

## 중온형 고체전해질 연료전지용 $\text{M}\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ (M=Mg, Ca, Ba) 전해질의 특성 고찰

임형렬, 정순기, 이주성  
한양대학교 공업화학과

### Characteristics of $\text{M}\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ (M=Mg, Ca, Ba) electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

Hyung-Ryul Rim, Soon-Ki Jeong, Ju-Seong Lee  
Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University

#### 1. 서론

수력발전, 화력발전, 원자력발전 등 현재 쓰이고 있는 발전방식의 여러가지 문제점 때문에 무공해 고효율의 대체발전 방식이 요구되고 있다. 태양열, 지열, 조력, 풍력 등 여러가지 발전방식이 있지만 가장 가능성이 큰 것은 연료전지라 할 수 있다. 연료전지는 인산형의 경우에서 이미 상용화 까지 하고 있어 차세대 발전방식으로서 그 위치를 거의 굳혀가고 있으며 기타 연료전지도 실용화를 위한 활발한 연구가 진행되고 있다.

사용하는 전해질에 따라 인산형, 알칼리형, 고체고분자 전해질형, 용융탄산염형, 고체전해질형으로 분류되는 연료전지 중 제 3세대 연료전지라 불리는 고체전해질형 연료전지(solid oxide fuel cell, 이하 SOFC)는 전지 구성재료가 전부 고체이므로 증발에 의한 전해질의 손실이 없고, 반응이 고온에서 일어나 고가의 촉매가 필요없을 뿐만 아니라 폐열을 이용한 복합발전이 가능하며 환경오염 물질의 배출이 극히 적다. 또한 별도의 연료정제 장치 없이 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점 때문에 실용화를 위한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 SOFC의 작동온도를 현재의 1000°C에서 800°C 이하로 낮추어 작동시킬 수 있는 중온형 SOFC의 핵심이라 할 수 있는 중온형고체전해질을 제조하여 그 특성에 관하여 연구하였다.

#### 2. 실험

현재 SOFC의 전해질로 가장 많이 쓰이고 있는 8m/o YSZ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilized  $\text{ZrO}_2$ )는 작동온도가 1000°C라는 점 때문에 재료선택의 문제점, 고온에서의 재료열화 등이 문제가 되고 있다. 본 연구에서는 8m/o YSZ 대신에 작동온도를 낮출 수 있는 재료로서 800°C 이하에서도 사용가능하다고 알려진  $\text{BaCeO}_3$

를 비롯하여 Ce위치에 Gd을 doping하거나, Ba을 Mg 또는 Ca으로 치환한  $M\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ )를 합성하여 그 특성을 살펴보았다.

분말의 제조방법은 Mg, Ca, 그리고 Ba의 oxide 또는 carbonate와 cerium oxide, gadolinium oxide를 일정 몰비로 섞어 ball mill 과정과 열처리를 거치는 고상반응법을 사용하였으며 마지막 열처리 온도를 변화시켜 소결온도 변화에 따른 물질의 특성을 알아보았다. Fig. 1에 고상반응법에 의한 분말의 제조과정을 나타내었다.

각 물질의 확인은 XRD로, 합성분말의 입도분포는 particle size analyzer로 분석하였으며 열처리온도 변화에 따른 밀도변화도 측정하여 소결체의 밀도와 전도도와와의 관계를 알아보았다.

또한  $M\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ 에서 Gd의 함유량인 x의 변화와 전도도와와의 관계를 알아보기 위해 제조된 분말을 압력을 가하여 원주상의 pellet으로 성형, 소결하였고 그 양면에 백금 paste를 screen printing 방법으로 바른 후 소결하여 접착시켰다.

전해질의 이온전도도는 FRA(Solartron 1255)를 사용하여 2단자법으로 측정하였으며 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 전해질의 표면구조 관찰에는 SEM을 사용하였다.

그 외 각 전해질의 전자전도성과 이온전도성의 분리측정, 이온운반률 등에 대해서도 살펴보았다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3에  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ )의 제조시  $1400^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 소결한 분말의 XRD pattern을 나타내었다. XRD로 살펴 본 결과  $\text{BaCeO}_3$ 에 대한 Gd의 첨가는  $\text{BaCeO}_3$ 의 결정형태에 영향을 주지 않으며 완전히 고용되는 것으로 나타났다. 이는 Mg계나 Ca계의 경우에도 마찬가지로 결과를 나타내었다.

전기전도도의 측정결과  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ 와  $\text{MgCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ 의 경우  $x=0.1$ 일 때 가장 우수한 특성을 나타내었으며  $x=0.1$  이하나  $x=0.1$  이상에서는 전도도가 떨어지는 경향을 나타내었다.

소결밀도는  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ 가  $\text{MgCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ 나  $\text{CaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$  보다 더 높은 것으로 나타났다.

### 4. 참고문헌

1. N.Bonanos, J.Phys. Chem. Solids **54**, 867(1993)
2. N.Bonanos, B.Ellis, K.S.Knight and M.N.Mahmood, Solid State Ionics, **35**, 179(1989)
3. A.N.Virkar and H.S.Maiti, J. Power Sources, **14**, 295(1985)
4. H.L.Tuller and A.S.Nowick, J. Electrochem. Soc. **122**, 255(1975)
5. M.Takashima and G.Kano, Solid State Ionics, **23**, 99(1987)

