

Gd₂O₃-Y₂O₃-CeO₂계 고체 전해질의 미세구조 및 전기전도 특성

12-1-6

Microstructures and Electrical Conducting Properties of Gd₂O₃-Y₂O₃-CeO₂ Solid Electrolyte

장복기*, 신동선*, 임용무**

(Pok-Kie Chang, Dong-Sun Shin, Yong-Mu Lim)

Abstract

In this study, microstructure and electrical conductivity of $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x(CeO_2)_{1-x}$ ($0.01 \leq x \leq 0.25$) was investigated as a function of composition x. GYO addition(x) increased the bulk density and Gd₂O₃ was found to be monoclinic at $x > 0.15$. From the change of the lattice parameter with the addition(x), GYO solution limit for ceria was exceeded in the range of $x = 0.05$ to 0.09. Thermal expansion coefficient ($15 \sim 17 \times 10^{-6}/^\circ C$) of GYC samples at $x = 0.01$ to 0.07 was higher in value than that of 8YSZ ($10.8 \times 10^{-6}/^\circ C$). The electrical conductivity of GYC samples at $x = 0.05$ showed the maximum ($0.01 S/cm$) in value at 1073K which was 2 times higher than that of 8YSZ. The activation energy for the electrical conduction was determined to be 0.60eV in the temperature range of 1073K.

Key Words(중요용어) : GYO(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}, GYO doped ceria(GYC), Solid solution(고용체), Electrical conductivity(전기전도도), Microstructure(미세구조), Activation energy(활성화 에너지)

1. 서 론

고체전해질형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 에너지 변환 효율이 높고(열병합발전시 최고 80%), 연료 개질기가 필요없어 다양한 연료의 사용이 가능하며, 환경 친화적이라는 점에서 많은 연구가 진행되고 있다. 현재의 SOFC는 전해질로 이트리아 안정화 지르코니아(8YSZ)가, 공기극에는 LaXZO₃(X=Sr, Ca, Z=Co, Mn) 등의 페롭스카이트형 산화물이, 그리고 연료극에는 Ni-cermet이 이용되고 있다. 그러나 이러한 공기극 재료는 고온(약 1000°C)에서의 작동시 전해질과의 계면에 zirconate ($La_2Zr_2O_7$, $SrZrO_3$)화합물이 생성되어, 페롭스카이트형 구조내의 A site deficiency의 조성을 이용하여 다소 보완할 수 있다는 보고¹⁾도 있기는 하지만, 발전 성능을 저하시킨다.^{2,3)}

그리고 연료극의 Ni-YSZ cermet에 있어서 Ni/YSZ의 전기전도도는 주로 Ni 함량에 크게 영향을 받으나 Ni를 통한 전자의 전도가 보장되도록 하여야 한다. 작동 환경하에서 Ni의 소결 현상으로 인하여 활성 표면적이 감소하고 연료극의 전기전도도를 저하시킨다²⁾. 특히, SOFC의 경우, 이와같은 전극의 문제를 해결하고 평판형 적층 cell의 설계시 유연성이 좋은 금속재의 전극 등을 활용할 수 있도록 작동 온도를 700~800°C 정도로 저하시키기 위한 연구에 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다^{3,4,5)}.

따라서, 저온에서도 우수한 전기전도도를 갖는 새로운 전해질의 개발이 시급하며, 현재로서는 여러 가지 전해질 중에 ceria계가 가장 유망한 재료로서 각광을 받고 있다. CeO₂는 여러 가지 첨가물들을 이용하여 산소 공공을 만들 수 있으며 그 첨가량에 따라 최대의 전기전도도가 다양한 값을 갖는다⁶⁾. 일

* : 전남대학교 세라믹공학과
(광주시 북구 용봉동 700, Fax: 062-530-1719
E-mail : pkchang@orion.chonnam.ac.kr)

