

Strontium Gallate의 첨가에 따른 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ 세라믹스의 소결거동과 전기전도도 특성

Effects of Strontium Gallate Additions on Sintering Behavior and Electrical Conductivity of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ Ceramics

박진희^{1,2}, 최광훈², 류봉기¹, 이주신^{2,a}

(Jin-Hee Park^{1,2}, Kwang-Hoon Choi², Bong-Ki Ryu¹, and Joo-Sin Lee^{2,a})

Abstract

The densification behavior and electrical conductivity of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ ceramics were investigated with the strontium gallate concentration ranging from 0 to 5 mol%. Both the sintered density and grain size were found to increase rapidly up to 0.5 mol% $Sr_2Ga_2O_5$, and then to decrease with further addition. Dense $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ ceramics with 97 % of the theoretical density could be obtained for 0.5 mol% $Sr_2Ga_2O_5$ -added specimen sintered at 1250 °C for 5 h, whereas pure $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ ceramics needed to be sintered at 1550 °C in order to obtain an equivalent theoretical density. Electrical conductivity was measured as a function of dopant content, over the temperature range of 350 ~ 600 °C in air. Total conductivity of 0.5 mol% $Sr_2Ga_2O_5$ -added specimen showed the maximum conductivity of $2.37 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ at 500 °C. The addition of strontium gallate was found to promote the sintering properties and electrical conductivities of Gd_2O_3 -doped CeO_2 .

Key Words : Gadolinia-doped ceria, Strontium gallate, Sintering, Electrical conductivity

1. 서론

일반적인 고체산화물 연료전지(SOFC)의 전해질체는 높은 이온전도도를 요구한다. 현재 전해질체로 주로 사용되고 있는 안정화 ZrO_2 는 높은 이온전도도를 얻기 위해 1000 °C 이상의 고온의 작동온도를 요구한다. 그러나 CeO_2 계 세라믹스는 안정화 ZrO_2 에 비해서 낮은 온도에서 높은 이온전도도를 가지고 있어 연료전지의 전해질체 분야에서 많은 주목을 받고 있는 재료이다. CeO_2 계 세라믹스는 800 °C 정도에서도 충분한 전도도를 가지고 있다[1]. 그러나 CeO_2 계 세라믹스에서 치밀질의 소결

체를 얻기 위해서는 1600 °C 정도의 고온의 소결온도를 요구한다[2]. 이렇게 소결온도가 높으면 전극재료들과의 동시소결이 어렵게 된다.

이런 고온의 소결온도를 낮추기 위해서는 미세한 CeO_2 분말을 제조하는 방법과 소결조제를 첨가시켜 낮은 온도에서 소결성을 증진시키는 방법이 있다. 소결조제를 첨가시키는 방법은 낮은 비용과 쉬운 조작의 장점을 가지고 있다.

CeO_2 의 경우에도 소결조제를 사용하여 소결특성을 향상시킨 연구가 보고되고 있다[3-9]. 본 연구그룹에서도 이전에 Al_2O_3 [8]와 Ga_2O_3 [9]를 소결조제로 첨가시켜 Gd_2O_3 -doped CeO_2 세라믹스의 소결거동에 대해 연구하였다. 이 연구에서는 이온반경이 작은 Al^{3+} 이온 또는 Ga^{3+} 이온이 Ce^{4+} 이온을 치환하는 형태의 고상소결에 의한 소결거동에 대해 보고하였다.

이와는 다르게 용점이 낮은 원료를 소결조제로 하여 액상소결을 함으로서 소결을 증진시키는 방

1. 부산대학교 재료공학부
2. 경성대학교 신소재공학과
(부산시 남구 대연동 608-736)
a. Corresponding Author : leejs@ks.ac.kr
접수일자 : 2005. 11. 1
1차 심사 : 2005. 11. 23
심사완료 : 2005. 12. 12

법이 있을 수도 있다. ZrO_2 의 경우 용점이 낮은 재료를 소결조제로 첨가하여 소결성 증진에 대한 연구들도 보고되고 있다[10-15]. Feng과 Goodenough [12]는 strontium gallate를 소결조제로 사용하여 Y_2O_3 안정화 ZrO_2 세라믹스를 액상소결 시켰을 때의 소결특성 변화에 대해 연구보고 하였다. $Sr_2Ga_2O_5$ 가 첨가되었을 때 액상으로 존재하면서 안정화 ZrO_2 의 소결을 촉진시키고, 전기전도도 측면에서도 긍정적인 영향을 주었다고 보고하였다.

