Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 6, 2025, pp. 639~648
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.6.639

JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

코발트를 함유한 페로브스카이트 공기극의 도너 도핑에 따른 결정구조 및 전기전도도에 관한 영향

박현지[1,2,§] · 성보석[1,§] · 윤지원[3,§] · 김혜성[1,4] · 윤용[5] · 정우석[5] · 조동우[1,4] · 임탁형[1,4] · 박석주[1,4] · 송락현[1,4] · 정남기[2†] · 최시혁[3†] · 홍종은[1,4†]

[1]한국에너지기술연구원 수소연료전지연구실, [2]충남대학교 에너지과학기술대학원, [3]국립금오공과대학교 기계공학과,
[4]한국과학기술연합대학원대학교 에너지공학, [5]한국에너지기술연구원 에너지 AI · 계산과학실

Influence of Donor Doping into a Cobalt Containing Perovskite Air Electrode on Crystal Structure and Electrical Conductivity

HYEON-JI PARK[1,2,§], BOSEOK SEONG[1,§], JIWON YUN[3,§], HYE-SUNG KIM[1,4], YONG YOUN[5], WOO SEOK JEONG[5], DONG WOO JOH[1,4], TAK-HYOUNG LIM[1,4], SEOK-JOO PARK[1,4], RAK-HYUN SONG[1,4], NAMGEE JUNG[2†], SIHYUK CHOI[3†], JONG-EUN HONG[1,4†]

[1]Hydrogen Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
[2]Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
[3]Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi-si, Gyeongbuk 39177, Korea
[4]Department of Advanced Energy and System Engineering, University of Science and Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea
[5]Energy AI and Computational Science Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
[§]These authors equally contributed to this work.

[†]Corresponding author :
jehong@kier.re.kr
sh.choi@kumoh.ac.kr
njung@cnu.ac.kr

Received 27 October, 2025
Revised 5 November, 2025
Accepted 5 November, 2025

Abstract >> Protonic ceramic electrolysis cells (PCECs) operating at reduced temperatures (400–600 °C) have been attracting much attention as a highly efficient and cost-effective technology for hydrogen production. The air electrode of PCECs is a crucial component governing electrolysis performance, which requires not only high conductivity of oxygen-ion, proton, and electron but also a thermal expansion coefficient (TEC) comparable to that of PCEC electrolytes. Characteristics of air electrodes are also influenced by a crystal structure as electrodes having a low symmetry of hexagonal perovskite structure exhibit a poor ionic conductivity owing to limited ion diffusion pathways. Recently, considerable efforts have been devoted to developing perovskite air electrode materials with high symmetry by donor doping, indicating high electrical conductivity and comparable TEC. Therefore, in this study, the influence of Mo^{6+}, hexavalent cation, and Sc^{3+} co-doping into the hexagonal perovskite oxide on crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion coefficient, and surface chemistry was examined.

Key words : Protonic Ceramic Electrolysis Cells(양성자전도성 세라믹 수전해 전지), Air Electrode(공기극), Cubic Perovskite(입방정 구조 페로브스카이트), Donor Doping(도너 치환), Electrical Conductivity(전기전도도)

1. 서 론

화석연료의 지속적인 사용과 그에 따른 온실가스 배출 증가는 단순한 지구온난화를 넘어선 ‘지구열대화(global boiling)’라는 심각한 기후 위기를 초래하였다. 이에 따라 전 세계적으로 태양광 및 풍력과 같은 친환경 재생에너지 기술 개발이 활발히 진행되고 있다. 한편, 수소에너지는 높은 에너지 밀도, 청정한 연소 특성, 그리고 대규모 에너지 저장 및 변환이 가능한 장점들로 인해 탄소중립 시대의 핵심 에너지원으로 부상하였다. 기존 화석연료와 달리 수소는 재생에너지로부터 생산이 가능하며, 전기화학적 시스템을 통해 다시 전기로 변환될 때 탄소 배출이 극히 적은 특징을 나타낸다. 따라서 고효율, 경제적인 수소 생산 기술 개발이 최근 많은 관심을 받고 있으며 다양한 관련 기술들이 활발히 개발되고 있다[1-3].

이 중 고체산화물 수전해전지(solid oxide electrolysis cell: SOEC)는 고온(700–900°C)에서 수증기의 전기분해를 통해 고효율 수소 생산이 가능한 유망한 기술로 주목받고 있다. 하지만 SOEC의 고온 작동 환경은 셀 구성요소 및 부품들의 열화를 가속화하고 구성요소 간 열팽창계수의 불일치(thermal mismatch)로 인한 구조적 결함이나 계면의 접촉저항 증가로 인한 장기 안정성 저하 등의 문제를 초래한다[4-6].

따라서 SOEC의 한계를 극복하기 위해 최근에는 양성자전도성 세라믹 수전해전지(protonic ceramic electrolysis cell: PCEC)가 차세대 수소 생산 기술로 주목받고 있다. 산소이온 전도성 전해질을 사용하는 SOEC에 비해 PCEC는 양성자(H^+, proton)를 전달할 수 있는 전해질을 사용하며, 공기극(air electrode)으로부터 전해질을 통해 전달된 양성자가 연료극에서 전자와 직접 결합하여 수소 분자를 생성한다. 이러한 반응 메커니즘은 활성화 에너지가 비교적 낮고 단순화된 전하의 이동 경로나 상대적으로 저온(400–600°C)에서도 효율적인 수소 발생이 가능하다는 장점을 제공한다. 그 결과, PCEC는 수소 생산 공정의 에너지 요구량을 감소시키는 동시에 열적·재료적 제약을 완화할 수 있다[7].

