

Optimum Reduction Condition of SDC-NiO Composite Anode for SDC-based Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells

Ji-Hyun Min, Sung-Jin Ahn, Jooho Moon[†], and Joosun Kim*

Department of Materials Science & Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Center for Energy Materials Research, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received June 16, 2007; Accepted October 13, 2007)

SDC계 단실형 고체산화물 연료전지용 SDC-NiO 복합음극의 최적 환원 조건

민지현 · 안성진 · 문주호[†] · 김주선*

연세대학교 세라믹 공학과

*한국과학기술연구원 에너지재료연구단

(2007년 6월 16일 접수; 2007년 10월 13일 승인)

ABSTRACT

We have determined an optimal reduction condition for NiO-based anode in single chamber solid oxide fuel cells that involve samaria-doped ceria (SDC) as an electrolyte. Optimal condition should not only induce sufficient reduction of NiO to Ni, but also prevent the reduction of SDC electrolyte in order to achieve high open circuit voltage (OCV) and power output. Thermodynamic consideration allowed us to determine the optimal anode reduction condition as 96%H₂-4%H₂O atmosphere at 250°C. This finding was in a good agreement with the experimental verifications by monitoring the conductivities of SDC and NiO under different reducing conditions.

Key words : SOFC, Single Chamber, Anode, Reduction, SDC, Thermodynamics

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell: SOFC)는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 에너지 변환 장치로서, 다른 연료전지와는 달리 메탄, 프로판과 같은 다양한 종류의 탄화수소계 연료를 직접 사용할 수 있으며, 작동중 발생하는 열을 이용한 열병합 발전이 가능하여 최고 90%에 이르는 높은 효율을 얻을 수 있다.¹⁻⁶⁾ 이러한 SOFC는 음극과 양극에 각각 연료와 공기를 분리하여 공급해야 하며 이로 인해 고온에서 열적/기계적 충격에 안정한 밀봉재를 필요로 한다. 최근에는 밀봉재의 개발 부담을 덜기 위해 음극과 양극을 밀봉하지 않고 연료와 산소의 혼합기체에 동시에 노출시키는 디자인 형태인 단실형 고체 산화물 연료전지(Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell: SC-SOFC)가 제안되었다.⁷⁻⁹⁾

SC-SOFC는 고온에서 전극간의 기체 밀봉이 불필요할 뿐만 아니라, 음극에서의 탄소흡착을 최소로 억제할 수 있다.¹⁰⁾ 또한 셀 구조가 간단하여 기계적, 열적 내구성이

뛰어나고 다공성 전해질도 사용 가능하여 경제성 확보가 용이하다. 특히, 운전중에 연료와 산화제의 부분산화(Partial oxidation: POX) 반응에 의하여 발생하는 열로 작동 온도를 스스로 유지(self-sustain)하는데 활용할 수 있는 이점도 있다.^{10,11)}

SC-SOFC를 중저온에서 운전하기 위해서는 이온 전도성이 우수한 samaria-doped ceria (SDC)를 전해질로 사용해야 할 필요가 있다. 이 경우 음극 소재는 기존의 고온 용 SOFC의 음극 물질로 널리 사용되고 있는 Ni이 사용될 수 있으며, 탄소흡착을 방지하고 이온 전도성을 부여하기 위해 SDC와 복합화 하는 것이 적절하다. SDC를 전해질로 사용한 SC-SOFC를 제작하는 공정중 가장 중요한 단계는 음극의 환원이다. Ni-SDC 복합체는 Ni 금속상에서 출발하지 않고 NiO-SDC 복합체를 소결한 후 이를 Ni로 환원시켜 기공성 및 촉매활성을 확보하는 환원공정을 채택할 필요가 있다. 이는 Ni 금속과 세라믹 전해질 사이의 열팽창 계수 차이가 커서 열처리 중 입자 간 접합이 파괴될 수 있으며, Ni 금속을 고온에서 소결하기 위해서는 산화 방지를 위하여 분위기 제어 등의 복잡한 공정이 요구되기 때문이다.¹²⁻¹⁴⁾ 또한 연료전지의 성능 발현을 위하여 연료전지는 구성요소 별로 고온에서 열처리과정을

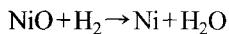
[†]Corresponding author : Jooho Moon

E-mail : jmoon@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2855 Fax : +82-2-365-5882

거쳐야 하며 이때 미세조직 또는 물성 변화가 없도록 유지되어야 한다.