본 연구에서는 CeO_2 계 세라믹스에 용점이 낮은 소결조제를 첨가하여 액상소결에 의한 소결증진에 대해 연구하였다. 소결조제로서 $Sr_2Ga_2O_5$ 의 strontium gallate를 첨가하였을 때 Gd_2O_3 -doped CeO_2 세라믹스의 소결특성과 전기전도도에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

2. 실험 방법

그림 1에서는 소결조제로서 strontium gallate를 합성하는 것과 합성된 strontium gallate가 첨가된 Gd_2O_3 -doped CeO_2 소결체를 제조하는 공정도를 나타낸다.

소결조제로 사용할 strontium gallate는 $Sr_2Ga_2O_5$ 의 조성이 되도록 $SrCO_3$ 분말(Aldrich사, 순도 99.995 %)과 Ga_2O_3 분말(Aldrich사, 순도 99.99 %)을 사용하여 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 50분간 열처리하였다. 이렇게 열처리된 분말의 XRD 분석을 그림 2에 나타낸다. XRD 분석 결과 $Sr_3Ga_2O_6$ 으로 동정되는 상이 주되게 나타나는 것을 알 수 있었다. Feng과 Goodenough[12]는 $SrCO_3$ 분말과 Ga_2O_3 분말을 사용하여 $Sr_2Ga_2O_5$ 의 조성으로 혼합한 후 $1210\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였을 때 $Sr_3Ga_4O_9$ 상이 나타났다고 보고하여 본 실험과는 다른 상이 나타났다.

이렇게 합성된 strontium gallate와 CeO_2 분말(Aldrich사, 순도 99.9 %), Gd_2O_3 분말(Aldrich사, 순도 99.9 %)을 사용하여 $(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})_{1-x}(Sr_2Ga_2O_5)_x$, ($x=0 \sim 0.05$)의 조성이 되도록 혼합하였다.

각 mol%의 strontium gallate가 첨가된 분말은 에탄올에서 24시간동안 plastic jar와 zirconia ball을 사용하여 milling시켰다. Milling 후 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 10시간 동안 건조과정을 행하였으며, 건조 후 325 mesh 이하로 체가름 하였다.

체가름 한 분말은 196 MPa의 일축성형압력으로 직경 12 mm, 두께 4 mm의 pellet 형태로 시편을 만들었다. 각 strontium gallate의 첨가량에 따라 성형된 성형체는 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 소결시켰다.

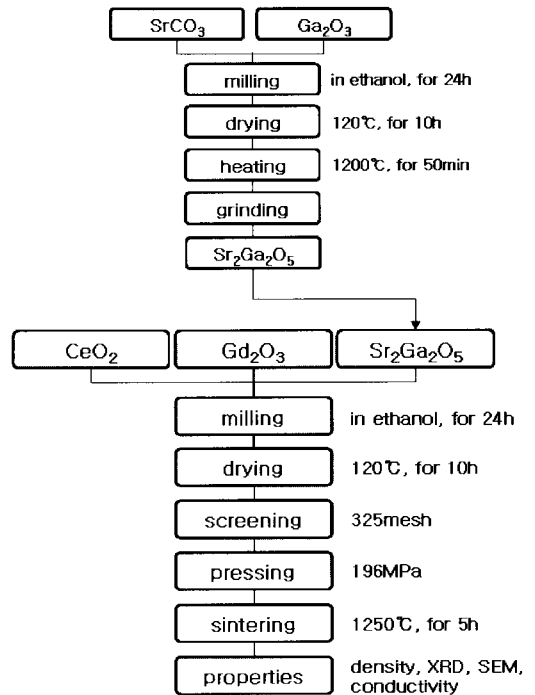


그림 1. 실험공정도.

Fig. 1. Flow chart of experimental procedures.

