



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

MIEC/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도와
YDB의 상분해 거동

Partial Electronic Conductivity of MIEC/YSZ bilayer
and Decomposition behavior of YDB

2014년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
김기한

MIEC/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도와 YDB의 상분해 거동

Partial Electronic Conductivity of MIEC/YSZ bilayer and
Decomposition behavior of YDB

지도교수 류 한 일

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2014년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 기 한

김기한의 석사학위논문을 인준함

2014년 2월

위 원 장 박 찬

부 위 원 장 류 한 일 (인)

위 원 강 기 석



초 록

현재 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) 전해질로 가장 널리 사용되고 있는 YSZ(Yttria-stabilized Zirconia)는 높은 작동온도와 낮은 산소 이온전도도로 인해 상용화의 큰 걸림돌이 되고 있다. YSZ의 작동온도인 1000도 수준의 고온에서는 전극 및 연결재 등의 소재 선택에 제한을 주어 전체적인 SOFC 가격의 상승을 초래하며, 전극의 미세구조 변화 및 전극과 전해질 사이의 계면 반응으로 성능 저하를 일으키는 단점이 있다.

이를 해결하기 위해서는 700~800도의 중온으로 구동 온도를 낮춰야만 하는데 이 또한 YSZ의 산소 이온 전도도를 떨어뜨려 성능 저하를 일으키는 문제가 발생한다.

위와 같은 문제점들을 근본적으로 해결하기 위해서는 중·저온에서 산소 이온 전도도가 충분히 높은 물질로 YSZ 전해질을 대체해야 하는데, 그 후보 물질들로 GDC와 같은 CeO_2 계 전해질과 YDB와 같은 Bi_2O_3 계 전해질이 주목받고 있다. 그러나 GDC와 YDB는 전해질 영역이 좁고 환원 분위기에서 열역학적으로 불안정하다는 단점 때문에 SOFC 전해질 물질로 사용하기에 해결해야 할 문제점이 남아있다. 따라서 본 연구에서는 YDB에 YSZ 박막을 증착시켜 YDB가 환원 분위기에 노출되는 것을 막고, 전자 전도도를 억제시켜 전해질 영역을 확장시키는 것을 목표로 하고 있다. 또한 SOFC의 양극재료로 사용되는 LSCF는 이온 전도도가 YSZ 보다 높지만 전자 전도도가 매우 높아 전해질 물질로 사용되지 않는다. 따라서 LSCF와 같이 YSZ보다 높은 이온 전도도를 갖지만 전자 전도도가 매우 높은 혼합 전도체에 YSZ 박막을 증착시켜 전자 전도도를 크게 억제 시켜 전해질로서의 가능성을 타진해 보고자 한다.

주요어 : 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 이중층 전해질, Hebb-Wagner 분극법, 상분해

학 번 : 2011-23309

목 차

초록	i
목차	ii
List of Figure	iv
List of Table	xi
1. 서론	1
1.1 연구의 배경	1
1.2 연구의 목적 및 내용	4
2. 문헌 연구	7
2.1 혼합 전도체	7
2.2 이중층 전해질	11
2.3 Hebb-Wagner 분극법	14
3. 실험 방법	21
3.1 연구의 방법 및 범위	21
3.2 이중층 전해질 두께비 결정	23
3.3 시편의 준비	35
3.4 부분 전자 전도도 측정	48
3.5 열린 회로 기전력 측정	62
3.6 전체 전도도 측정	66

4. 결과 및 고찰	69
4.1 YDB/YSZ 이중층	71
4.1.1 YDB의 부분 전자 전도도	71
4.1.2 YSZ의 부분 전자 전도도	79
4.1.3 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도	86
4.2 YDB의 상분해 거동	95
4.2.1 탈분극 과정에서 상분해 거동	95
4.2.2 분극법을 이용한 상분해 산소 분압 측정	101
4.2.3 생성 자유 에너지로부터 상분해 전압 계산	111
4.2.4 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계	113
4.2.5 분극셀 전극에서의 과전압	122
4.2.6 상분해가 일어나는 데 필요한 에너지 장벽	125
4.2.7 상분해량 및 상분해된 층의 두께 계산	131
4.2.8 외부 산소 센서를 이용한 상분해량 측정	136
4.2.9 상분해된 시편의 XRD 분석	140
4.3 LSCF/YSZ 이중층	146
4.3.1 부분 전자 전도도	146
4.3.2 열린 회로 기전력	154
4.3.3 전체 전도도	159
5. 요약 및 결론	170
6. 참고 문헌	172
부록—raw data	178
Abstract	184

List of Figure

Fig. 2. 1. Comparison of the oxide ionic conductivity of Mixed Ionic Electronic Conductors (MIECs)

Fig. 2. 2. Schematic view of the as-constructed polarization cell

Fig. 2. 3. Principle of the electrochemical cell used for current voltage measurements with Pt microcontacts on doped ceria

Fig. 2. 4. Schematics of polarization cell using the four electrodes in a one-dimensional configuration

Fig. 2. 5. Schematics of (a) the circular configuration and (b) the semi-infinite plane configuration

Fig. 2. 6 Schematics view of 4-probe polarization cell

Fig. 3. 1. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer

Fig. 3. 2. Interfacial oxygen partial pressure as a function of YDB/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 3. Average ionic conductivity as a function LSCF/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 4. Interfacial oxygen partial pressure as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 5. Average ionic transference number as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 6. (a) SEM image of YDB (b) XRD patterns of the as-

sintered YDB

Fig. 3. 7. (a) SEM image of LSCF6428 made of Fcelltech powder (b) XRD patterns of the as-sintered LSCF6428

Fig. 3. 8. (a) SEM image of YSZ made of Tosoh powder (b) XRD patterns of the as-sintered YSZ

Fig. 3. 9. Schematic representation of a PLD system

Fig. 3. 10. PLD system made by Korea Vacuum Tech., LTD

Fig. 3. 11. FE-SEM cross section image and deposition thickness of YDB/YSZ bilayer

Fig. 3. 12. XRD patterns of the YDB/YSZ bilayer

Fig. 3. 13. FE-SEM cross section image and deposition thickness of LSCF/YSZ bilayer

Fig. 3. 14. XRD patterns of the LSCF/YSZ bilayer

Fig. 3. 15. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB (b) YSZ

Fig. 3. 16. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB/YSZ bilayer (b) LSCF/YSZ bilayer

Fig. 3. 17. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer with the Continuity hypothesis assumption

Fig. 3. 18. Electrical conductivity isotherms of LSCF6428

Fig. 3. 19. Schematic diagram of Open Circuit Voltage measurement

- Fig. 3. 20. Sealing test of Open Circuit Voltage measurement
- Fig. 3. 21. Schematic diagram of LSCF/YSZ bilayer total conductivity measurement
- Fig. 3. 22. Impedance equipment (Solartron 1260/1296)
- Fig. 3. 23. A series circuit of LSCF/YSZ bilayer
- Fig. 4. 1. Temporal variation of voltage U of YDB when a constant current (0.25 mA) is applied at 800°C
- Fig. 4. 2. $I-U$ curve of YDB at different temperatures
- Fig. 4. 3 Electron and hole conductivity of YDB at $P_{O_2}=0.21\text{ atm}$ at different temperatures
- Fig. 4. 4. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at different temperatures
- Fig. 4. 5. Temporal variation of voltage U of YSZ when a constant current (50 mA) is applied at 1100°C
- Fig. 4. 6. $I-U$ curve of YSZ at different temperatures
- Fig. 4. 7 Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{O_2}=0.21\text{ atm}$ at different temperatures
- Fig. 4. 8. Temporal variation of voltage U of YDB/YSZ bilayer when a constant current (0.1 mA) is applied at 800°C
- Fig. 4. 9. $I-U$ curve of YDB/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 10. $I-U$ curve of YDB/YSZ bilayer at 700°C

- Fig. 4. 11. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C
- Fig. 4. 12. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 700°C
- Fig. 4. 13. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ as a function of oxygen partial pressure at different temperature
- Fig. 4. 14. SEM and EDS cross section images of YDB/YSZ bilayer after experiments
- Fig. 4. 15. Open circuit e.m.f versus temperature relation for the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (27mol%) at $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$ atm
- Fig. 4. 16. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached 0.3 V (b) the steady state voltage exceed 0.3 V
- Fig. 4. 17. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB/YSZ bilayer polarization cell
- Fig. 4. 18. I-U curve of YDB at 700°C in Ar atmosphere
- Fig. 4. 19. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at 700°C
- Fig. 4. 20. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached 0.3 V (b) the steady state voltage exceed 0.3 V

- Fig. 4. 21. Temporal variation of voltage U when the steady state voltage exceeding 0.3 V is applied to YDB/YSZ polarization cell
- Fig. 4. 22. Schematic diagram of YDB decomposition reaction
- Fig. 4. 23. Phase equilibrium diagram of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$
- Fig. 4. 24. I-U curve of YDB when decomposition occurred at 700°C in Ar atmosphere
- Fig. 4. 25. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample
- Fig. 4. 26. Determine the resistance of partially decomposed YDB specimen from I-U relationship
- Fig. 4. 27. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample with Bi metal nucleation energy barrier ($\mu^* - \mu'_0$)
- Fig. 4. 28. I-U relationship of YDB to calculate Bi metal nucleation energy barrier
- Fig. 4. 29. Schematic diagram of Bi_2O_3 unit sample
- Fig. 4. 30. Decomposed quantity and thickness as a function of passed charge
- Fig. 4. 31. Schematic diagram of experimental setup
- Fig. 4. 32. Voltage and oxygen partial pressure variation as a function of time when YDB decomposition occurred
- Fig. 4. 33. The phase diagram of the Bi-Y system reviewed by Gschneidner and Calderwood

- Fig. 4. 34. XRD patterns of the YDB specimen
- Fig. 4. 35. Compare of two XRD results of before decomposition and after decomposition
- Fig. 4. 36. Survey of the temperature regions of stable and metastable phases encountered in Bi_2O_3
- Fig. 4. 37. Temporal variation of voltage U when a constant current ($4 \mu\text{A}$) is applied at 800°C
- Fig. 4. 38. I–U curve of LSCF/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 39. I–U curve of LSCF/YSZ bilayer at 900°C
- Fig. 4. 40. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 800°C
- Fig. 4. 41. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C
- Fig. 4. 42. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C (Reproducibility)
- Fig. 4. 43. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 900°C
- Fig. 4. 44. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 45. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 700°C
- Fig. 4. 46. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 47. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 900°C
- Fig. 4. 48. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

Fig. 4. 49. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

Fig. 4. 50. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C

Fig. 4. 51. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 900°C

List of Table

Table. 1.1. Comparing of five major fuel cell types

Table 4. 1. Electron and hole conductivity of YDB at $P_{O_2} = 0.21$ atm

Table. 4. 2. Electron and hole conductivity of YDB

Table 4. 3. Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{O_2} = 0.21$ atm

Table. 4. 4. Electron and hole conductivity of YSZ

Table. 4. 5. Open Circuit Voltage and Oxygen transference
number (t_i) of LSCF/YSZ bilayer

Table 4. 6. As measured total conductivity of LSCF/YSZ bilayer

1. 서론

1.1 연구의 배경

연료전지(Fuel Cell)는 기체 또는 액체 연료가 가지고 있는 화학 에너지(Chemical energy)를 전기에너지로 변환시켜 주는 장치이다. 기존의 내연기관과의 가장 큰 차이점은 내연기관이 전기를 생산하기 위하여 연료를 연소시켜 열을 방출하고 이 열 에너지가 기계적 에너지로 변환되었다가 다시 전기적 에너지로 변환되는 과정 때문에 매우 복잡하고 비효율적인데 반해, 연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기화학 반응을 이용하여 직접적으로 전기에너지를 생산할 수 있다. 따라서 에너지효율이 매우 높고 고온 연소 과정이 없으므로 황산화물(Sox), 질산화물(NOx), 유해한 휘발성 유기 화합물(VOC)과 같은 오염물질의 배출을 줄일 수 있기 때문에 화석연료를 대체할 차세대 에너지원으로서 주목 받고 있다.

고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 전해질 물질로서 고체 세라믹을 사용한다. SOFC가 다른 연료전지타입과 비교하였을 때 가지는 장점은 600℃~1000℃의 고온에서 운전되므로 값비싼 귀금속 촉매를 사용하지 않고도 반응을 가속화할 수 있으며 고온의 폐열을 활용할 수 있어 발전효율이 가장 높다. 또한 내부 개질 반응이 가능하므로 값비싼 외부 개질기가 필요 없어 원가를 절감할 수 있고, 천연가스, 프로판가스, LPG 등 기존 탄화수소계열 연료와 바이오연료 등 미래 대체 연료까지 자유롭게 활용할 수 있다. Table. 1.1 에 다섯 가지 주요 연료전지들을 비교하였다.

SOFC가 가지는 많은 장점들과 더불어 해결해야 할 문제들 또한 많이 남아있다. 먼저, SOFC의 성능에 직접적으로 영향을 주는 전해질의 이온전도도가 충분한 수준이 되기 위해서는 고온에서 작동 되어야 한다. 고온 작동은 SOFC의 구성 요소들의 재료 선택에 제한을 줄 수 밖에 없고, 기계적 문제, 열팽창 문제, 그리고 내구성 문제들 또한 수반한다. 따라서 현재 SOFC 연구의 초점은 작동 온도를 낮추는 것이다.

온도 범위에 따라 저온용 SOFC (550℃-650℃), 중온용 SOFC (650℃-850℃)로 나눌 수 있는데 통틀어 중·저온용 SOFC 개발이 큰 화두가 되고 있다.

중·저온용 고체산화물 연료전지(Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC)는 비교적 낮은 작동 온도로 인해 재료 선택의 폭이 넓어져 재료비의 절감이 가능하고 제작 공정 또한 수월해지는 이점이 있다. 그러나 현재 SOFC의 전해질로서 가장 많이 사용되는 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)의 전도도는 1000℃에서 0.1 S/cm, 800℃에서 0.02 S/cm, 700℃에서 0.008 S/cm로 온도가 감소함에 따라 전도도 또한 급격히 감소한다. [2]

따라서, 중·저온에서 YSZ를 대체할 높은 이온 전도도를 가진 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 그 중 세리아계 전해질과 비스무스계 전해질이 각광받고 있다. 그러나 세리아계 전해질의 경우 환원분위기에서 전자 전도도가 증가하는 문제점이 있고, 비스무스계 전해질의 경우 환원 분위기에서 상분해가 발생하며 열역학적으로 매우 불안정하여 SOFC 전해질로서 사용하기에 어려움이 있다. 위와 같은 문제들에 대한 해결방안으로 전해질의 미세구조(Microstructure)를 제어하거나, 도핑(Doping)을 통해 보완하고자 하는 연구들이 많이 진행되었지만, 현재까지 YSZ를 대체할 만큼 획기적인 물질의 개발은 이루어지지 않은 상태이다.

Table. 1.1. Comparing of five major fuel cell types [1]

Type	Electrical efficiency (%)	Power density (mW/cm ²)	Power range (kW)	Internal reforming
PAFC	40	150–300	50–1000	No
PEMFC	40–50	300–1000	0.001–1000	No
AFC	50	150–400	1–100	No
MCFC	45–55	100–300	100–100,000	Yes
SOFC	50–60	250–350	10–100,000	Yes

1.2 연구의 목적 및 내용

고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질로서 가장 많이 사용되는 것은 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia)이다. YSZ는 이온 전도도에 비해 전자 전도도가 무시할 수 있을 만큼 작고, 환원 분위기에서도 열역학적으로 안정하다. 그러나 고온 작동의 한계로 인해 발생하는 문제점을 해결하기 위해서는 YSZ를 대체할 만한 전해질 재료가 필요하다.

YSZ와 같은 고체전해질(Solid Electrolyte) 대신에 혼합전도체(Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC)를 활용하는 것이 해결책이 될 수 있다. [3] 중·저온용 SOFC의 전해질로서 각광받고 있는 Sm_2O_3 가 도핑된 CeO_2 (SDC), Gd_2O_3 가 도핑된 CeO_2 (GDC)와 같은 세리아계 전해질이 위에 언급한 MIEC의 예가 될 수 있다. 세리아계 전해질의 경우 중·저온 영역에서도 YSZ보다 우수한 이온 전도도를 가지기 때문에 SOFC의 작동 온도를 낮추면서도 성능을 향상 시키고자 하는 목적에 부합한다. 그러나 세리아계 전해질은 환원 분위기에서 Ce^{4+} 이온이 Ce^{3+} 이온으로 환원되어 전자 전도도가 증가하여 전체적인 SOFC 성능을 떨어뜨리는 문제를 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 1988년에 H. Yahiro[4]는 세리아계 전해질인 YDC에 YSZ를 RF Sputtering을 이용하여 이중층 전해질을 제작하였다. YDC 단일층 전해질의 열린 회로 기전력(Open Circuit Voltage, OCV)과 YDC/YSZ 이중층 전해질의 OCV를 비교한 결과 600°C에서 각각 0.79V와 0.94V 로 약 0.15V 증가하였고, 700°C에서 각각 0.73V와 0.88V로 약 0.15V 증가함을 확인하였다. 이로써 YSZ보다 이온 전도도가 높지만 전자 전도도 또한 높은 세리아계 전해질에 YSZ 층을 구성하여 전자 전도를 억제하는 방안이 제시되었다. 또한 2012년에 T.-H. Kwon[5]에 의해 보고된 GDC/YSZ 이중층 전해질 연구에서는 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 이온 차단 전극을 통해 이중층 전해질의 부분 전자 전도도를 정량적으로 측정하는 방법이 제시되었다. 또한 임피던스 분광법으로 전체 전도도를 측정하여 이로부터 이온

전도도를 구하는 방법으로 부분 전자 전도도와 함께 GDC/YSZ 이중층 전해질의 전해질 영역을 구하였다. 실험 결과로부터 GDC/YSZ 이중층의 두께비가 약 1000:1 일 때 전해질 영역은, GDC의 전해질 영역 하한의 산소 분압보다 약 10^{20} 배 감소하여 전해질 영역이 크게 확장되었다. 이러한 결과는 YSZ 박막이 충분히 얇아 환원 분위기에서 GDC의 이온 전도도를 감소시키지 않으면서도 전자 전도도를 효과적으로 억제하는 역할을 했기 때문이다.

본 연구에서는 위와 같은 이중층 전해질 아이디어를 확장시켜 중·저온에서 YSZ보다 이온 전도도가 높지만 다른 문제점으로 인해 SOFC 전해질로서 사용하기 어려운 혼합 전도체의 단점을 극복하는 것이 주 목적이다. 본 연구에서 선택한 혼합전도체 물질은 YDB(Yttria-doped Bismuth oxide)와 LSCF(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite)이다.

첫 번째 이중층 아이디어는 SOFC 전해질 후보군 중에서 산소 이온 전도도가 가장 높지만 낮은 산소 분압에서 상분해(decomposition)가 발생하여 열역학적으로 불안정한 비스무트계 전해질(YDB)에 YSZ 박막을 증착하여 YDB가 상분해되는 산소 분압 분위기에 노출되지 않도록 하는 것이 목적이다.

두 번째 이중층 아이디어는 YSZ보다 이온 전도도가 높지만 전자 전도도 또한 매우 높아 주로 양극(Cathode)물질로 사용하는 LSCF에 YSZ 박막을 증착하여 전자 전도도를 감소시켜 SOFC의 전해질로서 사용 가능한 전해질을 만드는 것이 목적이다.

먼저 YDB는 이온 전도도가 YSZ, GDC보다 훨씬 높지만 전해질 영역이 좁으며, 기계적 성질 역시 약한 단점을 가지고 있다. 그리고 무엇보다 낮은 산소 분압에서 상분해가 일어나는 문제점이 있다. T. Takahashi[6]에 의하면 600°C , 10^{-13} atm 이하의 산소 분압에서 Bi_2O_3 가 상분해되어 Bi metal 이 생성된다고 보고하고 있다. 상분해가 일어나 Bi metal 이 생성되면 전자 전도도가 급격히 증가할 뿐만 아니라 열역학적으로도 불안정해져서 SOFC 전해질로서 사용하기 어렵다. 그러나 YDB에 YSZ 박막을 증착시켜 YDB가 낮은 산소 분압에 노출되지 않도록 한다면 YDB의 높은 이온 전도도를 유지하면서 환원

분위기에서도 안정한 전해질이 될 수 있을 것이다.

다음으로 SOFC의 대표적인 양극재료인 LSCF(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite)는 이온전도도가 1000℃, 900℃, 800℃에서 각각 0.63 S/cm, 0.23 S/cm, 0.07 S/cm로서[7] GDC의 이온전도도보다 높다. 그러나 LSCF의 이온 전도도는 전자 전도도의 1%에도 미치지 못할 정도로 전자 전도도가 매우 높아 SOFC 전해질로서 사용할 수 없다. 만약 LSCF/YSZ 이중층을 구성하여 YSZ 박막이 LSCF의 전자 전도를 억제시켜 YSZ 수준의 전자 전도도를 가지고, YSZ 박막 두께가 충분히 얇아 LSCF의 이온 전도도를 그대로 유지할 수 있다면 SOFC 전해질로서 충분히 사용 가능할 것이다. 또한 LSCF 보다 이온전도도가 높은 다른 혼합전도체(MIEC)들도 YSZ 박막 증착을 통해 이중층 전해질로서 사용할 수 있을 것이다.

이러한 두 가지 다른 목적의 이중층 전해질 아이디어를 검증하기 위해 YDB와 LSCF에 YSZ 박막을 증착하여 이중층을 제작하고, Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하였다. 측정된 결과로부터 각각 YSZ가 YDB의 상분해를 막아주는지, YSZ가 LSCF의 전자 전도도를 감소시키는지 확인하였다. 또한 열린 회로 기전력(OCV)을 측정하여 실제 SOFC 구동 조건하에서도 전해질로서 사용할 만한 수준이 되는지 확인하였다. 마지막으로 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도를 측정하여 LSCF의 이온 전도도를 유지하는지 확인하였다.

YDB와 LSCF 기판 위에 YSZ 박막을 증착하는 방법은 PLD(Pulsed Laser Deposition)법을 이용하였고, 부분 전자 전도도 측정은 Hebb-Wager 분극법을 이용하였다. 열린 회로 기전력은 농도차 전지(Galvanic Cell)를 제작하여 양단의 산소 분압 차이가 SOFC 연료 조건일 때 기전력을 측정하여 구하였다. 그리고 이온 전도도 측정은 임피던스 분광법을 이용하여 전체 전도도를 측정한 뒤 전자 전도도를 빼주어 구하였다.

2. 문헌 연구

2.1 혼합 전도체

혼합 전도체(Mixed Ionic Electronic Conductors, MIECs)란 이온에 의한 전하 나뉠과 전자에 의한 전하 나뉠이 함께 일어나는 전도체를 말한다. 이러한 혼합 전도 현상에서 이온에 의한 전하 나뉠은 높은 온도에서 시편 양단에 산소 분압(Oxygen partial pressure) 차이가 발생했을 때, 산소의 흐름이 자발적으로 일어남에 따라 나타난 결과이다. 높은 산소 분압에 노출된 시편의 표면에서, 산소 기체는 산소 음이온으로 환원되어 격자 내의 빈 격자점(Lattice vacancy)을 통한 확산에 의해 낮은 산소 분압 분위기에 놓여 있는 쪽으로 이동하게 되고, 이 때 산소 이온의 흐름에 의해 전하 나뉠이 발생하는 것이다. 즉, 이온의 흐름에 의한 이온 전도와 전자 또는 정공에 의한 전자 전도가 함께 일어나는 물질을 혼합 전도체라고 한다.[3]

혼합 전도체(MIEC) 중에는 현재 SOFC의 전해질로서 가장 많이 사용되는 YSZ보다 이온 전도도가 높은 물질들이 있다. H.-S. Kim [8]의 보고에 의하면 SOFC 양극 재료로 사용되는 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 의 이온 전도도는 800°C 에서 약 0.046 S/cm 로 같은 온도에서 YSZ의 이온전도도 0.032 S/cm 보다 높다. 또한, Y. Teraoka [9]는 전자 차단 전극(Electron blocking electrode)을 이용하여 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 의 이온 전도도를 측정하였는데, 800°C 에서 약 0.33 S/cm 로 YSZ의 이온 전도도보다 10배 가까이 높았다. 그리고 T. Lee [10]가 2013년에 보고한 논문에 의하면 $\text{BaCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 의 이온 전도도는 800°C 에서 약 0.99 S/cm 로 매우 높았다. 위의 혼합 전도체와 함께 몇 가지 고체 전해질의 이온 전도도를 Fig. 2. 1에 나타내었다. Fig. 2. 1에 나타낸 몇몇 혼합 전도체는 매우 높은 이온 전도도를 가지고 있다. 그러나 BCFN, LSCF, BSCF와 같은 혼합 전도체의 이온 전도도는 전체 전도도(Electrical Conductivity)의 1%에도 미치지 못할 정도로 전자 전도도(Electronic Conductivity)가 우세하다.

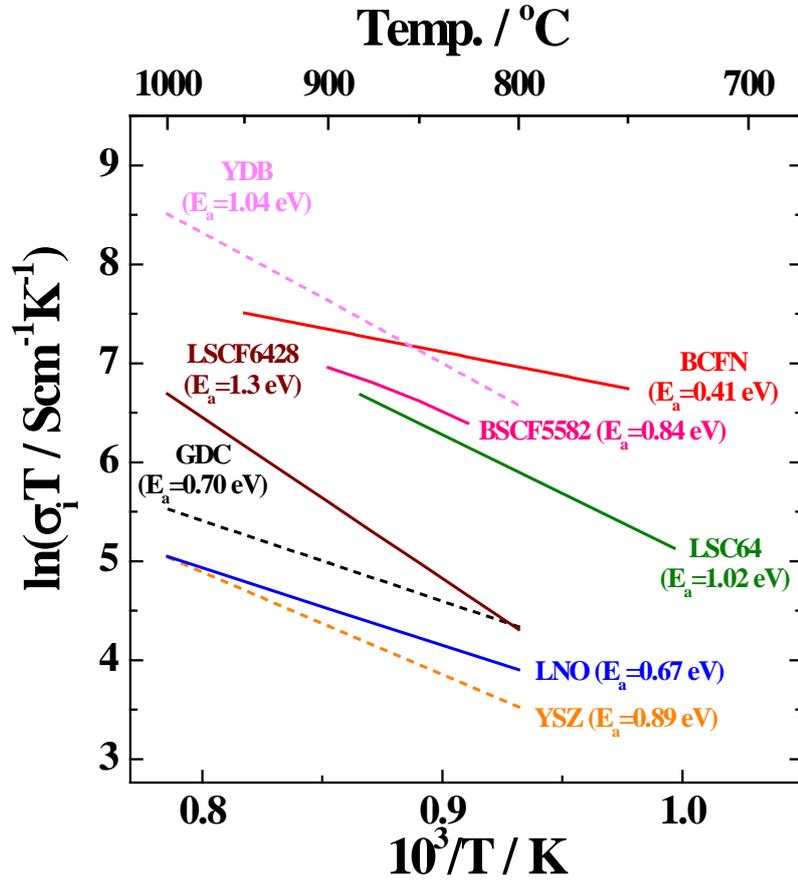


Fig. 2.1 Comparison of the oxide ionic conductivity of Mixed Ionic Electronic Conductors (MIECs);

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) [7], $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) [8],
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC64) [9], $\text{BaCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN) [10],
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (BSCF5582) [11],
 with Solid Electrolytes (SEs); $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92-\delta}$ (YSZ) [2],
 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-\delta}$ (GDC) [12], $\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_{3-\delta}$ (YDB) [6]
 (E_a , the activation energy of the ionic conductivity)

SOFC의 전해질이 가져야 할 조건이 높은 이온 전도도와 매우 낮은 전자 전도도를 갖는 것인데, 전자 전도도가 우세한 혼합 전도체의 경우는 SOFC의 전해질로서 사용하기에 적절하지 않다. 반면에 SOFC의 양극(Cathode)은 이온 전도도와 전자 전도도 모두 높고, 훌륭한 산화 저항성과 높은 촉매 반응성을 보여야 한다.[7] 따라서 이러한 혼합전도체는 주로 SOFC 양극 물질로서 많이 사용된다.

혼합 전도체의 높은 전자 전도도를 억제시켜 이온에 의한 전하 나름만 가능하도록 조절할 수 있다면 SOFC 전해질 재료 선택의 폭이 훨씬 넓어질 것이고, 기존의 전해질이 가진 한계점들을 극복할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 이온 전도도가 높은 혼합 전도체를 SOFC의 전해질로 사용하기 위한 방안으로서 이중층 전해질 구조를 제시하고, 이를 실험적으로 검증하는 것이다.

이중층 전해질은 이온 전도도가 높은 혼합 전도체가 기판(Substrate)이 되고, 전자 전도도가 낮은 고체 전해질이 박막(Thin film)으로 증착된 구조가 된다. 서로 다른 두 물질을 사용하는 만큼 두 물질이 갖는 물성을 모두 고려하여야 한다. 첫째, 혼합 전도체는 기존의 SOFC 전해질인 YSZ, GDC 보다 이온 전도도가 높아야 한다. 둘째, 박막으로 증착될 고체 전해질 물질과 반응성이 적어야 하고, 열팽창 계수가 비슷해야 한다.

이온 전도도가 매우 우수한 BCFN(Barium Cobalt Ferrite Niobium)의 경우 Y. Lin [13]의 보고에 의하면 열팽창 계수가 상온에서 900℃ 사이에서 $18.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이다. YSZ의 열팽창 계수가 $10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 임을 고려하였을 때 비교적 큰 열팽창 계수의 차이로 인해 이중층 구조를 제작하였을 때 두 층간 박리가 우려된다.

BSCF(Barium Strontium Cobalt Ferrite) 또한 이온 전도도가 높은 혼합전도체이다. 그러나 BSCF의 열팽창 계수는 $19.77 \times 10^{-6} K^{-1}$ 으로 보고 되어 있고[15], Z. Duan [14]이 보고한 논문에 의하면 BSCF와 YSZ는 저온에서는 화학적 양립(Chemical compatibility)이 잘 이루어지지만, 900℃에서부터 BSCF와 YSZ가 반응하여 $BaZrO_3$ 가

생성된다. 그리고 950°C 이상이 되면 BSCF 상은 완전히 사라지고 YSZ, BaZrO₃, Co₃O₄, Sr₂(FeCo)O₅가 생성된다. 따라서 BSCF에 YSZ를 직접적으로 증착하여 사용하는 것은 어렵다.

이러한 조건을 고려하여 본 연구에서 선택한 혼합 전도체는 고체 산화물 연료전지의 전해질 후보 중 가장 이온 전도도가 높은 YDB(Yttria-doped Bismuth oxide)와 대표적인 양극 재료인 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF6428)이다. LSCF6428 조성은 YSZ, GDC보다 높은 이온 전도도 특성을 가지고 있으며 열팽창 계수는 $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ [16]로 BCFN, BSCF보다 낮아 YSZ와의 이중층 구조에 더 적합하다. 그러나 LSCF 또한 YSZ와 반응하여 이차상을 생성하는 것으로 알려져 있다. J. Pena-Martines [17]가 보고한 논문에 의하면 LSCF와 YSZ 분말을 혼합하여 900°C에서 열처리 하였을 때, XRD 분석에서 SrZrO₃ 상이 관찰되었다. 또한 1200°C 이상이 되면 CoFe₂O₄와 LaFeO₃ 그리고 SrCoLaO₄ 상도 관찰되었다.

본 연구에서는 위와 같이 이온 전도도가 높은 혼합 전도체에 이중층 전해질 아이디어를 적용하였을 때, 혼합 전도체의 단점을 극복하고 SOFC의 전해질로서의 가능성을 타진해 보는 것을 주 목적으로 한다.

2.2 이중층 전해질

이중층 전해질 아이디어는 1988년 H. Yahiro [4]가 보고한 이래로 현재까지 많은 연구가 진행 중이다. Yahiro는 세리아계 전해질이 환원 분위기에 노출되는 것을 막기 위해 YSZ를 층을 코팅하여 열린 회로 기전력(Open Circuit Potential, OCP)과 전력 밀도(Power density)가 증가하는 것을 확인하였다.

이후 1991년에 A. V. Virkar [18]는 간단한 등가 회로(Equivalent circuit)를 이용하여 지르코니아/세리아, 지르코니아/비스무스 계 전해질사이의 계면 산소 분압(Interfacial P_{O_2})을 계산하였다. 이 분석으로부터 얻은 결론은 다음과 같다. 계면에서의 산소 분압이 공기극에 위치할 전해질의 상 안정성을 보장할 만큼 충분한 값이 되기 위해선, 공기극에 위치할 전해질의 전자 전도도가 연료극에 위치할 지르코니아의 전자 전도도보다 훨씬 커야 한다는 것이다.

E. D. Wachsman 은 SOFC용 이중층 전해질에 관하여 많은 연구를 하였는데, 1997년도의 그의 논문[19]에서 YDC/YSB, SDC/ESB, GDC/ESB 이중층 전해질의 OCP를 비교하였다. (YDC: Yttria-doped Ceria, YSB: Yttria-stabilized Bismuth oxide, SDC: Samaria-doped Ceria, GDC: Gadolinia-doped Ceria, ESB: Erbium-stabilized Bismuth oxide) 세 가지 이중층 모두 각각의 단일층 전해질 YDC, SDC, GDC 보다 높은 OCP 결과를 얻었으며, 650°C 이상의 온도에서 SDC/ESB 이중층 구조가 가장 높은 OCP를 보이는 것으로 확인했다. 또한 SDC/ESB 이중층 구조의 높은 OCP와 낮은 셀 저항으로부터 전력 밀도가 단일층 SDC에 비해 33%가 향상 되었다.

J. Y. Park과 E. D. Wachsman [20]은 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC)위에 $Er_{0.2}Bi_{0.8}O_{1.5}$ (ESB)를 증착하여 이중층 전해질을 제작하여 열린 회로 기전력(Open Circuit Potential, OCP)와 이온 나름수(Ionic transference number, t_i)를 측정하였다. PLD(Pulsed Laser Deposition)법과 Dip-coating법을 이용하여 ESB의 두께를 다르게 증착하여 두께비에 따른 효과를 보고하였다. ESB는 매우 높은 이온

전도도를 가지고 있지만 열역학적으로 불안정하여 환원 분위기에서 상분해가 일어나고, SDC 또한 YSZ 보다 높은 이온 전도도를 가지고 있지만 환원 분위기에서 전자 전도도가 증가하는 단점을 가지고 있다. 기존의 이중층 전해질 연구는 ESB와 SDC의 단점을 보완하기 위해 주로 ESB/YSZ 또는 SDC/YSZ 이중층을 구성하여 ESB와 SDC가 환원 분위기에 노출되는 것을 막는 방안이 주로 채택되었는데, J.-Y. Park은 Wachsman과 마찬가지로 ESB가 환원 분위기에 노출되는 것을 SDC가 막아주고, SDC의 전자 전도도를 ESB가 억제 시켜주는 아이디어를 적용하였다. 실험 결과 ESB/SDC 이중층과 SDC의 OCP가 각각 700°C에서 0.95V, 0.50V, 산소 이온 나뉠수는 각각 0.86, 0.39로 ESB/SDC 이중층이 SDC 단일층에 비해 높았다. 또한 ESB의 두께가 증가할수록 OCP와 산소 이온 나뉠수가 증가하였다.