그러나 상용화에 필요한 PCEC 셀의 대면적화 기술은 구조적 불안정성과 전하 전달 효율 저하 문제로 여전히 개발이 제한되고 있다. 다양한 원인들 중 셀의 전해질이나 전극의 주요 소재들로 사용되고 있는 페로브스카이트 구조 산화물의 열역학적 불안정성이 주요 원인으로 보고되고 있다. 이들 산화물은 온도, 산소분압, 수화 상태에 따라 입방(cubic), 정방(tetragonal), 육방(hexagonal) 구조 간의 상전이가 발생하며, 격자 뒤틀림(lattice distortion)과 국소적인 응력(strain)의 축적을 유발한다. 이러한 구조적 변화는 결정 내 전하 이동 경로를 제한시켜 이온 및 전자 전도 특성 저하를 초래한다. 또한 고온 또는 수증기 분위기에서는 양이온의 선택적 이동과 산소 공공의 재분포가 발생하여 국소적 비균질성이 증가하고 페로브스카이트 결정격자의 부분 분해를 유발한다. 이로 인해 격자 내 장거리 전도 경로(long-range conduction pathway)가 붕괴되어 양성자나 산소 이온 전도성이 현저하게 감소하게 된다[8].

더불어 전극–전해질 계면에서 두 물질 간의 열팽창계수(TEC)의 불일치는 균열(cracking) 또는 계면 박리(delamination)를 유발하여 접촉저항이나 분극저항을 증가시켜 셀 성능을 감소시킨다. 특히 Co 기반 페로브스카이트계 산화물 공기극 물질은 이온 전자 혼합 전도(mixed ionic and electronic conduction: MIEC) 특성을 갖지만, 가습 또는 환원 분위기에서 구조 재배열이 일어나 격자 산소 손실 및 전하 이동도 감소를 초래하기 쉽다. 이러한 문제들은 중온(400–600°C) 작동환경에서 전극 반응성을 감소시키고 분극 손실(polarization loss)을 증가시켜 PCEC의 효율과 내구성을 동시에 감소시킨다[9,10].

따라서 이를 해결하기 위해서는 결정구조를 안정화시키고 적절한 산소 공공(oxygen vacancy) 농도를 유지하여 지속적인 이온 및 양성자 전도 경로를 확보해야 한다[11]. 즉, 상 전이를 억제하고 이온과 전자 전도성을 동시에 확보할 수 있는 조성 제어형 페로브스카이트계 공기극 물질 개발이 고효율, 고내구성 PCEC 개발의 핵심 전략으로 제시되고 있다[12]. 이에

따라 전기전도도 향상과 열팽창 불일치 완화를 목표로 한 도너 도핑(donor-doping) 전략이 활발히 연구되고 있다[13].

특히 $BaCoO_{3-\delta}$ (BCO) 기반 페로브스카이트계 산화물은 대표적인 공기극 후보물질로 주목받고 있다. 하지만 Ba과 Co 간의 이온 반경 차이로 인해 결정격자 왜곡이 심하여 BCO는 주로 육방정 구조를 갖는데 산소 이온이나 전자 전도가 비교적 낮고 구조적으로 불안정한 단점을 갖는다[14]. 반면 Nb–O, Ta–O와 같이 강한 금속–산소 결합은 과도한 산소 공공 생성을 억제하여 산소의 비화학량(oxygen non-stoichiometry, δ) 변화에 따른 구조적 불안정성을 완화시킨다. 이러한 이온 반경 효과와 결합 안정화 효과의 상호작용을 통해 격자 안정성 향상과 적절한 산소 공공 농도 유지를 통해 이온 및 양성자 전도성이 향상되고, 열팽창계수가 감소하여 전해질과의 열적 정합성(thermal compatibility)이 개선된다[15].

Pei 등[15]은 Fe가 치환된 BCO의 Co 자리에 추가적으로 Co 이온보다 높은 산화수를 갖는 Nb^{5+}과 같은 도너를 치환하면 표면 재구조화(surface restructuring)를 유도하여 습윤 조건에서도 우수한 안정성과 전극 활성을 나타낸다고 보고하였다. 또한 Kim 등[16]은 Co 자리에 Ta^{5+}를 치환함으로써 육방정 구조를 보다 안정한 입방정 구조로 전이시키고, 3차원 전도 네트워크를 형성하여 이온 이동 경로(ion migration pathway)를 증가시킴으로써 전기화학적 특성을 향상시킨다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 육방정 구조의 BCO에 Nb^{5+}나 Ta^{5+} 대신 Mo^{6+}을 치환시켜 상 전이에 관한 영향을 살펴보고, Sc^{3+}를 추가로 치환했을 때 BCO의 구조적 안정성에 미치는 효과도 확인해 보았다. 이후 입방정 구조의 단일상을 갖는 Mo와 Sc이 동시 치환된 BCO 조성에 대해 결정구조, 열적 거동, 전기적 특성 및 화학적 안정성 등을 평가하였다.

2. 실 험

2.1 공기극 분말 합성

Mo 또는 Sc이나 두 원소가 모두 치환된 $BaCoO_{3-\delta}$ 조성의 공기극 분말은 고상반응법(solid-state reaction, SSR)을 이용하여 합성하였다.

전구체로 $BaCO_3$ (Sigma Aldrich, 99%), Co_3O_4 (Alfa Aesar, 99.99%), Sc_2O_3 (Sigma Aldrich, 99%), 및/또는 MoO_3 (Alfa Aesar, 99.9%)를 사용하였으며, 합성한 시료들의 화학량론적 비율은 Table 1에 제시하였다. 원료 분말은 에탄올과 함께 혼합한 후, 24시간 동안 볼밀링하였다. 이후 얻어진 슬러리를 80°C에서 건조하여 에탄올을 완전히 증발시킨 후, 얻어진 혼합물을 펠렛으로 성형하여 1200°C 공기 분위기에서 20시간 동안 하소(calcination) 하였다.

