

## 20 mol% Gd-doped 소결체 CeO<sub>2</sub> 전해질의 전기적 특성분석

김선재 · 국일현

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀  
(1997년 12월 13일 접수)

## Characterization for Electrical Properties of Sintered 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> Electrolyte

Sun-Jae Kim and Il-Hiun Kuk

Advanced Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute  
(Received December 13, 1997)

### 요 약

저온형 산화물 연료전지의 고체전해질 재료로 기대되고 있는 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>를 자발착화연소법인 glycine nitrate process(GNP)로 합성하고 1500°C의 공기 중에서 소결시간을 변화시키면서 소결체를 제조하여 그의 전기적 특성을 조사 하였다. 합성분말의 소결거동과 전기적 특성은 각각 dilatometer와 SEM, 그리고 AC two-terminal impedance 방법으로 분석하였다. 15~20 nm의 미세한 입자크기를 갖는 합성분말은 700°C에서부터 의미 있는 수축이 시작 되고 1470°C 부근에서 겉보기 수축이 끝나는 소결거동을 보여 주었다. 겉보기 수축이 이미 끝난 1500°C에서 유지 시간을 변화시켜가며 시편을 소결하였을 때 소결시간이 증가함에 따라 입자크기가 계속 커졌지만 10시간 동안 소결하였을 경우의 시편이 제일 낮은 전기비저항 값을 보였다. 이것은 시편의 전체 전기전도도에 대한 활성화에너지가 10시간에서 최소값을 나타내기 때문이었다. 소결시간이 길어짐에 따라 활성화 에너지는 소결체 내의 기공의 감소와 입자성장과 같은 미세구조의 향상에 의해서 점점 감소하다가 장시간 소결하였을 경우에 다시 증가하는 것은 소결 분위기로부터 유입되는 Mg, Al, Si와 같은 불순물의 증가 때문인 것으로 생각된다.

### ABSTRACT

20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> ultrafine powders, as a promising electrolyte for the low temperature solid oxide fuel cells, were synthesized with particle sizes of 15~20 nm using glycine nitrate process (GNP), followed by sintering their pellets at 1500°C for various times in air, and then the electrical properties of the sintered pellets were investigated. The sintering behaviors and electrical properties for the sintered 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets were analyzed using dilatometer and SEM, and AC two-terminal impedance technique, respectively. As the heating temperature increased, the synthesized powders had the sintering behaviors to show the start of the significant shrink at temperature of about 700°C and to show the end of the shrink at the temperature of about 1470°C. When the pellets were sintered with the various times at 1500°C, the temperature which the shrink had been already completed, the grain sizes in the sintered 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets increased with the increase of the sintering time but their electrical resistivities showed the minimum value at the sintering time of 10h. It is due that the pellet sintered for 10h had the minimum activation energy for the electrical conduction. Thus, it is thought that the decrease of the activation energy with the increase of the sintering time to 10h is induced by the enhanced microstructure like the decrease of pore amount and the grain growth, and its increase with the sintering times more than 10h is induced by the increase of the amounts of the impurities such as Mg, Al, and Si from the sintering atmosphere.

**Key words :** SOFC, 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>, Ultrafine powders, Glycine-nitrate process, Electrical resistivity, Activation energy

## 1. 서 론

Doped CeO<sub>2</sub>는 현재 고체산화물 연료전지의 고체 전해질로 널리 연구되고 있는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>계보다도 전기전도도가 클 뿐만 아니라 oxygen surface exchange coefficient도 크다.<sup>1,2)</sup> 따라서, 산소이온에 의한 전기전도 특성을 이용하는 고체산화물 연료전지의 전해질 재료로서 doped CeO<sub>2</sub> 재료를 사용하면 작동온도가 현재의 1000°C보다 더 낮아져도 사용이 가능하다. 작동온도가 낮아지면 고온에서 연결자와 전극 재료들이 나타내는 부식성, 전해질과 전극재료와의 반응성과 같은 열화현상을 줄이거나 제거할 수 있게 해주므로 새롭고 다양한 전극 재료들을 선택하여 사용할 수 있을 뿐만 아니라 gas sealing과 같은 문제들은 높은 작동 온도에서 사용되지 못했던 금속재료를 이용하여 더 쉽게 극복될 수 있다.<sup>3)</sup> 이처럼 저온형 산화물 연료전지의 고체전해질 재료로 유망한 CeO<sub>2</sub>는 여러가지 도펀트(첨가물)들에 따라 최대값의 전기전도도를 얻을 수 있는 첨가량이 달라진다. 일반적으로 divalent cation의 경우는 10 mol%, trivalent cation의 경우는 20 mol%을 첨가했을 때 최대값의 전기전도도가 나타난다고 보고되고 있으며,<sup>4)</sup> Berkel 등<sup>5)</sup>과 Goedickemeier 등<sup>6)</sup>은 20 mol% Gd로 치환된 CeO<sub>2</sub>와 20 mol% Gd<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>, 10 mol% Ca로 치환된 CeO<sub>2</sub>를 제조하여 산화물 연료전지의 특성을 연구하였다. 도우프 되는 양이온의 종류에 따라 그 첨가량이 다른 것은 CeO<sub>2</sub>의 이온전도도에 대한 도펀트의 영향은 약 5%의 음이온 공공 농도에서 최대로 작용하기 때문이라고 알려져 있다.

