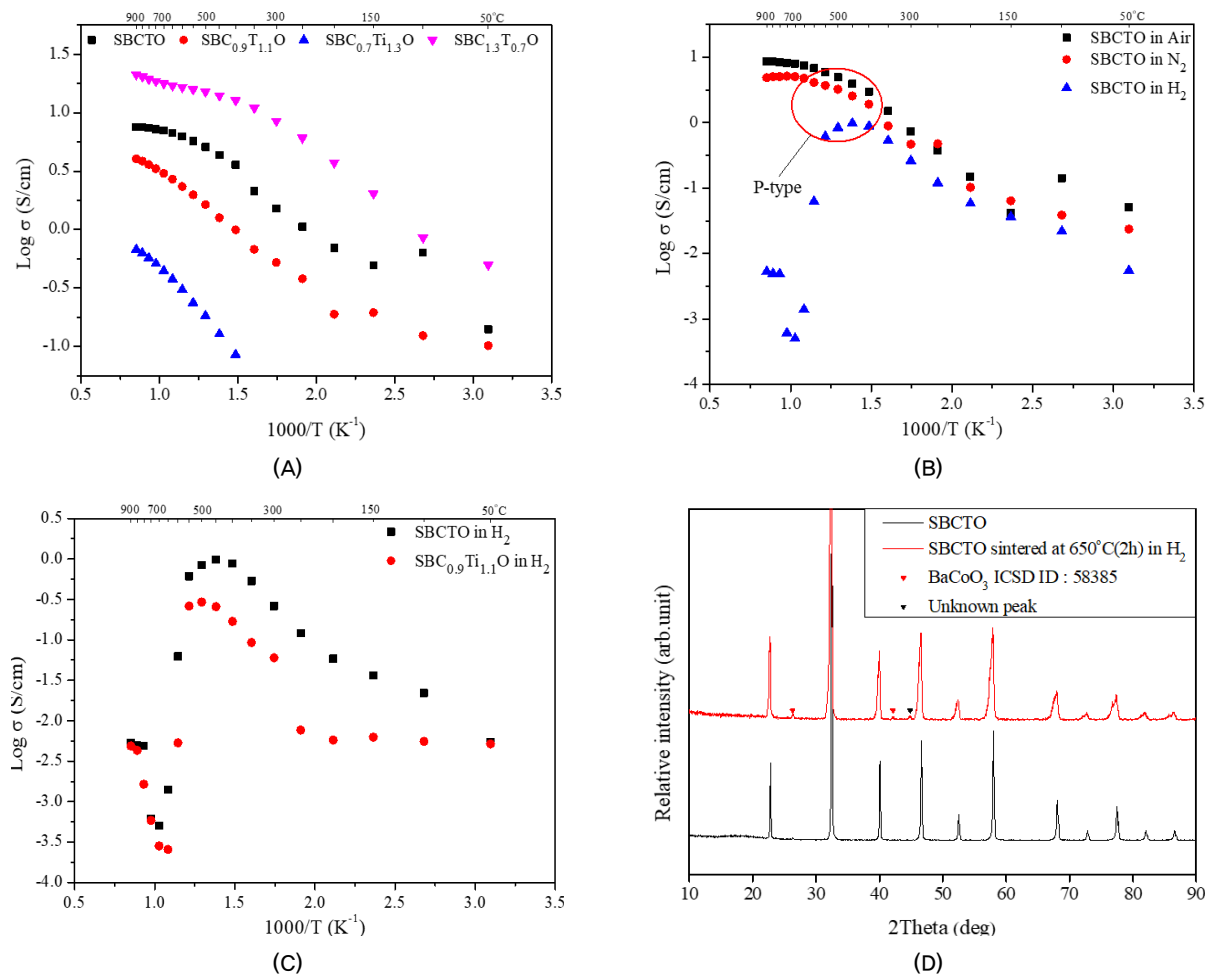


Fig. 2. Electrical conductivity results of  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  oxide systems. (A)  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.7, 1.0, 1.1$ , and  $1.3$ ) from 50 to  $900^\circ\text{C}$  in air. (B)  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  from 50 to  $900^\circ\text{C}$  in various atmosphere ( $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$ ). (C)  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=1.0$  and  $1.1$ ) from 50 to  $900^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2$  atmosphere. (D) XRD results of  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  in air and  $\text{H}_2$  atmosphere condition

