

# Layered perovskite 공기극의 Co-Mn 치환에 따른 전기전도도 특성

차진우<sup>1)</sup> · 임유리<sup>1)</sup> · 홍유택<sup>1)</sup> · 김채은<sup>1)</sup> · 김준웅<sup>2)</sup> · 이상호<sup>3)</sup> · 김정현<sup>4)\*</sup>

## Electrical Conductivity of Co and Mn Substituted Layered Perovskite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell

Jin Woo Cha<sup>1)</sup> · Yu Ri Lim<sup>1)</sup> · Yu Taek Hong<sup>1)</sup> · Chae Eun Kim<sup>1)</sup> · Jun Woong Kim<sup>2)</sup> · Sang Ho Lee<sup>3)</sup> · Jung Hyun Kim<sup>4)\*</sup>

Received 26 January 2026 Revised 28 April 2026 Accepted 29 April 2026 Published online 12 June 2026

**ABSTRACT** In this study, the electrical conductivity of  $\text{SmBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_{5+d}$  (SBCMn) ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5,$  and  $0.7$ ) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode materials were analyzed as a function of Mn substitution in layered perovskite structure. XRD analysis showed that a single-phase layered perovskite structure was maintained for Mn substitution amounts below  $x = 0.5$ . Additionally, high-temperature structural stability was confirmed for the single-phase SBCMn 1.8-0.2 chemical compatibility with the CGO91 electrolyte was also confirmed. The amount of Mn substitution has varying effects on electrical conductivity. In both air and  $\text{N}_2$  atmospheres, electrical conductivity decreased with increasing Mn substitution. Furthermore, Mn substitution of  $x = 0.1$  and  $0.3$  exhibited a metal-insulator transition (MIT) behavior. Mn substitution altered the specific temperature at which the electrical conductivity of MIT decreased. The material exhibited higher p-type conductivity in air than in  $\text{N}_2$  atmosphere when used as a cathode. In addition, as the current decreased, the charge-carrier transport path shortened, resulting in higher overall electrical conductivity. Consequently, the maximum electrical conductivity of SBCMn 1.8-0.2 is  $467.76 \text{ S/cm}$  at  $250^\circ\text{C}$ , which is considered a highly satisfactory value.

**Key words** Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물 연료전지), Cathode(공기극), Layered perovskite(층상형 페로브스카이트), Electrical conductivity(전기전도도), Mn substitution(Mn 치환)

### 1. 서론

수소는 우주에서 가장 풍부한 화학원소로 화석연료와는 달리 자원 고갈의 걱정이 없다. 또한 에너지 효율이 높아 연료로 사용되기에 적합한 특성으로 인해 수소 연료에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

수소를 이용하는 다양한 연료전지 중 가장 높은 온도에서 운전되는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 전극 및 전해질이 세라믹으로 구성된 연료전지로 수소와 산소의 화학에너지를 전기에너지로 변환할 수 있는 대표적인 에너지 변환 장치이다. SOFC는 공기극에서 환원

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

2) Ph.D, EXSEN Inc.

3) Ph.D, Department of Eco-friendly Mobility Power, Korea Institute of Machinery & Materials

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

\*Corresponding author: [jhkim2011@hanbat.ac.kr](mailto:jhkim2011@hanbat.ac.kr),  
[jhkim1870@gmail.com](mailto:jhkim1870@gmail.com)

Tel: +82-42-821-1239

Fax: +82-42-821-1592

된 산소 이온이 고체 전해질을 통과하여 연료극에 연료로 공급되는 수소 혹은 개질 반응으로 생성된 일산화탄소와 반응하여  $H_2O$ ,  $CO_2$ , 전기 및 열이 생성되는 원리로 작동된다.<sup>[1]</sup> 800~1,000°C의 고온에서 작동되는 SOFC는 고품질의 폐열을 생성하여 열병합발전에 적합하고 높은 전력밀도와 효율을 보이지만 고온 작동으로 인한 재료의 열화, 밀봉 문제, 고가의 부품 및 금속 부품의 부식이 치명적인 문제점이 되기도 한다.

이에 대한 해결책으로 많은 연구 기관에서 중·저온형 고체산화물 연료전지(Intermediate Temperature-operating SOFC, IT-SOFC)에 대해서 연구하고 있으며, IT-SOFC의 결정 구조, 열적 특성, 전기적 및 전기화학적 성능을 개선시키는 연구를 진행하고 있다. IT-SOFC는 비교적 낮은 작동 온도 구간으로 기존의 SOFC가 가진 고온의 운전 조건에서 발생하는 문제점을 해결할 수 있지만, 공기극 활성도가 감소하여 전기화학 특성 및 출력밀도가 저하되는 또 다른 문제점이 나타난다. 따라서 이를 해결하기 위해서 중·저온의 온도에서 우수한 전기적 및 전기화학적 특성을 갖는 공기극 물질의 개발은 필수적이다.<sup>[2,3]</sup>

이러한 접근 방법을 중심으로 최근 layered perovskite 구조를 갖는 공기극 물질은 산소 공공 농도, 전기전도도 및 촉매 활성에서 우수한 특성을 보이며, 특히 희토류 이온과 Ba 및 Co로 구성된 layered perovskite 조성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[4]</sup> 예를 들어서  $LnBaCo_2O_{5+d}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$  및  $Sm$ ) 산화물 시스템의 경우, A-site 자리에 Sm이 치환되면 비교적 낮은 ASR 값을 보이며 전기화학적 특성이 향상되는 경향을 나타낸다.<sup>[5]</sup> 하지만  $LnBaCo_2O_{5+d}$ 는 상대적으로 높은 열팽창계수 차이를 갖는 한계를 보이는데, 이는 일반적으로 Co의 높은 열팽창계수에 원인을 둔다. 따라서 B-site의 적절한 치환을 통하여 열팽창계수 차이를 최소화하는 것은 IT-SOFC용 layered perovskite 공기극 물질의 적용에 있어서 핵심적인 요소라 할 수 있다.

