

소결 조제를 이용한 고체산화물 연료전지용 세리아 전해질의 저온소결 특성 연구

오창훈^{1,2} · 송광호^{2†} · 한종희^{1†} · 윤성필¹

¹한국과학기술연구원, ²고려대학교 에너지환경정책기술대학원

A Study of Ceria on Low-temperature Sintering Using Sintering Aids for Solid Oxide Fuel Cells

CHANG HOON OH^{1,2}, KWANG HO SONG^{2†}, JONGHEE HAN^{1†}, SUNG PIL YOON¹

¹Korea institute of science and technology (136-791) Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul, Korea

²Korea university graduate school of energy-environment policy and technology (136-713) 145,
Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, Korea

Abstract >> SDC (Samarium doped Ceria) electrolyte was developed for Intermediate temperature SOFC (500°C-800°C) which showed a good electrical conductivity. In this study, we used sintering aids to reduce the SDC sintering temperature down to 1000°C, especially which can help the SOFC scale-up. In order to reduce the SDC sintering temperature, Li_2CO_3 and Bi_2O_3 were used as a sintering aids for decreasing sintering temperature. Li_2CO_3 and Bi_2O_3 doped SDC sintered at 1000°C showed 99% of the theoretical density and higher electrical conductivity than the pure SDC sintered at 1500°C. When measuring the OCV (Open circuit voltage) with the Li_2CO_3 and Bi_2O_3 doped SDC electrolyte, however, the OCV values were lower than the theoretical OCV values which means that the modified SDC still had electronic conductivity.

Key words : SOFC(고체산화물 연료전지), Bi_2O_3 (산화 비스무스), Li_2CO_3 (탄산 리튬), Sintering aids(소결 조제), SDC(Samarium doped ceria)

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, 이하 SOFC)는 산소이온(O^{2-})을 전도하는 전해질로 이루어진 고온형 연료전지이다. 즉, SOFC는 500-1000°C의 높은 온도에서 운전되며, 전해질은 한쪽 전극에서 생성된 이온을 다른 전극 쪽으로 이동할 수 있도록 하

는 이온전도체로서 이온전도도는 높고 전자전도도는 없거나 거의 없어야 한다. 또한 치밀한 구조로 연료극과 공기극 가스의 직접 혼합(cross-over)을 막을 수 있어야 하고(5%미만의 기공률), 고온 및 산화분위기와 환원분위기에서 모두 구조적, 화학적으로 안정해야 한다. 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, 이하 YSZ)는 위의 조건들을 비교적 잘 만족시키고 있어 현재 고체산화물 연료전지의 전해질로 가장 많이 사용되어지고 있다. 특히 YSZ는 기계적 강도가 월등히 뛰어나다는 장점이 있어 고체산화

[†]Corresponding author : spyoon@kist.re.kr

[접수일 : 2014.6.2 수정일 : 2014.6.18 게재확정일 : 2014.6.30]

Copyright © 2014 KHNES

물 연료전지의 전해질로서 가장 안정한 성능 및 재현성을 나타낸다.

전해질인 YSZ의 전기화학적 특성 중 전지성능에 가장 큰 영향을 미치는 부분은 전해질 저항분극이다. 일부 혼합 전도체의 경우 전극반응에도 영향을 미치는 것으로 보고되어 있지만 YSZ는 일반적인 고체산화물 연료전지의 작동범위에서 순수한 이온전도체로서 전극반응보다는 산소이온 전도도가 전지성능을 좌우한다. 따라서 최근 고체산화물 연료전지를 고성능화 하려는 노력으로 보다 산소이온 전도도가 높은 전해질 재료에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 중에서도 도핑한 산화 비스무스(Bi_2O_3), LaGaO_3 또는 BaCeO_3 등 페로브스카이트 구조의 화합물, 도핑한 세리아(CeO_2) 등에 많은 관심이 집중되고 있다. 이러한 여러 가지 새로운 전해질 물질 가운데에서도 특히 세리아는 이온전도도가 매우 높고 기계적 물성도 비교적 우수하기 때문에 가장 유망한 대체 전해질 물질로 여겨지고 있으나, 기존 YSZ 전해질 보다 높은 소결온도(약 1500°C 이상)를 필요로 할 뿐만 아니라 세리아 자체가 난소결성 물질로서 치밀화 및 대면적화가 어려운 단점이 있어 상용화에 치명적인 문제점으로 알려져 있다.