$\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.7, 1.0, 1.1$ , 및  $1.3$ ) 산화물 조성을 air에서 측정한 전기전도도 결과를 정리해 나타냈다. Fig. 2. (A)에서 볼 수 있듯이  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3$ , 및  $1.5$ ) 산화물 시스템 조성은 이전 본 연구팀에서 연구한  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ 와는 다르게 SBCTO,  $\text{SmBaCo}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_{5+d}$  ( $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ ) 조성이  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  구간에서 전기전도도가 감소하지만 전체적으로 온도가 올라갈수록 전기전도도가 증가하는 전형적인 semi-conductor 거동을 보이는 것을 알 수 있다.<sup>[14,15]</sup> 이와 같은 경향은 Ti가 Co대신 B-site에 치환되며 생기는  $\text{Ti}^{4+}$ 의 존재로 인해  $\text{Co}^{4+}$ 보다  $\text{Co}^{2+}$  및  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{Co}^{2+} > \text{Co}^{3+}$ )가 대부분을 차지하는 현상과 관련이 있는 것을 판단할 수 있다. 따라서 온도가 상승하며 생기는 Oxygen vacancy 및 Carrier 및 전하에 대한 mobility의 제한보다  $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ 의 small polaron hopping에 의해  $\text{Co}^{2+}$  및  $\text{Co}^{3+}$ 가  $\text{Co}^{3+}$  및  $\text{Co}^{4+}$ 로 변하는 영향이 지배적이기 때문에 전기전도도가 증가한다고 판단할 수 있다. 이러한 semi-conductor 거동은 layered perovskite 및 complex perovskite 구조에 Ti를 치환한 경우에도 동일한 특성을 보이고 있다.<sup>[6~8,16]</sup> 또한  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$  조성의 B-site인 Co에 Ti와 비슷한 Mn을 단계적으로 치환한 조성에서도 같은 경향이 보인다고 발표된 바 있다.<sup>[17]</sup>

본 결과에서는 추가적으로 Ti함량에 따라 전기전도도 값이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 예를 들어, Ti 함량이 0.7인  $\text{SmBaCo}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.7$ ,  $\text{SBC}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}$ )의 경우,  $50^\circ\text{C}$ 에서  $0.50\text{ S/cm}$  나타냈으며 온도가 올라갈수록 전기전도도가 점차 증가하여  $900^\circ\text{C}$ 에서 최고 전기전도도인  $21.23\text{ S/cm}$ 를 나타냈다. 그러나 Ti 함량이 증가할수록 전기전도도 값은 감소하여  $600^\circ\text{C}$ 에서  $\text{SmBaCo}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{5+d}$  ( $\text{SBC}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}$ ),  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  (SBCTO),  $\text{SmBaCo}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_{5+d}$  ( $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ ), 및  $\text{SmBaCo}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_{5+d}$  ( $\text{SBC}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}$ ) 조성 별로  $16.52\text{ S/cm}$ ,  $3.27\text{ S/cm}$ ,  $2.34\text{ S/cm}$ , 및  $0.31\text{ S/cm}$ 로 Ti함량이 증가할수록 전기전도도 값이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 앞에서 설명한  $\text{Ti}^{4+}$ 가  $\text{Co}^{3+}$  및  $\text{Co}^{4+}$ 의 자리를 대체하면서 전기전도도가 감소하기 때문에 나타나는 현상이라고 판단할 수 있다.