현재까지 B-site 치환이 perovskite 산화물에 미치는 영향에 대한 많은 연구가 발표되었으며,  $LnBaCo_2O_{5+d}$  산화물 시스템에서 B-site 자리에 Ni, Fe 및 Mn으로 치환하면 우수한 열적 안정성을 확보할 수 있다는 연구 결과가 보고된 바 있다.<sup>[6,7]</sup> Zang *et al.* (2019)에 의하면  $SmBaCo_2O_{5+d}$  (SBCO)의 B-site Co를 Mn으로 치환하여 합성한  $SmBaMn_2O_{5+d}$

(SBMO)의 열팽창계수가  $14.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 로 감소한 것을 확인하였으며, air 분위기를 형성하여 전기전도도를 측정할 결과 각각 58.1 S/cm의 성능을 보고하였다.<sup>[8]</sup> 특히 Fe 및 Mn 치환은 열팽창계수 차이를 낮추는 데에 효과적이며, 전해질에 대한 공기극의 열적 호환성을 충족할 수 있다는 것을 알 수 있다.<sup>[9]</sup> 이를 바탕으로 몇몇 연구팀에서 layered perovskite 구조를 갖는 Co 기반의 SBCO 공기극 물질의 B-site를 일부 Mn으로 치환한  $SmBa(Co_{1-x}Mn_x)_2O_{5+d}$  (SBCMn) 산화물의 공기극 성능에 관한 연구를 진행하였다.<sup>[10~12]</sup>

따라서 본 연구는 IT-SOFC 공기극으로 알려진  $SmBaCo_2O_{5+d}$  (SBCO)의 열팽창계수 차이를 낮춰 열적 안정성을 충족하기 위해서, Mn을 일부 치환하여  $SmBa(Co_{1-x}Mn_x)_2O_{5+d}$  (SBCMn)을 합성하고, 결과적으로 Co 및 Mn 치환 비율에 따른 결정 구조 및 전기전도도 특성을 분석하여 공기극으로서 성능을 검토하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Powder preparation

고상합성법으로 산화물을 합성하기 위하여  $Sm_2O_3$  (Alfa Aesar, 99.9%),  $BaCO_3$  (Samchun, 99.0%),  $Co_3O_4$  (Alfa Aesar, 99.7%) 그리고  $Mn_3O_4$  (Thermo Fisher Scientific, 97%)가 사용되었다. 물질을 정확한 조성으로 합성하기 위하여 소수점 셋째 자리까지 계산하여 칭량하였으며, 칭량한 원료 물질은 마노유발을 통하여 균일한 색상이 보이도록 혼합하였다. 이후 78°C 오븐에서 24시간 동안 건조 과정을 거쳐 원료 물질에 포함되어 있는 용매를 제거하였다. 건조된 분말은 alumina 도가니에 넣어 air 분위기에서 5°C/min의 속도로 1,000°C까지 도달한 후 6시간 동안 1차 하소를 진행하였으며, 열처리된 분말은 마노유발로 분쇄하여 아세톤(Samchun 99.0%, Acetone)과 함께 날젠병에 넣어 108 rpm의 속도로 24시간 동안 ball mill 과정을 진행하였다. Ball mill 과정을 거친 후, 78°C 오븐에서 7일 동안 건조하여 아세톤을 완전히 제거하였고, 건조된 분말은 alumina 도가니에 넣어 1,200°C의 온도로 8시간 동안 2차 하소를 진행하였다. 최종적으로 열처리된 분말을 마노유발로 분쇄하고 100 µm mesh(CISA, Spain)로 sieving을 진행하여

SmBa(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> (SBCMn) 조성의 미세한 분말을 확보하였다.

## 2.2 X-Ray Diffraction(XRD) measurement

합성한 SBCMn 조성의 결정 구조와 상안정성을 확인하기 위해 X-ray diffraction(XRD) 분석을 진행하였다. 분석 장비는 2024 국립대학 연구 장비 확충 사업 예산을 통해 국립 한밭대학교에 설치된 X-ray Diffractometer(Rigaku, Japan, Smart Lab SE)를 사용하였다. X-ray 분석 시 분말 시료 분석에 유리한 CBO- $\alpha$ 를 부착하였으며, 불필요한 X선을 차단하고 표면을 균일하게 측정하기 위해 Divergence Beam slit을 이용하였다. X-ray의 2 $\theta$  범위는 10°에서 90°로 설정하였으며, 2.5°/min의 속도로 측정하였다. 이후 결과 분석을 위한 프로그램으로 SmartLab Studio II (Rigaku, Japan)을 이용하였다.

또한 온도 변화에 따른 구조적 안정성을 확인하기 위해서 *in-situ* XRD 분석을 실시하였으며, 이를 통해서 고온의 산화분위기에서 SBCMn의 XRD 패턴의 변화를 확인하였다. 사용된 조성은 main peak의 분리가 발견된 SBCMn 1.8-0.2 및 1.4-0.6을 선택하여 100~900°C까지 온도를 상승시키며 측정하였다.

추가로 전해질에 대한 화학적 안정성을 확인하기 위해서 8 mol% yttria stabilized zirconia((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>, 8YSZ) 및 gadolinium doped ceria(Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, CGO91)를 각각 SBCMn 1.8-0.2와 1:1의 비율로 마노유발로 혼합하여 900, 1,000, 1,100 및 1,200°C의 온도에서 열처리하여 분말을 확보하였다. 이후 열처리된 분말은 100  $\mu$ m 크기로 확보하였으며, 상온에서 XRD 분석을 실시하였다.

