

# 고체산화물 전해질 소재의 현황과 전망

박상현, 유한일  
 서울대학교 재료공학부 고체이온공학연구실  
 pshyun@snu.ac.kr, hiyoo@plaza1.snu.ac.kr

## 1. 서 론

지구 온난화가스 배출량을 감축하기 위한 국제협약 '교토의정서'가 2004년 10월 27일(현지시각) 러시아 연방회의(상원)로부터 비준을 받음에 따라 2005년 2월부터 정식으로 발효된다. 바야흐로 친환경적 에너지원의 확보는 먼 훗날을 위한 대비가 아니라 바로 눈앞에 닥친 문제가 된 것이다.

이제 가야할 길은 외출기다. 이 모든 환경문제의 주범이 되고 있는 작금의 에너지원인 화석연료를 궁극적으로 수소로 대체하되 그 기술이 익을 때 까지는 남아 있는 화석연료를 환경가스와 온실가스의 발생을 최소화 하면서 사용하는 것이다. 그 유일한 수단이 탈 수 있는 것이라면 무엇이든지 연료로 사용하되 타고 남은 반응물의 양은 최소로 하는 고체산화물 연료전지(SOFC)라는 데는 이견이 없다. SOFC는 과도기 연료인 탄화수소와 궁극적 연료인 수소를 다 사용할 수 있는 유일한 에너지 변환 수단인 것이다.<sup>1)</sup> 뿐만 아니라, SOFC는 연료가 산소와 반응하여 탈 때 나오는 연소열( $\Delta H$ )을 전기화학적으로 전기에너지로 변환하기 때문에 그 이론적 효율( $\eta$ )은 전체 연소열에 대하여 그 연소 엔트로피( $\Delta S$ )를 제한 양인 자유에너지값(또는 Gibbs free energy,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ )만큼이 되어(즉,  $\eta = \Delta G / \Delta H$ ); 카르노 효율로 제한되는 내연기관보다 훨씬 높은 에너지 변환 효율을 가진다. 연료에 대한 잡식성, 반응의 친환경성, 높은 변환 효율 등의 면에서 SOFC는 과도기와 수소시대를 다 감당할 수 있는 유일한 엔진으로서, 선진국에서는 이를 개발하기 위하여 온갖 노력을 다 기울이고 있다.

SOFC는 고체산화물의 산소이온 전도특성에 그 원리를 두고 있다. 산소이온 전도가 일어나는 산화물의 한 쪽은 공기(산소분압, 0.21 기압)와 닿게 하고 다른 한 쪽은

연료(수소의 경우 대개 산소분압,  $10^{-19}$  기압)와 닿게 하면 이들 가스의 산소분압차이로 인하여 산소이온 전도체 양단에 기전력이 발생하여 외부 회로에 전류를 흐르게 하는 것이다. 즉 산소분압차이에 의하여 산소이온 전도체가 한 개의 전지로서 역할을 하는 것이다. 산화물의 전기 전도도는 이온에 의한 전도도와 전자에 의한 전도도의 합으로 나타나는데, 발생하는 기전력은 산소이온 전도도의 전체 전도도에 대한 분률(이를 산소이온 나름수라고 부름)이 클수록 커진다. 다시 말하여 전자 전도도가 작을수록 커지는 것이다. 산소이온 나름수가 거의 1이 되는 고체산화물을 고체산화물 전해질이라 부르며 바로 SOFC의 핵심을 이루고 있다. 전해질이 한 개의 전지가 되어 외부회로에 전기를 흐르게 할 때 전지의 내부저항은 작을수록 좋다. 따라서 SOFC의 전해질소재는 공기와 연료에 의하여 형성되는 산소분압범위에서 기전력을 유지하기 위하여 이온 나름수가 1로 유지될 수 있어야 하고(이온 나름수가 1로 유지되는 산소분압영역을 전해질 영역이라 부른다), 전류가 흐를 때 내부저항을 줄이기 위하여 이온 전도도는 가능한 한 높아야 한다.

고체산화물은 고온이 되어야 이온 전도성을 나타낸다. 현재 주로 사용되고 있는 고체산화물 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized-Zirconia, YSZ)인데 1000°C에서 0.1 S/cm 정도의 이온 전도도를 가진다. 이런 이유로 현재 개발중인 SOFC는 800°C 정도의 온도에서 작동을 한다. 이렇듯 높은 작동 온도는 SOFC로 하여금 다른 종류의 연료전지가 못 가지는 장점을 가지게 한다. 연료전지의 전해질 양 쪽에 붙어 있는 두 전극, 즉 양극과 음극에서는 각각 환원반응과 산화반응이 일어나는데 이 반응은 온도가 낮을수록 일어나기 어려워진다. 80°C에서 작동하는 고분자 연료전지(PEMFC)가 전극을 백금으로 칠감하여 사용해야 하는 이유가 바

로 여기에 있다. 즉 낮은 온도에서 느린 전극 반응을 촉진하기 위하여 촉매로서 백금을 사용하는 것이다. SOFC의 경우 작동온도 자체가 충분히 높기 때문에 이러한 전극반응 촉매를 사용할 필요가 없다.

그러나 온도가 높기 때문에 감내해야 하는 단점 또한 무시할 수 없는 것이 사실이다. 고온에서는 물질이동 즉 확산이 일어나게 되는데 이것은 결국 전해질과 전극 사이의 계면 반응, 전극 미세구조의 변화 등을 유발하여 SOFC 성능저하를 초래하며 나아가 수명을 단축하는 원인이 된다. 뿐만 아니라 높은 작동 온도는 단전지와 단전지를 전기적으로 연결하면서 동시에 연료와 공기를 분리하는 역할을 하는 연결재료의 선택에 엄청난 제약을 제공한다. 공정의 용이성과 합리적인 가격이라는 기준에서 가장 적합한 연결재료로 손꼽히는 연결재료는 스테인레스 강이다. 하지만, 현재의 SOFC 운전 온도에서는 이 재료를 사용할 수가 없다. 이는 SOFC 원가 상승의 가장 주요한 원인이 된다.

