

Fabrication and Characterization of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ Electrolytes for IT-SOFC

Ju-Hyeng Han,[†] In-Sung Lee, and Dokyol Lee

Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received November 1, 2005; Accepted November 17, 2005)

중온형 고체산화물 연료전지 $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 전해질의 제조 및 특성평가

한주형[†] · 이인성 · 이덕열

고려대학교 신소재공학과

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 17일 승인)

ABSTRACT

$\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ (BDC : Bismuth Doped Ceria) powders with $x = 0.1, 0.2,$ and 0.3 were synthesized using the Glycine Nitrate Process (GNP). They were then calcined at 500°C for 2 h and sintered in a pellet or rod form at $900, 1000$ or 1100°C for 4 h for characterization as the alternative electrolyte material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. The BDC powder consisted of a single phase of $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ solid solution in the as-synthesized state as well as in the as-calcined state with a mean powder size of 4.5 nm in the former state and 6.5 – 10.1 nm in the latter. On the contrary, the second phase of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was observed to have been formed in the sinter with its amount increasing roughly with increasing temperature or Bi_2O_3 content. The BDC powder was superior in sinterability to other alternative electrolyte materials such as GDC, ScSZ, and LSGM with the minimum sintering temperature for a relative density of 95% or larger as low as 1000°C . The ionic conductivity of BDC increased with Bi_2O_3 content and the maximum value of 0.119 S/cm was obtained at 800°C for $\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$.

Key words : Bismuth doped ceria, Intermediate temperature SOFC, Alternative electrolyte

1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)에서 발생하는 전압손실은 주로 전해질의 저항에 의한 전압강하와 전극의 촉매특성과 관계되는 활성화전압 때문에 나타나는데 작동온도가 낮아질수록 그 효과는 더욱 커지기 때문에 많은 전류를 필요로 하는 전지에서는 이들을 줄이는 것이 커다란 과제가 된다. 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ : Ytria-Stabilized Zirconia)를 전해질로 사용하는 종래의 SOFC는 1000°C 의 고온에서 작동된다. 작동온도가 이렇게 높으면 전압손실이 상대적으로 작아져서 성능면에서는 상업적 요구를 만족시킬 수 있겠지만 연결재(interconnector)나 전지집(cell housing)과 같은 전지 구성품이 이와 같은 고온을 견딜 수 있어야 하기 때문에 재료 선택의 폭이 세라믹스로 제한될 수밖에 없다. 이들을 세라믹 재료로 제조하는 경우에는 공정이 매우 까다롭고 잘 제어된 분말제조 기술과 정밀한 성형기술 등 고난도의 기술을 요하기 때문에 제조단가가 높아지게 된다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 작동온도를 낮출 필요

가 생기는 것이다. 전지의 작동온도를 800°C 이하로 낮추면 이들 구성품에 가공이 용이하고 비교적 저렴한 금속 재료를 사용할 수 있으므로 상당한 경제적 효과를 얻을 수 있을 것이다.

전해질 측면에서만 보았을 때, 전지의 성능은 그대로 유지하면서 작동온도를 낮추기 위한 방안으로는 먼저 그 두께를 줄이는 방법을 생각할 수 있다. 도체의 저항은 같은 재료라고 하더라도 그 치수(dimension)에 따라 달라지는데 길이에는 비례하고 단면적에는 반비례하며 이때 비례상수를 보통 비저항(resistivity)으로 정의한다. 따라서 이 방법은 이온전도체인 전해질의 경우 소위 길이에 해당하는 두께를 줄임으로써 그 저항을 낮추려는 접근법이라 할 수 있다. 전해질 박막화에는 EVD(Electrochemical Vapor Deposition),¹⁾ tape calendaring,²⁾ sol-gel 코팅,³⁾ colloid 코팅⁴⁾ 등의 방법을 이용하는데 이들 코팅법은 복잡한 장치와 고가의 장비를 필요로 하거나 시편의 취급이 어렵다는 단점이 있다. 전해질 박막화에 고비용이 든다면 이 역사가 격적인 측면에서는 바람직하지 못하기 때문에 전해질 박막 제조에 비용이 적게 드는 종래의 세라믹 제조법을 적용할 수 있어야 한다. 이와 같이 공정이 단순하고 저렴한 방법으로 재현성 있게 제조할 수 있는 박막의 두께는 대략 $15 \mu\text{m}$ 로서, YSZ 전해질의 경우 이 방법으로 내릴 수 있는 작동온도의 한계도 약 800°C 까지로 볼 수 있다. 따

[†]Corresponding author : Ju-Hyeng Han
E-mail : hanjuh99@korea.ac.kr
Tel : +82-2-3290-3813 Fax : +82-2-928-3584

라서 이보다 더 작동온도를 낮추고자 할 때는 제 2의 방법을 쓸 수밖에 없다. 그것이 바로 YSZ보다 이온전도 특성이 우수한 대체 전해질을 사용함으로써 전해질 저항을 줄이는 방법이다. 이렇게 해서 작동온도를 650~800°C 범위까지 내렸을 때 중온형(IT: Intermediate Temperature), 500~650°C 범위까지 내렸을 때는 저온형(LT: Low Temperature) 이라고 해서 800~1000°C 범위를 갖는 기존의 고온형(HT: High Temperature) SOFC와 구분해서 칭하게 되었다.⁵⁾