NiO의 환원은 일반적으로 수소분위기에서 다음과 같은 반응식을 따른다.



이 경우 SC-SOFC 셀 전체가 극심한 환원 분위기에 노출되어 전해질인 SDC도 환원될 가능성이 있다. 저온형 전해질인 SDC는 전도 기구가 산소분압과 온도에 따라 변화하는데, 600°C 에서 $P(\text{O}_2) = 10^{-16}$ atm 이상의 높은 산소분압에서는 순수 이온 전도성(pure ionic conduction)을 갖지만 그보다 낮은 산소분압에서는 Ce^{4+} 가 Ce^{3+} 로 환원되며 전자 전도성(electronic conduction)이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 이처럼 전해질의 환원에 의하여 발생한 전자 전도성은 SC-SOFC의 운전 중 전해질을 통한 누설 전류의 원인이며 셀의 개방전압과 성능을 저하시킨다.^{16,17)}

본 연구에서는 SDC를 전해질로 사용하는 SC-SOFC의 제조공정을 확보하기 위하여 NiO-SDC 복합체의 환원 조건을 제시하였다. NiO-SDC 복합체 음극에서 NiO의 환원이 가능한 조건 중에서 복합체 내 SDC는 환원되지 않는 조건을 열역학적 관점에서 계산하였다. 또한 계산된 환원 조건에서 실제 음극과 전해질 물질의 전도도 변화를 관찰하여 실험적으로 확인하였으며 최종적으로 중저온 작동용 단실형 고체산화물 연료전지의 최적 음극 환원 조건을 제안하였다. 특히, 이러한 결과는 전극이 전해질의 한 면에 모두 존재하는 on-planar 형의 SC-SOFC의 환원 조건을 결정하는데 매우 유용한 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험 방법

SDC는 환원되지 않아 전자 전도성은 유발되지 않으면서 NiO 만 환원되는 조건을 찾기 위하여 문헌에 나타난 SDC의 온도와 산소분압에 따른 전도도와 Ellingham-Richardson Diagram에서 Ni과 NiO의 평형조건을 이용하여 열역학적 계산을 수행하였다. 또한 열역학적 계산 결과를 바탕으로 문헌에 보고된 중저온형 SC-SOFC의 환원 분위기 조건과 비교하여 평가하였다. 계산결과를 실험적으로 확인하기 위하여 실제 전해질과 복합 음극을 제작하고 특정 산소 분압 조건에서 시간에 따른 전도도 변화를 측정하였다.

환원조건에서 전도도 변화 측정을 위해 막대형 시편을 제작하였는데, 원료분말로 사용한 SDC(Seimi Chemical, Japan)와 NiO(Sumitomo, Japan)의 평균입경은 각각 $0.17 \mu\text{m}$ 과 $0.14 \mu\text{m}$ 였다. 전해질 조성에 대응하는 시편으로는 SDC 만을 사용했으며 복합 음극에 대응하는 시편은 SDC 와 NiO를 4대 6의 질량비로 혼합하여 사용하였다. 각각

의 분말은 원료분말과 가소제를 에탄올을 용매로 24 h 습식 밀링하여 혼합한 후 건조시키고 채질하여 준비하였다. 이때 사용한 가소제는 Polyvinylpyrrolidone과 Di-n-butyl phthalate 이었다. 혼합된 분말은 70 MPa의 압력으로 일축 기압하여 $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 의 막대형 시편으로 성형하였다. 성형한 시편은 전해질의 경우 $1500^{\circ}\text{C}-10 \text{ h}$, 음극의 경우 $1300^{\circ}\text{C}-1 \text{ h}$ 공기중에서 소결하였다. 소결된 각각의 시편은 전도도 측정을 위해 백금선을 연결하였고 백금 페이스트를 이용하여 850°C 에서 1 h 동안 열처리하여 접합하였다. 전기전도도 측정은 로내에서 Keithley 237 source-measure unit으로 4 탐침법을 이용하여 600°C , H_2 분위기 그리고 250°C , $96\%\text{H}_2-4\%\text{H}_2\text{O}$ 분위기에서 각각 측정하였다. 여기서 $96\%\text{H}_2-4\%\text{H}_2\text{O}$ 분위기는 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 물 비에 따른 산소완충계(oxygen buffer system)를 이용하여 조성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SDC-NiO 복합 음극의 환원 조건