J. S. Ahn 과 E. D. Wachsman [21]은 ESB/GDC 이중층 전해질이 OCP와 산소 이온 나뉠수가 증가하는 것에서 나아가 실제 SOFC에 적용하여 셀을 제작하였을 때도 양극, 음극 물질들과의 호환성과 더불어 성능 향상이 이루어 지는지에 대해 연구하였다. Ni-GDC 음극위에 GDC 전해질을 Spray 코팅을 통해 증착한 후 PLD를 이용하여 ESB를 증착하였다. 그리고 반응성이 큰 Bismuth와의 호환성을 고려하여 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -ESB 혼합물로 양극을 구성하였다. ESB/GDC 이중층 전해질의 성능향상을 비교하기 위해 GDC 단일층의 셀도 제작하여 전력 밀도(Power density)와 면적 비저항(Area Specific Resistance, ASR)을 측정하였다. 650°C에서 GDC 단일층의 전력 밀도, OCP, ASR은 각각 1.03 Wcm^{-2} , 0.72V, $0.125 \Omega\text{cm}^2$ 임에 반해 ESB/GDC 이중층은 각각 1.95 Wcm^{-2} , 0.77V, $0.079 \Omega\text{cm}^2$ 으로 성능이 향상되었다. 이로써 이중층 전해질이 실제 SOFC에 적용하였을 때도 성능 향상을 가져올 수 있음을 보였다.

K. T. Lee 와 E. D. Wachsman [22]은 앞서 연구한 ESB/GDC 이중층 전해질 제작에 있어 PLD 법으로 ESB 박막을 증착 시키는 것은 상용화에 있어 제작 가능한 전해질 크기나 비용적인 측면에서 문제가 있음을 지적하였다. 따라서 이중층 전해질 제작을 위한 더 실용적인 방안으로 나노 사이즈의 ESB 분말을 이용하여 콜로이달 드롭

코팅(Colloidal drop coating) 방법을 적용하였다. 공침법(Co-precipitation)으로 제조한 ESB 분말의 입자 크기는 171 Å으로, 고상법(Solid state)으로 제조한 분말의 입자 크기 512 Å 에 비해 1/3 수준이며, 드롭 코팅법을 이용하여 GDC 기판 위에 증착 하였을 때 공침법으로 제조한 분말이 훨씬 치밀하고 균일하게 소결되었다. 이 전해질을 이용하여 SOFC 단위 셀의 성능을 평가한 결과 650°C에서 OCP는 0.8 V, 최고전력밀도는 1.5 Wcm⁻² 수준이었다. 이는 GDC 단일층으로 구성된 단위 셀의 성능 OCP 0.75 V, 최고전력밀도 0.87 Wcm⁻² 와 비교하였을 때, 뚜렷한 성능 향상을 보였고, PLD법이 아닌 비교적 저렴하고 쉬운 드롭 코팅 방법으로 이중층 전해질 제작이 가능함을 보였다.

2.3 Hebb -Wagner 분극법

Hebb-Wagner 분극법의 모태는 혼합 전도현상에 대해 실험적으로 간단히 고안한 M. H. Hebb [23] 로서 Ag_2S 의 이온 전도도와 전자 전도도를 독립적으로 분리하여 측정하였다. 먼저 Ag_2S 에 Ag 이온 전도체인 AgI 를 전자 차단 전극(electron blocking electrode)로 사용하여 이온 전도도를 측정하는 방안을 제시하였다. 반대로 전자 전도도만을 측정하기 위해 사용한 방법은 Ag_2S 양단에 이온 차단 전극(ion blocking electrode)으로 Pt 전극을 구성하였다. Ag 이온의 흐름이 차단된 상태에서 시편에 흐르는 전류에 의해 시편 내부에서 Ag 이온의 분극(polarization)이 유발된다. 그리고 Ag 이온의 분극에 의해 Ag 의 화학 포텐셜 차이(chemical potential gradient)가 발생함에 따라 전류의 방향과 반대 방향으로 Ag 이온의 확산(diffusion)에 의해 이온 전도가 일어난다. 전류에 의한 Ag 이온의 분극과 화학 포텐셜 차이에 의한 이온 전도 사이에 일정한 균형이 이루어지면 정상 상태(steady state)에 도달하여 이온 전도도는 0 이 되고 전자 전도도만 측정이 가능하다. 위와 같은 실험 방법으로 Ag_2S 의 이온 전도도와 전자 전도도를 측정하였으며, 이온 전도도는 Ag_2S 의 성분(composition)에 거의 무관하지만 전자 전도도는 Ag 의 화학 포텐셜에 따라 달라짐을 실험적으로 증명하였다.

J.-H. Kim[24]은 Fig. 2. 2의 구조로 이온 차단(ion blocking) Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전자(electron)에 의한 전자 전도도 σ_n 와 정공(hole)에 의한 전자 전도도 σ_p 를 구하였다. 또한 Sr 함량에 따른 전자 전도도 변화를 관찰하여 LaGaO_3 계 산화물의 정공에 의한 전자 전도도는 Sr 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 확인하였다. 그리고 4 probe 측정법으로 전체 전도도를 측정한 후 이온 전도도와 전자 전도도가 만나는 지점의 산소 분압을 구하여 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전해질 영역을 결정하였다.

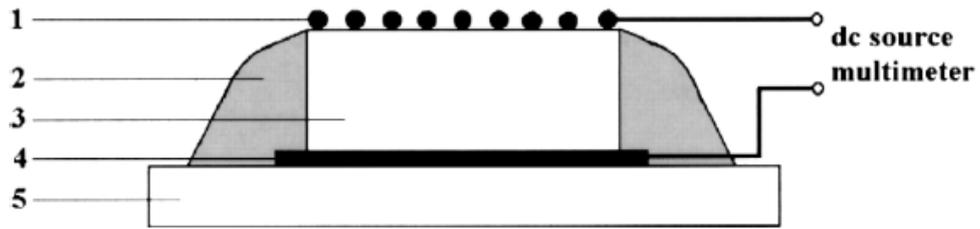


Fig. 2. 2. Schematic view of the as-constructed polarization cell:
 (1)Pt-net; (2)borosilicate glass; (3)LSGM specimen; (4)Pt-foil;
 (5)alumina plate [24]

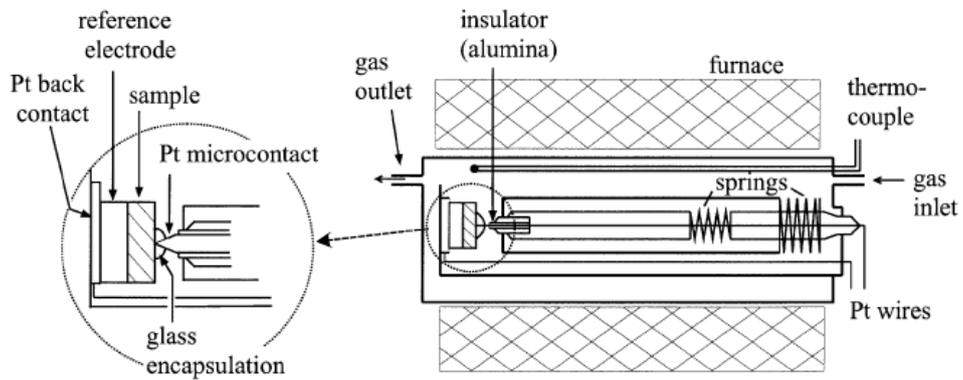


Fig. 2. 3. Principle of the electrochemical cell used for current voltage measurements with Pt microcontacts on doped ceria [8]

J.-H. Jang [25] 또한 이온 차단 전극을 이용하여 LSGM9191, LSGM9182, LSGM8282의 부분 전자 전도도(partial electronic conductivity)를 측정하였는데 Sr과 Mg의 함량이 증가할수록 전자와 정공의 전도도는 감소한다고 보고하였다. 또한 LSGM의 전자 나름수(electronic transference number, t_e)는 YSZ와 비교하여 훨씬 크다고 보고하였다.

S. Lübke [26]는 Fig. 2. 3 과 같이 마이크로컨택 전극(microcontact electrode)을 이용하여 Pr이 도핑된 GDC의 전자 전도도를 측정하였다. 일반적인 Hebb-Wagner 분극법과 비교하여 마이크로컨택 전극을 사용한 분극법의 이점은 정상 상태(Steady state)에 도달할 때까지 걸리는 안정화 시간(relaxation time, τ)을 줄일 수 있다는 점이다. 마이크로컨택과 시편의 표면이 만나는 부분은 반구형(spherical)으로서 반지름 a 는 시편의 직경 d 와 두께 L 과 비교하여 매우 작다. 따라서 시편의 한 면을 전극으로 사용하는 것보다 안정화 시간을 크게 줄일 수 있다. 스퍼터링(sputtering)이나 페이스트(paste)를 발라 열처리한 전극은 시편과 전극의 접촉면의 다공성이 더 크거나 작을 수 있고 종종 산소 분압과 시간에 따라 전극의 입자 크기가 변하여 접촉면적 변할 수도 있다. 또한 이상적인 차단면(blocking interface)을 얻기 위해 밀봉(gas tight)하는데 있어 마이크로컨택을 사용하는 것이 넓은 면적의 전극을 사용하는 것보다 훨씬 쉬운 이점이 있다고 보고하였다.

J. Weitkamp [27]는 Pt 또는 Au 마이크로컨택(microcontacts) 이온 차단 전극을 이용하여 Sr과 Mg이 도핑된 LaGaO₃계 고체 전해질의 부분 전자 전도도를 측정하였다. 측정된 LSGM20/20의 정공에 의한 전도도(p-type conductivity)는 J.-H. Kim [24]이 보고한 결과와 잘 일치한 반면 전자에 의한 전도도(n-type conductivity)는 차이가 있었다. 그 이유는 마이크로컨택 전극 주위에만 밀봉을 한 셀의 구조에서 기인하는데, 낮은 산소 분압에서 Ga³⁺가 Ga⁺로 환원되어 Ga₂O 가스가 형성되어 밀봉(sealing)이 되지 않은 부분으로 빠져나가거나 Pt전극과 반응하여 PtGa_x-화합물을 생성하기 때문으로 보고하고 있다.

I. Riess [28]는 Wagner에 의해 고안된 2개의 전극 형태의 분극법이 갖는 전극에서의 과전압(overpotential)을 제거하기 위한 방법으로 4개의 전극을 이용한 분극법에 대해 분석하였다. 시편의 형태에 따라 선형(linear) 구조와 van der Pauw 형태의 구조로 나누어 그 측정 방법에 대해 간단히 살펴보면, 먼저 Fig. 2. 4 와 같이 선형 구조에서는 E_1 을 가역전극(reversible electrode)으로 E_2 , E_3 , E_4 를 차단전극(blocking electrode)로 구성하여 E_4 에서 E_1 으로 일정한 전압을 가해주고 그 때의 전류를 읽는다. 차단 전극에 의해 정상 상태에서의 전류밀도(current density)는 전자에 의한 전류밀도가 되고 이때 E_3 과 E_2 사이의 전압을 측정하면 전극 과전압의 영향을 배제하고 측정할 수 있다.

I. Riess가 1996년도에 발표한 리뷰 논문 [29]에서 Hebb-Wagner 분극법에 대한 상세한 설명과 함께 한계점에 대해서도 상세히 기술하였다. 아래에 그 내용을 간략히 정리하였다.

먼저, 구조(geometry)적 측면에서 Hebb-Wagner 분극법은 애초에 1차원(one dimensional)적 형태로 고안되었다. 그러나 1992년도에 발표한 I. Riess의 논문 [4]에서 선형 형태의 시편이 아닌 van der Pauw 형태에 대해서도 측정방법을 확장시킬 수 있음을 보였다. (Fig. 2. 5)

또한, 전극(electrode)의 측면에서 Hebb-Wagner 분극법은 전하(charge)와 물질(mass)의 이동은 전극에서만 일어난다고 가정하였다. 그러나 때때로 전하와 물질의 이동은 혼합 전도체(mixed ionic electronic conductor, MIEC)의 전체 표면에서도 빠른 속도로 일어날 수 있음을 지적하였다. 그리고 표면에서 산소와 분위기 가스 사이에 교환이 빠르게 일어날 때, 전자 전도도 측정이 정밀하게 이루어지지 않을 수 있으므로 이를 해결하기 위해서는 혼합 전도체 시편을 분위기 가스와 독립시켜 밀봉하여야 한다.

Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 실험을 할 때 다음으로 주의하여야 할 사항은 외부에서 가해진 전압이 너무 크지 않아야 한다는 것이다. 작은 전압을 가할 때는 혼합 전도체 내부에서 이동 가능한 이온(mobile ion species)의 화학 포텐셜 차이 $\nabla\mu_i$ 는 0 으로 가정할 수 있다.

그러나 큰 전압을 가하게 되면 시편 내부에 이온의 농도도 큰 차이가 발생하게 되어 더 이상 $\nabla\mu_i = 0$ 이 성립하지 않을 수 있다. 이는 시편의 상분해(decomposition)와도 관련이 되는데, 만약 외부에서 가해준 큰 전압에 의해 시편을 구성하고 있는 성분의 화학 포텐셜이 크게 낮아지게 되면 차단 전극에서 시편의 상분해가 일어날 수 있다. 이로 인해 상분해가 일어나고 있는 상황에서는 혼합 전도체(MIEC) 내부에서 정상 상태(steady state)에 제대로 도달하지 않게 된다. 따라서 이온 차단(ion blocking) 효과를 기대하기 어렵다. 나아가 상분해 속도가 충분히 빠르게 진행되어 이온 전도도가 전자 전도도보다 클 경우 ($\sigma_i > \sigma_e$) 혼합 전도체를 흐르는 주요한 전류는 전자 전도가 아닌 이온 전도가 된다.

K.-R. Lee [30]은 전통적인 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 이온 전도도 혹은 전자 전도도를 측정함에 있어 전극에서의 과전압(overpotential)이 무시할 만한 수준이라고 가정하는 것이 잘못되었다고 지적하였다. 과전압으로 인해 실제 측정되는 전도도는 과소평가(under estimation)되기 때문에 이를 보완하는 실험 방법을 고안하였다. (Fig. 2. 6) 그가 제시한 방법은 가역전극(reversible electrode)와 차단전극(blocking electrode) 사이에 한 쌍의 Pt lead wire를 시편에 삽입하여 이로부터 정상 상태에서의 전압을 측정하는 것으로써 전극에서의 과전압의 영향으로부터 자유로울 수 있는 방법을 고안하였다. GDC를 이용하여 전통적인 2 probe Hebb-Wagner 분극법과 4 probe 분극법을 이용하여 부분 전자 전도도를 측정하여 비교한 결과 2 probe 분극법은 4 probe 분극법에 비해 항상 2~3배 가량 전자 전도도가 과소평가 되었음을 확인하였다. 또한 4 probe 법으로 측정한 GDC의 전체 전도도로부터 n-type 영역의 전자 전도도를 외삽법으로 구하여 4 probe 분극법으로 측정한 전자 전도도와 비교한 결과 매우 잘 일치하는 결과를 보인 반면 2 probe 분극법의 결과는 전극에서의 과전압에 의해 과소평가된 결과를 보였다.

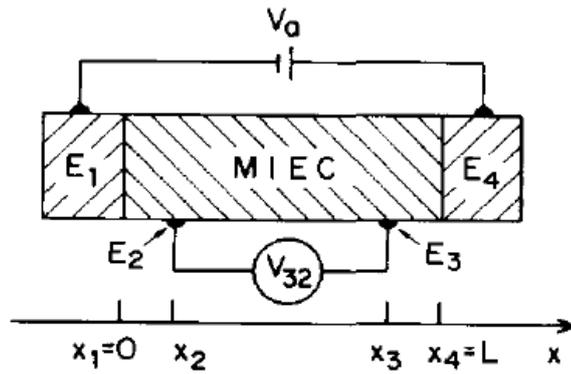


Fig. 2. 4. Schematics of polarization cell using the four electrodes in a one-dimensional configuration [28]

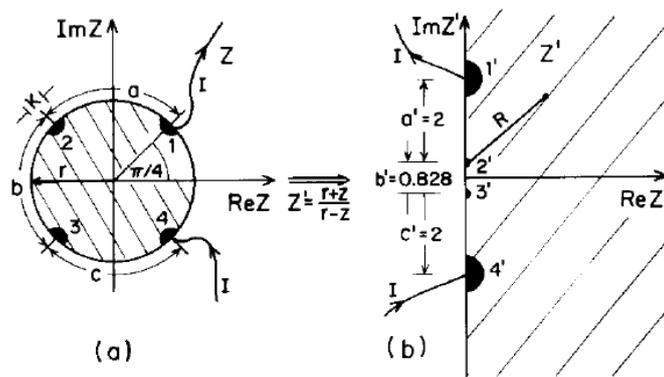


Fig. 2. 5. Schematics of (a) the circular configuration and (b) the semi-infinite plane configuration [29]

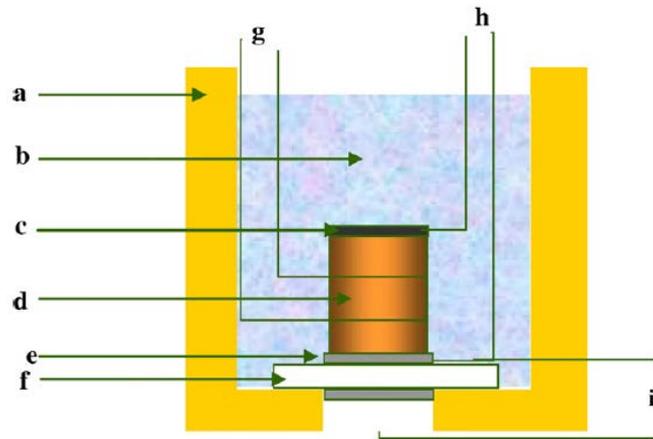


Fig. 2. 6 Schematics view of 4-probe polarization cell: (a) alumina cup (b) Pyrex glass (c) blocking electrode (d) sample (e) reversible electrode (f) YSZ (g) V_{in} (h) I_{app} (i) sensor e.m.f. [30]

3. 실험 방법

3.1 연구의 방법 및 범위

본 연구는 두 가지 다른 목적으로 YSZ(Yttria-stabilized Zirconia) 박막을 증착하여 이중층 전해질을 제작하였다.

먼저 YDB(Yttria-doped Bismuth oxide)가 낮은 산소 분압에서 상분해가 일어나는 것을 막고 전자 전도도를 감소 시키는 것을 목적으로 YDB/YSZ 이중층을 제작하였다. PLD(pulsed laser deposition)법으로 YSZ 박막을 증착하고, Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도(partial electronic conductivity)를 측정하였다. YSZ 박막이 YDB가 상분해 되는 산소 분압에 노출 되지 않도록 막아 준다면 상분해가 일어나는 산소 분압 이하에서도 YDB/YSZ 이중층은 안정적인 전해질 특성을 보이고 YSZ에 의해 전자 전도도가 억제 되기 때문에 YDB의 전해질 영역(electrolytic domain)보다 확장될 것이다. 그러나 YSZ 박막이 YDB가 상분해 되는 산소 분압에 노출 되는 것을 효과적으로 막아주지 못한다면 YDB/YSZ 이중층은 상분해가 일어나는 산소 분압 이하에서 예측했던 결과와는 다른 거동을 보일 것이다.

따라서 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 측정하여 낮은 산소 분압에서 어떠한 특성을 보이는 지 확인하였다. YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 측정에 앞서 이중층의 효과를 비교하기 위해 YDB와 YSZ 각각의 부분 전자 전도도를 측정하였다. 그리고 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 $700 \leq T/^\circ\text{C} \leq 800$ 의 온도 범위 및 $-12 \leq \log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) \leq -0.67$ 의 산소 분압 범위에서 측정하였다.

다음으로 YSZ 보다 이온 전도도가 높은 혼합 전도체(Mixed ionic electronic conductor, MIEC)에 YSZ 박막을 증착시켜 높은 이온 전도도는 유지하면서 전자 전도도를 크게 낮추어 고체 산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)의 전해질로서 사용하고자 하는 목적으로 LSCF6428($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$)에 YSZ를 코팅하여 그 효과를 확인하였다.

YSZ 전해질 코팅에 의한 효과를 확인하기 위하여 우선 LSCF6428의 전자 전도도 및 이온 전도도 값을 문헌으로부터 구하고[31], YSZ 박막을 증착한 LSCF의 전자 전도도 및 이온 전도도를 측정하여, 전자 전도도 억제 효과 및 SOFC의 연료조건의 산소 분압에서 전해질 영역이 확보 되는지 여부를 관찰하였다.

LSCF/YSZ 이중층을 제작하기 위하여 PLD(Pulsed laser deposition)법을 이용하여 LSCF 기판 위에 YSZ를 증착하였고, 전자 전도도 억제 효과를 확인하기 위하여 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 부분 전자 전도도(Partial electronic conductivity)를 측정하였다. 또한 전해질 영역을 확인하기 위하여 이온 전도도를 측정하여야 하는데 전자 전도도가 매우 높은 LSCF의 특성상 LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도만을 선택적으로 측정하는데 어려움이 있어, 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)으로 전체 전도도(Total conductivity)를 측정한 뒤 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구하였다. 부분 전자 전도도 및 이온 전도도 측정은 SOFC의 작동 온도 수준인 $800 \leq T/^\circ\text{C} \leq 900$ 의 온도 범위 및 $-17.2 \leq \log(P_{O_2} / \text{atm}) \leq -0.67$ 의 산소 분압 범위에서 측정하였다. 또한 LSCF/YSZ 이중층이 SOFC의 연료 조건의 산소 분압에서 우수한 전해질로서 성능을 보이는 지 판단하기 위하여 열린 회로 기전력(Open circuit voltage, OCV)을 $H_2/3\%H_2O$ 분위기 및 $700 \leq T/^\circ\text{C} \leq 900$ 의 온도 범위에서 측정하였다.

3.2 이중층 전해질 두께비 결정

YDB와 YSZ 그리고 LSCF와 YSZ를 이중층으로 구성할 때, YDB, LSCF의 이온 전도도는 유지하면서 YDB가 낮은 산소 분압에 노출되는 것을 막아주거나, LSCF의 높은 전자 전도도를 감소시키는 최적의 두께비를 고려하여야 한다. YSZ의 두께가 두꺼워질수록 전자 전도도는 감소하겠지만 이온 전도도 또한 YSZ 수준에 머물게 될 것이고, 반면에 YSZ의 두께가 너무 얇아지면 YDB가 낮은 산소 분압에 노출되어 상분해 되거나 LSCF의 높은 전자 전도도를 효과적으로 감소 시키지 못할 것이다.

T.-H. Kwon [5]은 GDC/YSZ 이중층 연구에서 최적의 두께비를 계산한 바 있는데, YSZ 박막의 두께가 GDC 두께의 10^{-4} 배 정도만 되어도 충분히 GDC의 환원을 막아줄 수 있다고 보고하였다.

그러나 GDC/YSZ 이중층의 두께비 계산에서 GDC와 YSZ의 전자의 전도도(electron conductivity, σ_n) 및 정공의 전도도(hole conductivity, σ_p)의 산소 분압(Oxygen partial pressure, P_{O_2})의존성이 각각

$$\sigma_n \propto P_{O_2}^{-1/4}, \quad \sigma_p \propto P_{O_2}^{1/4} \quad (3.1)$$

일 때, 정공의 전도도를 배제하고 전자의 전도도만을 가지고 전자 나뉘름수(electronic transference number, t_e)를 다음과 같이 계산하였다.

$$t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_i} = \frac{P_{O_2}^{-1/4}}{P_{O_2}^{-1/4} + P_n^{-1/4}} \quad (3.2)$$

σ_e , σ_i 는 각각 전자 전도도, 이온 전도도이며, P_n 은 전해질 영역의 하한의 산소 분압이다. 이중층 전해질의 전자 나뉘름 수 계산에 있어 정공의 전도도를 무시하고 전자의 전도도만을 이용하는 것은 문제점이 있으므로 이를 보완하여 더 정확하고 자세히 계산하고자 하였다.

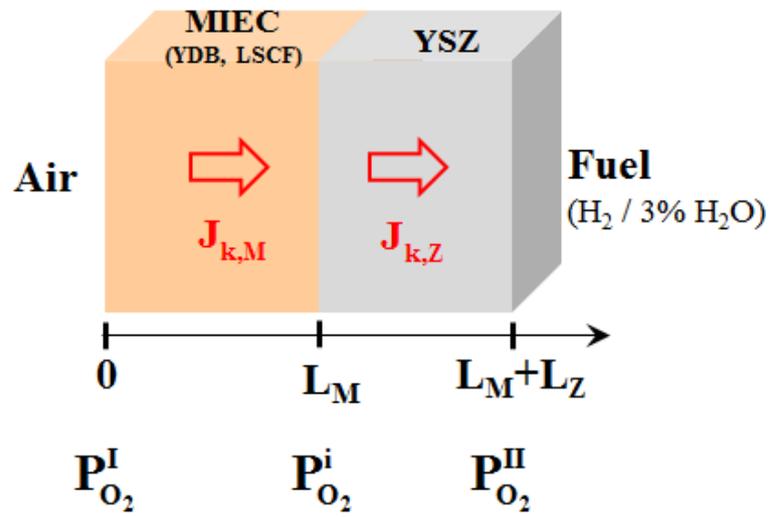


Fig. 3. 1. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer

먼저 Fig. 3. 1 에서 보듯이 YDB, LSCF와 같은 혼합 전도체(MIEC)층을 공기극(Cathode) 쪽에 YSZ층을 연료극(Anode) 쪽에 위치시켰을 때의 구조를 중심으로 기술하겠다.

여기서 J_k 는 k종의 흐름 밀도(flux)이며 이는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \frac{\partial \eta_k}{\partial x}, \quad (k = i, e) \quad (3.3)$$

여기서 i 와 e 는 각각 산소 이온(oxygen ion)과 전자(electron)를 의미한다. 이 때 열린 회로 조건(open circuit condition)하에서

$$J_i + J_e = 0 \quad (3.4)$$

이므로 산소 이온의 흐름은 아래와 같이 정리된다.

$$J_i = -\frac{RT}{4F^2} \sigma_i t_e \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial x} \quad (3.5)$$

이중층 전해질이 SOFC 운전 조건하에서 정상 상태(steady state)에 도달하게 되면, MIEC층을 통과하는 산소와 YSZ층을 통과하는 산소 이온의 흐름 밀도(flux)가 같아야 하므로,

$$J_{i,M} = J_{i,Z} \quad (3.6)$$

의 조건이 성립되어 이를 이용하면 두께 비율과 이에 따른 MIEC/YSZ 계면의 산소 분압의 관계를 나타낼 수 있다.

먼저 식 (3.5)를 적분하면

$$J_i = -\frac{RT}{4F^2 x} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_i t_e d \ln P_{O_2} \quad (3.7)$$

여기서 σ_i 은 전해질 영역에서 산소 분압에 관계 없이 일정하다고 가정하면

$$-\frac{RT}{4F^2} \sigma_i \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_e d \ln P_{O_2} \quad (3.8)$$

이 된다.

이제 적분 기호 안의 적분을 풀어야 할 차례다.

적분을 풀기에 앞서 전자 나뉠수가 식 (3.2)와 같고 전자 전도도 σ_e 는

다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p = \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4} + \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4} \quad (3.9)$$

$\sigma_{e,m}$ 은 주어진 온도 조건 하에서 나타나는 최소 전자 전도도이고, $P_{O_2}^*$ 는 그때의 산소 분압이다.

식 (3.9)를 식 (3.2)에 대입하면

$$t_e = \frac{\frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4} + \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4}}{\frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4} + \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4} + \sigma_i} \quad (3.10)$$

이고, hyperbolic cosine 꼴로 변형하면 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$t_e = \frac{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right)}{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} = 1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} \quad (3.11)$$

이제 식 (3.7)의 적분을 풀기 위해 적분 기호 안에 식 (3.11)을 대입하면

$$\int_{\ln P_{O_2}'}^{\ln P_{O_2}''} t_e d \ln P_{O_2} = \int_{x'}^{x''} \left(1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} \right) dx \quad (3.12)$$

여기서 $x = \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*}\right)$, $dx = d \ln P_{O_2}$ 이다.

식 (3.12) 의 괄호 안의 적분을 풀기 위하여 Murray R. Spiegel 이 쓴 "MATHEMATICAL HANDBOOK of formulas and tables"의 적분 식 14.581을 참조하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\int_{x'}^{x''} \left(1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_{e,m} \cosh\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} \right) dx = \left[x - \frac{4\sigma_i}{\sqrt{\sigma_i^2 - \sigma_{e,m}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_i - \sqrt{\sigma_i^2 - \sigma_{e,m}^2}}{\sigma_{e,m} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_i + \sqrt{\sigma_i^2 - \sigma_{e,m}^2}} \right) \right]_{x'}^{x''} \quad (3.13)$$

이제 위에서 얻은 관계식들을 이용하여 YDB/YSZ와 LSCF/YSZ 이중층의 두께비를 결정해 보자.

먼저 YDB/YSZ 이중층의 두께비를 결정하기 위하여 이중층의 구조와 각 성분의 두께 및 산소 분압이 다음과 같이 정의 될 때,

$$\begin{array}{c|c|c} \text{YDB} & & \text{YSZ} \\ \hline P'_{O_2} & P''_{O_2} & P'''_{O_2} \\ \hline 0 & t & 1 \end{array}$$

식 (3.6) 및 (3.7)로부터

$$J_o^{YDB} = J_o^{YSZ} \quad (3.14)$$

$$\frac{RT}{8F^2 t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,B} t_{e,B} d \ln P_{O_2} = \frac{RT}{8F^2 (1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,Z} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.15)$$

여기서 YDB와 YSZ의 이온 전도도 $\sigma_{i,B}$, $\sigma_{i,Z}$ 은 각각 문헌[6], [2]으로부터 구하고 YDB/YSZ 이중층의 전해질 영역의 산소 분압 범위에서 일정한 값을 가진다고 가정하면 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{\sigma_{i,B}}{t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,B} d \ln P_{O_2} = \frac{\sigma_{i,Z}}{(1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.16)$$

식 (3.16)의 좌변과 우변을 식 (3.13)을 이용하여 적분을 풀고 정리하면 최종적으로 YDB/YSZ 두께비에 따른 계면 산소 분압을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\frac{L_Z}{L_B} = \frac{1-t}{t} = \frac{\sigma_{i,Z} \left[x - \frac{4\sigma_{i,Z}}{\sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} - \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}}{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} + \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \right) \right]_{x''}}{\sigma_{i,B} \left[x - \frac{4\sigma_{i,B}}{\sqrt{\sigma_{i,B}^2 - \sigma_{e,m,B}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m,B} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,B} - \sqrt{\sigma_{i,B}^2 - \sigma_{e,m,B}^2}}{\sigma_{e,m,B} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,B} + \sqrt{\sigma_{i,B}^2 - \sigma_{e,m,B}^2}} \right) \right]_{x'}} \quad (3.17)$$

위의 식 (3.17)을 이용하여 YDB/YSZ 이중층의 두께비에 따른 계면에서의 산소 분압 관계를 Fig. 3. 2 에 나타내었다.

Fig. 3. 2 에서 보듯이 YDB의 상분해를 억제하기 위해 800, 700, 600, 500°C에서 YDB/YSZ의 두께비 L_Z/L_B 는 각각 10^{-3} , 2×10^{-4} , 3×10^{-7} , 2×10^{-8} 이상의 두께 비율을 가져야 한다.

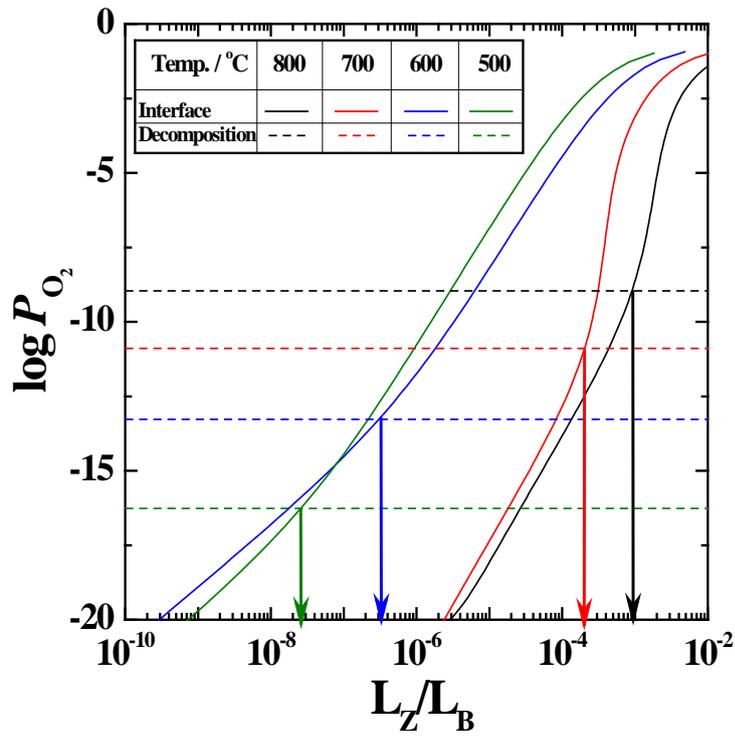


Fig. 3. 2. Interfacial oxygen partial pressure as a function of YDB/YSZ thickness ratio

다음으로 LSCF/YSZ 이중층의 두께비를 결정하기 위하여 이중층의 구조와 각 성분의 두께 및 산소 분압이 다음과 같이 정의 될 때,

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{LSCF} & \text{YSZ} & \\ \hline P'_{O_2} & P''_{O_2} & P'''_{O_2} \\ \hline 0 & t & 1 \\ \hline \end{array}$$

식 (3.6) 및 (3.7)로부터

$$J_O^{LSCF} = J_O^{YSZ} \quad (3.18)$$

$$\frac{RT}{8F^2 t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,F} t_{e,F} d \ln P_{O_2} = \frac{RT}{8F^2 (1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,Z} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.19)$$

여기서 LSCF와 YSZ의 이온 전도도 $\sigma_{i,F}$, $\sigma_{i,Z}$ 은 각각 문헌[31], [2]으로부터 구하고 LSCF/YSZ 이중층의 전해질 영역의 산소 분압 범위에서 일정한 값을 가진다고 가정하면 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{\sigma_{i,F}}{t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,F} d \ln P_{O_2} = \frac{\sigma_{i,Z}}{(1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.20)$$

이 때, LSCF의 이온 전도도는 전자 전도도에 비해 무시할 수 있을 만한 크기 이므로

$$t_{e,F} = \frac{\sigma_{e,F}}{\sigma_{e,F} + \sigma_{i,F}} \approx 1, \quad (\because \sigma_{e,F} \gg \sigma_{i,F}) \quad (3.21)$$

식 (3.20)의 우변을 식 (3.12)를 이용하여 적분을 풀고 정리하면 최종적으로 LSCF/YSZ 두께비에 따른 계면 산소 분압을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\frac{L_Z}{L_F} = \frac{1-t}{t} = \frac{\sigma_{i,Z} \left[x - \frac{4\sigma_{i,Z}}{\sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} - \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}}{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} + \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \right) \right]_{x''}^{x'}}{\sigma_{i,F} \ln \left(\frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \right)} \quad (3.22)$$

다음으로 LSCF/YSZ 두께비에 따른 평균 이온 나뉠수를 계산해 보자.