## 2.3 Electrical conductivity measurement

SBCMn의 전기전도도를 측정하기 위하여 bar-type 시편을 제작하였다. 시편 제작에 사용되는 분말은 2.5 g으로 칭량하였고, 금속 몰드에 넣은 후 유압 프레스를 사용하여 0.70 x 10<sup>3</sup> kg/m<sup>2</sup>의 압력을 15초 동안 가하여 압축성형을 진행하였다. Bar-type으로 성형된 시편은 air 분위기에서 1,200°C로 3시간 동안 소결하여 제작하였다.

제작된 시편은 공기극으로서 전기전도도 거동을 확인하기 위해서 air 및 N<sub>2</sub> 분위기에서 DC 4-probe 측정 방식을

이용하였다. 측정 장비는 Keithley 2400 Source meter를 사용하였으며 시편은 pt-wire를 일정한 간격을 두고 감아 접촉시켰다. 온도 범위는 50~900°C로 증가·감소시켜 측정하였으며 각각의 측정 온도에 대하여 전류 범위는 0.01, 0.05 및 0.1 A로 설정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 X-ray diffraction(XRD) analysis

#### 3.1.1 Effect of Mn Substitution on XRD analysis

Fig. 1에서 SmBa(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub>(SBCMn, x = 0.1, 0.3, 0.5 및 0.7)의 X-ray diffraction(XRD) 결과를 정리하였다. XRD 분석 결과 SBCMn 1.8-0.2는 약 23°, 32°, 40°, 46°, 52°, 68° 및 79°에서 발견할 수 있는 일반적인 layered perovskite 구조의 단일 회절 패턴을 확인할 수 있으며 단일상이 형성되었음을 알 수 있다.<sup>[13]</sup>

반면 SBCMn 1.4-0.6, 1.0-1.0 및 0.6-1.4의 XRD 패턴에서는 단일 회절 패턴 이외에 추가적인 이차상 peak가 발생한 것을 알 수 있다. 예를 들어 SBCMn 1.4-0.6의 경우 SBCMn 1.8-0.2와 거의 동일한 패턴을 보이고 있는 layered perovskite 상 이외에 27°, 31° 및 32°에서 이차상 회절 패턴이 발견되었으며, 이는 Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(PDF no. 00-023-1026) 및 BaCoO<sub>3</sub>(PDF no. 00-052-1612)의 이차상 peak로 확인되었다. SBCMn 1.0-1.0은 약 24°, 26°, 28°,

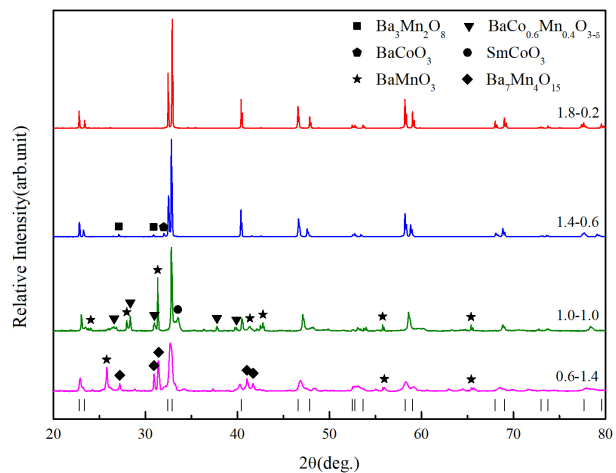


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of SBCMn oxide systems

31°, 33°, 38°, 42°, 55° 및 65°에서 이차상 회절 패턴이 다수 발견되었으며 이는 BaMnO<sub>3-d</sub>(PDF no. 01-085-1533), BaCo<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3-d</sub>(PDF no. 00-053-0965) 및 SmCoO<sub>3</sub>(PDF no. 01-075-0282)의 상으로 확인되었다. 마지막으로 SBCMn 0.6-1.4는 약 27°, 30°, 31° 및 41°에서 이차상 peak를 확인할 수 있었으며 이는 Ba<sub>7</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>15</sub>(PDF no. 01-091-6663)으로 판단할 수 있다. 또한 약 26°, 56° 및 65°에서 발견되는 peak를 통해 BaMnO<sub>3-d</sub>(PDF no. 01-071-1595)의 이차상을 확인할 수 있다.

Fig. 1에서 단일상이 형성되는 SBCMn 1.8-0.2는 main peak가 분리되는 현상이 발생하며, 이는 orthorhombic 구조로 판단할 수 있다. 또한 이차상이 일부 존재하는 SBCMn 1.4-0.6에서도 main peak가 분리되는 현상이 보이며 orthorhombic 구조로 판단할 수 있다. 반면 SBCMn 1.0-1.0 및 0.6-1.4에서는 이러한 현상이 발견되지 않았다. 즉, SBCMn 산화물 시스템에서 단일상의 orthorhombic 구조 유지에 영향을 주는 요인은 B-site에 존재하는 Co와 Mn의 치환 비율과 관련된 것을 알 수 있다. Mn은 주로 Mn<sup>3+</sup> 및 Mn<sup>4+</sup>의 산화 상태로 존재하고, Co는 Co<sup>3+</sup> 및 Co<sup>4+</sup>로 존재한다. 이와 관련하여 Mn의 이온 반경은 0.645 Å(Mn<sup>3+</sup>) 및 0.53 Å(Mn<sup>4+</sup>)인 반면 Co의 이온 반경은 0.545 Å(Co<sup>3+</sup>, low spin), 0.61 Å(Co<sup>3+</sup>, high spin) 및 0.53 Å(Co<sup>4+</sup>)으로 알려져 있다.<sup>[10]</sup> 결과적으로 Mn의 평균 이온 반경이 Co의 평균 이온 반경보다 크기 때문에 B-site 자리에 Co 함량이 더 많은 조성인 SBCMn 1.8-0.2의 경우 orthorhombic의 단일상 구조를 형성하는 것으로 볼 수 있다.<sup>[14,15]</sup>

