

Effect of Additives on the Densification and Electrical Properties of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ Ceramics

Kyung Bin Yoo, Eun Ju Oh, and Gyeong Man Choi[†]

Fuel Cell Research Center and Department of Materials Science and Engineering,
Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea
(Received November 1, 2005; Accepted November 17, 2005)

Ceria의 소결과 전기전도도에 미치는 첨가제의 영향

유경빈 · 오은주 · 최경만[†]

포항공과대학교 신소재공학과

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 17일 승인)

ABSTRACT

The doped-ceria is a strong candidate material for an intermediate temperature SOFC. However, the mechanical strength and the magnitude of electrical conductivity need to be increased at low sintering temperature. In this study, to improve both properties, 1 at% of Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, and Zr were added to the GDC20 (20 at% Gd-doped Ceria) and sintered at 1350°C that is 250°C lower than 1600°C. With addition, the relative density of the sintered sample increased. Fe, Co, Ni, Cu, Ga doped-GDC20 showed high relative density over 92%. Among them, Ga doped-GDC20 showed the most improved sinterability. The conductivity of doped-GDC20 increased by ~10 times at 300~700°C.

Key words : SOFC, Electrolyte, GDC, Impedance, Sintering

1. 서 론

SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)는 높은 발전 효율과 NO_x나 CO₂ 같은 공해 배출 물질이 거의 없어 차세대 에너지 기술로 각광받고 있다. SOFC의 실용화를 앞두고 작동 온도를 저온화시키는 연구의 목적이 일치하면서 저온에서 좋은 성능을 갖는 material 연구와 cell fabrication 연구가 동시에 진행되고 있다. 그 중 전해질 재료의 연구로는 저온에서 우수한 이온 전도도를 갖는 재료를 찾는 것이 급선무이며 최근에는 ohmic 저항의 감소를 위해 thin film 제조 기술 향상에 연구가 집중되고 있다.

저온형 SOFC 전해질 재료의 유력한 후보는 doped-ceria이다. Ceria에 Gd이 20 at% 도핑된 GDC20의 경우, 800°C에서 YSZ보다 10배 높은 전도도를 갖는다. 그러나, doped-ceria 전해질 재료는 1600°C 보다 낮은 온도에서 소결이 어렵다는 단점을 갖고 있다.¹⁾ 이런 단점은 전해질 외에도 양극, 음극, 연결재 등 다른 구성 성분이 많은 연료전지 제조에 있어 어려움을 줄 뿐 아니라, 제조 비용도 높아지게 한다.

소결 온도를 낮추기 위한 방법으로는 미세분말을 사용하거나 소결시 첨가제를 사용하는 것이 있다. 미세 분말로 만들어진 ceria를 사용한 실험은 많은 사람들에 의해 연구가 되어 보고되고 있다.¹⁻⁷⁾ 하지만, 소결 첨가제를 사용하였을 때 ceria의 소결성에 대한 연구·보고는 상대적으로 적은 실정이다.⁸⁻¹¹⁾

Kleinlogel와 Gauckler는 GDC20에 소량의 Co₃O₄를 첨가했을 때 소결효과에 대해 보고하였다.⁹⁾ 소량의 Co₃O₄ 첨가만으로도 소결성이 매우 향상되었으며 ceria 자체의 전기화학적 성능 변화는 없었다고 하였다. 이런 소결성 향상은 액상 소결에 의한 것으로 설명되었다.

GDC20에 MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄를 첨가했을 때의 소결 효과에 대해서는 Zhang 등에 의해서 연구 보고되었다.¹²⁾ 보고에 따르면, MnO₂, Co₃O₄는 불순물 SiO₂가 거의 포함되지 않은 GDC20에선 효과적인 첨가제지만, SiO₂가 포함된 GDC20에서는 Fe₂O₃만이 입계(grain boundary) 전기 전도도를 향상시켜 전체 전기 전도도가 올라간다고 하였다. 그 이유는 Fe₂O₃가 입계의 SiO₂를 제거하는 효과 때문인 것으로 설명되었다.