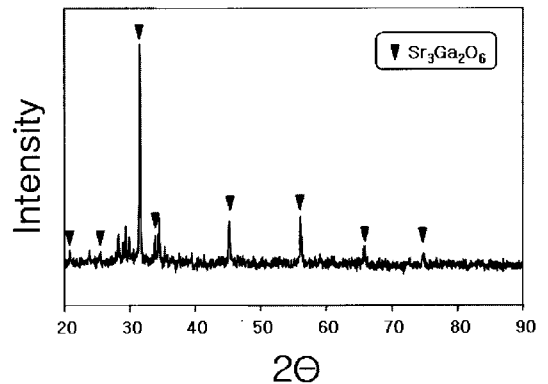


그림 2. $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 50분간 열처리한 $Sr_2Ga_2O_5$ 분말의 XRD 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $Sr_2Ga_2O_5$ powder heated at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 50 min.

소결체는 Archimedes 법으로 밀도를 측정하였는데, 측정밀도는 5개 시편의 평균값으로 정하였다. 각 mol%의 $Sr_2Ga_2O_5$ 가 첨가된 소결체의 표면을 Hitachi사의 SEM (model S-2400)으로 관찰하

였다. 소결체에 다른 2차상이 존재하는지를 알아보기 위해서는 XRD (Rigaku사, D/MAX IIIA)를 측정하였다.

전기전도도는 복소임피던스를 이용한 교류 2단자법으로 측정하였다. 측정용 소결체 시편을 연마지와 1 μm diamond paste를 사용하여 polishing 한 후, guide ring를 사용하여 Pt sputter coating을 하였다. 그리고 coating면 위에 Pt paste를 칠한 후 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다. 측정은 350 $^{\circ}\text{C}$ 부터 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도 범위에서 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 간격으로 행하였다. 먼저 로 내의 온도를 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 올린 후 내리면서 측정하였는데, 각 측정온도에서 20분간 유지시킨 후 측정하였다. 측정장치는 Hewlett Packard HP4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer를 사용하여 100 Hz ~ 40 MHz의 주파수범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 의 첨가량에 따른 소결밀도 값의 변화를 나타낸다. $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가되지 않은 pure $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 의 소결밀도는 낮은 값을 나타내나, $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가하면 소결밀도가 크게 증대됨을 알 수 있다. 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가되었을 때 가장 높은 소결밀도 값이 나타났고, 그 이후부터는 감소하는 경향이 보여 졌으나, $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 시편들이 첨가 되지 않은 시편보다 전체적으로 높은 소결밀도 값을 나타내었다.

$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 의 이론밀도는 측정된 격자상수 5.419 \AA 를 적용하여 구하면 7.263 g/cm^3 이다. 본 연구에서 측정한 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 의 상대밀도는 74 %이었다. 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가시킨 시편의 상대밀도는 97 %를 나타냈고, 2 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가시킨 시편까지는 95 %이상의 상대밀도를 나타냈다.

Pure $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 의 경우에 97 %의 상대밀도 값을 가지기 위해서는 1550 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 높은 소결온도를 필요로 한다[16]. 그러나 본 실험에서는 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가시킨 시편에서 97 %의 상대밀도를 1250 $^{\circ}\text{C}$ 의 소결온도에서 얻을 수 있었다. 이것은 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가시킴으로서 300 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 소결온도를 낮추는 효과를 얻을 수 있다고 생각되어 진다. $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 첨가효과는 Ga_2O_3 첨가효과와도 비교된다. Ga_2O_3 첨가의 경우 0.5 mol% Ga_2O_3 를 첨가하여 97 %의 상대밀도 값을 1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 얻을 수 있었다[9]. 따라서 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 의 첨가가 Ga_2O_3

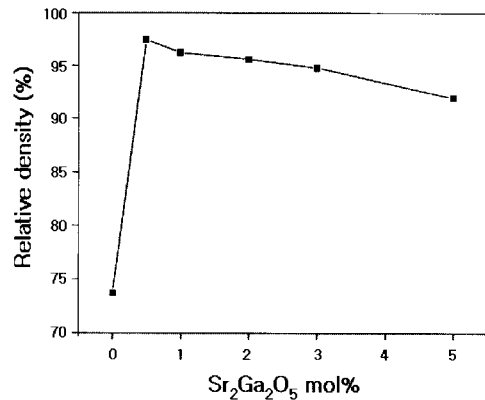


그림 3. $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 농도에 따른 소결밀도 변화.