촉매 없이도 전극 반응이 원활히 잘 일어날 수 있는 온도범위에서 SOFC의 작동온도를 낮출 수만 있다면, 고온 환경에 비하여 구성 요소간 열팽창계수의 차이에 의한 열응력이 감소하고, 고온 산안정성의 요구치가 줄어들므로써 전극이나 연결재료의 선택의 폭이 넓어질 수 있을 것이다. 따라서 SOFC의 수명이 연장되고 공정단가가 낮아지는 일석이조의 경제적 효과를 거둘 수가 있을 것이다.<sup>2,3)</sup> 관건은 바로 산화물 전해질이다.

이미 말한 대로 현재 가장 널리 사용되고 있는 전해질 소재는 ZrO<sub>2</sub>계 산화물로서 이온전도도는 1000°C에서 대략 0.1 S/cm 로 그리 크지 않기 때문에 1000°C 이상 되는 높은 작동온도가 요구된다.<sup>4,5)</sup> 더 낮은 온도 이룰테면 스테인레스 강을 사용할 수 있는 700°C 정도의 온도에서 YSZ에 버금가거나 더 높은 이온전도도를 가지면서 전해질 영역이 충분히 넓은 전해질 소재가 있다면.....!!! 이런 산화물 전해질 소재를 찾는 연구가 현재 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.<sup>3,5-11)</sup>

지금까지 알려진 산화물 고체전해질 재료 중에서 가장 높은 이온전도도를 보이는 것은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 전해질이다.<sup>7,8)</sup> 그러나 이 소재는 환원분위기에서 열역학적으로 불안정해 지기 때문에 전해질 영역이 매우 좁다. 많은 주목을

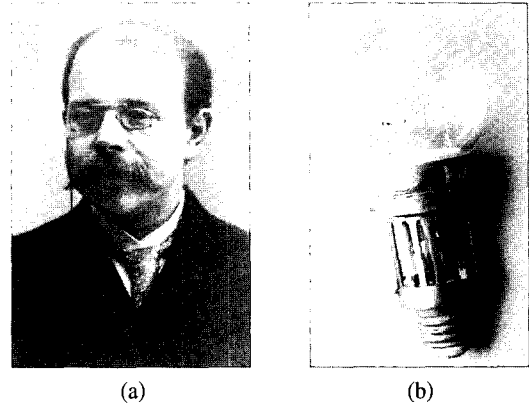


Fig. 1. Nernst (a) and Nernst glower<sup>14)</sup> (b).

받고 있는 대체전해질 소재로 CeO<sub>2</sub>계 전해질과 LaGaO<sub>3</sub>계 전해질이 있는데, 이들은 모두 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 전해질 보다는 이온 전도도가 낮지만 YSZ 보다는 크다.<sup>5,12)</sup> 그러나 이들도 이런 장점과 함께 몇 가지 단점을 가지고 있다. 따라서 이들 단점을 보완하거나 혹은 개선하기 위한 연구가 활발하다.

이 장에서는 고체전해질의 과거와 현재를 조망하고 이를 통하여 각 고체전해질 소재 간 장단점을 비교·분석하며, 세계적인 연구 동향을 함께 살펴 앞으로의 전망을 제시하도록 하겠다.

## 2. 본 문

고체산화물 전해질을 처음 발견하고 이를 이용한 장치를 고안한 사람은 독일의 Nernst이다(Fig. 1(a)). 그는 1899년 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 중량비로 15퍼센트(15 w/o) 넣은 ZrO<sub>2</sub>가 고체전해질이 된다는 것을 발견하였다.<sup>13)</sup> 그리고 1902년 Fig. 1(b)에 보인 것과 같은 ZrO<sub>2</sub>계 산화물을 발광체(glower)로 하는 등을 제작하기에 이른다.

1963년 Kevane 등은 CaO를 10 w/o 넣은 CeO<sub>2</sub>가 높은 이온 전도도를 보이는 것을 보고하였다.<sup>15)</sup> 그 이후 CaO와 SrO를 넣은 CeO<sub>2</sub>계 산화물 전해질에 대한 연구를 필두로 하여 CeO<sub>2</sub>계 고체전해질에 대한 연구가 활발히 진행되었다.<sup>9)</sup> 한편 1973년 일본의 Takahashi 등에 의하여 면심입방 구조(face centered cubic structure, FCC)를 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상) 및 고온상인  $\delta$ 상을 상온까지 안정화시키기 위하여 다른 양이온을 첨가한 안정화 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 높은

이온 전도도를 갖는다는 것이 알려졌고,<sup>16)</sup> 1984년 역시 일본의 Ishihara 등에 의하여 LaGaO<sub>3</sub>에 Sr과 Mg을 첨가한 산화물이 높은 이온전도도를 갖는 것이 보고되었다.<sup>17)</sup>

이들 발견과 더불어 고체전해질은 센서, 산소투과막, 물질 펌프, 연료전지에 이르기까지 다양한 분야로 응용 영역을 넓혀오고 있다.<sup>18,19)</sup> 특히 고체산화물 연료전지로서의 응용은 1937년 Baur와 Preis에 의하여 처음으로 시도되었다.<sup>20)</sup> 이들은 MgO를 10 w/o 넣은 ZrO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 15 w/o 넣은 ZrO<sub>2</sub>를 각각 전해질로 이용하여 연료전지를 구성하여 1000°C에서 운전함으로써 가능성을 확인하는데 성공하였다. 1962년 Westinghouse에서 CaO로 안정화한 ZrO<sub>2</sub>를 전해질로 사용하여 제작한 SOFC<sup>21)</sup>와 1963년 Takahashi와 Iwahara가 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 넣은 CeO<sub>2</sub>를 전해질로 사용하여 제작한 SOFC<sup>22)</sup>가 SOFC 실용화 연구의 효시가 되었으며, 현재 미국, 유럽, 일본 등을 중심으로 SOFC는 거의 상용화 단계에 이르렀다.

이상적인 전해질이란 한 종류의 이온만이 움직이는 전도체이며, 전자에 대하여는 절연체여야 한다.<sup>23)</sup> 그러므로 이상적인 고체전해질이 갖추어야 할 가장 중요한 미덕은 넓은 전해질 영역이라 하겠다. 즉, 넓은 온도와 산소분압 영역에서 이온 나름수가 1이 되어야 한다. 만약 이온 나름수가 1보다 작다면, 이는 전자에 의한 전도가 있는 것이며, 이러한 경우에는 전해질 양단에서 읽히는 기전력이 줄어들게 된다. 그 결과 연료전지, 물질 펌프 등에 이용될 경우 구동력의 감소를 가져와 효율이 떨어지게 된다. 또한 센서로 이용될 경우 잘못된 신호를 전달하게 된다. 그러므로 고체전해질을 선택할 때는 전자의 관점에서 절연체를 사용해야 한다. 즉 밴드갭(band-gap)이 큰 물질을 선택하여 전자 전도도를 낮추어야 한다.

