

Grain-Boundary Conduction in Solid Oxide Electrolyte

Jong-Heun Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea
(Received October 31, 2007; Accepted November 15, 2007)

산화물 고체전해질의 입계전도

이종훈[†]

고려대학교 신소재공학부
(2007년 10월 31일 접수; 2007년 11월 15일 승인)

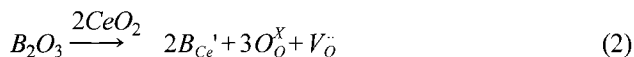
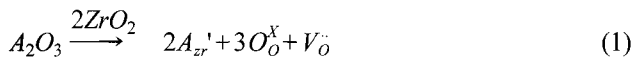
ABSTRACT

Grain-boundary conduction in the fluorite-structure solid oxide electrolytes such as acceptor-doped zirconia and ceria were reviewed. The siliceous impurity, even several hundreds ppm, affects the ionic conduction across grain boundary to a great extent. Various approaches to improve grain-boundary conduction in fluorite-structure oxide electrolytes have been investigated, which include (1) the scavenging of siliceous phase by the reaction with second phase, (2) the gathering of intergranular siliceous phase into a discrete configuration and (3) the dewetting of intergranular liquid phase by post-sintering heat treatment.

key words : Grain-boundary conduction, Solid oxide electrolyte, Scavenging, Impedance spectroscopy, Solid oxide fuel cell

1. 서 론

산화물 고체전해질은 산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell),¹⁾ 산소 펌프, 전기화학식 가스센서²⁾ 등에 널리 활용되고 있다. 연료전지의 에너지 변환효율을 높이고, 전기화학식 가스센서의 동작온도를 낮추기 위해서 이온전도도가 높은 전해질이 필요하다. 현재 SOFC 및 전기화학식 가스센서의 물질로 이용되고 있는 대표적인 고체전해질은 안정화 지르코니아계와 세리아계 산화물이며, 지르코니아 또는 세리아보다 낮은 원자량의 억셉터 양이온이 Zr^{4+} 또는 Ce^{4+} 자리에 치환할 때 발생하는 산소빈자리(oxygen vacancy)가 산소이온 전도의 원인이 된다.



세라믹 고체전해질의 저항은 입내저항, 입계저항, 전극분극저항으로 나뉜다. 이 중 전해질 자체의 저항은 입내저항과 입계저항을 합한 부분이므로, 이온전도도를 높이기 위한 접근법도 입내전도의 향상과 입계전도의 향상으로 나뉘어 고려된다. 입내전도의 향상을 위해서는 억셉터

물질의 설계가 중요하다. 이온도전성을 얻기 위해 Zr^{4+} , Ce^{4+} 를 치환할 수 있는 많은 종류의 산화물을 첨가할 수 있지만, Zr^{4+} 또는 Ce^{4+} 와 이온반경이 유사한 양이온을 첨가하는 것이 유리한 것으로 보고되고 있다. 이는 억셉터 산화물의 치환에 의해 발생하는 격자 strain이 최소가 될 때 산소빈자리의 이동이 용이해지기 때문으로 해석되고 있다. 억셉터가 높은 농도로 첨가될 경우 유효음전하를 띠는 억셉터와 유효양전하를 띠는 산소빈자리가 결합결합(defect associate)을 형성하여 산소 이온 전도도를 낮추는 것으로 받아들여지고 있다. 지르코니아계 전해질의 경우에는 Yb_2O_3 , Sc_2O_3 첨가의 경우가, CeO_2 계 전해질의 경우에는 Gd_2O_3 , Sm_2O_3 첨가의 경우가 각각 높은 이온전도도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나, 지르코니아계의 경우 경제적인 가격으로 제조가 가능한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ, Ytria-Stabilized Zirconia)가 가장 널리 이용되고 있다. 산화물의 이온반경을 조절하여 입내 이온전도도를 높이는 연구는 많이 진행되었으며 현재 성숙단계에 있다.³⁾

입계에서의 이온전도에 대한 연구는 Bauerle가⁴⁾ 교류 2단자법으로 지르코니아 고체전해질의 입계저항을 분리해낸 이후 현재까지 활발히 연구되고 있다. 교류전압의 주파수를 바꾸어가며 측정된 복소 임피던스는 입내와 입계 성분으로 효과적으로 분리될 수 있다. 이는 입계의 구조, 이차상, 밀도, 면적 등이 입계에서의 이온전도에 미치는 영향을 효과적으로 연구할 수 있는 과학적인 도구를 제

[†]Corresponding author : Jong-Heun Lee
E-mail : jongheun@korea.ac.kr
Tel : +82-2-3290-3282 Fax : +82-2-928-3584

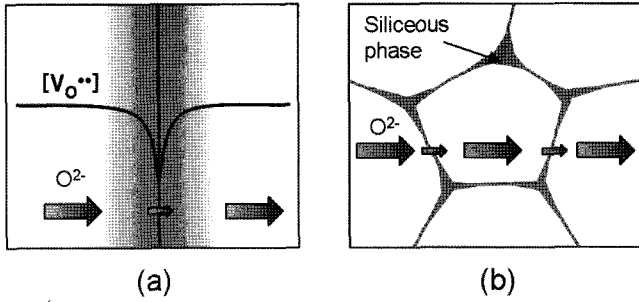


Fig. 1. Two origins of grain-boundary resistance in polycrystalline solid electrolyte: (a) the depletion of oxygen vacancy and (b) siliceous intergranular phase.

시한다.