SDC의 경우 환원 분위기에서 Eq. 1과 같이 격자산소의 환원에 의해 생성된 잉여전자로 인한 전자 전도성이 발현될 수 있다. 그러나 만약, 격자산소의 환원(Eq. 1)에 의해 생성되는 산소 공공(oxygen vacancy)의 농도가 고유 산소 공공(intrinsic oxygen vacancy) 농도에 비해 무시할 수 있다고 가정한다면 SDC의 이온 전도도는 산소분압($P(\text{O}_2)$) 변화와 무관하게 일정하다. 이때의 전체 전기전도도(σ_t)는 Eq. 2에 나타낸 것과 같이 이온 전도도(σ_{o^2})와 전자 전도도(σ_e)의 합으로 표현될 수 있다.

$$O_O^x = \frac{1}{2} O_2 + V_O + 2e' \quad (1)$$

$$\sigma_t = \sigma_{\text{o}^{2-}} + \sigma_e = \sigma_{\text{o}^{2-}} + \sigma_e^0 P(O_2)^{-1/4} \quad (2)$$

여기서 σ_e^0 는 온도에 의존하는 상수값이다. Matsui *et al.*은 위와 같은 가정하에 산소 분압에 따른 전도도 변화를 $400\sim800^{\circ}\text{C}$ 구간에서 측정하여 SDC의 산화·환원 거동을 연구하였다. 그들은 온도가 내려감에 따라 SDC의 전해질 영역(electrolytic domain)은 더 낮은 산소 분압 쪽으로 이동하는데, 800°C 에서 전해질영역의 산소분압은 $\log P(\text{O}_2) = -8.60$ 이고 400°C 에서 $\log P(\text{O}_2) = -28.4$ 로 보고하였다.¹⁵⁾ 여기서 전해질 영역은 $\sigma_e = 0.01 \sigma_{\text{o}^2}$ 를 만족하는 산소 분압 조건으로 그 이상에서 SDC는 전자 전도성이 이온 전도성에 비하여 무시할 수 있을 만큼 작아 순수 이온전도체(pure ionic conductor)로 가정할 수 있는 경계를 말한다. 따라서 온도를 낮출수록 SDC의 환원 경향이 감소되어 전자 전도성 발현을 억제할 수 있다는 것을 의미한다. Matsui *et al.*의 결과를 이용하여 산출해낸 온도에 따른 전해질영역은 Ellingham-Richardson diagram에 표시할 수 있다. 즉 Gibbs

자유에너지의 변화($\Delta G^\circ = -RT\ln P_{(O_2)}$)와 온도에 대한 1차 함수로 표현할 수 있으며, 이를 Arrhenius 식으로 변화하면 Eq. 3과 같다.

$$P(O_2)_{\text{Electrolytic Domain}} = \exp(-85574/T + 515/8.314) \quad (3)$$

위의 식에서 T는 절대온도를 의미하고 이때 계산된 산소분압 이상에서 SDC는 순수 이온전도체로서 존재한다. 위 실험식은 400°C 이상에서 구한 실험값을 바탕으로 유도되었지만 본 연구에서는 그 이하의 온도에서도 같은 거동을 띠를 것이라는 가정하에서 이후 최적 환원 조건을 구하기 위한 열역학적 계산에서 적용하였다.

SDC를 전해질로 사용하는 단실형 고체 산화물 연료전지에서 음극의 환원조건을 결정할 때 고려해야 하는 사항은 다음과 같다. 첫째, NiO의 환원이 열역학적으로 가능한 조건이어야 한다. 둘째, NiO의 환원조건에서 산소분압은 Eq. 3을 이용하여 계산할 수 있는 SDC의 전해질 영역 보다 높아야 한다. 이때 전해질의 환원에 따른 누설 전류를 방지할 수 있다.