LSCF/YSZ 이중층이 Fig. 3. 1 과 같을 때, 이중층의 평균 이온 나뉠수는 다음과 같다.

$$t_i^{bilayer} = \frac{\int_{\ln P_{O_2}^I}^{\ln P_{O_2}^{II}} t_{i,F} d \ln P_{O_2} + \int_{\ln P_{O_2}^I}^{\ln P_{O_2}^{II}} t_{i,Z} d \ln P_{O_2}}{\int_{\ln P_{O_2}^I}^{\ln P_{O_2}^{II}} d \ln P_{O_2}} \quad (3.23)$$

여기서 t_i 는 이온 나뉠 수(ionic transference number)이며 다음의 관계식을 따른다.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad (3.24)$$

여기서 σ_{total} 은 전체 전도도(total conductivity)이다.

LSCF의 이온 나뉠 수는 문헌[7]으로부터 이온 전도도와 전체 전도도 값으로부터 구한다. 이때 LSCF/YSZ 이중층에서 LSCF는 YSZ층에 의해 낮은 산소 분압 분위기에 노출되지 않는다고 가정하면 LSCF의 이온 전도도와 전체 전도도는 산소 분압에 관계없이 일정한 값을 가지며 LSCF의 이온 나뉠 수는 상수로 볼 수 있다.

또한 YSZ의 이온 나뉠 수는 전해질 영역에서 1에 가까우므로 마찬가지로 상수로 볼 수 있다.

따라서 식 (3.23)으로부터 LSCF/YSZ 두께비에 따른 평균 이온 나뉠수를 계산할 수 있다.

위의 식 (3.22)와 식 (3.23)으로부터 계산한 LSCF/YSZ 두께비에 따른 계면 산소 분압과 평균 이온 나뉠수를 각각 Fig. 3. 4, Fig. 3. 5 에 나타내었다.

LSCF/YSZ 두께비에 따른 평균 이온 전도도는 LSCF/YSZ 이중층이 직렬 회로(series circuit)일 때, LSCF와 YSZ 각각의 저항의 합으로부터 계산하였다. (Fig. 3. 2)

Fig. 3. 3, 3. 4, 3. 5 에서 보듯이 LSCF/YSZ 이중층 계면에서 산소 화학 포텐셜이 일정하다는 Continuity hypothesis를 가정하고 계산한 결과, LSCF:YSZ 두께비가 1000:1 ~ 100:1 수준이면 이중층의 평균 이온 전도도는 YSZ의 5배, 평균 이온 나뉠수는 0.9 이상으로 예상된다.

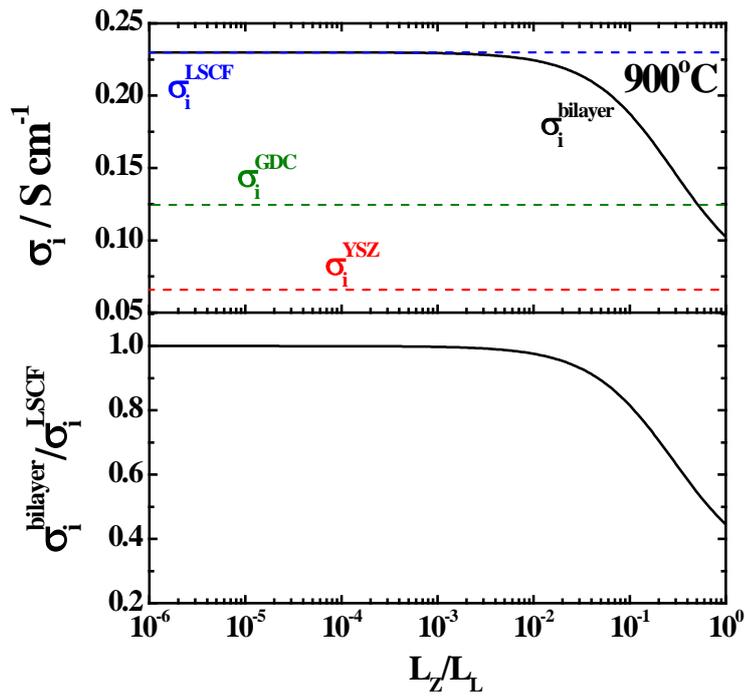


Fig. 3. 3. Average ionic conductivity as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

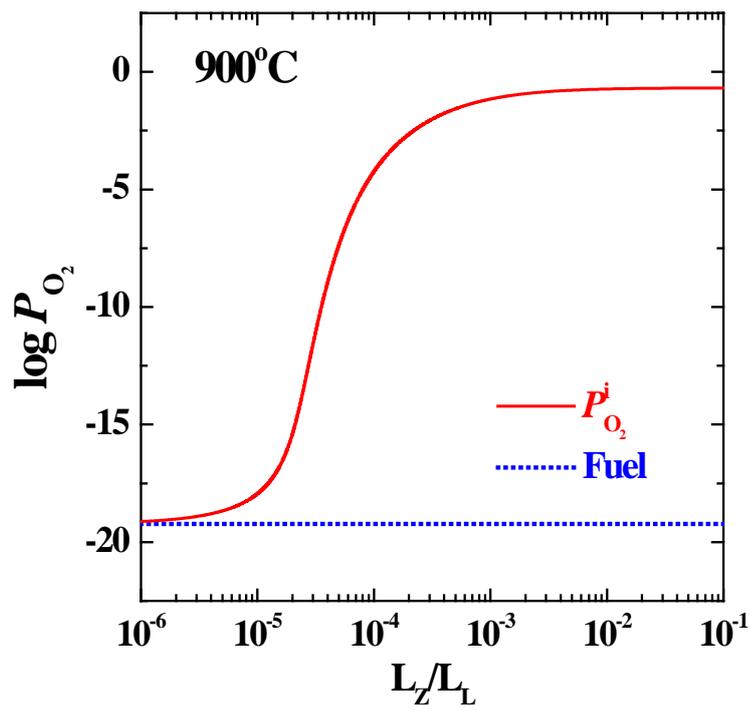


Fig. 3. 4. Interfacial oxygen partial pressure as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

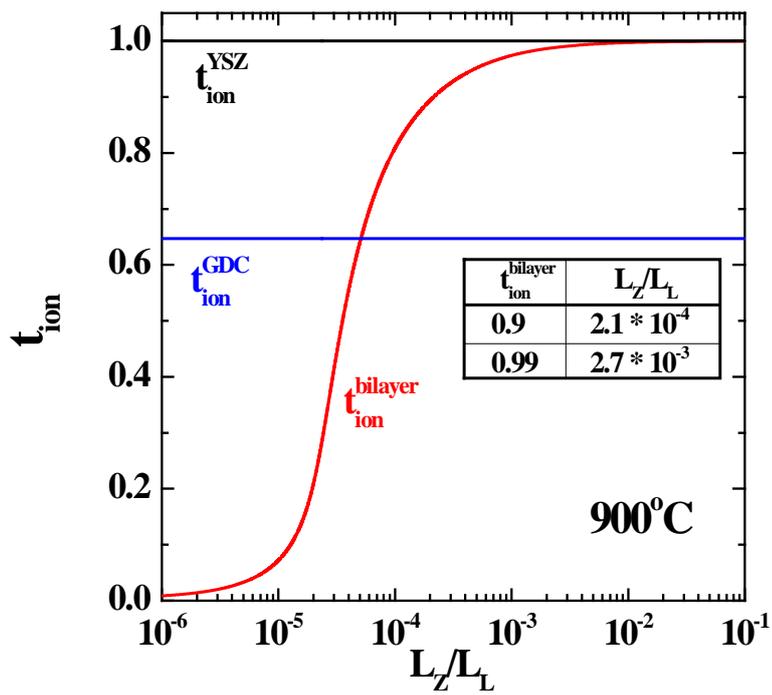


Fig. 3. 5. Average ionic transference number as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

3.3 시편의 준비

3.3.1 $\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92-\delta}$ 의 준비

실험에 사용한 YDB 시편은 Aldrich 社의 상용 Y_2O_3 분말과 Bi_2O_3 분말을 사용하여 Y_2O_3 가 27 mol%가 되도록 칭량한 뒤 고상법(solid state reaction)으로 준비하였다. 두 종류의 분말이 균일하게 섞이도록 바이알 병에 원료 분말과 지르코니아 볼, absolute alcohol을 넣어준 뒤, 12시간 Ball milling 하였다. 그 후 hot plate에서 stirring bar로 용액을 저어주면서 수시간 동안 absolute alcohol을 증발시켰다. 이렇게 얻어진 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 분당 3°C 로 승온하여 800°C 에서 10시간 동안 공기 중에서 하소하였다. 그 다음 하소된 분말을 알루미늄 유발과 체를 이용하여 곱게 만들어 최종적으로 YDB 분말을 얻었다. 이 분말을 원판형 금속 몰드를 이용하여 일축 성형 한 뒤 냉간 등방 압축기(Cold Isostatic Pressing, CIP)로 150MPa의 압력을 가해 성형하였다. 그 후, 1070°C 에서 10시간 소결하여 상대밀도가 $96.5 \pm 0.9\%$ 인 소결체를 얻었다. Fig. 3. 6 (a) 은 YDB 소결체의 X-선 회절 패턴이고, Fig. 3. 6 (b) 는 시편의 미세구조를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 분석한 것이다. 입자의 크기는 $29.2 \pm 5.6 \mu\text{m}$ 이다.

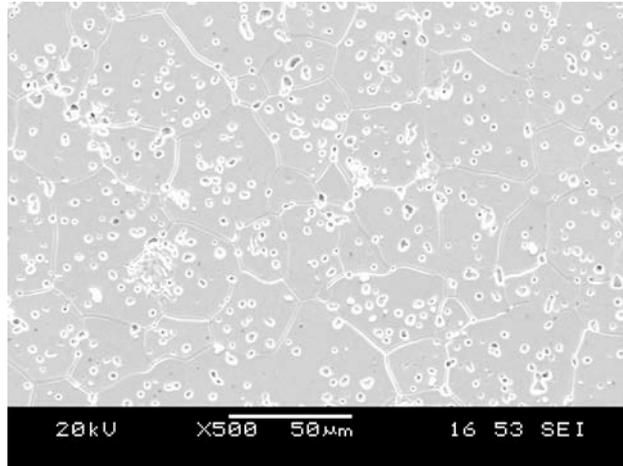
LSCF6428 시편은 Fcelltech 社에서 제조한 상용 LSCF6428분말을 이용하여 제조하였다. 냉간 등방 압축기(CIP)로 150 MPa의 압력을 가해 성형한 후, 1300°C 에서 15시간 동안 소결하여 상대 밀도 $97.9 \pm 0.8\%$ 인 소결체를 얻었다. 그리고 주사 전자 현미경(SEM)과 X-선 회절을 이용하여 미세구조와 회절패턴을 분석하였다.(Fig. 3. 7) 입자의 크기는 $7.02 \pm 0.99 \mu\text{m}$ 이다.

YSZ 시편은 일본 Tosoh 社에서 제조한 8 mol% YSZ 분말을 사용하여 제조하였다. 위의 LSCF 시편과 마찬가지로 CIP를 이용하여 150 MPa의 압력으로 성형한 뒤, 1550°C 에서 12시간 동안 소결하였다.

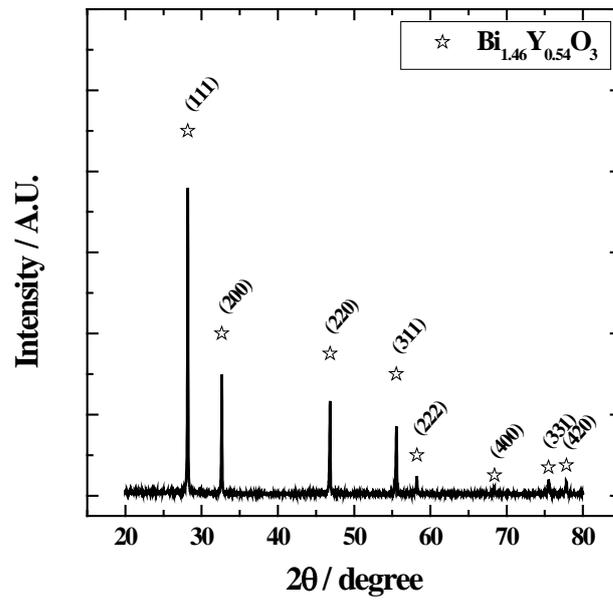
상대밀도는 98.5 ± 0.2 %이며 입자의 크기는 6.04 ± 0.92 μm 이다. Fig. 3. 8 (a)와 (b)에 준비된 YSZ 시편의 미세구조와 X-선 회절패턴 분석 결과가 나타나 있다.

준비된 YDB와 LSCF 시편을 각각 2 mm, 1 mm 두께로 가공한 후, 시편의 양면을 BUEHLER 社의 Diamond suspension을 이용하여 1 μm 까지 연마하여 PLD (Pulsed Laser Deposition)을 이용하여 YSZ를 증착할 때 YSZ가 고르게 잘 증착될 수 있도록 하였다.

YSZ 시편은 PLD 장비의 타겟 홀더 사이즈에 적합한 크기로 절삭하여 연마하였다.

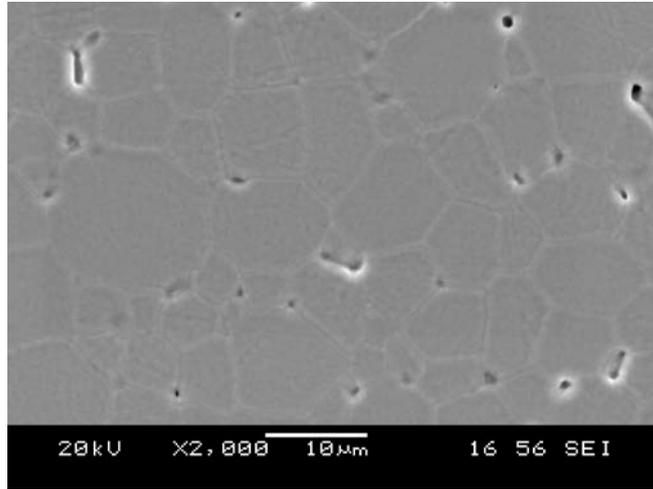


(a)

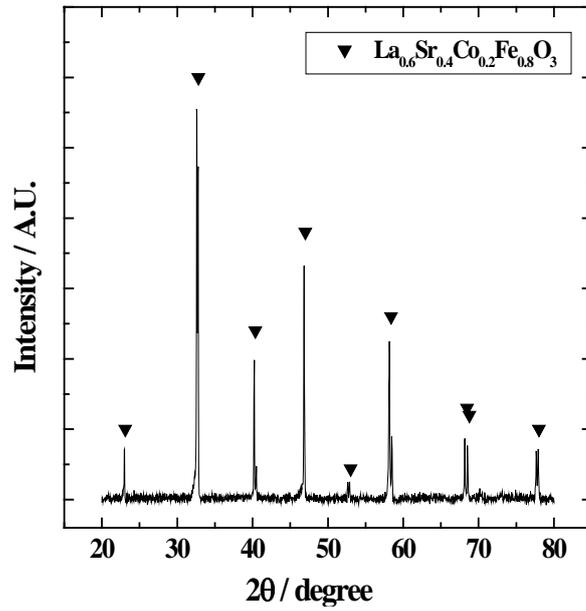


(b)

Fig. 3. 6. (a) SEM image of YDB (sintered at 1070°C for 10 hours)
(b) XRD patterns of the as-sintered YDB

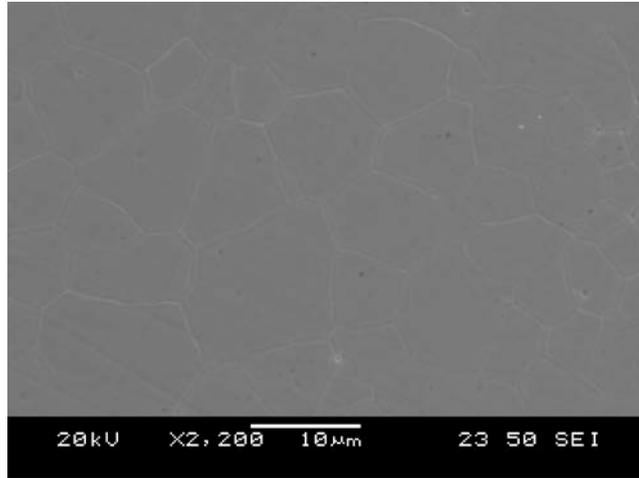


(a)

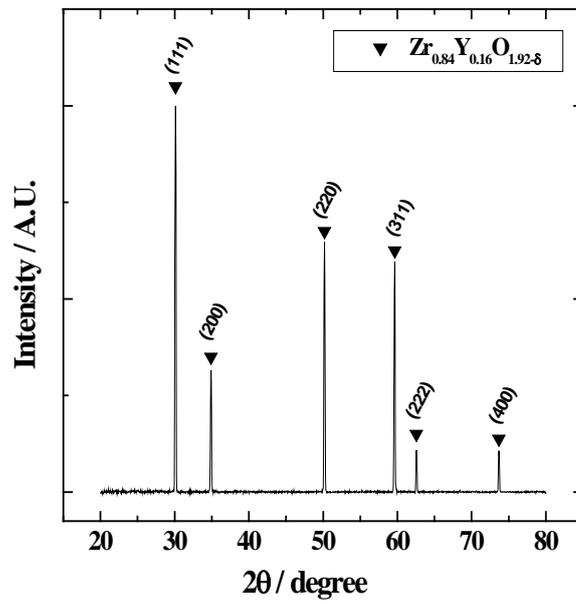


(b)

Fig. 3. 7. (a) SEM image of LSCF6428 made of Fcelltech powder (sintered at 1300°C for 15 hours) (b) XRD patterns of the as-sintered LSCF6428



(a)



(b)

Fig. 3. 8. (a) SEM image of YSZ made of Tosoh powder (sintered at 1550°C for 12 hours) (b) XRD patterns of the as-sintered YSZ

3.3.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)

PLD는 펄스 레이저 광선을 이용한 물리적 박막 증착 방법의 하나이다. 주로 자외선(Ultraviolet Ray, UV) 범위의 파장을 사용하여 증착 시키고자 하는 물질을 타겟으로부터 떨어져 나오게 한 뒤 기판 위에 연속적으로 증착 시키는 원리이다. [32]

PLD 장비는 타겟과 기판 홀더가 내재된 진공 챔버(vacuum chamber)와 외부에 레이저 발생장치로 구성되어 있다. 진공 챔버에는 투명한 렌즈가 장착되어 있는데 이는 UV를 투과 시킨다. 진공 챔버 외부에는 레이저 광선을 타겟 표면에 모아주는 렌즈가 있다. Fig. 3. 9에 PLD 장비의 모식도를 나타내었다. 레이저 발생 장치는 Lambda Physik 社의 LPX 305 i KrF excimer laser 모델을 사용하였다.

레이저 광선이 타겟 표면에 맞게 되면 매우 복잡한 물리적 현상이 일어나는데, 이는 레이저의 특성, 타겟(target) 물질의 열역학적(thermodynamic) 특성 등에 따라 다르게 나타난다. 타겟 표면에서 레이저가 흡수되면 레이저 광선의 전자기적 에너지(electromagnetic energy)에 의해 전자의 여기(electronic excitation)를 발생시킨다. 그리고 열적, 화학적, 기계적 에너지가 복합적으로 작용하여 타겟으로부터 물질을 증발(evaporation) 시킨다. 타겟에서 빠져나온 물질은 원자, 분자, 전자, 이온, 클러스터로 구성된 고에너지 증기(energetic evaporants)이며 타겟 물질의 종류에 따라 10~100 eV의 에너지 범위를 가진다. 이를 주로 플럼(plume)이라고 부른다. 플럼은 방사(irradiation)된 후에 빠르게 기판으로 퍼져 표면에 연속적으로 증착되게 된다.

PLD를 이용하여 증착하는 방법은 증착할 수 있는 면적이 작아 산업적인 측면에서 상용화에는 어려움이 있다. 그러나 최근에는 PLD를 이용하여 대면적(large-scale) 증착 방안들이 제시되고 있는 등 PLD의 단점을 해결하고자 하는 연구도 많이 진행되고 있다.

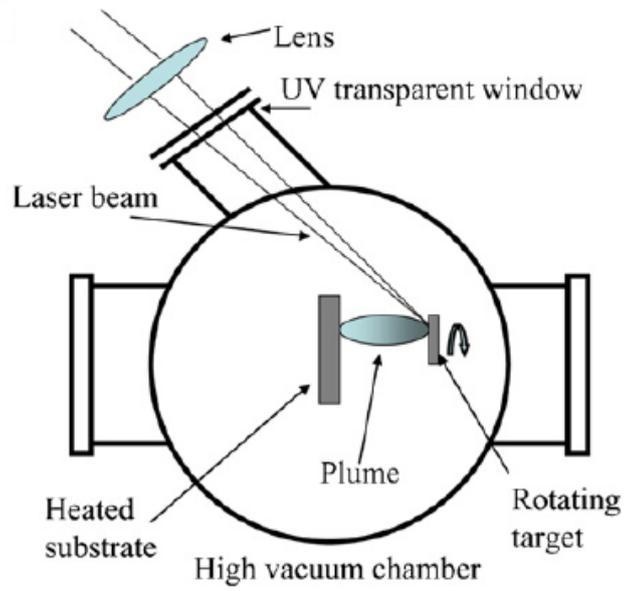


Fig. 3. 9. Schematic representation of a PLD system [32]

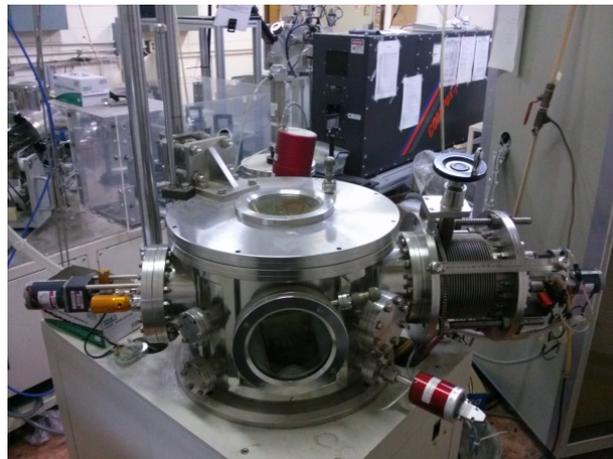


Fig. 3. 10. PLD system made by Korea Vacuum Tech., LTD

3.3.3 YDB/YSZ와 LSCF/YSZ 이중층의 준비

YDB/YSZ와 LSCF/YSZ 이중층 시편은 PLD법을 이용하여 각각 YDB, LSCF 기판 위에 YSZ 박막을 증착하였다. 본 연구에서 수행한 증착 조건은 다음과 같다. 증착 온도는 600°C이고, 레이저 밀도는 약 2.0 J/cm², 레이저 파장은 5 Hz, 타겟에서 기판까지의 거리(Target to Substrate Distance, TSD)는 40 mm로 두었다.

진공 챔버 내부의 산소 압력을 10 mTorr로 고정시킨 상태에서 3시간 동안 증착하여 YDB/YSZ 이중층의 두께비는 약 2000:1, LSCF/YSZ 이중층의 두께비는 약 500:1 의 시편을 제작하였다.

YDB/YSZ 이중층의 경우 이온 차단 전극(ion blocking electrode)으로 Pt foil을 쓰게 되면 YDB와 Pt가 반응하기 때문에, Au foil을 사용하였다. YDB/YSZ 시편과 Au foil의 접합성을 높이기 위해 준비된 YDB/YSZ 시편의 YSZ 층 위에 Au 코터(Coater)를 이용하여 약 200 nm 의 두께로 Au 층을 코팅하였다.

Fig. 3. 11 과 3. 13 에 YDB/YSZ 이중층, LSCF/YSZ 이중층 시편의 단면을 나타내었다. 그리고 Fig. 3. 12 와 3. 14 에 X-선 분석 결과를 나타내었다. SEM 이미지와 X-선 분석 결과로부터 YSZ가 잘 증착되었음을 확인할 수 있다.

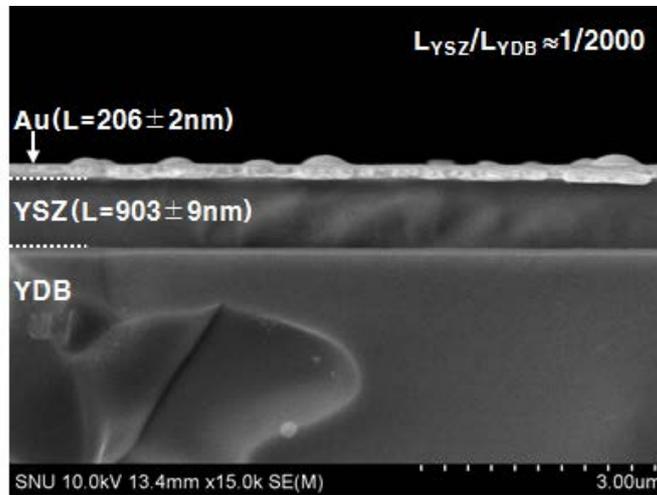


Fig. 3. 11. FE–SEM cross section image and deposition thickness of YDB/YSZ bilayer (YSZ thickness~0.9µm)

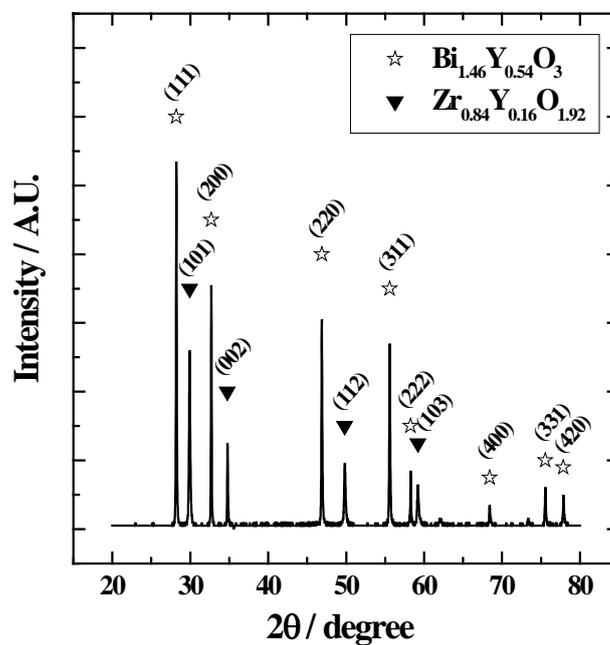


Fig. 3. 12. XRD patterns of the YDB/YSZ bilayer

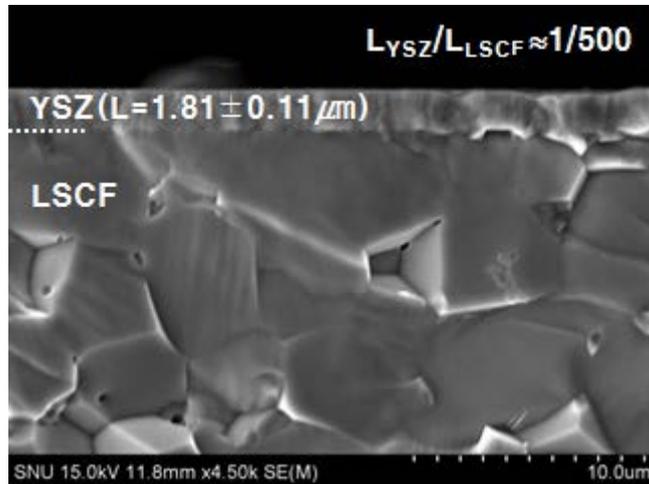


Fig. 3. 13. FE-SEM cross section image and deposition thickness of LSCF/YSZ bilayer (YSZ thickness~1.8 μ m)

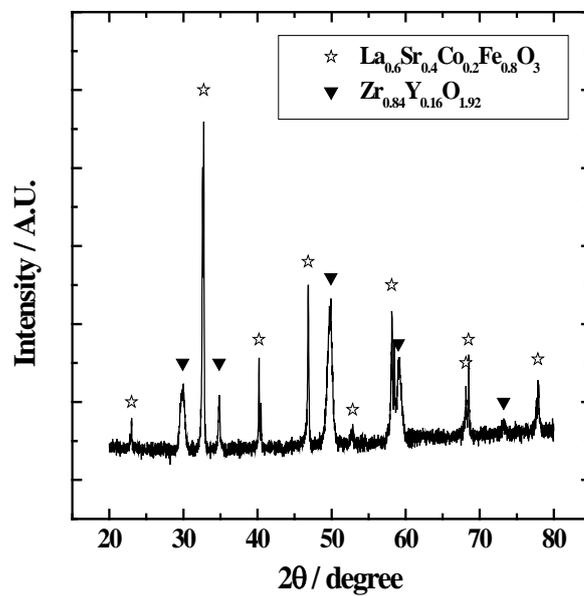


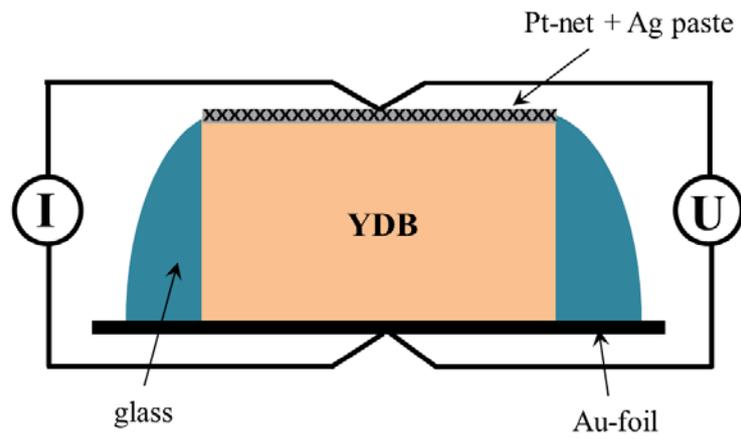
Fig. 3. 14. XRD patterns of the LSCF/YSZ bilayer

3.3.4 이온 차단 분극 셀의 준비

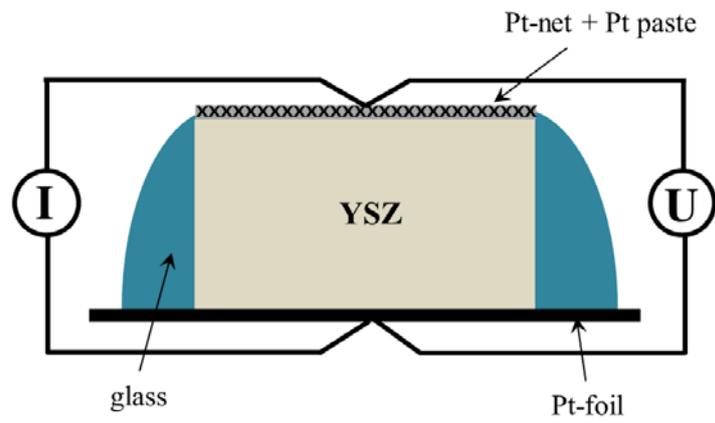
Hebb-Wagner 분극법을 이용한 이온 차단 분극 셀(ion blocking polarization cell)을 제작하기 위하여 우선 준비된 시편과 어닐링(annealing)하여 평평하게 편 후 이온 차단 전극(ion blocking electrode)로 사용할 Pt foil과 접합하였다. 이 때 시편과 Pt foil 사이에 접합이 잘 이루어 지도록 시편에 Pt paste를 평평하게 바른 후 접합하였다. 그리고 열처리 동안 시편과 Pt foil이 더 잘 붙을 수 있도록 알루미늄 도가니를 시편 위에 얹어 약간의 무게로 압력을 주고 열처리 하였다. YDB 시편의 경우는 800°C에서 2시간, LSCF 시편의 경우는 1000°C에서 2시간 열처리 하였다. 그 다음 시편의 나머지 한 쪽 면에도 Pt paste를 고르게 바른 후 Pt net을 덧대어 가역 전극(reversible electrode)을 만들었다. 그리고 Pt foil과 Pt net에 Pt wire를 접합하여 current collector로서 준비 하였다. 마지막으로 시편과 이온 차단 전극 사이로 산소가 유입되는 것을 막기 위하여 유리계 밀봉재(Aremco cerama-bindTM)를 이용하여 시편 측면과 Pt-foil을 밀봉하였다.

YDB 시편의 경우 Bismuth와 Pt가 반응하기 때문에 Pt foil과 Pt paste 대신 Au foil과 Ag paste를 이용하여 셀을 준비하였다.

준비된 이온 차단 분극 셀은 측정 온도와 산소 분압에서 Standard current source (Yokogawa 2553)으로 정전류(constant current)를 흘려주고 이 때 셀에 인가된 전압(voltage)을 Digital Multi Meter (Keithley 196)으로 측정하였다.



(a)



(b)

Fig. 3.15. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB (b) YSZ

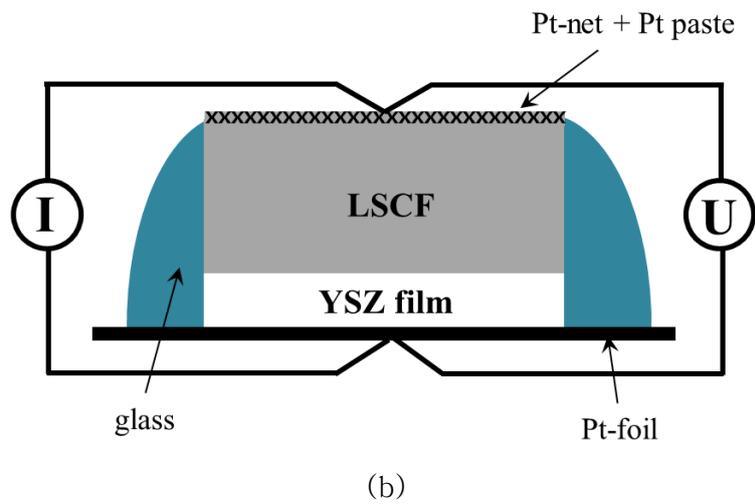
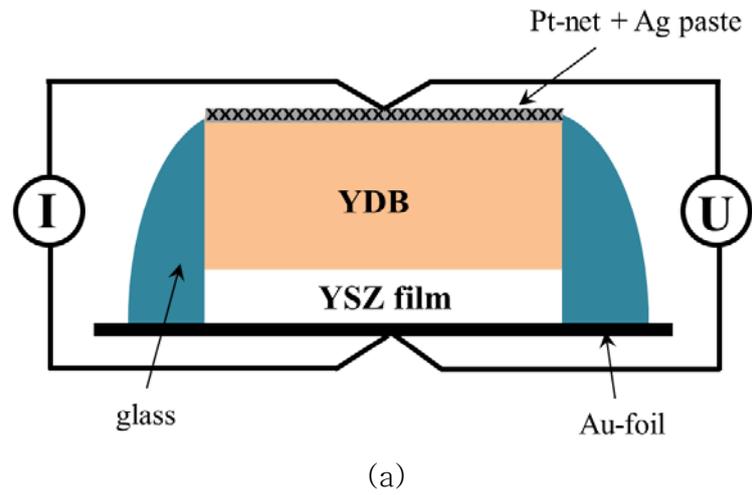


Fig. 3.16. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB/YSZ bilayer (b) LSCF/YSZ bilayer

3.4 부분 전자 전도도 측정

3.4.1 분극법에 의한 전자 전도도 분리

Pt-net + Ag paste 으로 구성된 가역 전극(Reversible electrode)으로는 산소와 전자의 출입이 모두 가능한 반면, Pt foil로 구성된 이온차단 전극(Ion-blocking electrode)으로는 밀봉재에 의해 외부에서 산소 출입이 차단된 상태이기 때문에 전자의 이동만 가능하다.