Fig. 1을 통해 SBCMn 산화물 시스템에서 B-site 자리의 Co/Mn 치환 비율에 따라서 단일상의 합성 여부와 결정 구조를 파악할 수 있다. 즉, SmBa(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub>의 단일상은 SBCMn 1.8-0.2인 경우에만 형성되며, orthorhombic 결정 구조는 SBCMn 1.8-0.2 및 1.4-0.6인 경우에 형성되는 것으로 판단할 수 있다.<sup>[14,15]</sup>

### 3.1.2 In-situ XRD analysis

온도 변화에 따른 SBCMn의 구조적 안정성을 확인하기 위해서 단일상으로 형성된 SBCMn 1.8-0.2와 함께 SBCMn 1.4-0.6을 추가로 선택하여 in-situ XRD 분석을 실시하였으며, 이는 Fig. 2에 정리되어 있다. 참고로 약 26° 부근

에서 나타나는 peak(▲)는 in-situ XRD 분석 시 장비의 alumina holder에 의하여 발생하는 peak로 확인되었다.

Fig. 2(a)에 제시된 SBCMn 1.8-0.2의 in-situ XRD를 통해서 온도가 증가할 경우에도 상온에서 측정된 XRD 패턴과 동일한 것이 확인되었다. Fig. 2(b)에서는 2θ 기준 SBCMn 1.8-0.2의 30°와 35°의 구간을 추가 분석한 것으로 온도가 증가함에 따라 XRD 패턴이 낮은 각도로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 격자상수의 증가에 따라서 발생하는 거동이며 Fig. 2(a) 및 (b)를 통해 SBCMn 1.8-0.2 조성에서는 상전이, 상의 추가 생성 및 분해가 발생하지 않기 때문에 SBCMn이 고온에서도 결정 구조가 유지되며 구조적 안정성이 확보된 것으로 판단할 수 있다.<sup>[16]</sup>

또한 in-situ XRD를 바탕으로 Mn이 치환된 조성의 열팽창 거동을 분석한 결과, SBCMn 1.8-0.2의 선형 열팽창계수는 약 18.6 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>의 근삿값으로 계산할 수 있다. 이는 기존 SBCO 계열에서 보고된 평균적인 열팽창계수(20 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) 대비 낮은 수준으로 Mn 0.2 mol% 치환에 의하여 열팽창이 억제되었음을 나타낸다.<sup>[17]</sup>

Fig. 2(c) 및 (d)에 정리된 SBCMn 1.4-0.6 또한 SBCMn 1.8-0.2와 동일한 특성을 나타낸다. 두 조성 모두 온도가 상

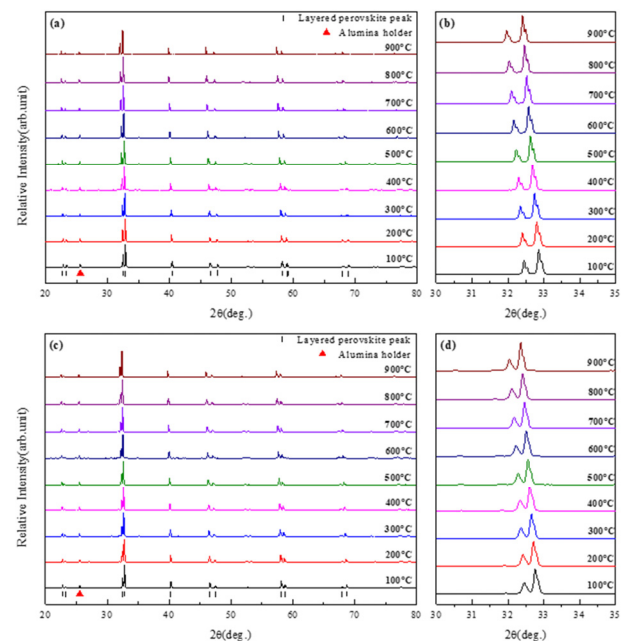


Fig. 2. In-situ XRD patterns of (a) SBCMn 1.8-0.2 (20~80°), (b) SBCMn 1.8-0.2 (30~35°), (c) SBCMn 1.4-0.6 (20~80°), (d) SBCMn 1.4-0.6 (30~35°)

승함에 따라 격자상수가 증가하지만 결정 구조의 변화가 발생하지 않는 안정적인 결정 구조의 특성을 보여주고 있다.<sup>[18]</sup>

### 3.1.3 Chemical stability analysis

단일상이 형성된 SBCMn 1.8-0.2의 화학적 안정성을 평가하기 위해서, SOFC의 대표적인 전해질 물질(8YSZ 및 CGO91)과 복합화한 후 열처리(900~1,200°C)를 적용한 XRD 결과는 Fig. 3에 정리하였다.

Fig. 3(a)은 SBCMn 1.8-0.2와 8YSZ를 복합화하여 XRD 패턴으로 나타낸 것으로, 일반적인 8YSZ는 약 30°, 35°, 50°, 60°, 63° 및 74°(PDF no. 01-083-9463)에서 회절 패턴을 보이고 있다. 이를 바탕으로 앞서 확인한 SBCMn 1.8-0.2 단일상 패턴과 비교하였을 때, 900~1,200°C의 모든 온도 범위에서 다수의 이차상이 형성된 것이 관찰되었다. 구체

적으로 약 29°, 33°, 37°, 43°, 53° 및 62°에서 이차상 회절 패턴이 발견되었으며, 이는  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PDF no. 01-075-8266) 및  $\text{BaZrO}_3$ (PDF no. 01-072-7547)의 상으로 확인되었다. 따라서 SBCMn 1.8-0.2와 8YSZ 간의 화학적 반응이 900°C 이상의 온도 조건에서 발생하는 것을 확인하였다.