현재 지르코니아계 및 세리아계 고체 전해질의 입계 저항은 400-600°C의 낮은 온도에서 중요해지는 것으로 알려져 있으며, 입계부근에 산소빈자리 농도가 낮은 공핍층이 생성하는 것과^{5,6)} Si를 포함하는 고저항의 이차상이 입계에 생성되는 것으로 나누어 설명되고 있다.^{7,8)} (Fig. 1) 전자는 순수한 전해질에 대한 입계저항 발생 원인을, 후자는 불순물을 포함하는 전해질의 입계저항 발생 원인을 각각 설명하고 있다. 특히 Si 불순물이 약 100 ppm 정도만 첨가되어도 입계의 저항이 100배 이상 증가하는 것으로 알려져 있는데, 이는 Si 등을 포함하는 단층 이하의 편석(sub-monolayer segregation)층이 형성되거나 1-2 nm 두께의 입계상이 형성되기 때문으로 이해되고 있다.⁹⁾ SiO₂는 자연계에 가장 흔히 존재하는 산화물이므로 세라믹 공정중에 쉽게 혼입된다. 또 SOFC의 동작 중 가스 배관의 실런트에 의해서도 SiO₂에 의한 오염은 쉽게 진행된다.¹⁰⁾ 따라서, 산소빈자리의 공핍층을 조절하여 입계이온전도를 향상시키는 것 보다, Si 불순물에 의한 효과를 제어하는 연구가 더 용이하다.

본 고찰에서는 지르코니아계와 세리아계를 중심으로 고저항의 입계상을 조절 또는 제거하여 입계에서의 이온전도도를 큰 폭으로 향상시키는 여러 가지 연구를 알아보고 이들의 기구를 살펴보았다.

2. 지르코니아계 및 세리아계 산화물 고체 전해질의 이온전도 등가회로

Fig. 2는 산화물 고체 전해질의 두 가지 등가회로를 나타낸다. 병렬 등가회로는 입계가 입내에 비해 수십-수백 배 이온전도가 용이한 경우로 입계 단면적이 입내 단면적에 비해 매우 작음에도 불구하고 입내와 입계의 전도가 경쟁적으로 이루어지는 경우이다. 이 경우는 입내의 RC 병렬회로와 입계의 RC 병렬회로가 병렬로 연결되는 것으로, 대표적인 예로 CaF₂를 들 수 있다.¹¹⁾ 병렬 등가회로의 경우에는 입계의 밀도가 높을수록, 즉 입자의 크

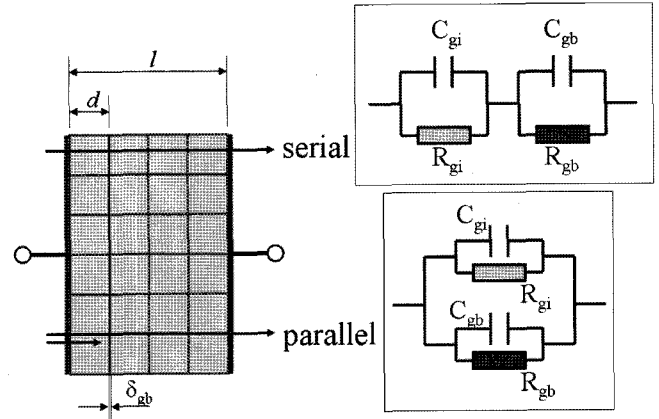


Fig. 2. Schematic diagram of oxygen ion conduction in oxide solid electrolyte and corresponding equivalent circuits.

기가 나노크기로 줄어들수록 이온전도도가 증가하는 현상을 나타낸다.

직렬 등가회로는 입계의 저항이 입내저항에 비해 수십-수천배 큰 경우이다. 입계 저항이 매우 클 뿐만 아니라 입계 단면적도 매우 작으므로, 입계만을 통한 전도는 무시할 수 있을 만큼 작아진다. 따라서, 입내를 통한 전도가 우선적으로 일어나게 되고, 이온전도 과정에서 이온전도 방향과 수직으로 존재하는 고저항의 입계를 만나게 된다. 이온전도가 이루어지기 위해서는 이온이 고저항의 입계상을 넘어야 된다. 따라서, 전체 전도는 입내 RC 병렬회로와 입계 RC 병렬회로가 직렬 연결된 등가회로에 의해 이루어진다. 지르코니아계 및 세리아 고체 전해질에서는 입계의 비저항이 입내에 비해 100-1,000배 정도 큰 것으로 보고되고 있으므로¹²⁾ 직렬 등가회로로 이온전도를 이해하는 것이 바람직하다. 입계의 밀도, 입계상의 두께, 입계상의 wetting 거동, 입계의 구조 등이 입계에서의 이온전도에 큰 영향을 미치는 것으로 이해될 수 있다.

지르코니아계 및 세리아계 고체 전해질에서 입자의 크기가 수 μm , 입계상의 두께가 수 nm, 입계가 입내에 비해 비저항이 1,000배 정도 크다고 가정하면 ($\rho_{gb}^{sp} \approx 1000\rho_{gi}$), $R = \rho(l/A)$ 의 식으로부터 입내저항(R_{gi})와 입계저항(R_{gb})는 유사한 값을 가진다. 입내와 입계의 유전율이 큰 차이가 없다고 가정하면 $C = \epsilon_0\epsilon_r(A/d)$ 의 식으로부터 두께가 1/1,000인 입계가 입내에 비해 캐패시턴스가 1,000배 정도 크다 ($C_{gb} \approx 1,000C_{gi}$). 따라서, 입계성분의 이완시정수($R_{gb}C_{gb}$)는 입내성분의 이완시정수($R_{gi}C_{gi}$)의 1,000배 정도가 되어 복소 임피던스가 주파수에 따라서 확실히 구별되게 된다.