또한 이상적인 고체전해질은 바대 저항(bulk resistance)이 작아야 한다. 이때 바대 저항은 재료의 비저항에 형상계수(shape factor, =L/A)를 곱한 값으로 정의된다. 즉 비저항과 형상계수가 작을수록 좋다. 형상계수는 두께가 얇을수록, 면적이 넓을수록 작아진다. 즉 이상적인 고체전해질이란 대면적화와 박막공정이 가능한 재료이다. 하지만 세라믹 공정이 가지는 한계가 있으므로 형상계수를 조절하여 바대 저항을 작게 하는 것에는 한계가 있다. 현재 세라믹 공정에서 실현 가능한 수준을 고려하였을 때 고체전

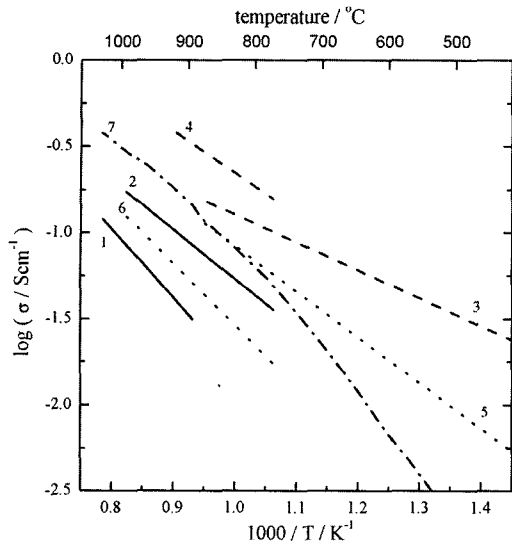
해질의 비저항은 10Ωcm 보다 작아야 한다.<sup>23)</sup> 즉 전도도가 0.1Scm<sup>-1</sup>보다 커야한다. 한편 Steele은 면저항( $R_0=L/\sigma$ )이란 개념을 도입하여 현재의 세라믹 공정 수준에서 이 값이 0.15Ωcm<sup>2</sup>보다 작아야 한다는 기준을 제시하였다.<sup>19)</sup>

재료의 전도도는 비저항의 역수로 정의되므로, 이상적인 고체전해질이란 전기 전도도가 큰 재료이다. 고체산화물 전해질의 경우 온도를 높일수록 전도도가 증가하며 전해질의 전도도가 클수록 사용 온도를 낮출 수 있다. 특히 SOFC의 경우 낮은 작동 온도가 갖는 장점은 이미 언급한 바 있다.

또한 이상적인 고체전해질은 상안정성을 갖추어야 한다. 즉 사용조건에서 전해질이 환원되거나 산화되는 반응이 일어나지 않아야 한다. 덧붙여 계면 저항이 작아서 전해질과 전극의 계면에서 물질 전달에 대한 저항이 작아야 한다.

SOFC용 전해질 소재는 앞서 언급한 고체전해질이 갖추어야 할 조건 외에 몇 가지 요구사항을 더 만족시켜야 한다. SOFC용 전해질의 경우 다른 구성요소들과 맞닿아 있기 때문에 이들과 화학적 상용성(compatibility)을 갖추어야 하며, 열팽창 계수가 비슷하여 열응력에 의한 결합생성을 방지할 수 있어야 한다. 또한 SOFC용 전해질은 고온에서 오랜 시간 동안 사용되므로 장기적인 상안정성을 갖추어야 하며, 특히 열사이클에 놓일 경우가 있으므로 이에 대한 내구력이 요구된다. 전해질의 한쪽은 연료에 다른 한쪽은 공기에 노출되어 있어 산소 농도 물매하에 놓이기 때문에 너른 범위에서의 화학안정성, 상안정성, 형상안정성(morphological stability), 치수안정성(dimensional stability) 등 여러 가지 관점에서 본 안정성이 요구된다.<sup>21)</sup> 게다가 이들 기체 간 혼합을 방지하기 위하여 조밀한(dense) 막을 형성할 수 있어야 한다. 또한 실제 제품으로 제작되기 위해서는 우수한 기계적 강도와 가공의 용이성이 요구된다. 물론 가격이 저렴해야 한다.

이와 같은 이상적인 고체전해질이 갖추어야 할 조건에 비추어 실제로 SOFC에 이용되고 있고, 활발히 연구되고 있는 고체전해질들을 살펴해보도록 하겠다. 현재 고체전해질로 가장 널리 이용되고 있는 재료는 YSZ이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 ZrO<sub>2</sub>계 전해질 소재의 전기전도도는 다른 산화물 고체전해질에 비하여 그리 큰 편이 아니



**Fig. 2.** Electrical conductivities of typical solid electrolytes as a function of temperature. (1. YSZ :  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ <sup>4)</sup>, 2. ScSZ :  $(\text{ZrO}_2)_{0.925}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.075}$ <sup>24)</sup>, 3. BICUVOX :  $\text{Bi}_2\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ <sup>7)</sup>, 4. YSB :  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ <sup>24)</sup>, 5. GDC :  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ <sup>7)</sup>, 6. YDC :  $(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ <sup>24)</sup>, 7. LSGM :  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ <sup>12)</sup>).

다. 따라서 이를 대체할 수 있는 다른 고체전해질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재  $\text{ZrO}_2$ 계 전해질을 대체할 가능성이 있는 것으로 여겨지는 재료는 대략  $\text{BiO}_2$ 계 전해질,  $\text{CeO}_2$ 계 전해질 등의 형석구조(fluorite structure)를 가지고 있는 산화물과 페로브스카이트 구조(perovskite structure)를 가지고 있는  $\text{LaGaO}_3$ 계 전해질 정도이다. 이들 대표적인 고체전해질의 대기중에서의 전기 전도도를 Fig. 2에 함께 비교하였다.