Fig. 3(b)에서는 SBCMn 1.8-0.2와 CGO91을 composite 하여 XRD 패턴을 분석하였다. 실험에 사용된 CGO91은 약 29°, 33°, 47°, 56°, 59°, 69°, 77° 및 79°(PDF no. 01-081-9326)에서 회절 패턴을 보이며, 이중 약 33°, 59° 및 69°에서 나타나는 peak는 SBCMn의 peak와 중첩되어 나타난다. 이와 함께 900~1,200°C의 모든 온도 범위에서 SBCMn 1.8-0.2와 CGO91은 각각의 단일상 XRD 패턴을 유지하였으며, 이차상 형성이나 peak의 shift와 같은 반응은 발생하지 않았다. 따라서 SBCMn 1.8-0.2와 CGO91 복합체는 900~1,200°C의 온도 범위에서 화학적 정합성을 보이는 것으로 판단할 수 있다.

따라서 SBCMn 1.8-0.2 공기극을 SOFC 시스템에 적용할 경우, 화학적 안정성 측면에서 CGO91이 더 적합하다고 판단할 수 있다.<sup>[19]</sup>

## 3.2 Electrical conductivity analysis

### 3.2.1 Effect of Mn Substitution on electrical conductivity

Fig. 4에서 단일상이 형성된 SBCMn 1.8-0.2의 전기전도도를 정리하였으며, Mn 치환의 영향을 분석하기 위해서 SBCMn 1.4-0.6의 전기전도도를 비교하였다. Fig. 4에서 표기한 solid symbol(■ 및 ●)은 온도를 증가시키면서 측정된 전기전도도 결과이며, open symbol(□ 및 ○)은 고온(900°C)에서 온도를 감소시키면서 측정된 전기전도도 결과이다. 두 조건 모두에서 측정된 전기전도도는 300~900°C의 온도 범위에서 거의 동일한 전기전도도 값 및 거동을 보이고 있다.

SOFC의 일반적인 작동 온도인 700°C의 air 분위기에서 각 조성의 전기전도도를 확인한 결과 SBCMn 1.8-0.2와 1.4-0.6은 각각 201 S/cm와 85.2 S/cm의 전기전도도 값을 갖는 것을 확인할 수 있으며 Mn 치환에 의하여 전기전도도가 감소하는 특성을 알 수 있다.

이러한 특성은 SBCMn의 B-site 자리에 Mn이 치환되

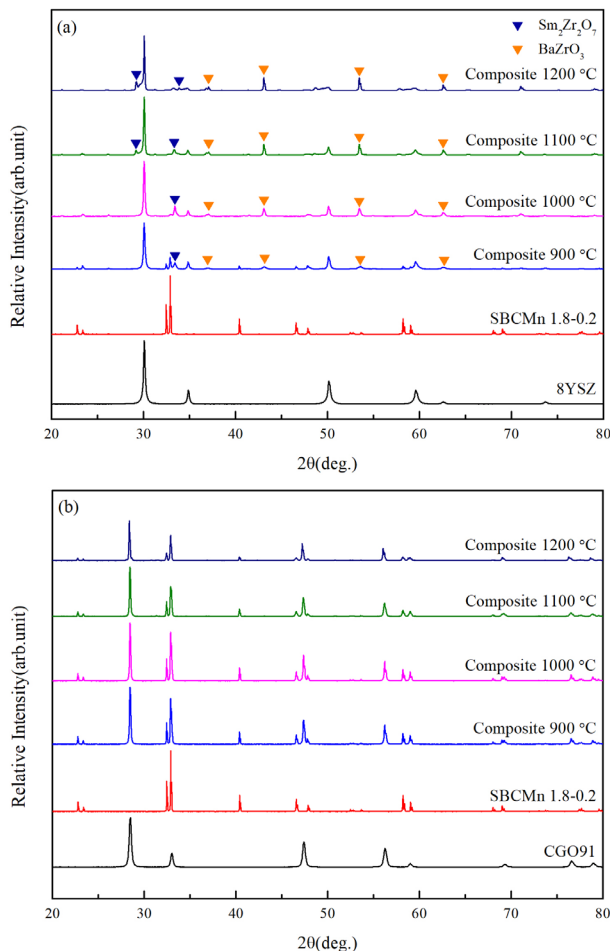


Fig. 3. XRD patterns of the SBCMn 1.8-0.2 composite mixed with electrolyte, (a) 8YSZ, (b) CGO91

면서 발생하는 양이온 중  $Mn^{4+}$ 의 농도가  $Co^{4+}$  농도보다 더 높아지기 때문에 Mn 치환이 증가할수록 전도성이 높은  $Co^{4+}$ 와  $Co^{3+}$  사이의 전하 전달 경로가 감소하여 발생하는 현상으로 판단할 수 있다.<sup>[11]</sup> 즉, Mn 농도의 증가로 인하여  $Mn^{4+}$ 와  $Mn^{3+}$  경로가 전하 전달에 주된 전하 path로 적용되어 Mn 농도가 증가할수록 전기전도도가 감소하는 것을 설명할 수 있다.