3. 지르코니아계 산화물 고체 전해질

3.1. Scavenging 방법에 의한 입계전도 향상

안정화 지르코니아의 입계전도를 향상시키기 위해서 Fe₂O₃,¹²⁾ Bi₂O₃,¹²⁾ TiO₂,¹³⁾ Al₂O₃¹²⁻²³⁾ 등의 첨가제가 연구

되었다. 이 중에서 Al_2O_3 가 입계전도를 향상시키는 데 효과적이라는 연구결과가 많이 보고되었는데,¹⁵⁻²⁰ 오히려 Al_2O_3 가 첨가될 경우 입계전도도가 낮아진다는 반대의 결과도 보고되었다.^{12,21,23} 이와 같은 상반된 결과의 원인은 (1) 각 시편의 SiO_2 포함 농도가 다르고, (2) 소결온도가 달라질 경우 Al_2O_3 가 안정화 지르코니아에 고용되는 양이 달라지며, (3) 소결온도의 변화에 따라서 SiO_2 와 Al_2O_3 사이의 반응양상이 달라지기 때문으로 판단된다.

수백 ppm 이하의 미량의 SiO_2 가 포함되고 소결온도가 1600°C 이하인 경우의 대부분은 1-20 mol% 알루미늄을 첨가한 경우 입계전도가 향상되는 결과를 나타낸 반면,¹⁵⁻¹⁹ 소결온도가 $1650-1750^\circ\text{C}$ 이고 0.4-0.5 mol% 알루미늄이 첨가된 경우에는 입계전도도가 감소하였다.^{21,23} Gödickemier 등은¹⁴ 0.1-1 wt%의 SiO_2 와 0.1-1 wt%의 Al_2O_3 의 첨가량을 체계적으로 변화시켜가며 입계저항을 측정하였는데, 첨가된 SiO_2 와 Al_2O_3 의 양이 동일했을 때 입계전도도가 최소가 된다고 보고하고, 이로부터 SiO_2 와 Al_2O_3 가 같이 고저항의 입계액상을 생성한다고 제시했다.

본 연구자는 500 ppm의 SiO_2 불순물이 포함되어 있는 15 mol% CaO 안정화 지르코니아 (15CSZ)에 입경 $4\ \mu\text{m}$ 또는 $10\ \mu\text{m}$ 의 Al_2O_3 를 1 mol% 첨가한 후 $1450-1650^\circ\text{C}$ 에서 소결하고 입계전도도를 조사했다.²⁴ 1525°C 이하의 소결 온도에서는 입계전도도가 최대 15배 정도 증가한 반면, 1575°C 이상에서 소결한 경우에는 입계전도도가 30-50%로 감소했다. 미세구조를 관찰한 결과 고온 소결의 경우 조립의 Al_2O_3 가 고온에서 용해되어 CaO- SiO_2 - Al_2O_3 를 포함하는 고저항의 입계액상을 형성하는 것으로 확인되었다. 이는 Al_2O_3 뿐만 아니라 안정화제로 작용하는 CaO 등도 입계액상의 생성에 참여할 수 있음을 보여준다.

이상의 경우는 입계액상의 양이 상대적으로 많은 경우에 해당되며, SiO_2 의 양이 100-200 ppm 정도로 내려가면 액상의 생성에 비해 편석(segregation)에 의한 고저항상 생성이 중요하다. Aoki 등은⁹ 고순도의 15CSZ에 대한 STEM 분석을 통해 Si의 입계편석이 단층편석(monolayer segregation)의 10% 정도인 경우에도 입계저항이 입내저항에 비해 100배 정도 커질 수 있음을 보였다. 이는 TEM상에서 입계액상 또는 입계상이 관찰되지 않아도 Si의 편석에 의해 입계의 저항이 매우 커질 수 있음을 설명한다.

SiO_2 가 100-200 ppm 정도 첨가된 경우, 입계에서 Si를 포함하는 입계 이차상을 관찰하기가 어렵고, Al_2O_3 의 첨가가 미량의 SiO_2 포함 고저항 입계상을 제거한다는 실험적 증거를 찾기는 더욱 쉽지 않다. 따라서, Al_2O_3 가 SiO_2 를 scavenging 하는지의 여부에 대한 논란은 장기간 계속되어 왔다. Butler와 Drennan은²⁰ $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 안정화 지르코니아에 알루미늄을 첨가한 이후 TEM 분석을 시행했는데, 대부분의 입내 알루미늄 입자에 Zr-포함 또는 (Zr+Si)-포함 inclusion을 관찰했고, 입계에 존재하는 알루

미나 입자는 Si와 Al이 풍부한 cusp이 자주 발견되었다고 보고했다. 이는 알루미늄 입자가 Si를 scavenging하는 증거로 제시되었는데, 미세구조 관찰과 입피턴스의 변화가 같이 연구되지 못해 위와 같은 알루미늄의 변화가 입계전도를 향상시키는데 어느 정도 기여했는지 나타나지 않았다.

본 연구자 등은¹⁴ 약 100 ppm의 SiO_2 불순물을 포함하는 8YSZ에 1 mol%의 Al_2O_3 를 첨가한 이후 입피턴스 변화를 관찰하여 입계전도도의 증가를 확인한 후, 수십 ppm의 불순물 농도까지 면적 mapping이 가능한 imaging SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 기술을 이용하여 시편 내 SiO_2 불순물 위치를 분석했다. Al_2O_3 가 첨가되지 않은 시편의 경우 SiO_2 불순물이 입계에 편석되어 있음을 확인했으며, Al_2O_3 가 첨가된 경우 Al_2O_3 입자주위로 SiO_2 불순물이 모여드는 scavenging 현상을 확인했다. 이는 Al_2O_3 가 고저항의 SiO_2 입계상을 scavenging하는 것을 직접적인 방법으로 증명한 첫 실험결과이다.