Fig. 3. Relative density as a function of $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ content.

의 첨가보다 소결성 증진에 더 효과적이라고 할 수 있다.

각각의 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 소결시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진을 그림 4에 나타낸다. 각각의 SEM사진으로부터 명백한 차이점을 얻을 수 있다. $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 시편에서 높은 치밀화와 뚜렷한 grain 성장이 일어남을 볼 수 있다. Pure 시편에서는 많은 기공이 보여지며, grain 성장과 치밀화가 보여지지 않는다. 그러나 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가한 시편에서는 grain이 성장하고 기공이 거의 보여지지 않으며, 치밀화가 많이 이루어진 것을 알 수 있다.

이는 액상소결체인 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 을 소량 첨가할 경우 소결온도에서 소결체가 액상으로 존재하여 기공들을 채우는 작용과 viscous flow 작용 등에 의해 소결성을 증진시킨 것이라 생각된다. 하지만 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 의 농도를 증가시킴에 따라 기공이 조금씩 나타났다. 이는 액상소결제로 들어간 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 기공들을 채우고 나면 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 있던 자리가 다시 기공으로 남을 수도 있는데 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 의 농도를 증가시키게 되면 이런 기공들이 생성되면서 소결성을 저하시킨 결과로 생각되어 진다. 그러나 전체적으로 pure 시편에 비해 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가시킨 시편에서 좋은 소결성을 나타낸다.

이상의 결과들을 살펴보면 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 의 첨가는 Gd_2O_3 -doped CeO_2 의 소결온도를 낮추며, grain 성장을 증진시키는 효과를 가져왔다. 이는 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 1250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 액상이 되어 소결성을 증진시킨 결과라 생각되어 진다. $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3$ 계에서는 조성

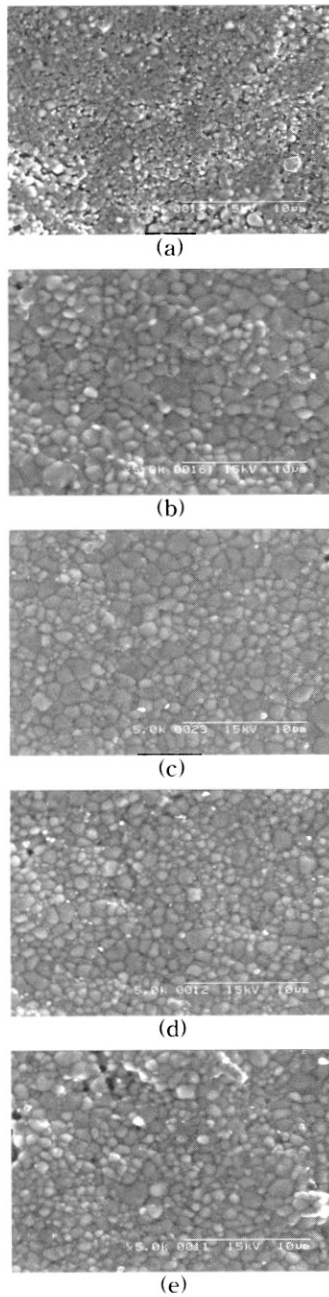


그림 4. Sr₂Ga₂O₅ 첨가량이 다른 소결시편들의 표면 SEM 사진 ; (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1 mol%, (d) 3 mol%, (e) 5 mol%.

Fig. 4. SEM micrographs of the surface of the sintered specimens with different Sr₂Ga₂O₅ contents ; (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1 mol%, (d) 3 mol%, and (e) 5 mol%.

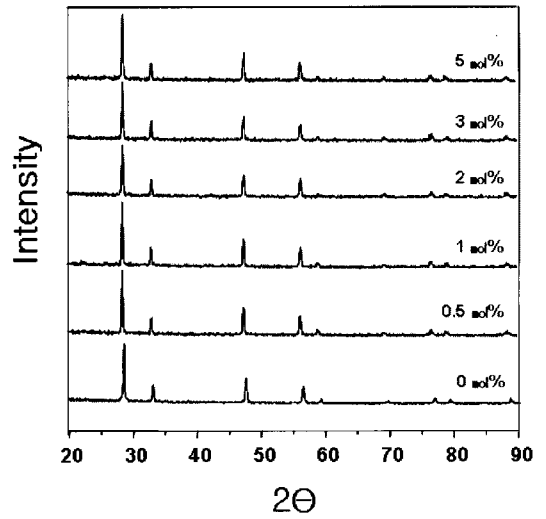


그림 5. Sr₂Ga₂O₅ 첨가량이 다른 소결시편들의 XRD 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the specimens with different Sr₂Ga₂O₅ contents.

