[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 18, No. 9 (2008)

DOI: 10.3740/MRSK.2008.18.9.470

Gadolinium-doped Ceria/Magnesia (CGO/MgO) 복합체 전해질의 전기적 특성 분석

조승환 · P. Muralidharan · 김도경†
한국과학기술원 신소재공학과

Electrical Properties of Gadolinium-doped Ceria/Magnesia (CGO/MgO) Composite Electrolytes

Seung-Hwan Jo, P. Muralidharan and Do-Kyung Kim†
Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute Science and Technology (KAIST), Daejeon 305-701, Korea

(2008년 6월 30일 접수 : 2008년 8월 9일 최종수정 : 2008년 8월 19일 채택)

Abstract Composites of gadolinium-doped ceria/magnesia(CGO/MgO) were synthesized and characterized for the electrolytes of intermediate temperature solid oxide fuel cells. XRD and SEM results revealed that composite electrolytes consisted of their own phases after sintering at 1400°C without noticeable solid solution of Mg into CGO. As the MgO content increased, the total electrical conductivity decreased, which might be attributed to the decrease of grain boundary conductivity, possibly due to the lowering of the continuity of the CGO grains and blocking effects of the insulating MgO phase. The space charge effect may not be a significant factor to affect the electrical conductivity of the CGO/MgO composites.

Key words Ceria, MgO, electrolyte, composite, conductivity, SOFC.

1. 서 론

최근 고체 산화물 연료전지의 상용화를 세리아계 재료는 지르코니아계 재료에 비해 높은 이온 전도성을 띄고 있어서 중저온형 고체 산화물 연료전지용 전해질로서 많은 연구가 이루어지고 있다.[1,2] 세리아계 전해질은 높은 이온 전도도를 가지는데 비해 고온 환원 분위기에서 세륨이 환원되어 ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) 전자 전도도가 증가하여 전해질의 성능이 저하되는 문제점이 있으며 이로 인하여 중저온형 고체산화물 연료전지용 전해질로서 사용 가능한 전해질 영역이 제한되는 것으로 보고되고 있다.[1-4] 최근 이러한 세리아계 소재의 전해질 영역을 증가시키기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 세리아계 소재의 전해질 영역을 증가시키기 위해서는 전해질의 이온 전도도를 증가시키거나 전자 전도도를 억제하는 방법들이 제안되고 있다. 그 중 한가지 접근 방법으로 Pr, Ti 와 Mn 등의 전이 금속을 균일 도핑하여 전자 전도를 억제할 수 있다는 연구 결과들이 보고된 바 있다.[5-8] 그러나 최근 결과들에 의하면 이러한 균일 도핑에 의한 전자 전도도 억제 효과는 그다지 크지 않다는 주장도 제기되고 있다.

앞서 언급한 전이 금속 균일 도핑에 의한 전자 전자도 억제를 통한 방법과는 별도로 전해질의 복합체화에 따른 특성 개선 노력 또한 지속적으로 제안되고 있다.[9-12] 전해질을 이종상을 첨가하여 제한된 고용도를 갖는 이차상을 혼합하여 복합체화 할 경우 모상과 이차상간의 계면에서의 결함 농도 분포를 유도하여 전해질의 전기적 특성을 개질할수 있는 것으로 알려져 있다. 실제로 몇몇 논문에서 모상과 반응성이 없는 이차상을 혼합해줄 경우 이온전도도가 증가하는 결과를 보고한바 있다. 이는 이러한 복합체 전해질의 경우 이종 상간의 계면에서의 이온 전도 특성이 복합체 전해질의 이온 전도도 특성에 중요한 영향을 미치는 것을 보여주는 연구결과라고 할 수 있다.[9-12]