한편, 전통적인 방법으로 다성분계의 균질한 세라믹 분말을 합성하기 위해서는 밀링과 고온하소를 장시간 반복하여야 한다. 이 과정을 거치면서 제조된 분말을 이용하여 소결체를 제조할 때 전처리 과정을 통해 성장한 입자들의 영향으로 고밀도의 소결체를 얻기가 어렵고 불순물이 유입될 확률이 커서 고품질의 제품을 얻기가 어려워진다. 최근에 소개된 glycine nitrate process (GNP)는 세라믹 분말을 합성하기 위한 일반적인 연소방법의 일종이지만 순간적인 반응으로 균질하고 미세한 분말을 쉽게 제조할 수 있는 공정이다.<sup>7)</sup> 여기에서는 금속질산염과 glycine이 함께 녹아 있는 물의 증발에 의해 형성된 매우 높은 점성을 갖는 액체가 계속적인 가열에 의해 자발착화 됨으로써 100 nm 이하의 초미세 결정성 분말이 합성된다. 이 공정에서 금속질산염은 산화제로, glycine은 금속질산염의 석출을 막으면서 발화의 연료로서 직용한다. GNP를 이용할 때 매우 미세한 크기의 결정성 분말이 얻어지는 것은 발화 중에 고온으로의 순간적인 온도상승에 의한 것이다. 그러므로, glycine nitrate process는 매우 미세하고 화학적으로 균일한 세라

믹 분말을 얻을 수 있으면서도 상대적으로 저가의 경제적인 공정을 제공한다. 또한, 단원자 산화물 뿐만 아니라 다성분계 산화물 분말을 균일한 화학조성을 갖도록 제조하는데 매우 적당한 방법이다.<sup>8,9)</sup>

따라서, 저온형 고체전해질 후보 재료인 CeO<sub>2</sub>에 trivalent cation인 Gd 원소를 도우핑하기 위해서 저가의 GNP 방법으로 초미분체를 균질하게 합성하고, 그 합성된 분말의 특성을 조사하는 것은 매우 흥미로운 연구가 될 것이다. 본 연구에서는 GNP를 사용하여 20 mol% Gd이 도우프된 CeO<sub>2</sub>를 초미분 형태로 합성하고 그 분말의 소결거동 및 그 분말로 제조된 소결체의 임피던스 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 고용체를 제조하기 위해 자발착화연소법의 일종인 GNP를 사용하였는데 Ce 금속 원소의 공급원으로서 4 N 순도인 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich Co.), Gd 금속원소의 공급원으로서 5 N 순도인 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Molycorp, U.S.A)를 61% HNO<sub>3</sub> 용액을 이용하여 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O로 녹여서 glycine nitrate process의 산화제로 사용하였고, 연료로는 Aldrich Co.의 glycine(NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH)을 사용 하였다. 적당량의 증류수에 금속질산염과 glycine를 차례로 녹인 후, 계속 교반하면서 증류수를 거의 증발시킨 다음 가정용 750 W의 microwave oven으로 다시 가열하여 자연발화 되도록 하였다. 증류수가 완전히 날라가면 금속질산염들과 결합한 glycine이 자연발화하여 순간적으로 매우 높은 열을 제공하면서 금속 산화물을 형성시키게 된다.<sup>10,11)</sup> Glycine과 금속질산염의 첨가량은 S.R. Jain 등<sup>12)</sup>이 제안한 방법에 따라 전체 반응물들, 즉 glycine과 금속질산염의 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valences)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valences)를 화학 정량적으로 계산하여 첨가하였다. 반응이 끝난 후에 생성물에 혹시 남아 있을 수 있는 탄소 잔류물을 제거하기 위해 650°C에서 120분간 하소하였다. 합성된 분말은 미세하지만 불규칙적인 형태로 응집되어 있으므로 규칙적인 형태로 만들기 위해 3차원 믹서와 지르코니아 볼을 이용하여 알콜속에서 4시간 동안 밀링을 한 후 사용하였다. 이 밀링한 분말을 이용하여 50 kgf/cm<sup>2</sup>의 1축 압력을 가하여 성형하고 일정온도에서 유지 시간을 변화시키면서 소결하였다. 이때, 소결체를 제조하기 위한 승온과 냉각속도, 그리고 소결온도 조건은 수직형 dilatometer(1161al, ANTER Co.)를 사용하여 구한 4°C/min의 속도와 1500°C의 온도로 일정하게 수행하였다. 또한, 소결시 소결로의 내화물과 성형체와의 반응은 막기 위하

여 따로 제작한 CeO<sub>2</sub> 기판을 깔고 여분의 합성분말을 성형체 위로 덮어서 소결하였다.

GNP로 합성된 분말의 비표면적과 조성은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법과 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)을 이용하여 각각 측정하였고, 그 분말의 형상은 Transmission Electron Microscope(TEM)과 Scanning Electron Microscope(SEM)으로 관찰하였다. 소결된 시편의 미세구조와 조성은 SEM과 Energy-dispersive Spectroscopy(EDS)으로 측정하였고 전기 전도도는 AC two-terminal technique로 측정하였다. 전기전도도 측정을 위하여 시편은 button 형태(7 mm 지름×1.5 mm 두께)로 platinum 전극을 붙여 제작되었다. 이때, platinum 전극은 시편의 양면에 paste로 발라서 1050°C에서 30분 동안 열처리하여 부착하였다. 전기적인 접촉은 고순도 알루미늄판 사이에 시편을 clamping하여 이루어지도록 하였다. 전도도는 impedance analyzer(HP4192A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA)을 이용하여 13 MHz~5 Hz 주파수 범위에서 1073 K까지 승온하면서 측정하였다. 이때, 측정은 공기중에서 하였으며, 승온시 시편의 열적 평형을 위하여 측정온도를 ±1°C내에서 조절하고 30분간 유지한 후 측정을 시행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 GNP를 이용하여 합성된 직후의 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 조성의 분말에 대한 TEM 사진과 전자

빔 회절(SAD, selected area diffraction) 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)의 TEM 사진에서 볼 수 있는 것처럼 초기 입자(primary particles)는 약 15~20 nm 크기의 faceted polyhedral morphologies를 가지고 있고 상당히 균일한 크기인 것처럼 보인다. Fig. 1(b)의 SAD 결과는 원 형태가 뚜렷하게 보이는 회절형태를 보여준다. 이것은 합성분말이 다결정의 초미세분말이라는 것을 의미한다. 따라서, GNP로 합성된 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 분말은 그 구성 입자들이 매우 미세하면서도 결정질로 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 분말에 대한 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합성분말에 대한 XRD는 GNP로 분말을 합성한 후 추가적인 열처리를 하지 않아도 합성분말이 바로 cubic fluorite 결정구조를 가지고 있음을 보여주고 있다. 한편, 도펀트 Gd의 첨가를 40 mol%까지 하여도 X-ray 회절 분석에 의해서 free Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 전혀 관찰되지 않았으며, ICP-AES에 의한 조성분석 결과에서도 분석된 Gd 첨가량은 계산 값과 거의 일치함을 확인하였다.