Yoshida 등은 SDC(Samaria-Doped Ceria)에 Ga를 1% 정도 첨가했을 때 1450°C까지 소결 온도를 낮추는데 성공했다고 보고하였다.⁸⁾ 그리고 1450°C 소결체는 1600°C에서 소결한 SDC와 거의 같은 입내(grain) 크기와 전기

[†]Corresponding author : Gyeong Man Choi
E-mail : gmchoi@postech.ac.kr
Tel : +82-54-279-2146 Fax : +82-54-279-2399

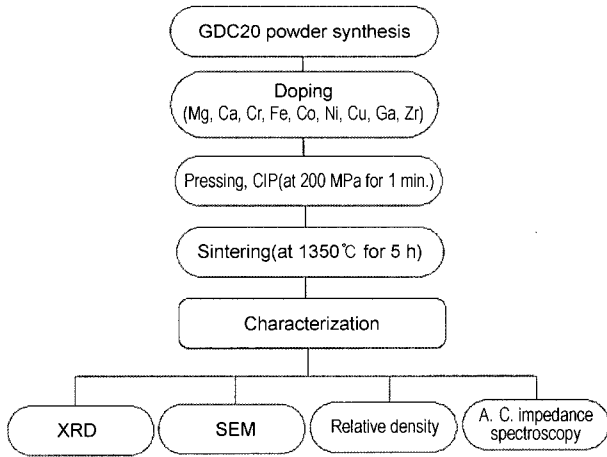


Fig. 1. Schematic diagram of specimen fabrication and characterization.

전도도를 갖는다고 하였다. 이에 Lee 등은 GDC에 Ga의 첨가량을 변화시켜 가며 소결거동의 변화를 보고하였다.¹³⁾ 소결 온도는 1400°C까지 낮추는 것이 가능하였다.

이와 같이 MnO₂, Co₃O₄, Fe₃O₄, Ga₂O₃ 등의 잘 알려진 첨가제에 대한 ceria의 소결 효과가 보고된 바 있다. Ga의 경우에는 GDC에 첨가했을 때 소결거동 외에 전기 전도도 측면에 대한 보고는 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 GDC20에 다양한 첨가제를 모두 같은 양(1 at%)으로 첨가, 1350°C에서 소결하여 그 효과를 비교 분석하였다. 소결 효과는 밀도, 전기전도도 변화에 대해 중점적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 시편제작, 실험과정 및 분석과정을 개략적으로 나타내었다.

GDC20 분말 제조를 위한 출발물질로 Cerium oxide (CeO₂, 99.9%, 고순도화학, Japan)와 Gadolinium oxide (Gd₂O₃, 99.9%, 고순도화학, Japan) 분말을 사용하였다. Ceria에 Gd를 20 at% doping하기 위하여 10Gd₂O₃+80CeO₂(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂)로 함량을 계산하여 혼합하였다. 분말상태의 Gd₂O₃와 CeO₂는 습식 볼밀법을 사용하였다. 볼밀용 플라스틱 병에 에탄올(99.9%, J. T. Baker) 용매, 혼합분말, zirconia 볼을 넣어 밀봉한 뒤 12시간 동안 볼밀하여 혼합분말 slurry를 얻었다. 볼밀 과정을 거친 slurry를 rotary evaporator(75~80 rpm, 80°C)를 이용하여 용매를 증발·건조시켰다. 건조된 분말은 마노 유발로 분쇄한 뒤, 공기중에서 승온속도 3°C/min, 냉각속도 5°C/min로 하여 1200°C에서 2시간 하소하였다. 하소 후의 분말은 단단하게 뭉쳐져 있는 상태이므로 다시 한번 마노 유발로 분쇄하여 GDC20 분말을 얻었다.

첨가제의 영향을 알아보기 위하여 고상반응법으로 제

조된 GDC20 분말에 Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr을 각각 1 at%씩 doping하였다. 원소 M이 1 at% 첨가된 조성은(Ce_{0.8}Gd_{0.2})_{0.99}M_{0.01}O₂로 표시된다. 물을 용매로 하여 혼합하기 위하여 첨가제는 모두 nitrate 형태의 분말을 사용하였다. 혼합분말을 증류수 50 mL가 담긴 비커에 넣어 핫플레이트 위에 올려두고, 자석 젓개(stirrer)를 넣어준 후 교반시킨다. 교반속도는 혼합분말이 특정 위치에 뭉치지 않을 수 있는 속도를 유지하도록 하며, 증류수가 모두 증발할 때까지 계속 교반시켰다. 증발 후 남은 분말은 마노유발로 가볍게 분쇄한 뒤, 공기 중에서 승온속도 3°C/min, 냉각속도 5°C/min로 하여 400°C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 분말은 다시 한번 마노유발로 분쇄하여 첨가제가 들어간 GDC20 분말을 제조하였다.