최근 세리아-탄산염 복합체 전해질을 합성할 경우 300-600°C 온도 영역에서 세리아계 전해질의 이온 전도도가 크게 증가하는 몇몇 결과가 보고된바 있다.[13-15] 그러나 이러한 탄산염 재료는 금속 산화물에 비해 화학적 안정성이 현저히 떨어지므로 실제 중저온형 고체 산화물 연료전지용 전해질로 응용까지는 여러 기술적 제약이 따른다. R. Chockalingam 등은 ceria/alumina 나노 복합체 전해질의 합성시 alumina에 의한 전자 포획 효과에 대한 가능성을 제기하였는데, 그 내용은 Mn 이나 Co 가 균일 도

†Corresponding author
E-Mail : dkkim@kaist.ac.kr (D. K. Kim)

핑된 alumina를 이차상의 형태로 CGO (Gd-doped ceria) 전해질에 첨가하여 최적화된 나노 복합체를 합성할 경우 전자전도도를 억제할 수 있다는 것이다.[16] 이러한 일련의 결과들은 복합체 전해질화에 의한 세리아계 소재의 전해질 영역 확장 가능성을 제시한 중요한 연구 결과라 할 수 있다. 그러나 이러한 전해질의 복합체화에 따른 세리아계 전해질의 이온 전도도 증가나 전자 전도도 억제 효과에 대한 이론과 실험적 결과들은 아직 충분하지 못하며 지속적인 연구를 통한 추가적 규명이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 CGO와 반응성이 낮은 MgO 상을 CGO 전해질에 혼합하여 CGO/MgO 복합체 전해질을 합성하고 소결 거동 및 전기적 특성을 분석하였다. 이온전도도 측정을 위하여 350-650°C의 온도 범위에서 교류 임피던스 분석을 실시하였으며 MgO 함량에 따른 CGO/MgO 복합체 전해질 이온 전도도 변화 양상 및 이론에 대하여 토의하였다.

2. 실험 방법

CGO/MgO 복합체 전해질을 합성하기 위하여 $Mg(NO_3)_2$ (Aldrich, 99.9%), CGO (Nextech, 99.99%), PVA 50,000 등을 사용하였다. 각 시료들은 별도의 정화과정 없이 다음과 같은 절차에 따라 사용하였다. MgO의 첨가 농도는 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30과 40 wt.%로 목표로 제조하였다.

3 wt.% 의 PVA 를 80°C의 온도에서 교반 중인 증류수에 녹인 후 각각의 조성에 맞게 칭량한 $Mg(NO_3)_2$를 첨가하여 30분간 교반하여 녹였다. 이어서 CGO 나노분말을 75 ml 의 별도의 증류수에 첨가하여 80°C에서 교반하여 균일하게 분산시킨다. 이 수용액에 앞서 제조한 $Mg(NO_3)_2$와 PVA 를 포함한 수용액을 서서히 첨가하면서 지속적으로 교반하였다. 두 용액의 혼합이 완료되면 온도를 85°C로 상승시키고 5시간 동안 지속적으로 교반하여 용액을 균일하게 혼합함과 동시에 용액의 수분을 제거한다. 수분의 제거가 거의 완료되면 끈적해진 현탁액을 125°C 오븐에 넣고 12 시간 동안 건조한다. 이렇게 얻어진 분말을 2-프로판올을 분산매로 하여 12시간 동안 볼밀링을 실시하였다. 이어서 125°C 오븐에서 다시 건조를 실시한 후 600°C에서 2시간 동안 하소하였다. 분말을 균일한 모양과 크기로 그래뉼화 하기 위하여 140 mesh 의 채를 이용하여 채질을 실시한 후 원형 디스크 몰드로 일축 가압성형을 한 후 CIP (cold isostatic press) 를 통하여 최종 성형하였다. 성형한 각 조성의 펠렛을 120°C/h 의 승온속도로 1200°C, 1300°C와 1400°C에서 각각 4 h 동안 소결하였다. 합성한 복합체의 분석하기 위해 Cu-Kα 선을 이용한 X-선 회절기법 (XRD, Rigaku)을 사용하였다. 소결한 복합체 전해질의 미세 구조를 관찰하기 위하여 표면을 다이아몬드로 연마한 후 소결 온도보다 10°C 낮은 온도