** : 광주보건대학 안경광학과

1998년 10월 15일 접수, 1998년 12월 21일 심사완료

반적으로 2가 양이온의 경우는 10mol%, 3가 양이온의 경우는 20mol%를 첨가했을 때 최대값의 전기전도도를 보인다고 보고되고 있으며, Berkel등⁷⁾과 Goedickemeier등⁸⁾은 20mol% GdO_{1.5}, SmO_{1.5}, 10mol% CaO를 첨가한 CeO₂를 제조하여 산화물 연료전지의 특성을 연구하였다. 양이온의 종류에 따라 그 첨가량이 서로 다른데 이는 CeO₂의 이온전도도에 관여하는 첨가 양이온의 산소 공공 생성 농도의 최대치가 서로 다르기 때문이다⁹⁾. 그리고 Bi₂O₃-Y₂O₃의 복합 첨가에 의하여 CeO₂의 고온에서의 열화특성을 해결하는 등의 연구¹⁰⁾는 단일 성분 산화물의 첨가보다는 2성분 이상의 복합 첨가가 주는 이점이 있다는 점에서 흥미롭다.

따라서 이번 연구에서는 75mol%Gd₂O₃-25mol%Y₂O₃(이후에는 GYO라 함)의 3:1 조성의 Gd₂O₃와 Y₂O₃의 복합 dopant의 그 첨가량(x)에 따른 (CeO₂)_{1-x}(GYO)_x (0.01 ≤ X ≤ 0.25) 조성의 소결체를 제조하였다. 그리고 각 조성에 따른 미세구조의 변화와 소결경향을 관찰하였으며 AC-impedance 측정을 통하여 전기 전도도를 실험 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제조

출발 시약으로는 gadolinium(III) oxide(Aldrich, 99.9%), yttrium oxide(Aldrich, 99.99%), cerium(IV) oxide(Aldrich, 99.9%)를 사용하였다. 표 1과 같은 조성비로 혼합된 산화물을 PE계 병에 지르코니아 불과 함께 넣고 메칠알콜 중에서 24시간 동안 혼합 및 분쇄를 행하여 혼합 분말을 마련하였다. 이 혼합 분말을 건조한 후 승온 및 냉각속도를 5°C/min으로 하여 1200°C에서 24시간 동안 하소하였다. 그리고 위와 같이 재분쇄한 후 직경 10mm인 원형 몰드를 이용하여 30MPa의 압력으로 1차 성형한 후 냉간 정수압(CIP)으로 2차성형(300MPa)을 하였다. 승온속도를 5°C/min으로 하여 1600°C에서 5시간 동안 소결하여 측정용 시편을 마련하였다.

2.2. 특성 평가

표 1과 같은 조성비로 만든 시편들을 1600°C에서 5시간 소결하여 아르기메데스 원리를 이용하여 부피밀도를 구하였고, XRD(Rigaku D/Max 1000)를 이용하여 결정상 분석을 행하였다. 이때 주사속도는 4°/min이었다. 이러한 결과를 가지고 Gd₂O₃-Y₂O₃ 첨가에 따른 GYC의 결정상 변화와 입방정상의 안정화 여부를 확인하였고 격자상수도 구하였다. 열팽

창계수 측정에는 theta industries사의 dilatometer를 이용하였다. 또 소결체의 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM, Jeol 3400)을 통하여 관찰하였다. 이때 시편은 소결 후 다이아몬드 페이스트(3μm)를 이용하여 경면 연마를 행한 다음 열간에칭(thermal etching; 1450°C, 30min)하였다. 전기전도도 측정시의 전극은 백금 paste(PX-125)를 시편의 양면에 얇게 바르고 건조한 다음 백금 리드 선을 그 위에 백금 paste로 부착하고 1000°C에서 1h 열처리하여 형성하였다. 교류 임피던스 측정에는 Impedance/Gain-phase Analyzer(HP, 4194A)를 이용하였으며 측정 주파수 범위는 100Hz~15MHz였다.

