

GYC의 미세구조와 전기전도 특성에 미치는 BaO 첨가의 영향

논문
12-10-4

The Effect of BaO Addition on the Microstructure and Electrical Conductivity of GYC

장복기*, 신동선*, 임용무**, 김운호***, 박종혁****

(Pok-Kie Chang*, Dong-Sun Shin*, Yong-Mu Lim**, Yoon-Ho Kim***, Jong-Hyuk Park****)

Abstract

The effect of BaO addition in $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x(CeO_2)_{1-x}$ system was studied through investigation of the sinterability, microstructure and electrical conductivity.

With the 0.6wt% BaO addition, we could obtain high dense electrolyte having bulk density of 6.78g/cm³ and apparent porosity of 0.37%, the bulk density of which was increased more about 10% than that of the GYC. Thermal expansion coefficient($15.4\sim 15.7\times 10^{-6}/^{\circ}C$) of BaO added specimens was similar to that of GYC($15.3\times 10^{-6}/^{\circ}C$). Electrical conductivity measured at 1073K showed 0.034S/cm of the maximum value with 0.6wt% BaO added specimen, which was 3 times higher than that of the GYC(0.010S/cm). And the activation energy for the electrical conduction was 0.37eV and lower than 0.60eV for GYC.

Key Words(중요용어) : GYO $\{(Gd_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}\}_x$, GYO doped ceria(GYC), Thermal expansion coefficient(열 팽창계수), Electrical conductivity(전기전도도), Microstructure(미세구조), Activation energy(활성화에너지), BaO addition(BaO 첨가)

1. 서 론

세리아계 고체전해질은 저온 영역에서 좋은 발전특성을 지니고 있어 현재 활발히 연구되고 있다. Doped CeO₂는 현재 고체산화물 연료전지의 전해질로 널리 연구되고 있는 YSZ계 보다 저온에서 전기전도도가 높고 표면에서의 산소교환계수(oxygen exchange coefficient)도 크다는 장점을 지니고 있다. 그러나 환원분위기에서 Ceria의 부분적인 환원에 의한 전자의 발생으로 전자전도성을 보이는 문제점을 안고 있다. 이 문제를 해결하기 위해 세리아계 전해질의 표면에 YSZ의 코팅 및 도판트의 선택에 대해

연구되어지고 있다. 또한 효율향상을 위한 저온형 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell) 개발에 있어서 극복해야할 문제는 가스 불투과성을 유지하는 조건하에서 고체전해질의 두께를 감소시키는 방법과 이온전도성이 높은 다른 대체 전해질을 개발하는 것이다.

본 연구에서는 CeO₂에 Gd, Y와 같은 희토류 원소를 도핑시킨 복합산화물의 제조에 대한 선행된 연구¹⁾에서 전기전도성은 우수하였으나 전도성 저하를 야기하고, 박막화 공정이 어려운 난소결성²⁾을 해결하기 위하여 소결조제로서 BaO의 첨가 효과에 대하여 실험하였다. BaO첨가량에 따른 미세구조의 변화 및 전기 전도도에 대한 연구를 행하였다.

2. 실험 방법

2.1. BaO를 첨가한 세리아계 전해질 제조

표 1에 제시된 5GYC의 조성(Gadolinium(III) oxide(Aldrich, 99.9%), Yttrium oxide(Aldrich, 99.99%), Cerium(IV) oxide(Aldrich, 99.9%)과 Barium Oxide(Aldrich, 97%)를 출

* : 전남대학교 세라믹공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300, Fax : 062-530-1719 E-mail : ymlim@www.kjhc-c.ac.kr)

** : 광주보건대학 안경광학과

*** : 나주대학 환경공업과

**** : 전남대학교 환경연구소

1999년 5월 3일 접수, 1999년 9월 20일 심사완료

발 물질로 사용하였다. 이 조성은 선행 연구에서 전기전도도와 활성화에너지가 가장 좋은 결과를 보인 조성을 택하였다. 5GYC에 BaO의 첨가량은 0.1, 0.3, 0.6, 1.0wt%이었으며 결정상의 변화에 대한 정보를 얻기 위하여 10wt% 첨가한 조성도 제조되었다. 필요한 조성비로 혼합된 산화물을 Nalgene병에 지르코니아 볼과 함께 넣고 매칠알룰 중에서 24시간 동안 혼합 및 분쇄를 행하여 혼합 분말을 마련하였다. 이 혼합 분말을 건조기에 건조한 후 승온 및 냉각속도를 5℃/min으로하여 1,200℃에서 24시간 동안 하소하였다. 다시 재분쇄한 후 직경 10mm의 원형 몰드로 1차 성형(30mm)한 후 냉간 정수압(CIP)으로 2차성형(300mm)을 하였다. 이를 승온속도 5℃/min로 1,600℃에서 5시간 동안 소결하여 측정용 시편을 마련하였다.