합성된 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 분말의 비표면적은 약 19~23 m<sup>2</sup>/g으로 상당히 크게 측정되었다. 비표면적 값을 이용하여 입자를 이상적인 구로 가정하고 계산하면 입자의 크기가 36~44 nm이므로 Fig. 1(a)의 TEM 사진과 비교해서 실제보다 상당히 크게 계산된다. 이것은 초기입자들이 서로 조금씩 뭉쳐 있기 때문으로 생각되며 이를 SEM으로 확인하였다. GNP에 의한 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 합성 분말은 서로 뭉쳐 있으면서도 초기입자 사이의 결합력은 매우 약한 스펀지처럼 형성되어

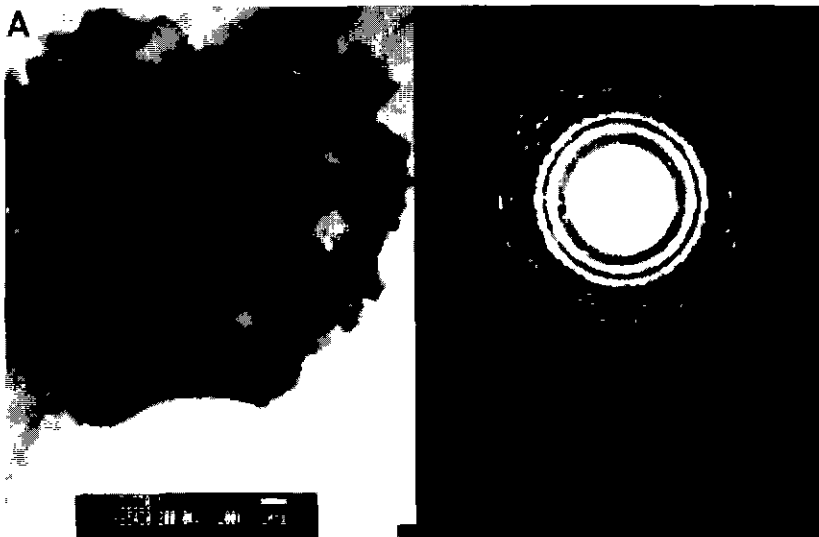


Fig. 1. TEM photo and selected area diffraction pattern for the 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> powders synthesized by glycine nitrate process.

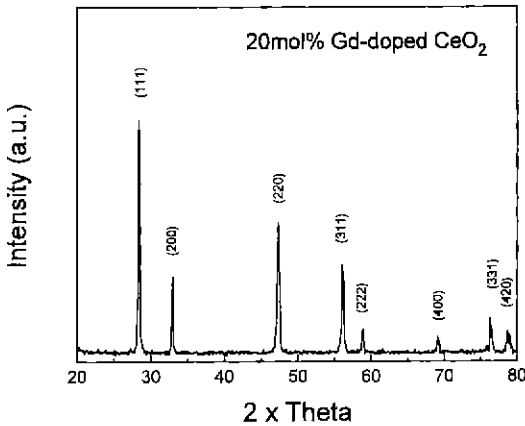


Fig. 2. The X-ray diffraction pattern for the 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  powders synthesized by glycine nitrate process.

쉽게 부스러지지만 그 형태가 매우 불규칙하였으므로 이처럼 불규칙하게 응집(agglomeration)된 분말을 깨기 위해 밀링을 한 후 성형체를 제조하였다. 밀링 전의 성형체의 밀도는 이론밀도의 약 30%이었으나 밀링 후에는 약 45%까지 증가하였다. GNP로 합성된 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  초미세분말로 만든 성형체의 소결온도 결정을 위해 공기 중에서  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로  $1600^\circ\text{C}$ 까지 가열하면서 성형체의 dilatometric 특성을 측정하여 Fig. 3에 보였다. 합성분말의 의미 있는 소결은  $700^\circ\text{C}$  부근에서 시작되고 있으며, 가열온도가 증가함에 따라 거의 직선적인 수축을 보이다가  $1470^\circ\text{C}$  부근에서 겹보

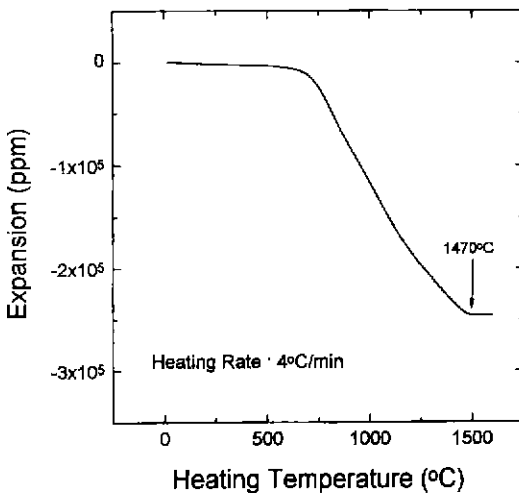


Fig. 3. Dilatometric curve for the 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  pellets after the calcination at  $650^\circ\text{C}$  for 2h.

기 수축이 완료되고 다시  $1600^\circ\text{C}$ 까지 원래의 물질특성으로 약간의 열팽창을 하고 있는 것을 볼 수 있다. 합성분말의 dilatometric 측정 후의 소결밀도는 이론밀도의 93% 이상이었다. Dilatometric 측정 결과로부터 알 수 있듯이, GNP로 합성한 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  분말은 초기 입자가 매우 미세하나 불규칙한 형태로 뭉쳐져 있으므로 이 분말에 대해 밀링 처리를 한 후 공기분위기로  $1470^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 일정시간 소결하면 이론밀도에 가까운 소결체를 쉽게 얻을 수 있을 것이라고 생각된다.