하소된 펠렛은 분쇄 및 체분 과정을 거쳐 균일한 입도를 갖는 분말을 확보하였으며 가공한 후 특성분석에 사용하였다.

2.2 시료 특성 분석

합성된 분말의 결정구조(crystal structure)는 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, MiniFlex 600, Rigaku)을 이용하여 분석하였다. Cu Kα (λ = 1.5406 Å) 선원을 사용하였으며, 2θ = 20–80° 범위에서 주사속도 $5°·min^{-1}$로 측정하였다. 선택된 시료들의 결정구조가 육

Table 1. Stoichiometric compositions of Mo and/or Sc doped $BaCoO_{3-\delta}$ based perovskite oxides synthesized by solid - state reaction

Sample ID	Nominal composition	Phase structure	Space group
BMC20	$BaMo_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$	Cubic + Hexagonal + Tetragonal	Pm-3m, $P6_3$/mmc, I4/mmm
BSMC20	$BaSc_{0.1}Mo_{0.2}Co_{0.7}O_{3-\delta}$	Cubic + Hexagonal	Pm-3m, $P6_3$/mmc
BSMC10	$BaSc_{0.1}Mo_{0.1}Co_{0.8}O_{3-\delta}$	Cubic + Hexagonal	Pm-3m, $P6_3$/mmc
BSMC05	$BaSc_{0.1}Mo_{0.05}Co_{0.85}O_{3-\delta}$	Cubic	Pm-3m

방정 구조에서 입방정 구조로 상전이 되었는지를 확인하기 위해 라만 분광분석(Raman spectroscopy)을 수행하였으며, 532 nm 여기광을(Ramanforce, Nanophoton) 이용하여 200–1000 cm^{-1} 범위에서 측정하였다.

열팽창계수(thermal expansion coefficient, TEC) 측정을 위해, 직경 약 0.4 cm, 높이 약 0.9 cm의 원통형 시편을 제작하였다. 시편은 성형(pelletizing) 후 공기 분위기에서 1200°C에서 12시간 소결(sintering) 하여 제조하였다. 열팽창 거동은 열기계분석기(thermomechanical analyzer, DIL 402C, Netzsch)를 이용하여 상온에서 900°C까지 공기 중에서 승온속도 2°C·min^{-1}으로 측정하였다. 전기전도도는 직류 4단자법을 이용하여 공기 분위기에서 450–650°C 범위에서 50°C 간격으로 측정하였으며, 온도에 따른 산소 함량 변화는 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA2, Mettler Toledo)을 이용하여 공기 중에서 25°C부터 800°C까지 5°C·min^{-1} 속도로 승온하면서 측정하였다. 승온 시 시료의 질량 변화는 아래 식 (1)을 이용하여 산소의 비화학량 변화로 변환하여 산소 공공의 생성과 그 변화(Δδ)를 예측할 수 있다[17].

$$\Delta\delta = (\Delta w \ / \ 100) \times (M \ / \ 16) \qquad (1)$$

여기서, Δδ는 산소 비화학량의 변화(change in oxygen nonstoichiometry)를, Δw는 열중량분석(TGA)으로부터 얻어진 질량변화율(%), M은 시료의 분자량(g·mol^{-1})을 각각 나타낸다.

X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, NEXSA G2, Thermo Fisher Scientific)은 시료 내 Co 및 O의 산화 상태(oxidation state)를 분석하기 위해 수행하였다.

또한, 합성된 공기극과 기존 전해질 간의 정합성을 평가하기 위해 두 분말을 50:50 질량비로 혼합한 후 950°C, 공기 분위기에서 4시간 하소하였다. 하소 후 분쇄된 시료는 XRD 분석을 통해 불순물 상(impurity phase) 생성 여부를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

$BaCoO_{3-\delta}$ (BCO)는 일반적으로 육방정 구조를 나타내는데 Co^{4+} 보다 높은 산화수를 갖는 Mo^{6+}와 같은 도너 원소를 치환했을 때 입방정 구조로 상 전이가 나타나는지 실험하였다. 먼저 Co 자리에 Mo을 각각 10 mol%와 20 mol%로 치환한 조성들에 대해 고상법으로 합성을 시도하였는데 1200°C 하소 시 혼합된 분말이 용융되어 합성 분말을 얻을 수 없었다. 이를 개선하고자 하소 온도를 1100°C로 재합성을 진행한 결과, 용융 현상은 억제되었으나 XRD 분석 결과 입방정 구조가 아닌 육방정 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 분말 합성 시 전구체로 사용된 MoO_3가 795°C의 비교적 낮은 융점을 갖기 때문에 열처리 시 Mo 기반 액상(liquid phase)이 형성되어 혼합 분말의 용융 현상을 유발한 것으로 판단된다[18]. 따라서 Mo가 치환된 BCO 합성 시 분말의 안정성을 확보하고 입방정 구조로 상 전이를 유도하고자 Co 자리에 추가적으로 Sc을 10 mol% 치환하고, Mo의 치환 농도를 다음과 같이 5-20 mol%로 변화시키면서 $BaSc_{0.1}Mo_xCo_{0.9-x}O_{3-\delta}$ (BSMC, x = 0.05, 0.1, 0.2) 시료들을 합성하였다. 그 결과 10 mol%의 Sc이 동시 치환된 시료들에서는 1200°C 하소 후에도 용융 현상이 관찰되지 않아 고상합성 시 분말의 안정성이 개선된 것으로 나타났다. 또한 XRD 분석 결과 Fig. 1과 같이 Mo 치환 농도가 감소함에 따라 점차 육방정 구조에서 입방정 구조로 상 전이가 관찰되었으며, 5 mol%를 치환한 $BaSc_{0.1}Mo_{0.05}Co_{0.85}O_{3-\delta}$ (BSMC05) 시료에서 입방정 구조의 단일상으로 완전한 상 전이가 확인되었다. 선행연구에 따르면 BCO의 Co^{4+} (53 pm) 자리에 Sc^{3+} (74.5 pm)을 치환하면 이온 반경 증가로 인해 격자 상수가 증가하고 결정구조의 안정성을 나타내는 tolerance factor가 1에 근접하면서 입방정 구조로의 상 전이를 안정화시키는 것으로 보고되었다따라서 Sc 치환으로 인해 BCO 고상 합성 시 분말의 안정성이 향상되었을 뿐만 아니라, Mo와 동시 치환됨에 따라 Co 자리를 차지하는 평균 이온반지름이 53.3 pm에서 55.5 pm로 증가