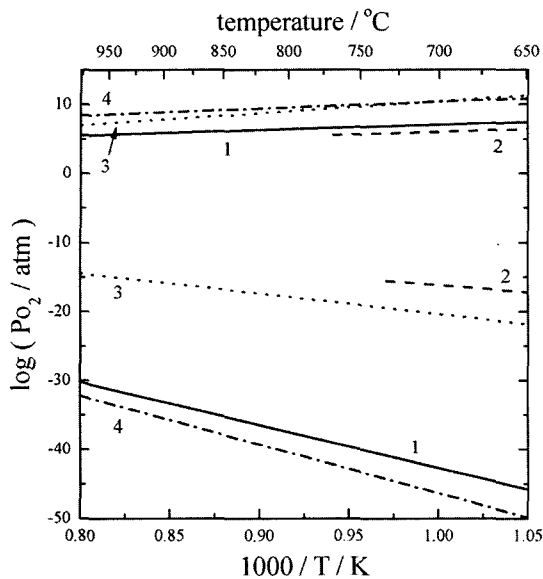
그림에서 보면  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계 산화물이 다른 후보물질들에 비하여 큰 이온 전도도를 갖는 것을 볼 수 있다. 순수한  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 경우 FCC 구조를 갖는  $\delta$ 상은 YSZ에 비하여 10배에서 100배 정도 만큼이나 큰 전도도를 보인다.<sup>8)</sup> Mairesse는  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 가 이렇게 높은 산소이온 전도도를 갖는 이유를 다음과 같이 정리하였다.<sup>25)</sup> 첫째 형석구조의 단위포안에 있는 네 개의 산소자리중 하나의 자리가 비어있기 때문이다. 둘째  $\text{Bi}^{3+}$  이온의 전자구조는  $6s^2$  고립전자쌍(lone pair electron)으로 양이온 열개(network)의 분극율(polarizability)을 크게 하여 결과적으로 산소이온의 이동을 촉진하는 때문이다. 마지막으로  $\text{Bi}^{3+}$  이온이 산소이온의 정렬을 무질서하게 유도하기 때문이다.

그러나  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 는 1002-1097K의 좁은 온도 구간에서만 열역학적으로 안정하기 때문에 그 응용이 매우 제한적일 수밖에 없다. 실제 전해질로는 La, Sm, Gd, Y, Er, Yb 등을 첨가하여 고온의 상을 상온까지 안정화 시킨 조성이나, V과 Cu, Ni, Zn, Co 등을 함께 넣어주어  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5.5-1.5x}$ 로 표시되는 소위 BIMEVOX(BI-bismuth, ME-dopant metal, V-vanadium, OX-oxygen)의 형태로 쓰이는데,<sup>8)</sup> 비록 이온전도도는 충분히 크다 할지라도 열역학적 안정성과 전해질 영역의 관점에서 실제 SOFC의 전해질로 사용될 수 있을 지는 의문이다.

또  $\text{CeO}_2$ 계 산화물과  $\text{LaGaO}_3$ 계 산화물 역시 YSZ계 산화물보다 높은 이온전도도를 보이는 것을 알 수 있다. 특히  $\text{CeO}_2$ 계 산화물은  $\text{Gd}^{3+}$ 과 같이  $\text{Ce}^{4+}$  보다 가전자 수가 적은 첨가제(이를 받개라 부름)를 첨가함으로써 500°C 정도의 중온영역에서도 사용할 수 있는 YSZ 대체 고체전해질로서 주목받고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 중온 영역에서는 산소이온의 이동을 가능하게 하는 산소이온 빈자리(oxygen vacancy)와 이 산소이온 빈자리를 생겨나게 하는 받개 불순물 사이의 전기적 인력이 작용하여 결함회합(defect association)을 만들어 산소이온 전도도를 저하시키기 때문에 이 인력이 가능한 한 적은 첨가제를 선택하여야 한다.<sup>3)</sup> 이때 이 에너지는 첨가되는 이온들의 이온반경에 의존하며  $\text{Ce}^{4+}$ 와 가장 유사한 이온반경을 갖는  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  등을 넣었을 때 최소가 되는 것이 보고되어 있다.<sup>26)</sup>

$\text{LaGaO}_3$ 계 산화물의 경우는 보통 La 자리에 Sr을 일부 치환하고 Ga 자리에 Mg를 일부 치환한 소위 LSGM( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ )이라 불리는 조성을 취하는데, 고온에서는 YSZ 보다 높은 이온 전도도를 보이지만, 약 600°C이하의 중·저온에서는 활성화 에너지가 커지면서 이온 전도도가 급격히 하락하는 것을 볼 수 있다. 이것은 대략 600°C 이하의 온도에서 산소이온 빈자리( $\text{Vo}''$ )가 받개 불순물인  $\text{Sr}_{\text{La}}$ ' 또는  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ '과 결함회합을 일으키기 때문이다.<sup>27)</sup>

앞서 살펴본 바 있듯이 이상적인 고체전해질은 충분히 넓은 전해질 영역을 갖추어야 한다. 특히 SOFC용 전해질로 사용하기 위해서는 SOFC 운전조건에서 이온나름수가 거의 1로 유지되어야 운전 중에 전력손실을 막을 수 있다. 이온나름수 0.5 이상이 되는 산소분압 영역을 통



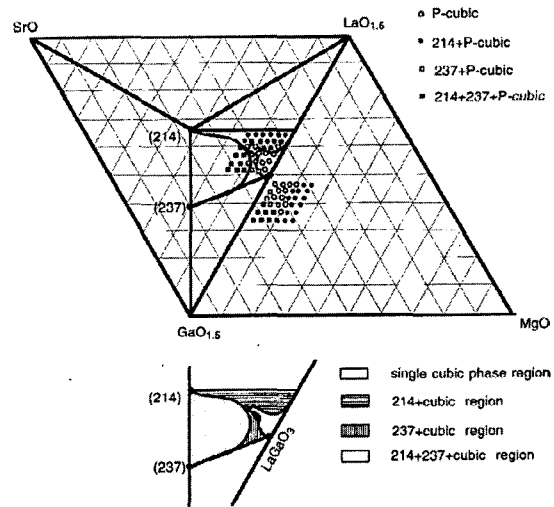
**Fig. 3.** Electrolytic domains of typical solid electrolytes as a function of temperature. (1. YSZ :  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ , 2. YSB :  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.73}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.27}$ , 3. GDC :  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , 4. LSGM :  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ ).