이온 차단 전극에서 시편 내부에 존재하는 산소와 외부에서 가해준 정전류(Constant current, I)에 의해 흐르는 전자가 만나 산소 이온(Oxygen ion)이 되는 반응은 다음과 같다.



이를 화학 포텐셜(Chemical potential, μ) 및 전기 화학 포텐셜(Electrochemical potential, η) 차이로 표현하면 아래와 같다.

$$(\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') + 4(\eta_e'' - \eta_e') = 2(\eta_{O^{2-}}'' - \eta_{O^{2-}}') \quad (3.26)$$

가역 전극에서 이온 차단 전극 방향으로 정전류를 흘려주었을 때, 초기에는 산소와 전자가 모두 이동하지만 이온 차단 전극에 의해 산소 이온의 흐름은 점점 감소하다가 멈추게 되고, 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압(Oxygen partial pressure)이 낮아지게 된다. 이와 동시에 시편 양단의 산소 분압 차이에 의해 농도물매가 형성됨에 따라 가역 전극 쪽으로부터 산소가 유입된다.

이때, 가해준 전기장(Electric field)에 의해 이온 차단 전극에서 가역전극으로 흐르는 산소 이온의 유량(Oxygen ionic flux)과 산소 분압 차이에 의해 가역 전극에서 이온 차단 전극으로 흐르는 산소 원자의 유량(Oxygen atomic flux) 사이에 일정한 균형이 형성되고, 산소 이온의 화학 포텐셜에 어떤 차이를 유지한 상태가 된다. 이를 정상 상태(Steady state)라고 하며 이 때 산소 이온의 Flux, $J_{O^{2-}}$ 는 0 이 된다.

산소 이온의 Flux는 다음의 식과 같고,

$$J_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} \nabla \eta_{O^{2-}} \quad (3.27)$$

[σ : 전기전도도 (S/cm), F : 패러데이상수]

정상 상태에서 $J_{O^{2-}} = 0$ 이므로,

$$\nabla \eta_{O^{2-}} = 0 \quad (3.28)$$

이 된다.

그러므로 식 (3.28)를 식 (3.26)에 대입하면,

$$(\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2}) = -4(\eta''_e - \eta'_e) \quad (3.29)$$

시편 양단의 전기 화학 포텐셜 차이, U 는

$$\eta''_e - \eta'_e = -FU \quad (3.30)$$

이므로, 식 (3.30)을 식 (3.29)에 대입하면,

$$\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2} = 4FU \quad (3.31)$$

즉, 시편 양단의 전압(voltage, U)을 측정하면 시편 양단의 산소 화학 포텐셜 차이를 구할 수 있다.

한편, 정상 상태에서 시편에 흐르는 전류 밀도, i 는 전자에 의한 것이므로,

$$i = i_e = \frac{\sigma_e}{F} \frac{d\eta_e}{dx} \quad (3.32)$$

이를 시편의 두께, L 에 대해 적분하면,

$$i_e = \frac{1}{LF} \int_{\eta'_e}^{\eta''_e} \sigma_e d\eta_e \quad (3.33)$$

식 (3.30)과 식(3.31)의 관계로부터

$$\nabla \eta_e = -\frac{1}{4} \nabla \mu_{O_2} \quad (3.34)$$

이므로 이를 위의 식 (3.33)에 대입하면,

$$i_e = -\frac{1}{4LF} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} \sigma_e d\mu_{O_2} \quad (3.35)$$

이 된다. 식 (3.35)을 μ''_{O_2} 에 대해 미분하면,

$$\sigma_e(\mu_{O_2} = \mu''_{O_2}) = -4LF \left(\frac{di_e}{d\mu''_{O_2}} \right) \quad (3.36)$$

한편, 전류(I_e)와 전류밀도(i_e) 사이에는 다음의 관계가 있으므로,

$$I_e = i_e \times A \quad (3.37)$$

[A: 시편의 단면적]

식 (3.31)과 식 (3.37)을 식 (3.36)에 대입하면 최종적으로 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\sigma_e(\mu_{O_2} = \mu''_{O_2}) = -\frac{L}{A} \left(\frac{dI_e}{dU} \right) \quad (3.38)$$

즉, 전류(I)-전압(U) 곡선의 기울기로부터 부분전자전도도(σ_e)를 구할 수 있다.

3.4.2 전자와 정공의 전자 전도도 분리

전자 전도도(electronic conductivity, σ_e)는 전자에 의한 전도도(electron conductivity, σ_n)와 정공에 의한 전도도(hole conductivity, σ_p)의 합이다.

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p \quad (3.39)$$

앞서 식 (3.35)의 전자 전도도에 위의 식 (3.39)을 대입하면 아래와 같다.

$$i_e = -\frac{1}{4LF} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} (\sigma_n + \sigma_p) d\mu_{O_2} \quad (3.40)$$

한 편, YDB의 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)의 산소 분압 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma_n = \sigma_n^o \cdot P_{O_2}^{-1/4}, \quad \sigma_p = \sigma_p^o \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (3.41)$$

σ_n^o , σ_p^o 은 산소 분압 1 atm 일 때의 전자에 의한 전도도와 정공에 의한 전도도이다.

그리고 σ_n^* , σ_p^* 을 산소 분압 0.21 atm 일 때의 전자에 의한 전도도와 정공에 의한 전도도라고 하면,

$$\sigma_n^* = \sigma_n^o \cdot 0.21^{-1/4}, \quad \sigma_p^* = \sigma_p^o \cdot 0.21^{1/4} \quad (3.42)$$

위의 식 (3.31)과 (3.42)로부터

$$\sigma_n = \sigma_n^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4}, \quad \sigma_p = \sigma_p^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.43)$$

식 (3.43)를 식 (3.40)에 대입하고 산소 분자의 화학 포텐셜이

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln P_{O_2} \quad (3.44)$$

에서

$$\nabla \mu_{O_2} = RT \nabla \ln P_{O_2} \quad (3.45)$$

인 관계를 이용하여 적분을 풀면 최종적으로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$I_e = \frac{RT}{LF} \left[\sigma_n^* \left\{ \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) - 1 \right\} + \sigma_p^* \left\{ 1 - \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) \right\} \right] \quad (3.46)$$

따라서, 가해진 정전류 (I)와 정상 상태에서의 전압 (U)에 대해 위의 식 (3.46)을 fitting 하면 σ_n^* 와 σ_p^* 를 구할 수 있다.

3.4.2 Continuity hypothesis 를 가정한 MIEC/YSZ 이중층의 부분전자 전도도 계산

T.-H. Kwon [5]은 이중층 전해질 계면에서 산소 화학 포텐셜이 일정하다는 소위 Continuity hypothesis 를 이용하여 GDC/YSZ 이중층 전해질의 부분 전자 전도도를 계산하였다.

산소 분자의 화학 포텐셜 μ_{O_2} 는 식 (3.34)의 관계를 따르므로 이를 식 (3.45)에 대입하면

$$d\eta_e = -\frac{RT}{4} d \ln P_{O_2} \quad (3.47)$$

가 된다. 위의 식 (3.47)을 식 (3.33)의 정상 상태에서의 전류 밀도 i_e 에 대입하면

$$i_e = -\frac{RT}{4LF} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \sigma_e d \ln P_{O_2} \quad (3.48)$$

이 되고,

Flux J_e 와 전류 밀도 i_e 는 다음과 같은 관계를 가지므로

$$i_e \cdot A = I_e = J_e \cdot F \cdot A \quad (3.49)$$

식 (3.49)를 식 (3.48)에 대입하여 아래와 같이 flux J_e 와 전자 전도도 σ_e 사이의 관계를 알 수 있다.

$$J_e = -\frac{RT}{4LF^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \sigma_e d \ln P_{O_2} \quad (3.50)$$

여기에 앞서 구한 식 (3.43)을 대입하면 flux J_e 와 산소 분압 P_{O_2} 사이의 관계를 이끌어 낼 수 있다.

$$J_e = -\frac{RT}{4LF^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \left\{ \sigma_n^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.51)$$

T.-H. Kwon [5]은 GDC/YSZ 이중층의 계면에서 전자나 산소 빈자리 등이 쌓이지 않는다는 가정하에 GDC와 YSZ의 전자 flux는 아래 식과 같이 동일하므로

$$J_e^{GDC} = J_e^{YSZ} \quad (3.52)$$

식 (3.51)과 식 (3.52)의 관계식을 이용하여 문헌에서 보고하는 GDC와 YSZ의 전자와 정공의 전도도 값을 대입하고 정리하여 GDC/YSZ 이중층의 전류(I)-전압(U) 특성을 계산하였다. 그리고 이를 식 (3.38)과 같이 전류(I)-전압(U) 곡선의 기울기로부터 최종적으로 GDC/YSZ의 부분 전자 전도도를 계산하였다. [자세한 내용은 T.-H. Kwon의 공학석사학위 논문 (2011) 참조]

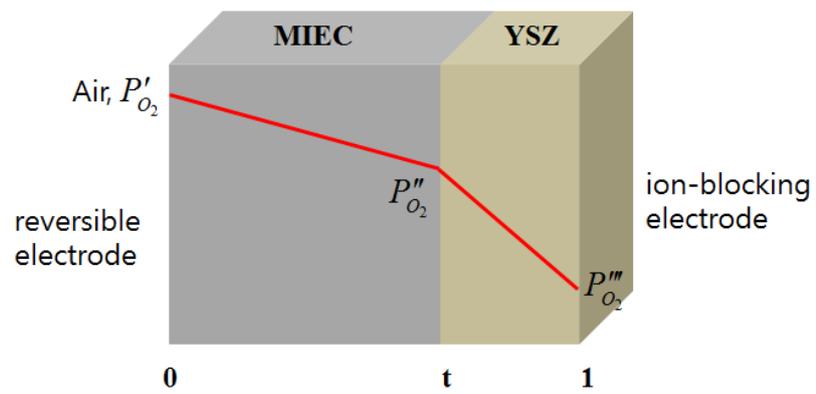


Fig. 3. 17. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer with the Continuity hypothesis assumption

① YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 계산

YDB/YSZ, LSCF/YSZ 이중층의 전류(I)-전압(U) 관계식 계산에 앞서 MIEC/YSZ 이중층의 모식도를 Fig. 3. 17 에 나타내었다. 가역 전극(reversible electrode)쪽의 산소 분압은 P'_{O_2} , 계면에서의 산소 분압은 P''_{O_2} , 이온 차단 전극(ion-blocking electrode)쪽의 산소 분압은 P'''_{O_2} 으로 표시하였다.

먼저 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 특성을 계산하기 위하여 식 (3.52)에서부터 시작하자.

$$J_e^{YDB} = J_e^{YSZ} \quad (3.53)$$

YDB의 전자에 의한 전도도와 정공에 의한 전도도는 각각 산소 분압의 $-1/4, 1/4$ 제곱에 비례하므로 위의 관계식 (3.51)에 대입하면,

$$J_e^{YDB} = -\frac{RT}{4L^{YDB}F^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \left\{ \sigma_n^{*,YDB} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YDB} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.54)$$

그리고 YSZ의 flux는

$$J_e^{YSZ} = -\frac{RT}{4L^{YSZ}F^2} \int_{P''_{O_2}}^{P'''_{O_2}} \left\{ \sigma_n^{*,YSZ} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YSZ} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.55)$$

이다.

위의 식 (3.54)와 (3.55)를 식 (3.53)에 대입하여 전류(I)-전압(U)의 관계식으로 정리하면 최종적으로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$I_e^{YSZ} = \frac{ART}{F} \left\{ P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_3 \left[\frac{2(P_1+P_2)}{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\} + \sqrt{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\}^2 + 4(P_1+P_2)(P_3+P_4)}} \right] \right. \\ \left. - P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_1 \left[\frac{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\} + \sqrt{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\}^2 + 4(P_1+P_2)(P_3+P_4)}}}{2(P_1+P_2)} \right] \right\} \quad (3.56)$$

여기서 P_1, P_2, P_3, P_4 은

$$P_1 = \frac{\sigma_p^{*,YSZ}}{L^{YSZ}}, \quad P_2 = \frac{\sigma_p^{*,YDB}}{L^{YDB}}, \quad P_3 = \frac{\sigma_n^{*,YSZ}}{L^{YSZ}}, \quad P_4 = \frac{\sigma_n^{*,YDB}}{L^{YDB}} \quad (3.57)$$

이다. 식 (3.56)의 전개 과정은 T.-H. Kwon의 공학석사학위 논문 (2011)에 상세히 나와 있으므로 여기서는 최종식만 기술하였다.

결과적으로 위의 식 (3.56)으로부터 얻어진 전류-전압 거동의 기울기로부터 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산할 수 있다.

② LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 계산

다음으로 LSCF의 경우 GDC, YSZ와 같이 전해질 영역에서 전자의 전도도와 정공의 전도도가 각각 산소 분압의 $-1/4$, $1/4$ 의 비례관계를 갖지 않기 때문에 T.-H. Kwon [5]이 계산한 방법으로 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산할 수 가 없다. 따라서 문헌에서 보고하는 LSCF의 전자 전도도 값을 이용하여 식 (3.50)에 대입하는 방법으로 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산하고자 하였다.

LSCF6428의 부분 전자 전도도 값은 I.-J. Son [31]의 공학석사학위논문을 참고하였다. Fig. 3. 18에 LSCF6428의 온도와 산소 분압에 따른 전기전도도 값이 나타나 있다. 이 값을 Polynomial fitting 하여 전기 전도도와 산소 분압에 대한 관계식을 구하였다. 식 (3.58)은 900도에서의 전기 전도도 값을 산소 분압에 대해 3차 식으로 polynomial fitting 하여 얻은 식이다.

$$\sigma_e^{LSCF} = 262.48 + 91.096 \log P_{O_2} + 7.418 (\log P_{O_2})^2 - 0.34495 (\log P_{O_2})^3 \quad (3.58)$$

식 (3.58)를 식 (3.50)에 대입하면

$$J_e^{LSCF} = -\frac{RT}{4L^{LSCF}F^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \left\{ 262.48 + 39.56 \ln P_{O_2} + 1.399 (\ln P_{O_2})^2 - 0.0282 (\ln P_{O_2})^3 \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.59)$$

여기서 가역 전극(reversible electrode) 쪽의 산소 분압 P'_{O_2} 은 0.21 atm으로 고정하고 적분을 풀면,

$$J_e^{LSCF} = -\frac{RT}{4L^{LSCF}F^2} \left[262.48 \ln P''_{O_2} + 19.78 (\ln P''_{O_2})^2 + 0.4663 (\ln P''_{O_2})^3 - 7.05 \times 10^{-3} (\ln P''_{O_2})^4 + 363.14 \right] \quad (3.60)$$

이 된다.

한편, YSZ의 경우 전해질 영역에서 전자 및 정공의 전도도는 각각 산소 분압의 $-1/4$, $1/4$ 에 비례하므로

$$\sigma_e^{YSZ} = \sigma_n^{YSZ} + \sigma_p^{YSZ} = \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.61)$$

이를, 식 (3.50)에 대입하면

$$J_e^{YSZ} = -\frac{RT}{4L^{YSZ}F^2} \int_{P_{O_2}''}^{P_{O_2}'''} \left\{ \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.62)$$

위의 적분을 풀면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$J_e^{YSZ} = \frac{RT}{L^{YSZ}F^2} \left[\sigma_n^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{-1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} \right\} - \sigma_p^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \right\} \right] \quad (3.63)$$

이중층 계면에서 산소 화학 포텐셜(Oxygen chemical potential, μ_{O_2})이 일정하다는 Continuity hypothesis를 가정하면 LSCF와 YSZ의 전자 flux는 동일하므로

$$J_e^{LSCF} = J_e^{YSZ} \quad (3.64)$$

식 (3.64)에 위에 얻어진 식 (3.60), (3.63)를 대입하여 정리하면

$$\begin{aligned} & \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} - \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} - \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \\ & - \frac{L^{YSZ}}{4L^{LSCF}} \left[262.48 \ln P_{O_2}'' + 19.78 (\ln P_{O_2}'')^2 + 0.4663 (\ln P_{O_2}'')^3 - 7.05 \times 10^{-3} (\ln P_{O_2}'')^4 + 363.14 \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.65)$$

P_{O_2}'' 와 P_{O_2}''' 에 대한 방정식을 얻을 수 있다.

위의 식 (3.65)을 근의 공식을 이용하여 풀기 위해 다음과 같이 치환하면,

$$x = \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.66)$$

$$A = \sigma_p^{*,YSZ} \quad (3.67)$$

$$B = \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} - \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{L^{YSZ}}{4L^{LSCF}} \left[262.48 \ln P_{O_2}'' + 19.78 (\ln P_{O_2}'')^2 + 0.4663 (\ln P_{O_2}'')^3 - 7.05 \times 10^{-3} (\ln P_{O_2}'')^4 + 363.14 \right] \\ & C = -\sigma_n^{*,YSZ} \end{aligned} \quad (3.69)$$

계면의 산소 분압 P_{O_2}'' 를 0.21 atm에서 임의의 값까지 대입하여 그 값에 대응하는 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압 P_{O_2}''' 값을 구할 수 있다.

$$Ax + B + Cx^{-1} = 0 \quad (3.70)$$

$$Ax^2 + Bx + C = 0 \quad (3.71)$$

$$x = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (3.72)$$

$$P_{O_2}''' = 0.21x^4 \quad (3.73)$$

위와 같은 방법으로 구한 P_{O_2}''' 값은 Nernst 식을 이용하여 가역 전극과 이온 차단 전극 사이의 산소 분압 차이에 의해 발생하는 전압(U) 값과 동일하다.

$$P_{O_2}''' = 0.21 \exp \frac{-4UF}{RT}, \quad \left(\because U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}'''} \right) \quad (3.74)$$

Continuity hypothesis를 가정하면 LSCF/YSZ 이중층을 지나는 전자의 flux는 LSCF와 YSZ를 지나는 전자의 flux와 같으므로

$$J_e^{bilayer} = J_e^{LSCF} = J_e^{YSZ} \quad (3.75)$$

식 (3.63)을 식 (3.49)의 관계식을 이용하여 전류와 산소 분압 사이의 관계식으로 표현할 수 있다.

$$I_e^{bilayer} = I_e^{YSZ} = \frac{ART}{L^{YSZ} F} \left[\sigma_n^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{-1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} \right\} - \sigma_p^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \right\} \right] \quad (3.76)$$

앞서 P_{O_2}' , P_{O_2}'' , P_{O_2}''' 의 값을 구하였으므로 식 (3.76)을 이용하여 최종적으로 900도에서 LSCF/YSZ 이중층의 전류(I_e)-전압(U) 관계를 계산할 수 있다.

그리고 이를 식 (3.38)과 같이 전류(I)-전압(U) 곡선의 기울기로부터 900도에서 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산할 수 있다.

다른 온도 영역에 대한 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 계산은 위와 같은 방법으로 구할 수 있다.

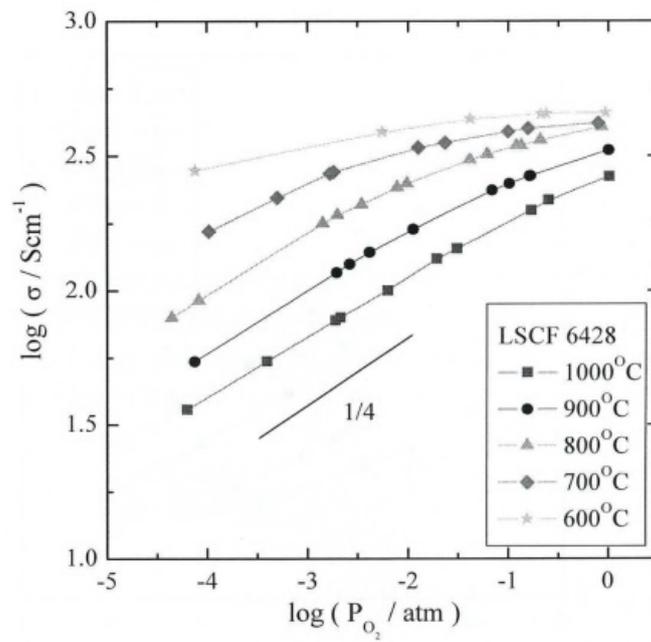


Fig. 3. 18. Electrical conductivity isotherms of LSCF6428 [31]

3.5 열린 회로 기전력 측정

LSCF/YSZ 이중층이 SOFC 및 DCFC의 전해질로 사용되었을 경우, 각각의 연료조건에서의 산소 분압에서 전해질로서 사용 가능한지 판단하기 위하여 열린 회로 기전력(Open Circuit Voltage, OCV)을 측정하였다.

열린 회로 기전력을 측정하면 전해질의 산소 이온 나름수(Oxygen ionic transport number, t_{ion})을 구할 수 있는데 바로 t_{ion} 이 1에 가까울수록 전자에 의한 전기 전도 없이 이온에 의한 전기 전도가 일어나 SOFC 성능을 나타내는 최고 전류 밀도(Maximum power density)가 높아진다.

열린 회로 기전력으로부터 t_{ion} 을 구하는 방법은 다음과 같다.

먼저, 전해질의 공기극(Cathode)과 연료극(Anode) 사이의 산소 화학 포텐셜 μ_{O_2} 의 차이에 의해 발생하는 기전력(Electromotive force, E)는 다음과 같다.

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2,a}}^{\mu_{O_2,c}} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (3.77)$$

식 (3.45)의 산소 화학 포텐셜 μ_{O_2} 과 산소 분압 P_{O_2} 사이의 관계식에 따라

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2,a}}^{\ln P_{O_2,c}} t_{ion} d \ln P_{O_2} \quad (3.78)$$

만약 t_{ion} 이 일정한 값을 가진다면

$$E = t_{ion} \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2,c}}{P_{O_2,a}} \quad (3.79)$$

그리고 $t_{ion} \approx 1$ 일 때 기전력 E_o 는

$$E_o = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2,c}}{P_{O_2,a}} \quad (3.80)$$

식 (3.79)에 식 (3.80)를 나누어주면 최종적으로 t_{ion} 을 구할 수 있다.

$$t_{ion} = \frac{E}{E_o} \quad (3.81)$$

Fig. 3. 19 는 실험에 사용한 열린 회로 기전력 측정 장치의 모식도이다.

열린 회로 기전력(OCV) 측정에 앞서 연료극의 분위기 가스(H₂)가 외부로 누출되는지 여부를 확인하기 위해 밀봉 시험(Sealing test)을 수행하였다.

밀봉 시험은 아래와 같은 순서로 진행하였다. 먼저, 작동 전극(Working electrode)와 기준 전극(Reference electrode) 모두에 동일한 아르곤 가스(Ar)를 주입하였다. 분위기 가스와 시편 사이에 안정화가 이루어지도록 충분히 기다린 후에 작동 전극 쪽의 분위기를 산소 가스(O₂)로 바꾸었을 때, 기준 전극 쪽의 산소 분압이 일정하게 유지되는지 확인하였다. 만약 밀봉이 제대로 이루어지지 않을 경우 기준 전극 쪽의 산소 분압 또한 변할 것이다. 밀봉 시험 결과는 Fig. 3. 20 과 같이 작동 전극 쪽의 분위기를 바꾸었을 때, 기준 전극 쪽의 산소 분압은 변하지 않고 일정하게 유지되었다. 따라서 본 실험에 사용된 열린 회로 기전력(OCV) 측정 장치는 밀봉이 제대로 이루어지고 있음을 확인하고 실험을 진행하였다.

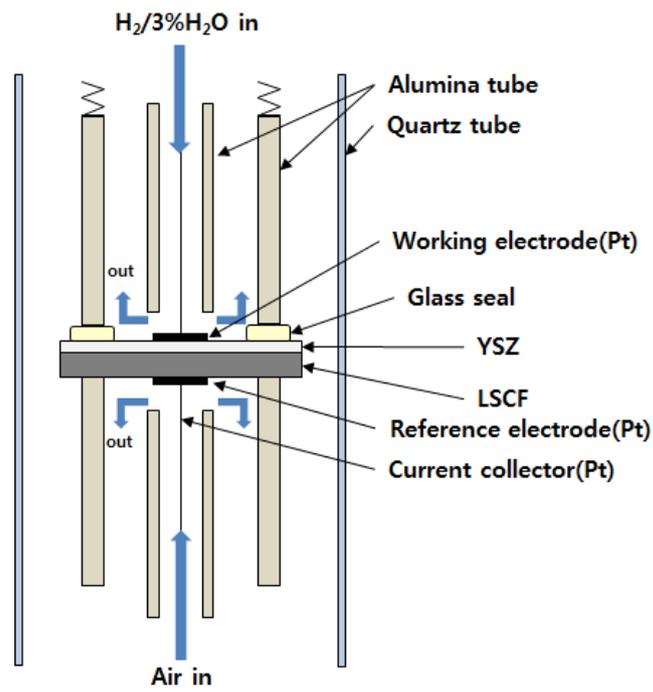
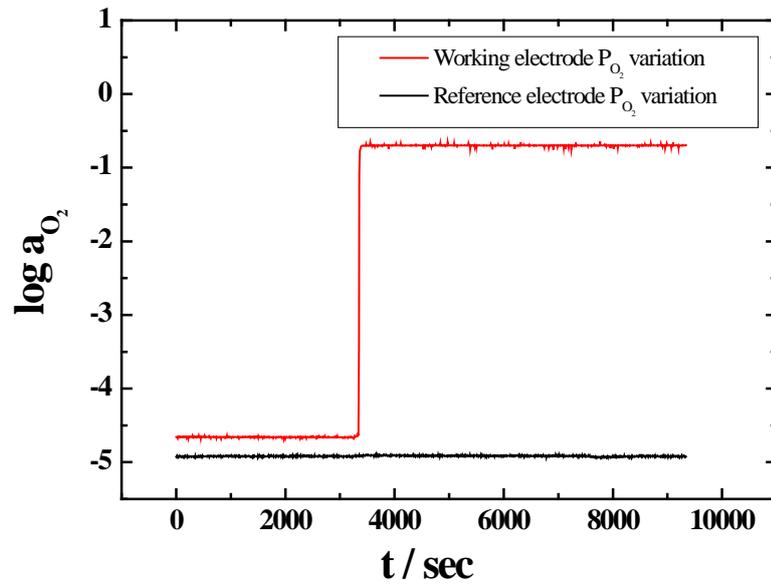


Fig. 3. 19. Schematic diagram of Open Circuit Voltage measurement



	Before (in Ar)	After (in Air)
log P _{O2} (working)	-4.657±0.004	-0.698±0.002
log P _{O2} (reference)	-4.923±0.004	-4.922±0.004

Fig. 3. 20. Sealing test of Open Circuit Voltage measurement

3.6 전체 전도도 측정

YSZ는 산소 이온 전도체로서 산소 이온 나뉠수(Oxygen ionic transport number, t_{ion})가 1에 가깝다. 그러나 LSCF의 이온 전도도는 YSZ의 이온 전도도보다 크지만 LSCF의 전자 전도도의 1%에도 미치지 못할 정도이다. 이러한 이유로 인해 LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도만을 선택적으로 측정하기는 매우 어렵다. 그러나 전체 전도도 σ_{total} 는 전자 전도도 σ_e 와 이온 전도도 σ_i 의 합이므로

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_i \quad (3.82)$$

LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도에서 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구할 수 있다.

LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도를 측정하기 위하여 본 연구에서 수행한 방법은 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)이다. 측정에 앞서 LSCF의 비저항(Resistivity)이 매우 작은 점을 고려하여 시편의 면적을 1 mm × 1mm 으로 작게 만들어 저항을 크게 하였다. 전체 전도도 측정에 사용된 LSCF/YSZ 이중층 셀과 실험에 사용한 임피던스 장비(Solatron 1260/1296)는 각각 Fig. 3. 21 과 Fig. 3. 22 에 나타내었다. LSCF/YSZ 이중층 전해질의 전체 저항(Total resistance, R_{total})은 Fig. 3. 23 과 같이 직렬 회로로 나타낼 수 있다.

LSCF와 YSZ의 두께비가 약 500:1 일 때, 같은 온도에서 LSCF와 YSZ의 전체 비저항(Total resistivity) 값을 이용하여 LSCF/YSZ 이중층 전해질의 전체 전도도를 계산해 보자.

$$R_{bilayer} = R_{LSCF} + R_{YSZ} \quad (3.83)$$

$$R = \rho \times \frac{L}{A} \quad (3.84)$$

이므로 식 (3.83)을 다시 쓰면

$$\rho_{bilayer} \times \frac{L_{bilayer}}{A} = \left(\rho_{LSCF} \times \frac{L_{LSCF}}{A} \right) + \left(\rho_{YSZ} \times \frac{L_{YSZ}}{A} \right) \quad (3.85)$$

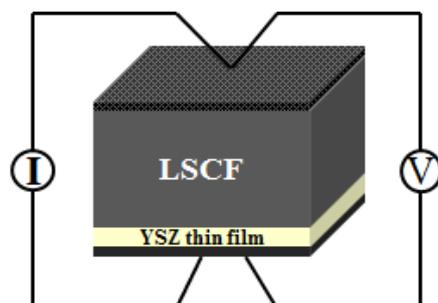


Fig. 3. 21. Schematic diagram of LSCF/YSZ bilayer total conductivity measurement



Fig. 3. 22. Impedance equipment (Solartron 1260/1296)

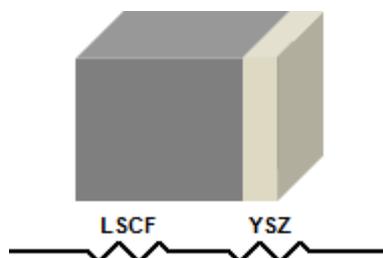


Fig. 3. 23. A series circuit of LSCF/YSZ bilayer

800도에서 산소 분압이 0.21 atm 일 때, LSCF와 YSZ의 전체 비저항은 각각 약 $2.45 \times 10^{-3} \Omega cm$, $31.25 \Omega cm$ 이다. LSCF의 두께, YSZ의 두께 및 면적이 각각 약 $0.1 cm$, $2.0 \mu m$, $0.87 cm^2$ 일 때, 식 (3.85)는 다음과 같다.

$$\rho_{bilayer} \times \frac{L_{bilayer}}{A} = (2.82 \times 10^{-4}) + (7.18 \times 10^{-3}) = 7.46 \times 10^{-3} \Omega \quad (3.86)$$

위의 식 (3.86)에서 보듯이 LSCF/YSZ 이중층 전해질의 전체 저항은 YSZ의 전체 저항과 비슷하다.

$$\rho_{bilayer} \times \frac{L_{bilayer}}{A} \approx \rho_{YSZ} \times \frac{L_{YSZ}}{A} \quad (3.87)$$

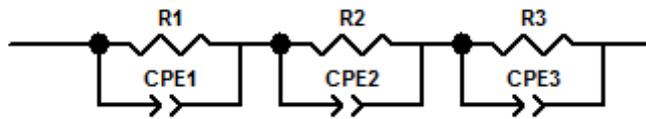
식 (3.87)을 전체 전도도 σ 에 관하여 바꾸면

$$\sigma_{bilayer} \approx \sigma_{YSZ} \times \frac{L_{bilayer}}{L_{YSZ}} \quad (3.88)$$

즉, 다음과 같이 LSCF/YSZ의 이중층의 전체 전도도는 YSZ의 전체 전도도와 비례 관계에 있음을 예상할 수 있다.

$$\sigma_{bilayer} \propto \sigma_{YSZ} \quad (3.89)$$

다음으로 임피던스 결과로부터 LSCF/YSZ 이중층의 전체 저항값을 구하기 위한 R-C 등가회로(Equivalent circuit)는 아래와 같다.



이중층 시편의 저항(Resistance)과 캐패시턴스(Capacitance) 값은 각각 R1, CPE1 이고, YSZ 쪽의 전극과 전극/시편 계면에 대한 저항 및 캐패시턴스는 각각 R2, CPE2, 마지막으로 LSCF 쪽의 전극과 전극/시편 계면에 대한 저항 및 캐패시턴스는 각각 R3, CPE3로 나타내었다. 이 외에 예상 가능한 저항 성분 중 Pt 리드선에 의한 저항은 Fig. 3. 21 과 같이 전류와 전압의 Pt 리드선을 따로 사용하기 때문에 무시할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질 물질로서 ZrO_2 계 전해질이 갖는 한계점을 극복하기 위하여 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질에 대한 연구가 다방면에서 이루어지고 있다.

그러나 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질은 환원분위기에 노출 될 경우 나타나는 문제점들로 인해 ZrO_2 계 전해질을 대체하기에는 어려움이 있다.

이중층 전해질 아이디어는 위와 같이 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질의 높은 이온 전도도는 유지하면서 ZrO_2 계 전해질 층에 의해 환원 분위기에 노출되어 전자 전도도가 증가하거나 상분해가 일어나는 것을 막아주고자 고안되었다.

본 연구에서는 YDB/YSZ 이중층이 YDB의 상분해 산소 분압 이하에서도 안정적인 전해질 특성을 보이는지 확인하고자 하였다. PLD를 이용하여 두께비 약 2000:1의 YDB/YSZ 이중층을 제작하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하였다. YDB의 상분해 산소 분압 부근에서 나타나는 특성을 분석하여 YDB/YSZ 이중층 전해질의 가능성을 검토하였다.

또한 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질이 아닌 양극(Cathode) 물질로 많이 사용되는 혼합 전도체(Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC)의 높은 이온 전도도를 활용하는 아이디어로서 MIEC/YSZ 이중층 구조를 제안하였다.

YSZ를 높은 전자 전도도 및 이온 전도도를 갖는 MIEC에 증착함으로써 전자 전도도를 크게 감소 시키고 높은 이온 전도도는 유지시켜 ZrO_2 계, CeO_2 계 및 Bi_2O_3 계 전해질보다 우수한 전해질 특성을 나타내는 것을 목표로 하였다.

MIEC 물질로는 SOFC의 대표적인 양극 재료인 LSCF를 선택하였고, 계산을 통해 LSCF/YSZ 이중층의 두께비가 약 1000:1 수준일 때, YSZ의 이온 전도도보다 높은 이온 전도도를 가지면서 산소 이온 나뭇수가 0.9 이상일 것이라 예측하였다.