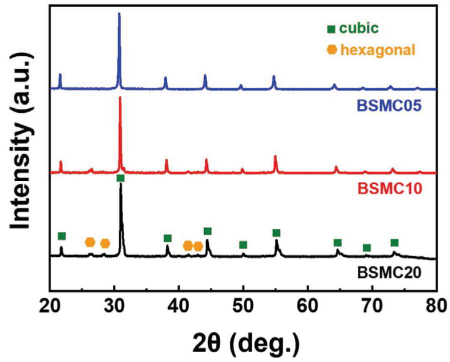

Fig. 1. XRD patterns of BSMC05, BSMC10, and BSMC20 samples (x = 0.05, 0.1, 0.2)

하여 입방정 구조의 BCO 형성을 촉진한 것으로 판단된다. 즉, Sc과 Mo의 치환 농도 최적화를 통해 BCO의 구조적 안정성과 결정구조의 대칭성이 향상됨을 알 수 있었으며, 대칭성이 높은 결정구조와 치환 원소들에 의한 격자결함 생성을 통해 전하를 띤 화학종(산소 이온, 양성자, 전자)의 이동을 향상시켜 높은 전도도를 나타낼 것으로 예상된다[19].

입방정 구조를 갖는 BCO 기반 페로브스카이트 단일상 형성을 추가적으로 검증하고자 BSMC05 시료에 대해 라만 분광 분석을 실시하여 Fig. 2에 나타내었다. 육방정 구조를 갖는 것으로 확인되었던 20 mol% Mo이 치환된 BCO (BMC20) 시료의 라만 스펙트럼은 문헌에 보고되었던 전형적인 brownmillerite 계열의 페로브스카이트 스펙트럼과 거의 유사한 분포를 나타내었다[20]. 반면에 BSMC05 시료는 약 671 cm^{-1} 부근에서 A_{1g} 모드에 해당하는 라만 피크를 나타내었으며, 이는 팔면체 Co^{3+}-O (CoO_6) 결합의 대칭적인 산소 신축 진동에 기인하는 것으로 보고되었다[21]. 이렇게 관찰된 특성 라만 피크는 Sc과 Mo 동시 치환에 의해 BCO의 결정구조가 육방정에서 입방정으로 전이되었음을 입증한다.

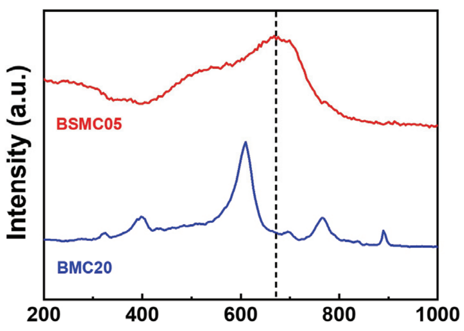

Fig. 2. Raman spectra comparison between BMC20(hexagonal) and BSMC05(cubic) sample

입방정 구조의 단일상을 갖는 BSMC05에 대해 공기극 층 제조 공정이나 고온 작동 시 전해질과의 계면 안정성을 예측하기 위해 Fig. 3(a)와 같이 TEC 측정을 통해 열적 거동에 대한 정합성을 살펴보았다. 그 결과 Fig. 3(b)와 같이 BSMC05의 TEC는 14.5 × 10^{-6} K^{-1}로 이중층 페로브스카이트 구조의 대표적인 공기극 소재들(PBC: $PrBaCo_2O_{5+\delta}$[22], PBCC: $PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co_2O_{5+\delta}$[23], PBSCF: $PrBa_{0.5}Sc_{0.5}Co_{1.5}F_{0.5}O_{5+\delta}$[24])에

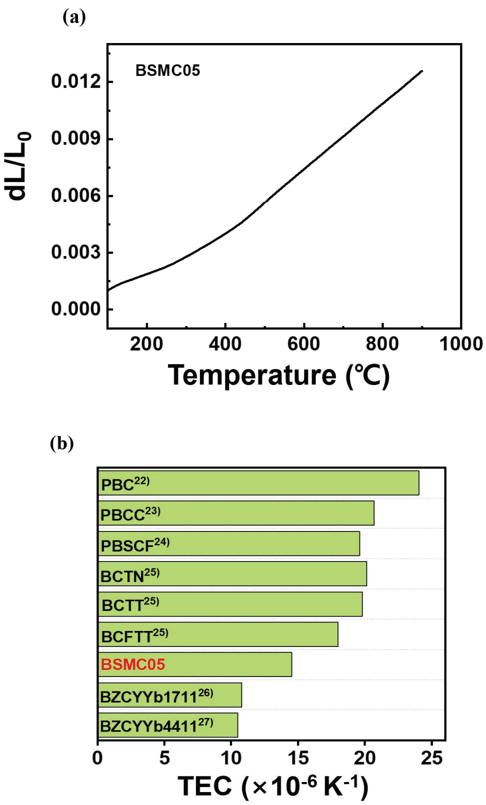

Fig. 3. (a) Thermal expansion curve of BSMC05 measured from 100 to 900°C and (b) comparison of TEC values of BSMC05 with other reported perovskite and double perovskite oxides of air electrodes