표 1. (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}계의 조성

Table 1. Compositions of (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} system

CODE	75mol%Gd ₂ O ₃ -25mol%Y ₂ O ₃ (GYO)		(CeO ₂) _{1-x}
	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CeO ₂
1GYC	3.10wt%	0.64wt%	96.25wt%
3GYC	8.99	1.87	89.14
5GYC	14.48	3.01	82.51
7GYC	19.62	4.07	76.31
9GYC	24.44	5.07	70.49
15GYC	37.25	7.73	55.02
25GYC	54.33	11.28	34.39

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 특성 및 미세구조

그림 1은 각 조성에 따른 시편을 1600°C에서 5시간 동안 소결한 시편들의 부피밀도와 겉보기 기공율을 측정된 결과이다. GYO 첨가량(x)에 따라 증가하는 경향을 보인다. x=0.01인 GYO의 경우는 상대 밀도가 83.51%인 반면에 x=0.09 GYO의 경우에는 92.00%이었다. 또한 겉보기 기공율은 x=0.01에서 0.05까지는 13.75%로 거의 일정하다가 그 이상의 첨가 시에는 첨가량에 따라 밀도의 증가와 함께 급격히 감소되어 x=0.25의 경우에는 0.55%로 기공의 분율이 낮아졌으며 그림 5와 같이 미세조직이 매우 치밀해지는 양상을 보였다.

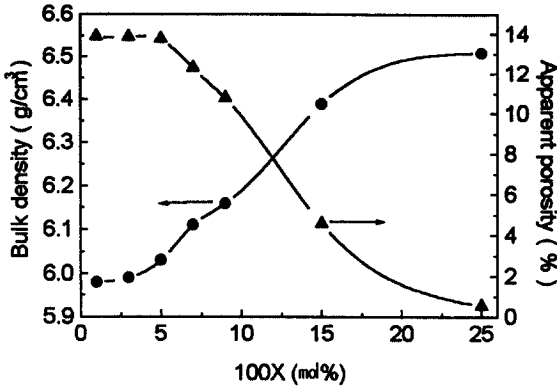


그림 1. 1600°C에서 5시간 동안 소결된 (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}의 첨가량(x)에 따른 부피밀도와 겉보기 기공율.

Fig. 1. Composition dependence of bulk density and apparent porosity for (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} sintered at 1600°C for 5hrs.

그림 2는 X-선 회절 분석의 결과이다. x=0.09 이하에서는 완전한 입방정의 결정구조를 보이나 x=0.15 이상에서는 상분리된 Gd₂O₃의 피크를 관찰할 수 있다. 이는 GYO의 첨가량이 x=0.09를 지나면서 GYO가 CeO₂에 완전히 고용되지 못하고, Y₂O₃에 비하여 상대적으로 분율(Gd:Y=3:1)이 높고 이온 반경이 더 큰 Gd₂O₃가 잔존하게 됨을 의미한다.

그림 3은 X선 회절분석의 결과로부터 프로그램 (Indexing and Least-squares Powder Diffraction Program written by D. E. Appleman and H. T. Evans)을 이용하여 구한 격자상수를 보인 것이다. x=0.09까지는 GYO가 고용되면서 격자상수가 증가하다가 그 이상에서는 점차 감소하는 경향을 보였다. 이 격자상수 증가는 이온반경이 1.02Å인 Ce 자리에 이온반경이 더 큰 Gd(1.11Å), Y(1.06Å)이온이 치환되면서 고용한계 내에서 단위체적의 증가가 있음을 의미한다. 이와같이 x=0.15 이상에서 제2상인 Gd₂O₃의 석출과 함께 부피밀도는 증가하는 반면 격자상수는 점점 감소되는 점을 감안하면 CeO₂에 대한 GYO의 고용한계는 x=0.09 내외인 것으로 판단된다.

그림 4는 1600°C에서 5시간 소결한 시편들을 dilatometer(측정조건: 0°C~1300°C, 공기중, 3°C/min)를 이용하여 열팽창계수를 측정된 결과이다. 모든 시편에 대한 열팽창계수는 15~17×10⁻⁶/°C의