상 전해질 영역이라 부르는데, 대표적인 산화물 고체전해질 소재의 전해질 영역을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 YSZ와 LSGM은 그 전해질 영역이 수소를 연료로 사용할 때의 산소분압 영역보다도 훨씬 더 넓은 것을 볼 수 있다. 그러나  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계 산화물과  $\text{CeO}_2$ 계 산화물은 전자에 의한 전도도와 이온에 의한 전도도가 같아지는 전해질 영역의 하한이 다른 전해질 재료에 비하여 훨씬 높은 산소분압에 걸쳐 있다. 이는 이들 두 고체전해질 균의 전자에 의한 전도도가 다른 고체전해질의 전자전도도보다 크기 때문이다. 이런 이유로 이들 두 후보 소재는 아주 우수한 이온 전도도에도 불구하고 아직도 SOFC용 전해질로 사용되는 데에 제약이 따르고 있다.

한편 이들 고체전해질 간에는 열팽창계수의 차이가 적지 않아, 어떤 고체전해질을 사용하는가에 따라서 전극의 선택 또한 제약을 받게 된다. Table 1에 나타낸 바와 같

**Table 1.** Thermal Expansion Coefficients of Typical Solid Electrolytes

solid electrolyte	thermal expansion coefficient / $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	temperature range	Ref.
YSZ	10.3-10.5	R.T. - 1000°C	30, 31
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	10.6-12.9	400K - 800K	8
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	20.0	940K - 1020K	8
$\text{CeO}_2$	12.1	R.T. - 1000°C	9
LSGM	12.2	R.T. - 1000°C	31



**Fig. 4.** Phase diagram of the  $\text{LaO}_{1.5}\text{-SrO-GaO}_{1.5}\text{-MgO}$  system.<sup>11)</sup>

이  $\text{CeO}_2$ 계 산화물과  $\text{LaGaO}_3$ 계 산화물의 열팽창계수는 비슷한 값을 보인 반면,  $\text{ZrO}_2$ 계 산화물의 열팽창계수는 이보다 작은 값을 가진다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계 산화물의 경우 높은 이온전도도를 보이는  $\delta$ 상의 열팽창계수가 다른 고체전해질의 열팽창계수보다 두 배에 가까운 정도로 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다.

SOFC의 고체전해질은 앞서 언급한 열팽창계수의 차이에 의한 열응력뿐만 아니라, 공정중에 발생하는 잔류응력과 온도 불매와 산소분압 불매에 의하여 발생하는 화학적 응력 및 외부 하중에 의한 응력에 노출되어 있다.<sup>32)</sup> 그러므로 연료전지의 신뢰성을 확보하기 위하여 고체전해질의 기계적 특성을 평가할 필요가 있다. 대표적인 고체전해질의 파괴 인성(fracture toughness,  $K_{IC}$ )을 Table 2에 비교하여 보았다. 표에서 알 수 있듯이  $\text{ZrO}_2$ 계 산화물과  $\text{CeO}_2$ 계 산화물의 기계적 강도가 우수하다. 반면, BICUVOX의 경우 기계적 특성이 매우 열악함을 알 수 있다.

다음으로 몇 가지 고체전해질의 상안정 영역을 살펴볼도록 하겠다. LSGM의 경우 Fig. 4와 같은 상태도(phase

Table 2. Fracture Toughness of Typical Solid Electrolytes

Solid electrolyte	Fracture toughness, $K_{IC}$ / MPa $m^{1/2}$	Testing method	Ref.
YSZ	1.79	indentation	32
YSZ	1.61	double torsion	32
CeO <sub>2</sub>	1.5	single edge notched band	33
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub>	2.08	indentation	33
Ce <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>2-δ</sub>	1.53	indentation	33
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1.0-1.1	indentation	34
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	2.0-2.4	single edge notched band	34
Bi <sub>2</sub> V <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> O <sub>5.35</sub>	0.63	three-point bending	35

diagram)가 보고되어 있다. Ahmad-Khanlou 등은 LSGM의 Ga 함량을 조절하며 XRD 분석을 한 결과 LSGM 상 외에 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, LaSrGaO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 상이 검출된다고 보고하였다.<sup>36)</sup> 특히 LaSrGaO<sub>4</sub> 상의 경우 용점이 낮기 때문에 Ga의 휘발을 초래하고, 그 결과 재료 내 Mg의 농도가 커지는 현상이 발생한다.<sup>11,36)</sup>

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 산화물의 경우 고온, 낮은 산소분압에서 상안정성이 없으며, Bi 금속으로 환원된다.<sup>8)</sup> Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi가 공존하는 산소분압은 약 10<sup>-13</sup> atm이며, 전해질로서 사용 가능한 산소분압은 이 값 이상으로 제한된다.<sup>37)</sup>

이상 살펴본 바와 같이 각 고체전해질은 장점 뿐 아니라 단점이 있다. 이를 정리하자면 다음과 같다. 우선 ZrO<sub>2</sub>계 전해질이 갖는 장점으로 산화, 환원 분위기에서의 뛰어난 상안정성 및 기계적 특성의 우수성을 들 수 있다.<sup>38)</sup> 또한 현재 가장 널리 이용되고 있는 고체전해질이기에 때문에 우수한 품질의 분말을 저렴한 가격에 이용할 수 있다는 장점이 있다. 한편 Sc를 첨가한 ZrO<sub>2</sub>(ScSZ)는 YSZ보다 장기안정성이 우수한 것으로 알려져 있다.<sup>38)</sup> 하지만 YSZ의 경우 다른 고체전해질에 비하여 이온 전도도가 낮다는 단점과 일부 양극재료와의 화학반응을 일으키는 등의 문제가 있다. ScSZ의 경우 Sc의 가격이 높다는 단점이 있다.