비해 약 32% 이상 감소하였으며, 입방정 구조를 갖는 $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Ti_{0.1}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFTT)[25], $BaCo_{0.8}Ti_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCTN)[25], $BaCo_{0.8}Ti_{0.1}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCTT)[25] 같은 공기극 소재들보다 낮은 TEC를 나타내어 Mo와 Sc의 동시 치환을 통해 결정구조 내 격자 안정성이 향상되었음을 재확인하였다. 또한 대표적인 양성자 전도성 전해질인 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb1711)[26]이나 $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb4411)[27]와의 TEC 차이 감소로 인해 열적 정합성이 향상되어 전기화학적 반응 특성이나 장기 내구성을 개선시킬 것으로 예상된다[24,25]. 이러한 TEC 감소는 앞서 Sc^{3+}를 치환했을 때 B-site의 Co 이온이 부분적으로 치환되면서 산소 방출이 억제되고 화학적 팽창(chemical expansion)이 감소했기 때문으로 판단된다[19]. 또한 Mo^{6+} 치환에 따라 강한 Mo-O 결합을 형성함으로써 산소 방출 억제, 화학적 팽창 감소 및 높은 대칭성을 갖는 격자의 구조적 안정성 유지를 통해 등방성(isotropic)인 열적 거동을 나타내어 열팽창계수가 감소한 것으로 예상된다[28].

PCEC 전해질 소재에 대한 열적 정합성 외에 화학적 정합성도 XRD 분석을 통해 살펴보았다. Fig. 4와 같이, BSMC05과 BZCYYb4411을 균등하게 혼합한 후 열처리한 화합물의 회절 피크들은 BSMC05과 BZCYYb4411 각각의 단일상 피크들과 일치하였으며, 추가적인 2차상이나 불순물 피크는 전혀 관찰되지 않았다. 이 결과는 해당 공기극과 전해질 간에 열처리 시 불필요한 계면 반응이 발생하지 않았음을 의미하며, BSMC05 공기극 소재가 BZCYYb4411 전해질과 고온에서 화학적 안정성과 정합성이 양호함을 나타낸다, 이러한 열적 화학적 정합성은 전해질과 공기극 계면을 안정하게 유지하여 우수한 PCEC 성능과 내구성을 구현하는데 필수적이다.

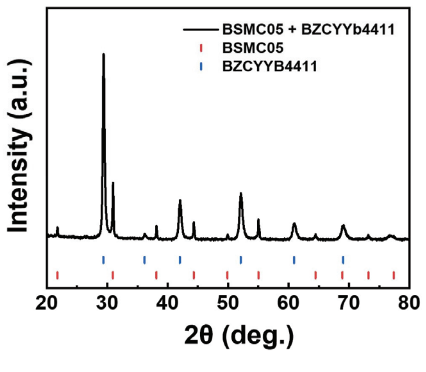

Fig. 4. Phase compatibility between BSMC05 air electrode and BZCYYb4411 electrolyte materials after calcination at 950°C

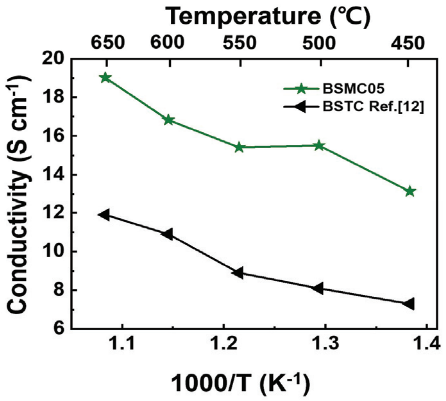

Fig. 5. Electrical conductivity of BSMC05 measured under dry air in the temperature range of 450-650 °C

PCEC의 내부저항을 최소화하기 위해서 공기극은 충분히 높은 전도성이 요구되므로 BSMC05의 전기전도도(electrical conductivity)를 측정하였다. 습윤 조건(3% H_2O)에서 직류 4단자법으로 전도도를 측정한 결과, Fig. 5와 같이 BSMC05의 전도도는 600°C에서 19.02 $S\cdot cm^{-1}$로 문헌에 보고된 Sc^{3+}와 Ta^{5+}가 치환된 BCO (BSTC: $BaSc_{0.1}Ta_{0.1}Co_{0.8}O_{3-\delta}$)의 11.9 $S\cdot cm^{-1}$ 보다 높은 것으로 나타났다. 이는 높은 대칭성을 갖는 입방정 구조를 통해 Sc^{3+}와 Mo^{6+} 치환을 통해 산소 공공과 전하 운반체(전자/정공)의 이동을 촉진하여 전달에 유리한 경로를 제공했음을 시사한다. 따라서 BSMC05은 공기극 소재로서 열적, 화학적 안정성과 함께 높은 전도도를 동시에 제공할 수 있는 유망한 후보 소재임을 확인하였다.

다음은 BSMC05의 산소 공공 형성을 분석하기 위해 TGA 분석을 수행하였다. 공기 중 승온 시 시료의 질량 변화를 Fig. 6에 나타내었는데, 온도에 따라 질량 변화율이 점차 증가하였다. 이는 격자 내 산소가 부분적으로 방출되며 산소 공공 ($V_O^{\cdot\cdot}$) 농도가 점차 증가하였기 때문이다. 온도에 따른 산소 공공