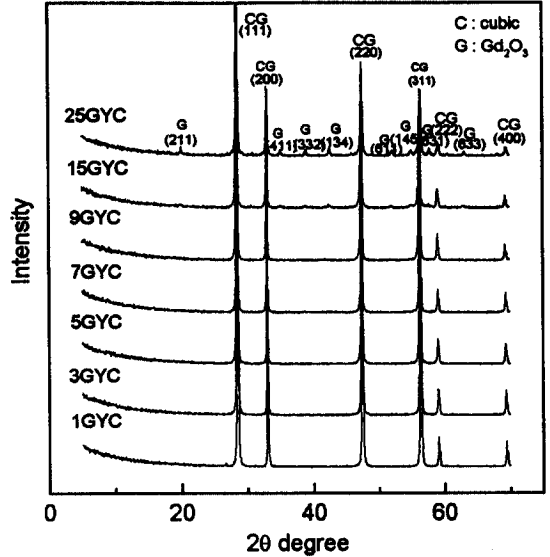


그림 2. (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}의 (GYO)의 첨가량(x)에 따른 결정상 변화.

Fig. 2. Composition dependence of XRD patterns for (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} sintered at 1600°C for 5hrs.

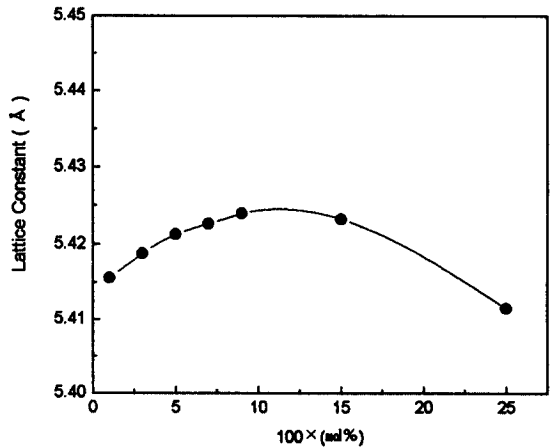


그림 3. (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}의 (GYO)의 첨가량(x)에 따른 격자상수의 변화.

Fig. 3. Composition dependence of lattice parameters for (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} sintered at 1600°C for 5hrs.

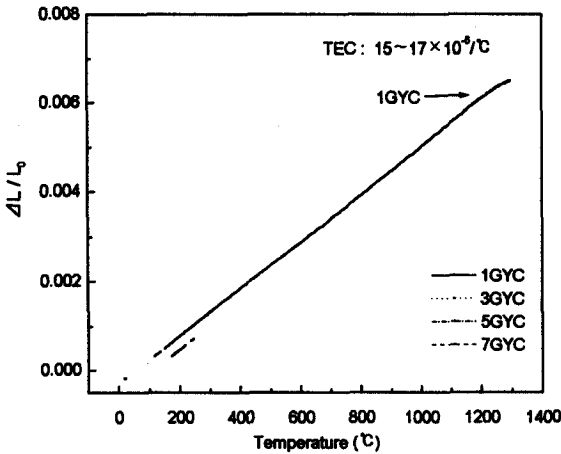


그림 4. (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}의 (GYO)의 첨가량(x)에 따른 열팽창특성 변화.

Fig. 4. TMA data of (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} (x=0.01~0.07) sintered at 1600°C for 5hrs.

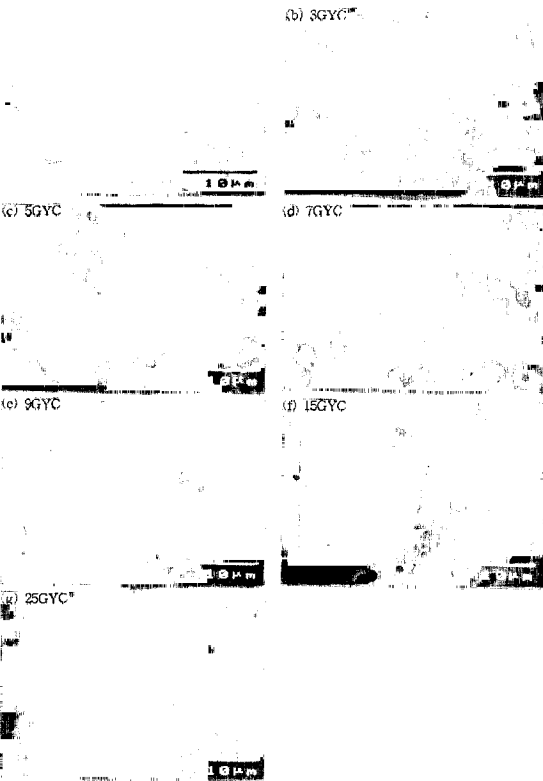


그림 5. (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}의 (GYO)의 첨가량(x)에 따른 미세구조.

