

저온형 고체산화물 연료전지용 $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 전해질의 제조 및 이온전도도 평가

Ionic conductivity and fabrication of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ for IT-SOFC

한주형, 이인성, 이덕열
고려대학교 재료공학과

1. 서론

SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)는 다른 연료전지와 비교해 전해질을 비롯한 모든 구성요소가 고체이기 때문에 고온 작동 시에도 부식의 문제가 없으며 높은 전력 밀도를 가진다는 장점을 지니고 있어서 중·대형 대체에너지원으로 주목받고 있다. 하지만 작동온도가 1000℃ 이상이라는 점은 높은 가격이라는 측면과 interconnector의 재료도 세라믹을 사용해야 한다는 측면에서 실용화에 문제점을 가지고 있으며, 전지의 작동온도를 800℃ 이하로 낮추면 이동용 보조전원장치(APU)외에도 폭넓은 응용이 가능하므로 최근에 많은 연구기관에서는 작동온도의 저온화를 위해 활발하게 연구하고 있다. 따라서 본 연구에서는 SOFC의 작동온도의 낮추기 위한 한 방법으로 저온에서도 높은 이온전도도를 나타내는 BDC(Bismuth Doped Ceria) 전해질을 연구하였다.

2. 실험방법

GNP(Glycine Nitrate Process)는 금속질산염과 연료인 글리신을 혼합하여 물질 자체의 발열 반응을 이용하는 합성법으로 실험 과정의 간편함과 용이성으로 인해 세라믹 물질 제조에 많이 사용되는 방법이다. 또한 합성시 균질한 조성을 얻을 수 있으며, 입자의 크기가 수 nm 정도의 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 위와 같은 장점을 가진 GNP를 사용하여 BDC를 제조하였으며 그 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 출발물질은 cerium(III) nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99% Kanto), bismuth(III) nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.5% Kanto), glycine($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, 99.9% Duksan), nitric acid(HNO_3 , Duksan)을 사용하였다.

우선 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등의 질산염을 증류수에 용해시켜야 하는데 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 는 증류수에서 염기성염으로 침전이 일어나기 때문에 이를 용해시키기 위해 질산을 첨가하였다. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 가 질산을 첨가한 증류수에 전부 용해된 것을 확인한 후 glycine을 첨가하였고, hot plate에서 용액이 잘 섞이도록 교반시키면서 온도를 90℃로 유지하여 수분을 서서히 증발시켰다. 수분이 증발하면서 용액은 점차 점도가 매우 높은 상태로 되는데 이 때 온도를 230℃ 정도로 높여서 자발착화반응이 일어나게 하여 분말을 얻고 TG-DSC(SDT

2960) 분석에 의해 결정한 500°C에서 하소를 수행하였다. Fig. 2에는 $\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$ 의 TG-DSC 분석결과를 나타내었다. 이렇게 제조된 BDC분말은 미세한 입자들의 응집체가 존재하기 때문에 이를 해소하기 위해 24시간 습식밀링을 하였고, 12mm 몰드를 사용하여 green compact를 성형하였다. 성형한 green compact는 900°C에서 4시간동안 소결하여 최종 시편을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 상분석

$\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 제조 시 Bi의 첨가량은 BDC의 물성을 비교하기 위해 $x=0.10\sim 0.30$ 의 범위에서 변화시켰다. 자발착화 후에 분말에는 유기물 등의 불순물이 남아있기 때문에 이를 제거하기 위해 500°C에서 하소를 하였고, 하소 후 분말의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD pattern에서 (220) peak을 Scherrer식으로 계산한 결과, Table 1에서 볼 수 있듯 5nm~7nm의 정도의 크기임을 알 수 있었다. 하소 후의 분말 상태를 습식밀링한 후 각 조성의 분말로 성형된 green compact를 900°C에서 4시간동안 소결하여 시편을 제조하였고, 그 XRD(Rigaku, DMAX-IIA) pattern을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4의 XRD 결과에서 알 수 있듯이 Bi의 첨가량이 증가함에 따라 XRD peak들이 저각으로 이동되는 모습을 볼 수 있다. 이는 이온 반경의 크기가 Ce보다 큰 Bi가 고용됨에 따라 격자상수가 커지는 것을 의미하며, GNP합성을 통해 Bi가 도핑되었음을 알 수 있었다. Bi_2O_3 는 온도에 따라서 다양한 상을 나타내는데 실온에서는 monoclinic 구조인 α 상이 안정하나 온도가 730°C에 이르면 고온에서 안정한 상인 FCC구조의 δ 상으로 변화하고, 이 δ 상은 Bi_2O_3 의 녹는점인 824°C에 도달할 때까지 안정하다.[1]

XRD pattern에서 확인할 수 있듯이 Bi의 첨가량이 $x=0.20$ 인 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 에서부터 제 2상이 발견되기 시작하는데 이 제 2상은 상온에서 안정한 monoclinic 구조인 α 상으로 Bi_2O_3 의 CeO_2 에 대한 고용한계가 $x=0.10\sim 0.20$ 사이인 것으로 생각된다.

