세리아계 전해질에서의 망간의 역할
Role of Mn on Ceria-base Electrolyte

박상현, 유한일
서울대학교 재료공학부

1. 서론

중·저온용 고체산화물연료전지(SOFC)의 전해질 재료로서 세리아계 전해질이 주목을 받고 있다[1-3]. 세리아계 전해질은 지르코니아계 전해질에 비하여 높은 이온전도도를 보이나, 낮은 산소분압에서 전자에 의한 전도도가 나타나기 때문에 전력손실이 발생하는 점과 소결온도가 높아 제조공정상 어려움이 따르는 문제가 있다[4].

D.-K. Lee 등은 $BaTiO_3$에 Mn을 첨가한 경우 산화분위기에서 환원분위기로 바뀌면서 Mn의 원자가가 +4가에서부터 점차적으로 +2가까지 바뀌어 가는 것을 보였다[5]. 세리아계 전해질에서 Mn이 같은 역할을 발휘한다면 낮은 산소분압에서 Mn이 환원되면서 보다 효과적인 받게(acceptor)로 작용하여 전자의 농도를 낮추어 줄 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 여러 연구진에 의하여 세리아계 전해질에 Mn, Fe, Co 등 천이금속이온을 미량 첨가할 경우 소결온도를 낮추어 줄 수 있음이 밝혀졌다[4, 6-9]. 이렇게 소결온도가 낮아지면, grain의 성장을 억제할 수 있기 때문에 재료의 강도를 높일 수 있으며, 실제 SOFC제조 공정에서 높은 온도에서 발생할 수 있는 구성재료간 반응을 막을 수 있다. Mn과 천이금속이온의 첨가가 어떠한 기제에 의하여 소결온도의 감소효과를 일으키는지에 대하여서는 이들이 받게로 역할을 하여 산소이온의 빈자리를 높여 주기 때문이라는 설명이 있지만, 아직까지 명확한 이해가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 Gd를 10m/o 첨가한 세리아(CGO10)와 Gd와 Mn을 각각 5m/o씩 첨가한 세리아(MGC)를 준비하여 전기적 특성을 평가하고, 이를 통하여 세리아계 전해질 내의 Mn의 역할에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

시편은 전통적인 세라믹 분말합성법인 고상 반응법을 이용하여 준비하였다. 이때 사용한 분말은 각각 CeO_2(High Purity Chemicals, 99.9%), MnO_2(High Purity Chemicals, 99.99%), Gd_2O_3(High Purity Chemicals, 99.9%)이다. CGO10 조성의 경우 1600℃에서 12시간 소결하였다. 소량의 Mn이 CeO_2에 첨가되면 소결조제로서 작용하여 보다 낮은 온도에서 소결이 잘 일어나도록 하기 때문에[7, 8] MGC 조성의 경우 1350℃에서 3시간 소결하였다.

직류 4단자법을 이용하여 시편의 전기적 특성을 평가하였으며, 측정범위는 $800 \leq T/℃ \leq 1000$의 온도구간과 $-20 \leq \log(Po_2/atm) \leq 0$의 산소분압구간이었다. 이때 온도는 ±1℃의 범위안에서 유지되었으며, 산소분압의 조절을 위하여 N_2/O_2 혼합기체와 CO/CO_2 혼합기체를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

CGO10 조성의 상대밀도는 99%였으며, MGC 조성의 상대밀도는 97%였다. 이들 시편의 미세구조를 아래 그림 1, 2에 나타내었다.

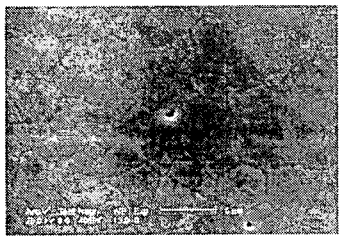

그림 1 SEM micrograph of CGO10

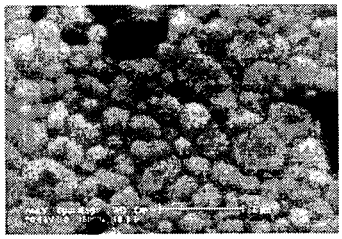

그림 2 SEM micrograph of MGC

아래 그림 3은 전기전도도 측정결과이다. 그림에서 높은 산소분압에서 전기전도도가 일정한 영역이 나타난다. 이는 외부에서 첨가한 받게가 산소이온의 빈자리에 의하여 보상되기 때문에 산소이온 빈자리의 농도가 산소분압에 무관하게 일정하게 나타나는 것이다. 즉 다음과 같은 전기중성 조건이 만족한다.

$$[Gd_{Ce}'] = 2[V_{\ddot{O}}] \text{ for CGO10} \qquad (1)$$

Mn을 첨가한 경우에는 Mn의 원자가가 고정되어 있지 않기 때문에 Gd의 경우와 같이 일률적으로 -1가의 받게로 고려할 수는 없다. 하지만, Mn과 Gd가 첨가되어 알짜로(net) 받게의 역할을 하는 한 위와 같이 첨가된 받게에 의하여 산소이온 빈자리의 농도가 고정되게 된다. 한편 전해질 재료와 외부의 산소 간에는 아래와 같은 평형상태(external equilibrium)가 유지된다.