이후 알루미늄의 입자크기를 0.3, 4, $10\ \mu\text{m}$ 로 변화시키고, 첨가량도 0.2, 1 mol%로 변화한 이후 scavenging 효과의 변화를 관찰했다.²⁵ 실험결과 조대한 Al_2O_3 입자를 첨가한 경우에는 Al_2O_3 입자 간의 간격이 80-200 μm 로 매우 길었음에도 불구하고 입계전도의 향상효과는 미세한 Al_2O_3 를 첨가한 경우와 거의 같게 나타났다. 이와 같은 실험결과는 Si를 포함하는 입계상이 입계전도를 통해 Al_2O_3 쪽으로 빠르게 확산하기 때문으로 해석된다. Butler와 Drennan이²⁰ 입내의 Al_2O_3 입자가 대부분 Zr-포함 또는 (Zr+Si)-포함 inclusion을 가지고 있다고 했는데, 이는 Al_2O_3 입자가 입계에 머무르는 시간 동안 빠른 입계확산으로 Si와 반응한 결과로 해석했다. 따라서, 지르코니아계 고체 전해질에서 Si 포함 입계상은 입계를 통해 빨리 확산되는 것으로 판단된다. Fig. 3(a)에 알루미늄의 첨가에 의한 고저항 입계상의 scavenging 반응을 모식적으로 나타내었다.

3.2. 2단계 열처리에 의한 입계전도 향상

Al_2O_3 를 첨가하여 입계 이온전도도를 높이는 것은 간단하고 효과적인 장점이 있다. 반면, Al_2O_3 를 첨가한 이후에 높은 온도에서 소결할 경우 Al_2O_3 가 지르코니아 격자내로 고용되는 양이 증가하는데, 이에 따라 입내전도도가 낮아지는 문제가 발생한다. (Fig. 4) 이와 같은 현상은 Miyayama 등과²¹ Feighery 등도¹⁷ 보고하고 있는데, $\text{Al}_{\text{Zr}}^{\text{IV}}\text{-V}_\text{O}^{\text{II}}$ 의 결합결합에너지 (-143 kJ/mol)가 $\text{Y}_{\text{Zr}}^{\text{III}}\text{-V}_\text{O}^{\text{II}}$ 의 결합결합에너지 (-39 kJ/mol) 보다 낮아서²⁶ 산소 빈자리가 쉽게 결합결합을 이루는 것으로 해석될 수 있다. 따라서, 알루미늄 첨가에 의한 입계전도 증가와 알루미늄 첨가에 의한 입내전도 감소가 상쇄될 경우 전체 이온전도도를 증가시키기 어려운 문제가 발생한다.

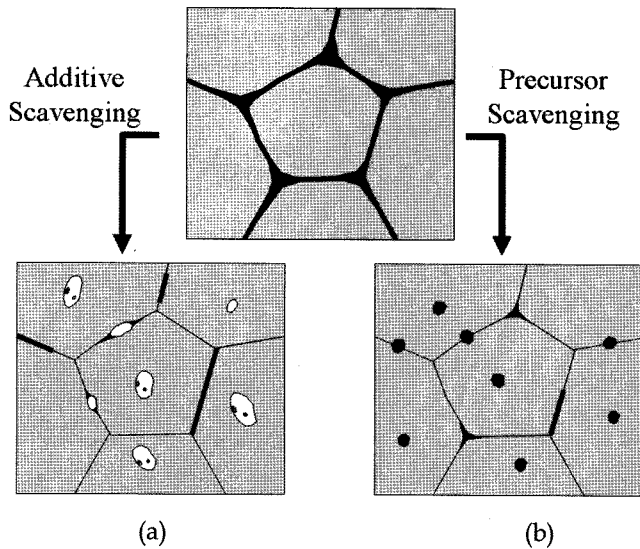


Fig. 3. Schematic diagram of (a) additive scavenging and (b) precursor scavenging.

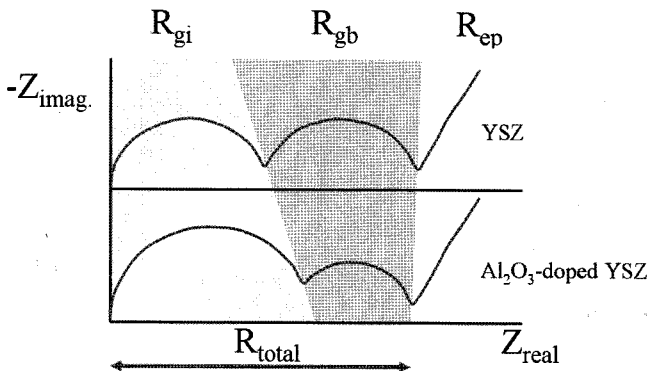


Fig. 4. Schematic diagram of impedance change by the incorporation of Al_2O_3 into YSZ lattices.

본 연구자는 이상의 문제를 해결하기 위해 알루미늄을 첨가하지 않고 안정화지르코니아의 입계전도를 향상하는 방법을 연구했다. 120 ppm의 SiO_2 불순물을 포함하는 8YSZ(8 mol% Yttria Stabilized Zirconia) 시편을 1200°C 에서 10시간 이상 1차 열처리한 후 1500°C 에서 소결한 경우, 알루미늄을 첨가하지 않고도 입계전도도를 약 7배 정도 향상시킬 수 있었다.²⁷⁾ 입계전도도의 향상 정도는 알루미늄을 첨가한 경우와 거의 동일하였는데, 열처리 온도는 1200°C 가 가장 최적이었으며, 10시간 이상의 열처리가 필요했다. 알루미늄과 같은 첨가물을 첨가하지 않고 전구체(precursor)만으로 scavenging 반응을 나타내었다는 점에 착안하여 이 현상을 'precursor scavenging'으로 명명했다.