나. 상대밀도

900°C에서 4시간 동안 소결한 시편들은 Archimedes법을 사용하여 상대밀도를 측정하였다. 이 때 용매는 증류수를 사용하였으며, 정확한 측정을 위하여 끓는 증류수 속에 시편을 3시간 이상 담가 놓음으로써 미세기공까지 증류수가 침투하도록 하였다. 그 결과 제조한 모든 시편들은 Table 2에서 보는 바와 같이 99%이상의 상대밀도를 보였다.

다. 이온전도도

전해질의 이온전도도는 impedance analyzer(HP4192A)를 사용하여 2단자법으로 측정한 임피던스 스펙트럼으로부터 구하였다. 이온전도도 측정을 위한 시편은 직경 12mm의 원통형 몰드에서 0.15 ton/cm²의 응력을 일축방향으로 가압하여 제조하였다.

BDC중에서 Bi의 첨가량이 가장 많은 x=0.30에 대해서 600℃에서 이온전도도를 측정한 결과를 S. Dikmen의 연구결과[2]와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 이 결과는 hydrothermal 합성으로 BDC를 제조한 S. Dikmen의 연구결과에서 600℃의 이온전도도인 0.0010 S/cm과 비교하면 세배이상 높은 수치이다.[2] 그리고 Bi_{0.3}Ce_{0.7}O_{1.85}의 800℃에서 이온전도도는 0.16 S/cm의 값을 얻었다.

4. 결론

1. GNP로 제조한 Bi_xCe_{1-x}O_{2-x/2}의 XRD pattern 분석을 통하여 Bi의 완전고용도는 x=0.10~0.20사이로 생각할 수 있고, 500℃에서 2시간 하소한 입자크기는 6nm정도로서 매우 미세함을 알 수 있었다.

2. 모든 시편들에서 900℃에서 4시간동안 온도에서 소결한 경우 99%의 매우 높은 상대밀도를 갖는 것을 알 수 있었다.

3. 800℃에서의 이온전도도는 측정결과 0.16 S/cm를 나타내었고 600℃에서는 0.0034 S/cm값을 나타내었다.

앞으로 BDC 제조시 정확한 Bi 고용도를 알기 위해 Bi의 첨가범위를 x=0.10~0.20로 작게 할 예정이며, 소결온도에 따른 BDC의 물성변화에 대해 집중적으로 연구를 수행할 계획이다.

참고문헌

1. P. Shuk, H. -D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel and M. Greenblatt, Solid States Ionics 89 (1996) 179
2. S. Dikmen, P.Shuk, M. Greenblatt, Solid States Ionics 112 (1998) 299