대체 전해질을 탐색하기 위한 연구는 오랫동안 진행되어 왔는데 그 결과 우수한 산소이온 전도체로서 알려진 것들이 바로 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계이다. CeO_2 와 Bi_2O_3 는 ZrO_2 와 마찬가지로 형석(fluorite) 구조를 갖는 입방정(cubic) 물질로 이들 역시 희토류 금속(rare earth metal)을 도핑시켜 산소이온의 전도성을 높이는 방법이 적용된다. 그 외에 페로브스카이트(perovskite) 구조의 LaGaO_3 계 전해질도 많이 연구되고 있다. 본 연구실에서도 대체 전해질 제조 및 평가에 대한 연구를 수행하여 왔는데 주로 Gd이나 Bi를 CeO_2 에 도핑시킨 소위 GDC(Gadolinium-Doped Ceria)나 BDC(Bismuth-Doped Ceria), LaGaO_3 에서 Sr과 Mg를 각각 La와 Ga 자리에 치환시킨 소위 LSGM, ZrO_2 계에서 이트리아 대신 스칸디아로 안정화시킨 소위 ScSZ(Scandia Stabilized Zirconia)를 대상으로 하였다.

고체산화물을 합성할 때 종래에는 고상반응법⁶⁾이나 공침법⁷⁾이 많이 사용되었지만 합성된 분말의 조성이 균일하지 못하고 입자크기가 커서 소결 시 높은 온도가 요구된다는 단점이 있기 때문에 최근에는 조성 균일성 확보와 입도제어가 가능한 방법들이 채택되고 있다. 그 중에서도 GNP(Glycine Nitrate Process)법⁸⁾은 금속질산염과 연료인 글리신을 혼합하여 물질 자체의 발열 반응을 이용하는 합성법으로 Pechini법⁹⁾이나 sol-gel법¹⁰⁾ 등이 최종적인 상을 형성할 때까지 복잡한 중간상들을 거치는데 반해서 중간상의 형성 없이 직접 최종적인 상을 형성시키면서도 수~수십 nm 정도의 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 방법이다.

본 논문에서는 중온형 SOFC의 대체 전해질 물질로서 BDC의 적용 가능성에 대하여 논하고자 한다. BDC 분말은 GNP법을 사용해서 합성하였으며 이 때 Bi 도핑량은 10, 20, 30 mol% 등 세 가지로 변화시켰다. 합성된 분말의 소결체에 대하여는 상분석, 소결 특성, 이온전도도, 열팽창계수 등의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

BDC 분말은 GNP법으로 합성하였다. 본 연구실에서는 앞의 서론에서도 언급한 바와 같이 여러 가지 대체 전해질 물질에 대한 연구를 해왔으며 그 중에서 ScSZ 전해질의 경우에는 합성시 GNP와 Pechini법 등 두 가지를 함께

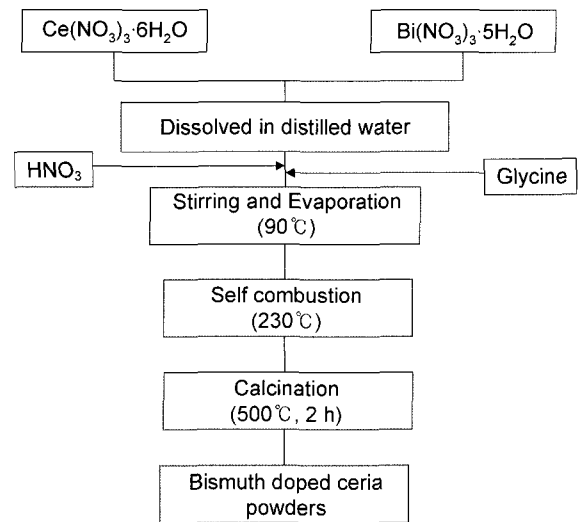


Fig. 1. The procedure for fabrication of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ powders by glycine nitrate process.

적용해 본 결과 같은 조건에서 소결하였을 때 전자가 후자보다 상대밀도가 높은, 다시 말해 소결성 측면에서 좀 더 나은 결과를 나타내었기 때문에¹¹⁾ 그 이후로는 모든 전해질 합성시 GNP법만을 채택하였다. Bi 함량은 10, 20 및 30 mol% 등 세 가지로 하여 $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 구조식에서 x값이 각각 0.1, 0.2 및 0.3으로 하였으며 본 논문에서는 편의상 이들을 각각 BDC10, BDC20 및 BDC30으로 부르 고자 한다.

Fig. 1에 GNP법에 의한 BDC 분말 합성과정을 흐름도로 나타내었다. 출발물질로는 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)를 사용하였다. 먼저 두 가지 질산염을 용매인 증류수에 용해시켰는데 이 과정에서 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 잘 용해되지만 염기성염인 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 는 완전히 용해되지 않고 약간의 침전이 일어났다. 이렇게 되면 계산된 비율로 Bi가 도핑되지 않기 때문에 침전물이 완전히 용해될 때까지 미량의 질산을 첨가하였으며 자발착화의 연료인 glycine은 그 후에 첨가하였다. 혼합용액은 hot plate 위에 올려놓고 잘 섞이도록 교반하면서 상온에서 90°C까지 시간당 20°C의 속도로 천천히 가열하였고 그 후에는 90°C의 온도를 유지하면서 수분을 증발시켰다. 수분이 증발되면서 용액은 점차 불투명하고 점도가 매우 높은 상태가 되는데 이 때 온도를 230°C 정도로 높여서 자발착화 반응이 일어나게 하여 분말을 얻었다.