상기 현상의 원인을 규명하기 위해서는 100 ppm 정도의 Si에 관련된 반응에 대한 나노스케일의 분석이 요구되지만, 현실적으로 매우 어려운 과제이다. 본 연구자는 문헌 연구를 통해서 ZrSiO_4 의 형성이 scavenging 반응의 기구라

고 판단하였다. ZrSiO_4 는 반응 활성화에너지가 높아²⁸⁾ 생성되기 어려운 것으로 알려져 있다. 예를 들면, ZrO_2 와 SiO_2 의 혼합체를 $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ 의 높은 온도에서 고상반응시킬 경우에도 소량의 ZrSiO_4 상만이 생성되며, 미반응의 ZrO_2 와 SiO_2 가 다량 포함되는 것으로 알려져 있다.²⁸⁾ 반면 0.5-2 wt%의 ZrSiO_4 seed를 첨가한 이후 같은 온도에서 열처리할 경우 ZrSiO_4 생성반응은 매우 촉진되는데,²⁹⁻³¹⁾ 이는 ZrSiO_4 가 epitaxial 기구로 성장되는 것을 의미한다. Mori 등은²⁹⁾ ZrSiO_4 의 핵생성온도가 1200°C 임을 보고했으며, 이는 본 연구의 최적 열처리온도와 잘 일치한다. 따라서, 1200°C 에서 8YSZ 시편을 장시간 열처리할 경우 ZrSiO_4 의 핵생성 반응이 충분히 이루어지고, 이후 고온 승온 및 소결과정에서 ZrSiO_4 핵이 성장하면서 입계에 존재하는 SiO_2 를 불연속적(discrete) 모양으로 변환시키는 것으로 판단된다. (Fig. 3(b)) 순수한 ZrSiO_4 는 1700°C 이상에서 분해되는 것으로 알려져 있으므로,²⁸⁾ $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서도 ZrSiO_4 는 분해되지 않고 입계전도도를 효과적으로 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

2단계 열처리에 의한 입계전도 향상방법의 유효성을 검증하기 위해서 80, 170 ppm의 SiO_2 불순물을 포함하는 8YbSZ(8 mol% Ytterbia Stabilized Zirconia)시편을 제조하고 같은 실험방법으로 입계전도도의 변화를 연구했다.³²⁾ 실험결과 최적의 열처리온도가 1250°C 로 8YSZ의 경우와 유사했고, 10시간 이상의 열처리가 필요로 하는 결과도 같게 나타났다. 이는 2단계 열처리에 의한 입계전도 향상이 다른 안정화지르코니아계에서도 적용될 수 있음을 보여준다.

2단계 열처리 방법을 이용할 경우, 어느 정도의 SiO_2 농도까지 scavenging 할 수 있는지를 조사하였다.³³⁾ 8YSZ 시편에 포함된 SiO_2 불순물의 농도를 100, 160, 310, 1000 ppm 으로 조절한 이후 1200°C 에서 40시간 1차 열처리하고, $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결하여 시편을 제조하였다. SiO_2 농도가 160 ppm 이하로 작은 경우에는 2단계 열처리에 의해 입계전도도가 5배 정도 향상되었지만, SiO_2 농도가 300 ppm 이상인 경우에는 2단계 열처리에 의해 입계전도도가 거의 향상되지 않았다. 이는 precursor scavenging의 방법이 SiO_2 불순물의 농도가 작을 때 유효히 이용될 수 있음을 말해준다.

3.3 입계액상의 Dewetting에 의한 입계전도 향상

15CSZ 시편은 시편중에 포함되는 SiO_2 및 Al_2O_3 불순물에 의해 낮은 온도에서 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계 액상을 형성할 수 있다.^{34,35)} 따라서, 입계에 존재하는 액상이 입계전도에 큰 영향을 미친다.³⁶⁾ 입계에 존재하는 액상은 조성, 온도에 따라서 wetting 거동이 변화한다. 따라서 입계액상의 wetting 거동은 입계전도를 조절하는 중요한자이다. 본 연구자는 15CSZ 시편을 (1) 1550°C 4시간 소결, (2)

1300°C 10시간 열처리+1550°C 4시간 소결, (3) 1550°C 4시간 소결+1300°C 10시간 열처리의 3가지 방법으로 제조한 후 복소 임피던스를 측정했다. 실험결과 소결전 열처리는 입계전도를 거의 변화시키지 않는 반면, 소결후 1300°C에서 10시간 열처리할 경우 입계전도도가 약 7배 정도 증가하였다.

TEM 분석결과 소결 후 열처리에 의해서 입계 액상은 dewetting 및 결정화된 것을 관찰했다. 입계액상의 이면각(dihedral angle, ϕ)은 다음의 식으로 주어진다.

$$\gamma_g = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\phi}{2} \quad (3)$$

식에서 γ_g , γ_{SL} 은 각각 입계에너지와 고액(solid-liquid) 계면에너지이다. 액상이 결정화될 경우 γ_{SL} 항이 고상-다르고상의 계면에너지 $\gamma_{SS'}$ 으로 바뀌게 되고, $\gamma_{SS'}$ 는 일반적으로 γ_{SL} 값 보다 크므로,³⁷⁾ 액상이 결정화될 경우 이면각이 증가하는 dewetting이 일어나는 것으로 판단된다. 따라서, 액상이 생성되기 전인 소결전에는 열처리의 효과가 없지만, 액상이 생성된 소결후 열처리에 의해 입계전도가 향상되는 것으로 해석된다. (Fig. 5)

4. 세리아계 산화물 고체전해질

4.1. Scavenging 방법에 의한 입계전도 향상

GDC(Gd_2O_3 -doped CeO_2) 및 SDC(Sm_2O_3 -doped CeO_2)로 대표되는 세리아계 고체전해질에서도 Si가 미량포함될 경우 입계저항이 수십-수백배로 증가된다고 보고되고 있다.³⁸⁻⁴¹⁾ 그러나, 세리아계 고체전해질의 경우 입계전도를 향상시키는 연구는 시작 단계이며 지르코니아계 고체전해질에 비해 보고된 내용이 작다. Lane 등은⁴²⁾ 50-500 ppm의 SiO_2 를 포함하는 GDC 시편에 CaO 또는 SrO를 1-2 mol% 첨가한 이후 1450°C에서 소결할 경우 입계전도가 큰 폭으로 향상된다는 실험결과를 보고했다. 이는 세리아계 고체전해질에서 입계전도의 향상을 위한 첨가제를 처음으로 제시한 것이다. Lane 등은 SEM 미세조직에서 삼중점 부근에 Ca와 Si가 같이 관찰되는 것으로부터 CaO가 SiO_2 성분과 반응하여 scavenging 한다고 판단했다.