추가적으로 여러 다양한 gas atmosphere에서 전기전도도 특성을 분석하기 위해  $\text{N}_2$  (99.9%) 및  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2$  3.9% /  $\text{N}_2$  96.1%) 분위기에서 전기전도도를 측정한 뒤 Fig. 2. (B)에

정리하였다.  $\text{N}_2$ 분위기에서 SBCTO의 전기전도도를 측정한 경우(●), air분위기보다 낮은 전기전도도 값을 나타내고 있다. 예를 들어, SBCTO는 air 분위기의  $50^\circ\text{C}$ 에서  $0.05\text{ S/cm}$ 을 나타낸 후 점차 증가하여  $900^\circ\text{C}$ 에서  $8.58\text{ S/cm}$ 의 전기전도도 값을 나타냈다. 하지만  $\text{N}_2$ 분위기에서는  $50^\circ\text{C}$ 에서  $0.02\text{ S/cm}$ 을 나타냈으며 가장 높은 온도인  $900^\circ\text{C}$ 에서는  $4.84\text{ S/cm}$ 로 가장 높은 온도인  $900^\circ\text{C}$ 에서 air 분위기보다 약 1.8배 낮은 전기전도도 값을 나타냈다. 이를 통해 SBCTO 조성은 p-type의 전기전도도 거동을 보이는 것으로 판단할 수 있다. p-type의 경우, hole이 전기전도도에 지배적인 영향을 보이며 산소 분압이 낮아짐에 따라 전기전도도가 감소하는 특성을 가지게 된다. 그러나 air 분위기보다 낮은 전기전도도 값으로 측정되었지만 동일한 경향을 나타내고 있다. 따라서 air 및  $\text{N}_2$ 분위기에서는 SBCTO 상 자체가 안정된 상태를 유지하는 것으로 판단할 수 있다.

하지만 특이하게도  $\text{H}_2$  분위기(▲)에서 전기전도도를 측정할 경우  $600^\circ\text{C}$ 부터 급격하게 전도도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 SBCTO 조성 뿐만 아니라 Fig. 2. (C)에서 정리된  $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$  조성에서도 발견할 수 있다. 즉  $\text{H}_2$  분위기에서 SBCTO,  $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ 의 전기전도도 측정 결과를 확인할 경우  $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ , SBCTO 두 조성 모두  $600^\circ\text{C}$ 에서 전도도가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 예를 들어  $450^\circ\text{C}$ 를 기점으로 전기전도도가 감소하며 Metal-Insulator Transition behavior(MIT) 경향을 보이며 이후  $600^\circ\text{C}$ 에서  $6.2 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ (SBCTO),  $5.3 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ ( $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ ),  $650^\circ\text{C}$ 에서 약  $1.4 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ (SBCTO),  $2.6 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ ( $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ ) 값으로 급격한 전기전도도 감소 현상을 발견하였다.  $600^\circ\text{C}$  이상의 높은 온도에서, SBCTO,  $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ 는 전도도 값이 매우 낮기 때문에( $< 10^{-2}\text{ S/cm}$ ) 이온전도체에 근접한 부도체와 같은 상태로 볼 수 있다. 이를 통해  $600^\circ\text{C}$  이상의  $\text{H}_2$  분위기에서 SBCTO 및  $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$  조성에 변화가 발생한 것을 알 수 있다. 반면 Fig. 2. (B)에서 확인할 수 있듯이 air 및  $\text{N}_2$  분위기에서 SBCTO 조성의 전기전도도를 측정한 결과, 전기전도도 자체의 측정된 값은( $\text{air} > \text{N}_2$ ) 다르지만 동일한 경향을 나타냈다. 따라서 SBCTO 조성은  $\text{N}_2$  분위기에서는 안정한 상의 특성을 보이는 반면 고온의  $\text{H}_2$  gas(3.9%,  $\text{N}_2$  96.1%) 분위기에서는 상의 환원반응이 발생하는 것을 알