GNP법으로 합성된 BDC 분말은 자발 착화반응이 일어난 후 반응하지 않고 남아있는 유기물 등이 존재한다. 이는 소결시 pore로 남게 되어 상대밀도를 낮출 수 있으므로 잔존하는 유기물을 제거하기 위해 하소를 하여야 한

다. 하소는 TG-DSC(TA Instruments, SDT 2960) 분석결과를 토대로 하여 500°C에서 2시간 동안 하였다. 하소 후의 분말은 부분적으로 미세한 입자들의 응집체로 존재하여 소결성을 좋지 않게 할 가능성이 있기 때문에 이를 해소하기 위해 20시간 동안 습식밀링을 하였다. 밀링이 끝난 분말은 직경 12 mm의 원통형 볼드를 사용하여 1 ton/cm²의 응력을 일축방향으로 가하여 pellet 형태로 성형하였으며 이를 900°C, 1000°C 또는 1100°C에서 4시간 소결함으로써 상분석, 소결 특성, 이온전도도 등의 특성측정을 위한 시편을 준비하였다. 상분석은 XRD(Rigaku, Geigerflex DMAX-IIA) 실험을 통해 수행되었는데 가속전압과 전류는 각각 30 kV와 20 mA로 하고 2θ 범위에 20~80°의 분당 1°의 속도로 주사시켜 XRD pattern을 얻었다. 소결 특성을 보기 위한 상대밀도는 Archimedes법을 사용하여 측정하였으며 이 때 증류수를 용매로 사용하였다. 이에 대한 구체적인 방법과 상대밀도를 계산하기 위한 식들은 다른 데¹¹⁾에서도 언급하였기 때문에 여기서는 생략한다. 이온전도도는 impedance analyzer(Hewlett Packard, HP4192A)를 사용하여 2단자법으로 측정한 임피던스 스펙트럼으로부터 구하였다. 시편은 1000°C에서 4시간 소결한 pellet 양면에 백금 paste(Tanaka Kinazoku International, TR-7905)를 도포하고 다시 900°C에서 3시간 firing하여 전극을 형성시킨 다음 측정에 사용하였다. 측정 시의 분위기는 대기 분위기로 하였고, 일단 시편을 제외한 전체회로에 대하여 short circuit 및 open circuit 보정을 순차적으로 실행한 다음 시편에 대한 측정을 실시하였다. 측정에 사용된 신호전압(signal voltage)은 비가역 반응에 따른 오차를 줄이기 위해 50 mV의 작은 값으로 하였으며 주파수는 5 Hz~13 MHz의 범위에서 변화시켰다. 열팽창계수의 측정에는 thermomechanical analyzer(Shimadzu, TMA60H)를 사용하였다. 시편은 다른 특성 측정 시와는 달리 직경 6 mm의 원통형 볼드를 사용해서 성형한 다음 소결시의 수축을 고려해서 소결 후의 길이가 대략 5 mm가 되도록 원통형 막대 형태로 준비하였다. 이는 기준물질로 사용한 알루미늄의 길이와 맞추기 위한 것이었으며 측정시 승온속도는 분당 10°C로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

TG-DSC 곡선의 한 예로서 BDC30 조성에 대한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보면 질량 감소는 크게 상온에서부터 180°C의 구간, 180°C에서부터 300°C, 300°C에서부터 470°C의 세 단계로 구분된다. 먼저 상온에서부터 180°C까지의 온도범위에서는 수분 및 미량 첨가한 질산의 증발로 인해 질량감소가 일어났으며, 180°C에서 300°C까지의 구간에서는 수분 증발 및 반응하지 않고 남

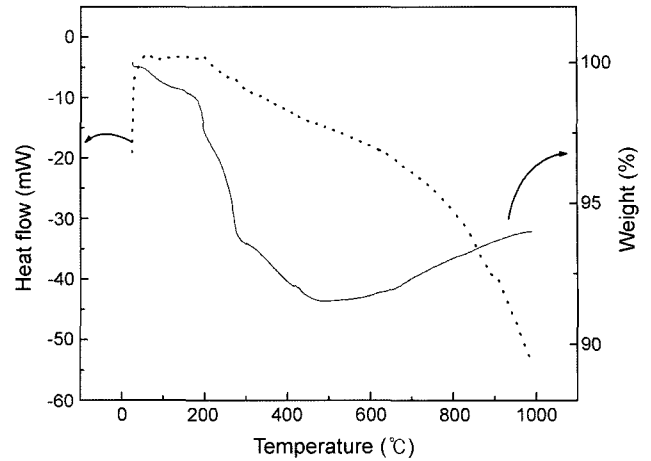


Fig. 2. TG-DSC curve of Bi_{0.3}Ce_{0.7}O_{1.85} obtained at a heating rate of 10°C/min.

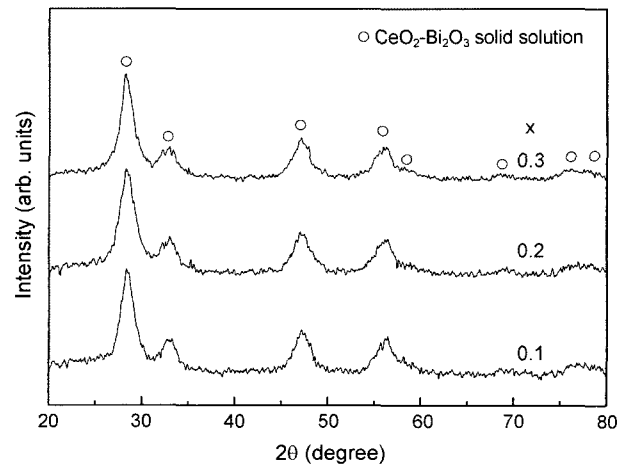


Fig. 3. XRD patterns of Bi_xCe_{1-x}O_{2-x/2} powders of various compositions synthesized using glycine nitrate process as prepared.