본 연구자 등은⁴³⁾ 500 ppm의 SiO_2 를 포함하는 GDC에 2 mol%의 CaO를 첨가한 경우 입계전도도가 50배 정도 향상됨을 확인했다. 본 연구자의 경우에는 2 mol% CaO를 첨가한 GDC 시편에서 X-선 회절상 2차상이 발견되지

않았으며, SEM 미세구조에서도 이차상을 발견하기 어려웠다. 이는 대부분의 CaO가 CeO_2 격자내로 고용되었음을 의미하며, 소결온도가 1500°C로 Lane 등의⁴²⁾ 소결온도 보다 높은 것도 원인의 하나로 판단된다. TEM 관찰에 의해 CaO를 첨가한 경우 입계의 구조가 faceting되는 경향을 발견했다. 입계가 facet된 구조를 가지는 경우는 입계 사이의 정합도(coherency)가 커지는 것을 의미하므로, SiO_2 를 포함하는 입계편석이 삼중점부근으로 밀려나 입계전도가 향상되는 가능성을 고려할 수 있다. 격자에 완전히 고용되지 않은 미량의 CaO가 SiO_2 와 반응해서 scavenging 반응을 일으켰을 가능성도 배제할 수 없다.

본 연구자 등은⁴⁴⁾ 500 ppm의 SiO_2 를 포함하는 GDC 성형체에 Sr-acetate 수용액을 한 방울 적하한 이후, 건조하고 1500°C에서 소결하였다. 소결된 시편을 지름방향으로 잘라 너비 7 mm, 높이 7.5 mm, 두께 0.9 mm의 시편을 얻었다. 이 위에 크기 $0.5 \times 2 \text{ mm}^2$ 간격 0.5 mm의 전극 8개를 높이 방향으로 만든 후 1100°C에서 열처리했다. 이상으로 제조된 전극 배열을 이용하여 Sr 전구체의 농도변화에 따른 미소영역 임피던스를 측정했다. 측정결과 Sr의 농도가 높은 부분에서 입계전도도가 약 120배 정도 향상되는 것을 관찰했다. 이는 SrO의 첨가에 의해 GDC의 입계전도가 향상됨을 의미한다.

본 연구자 등은⁴⁵⁾ GDC의 입계전도를 향상시키는 새로운 scavenger 물질로 MgO를 제시했다. CaO와 SrO가 격자내로 상당량 고용되는 데 비해, MgO의 경우에는 이온반경이 작아 격자내로 거의 고용되지 않았다. 배위수 8일 때 Ca^{2+} , Sr^{2+} 이온크기는 각각 1.12 Å, 1.25 Å으로 Gd^{3+} (1.06 Å), Ce^{4+} (0.97 Å)에 비해 약간 크다.⁴⁶⁾ 반면에 배위수 8의 Mg^{2+} 의 이온반경은 0.89 Å으로 Gd^{3+} , Ce^{4+} 에 비해 작다. 일반적으로 interstice의 크기보다 작은 양이온을 첨가할 경우 격자에 고용되기 어려우며, interstice 크기보다 약간 큰 양이온은 고용이 용이하게 이루어진다. 이는 격자가 팽창할 경우 이온결정의 총 정전기적 에너지가 최소화되기 때문이다. 따라서, MgO의 경우 CaO, SrO의 첨가와는 달리 대부분 2차상으로 석출되는 것으로 이해된다.

500 ppm의 SiO_2 를 포함하는 GDC 시편에 0.3 mol% 이상의 MgO를 첨가할 경우 입계전도도가 약 45배 증가했다. EELS 및 EBSD 분석에 의해 고용되지 않고 석출된 MgO가 입계에 존재하는 SiO_2 와 반응하여 Mg_2SiO_4 상을 형성하는 것을 확인했다. 중량비로 SiO_2 500 ppm은 0.144 mol%에 해당되며 Mg_2SiO_4 를 형성하기 위한 최소의 MgO 양은 0.288 mol%이다. 이는 실험의 0.3 mol%와 잘 일치하며, 입계의 SiO_2 상이 입계를 통해 빨리 확산하여 MgO와 반응하고 Mg_2SiO_4 상을 형성하는 것으로 판단된다.

4.2. 소결후 열처리에 의한 입계전도 향상

본 연구자 등은⁴⁷⁾ 500 ppm의 GDC를 2단계 열처리하여

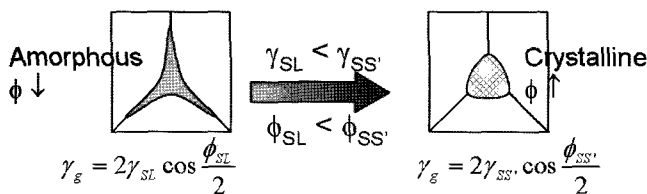


Fig. 5. Dewetting of intergranular phase by crystallization.

