Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 51, No. 4, pp. 295~299, 2014.

http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2014.51.4.295

Comparison of Electrical Conductivities in Complex Perovskites and Layered Perovskite for Cathode Materials of Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell

Kim Jung Hyun†

Department of Applied Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received June 24, 2014; Revised July 24, 2014; Accepted July 25, 2014)

중·저온형 고체산화물 연료전지 공기극 물질로 사용되는 이중층 페로브스카이트와 컴플렉스 페로브스카이트의 전기 전도도 비교

김 정 현†

국립 한밭대학교 신소재공학과

(2014년 6월 24일 접수 ; 2014년 7월 24일 수정 ; 2014년 7월 25일 채택)

ABSTRACT

Electrical conductivities of complex perovskites, layered perovskite and Sr doped layered perovskite oxides were measured and analyzed for cathode materials of Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). The electrical conductivities of $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0.3 and 0.7) exhibit a metal–insulator transition (MIT) behavior as a function of temperature. However, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC55) shows metallic conductivity characteristics and the maximum electrical conductivity value compared to the values of $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (PSC55) and $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (NSC55). The electrical conductivity of $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ (SBCO) exhibits a MIT at about 250°C. The maximum conductivity is 570 S/cm at 200°C and its value is higher than 170 S/cm over the whole temperature range tested. $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ (SBSCO), 0.5 mol% Sr and Ba substituted at the layered perovskite shows a typically metallic conductivity that is very similar to the behavior of the SSC55 cathode, and the maximum and minimum electrical conductivity in the SBSCO are 1280 S/cm at 50°C and 280 S/cm at 900°C.

Key words: Solid oxide fuel cell, Complex perovskite, Layered perovskite, Sr doped layered perovskite, Electrical conductivity

1. 서 론

중·저온형 고체산화물 연료전지에 사용되는 공기극 물질의 경우 ABO_3의 화학조성을 기본형으로 하는 simple perovskite의 구조에 A 및 B-site에 다양한 종류의 원소를 치환한 $A^{/}A^{//}B^{/}B^{//}O_3$의 화학조성을 보이는 complex perovskite가 적용되고 있다. 특히 complex perovskite의 경우 $A^{/}$, $A^{//}$, $B^{/}$ 및 $B^{//}$-site의 치환량에 따라서 다양한 물성을 보이는 perovskite 산화물을 형성할 수 있는 것으로 보고하고 있으며 이를 이용하여 중·저온형 고체산화물 연료전지 공기극의 물리적인 특성뿐만 아니라 전기화학적인 특성을 개선하고 있다.[1,2)]

중·저온형 고체산화물 공기극 물질 중에서 가장 대표적인 공기극 물질은 Steele 및 Bae에 의해서 연구된 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)와 Shao등에 의해서 개발된 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)와 같은 complex perovskite의 구조를 보이는 산화물들이며, 이들 물질들은 기존 공기극 물질과 비교할 경우 우수한 전기화학적인 특성을 바탕으로 현재 중·저온 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로 주로 사용되고 있다.[3,4)] 하지만 complex perovskite는 앞서 언급한 바와 같이 우수한 전기화학적인 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.[5)]

이러한 문제점을 해결하기 위해서 영국 imperial college의 John Kilner 연구팀은 $A^{/}A^{//}B_2O_{5+\delta}$의 화학적 조성형태를 보이는 $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ (GBCO)의 layered perovskite를 개발하여 중·저온형 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로 적용하였다.[6)] 이러한 layered perovskite는 거대자기저항영역에서 주로 연구되었던 산화물들이었으며 특히 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln: Lanthanide)의 화학구조를 보이는 layered perovskite는 기본적으로 산화물 내부 격자에 비어있는 자

†Corresponding author : Jung Hyun, Kim
E-mail : jhkim2011@hanbat.ac.kr
Tel : +82-42-821-1239 Fax : +82-42-821-1592