측정을 위한 시편제작은 앞서 만든 분말을 이용하여 10 mm인 원반형 pellet으로 일축 성형하였다. 일축 성형된 시편은 다시 200 MPa의 압력 하에서 1분간 냉간 가압성형(CIP, Cold Isostatic Pressing)을 해 주었다. 성형이 끝난 시편은 1350°C에서 5시간 동안 소결하였다.

아르키메데스 법을 사용하여 시편의 상대밀도를 측정하였으며, 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy: JSM-5900, JEOL) 사진을 통해 시편의 미세구조 및 치밀화 정도를 살펴보았다. Impedance 측정은 LF Impedance Analyzer (Model HP4192A, Yokogawa Hewlett-Packard, Japan)을 이용하였다. 측정 조건은 건조공기를 흘려주면서 700°C까지 승온한 후, 냉각하면서 700~500°C 구간은 100°C 간격으로 500~300°C 구간은 50°C 간격으로 5 Hz~13 MHz 주파수 영역에서 측정하였다. Impedance 측정 후, data 분석은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 ZSimpWin (EChem. Software)을 이용해 계산하여 입내(grain)와 입계(grain boundary)에 해당하는 저항값을 구했다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 아르키메데스 법으로 측정된 각 시편의 실제밀

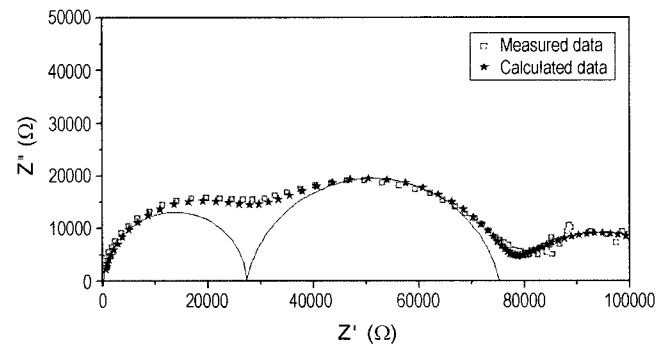


Fig. 2. Typical impedance plot of GDC20 with 1 at% Fe, measured at 300°C in air (square symbols) and calculated data (star symbols) from idealized equivalent circuit.

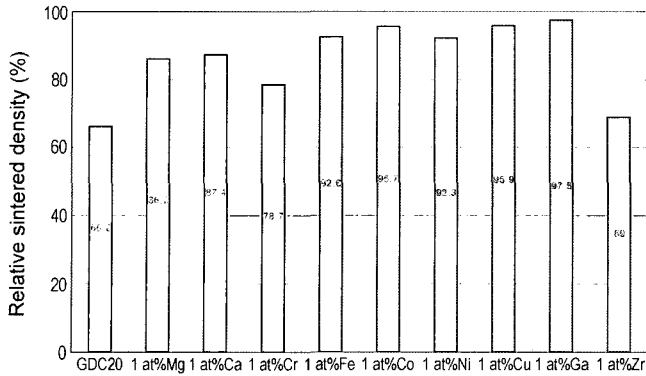


Fig. 3. Relative sintered density of GDC20 with various 1 at%-dopants, sintered at 1350°C for 5 h.

도(D_{sample})와 GDC20의 이론밀도($D_{\text{theoretical}}$) 값을 이용해 각 시편의 상대밀도(D_{re})를 계산한 결과를 나타내었다. GDC20의 이론밀도($D_{\text{theoretical}} = 7.22 \text{ g/cm}^3$)는 현재 일반적인 ceria계의 소결온도인 1500~1600°C에서 소결시킨 경우에 얻을 수 있는 값이다. 본 실험에서는 그보다 150~250°C 낮은 1350°C에서 소결을 하였기 때문에 첨가제를 넣지 않은 GDC20은 소결이 충분히 일어나지 않아 상대밀도가 66.2%로 낮게 나타났다. GDC20에 첨가제를 넣어준 시편의 상대밀도는 GDC20에 비해서 높아졌음을 확인할 수 있는데,

특히 Fe, Co, Ni, Cu, Ga을 1 at% 첨가한 시편의 경우 92% 이상의 상대밀도를 나타내었다. Ga을 1 at% 첨가한 GDC20 시편은 97.5%로 가장 높은 상대밀도를 보여주어 Ga이 난소결성 물질인 ceria의 소결성을 향상시키는데 가장 효과적인 첨가제임을 알 수 있다.