2.2. 특성 평가

소결 시편에 대하여 아르키메데스 원리를 이용하여 부피밀도를 구하였고, XRD(Rigaku D/Max 1000) 분석을 통하여 결정상 분석을 행하였다(주사속도: 4°/min). 소결조제 첨가에 따른 GYC의 결정상 변화와 입방정상의 안정화 여부를 확인하였다. 열팽창계수 측정에는 theta industries사의 dilatometer를 이용하였다. 또한 소결체의 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM, Jeol 3400)을 통하여 관찰하였다. 이때 시편은 다이아몬드 페이스트(3μm)를 이용하여 경면 연마를 행한 다음 열간에칭(thermal etching: 1450℃, 30min)하였다. 전기전도도 측정시 전극은 백금 paste(PX-125)를 시편의 양면에 얇게 바르고 건조한 다음 백금 리드 선을 그 위에 백금 paste로 부착하고 1000℃에서 1h 열처리하여 형성하였다. 교류 2단자 전기전도도 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. Composition of (GYO)_x(CeO₂)_{1-x} System

CODE	75mol%Gd ₂ O ₃ -25mol%Y ₂ O ₃ (GYO)		(CeO ₂) _{1-x}	BaO
	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CeO ₂	
5GYC	14.48wt%	3.01wt%	82.51wt%	0.1, 0.3, 0.6, 1.0 wt%

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 특성 및 미세구조

그림 1은 각 조성에 따른 시편을 1600℃에서 5시간 동안 소결한 시편들의 부피밀도와 겉보기 기공율을 측정된 결과이다. 선행 연구에서 얻어진 5GYC의 부피밀도는 6.03g/cm³인 반면, 0.1, 0.3, 0.6, 1.0wt%의 BaO를 첨가한 경우 각각, 6.61, 6.75, 6.78, 6.74g/cm³으로서 전체적으로 부피밀도가 증가함을 보였다. 특히, 0.6wt% BaO 첨가시 5GYC 보다 상대밀도가 10% 이상 증가하였고 겉보기 기공율에 있어서 5GYC는 13.75%이나 BaO를 첨가한 시편들에서는 0.37~0.41%로 부피밀도의 증가와 함께 기공율이 감소하는 결과를 보였다.

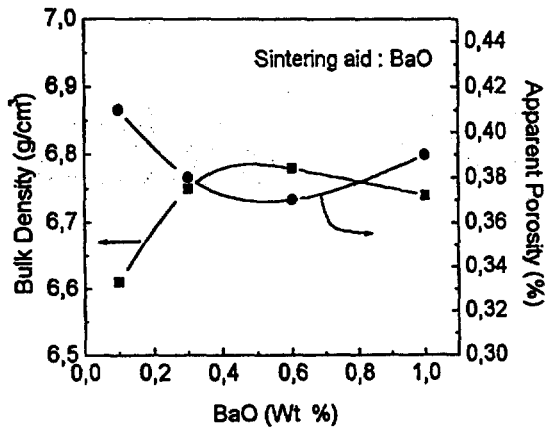


그림 1. 1600℃에서 5시간 동안 소결된 5GYC+BaO(wt%)의 부피밀도와 겉보기 기공율.
Fig. 1. Composition dependence of bulk density and apparent porosity of 5GYC+BaO(wt%) sintered at 1600℃ for 5hrs.

그림 2는 X-선 회절 분석의 결과이다. 5GYC의 입방정 결정구조를 보이며 BaO를 첨가한 경우에도 제2상의 생성 및 석출이 없이 입방정 결정구조를 보여서 BaO를 첨가하여도 고온에서 안정할 것으로 생각된다. 그러나 10wt% 첨가 조성의 열처리온도에 따른 결정상의 변화인 그림 3을 보면 1000℃ 이상의 열처리온도에서 BaCeO₃의 결정상이 생성됨을 보여

준다. 따라서 비록 1wt% 이하의 경우에도 BaCeO₃의 결정상이 생성될 가능성이 높으나 XRD의 분해능 때문에 검출되지 않았다고 사려된다.