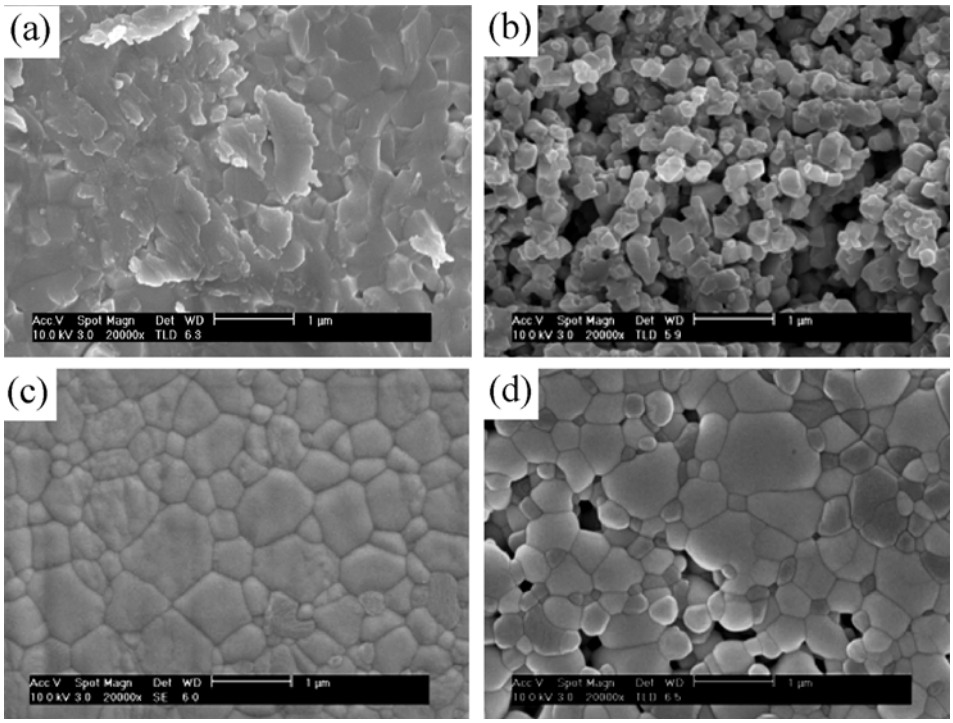

Fig. 1. SEM photographs for the surface of the CGO electrolyte (a, c) and 10 wt.% MgO added CGO composite electrolyte (b, d) sintered at 1200°C and 1400°C, respectively.

에서 열에칭을 한 후 주사전자 현미경 (FE-SEM, Philips)를 이용하여 분석하였다.

이온 전도도 분석을 위하여 디스크 형태의 소결체를 1 mm 이하로 얇게 연마한 후 전극으로 양 표면에 실버 페이스트(ESL)를 칠한 후 800°C에서 1시간 열처리 하여 시편과 백금 전극의 결합력을 좋게 하였다. 백금선을 백금망에 연결하여 시편에 접착한 후 스프링 홀더에 끼워 넣고 교류 2단자 임피던스 분석(Solartron 1260 Impedance/Gain-phase analyzer, Solartron)을 이용하여 분석하였다. 측정 온도 범위는 300-650°C였고 10 MHz-1 Hz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 상 및 미세 구조 분석

각각 1200°C, 1400°C에서 4시간 소결한 CGO, 90 wt.% CGO/10 wt.%MgO 복합체 전해질의 단면 미세 구조를 보여주는 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 소결온도 1200°C에서의 경우 CGO 전해질은 치밀한 단면을 보인 반면, 10 wt.% MgO가 첨가된 복합체 전해질의 경우 완전한 치밀화가 이루어지지 않았음을 알 수 있다.(Fig 1(a, b)) 10 wt.% MgO가 첨가된 복합체 전해질은 1400°C에서 소결한 경우에 치밀한 조직을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 1400°C에서 소결한 복합체 전해질의 단면 미세구조 분석에 의하면 어두운 상(MgO)과 밝은 상(CGO)으로 분명하게 구분된 미세 구조를 확인 할 수 있었다. 이상의 SEM에 의한 미세구조 분석을 통하여 MgO를 CGO에 첨가 할 경우 소결 특성은 저하되었으나 상호 반응이 없는 안정한 CGO/MgO 복합체 전해질이 성공적으로 합성됨을 확인 할 수 있었다. Fig. 2는 1400°C에서 4시간 소결한 CGO/MgO 시편들의 상 형성을 보여주는 XRD 결과를 도시하고 있다. MgO 첨가에 따라 각각의 피크들의 위치가 거의 이동하지 않았는데 이는 Mg가 CGO 격자내에 고용되는 양이 매우 작고 대부분의 상이 CGO/