수 있다. 이를 확인하기 위해 본 연구에서는 SBCTO 분말을  $H_2$  gas( $H_2$  3.9% /  $N_2$  96.1%)에 노출시키며  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리한 후 XRD 분석을 진행하였다. XRD 분석 결과는 Fig. 2. (D)에 정리하여 나타냈다. Fig. 2. (D) 확인할 수 있듯이 air 상태의 XRD 패턴과 비교하여 전체적인 peak intensity의 감소를 발견하였으며 추가 peak들이 발생한 것을 알 수 있다. 즉 SBCTO 분말을  $H_2$  gas에 노출시킬 경우  $26.3^\circ$ ,  $42.2^\circ$ 에서 확인할 수 있는  $BaCoO_3$  [ICSDID: 58385]와  $44.9^\circ$ 의 Unknown phase가 발생하였다. 즉, 이를 통해  $600^\circ\text{C}$ 이상의 환원분위기에서 SBCTO 조성이 대부분 SBCTO으로 존재하지만 발생하는 추가 상( $BaCoO_3$  및 Unknown phase)에 의해서 급격한 전도도 감소가 발생하는 것으로 판단할 수 있다. 이와 같은 현상은 Ti를 치환한 다른 조성에서는 발견되지 않는 현상이다.

예를 들어,  $SrTi_{1-x}Co_xO_3$  조성에 대해 연구한 Masashi et al.은  $SrTi_{0.9}Co_{0.1}O_3$  조성이 air와 30%  $H_2$ - $N_2$ 분위기에서 동일한 전기전도도 경향을 나타낸다고 보고하였다.<sup>[16]</sup> 일반적으로 Ti는 Co와 다르게 환원분위기인  $H_2$  분위기에서 안정한 상태를 보인다고 보고된 바 있다.<sup>[16]</sup> 그러나 본 실험에서는 Ti를 다량 치환함에도 불구하고  $H_2$  분위기의  $600^\circ\text{C}$ 에서부터 불안정한 상태를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 SBCTO는 SOFC의 연료극으로 사용이 불가능하다고 판단된다. 그러나 이 특성을 역으로 이용하여 수소 감지 센서로도 사용할 수 있을 것으로 판단할 수 있다. 즉, SBCTO를 대기에 노출시켰을 때, 급격한 전기전도도의 감소가 나타날 경우  $H_2$  gas의 영향이라고 판단할 수 있기 때문에 이를 통해 수소센서로 사용이 가능하다.

### 3.3 전기화학 특성

합성된 SBCTO의 전기화학 특성을 확인하기 위해 임피던스 분석을 실시하였다. 분석한 결과는 Fig. 3 및 Table 2에 정리하였다. 측정된 임피던스 결과를 이용해서 구체적인 분석을 하기 위해, 등기호를 이용하여  $R_1$ (low intercept~100 Hz),  $R_2$ (100~1Hz),  $R_3$ (1~high intercept)의 범위로 분리하여 분석하였다. 일반적으로  $R_1$ 은 산소이온이 공기극에서 전해질로 이동하는 저항이며,  $R_2$ 는 산소이온이 공기극 내부에서 이동할 경우에 발생하는 저항이며,  $R_3$ 는 공기극 표면에서 가스의 확산에 대한 저항으로 알려져 있다.<sup>[18]</sup>

Table 2. ASR results of symmetrical half cells comprised of SBCTO/CGO91/SBCTO from 500 to  $850^\circ\text{C}$ . The results were analyzed by dividing  $R_1 = 2.5$  MHz-100 Hz,  $R_2 = 100$ -1 Hz, and  $R_3 = 1$ -0.05 Hz

