

3Bi₂O₃·WO₃ 고체 전해질의 상안정성과 전기적 특성

백현덕* · 이윤직 · 박종욱

한국과학기술원 전자재료공학과

*홍익대학교 무기재료공학과

(1994년 9월 30일 접수)

The Phase Stability and the Electrical Properties of 3Bi₂O₃·WO₃ Solid Electrolyte

H. D. Baek*, Y. J. Lee and C. O. Park

Dept. of Electronic Materials Eng. KAIST

*Dept. of Inorganic Materials Eng. Hong Ik Univ.

(Received September 30, 1994)

요 약

3Bi₂O₃·WO₃ 고체 전해질 소결체를 제조하여 전기적 성질을 조사하였다. 300~800°C 의 온도범위에서 전기전도도 측정결과 안정화 지르코니아에 비해 약 3~10배 더 큰 전기전도도를 얻었으며, D.C. polarization method를 사용하여 0.96~0.99의 ionic transport number를 갖는 거의 순수한 이온전도체임을 확인하였다. 희토류 산화물이나 Y₂O₃를 첨가한 Bi₂O₃의 fcc 상이 700°C 이하에서 불안정한 것과는 달리, 3Bi₂O₃·WO₃의 fcc 상은 600°C 외 650°C 에서 900시간 이상 어닐링한 후에도 상변태가 일어나지 않았음을 확인하였다. 입자크기가 현저히 다른 두 시편의 전기전도도를 측정된 결과, 전 측정 온도 범위에서 거의 같은 이온전도도를 보였으며, 이 사실로부터 입자내부와 입계의 전기적 성질이 거의 같음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The electrical conduction in the sintered 3Bi₂O₃·WO₃ solid electrolyte was investigated by measuring the conductivity and ionic transport number. The electrical conductivity was about three to ten times higher than that of YSZ at temperatures between 300 and 800°C. D.C. polarization method confirmed that 3Bi₂O₃·WO₃ was predominantly an ionic conductor. Unlike the instability of high conductive fcc phase in the rare-earth oxide-Bi₂O₃ or Y₂O₃-Bi₂O₃ systems at temperature below 700°C, fcc phase in the 3Bi₂O₃·WO₃ exhibited no transformation even after annealing over 900 hrs at 600 and 650°C. Two samples which had different grain sizes showed almost the same conductivity. This result suggests that the electrical properties of grain and grain boundary were very similar.

Key words: 3Bi₂O₃·WO₃, Phase stability, Electrical property

1. 서 론

산소이온전도체인 산화물 고체 전해질 중에서 대표적인 재료인 안정화 지르코니아는 현재 산소센서와 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 재료로 널리 각광받고 있다. 하지만 안정화 지르코니아는 비교적 높은 저항 때문에 원하는 전기적 특성을 얻기 위해서는 고온에서 사용해야 한다. 실제로 안정화 지르코니아를 이용한 산소센서의

경우는 보통 600°C 이상, SOFC의 경우는 1000°C 이상에서 사용한다^{1,2}. 이렇게 높은 사용온도는 에너지 절감의 문제에서 뿐만 아니라 전극재료나 주변재료의 선택에도 제한을 주게 되므로 사용온도를 낮추는 것이 매우 중요한 문제로 인식되고 있다³. 사용온도를 낮추기 위해서는 고체 전해질 cell의 저항을 감소시켜야 하는데, 이를 위해 전극과의 계면저항을 줄이는 연구^{4,5}와 고체 전해질 자체의 저항을 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

고체전해질의 저항을 줄이는 방법으로는 재료자체는 그대로 유지하면서 두께를 감소시키는 방법과 더 우수한 전기전도도를 갖는 새로운 재료로 대체하는 방법이 있다. 이 중에서 두께를 감소시키는 방법은 한계가 있으므로, 더 높은 전기전도도를 나타내는 새로운 산소이온 전도체를 찾아내는 것은 매우 중요하다. 또 저온에서는 전극의 계면저항이 전해질의 저항보다도 커서 계면저항을 줄이는 문제는 중요한 연구과제가 되고 있다. 이러한 낮은 자체저항과 계면저항을 가진 재료로서 가장 주목 받고 있는 재료가 바로 Bi₂O₃계 고체전해질이다.

순수한 Bi₂O₃는 730°C 이상의 고온에서 안정한 fcc 상이 산소이온전도도를 보이는데, 이 이온전도도가 안정화 지르코니아의 이온전도도에 비해 2 order 이상 크다고 알려져 있다. 따라서 이 재료로 안정화 지르코니아를 대체할 경우 에너지 절약의 측면에서도 유리할 뿐만 아니라 사용온도를 낮출 수 있으므로 고온 사용에서 생길 수 있는 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그러나 순수한 Bi₂O₃는 730°C 이하의 온도에서 이온전도성이 없는 monoclinic 구조로 변태할 뿐만 아니라 환원성 분위기에서 쉽게 환원된다는 문제점이 있기 때문에, Bi₂O₃에 다른 산화물을 첨가하여 이런 문제점을 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이때 어떤 산화물을 첨가하느냐에 따라 재료의 전기적, 열역학적 성질이 크게 영향받게 되므로, 첨가산화물의 선택은 매우 중요하다⁶⁷⁾.

이러한 첨가산화물 중에서 Y₂O₃나 RE₂O₃(Rare-Earth Oxide)를 첨가할 경우 높은 산소이온전도도를 나타내는 fcc 상이 저온까지 유지된다고 알려져있었지만⁶⁸⁻⁷¹⁾, 최근의 연구에 의해 이 fcc 상을 700°C 이하의 저온에서 장시간 어닐링하면 전도성이 좋지않은 rhombohedral 구조로 변태됨이 밝혀졌다⁶²⁻⁷⁰⁾. 따라서 Bi₂O₃계 고체전해질로 안정화 지르코니아를 대체할 수 있으려면 높은 이온전도도를 갖는 fcc 상을 저온까지 안정화시킬 수 있는 첨가산화물을 찾아야 한다.