리가 많으므로 산소 원자들이 [Ln-O]x 면에서 부분적으로 제거되거나 완전하게 제거되어 있고 이러한 구조적인 특성으로 인해서 우수한 산소 이동도 (oxygen mobility) 및 표면 키네틱스 (surface kinetics)의 특성을 보이고 있다.[7] 또한 특이하게 layered perovskite는 격자에 자리하고 있는 산소 함량(δ)에 의해서 다양한 Co 산화수 분포, 상태 및 Co 이온반경을 보이는 것으로 알려져 있다.[8-13]

이러한 연구를 바탕으로 최근 영국 University of St. Andrews의 John 그룹은 GBCO에 비교해서 layered perovskite 산화물 구조의 A-site에 Sm을 치환한 $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ (SBCO)를 합성하였으며 SBCO에 0.5 mol%의 Sr이 치환된 경우 ($SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$, SBSCO) 단일상의 layered perovskite 산화물 시스템에서 가장 우수한 면적비저항값을 보고하였다.[14]

이러한 연구 경향을 바탕으로 본 연구에서는 ABO_3의 A 및 B-site에 Sm과 Sr이 치환된 $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7 및 1)와 $Ln_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (Ln= Pr, Nd 및 Sm) complex perovskite에서 발견되는 전기 전도도를 측정하였으며 이를 바탕으로 layered perovskite인 SBCO와 Sr이 치환된 SBSCO의 전기 전도도의 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

Complex perovskite 구조를 보이는 $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Nd 및 Sm, x=0, 0.3, 0.5, 0.7 및 1) 산화물들과 layered perovskite 구조를 갖는 $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ (SBCO)와 0.5 mol %의 Sr이 Ba과 함께 A-site에 치환된 layered perovskite ($SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$, SBSCO)를 전통적인 고상합성법으로 합성하기 위해서 Praseodymium oxide (Pr_2O_3), Neodymium oxide (Nd_2O_3), Samarium oxide (Sm_2O_3), Barium carbonate ($BaCO_3$), Strontium carbonate ($SrCO_3$) 및 Cobalt oxide (Co_3O_4)를 기본 출발 물질들로 사용하였다. 칭량에 앞서 출발 원료 분발에 존재할 수 있는 수분을 제거하기 위해서 각각의 산화물을 300°C의 전기로에 약 1시간 열처리를 실시하여 수분을 제거 하였으며 이후 합성을 위해서 준비된 각각의 산화물들을 정확하게 칭량하였다. 단일상을 합성하기 위한 열처리 과정은 2번의 하소 과정으로 구성하여 실시하였다. 특히 본 SBCO 및 SBSCO 산화물을 구성하고 있는 Ba 및 Sr과 같은 원소들은 이온반경이 Sm 및 Co 보다 크기 때문에 적절한 하소 온도와 열처리 시간을 고려할 필요가 있다. 예를 들어서 제 1차 하소의 경우 혼합된 각각의 산화물을 1000°C에서 8시간 열처리하였으며 이후 1차 하소를 마친 파우더는 상온에서 분쇄 및 볼밀 과정을 이용하여 24시간 동안 아세톤을 이용하여 습식 분쇄하였다. 1차 하소 이후 실시된 제 2차 하소의 경우 1100°C에서 약 36시간 열처리를 실시하였다. 본 연구에서 단일상으로 합성된 고체산화물 연료전지 산화물의 조성과 약자는 Table 1에서 정리하였다.

Table 1. Abbreviations of Specimens

Structure	Composition	Composition
Simple perovskite	$SrCoO_{3-\delta}$	SCO
	$SmCoO_{3-\delta}$	SmCO
Complex perovskite	$Sm0.3Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$	SSC37
	$Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	SSC55
	$Sm0.7Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$	SSC73
	$Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	PSC55
	$Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	NSC55
Layered perovskite	$SmBaCo_2O_{5+\delta}$	SBCO
Sr doped layered perovskite	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$	SBSCO

합성된 산화물의 구조는 Cu K_α 필터를 이용한 X-ray diffraction (XRD) 측정을 수행하여 단일상을 확인 했으며 이때의 X-ray 스펙트럼은 2θ의 범위가 20°~90°인 구간에서 2°/min의 속도로 측정하였다.[13,15-18]