아있는 글리신의 열분해로 인한 질량감소가 동시에 일어나는 것을 알 수 있으며, 300°C에서 470°C의 온도범위에서는 잔존하는 유기물들로 인하여 질량이 감소하는 것을 볼 수 있다.

3.2. 상분석

GNP법으로 합성된 상태의 BDC10, BDC20 및 BDC30 분말에 대한 XRD pattern을 Fig. 3에 비교하여 나타내었다. 세 가지 조성 모두 FCC 격자에서 전형적으로 나타나는 pattern을 보이고 있는데 이것은 형석 구조의 CeO₂-Bi₂O₃ 고용체 분말이 형성되었음을 의미한다. 피크들이 상당히 폭넓은 것으로 보아 합성된 분말크기가 작음을 알 수 있다. 반가폭(FWHM: Full Width at Half Maximum height)으로부터 Scherrer 식을 사용해서 계산된 분말 입도는 세 가지 조성 모두에서 약 4.5 nm이었다. 또한 피크의 위치

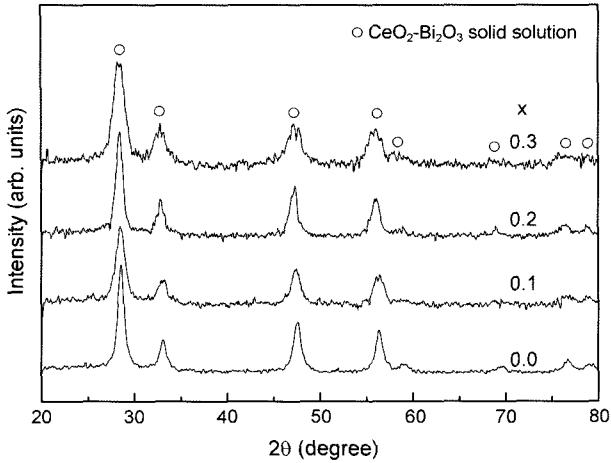


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ powders of various compositions synthesized using glycine nitrate process and calcined at 500°C for 2 h.

를 조사한 결과 Bi 함량이 증가함에 따라 낮은 각 쪽으로 이동하는, 다시 말해 격자상수가 증가하는 것을 알 수 있었는데 이것은 이온반경이 상대적으로 큰 Bi^{3+} (반경 0.131 nm)이 Ce^{4+} (반경 0.111 nm)을 치환하기 때문으로 볼 수 있다.¹²⁾

Fig. 4에는 합성된 분말을 500°C 에서 2시간 하소한 후의 XRD pattern을 나타내었다. 이 그림에는 세 가지 조성 이외에 순수한 ceria에 대한 것도 함께 나타내어 비교하였는데 이들 모두에서 형식 구조의 주 상(main phase) 이외에 다른 상은 관측되지 않으며 피크의 형태가 Fig. 3에서의 그것에 비해 상대적으로 날카로워진 것으로 보아 하소하는 동안 분말 입자들의 성장이 일어났음을 알 수 있다. 반가폭으로부터 계산된 입도는 ceria, BDC10, BDC20, BDC30의 경우 각각 10.1, 7.8, 7.3, 6.5 nm로, Bi 함량이 늘어남에 따라 입도가 작아지는 것으로 나타나는데 그 이유에 대해서는 좀 더 논의가 필요하겠지만 여기서는 다만 이 입도차이가 소결성에 영향을 줄 수 있음을 언급할 필요가 있겠다. 또한 앞에서 언급한 대로 피크의 위치로부터 격자상수를 계산하였는데 좀 더 정확성을 기하기 위해 각 조성 당 다섯 번의 실험을 통해 얻어진 데이터를 평균하였다. 그 값은 ceria, BDC10, BDC20, BDC30의 경우 각각 5.4088, 5.4179, 5.4364, 5.4414 Å이었으며 이들을 Fig. 5에 Bi 함량에 따라 도시하였다. 이 그림에는 각 조성에 대하여 다섯 개의 데이터 값으로부터 정해진 오차 범위도 함께 나타내었다. 그림에 의하면 격자상수는 Bi 함량에 따라 선형적으로 증가하다가 약 20 mol%의 조성에서 포화되는 것으로 나타나는데(점선으로 나타낸 안내선 참조) 이로부터 CeO_2 에 Bi_2O_3 가 용해될 때 그 용해도 한계(solubility limit)는 대략 20 mol%가 되리라 짐작할 수 있다. Greenblatt 등¹³⁾도 BDC를 수열합성법(hydrothermal

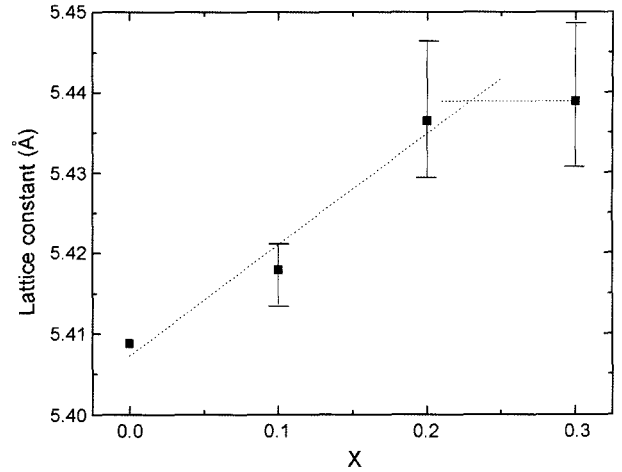


Fig. 5. Lattice constants of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions as a function of x.