성형체의 소결을 위해 이미 겹보기 수축이 완료되는 온도인  $1500^\circ\text{C}$ 에서 유지 시간을 변화시켜 가며 소결하였다. Fig. 4는 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  성형체를 각각 2, 10, 20 그리고 90시간 소결된 시편의 SEM 사진이다. 이 시편들의 미세구조는 소결 후 다이아몬드 페이스트를 이용한 polishing과 thermal etching을 하여 얻은 것이다. 소결시간이 길어짐에 따라 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$ 의 입자는 계속해서 성장되고 있다. 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  성형체를 소결한 시편은 2시간에서는 입자가 작으면서도 입계에 약간의 기공을 가지고 있지만 그 이상의 소결시간에서는 입자가 크게 성장하면서 기공들이 거의 없는 완전한(compact) 미세구조를 보인다. 한편, Fig. 5에 보인 것처럼, 순수  $\text{CeO}_2$ 는 2시간 이상만 소결하면 장시간 소결한 Fig. 4(d)보다도 훨씬 큰 입자크기를 갖는 미세구조를 보였는데 더 긴 시간 소결하여도 입자성장이 거의 없는 것으로 보아 빠른 속도로 성장하였음을 관찰할 수 있었다. 따라서, 20 mol% Gd를 첨가한  $\text{CeO}_2$  소결체의 미세구조 관찰로부터 Gd이 첨가됨에 따라 순수  $\text{CeO}_2$ 에 비해 상대적으로 입자의 성장이 늦어졌음을 알 수 있다. 이것은 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )계에서  $\text{Y}_2\text{O}_3$  첨가량의 증가에 의해 입자의 성장이 잘되는 것<sup>15)</sup>과는 반대로  $\text{CeO}_2$ 계에서는 오히려 첨가된 Gd에 의해 입자성장이 억제되었다는 것은 순수  $\text{CeO}_2$ 보다 더 많이 형성된 산소공공이 입자성장에는 별 도움이 되지 않았다는 것을 추측할 수 있다.

GNP로 합성하고 밀링한 분말로 성형체를 만들고  $1500^\circ\text{C}$ 에서 소결시간을 증가시키며 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  소결체를 제조하여 그 시편의 임피던스 특성을 측정하였다. Fig. 6에  $250^\circ\text{C}$ 의 공기 중에서 측정한 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  소결체의 복소 임피던스 스펙트럼을 소결시간에 따라 나타내었고, 비교를 위하여 순수  $\text{CeO}_2$ 는 소결시간에 관계없이 거의 비슷한 특성을 보였으므로  $1500^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 경우만 보였다. 일반적으로 다결정 시편의 입내저항과 입계저항 값은 복소 임피던스 스펙트럼에서 보이는 반원이 실수 축과 교차하는 두 지점의 거리(지름)로서 결정하여 원점을 지나면서 고주파 영역에서 나타나는 것(왼쪽에서 첫번째 반

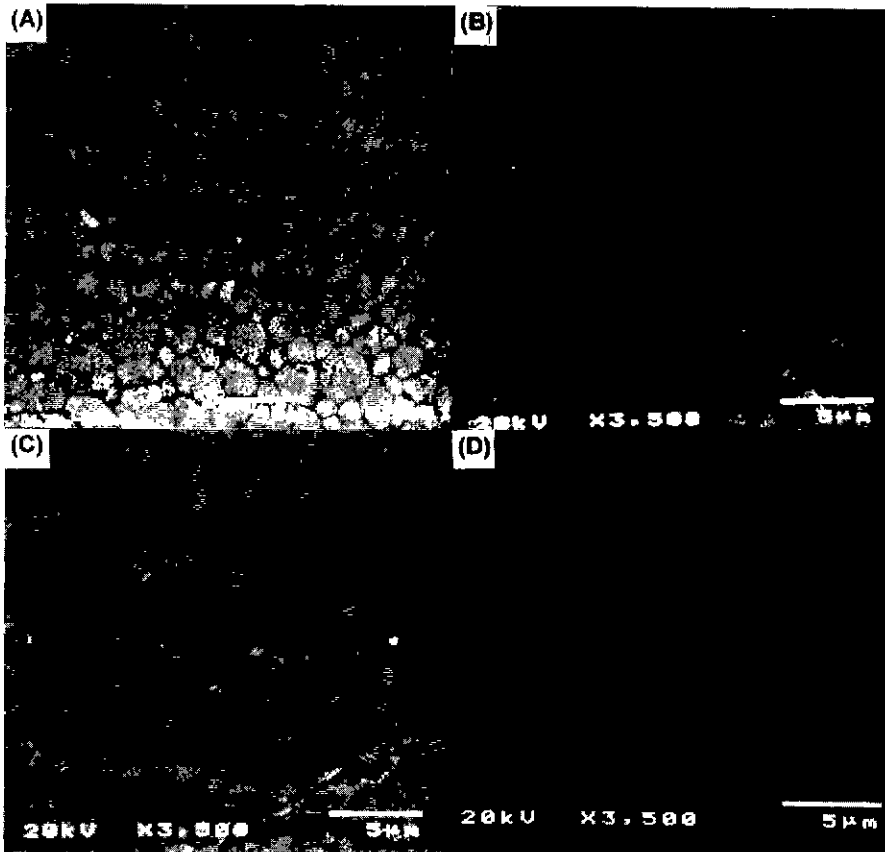


Fig. 4. SEM photos for the 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets sintered at 1500°C in air for (A) 2h, (B) 10h, (C) 20h and (D) 90h.

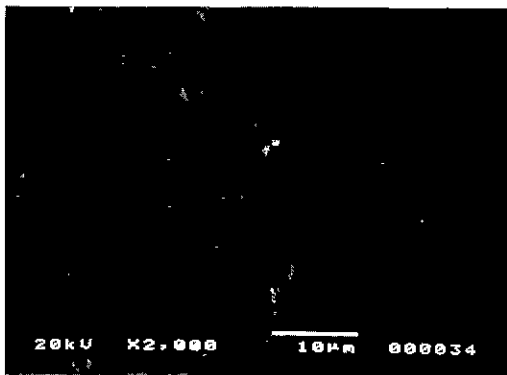


Fig. 5. SEM photo for pure CeO<sub>2</sub> pellets sintered at 1500°C for 2h in air.