순수한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 δ상이 매우 높은 이온 전도도를 보이거나 1002-1097K의 좁은 영역에서만 안정하며, 열팽창계수도 20×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>으로 다른 구성요소에 비하여 크기 때문에 그 응용이 제한적이다.<sup>8)</sup> 안정화된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 산화물의 경우 역시 이온 전도도는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 여타 고체전해질에 비하여 높은 편이나, 전해질 영역이 좁다는 단점이 있다. 기계적 특성의 취약성 또한 극복해야 할 과제이다.<sup>35)</sup> 또한 약 10<sup>-13</sup>atm이하의 산소분압에서는 Bi 금속으로 환원되기 때문에 실제 SOFC용 고체

전해질로 이용되기에는 제약이 따른다.<sup>37)</sup>

CeO<sub>2</sub>계 산화물 전해질의 장점은 YSZ에 비하여 이온 전도도가 높으며, 이온 전도도의 활성화 에너지가 낮아 특히 중·저온에서의 전해질 소재로서의 활용이 기대된다는 점이다.<sup>3)</sup> 또한 현재 양질의 분말을 공급받을 수 있다는 것 역시 장점으로 꼽을 수 있다.<sup>3)</sup> 하지만, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 YSZ나 LSGM에 비하여 전해질 영역이 좁다는 것이 단점으로 지적되고 있다. 특히 SOFC 운전 조건에서 전자 전도가 일어나 전지의 열린 회로 기전력(open cell voltage)를 떨어뜨리며, 결과적으로 전지 성능의 감소를 초래하는 현상은 해결해야 할 과제로 남아있다.<sup>3,38)</sup>

LaGaO<sub>3</sub>계 전해질의 장점은 Fig. 2, 3에서 볼 수 있듯이 이온 전도도가 높다는 점과 전해질 영역이 넓다는 점이다. 이로써 YSZ를 제외한 거의 대부분의 고체전해질이 지니고 있는 낮은 산소분압 영역에서 전자 전도성이 생기는 문제점을 피할 수 있다. 하지만 페로브스카이트 구조, 즉 ABO<sub>3</sub>의 A자리대 B자리 원소의 비가 정비조성 비로부터 약간만 벗어나도 LrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, LaSrGaO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 이차상이 발생하는 문제점이 있다.<sup>36)</sup> 더욱이 LaSrGaO<sub>4</sub> 상의 경우 용점이 낮기 때문에 Ga의 휘발을 초래하고, 그 결과 재료 내 Mg의 농도가 상대적으로 커지는 현상이 발생한다.<sup>11,36)</sup> 뿐만 아니라 약 600°C이하의 중·저온에서는 결합회합이 일어나 활성화 에너지가 커지면서 이온 전도도가 급격히 하락하는 것도 극복해야 할 과제로 남아있다.<sup>27)</sup>

이렇듯 각 고체전해질은 장점뿐 아니라 단점을 지니고 있기 때문에 이를 개선하고자 하는 노력이 활발히 진행 중이다. 기존에 알려진 고체전해질의 특성을 제어하기 위하여 크게 두 가지 방법의 접근이 시도되고 있는데, 첫 번째가 결합화학적 기법으로 homogeneous doping이나

heterogeneous doping 등을 통하여 전해질 소재의 전기적 특성을 제어하고자 하는 것이다. 다른 한 가지 방법으로 재료의 미세구조를 제어함으로써 전기적 특성을 개선하고자 하는 연구가 진행 중이다.

Cook 등은 형석구조를 갖는  $CeO_2$ 계 산화물과  $ZrO_2$ 계 산화물 및 페로브스카이트 구조를 갖는 기타 고체전해질에서 자유 공간(free volume)이 이온 전도도의 활성화 에너지와 연관관계를 갖는 것을 발견하였다.<sup>39)</sup> 이 자유 공간은 단위포(unit cell)의 부피에서 실제 이온들이 차지하고 있는 공간을 뺀 부피로 정의된다. Cook 등에 따르면, 형석구조를 갖는 산화물에선 이 자유 공간이 증가할수록 이온 전도도의 활성화 에너지가 커지며, 이와는 반대로 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물에선 자유 공간이 커질수록 활성화 에너지가 감소한다. 즉, 보다 높은 이온 전도도를 얻기 위하여  $CeO_2$ 계 산화물과  $ZrO_2$ 계 산화물에선 자유 공간을 작게 하는 첨가물을 넣어주어야 하며,  $LaGaO_3$ 계 산화물에선 자유 공간을 크게 하는 첨가물을 넣어주어야 한다는 것이다.

$CeO_2$ 계 산화물이나,  $Bi_2O_3$ 계 산화물의 경우 낮은 산소 분압에서의 상안정성 및 전자전도성이 문제가 되므로 이를 개선해야 할 필요성이 있다.  $CeO_2$ 계 산화물의 경우  $ZrO_2$ 계 산화물과 고용체를 형성함으로써 전해질영역이 확장시키고자 하는 연구가 시도되고 있다.<sup>40-42)</sup> 또한  $CeO_2$ 계 산화물이나  $Bi_2O_3$ 계 산화물을 전해질로 사용하되 전자전도성이 나타나는 음극 쪽에  $ZrO_2$ 계 산화물이나  $CeO_2$ 계 산화물을 피복(coating)함으로써 상안정성을 확보하고 전력손실을 막고자 하는 방법도 시도되고 있다.<sup>43-48)</sup>

한편 재료의 입자 크기(grain size)가 이온 전도특성과 밀접한 관계를 맺고 있음을 보이는 실험적 사례가 보고됨에 따라 고체전해질 입자의 크기를 나노 단계로 제어하여 전기적 특성을 개선하고자 하는 시도가 진행되고 있는데, 이를 나노이온공학이라 부른다.<sup>49-52)</sup> Sata 등은  $CaF_2$ 와  $BaF_2$ 를 차례로 쌓아 500 nm 정도의 두께를 갖는 박막을 만들어 이온 전도도를 측정하였는데, 각 층의 두께를 점점 얇게 하여 여러 층을 쌓을수록 이온 전도도가 증가하여 한 층의 두께가 약 16 nm 정도일 때는  $CaF_2$  만을 쌓아서 만든 경우보다 약 1000배 정도 큰 이온 전도도를 얻을 수 있음을 보고하였다.<sup>49)</sup>

Maier는 입자 크기의 나노화가 전기적 특성에 미치는 영향을 공간전하모델로 설명하였다.<sup>53)</sup> 이에 따르면 재료의 입계(grain boundary)가 음으로 대전되어 있을 때에 입자 크기가 작아지는 것이 산소이온의 전도도를 증가시키는 효과를 가져 온다. 하지만  $CeO_2$ 계 산화물의 경우 입계의 전위는 대략 0.3-0.7V 정도의 양의 값을 갖는 것으로 보고되었다.<sup>54-56)</sup> 그러므로 나노이온공학을 통하여 이온전도도를 증가시키기 위해서는 입계의 전위를 음으로 대전시키는 방법을 개발하는 일이 선행되어야 할 것이다.