Fig. 4는 1350°C에서 소결한 GDC20과 상대밀도가 92% 이상인 Fe, Co, Ni, Cu, Ga을 1 at% 첨가한 GDC20 시편의 표면 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 첨가제를 넣지 않은 GDC20은 기공이 많은 전극을 연상시키듯이 소결성이 매우 안 좋은 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4(a)). 상대밀도 측정결과에서 92% 이상의 상대밀도를 보였던 Fe, Co, Ni, Cu, Ga을 1 at% 첨가한 GDC20의 미세구조는 모두 아무것도 doping되지 않은 GDC20에 비해 매우 치밀해졌다(Fig. 4(b)~(f)). 특히, Ga을 첨가한 경우 다른 시편에 비해 기공이 거의 보이지 않을 만큼 줄어든 것을 볼 수 있었다(Fig. 4(f)).

Fig. 5는 350°C에서 전극의 영향을 배제하기 위하여 dc bias 2 V를 걸어준 상태에서 각 시편의 impedance pattern을 보여주고 있다. 입내(grain), 입계(grain boundary), 전극(electrode)으로 구분되는 3개의 반원이 명확히 그려지는 것을 확인할 수 있었다. 입내는 반원의 peak 부위의 capacitance가 10^{-12} F 근처 값, 입계는 10^{-9} F 근처의 값을 보여준다. 저주파 부분의 전극 저항을 제외한 나머지 입내와