입계전도를 향상하는 방법을 제시했다. (1) 1500°C 4시간 소결, (2) 1350°C 20시간 열처리+1500°C 4시간 소결, (3) 1500°C 4시간 소결+1350°C 20시간 열처리의 3가지 방법으로 시편을 제조한 결과 소결전 열처리의 경우에는 입계전도도가 변화가 없었지만, 소결후 열처리시에는 입계전도도가 4배 정도 향상되었다. 추가적인 열처리에 의해 입자의 크기가 변화되지 않았으므로, 입계의 밀도 감소에 의한 입계저항 감소는 아닌 것으로 확인되었다. 이는 소결후 열처리에 의해 입계에 존재하는 Si 포함 2차상이 이동하거나, 입계의 구조가 변화되기 때문으로 판단된다.

5. 결 론

지르코니아계 및 세리아계 고체 전해질의 입계전도에 대해 고찰했다. SiO₂ 불순물은 수십-수백 ppm의 낮은 농도에서도 입계에 편석되어 입계저항을 큰 폭으로 증가시키고, 전해질/전극간의 계면을 열화시킨다. 순도가 낮은 경제적인 원료분말을 활용하기 위해서는 SiO₂에 의한 입계전도도 감소를 막을 수 있는 방법이 필요하다. 이를 위해 (1) 첨가제에 의한 SiO₂ 포함 입계상의 scavenging, (2) SiO₂ 포함 입계상의 불연속적인 모양으로의 변환, (3) 입계액상의 결정화를 통한 dewetting 등의 접근방법이 제시될 수 있다. scavenging 반응을 위한 첨가제의 경우 지르코니아 및 세리아 격자에 고용되는지의 여부, SiO₂ 상과의 화학적 반응성 등이 주요 인자로 고려되어야 한다.

Acknowledgment

본 연구는 에너지 관리공단의 에너지기술 학술진흥사업(2005-N-PV03-P-02)에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

1. B. C. H. Steele, "Material Science and Engineering: The Enabling Technology for the Commercialization of Fuel Cell Systems," *J. Mater. Sci.*, **36** 1053-68 (2001).
2. J. -H. Lee, "Review on Zirconia Air-Fuel Ratio Sensors for Automotive Applications," *J. Mater. Sci.*, **38** 4247-57 (2003).
3. J. A. Kilner, "Fast Anion Transport in Solids," *Solid State Ionics*, **8** 201-07 (1983).
4. J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30** 2657-69 (1969).
5. X. Guo, "Physical Origin of the Intrinsic Grain-Boundary Resistivity of Stabilized-Zirconia: Role of the Space-Charge Layers," *Solid State Ionics*, **81** 235-42 (1995).
6. X. Guo and R. Waser, "Electrical Properties of the Grain Boundaries of Oxygen Ion Conductors: Acceptor-Doped Zirconia and Ceria," *Prog. Mater. Sci.*, **51** 151-210 (2006).
7. N. M. Beekmans and L. Heyne, "Corelation between Impedance, Microstructure and Composition of Calcia-Stabilized Zirconia," *Electrochimica Acta*, **21** 303-10 (1976).
8. S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, S. Rajendran, and J. Drennan, "An Investigation of Conductivity, Microstructure and Stability of Electrolyte Compositions in the System 9 mol% (Sc₂O₃-Y₂O₃)-ZrO₂(Al₂O₃)," *Solid State Ionics*, **109** 167-86 (1998).
9. M. Aoki, Y. -M. Chiang, I. Kosacki, J. -R. Lee, H. Tuller, and Y. Liu, "Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-Purity Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 1169-80 (1996).
10. B. C. H. Steele, "Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} Electrolytes for IT-SOFC Operation at 500°C," *Solid State Ionics*, **129** 95-110 (2000).
11. W. Puin, S. Rodewald, R. Ramlau, P. Heitjans, and J. Maier, "Local and overall ionic conductivity in nanocrystalline CaF₂," *Solid State Ionics*, **131** 159-64 (2000).
12. M. J. Verkerk, A. J. A. Winnubst, and A. J. Burggraaf, "Effect of Impurities on Sintering and Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Mater. Sci.*, **17** 3113-22 (1982).
13. K. C. Radford and R. J. Bratton, "Zirconia Electrolyte Cells, Part 2 Electrical Properties," *J. Mater. Sci.*, **14** 66-69 (1979).
14. M. Gödickemier, B. Michel, A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L. Gauckler, H. Henrich, P. Schwander, G. Kostorz, H. Hofmann, and O. Frei, "Effect of Intergranular Glass Films on the Electrical Conductivity of 3Y-TZP," *J. Mater. Res.*, **9** 1228-40 (1994).
15. J. -H. Lee, T. Mori, J. -G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu, and H. Haneda, "Imaging Secondary-Ion Mass Spectroscopy Observation of the Scavenging of Siliceous Film from 8-mol%-Yttria-Stabilized Zirconia by the Addition of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 1273-75 (2000).
16. S. Rajendran, J. Drennan, S. P. S. Badwal, "Effect of Alumina Additions on the Grain Boundary and Volume Resistivity of Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** 1431-34 (1987).
17. A. J. Feighery and J. T. S. Irvine, "Effect of Alumina Additions upon Electrical Properties of 8 mol.% Yttria-Stabilised Zirconia," *Solid State Ionics*, **121** 209-16 (1999).
18. M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, and J. L. Carpentier, "Ionic Conductivity of Yttrium-Doped Zirconia and the "composite effect"," *Solid State Ionics*, **80** 27-35 (1995).
19. X. Guo, C. -Q. Tang, and R. -Z. Yuan, "Grain Boundary Ionic Conduction in Zirconia-Based Solid Electrolyte with Alumina Addition," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15** 25-32 (1995).
20. E. P. Butler and J. Drennan, "Microstructural Analysis of Sintered High-Conductivity Zirconia with Al₂O₃ Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** 474-78 (1982).
21. M. Miyayama, H. Yanagida, and A. Asada, "Effects of Al₂O₃ Additions on Resistivity and Microstructure of Yttria-Stabilized Zirconia," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** 660-64 (1986).
22. A. Yuzaki and A. Kishimoto, "Effects of Alumina Dispersion on Ionic Conduction of Toughened Zirconia Base Composite," *Solid State Ionics*, **116** 47-51 (1999).