Temperature	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_3$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
$500^\circ\text{C}$	3,509	5,152	0,115	8,777
$550^\circ\text{C}$	1,458	1,241	0,019	2,718
$600^\circ\text{C}$	0,669	0,256	0,013	0,938
$650^\circ\text{C}$	0,355	0,057	0,011	0,423
$700^\circ\text{C}$	0,195	0,015	0,011	0,222
$750^\circ\text{C}$	0,119	0,007	0,013	0,140
$800^\circ\text{C}$	0,080	0,007	0,014	0,101
$850^\circ\text{C}$	0,060	0,007	0,016	0,083

임피던스 분석 결과 Table 2 및 Fig. 3에서 볼 수 있듯이, SBCTO는 1.013 eV의 낮은 activation energy를 가지는 것으로 계산되었다. 일반적으로 임피던스 결과에서 activation energy는 산소이온이 산소공공을 hopping으로 이동할 때 필요한 에너지를 나타낸다고 알려져 있다.<sup>[19]</sup>

계산된 activation energy를 다른 우수한 전기화학 특성을 나타낸 다른 연구결과들과 비교해보아도 우수한 특성을 보인다고 할 수 있다.<sup>[20~24]</sup>

또한 Ti이 치환된 조건에서  $750^\circ\text{C}$ 일 때  $0.140 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 우수한 ASR 특성을 나타냈다. 이는 일반적으로 공기극 물질이 충족해야 하는 값인  $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 낮은 값으로  $750^\circ\text{C}$ 에서 충분히 사용이 가능하다고 판단할 수 있다.<sup>[25]</sup> 또한 Table 2 및 Fig. 3. (D)에서 추가적으로 확인할 수 있듯이 SBCTO는 거의 모든 온도( $550$ - $850^\circ\text{C}$ )에서  $R_1$ 이 가장 큰 저항으로 나타났다. 즉, 공기극과 전해질 사이의 계면 저항이 전극의 속도 결정 반응(Rate Determining Step, RDS)으로 판단할 수 있다. 이를 다른 관점에서 적용할 경우  $R_1$ 저항을 개선할 경우 공기극 물질의 성능 향상을 예측할 수 있다. 즉  $R_1$ 에 대한 저항은 일반적으로 전해질과 composite하여 Triple Phase Boundary(TPB)를 대량으로 확보하여 감소시킬 수 있다.

예를 들어, 본 연구팀에서 SBCO에 CGO91을 composite하여 연구한 결과 ASR 성능이 개선되어  $700^\circ\text{C}$ 에서 SBCO는  $0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 나타냈지만 SBCO:CGO91=1:1 조성의 경우  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 저항이 감소하여 약 2.6배 성능이 증가하였다.<sup>[14]</sup> 따라서 본 실험에서 합성한 SBCTO 또한 지