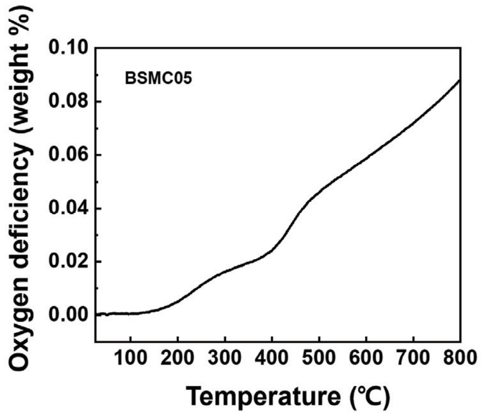

Fig. 6. Variation of oxygen vacancy content on BSMC05 measured in air

의 형성 거동은 앞서 문헌에 보고된 BCO 기반 페로브스카이트 산화물의 TGA 분석 결과와 유사하다. 예를 들어, Zr^{4+}와 Y^{3+}가 동시 치환된 BCO (BCZY) 시료의 경우 400-900°C 범위에서 산소 공공 농도가 뚜렷하게 증가하는 것으로 보고되었으며, 이는 치환 농도와 Co 산화수 변화가 산소 공공 형성에 중요한 요소임을 의미한다[29]. 따라서, 본 연구에서 관찰된 BSMC05의 산소 공공 농도 변화는 Mo와 Sc의 동시 치환에 의해 안정적으로 형성된 입방정 격자가 산소 공공을 효과적으로 생성하고 유지할 수 있음을 뒷받침하며, 이는 전하 운반체의 이동성 및 전극 반응성 향상과 연관된다.

앞서 확인된 BSMC05의 높은 전도도와 산소 공공 형성을 뒷받침하기 위해 XPS 측정을 통해 원소들의 산화 상태를 분석하였다. Fig. 7(a)와 같이 전범위(survey) 스펙트럼 결과로부터 Ba 3d, Sc 2p, Mo 3d, Co 2p, O 1s 및 C 1s 피크가 명확하게 관찰되어 합성된 시료 내 모든 구성 원소의 존재를 확인할 수 있었다. 이후 deconvolution을 통해 O 1s와 Co 2p의 스펙트럼을 상세히 분석하여 비교하였다. 먼저 Fig. 7(b)에 O 1s에 대한 분석 결과를 나타내었는데 격자 산소(O_lat), 흡착 산소(O_ads), 수산기 산소(O_H)가 각각 30.10%, 50.61%, 1.51%의 비율로 나타났다. 격자 산소는 격자 내 양이온들과 결합한 산소 이온을 나타내며, 흡착 산소는 일반적으로 표면에 형성된 산소 공공을 의미한다[30]. 따라서 TGA 분석 결과에서 확인된 바와 같이 산소 공공이 형성되었음을 뒷받침한다. 한편 산소 공공이 증가함에 따라 산소 이온의 이동 경로가 확장되고 전하 보상 반응을 유도하여 표면에서의 산소 환원 및 산화 반응에 활발히 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 7(c)는 Co 2p에 대한 분석 결과를 나타내는데, Co^{3+}와 Co^{4+} 화학종의 상대적 비율이 각각 52.1%

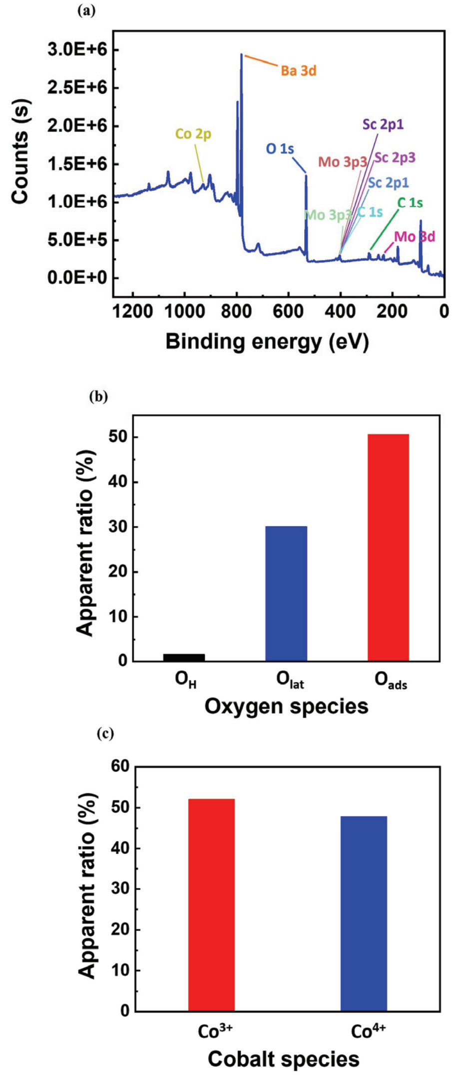

Fig. 7. (a) XPS survey spectrum, apparent ratio of (b) deconvoluted O_H, O_lat, and O_ads from O 1s spectrum, and (c) deconvoluted Co^{3+} and Co^{4+} from Co 2p spectrum measured on BSMC05