원)은 입내저항, 그보다 낮은 주파수 영역에서 나타나는 것(왼쪽에서 두번째 반원)은 입계저항에 해당된다.<sup>14)</sup> 순수 CeO<sub>2</sub>의 임피던스 특성은 250°C에서 반원을 이루지 못할 정도로 저항이 매우 크고, 600°C까지의 높은 측정

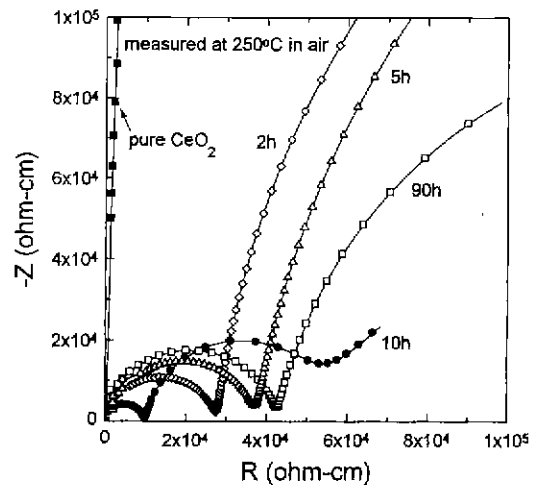


Fig. 6. Complex impedance spectra of the 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets sintered at 1500°C for various times and then measured at 250°C in air using AC two-terminal method.

온도에서도 전기전도를 위한 이온의 이동에 대한 높은 저항성 때문에 주로 입내저항에 해당하는 반원만 보이는 것을 확인하였다. 그러나, 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  은 250°C에서 순수  $\text{CeO}_2$ 보다 저항이 크게 감소하면서 상대적으로 작은 입내저항과 큰 입계저항성분에 해당하는 반원을 보이고 있다. 이것은 Gd의 첨가가  $\text{CeO}_2$  입자 성장을 상대적으로 억제시켰지만 예측한대로 많은 산소 공공을 생성시켜 인해 전체저항 뿐만 아니라 입내저항의 큰 감소를 가져왔기 때문으로 생각된다. 여기에서  $\text{CeO}_2$ 에 대한 Gd의 첨가에 따라 입내저항에 비해 입계저항이 큰 것은 Steele 등에 의하면 입계에서 Ca, Y와 같은 도펀트 등과는 다르게 편석에 의해 일어나지 않고 space charge depletion layer의 형성 때문이라고 보고하였다.<sup>15)</sup> 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  소결체는 소결시간이 증가함에 따라 입내와 입계저항에 해당하는 반원들의 크기가 점차로 감소하다가 10시간에서 가장 작은 반원들 즉, 가장 적은 저항 값을 보이고 있다. 10시간보다 더 장시간 소결을 하면 다시 전기저항의 증가를 나타내는 반원들의 지름이 증가하고 있음을 볼 수 있다.

20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  소결체에 대한 250°C의 측정온도에서의 소결시간에 따른 전기저항 변화가 실제 연료전지의 작동온도 근처에서도 측정되는 지를 확인하기 위해 800°C의 측정온도에서 얻은 전기비저항을 소결시간에 따라 Fig. 7에 막대그래프로 나타내었다. 이 측정온도에서는 입내 및 입계저항들이 복소 임피던스(complex impedance) 스펙트럼에 나타나지 않았으므로 고주파수 영역의 임피던스 곡선 또는 그 접선이 실수 축과

만나는 점을 시편의 전체비저항으로 계산하였다. 복소 임피던스 스펙트럼으로부터 구한 전체 비저항 값들은 막대시편에 대해 van der Pauw법으로 측정된 값들과 거의 일치하였으므로 그대로 택하였다. 소결시간이 길어짐에 따라 전기 비저항 값이 감소하다가 10시간 동안 소결하였을 때 최소값을 보이고 10시간보다 더 길어지면 다시 증가하였다. 10시간에서 얻은 최소 전기 비저항 값은 K. Eguchi 등이 측정된 값과 비교할 만 하였다.<sup>16)</sup> 또한, 1500°C에서 10시간 소결한 시편의 전기비저항은 800°C보다 낮은 다른 측정 온도에서도 역시 제일 낮은 값을 보였다. 미세구조 관찰과 전기저항의 변화로부터 10시간까지의 소결시간의 증가에 따라 소결체들이 나타내는 전기저항의 감소는 기공들의 감소, 입자 성장에 따른 입내 및 입계에서의 Gd의 재배치 등과 같은 미세구조의 향상에 의해 일어나는 것으로 생각된다. 그러나, 장시간 소결했을 때의 입자의 성장은 상대적으로 입내저항을 증가시키고 입계저항의 감소를 가져올 수 있지만 250°C에서 측정된 것처럼 입내 및 입계 저항의 동시 증가에 의한 전체저항의 증가와 입내와 입계의 저항을 나타내는 스펙트럼이 사라지는 고온에서의 저항의 증가는 미세구조의 변화만으로는 설명되지 않는다.

1500°C에서 제조된 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  소결체들이 갖는 전기적인 특성들로부터 소결시간에 따른 변화를 자세히 조사하기 위해 측정온도에 대해 전기전도도( $\sigma$ )의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 여기에서 시편에 대한 전기전도도는 복소 임피던스 스펙트럼으로부터 구

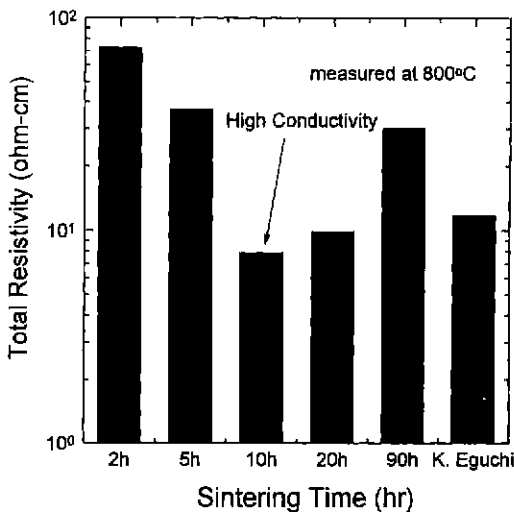


Fig. 7. The total resistivity of the 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  pellets sintered at 1500°C for the various times.