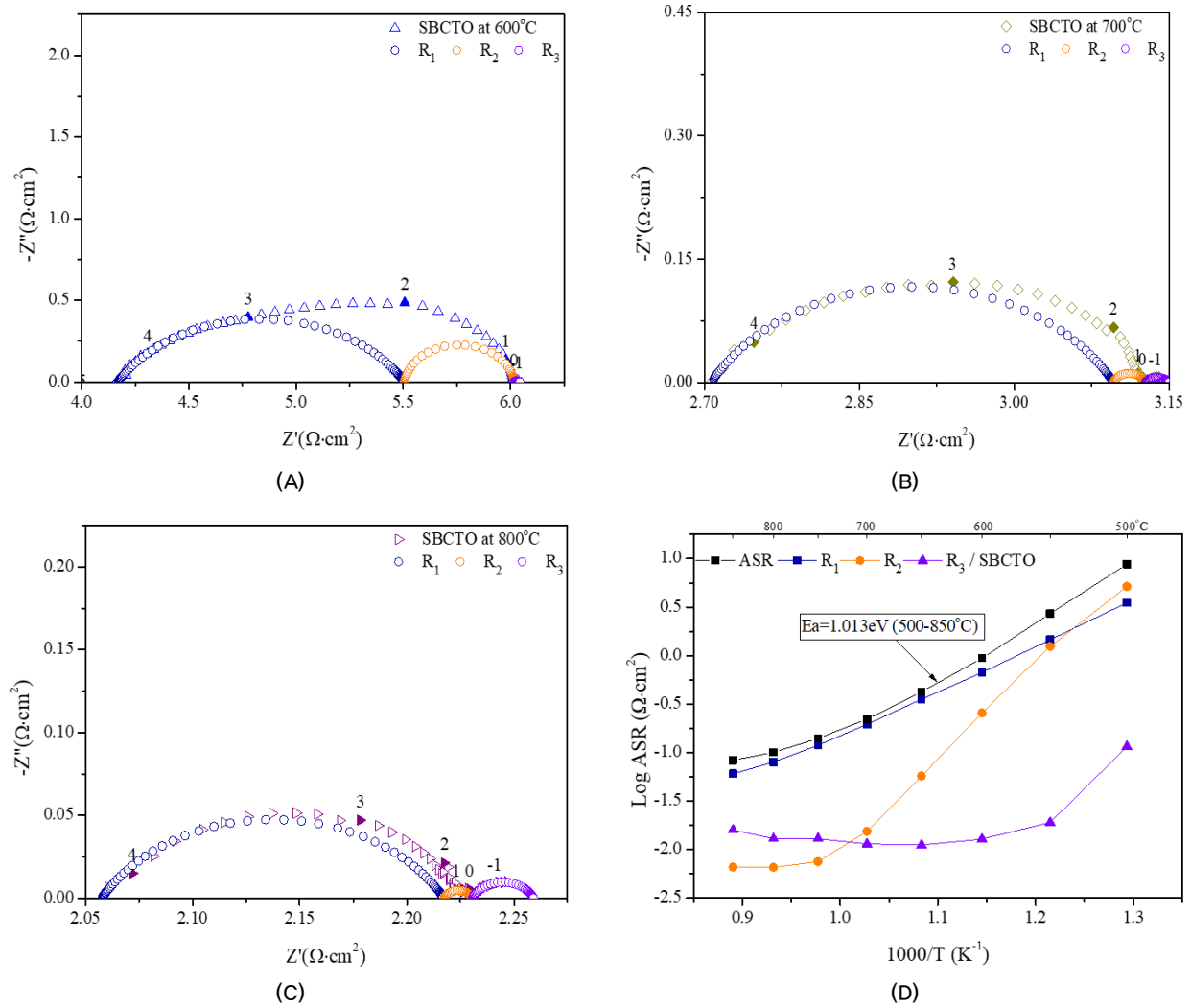


Fig. 3. Impedance results of  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  cathode material measured at (A) 600°C, (B) 700°C, and (C) 800°C. The number in each figure shows the order of frequency. (D) The summarized results of  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , and total ASR shown as Arrhenius plot of SBCTO from 500 to 850°C

지체로 사용한 CGO91과 composite할 경우 저항이 크게 감소시켜 성능을 향상시킬 수 있다고 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  ( $x=0.5, 0.7, 1.0, 1.1, 1.3$ , 및  $1.5$ ) 산화물 시스템을 합성하여 상합성 및 전기화학 특성을 분석하였다.  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5+d}$  산화물 시스템은 고상합성법을 이용하여 합성하였으며 그 결과 Ti 치환량이 1.0, 1.1인  $\text{SmBaCoTiO}_{5+d}$  (SBCTO),  $\text{SmBaCo}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_{5+d}$

( $\text{SBC}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}\text{O}$ ) 조성이 단일 상으로 합성된 것을 알 수 있다. 그 이외의 조성에서는  $\text{SmTiO}_3$  (Ti 함량이 많을 경우),  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$  (Co 함량이 많을 경우)의 2차 상이 나타났다.