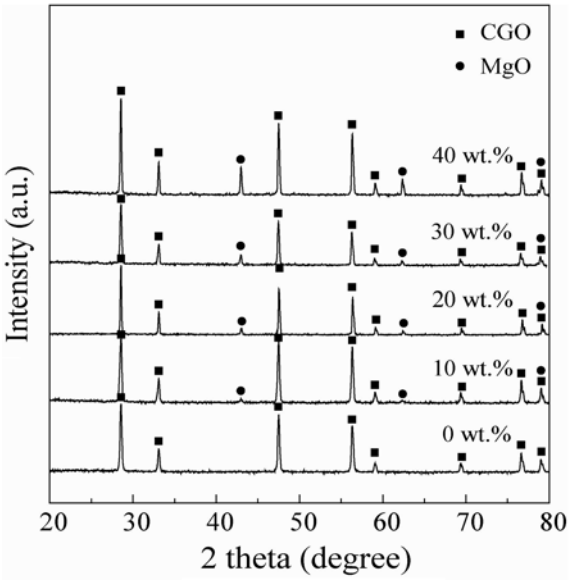

Fig. 2. XRD patterns of CGO and CGO/MgO composite electrolytes sintered at 1400°C for 4 h in air.

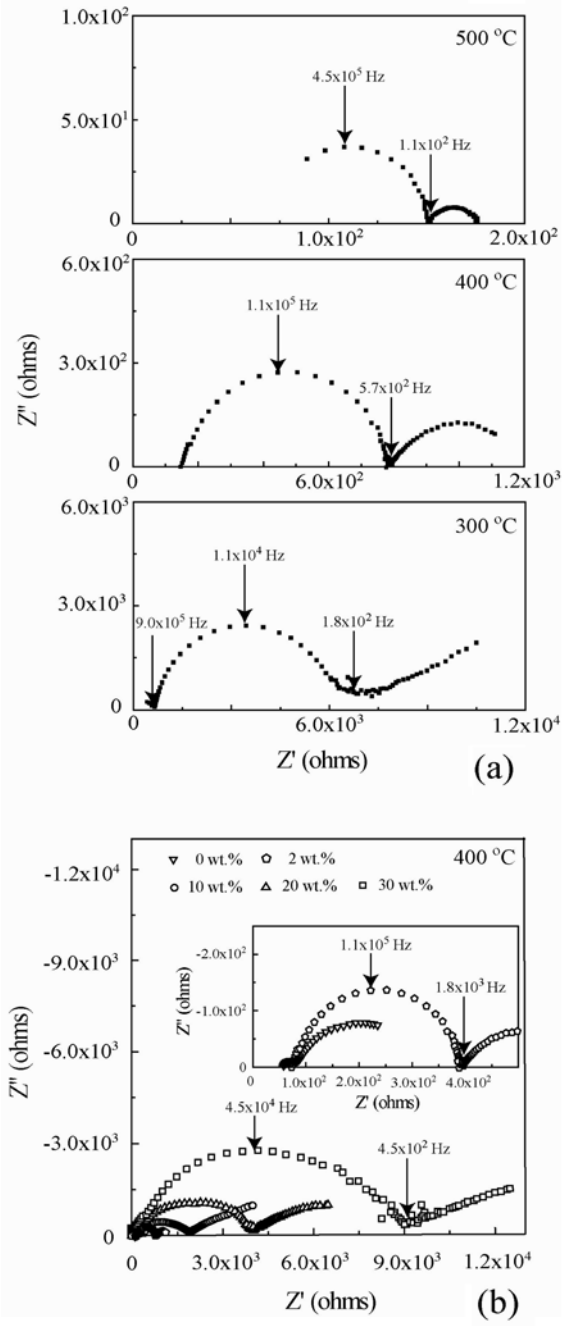

Fig. 3. Impedance spectra of (a) 2 wt.% MgO added CGO composite electrolyte at different measuring temperature, (b) CGO and CGO/MgO composite electrolytes measured at 400°C in air.