현재 YSZ 전해질을 사용하는 센서 또는 고체산화물 연료전지 역시 약 1400°C 이상의 높은 소결온도 때문에 대면적 셀 제조가 어렵고 제조단가가 크게 증가하는 문제점을 갖고 있다. 예를 들어, 알려진 저온소결 공정은 CVD (chemical vapour deposition), EVD (electrochemical vapour deposition)법, 플라즈마 스퍼터링(plasma sputtering) 법, EPD (electrophoretic deposition) 등의 고가의 장비 또는 공정을 요하는 제조방법으로 대면적화 및 가격저감에 모두 적합하지 않다. 대면적화 및 가격저감에 가장 적합한 제조공정으로는 셀에 대한 in-situ 소결(셀 작동온도 영역에서 공소결하는 방법)이 바람직하다. 그러나 이 경우 모든 구성요소 즉, 연료극, 전해질, 공기극의 소결온도

가 분리판 소재가 견딜 수 있는 온도범위 하에서 결정되어야 하기 때문에 상당히 낮은 공소결(co-sintering) 온도를 필요로 한다. 만약 일반 금속소재를 분리판으로 사용할 경우, 800°C 이하 2시간 미만 소성이 바람직하며 Inconel 계열 고온금속소재를 사용할 경우에는 1000°C 이하 2시간 미만이 적합하다. 따라서 이와 같은 저온에서 전지를 공소결하는 기술, 특히 가장 높은 소결온도를 요구하는 전해질을 이 온도범위 이하에서 소결하는 기술 개발이 필요하다. 소결조제로서 다른 연구에서는 Mn, Fe, Co, Zn, Cu, Li 등의 물질이 사용되었으며 이는 기존 소결온도범위인 $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ 에서 $100\text{--}500^\circ\text{C}$ 가량의 소결온도 감소를 보여주기도 하였다¹⁻⁴⁾.

본 실험실에서는 $500^\circ\text{C}\text{--}800^\circ\text{C}$ 의 중온에서 높은 이온전도도를 보이는 doped ceria 중 SDC를⁵⁾ 사용하여 $600^\circ\text{C}\text{--}800^\circ\text{C}$ 작동온도 범위에서 작동하는 중온형 SOFC (Intermediate temperature SOFC, 이하 IT-SOFC)를 개발하고자 한다. 특히, SOFC 대면적화가 가능한 공정을 적용하기 위하여 1000°C 정도의 소결온도에서 공소결로 단전지 및 스택을 제조할 수 있는 기술을 개발하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 저온 공소결 과정에서 가장 문제가 되는 전해질에 대하여 소결 조제를 사용하여 SDC 전해질 소결 온도를 1000°C 이하로 낮추는 연구를 실시하였다.

문헌상에서는 소결온도를 낮추기 위한 많은 연구가 보도되고 있는데 전해질의 소결 온도를 감소시키는 방법으로 크게 전해질 나노입자를 사용하여 감소시키는 방법 그리고 소결조제의 첨가로 인하여 감소시키는 방법으로 구분할 수 있다. 우선 나노 입자 분말을 사용하는 경우는 표면적의 증대로 인한 소결을 위한 추진력(driving force)의 증가로 소결온도를 감소시킬 수 있다. 하지만 이는 작은 입자크기 간의 기공이 큰 모세압을 가지게 되면서 건조 또는 소결 간 균열의 원인이 되어 일반 상용 또는 대면적 공정에 적용하기 쉽지 않다⁶⁾. 소결조제로서 다른 연구에서

는 Mn, Fe, Co, Zn, Cu, Li 등의 물질이 사용되었으며 이는 기존 소결온도범위인 1400-1600°C에서 100~500°C 가량의 소결온도 감소를 보여주기도 하였으나 세리아계의 경우 1000°C 이하의 소결온도를 확보하고 있지는 못 하다⁷⁻¹⁰).

본 논문에서는 소결온도를 낮추기 위한 용도로서 Li_2CO_3 와 Bi_2O_3 를 사용하였다. 또한, Li_2CO_3 와 Bi_2O_3 를 소결 첨가물로 사용한 SDC 전해질의 물리적 특성 및 전기화학적 특성을 측정하여 IT-SOFC 전해질로서의 in-situ 소결 가능성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 준비

2.1.1 SDC 시편준비

모든 특성분석을 위한 전해질은 단추전지 형태의 전해질 지지체 전지 및 막대모양의 형태로 제작되었으며 이로써 분석을 실시하였다.