준비된 단일상의 산화물의 전기 전도도를 측정하기 위한 시편은 가로: 5 mm, 세로: 5 mm 길이: 15 mm의 시편을 성형하여 1100°C의 온도에서 약 12시간 소결하였다. 전기 전도도는 소결된 시편을 50~900°C의 온도범위에서 50°C의 간격으로 직류 4단자법을 이용하여 Keithley 2400 Source Meter를 이용하여 측정하였다. 측정된 전기 전도도값은 형상계수를 이용하여 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 $ABO_{3-\delta}$로 표현되는 simple perovskite의 A-site에 하나의 원소만 치환된 $SmCoO_{3-\delta}$ (SmCO)와 $SrCoO_{3-\delta}$ (SCO)의 전기 전도도를 온도의 함수로 정리한 결과이다. 본 결과에서 두 조성에서 확인 된 전기 전도도는 SmCO가 SCO보다 크며 두 조성 모두 온도가 증가할수록 전기 전도도는 증가하였다.

Fig. 1(b)는 $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$의 A-site에 Sr이 각각 0.3, 0.5 및 0.7 mol% 치환된 단일상의 complex perovskite 산화물들의 전기 전도도를 온도의 함수로 정리된 결과이다. $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC55)는 온도의 증가에 따라서 전기 전도도가 감소하는 전형적인 메탈릭의 전도도 특성을 보여주고 있다. 단 SSC55의 경우 600°C에서의 전기 전도도값은 650°C의 전기 전도도값보다 낮은 것을 판단 할 때 600°C에서의 전기 전도도 결과는 측정장비의 오류로 판단할 수 있다. $Sm_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$ (SSC37) 및 $Sm_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ (SSC73)은 저온 영역에서 전기 전도도가 증가하지만 고온에서는 감소하는 전도도 경향성을 보여주었다. 즉 $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x=0.3 및 0.7)은 온도가 증가될 경우 전기 전도

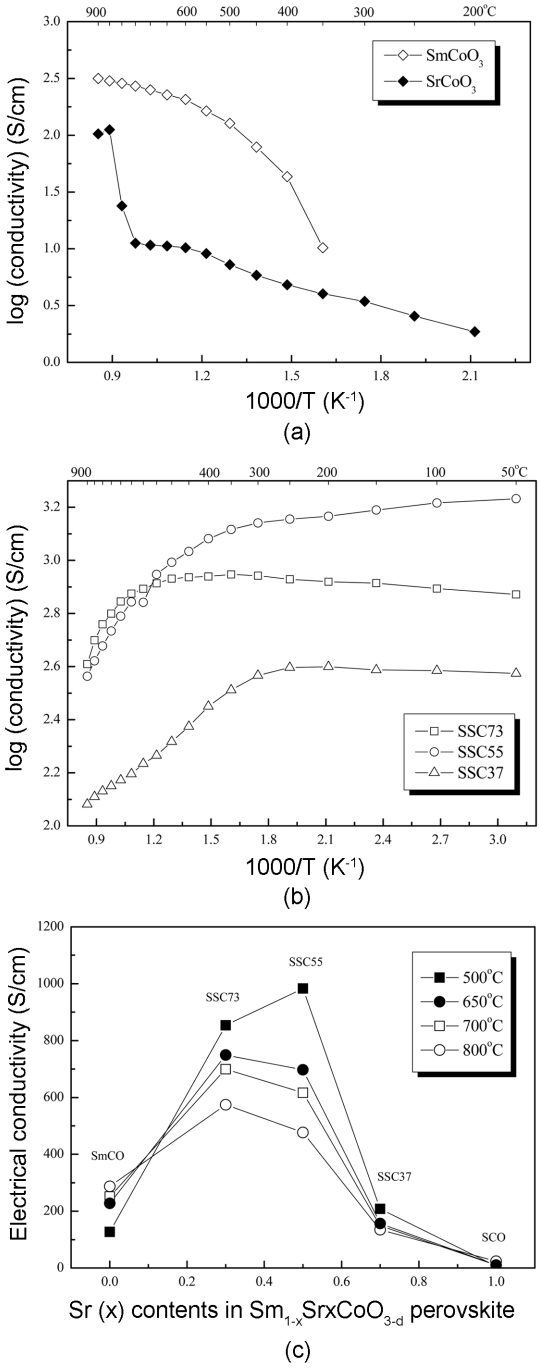

Fig. 1. Electrical conductivities of (a) $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0 and 1) (b) $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$(x = 0.3, 0.5 and 0.7) as a function of temperature, and (c) Sr contents in $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ at 500, 650, 700, and 800°C.