추가적으로 Fig. 4를 통해 SBCMn 산화물 시스템에서는 온도의 증가에 따른 전기전도도의 증가와 감소가 발생하는 전형적인 metal-insulator transition(MIT)의 전기전도도 거동을 보이고 있으며, 또한 Mn 치환에 의한 MIT 거동의 변곡점 이동 현상을 확인할 수 있다. SBCMn 1.8-0.2는 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하며 250°C 이후에 점차 감소하는 MIT 거동을 보이고 있지만, SBCMn 1.4-0.6에서는 400°C 온도를 기점으로 전기전도도가 감소하는 MIT 거동이 나타나는 것을 알 수 있다.<sup>[13,20]</sup>

일반적으로 SOFC 공기극의 전기전도도 거동은 전하(전자 또는 정공)가 열에너지에 의하여 이웃한 격자로 이동하는 small polaron hopping 전도 방식으로 설명되며, 산소 함량의 변화가 시작되는 온도, 즉 산소공공이 발생하는 온도를 기점으로 전기전도도가 급격히 감소하는 특성을 보이고 있다.<sup>[20,21]</sup> 예를 들어  $LnBaCo_{1.5}Mn_{0.5}O_{5+d}$  조성에서는 300°C 이후의 높은 온도에서 산소 손실이 발생하여 격자 내의 산소 이온이 산소 분자 형태로 빠져나가고 산소공공

이 생성된다.<sup>[10]</sup> 이 과정에서 산소공공의 증가로 인해 이를 보상하는 과정에서  $Co^{4+}$ 가  $Co^{3+}$  또는  $Co^{2+}$ 로 환원되면서 전기전도도에 기여하는 정공의 농도가 줄어들어 전도도가 급격히 감소한다. 반면  $LnBaCoMnO_{5+d}$ 는 산소와의 결합이 강한 Mn의 치환으로 약 400°C 부근의 온도에서부터 산소 함량의 감소가 일어나 산소공공의 증가가 억제되는 특성을 보이고 있다.<sup>[11]</sup> 즉, 앞서 설명한 두 가지 메커니즘은 Mn 치환이 산소공공의 생성을 억제하여 더 높은 온도에서 전기전도도가 감소하도록 작용한다는 것을 의미한다.

본 연구에서 적용된 화학조성인 SBCMn에서도 이와 동일한 현상을 확인할 수 있다. Mn의 치환에 차이를 둔 SBCMn 1.8-0.2 및 1.4-0.6의 경우, 특정 온도를 기점으로 산소공공이 증가하며 전기전도도가 감소한다. 이때 Mn 치환이 상대적으로 적은 SBCMn 1.8-0.2가 더 낮은 온도를 기점으로 전기전도도가 감소하는데, Mn 치환이 증가함에 따라 상대적으로 고온에서 산소 손실이 발생하는 것이다. 이에 따라 산소공공 형성이 시작되는 온도도 상승하게 되면서 small polaron hopping에 기반한 전도 방식에 차이가 발생하는 것으로 판단할 수 있다.<sup>[10,21,22]</sup>

따라서 Fig. 4에서 확인된 결과는 Mn 치환에 의한  $Mn^{4+}$  농도의 증가가 전하 전달 경로의 감소와 고온에서의 산소공공 형성 억제로 인하여 전체적인 전기전도도 값이 감소하고, 전기전도도가 감소하는 특정 기점의 온도에 영향을 주는 것으로 설명할 수 있다.

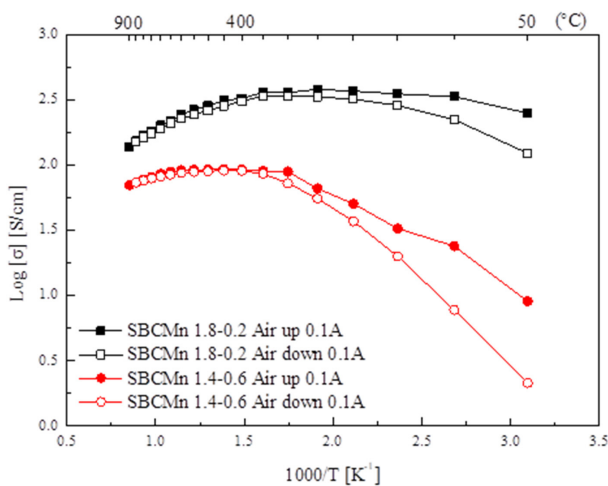


Fig. 4. Dependence of SBCMn electrical conductivity on Mn substitution

### 3.2.2 Effect of applied currents on electrical conductivity

Fig. 5에서는 SBCMn 1.8-0.2의 인가 전류에 따라 분석한 전기전도도 결과를 정리하였다. 앞서 Fig. 4에서 적용한 전기전도도 측정 방법인 승온(air up) 및 강온(air down)의 온도 변화를 동반하면서 측정하는 방법을 적용하였다.

승온하며 측정한 경우, 350°C 이하의 저온 영역에서는 전기전도도의 fluctuation이 발생하지만, 500°C 이상의 온도 범위에서는 인가 전류가 낮을수록 더 높은 전기전도도 값이 측정된 것을 알 수 있다. 구체적으로 SBCMn 1.8-0.2의 air 분위기 700°C에서 전기전도도는 0.01 A(■), 0.05 A(●), 0.1 A(▲) 인가 시에 각각 468 S/cm, 381 S/cm, 380 S/cm로 확인되었다. 또한 이러한 특성은 강온 조건의

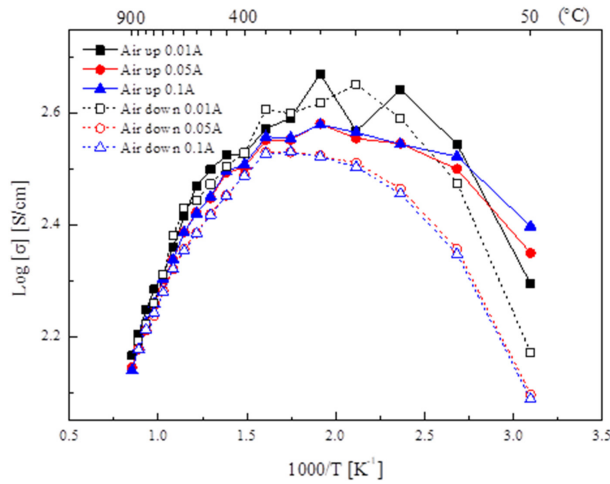


Fig. 5. Electrical conductivity of SBCMn 1.8–0.2 under different applied currents (0.01, 0.05, and 0.1A)

0.01 A(□), 0.05 A(○), 0.1 A(△)에서도 동일한 경향성을 보이는 것을 알 수 있다.

이는 본 연구팀의 기존 결과와 동일한 재현성을 보이는 것으로서 인가 전류가 증가할수록 표면을 통한 charge carrier의 이동이 감소하며 내부로 유입되는 charge carrier의 농도가 감소하는 현상으로 설명할 수 있다. 즉, charge carrier가 내부로 유입되면서 표면 경로를 통한 이동이 줄어들고 charge carrier의 내부 이동 경로가 길어져 전기전도도의 감소 현상이 발생하는 것으로 해석할 수 있다.<sup>[23,24]</sup> 따라서 인가 전류가 낮을수록 전체 전기전도도 특성이 향상되는 것으로 정리할 수 있다.