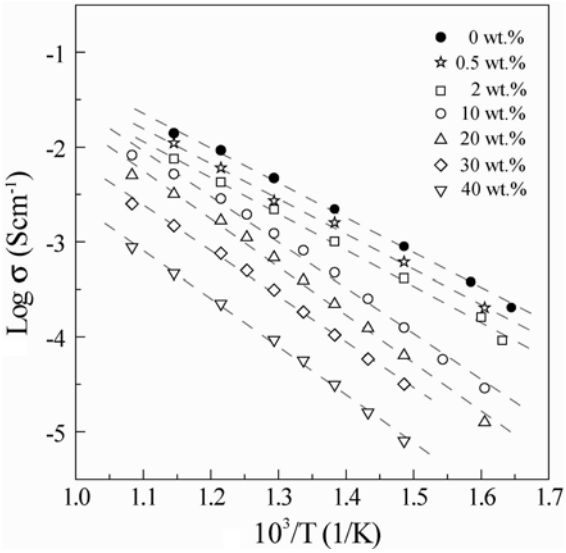

Fig. 4. Temperature dependence of the total electrical conductivity for CGO and CGO/MgO composite electrolytes.

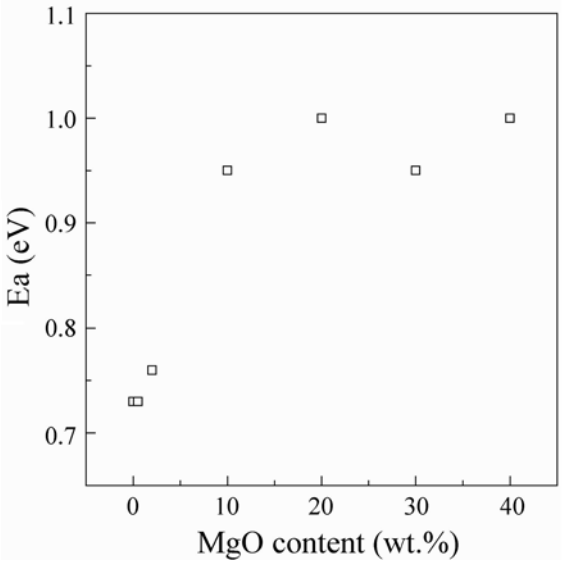

Fig. 5. Activation energy (Ea) of the CGO/MgO composite electrolytes depending on MgO content.

MgO 복합체를 형성하는 것을 의미한다. 또한 MgO 첨가농도가 증가함에 따라 MgO 피크의 강도가 증가함을 보이는데 이를 통하여 다양한 조성을 갖는 CGO/MgO 복합체 전해질이 합성 되었음을 확인하였다.

