

저온형 고체산화물 연료전지를 위한 20mol% Gd-doped
CeO₂ 전해질의 제조에 관한 연구

김선재, 황중선*
한국원자력연구소

Preparation of 20mol% Gd-doped CeO₂ Electrolyte
for the Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Sun-Jae Kim, Jong-Sun Hwang*
KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE

Abstract - Gd-doped CeO₂ ultrafine powders were synthesized by the glycine-nitrate process and then their sintering and electrical characteristics were analysed using the dilatometric and AC impedance measurements. In the dilatometric measurements green bodies from the synthesized powders after milling shrunk to about 1470°C in appearance and then expanded thermally with the increase of the heating temperature, whereas those from the synthesized powders before milling continuously shrunk to the temperatures of 1600°C. It may be due to the change of the packing density of the synthesized powders by milling. In the AC impedance measurements, the electrical resistivity of the Gd-doped CeO₂ bodies from the as-milled powders, sintered at 1500°C with the increase of the sintering time, showed the minimum value at the sintering time of 10h. The minimum total resistivity of the Gd-doped CeO₂ bodies sintered at 1500°C for 10h seems to result from the lowest activation energy by the combination between the activation energies for the resistivities at the grain interior and grain boundary.

1. 서 론

Doped CeO₂는 현재 고체산화물 연료전지의 고체전해질로 널리 연구되고 있는 Y₂O₃-ZrO₂계보다도 전기전도도가 클 뿐만 아니라 oxygen surface exchange coefficient도 크다[1]. 따라서 산소 이온에 의한 전기전도 특성을 이용하는 고체 산화물 연료전지의 전해질 재료로서 doped CeO₂ 재료를 사용하면 작동온도가 현재의 1000°C보다 더 낮아져도 사용이 가능하다. 저온형 산화물 연료전지의 고체전해질 재료로 유망한 CeO₂는 여러 가지 도펀트(첨가물)들에 따라 최대값의 전기전도도를 나타내는 첨가량이 달라진다. 일반적으로 divalent cation의 경우는 10mol%, trivalent cation의 경우는 20mol%을 첨가했을 때 최대값의 전기전도도가 나타난다고 보고되고 있으며[2] 도우프 되는 양이온의 종류에 따라 그 첨가량이 다른 것은 CeO₂의 이온전도도에 대한 도펀트의

영향은 약 5%의 용이온 공공 농도에서 최대로 작용하기 때문이라고 알려져 있다. 본 연구에서는 glycine nitrate process (GNP)를 사용하여 20mol% Gd이 도우프된 CeO₂를 초미분 형태로 합성하고 그 분말의 소결거동 및 그 분말로 제조된 소결체의 임피던스 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

20mol% Gd-doped CeO₂ 고용체를 제조하기 위해 자발착화연소법의 일종인 GNP를 사용하였는데 Ce 금속원소의 공급원으로써 4N 순도인 Ce(NO₃)₆H₂O(Aldrich Co), Gd 금속원소의 공급원으로서 5N 순도 Gd₂O₃(Molycorp, U.S.A)를 61% HNO₃ 용액을 이용하여 Gd(NO₃)₃xH₂O로 녹여서 glycine nitrate process의 산화제로 사용하였고, 연료로는 Aldrich Co.의 glycine (NH₂-CH₂-COOH)을 사용하였다. 적당량의 증류수에 금속질산염과 glycine를 차례로 녹인 후, 계속 교반하면서 증류수를 거의 증발시킨 다음 가정용 750W의 microwave oven으로 다시 가열하여 자연발화 되도록 하였다. 반응이 끝난 후에 생성물에 흡수 남아 있을 수 있는 탄소 잔류물을 제거하기 위해 650°C에서 120분간 하소하였다. 이 분말을 밀링한 후 50kg/cm²의 1축 압력을 가하여 성형하고 일정온도에서 유지 시간을 변화시키면서 소결하였다. 이때, 소결체를 제조하기 위한 승온과 냉각속도, 그리고 소결온도 조건은 수직형 dilatometer (1161a, ANTER Co.)를 사용하여 구한 4°C/min의 속도와 1500°C의 온도로 일정하게 수행하였다. 또한, 소결시 소결로의 내화물과 성형체와의 반응은 따로 제작한 CeO₂ 기관과 여분의 합성분말을 사용하여 방지하였다.