Sr₂Ga₂O₅에 대하여 1270 °C에서 eutectic을 갖는 것으로 보고되어 있다[17]. 그러나 본 연구에서는 1250°C에서 액상이 형성된 것으로 생각되어 진다.

Feng과 Goodenough[12]는 순수한 안정화 ZrO₂를 1450 °C에서 2시간 동안 소결시켰을 때 94 %의 상대밀도를 가진 반면, 3 mol% Sr₂Ga₂O₅를 첨가한 것을 1350 °C에서 2시간 동안 소결하였을 때는 96 %의 상대밀도를 얻었다고 보고하였다. Sr₂Ga₂O₅가 액상으로 존재하면서 소결밀도와 grain 성장을 향상시켰다고 보고하였다. 본 연구에서도 Sr₂Ga₂O₅가 소결온도인 1250 °C에서 액상으로 존재하면서 소결에 도움을 준 것이라 생각되어 진다.

그림 5는 Sr₂Ga₂O₅를 농도에 따른 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 첨가 범위에서 CeO₂ 피크와 거의 흡사한 피크들이 주되게 나타나, cubic fluorite type의 고용체가 형성되어 있음을 보여주었다. 액상의 소결조제로 첨가된 Sr₂Ga₂O₅와 관련된 2차상들은 관찰되지 않았다.

다음으로 Gd₂O₃-doped CeO₂의 전기전도도에 Sr₂Ga₂O₅의 첨가가 미치는 영향에 대하여 살펴보기로 한다. 그림 6은 0.5 mol% Sr₂Ga₂O₅가 첨가된 시편을 400 °C에서 측정한 임피던스 스펙트럼을 나타낸다. 이와 같은 Cole-Cole plot에서 왼쪽의 처음 반원(고주파수 방향)은 grain의 저항(R_g)을 나

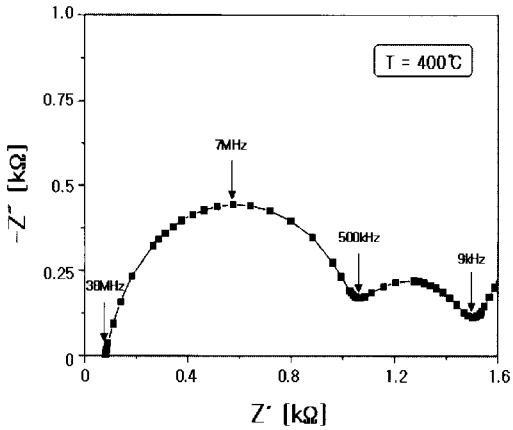


그림 6. 0.5 mol% Sr₂Ga₂O₅가 첨가된 Gd₂O₃-doped CeO₂의 복소임피던스 다이어그램.
 Fig. 6. Typical complex impedance diagram for Gd₂O₃-doped CeO₂ containing 0.5 mol% Sr₂Ga₂O₅.

타내고, 두 번째 반원(저주파수 방향)은 grain boundary의 저항(R_{gb})을 나타낸다. 따라서 이와 같은 스펙트럼으로부터 grain의 전기전도도, grain boundary의 전기전도도, 그리고 전체 전기전도도를 구할 수가 있다[18]. 여기에서 구한 grain의 전기전도도(σ_g)와 grain boundary의 전기전도도(σ_{gb}), 그리고 전체 전기전도도(σ_t)는 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \cdot \frac{L}{A} \quad (1)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{L}{A} \quad (2)$$

$$\sigma_t = \frac{1}{(R_g + R_{gb})} \cdot \frac{L}{A} \quad (3)$$

여기서 A는 전극의 면적, L은 디스크시편의 두께를 나타낸다.