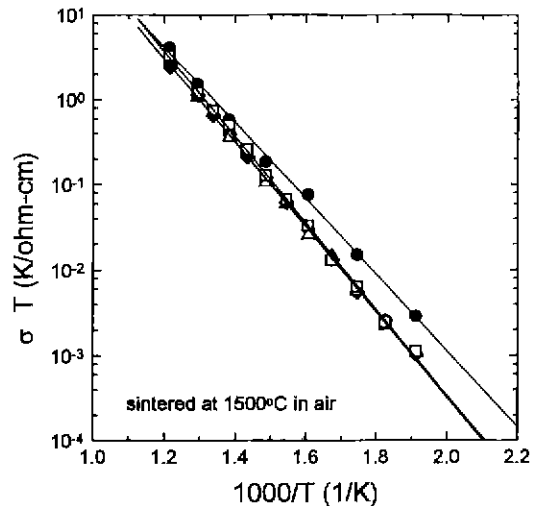


Fig. 8. Temperature-dependencies of the electrical conductivities of the 20 mol% Gd-doped  $\text{CeO}_2$  pellets sintered at 1500°C for the various times in air (◆: 2h, △: 5h, ●: 10h and ■: 90h).

한 전체저항(입내저항성분+입계저항성분)으로부터 구한 것이다. 전 측정온도 구간에서 온도의 역수에 대해  $\sigma \cdot T$ 가 직선적으로 변함을 알 수 있다. Doped CeO<sub>2</sub> 재료는 공기 중에서 순전히 ionic conductor로서 작용한다고 알려져 있고,<sup>17,18)</sup> Fig. 8에 보인 전기전도도가 다음과 같이 표현되는 잘 알려진 Arrhenius equation,

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

의 직선식을 만족하므로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub>,<sup>19)</sup> Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub><sup>20)</sup> 처럼 전기전도도가 주로 이온전도에 의한 것임을 알 수 있다. 여기에서  $\sigma$ 는 전기전도도, T는 켈빈 온도, Q는 활성화 에너지, 그리고 R은 기체상수이다. 온도의 역수에 대한  $\sigma \cdot T$ 의 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.

시편의 전기전도도는 입내 및 입계에서의 전기전도 특성에 의해 영향을 받는다. 전기전도도에 대한 활성화 에너지가 10시간의 소결시간에서 최소값을 갖는 이유를 조사하기 위해 각 측정온도에서 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 소결체가 나타내는 입내 및 입계의 전기전도도로부터 구한 활성화에너지를 Fig. 9에 나타내었다. 여기에서는 보이지 않았지만 대부분의 측정온도에서 입내저항성분만 주로 나타내는 순수 CeO<sub>2</sub>는 소결시간에 관계없

이 입자 내에서의 전도도에 대한 활성화 에너지는 거의 1.0 eV로 일정한 값을 보이는 것을 확인하였는데 이 값은 순수 CeO<sub>2</sub>에서 산소 이온의 확산에 필요한 에너지인 1.0 eV와 일치한다.<sup>21,22)</sup> 따라서, Gd-doped CeO<sub>2</sub> 소결체의 입내에서의 전기전도는 산소이온의 이동에 의해 일어날 것이라는 것을 알 수 있다. 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 소결체는 Gd의 첨가에 의해 순수 CeO<sub>2</sub>보다 많은 산소공공이 형성되면서 각 저항성분의 활성화에너지가 1.0 eV보다 낮아졌음을 볼 수 있다. 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 소결체에서 입내와 입계에서의 전기전도도에 대한 활성화에너지는 소결시간이 길어짐에 따라 감소하면서 10시간에서 최소값을 보이다가 다시 그 이상의 소결시간에서 계속 증가하고 있다. 따라서, 전체전도도에 대한 활성화에너지 값이 1500°C, 10시간의 소결 조건에서 최소값을 보인 것은 입내 및 입계에서의 전기전도도에 대한 활성화에너지 역시 이 조건에서 제일 낮은 값을 보였기 때문이었다.

한편, 소결시간의 증가에 의해 입자가 성장한다면 입계의 분율이 감소하므로 입내저항성분은 증가하고 입계 저항성분은 감소해야 한다. 그러나, 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>의 저항성분들은 소결시간이 길어짐에 따라 10시간에서 최소값을 보이는 것을 확인했다. 또한, 각 저항성분에 대한 활성화에너지의 변화도 똑 같은 현상을 보였다. 그런데, 전기전도에 대한 활성화에너지는 재료의 미세구조 뿐만 아니라 재료의 구성성분에 의해 영향을 받으므로 위의 결과에 대한 원인분석을 위해 각 시편의 성분을 분석하여 Fig. 10에 보였다. Fig. 10은 1500°C에서 10시간과 90시간 동안 소결한 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets를 표면연마를 한 후 EDS 분석을 한 결과이다. 여기에서 Au는 미세구조 관찰을 위한 SEM 코팅용으로 사용된 것이다. 이 결과는 전체 표면을 주사(scan)하여 얻은 결과이지만 입계부분이나 입내부분에 대한 분석결과도 거의 비슷하였다. 10시간 소결된 시편은 불순물들이 전혀 발견되지 않았지만 90시간 소결한 시편에서는 Ce, Gd, O외에도 Mg, Al, Si와 같은 불순물들이 발견되고 있다. 이 불순물들은 CeO<sub>2</sub>를 소결할 때 소결로의 내화물과의 반응을 막기 위해 따로 제작한 CeO<sub>2</sub> 기판과 여분의 분말 등을 사용하지 않았을 때에 얻은 미세구조에서 더 많이 검출되는 것을 확인하였다.