와 47.9%로 확인되었다. Co^{3+}의 상대적으로 높은 비율은 평균 Co 산화수가 낮게 유지되고 있음을 의미하며, 이는 앞서 O 1s 스펙트럼에서 확인된 낮은 O_lat 함량 및 높은 O_ads 비율과 일관성을 보인다. 이러한 결과는 Fig. 6과 같이 시료 내 산소 공공($V_O^{\cdot\cdot}$) 형성을 뒷받침하며, 전하 보상을 위해 Co^{4+}가 Co^{3+}로 환원되는 과정을 통해 평균 산화수가 감소한 것으로 판단된다[31]. 결과적으로, O 1s 및 Co 2p 분석을 종합하면 BSMC05 시료는 산소 공공 형성에 따른 전하 보상으로 Co^{3+}/Co^{4+} 이온 간의 가역적 전하 이동을 촉진하고, 이에 따라 산소 환원 및 생성 반응에 필요한 활성 산소 종의 흡·탈착 반응성이 향상된 것으로 판단된다. 따라서 Mo와 Sc 동시 치환은 BCO의 격자 대칭성이 높은 입방정 구조의 상 전이를 촉진하고, 격자 내 이온과 전자의 이동 경로 향상을 통해 높은 전기전도도를 나타내는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 육방정 구조의 $BaCoO_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물에 Mo^{6+}와 Sc^{3+} 이온을 동시 치환하여 결정구조, 전기적 특성, 열팽창 거동 및 화학적 안정성을 체계적으로 분석하였다. Mo와 Sc의 동시 치환 및 Mo의 치환 조성 최적화를 통해 육방적 구조를 입방정 구조로 상 전이를 유발하였으며, 격자 안정화와 산소 공공 형성을 유도하였다. 이를 통해 고온에서의 열적 안정성을 향상시켜 전해질과 유사한 수준의 낮은 열팽창계수를 나타냄으로써 전해질과의 열적 정합성이 높을 것으로 예상된다. 더불어 전해질과의 화학적 정합성을 확인한 결과, 2차상 또는 불순물상 형성 없이 고온에서도 화학적으로 안정함을 확인하였다. 따라서 Mo와 Sc의 동시 치환은 $BaCoO_{3-\delta}$ 기반 공기극 소재의 결정구조 대칭성과 열적, 전기적 특성을 향상시키기 위한 효과적인 전략으로 판단되며, 이는 양성자 전도성 세라믹 전해질을 이용한 중온 작동형 전기화학 셀(PCEC/PCFC 등)의 고성능 산소극 설계에 유망한 접근법으로 기대된다. 이후에는 해당 소재를 이용하여 PCEC의 성능 및 장기 안정성을 측정하여 수소 생산 효율과 내구성에 대해 고찰해 보고자 한다.

후 기

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단 (NRF)의 나노·소재기술개발사업 (No. RS-2024-00448287)과 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 신재생에너지핵심기술개발사업 (No. RS-2022-KP002829)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. H. I. Ji, J. H. Lee, J. W. Son, K. J. Yoon, S. Yang, and B. K. Kim, “Protonic ceramic electrolysis cells for fuel production: a brief review”, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 57, 2020, pp. 480-494, doi: https://doi.org/10.1007/s43207-020-00059-4.
2. J. Cao, Y. Ji, and Z. Shao, “Perovskites for protonic ceramic fuel cells: a review”, Energy & Environmental Science, Vol. 15, No. 6, 2022, pp. 2200-2232, doi: https://doi.org/10.1039/d2ee00132b.
3. H. Shin, J. Lee, and S. Choi, “Electrochemical evaluation of mixed ionic and electronic conductor–proton conducting oxide composite cathode for protonic ceramic fuel cells”, Journal of Hydrogen and New Energy, 2024, Vol. 35, No. 1, pp. 48-55, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2024.35.1.48.
4. S. Y. Gómez and D. Hotza, “Current developments in reversible solid oxide fuel cells”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 61, 2016, pp. 155-174, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.005.
5. T. Bui, Y. S. Kim, V. T. Giap, D. K. Lee, and K. Y. Ahn, “Parametric study on high power SOEC system”, Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 32, No. 6, 2021, pp. 470-476, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.6.470.
6. S. Han, J. Park, S. Lee, B. Kong, H. Song, G. Park, and Y. Kim, “A study on the development of technical standards to ensure the safety and reliability of solid oxide electrolysis cell technology”, Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 4, 2025, pp. 380-389, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.4.380.
7. D. Feng, Z. Zhu, D. Li, and M. Li, “Progress in understanding triple ionic–electronic conduction in perovskite oxides for protonic ceramic fuel cell applications”, Nanoscale, Vol. 17,

No. 18, 2025, pp. 11133-11151, doi: https://doi.org/10.1039/d4nr05513f.