Grain 전기전도도와 grain boundary 전기전도도의 온도의존성을 그림 7과 그림 8에 나타낸다. 온도가 상승함에 따른 전기전도도의 증가가 보여지며, 350 ~ 600 °C 온도구간에서 Arrhenius plot으로부터의 벗어남이 관찰되지 않는다. Grain boundary 전기전도도를 grain의 전기전도도보다 높은 값으로

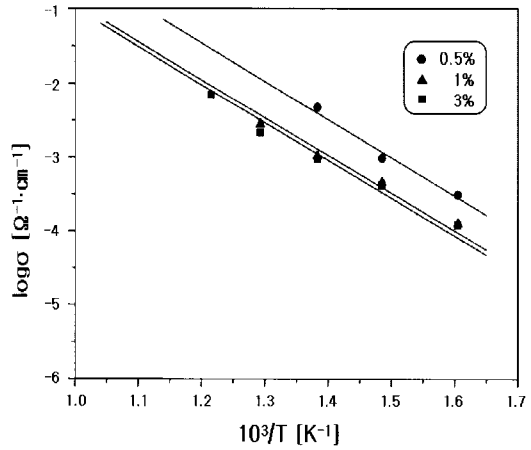


그림 7. Grain 전기전도도의 온도의존성.
 Fig. 7. Temperature dependence of grain conductivity.

나타낸 것은 전도도계산에서 시편의 두께 L을 grain과 grain boundary에 대해 같은 값을 대입한 결과이다.

또, grain 전기전도도, grain boundary 전기전도도 모두 0.5 mol% Sr₂Ga₂O₅를 첨가한 시편에서 높은 값을 갖는다. 일반적으로 grain boundary의 전기전도도는 시편의 기하학적 인자들에 의해 영향을 받게 되는데, 특히 grain size에 의해 영향을 받게 된다. 0.5 mol% 첨가의 경우 grain size가 다른 첨가물보다 커지기 때문에 grain boundary density(단위길이 당 grain boundary의 수)가 감소하게 되고, 이것이 grain boundary 저항을 감소시켜 높은 grain boundary 전도도를 갖는 것으로 생각된다.

그림 9는 350 °C와 450 °C에서의 각 전기전도도 값의 Sr₂Ga₂O₅ 첨가 의존성을 나타낸다. 350 °C보다는 450 °C에서의 전기전도도 값이 높으며, Sr₂Ga₂O₅의 첨가농도에 따른 전기전도도의 증가는 0.5 mol% Sr₂Ga₂O₅의 첨가 시 total 전기전도도, grain boundary 전기전도도와 grain 전기전도도에서 다른 농도로 첨가된 시편보다 높은 값을 가졌다.

Gd₂O₃-doped CeO₂의 전기전도도에 관한 보고들을 살펴보면 다음과 같다. Ma 등[19]은 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}를 1300 ~ 1700 °C의 온도구간에서 5시간 소결시킨 시편의 소결특성과 전기전도도 특성을 보고

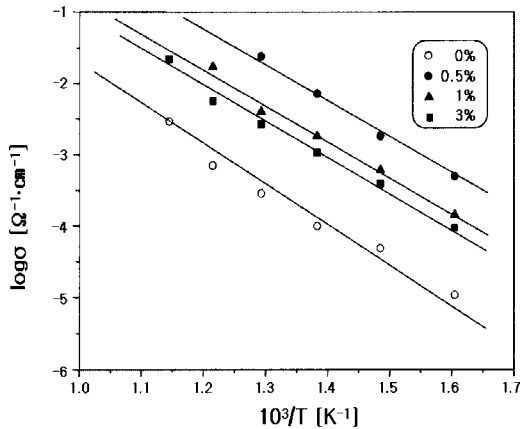


그림 8. Grain boundary 전기전도도의 온도의존성.
Fig. 8. Temperature dependence of grain boundary conductivity.