또한, 소결로와 시편과의 반응현상을 확인하기 위해 소결조건을 변화시켰는데 Fig. 11(A)는 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>를 소결할 때 CeO<sub>2</sub> 기판을 사용하지 않고 알루미늄계의 내화벽돌을 사용하여 1500°C에서 10시간 동안 소결한 경우이고, Fig. 11(B)는 CeO<sub>2</sub> 기판을 사용하였지만 여분의 분말로 성형체를 덮지 않고 1500°C에서 90시간 동안 소결한 경우에 얻은 SEM 사진이다.

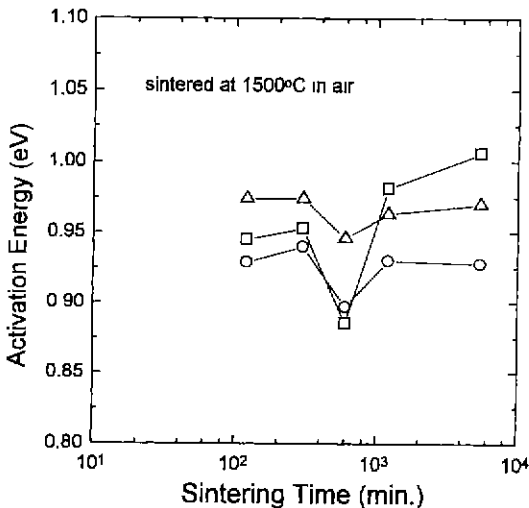
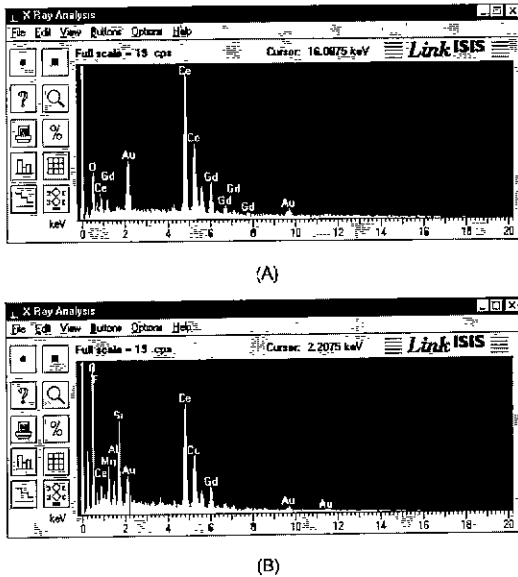
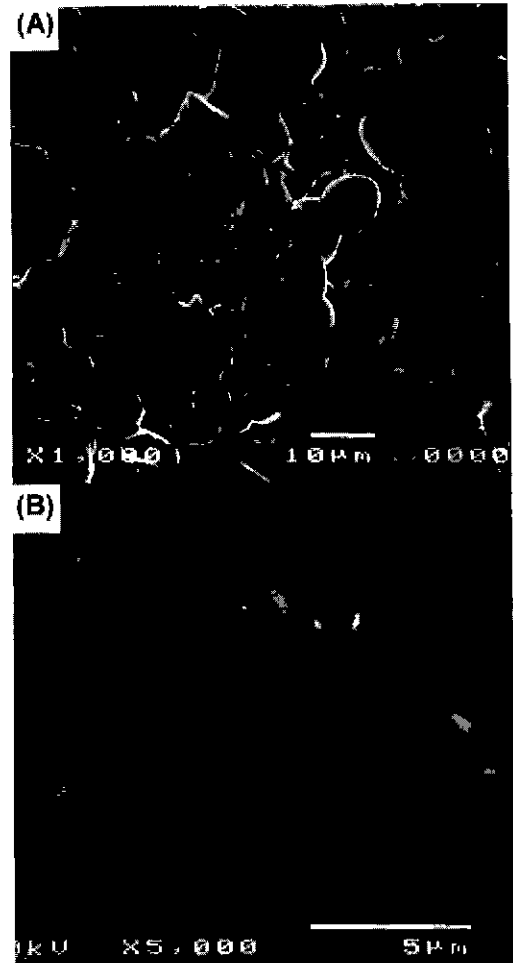


Fig. 9. The activation energies from the temperature-dependencies of total conductivity (□), grain interior conductivity (○), and grain boundary conductivity (△) for the 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets sintered at 1500°C for the various times.



**Fig. 10.** EDS spectra for the 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets sintered at 1500°C for (A) 10h and (B) 90h in air.

CeO<sub>2</sub> 기판을 사용하지 않는 경우에도 내화물과의 반응이 심하여 시편이 팽윤까지 하면서 다공성의 미세구조를 보이고 있고, 기판을 사용하였지만 여분의 분말을 사용하지 않은 경우에는 소결 후 미세구조에 기공이 많이 관찰되고 있다. 이 두 시편 모두 Mg, Al, Si와 같은 불순물들이 관찰되었으며 이 시편들의 전기저항 또한 매우 높거나 측정이 불가능 하였다. Table 1은 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>를 1500°C에서 10시간과 90시간 소결할 때 여분의 합성분말로 성형체를 덮은 채로 소결한 경우 (protected)와 덮지 않고 소결한 경우(not protected)에 제조된 시편에 대해 측정온도에 따른 전기전도도의 변화로부터 구한 활성화에너지를 비교하여 나타낸 것이다. 여분의 합성분말을 사용하지 않은 경우에 소결료로부터 더 많은 불순물이 소결체로 확산되고 그 결과 더 큰 활성화에너지를 가지게 됨을 알 수 있다. 그러므로, 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>를 1500°C에서 장시간 소결하면 소결료의 내화물로부터 침투하는 불순물의 영향으로 전기저항이 증가됨을 알 수 있다. 다시 말하면, 소결시간에



**Fig. 11.** SEM photos for the 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> pellets sintered at 1500°C in air with not covering them using extra CeO<sub>2</sub> powders (A) for 10h on the alumina-based refractory substrate and (B) for 90h on the sintered CeO<sub>2</sub> substrate.