synthesis)으로 제조하여 이와 유사한 결과를 얻은 바 있다. 이와는 대조적으로 Feng 등¹⁴⁾은 Pechini법으로 BDC 분말을 제조하였는데 40 mol%까지 고용되었음을 보고하였다. 다시 본 실험결과로 돌아와서, 그렇다면 용해도 한계를 넘어선 BDC30의 경우 제 2상에 대한 피크가 XRD pattern상에 나타나야 하는데 Fig. 4에서는 $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 고용체 피크만 보일 뿐 제 2상에 대한 피크들은 보이지 않음을 앞에서도 이미 지적한 바 있다. 이것은 제 2상의 양이 적을 뿐만 아니라 입도가 아직 너무 작아 피크의 폭은 넓어지는 대신 강도가 낮아지는 line broadening 현상 때문으로 생각된다.

하소한 분말들을 pellet 형태로 성형한 다음 900, 1000, 또는 1100°C 에서 4시간 소결한 시편으로부터 얻어진 XRD pattern을 분석한 결과 좀 특이한 현상을 볼 수 있었다. 예를 들어 Fig. 6에 제시한 900°C 의 결과를 보면 BDC10에

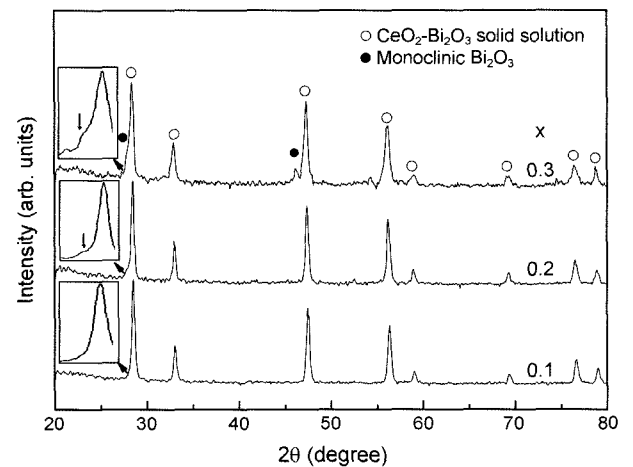


Fig. 6. XRD patterns of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions sintered at 900°C for 4 h.

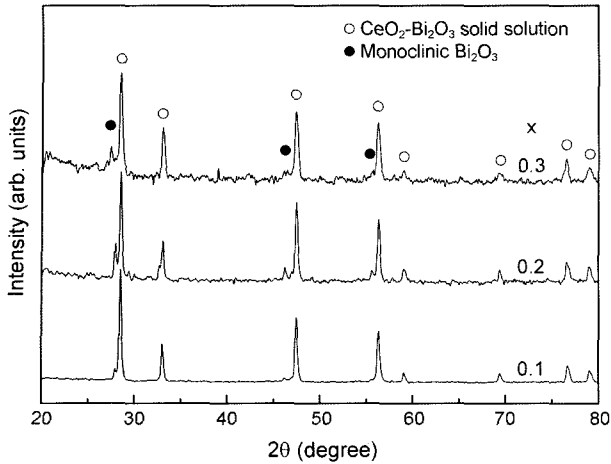


Fig. 7. XRD patterns of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions sintered at 1000°C for 4 h.

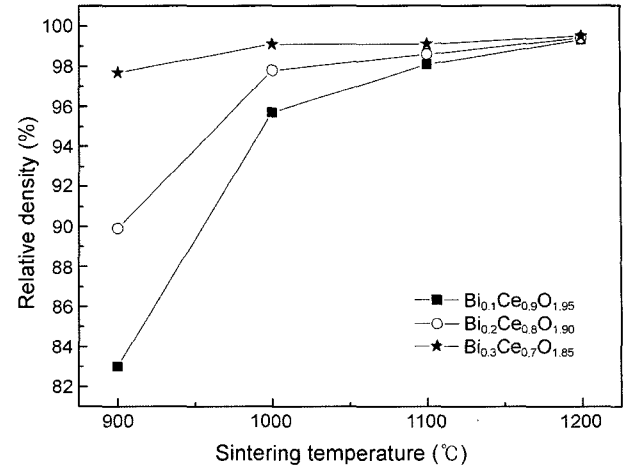


Fig. 8. Relative densities of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions as a function of sintering temperature.

서는 제 2상이 나타나지 않지만 BDC20이나 BDC30의 경우에는 고용체상과 함께 $2\theta \sim 28^\circ$ 에서 주 피크(main peak)를 가지는 제 2상이 형성된 것을 볼 수 있으며 내부 그림(inset)에 의하면 Bi 함량이 증가할수록 이 현상은 좀 더 두드러짐을 알 수 있다. 제 2상을 분석한 결과 monoclinic 구조의 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 로 판명되었는데 소결온도가 1000°C 나 1100°C 로 높아지면 제 2상의 형성은 보다 활발해져서 Fig. 7의 1000°C 의 경우에는 BDC20이나 BDC30은 물론이고 BDC10의 경우에도 제 2상이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. XRD pattern을 별도로 제시하지는 않았지만 1100°C 의 경우에는 1000°C 의 경우와 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이것은 상태도(phase diagram)에서 용해도 곡선(solvus)이 일반적으로 가지는 온도의존성, 즉 온도가 높아질수록 용해도 한계가 지수함수적으로 커지는 것과는 반대의 현상이다. 이에 대해서는 좀 더 집중적인 연구가 진행되어야 그 이유를 알아낼 수 있겠지만 지금으로서는 Bi의 휘발성과 관련이 있을 것으로 생각된다.