소결된 시편의 미세구조와 조성은 SEM과 EDS로 측정하였고 전기전도도는 two-terminal ac technique로 측정하였다. 전기전도도 측정을 위하여 시편은 7mm지름x1.5mm두께로 platinum 전극을 붙여 제작되었다. 전도도는 impedance analyzer(HP4192A)을 이용하여 주파수 범위에서 1073K까지 승온하면서 측정하였다. 이때, 측정은 공기 중에서 하였으며, 승온시 시편의 열적 평형을 위하여 측정 온도를 1°C내에서 조절하고 30분간 유지한 후 측정을 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 GNP로 합성하고 밀링한 분말에 대한 dilatometric 특성을 보인 것이다. 합성분말의 의미 있는 소결은 700°C 부근에서 시작되고 있으며 가열온도가 증가함에 따라 거의 직선적인 수축을 보이다가

1470°C 부근에서 겔보기 수축이 완료되고 다시 1600°C까지 원래의 물질특성으로 약간의 열팽창을 하고 있는 것을 볼 수 있다. 합성분말의 dilatometric 측정 후의 소결밀도는 이론밀도의 93% 이상이었다. 그러므로, GNP로 합성한 20mol% Gd-doped CeO₂ 분말은 공기분위기로 1470°C 이상의 온도에서 일정시간 소결하면 이론밀도에 가까운 소결체를 쉽게 얻을 수 있을 것이라고 생각된다.

Fig.2는 20mol% Gd-doped CeO₂성형체를 이미 겔보기 수축이 완료된 온도인 1500°C에서 각각 2, 10, 20 그리고 90시간 소결된 시편의 SEM 사진이다. 소결시간이 길어짐에 따라 20mol% Gd-doped CeO₂의 입자는 계속해서 성장되고 있다. 20mol% Gd-doped CeO₂성형체를 소결한 시편은 2시간에서는 입자가 작으면서도 입계에 약간의 기공을 가지고 있지만 그 이상의 소결시간에서는 입자가 크게 성장하면서 기공들이 거의 없는 완전한 미세구조를 보인다.

GNP로 합성하고 밀링한 분말로 성형체를 만들고 1500°C에서 소결시간을 증가시키거나 20 mol% Gd-doped CeO₂ 소결체를 제조하여 그 시편의 임피던스 특성을 측정하였다. Fig.3에 250°C 공기 중에서 측정된 20mol% Gd-doped CeO₂ 소결체의 complex impedance spectrum을 소결시간에 따라 나타내었고, 비교를 위하여 순수 CeO₂는 소결시간에 관계없이 거의 비슷한 특성을 보였으므로 1500°C에서 2시간 소결한 경우만 보였다. 소결시간에 관계없이 20mol% Gd-doped CeO₂은 250°C에서 상대적으로 작은 임내저항과 큰 임계저항성분에 해당하는 반원을 보이고 있다. 순수 CeO₂의 임피던스 특성은 250°C에서는 반원을 이루지 못한 정도로 저항이 매우 크고, 600°C까지의 높은 측정온도에서도 전기전도도를 위한 이온의 이동에 대한 높은 저항성때문에 주로 임내저항에 해당하는 반원만 보이는 것을 확인하였다. 이것은 Gd의 첨가가 CeO₂입자성장을 상대적으로 억제시켰지만 예측한대로 많은 산소공공의 생성으로 인해 전체저항 뿐만아니라 임내저항의 큰 감소를 가져왔기 때문으로 생각된다. 20mol% Gd-doped CeO₂ 소결체는 소결시간이 증가함에 따라 임내와 임계저항에 해당하는 반원들의 크기가 점차로 감소하다가 10시간에서 가장 작은 반원들 즉, 가장 적은 저항값을 보이고 있다. 10시간보다 더 장시간 소결을 하면 다시 전기저항의 증가를 나타내는 반원들의 저음이 증가하고 있다. 미세구조 관찰과 전기저항의 변화로부터 10시간까지의 소결시간의 증가에 따라 소결체들이 나타내는 전기저항의 감소는 기공들의 감소, 입자성장에 따른 임내 및 임계에서의 Gd의 재배치 등과 같은 미세구조의 향상에 의해 일어나는 것으로 생각된다. 그러나, 장시간 소결했을 때의 입자의 성장은 상대적으로 임내저항을 증가시키고 임계저항의 감소를 가져올 수 있지만 저온에서 측정된 것처럼 임내 및 임계 저항의 동시증가에 의한 전체저항의 증가와 임내와 임계의 특성이 사라지는 고온에서의 저항의 증가는 미세구조의 변화만으로는 설명되지 않는다.