PLD(Pulsed Laser Deposition)법을 이용하여 LSCF/YSZ 이중층을 제작하였고, Hebb-Wagner 분극법으로 이중층의 부분 전자 전도도를 측정하였다. 그리고 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)으로 이중층의 전체 전도도를 측정하였고 이로부터 이온 전도도를 구하였다. 마지막으로 열린 회로 기전력을 측정함으로써 LSCF/YSZ 이중층이 YSZ, GDC를 대체할 만한 전해질 특성을 보이는지 확인하였다.

4.1 YDB/YSZ 이중층

YDB/YSZ 이중층 전해질이 단일 YDB 층을 전해질로 사용하였을 때 보다 상분해가 억제되고 전자 전도도가 감소하며 전해질 영역이 확장되는지 확인하기 위해서는 비교의 기준이 되는 YDB와 YSZ 각각의 부분 전자 전도도를 측정할 필요가 있다.

따라서 준비된 YDB, YSZ 시편을 이용하여 이온 차단 셀을 제작하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하여 문헌값과 비교하였다.

4.1.1 YDB의 부분 전자 전도도

YDB의 부분 전자 전도도는 $600 \leq T/^\circ\text{C} \leq 800$ 온도 영역에서 측정하였다. 분위기 가스는 공기(Air)로 고정된 상태에서 시편에 정전류를 흘려주어 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압을 측정하였다. Fig. 4. 1 에 시편에 정전류를 흘려주었을 때 시간에 따른 전압의 변화를 나타내었다.

초기에 전류를 인가시켜 주면 YDB 시편 내부에서는 전자(electronic) 전도와 이온(ionic) 전도가 함께 일어난다. 그러나 이온 차단 전극에 의해 이온 전도도는 점차 감소하면서 저항이 증가함에 따라 전압이 증가하다가 정상 상태에 도달하면 이온 전도도는 0 이 되고, 전압은 일정한 값을 유지하게 된다. 이 때의 전압을 측정하여 전류(I)-전압(U) 거동으로 나타내면 Fig. 4. 2 와 같다. 그리고 3. 4절에 기술한 바와 같이 Fig. 4. 2의 전류-전압 거동에 식 (3.51)을 이용하여 fitting하면 분위기 가스의 산소 분압에서의 전자 및 정공 전도도를 구할 수 있다.

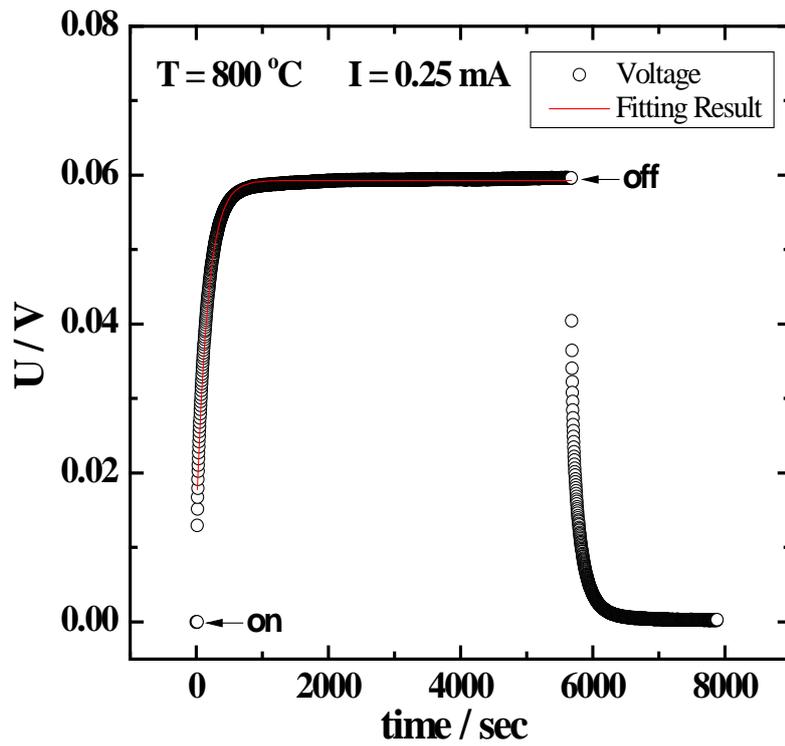


Fig. 4. 1. Temporal variation of voltage U of YDB when a constant current (0.25 mA) is applied at 800°C

$$\tau = 169.4 \pm 0.5 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (9.57 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

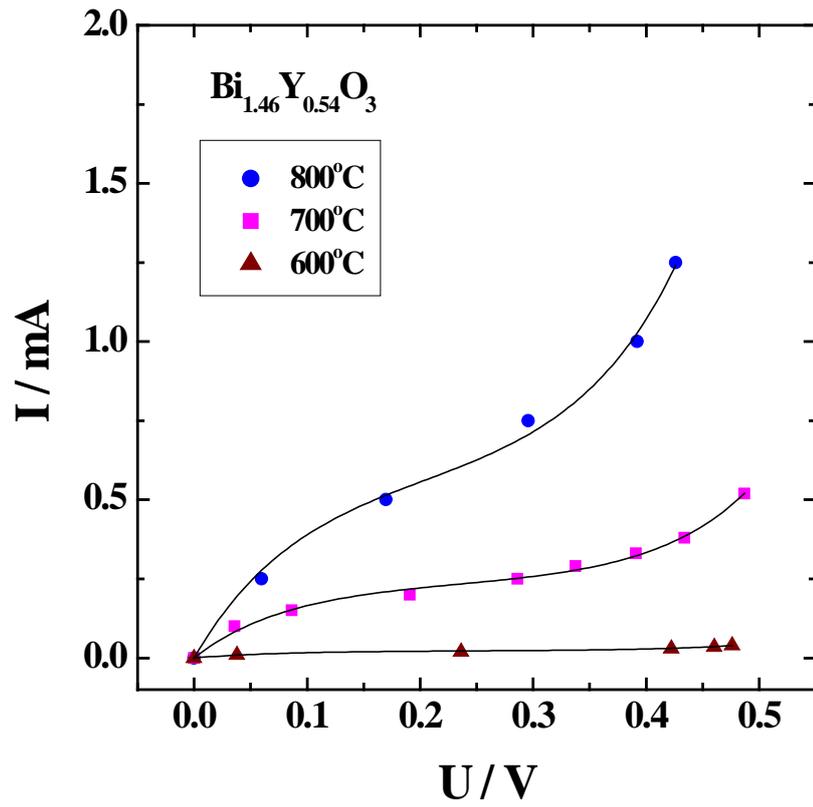


Fig. 4. 2. I-U curve of YDB at different temperatures

Table 4. 1. Electron and hole conductivity of YDB at $P_{O_2}=0.21$ atm

Partial electronic conductivity / Scm^{-1}		Temp / $^{\circ}\text{C}$		
		800	700	600
This work	σ_n^*	$(1.34 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(1.87 \pm 0.09) \times 10^{-6}$	$(7.19 \pm 0.92) \times 10^{-8}$
	σ_p^*	$(1.12 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(5.08 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	$(5.42 \pm 0.39) \times 10^{-5}$
Ref. [6]	σ_n^*	2.16×10^{-5}	1.85×10^{-6}	9.09×10^{-8}
	σ_p^*	2.34×10^{-3}	6.92×10^{-4}	1.54×10^{-4}

본 연구에서 측정한 산소 분압이 0.21 atm 일 때 YDB의 전자와 정공의 전도도(σ_n^* , σ_p^*)와 문헌에서 보고하는 수치를 Table 4. 1 에 비교하였다. 측정된 전자에 의한 전도도는 문헌값에 비해 약 1-1.5 배 작게, 정공에 의한 전도도는 약 1.3-2.8 배 작게 나타났지만 매우 근사한 수치이다.

한 편, 전자 전도도(electronic conductivity, σ_e)는 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)의 합이고,

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p \quad (4.1)$$

σ_n 과 σ_p 은 각각

$$\sigma_n = \sigma_n^o \cdot P_{O_2}^{-1/4}, \quad \sigma_p = \sigma_p^o \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (4.2)$$

이다. 여기서 σ_n^o , σ_p^o 는 산소 분압이 1 atm 일 때의 전자와 정공의 전도도 이다. 그리고 산소 분압이 0.21 atm 일 때 구한 전자와 정공의 전도도(σ_n^* , σ_p^*)는 다음의 관계식을 따른다.

$$\sigma_n^* = \sigma_n^o \cdot 0.21^{-1/4}, \quad \sigma_p^* = \sigma_p^o \cdot 0.21^{1/4} \quad (4.3)$$

그리고 Fig. 4. 3 에 나타낸 온도에 따른 σ_n^* , σ_p^* 그래프의 기울기로부터 전자와 정공의 전도도의 활성화 에너지(Activation energy, Q_A)를 구할 수 있다. 따라서 구해진 활성화 에너지를 식 (4.3)과 (4.2)의 관계식을 이용하여 정리하면 최종적으로 온도와 산소 분압에 따른 YDB의 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)를 구할 수 있다. 이를 Table. 4. 2 에 정리하였다. 그리고 Table 4. 2 의 결과를 이용해 YDB의 부분 전자 전도도를 Fig. 4. 4 에 나타내었다. 본 연구에서 측정한 YDB의 부분 전자 전도도는 문헌에서 보고하는 값과 비슷하다.

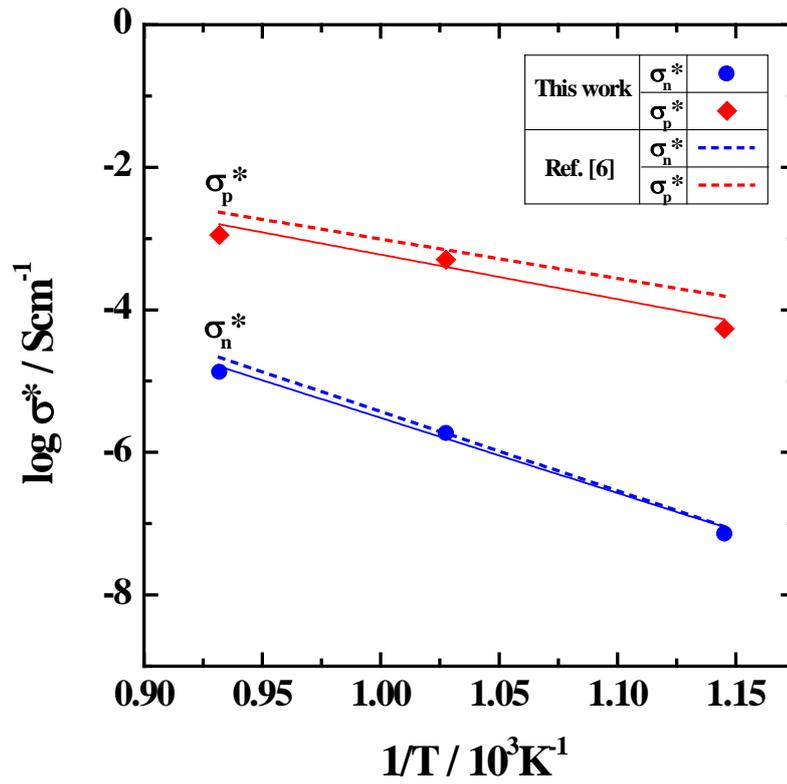


Fig. 4. 3 Electron and hole conductivity of YDB at $P_{O_2} = 0.21$ atm at different temperatures

Table. 4. 2. Electron and hole conductivity of YDB

This work	$\sigma_n (S / cm) = (1.09 \pm 0.63) \times 10^5 \exp\left(-\frac{202 \pm 21kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = (10.64 \pm 5.82) \times 10^2 \exp\left(-\frac{120 \pm 33kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{1/4}$
Ref. [6]	$\sigma_n (S / cm) = 3.4 \times 10^5 \exp\left(-\frac{213kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = 5.0 \times 10^2 \exp\left(-\frac{106kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{1/4}$

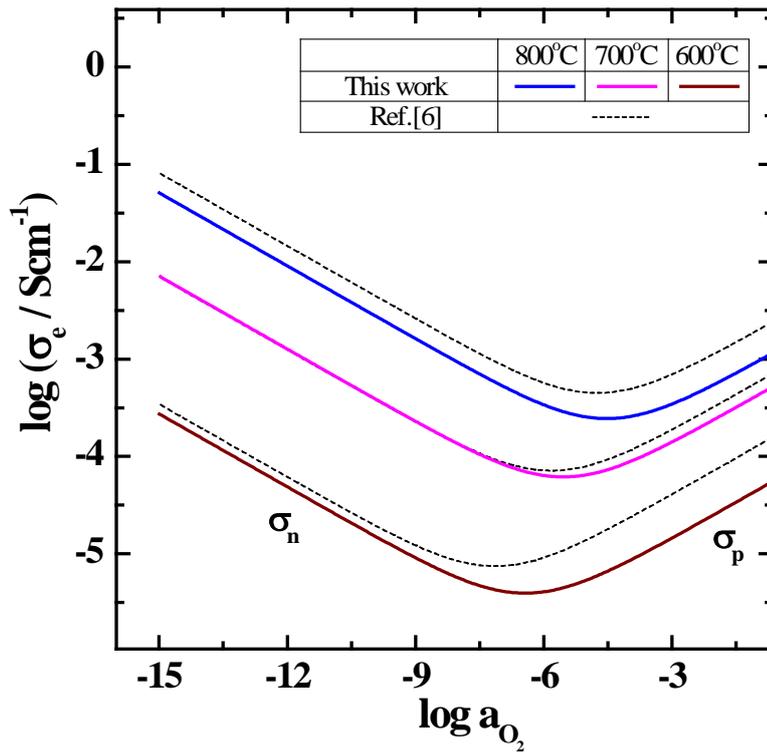


Fig. 4. 4. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at different temperatures

4.1.2 YSZ의 부분 전자 전도도

YSZ의 고체 내의 반응속도가 YDB에 비해 매우 느리므로 YDB의 부분 전자 전도도 측정 온도보다 높은 $900 \leq T/^{\circ}\text{C} \leq 1100$ 온도 영역에서 측정하였다. 분위기 가스는 YDB의 측정과 마찬가지로 공기(Air)로 고정된 상태에서 시편에 정전류를 흘려주어 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압을 측정하였다. Fig. 4. 5 에 시편에 정전류를 흘려주었을 때 시간에 따른 전압의 변화를 나타내었다.

본 연구에서 측정한 산소 분압이 0.21 atm 일 때 YSZ의 전자와 정공의 전도도(σ_n^* , σ_p^*)와 문헌에서 보고하는 수치를 Table 4. 3 에 비교하였다. 측정된 전자 전도도는 문헌값에 비해 약 1.5-2배 작게 나타났지만 매우 근사한 수치이다.

그리고 Fig. 4. 7에 나타낸 온도에 따른 σ_n^* , σ_p^* 그래프의 기울기로부터 전자와 정공의 전도도의 활성화 에너지, Q_A 를 구하여 온도와 산소 분압에 따른 YSZ의 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)를 구하였다. 이를 Table. 4. 4 에 정리하였다. 그리고 Table 4. 4 의 결과를 이용해 YSZ의 부분 전자 전도도를 Fig. 4. 8 에 나타내었다. 본 연구에서 측정한 YSZ의 부분 전자 전도도는 문헌값과 큰 차이가 없다.

따라서 본 연구에서 사용한 YDB, YSZ의 부분 전자 전도도가 문헌에서 보고하는 수치와 큰 차이가 없으므로 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 측정 결과와 비교하는데 문제가 없음을 판단하고 실험을 진행하였다.

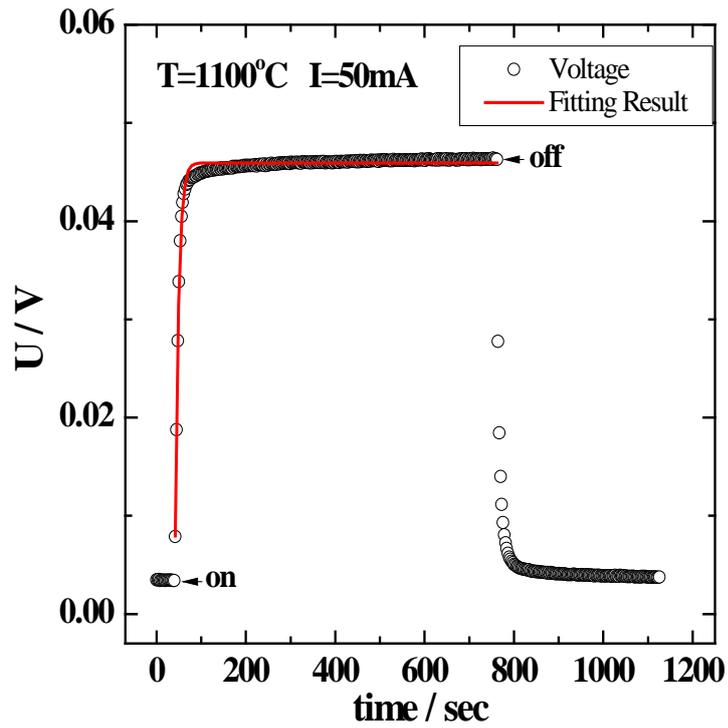


Fig. 4. 5. Temporal variation of voltage U of YSZ when a constant current (50 mA) is applied at 1100°C

$$\tau = 7.51 \pm 0.12 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (5.39 \pm 0.09) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

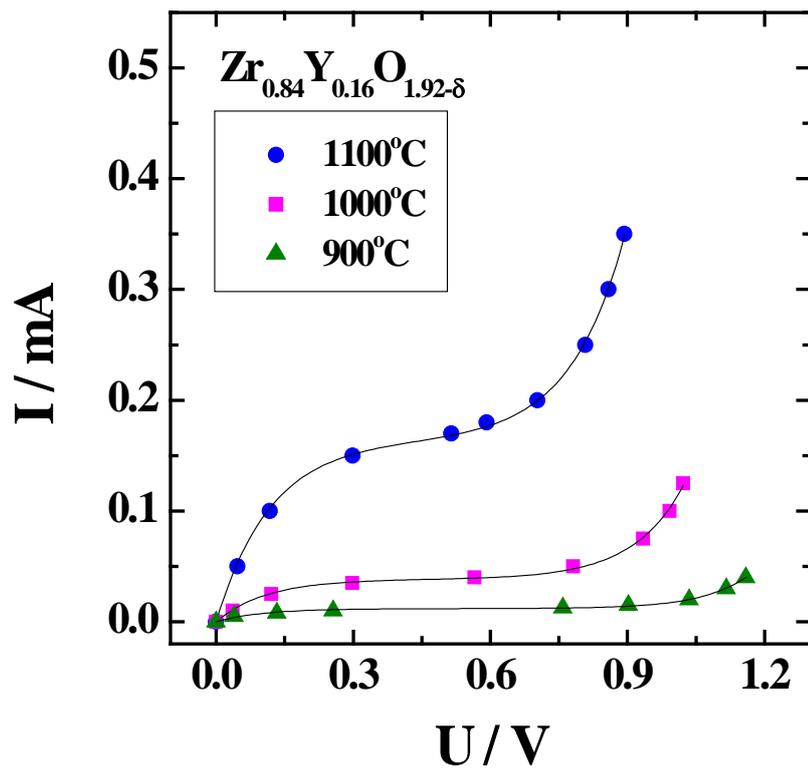


Fig. 4. 6. I-U curve of YSZ at different temperatures

Table 4. 3. Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{O_2} = 0.21$ atm

Partial electronic conductivity / Scm^{-1}		Temp / $^{\circ}\text{C}$		
		1100	1000	900
This work	σ_n^*	$(5.16 \pm 0.07) \times 10^{-8}$	$(4.33 \pm 0.09) \times 10^{-9}$	$(1.83 \pm 0.05) \times 10^{-10}$
	σ_p^*	$(8.61 \pm 0.07) \times 10^{-5}$	$(2.18 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	$(7.31 \pm 0.23) \times 10^{-6}$
Ref.[2]	σ_n^*	1.11×10^{-7}	8.45×10^{-9}	4.15×10^{-10}
	σ_p^*	1.18×10^{-4}	3.90×10^{-5}	1.06×10^{-5}

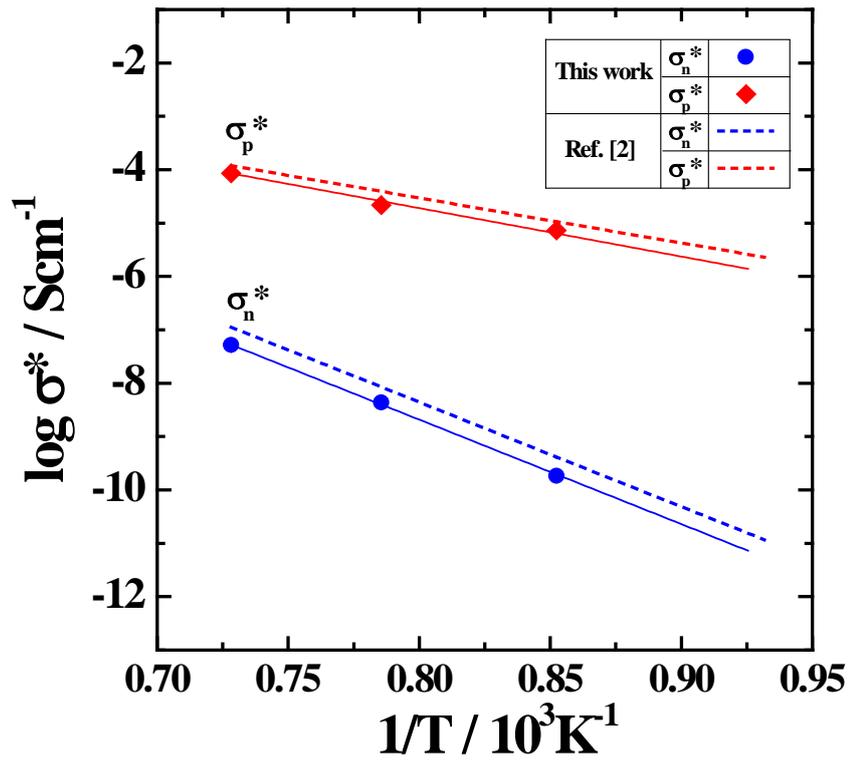


Fig. 4. 7 Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{O_2}=0.21$ atm at different temperatures

Table. 4. 4. Electron and hole conductivity of YSZ

This work	$\sigma_n (S / cm) = (9.34 \pm 0.02) \times 10^6 \exp\left(-\frac{3.88 \pm 0.10 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = (3.39 \pm 0.04) \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.80 \pm 0.16 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{1/4}$
Ref. [2]	$\sigma_n (S / cm) = 1.31 \times 10^7 \exp\left(-\frac{3.88 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = 2.35 \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.67 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{1/4}$

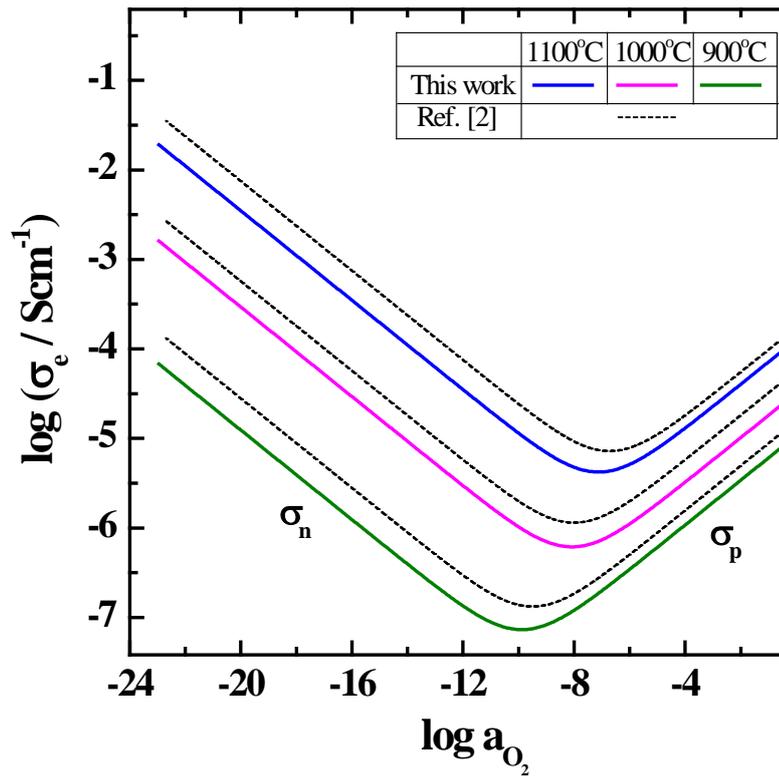


Fig. 4. 8. The partial electronic conductivity of YSZ as a function of oxygen partial pressure at different temperatures

4.1.3 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도

YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 구하기 위하여 3.4절에 소개한 Hebb-Wagner 분석법을 이용하였다. PLD법으로 YSZ를 YDB 두께의 약 1/2000 수준으로 증착시킨 후 YSZ가 이온 차단 전극쪽에 위치하도록 셀을 제작하였다.

준비된 셀을 측정 온도와 분위기 가스(Air)에서 충분히 안정시킨 후 특정 전류를 흘려주어 Fig. 4. 8 과 같이 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압 값을 측정하여 Fig. 4. 9 와 4. 10의 전류(I)-전압(U) 곡선으로 도시하였다.

Fig. 4. 9와 4. 10에 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 함께 3.4절에서 언급한 바와 같이 Continuity hypothesis를 가정하여 계산한 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 YDB와 YSZ 각각의 전류-전압 곡선을 문헌에서 보고하는 부분 전자 전도도를 통해 계산하여 함께 나타내었다. [6] [2]

앞서 3.4절의 식 (3.38)을 이용하여 전류-전압 곡선으로부터 부분 전자 전도도를 구할 수 있음을 알고 있다. Fig. 4. 9와 4. 10에 나타난 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, Continuity hypothesis를 이용하여 계산한 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, 그리고 YDB와 YSZ의 전류-전압 곡선의 기울기로부터 각각의 부분 전자 전도도를 구하여 Fig. 4. 11과 4. 12에 나타내었다.

YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도는 Fig. 4. 11과 4. 12에서 보듯이 정공(hole)에 의한 전자 전도가 우세한 영역 (P-type)에서는 전자 전도 억제 효과가 뚜렷이 나타났지만 전자(electron)에 의한 전자 전도가 우세한 영역 (N-type)에서는 전자 전도 억제 효과가 매우 작았다. 즉 본 연구에서는 YDB/YSZ 이중층 전해질에서 산소 분압이 낮아질수록 YSZ에 의한 전자 전도 억제 효과가 감소하는 것으로 나타났다.

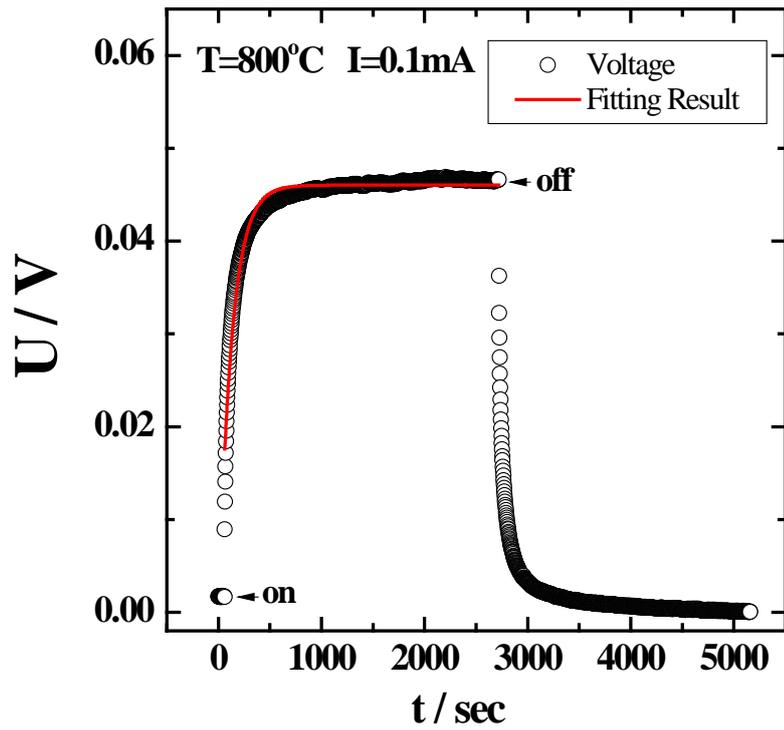


Fig. 4. 8. Temporal variation of voltage U of YDB/YSZ bilayer when a constant current (0.1 mA) is applied at 800°C

$$\tau = 127 \pm 2 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (1.225 \pm 0.014) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