Fig. 5. SEM images of (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}.

범위였다. 이는 현재 SOFC(solid oxide fuel cell)의 대표적인 고체 전해질로 사용되고 있는 8YSZ의 열팽창계수($10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)보다 훨씬 높은 값이다¹¹⁾. 따라서 SOFC 제작시 전극등의 구성 요소가 GYC의 열팽창률과 일치하는 재료로 대체될 필요가 있다.

그림 5는 각 조성이 1600°C에서 5시간 동안 소결된 시편의 주사전자현미경 사진이다. GYO의 첨가량(x)이 증가함에 따라 입성장파와 미세구조의 치밀화가 증대하는 경향을 보이지만 Gd₂O₃가 상분리되는 x=0.15 이상의 GYC는 상대적으로 매우 치밀한 구조를 보였다. 따라서 고용의 한계를 초과하는 과량의 Gd₂O₃가 GYC의 치밀화를 촉진한다는 판단이 가능하다.

3.2. 전기적 특성

그림 6은 (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} (0.01 ≤ X ≤ 0.25)의 조성을 1600°C에서 5시간 소결한 시편들의 523K부터 873K 사이의 온도에서 측정된 복소 임피던스 분석으로부터 얻은 전체저항(입내저항성분+입계저항성분)을 이용하여 구한 전기전도도를 $\sigma \cdot T$ 대 1000/T에 대한 관계식으로 나타낸 결과이다. 측정온도 전 구간에서 전도도가 Arrhenius식,

$$\sigma \cdot T \sim \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

의 직선 관계를 보임으로서 Y₂O₃ doped ZrO₂¹²⁾, Gd₂O₃ doped ZrO₂¹³⁾와 같이 전기전도도가 주로 이온전도¹⁴⁾¹⁵⁾에 의한 것임을 알 수 있다. 여기에서 σ 는 전기전도도, T는 절대온도, Q는 활성화에너지, 그리고 R은 기체상수이다.

x=0.03, 0.05, 0.07 GYC의 그래프를 외삽하여 구한 1273K에서의 전기전도도는 각각 0.022, 0.028, 0.025S/cm 값을 나타내었다. 이때 전도도가 가장 높은 x=0.05 GYC는 1073K에서 0.01S/cm이었고, 활성화에너지는 0.60eV였다. 동일한 온도에서 8 mol%Y₂O₃-ZrO₂의 전기전도도¹⁶⁾는 5×10^{-3} S/cm, 활성화에너지는 0.99eV인 바 x=0.05 GYC는 8YSZ보다 전기전도도가 2배 정도 높은 값을 보였으며 활성화에너지도 현저히 낮은 것으로 보아 800°C에서 작동하는 저온형 고체 전해질형 연료전지의 전해질로서의 응용이 가능하리라 판단된다.

그림 7은 그림 6에서 도시된 GYC의 GYO 첨가량에 따른 전기전도도(623K)를 도시한 것이다. 첨가량에 따른 각각의 전기전도도는 x=0.01, x=0.03, x=0.05일 때 5.53×10^{-6} , 1.18×10^{-4} , 2.37×10^{-4} S/cm로 점차 증가하다가 GYO의 첨가량이 x=0.07, 0.09, 0.15일 때 1.78×10^{-4} , 2.28×10^{-5} , 6.14×10^{-7} S/cm로