위의 조건을 만족하는 환원조건을 열역학적으로 구하기 위하여 SDC의 전기 전도도 데이터로부터 유도된 실험식 Eq. 3과 $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 = \text{NiO}$ 의 평형반응식을 이용하여 경계조건을 계산한 후 그 결과를 Fig. 1에 Ellingham-Richardson diagram으로 나타내었다. 실선은 NiO와 Ni의 평형조건을 의미하고 점선은 SDC가 순수 이온전도체에서 혼합전도체(mixed conductor)로 변화하는 경계인 전해질영역의 산소분압을 나타낸다. 즉, 실선의 아래 영역에서는 NiO가 환원되고 점선의 상부 영역에서는 SDC가 순수 이온전도체로 존재한다. 따라서 단실형 고체산화물 연료전지의 환원조건은 음영으로 표시된 영역에 해당하며, Fig. 1에 나타낸 것과 같이 400°C 이하에서 위 조건을 만족하는 환원 분위기가 존재함을 알 수 있다.

위와 같은 열역학적 계산의 타당성을 확인하기 위해서 실험적으로 용이하게 구현할 수 있는 환원조건을 설정할 필요가 있다. 두 경계조건의 산소분압 차가 충분히 커야 하고 이러한 조건은 저온영역에서 만족된다. 그러나 낮은 온도에서는 속도론적으로 산화·환원 현상을 관찰하기 어려워 환원공정 온도는 가급적 높아야 한다. 250°C에서 Ni와 NiO의 평형 산소분압은 2.75×10^{-39} atm이고 SDC의 전해질영역은 9.96×10^{-45} atm이다. 수증기를 포함한 96%의 H₂의 경우, 그 산소분압이 1.28×10^{-44} atm이므로 두 경계조건을 만족하는 환원조건을 실험적으로 구현할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 최적의 음극환원 조건으로 250 °C, 96%H₂-4%H₂O 분위기를 선정하였다.

3.2. 음극 환원조건의 실험적 확인

NiO와 SDC의 산화·환원 분석적으로 확인하는 것은 매우 어렵다. 특히 SDC의 경우에는 산화·환원 중 발생하는

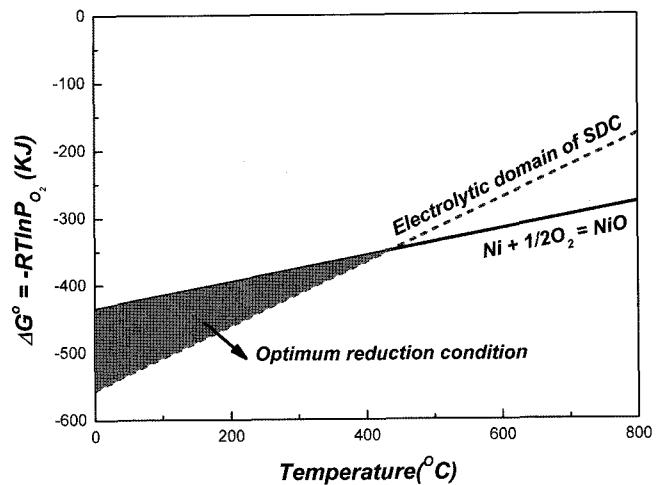


Fig. 1. Ellingham-Richardson diagram for determining anode reduction conditions. A black line represents an equilibrium for $\text{Ni} + \text{O} = \text{NiO}$, a dotted line indicates the electrolytic domain of SDC, and a dark triangle indicates a thermodynamically calculated optimum condition for reduction.

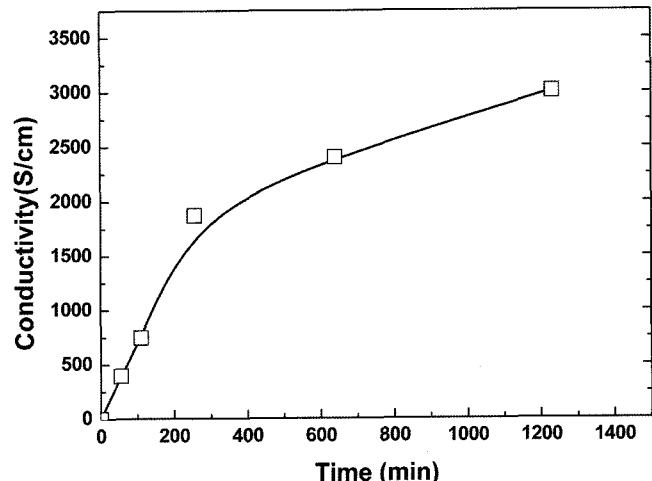


Fig. 2. Conductivity variation of the SDC-NiO composite anode sample annealed at 600°C in H₂ atmosphere.