SDC (Fuelcellmaterial사에서 제조, 품명 : SDC-TC)는 상용 분말을 사용하였으며 소결온도는 1600°C에서 97% 이상의 밀도를 보여주었다. 소결은 700°C까지는 분당 5°C, 나머지 1600°C까지 분당 1°C의 승온으로 소결하였고 1600°C에서 2시간동안 유지시킴으로써 소결을 실시하였다.

2.1.2 Bi_2O_3 와 SDC의 복합파우더

BDS (Bi_2O_3 Doped SDC)의 목표 소결온도는 800, 900, 1000°C이며 각각 20, 25, 30wt% (20BDS, 25BDS, 30BDS)의 Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%)를 SDC 분말에 첨가 하였다. 첨가한 뒤 복합 분말을 만들기 위하여 하루 간 불 밀링하고 80°C에서 12시간 건조 후 750°C까지 분당 1°C의 승온 후 2시간 열처리하였으며 이후는 상온에서 급속냉각 하였다. 이로써 만들어진 복합 분말의 소결은 700°C까지는 분당 1°C, 각각

800, 900, 1000°C까지 분당 0.5°C의 승온을 실시하였고 5시간동안 유지하여 최종 소결을 실시하였다.

2.1.3 Li_2CO_3 와 SDC의 복합파우더

LDS (Li_2CO_3 doped SDC)에는 0.5, 0.7, 1wt% (0.5LDS, 0.7LDS, 1.0LDS)의 Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%)를 첨가하였다. 첨가한 뒤 복합 분말을 만들기 위하여 하루 간 불 밀링하고 80°C에서 12시간 건조 후 675°C까지 분당 1°C의 승온 후 2시간 열처리하였으며 이후는 상온에서 급속냉각 하였다. 이로써 만들어진 복합 분말의 소결은 700°C까지는 분당 5°C, 각각 800, 900, 1000°C까지 분당 1°C의 승온을 실시하였고 5시간동안 유지하여 최종 소결을 실시하였다.

2.2 시편 특성분석

먼저, 시편들의 기공률 측정을 위하여 아르키메데스법(Archimedes Method)이 사용되었다. 먼저 시편을 2시간동안 80°C의 오븐에서 건조시키고 나서 바로 건조 중량을 측정하고, 24시간동안 중탕시킨 뒤 부유 중량, 포화 중량을 측정하여 계산하였다. 기공률 계산을 위해서 기공률 계산기인 전자 밀도 측정계(Electronic densimeter, SD-200L)가 사용되었다.

미세구조 관찰을 위해서 NOVA-SEM (NOVA, nanoSEM200)을 사용하였으며 배율은 20000배의 배

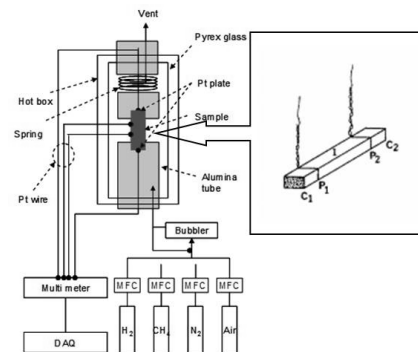


Fig. 1 A schematic of reactor for measuring conductivity of electrolyte and electrode etc

을로 관찰하였다. 전해질의 전도도 특성을 위해서 4-probe method를 Fig. 1과 같이 실시하였으며 위와 같이 측정된 전류와 전압에 의해 연산된 저항을 측정하기 위한 Multi-meter는 KEITHLEY사의 Multi-meter를 사용, 측정하였다. 측정은 산화 분위기에서 실시하였다(Air 200scm).

OCV 및 임피던스를 측정하기 위해서 전해질지지체 전지를 제작하였고 양극은 백금(Pt, Platinum)을 사용하였다. 측정장비는 SOLATRON SI1287와 SOLATRON 1255B를 사용하였다. 측정에 사용된 반응기는 Fig. 2와 같다. 임피던스는 전해질의 내부저항을 측정하기 위하여 측정하였다.

전해질의 전기전도도는 식 (1)과 같이¹¹⁾ 이온전도도와 전자전도도를 함께 나타내며 또한 산소분압에 의존한다.

$$\sigma_{Total} = \sigma_i + \sigma_e = \sigma_i + \sigma_e P(O_2)^{-1/4} \quad (1)^{11)}$$

SOFC 전해질에서 필요한 전도도는 이온전도도이므로 우리는 이를 분리할 필요가 있다. 따라서 순수한 산소이온 전도에 의한 이론 OCV와 측정 OCV를 식 (2)와 같이 비교하면 측정 조건 하에서의 산소 이온전도도의 비율을 직, 간접적으로 알 수 있다. 이는 절대적인 비율은 아니며 상대적인 전자전도도의 증가여부를 보기위한 수단으로서 이용되었다.