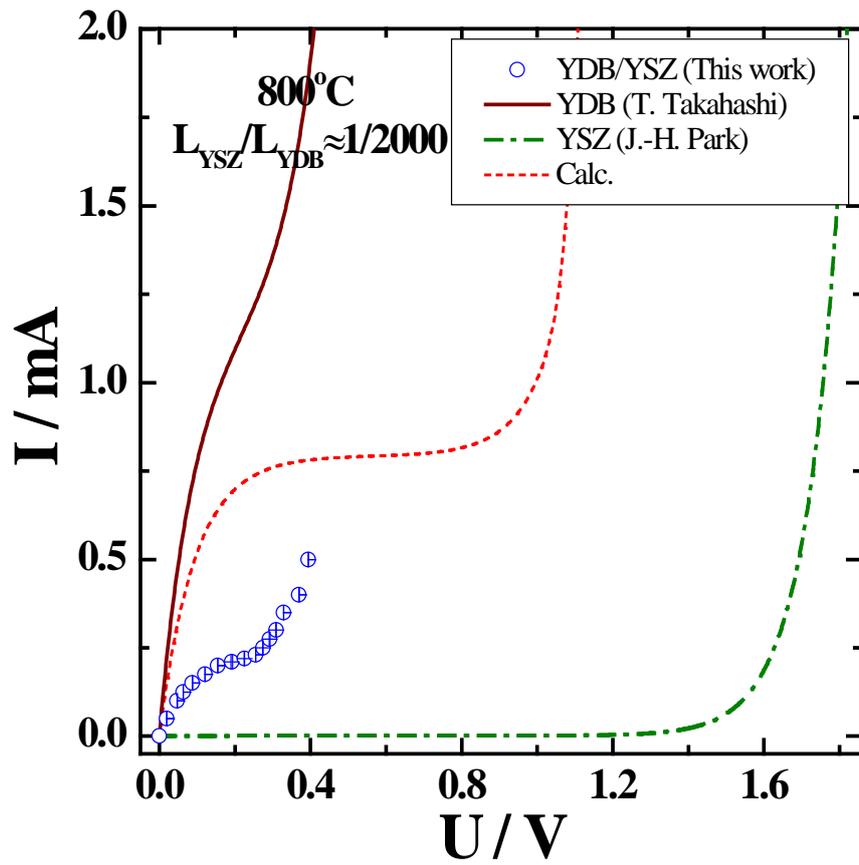


Fig. 4. 9. I-U curve of YDB/YSZ bilayer at 800°C

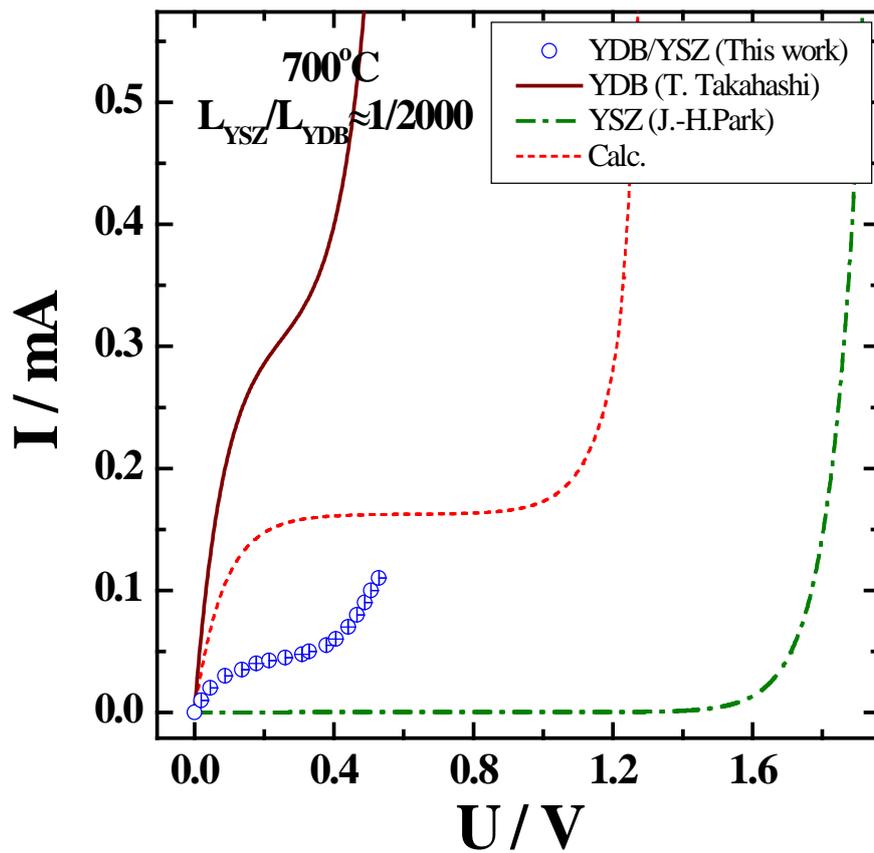


Fig. 4. 10. I-U curve of YDB/YSZ bilayer at 700°C

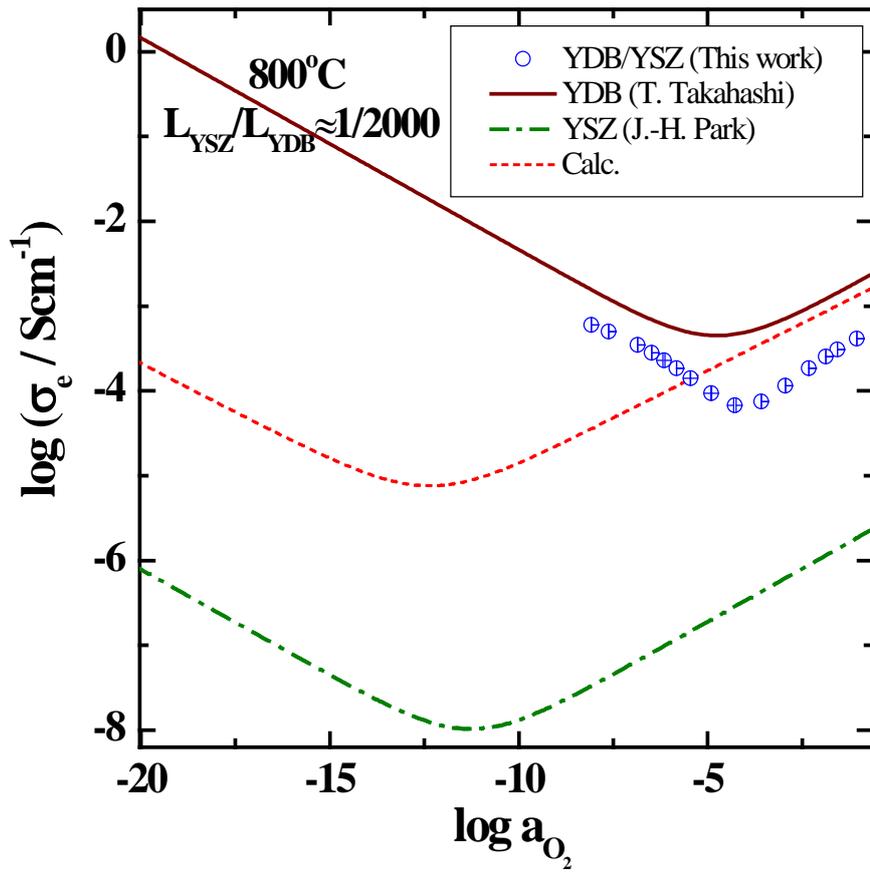


Fig. 4. 11. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C

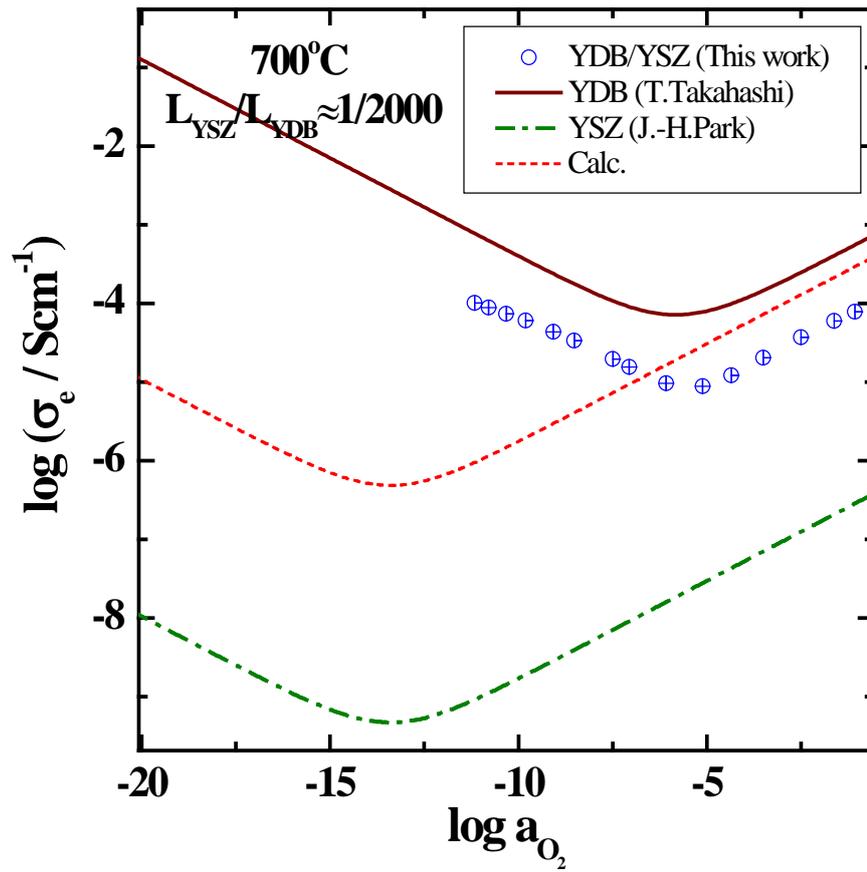


Fig. 4. 12. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 700°C

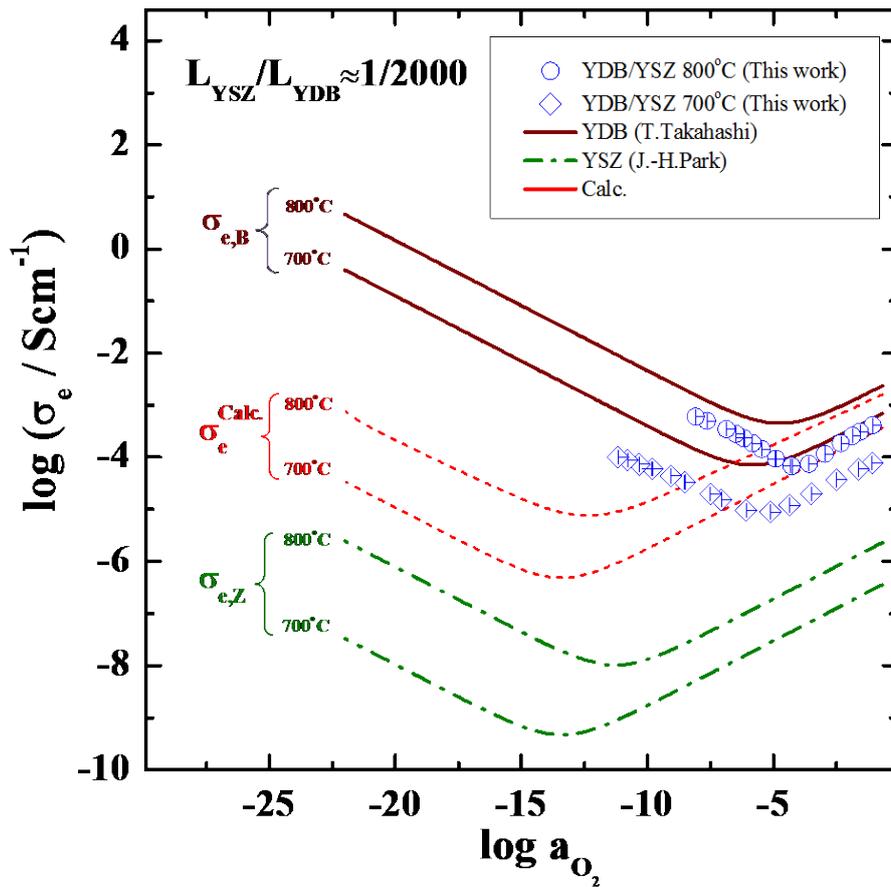


Fig. 4. 13. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at different temperature

YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도가 낮은 산소 분압으로 갈수록 예측했던 결과처럼 크게 억제되지 못한 원인으로 이온 차단 셀을 제작할 때 이온 차단 전극으로 외부에서 산소가 유입되지 못하도록 차단하는 역할을 하는 밀봉재(Aremco. Cerama-bind™)와 YDB/YSZ 이중층 시편 사이의 반응이 의심된다. Bismuth계 전해질은 Ceria계, Zirconia계 전해질에 비해 반응성이 크고 낮은 산소 분압에서 열역학적으로 불안정하기 때문에 밀봉재와 반응이 더 심하게 일어났을 것이라고 생각된다.

YDB/YSZ 이중층 시편과 밀봉재 사이의 반응을 실제로 일어났는지 확인하기 위하여 실험이 끝난 시편을 주사 전자 현미경(SEM)과 에너지 분산 분광 분석(EDS)을 이용하여 확인하였다.

Fig. 4. 14 에서 보듯이 이온 차단 전극으로 사용한 Au foil 쪽의 YDB가 심하게 훼손되어 부분적으로 박리가 된 것을 볼 수 있다. 이 부분은 YSZ 박막이 증착되어 있던 부분으로 이미 YSZ 막이 손실되어 전자 전도를 억제시켜주는 층이 사라졌음을 알 수 있다.

또한 EDS 결과를 보면 본 연구에서 사용한 유리계 밀봉재의 주 성분인 Si 가 시편 전체에 침투하여 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 산소 분압이 낮아질수록 밀봉재가 비교적 침투하기 쉬운 시편과 전극 사이로 침투하여 반응한 것으로 판단 된다.

앞서 수행한 YDB의 부분 전자 전도도 측정에도 동일한 밀봉재를 사용하였음에도 측정이 원활하게 이루어진 것에 반해 YDB/YSZ 이중층의 경우 밀봉재의 침투가 극명한 원인으로 YDB/YSZ 이중층의 계면이 비교적 밀봉재가 침투하기에 취약한 것으로 의심된다.

그러나 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 측정 결과에서 보듯이 산소 분압이 10^{-5} atm 이상에서는 전자 전도도 억제 효과가 뚜렷이 나타나는 것으로 보아 YDB/YSZ 이중층 전해질의 가능성을 타진할 수 있었다. 따라서 YDB 시편과 반응성이 크지 않는 밀봉재로 대체하여 낮은 환원 분위기에서도 전자 전도도가 억제 되는지 또한 YDB의 상분해가 억제되는지 확인할 필요가 있다.

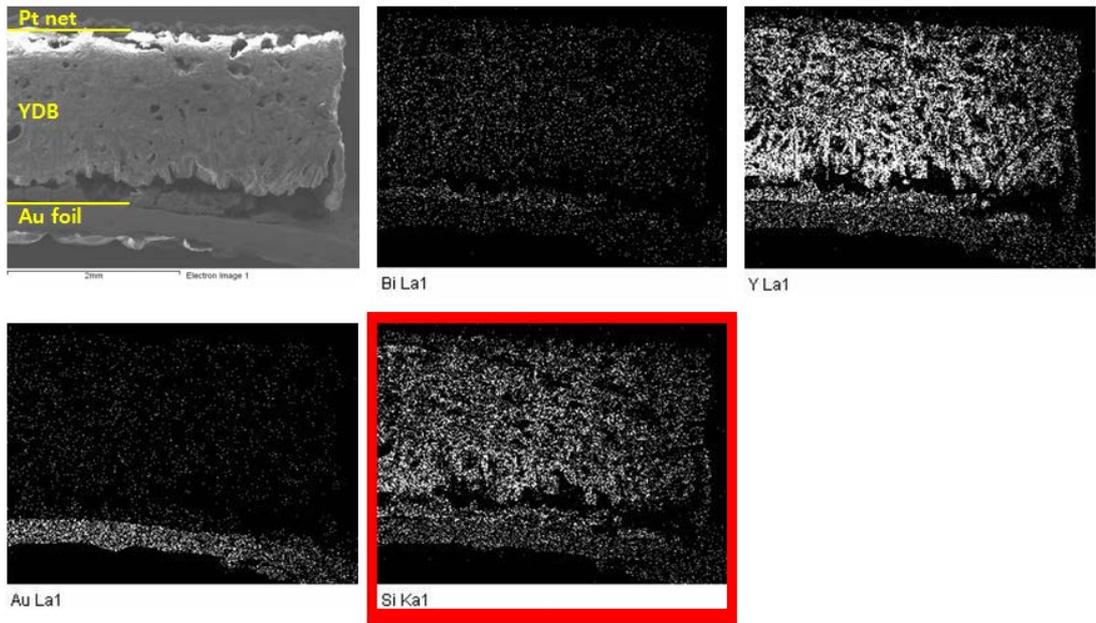


Fig. 4. 14. SEM and EDS cross section images of YDB/YSZ bilayer after experiments

4.2 YDB의 상분해 거동

4.2.1 탈분극 과정에서 상분해 거동

YDB (yttria-doped bismuth oxide)는 높은 산소 이온 전도도를 가진 고체 전해질 물질이다. Takahashi [6]가 보고한 Ytria 27 mol%를 도핑한 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 의 전도도는 700도에서 이온 전도도가 약 0.21 S/cm 로서 같은 온도에서 YSZ (yttria-stabilized zirconia)의 이온 전도도 0.036 S/cm 에 비해 약 10배 가량 높은 값을 가진다.

YDB가 갖는 이러한 높은 이온 전도도는 현재 YSZ를 전해질로 사용하는 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 고온작동으로 인한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 주목 받고 있다. 그러나 Bi_2O_3 는 낮은 산소 분압 분위기에서 상분해(Decomposition)가 일어나며 열역학적으로 매우 불안정하다. 즉 YDB가 SOFC의 전해질로 사용되었을 경우 연료조건에서의 산소 분압에 노출되었을 때 상분해가 일어나 전자 전도도 증가로 인한 성능 저하가 불가피하다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서는 먼저 Bi_2O_3 의 상분해에 대해 이해하여야 하지만, 현재까지 Bi_2O_3 의 상분해 거동에 관한 고체반응속도론(kinetics)적 측면에 대해서는 많이 다루어지지 않았다.

T. Takahashi[33]는 Bi와 Bi_2O_3 의 평형 산소 분압을 측정하였는데 그 값은 600도에서 약 $10^{-13.1}$ atm 이다. 또한 Ar 분위기 ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$ atm)에서 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 전해질에 정전류를 흘려 주었을 때 3 mAcm^{-2} 가 한계 전류(limiting current)였으며, 이때 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 의 색이 검게 변하는(blackened) 현상을 발견하였다. 이 검게 변한 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 의 평형 산소분압은 Bi와 Bi_2O_3 의 평형 산소 분압과 일치하였다.

Fig. 4. 15 에 T. Takahashi[6]가 상분해가 일어난 YDB의 기전력(e.m.f)을 기준 산소 분압 10^{-4} atm 에 대하여 측정한 결과를 나타내었다.

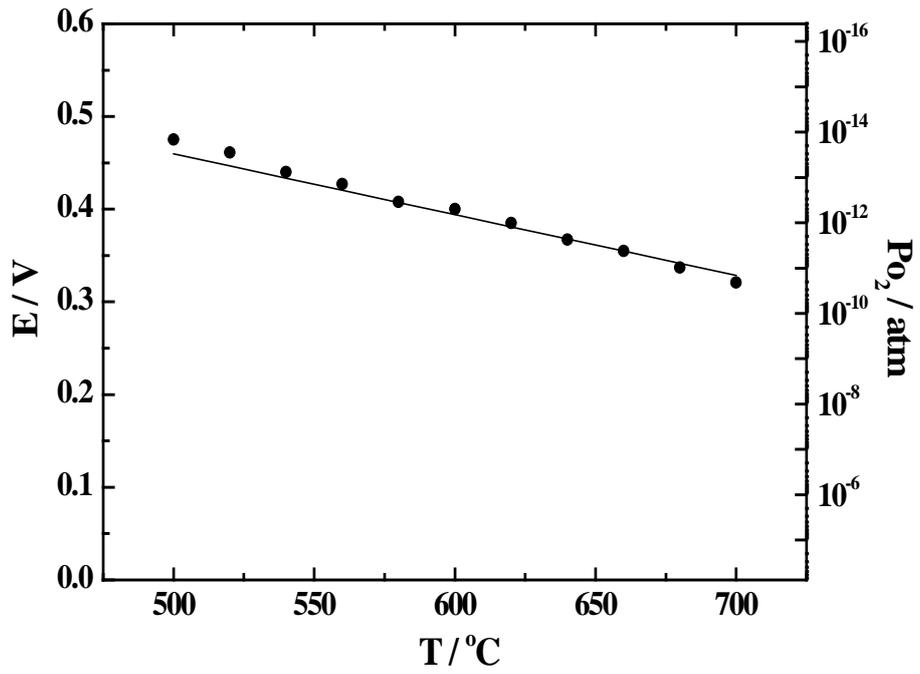


Fig. 4. 15. Open circuit e.m.f versus temperature relation for the Bi₂O₃-Y₂O₃ (27mol%) at $P_{O_2} \approx 10^{-4}$ atm [6]

본 연구에서도 분극법을 이용한 YDB의 부분 전자 전도도 측정 중 상분해가 일어나게 되는 전압 이상으로 전류를 인가시켜 주었다가 정상 상태에서 도달한 뒤 전류의 흐름을 멈추었을 때 탈분극(depolarization) 과정에서 비정상적인 거동이 발견되었다.

Fig. 4. 16 은 YDB의 부분 전자 전도도를 측정하기 위한 이온 차단 셀에 정전류를 흘려 주었다가 전압이 정상 상태에 도달한 후 흘려주던 전류를 멈추었을 때 시간에 따른 전압이 변하는 거동이다. 그림에서 (a)는 정상 상태에서의 전압이 0.3 V에 도달하지 않았을 때, (b)는 0.3 V가 넘어선 후의 거동이다. 두 그림에서 확연한 차이가 발생한 곳은 흘려주던 전류를 멈추었을 때 탈분극(depolarization)과정에서 그림 (b)에서 보듯이 일정 시간 동안 전압이 정체되는 현상이 발견된 점이다.

이러한 거동은 YDB/YSZ 이중층 전해질의 부분 전자 전도도 측정 중에도 발견이 되었다. (Fig. 4. 17)

Fig. 4. 15 에서 T. Takahashi가 보고한 700도에서 상분해가 일어난 YDB의 기전력은 약 0.32 V로 이를 Nernst 식

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (4.4)$$

을 이용하여 산소 분압이 0.21 atm 일 때로 환산하면 약 0.5 V가 된다.

마찬가지로 600도에서 산소 분압이 0.21 atm 일 때 상분해가 일어난 YDB의 기전력은 약 0.64 V가 된다.

Fig. 4. 17 의 YDB/YSZ 이중층의 시간에 따른 전압 변화를 보면 앞서 언급한 탈분극 과정에서 전압의 감소가 정체되는 현상이 나타나기 시작하는 정상 상태에서의 전압은 700도에서는 약 0.53 V 이상, 600도에서는 약 0.64 V 이상 이었다.

이는 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력 값과 매우 근사하며 이 특정 전압 이상이 인가된 후에는 모든 실험 결과에서 탈분극 과정 중 전압의 감소가 정체되는 현상이 발견 되었다.

따라서 이러한 거동은 YDB의 상분해와 관련이 있을 것이라 예측되며 YDB/YSZ 이중층에서도 같은 현상이 발견된 점으로 보아 YDB/YSZ 이중층에서 YSZ 막이 어떠한 이유로 손실이 되어 YDB의 전자 전도도

역제는 물론 YDB가 낮은 산소 분압에서 상분해 되는 것을 막아주지 못한 것으로 판단된다.

이 현상에 대해 다음 절에 자세히 분석하였다.

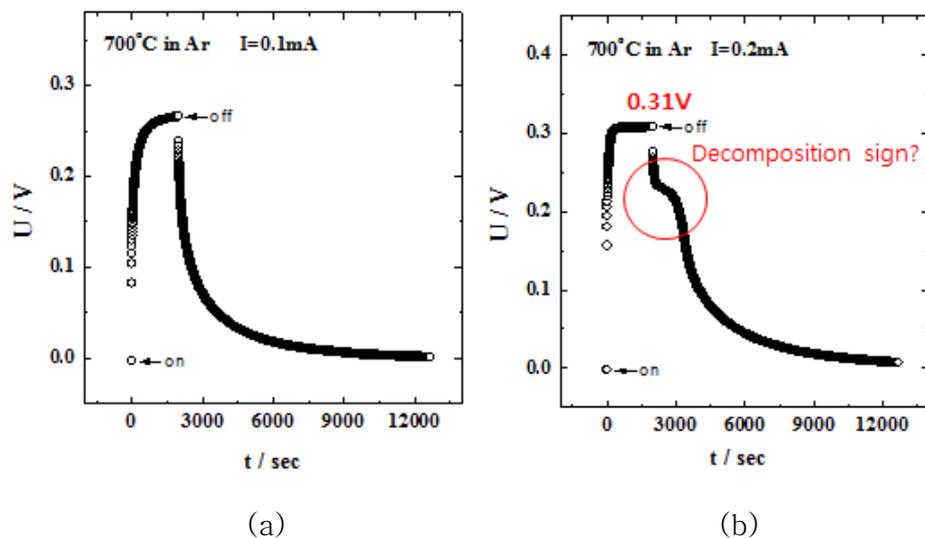


Fig. 4. 16. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached 0.3 V (b) the steady state voltage exceed 0.3 V

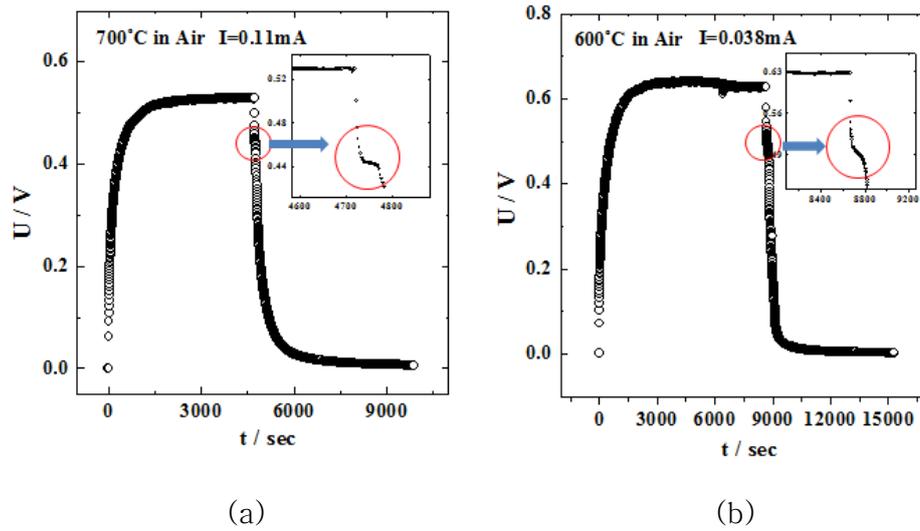


Fig. 4. 17. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB/YSZ bilayer polarization cell
 (a) 700°C, $I=0.11$ mA (b) 600°C, $I=0.038$ mA

4.2.2 분극법을 이용한 상분해 산소 분압 측정

앞서 4.2.1절에서 Hebb-Wagner 분극법을 이용해 YDB의 부분 전자 전도도 측정 중 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력 이상의 전압이 YDB 분극셀에 인가 될 때, 탈분극 과정에서 전압의 감소가 정체가 되는 현상을 언급하였다.

이 현상이 YDB의 상분해와 직접적인 관련이 있는지, 또 어떠한 이유로 이러한 현상이 일어나는지, 그 현상을 설명하기 위한 분석 방법 등을 자세히 다루어 보고자 한다.

실험에 앞서 3. 3절의 YDB 시편 제조 방법과 동일하게 시편을 다시 제조하였다. 준비된 시편을 3. 3절의 이온 차단 전극 셀 제조 방법과 동일하게 제조한 뒤 온도는 700℃, 산소 분압은 Ar 분위기 ($\log P_{O_2} = -3.92 \pm 0.07$)에서 4.1.1절의 YDB 부분 전자 전도도 측정 방법과 동일하게 진행하였다.

Fig. 4. 18 은 이온 차단 상태에서 T. Takahashi[6]가 보고한 Ar 분위기에서 상분해된 YDB의 기전력 값 0.32 V 전까지 측정한 YDB의 전류(I)-전압(U) 곡선이다. 문헌[6]에서 보고하는 YDB의 전자 전도도로부터 Ar 분위기에서의 전류-전압 곡선을 계산하여 함께 비교하였다. 그리고 앞서 3. 4절의 전자와 정공의 전도도 분리 방법으로 YDB의 부분 전자 전도도를 구하여 Fig. 4. 19 에 문헌값으로 계산한 것과 함께 나타내었다.

Fig. 4. 18 과 4. 19 에서 보듯이 YDB 상분해 전압(U^*) 전까지 측정한 부분 전자 전도도는 문헌값과 매우 유사함을 알 수 있다.

그렇다면 이제 4.2.1절에서 언급한 바와 같이 상분해 전압 이상으로 전압이 인가될 때에는 어떠한 거동이 나타나는지 확인하기 위하여 흘려주는 전류를 높여가며 실험을 계속 진행 하였다.

앞서 4.2.1절에서 확인한 바와 같이 이번에도 YDB 상분해 전압 이상으로 전압이 인가 될 때 시간에 따른 전압의 변화에서 탈분극 과정시 전압의 감소가 정체가 되는 구간이 나타났다. 이를 상분해 전압 도달 전과 도달 후의 전압 변화로 구분하여 Fig. 4. 20 에 나타내었다.

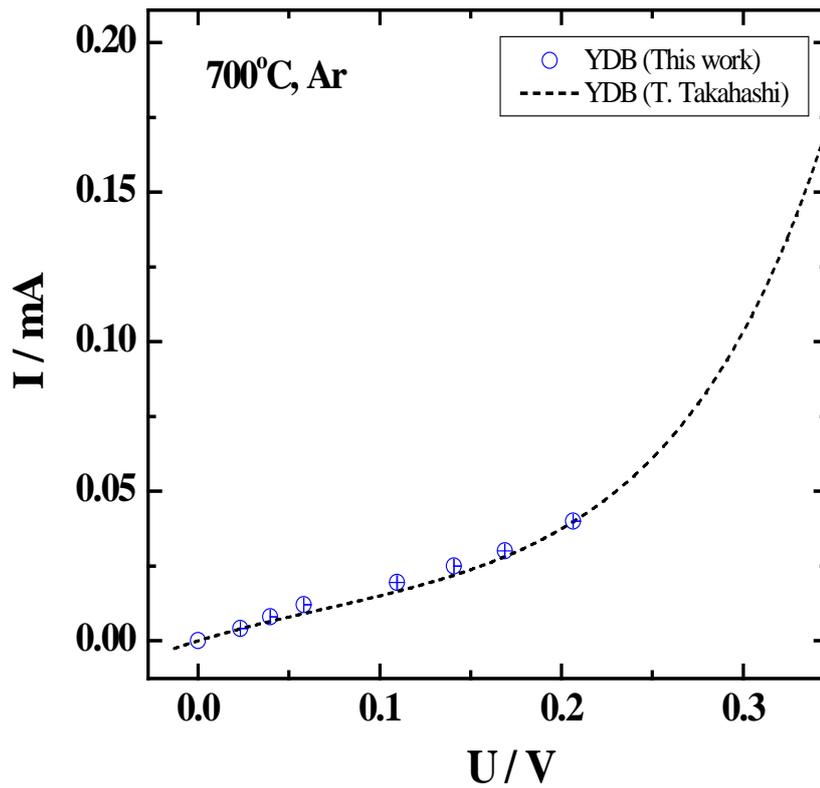


Fig. 4. 18. I-U curve of YDB at 700°C in Ar atmosphere

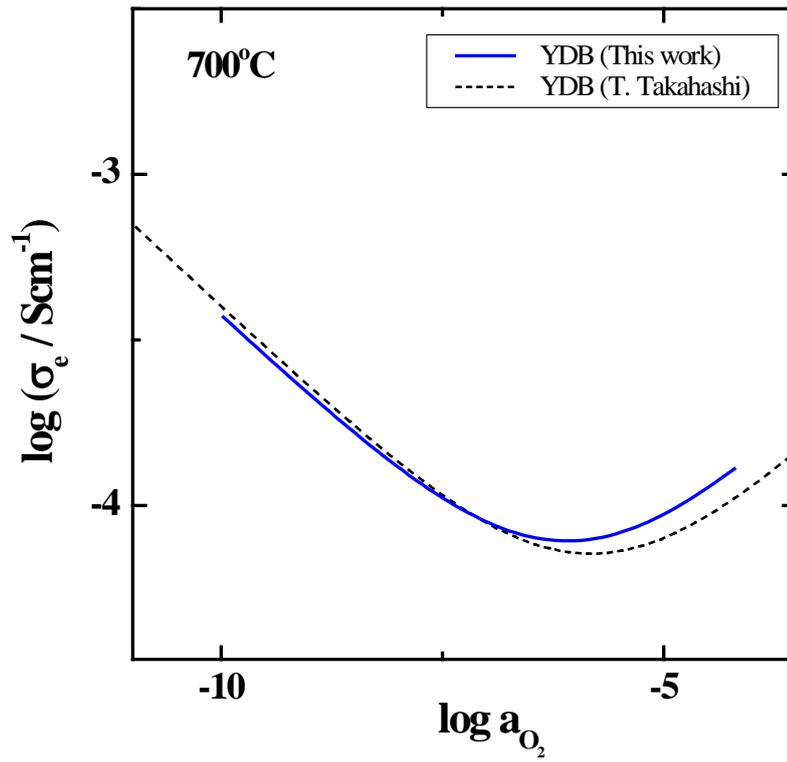
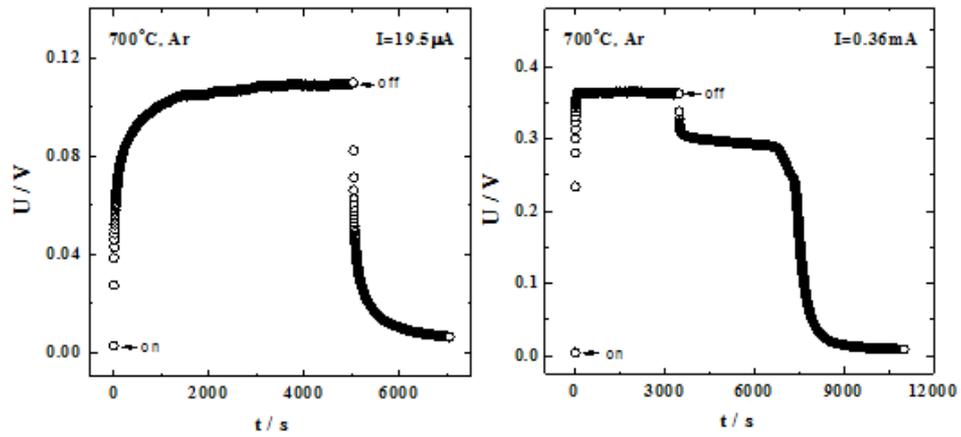


Fig. 4. 19. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at 700°C



(a) $U < 0.3\ \text{V}$

(b) $U > 0.3\ \text{V}$

Fig. 4. 20. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached $0.3\ \text{V}$ (b) the steady state voltage exceed $0.3\ \text{V}$

Fig. 4. 20 은 YDB 분극셀에 정전류(constant current)를 흘려주었을 때 시간에 따른 전압(voltage)의 변화 거동이다. 그림에서 보듯이 정전류를 인가(on)하는 순간 전압이 증가한다. 초기에 전류를 흘려준 순간에는 YDB를 통해 산소 이온에 의한 전도와 전자에 의한 전도가 함께 일어난다. 그러나 이온 차단 전극(ion blocking electrode)에 의해 산소 이온에 의한 전도는 점차 감소하면서 저항이 증가하므로 전압이 증가하게 된다. 이윽고 정상 상태(steady state)에 도달하면 산소 이온에 의한 전도는 0 이 되고, 전자에 의한 전도만 일어나게 된다. 이때의 전압은 YDB 시편 양단의 산소 화학 포텐셜(oxygen chemical potential) 차이를 나타낸다. 정상 상태에서의 전압값을 측정한 후 흘려주던 전류를 멈추게(off) 되면 YDB의 전체 저항에 의한 전압 강하(voltage drop)에 의해 전압이 감소 하였다가, 이윽고 YDB 시편 양단의 산소 화학 포텐셜 차이에 의해 가역 전극(reversible electrode)으로부터 이온 차단 전극으로 산소가 확산되면서 산소 화학 포텐셜 차이가 줄어들게 된다. 따라서 Fig. 4. 20 의 (a)에서와 같이 전압이 감소하게 되고 YDB 시편 양단의 산소 화학 포텐셜이 같아지게 되면 전압은 0 에 수렴하게 된다.

그러나 Fig. 4. 20 의 (b)를 보면 정상 상태에서의 전압이 0.3 V 이상이 된 후 탈분극 과정에서 전압 감소가 정체되는 것을 명확하게 확인할 수 있다. 이렇게 전압 감소가 정체되는 구간을 임의로 정체 전압(arrest voltage)이라고 명명하고 정상 상태에서 전압이 0.3 V 이상인 실험 결과를 모아 정체 전압 값이 일정한 지 Fig. 4. 21 에 비교하였다.

그림에서 보듯이 인가된 전류의 값이 다름에도 불구하고 정체 전압 값은 0.296 ± 0.022 V로 일정한 것을 알 수 있다.

위와 같이 특정 전압 이상이 인가되면 흘려준 전류값에 상관없이 정체 전압은 일정하고, 이는 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해된 YDB의 기전력과 일치하며 이러한 거동은 YDB가 상분해 되었을 때 나타나는 현상이라는 주장을 뒷받침 해주고 있다.

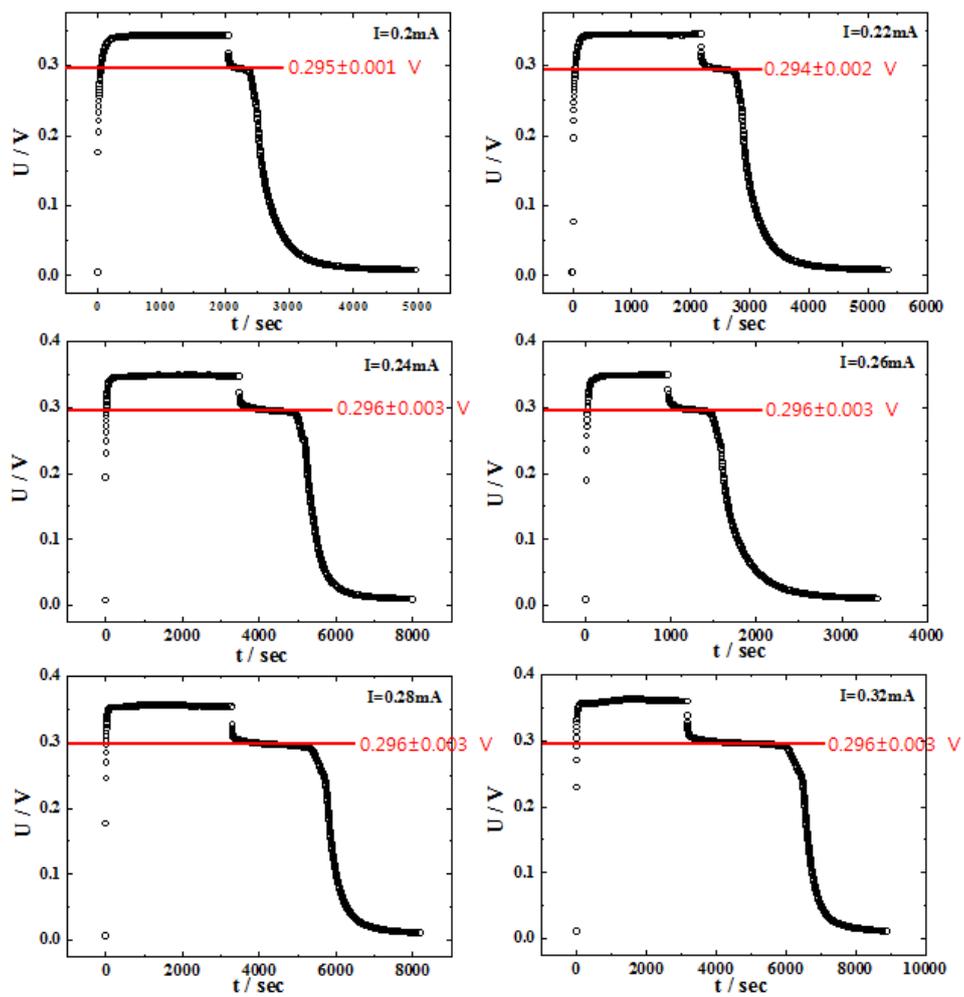


Fig. 4. 21. Temporal variation of voltage U when the steady state voltage exceeding 0.3 V is applied to YDB polarization cell

YDB가 상분해 되었을 때 시간에 따른 전압 변화 거동에서 정체 시간이 생기는 이유에 대해서 생각해보자.

우선, YDB의 상분해가 일어나기 시작하는 전압은 엄밀히 말해서 상분해가 일어나기 시작하는 산소 분압(oxygen partial pressure)으로 봐야 할 것이다. 왜냐하면 YDB 시편 양단의 기전력(E)은 식 (4.4)의 Nernst 식을 따르기 때문이다.