Bi₂O₃-WO₃ 고체전해질은 T. Takahashi에 의해 처음 연구되었는데, 그는 25 mol%의 WO₃를 첨가한 경우 생기는 3Bi₂O₃·WO₃ 화합물이 높은 산소이온전도도를 갖는 fcc 구조라고 주장하였다⁶⁵⁾. 이 화합물은 Speranskaya⁶⁶⁾에 의해 발표된 Bi₂O₃-WO₃의 이성분계 상태도에서도 나타나며, 역시 fcc 구조라고 주장되었다. 그러나 Speranskaya의 상태도는 700°C 이상의 고온영역만을 나타내고 있고, T. Takahashi의 결과는 소결해낸 시편을 장시간 어닐링없이 XRD 분석한 결과이므로, 700°C 이하에서 장시간 사용할 경우 fcc 상이 그대로 유지된다고 확신할

수는 없다. 따라서 본 실험에서는 WO₃를 25 mol% 첨가한 Bi₂O₃ 소결체를 제조하여 700°C 이하의 온도에서 장시간 어닐링 함으로써 fcc 구조의 저온안정성을 조사하였다.

그리고 전기전도도 측정을 통해, 3Bi₂O₃·WO₃ 고체전해질의 전기전도도를 안정화 지르코니아와 비교하였으며, 전체 전기전도도 중 이온전도도가 차지하는 비율도 측정하였다.

또한 세라믹 재료가 실제 응용시 주로 다결정형태로 쓰인다는 점을 고려하면 Bi₂O₃계 고체전해질의 경우에도 안정화 지르코니아의 경우처럼 입계의 역할이 매우 중요할 것으로 예상되나 현재까지 이에대한 체계적인 연구가 많지않아 본 연구에서는 입계가 전기전도도에 미치는 역할을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 3Bi₂O₃·WO₃ 소결체 제조 및 분석

Bi₂O₃ 분말은 Junsei Chemical사의 순도 99% 분말을 사용하였고, WO₃ 분말은 순도 99.5%의 Strem Chemicals사 제품을 사용하였다. 주사전자현미경(SEM)으로 확인한 각 분말의 크기는 Bi₂O₃의 경우 10 μm 이하였고, WO₃의 경우는 40 μm 이하였다.

이 두 분말을 3:1의 물비로 혼합하여 불밀링한 후 100°C에서 건조시켜 100 mesh 체로 걸러내었다. 이 분말의 크기를 주사전자현미경으로 확인한 결과 불밀링 과정에서 약 10 μm 이하의 크기로 감소한 것을 알 수 있었다. 이 분말을 디스크 형태로 성형한 후 750°C에서 10시간 동안 하소(calcination)하여 다시 분말로 분쇄하였다. 분쇄는 알루미늄 몰탈을 이용하였으며 분쇄한 분말을 500mesh 체로 걸러내 소결을 위한 최종 분말을 얻어내었다.

이 분말을 다시 디스크 형태로 성형한 후 CIP(Cold Isostatic Pressing)를 거쳐 900°C에서 12시간 동안 소결하였다.

원하는 소결체가 얻어졌는지 확인하기 위해 CuKα를 이용한 XRD 분석을 하였으며 ASTM 기준에 의해 밀도측정을 하였다.

2.2. 상안정성 확인을 위한 열처리와 XRD 분석

fcc 상이 넓은 온도범위에서 안정한가를 확인하기 위해 3Bi₂O₃·WO₃ 소결체를 소결온도 이하의 두 온도에서 충분히 어닐링한 후 XRD를 이용한 상분석을 하였다. 어닐링 온도는 600°C와 650°C를 선택하여 916시간 동안

어닐링하였다. 어닐링해낸 시편을 아세톤을 이용하여 초음파세척한 후 CuK α 를 이용해 XRD 분석을 하였다.

2.3. 전기전도도 측정

전기전도도 측정시편은 디스크 형태의 소결체를 low-speed saw를 이용하여 직육면체 형태로 가공한 후 양쪽 면에 전극을 형성하여 제조하였다. 전극은 백금 페이스트 (Johnson Matthey TR 7902)를 이용하여 형성하였으며 850 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 소성하였다.

전기전도도 측정은 A.C impedance method와 four-probe method의 두 가지 방법을 사용하여 공기 분위기에서 행하였으며, 300~800 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 50 $^{\circ}$ C 간격으로 측정하였다.

A.C. impedance는 FRA(Frequency Response Analyser; Solartron 1255)를 이용하여 측정하였으며, 이때 주파수범위는 온도에 따라 0.05 Hz~20 MHz이었고 입력신호의 진폭은 10 mV였다.

Four-probe method는 시편의 양쪽 전극에 연결된 current source(Hokuto HA 301 Potentiostat)로 일정전류를 흘려주면서 시편 중앙부분에 연결된 두 probe 사이의 전압강하를 electrometer(Keithley 617)로 측정함으로써 행해졌다. 이때 두개의 probe로는 소량의 백금 페이스트로 시편에 고정시킨 직경 0.3 mm의 백금선을 사용하였다.

또한 전기전도도 비교를 위해 안정화 지르코니아 소결체의 전기전도도를 역시 four-probe method로 측정하였다. 여기서 사용한 안정화 지르코니아는 8 mol% Y $_2$ O $_3$ 를 첨가하여 면심입방 플루오라이드 구조로 안정화시킨 지르코니아이다.