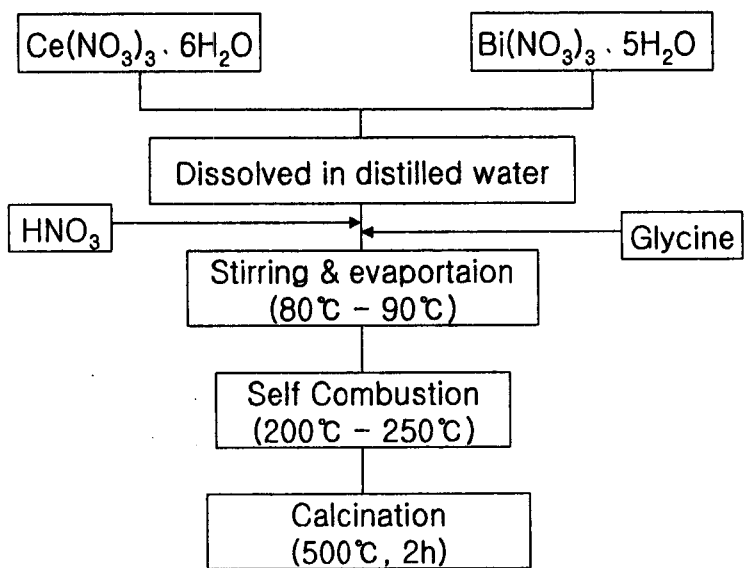


Fig. 1. The fabrication procedure of BDC by glycine nitrate process

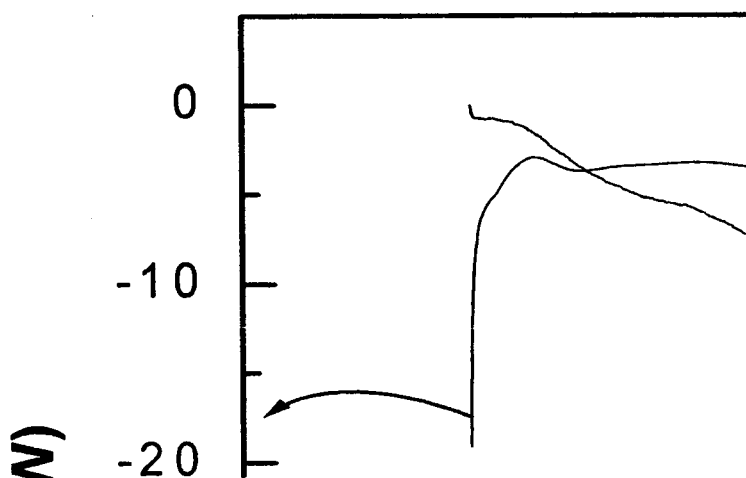


Fig 2. TG-DSC curve of $\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$ obtained at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$

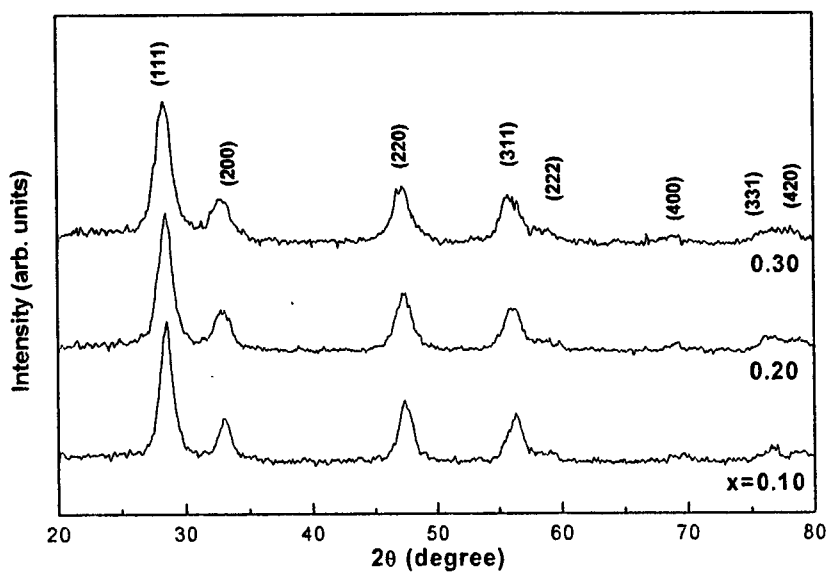


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions calcined at 500°C for 2 hours

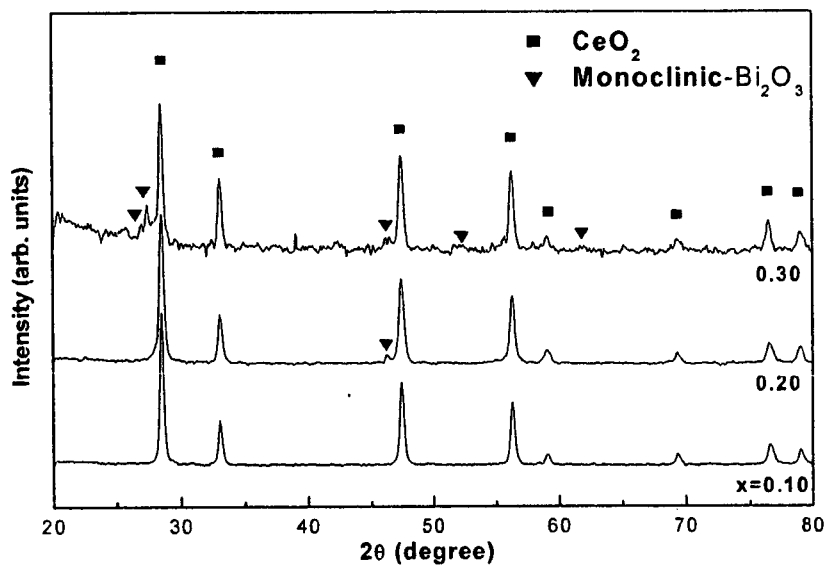


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions sintered at 900°C for 4 hours

Table 1 Particle size of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions after calcination

Composition	$\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$	$\text{Bi}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$	$\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$
Particle size(nm)	7.5	6.5	5.7

Table 2 Relative density of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions sintered at 900°C for 4 hours

Composition	$\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$	$\text{Bi}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$	$\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$
Relative density(%)	99.3	99.1	99.7

Table 3 Comparison of ionic conductivity of $\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$ prepared in this work by GNP and in Dikmen's work by hydrothermal process

Method	This work(GNP)	Dikmen's work(Hydrothermal)[2]
Ionic conductivity(S/cm) at 600°C	0.0034	0.001