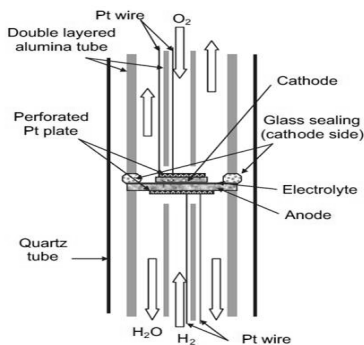


Fig. 2 A schematic of reactor for measuring OCV and impedance Anode (H₂ 97%, H₂O 3%) Cathode (O₂ 100%)

$$O^{2-}ion\ conductivity(\%) = \frac{Measured\ OCV}{Theoretical\ OCV} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

시편들은 농도별로 800, 900, 1000°C에서 소결을 실시하였으며 이중 전해질로서 최적의 조건을 가지는 시편을 대표로 선발하고, 그 뒤에 전기화학적 분석을 실시하였다. 기준 SDC는 1600°C에서 2시간동안 소결하였을 때 98%의 밀도를 보여주었다.

3.1 BDS (Bi₂O₃ doped SDC)

BDS는 농도별로 20, 25, 30wt%의 Bi₂O₃가 첨가된 복합파우더(20BDS, 25BDS, 30BDS)를 800, 900, 1000°C에서 2시간동안 소결하였다. 온도별 소결결과, BDS는 800, 900°C의 소결온도에서 5%를 크게 초과되는 기공률을 보여주었고 이는 연료극과 공기극 가스의 직접 혼합을 막을 수 없으므로 1000°C 이하 소결은 배제하고 조성에 의한 소결 특성을 살펴보았다. 즉,

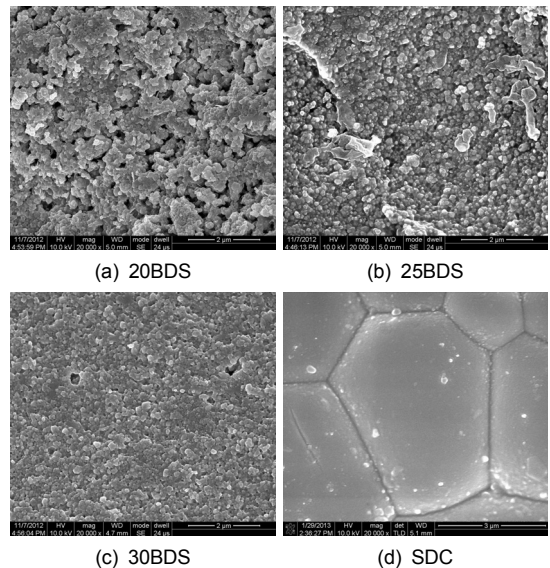


Fig. 3 SEM picture of after sintered BDS and SDC

20BDS, 25BDS, 30BDS로 Bi₂O₃ 첨가 농도를 변화시켜 1000°C에서 소결하였고, 이 시편들은 각각 74.8, 97.3, 99.1%의 밀도를 보여주었다.

이중 20BDS는 기공률이 25.2%로서 전해질로서의 사용이 불가능함을 알 수 있었다. 20BDS, 25BDS, 30BDS에 대한 SDC와의 입계성장 비교를 위한 SEM 사진은 Fig. 3과 같다.

SEM사진을 보면 Bi₂O₃가 액상소결에 관여하여 높은 입계성장률을 보여줄 것이라는 기대와는 달리 입계성장이 거의 일어나지 않았다는 것을 볼 수 있다.

아르키메데스법으로 측정한 밀도수치는 25, 30BDS가 전해질로서 사용가능할 가능성을 제시해주었지만 실제로 SDC의 입계성장은 일어나지 않았다. 입계성장은 전해질의 기계적 강도를 결정하는 중요한 요인이 된다¹²⁾.