8. H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, "Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates", Solid State Ionics, Vol. 61, No. 1-3, 1993, pp. 65-69, doi: https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90335-Z.
9. K. D. Kreuer, "Proton-conducting oxides", Annual Review of Materials Research, Vol. 33, 2003, pp. 333-359, doi: https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825.
10. S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H. I. Ji, and S. M. Haile, "Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells", Nature Energy, Vol. 3, 2018, pp. 202-210, doi: https://doi.org/10.1038/s41560-017-0085-9.
11. J. H. Kim and A. Manthiram, "$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 155, No. 4, 2008, pp. B385-B390, doi: https://doi.org/10.1149/1.2839028.
12. Y. Niu, Y. Zhou, W. Zhang, Y. Zhang, C. Evans, Z. Luo, N. Kane, Y. Ding, Y. Chen, X. Guo, W. Ly, and M. Liu, "Highly active and durable air electrodes for reversible protonic ceramic electrochemical cells enabled by an efficient bifunctional catalyst", Advanced Energy Materials, Vol. 12, No. 12, 2022, pp. 2103783, doi: https://doi.org/10.1002/aenm.202103783.
13. K. Saito, K. Umeda, K. Fujii, K. Mori, and M. Yashima, "High proton conduction by full hydration in highly oxygen deficient perovskite", Journal of Materials Chemistry A, Vol. 12, No. 22, 2024, pp. 13310-13317, doi: https://doi.org/10.1039/d4ta01978d.
14. Y. Song, Y. Yi, R. Ran, W. Zhou, and W. Wang, "Recent advances in barium cobaltite-based perovskite oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", Small, Vol. 20, No. 49, 2024, pp. 2406627, doi: https://doi.org/10.1002/smll.202406627.
15. K. Pei, Y. Zhou, K. Xu, H. Zhang, Y. Ding, B. Zhao, W. Yuan, K. Sasaki, Y. Choi, Y. Chen, and M. Liu, "Surface restructuring of a perovskite-type air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells", Nature Communications, Vol. 13, 2022, pp. 29866, doi: https://doi.org/10.1038/s41467-022-29866-5.
16. D. Kim, I. Jeong, S. Ahn, S. Oh, H. Im, H. Bae, S. Song, C. W. Lee, W. Jung, and K. T. Lee, "On the role of bimetal-doped $BaCoO_{3-\delta}$ perovskites as highly active oxygen electrodes of protonic ceramic electrochemical cells", Advanced Energy Materials, Vol. 14, No. 14, 2024, pp. 2304059, doi: https://doi.org/10.1002/aenm.202304059.
17. M. Takacs, M. Hoes, M. Caduff, T. Cooper, J. R. Scheffe, and A. Steinfeld, "Oxygen nonstoichiometry, defect equilibria, and thermodynamic characterization of $LaMnO_3$ perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site doping", Acta Materialia, Vol. 103, 2016, pp. 700-710, doi: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.026.
18. T. Saburi, H. Murata, T. Suzuki, Y. Fujii, and K. Kiuchi, "Oxygen plasma interactions with molybdenum: formation of volatile molybdenum oxides", Journal of Plasma and Fusion Research, Vol. 78, No. 1, 2002, pp. 3-4, doi: https://doi.org/10.1585/jspf.78.3.
19. P. Zeng, R. Ran, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, and S. Liu, "Efficient stabilization of cubic perovskite $SrCoO_{3-\delta}$ by B-site low concentration scandium doping combined with sol-gel synthesis", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 455, No. 1-2, 2008, pp. 465-470, doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.144.
20. J. Bielicki, S. F. Parker, D. Ekanayake, S. M. H. Rahman, L. Börjesson, and M. Karlsson, "Short-range structure of the brownmillerite-type oxide $Ba_2In_2O_5$ and its hydrated proton-conducting form $BaInO_3H$", Journal of Materials Chemistry A, Vol. 2, No. 40, 2014, pp. 16915-16924, doi: https://doi.org/10.1039/c4ta03213f.
21. S. Gangopadhyay, T. Inerbaev, A. E. Masunov, D. Altilio, and N. Orlovskaya, "Structural characterization combined with the first principles simulations of barium/strontium cobaltite /ferrite as promising material for solid oxide fuel cells cathodes and high-temperature oxygen permeation membranes", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 1, No. 7, 2009, pp. 1512-1519, doi: https://doi.org/10.1021/am900182p.
22. H. Wang, K. J. Yakal-Kremski, T. Yeh, G. M. Rupp, A. Limbeck, J. Fleig, and S. A. Barnett, "Mechanisms of performance degradation of $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell cathodes", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 163, No. 6, 2016, pp. F581-F585, doi: https://doi.org/10.1149/2.0031607jes.
23. Y. Zhou, E. Liu, Y. Chen, Y. Liu, L. Zhang, W. Zhang, Z. Luo, N. Kane, B. Zhao, L. Soule, Y. Niu, Y. Ding, H. Ding, D. Ding, and M. Liu, "An active and robust air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells", ACS Energy Letters, Vol. 6, No. 4, 2021, pp. 1511-1520, doi: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.1c00432.
24. J. Zan, S. Wang, D. Zheng, F. Li, W. Chen, Q. Pei, and L. Jiang, "Characterization and functional application of $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ cathode material for IT-SOFC", Materials Research Bulletin, Vol. 137, 2021, pp. 111173, doi: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111173.
25. Y. Yi, J. Yan, H. Gu, W. Chen, C. Su, R. Ran, W. Zhou, and W. Wang, "$BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Ti_{0.1}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ as an efficient, stable and low-thermal-expansion cathode for solid oxide fuel cells operating at reduced temperatures", Ceramics International, Vol. 51, No. 13, 2025, pp. 17755-17762, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.545.
26. J. F. Shin, D. C. Apperley, and P. R. Slater, "Silicon doping in $Ba_2In_2O_5$: example of a beneficial effect of silicon incor poration

on oxide ion/proton conductivity", Chemistry of Materials, Vol. 22, No. 21, 2010, pp. 5945-5948, doi: https://doi.org/10.1021/cm102072v.

27. B. Liu, J. Yang, D. Yan, L. Jia, B. Chi, J. Pu, and J. Li, "Novel $PrBa_{0.9}Ca_{0.1}Co_{2-X}Zn_XO_{5+\delta}$ double-perovskite as an active cathode material for high-performance proton-conducting solid oxide fuel cells", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, No. 55, 2020, pp. 31009-31016, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.095.
28. V. Cascos, M. T. Fernández-Díaz, and J. A. Alonso, "Al-doped $SrMoO_3$ perovskites as promising anode materials in solid oxide fuel cells", Materials, Vol. 15, No. 11, 2022, pp. 3819, doi: https://doi.org/10.3390/ma15113819.
29. Z. Xu, J. Yu, and W. Wang, "Zirconium and yttrium co-doped $BaCo_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$: a new mixed-conducting perovskite oxide-based membrane for efficient and stable oxygen permeation", Membranes, Vol. 12, No. 9, 2022, pp. 831, doi: https://doi.org/10.3390/membranes12090831.
30. I. T. Bello, N. Yu, Y. Song, J. Wang, T. S. Chan, S. Zhao, Z. Li, Y. Dai, J. Yu, and M. Ni, "Electrokinetic insights into the triple ionic and electronic conductivity of a novel nanocomposite functional material for protonic ceramic fuel cells", Small, Vol. 18, No. 40, 2022, pp. 2203207, doi: https://doi.org/10.1002/smll.202203207.
31. S. She, Y. Zhu, Y. Chen, Q. Lu, W. Zhou, and Z. Shao, "Realizing ultrafast oxygen evolution by introducing proton acceptor into perovskites", Advanced Energy Materials, Vol. 9, No. 20, 2019, pp. 1900429, doi: https://doi.org/10.1002/aenm.201900429.