상변화가 없으며 미세조직 및 격자상수의 변화가 크지 않아 그 확인이 더욱 어렵다. 따라서 전도기구의 변화가 예상되는 소재의 경우 산화·환원 변화는 전기전도도의 변화를 측정하여 간접적으로 확인하는 것이 유용하다. 본 실험에서는 열역학적 계산으로부터 얻어진 환원조건의 적합성을 평가하기 위하여 문헌에서 사용된 SC-SOFC 환원 조건과 비교하여 그 전기전도도를 측정하였다. NiO-SDC 계 복합 음극을 사용한 SC-SOFC를 제작하고 그 특성을 평가한 여러 문헌에서 참조한 환원조건은 600°C, H₂ 분위기였다.¹²⁻¹⁴⁾

제작한 NiO-SDC 복합체의 600°C, H₂ 분위기에서 시간에 따른 전도도 변화를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

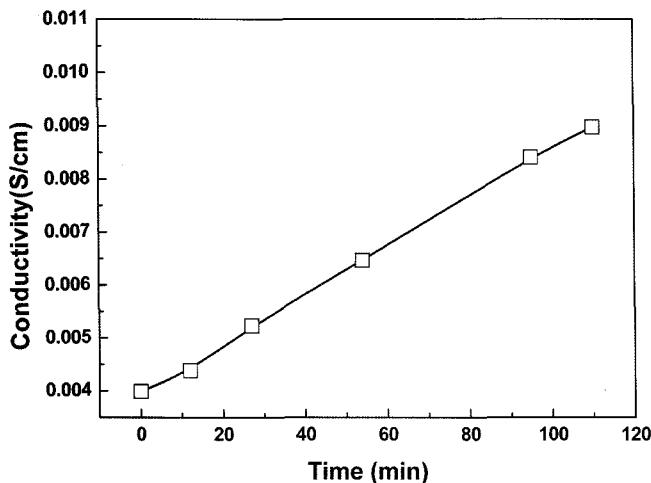


Fig. 3. Conductivity variation of the SDC electrolyte sample annealed at 600°C in H₂ atmosphere.

600°C에서 H₂를 공급한 직후부터 전도도가 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있으며 약 20 h 이후에는 전도도가 3,000 S/cm 이상이었다. 즉, NiO가 Ni로 환원되면서 전도도가 급격히 상승한 것으로 생각할 수 있으므로 음극이 환원되었음을 의미한다. Fig. 3에는 SDC를 600°C, H₂ 분위기에서 열처리할 때 시간에 따른 전도도 변화를 나타내었다. SDC 시편 또한 H₂ 분위기에 노출과 동시에 전도도가 지속적으로 상승하는 것을 확인할 수 있으며, 약 2 h 후 초기값에 비하여 2배 이상 증가하였음을 알 수 있다. Eq. 1, 2에 의하면 SDC의 전도도 증가는 600°C, H₂ 분위기에서 열처리할 경우, Ce 이온의 환원에 의해 유발된 전자전도에 의한 것으로 판별할 수 있다. 따라서 기존의 NiO를 환원하기 위한 열처리 조건은 동시에 SDC도 환원되는 조건이라는 것을 알 수 있으며, 이때 발생하는 SDC의 전자 전도도 증가는 전해질 내부에서 누설전류를 형성하여 SC-SOFC의 개방전압 및 출력의 저하 원인 될 수 있다.

한편, NiO-SDC 복합체를 250°C, 96%H₂-4%H₂O 분위기에서 열처리하며 시간에 따른 전도도 변화를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 600°C, H₂ 분위기에서 열처리했을 때의 NiO-SDC 볍합체의 시간에 따른 전기전도도 변화 (Fig. 2)와 비교하여 전도도의 증가 속도가 현저히 느린 것을 확인 할 수 있다. 이와 같이 초기 전도도는 크게 변화하지 않았으나 5 h 이후 전도도가 확연하게 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이로부터 600°C, H₂ 분위기에서 열처리하는 경우와 비교하여 250°C, 96%H₂-4%H₂O 분위기에서 열처리 하는 경우 환원이 매우 느리게 진행된다 는 것을 알 수 있다.