20BDS, 25BDS, 30BDS의 전도도 그래프는 로그 스케일로서 표현해두었다. 전지 운전에서의 목표온도가 600~800°C이기 때문에 이 온도범위에서의 전도도를 측정하였다. 20BDS, 25BDS, 30BDS 각각 800°C에서 0.219, 0.398, 0.251S/cm, 700°C에서 0.110, 0.178, 0.132S/cm, 그리고 600°C에서 0.039, 0.055, 0.058S/cm의 전도도를 보여주었다.

이는 SDC와 비교하였을 때보다 4배 이상의 더 높은 전도도를 보여주었으며 일정량 이상의 Bi₂O₃첨가

는 전도도에 영향을 미치지 않음을 보여주었다. Bi₂O₃의 농도에 따른 BDS의 전도도에 대한 로그스케일 그래프는 Fig. 4와 같다.

앞서 언급하였듯이, 전기전도도에는 이온전도도와 전자전도도가 함께 존재한다. 그러므로 이 전도도 향상이 순수한 이온전도도에 기인한 것인지를 알기 위해서 OCV를 측정을 실시하여 기존 SDC 대비 전자자도도 변화를 알아볼 필요가 있다.

하지만, 20BDS는 Porosity가 5% 이상인관계로 측정이 불가능하였고 30BDS와 비교하여 입계성장이 없는 상태에서 보다 높은 전도도를 보이는 25BDS를 대상으로 추가적인 전기화학적 실험을 실시하였으며, 600°C에서 25BDS와 SDC는 각각 0.43, 0.87V의 OCV를 보여주었고 내부저항은 Fig. 5와 같이 각각 0.7497, 3.7941mΩ·cm로서 5배 이상 낮은 수치를 보여주었다.

여기서 SDC의 OCV는 0.87V로서 이론적 OCV (600°C에서 약1.08V, 연료극: 97% H₂ + 3% H₂O 및 공기극: O₂이용 조건) 대비 81%만큼의 수치를 보인다. SDC는 MIEC (Mixed Ionic Electronic Conductor)로서 미량의 전자전도도를 가지기 때문이다¹³⁾.

식 (2)에서와 같이 측정 OCV의 감소는 이온전도도의 증가에 의한 전도도 증가가 아닌 전자전도도의 증가에 의한 전도도 증가임을 나타내어 주며 25BDS

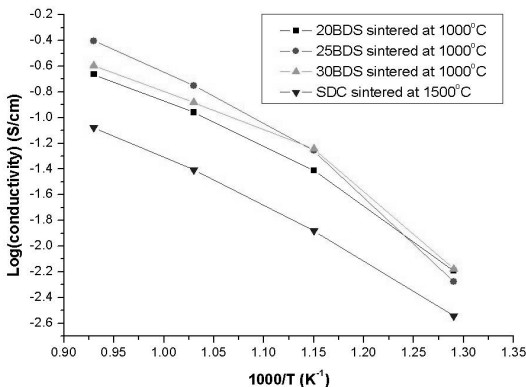


Fig. 4 Conductivity of SDC according to the concentration of Bi₂O₃

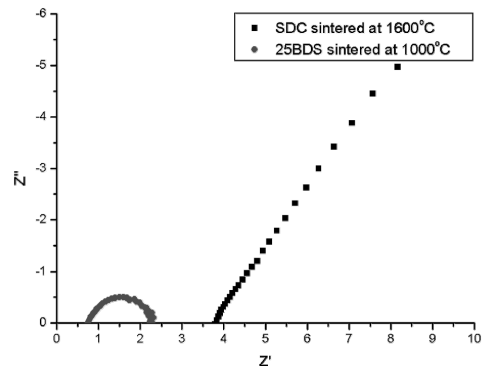


Fig. 5 Comparing IR of SDC and 25BDS. At 600°C, Anode (H₂ 97%, H₂O 3%), Cathode (O₂ 100%)

는 전자전도도 증가에 의한 0.43V의 OCV를 보여주었고 SOFC의 전해질로서 쓰이지 못함을 보여주었다.

3.2 LDS (Li₂CO₃ doped SDC)

소결조제의 양에 따른 영향을 관찰하고자 0.5, 0.7, 1wt%의 Li₂CO₃를 첨가한 0.5LDS, 0.7LDS, 1.0LDS에 대하여 1000°C에서 2시간동안 소결하였다.

Fig. 6과 같이 Li₂CO₃의 농도가 1wt% 미만일 시 균등하지 못한 소결이 일어남을 볼 수 있었으며 이는 짙은 부분과 옅은 부분으로 구분되는데 이들을 Fig. 7과 같이 각각 SEM을 통하여 관찰하였다. Fig. 7(a)가 육안상으로 보았을때 색깔이 짙은 부분이고 Fig. 7(b)는 옅은 부분이다. 즉, 소결조제의 양이 부족하여 SDC 분말 입자 표면에서 고루 소결조제로서 역할을 할 수 없었던 것으로 판단된다.