또한 모든 조성에서 전기전도도 거동의 변화는 없었으나 Ti 함량이 증가할수록 전기전도도 값이 감소하였다. 추가적으로 단일 상으로 합성된 SBCTO를 여러 가스 분위기 (air,  $\text{N}_2$ , 및  $\text{H}_2$  분위기)에 노출시켜 전기전도도 특성을 분석한 결과 air 및  $\text{N}_2$  분위기에서는 안정된 경향을 나타냈지만  $\text{H}_2$  분위기에서는 600°C 이상에서 추가 상이 나타나며 절연체 특성을 나타냈다. 따라서 SBCTO 물질은 Ti 함량이 높음에도 불구하고 연료극으로 사용이 불가능하다고 판단된다. 그

렇지만 이러한 특성을 이용하여 높은 온도(>600°C)에서 수소 감지 센서로 사용이 가능하다고 판단된다. 또한 SBCTO는 공기극 물질로서 사용이 가능한 ASR 특성을 가져 750°C에서  $0.140 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로  $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 낮은 저항 값을 나타냈다. 따라서 본 연구에서 합성한 SBCTO는 SOFC의 공기극에 적용하기에 우수한 물질이라고 판단된다. 또한 SBCTO를 CGO91과 composite하여 저항을 감소시킬 경우, 사용온도를 낮추어 IT-SOFC에도 적용 가능하다고 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2019R1A2C1087534)과 한국세라믹기술원의 기관고유사업(KPP20003/21010)의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. 이에 감사드립니다.

## References

- [1] Davis, S.J., Lewis, N.S., Shaner, M., Aggarwal, S., Arent, D., Azevedo, I.L., Benson, S.M., Bradley, T., Brouwer, J., and Chiang, Y.M., et al., 2018, "Net-zero emissions energy systems", *Science*, **360**, 6396.
- [2] Rogelj, J., Schaeffer, M., Meinshausen, M., Knutti, R., Alcamo, J., Riahi, K., and Hare, W., 2015, "Zero emission targets as long-term global goals for climate protection", *Environ. Res. Lett.*, **10**(10), 105007.
- [3] Matsumura, Y., and Nakamori, T., 2004, "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature", *Appl. Catal. A: Gen.*, **258**(1), 107-114.
- [4] Davis, W., and Martín, M., 2014, "Optimal year-round operation for methane production from CO<sub>2</sub> and water using wind energy", *Energy*, **69**, 497-505.
- [5] Xia, W., Liu, X., Jin, F., Jia, X., Shen, Y., and Li, J., 2020, "Evaluation of calcium co doping in double perovskite PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> as cathode material for IT-SOFCs", *Electrochim. Acta*, **364**, 137274.
- [6] Cascos, V., Fernández-Díaz, M.T., and Alonso, J.A., 2019, "Structural and electrical characterization of the novel SrCo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.05, 0.1 and 0.15) perovskites: Evaluation as cathode materials in solid oxide fuel cells", *Renew. Energy*, **133**, 205-215.
- [7] Jin, F., Liu, J., Niu, B., Ta, L., Li, R., Wang, Y., Yang, X., and He, T., 2016, "Evaluation and performance optimization of double-perovskite LaSrCoTiO<sub>5+δ</sub> cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells", *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 21439-21449.
- [8] Tong, L., and Tian, D., 2019, "A new A-site-deficient Ti-doped SrCoO<sub>3-δ</sub> perovskite cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *Mater. Sci. Eng.*, **490**(2), 022029.
- [9] Wang, S., Zan, J., Qiu, W., Zheng, D., Li, F., Chen, W., Pei, Q., and Jiang, L., 2021, "Evaluation of perovskite oxides LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd and Sm) as cathode materials for IT-SOFC", *J. Electroanal. Chem.*, **886**, 115144.
- [10] Sun, C., Kong, Y., Shao, L., Sun, K., and Zhang, N., 2020, "Probing oxygen vacancy effect on oxygen reduction reaction of the NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> cathode for solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*, **459**, 228017.
- [11] Du, Z., Li, K., Zhao, H., Dong, X., Zhang, Y., and Świerczek, K., 2020, "A SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> double perovskite with epitaxially grown Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> nanoparticles as a promising cathode for solid oxide fuel cells", *J. Mater. Chem. A*, **8**(28), 14162-14170.
- [12] Zhang, Y., Zhao, H., Du, Z., Świerczek, K., and Li, Y., 2019, "High-Performance SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> electrode for symmetrical solid oxide fuel cell", *Chem. Mater.*, **31**(10), 3784-3793.
- [13] Gao, J., Li, Q., Xia, W., Sun, L., Huo, L.H., and Zhao, H., 2019, "Advanced electrochemical performance and CO<sub>2</sub> tolerance of Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite materials as oxygen reduction cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**(22), 18647-18656.
- [14] Kim, J.H., Kim, Y.M., Connor, P.A., Irvine, J.T.S., Bae, J.M., and Zhou, W., 2009, "Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*,