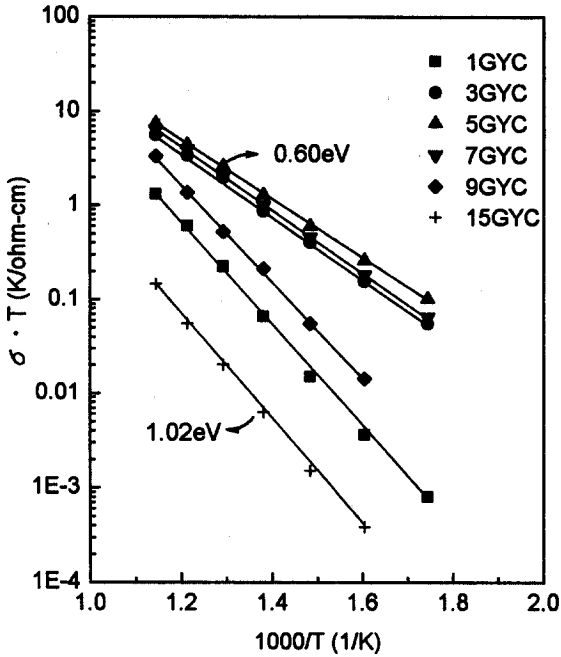


그림 6. (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}의 온도에 따른 전기전도도.
 Fig. 6. Electrical conductivities as a function of temperature of (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}.

전기전도도가 급격히 감소하는 경향을 보였다.

일반적으로 산소이온 전도성을 보이는 복합산화물들의 전기전도도는 첨가물의 함량에 따라 생성되는 산소공공의 농도에 따라 비례하여 증가하지만 고용의 한계를 넘어서면 2차상의 석출이나 결합 연합(defect association) 등의 현상에 의해 전기전도도가 감소하게 된다. 따라서 고용의 한계 이하의 영역에서는 산소공공의 농도차가, 그 이상의 영역에서는 2차상에 기인하는 장벽효과가 전기전도특성을 좌우하게 된다. 그러므로 X-선 회절분석의 결과로부터 예상되었던 고용의 한계는 x=0.05~0.09 영역이었으나 전기전도도를 토대로 살펴보면 가장 높은 전도도를 보인 조성인 x=0.05임을 알 수 있다. 따라서 GYC의 고체전해질로서의 최적 조성은 x=0.05 GYC이었으며 800℃ 정도에서 거동하는 중온형 고체전해질로서 많은 활용이 기대된다.

4. 결 론

{(Gd₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}}_x(CeO₂)_{1-x} (0.01 ≤ x ≤ 0.25) 조성의 x에 따른 미세구조와 전기전도도 분석을 통해

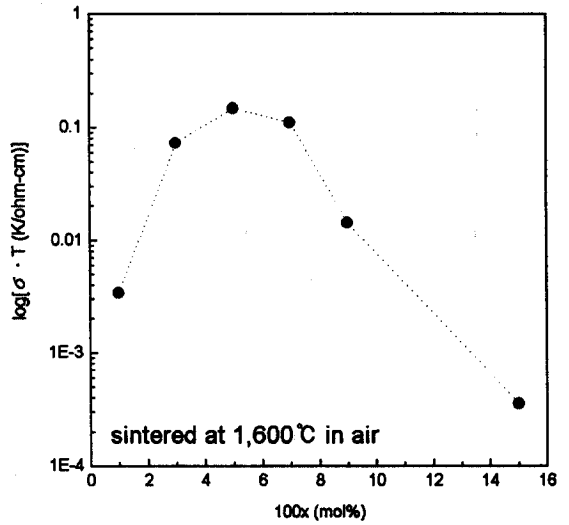


그림 7. 공기중, 350℃에서 측정된 (GYO)_x(CeO₂)_{1-x}의 전기전도도.

Fig. 7. Electrical conductivities as a function of composition of (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} measured at 350℃ in air.

여 다음과 같은 결론을 얻었다.

GYO 첨가량, x에 따라 부피밀도가 점차 증가하였으며 x=0.15 이상 첨가시 단사정의 Gd₂O₃가 석출되었다.