Fig. 7(b)와 같은 부분은 기체 투과를 유도하여 연료전지의 성능의 저하를 불러오므로 이 같은 부분이 존재하면 SOFC의 전해질로서 사용되지 못한다.

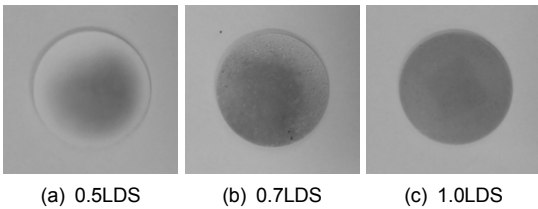
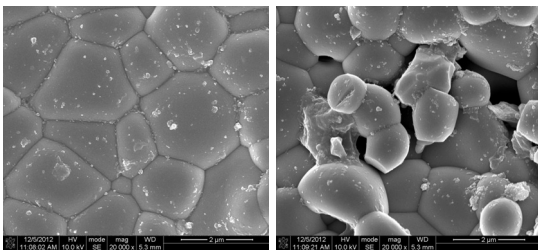


Fig. 6 After sintering of electrolyte according to contents of Li₂CO₃



(a) Completely sintered part (Dark brown part) (b) Partially sintered part (Yellow part)

Fig. 7 SEM picture according to the color of 0.5wt% LDS on Fig. 6

0.5, 0.7LDS는 1000°C에서 부분적인 소결이 일어난 부분을 가졌고, 800, 900°C에서 또한 균등한 소결이 일어나지 않음을 볼 수 있었다. 그러므로 소결조제의 양은 1.0wt%로 고정한 1.0LDS에 대한 분석을 실시하였다. 먼저, 1.0LDS를 각각 800, 900, 1000°C에서 소결한 시편에 대한 기공률 및 전도도를 측정하였다. 이들의 기공률을 Table 1에 나타내었다. 이들은 모두 전해질로서 쓰일 수 있는 5% 미만의 기공률을 만족하였음을 볼 수 있다.

이중에서도 가장 높은 밀도(낮은 기공률)를 보여주는 1000°C에서 소결된 1.0LDS에 대한 분석을 실시하였다. 이 시편은 소결온도를 1000°C로 600°C만큼 낮추었음에도 불구하고 99.5%의 밀도로서 1600°C에서 소결된 SDC보다 더 높은 밀도와 입계성장(Fig. 8) 및 기준 SDC와 비슷한 전기 전도도(Fig. 9)를 보여주었다. 그러나 단추전지 형태의 측정에서 1.0LDS의 내부저항 값은 6.72mΩ·cm²로 기준 SDC 전해질 내부저항 값 3.79mΩ·cm² 보다 증가된 값을 보여주