전기전도도 측정 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 백금선으로 외부 측정장치와 연결된 시편은 온도를 조절해주는 로 안에 위치하고 있으며, 분위기를 조절을 위해 공기를 400 sccm의 속도로 흘려주었다.

2.4. Ionic transport number 측정

전체 전기전도도 중 이온전도도만의 비율을 알기 위해 D.C. polarization method를 이용하여 전자전도도와 정공전도도를 측정하였다. 측정시편은 디스크 형태의 소결체를 사용하였으며, 양쪽 면에 스크린 프린팅을 이용해 백금 후막전극을 형성하였다. 스크린으로는 200 mesh Stainless 망을 사용하였으며, 전극소성은 850 $^{\circ}$ C에서 하였다. 그 다음 한쪽 백금전극 위에 글래스를 입혀 산소 기체가 통과하지 못하게 하였다. 이때 글래스로는 Duncan GL672 Ceramic glass glaze를 사용하였으며 830 $^{\circ}$ C

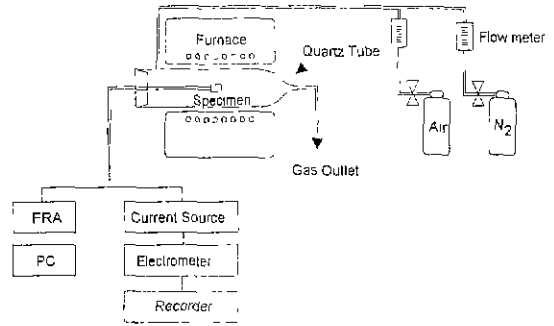


Fig. 1. The schematic diagram of measuring system.

에서 10분간 소성하였다. Potentiostat으로 글래스가 입혀져있는 전극에 양전압을 가하고 흐르는 전류를 potentiostat와 연결되어 있는 레코더를 이용해 측정하였다. 측정온도는 291, 400, 500, 600 $^{\circ}$ C였다.

2.5. 미세구조에 따른 전기전도도 측정

미세구조, 특히 입계가 전기전도도에 미치는 영향을 조사하기 위해 입자크기가 현저히 다른 두개의 시편을 제조하였다. 한 시편은 900 $^{\circ}$ C에서 12시간 소결하였고, 다른 한 시편은 입자크기를 줄이기 위해 890 $^{\circ}$ C에서 1시간 소결하였다. 입자크기를 확인하기 위해 각 시편의 표면을 미세하게 polishing한 후 thermal etching을 하여 광학현미경으로 관찰하였다. Polishing에는 0.3 μ m 크기의 알루미나 분말을 사용하였으며 thermal etching은 850 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 하였다

이 두 시편으로 2.3에서 설명한 것과 같이 전기전도도 측정시편을 제조하였다. 전기전도도 측정은 A.C. impedance method를 이용하여 300~800 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3Bi $_2$ O $_3$ ·WO $_3$ 소결체 제조 및 분석결과

2.1에서 설명한 과정으로 소결한 결과 조밀한 연노랑색의 3Bi $_2$ O $_3$ ·WO $_3$ 소결체를 얻었다. 소결체의 XRD 분석결과를 fcc 구조인 δ -Bi $_2$ O $_3$ 의 XRD 스펙트럼, 그리고 하소공정 후의 XRD 스펙트럼과 함께 Fig. 2에 나타내었다.

3Bi $_2$ O $_3$ ·WO $_3$ 소결체의 경우 Bi $^{3+}$ 보다 이온반경이 작은 W $^{6+}$ 가 B1자리에 들어감으로써 전체적으로 면간 거리가 감소하므로 peak이 나타나는 2 θ 값이 δ -Bi $_2$ O $_3$ 보다 크지만 같은 fcc 구조임을 알 수 있다. 하소공정 후의 XRD 스

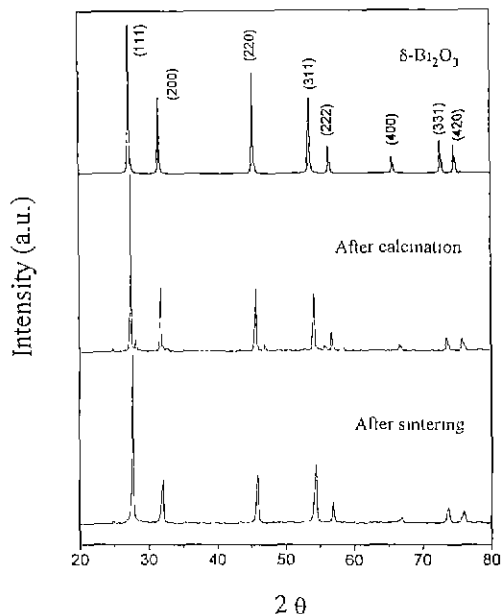


Fig. 2. XRD patterns of δ -Bi₂O₃, calcined sample, and sintered sample.

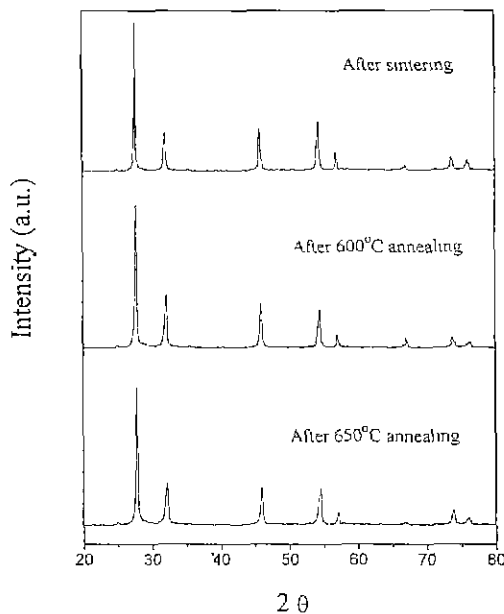


Fig. 3. XRD patterns of the samples annealed for 916h at 600°C and 650°C.