23. X. Guo, "Roles of Alumina in Zirconia for Functional Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** 1867-73 (2003).
24. J. -H. Lee, T. Mori, J. -G. Li, T. Ikegami, and S. Takenouchi, "The Influence of Alumina Addition and Its Distribution upon Grain-Boundary Conduction in 15 mol.% Calcia-Stabilized Zirconia," *Ceram. Int.*, **27** 269-76 (2001).
25. J. -H. Lee, T. Mori, J. -G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu, and H. Haneda, "The Influence of Alumina Distributions upon Scavenging Highly Resistive Grain-Boundary Phase of 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia," *Electrochemistry*, **68** [6] 427-32 (2000).
26. W. C. Mackrodt and P. M. Woodrow, "Theoretical Estimates of Point Defect Energies in Cubic Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [3] 277-80 (1986).
27. J. -H. Lee, T. Mori, J. -G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu, and H. Haneda, "Improvement of Grain-boundary Conductivity of 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia by Precursor Scavenging of Siliceous Phase," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [7] 2822-29 (2000).
28. Y. Kanno, "Thermodynamic and Crystallographic Discussion of the Formation and Dissociation of Zircon," *J. Mater. Sci.*, **24** 2415-20 (1989).
29. T. Mori, H. Yamamura, K. Kobayashi, and T. Mitamura, "Formation Mechanism of ZrSiO₄ Powders," *J. Mater. Sci.*, **28** 4970-73 (1993).
30. G. Vilmin, S. Komarneni, and R. Roy, "Lowering Crystallization Temperature of Zircon by Nanoheterogeneous Sol-Gel Processing," *J. Mater. Sci.*, **22** 3556-60 (1987).
31. Y. Shi, X. Huang, and D. Yan, "Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **13** 113-19 (1994).
32. J. -H. Lee, T. Mori, J. -G. Li, T. Ikegami, J. Drennan, and D. -Y. Kim, "Precursor Scavenging of Resistive Grain-Boundary Phase in 8 mol% Ytterbia-Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **149** [3] J35-J40 (2002).
33. J. -H. Lee, T. Mori, J. -G. Li, T. Ikegami, J. Drennan, and D. -Y. Kim, "Precursor Scavenging of Resistive Grain-Boundary Phase in 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia: The Effect of Trace Concentrations of SiO₂," *J. Mater. Res.*, **16** [8] 2377-83 (2001).
34. J. -H. Lee, J. -H. Lee, Y. -S. Jung, and D. -Y. Kim, "Effect of Al₂O₃ Addition on the Distribution of Intergranular Liquid-Phase During Sintering of 15 mol% Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [9] 1518-21 (2003).
35. J. -H. Lee, J. H. Lee, and D. -Y. Kim, "The Inhomogeneity of Grain-Boundary Resistivity in Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [6] 1622-24 (2002).
36. Y. -S. Jung, J. -H. Lee, J. H. Lee, and D.-Y. Kim, "The Improvement of Grain-Boundary Conduction in 15 mol% Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **150** [10] J49-J53 (2003).
37. Y.-M. Chiang, "Physical Ceramics," p. 362, John Wiley, New York, 1997.
38. R. Gerhardt and A. S. Nowick, "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: I, Electrical Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** 641-46 (1986).
39. R. Gerhardt, A. S. Nowick, M. E. Mochel, and I. Dumler, "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: II, Microstructure and Microanalysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** 647-51 (1986).
40. T. S. Zhang, J. Ma, Y. J. Leng, S. H. Chan, P. Hing, and J. A. Kilner, "Intermediate-Temperature Ionic Conductivity of Ceria-Based Solid Solutions as a Function of Gadolinia and Silica Contents," *Solid State Sci.*, **6** 565-72 (2004).
41. P. Jasinski, V. Petrovsky, T. Suzuki, and H. U. Anderson, "Impedance Studies of Diffusion Phenomena and Ionic and Electronic Conductivity of Cerium Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **152** J27-J32 (2005).
42. J. A. Lane, J. L. Neff, and G. M. Christie, "Mitigation of the Deleterious Effect of Silicon Species on the Conductivity of Ceria Electrolytes," *Solid State Ionics*, **177** 1911-15 (2006).
43. P. -S. Cho, S. B. Lee, D. -S. Kim, J. -H. Lee, D. -Y. Kim, and H. -M. Park, "Improvement of Grain-Boundary Conduction in Gadolinia-Doped Ceria by the Addition of CaO," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9** [9] A399-A402 (2006).
44. D. K. Kim, P. -S. Cho, J. -H. Lee, D. -Y. Kim, H. -M. Park, G. Auchterlonie, and J. Drennan, "Mitigation of Highly Resistive Grain-Boundary Phase in Gadolinia-Doped Ceria by the Addition of SrO," *Electrochemical and Solid-state Letters*, **10** [5] B91-B95 (2007).
45. Y. H. Cho, P. -S. Cho, G. Auchterlonie, D. K. Kim, J.-H. Lee, D. -Y. Kim, H. -M. Park, and J. Drennan, "Enhancement of Grain-Boundary Conduction in Gadolinia-Doped Ceria by the Scavenging of Highly Resistive Siliceous Phase," *Acta Mater.*, **55** 4807-15 (2007).
46. H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Electrical Properties and Microstructure in the System Ceria-alkaline Earth Oxide," *J. Mater. Sci.*, **23** 1036-1041 (1988).
47. D. -S. Kim, P. -S. Cho, J. -H. Lee, D. -Y. Kim, and S. B. Lee "Improvement of Grain-boundary Conduction in Gadolinia-doped Ceria Via Post-sintering Heat Treatment," *Solid State Ionics*, **177** 2125-21 (2006).