도가 증가하며 이후 고온의 온도 범위에서는 전도도값이 감소하는 전형적인 Metal-Insulator Transition (MIT) 거동을 보이고 있다. 다시 말하면, 상대적으로 저온 영역에서 전기 전도도가 증가하며 이것은 Sr^{2+}의 치환에 의해서 Co^{3+}가 부분적으로 Co^{4+}로 변하기 때문으로 판단할 수 있다. 즉 Co^{4+}의 농도가 증가하게 되어 전기 전도도가 증가하게 된다. 반면 고온에서 전도도가 감소하는 경우에는 Co^{4+} 운반체 (carrier)가 포화되면서 다시 Co^{3+}로 전이가 발생하게 되는 것으로 판단 할 수 있다. 또한 고온에서의 전기 전도도의 감소는 Co의 전하변화에 의한 전기 전도도 메커니즘뿐만 아니라, 온도가 증가할 때 발생할 수 있는 산소공공 (oxygen vacancy)에 의해서도 전기 전도도의 감소를 설명 할 수 있다. 즉 산소공공의 농도가 증가하면 운반체의 이동도 (mobility)에 영향을 미치게 되어 Fig. 1(b)에서 나타난 전기 전도도의 변화에 대한 설명이 가능하게 된다. 반면 SSC55의 경우 전 온도구간에서 전형적인 메탈릭 거동을 보이고 있다. 또한 SSC55의 전기 전도도는 상온에서 약 1700 S/cm의 결과를 보였으며 700°C의 온도에서는 약 616 S/cm의 결과를 확인 하였다. 이러한 메탈릭 거동은 Co-3d와 O-2p 오비탈의 중첩과 함께 Co^{3+}가 열적으로 활성화되어 발생한 Co^{4+}가 존재하기 때문으로 판단 할 수 있다.[19)]

Fig. 1(c)는 $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$에 Sr의 치환량에 따른 전기 전도도의 변화를 500, 650, 700 및 800°C의 온도에서 정리한 결과이다. SSC55의 경우 상온에서 600°C까지의 온도범위에서 가장 높은 전도도 값을 보이며 650°C 이후의 온도 구간에서는 Sr이 0.3 mol%가 치환된 SSC73의 전기 전도도가 가장 큰 것을 확인하였다.

SSC55의 전기 전도도의 특성뿐만 아니라, 란타나이드 계열 (Pr 및 Nd)의 원소를 치환하여 단일상의 complex perovskite를 합성하였으며[15,18)] 측정한 전기 전도도 결과를 Fig. 2(a) 및 (b)에 정리하였다. SSC55와 비교하기 위해서 이온반경이 Sm 보다 상대적으로 큰 Pr 및 Nd을 치환한 $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (PSC55)와 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (NSC55)의 전기 전도도는 Fig. 2(a)에 정리되어 있으며 온도에 따른 전도도의 거동은 Fig. 1(b)에서 확인 한 SSC55와 같이 동일한 메탈릭 거동을 보이고 있다. 또한 Pr, Nd 및 Sm과 같은 란타나이드 원소가 치환된 경우의 전기 전도도는 500°C를 제외하고 이온반경이 작을수록 (Pr > Nd > Sm) 전기 전도도의 값은 증가하였다. 예를 들어서 Fig. 2(b)에서 확인할 수 있듯이 SSC55의 700°C에서의 전기 전도도는 약 616 S/cm인 반면 NSC55는 542 S/cm이며 가장 이온반경이 큰 PSC55는 533 S/cm의 전기 전도도를 보여 주고 있다. 따라서 complex perovskite 구조를 보이는 $Ln_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$에서 Ln이 상대적인 이온반경이 작은 Sm으로 치환될 때 가장 높은 전기전도 특성을 보이고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 layered perovskite와 Sr이 치환된 layered perovskite의 전기 전도도를 비교한 결과이다.[17,20)] 동시에 Fig. 1(b)와 Fig. 2에서 확인된 SSC55의 전기 전도도 결과를 제시하여 전기 전도도의 상대적인 크기와 전도거동을 비교하였다. 본 결과에서 $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ (SBCO)는 상온에서