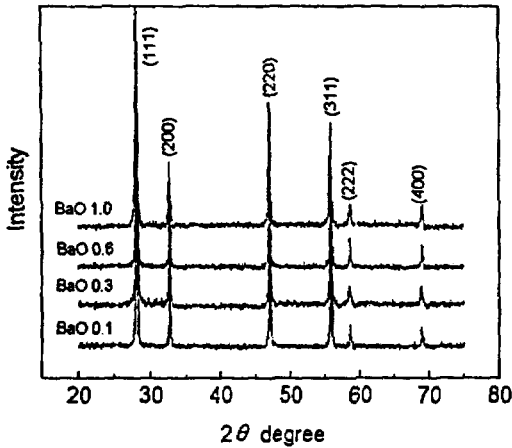


그림 2. 1600°C에서 5시간 동안 소결된 5GYC+BaO(wt%)의 결정상 변화.
Fig. 2. Composition dependence of XRD patterns of 5GYC+BaO(wt%) sintered at 1600°C for 5hrs.

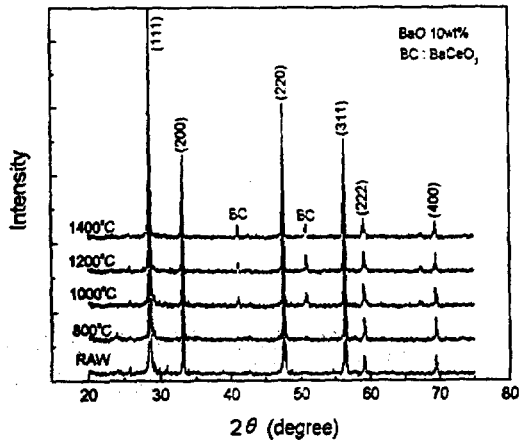


그림 3. 5GYC-10wt% BaO의 열처리온도에 따른 결정상의 변화.
Fig. 3. XRD patterns of 5GYC-10wt% BaO as a function of the heating temperature.

그림 4는 1,600°C에서 5시간 소결한 시편들을 dilatometer(측정조건 : 0°C~900°C, 공기중, 3°C/min)를 이용하여 열팽창계수를 측정한 결과이다. BaO가 첨가되지 않은 5GYC 시편의 열팽창계수는 $15.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었으며, BaO 첨가시 $15.4 \sim 15.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 범위의 열팽창계수를 보였다. 이는 BaO를 첨가에 따른 열팽창계수의 큰 변화는 보이지 않음을 알 수 있다. 그리고 현재 SOFC의 고체 전해질로 사용되고 있는 전해질 8YSZ의 열팽창계수(1,000°C에서 $10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)와는 큰 차이를 보이므로 전극재료 등의 구성요소 선정 시 이와 일치되는 열팽창계수를 갖는 소재를 선택해야 한다. 따라서 H. J. Oel 등⁴⁾이 보고한 LSMCo(La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.7}Co_{0.3}O₃)[열팽창계수 : $15.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]를 전극재료로 하여 발전특성 실험을 행하였다.

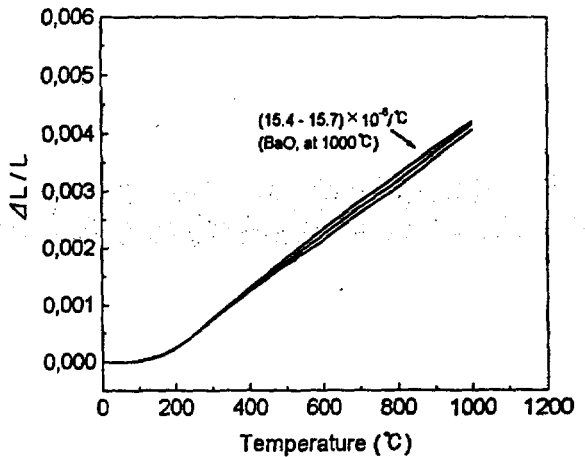


그림 4. BaO가 첨가된 5GYC의 열팽창특성.
Fig. 4. TEC of 5GYC-BaO sintered at 1600°C for 5hrs.

그림 5는 BaO를 첨가한 후 1,600°C에서 5시간 소결한 각 시편의 주사전자현미경 사진이다. BaO를 첨가한 경우에 5GYC에 비하여 더욱 치밀한 구조를 보이며, 특히 BaO가 0.3wt%에서 0.6wt% 첨가된 경우에는 기공이 비교적 없는 치밀한 미세구조를 보이고 있다. 이는 상기한 물리적 특성과 일치하는 경향을 보인다.