Bi_2O_3 는 고체 상태에서 α , β , γ , δ 등 네 가지 상을 가지는데 이 중에서 β 와 γ 상은 준안정상이며 monoclinic 구조의 α 는 저온에서, 형석 구조의 δ 는 고온에서 안정한 상으로 알려져 있다.¹⁵⁾ α 상은 729°C 에서 δ 상으로 변태되며 δ 상은 824°C 에서 액상으로 변한다. 이와 같이 산화물 형태에서도 융점이 낮은 Bi는 휘발하기 쉬운 원소로 알려져 있다. 위의 XRD 데이터들은 몇 번의 반복 실험을 통해 재현성이 확인되었기 때문에 신뢰성을 가지는 것으로 볼 수 있는데 이들에 의하면 제 2상이 생겼을 경우에는 고용체의 격자상수도, Bi 함량이 감소했을 때와 마찬가지로, 작아졌음을 알 수 있다. 예를 들어, 900°C 에서 소결한 BDC10의 경우에는 격자상수가 5.4180 \AA 으로 같은 조성의 하소 분말과 거의 같은 값을 갖는 것으로 나타나지만 BDC20이나 BDC30의 경우에는 각각 5.4244 나 5.4322 \AA

으로 해당되는 조성의 하소 분말에 대한 값들에 비해 약 0.01 \AA 작아진 값을 나타내고 있다. 전자의 경우에는 제 2상이 생기지 않았지만 후자의 두 가지 조성에서는 고용체 내에 있던 Bi가 휘발성으로 인해 확산되어 빠져나오면서 제 2상인 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 를 형성하였다고 가정하면 격자상수의 감소를 설명할 수 있게 된다.

3.3. 소결 특성

Fig. 8에는 각 조성의 소결체에 대하여 측정된 상대밀도 값을 소결온도에 따라 도시하였다. 이 그림에는 상대밀도의 온도의존성을 좀 더 확실하게 보기 위해 소결온도 1200°C 에 대한 데이터도 추가하였다. 그림에 의하면 같은 조성에서는 소결온도가 높아짐에 따라 상대밀도가 처음에는 빠르게 증가하다가 궁극적으로 포화되는 전형적인 경향을 띄고 있다. 한편, 같은 온도에서 소결하였을 때는, Bi 함량이 증가함에 따라 상대밀도가 높아져 소결성이 향상되는 것으로 나타났다. 이 결과는 2상으로 존재하는 저융점 산화물인 Bi_2O_3 의 함량증가와 함께 소결체를 제조할 때 사용된 하소 분말의 입도가 영향을 미친 것으로 보인다. 앞에서 언급한 바와 같이, 하소 분말의 입도는 Bi 함량이 증가함에 따라 작아졌는데 일반적으로는 입도가 작아지면 소결이 빨리 진행될 것이다. SOFC 전해질로 사용하려면 소결 후의 상대밀도가 적어도 95%는 되어야 기능을 제대로 발휘할 수 있다고 알려져 있다. 이러한 관점에서 보면 소결온도가 적어도 1000°C 는 되어야 한다는 것을 Fig. 8은 보여주고 있다. 이와 같이 낮은 소결온도는 BDC 전해질의 큰 장점으로 볼 수 있는데 그 이유는 ScSZ ¹¹⁾나 LSGM ¹⁶⁾ 전해질의 경우 BDC의 경우와 같이 GNP법으로 합성했어도 1400°C 이상의 온도에서 소결해야 95% 이상의 상대밀도를 가지는 것으로 나타났기 때문이다.

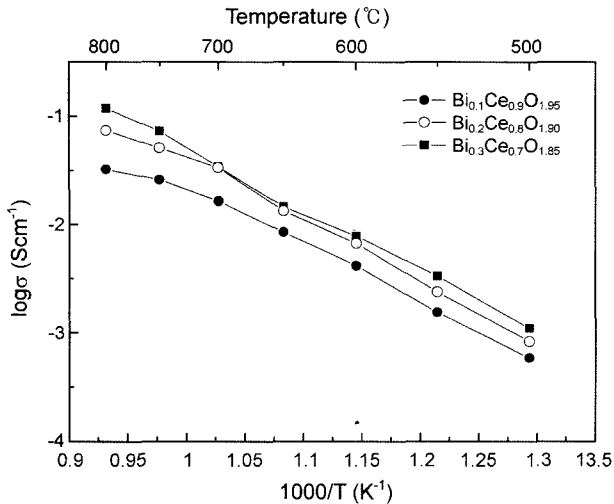
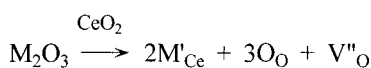


Fig. 9. Arrhenius plots for ionic conductivities of $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ of various compositions sintered at 1000°C for 4 h.