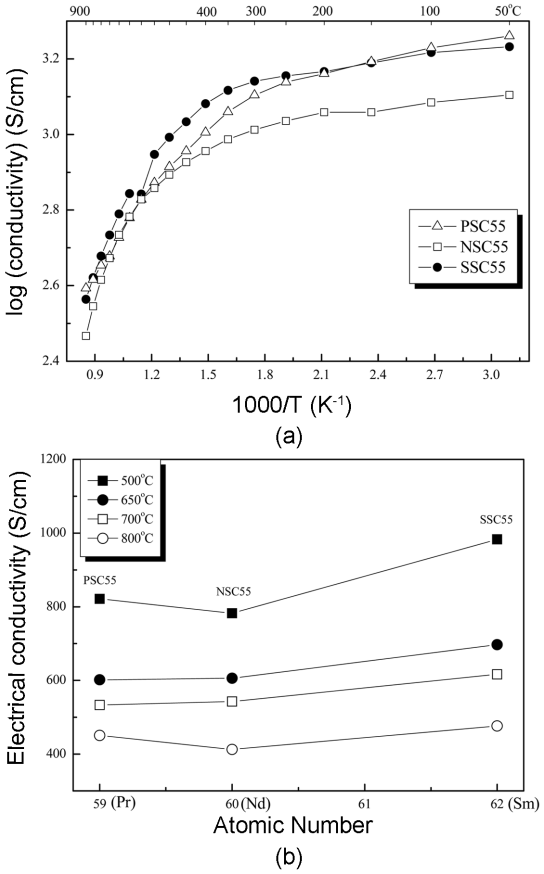

Fig. 2. (a) Electrical conductivity of $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(PSC55), $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(NSC55), S $m_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(SSC55) with increasing temperature and (b) comparisons of electrical conductivity results of PSC55, NSC55, and SSC55 with respect to the various lanthanide elements in $Ln_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (Ln=Pr, Nd and Sm) at 500, 650, 700, and 800°C.

250°C 온도 사이에서 전기 전도도가 증가하여 이후 고온의 온도 범위에서 전기 전도도 값이 감소하는 전기전도 특성을 보이고 있다. 예를 들어서 상온에서는 약 500 S/cm의 전도도를 보이며 250°C에서는 580 S/cm의 결과를 보이며 이후 700°C의 고온에서는 약 270 S/cm의 전기 전도도 특성을 보여주었다. 반면 Ba과 Sr이 각 0.5 mol%씩 치환된 $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ (SBSCO)는 SSC55와 동일한 전형적인 메탈릭 거동을 보이고 있으며 상온의 경우 약 1280 S/cm, 250°C에서는 1075 S/cm 그리고 700°C의 고온에서는 430 S/cm의 결과를 보여주고 있다.

전기 전도도의 특성과 열분석 결과를 비교하여 SBCO와 SBSCO의 특성을 분석할 경우 약 300°C 이상의 온도에서는 열팽창 거동과 열분석 결과를 통해서 열팽창 거동이 급격하게 증가하며 동시에 무게 감소가 발생하는 것으로 알려져 있다.[13,17] 추가적으로 Nd이 layered perovskite의 A-site에 치환된 $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ (NBCO) 및 $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ (NBSCO) 또한 동일한 온도에서 열팽창 거동의 급격한 증가와 함께 무게 감소를 발견할 수 있다.[18] 이는 layered perovskite에서 발견되는 특징으로 SBCO 및 SBSCO는 300°C 이상의 온도에서 산소공공이 급격하게 증가되어 layered perovskite을 구성하고 있는 산소 함량(δ)이 감소하게 된다. 하지만 이러한 산소 함량의 감소는 layered perovskite의 전도 메커니즘에 영향을 주지 않는 것으로 확인 되었다. 즉 본 결과에서 확인 할 수 있듯이 layered perovskite인 SBCO는 Sr이 치환됨에 따라서 산화물내부의 전도 메커니즘이 MIT에서 메탈릭으로 변화하게 된다. 반면 SBSCO의 경우 SSC55와 동일한 메탈릭 거동을 보이지만 그 크기는 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