하였다. 그들의 보고에 따르면 1600 °C에서 5시간 소결한 시편은 97 %의 상대밀도 값을 가졌고, 500 °C에서 측정된 전기전도도 값은 $3.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다. 그리고 Ji 등[20]은 1400 °C에서 4시간 소결시킨 시편에서 98.8 %의 상대밀도 값을 얻었으며, 이 시편을 500 °C에서 측정된 전기전도도 값은 $6.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다. 한편, Kleinogel과 Gauckler[4]는 Gd_2O_3 -doped CeO_2 의 평균 입자 크기가 20 nm인 분말을 사용하여 1300 °C에서 2시간 소결시킨 시편에서 98 %의 상대밀도 값을 얻었고, 이 시편을 700 °C에서 측정된 전기전도도 값이 $4.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 라고 보고하였다.

본 연구에서는 Gd_2O_3 -doped CeO_2 에 0.5 mol%의 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가하여 1250 °C에서 5시간 소결시킨 시편에서 97 %의 상대밀도 값을 얻었으며, 이 시편을 500 °C에서 측정된 전기전도도 값은 $2.37 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 를 가졌다. 이는 Kleinogel과 Gauckler의 연구에서처럼 나노크기의 미세한 분말을 사용하여 시편을 제조하지 않고도 상용분말을 사용하여 제조된 Gd_2O_3 -doped CeO_2 에 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가함으로써 낮은 온도에서 높은 밀도 값을 얻을 수 있으며, 전기전도도 값의 경우 700 °C보다 낮은 온도인 500 °C에서 그들과 비슷한 값을 얻을 수 있었다. 그리고 상용분말을 사용한 Ma와 Ji의 연구에 비하면 Gd_2O_3 -doped CeO_2 에 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 를 첨가한 시편이 이들의 소결 온도 보다 낮은 온도인 1250 °C에서 비슷한 상대밀도 값을 얻을 수 있었으며, 전기전도도 값의 경우

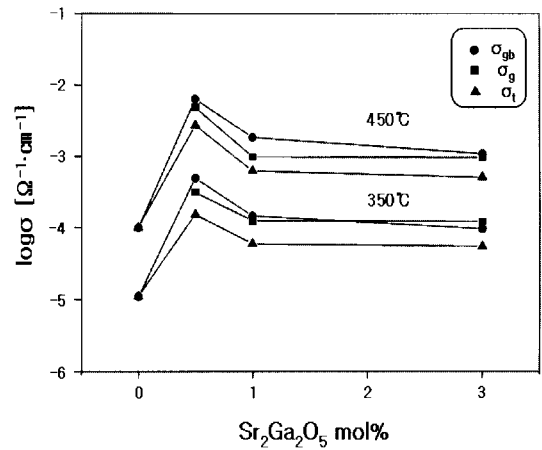


그림 9. 350 °C와 450 °C에서의 각 전기전도도(σ_g , σ_{gb} , σ_t)의 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 첨가 의존성.

Fig. 9. $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ concentration dependence of grain, grain boundary and total conductivity at 350 °C and 450 °C.

같은 온도인 500 °C에서 측정된 결과를 보면 Ma가 얻은 전기전도도 값인 $3.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 나 Ji가 얻은 전기전도도 값인 $6.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 보다 높은 전기전도도 값인 $2.37 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 을 가져 더 높은 전기전도도 값을 얻을 수 있었다.

또한 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 첨가에서 가장 높은 전기전도도를 보이는 것은 앞의 SEM사진에서 보았듯이 결정립의 크기가 성장하고, 그 결과 입계밀도가 감소하며 Gd_2O_3 -doped CeO_2 입자들의 치밀화가 높아졌기 때문으로 생각되어 진다. $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 의 첨가는 소결밀도의 증대와 전기전도도의 증대를 가져와 Gd_2O_3 -doped CeO_2 의 소결성과 전기전도도에 긍정적인 효과를 나타낸 것으로 생각되어 진다.

4. 결론

Strontium gallate를 첨가한 Gd_2O_3 -doped CeO_2 를 1250 °C에서 소결하였을 때의 소결거동과 전기전도도 특성에 대해 살펴보았다.