펙트럼에서는 fcc 구조에 해당하는 peak 외에 다른 작은 peak들이 보이지만 이 peak들은 소결 후에 완전히 없어지므로, 소결공정을 거치면서 균일한 fcc 구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. 이러한 XRD 스펙트럼은 Takahashi 등의 결과와 일치한다¹⁵⁾.

밀도측정결과 소결체의 밀도는 8.34 g/cm³이었다. 소결체 XRD 스펙트럼의 (420) peak으로 계산한 이론밀도가 8.81 g/cm³이므로, 이론밀도에 비해 약 95%의 밀도를 갖는 소결체가 얻어졌음을 알 수 있다.

3.2. 상안정성 확인 결과

높은 이온전도도를 보이는 fcc 상이 넓은 온도범위에서 안정한가를 확인하기 위해 600°C와 650°C에서 충분한 시간동안 어닐링을 한 후 XRD 분석을 하였다.

fcc 상이 rhombohedral 상으로 변태하는 Y₂O₃-Bi₂O₃, RE₂O₃-Bi₂O₃ 시스템의 경우 600°C와 650°C의 두 온도에서 상변태가 빠르게 일어난다는 것이 보고되고 있다^{6,12)}. 이 두 온도를 선택하여 상안정성을 조사하였다.

어닐링한 시편의 XRD 분석결과를 어닐링하기 전의 소결시편의 XRD 스펙트럼과 함께 Fig. 3에 나타내었다. 어닐링한 후에도 XRD 스펙트럼에는 전혀 변화가 없었다. 이상의 결과에서 3Bi₂O₃·WO₃ 화합물은 넓은 온도범위에서 fcc 상이 안정함을 확인할 수 있었다.

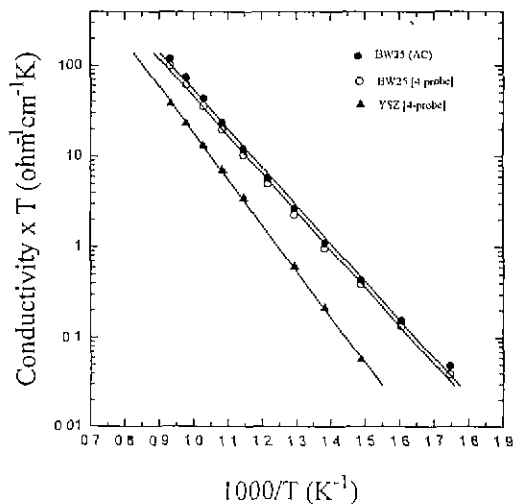


Fig. 4. Electrical conductivity of 3Bi₂O₃·WO₃(BW25) and Yttria-stabilized Zirconia(YSZ).

3.3. 전기전도도 측정결과

3Bi₂O₃·WO₃(BW25) 고체 전해질과 안정화 지르코니아(YSZ) 고체 전해질의 전기전도도를 Arrhenius plot으로 Fig. 4에 나타내었다. BW25의 전기전도도는 A.C. impedance method와 four-probe method의 두 가지 방법으로 측정하였으며 YSZ의 전기전도도는 four-probe method로

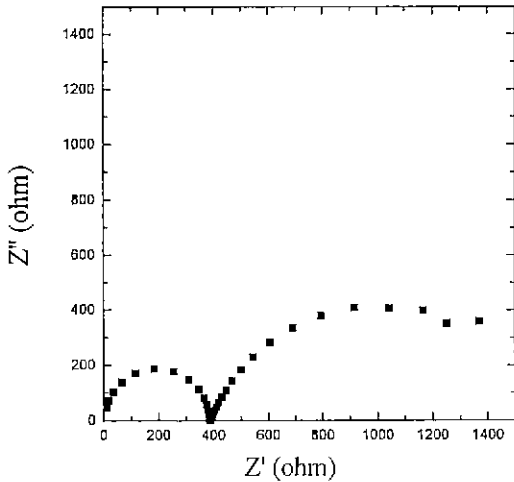


Fig. 5. Impedance plot of Pt|3Bi₂O₃·WO₃|Pt cell at 650 °C.

측정하였다.

A.C. impedance method에 의한 전기전도도 측정은 넓은 주파수 범위에서 각 주파수에 해당하는 임피던스를 구해낸 뒤 이 데이터를 Nyquist plot 상에서 해석하는 순서로 행해졌다. Nyquist plot은 주파수의 변화에 따른 임피던스의 변화를 Z' vs. Z'' plot 상에 나타낸 것으로, 여기서 Z'은 임피던스의 실수부를, Z''은 임피던스의 허수부를 나타낸다.

고체전해질 시스템은 저항(resistance)과 정전용량(capacitance)을 갖는 성분들로 이루어진 회로로 생각할 수 있으며, Nyquist plot 상에서 이 각각의 성분들은 하나의 반원으로 나타나게 된다^{17,18)}.