3.4. 이온전도도

1000°C 에서 4시간 소결한 소결체에 대하여 측정한 이온전도도를 Fig. 9에 Arrhenius 형태로 나타내었다. 이온전도도 σ 에 대한 Arrhenius plot는 $\log(\sigma T)$ 대 $1/T$ 의 형태로 나타내는 것이 일반적이지만 본 논문에서는 σ 의 값을 잘 알아볼 수 있도록 $\log\sigma$ 대 $1/T$ 의 형태로 나타내었다. 그림에 의하면 같은 온도에서는 Bi 함량이 증가함에 따라 이온전도도가 높아지는 것을 알 수 있다. 원래 순수한 ceria는 산소이온에 대한 전도성이 좋지 않은 것으로 보고되어 있다($\sigma \sim 10^{-5}$ S/cm at 600°C). 여기에 3가의 금속 M을 도핑시키면 다음 식에서와 같이 두 개의 M^{3+} 이 Ce^{4+} 자리에 치환될 때마다 한 개의 산소공공이 만들어지면서 이온전도도를 향상시키는 것이다.



이 식에서 M'_{Ce} 는 Ce^{4+} 자리에 치환되어 들어간 M^{3+} 를, O_O 는 제자리를 찾아 들어간 O^{2-} 를, 그리고 V''_O 는 산소공공(oxygen vacancy)을 나타낸다. 그러나 치환량이 너무 많으면 위 식에서 우변의 두 가지 결합이 결합할 가능성이 높아지면서 산소이온의 전도도는 다시 감소하기 때문에 doped ceria의 경우 도핑량이 증가할수록 이온전도도가 계속 증가하는 것은 아니고 최대치를 나타내는 조성

이 존재하는 것이 일반적인 경향이다. 그러나 본 실험결과에서는 Bi 도핑량이 증가함에 따라 30 mol%까지는 이온전도도가 계속 증가하는 현상을 보이고 있다. 앞에서 언급된 Feng 등¹⁴⁾은 용해도 한계에서는 본 실험과 다른 결과를 얻었지만 이온전도도의 경우에는 본 실험에서와 같이 Bi 함량이 30 mol%까지는 계속 증가하는 결과를 얻었다. 이에 반해 Greenblatt 등¹³⁾은 용해도 한계에서는 우리와 같은 결과를 얻었지만 이온전도도에서는 20 mol% Bi 함량에서 최대치를 나타내고 30 mol%가 되었을 때는 다시 감소하는 결과를 얻었다. 이렇게 연구자들마다 여러 가지 다른 결과를 보이는 데에는 여러 가지 요인이 작용했겠지만 제 2상의 존재 여부 및 그 상대적인 양이 매우 중요한 역할을 했으리라는 것은 분명하다. 그러나 이 두 그룹에서는 XRD 분석 결과를 제시하지 않아 실제로 이온전도도 측정에 사용된 시편에 제 2상이 존재하였는지의 여부를 확실히 알 수 없다. 본 연구에서도 제 2상의 존재는 확인되었지만 이들이 이온전도도에 어떤 영향을 미쳤는지에 대해서는 계속적인 연구가 필요할 것 같다.

Table 1에 본 연구실에서 GNP법으로 합성한 ScSZ, LSGM 및 BDC의 이온전도도 값을 비교하였다. 여기에는 기존의 고온형 SOFC 전해질로 사용되는 8YSZ에 대한 값도 함께 측정하여 나타내었다. 800°C 에서 BDC(30 mol% 조성의 경우)는 이온전도도가 0.119 S/cm로, ScSZ 보다는 낮지만 LSGM 보다는 약간 높은 값을 보여주고 있다. 이 값은 그러나 8YSZ가 1000°C 에서 보이는 이온전도도 값 0.1 S/cm보다 높아 적어도 800°C 의 작동온도에서는 대체 전해질로서의 가능성이 있다고 볼 수 있다. 다만, 표에 의하면, BDC의 경우 다른 전해질에 비해 온도가 낮아짐에 따른 이온전도도의 감소 속도가 빠르다는 것을 알 수 있는데 이것은 이온전도도에 대한 Arrhenius plot에서 기울기를 나타내는 활성화 에너지가 상대적으로 크다는 것을 뜻하며 이에 따라 작동온도가 내려갈수록 대체 전해질로서의 가능성은 점점 낮아진다고 볼 수 있다.

3.5. 열팽창계수

열팽창계수가 대체 전해질의 특성 평가에서 중요하게 생각되는 이유는 전해질의 열팽창계수가 전극이나 연결재와 같은 다른 전지 구성품의 그것들과 유사하지 않으면 고온에서 장시간 운전시 열응력에 대한 기계적 안정성(mechanical stability)이 보장되지 않기 때문이다. 하나

Table 1. Comparison of Ionic Conductivities of 8ScSZ,¹¹⁾ $\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ ¹⁶⁾ and 8YSZ

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Ionic conductivity (S/cm)			
	8ScSZ	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-6}$	$\text{Bi}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$	8YSZ
800	0.159	0.105	0.119	0.055
750	0.111	0.084	0.070	0.039
700	0.063	0.062	0.031	0.026

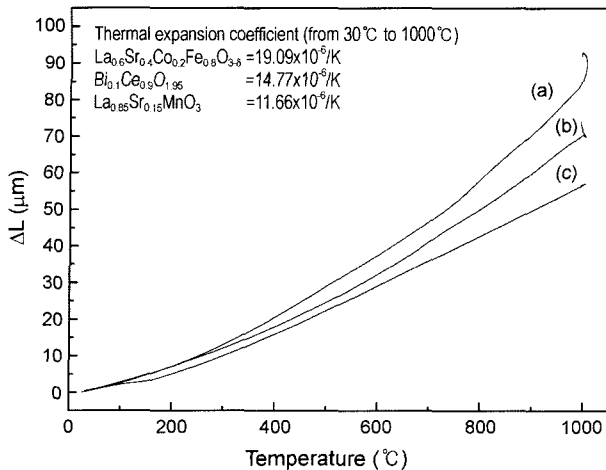


Fig. 10. Comparison of thermal expansion behaviors for (a) LSCF, (b) BDC, and (c) LSM.