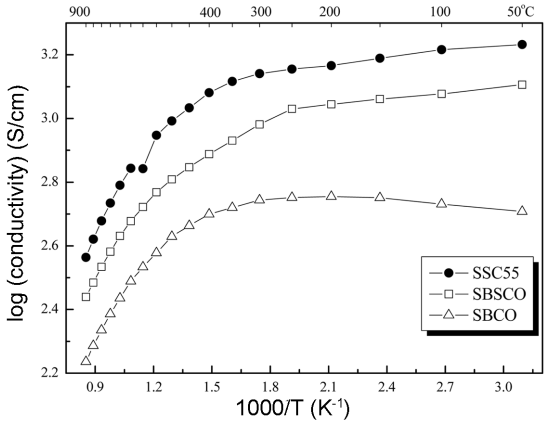

Fig. 3. Electrical conductivity of $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ (SBCO), $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ (SBSCO) and $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC55) as a function of temperature.

4. 결 론

본 연구는 perovskite 구조를 보이는 $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7 및 1), $Ln_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (Ln=Pr, Nd 및 Sm) 산화물들의 전기 전도도의 특성을 확인 하였으며 이를 바탕으로 layered perovskite 구조를 갖는 $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ (SBCO)와 0.5 mol%의 Sr이 Ba과 함께 A-sit에 치환된 layered perovskite ($SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$, SBSCO)의 전기 전도특성을 비교, 분석하였다. $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 산화물의 경우 Sr과 Sm이 약 0.5 mol% 치환되었을 때 전형적인 메탈릭 전도경향을 보이며 전도도의 크기가 600°C 이하의 온도구간에서 가장 큰 것을 발견하였다. 또한 A-site에 동일한 전하수를 보이지만 Sm 보다 상대적으로 큰 이온반경을 갖는 Pr 및 Nd이 치환될 경우 전기 전도도는 메탈릭의 전도특성을 보이는 반면 그 크기는 SSC55에 비해 감소하였다. 이러한 분석결과를 이용하여 layered perovskite에 적용해 본 결과 SBCO는 측정온도 구간에서 MIT 거동을 보였으며 SBSCO는 상온의 경우 약 1280 S/cm, 250°C에서는

1075 S/cm 그리고 700°C의 고온에서는 430 S/cm의 메탈릭 전기 전도도 특성을 발견하였다. SBCO 및 SBSCO는 상대적으로 SSC55 보다 전기 전도도의 값이 낮은 것으로 확인 되었으나 Ba 및 Sr의 치환에 의한 layered perovskite의 oxygen vacancy layer를 확보할 수 있으며 이는 SSC55에서 발생되는 산소이온의 문제점을 해결 할 수 있을 것으로 기대한다. 또한 SBCO 및 SBSCO 물질을 SOFC 분야뿐 아니라 용융탄산염 연료전지, 메탄올 연료전지, 고분자 전해질 연료전지 및 직접 카본 연료전지의 전극물질로 적용이 가능하며 상온에서의 높은 전기 전도도의 특성은 배터리 및 고온 배터리 전극 물질에도 적용이 가능 할 것으로 판단한다.