Fig. 5는 650°C에서의 BW25 임피던스 측정결과를 Nyquist plot으로 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 0.05 Hz~20 MHz의 주파수 범위에서 두개의 반원만이 나타났는데, 각각의 반원이 어떤 성분에 해당하는지를 결정하기 위해서는 시편의 두께나 측정분위기를 변화시켜서 측정해 보아야 한다. 시편의 두께를 변화시키면 전극과의 계면저항은 변화가 없지만 고체전해질 bulk 저항은 변하며, 시편 주위의 산소분압을 변화시키면 고체전해질 bulk 저항은 일정하지만 전극과의 계면저항은 변하게 된다¹⁹⁾. 실제로 시편두께를 변화시켜서 측정된 결과 Nyquist plot 상의 왼쪽, 즉 고주파수 범위에서 나타나는 반원의 크기만이 변했으며, 측정분위기를 공기에서 질소로 바꿔 측정한 결과 오른쪽, 즉 저주파수 범위에서 나타나는 반원만이 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 고주파수 범위에서 나타난 반원은 입자

내부와 입계를 함께 포함하는 bulk에 해당하는 반원이며, 저주파수 범위에서 나타난 반원은 고체전해질 bulk와 전극과의 계면에 의해 나타난 반원이라고 판단되므로 BW25 고체전해질의 전기전도도는 고주파수 범위에서 나타나는 반원을 이용하여 계산해내었다.

입자내부와 입계에 해당하는 반원이 분리가 안되고 하나로 나타난 것은 매우 특이한 경우로, 그 이유는 두 성분의 전기적 성질이 매우 비슷하거나 아니면 두 성분의 저항차이가 매우 크기 때문이라고 생각할 수 있다. 이것을 규명하기 위해서는 입계면적이 차이가 나는 시편들의 전기전도도를 서로 비교해 보아야 한다.

Four-probe method를 이용한 전기전도도 측정에서는 A.C. impedance method를 이용해 측정된 값보다 약 15% 더 작은 전기전도도가 얻어졌다. 이러한 오차는 four-probe method에 여러가지 오차의 원인이 존재하기 때문이라고 생각된다. Four-probe method에서 전기전도도는 다음의 식 (1)로 계산된다.

$$\sigma = \frac{Il}{AV} \tag{1}$$

여기서 I는 시편에 흘려주는 전류, V는 두 probe 사이에서 측정되는 전압, l은 probe 사이의 거리이며, A는 전극의 면적이다. 식에서 알 수 있듯이 전기전도도는 l에 비례하는데, 시편에 probe를 고정시키기 위해 백금 페이스트를 사용하였으므로 l의 정확한 측정이 어려웠다. Four-probe method를 이용하여 정확한 데이터를 얻기 위해서는 l의 측정오차가 전기전도도 값에 큰 영향을 주지 못하도록 probe 사이의 거리가 충분히 멀어야 한다. 그러나 본 실험에 사용된 시편 자체의 크기가 충분히 크지 않았으므로, probe 사이의 거리도 가까울 수밖에 없었으며, 따라서 l의 측정오차가 전기전도도 값에 상당한 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 또 전류방향과 수직방향으로는 전압차가 없어야하므로 시편의 두께는 얇을수록 좋은데, 시편을 얇게 가공하는데 한계가 있었으므로 여기에서도 오차가 생겼을 수 있다. 또한 두 probe 사이의 전압을 측정할 때에도 저온에서는 전압 값이 상당히 불안정하여 electrometer 상에서 정확한 전압을 읽어내는 것이 어려웠다.

이러한 여러가지 오차의 원인 때문에 A.C. impedance 측정결과와 15% 정도의 오차가 있었지만, Fig. 4의 기울기로부터 구해낼 수 있는 활성화에너지는 두 방법이 거의 같았다. 즉, four-probe method에 의한 전기전도도 측정결과로부터 구해진 활성화에너지는 0.836 eV, A.C. impedance method로부터 구해진 값은 0.838 eV으로 두

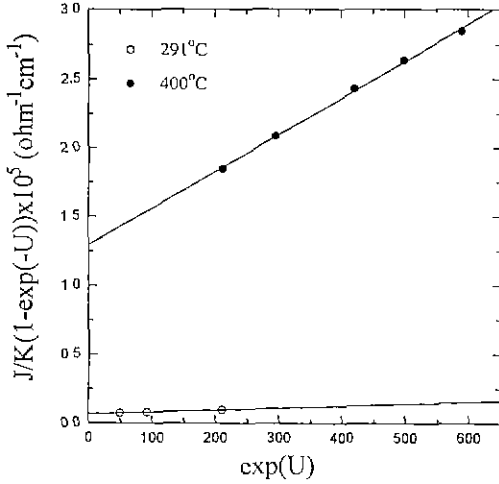


Fig. 6. Data for the polarization study in air at 291°C and 400°C.

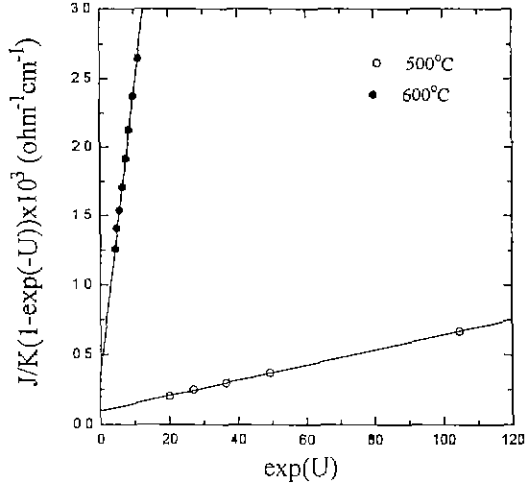


Fig. 7. Data for the polarization study in air at 500°C and 600°C.

값의 차이는 약 0.2%에 불과하다.