Table 1 Porosity of 1.0LDS according to the sintering temperature

	800°C	900°C	1000°C
Porosity (%)	2.9	2.7	0.8

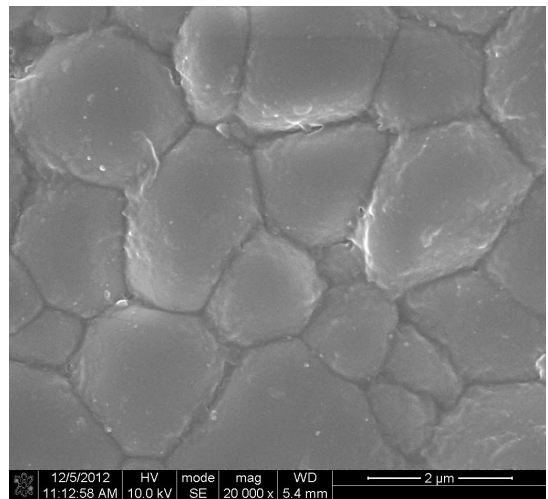


Fig. 8 SEM picture of 1.0LDS

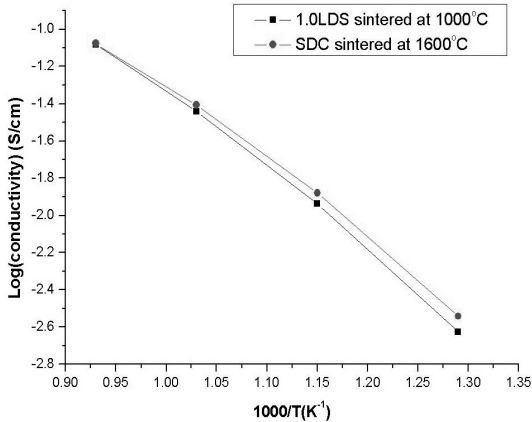


Fig. 9 Conductivity of 1.0LDS and SDC

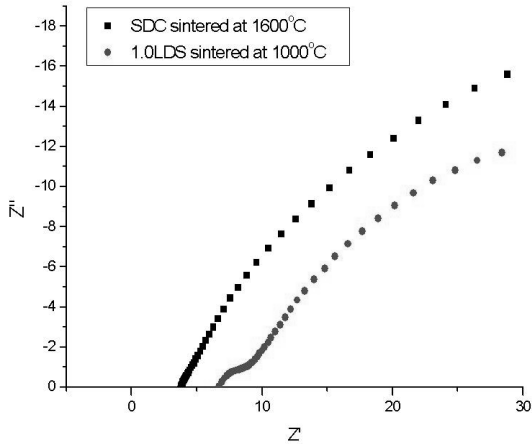


Fig. 10 Comparing IR of SDC and 1.0LDS. At 600°C, Anode (H₂ 97%, H₂O 3%), Cathode (O₂ 100%)

었다(Fig. 10). 이는 Li₂CO₃ 첨가로 기준 SDC 보다 전체 전기전도도가 약간 낮아진 때문이며 또한 OCV 측정에서도 Table 2에서와 같이 600°C에서 기준 SDC, 1.0LDS 각각 0.87, 0.81V의 OCV 값을 보여주었다. 이는 소결조제인 Li₂CO₃가 전체 전기전도도 값은 비슷하게 유지해주었지만 산소이온전도를 낮추었음(전자전도도의 증가)을 의미한다.

Table 2에 1600°C에서 소결한 기준 SDC, 1000°C에서 소결한 25BDS, 1000°C에서 소결한 1.0LDS의 이론적인 OCV에 대한 감소율을 나타내었다. 25BDS와 1.0LDS 모두 1000°C 이하의 소결온도에서 5% 미

Table 2 OCV of electrolyte according to the sintering aids

	EO (V)	TO (V)	EO / TO (%)
SDC	0.87	1.08	80.5
25BDS	0.55		39.8
1.0LDS	0.81		75.0

* Measured temperature : 600°C

Gas composition of anode : 97%H₂+3%H₂O (200 sccm)

Gas composition of cathode : O₂(200 sccm)

EO : Experimental OCV

TO : Theoretical OCV

만의 우수한 기공률을 보였지만, 25BDS는 Table 2에 서와 같이 60.2%의 전자전도를 보인 반면, 1.0LDS는 25% 만의 전자전도도(기준 SDC 19.5%)를 포함하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Bi₂O₃를 소결조제로 사용한 전해질은 SOFC에 적합하지 않지만 Li₂CO₃ 소결 조제를 사용한 전해질, 특히, 1.0LDS는 약간의 전자 전도도의 증가는 있지만 기존 SDC 전해질에 버금가는 전기전도도를 가지고 있으므로 특히 전자전도에 영향을 덜 받는 500~600°C의 저온 작동 SOFC 전해 질로 적합할 것으로 판단된다.

전극/전해질의 공소결이 가능함으로써 기존 SOFC 갖고 있는 가장 큰 상용화 문제점인 대면적 셀 및 대 용량 스택 제작이 가능해질 것으로 기대된다.

여기서 우리는 SDC가 전체적인 비율에서 따져보 았을 때 19.45%만큼의 전자전도도를 가지고 있음을 알 수 있다. 그리고 25BDS는 SDC에 비하여 약 40.74% 만큼 증가된 전자전도도를, 1.0LDS는 SDC에 비하여 약 5.5%만큼 증가된 전자전도도를 보임을 예측 할 수 있다.

4. 결 론

중온에서 YSZ보다 더 높은 전도도를 가지는 SDC 의 단점인 높은 소결온도를 해결하기 위하여 소결 조제인 Li₂CO₃, Bi₂O₃가 사용되었다. 기준 1600°C에서 소결되는 SDC에 Bi₂O₃와 Li₂CO₃를 각각 첨가하 였다.