가역 전극 쪽의 산소 분압이 분위기 가스의 산소 분압으로 고정되어 있으므로 측정된 정상 상태에서의 전압으로부터 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압을 구할 수 있다. 따라서 0.3 V 에서 상분해가 일어난다고 했을 때, 700°C에서 YDB의 상분해가 일어나는 산소 분압은 약 6.1×10^{-11} atm 이다.

YDB 분극셀의 가역 전극에서 이온 차단 전극 방향으로 정전류를 흘려주면 이온 차단 전극에서 가역 전극 방향으로 산소 이온이 이동하게 된다. 따라서 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압은 낮아지게 되는데, 이때의 산소 분압이 약 6.1×10^{-11} atm 이하로 낮아지게 되면 이온 차단 전극 부근의 YDB가 상분해가 일어난다. 이를 Fig. 4. 22 에 간단한 모식도로 나타내었다.

그리고 흘려주던 전류를 멈추게 되면 시편 양단의 산소 분압 차이에 의해 가역 전극에서 이온 차단 전극으로 산소가 확산된다. 그러나 이온 차단 전극 쪽에 상분해가 일어나 Bi metal 이 존재하므로 확산되어 들어간 산소가 Bi metal과 만나 다시 Bi_2O_3 를 생성하는 동안에는 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압이 일정하게 유지된다. 또한 Fig. 4. 21 과 같이 인가시킨 전류의 값이 클수록 정체 전압은 더욱 오래 지속되는 것을 확인할 수 있다. 즉 시편을 통과한 전하량은 인가시킨 전류값에 인가시킨 시간을 곱한 것이므로, 전하량에 비례하여 상분해되는 양이 증가하는 것이다.

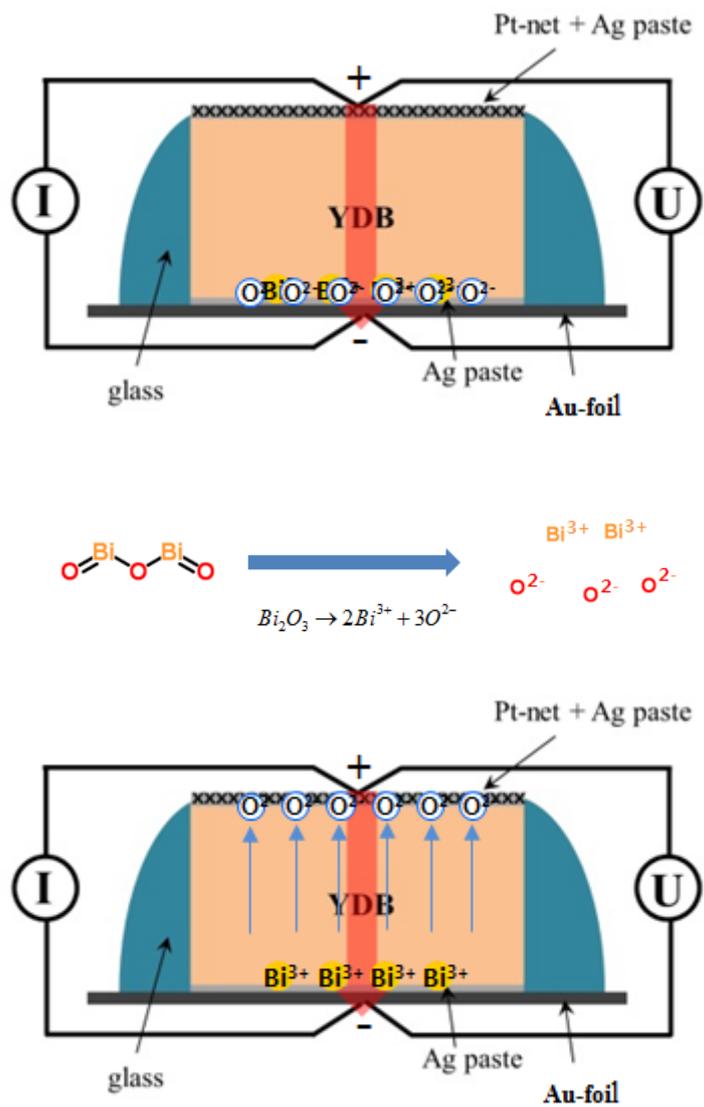


Fig. 4. 22. Schematic diagram of YDB decomposition reaction

YDB의 상분해가 일어난 후 다시 Bi metal과 산소가 만나 Bi_2O_3 를 생성하는 동안에 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압이 일정하게 유지 되는 현상에 대해 설명해 보자.

상분해가 일어나기 전 YDB의 자유도(degree of freedom, F)는 다음과 같다.

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad (4.5)$$

여기서 C 는 성분(component)의 수, P 는 상(phase)의 수이다. YDB의 경우 Bi_2O_3 에 일정량의 Y_2O_3 를 도핑하여 Y가 Bi 자리를 치환하는 것이므로 이성분계(binary oxide)로 볼 수 있다. 따라서 YDB의 C 는 2가 되고 P 는 YDB-oxide, Oxygen-gas로 2개이다. 따라서 상분해가 일어나지 않은 YDB의 자유도는 2이다. 즉, 온도와 압력에 따라 특성이 달라지는 것이다. 그러나 본 실험에서 온도가 일정하게 고정되어 있으므로

$$F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1 \quad (4.6)$$

따라서, YDB의 특성을 변화시키는 것은 산소 분압이다.

다음으로 상분해가 일어난 후 YDB의 자유도를 알아보자. Fig. 4. 23의 R. K. Datta[35]가 보고한 Bi_2O_3 - Y_2O_3 의 상태도를 보면 700°C 에서 Bi_2O_3 내 Y_2O_3 의 용해도(solubility)의 한계는 약 38 mol%이다. YDB의 상분해에 의해 생성된 Bi metal은 녹는점이 271.5°C 이므로 700°C 에서 액상으로 존재하게 되고, Y는 YDB 내에 용해된다고 생각하면 상분해가 일어난 YDB의 P 는 YDB-oxide, Oxygen-gas에 Bi-metal이 추가되어 3이 된다. 따라서 자유도가 0이기 때문에 상분해된 영역의 산소 분압이 변하지 않아 전압이 일정한 값을 보이는 것이다.

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0 \quad (4.7)$$

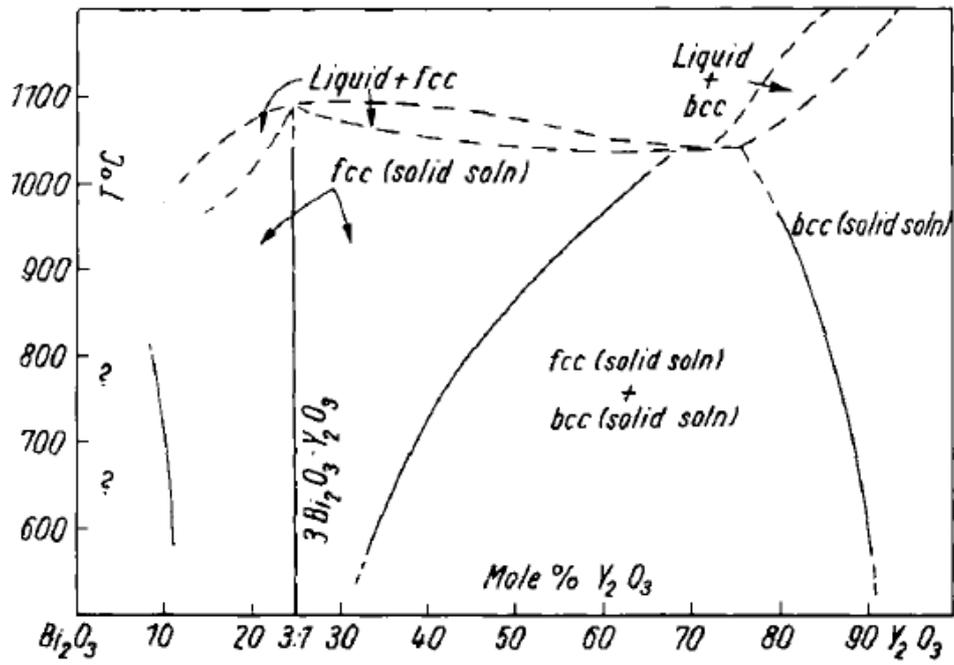


Fig. 4. 23. Phase equilibrium diagram of the system Bi_2O_3 - Y_2O_3 [35]

4.2.3 생성 자유 에너지로부터 상분해 전압 계산

T. Takahashi[33]는 current blackening 방법을 이용하여 YDB를 상분해 시킨 뒤, 이 상분해된 시편의 열린 회로 기전력(OCV)을 측정하여, Bi_2O_3 의 생성 깁스 자유 에너지(formation Gibbs free energy)로부터 Bi metal과 Bi_2O_3 의 평형 상태의 기전력을 계산한 결과와 비교하였는데 그 값이 일치하며, 상분해된 YDB의 XRD 분석 결과 Bi metal의 회절 패턴은 관찰 되었지만 Y_2O_3 의 회절 패턴은 관찰되지 않은 점으로 볼 때, YDB의 상분해 반응은 Bi_2O_3 의 상분해 반응으로 보아도 무방하다고 하였다.

생성 깁스 자유 에너지로부터 Bi metal과 Bi_2O_3 의 평형 상태 기전력을 계산하는 방법은 다음과 같다. 먼저, Bi_2O_3 의 상분해 반응은 역으로 2개의 Bi 와 3개의 O 가 만나 Bi_2O_3 가 되는 반응이므로



위의 반응에 대한 반응 깁스 자유 에너지 (reaction Gibbs free energy, ΔG_{rxn})는

$$\Delta G_{rxn} = \mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^o - 2\mu_{\text{Bi}}^o - \frac{3}{2}\mu_{\text{O}_2}^o + RT \ln \frac{a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Bi}}^2 \cdot a_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad (4.9)$$

이다. 여기서 μ^o 는 표준 상태(standard state)의 화학 퍼텐셜이고, a 는 활동도(activity)이다.

그리고 각 성분이 표준 상태 일 때, Bi_2O_3 의 생성 깁스 자유 에너지는($\Delta G_{f, \text{Bi}_2\text{O}_3}^o$)

$$\Delta G_{f, \text{Bi}_2\text{O}_3}^o = \mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^o - 2\mu_{\text{Bi}}^o - \frac{3}{2}\mu_{\text{O}_2}^o \quad (4.10)$$

이 된다. 식 (4.10)을 식 (4.9)에 대입하고 위의 반응이 평형 일 때

$$\Delta G_{rxn} = 0 \quad (4.11)$$

임을 고려하면

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_{f, Bi_2O_3}^o + RT \ln \frac{a_{Bi_2O_3}}{a_{Bi}^2 \cdot a_{O_2}^{3/2}} = 0 \quad (4.12)$$

순수한 Bi metal과 Bi₂O₃의 활동도는 1 이므로

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = 1.5RT \ln a_{O_2} \quad (4.13)$$

가 된다.

한 편, Nernst 식에 의해 기전력(E)은 다음과 같이 시편 양단의 산소 분압 차이로부터 구할 수 있는데

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{O_2}^{ref.}}{a_{O_2}} \quad (4.14)$$

이를 다시 쓰면

$$4FE = RT \ln a_{O_2}^{ref.} - RT \ln a_{O_2} \quad (4.15)$$

이 되고, 위의 식 (4.15)에 식 (4.13)을 대입하면

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = -6FE + 1.5RT \ln a_{O_2}^{ref.} \quad (4.16)$$

와 같이 정리할 수 있다.

D. Chatterji[34]는 위의 식 (4.16)의 관계를 이용하여 CSZ(Calcia-stabilized Zirconia) 튜브 안에 분말 형태의 Bi, Bi₂O₃ 혼합 전극을 위치시키고 밀봉된 상태에서 분위기 가스를 공기(Air)로 고정하고 온도에 따른 열린 회로 기전력(Open Circuit Voltage, OCV)을 측정하여 아래와 같은 Bi₂O₃의 생성 깃스 자유 에너지 값을 구하였다.

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = -(565000 \pm 4000) + (277 \pm 4)T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.17)$$

위의 식 (4.17)을 이용하여 아래와 같이 온도(T)와 분위기 가스의 산소 분압($a_{O_2}^{ref.}$)에 따라 Bi metal과 Bi₂O₃의 평형 상태에서의 기전력을 구할 수 있다.

$$E = -\frac{1}{6F} \left[-(565000 \pm 4000) + (277 \pm 4)T - 1.5RT \ln a_{O_2}^{ref.} \right] \text{ V} \quad (4.18)$$

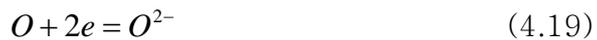
본 연구에서 수행한 700°C, Ar 분위기 ($\log P_{O_2} = -3.92 \pm 0.07 \text{ atm}$)에서 Bi metal, Bi₂O₃의 평형 상태에서의 기전력을 식 (4.18)을 이용하여 계산하면 $0.321 \pm 0.008 \text{ V}$ 이다.

4.2.4 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계

앞서 4.2.2절에서 YDB의 상분해가 일어났을 때 시간에 따른 전압의 변화로부터 정체 전압이 YDB의 상분해 산소 분압임을 확인하였다. 이번에는 YDB의 상분해 산소 분압 이상의 전압이 인가되었을 때 정상 상태에서의 전압값을 통해 YDB의 상분해가 발생했을 때 전류(I)-전압(U) 관계를 알아보려고 한다.

Fig. 4. 24 는 YDB의 상분해 전압 이상으로 전압이 인가 되었을 때 정상 상태에서의 전압과 전류의 관계이다. 그림에서 보듯이 0.3 V 이후에 전류-전압 거동은 직선 형태로 증가한다. 이는 YDB가 상분해 되면서 Bi metal과 산소 이온이 생성됨에 따라 산소 이온에 의한 전자 전도가 일어나게 되는데, 이 때의 저항은 산소 이온 전도체인 YDB의 이온 전도도에 의해 결정된다. 그리고 이온 전도도는 산소 분압에 무관하므로 저항이 일정하기 때문에 전체 전도도 측정에서와 같이 전류-전압 거동이 직선 형태가 되는 것이다. 이를 수식적으로 설명하기 위하여 Fig. 4. 25 의 모식도와 같이 상분해가 일어났을 때 YDB 시편의 구조를 생각해 보자. 상분해가 일어난 영역은 상분해 산소 분압에 노출된 이온 차단 전극 쪽에서만 일어났을 것이므로 Fig. 4. 25와 같이 YDB와 상분해가 일어난 부분으로 나누어서 생각할 수 있을 것이다.

YDB 시편 전체에서 local equilibrium을 만족할 때



$$\nabla\mu_o + 2\nabla\eta_e = \nabla\eta_i \quad (4.20)$$

이다. 식 (4.20)에서 μ_o 는 산소의 화학 포텐셜(oxygen chemical potential), η_e 와 η_i 는 각각 전자와 이온의 전기 화학 포텐셜(electrochemical potential)이다.

한 편 시편을 통과하는 전류의 전류 밀도(current density, i)는 전자에 의한 전류 밀도 i_e 와 이온에 의한 전류 밀도 i_i 의 합이므로

$$i = i_e + i_i \quad (4.21)$$

이다.

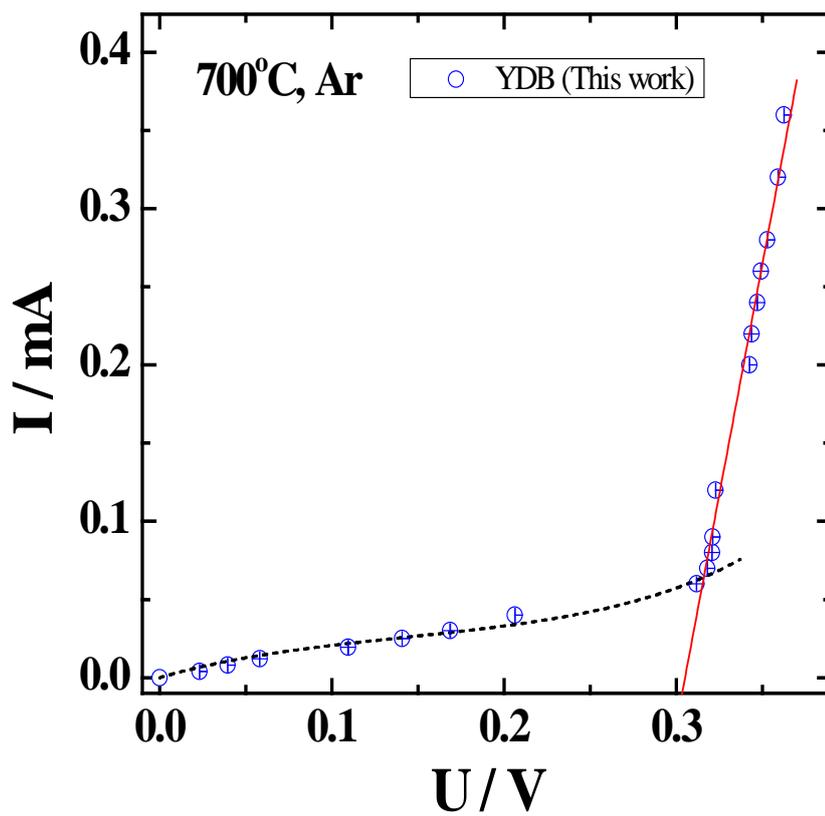


Fig. 4. 24. I-U curve of YDB when decomposition occurred at 700°C in Ar atmosphere

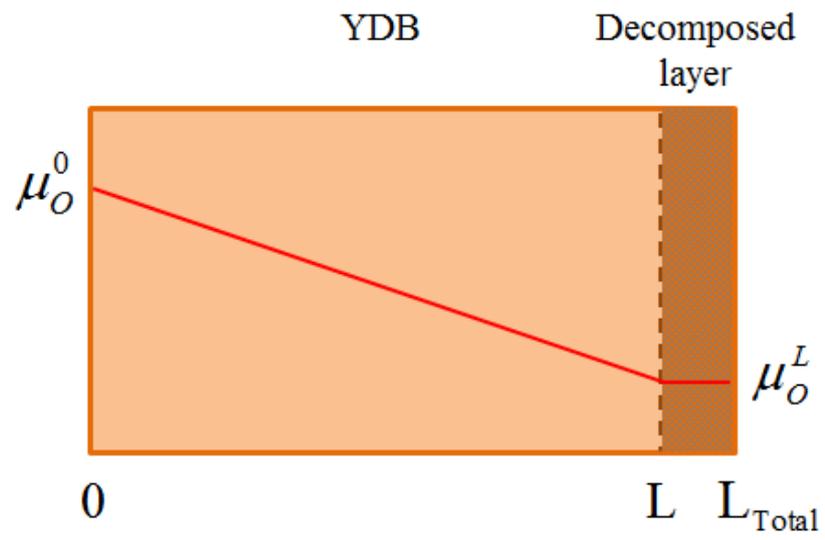


Fig. 4. 25. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample

그리고 k 라는 전하 나르개에 의한 current density는 다음과 같다.

$$i_k = -\frac{\sigma_k}{z_k F} \nabla \eta_k \quad (4.22)$$

식 (4.22)를 식 (4.21)에 대입하면

$$i = \frac{\sigma_e}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i}{2F} \nabla \eta_i \quad (4.23)$$

이 되고, 식 (4.20)의 관계를 이용하여 식 (4.23)을 변형하면

$$i = \frac{\sigma_e}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i}{2F} (\nabla \mu_o + 2\nabla \eta_e) = \frac{\sigma_t}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i}{2F} \nabla \mu_o \quad (4.24)$$

와 같이 쓸 수 있다.

이제 상분해가 일어난 시편 내부에서 전류와 전자의 전기 화학 포텐셜 사이의 관계를 도출하기 위해 상분해가 일어나지 않은 YDB 영역과 상분해가 일어난 영역(decomposed layer, 줄여서 D-layer)을 분리하여 생각해 보도록 하겠다.

우선 YDB 영역에서의 전류 밀도는

$$i^{YDB} = \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} \nabla \mu_o \quad (4.25)$$

이고, 시편의 길이 방향에 대해 적분하기 위해 양변에 dx 를 곱해주면

$$i^{YDB} dx = \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} \nabla \eta_e dx + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} \nabla \mu_o dx = \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} d\eta_e + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} d\mu_o \quad (4.26)$$

이 되고, 양변을 적분하면 다음과 같다.

$$\int i^{YDB} dx = \int \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} d\eta_e + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} d\mu_o \quad (4.27)$$

우항의 적분기호 안에 있는 전자의 전기 화학 포텐셜 항과 산소의 화학 포텐셜 항을 분리하여 적분하기 위해 우선 위의 적분 식이 완전 미분 방정식이 되는지 판별해야 한다. 이를 판별하기 위하여 필요하고도 충분한 조건은 아래와 같다.

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \sigma_t^{YDB}}{\partial \mu_o} \right)_{\eta_e} = -\frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \sigma_i^{YDB}}{\partial \eta_e} \right)_{\mu_o} \quad (4.28)$$

YDB의 상분해 산소 분압은 YDB의 전해질 영역(electrolytic domain) 안에 있고, 전해질 영역에서 YDB의 이온 나뉠수(ionic transference number, t_i)는 1에 가까우므로 YDB의 전체 전도도(total conductivity, σ_t)는 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$\sigma_t \approx \sigma_i \gg \sigma_e \quad (4.29)$$

따라서 식 (4.28)의 YDB의 전체 전도도를 이온 전도도로 바꾸고 YDB의 이온 전도도는 일정하므로 상수(constant)로 보고 식 (4.28)을 정리하면

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \sigma_i^{YDB}}{\partial \mu_o} \right)_{\eta_e} = - \frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \sigma_i^{YDB}}{\partial \eta_e} \right)_{\mu_o} \quad (4.30)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \text{const.}}{\partial \mu_o} \right)_{\eta_e} = - \frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \text{const.}}{\partial \eta_e} \right)_{\mu_o} \quad (4.31)$$

$$0 = 0 \quad (4.32)$$

으로 필요하고도 충분한 조건을 만족한다. 따라서 식 (4.27)의 우항의 적분을 분리하고 길이 방향 0 에서 L 까지 적분하면

$$\int_0^L i^{YDB} dx = \int_{\eta_e^0}^{\eta_e^L} \frac{\sigma_i^{YDB}}{F} d\eta_e + \int_{\mu_o^0}^{\mu_o^L} \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} d\mu_o \quad (4.33)$$

$$i^{YDB} L = \frac{\sigma_i^{YDB}}{F} (\eta_e^L - \eta_e^0) + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} (\mu_o^L - \mu_o^0) \quad (4.34)$$

이를 다시 전자의 전기 화학 포텐셜 차이에 대해 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\eta_e^L - \eta_e^0 = \frac{FL}{\sigma_i^{YDB}} i^{YDB} - \frac{1}{2} (\mu_o^L - \mu_o^0) \quad (4.35)$$

다음으로 상분해가 일어난 영역(D-layer)에서의 전류 밀도와 전자의 전기 화학 포텐셜에 대해 정리하여 보자.

D-layer에서 시편에 흐르는 전류의 전류 밀도는

$$i^{D-layer} = \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i^{D-layer}}{2F} \nabla \mu_o \quad (4.36)$$

인데, D-layer에서는 Bi metal과 Bi₂O₃가 평형 상태이므로 산소 화학 포텐셜에 차이가 없다고 가정할 수 있다. 따라서 식 (4.36)에서 산소 화학 포텐셜 항이 사라지고

$$i^{D-layer} = \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} \nabla \eta_e \quad (4.37)$$

와 같이 쓸 수 있다.

이제 식 (4.37)의 양변을 길이 방향 L 에서 L_{total} 까지 적분하면,

$$\int_L^{L_{Total}} i^{D-layer} dx = \int_{\eta_e^L}^{\eta_e^{L_{Total}}} \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} d\eta_e \quad (4.38)$$

$$i^{D-layer} (L_{Total} - L) = \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} (\eta_e^{L_{Total}} - \eta_e^L) \quad (4.39)$$

이를 다시 전자의 전기 화학 포텐셜 차이에 대해 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\eta_e^{L_{Total}} - \eta_e^L = \frac{F(L_{Total} - L)}{\sigma_t^{D-layer}} i^{YDB} \quad (4.40)$$

마지막으로 YDB와 D-layer를 흐르는 전류의 전류 밀도는 서로 같으므로

$$i = i^{YDB} = i^{D-layer} \quad (4.41)$$

식 (4.40)과 식 (4.35)를 연립하여 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$-FU = \Delta\eta_e = \eta_e^{L_{Total}} - \eta_e^0 = \left[\frac{F(L_{Total} - L)}{\sigma_t^{D-layer}} + \frac{FL}{\sigma_i^{YDB}} \right] i - \frac{1}{2} (\mu_O^L - \mu_O^0) \quad (4.42)$$

식 (4.42)의 전류 밀도를 전류로 바꾸어서 최종적으로 정리하면 YDB의 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계를 설명할 수 있는 식이 얻어진다.

$$-U = \left[\frac{(L_{Total} - L)}{\sigma_t^{D-layer} A} + \frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right] I - \frac{\Delta\mu_O}{2F} \quad (4.43)$$

여기서 $\Delta\mu_O = \mu_O^L - \mu_O^0$ 이다.

위의 식 (4.43)에서 보듯이 직선의 기울기는

$$\left[\frac{(L_{Total} - L)}{\sigma_i^{D-layer} A} + \frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right]^{-1} \quad (4.44)$$

와 같이 주어지는데 상분해된 층의 두께 ($L_{total}-L$)가 전체 시편의 두께에 비해 무시할 만한 수준이고, 상분해된 층의 전체 전도도 ($\sigma_i^{D-layer}$)는 Bi metal에 의해 매우 클 것이므로 기울기는

$$\left[\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right]^{-1} \quad (4.45)$$

으로 볼 수 있다. 따라서 위의 식 (4.45)는 일정한 값을 가지므로 전류-전압의 관계는 기울기가 일정한 직선 형태가 되는 것이다.

그리고 식 (4.43)으로부터 상분해 전압(U^*)은 전류가 0 이 되었을 때 산소 화학 포텐셜 차이로 정의 되므로

$$U^* = \frac{\Delta\mu_o}{2F} \quad (4.46)$$

상분해 전압을 구하기 위해 Fig. 4. 24 의 직선 형태의 전류-전압 관계를 외삽(extrapolation)하여 전류가 0 인 지점의 전압을 상분해 전압으로 구하였다. 이와 같은 방법으로 얻은 700℃, Ar 분위기에서 YDB의 상분해 전압은 0.3056 ± 0.0014 V 이다. 또한 앞서 4.2.2절에서 정제 전압 으로부터 구한 상분해 전압은 0.296 ± 0.022 V 로서 전류-전압 거동으로부터 구한 상분해 전압과 오차 범위에서 일치하는 결과를 얻었다. 이는 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력 약 0.328 V와 매우 근사한 수치이다.

한 편, 식 (4.43)에서 전압(U)이 0 이 되면,

$$\frac{\Delta\mu_o}{2F} = U^* = \frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} I \quad (4.47)$$

이므로, 전압이 0 일 때 전류(Fig. 4. 26 의 맞춤 결과의 y축 절편)와 상분해 전압(U^*)으로부터 상분해된 YDB 분극셀의 저항을 구할 수 있다.

Fig. 4. 26 의 맞춤 결과에서 직선의 기울기는 $(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ S 이고, y 축 절편은 $-(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ A 이다.

그리고 Fig. 4. 26 의 직선의 기울기로부터 구한 상분해된 YDB 분극셀의 저항은 $170 \pm 6 \ \Omega$ 이고, 식 (4.47)과 같이 y 축 절편과 4.2.2절에서 상분해 거동에서의 정체 전압으로부터 구한 상분해 전압(U^*)으로부터 구한 상분해된 YDB 분극셀의 저항은 $164 \pm 13 \ \Omega$ 으로 두 결과가 오차 범위에서 일치한다.

한 편, 위와 같은 결과로 얻어진 상분해 전압으로부터 Nernst 식을 이용하여 YDB의 상분해가 일어나는 산소 분압을 계산할 수 있다. 먼저 전류-전압 거동에서 전류가 0 일 때 전압값으로부터 계산한 상분해 산소 분압은 $(5.6 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ atm}$ 이고, 시간에 따른 전압의 변화에서 정체 전압 값으로부터 구한 상분해 산소 분압은 $(8.9 \pm 3.1) \times 10^{-11} \text{ atm}$ 으로 오차 범위 내에서 일치한다. 이는 또한 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력으로부터 구한 산소 분압 $2.3 \times 10^{-11} \text{ atm}$ 과도 매우 근사한 수치이다. 따라서 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 YDB의 상분해 거동을 관찰할 수 있고, 상분해 전압 즉 상분해 산소 분압을 구할 수 있음이 확인 되었다.

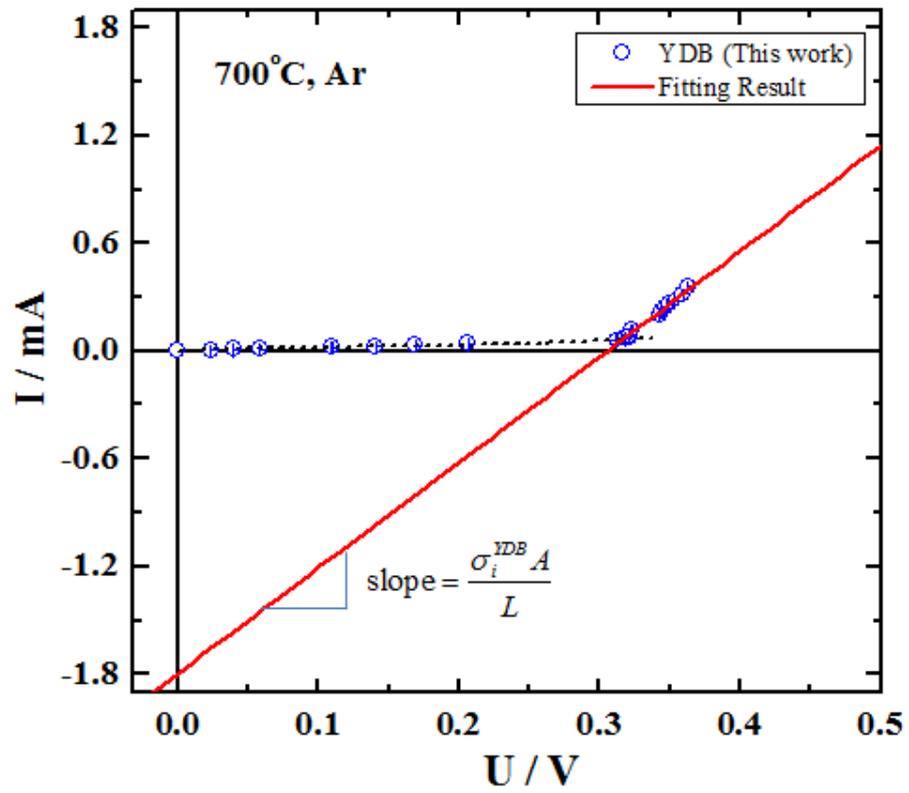


Fig. 4. 26. Determine the resistance of partially decomposed YDB specimen from I–U relationship

4.2.5 분극셀 전극에서의 과전압

앞 절에서 Fig. 4. 26 과 같이 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계의 기울기로부터 상분해된 YDB 분극셀의 저항을 구할 수 있었다. YDB가 상분해되어 이온 차단 전극(ion blocking electrode) 쪽에 Bi metal과 YDB가 평형 상태(equilibrium state)에 있는 층이 생성되면 바로 이 상분해된 층은 가역 전극(reversible electrode)으로 작용하게 된다. 왜냐하면 상분해가 일어나면서 계속해서 산소 이온을 YDB로 공급하게 됨에 따라 더 이상 이온 차단 전극으로서의 역할을 하지 못하기 때문이다. 따라서 상분해된 YDB 분극셀의 전도도는 이온 전도도와 전자 전도도가 합해진 전체 전도도(total conductivity)가 된다. 따라서 상분해된 YDB 분극셀의 전류 대 전압의 기울기는 YDB의 전체 저항을 나타내어야 한다.

T. Takahashi[6]에 의하면 700℃에서 YDB의 이온 전도도는 약 0.2 S/cm 이다. 이를 식 (4.45)에 대입하여 기울기를 구하면

$$\frac{\sigma_i^{YDB} A}{L} = \frac{0.2 \times (0.385 \pm 0.006)}{(0.2001 \pm 0.0003)} = 0.385 \pm 0.006 \text{ S} \quad (4.48)$$

이 되어야 한다. 그러나 실제 실험 결과에서 전류-전압 관계의 기울기는 $(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ S}$ 로서 이론치와 큰 차이가 있다.

이러한 차이의 원인은 전극에서의 과전압(electrode overpotential)에 기인한다. 과전압이란 전기 화학 반응을 실제로 일으키기 위해 필요한 전극 전위에서 그 반응의 평형 전위를 뺀 값으로써, 어떤 전기 화학 반응이 일어 나는데 필요한 전위 보다 더 큰 전위를 필요로 하게 만드는 원인이다.

Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정함에 있어서 전극에서의 과전압은 무시할 만한 수준으로 가정하는 것이 일반적이다. 그러나 상분해가 일어남에 따라 이온 전도가 일어날 때, 이온 전도에 대한 전극에서의 과전압은 무시할 만한 수준으로 가정하기 어렵다.

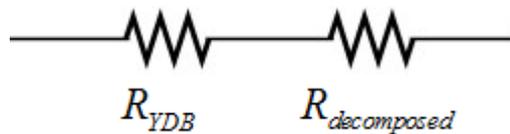
문헌[30]에서도 직류 2 단자 분극법에서 발생하는 전극에서의 과전압 문제를 해결하기 위하여 직류 4 단자 분극법을 제시하기도 하였다.

본 실험에서는 4개의 단자를 이용하여 한 쌍으로는 전류를 흘려 주고, 나머지 한 쌍으로는 전압을 측정하는 방법을 채택하였지만, 이는 신호선의 저항을 제거하기 위한 것이지 전극에서의 과전압을 제거하기 위한 목적이 아니었다. 따라서 본 실험에서 사용한 분극법은 전극에서의 과전압으로부터 자유롭지 못하기 때문에 상분해된 YDB의 전류-전압 관계의 기울기로부터 구한 전체 전도도는 문헌에서 보고하는 값과 차이가 있을 것으로 예상할 수 있다.

실제로 상분해된 YDB의 전류-전압 관계의 기울기로부터 구한 전체 전도도는 $(3.07 \pm 0.11) \times 10^{-3}$ S/cm 로서 T. Takahashi[6]가 보고한 YDB의 전체 전도도 0.2 S/cm 에 비해 약 1/65 수준이다.

이렇듯 전극에서의 과전압으로 인해 저항이 증가함에 따라 전류-전압 관계에서의 기울기도 큰 폭으로 감소하게 된다. 따라서 식 (4.43)의 상분해된 YDB의 전류-전압 관계는 전극에서의 과전압이 포함되지 않은 이상적인(ideal) 경우 이므로, 전극에서의 과전압이 포함된 비이상적인(non-ideal) 경우에 대해 전류-전압 관계를 다시 나타낼 필요가 있다.