(2) 전기적 특성 분석

Fig. 3(a)은 1400°C에서 소결한 2 wt.%의 MgO가 혼합된 CGO/MgO 복합체 전해질의 300, 400, 500°C에서 각각 측정한 임피던스 스펙트럼을 도시하고 있다. 일반적인 세라믹 소결체의 임피던스 분석 결과에 의하면 세개의 찌그러진 반원들이 순서대로 나타나는데 고주파수에 위치한 순서로 벌크 저항(Rb), 결정립계 저항 (Rgb)과 전극 저항 (Relect)로 해석 되어진다. 300°C에서 측정한 스펙스럼에서는 벌크의 저항과 전기용량에 의한 반원이 존재함을 확인할 수 있었으나 온도가 올라감에 따라 벌크에 의한 반원은 사라지고 결정립계와 전극 저항에 의한 반원만이 관찰되었다. 벌크에 의한 반원이 관찰되지 않은 경우 측정 온도에서 결정립 저항은 원점에서 고주파 영역의 반원이 실수부 축과 만나는 부분 까지의 폭을 벌크 저항으로 간주하였다. Fig. 3(b)는 400°C에서 측정한 CGO 전해질과 CGO/MgO 복합체 전해질의 임피던스 스펙트럼으로 MgO 첨가량이 증가함에 따라 결정립계 반원이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, CGO 전해질의 경우 벌크에 의한 저항과 결정립계에 의한 저항 값이 비슷하나 CGO/MgO 복합체 전해질의 경우 결정립계 저항이 상대적으로 크게 증가하는 것으로 사료된다. 이는 CGO/MgO 복합체 전해질의 경우 결정립계의 특성에 의해 이온 전도도 낮아지는 경향이 있음을 유추할 수 있다.

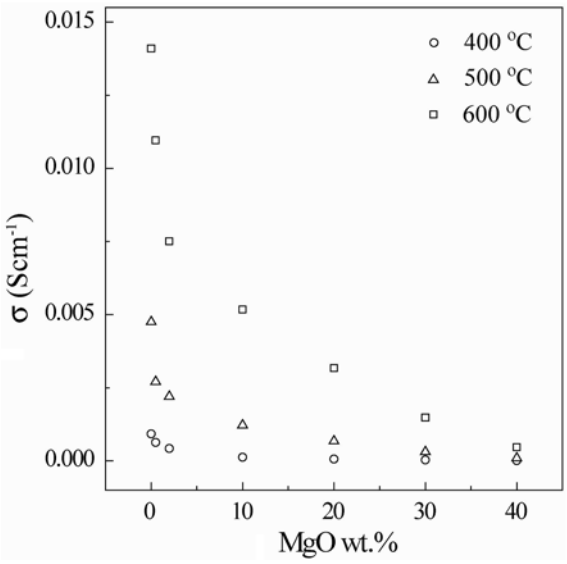

Fig. 6. Total electrical conductivity comparison of CGO and CGO/MgO composites measured at 400, 500, and 600°C .

Fig. 4는 각각의 조성과 온도에서의 측정한 임피던스 스펙트럼을 이용하여 전체 이온 전도도를 계산하여 도시한 결과이다. 공기 중에서 측정이 이루어졌기 때문에 전자 전도에 의한 전기 전도는 무시할 수 있으므로 계산된 전기 전도도는 전기장에 의한 이온의 이동에 의한 이온 전도도라고 할 수 있다. 각각의 전기 저항 성분은 Z-plot 프로그램을 이용한 fitting으로 도출하였으며 전체 저항 성분을 표면적으로 환산하여 이온 전도도 값을 계산하였다. MgO 첨가량에 따라서 이온 전도도가 비례적으로 감소