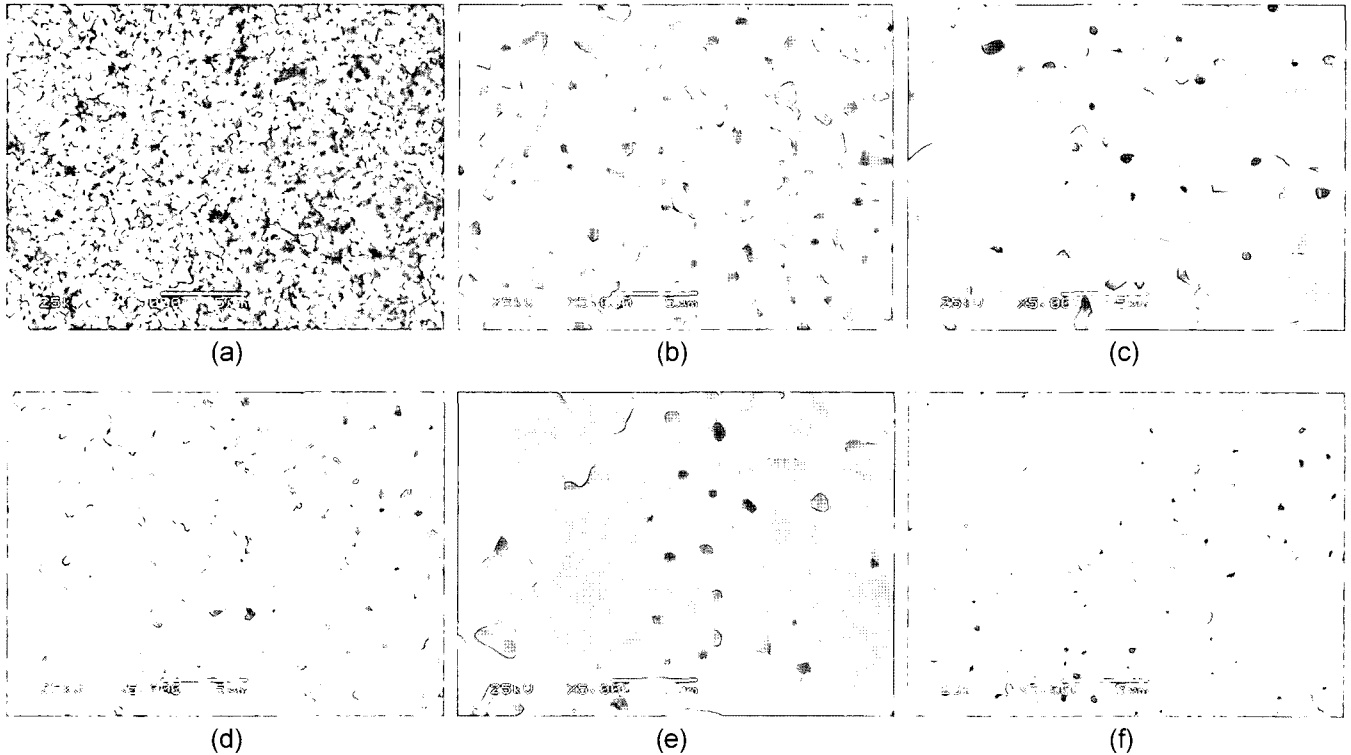


Fig. 4. SEM image of fractured surface of GDC20 with/without 1 at%-dopants, sintered at 1350°C for 5 h; (a) GDC20, GDC20 with (b) 1 at% Fe, (c) 1 at% Co, (d) 1 at% Ni, (e) 1 at% Cu, and (f) 1 at% Ga additions (bar = 5 μm).

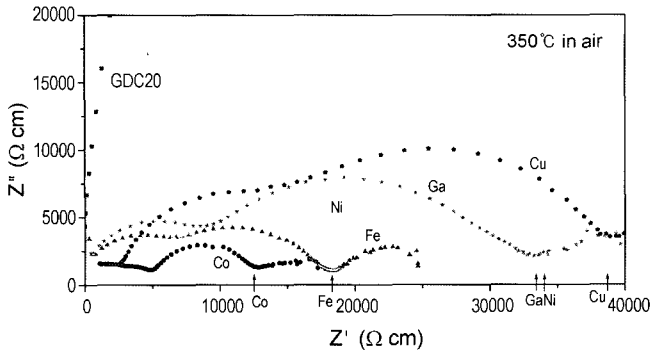


Fig. 5. Impedance plot of GDC20 with 1 at%-dopants, measured at 350°C in air under 2 V dc bias. The points corresponding to the resistivity values of doped samples were indicated at the x-axis.

입계의 합을 시편의 전체저항이라고 할 수 있고, 전체(입내+입계) 비저항은 그림에 표시하였다. 350°C에서의 전체저항을 비교해보면, Co를 첨가했을 때 전체저항이 가장 작고, Cu를 첨가했을 때 전체저항이 가장 큰 것을 알 수 있다. GDC20의 경우, 앞서 상대밀도나 미세구조에서 확인했듯이 1350°C 소결체는 소결성이 매우 좋지 않기 때문에 impedance 그래프에서의 저항도 매우 큰 것으로 나타났다.

Fig. 6은 impedance 그래프에서 구한 각 시편의 전체저항(R_{total}) 및 입내저항(R_{grain})을 이용하여 구한 전도도 값을 측정 온도에 따라 나타낸 것이다. Fig. 6(a)에서 보면 1350°C에서 소결한 GDC20 (closed square symbols)에 비해 첨가제가 들어간 GDC20 시편의 전기전도도는 모두 10배 정도 향상된 것을 볼 수 있다. 300~700°C의 온도구간에서 Co가 첨가된 경우 가장 높은 전도도를 보였고, Fe, Ga, Cu, Ni의 순으로 낮아지는 모습을 보였다. 하지만, 다섯 가지 첨가제 간의 전체 전도도 차이는 3배 이상 나지 않는 것으로 보였다. 또한 1600°C에서 소결한 GDC20 (open square symbols)의 전기전도도 값¹⁴⁾과 비교해보면, 아무것도 첨가하지 않은 GDC20의 경우 1350°C 소결시 약 10배 정도 현저하게 낮은 값을 보이는 데 반해, 첨가제가 1 at% 들어간 GDC20의 경우에는 1600°C에서 소결한 GDC20과 전기전도도 값이 거의 같거나 최고 3배 이상은 떨어지지 않는 것으로 확인되었다.