따른 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>의 전기적 특성변화는 소결 시간이 길어짐에 따라 입자 성장과 함께 미세한 기공들의 소멸, 도핑된 Gd의 재배치와 같은 향상된 미세구조에 의해 전기비저항이 감소하다가 계속해서 장시간 소결이 진

**Table 1.** The Activation Energies for the Grain Interior and Grain Boundary Electrical Conductivities of the 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub> 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     | 0.897 eV                   | 0.946 eV       | 0.928 eV                   | 0.970 eV       |
| Not protected | 0.900 eV                   | 0.996 eV       | 0.924 eV                   | 1.052 eV       |



행되면 전기전도에 대한 장벽을 넘는데 필요한 활성화에너지가 불순물의 시편 내부로의 확산에 의해 증가하고 그 결과 다시 전기비저항이 증가하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

저온형 산화물 연료전지의 고체전해질 재료로 기대되고 있는 20 mol% Gd-doped CeO<sub>2</sub>를 자발착화연소법인 GNP로 합성하고 1500°C에서 소결시간을 변화시켜가며 소결체를 제조하여 그의 전기적 특성을 조사하였다. 15~20 nm의 미세한 입자크기를 갖는 합성분말은 700°C에서부터 의미 있는 수축을 시작하여 1470°C 부근에서 겔보기 수축이 끝나고 그 이상의 온도에서는 입자의 성장이 계속 진행되었다. 겔보기 수축이 이미 끝난 1500°C에서 유지시간을 변화시켜가며 시편을 소결하였을 때 소결시간이 길어짐에 따라 입자가 계속 성장을 하였지만 10시간 동안 소결된 시편이 제일 낮은 전기비저항 값을 보였다. 이것은 입내와 입계에서의 전기전도도에 대한 활성화에너지가 소결시간이 길어짐에 따라 점점 감소하다가 10시간의 소결시간에서 최소값을 나타내었기 때문이었다. 이와 같은 현상은 소결시간이 길어짐에 따라 기공의 감소와 입자 성장과 같은 미세구조의 향상에 의해 전기비저항의 감소가 일어난다가 소결시간이 더 길어지면 주로 Mg, Al, Si 등과 같은 불순물들이 소결 분위기로부터의 유입에 의해 전기전도도에 대한 활성화에너지가 증가하고 그 결과 다시 전기비저항이 증가하는 것으로 생각한다.

#### REFERENCES

1. J.V Herle, T. Horia, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Preparation of Doped CeO<sub>2</sub> Powder", *Proc. 4<sup>th</sup> Int'l symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochem. Soc., 1082-1091 (1995).
2. B.C.H. Steele, "State-of-the-Art SOFC Ceramic Materials", *Proc. 1<sup>st</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 375-397 (1994).
3. D.L. Maricle, T.E. Swarr and S. Karavolis, "Enhanced Ceria-a Low-Temperature SOFC Electrolyte", *Solid State Ionics*, **52**, 173-182 (1992).
4. R.T. Dirstine, R.N. Blumenthal and T.F. Kuech, "Ionic Conductivity of Calcia, Yttria and Rare Earth-Doped Cerium Dioxide", *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 264-269 (1979).
5. 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. 4<sup>th</sup> Int'l symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochem. Soc., 1062-1071 (1995).
6. M. Goedickemeier, K. Sasaki and L.J. Gauckler, "Current-Voltage Characteristics of Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes", *Proc. 4<sup>th</sup> Int'l symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochem. Soc., 1072-1081 (1995).
7. M.N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", Marcel Dekker Inc., NY, 80-81 (1995).
8. J.L. Bates, L.A. Chick and W.J. Weber, "Synthesis, Air Sintering and Properties of Lanthanum and Yttrium Chromites and Manganites", *Solid State Ionics*, **52**, 235-242 (1992).
9. H.C. Shin, K.R. Lee, S. Park, C.H. Jung and S.J. Kim, "Preparation of La<sub>0.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>CrO<sub>3</sub> Powders by pH-Controlled Glycine Nitrate Process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L996-L998 (1996).
10. J.S. Hwang, S.J. Kim, H.G. Lee, Y.B. Lee and H.Y. Nam, "Synthesis of Ultrafine NiO/8YSZ Composite Powders", *Proc. 5<sup>th</sup> Int'l Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials*, May 25-30, Seoul, Korea, 717-721 (1997).
11. ref.8.
12. S.R. Jain, K.C. Adiga and V.R. Pai Verneker, "A New Approach to Thermo-chemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures", *Combustion and Flame*, **40**, 71-79 (1981).
13. S.J. Kim, K.H. Kim, S.J. Oh, T.K. Kang and I.H. Kuk, "Microstructural designs and electrical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>s", *Solid State Ionics*, **72**, 279-284 (1994).
14. D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith and A.S. Nowick, "Oxygen-Ion Conductivity and Defect Interactions in Yttria-Doped Ceria", *Solid State Ionics*, **2**, 95-105 (1981).
15. B.C.H. Steele and E.P. Butler, "Electrical Behavior of Grain Boundaries in Zirconia and Related Ceramic Electrolytes", *Br. Ceram. Proc.* **36**, 45-55 (1985).
16. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, "Electrical Properties of Ceria-based Oxides and their Application to Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, **52**, 165-172 (1992).
17. R.N. Blumenthal, F.S. Brugner and J.E. Garnier, "The Electrical Conductivity of CaO-Doped Nonstoichiometric Cerium Dioxide from 700° to 1500°C", *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1230-1237 (1973).
18. H.L. Tuller and A.S. Nowick, "Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 255-259 (1975).
19. A. Ovenston, "Effect of Atmosphere on the Electrical Properties of Polycrystalline Yttria-Stabilized Zirconia", *Solid State Ionics*, **58**, 221-222 (1992).
20. T.K. Kang, T. Nagasaki, N. Igawa, I.H. Kuk and H. Ohno, "Electrical Properties of Cubic, Stabilized, Single ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(8), 2297-2299 (1992).
21. M. El Sayed Ali and O. Toft Sorensen, "Initial Sintering Stage Kinetics of CeO<sub>2</sub> Studied by Stepwise Isothermal Dilatometry", RISOE-R-518, Denmark, Feb. 1985.
22. P. Kogstad, "Non-stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", John Wiley & Sons, Inc., NY, 278-283 (1972).