$$O_O^X = \frac{1}{2} O_2 + V_{\ddot{O}} + 2e' \;;\; K_{Re} = [V_{\ddot{O}}] n^2 P_{O_2}^{1/2} \qquad (2)$$

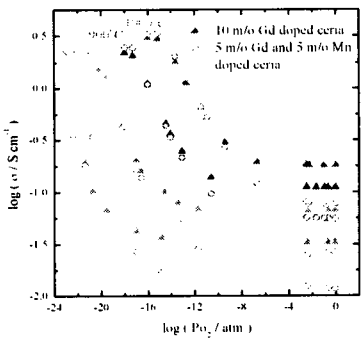

그림 3 Total conductivities of CGO10 and MGC as function of temperature and oxygen partial pressure

산소이온 빈자리, $V_{\ddot{O}}$는 위의 식 (1)에서와 같이 고정되어 있기 때문에, 전자의 농도, n은 산소분압의 -1/4승에 비례하게 된다. 즉 산소분압이 낮아질수록 전자의 농도는 증가하게 되며, 낮은 산소분압에서는 전자에 의한 전도도가 이온에 의한 전도도보다 큰 영역이 나타나게 된다. 위의 그림에서 낮은 산소분압에서 전기전도도가 산소분압의 -1/4승에 비례하는 영역을 확인할 수 있다. 즉, 시편의 전기전도도, σ는 이온전도도, σ_{ion}과 전자전도도 σ_{el}의 합인데, σ_{ion}은 산소분압에 무관하게 일정하게 유지되는 반면, σ_{el}은 산소분압의 -1/4승에 비례하며, 이를 식으로 나타내면 아래와 같다.

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{el} = \sigma_{ion} + \sigma^{o}_{el} p_{O_2}^{-1/4} \qquad (3)$$

위의 식을 이용하여 실험 결과를 fitting하면 시편의 이온전도도 및 전자전도도를 구할 수 있다. 이온전도도를 온도의 함수로 도시하면, 아래 그림 4와 같이 나타난다. 이때 이온전도도의 온도의 역수에 대한 기울기는 산소이온의 이동에 필요한 활성화 에너지이다. Fitting으로부터 활성화 에너지를 구한 결과 CGO10 조성의 경우에 0.605±0.011 eV가 나왔으며, MGC 조성의 경우에 0.68±0.06 eV가 나왔다. 이는 YSZ의 활성화에너지, 0.79eV[10] 보다는 조금 낮은 값이다.

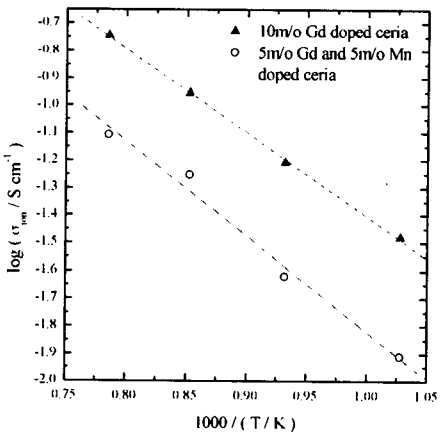

그림 4 Ionic conductivity as a function of temperature

이온전도도와 전자전도도 값으로부터 이온에 의한 전하나름수를 구할 수 있다. 이온에 의한 전하나름수는 전체전도도에 대한 이온전도도의 비로 정의된다. 그림 5와 6은 각각 CGO10과 MGC 조성에 대한 이온나름수를 각 온도에 따라서 계산한 결과이다.

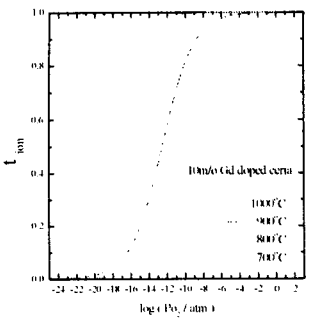

그림 5 Ionic transference number of 10m/o Gd doped ceria at 1000℃, 900℃, 800℃ and 700℃

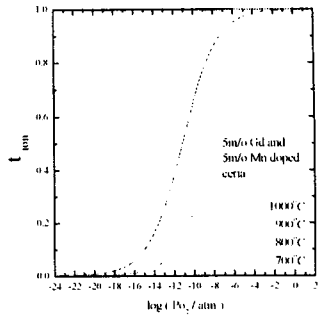

그림 6 Ionic transference number of 5m/o Gd and 5m/o Mn doped ceria at 1000℃, 900℃, 800℃ and 700℃

위의 결과로부터 재료의 전해질 영역의 하한(Pn)을 구할 수 있다. 전자전도도의 이온전도도가 같아지는 지점을 전해질 영역의 하한이라 정의하면 이 점은 이온나름수가 0.5가 되는 산소분압이 된다. Pn은 다음과 같이 온도의 함수로 주어진다.