BW25와 YSZ의 전기전도도를 비교해보면 800°C에서는 약 3배, 300°C 정도의 저온에서는 1 order 이상 BW25가 더 우수함을 확인할 수 있다. 따라서 안정화 지르코니아를 산소센서 등에 응용할 때 약 600°C 이상의 온도에서 사용한다는 것을 생각하면, 안정화 지르코니아를 BW25로 대체할 경우 사용온도를 약 100°C 정도 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

3.4. Ionic transport number 측정결과

D.C. polarization method는 ion blocking electrode를 사용해 이온에 의한 전류가 흐르지 못하는 상태에서 d.c. 전류를 측정함으로써 전자와 정공에 의한 전기전도도를 계산해내는 방법으로, C. Wagner에 의해 이론이 정립되었으며²⁰⁾ J.W. Patterson 등에 의해 새로운 데이터 해석방법이 제안되었다²¹⁾.

이 방법을 이용해 BW25 고체전해질의 전자와 정공에 의한 전기전도도를 측정함으로써 전체 전기전도도 중 이온전도도가 차지하는 비율을 계산해내었다. 이온에 의한 전류를 막기 위한 blocking electrode는 다공성 백금전극 위에 글래스를 입혀 소성함으로써 얻을 수 있었다. 글래스를 이용한 blocking electrode 제조는 비교적 간단하므로 최근 많이 사용되고 있는 방법이다^{22,23)}.

시편에 연결된 potentiostat으로 blocking electrode 쪽에 양의 전압을 걸어주면 처음에는 전자와 정공 뿐만 아니라 산소이온도 이동하게 되므로 어느 정도 큰 전류가 흐르게 된다. 그러나 blocking electrode쪽에 산소이온이

축적되면서 양쪽 전극에 산소이온의 electrochemical potential 차이가 생기게 되고 이 차이는 점점 증가하므로 이에 따라 산소이온의 흐름은 점점 감소하게 된다. 그러다가 산소이온의 electrochemical potential 차이가 가해진 전압과 같아지면 더 이상 산소이온의 흐름은 없게 되므로 전류는 일정하게 유지되며 이 전류는 바로 전자와 정공에 의한 전류이다. 이 정상상태에서는 다음의 식이 성립한다.

$$\frac{J_{ss}}{K[1-\exp(-U)]} = \sigma_p + \sigma_n \exp(U) \quad (2)$$

$$U = \frac{EF}{RT} \quad (3)$$

위의 식에서 J_{ss}는 정상상태의 전류밀도, σ_p와 σ_n는 각각 정공과 전자의 전기전도도, E는 가해진 D.C. 전압이다. 그리고 시편의 길이를 L이라 할 때, K는 RT/FL, 즉 온도에만 의존하는 상수이며 F, R, T는 각각 패라데이 상수, 기체상수, 그리고 절대온도이다.

정확한 측정을 위해 충분히 안정화된 후의 전류를 측정하였으며, 과도 전압으로 인한 decomposition 현상을 막기 위해 시편에 가해주는 전압은 0.4 V 이하로 하였다. 291, 400, 500, 600°C에서 측정된 데이터를 식 (2)의 좌편을 세로축으로, exp(U)를 가로축으로 하여 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 네 온도에서 모두 직선이 얻어졌는데 이 직선의 기울기는 전자의 전도도(σ_n), 세로축 절편은 정공의 전도도(σ_p)이다. 이 둘을 더한 값을 전체

Table 1. Ionic Transport Number of $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ Electrolyte

온도(°C)	$\sigma_i (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_p (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_n (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_t (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	t_i
291	5.24×10^{-5}	1.48×10^{-9}	6.84×10^{-7}	5.17×10^{-5}	0.99
400	6.55×10^{-4}	2.66×10^{-8}	1.30×10^{-5}	6.42×10^{-4}	0.98
500	3.47×10^{-3}	5.48×10^{-6}	9.79×10^{-5}	3.37×10^{-3}	0.97
600	1.40×10^{-2}	2.09×10^{-4}	3.68×10^{-4}	1.34×10^{-2}	0.96

전기전도도(σ_t)에서 빼주면 순수한 이온전도도(σ_i)만을 얻을 수 있고, 이온전도도를 전체 전도도로 나누면 ionic transport number(t_i)가 얻어진다.

각 온도에서의 전자, 정공, 이온전도도와 t_i 값을 Table 1에 나타내었다. 291~600°C의 온도범위에서 t_i 는 0.96 이상의 높은 값을 갖는 것으로 나타났으며, 따라서 BW25의 높은 전기전도도는 거의 대부분이 산소이온전도도에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

3.5. 입계가 전기전도도에 미치는 영향

입계면적을 다르게 해주기 위해 소결온도를 890°C와 900°C로 변화시켜 두개의 소결체를 얻어내었다. XRD 분석결과 두 경우 모두 fcc 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

이 두 시편의 광학현미경 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 사진에서 입자와 입계가 확실히 구분되어 나타나는 것을 알 수 있으며, 890°C에서 소결한 시편의 입자크기가 900°C 소결시편에 비해 훨씬 작음을 관찰할 수 있다. 따라서 890°C 소결시편이 더 많은 입계를 포함하고 있다.

입계가 전기전도도에 미치는 영향을 고찰하기 위해 이들 시편의 전기전도도를 측정하였다. A.C. impedance method를 이용한 전기전도도 측정결과를 Fig. 9에 Arrhenius plot으로 나타내었다.