Acknowledgment

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2014 R1A1A1004163)입니다. 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. W. Chen, T. Wen, H. Nie, and R. Zheng, "Study of $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ (Ln= La, Gd, Sm, or Nd) as the Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFC," *Mater. Res. Bull*., **38** [8] 1319-28 (2003).
2. S. Hashimoto, K. Kammer, P. Larsen, F. Poulsen, and M. Mogensen, "A Study of $Pr_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ as a Cathode Material for SOFCs with Intermediate Operating Temperature," *Solid State Ionics*, **176** [11-12] 1013-20 (2005).
3. B. C. H. Steele and J. M. Bae, "Properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}$ (LSCF) Double Layer Cathodes on Gadolinium-doped Cerium Oxide (CGO) Electrolytes," *Solid State Ionics*, **106** [3-4] 255-61 (1998).
4. Z. Shao and S. M. Haile, "A High Performance Cathode for the Next Generation Solid-oxide Fuel Cells," *Nature*, **431** 170-73 (2004).
5. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and A. Yoichi, "Fast Oxygen Diffusion in A-site Ordered Perovskites," *Prog. Solid State Chem.*, **35** [2-4] 481-90 (2007).
6. C. Aimin, J. S. Stephen, and A. K John, "Electrical Properties of $GdBaCo_2O_{5+x}$ for ITSOFC Applications," *Solid State Ionics*, **177** [19-25] 2009–11 (2006).
7. T. Albert, J. S. Stephen, J. C. Richard, F. Hernández-Ramírez, and A. K. John "Layered Perovskites as Promising Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Chem*., **17** [30] 3175-81 (2007).
8. 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** [13] 2969-72 (2000).
9. E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert, I. Mirebeau, and G. Baldinozzi, "Charge Ordering in the Layered Co-based Perovskite $HoBaCo_2O_5$," *Phys. Rev. B*, **61** [18] R11871-74 (2000).
10. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B.Raveau, "Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-deficient Perovskites $LnBaCo_2O_{5+\delta}$, Closely Related to the "112" Structure," *J. Solid State Chem.,* **142** 247-60 (1999).
11. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, and I. Mirebeau, "Spin-State Ordered Clusters in the Perovskite $NdBaCo_2O_{5.47}$," *Phys. Rev. B.,* **66** [18] 184421(1)-184421(5) (2002).
12. H. Wu, "Spin State and Phase Competition in $TbBaCo_2O_{5.5}$ and the Lanthanide Series $LnBaCo_2O_{5+\delta}(0<\sim\delta<\sim1)$," *Phys. Rev. B., **64*** 092413(1)-092413(4) (2001).
13. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr., Sect. A.,* **A32** 751-67 (1976).
14. J. H. Kim, M. Cassidy, J. T. S. Irvine, and J. M. Bae, "Advanced Electrochemical Properties of $LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$(Ln = Pr, Sm, and Gd) as Cathode Materials for IT-SOFC," *J. Electrochem. Soc.,* **156** [6] B682-89 (2009).
15. J. H. Kim, S.-W. Baek, C. Lee, K. Park, and J. Bae, "Performance Analysis of Cobalt-based Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cell," *Solid State Ionics*, **179** [27] 1490-96 (2008).
16. S.-W. Baek, J. H. Kim, and J. Bae, "Characteristics of ABO_3 and A_2BO_4 (A = Sm, Sr; B = Co, Fe, Ni) Samarium Oxide System as Cathode Materials for Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell," *Solid State Ionics* **179** 1570-74 (2008).
17. 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 $SmBaCo_2O_{5+d}$, a Potential Cathode Material for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sour.,***194** [2] 704-11 (2009).
18. J. H. Kim and J. T. S. Irvine, "Characterization of Layered Perovskite Oxides $NdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+d}$ (x =0 and 0.5) as Cathode Materials," *Int. J. Hydrogen Energy,* **37** 5920-29 (2012)
19. J.-W. Moon, Y. Masuda, W.-S. Seo, and K. Koumoto, "Influence of Ionic Size of Rare-earth Site on the Thermoelectric Properties of $RCoO_3$-type Perovskite Cobalt Oxides," *Mater. Sci. Eng. B*., **85** [1] 70–75 (2001).
20. J. H. Kim, M. Cassidy, J. T. S. Irvine, and J. Bae, "Electrochemical Investigation of Composite Cathodes with $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ Cathodes for Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell," *Chem. Mater.,* **22** [3] 883-92 (2010).