입내저항(R_{grain})을 이용하여 구한 입내 전도도를 온도에 따라 나타낸 Fig. 6(b)를 보면, Fig. 6(a)의 전체 전도도 경우와 같이 아무것도 첨가하지 않은 GDC20보다 입내 전도도가 10배 정도 향상된 것을 볼 수 있다. 그러므로 같은 1350°C에서 소결했을 때, 첨가제를 넣은 시편의 전체 전도도가 아무것도 넣지 않은 시편보다 올라간 것은 입내 전도도가 향상된 결과가 반영되었다고 판단된다. 1600°C에서 소결한 GDC20과 1350°C에서 소결한 첨가제가 들어

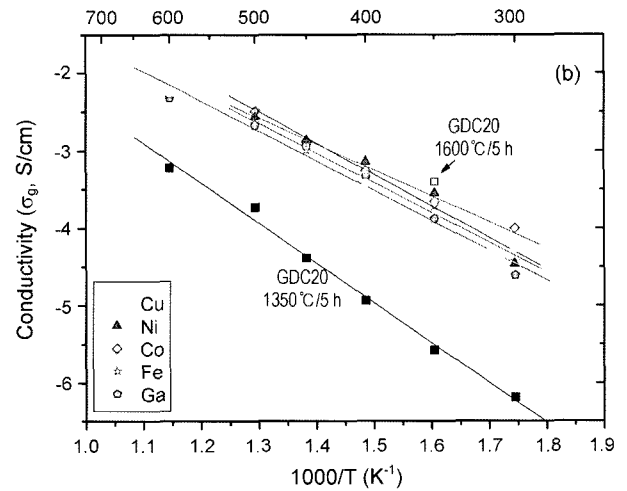
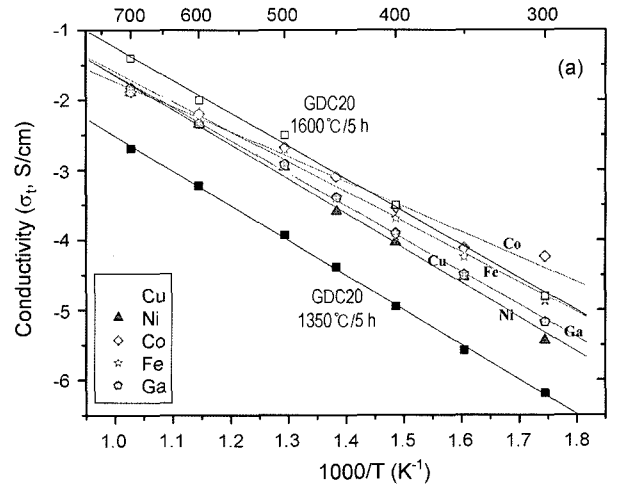


Fig. 6. Temperature dependence of the electrical conductivities of GDC20 with various 1 at%-dopants, measured at 300~700°C in air; (a) total conductivity and (b) grain conductivity.

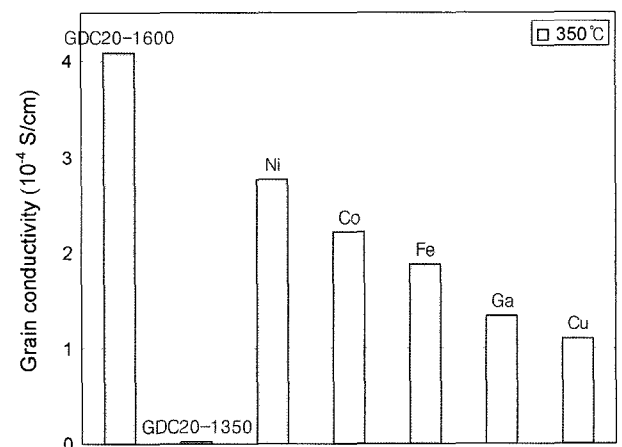


Fig. 7. Comparison of the grain conductivities of GDC20 sintered at 1600°C and 1350°C and GDC20 with various 1 at%-dopants (sintered at 1350°C).

간 GDC20의 350°C에서 입내 전도도 값을 비교해보면 거의 비슷하거나 가장 낮을 때가 3배 정도 낮은 것으로 분석되었다.