이러한 원인으로 첫째, 열처리 온도의 차이에서 발생한 속도론적 차이 때문으로 볼 수 있다. 즉, 250°C에서 열처리 하는 경우 NiO의 환원속도가 600°C에서 열처리 하는

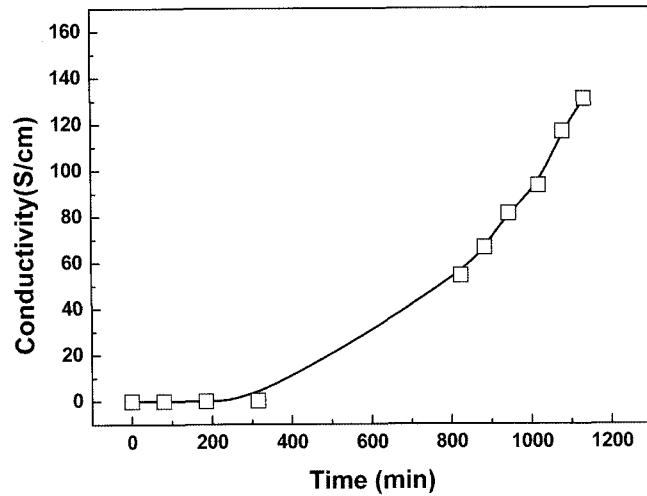


Fig. 4. Conductivity variation of the SDC-NiO composite anode sample annealed at 250°C in 96%H₂-4%H₂O atmosphere.

경우에 비하여 느리기 때문인데, 즉 산소의 확산이 관여하는 반응이므로 온도에 대한 Arrhenius 식 관계를 만족할 것으로 판단된다. 둘째, 속도론적 현상은 환원된 Ni의 연결도(connectivity)의 임계값(critical value: V_C)에 도달하는 시간에 영향을 줄 수 있다. NiO-SDC 볍합체의 전기 전도도가 Ni의 전도에 의해 결정된다고 가정할 때, 전극의 양단 사이에 존재하는 Ni입자가 서로 연결되어 전기적 통로를 구성하는 미세조직이 발현되는 시점이 존재하며 이를 연결도의 임계값이라 한다. 이 때부터 전기전도도는 급격히 증가하며 이러한 미세조직이 형성되는데 걸리는 시간은 저온에서 상대적으로 길기 때문에 Fig. 4에서처럼 5 h 이후에서나 전도도가 증가하는 것이다. 셋째, NiO-SDC 볍합체에서 SDC가 환원되면 전자 전도성이 상승하므로 250°C, 96%H₂-4%H₂O 분위기에서 열처리 하는

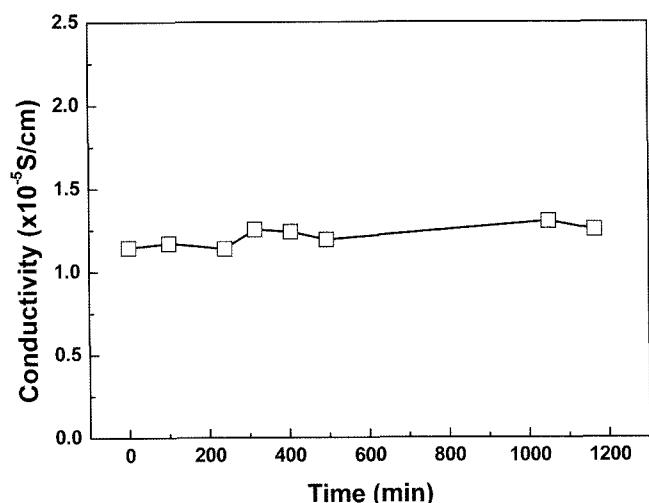


Fig. 5. Conductivity variation of the SDC electrolyte sample annealed at 250°C in 96%H₂-4%H₂O atmosphere.