1500°C에서 제조된 20mol% Gd-doped CeO₂소결체들이 갖는 전기적인 특성들로부터 소결시간에 따른 변화를 자세히 조사하기 위해 측정온도에 대해 전기전도도의 변화를 Fig.4에 나타내었다. 전 측정온도 구간에서 온도의 역수에 대해 σT 가 직선적으로 변함을 알 수 있다. Doped CeO₂ 재료는 공기 중에서 순전히 ionic conductor로서 작용한다고 알려져 있고[3], 전기전도도가 잘 알려진 Arrhenius equation

$$\sigma \cdot T = \exp(-Q/RT)$$

의 직선식을 만족하므로 Y₂O₃ doped ZrO₂[4], Gd₂O₃ doped ZrO₂[5] 처럼 전기전도가 주로 이온전도에 의한 것임을 알 수 있다. 여기에서는 전기전도도, T는 켈빈온도, Q는 활성화 에너지, 그리고 R은 기체상수이다. 온도의 역수에 대한 T의 기울기가 10시간 소결된 시편이 최소를 나타내므로 이 시편이 다른 시편에 비해 전 측정구간에서 가장 높은 이온 전기전도도를 갖는 것은 전기전도를 위한 가장 낮은 활성화 에너지를 가지고 있기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

참고 문헌

1. J.V. Herle, T. Horia, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, Proc. 4th Int'l symp. on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochem. Soc., (1995) pp. 1082~1091
2. R.N. Blumenthal, F.S. Brugner, and J.E. Garnier, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1230~1237
3. H.L. Tuller and A.S. Nowick, J. Electrochem. Soc., 122 (1975)
4. A. Ovenston, Solid State Ionics, 58 (1992) 221~22
5. T.K. Kang, T. Nagasaki, N. Igawa, I.H. Kuk, and H. Ohno, J. Am. Ceram. Soc. 75(8) (1992) 2237~2239

Table I. The activation energies for the grain interior and grain boundary electrical conductivities of the 20mol% Gd-doped CeO₂ pellets sintered at 1500°C for 10h and 90h in air.

	Sintered at 1500°C for 10h		Sintered at 1500°C for 90h	
	Grain interior	Grain boundary	Grain interior	Grain boundary
Protected	0.897eV	0.946eV	0.928eV	0.970eV
Not protected	0.900eV	0.996eV	0.924eV	1.052eV

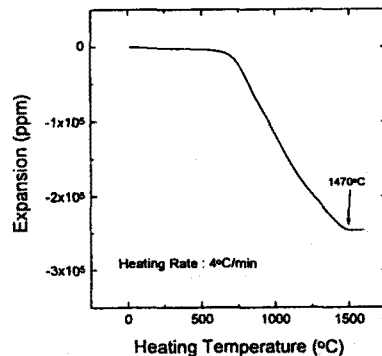


Figure 1. Dilatometric curve for the 20mol% Gd-doped CeO₂ pellets after the calcination at 650°C for 2h