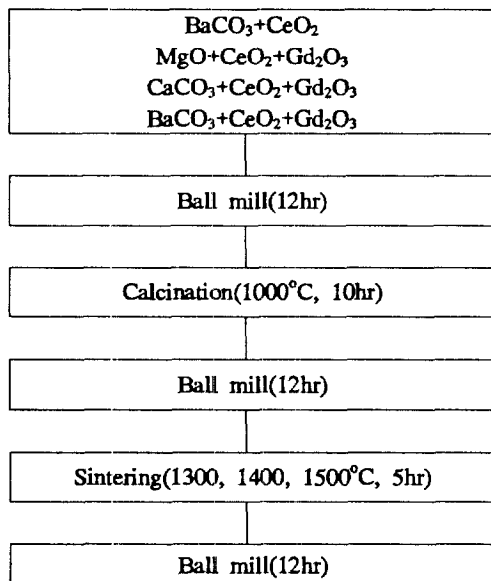


Fig. 1 Preparation process of electrolytes by solid state reaction method

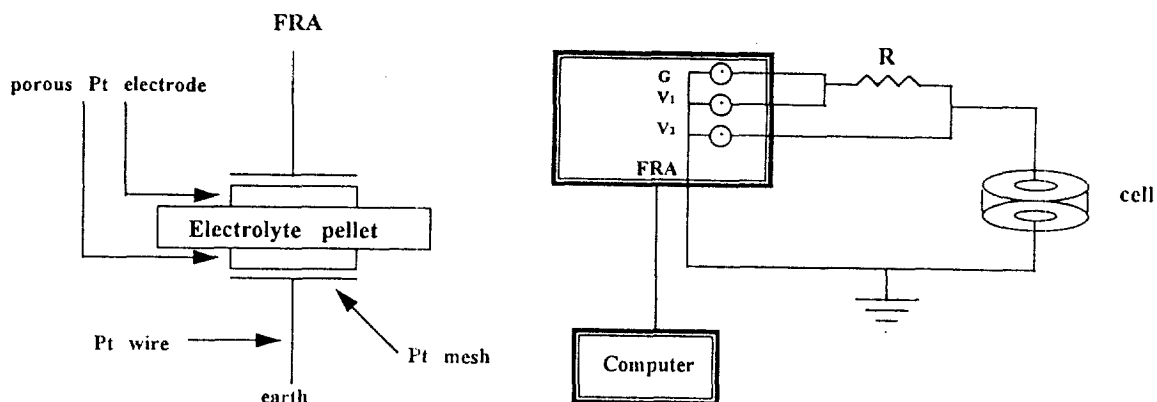


Fig. 2 Schematic diagram of experimental cell and electrochemical measurement for 2 electrode system

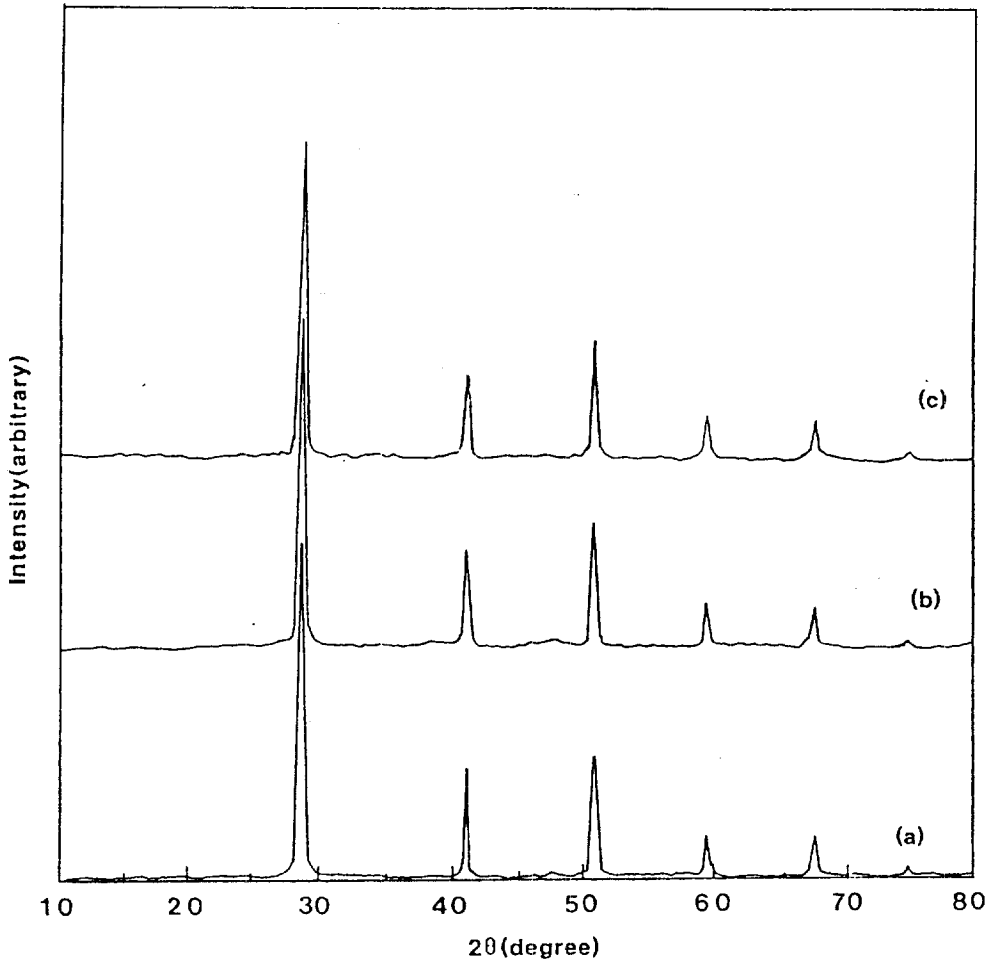


Fig. 3 XRD patterns of the  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$  electrolytes sintered at  $1400^\circ\text{C}$ , 5hr  
(a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$