표 2는 BaO 첨가에 따른 결정립 크기로서 평균 intercept 길이(L)를 측정해서 $L = 4\pi r/3$ 식⁵⁾에 의해 구한 결정립 크기(D = 3r)이다. BaO를 첨가

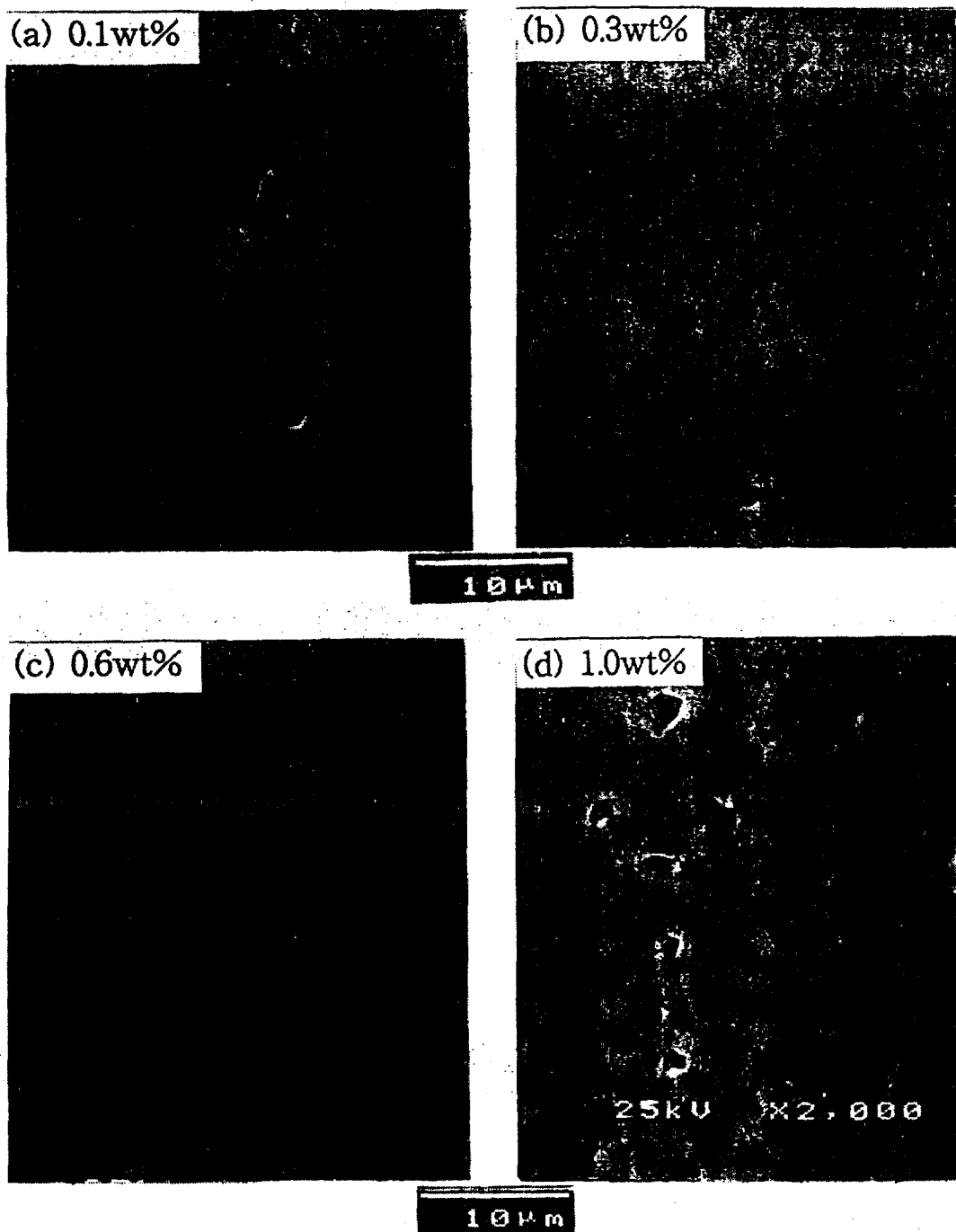


그림 5. 1600°C에서 소결된 5GYC-BaO의 미세구조.
Fig. 5. SEM images of 5GYC-BaO specimens sintered at 1600°C for 5hrs.