Fig. 7은 350°C에서 각 시편의 입내 전도도를 비교한 그래프이다. 1600°C에서 소결한 GDC20에 비해 1350°C에서 소결한 GDC20은 입내 전도도가 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. Fe, Co, Ni, Cu, Ga를 1 at% 첨가한 시편의 경우 모두 92% 이상의 상대밀도를 나타내는 데도 불구하고, Cu와 Ni의 경우를 볼 때 입내 전도도의 차이가 2배 이상 나는 것으로 보아 밀도 차이만으로 입내 전도도의 차이를 설명하기에는 곤란하다. 소결제 첨가에 따른 입내 전도도의 향상에 대한 메커니즘은 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

1 at%의 소량 첨가제를 넣음으로 해서 1350°C에서 상대 밀도 92% 이상의 높은 소결성과 1600°C에서 소결한 GDC20과 거의 같은 전기전도도 값을 갖는 것으로 볼 때, 본 실험에서 첨가했던 Fe, Co, Ni, Cu, Ga는 GDC20에 있어서 ceria가 갖고 있는 장점을 감소시키지 않으면서 소결 온도를 250°C 정도 낮출 수 있는 매우 효과적인 첨가제임이 확인되었다. 그러나 이러한 첨가제가 소결성을 촉진시키는 상세한 이유에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

고상반응법으로 제조된 GDC20 분말에 nitrate 형태의 첨가제(Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr)를 1 at%씩 doping하여 그에 따른 소결 효과를 연구하였다. 1350°C에서 소결한 시편들을 첨가에 따른 미세구조의 변화를 관찰하고 상대밀도를 측정하여 소결성을 평가하였으며, Impedance 측정을 통해 전기전도도를 평가하였다. 상대밀도 측정과 미세구조 관찰 결과, Fe, Co, Ni, Cu, Ga를 doping한 경우 상대밀도는 92% 이상이었고, 기공이 많이 감소하여 미세구조가 조밀해졌음을 확인할 수 있었다. 전기전도도 측면에서는 첨가제를 넣을 경우 전체, 입내 전도도 모두 10배 정도 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한, 1600°C에서 소결한 GDC20과 거의 같은 전체, 입내 전도도를 보이는 것으로 보아 Fe, Co, Ni, Cu, Ga의 1 at% 첨가만으로 ceria의 성능 저하없이 소결 온도를 250°C 정도 낮출 수 있는 것으로 결론지을 수 있었다. 이 결과는 ceria를 전해질로 하여 중·저온 SOFC를 개발하는데 있어 큰 도움이 될 것으로 보인다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 산업자원부 연료전지 핵심원천기술 개발 사업에 의한 것이며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. 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.*, **80** 933-40 (1997).
2. P. L. Chen and I. W. Chen, "Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 1577-83 (1993).
3. Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, "Hydrothermal Synthesis and Sintering of Ultrafine CeO₂ Powders," *J. Mater. Res.*, **8** 1680-86 (1993).
4. K. Yamashita, K. V. Ramanujachary, and M. Greenblatt, "Hydrothermal Synthesis and Low Temperature Conduction Properties of Substituted Ceria Ceramics," *Solid State Ionics*, **81** 53-60 (1995).
5. A. K. Bhattacharya, A. Hartridge, K. K. Mallick, and J. L. Woodhard, "Low-Temperature Synthesis and Characterization of Ceria-Based Oxide Ion Conductors," *J. Mater. Sci.*, **31** 5005-07 (1996).
6. J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Low Temperature Fabrication of (Y, Gd, Sm)-Doped Ceria Electrolyte," *Solid State Ionics*, **86-88** 1255-58 (1996).
7. K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, and Y. Hirata, "Synthesis and Sintering of Rare-Earth-Doped Ceria Powder by Oxalate Coprecipitation Method," *J. Mater. Res.*, **14** 957-67 (1999).
8. 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.*, **82** 219-21 (1999).
9. C. M. Kleinlogel and L. J. Gaucker, "Sintering and Properties of Nanosized Ceria Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **135** 567-73 (2000).
10. T. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, "Densification, Microstructure and Grain Growth in the CeO₂-Fe₂O₃ System (0 ≤ Fe/Ce ≤ 20%)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2221-28 (2001).
11. T. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, "Sintering and Grain Growth of CoO-Doped CeO₂ Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 27-34 (2002).
12. T. S. Zhang, J. Ma, Y. J. Leng, S. H. Chan, P. Hing, and J. A. Kilner, "Effect of Transition Metal Oxides on Densification and Electrical Properties of Si-Containing Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} Ceramics," *Solid State Ionics*, **168** 187-95 (2004).
13. 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.*, **39** 2025-33 (2004).
14. T. S. Zhang, J. Ma, S. H. Chan, and J. A. Kilner, "Improvements in Sintering Behavior and Grain-Boundary Conductivity of Ceria-Based Electrolytes by a Small Addition of Fe₂O₃," *J. Electrochemical. Soc.*, **151** [10] J84-J90 (2004).