Fig. 9에서 알 수 있는 것처럼 두 시편의 입계면적이 많은 차이가 날에도 불구하고 전기전도도는 거의 차이가 나지 않았다. 900°C 소결시편과 마찬가지로 890°C 소결 시편 역시 Nyquist plot 상에서 입자내부와 입계에 해당하는 반원이 분리되지 않고 하나로 나타났으므로, 이 결과는 입계의 전기적 특성이 입자내부와 비슷하기 때문에 나타난 것이라고 생각된다. 만약 입자내부와 입계의 전기저항이 큰 차이가 나기 때문에 Nyquist plot 상에서 두 개의 반원으로 분리가 되지 않고 하나로 나타난 것이라면, 입계면적이 큰 차이가 나는 두 시편의 bulk 저항 역시 큰 차이를 나타낼 것이다. 하지만 두 시편의 전기 전도도는 거의 비슷하므로 이것은 입자내부와 입계의 전기적 성질이 거의 차이가 나지 않는다는 것을 말해

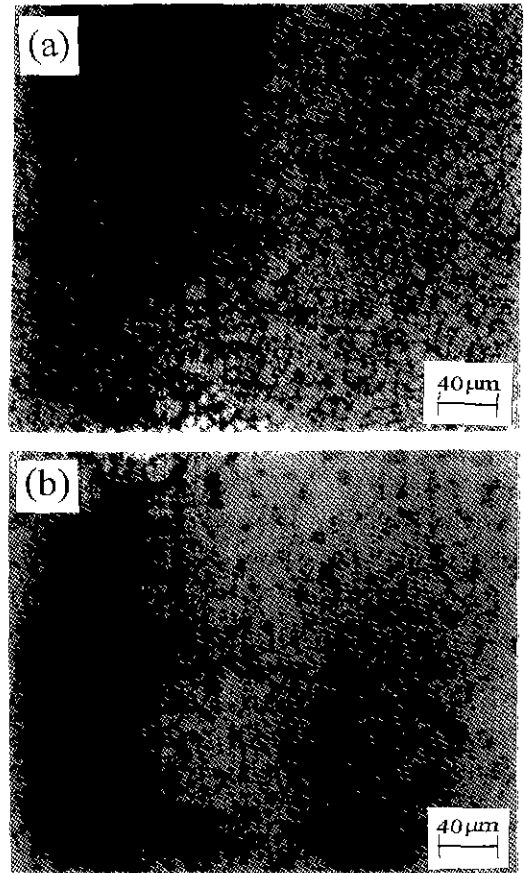


Fig. 8. Optical micrographs of sintered samples. (a) at 890°C for 1 hr (b) at 900°C for 12 hr

준다.

일반적으로 대부분의 세라믹 재료의 입계는 alumina와 silica와 같은 불순물과 기공이 모여있는 부분이며 연결되는 입자의 결정방향이 바뀌는 부분이므로 입자내부보다 더 큰 전기저항을 갖는다^{17,24}. 따라서 입계면적이 클수록 전체 저항도 증가하게 된다. 안정화 지르코니아를 포함한 대부분의 세라믹 재료는 Nyquist plot 상에서 입자내부와 입계에 해당하는 두개의 반원이 각각 분리

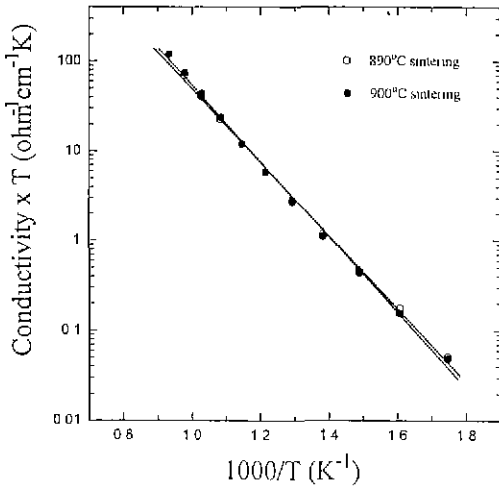


Fig. 9. Electrical conductivity of the sintered samples at 890°C and 900°C.

되어 나타나므로 이러한 현상을 직접 관찰할 수 있다. 그러나 Bi₂O₃-WO₃ 시스템과 같이 두 반원이 분리가 되지 않는 경우에는 입체와 입자내부의 전기전도도를 직접 분리하여 측정하는 것이 불가능하다. 이와 같은 현상은 C.P. Tavares와 Bonanos에 의해 Bi₂O₃-Er₂O₃ 시스템에서도 보고된 바 있는데, Bi₂O₃-Er₂O₃ 시스템도 역시 Bi₂O₃-WO₃와 같은 fcc 구조이므로 이 두 재료의 입체의 전기적 특성은 매우 비슷한 것으로 추측된다¹⁰⁾.

참고문헌 (18)에 의하면 Bi₂O₃는 silica와 alumina에 대한 고용도가 매우 커서 다른 세라믹 재료와는 달리 입체에 존재하는 불순물의 효과를 거의 무시할 수 있다. 그러나 입체는 불순물 효과 외에도 여러 가지 다른 원인에 의한 효과가 복합적으로 나타나는 부분이므로, 3Bi₂O₃·WO₃ 고체 전해질의 입자내부와 입체의 전기적 특성이 비슷하다는 결과에 대해 보다 근거 있는 원인을 제시할 수 있으려면 더 많은 연구가 행해져야 할 것이다.

4. 결 론

Bi₂O₃-WO₃ 이형분계에서 생성되는 중간화합물들 중 하나인 3Bi₂O₃·WO₃ 소결체를 제조하여 저온 안정상과 전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 하소와 소결공정을 거쳐 δ-Bi₂O₃와 같은 fcc 구조를 갖는 고밀도의 소결체를 얻었으며 600°C와 650°C에서 916시간 동안 어닐링한 후 XRD 분석한 결과 fcc 구조가 그대로 유지되고 있음을 확인하였다.