$$\log(p_{O_2}/atm) = (19.2\pm1.0) - (37.1\pm1.1)\frac{1000}{T} \quad \text{for CGO10} \qquad (4)$$

$$\log(p_{O_2}/atm) = (21\pm2) - (36.9\pm1.9)\frac{1000}{T} \quad \text{for MGC} \qquad (5)$$

전기전도도는 전하나르게의 전하량과 농도 및 이동도의 곱으로 표시된다. CGO10 조성의 이온전도도에 대하여 이를 정리하면 다음과 같다.

$$\sigma_{ion} = [V_{\ddot{O}}]2e\mu_{V_{\ddot{O}}} \qquad (6)$$

이때 산소이온 빈자리의 농도는 외부에서 첨가한 받게의 농도에 의하여 고정되는 값이다. CGO10 조성의 경우에 Gd를 10m/o 첨가하였으므로 산소이온 빈자리의 농도는 아래와 같이 계산되어 1.26×10^{21} cm^{-3}이 된다.

$$[V_{\ddot{O}}] = \frac{1}{2}[Gd_{Ce}'] = \frac{1}{2}\frac{\delta N_A}{V_m} \qquad (7)$$

위에서 구한 산소이온 빈자리의 농도와 앞서 측정한 이온전도도로부터 산소이온 빈자리의 이동도를 구할 수 있으며 그 결과는 아래 표 1과 같다. 비교를 위하여 S. Wang 등[11]의 결과를 같이 나타내었다.

temperature / ℃	this work	S. Wang et al.
1000	$(4.5\pm0.2)\times10^{-4}$	4.86×10^{-4}
900	$(2.75\pm0.10)\times10^{-4}$	3.15×10^{-4}
800	$(1.54\pm0.15)\times10^{-4}$	1.91×10^{-4}
700	$(8.2\pm0.5)\times10^{-5}$	8.61×10^{-5}

표 1 Ionic mobility value in 10m/o Gd doped ceria. (unit : $cm^2V^{-1}s^{-1}$)

MGC 조성의 전해질 재료내 이온의 이동도가 위에서 구한 CGO10조성의 그것과 같다면, MGC 조성의 전해질 내에 존재하는 산소이온 빈자리의 농도를 식 (6)을 이용하여 구할 수 있다. 산소이온 빈자리의 농도로부터 MGC 조성의 전해질 내에 존재하는 받게의 양을 구할 수 있다. 다시 말해 Mn이 얼마나 효율적으로 받게로 작용하고 있는지를 알 수 있게되는 것이다. Mn의 원자가를 알 수 없기 때문에 우선 1가로 존재하는 가상의 받게 농도를 구하면 다음과 같다.

temperature	$[V_{\dot{O}}]$	$[A_C']$
1000 ℃	5.46×10^{20} cm^{-3}	4.3 m/o
900 ℃	6.35×10^{20} cm^{-3}	5.0 m/o
800 ℃	4.88×10^{20} cm^{-3}	3.9 m/o
700 ℃	4.70×10^{20} cm^{-3}	3.7 m/o

표 2 Defect concentrations in 5m/o Gd and 5m/o Mn doped ceria

위의 결과로부터 Mn이 받게로 작용하지 않는 것을 알 수 있다. 즉 $BaTiO_3$내에서와는 다르게 CeO_2 격자내에서 Mn은 +4가로 안정화되는 경향이 나타난다. 그러므로 세리아계 전해질의 전해질영역을 확장시키기 위해서는 Mn보다 이온화에너지가 큰 천이금속이온을 첨가하여야 할 것으로 예상된다. 또한, 미량의 Mn의 첨가가 세리아의 소결온도를 낮추어 주는 이유가 Mn이 받게로서 역할을 하기때문이라는 설명은 재고되어야 할 것이다.

4. 요약 및 결론

세리아계 전해질내에서 Mn의 역할을 알아보기 위하여 Mn을 넣은 조성과 넣지 않은 조성의 세리아계 전해질을 합성하여 전기적 특성을 평가하였다. 세리아계 전해질에 추가로 넣어준 Mn은 격자내에서 +4가로 안정화되어, 받게로서의 역할을 하지 못하는 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

[1] B.C.H. Steele, Solid State Ionics 129 (2000) 95
[2] H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics 83 (1996) 1
[3] M. Mogensen et al., Solid State Ionics 129 (2000) 63
[4] D.P. Fagg et al., Electrochimica Acta 48 (2003) 1023
[5] D.-K. Lee et al., Solid State Ionics 154-155 (2002) 189
[6] D.P. Fagg et al., Journal of Electroceramics 9 (2002) 199
[7] T. Zhang et al., Materials Letters 57 (2002) 507
[8] Z. Tianshu et al., Materials Science and Engineering B83 (2001) 235
[9] G.S. Lewis et al., Solid State Ionics 152-153 (2002) 567
[10] J.-H. Park, R.N. Blumenthal, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2867
[11] S. Wang et al., J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3606