이렇듯 기존의 고체전해질의 전기적 특성을 개선하고자 하는 시도 외에도 양자역학과 열역학적인 계산을 통하여 새로운 전해질 조성을 찾고자 하는 연구가 진행 중이다.

### 3. 결 론

Nernst 이후 고체전해질은 여러 가지 응용분야를 찾으며 발전해왔다. 특히 SOFC는 친환경적인 에너지원으로 고체전해질의 주 응용분야가 될 것으로 여겨진다. SOFC용 고체전해질로 주목받고 있는 주된 재료는 대개  $ZrO_2$ 계,  $CeO_2$ 계,  $Bi_2O_3$ 계 등 형석구조를 갖는 산화물과  $LaGaO_3$ 계 산화물로 대표되는 페로브스카이트계 산화물이 있다. 이중 현재 가장 널리 쓰이는 재료는  $ZrO_2$ 계 산화물인 YSZ이나 다른 고체전해질에 비하여 이온 전도도가 낮다는 단점을 지니고 있다. 다른 고체전해질은 YSZ에 비하여 높은 이온 전도도를 지니나 상안정성의 결여나 낮은 산소분압에서의 전자 전도성 등의 문제점을 함께 보이고 있다. 이러한 이유로 이들 재료의 특성을 개선하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 앞으로 더 나은 물성을 보이는 고체전해질이 등장할 것으로 예상된다.

### 참고문헌

1. S.C. Singhal, "Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology," *Solid State Ionics*, **135** 305-13 (2000).
2. J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel and G.M. Christie, "Intermediate Temperature SOFC - A Promise for the 21st Century," *J. of Power Sources*, **71** 107-10 (1998).
3. B.C.H. Steele, "Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  Electrolytes for IT-SOFC Operation at 500°C," *Solid State Ionics*, **129** 95-110 (2000).
4. J.-H. Park and R.N. Blumenthal, "Electronic Transport in 8 Mole Percent  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ," *J. Electrochem. Soc.*,

- 136[10] 2867-76 (1989).
5. H. Inaba and H. Tagawa, "Cerium-Based Solid Electrolytes," *Solid State Ionics* **83** 1-16 (1996).
  6. S.M. Haile, "Materials for Fuel Cells," *Materialstoday*, **6**[3] 24-9 (2003).
  7. S.J. Skinner and J.A. Kilner, "Oxygen Ion Conductors," *Materialstoday*, **6**[3] 30-7 (2003).
  8. P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel and M. Greenblatt, "Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes Based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ," *Solid State Ionics*, **89** 179-96 (1996).
  9. M. Mogensen, N.M. Sammes and G.A. Tompsett, "Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **129** 63-94 (2000).
  10. K. Huang, R.S. Tichy and J.B. Goodenough, "Super Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium- Doped  $\text{LaGaO}_3$ : I, Phase Relationships and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[10] 2565-75 (1998).
  11. K. Huang and J.B. Goodenough, "A Solid Oxide Fuel Cell Based on Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  Electrolyte: the role of a Rare-Earth Oxide Buffer," *J. of Alloys and Compounds*, **303-304** 454-64 (2000).
  12. J.-H. Kim and H.-I. Yoo, "Partial Electronic Conductivity and Electrolytic Domain of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ," *Solid State Ionics*, **140** 105-13 (2001).
  13. W. Nernst-Göttingen, "Über Die Elektrolytische Leitung Fester Körper Bei Sehr Hohen Temperaturen (in Ger.)," *Z. Elektrochem.*, **6** 41-3 (1899).
  14. <http://www.landesmuseum-mannheim.de/restauration/nernstlampe/>.
  15. C.J. Kevane, E.L. Holverson and R.D. Watson, *J. Appl. Phys.*, **34** 2083 (1963).
  16. T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, "High Oxide Ion Conduction in Sintered  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Containing SrO, CaO, or  $\text{La}_2\text{O}_3$ ," *J. Appl. Electrochem.*, **2** 97-104 (1972).
  17. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, "Doped  $\text{LaGaO}_3$  Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor," *J. Am. Chem. Soc.* **116** 3801-3 (1994).
  18. E.M. Logothetis, "ZrO<sub>2</sub> Oxygen Sensors in Automotive Applications" pp. 388-405 in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, *The American Ceramic Society, Inc.*, Ohio (1981).
  19. B.C.H. Steele, "Ceramic Ion Conducting Membranes," *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1** 684-91 (1996).
  20. E. Baur and H. Preis, "ÜBER BRENNSTOFF-KETTEN MIT FESTLEITERN(in Ger.)," *Z. Elektrochem.*, **43** 727-32 (1937).
  21. A.B. Stambouli and E. Traversa, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6** 433-55 (2002).
  22. T. Takahashi and H. Iwahara, *Denki Kagaku*, **24** 205 (1966).
  23. J.B. Goodenough, "Ceramic Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **94** 17-25 (1997).
  24. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, "Effect of Rare Earth Cations Doped for La Site on the Oxide Ionic Conductivity of  $\text{LaGaO}_3$ -Based Perovskite Type Oxide," *Solid State Ionics*, **79** 141-51 (1995).
  25. G. Mairesse, "Bismuth-Based Oxide Conductors Novel Structure and Electrical Features," pp.271-90 in *Fast Ion Transport in Solids*, Ed. by B. Scrosati, Kluwer, Amsterdam (1993).
  26. V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender and J.H. Harding, "Dopant Ion Radius and Ionic Conductivity in Cerium Dioxide," *Solid State Ionics* **8** 109-13 (1983).
  27. J.-H. Kim, "Cation Effect on the Electrolytic Properties of  $\text{LaGaO}_3$ -Based Oxides(in Kor.)," pp. 93-109, in Ph. D. Thesis, Seoul National University, Seoul, 2001.
  28. T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "Conduction in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Based Oxide Ion Conductor under Low Oxygen Pressure. II. Determination of the Partial Electronic Conductivity," *J. Appl. Electrochem.* **7** 303-8 (1977).
  29. S. Lubke and H.-D. Wiemhofer, "Electronic conductivity of Gd-Doped Ceria with Additional Pr-doping," *Solid State Ionics*, **117** 229-43 (1999).
  30. N.Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[3] 563-88 (1993).
  31. L. Cong, T. He, Y. Ji, P. Guan, Y. Huang and W. Su, "Synthesis and Characterization of IT-Electrolyte with Perovskite Structure  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  by Glycine-Nitrate Combustion Method," *J. Alloys Comp.*, **348** 325-31 (2003).
  32. A. Atkinson and A. Selcuk, "Mechanical Behavior of Ceramic Oxygen Ion-Conducting Membranes," *Solid State Ionics*, **134** 59-66 (2000).
  33. J. Ma, T.S. Zhang, L.B. Kong, P. Hing, Y.J. Leng and S.H. Chan, "Preparation and Characterization of Dense  $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 2641-8 (2004).
  34. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn and S. Baskaran, "Effect of A-Site Cation Nonstoichiometry on the Properties of Doped Lanthanum Gallate," *Solid State Ionics*, **113-115** 571-83 (1998).
  35. M.H. Paydar, A.M. Hadian, K. Shiamnoe and N. Yamazoe, "The effects of Zirconia Addition on Sintering Behavior, Mechanical Properties and ion conductivity of BICUVOX.1 Material," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1825-9 (2001).
  36. A. Ahmad-Khanlou, F. Tietz and D. Stöver, "Material Properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9+x}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a Function of Ga Content," *Solid State Ionics*, **135** 543-7 (2000).
  37. T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "Conduction in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Based Oxide Ion Conductors under Low Oxygen Pressure. I. Current Blackening of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  Electrolyte," *J. Appl. Electrochem.*, **7** 299-302 (1977).
  38. A. Weber and E. Ivers-Tiffée, "Materials and concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications," *J. of Power Sources*, **127**