그리고 x에 따른 격자상수의 변화를 기초로하여 판단해보면 CeO₂에 대한 GYO의 고용한계는 가장 높은 격자상수를 보인 x=0.09~0.15 영역임을 알 수 있었다. x=0.01~0.07인 GYC 시편의 열팽창계수는 8YSZ의 것(10.8×10⁻⁶/℃)보다 높은 15~17×10⁻⁶/℃ 범위이었다. 또한 x=0.05인 GYC가 가장 높은 전기전도도를 보였고 1073K에서의 전기전도도는 8YSZ의 2배에 달하는 0.01S/cm이었으며 전도에 대한 활성화에너지는 0.60eV였다. 따라서 x=0.05인 GYC의 경우에 800℃ 정도로 낮은 온도에서의 고체전해질로서의 활용이 기대된다.

References

1. G. Stochniol, A. Gupta "La_{0.75}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O₃ as cathode material for SOFC", Electrochemical Proceedings Volume 97-18, pp 888-896.
2. S.Murakami, Y.Miyake, Y.Akiyama, N.Ishida,

- T.Saito, and Furukawa, "A study on composite anode of solid oxide fuel cells", pp.187-90 in Proceedings of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. Edited by O.Yamamoto, M.Dokiya, and H.Tagawa, Science House, Tokyo, Japan, 1990.
3. K. Tomida, T. Namikawa and Y. Yamazaki, "Tensile test of corrugated 8YSZ thin films for SOFC," DENKI KAGAKU, 62(11), 1043-1047 (1994).
 4. N. Tomita, T. Namikawa and Y. Yamazaki, "A flexible alloy-wire interconnection for planar SOFC cathode," DENKI KAGAKU, 62(7), 638-639 (1994).
 5. R. Okuyama and E. Nomura, "Preparation of SOFC by MSC (Multi-layer slurry casting)process," DENKI KAGAKU, 61(3), 331-336 (1993).
 6. Keqin Huang, Man Feng, "Bi₂O₃-Y₂O₃-CeO₂ solid solution oxide-ion electrolyte", Solid State Ionics, 89 (1996), 17-24.
 7. F.P.F. van Berkel, G.M. Christie, F.H. van Heuveln and J.P.P. Huijsmans, "Electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells", Proc. 4th Int'l symp. on Solid Oxide Fuel Cell, The Electrochem. Soc., 1062-1071 (1995).
 8. M. Goedickemeier, K. Sasaki and L.J. Gauckler, "Current-Voltage Characteristics of Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes", Proc. 4th Int'l symp. on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochem. Soc., 1072-1081 (1995).
 9. J.M. Ralph and J.A. Kilner, "Grain boundary conductivity enhancement in Ceria-Gadolinia Solid Solutions", Proc. 5th Int'l symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Electrochemical Proceedings Volume 97-40., 1021-1030 (1997).
 10. K. Huang, M. Feng, and J.B. Goodenough, "Bi₂O₃-Y₂O₃-CeO₂ Solid Solution Oxide-ion Electrolyte", Solid State Ionics, Vol. 89, pp. 17-24, 1996.
 11. R. Manner, E. Ivers-Tiffée, and W. Wersing, "Commission of The European Communities, Luxembourg", 1991, p. 715.
 12. A. Ovenston, "Effect of Atmosphere on the Electrical Properties of Polycrystalline Ytria-Stabilized Zirconia", Solid State Ionics, 58, 221-222 (1992).
 13. T.K. Kand, T. Nagasaki, N. Igawa, I.H. Kuk and H. Ohno, "Electrical Properties of Cubic, Stabilized, Single ZrO₂-Cd₂O₃ Crystals", J. Am. Ceram. Soc. 75(8), 2297-2299 (1992).
 14. R. N. Blumenthal, F.S. Brugner and J.E. Garnier, "The Electrical Conductivity of CaO-Doped Nonstoichiometric Cerium Dioxide from 700°C to 1500°C", J. Electrochem. Soc., 120, 1230 - 1237 (1973).
 15. H.L. Tuller and A.S. Nowick, "Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte", J. Electrochem. Soc., 122, 255 - 259 (1975).
 16. S.R.De Groot, "Thermodynamic of irreversible process", in selected topics in modern physics, J. De Boer, H. Brinkman, and H.B.G. Casimer Eds., North-Holland Pub., New York, 1952, 5.