- 194(2), 704-711.
- [15] Kim, C.G., Woo, S.H., Song, K.E., Baek, S.W., Kang, H.I., Choi, W.S., and Kim, J.H., 2021, “Enhanced electrochemical properties of Non-stoichiometric layered perovskites,  $\text{Sm}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , for IT-SOFC cathodes”, *Front. Chem.*, **9**.
- [16] Mori, M., Wang, Z., Serizawa, N., and Itoh, T., 2011, “Evaluation of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskites ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) as interconnect materials for solid oxide fuel cells”, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **8**(5), 051010.
- [17] Olszewska, A., Świerczek, K., and Niemczyk, A., 2020, “Peculiar properties of electrochemically oxidized  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0; 0.5$  and  $1$ ) A-Site ordered perovskites”, *Crystals*, **10**(3), 205.
- [18] Murray, E.P., Tsai, T., and Barnett, S.A., 1998, “Oxygen transfer processes in  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  cathodes: an impedance spectroscopy study”, *Solid State Ion.*, **110**(3-4), 235-243.
- [19] Kaur, P., and Singh, K., 2020, “Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells”, *Ceramics International*, **46**(5), 5521-5535.
- [20] Zan, J., Wang, S., Zheng, D., Li, F., Chen, W., Pei, Q., and Jiang, L., 2021, “Characterization and functional application of  $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  cathode material for IT-SOFC”, *Mater. Res. Bull.*, **137**, 111173.
- [21] Yang, Q., Tian, D., Liu, R., Wu, H., Chen, Y., Ding, Y., Lu, X., and Lin, B., 2021, “Exploiting rare-earth-abundant layered perovskite cathodes of  $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  and  $\text{Nd}$ ) for SOFCs”, *Int. J. Hydrog. Energy.*, **46**(7), 5630-5641.
- [22] Guan, R., Wang, Z., Xu, H., Hao, X., Yang, L., Liu, J., Yu, S., and He, T., 2022, “Manipulating the activity and thermal compatibility of  $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$  cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via fluorine doping”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**(1), 481-491.
- [23] Song, K.E., Woo, S.H., Baek, S.W., Kang, H.I., Choi, W.S., Park, J.Y., and Kim, J.H., 2021, “ $\text{SmBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  layered perovskite cathodes for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cells”, *Front. Chem.*, **8**.
- [24] Woo, S.H., Shin, T.H., Kang, H.I., Choi, W.S., Kim, H.S., and Kim, J.H., 2019, “Phase synthesis and electrochemical characteristics of Non-stoichiometric  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  layered perovskites for IT-SOFC cathodes”, *New. Renew. Energy*, **15**(2), 81-89.
- [25] Steele, B.C.H., 1996, “Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes”, *Solid State Ion.*, **86-88**(2), 1223-1234.