하는 것을 알 수 있는데 이는 앞선 Fig. 3의 임피던스 스펙트럼에서 분석된 바와 같이 결정립계 저항의 증가에 기인하는 현상으로 사료된다. 또한 MgO 첨가 농도가 10 wt.% 이상으로 증가할 경우 Log σ vs. 10^3/T 그래프의 기울기가 증가하는 것을 보여주는데 이는 활성화 에너지(Ea)의 증가를 의미한다(Fig. 5). 이러한 활성화 에너지의 증가 추세는 MgO가 2 wt.% 첨가시 소폭 증가하다가 10% 이상 첨가 시 크게 증가하는 것을 보여주는데 이는 MgO 첨가량이 커질 경우 CGO 결정립 간의 산소 이온(O^{2-}) 이동이 방해를 받는 것을 의미한다. Fig. 6는 MgO 첨가량에 따른 이온 전도도를 400, 500, 600°C에서 비교한 결과이다. MgO 첨가량이 증가할 수록 이온 전도도가 점진적으로 감소되는 경향을 보였다. 전체 조성에서 이온 전도도가 증가하는 현상이 관찰되지 않았는데 이는 MgO 첨가에 따른 CGO/MgO 계면에서의 공간전하 효과에 의한 이온 전도도 변화 현상이 크지 않으며 오히려 MgO 절연체 상이 CGO 결정립간의 연결성을 끊는 역할을 하여 산소 이온의 이동을 방해하는 현상이 주도적으로 일어남을 유추할 수 있다. 향후 추가적인 연구를 통하여 MgO 첨가량이 낮은 조성을 갖는 CGO/MgO 복합체 전해질의 환원분위기에서의 전자 전도도의 억제 여부 및 기계적 특성의 개선 여부에 대한 분석을 통하여 CGO/MgO 복합체 전해질의 응용 가능성에 대해 논의 할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 CGO의 전해질 성능을 개선하고자 다양한 양의 MgO를 첨가하여 복합체 전해질을 합성하고 전기적 특성을 분석하였다. 미세 구조와 상 분석 결과 CGO/MgO 복합체 전해질의 경우 CGO 전해질에 비해 소결 거동이 저하되었으나 CGO와 MgO 상호 반응이 거의 없고 각각의 상으로 분리된 2 상 복합체 전해질이 성공적으로 합성됨을 확인할 수 있었다. 임피던스 측정을 통한 이온 전도도 분석 결과 MgO 첨가에 따라 결정립계 저항이 급격하게 증가하고 이로 인해 전체 이온 전도도가 비례적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 MgO 첨가시 형성되는 CGO/MgO 계면에 서 발생하는 공간전하 효과에 의한 이온 전도도 변화 현상이 크지 않고 MgO 상이 절연체 상으로서 CGO 결정립간의 산소 이온 전도를 방해하여 이온 전도도를 감소시키는 현상이 주도적으로 일어남을 알 수 있다

감사의 글

본 연구는 한국 학술 진흥 재단의 중점 연구소 지원 사업(MOEHRD) (KRF-2005-005-J09701)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. C. H. Steele, Nature, **414,** 345 (2001).
2. M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, Solid State Ionics, **129**, 63 (2000).
3. H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics, **83**, 1 (1996).
4. D. P. Fagg, V. V. Kharton and J. R. Frade, J. Electroceram. Soc., **9**, 199 (2002).
5. J. C. Abrantes, D. Perez-Coll, P. Nunez and J. Frade, Electrochim. Acta, **48**, 2761 (2003).
6. S. Luebke and H. D. Wiemhoefer, Solid State Ionics, **117**, 229 (1999).
7. L. M. Navarro, F. M. B. Marques, J. R. Frade, J. Electrochem. Soc. **144**, 267 (1997).
8. S. H. Park and H. I. Yoo, Solid State Ionics, **176**, 1485 (2005).
9. B. Zhu, J. Power Sources, **93**, 82 (2001).
10. B. Zhu, X. T. Yang, J. Xu, Z. G. Zhu, S. J. Ji, M. T. Sun and J. C. Sun, J. Power Sources, **118**, 47 (2003).
11. J. B. Huang, L. Z. Yang, R. F. Gao, Z. Q. Mao and C. Wang, Electrochem. Commun., **8**, 785 (2006).
12. J. Huang, Z. Mao, Z. Liu and C. Wang, Electrochem. Commun., **9**, 2601 (2007).
13. B. Zhu, J. Power Sources, **93**, 82 (2001).
14. B. Zhu, X. T. Yang, J. Xu, Z. G. Zhu, S. J. Ji, M. T. Sun, J. C. Sun, J. Power Sources, **118**, 47 (2003).
15. J. B. Huang, L. Z. Yang, R. F. Gao, Z. Q. Mao, C. Wang, Electrochem. Commun., **8**, 785 (2006).
16. R. Chockalingam, V. R. W. Amarakoon and H. Giesche, Europ. Ceram. Soc., **28**, 959 (2008).
17. J. Maier, Solid State Ionics, **23**, 59 (1987).
18. S. Kim, J. Fleig and J. Maier, Phys. Chem., **5**, 2268 (2003).