경우, SDC가 환원되지 않아 상대적으로 전체 전도도가 감소할 수 있다. 그러나 이것은 Fig. 3에 나타난 것과 같이 SDC 전해질을 600°C에서 환원시킬 때 전도도의 상승이 NiO-SDC 복합체 전도도의 0.01%에 불과한 것으로부터 무시하여야 한다.

Fig. 5는 SDC 시편을 250°C, 96%H₂-4%H₂O 분위기에 서 열처리할 때 시간에 따른 전도도 변화를 나타낸다. 열처리 중 공기분위기($P_{(02)}=0.21\text{ atm}$)에서 환원분위기($P_{(02)}=1.28\times10^{-44}\text{ atm}$)로 전환 후 20 h가 경과하여도 전도도의 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 즉 환원 분위기 열처리 전후에 전도도의 변화가 없는 것으로 보아 SDC는 환원되지 않았다는 것을 알 수 있다. 따라서 250°C에서 96%H₂-4%H₂O 분위기로 열처리하는 경우, SDC 전해질의 환원은 억제하고 동시에 SDC-NiO 복합 음극에 존재하는 NiO의 환원은 가능하다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 600°C, H₂ 분위기에서 열처리하는 경우와 비교할 때 NiO를 완전히 환원시키기 위해서는 장시간 열처리해야 하는 단점이 있다.

기존의 환원 방법은 600°C 수소가스와 같은 열역학적으로 부적당하다고 판단되는 조건에서 음극환원 공정이 이루어졌으므로, 이러한 조건에서는 전해질 또한 환원되어 전자 전도성이 유도되어 전해질을 통한 누설전류에 의하여 셀 성능저하가 발생할 수 있어 부적절하다고 할 수 있다. 따라서 음극환원 공정 중 전해질은 환원되지 않는 이러한 조건에서 환원 후 혼합가스를 공급하고 600°C에서 운전을 할 경우에도 연료사용 (Fuel Utilization) 측면을 고려할 때 산소분압은 SDC의 환원이 발생되지 않는 전해질 영역 (Electrolytic Domain)이라고 생각할 수 있다. SOFC에서 연료와 산소의 혼합비는 탄화수소연료의 탄소 원자수와 산소의 원자수의 비가 1:1이 되게 혼합된다(예, CH₄:O₂=1:2, C₃H₈:O₂=1:1.5). 만일 600°C에서 프로판을 연료로 이용할 경우 99%의 연료가 사용되었다는 가정으로 산소분압을 계산해볼 경우 $2\times10^{-3}\text{ atm}$ 라는 결과가 나오고, 이는 전해질의 환원이 일어나기 위한 산소분압인 $2.14\times10^{-16}\text{ atm}$ 보다 훨씬 높은 값이다. 일반적으로 SC-SOFC 경우의 연료의 사용률은 99%에 훨씬 미치지 못하므로 작동 중 전해질의 환원은 이루어 지지 않을 것으로 판단된다.

한편, 기존에 보고 된 논문에서는 NiO의 음극과 SDC 전해질이 동시에 환원되는 조건에서 SC-SOFC를 환원시키고 비교적 우수한 성능 발현 (OCV>700 mV, 최대 출력 =440 mW/cm², 500°C)을 보고하였다.¹²⁾ 이는 연료전지의 디자인 및 SC-SOFC의 독특한 작동원리에 의한 것으로 추측할 수 있는데, 보고된 논문에서의 전지 형태가 기존 SOFC와 동일하게 전해질의 양면에 음극과 양극이 각각 존재하고 있는 형태로서 운전 중 혼입된 연료와 산화제이 개질반응이 음극에서만 일어나고 양극에서는 혼합기

체의 산소분압이 그대로 유지된다는 특징 때문에 전해질의 양극쪽 면에는 언제나 높은 산화분위기를 유지하게 된다. 이때 음극의 환원공정 중 환원된 전해질의 양극부분은 비교적 높은 산소분압(사용 연료의 종류에 따라 혼합비가 달라지나 일반적으로 0.1 atm 이상의 산소분압을 가짐)에 의하여 부분적인 산화가 일어나 이온전도체로서의 특성을 어느 정도 수복하여 이와 같은 성능이 복원되는 것으로 추측된다. 하지만 가장 이상적인 셀의 작동은 전해질의 환원이 이루어 지지 않은 상태에서 이루어지는 것으로서 본 논문에서 제시하는 최적환원조건을 이용하면 음극의 환원과정 중 이루어 지는 전해질의 환원에 의한 성능저하를 최소화 할 수 있다.