273-83 (2004).

39. R.L. Cook, R.C. Macduff and A.F. Sammells, "Perovskite Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **137**[10] 3309-10 (1990).

40. A. Tsoga, A. Naoumidis and D. Stöver, "Total Electrical Conductivity and Defect Structure of  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Y_2O_3$ - $Gd_2O_3$  Solid Solutions," *Solid State Ionic*, **135** 403-9 (2000).

41. J.-H. Lee, S.M. Yoon, B.-K. Kim, H.-W. Lee and H.-S. Song, "Electrical Conductivity and Defect Structure of Ytria-Doped Ceria-Stabilized zirconia," *Solid State Ionics*, **144** 175-84 (2001).

42. J.-H. Lee, J. Kim, S.-W. Kim, H.-W. Lee and H.S. Song, "Characterization of the Electrical Properties of  $Y_2O_3$ -doped  $CeO_2$ -rich  $CeO_2$ - $ZrO_2$  Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **166** 45-52 (2004).

43. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi and H. Arai, "High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **135**[8] 2077-80 (1988).

44. A.V. Virkar, "Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer, Composite Electrolytes: Electrolyte Stability," *J. Electrochem. Soc.*, **138**[5] 1481-7 (1991).

45. E.D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D.M. Lowe and B.G. Pound, "Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **144**[1] 233-6 (1997).

46. E.D. Wachsman, "Functionally Gradient Bilayer Oxide Membranes and Electrolytes," *Solid State Ionics*, **152-153**, 657-62 (2002).

47. S.H. Chan, X.J. Chen and K.A. Khor, "A simple Bilayer Electrolyte Model for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **158** 29-43 (2003).

48. D. Perednis and L.J. Gauckler, "Solid Oxide Fuel Cells with Electrolytes Prepared Via Spray Pyrolysis," *Solid State Ionics*, **166** 229-39 (2004).

49. N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier, "Mesoscopic Fast Ion Conduction in Nanometre-Scale Planar Heterostructures," *Nature*, **408** 946-9 (2000).

50. Y.-M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki and H.L. Tuller, "Nonstoichiometry and Electrical Conductivity of Nanocrystalline  $CeO_{2-x}$ ," *J. Electroceram.*, **19**[1] 7-14 (1997).

51. A. Tschöpe, E. Sommer and R. Birringer, "Grain size-Dependent Electrical Conductivity of Polycrystalline Cerium Oxide," *Solid State Ionics*, **139** 255-65 (2001).

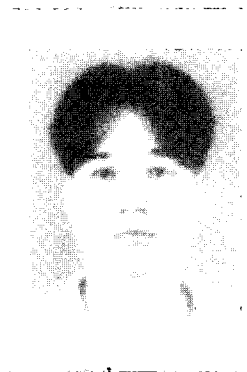
52. S. Kim and J. Maier, "Partial Electronic and Ionic Conduction in Nanocrystalline Ceria: Role of Space Charge," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 1919-23 (2004).

53. J. Maier, "Ionic Conduction in Space Charge Regions," *Prog. Solid St. Chem.*, **23** 171-263 (1995).

54. A. Tschöpe and R. Birringer, "Grain Size Dependence of Electrical Conductivity in Polycrystalline Cerium Oxide," *J. Electroceram.*, **7** 169-77 (2001).

55. A. Tschöpe, S. Kilassonia, B. Zapp and R. Birringer, "Grain-Size-Dependent Thermopower of Polycrystalline Cerium Oxide," *Solid State Ionics*, **149** 261-273 (2002).

56. S. Kim and J. Maier, "On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria," *J. Electrochem. Soc.*, **149**[10] J73-J83 (2002).



박상현

- 2000년 서울대학교 재료공학부 학사
- 2000년 서울대학교 재료공학부 석사
- 현재 석박사통합과정



유한일

- 1974년 서울대학교 학사
- 1976년 한국과학기술원 석사
- 1984년 미국 MIT 재료공학부 박사
- 1976년 한국 표준과학연구소
- 1979년 선임연구원
- 1976년 미국 NIST 객원연구원
- 1977년
- 1979년 미국 MIT 연구 조교
- 1984년
- 1984년 미국 MIT 박사후과정 연구원
- 1985년
- 1985년 서울대학교 재료공학부 조교수
- 1989년
- 1989년 독일 Hannover 대학교 Humbolt 재단 초빙교수
- 1990년
- 1989년 서울대학교 재료공학부 부교수
- 1995년
- 2000년 일본 Tohoku 대학교 초빙교수
- 2000년 미국 MIT 초빙교수
- 2004년 독일 Braunschweig 공과대학 및 Giessen Justus-Liebig 대학 Humbolt 재단 초빙교수
- 2005년
- 1995년 서울대학교 재료공학부 교수
- 현재