2) A.C. impedance method와 four-probe method를 이용하여 300~800°C의 온도범위에서 전기전도도를 측정한 결과 안정화 지르코니아에 비해 약 3~10배 더 큰 전기전도도를 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

3) D.C. polarization method를 이용하여 ionic transport number를 측정한 결과 0.96 이상의 높은 값을 갖는 것으로 나타났으므로 3Bi₂O₃·WO₃ 고체 전해질의 높은 전기전도도는 대부분 이온전도도에 의한 것임을 확인하였다.

4) 입체면적이 다른 두 시편의 전기전도도를 측정할 결과 거의 차이가 없음을 알 수 있었으므로, 3Bi₂O₃·WO₃ 고체 전해질의 경우 입자내부와 입체가 비슷한 전기적 특성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. C. Franx, "A Dynamic Oxygen Sensor with Zero Temperature Coefficient," *Sensors and Actuators*, **7**, 263-270 (1985)
2. A.V. Virkar, "Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer, Composite Electrolyte Stability," *J Electrochem Soc.*, **138**, 1481-1487 (1991).
3. T. Ishii, T. Iwata, and Y. Tajima, "Cubic Phase Stabilization and High Ion Conductivity in ZrO₂-Sc₂O₃-Al₂O₃ System," 3rd Int. Sym. Solid Oxide Fuel Cells, Proc. Vol. 93-4, 59-62 (1993)
4. M.J. Verkerk, M.W.J. Hammink, and A.J. Berggraaf, "Oxygen Transfer on Substituted ZrO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ Electrolytes with Platinum Electrodes: I. Electrode Resistance by D-C Polarization," *J Electrochem. Soc.*, **130**, 70-78 (1983).
5. L.S. Wang and S.A. Barnett, "Deposition, Structure, and Properties of Cermet Thin Films Composed of Ag and Y-Stabilized Zirconia," *J Electrochem. Soc.*, **139**, 1134-1140 (1992).
6. K.Z. Fung, H.D. Baek, and A.V. Virkar, "Thermodynamic and Kinetic Considerations for Bi₂O₃-based Electrolytes," *Solid State Ionics*, **52**, 199-211 (1992).
7. H.D. Baek and A.V. Virkar, "Thermodynamic Investigations of Bi₂O₃-MO(M=Ca, Sr, and Ba) Systems Using Galvanic Cells," *J. Electrochem Soc.*, **139**, 3174-3182 (1992).
8. T. Takahashi, H. Iwahara, and T. Arao, "High Oxide

- Ion Conduction in Sintered Oxides of the System Bi_2O_3 - Y_2O_3 ," *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 187-195 (1975).
9. K. Keizer, M.J. Verkerk, and A.J. Burggraaf, "Preparation and Properties of New Oxygen Ion Conductors for Use at Low Temperatures," *Ceramurgia International*, **5**, 143-147 (1979).
 10. T. Takahashi, T. Esaka, and H. Iwahara, "High Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of the System Bi_2O_3 - Gd_2O_3 ," *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 197-202 (1975).
 11. M.J. Verkerk and A.J. Burggraaf, "High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the Bi_2O_3 - Dy_2O_3 System," *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 75-82 (1981).
 12. K.Z. Fung and A.V. Virkar, "Phase Stability, Phase Transformation Kinetics, and Conductivity of Y_2O_3 - Bi_2O_3 Solid electrolytes Containing Alivalent Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1970-1980 (1991).
 13. H. Krudhof, H.J.M. Bouwmeester, K.J. de Vries, P.J. Gellings, and A.J. Burggraaf, "Thermochemical Stability and Nonstoichiometry of Erbium-Stabilized Bismuth-Oxide," *Solid State Ionics*, **50**, 181-186 (1992).
 14. A.V. Joshi, S. Kulkarni, J. Nachlas, J. Diamond, N. Weber, and A.V. Virkar, "Phase Stability and Oxygen Transport Characteristics of Yttria- and Niobia-Stabilized Bismuth Oxide," *J. Mat. Sci.*, **25**, 1237-1245 (1990).
 15. T. Takahashi and H. Iwahara, "High Oxide Ion Conduction in Sintered Oxides of the System Bi_2O_3 - WO_3 ," *J. Appl. Electrochem.*, **3**, 65-72 (1973).
 16. R.S. Roth, T. Negas, and L.P. Cook, "Phase Diagrams for Ceramists," Vol. 4, 119-120, The American Ceramic Society, Inc., Ohio (1981).
 17. J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem Solids*, **30**, 2657-2670 (1969).
 18. J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy," 191-251, John Wiley & Sons, Inc., New York (1987).
 19. K. El Adham and A. Hammou, "Grain Boundary Effect on Ceria Based Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 905-912 (1983).
 20. N.M. Tallan, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass," Part A, 131-143, Marcel Dekker, Inc., New York (1974).
 21. J.W. Patterson, E.C. Bogren, and R.A. Rapp, "Mixed Conduction in $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ and $\text{Th}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ Solid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 752-758 (1967).
 22. T. Takahashi, T. Esaka, and H. Iwahara, "Conduction in Bi_2O_3 -based Oxide Ion Conductor Under Low Oxygen Pressure. II. Determination of the Partial Electronic Conductivity," *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 303-308 (1977).
 23. T. Suzuki, T. Yamazaki, K. Kaku, and M. Ikegami, "An Application of Oxide and Silver Electrode on the BaO-doped Bi_2O_3 Electrolyte." *Solid State Ionics*, **15**, 241-246 (1985).
 24. A.L. Dragoo, C.K. Chang, and A.D. Franklin, "Impedance Spectrum of a Single Grain Boundary in Yttrium Stabilized Zircoma," *Solid State Ionics*, **7**, 249-255 (1982).