4. 결 론

전해질이 SDC인 단실형 고체 산화물 연료전지에서 음극의 환원조건을 결정하기 위하여 NiO는 환원되며 동시에 SDC는 순수 이온 전도체로 유지될 수 있는 분위기를 열역학적 계산하고 이를 실험적으로 확인하였다. 기존에 사용하던 600°C, H₂ 분위기에서는 음극의 환원 중에 SDC 전해질도 환원되었으나, 열역학적 계산을 통하여 제안된 250°C, 96%H₂-4%H₂O 분위기에서는 NiO-SDC 복합 음극 내의 NiO 만이 환원되고 SDC의 환원은 억제되었다. 음극과 양극이 전해질의 한 면에 위치하는 단실형 SOFC에 적합한 환원조건이 결정되었으며, 이를 이용한다면 음극의 환원 시 예상되는 전해질에서의 누수전류에 의한 셀 성능의 저하를 최소화 할 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2005년도 정부재원 (교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (KRF-2005-041-D00331) 또한 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 국가지정연구실사업으로 수행된 연구임 (No. R0A-2005-000-10011-0)

REFERENCES

- R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals," pp. 244-46, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- N. Q. Minh, "High Temperature Fuel Cells. Part II: The Solid Oxide Fuel Cell," *Chemtech*, **21** 120-26 (1991).
- N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
- E. Perry Murray, T. Tsai, and S. A. Barnett, "A Direct-methanol Fuel Cell with a Ceria-based Anode," *Nature*, **400** 649-51 (1999).
- S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Direct Oxidation of

- Hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell," *Nature*, **404** 265-67 (2000).
6. S. W. Tao and J. T. S. Irvine, "A Redox-stable Efficient Anode for Solid-oxide Fuel Cells," *Nature Mater.*, **2** 320-23 (2003).
 7. W. van Gool, "The Possible Use of Surface Migration in Fuel Cells and Heterogeneous Catalysis." *Philips Res. Repts.*, **20** 81-93 (1965).
 8. C. K. Dyer, "A Novel Thin-film Electrochemical Device for Energy Conversion," *Nature*, **343** 547-48 (1990).
 9. T. Hibino, "A Low-operating-temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-air Mixtures," *Science*, **288** 2031-33 (2000).
 10. M. Tano, A. Tomita, M. Sano, and T. Hibino, "Recent Advances in Single-chamber Solid Oxide Fuel Cells: A Review," *Solid State Ionics*, **177** 3351-59 (2007).
 11. Z. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. Zhan, and S. A. Barneet, "A Themally Self-sustained Micro Solid-oxide Fuel-cell Stack with High Power Density," *Nature*, **435** 795-98 (2005).
 12. Z. Shao and S. M. Haile, "A High-performance Cathode for the Next Generation of Solid-oxide Fuel Cells," *Nature*, **431** 170-73 (2004).
 13. Z. Shao, C. Kwak, and S. M. Haile, "Anode-supported thin-Film Fuel Cells Operated in a Single Chamber Configuration 2T-I-12," *Solid State Ionics*, **175** 39-46 (2004).
 14. T. Suzuki, P. Hasinski, H. U. Anderson, and F. Dogan, "Role of Composite Cathodes in Single Chamber SOFC," *Solid State Ionics*, **151** [10] A1678-82 (2004).
 15. T. Matsui, M. Inaba, A. Mineshige, and Z. Ogumi, "Electrochemical Properties of Ceria-based Oxides for Use in Intermediate-temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, **176** 647-54 (2005).
 16. T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, and Z. Ogumi, "Effects of Mixed Conduction on the Open-circuit Voltage of Intermediate-temperature SOFCs Based on Sm-doped Ceria Electrolytes," *Solid State Ionics*, **176** 663-68 (2005).
 17. X. Zhang, M. Robertson, C. Dees-Petit, W. Qu, O. Kesler, R. Maric, and D. Ghosh, "Internal Shorting and Fuel Loss of a Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell with SDC Electrolyte," *J. Power Sources*, **164** 668-77 (2007).