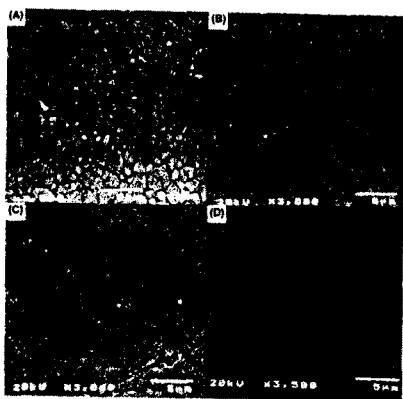


Figure 2. SEM photos for the 20mol% Gd-doped CeO_2 pellets sintered at 1500°C in air for (A) 2h, (B) 10h, (C) 20h, and (D) 90h

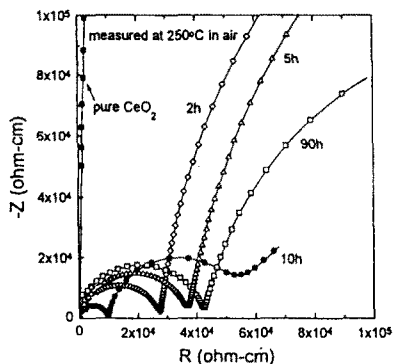


Figure 3. Complex impedance spectra of the 20mol% Gd-doped CeO_2 pellets sintered at 1500°C for various times and then measured at 250°C in air using AC two-terminal method

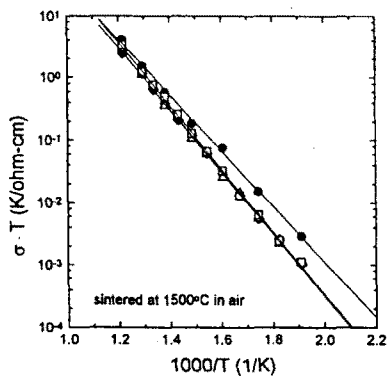


Figure 4. Temperature-dependencies of the electrical conductivities of the 20mol% Gd-doped CeO_2 pellets sintered at 1500°C for the various times in air (◆: 2h, △: 5h, ●: 10h, and □: 90h)

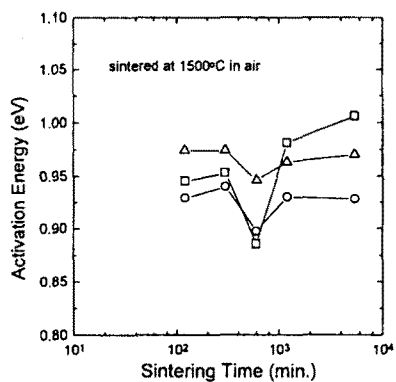


Figure 5. The activation energies from the temperature-dependencies of total conductivity (□), grain interior conductivity (○), and grain boundary conductivity (△) for the 20mol% Gd-doped CeO_2 pellets sintered at 1500°C for the various times

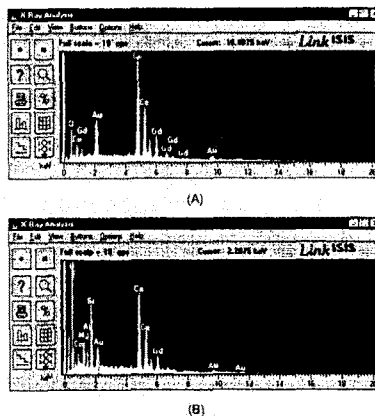


Figure 6. EDS spectra for the 20mol% Gd-doped CeO_2 pellets sintered at 1500°C for (A) 10h and (B) 90h in air