$\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 0.5 mol% 첨가되었을 때 97 % 정도의 가장 높은 상대밀도를 보여주었고, 그 이후부터는 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나 전체적으로 $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 소결체들이 첨가되지 않은 것의 소결밀도보다 높은 값을 나타내었다. 소결체의 표면

을 관찰하였을 때 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 것에서 가장 치밀하게 소결되어진 것을 볼 수 있었다. 전기전도도에서도 0.5 mol% $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 시편이 가장 높은 값을 가졌으며, 500 °C에서 $2.37 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 높은 값을 가졌다. Strontium gallate의 첨가는 1250 °C의 소결온도에서 액상으로 존재하면서 Gd_2O_3 -doped CeO_2 의 소결거동과 전기전도도 향상에 긍정적인 효과를 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부·한국산업기술평가원 및 부산광역시 지원하의 동의대학교 전자세라믹스센터(RRC·TIC)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] H. Inaba and H. Tagawa, "Ceria-based solid electrolytes", *Solid State Ionics*, Vol. 83, p. 1, 1996.
- [2] J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Fabrication and sintering of fine yttria-doped ceria powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, p. 933, 1997.
- [3] H. Yoshida, K. Miura, J. Fujita, and T. Inagaki, "Effect of gallia addition on the sintering behavior of samaria-doped ceria", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, p. 219, 1999.
- [4] C. M. Kleinlogel and L. J. Gauckler, "Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions", *Solid State Ionics*, Vol. 135, p. 567, 2000.
- [5] C. M. Kleinlogel and L. J. Gauckler, "Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide", *J. Electroceram.*, Vol. 5, p. 231, 2000.
- [6] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, "Densification, microstructure and grain growth in the CeO_2 - Fe_2O_3 system ($0 \leq \text{Fe/Ce} \leq 20$ %)", *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 21, p. 2221, 2001.
- [7] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, "Sintering and grain growth of CoO -doped CeO_2 ceramics", *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 22, p. 27, 2002.
- [8] J. S. Lee, K. H. Choi, B. K. Ryu, B. C. Shin, and I. S. Kim, "Effects of alumina additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria", *Ceramics International*, Vol. 30, p. 807, 2004.
- [9] J. S. Lee, K. H. Choi, B. K. Ryu, B. C. Shin, and I. S. Kim, "Effects of gallia additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 39, p. 2025, 2004.
- [10] K. Keizer, A. J. Burggraaf, and G. De With, "The effect of Bi_2O_3 on the electrical and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics", *J. Mater. Sci.*, Vol. 17, p. 1095, 1982.
- [11] B. S. Chiou, W. Y. Hsu, and J. G. Duh, "Fabrication and electrical behavior of liquid phase sintered zirconia", *Ceramics International*, Vol. 14, p. 7, 1988.
- [12] M. Feng and J. B. Goodenough, "Improving stabilized zirconia with strontium gallate", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, p. 1954, 1994.
- [13] J. L. Shi, T. S. Yen, and H. Schubert, "Effect of small amounts of additives on the sintering of high-purity Y-TZP", *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, p. 1341, 1997.
- [14] C. Bowen, S. Ramesh, C. Gill, and S. Lawson, "Impedance spectroscopy of CuO -doped Y-TZP ceramics", *J. Mater. Sci.*, Vol. 33, p. 5103, 1998.
- [15] C. C. Appel and N. Bonanos, "Structural and electrical characterization of silica-containing yttria-stabilized zirconia", *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 19, p. 847, 1999.
- [16] T. S. Zhang, L. B. Kong, Z. Q. Zeng, H. T. Huang, P. Hing, Z. T. Xia, and J. Kilner, "Sintering behavior and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ with a small amount of MnO_2 doping", *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 7, p. 348, 2003.
- [17] V. P. Kobzareva, L. M. Kovba, L. M. Lopato, L. N. Lykova, and A. V. Shevchenko, "Equilibrium diagram of the SrO - Ga_2O_3 system", *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 21, p. 903, 1976.
- [18] J. E. Bauerle, "Study of solid electrolyte

- polarization by a complex admittance method", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 30, p. 2657, 1969.
- [19] J. Ma, T. S. Zhang, L. B. Kong, P. Hing, and S. H. Chan, "Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} ceramics derived from commercial submicron sized CeO₂ and Gd₂O₃ powders for use as electrolytes in solid oxide fuel cells", J. Power Sources, Vol. 132, p. 71, 2004.
- [20] Y. Ji, J. A. Kilner, and M. F. Carolan, "Electrical conductivity and oxygen transfer in gadolinia-doped ceria (CGO)·Co₃O_{4-δ} composites", J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 24, p. 3613, 2004.