기공률 및 전기전도도를 기준으로 1000°C에서 소결된 25BDS에 대한 내부저항 및 OCV 측정을 실시하였고 측정 결과 BDS는 전체 전기전도도 중 60.2%의 높은 전자전도도를 보여 SOFC 전해질로서 사용이 불가함을 알 수 있었다.

소결조제로 Li_2CO_3 를 사용한 경우, 소결조제의 농도 및 소결온도에 대한 기공률 영향 분석 결과 1.0LDS를 1000°C에서 소결함으로써 0.5% 이하의 우수한 기공률을 확보하였다. 이 시편에 대한 내부저항, 전기전도도, 그리고 OCV 측정을 실시하였고 측정 결과 전체 전기전도도의 소폭 감소와 전자전도도의 소폭증가를 보여주었다.

1.0LDS를 SOFC 전해질로 사용하기 위해서는 전자전도도 영향이 줄어드는 600°C 미만의 작동온도가 바람직할 것으로 판단된다. 또한 유망한 전해질인 Doped Ceria 중 SDC의 소결온도 감소는 차후 전지 제작에서의 전극과의 공소결 및 대면적 전지 제작에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 논문을 위한 실험에 도움 및 자문을 주신 한국과학기술연구원 연료전지 연구센터 책임연구원 윤성필 박사님과 한중희 박사님, 그리고 고려대학교 그린스쿨대학원 송광호 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

References

1. Haizhen Wei, Yanwei Zeng, Ling Wang, Tongxiang Cai, Xiaolei Sun : "Preparation of $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (SDC) electrolyte film with gradient structure via a gas-phase controlling convection-diffusion approach on porous substrate", *Advances in Colloid and Interface Science* Vol. 161, 2010, pp. 181-194.
2. Xinge Zhang, Mark Robertson, Cyrille Deces-Petit, Wei Qu, Olivera Kesler, Radenka Maric, Dave Ghosh : "Internal shorting and fuel loss of a low temperature solid oxide fuel cell with SDC electrolyte", *J. Power Sources*, Vol. 164, 2007, pp. 668-677.
3. C.J. Fu, Q.L. Liu, S.H. Chan, X.M. Ge, G. Pasciak : "Effects of transition metal oxides on the densification of thin-film GDC electrolyte and on the performance of intermediate-temperature SOFC", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 35, 2010, pp. 11200-11207.
4. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai : "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, Vol. 52, 1992, pp. 165-172.
5. Marcin R. Kosinski, Richard T. Baker : "Preparation and property-performance relationships in samarium-doped ceria nanopowders for solid oxide fuel cell electrolytes", *J. Power Sources*, Vol. 196, No. 5, 2011, pp. 2498-2512.
6. Xinge Zhang, Cyrille Dec`es-Petit, Sing Yick, Mark Robertson, Olivera Kesler, Radenka Maric, Dave Ghosh : "A study on sintering aids for $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte", *J. Power Sources*, Vol. 162, No. 1, 2006, pp. 480-485.
7. Min-Fang Han, Su Zhou, Ze Liu, Ze Lei, Zheng-Chuan Kang : "Fabrication, sintering and electrical properties of cobalt oxide doped $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 192, No. 1, 2011, pp. 181-184.
8. Jason D. Nicholas, Lutgard C. De Jonghe : "Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide", *Solid State Ionics*, Vol. 178, No. 19-20, 2007, pp. 1187-1194.
9. T.S. Zhang, J. Ma, Y.J. Leng, S.H. Chan, P. Hing, J.A. Kilner : "Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics", *Solid State Ionics*, Vol. 168, No. 1-2, 2004, pp. 187-195.
10. T.S. Zhang, J. Ma, L.B. Kong, S.H. Chan, P. Hing, J.A. Kilner : "Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for

- ceria-based electrolytes”, Solid State Ionics, Vol. 167, No. 1-2, 2004, pp. 203-207.
11. Jong Hoon Joo, Gyeong Man Choi, : “Open-circuit voltage of ceria-based thin film SOFC supported on nano-porous alumina”, Solid State Ionics, Vol. 178, No. 29-30, 2007, pp. 1602-1607.
 12. C. Kleinlogel, L.J. Gauckler : “Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions”, Solid State Ionics, Vol. 135, 2000, pp. 567-573.
 13. Keith L. Duncan, Kang-Taek Lee, Eric D. Wachsman : “Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes”, J. Power Sources, Vol. 196, No. 5, 2011, pp. 2445-2451.