### 3.2.3 Effect of cathode type on electrical conductivity

공기극으로서 SBCMn 1.8–0.2의 전기전도도 특성을 평가하기 위해 강온 구간의 조건에서 air 및 N<sub>2</sub> 분위기에서 분석한 결과는 Fig. 6에 정리하였다. 강온 구간의 N<sub>2</sub> 분위기에서 확인된 SBCMn 1.8–0.2 조성의 전기전도도는 800°C에서 450°C의 온도 범위에서 전기전도도가 증가하는 특성을 보인다. 예를 들어 인가 전류 0.1 A의 800°C에서는 150 S/cm의 전도도를 보이지만 450°C에서는 283 S/cm의 전기전도도 값을 확인할 수 있다. 이후 450°C 미만의 온도에서는 전기전도도가 급격히 감소하는 특성을 보이고 있다. 또한 N<sub>2</sub> 분위기에서는 모든 온도 구간에서 100 S/cm 이하의 값으로 확인되었다.

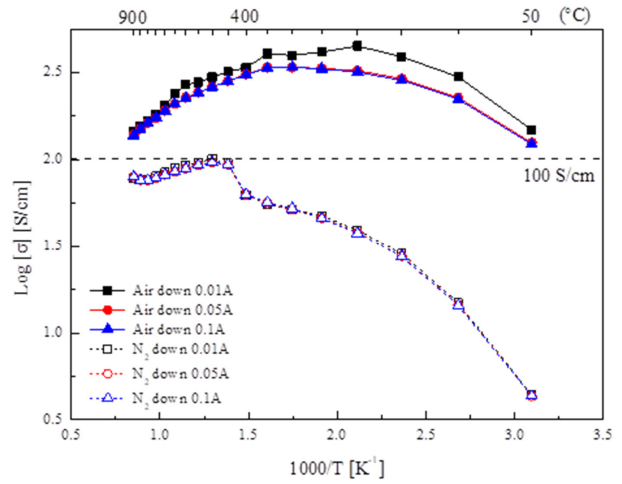


Fig. 6. Electrical conductivities of SBCMn 1.8–0.2 under air and nitrogen atmospheres

이를 통해서 SBCMn 1.8–0.2 조성은 air 분위기에서 측정한 전도도 결과와 비교할 경우 산소 분압이 낮을수록 더 낮은 전기전도도 값을 보이는 p-type 전도 특성을 보이는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 main charge carrier는 hole임을 알 수 있다.<sup>[20]</sup>

## 4. 결론

본 연구에서는 layered perovskite 구조를 갖는 SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> (SBCO)의 B-site에 Mn이 치환된 SmBa(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> (x = 0.1, 0.3, 0.5 및 0.7)의 상합성 및 전기전도도의 특성을 분석하여 SOFC의 공기극에 사용할 수 있는 가능성에 대한 연구를 진행하였다.

전형적인 layered perovskite의 XRD 패턴을 보이는 SBCMn 1.8–0.2와 달리 SBCMn 1.4–0.6, 1.0–1.0 및 0.6–1.4는 layered perovskite의 XRD 패턴과 함께 다수의 이차상이 발견되었다. 이를 통해 SmBa(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> 산화물 시스템에서는 Mn 치환에 대한 고용 한계가 존재하는 것을 파악하였다.

SBCMn 1.8–0.2와 단일상에 가까운 SBCMn 1.4–0.6의 전기전도 특성으로 두 조성 모두 MIT 거동을 갖지만, Mn 치환량에 따라 산소공공 형성의 억제가 발생하는 온도가 변화하게 된다. 두 조성의 비교 결과, Mn 농도의 증가는 Co 간 전하 전달 경로를 감소시키고, 이에 따라 전기전도도

특성 또한 감소하는 것으로 정리할 수 있다.

결과적으로 본 연구의 화학조성에서는  $\text{SBCMn}_{1.8-0.2}$ 가 layered perovskite 단일상을 형성하였으며, 해당 조성은 SOFC의 작동 온도 범위에서 구조적으로 안정적이고 CGO91과의 화학적 정합성이 우수한 특성을 보이고 있다. 또한 공기극으로서  $\text{SBCMn}_{1.8-0.2}$ 가 가장 우수한 전기전도 특성을 보였다.

## 감사의 글

본 연구는 기후에너지환경부와 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. RS-2024-00394769)의 지원을 받았으며 2023년도 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원 지원사업인(No. RS-2023-00235609, RS-2023-00235156)의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 본 결과물은 2026년도 교육부 및 대전광역시시의 재원으로 대전RISE센터의 지원을 받아 수행된 지역혁신중심 대학지원체계(RISE)의 결과입니다(2026-RISE-06-002).