한 경우에 결정립 크기의 분포는 1.81~2.84 μm 였으며, 특히 0.3wt% BaO의 경우 1.81 μm 이었다. 이는 소결체의 결정립크기와 강도의와의 관계에서 결정립의 크기가 작을수록 응력분산과 crack 전달의 차단 가능성¹⁰⁾이 높아져서 상대적으로 기계적 강도가 증가하는 경향을 보이므로 0.3wt% BaO를 첨가한 전해질의 강도특성이 우수할 것으로 판단된다. 그러나 이 결정립 크기는 격자전도(lattice conduction)나 입계전도(grainboundary conduction)의 전기전도기구에 따라 다른 방식의 제어가 되어야 한다. 일반적인 고체전해질은 입내의 격자전도기구를 갖기 때문에 가능하면 입계의 면적을 줄여야 한다. 즉 결정립의 크기가 커야한다¹¹⁾.

표 2. 5GYC 시편들의 결정립 크기 분석
Table 2. Grain Size of 5GYC-BaO Specimens

sintering aid (BaO wt%)	grain size (μm)
0.1	2.84
0.3	1.81
0.6	2.59
1.0	2.18

3.2. 전기적 특성

그림 6은 5GYC에 BaO가 첨가된 조성을 1,600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 소결한 시편들의 473K부터 1273K 사이의 온도에서 측정된 복소 임피던스 분석을 통한 전체 저항(입내저항성분+입계저항성분)으로부터 구한 전기전도도를 $\sigma \cdot T$ 대 1000/T에 대한 관계식으로 나타낸 결과이다. 측정온도 전 구간에서 전도도가 Arrhenius식,

$$\sigma \cdot T \sim \exp(-E_a/RT)$$

의 직선 관계를 보임으로서 Y_2O_3 doped ZrO_2 ¹²⁾, Gd_2O_3 doped ZrO_2 ¹³⁾와 같이 전기전도가 주로 이온전도¹⁴⁾에 의한 것임을 알 수 있다. 여기에서 σ 는 전기전도도, T는 절대온도, E_a 는 활성화에너지, 그리고 R은 기체상수이다.

0.1, 0.3, 0.6, 1.0wt% BaO를 첨가한 시편들의 전기전도도를 구한 결과 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 0.01, 0.015, 0.034, 0.033S/cm 값을 보였다. 특히

0.6wt% BaO가 첨가된 시편은 5GYC(0.01S/cm)의 경우와 비교시 3배 이상 높은 전도도를 보였다. 이는 소결성의 향상과 앞에서 언급한 입계면적의 감소로 인해 산소이온 전도가 일어나는 부피비가 현저히 증가하였기 때문이라 생각된다. 그리고 이때의 이온전도에 대한 활성화에너지는 0.1, 0.3wt%가 0.72, 0.70eV인 반면, 전도도가 가장 높은 0.6wt% BaO에서는 0.37eV로 활성화에너지가 절반이하의 값으로 나타났다. 이는 5GYC의 0.60eV와 비교시 활성화에너지가 40%이상 감소하였다. 또한 J.H. Ralph등¹⁵⁾이 보고한 " $\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.05}\text{Ca}_{0.81}\text{O}_x$ "의 활성화에너지인 0.88eV 보다 더 낮은 값을 보였다. 1.0wt%의 경우에는 활성화에너지가 증가하는 경향을 보였으며, 이는 BaO에 의한 소결향상의 효과보다 BaCeO_3 의 생성에 의한 산소이온전도의 차단 효과가 더 컸기 때문이라고 생각된다. 따라서 세리아계 전해질(5GYC)에 BaO를 첨가한 결과 보다 치밀한 결정구조와 전기전도도가 향상된 전해질을 제조하기 위해서는 최적 첨가량이 0.6wt%임을 알 수 있었다.