의 예로서 BDC10 조성에 대한 열팽창 특성을 본 연구실에서 직접 제조한 후 측정된 cathode 물질들과 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 열팽창 특성 곡선으로부터 계산된 30°C에서 1000°C 구간의 BDC10, BDC20, BDC30의 열팽창계수 값은 각각 $14.77 \times 10^{-8}/K$, $13.71 \times 10^{-8}/K$, $16.40 \times 10^{-8}/K$ 로서, 기존의 SOFC에서 cathode 물질로 사용되는 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.8}$ (LSCF)에 대한 $19.09 \times 10^{-8}/K$ 이나 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM)에 대한 $11.66 \times 10^{-8}/K$ 와 비교하여 볼 때 800°C의 작동온도에서도 기계적으로 안정함을 알 수 있다.

4. 결 론

Bi 도핑량을 10, 20, 30 mol%의 세 가지로 한 BDC (Bismuth Doped Ceria) 분말을 GNP법으로 합성하고 상분석, 소결 특성, 이온전도도, 열팽창계수 등의 특성을 평가함으로써 IT-SOFC의 대체 전해질 물질로서 BDC의 가능성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GNP법으로 합성된 BDC 분말은 형석 구조의 CeO_2 - Bi_2O_3 고용체상으로 나타났으며 분말 입도는 세 가지 조성 모두에서 4.5 nm로 매우 작았다.

2. 하소 분말에 대한 격자상수로부터 추정해 보았을 때 Bi_2O_3 의 CeO_2 에 대한 용해도 한계는 약 20 mol%이었다. 하소 분말의 입도는 6.5~10.1 nm 범위이었으며 Bi 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

3. 900~1100°C의 온도범위에서 소결한 소결체에서는 제 2상인 α - Bi_2O_3 가 형성되었는데 대체적으로 온도가 상승할수록 또한 Bi 함량이 증가할수록 제 2상의 양이 많아졌다.

4. 같은 온도에서 소결하였을 때는 Bi 함량이 증가함에 따라 상대밀도가 높아져 소결성이 향상되었으며 95% 이

상의 상대밀도를 갖게 하기 위한 소결온도는 1000°C로 나타났다.

5. 이온전도도는 Bi 함량이 증가함에 따라 높아졌으며 30 mol%의 경우 800°C에서 0.119 S/cm로 나타났다.

6. Bi 함량이 30 mol%인 BDC의 열팽창계수는 $16.40 \times 10^{-8}/K$ 로서 cathode로 사용되는 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ 의 $11.66 \times 10^{-8}/K$ 나 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.8}$ 의 $19.09 \times 10^{-8}/K$ 와 큰 차이를 보이지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 차세대신기술 사업으로 수행되는 "가스터빈/연료전지 혼합형 고효율 발전시스템 개발" 과제의 연구 결과물이며, 연구를 지원해 주신 관계자 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. S. Wang and S. A. Barnett, "Lowering the Air-Electrode Interfacial Resistance in Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **139** L89-91 (1992).
2. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 563-88 (1993).
3. T. W. Kueper, S. J. Visco, and L. C. D. Jonhe, "Thin-Film Ceramic Electrolytes Deposited on Porous and Non-Porous Substrates by Sol-Gel Techniques," *Solid State Ionics*, **52** 251-59 (1992).
4. S. J. Visco, C. Jacobson, and L. C. D. Jonhe, "Fabrication and Performance of Thin-Film SOFCs," *Proc. 5th Int. Symp.*, Julich, Germany, pp. 710-17 (1997).
5. F. Tietz, "Materials Selection for Solid Oxide Fuel Cell," *Mater. Sci. Forum*, **426-432** 4465-70 (2003).
6. R. Ruh and H. J. Garrett, "The System Zirconia-Scandia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** 399-403 (1977).
7. S. P. S. Badwal and J. Drennan, "Microstructure/Conductivity Relationship in the Scandia-Zirconia System," *Solid State Ionics*, **53-56** 769-76 (1992).
8. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, **10** 6-12 (1990).
9. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput, and B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase $LiMn_2O_4$ Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [3] 879-84 (1996).
10. Y. Mizutani, M. Tamura, and M. Kawai, "Development of High-Performance Electrolyte in SOFC," *Solid State Ionics*, **52** 271-75 (1994).
11. H. Kim, "A Study on Preparation and Characterization of High Ionic Conductive Scandia Stabilized Zirconia Electrolyte(in Korean)", p. 36, Master Thesis, Korea University, Seoul, 2004.
12. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Revised Effective Ionic

- Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Crystallogr.*, **32A** 751-67 (1976).
13. S. Dikmen, P. Shuk, and M. Greenblatt, “Hydrothermal Synthesis and Properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Solutions,” *Solid State Ionics*, **112** 299-307 (1998).
 14. H. Zhao, S. Feng, and W. Xu, “A Soft Chemistry Route for the Synthesis of Nano Solid Electrolytes $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-x/2}$,” *Mater. Res. Bull.*, **35** 2379-86 (2000).
 15. P. Shuk, H.-D. Wiemhoefer, U. Guth, W. Goepel, and M. Greenblatt, “Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes Based on Bi_2O_3 ,” *Solid State Ionics*, **89** 179-96 (1996).
 16. Y. Jeon, “A Study on Synthesis and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$,” p. 33, Master Thesis, Korea University, Seoul, 2005.