## References

- [1] Ormerod, R.M., 2003, "Solid oxide fuel cells", *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 17-28.
- [2] Kim, J.H., Kim, Y.M., Bi, Z., Manthiram, A., Paranthaman, M.P., and Huq, A., 2013, "Overcoming phase instability of  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (R = Y and Ho) by Sr substitution for application as cathodes in solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, **253**, 81-87.
- [3] Kuroda, C., Zheng, K., and Świerczek, K., 2013, "Characterization of novel  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  perovskites for application in IT-SOFC cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(2), 1027-1038.
- [4] Pelosato, R., Cordaro, G., Stucchi, D., Cristiani, C., and Dotelli, G., 2015, "Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review", *J. Power Sources*, **298**, 46-67.
- [5] Baek, S.W., Azad, A.K., Irvine, J.T.S., Choi, W.S., Kang, H.I., and Kim, J.H., 2018, "Electrochemical properties of composite cathodes using Sm doped layered perovskite for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell", *Appl. Surf. Sci.*, **432**, 272-277.
- [6] Lim, T.H., Yun, S.S., Jo, K.H., and Lee, H.S., 2024, "Bonding State and Thermal Expansion Coefficient of Mn-Doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  Perovskite Oxides for IT-SOFCs", *Nanomaterials*, **14**, 82.
- [7] Kim, J.H., and Manthiram, A., 2015, "Layered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 24195-24210.
- [8] Zhang, Y., Zhao, H., Du, Z., Świerczek, K., and Li, Y., 2019, "High-Performance  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  Electrode for Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell", *Chem. Mater.*, **31**(10), 3784-3793.
- [9] Lv, H., Zhao, B.Y., Wu, Y.J., Sun, G., Chen, G., and Hu, K.A., 2007, "Effect of B-site doping on  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  properties for IT-SOFC cathode material (M = Fe, Mn)", *Mater. Res. Bull.*, **42**(12), 1999-2012.
- [10] Oszevska, A., Du, Z., Świerczek, K., Zhao, H., and Dabrowski, B., 2018, "Novel  $\text{ReBaCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{5+d}$  (Re: La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y) perovskite oxide: influence of manganese doping on the crystal structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion, transport properties, and application as a cathode material in solid oxide fuel cells", *J. Mater. Chem. A*, **6**, 13271-13285.
- [11] Oszevska, A., Świerczek, K., Skubida, W., Du, Z.H., Zhao, H., and Dabrowski, B., 2019, "Versatile Application of Redox Processes for  $\text{REBaCoMnO}_{5+\delta}$  (RE: La, Pr, Nd, Sm, Gd, and Y) Oxides", *J. Phys. Chem. C*, **123**(1), 48-61.
- [12] Oszevska, A., Świerczek, K., and Niemczyk, A., 2020, "Peculiar Properties of Electrochemically Oxidized  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+d}$  (x=0;0.5 and 1) A-Site Ordered Perovskites", *Crystals*, **10**(3), 205.
- [13] Kim, C.G., Shin, T.H., Nam, J.H., and Kim, J.H., 2022, "Application of Layered Perovskites Substituted with Co and Ti as Electrodes in SOFCs", *New. Renew. Energy*, **18**(2), 40-49.
- [14] Song, S.W., Choi, W.S., Kang, H.I., Baek, S.W., Azad, A.K., Park, J.Y., and Kim, J.H., 2018, "Synthesis and electrochemical properties of layered perovskite substituted with heterogeneous lanthanides for intermediate temperature-

- operating solid oxide fuel cell”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**(24), 11378-11385.
- [15] Marrero-Jerez, J., Peña-Martínez, J., and Núñez, P., 2014, “Study of the oxygen desorption from  $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5$  and  $1$ ): Effect of the Sr-content on the oxidation state of cobalt ions”, *J. Alloys Compd.*, **606**, 269-272.
- [16] Shin, T.H., Myung, J.H., Verbraeken, M., Kim, G.T., and Irvine, T.S., 2015, “Oxygen deficient layered double perovskite as an active cathode for  $\text{CO}_2$  electrolysis using a solid oxide conductor”, *Faraday Discuss*, **182**, 227-239.
- [17] Volkova, N.E., Gavrilova, L.Y., Cherepanov, V.A., Aksenova, T.V., Kolotygin, V.A., and Kharton, V.V., 2013, “Synthesis, crystal structure and properties of  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ”, *J. Solid State Chem.*, **204**, 219-223.
- [18] Mazlan, N.W., Murat, M.S., Tseng, C.J., Hassan, O.H., and Osman, N., 2022, “Lattice Expansion and Crystallite Size Analyses of  $\text{NiO-BaCe}_{0.54}\text{Zr}_{0.36}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  Anode Composite for Proton Ceramic Fuel Cells Application”, *Energies*, **15**(22), 8520.
- [19] Jamale, A.P., Bhosale, C.H., and Jadhav, L.D., 2016, “Fabrication and characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)- $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC) composite thick film for anode supported solid oxide fuel cells”, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 795-799.
- [20] 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  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, **194**(2), 704-711.
- [21] Salavati-Niasari, M., Khansari, A., and Davar, F., 2009, “Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process”, *Inorg. Chim. Acta*, **362**(14), 4937-4942.
- [22] Plint, S.M., Connor, P.A., Tao, S., and Irvine, J.T.S., 2009, “Electronic transport in the novel SOFC anode material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ ”, *Solid State Ionics*, **177** (19-25), 2005-2008.
- [23] Baek, K.S., Baek, S.W., Kang, H.I., Choi, W., Park, J.Y., Saxin, S., Lee, S.K., and Kim, J.H., 2022, “Electrical conductivity characteristics of Sr substituted layered perovskite cathode ( $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ) for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell”, *Ceramics International*, **48**(11), 15770-15779.
- [24] Park, J.Y., Im, J.M., Ryu, B.H., Baek, S.W., and Kim, J.H., 2025, “Effect of particle sizes on the electrical conductivity characteristics of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{3-\delta}$  (LSM) cathodes for solid oxide fuel cell (SOFC)”, *J. Korean Ceram. Soc.*, **62**, 515-525.