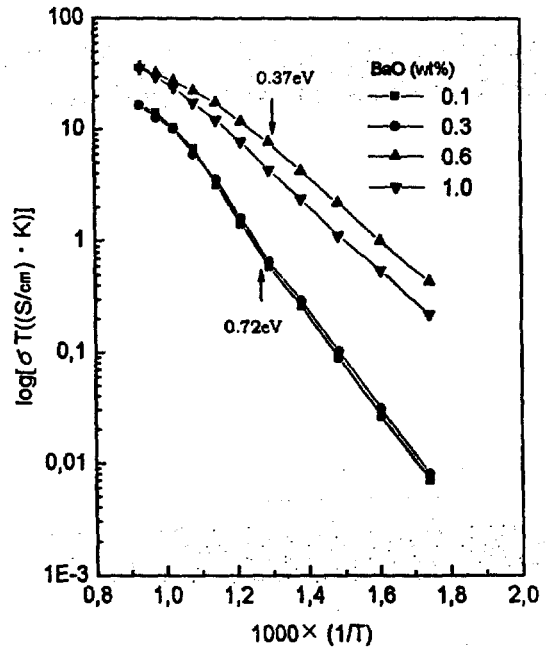


그림 6. 5GYC-BaO 시편들의 온도에 따른 전기전도도.

Fig. 6. Electrical conductivity as a function of temperature of 5GYC-BaO sintered at 1600 $^{\circ}\text{C}$ for 5hrs.

4. 결 론

세리아계(5GYC) 고체전해질에 대한 선행 연구에서 전체적으로 소결성이 낮은 것을 확인하였다. 이러한 낮은 소결성을 향상시키기 위해 BaO를 0.1에서 1.0wt% 범위로 첨가하여 BaO의 첨가량에 따른 전해질의 미세구조와 전기전도도에 미치는 영향을 평가하였다.

0.6wt% BaO를 소결조제로 첨가시, 부피밀도는 6.78g/cm^3 , 기공율은 0.37%로서 치밀한 전해질이 제조되었으며, 이는 소결조제가 첨가되지 않은 시편에 대해 약 10%의 상대밀도가 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 미세구조의 분석 결과 BaO가 첨가된 시편이 첨가하지 않은 경우보다 전체적으로 치밀한 미세구조를 보였다. 그리고 BaO가 첨가된 시편들의 열팽창계수는 $15.4\sim 15.7\times 10^{-6}/\text{C}$ 범위로 BaO를 첨가하지 않은 GYC의 $15.3\times 10^{-6}/\text{C}$ 와 비슷한 값을 보였다. 전기전도도는 1073K에서 측정시 0.6wt% BaO에서 0.034S/cm 로서 5GYC와 비교시 3배이상 향상되었다. 이때 이온 전도에 대한 활성화에너지는 약 40%가 낮은 0.37eV 였다. 따라서 세리아계 전해질에 소결조제를 첨가한 결과 보다 치밀한 전해질을 얻을 수 있었으며, 최적 첨가량은 0.6wt%였다.

참 고 문 헌

1. 장복기, 신동선, 임용무, "Gd₂O₃-Y₂O₃-CeO₂계 고체 전해질의 미세구조 및 전기전도 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 1, pp. 44-49, 1999.
2. C. C. Chen, M. M. Nasrallah, and H. U. Nnderson, "Synthesis and Characterization of (CeO₂)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} Thin Film from Polymeric Precursors", U. M. I, pp. 1-27, 1992.
3. R. Manner, E. Ivers-Tiffée, and W. Wersing, "Commission of The European Communités" Luxembourg, p. 715, 1991.
4. Nguyen Quang Minh, Takehiko Takahashi "Science and technology of ceramic fuel cells", Elsevier Science B. V., p. 137, 1995.
5. J. C. Wurst, J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two phase polycrystalline ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 55(2), pp. 109-111, (1972)
6. S. Seike, H. Suwahara, Koichi Eguchi "Characterizations of samaria doped ceria electrolyte for SOFC prepared with fine powder", Proceeding of the fifth international symposium on SOFCs., pp. 1096-1104, 1997.
7. N. Q. Minh and T. Takahashi, in Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier Science B. V., The Netherland, 1995, p. 86.
8. A. Ovenston, "Effect of Atmosphere on the Electrical Properties of Polycrystalline Yttria-Stabilized Zirconia", Solid State Ionics, 58, 221-222, 1992.
9. T. K. Kand, T. Nagasaki, N. Igawa, I. H. Kuk and H. Ohno, "Electrical Properties of Cubic, Stabilized, Single ZrO₂-Gd₂O₃ Crystals", J. Am. Cerm. Soc., 75(8), pp. 2297-2299, 1992.
10. 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, pp. 1230-1237, 1973.
11. H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte", J. Electrochem. Soc., 122, pp. 255-259, 1975.
12. J. M. Ralph and J. A. Kilner, "Grain boundary conductivity enhancement in Ceria-Gadolinia solid solutions", Electrochemical Proceedings Volume 97-18, pp. 1021-1030, 1997.