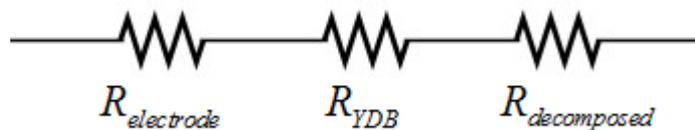
먼저 이상적인 경우의 상분해된 YDB의 저항은 다음과 같이 YDB의 저항과 상분해된 영역의 저항의 합으로 나타낼 수 있다.



상분해된 영역의 두께가 전체 시편이 두께에 비해 매우 작아 무시할 만한 수준이라고 했을 때 식 (4.43)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-U = \left(\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right) I - \frac{\Delta\mu_0}{2F} \quad (4.49)$$

한 편, 비이상적인 경우의 상분해된 YDB의 저항은 전극에서의 과전압에 의한 저항이 더해져서 다음과 같은 직렬 회로로 볼 수 있다.



즉, 상분해가 일어난 YDB에서 전압 강하는

$$U = U_{electrode} + U_{YDB} + U_{decomposed} \quad (4.50)$$

와 같고, 이는 다음과 같이 전극에서의 과전압이 없는 이상적인 경우의 전압 강하에 전극에서의 과전압에 의한 전압 강하가 더해진 형태가 된다.

$$U = -(IR_{electrode} + \text{ideal case}) \quad (4.51)$$

식 (4.51)의 우변의 음의 부호는 식 (4.49)와 같이 전압을 음의 부호에 대해 나타내었기 때문이다.

이제 식 (4.51)에 식 (4.49)를 대입하면

$$U = -IR_{electrode} - \left(\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right) I + \frac{\Delta\mu_O}{2F} = - \left(\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} + R_{electrode} \right) I + \frac{\Delta\mu_O}{2F} \quad (4.52)$$

이 된다.

따라서 $I-U$ 관계의 기울기에서 전극에서의 과전압에 의한 저항이 추가됨에 따라 기울기가 감소하는 것으로 설명이 가능하다.

4.2.6 상분해가 일어나는 데 필요한 에너지 장벽

지금까지 살펴 본 YDB의 상분해 거동 (전류-전압 관계, 정체 전압)으로부터 측정한 상분해 전압은 Bi metal과 Bi₂O₃가 평형 상태에서의 기전력과 상당히 근사한 수치를 나타내었다. 그러나 Bi metal과 Bi₂O₃의 평형 산소 분압에서 실제로 Bi₂O₃가 상분해 되는지에 대한 의문이 남아있다. 왜냐하면 Bi₂O₃내에 Bi metal이 생성 (nucleation)될 때 다음과 같이 추가적인 에너지가 필요할 것으로 예상되기 때문이다.

$$\text{부피 자유 에너지: } \Delta G_v = (2\mu_{Bi}^o - \mu_{Bi_2O_3}^o) \frac{V_{Bi}}{V_{m,Bi}} < 0 \quad (4.53)$$

$$\text{계면 에너지: } \Delta G_{surface} = \gamma A_{Bi} \quad (4.54)$$

$$\text{변형 에너지: } \Delta G_{strain} = \frac{1}{2} \sigma \epsilon V_{Bi} \quad (4.55)$$

먼저 Bi metal과 Bi₂O₃가 열역학적(thermodynamic) 평형 상태에 있을 때



이고, 이를 상분해 산소 분압에서의 화학 퍼텐셜(μ^*)에 대해 정리하면

$$2\mu_{Bi}^* + 3\mu_O^* = \mu_{Bi_2O_3}^* \quad (4.57)$$

이다. 순수한 Bi metal과 Bi₂O₃이 평형 상태에 있을 때, Bi metal과 Bi₂O₃의 활동도(activity, a)는 1 이므로, 상분해 산소 분압에서의 화학 퍼텐셜은 표준 상태에서의 화학 퍼텐셜과 같다.

$$\mu_{Bi}^* = \mu_{Bi}^o + RT \ln a_{Bi} = \mu_{Bi}^o \quad (4.58)$$

$$\mu_{Bi_2O_3}^* = \mu_{Bi_2O_3}^o + RT \ln a_{Bi_2O_3} = \mu_{Bi_2O_3}^o \quad (4.59)$$

따라서 위의 식 (4.56)을 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$2\mu_{Bi}^o + 3\mu_O^* = \mu_{Bi_2O_3}^o \quad (4.60)$$

$$2\mu_{Bi}^o + 3\mu_O^o + 3(\mu_O^* - \mu_O^o) = \mu_{Bi_2O_3}^o \quad (4.61)$$

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) = \mu_{Bi_2O_3}^o - 2\mu_{Bi}^o - 3\mu_o^o \quad (4.62)$$

식 (4.62)의 우항은 아래와 같으므로

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = \mu_{Bi_2O_3}^o - 2\mu_{Bi}^o - 3\mu_o^o \quad (4.63)$$

따라서 식 (4.62)는 다시

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) = \Delta G_{f, Bi_2O_3}^o \quad (4.64)$$

와 같이 쓸 수 있다.

한 편, Bi_2O_3 내에 Bi metal이 생성될 때 수반되는 에너지를 고려하면 식 (4.60)은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_{Bi_2O_3}^o = 2\mu_{Bi}^o + 3\mu_o' + \gamma A_{Bi} + \frac{1}{2} \sigma \varepsilon V_{Bi} \quad (4.65)$$

여기서 μ_o' 은 실제 실험에서 상분해 된 영역에서의 산소 화학 포텐셜이며 Bi metal과 Bi_2O_3 의 평형 상태에서의 산소 화학 포텐셜 μ^* 보다 크지 않은 값이다.

$$\mu_o' < \mu_o^* \quad (4.66)$$

그리고 Bi metal이 생성되는 데 넘어야 할 에너지 장벽(energy barrier)을 다음과 같이 정의할 때,

$$\Delta g^* = \gamma A_{Bi} + \frac{1}{2} \sigma \varepsilon V_{Bi} > 0 \quad (4.67)$$

식 (4.65)는 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\mu_{Bi_2O_3}^o = 2\mu_{Bi}^o + 3\mu_o' + \Delta g^* \quad (4.68)$$

$$\mu_{Bi_2O_3}^o = 2\mu_{Bi}^o + 3\mu_o^o + 3(\mu_o' - \mu_o^o) + \Delta g^* \quad (4.69)$$

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = 3(\mu_o' - \mu_o^o) + \Delta g^* \quad (4.70)$$

식 (4.64)와 (4.70)으로부터

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) = 3(\mu_o' - \mu_o^o) + \Delta g^* \quad (4.71)$$

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) - 3(\mu_o' - \mu_o^o) = \Delta g^* \quad (4.72)$$

이온 차단 조건에서 산소 화학 포텐셜 차이는 다음과 같으므로

$$\Delta\mu_o = 2FU \quad (4.73)$$

식 (4.72)는 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$6F(U^* - U') = \Delta g^* \quad (4.74)$$

즉, YDB의 상분해 전압(U^*)과 실제로 상분해가 시작되는 전압(U')의 차이가 Bi metal이 생성되는데 필요한 에너지 장벽이 된다.

상분해가 일어나기 전까지 YDB 분극셀은 이온 차단 전극에 의해 완전히 산소 이온의 흐름이 차단 된 상태라고 가정하면

$$J_o = 0 \quad (4.75)$$

산소 이온의 유량(flux)이 0 이므로, 아래의 식으로부터

$$J_o = J_i = \frac{\sigma_i}{2F} \frac{d\eta_i}{dx} = 0 \quad (4.76)$$

$$\nabla\eta_i = 0 \quad (4.77)$$

따라서 다음의 반응으로부터

$$O + 2e = O^{2-} ; \nabla\mu_o + 2\nabla\eta_e = \nabla\eta_i \quad (4.78)$$

$$\nabla\eta_e = -\frac{1}{2}\nabla\mu_o \quad (4.79)$$

이다.

상분해 직전까지 YDB를 흐르는 전류 밀도(i)는 이온 차단 전극에 의해 전자의 전류 밀도(electronic current density, i_e)이므로,

$$i = i_e = \frac{\sigma_e}{F} \nabla\eta_e = -\frac{\sigma_e}{2F} \nabla\mu_o \quad (4.80)$$

양변을 Fig. 4. 27 과 같이 상분해 되지 않는 YDB의 길이 방향 0 부터 L 까지 적분하면

$$\int_0^L i dx = \int_0^L i_e dx = -\int_{\mu_o^0}^{\mu_o'} \frac{\sigma_e}{2F} d\mu_o \quad (4.81)$$

이다.

산소 화학 포텐셜 μ_o^0 부터 μ_o' 까지의 전자 전도도 σ_e 를 평균값을

취하여 상수로 놓고 적분을 풀면

$$i = i_e = -\frac{\langle \sigma_e \rangle}{2FL} (\mu'_o - \mu_o^0) \quad (4.82)$$

식 (4.82)를 다시 쓰면

$$I' = I'_e = -\frac{\langle \sigma_e \rangle}{AL} U' \quad (4.83)$$

이 된다. 즉, YDB 분극셀이 이온 차단 조건을 만족하는 임계 전류(I')는 전자 전류와 같고 이 때의 전압은 상분해가 일어나는 임계 전압(U')이 된다.

따라서 식 (4.74)에 의해 임계 전압(U')과 상분해 전압(U^*)의 차이만큼 Bi metal이 생성되는 데 필요한 에너지 장벽이 된다. 임계 전압은 YDB가 상분해 되기 직전 임계 전류에서의 전압 값이므로 Fig. 4. 28 에 표시한 바와 같이 상분해 되기 전 I-U 관계와 상분해 이후 I-U 관계의 교점에서의 전압이다. 따라서 Fig. 4. 28 로부터 YDB가 상분해 되어 Bi metal이 생성되는데 필요한 에너지 장벽을 계산해 보면

$$6F(U^* - U') = 6F[-(0.3056 \pm 0.0014) + (0.316 \pm 0.003)] = 6021 \pm 64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.84)$$

이제 식 (4.84)에서 구한 에너지 장벽이 신뢰할 만한 수준인지 판단하여야 한다. 그러나 본 실험에서 YDB의 상분해가 일어나 Bi metal이 생성되면 녹는점이 271.5°C인 Bi 가 액상으로 존재할 것이므로, 격자 불일치(lattice mismatch)에 의한 변형 에너지 값은 미미할 것이다. 따라서 계면 에너지가 Bi metal의 생성 에너지로 작용할 것이다. 그러나 액상의 Bi metal과 고상의 YDB 사이의 계면 에너지가 얼마나 작용하는 지에 대해서는 문헌 연구를 통해 확인해 볼 필요가 있다.

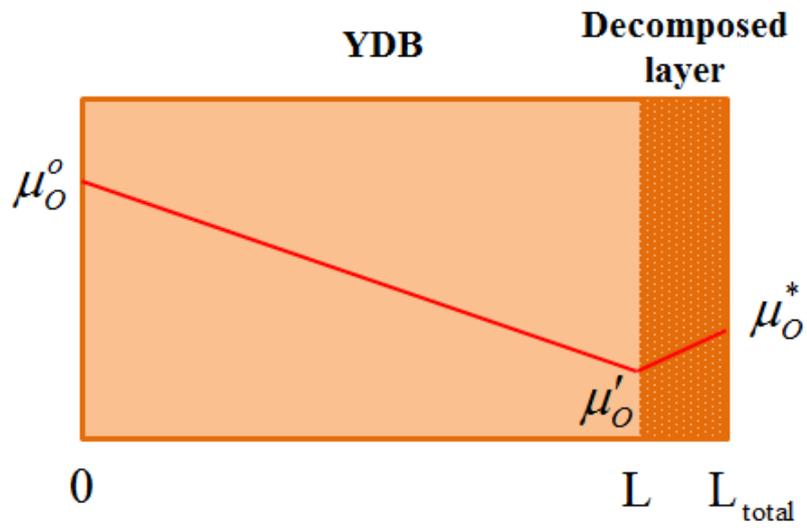


Fig. 4. 27. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample with Bi metal nucleation energy barrier ($\mu^* - \mu_0'$)

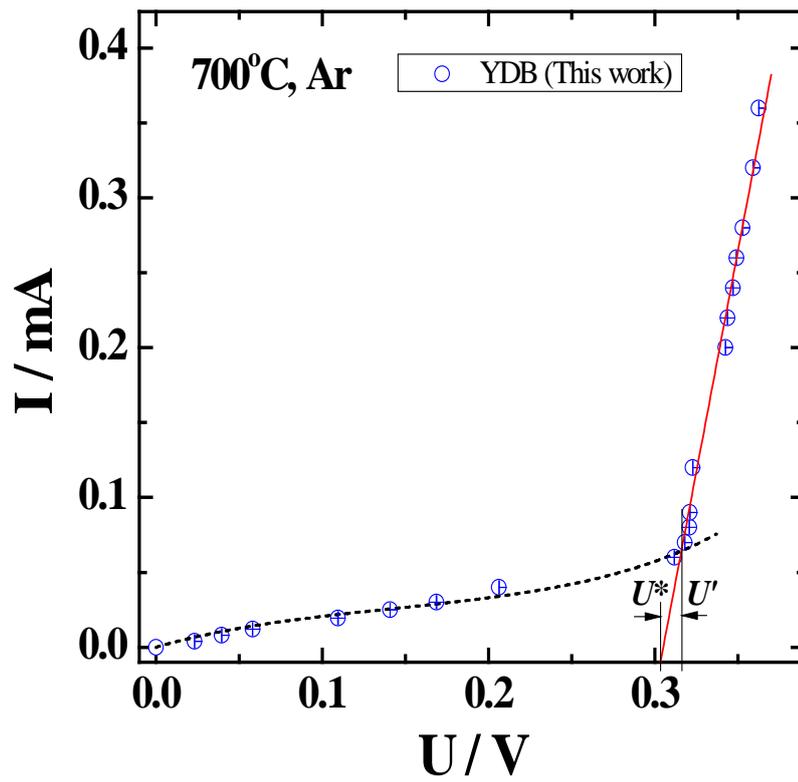


Fig. 4. 28. I-U relationship of YDB to calculate Bi metal nucleation energy barrier

4.2.7 상분해량 및 상분해된 층의 두께 계산

YDB 분극셀에 가역 전극 방향에서 이온 차단 전극 방향으로 정전류를 흘려주어 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압을 감소 시켜 줄 때, Bi_2O_3 와 Bi metal의 평형 산소 분압(equilibrium oxygen partial pressure) 이하에 도달하게 되면 YDB의 상분해가 일어남을 앞서 살펴 보았다.

그렇다면 YDB의 상분해된 양은 얼마나 되는지 또 상분해된 층의 두께는 전체 시편의 길이와 비교하여 얼마가 되는지 알아볼 필요가 있다.

Fig. 4. 29 와 같이 상분해 과정에서 단위 체적 안에 존재하는 YDB의 변화량을 Bi_2O_3 의 변화량으로 가정하고 상분해량을 구하였다.

먼저 단위 체적 안에 존재하는 Bi_2O_3 의 양(mol)을 $M_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ 라고 했을 때, 단위 시간당 변하는 Bi_2O_3 의 양은 다음과 같이 산소 이온의 유량(flux) J_o 으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{3}{A} \times \frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = J_o \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \right] \quad (4.85)$$

여기서 A 는 시편의 단면적이고, Bi_2O_3 한 몰(mol)당 산소 이온 3개를 수반하므로 앞에 3을 곱하여 주었다.

위의 식 (4.85)를 다시 쓰면,

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = \frac{A}{3} J_o \left[\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right] \quad (4.86)$$

한 편, k 종의 전류 밀도(current density, i_k)는 유량(flux, J_k)과 아래와 같은 관계에 있으므로,

$$i_k = z_k F J_k \quad (4.87)$$

식 (4.86)은 다시

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = -\frac{A}{6F} i_i = -\frac{I_i}{6F} \left[\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right] \quad (4.88)$$

가 된다. 여기서 I_i 는 이온에 의한 전류(ionic current)이다. 상분해가 일어나면 산소 이온이 이동할 수 있게 되고 산소 이온 전도체인 Bi_2O_3

내부에 흐르는 전류는 이온에 의한 전류로 볼 수 있다.

$$I \approx I_i \gg I_e \quad (4.89)$$

따라서 식 (4.88)을 이용하여 흘려준 전류와 시간에 따른 Bi_2O_3 의 변화량을 계산할 수 있다.

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = -\frac{I}{6F} \left[\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right] \quad (4.90)$$

이 된다.

한 편, 단위 시간당 생성된 Bi metal 층의 부피 변화를 계산하기 위하여 Bi 의 molar volume, $V_{m,\text{Bi}}$ 을 식 (4.90) 양변에 곱하여 주면

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} \times 2V_{m,\text{Bi}} = -\frac{I}{6F} \times 2V_{m,\text{Bi}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}} \right] \quad (4.91)$$

이 되고, 다시 면적을 나누어 주면 단위 시간당 변화된 Bi_2O_3 시편의 두께를 구할 수 있다.

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} \times \frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} = -\frac{I}{6F} \times \frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right] \quad (4.92)$$

식 (4.92)의 양변에 dt 를 곱하고 적분하면 아래와 같고,

$$\int_{M'_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}^{M''_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = -\int_{t'}^{t''} \frac{IV_{m,\text{Bi}}}{3FA} dt \quad (4.93)$$

$$\frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} (M''_{\text{Bi}_2\text{O}_3} - M'_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) = -\frac{IV_{m,\text{Bi}}}{3FA} (t'' - t') \quad (4.94)$$

Fig. 4. 25 에서 상분해되는 층의 두께 $L_{total} - L$ 이 식 (4.94)에 의해 아래와 같으므로,

$$L_{total} - L = -\frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} (M''_{\text{Bi}_2\text{O}_3} - M'_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) \quad (4.95)$$

최종적으로 전류를 흘려준 시간과 상분해되어 생성된 Bi metal 층의 두께 (L_D) 사이의 관계를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta L_D = \frac{IV_{m,\text{Bi}}}{3FA} \Delta t \quad (4.96)$$

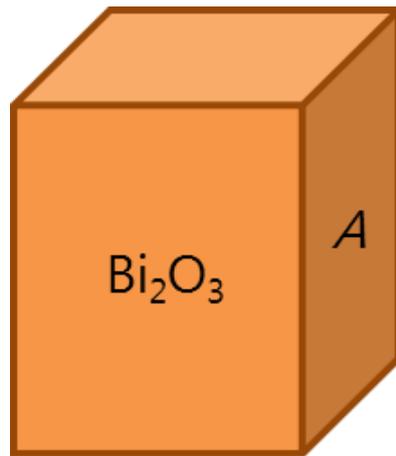


Fig. 4. 29. Schematic diagram of Bi_2O_3 unit sample

YDB의 상분해가 진행되면 상분해되는 층에 의해 이온 차단 전극(ion blocking electrode)의 이온 차단 효과가 나타나지 않고, 산소 이온이 이동하므로 산소 이온의 유량(oxygen ionic flux, J_o)은 0 이 되지 않는다. 따라서 정상 상태(steady state)가 아니므로 시간에 따른 전압의 변화에서 전압이 정상 상태에 도달하지 않고 계속해서 증가해야 한다. 그러나 예를 들어 0.36 mA 의 정전류를 약 한시간 동안 흘려준 경우, 상분해된 층의 두께는 $2.34 \pm 0.03 \mu\text{m}$ 로 전체 시편의 두께 $2.001 \pm 0.003 \text{ mm}$ 와 비교해 약 1/1000 수준이다. 따라서 상분해된 양이 매우 작기 때문에 시간에 따른 전압의 변화 거동에서 마치 정상 상태에 도달하는 것처럼 보이는 것이다. Fig. 4. 30 에 본 연구에서 흘려준 전류와 시간으로부터 구한 전하량과 이에 따른 상분해된 양과 두께를 나타내었다.

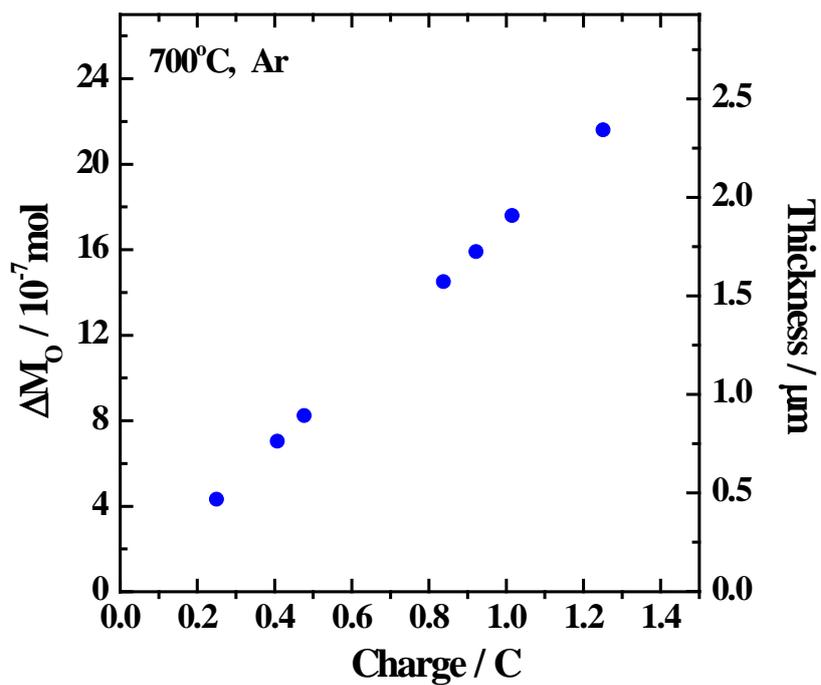


Fig. 4. 30. Decomposed quantity and thickness as a function of passed charge.

4.2.8 외부 산소 센서를 이용한 상분해량 측정

Fig. 4. 31 에서와 같이 YDB 분극셀을 완전히 밀봉된 석영관(quartz tube) 내부에 위치 시키고 분위기 가스를 일정 유량으로 흘려주면서 내부 산소 분압을 조절한다. 이 때, 석영관 내부의 산소 분압은 외부에 위치한 YSZ 산소 센서를 이용하여 측정한다.

YDB가 상분해 되는 전압 이상으로 전류를 흘려주게 되면 시간에 따른 전압의 변화 거동을 관찰할 수 있는데, 이 때 외부에 위치한 산소 센서로 측정하는 산소 분압 또한 YDB 분극셀의 전압 변화 거동에 맞추어 변하는 것이 Fig. 4. 32 와 같이 관찰되었다.

Fig. 4. 32 에서 보듯이 산소 분압의 변화는 YDB 분극셀에 전류를 흘려주기 전의 산소 분압을 기준으로 전류를 흘려 주어 YDB가 상분해 되기 시작하면 산소 분압이 증가하였다가, 전류의 흐름을 멈추면 반대로 산소 분압이 감소한 뒤 다시 처음의 상태로 돌아온다.

이러한 현상은 YDB가 상분해 되면서 Bi metal과 결합하고 있던 산소 이온이 전류의 흐름 때문에 시편 밖으로 빠져 나오면서 측정 장치 내부의 산소 분압을 증가시켰다가, 전류의 흐름이 멈추게 되면 상분해된 Bi metal이 다시 산소 이온과 결합하여 Bi_2O_3 를 형성하기 위해 측정 장치 내부의 산소를 흡수함에 따라 내부 산소 분압을 감소시키는 것으로 설명할 수 있다.

그렇다면 외부 산소 센서를 통해 관찰된 산소 분압 변화량으로부터 YDB 상분해량을 계산할 수 있을 것이다.

이상 기체 상태 방정식(ideal gas equation)에 의해

$$PV = nRT \quad (4.97)$$

산소의 변화량 Δn_{O_2} 는

$$\Delta n_{\text{O}_2} = \frac{\Delta P_{\text{O}_2} V}{RT} = \frac{\int \Delta P_{\text{O}_2} Q dt}{RT} = \frac{Q \int \Delta P_{\text{O}_2} dt}{RT} \quad [\text{mol}] \quad (4.98)$$

와 같이 나타낼 수 있다.

여기서 Q 는 내부로 흘려주는 분위기 가스의 유량(flow rate)으로 본 실험에서 일정하게 유지하고 있으므로 상수 취급하였다.

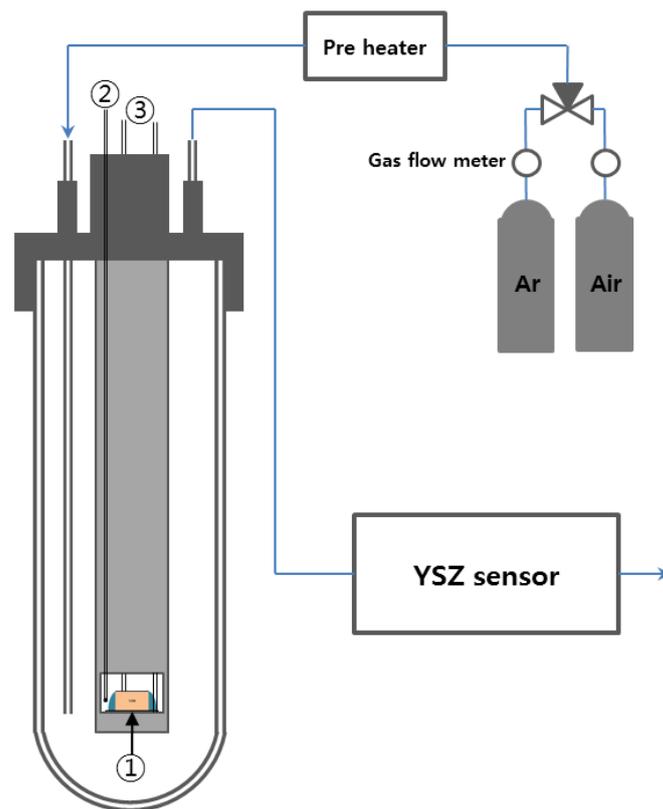


Fig. 4. 31. Schematic diagram of experimental setup
① YDB polarization cell, ② Thermocouple, ③ Lead wire

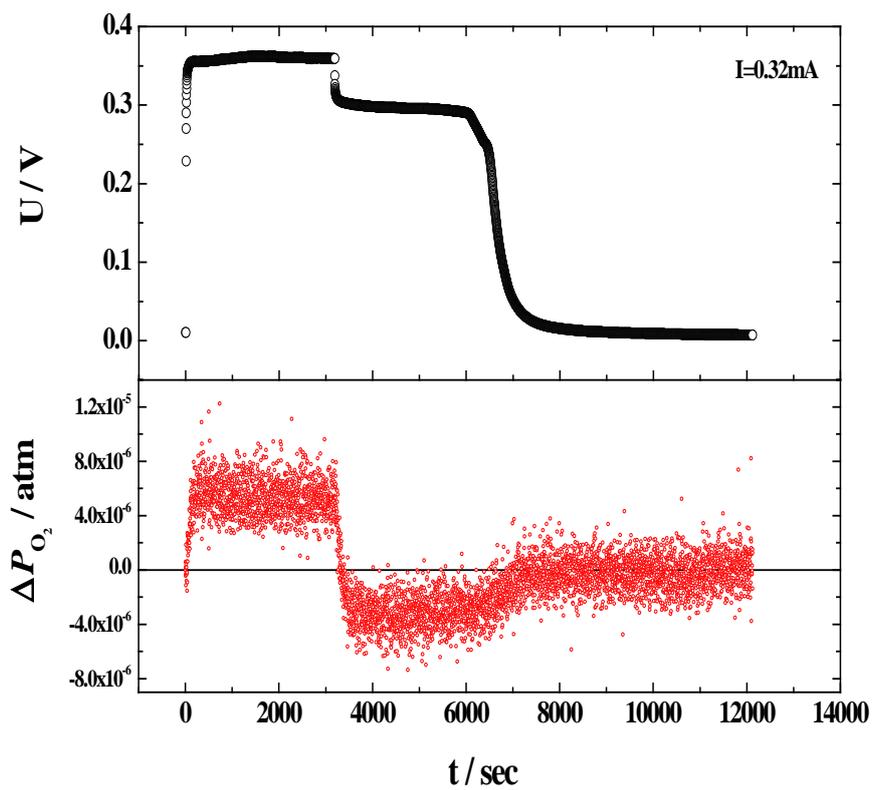


Fig. 4. 32. Voltage and oxygen partial pressure variation as a function of time when YDB decomposition occurred

즉, 단위 시간 동안 변화한 산소 분압의 양과 측정 장치 내부로 흘러주는 분위기 가스의 유량을 알면 상분해 되면서 변화한 산소의 양을 구할 수 있다.

Fig. 4. 32 의 결과를 가지고 이 때 상분해 되면서 생성된 산소의 양을 구하여 보자. 측정 장치 내부로 흘러주는 분위기 가스의 유량(Q)은

$$Q = (3.40 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (4.99)$$

이다. 한 편, 단위 시간 동안 변화한 산소 분압의 양은 산소 분압 변화 그래프의 면적으로부터 구할 수 있다.

$$\int \Delta P_{O_2} dt = \text{면적} \quad (4.100)$$

먼저 상분해가 진행되는 동안 변화된 산소 분압의 양은 $(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{sec}$ 이고, 상분해 된 Bi metal 이 다시 Bi_2O_3 를 형성하는 동안 변화된 산소 분압의 양은 $(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{sec}$ 으로 상분해 과정 동안 배출된 산소의 양과 재결합 과정 동안 흡수된 산소의 양이 동일하다.

이제 위에서 구한 단위 시간 동안 변화한 산소 분압으로부터 상분해 과정 동안 변화한 산소의 양을 계산하면 다음과 같다.

$$\Delta n_{O_2} = 2 \times \Delta n_{O_2} = 2 \times \frac{(3.40 \pm 0.05) \times 10^{-3} \times (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-2}}{8.3145 \times \frac{1}{101.3} \times 973.15} = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ mol} \quad (4.101)$$

위와 같은 방법으로 구한 상분해량과 앞서 4.2.7절에서 YDB 분극셀에 흘러준 전류와 시간으로부터 구한 상분해량을 비교하여 외부 산소 센서를 이용해 상분해량을 구하는 것이 신뢰할 수 있는 지 판단하여 보자.

YDB 분극셀에 0.32 mA 의 전류를 3174 sec 동안 흘려 주었을 때 계산되는 상분해량은 식 (4.90)에 의해 $1.76 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 이다. 이는 식 (4.101) 과 같이 외부 산소 센서로 측정한 산소 분압 변화량으로부터 구한 상분해량 $(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ mol}$ 과 오차 범위에서 동일하다.

따라서 외부 산소 센서를 이용하여 상분해량 측정이 가능하며 그 측정 값은 오차 범위가 내에서 신뢰할 만한 수준이다.

4.2.9 상분해 된 시편의 XRD 분석

YDB가 상분해 되었을 때 존재 가능한 상(phase)의 종류는 다음과 같다.

YDB-산화물, Bi-금속, Y-금속, Bi-Y 금속간화합물, O-기체

Bi-Y 금속간화합물의 경우 BiY와 Bi_3Y_5 두 가지의 상이 존재 가능하다.[37] Fig. 4. 33 에 나타난 Bi-Y 계(system)의 상태도를 보면 BiY가 존재할 수 있는 온도 범위는 약 271.4°C 에서 2020°C 까지이고, Bi_3Y_5 는 약 1530°C 에서 포정반응(peritectic reaction)에 의해 생성된다. 따라서 Bi_3Y_5 의 경우 본 연구에서 수행한 실험 온도인 700°C 에서는 생성될 수 없다.

그렇다면 Hebb-Wagner 분극법을 이용한 YDB의 상분해 실험 후, 시편의 X-선 분석(X-ray diffraction)을 통해 과연 상분해가 되었을 때, 어떠한 상들이 존재하게 되는지 알아보았다. Fig. 4. 34 에 실험을 수행하기 전 YDB 시편의 XRD 결과와 실험 후 시편의 XRD 결과를 함께 비교하였다. 그림에서 보듯이, 실험 전(상)과 실험 후(하)에 FCC구조의 $\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_3$ 회절 패턴이 관찰 되었다. 또한 실험 후 시편의 XRD 분석에서 BCC 구조의 Bi_2O_3 패턴이 관찰 되었다. 이는 외부에서 흘러준 전류에 의해 YDB가 상분해 되면서 Bi-금속이 생성되었다가, 흘러주던 전류를 멈추었을 때 Bi-금속이 산소 이온과 만나 다시 Bi_2O_3 를 형성한 것으로 판단된다. H. A. Harwig[36]에 의하면 Bi_2O_3 의 결정 구조는 Fig. 4. 36 에서와 같이 729°C 이상에서 δ -phase fcc 구조이다. 그리고 냉각될 때 650°C 에서 β -phase tetragonal 또는 639°C 에서 γ -phase bcc 구조로 변하게 된다. β -phase tetragonal의 경우 576°C 에서 다시 α -phase monoclinic으로 변하게 되는 반면 γ -phase bcc 구조는 상온까지 유지 가능하다. Fig. 4. 34 와 같이 상분해가 일어났던 YDB 시편의 XRD 분석 결과에서 bcc 구조의 Bi_2O_3 가 관찰된 것으로 미루어 보아 상분해되었던 Bi metal이 δ -phase fcc Bi_2O_3 를 형성한 뒤, 냉각되면서 γ -phase bcc 구조가 되고 이 구조가 상온까지 유지된 것으로 판단 된다.

이제 남아있는 의문은 Y-금속은 어디로 갔을까이다. Fig. 4. 34 의 상분해 후의 XRD 분석 결과에서는 Y-금속의 상이 관찰되지 않았다. 이를 설명하기 위해 세운 가정으로

첫째, 외부에서 흘러준 전류에 의해 상분해가 일어나면서 생성된 Y-금속과 Bi-금속이 만나 BiY-금속간화합물을 생성하였다가 흘러주던 전류를 멈추었을 때, 산소 이온과 만나면서 다시 YDB가 생성된다.

둘째, Y-금속이 상분해되지 않은 YDB 내부로 고용된다.

첫번째 가정은 Fig. 4. 33 에서 보듯이 상온에서 Bi 내 Y 의 용해도(solubility)가 매우 작기 때문에 타당하지 않은 것으로 보인다.

그렇다면 두번째 가정의 경우, Fig. 4. 34 에 나타낸 바와 같이 Fig. 4. 33 을 확대한 그림을 보면 동일한 YDB 회절 패턴에서 상분해된 YDB의 패턴이 상분해되지 않은 YDB의 패턴 보다 왼쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 이는 YDB가 상분해 되면 Bi-금속이 생성되고, Y-금은 YDB 내로 용해된다는 주장을 뒷받침 한다. 왜냐하면 Bi 보다 원자 반경이 큰 Y 가 YDB 내로 추가적으로 용해됨에 따라 YDB의 격자 상수가 더 커지게 되고 따라서 면간거리가 늘어나기 때문에 Bragg's 법칙에 따라 회절 각도는 감소해야 하기 때문이다.

따라서 본 연구에서 YDB가 상분해 된 후, Bi-금속은 O-기체와 만나 Bi_2O_3 를 형성하고, Y-금속은 YDB 내부로 용해된 것으로 판단된다.

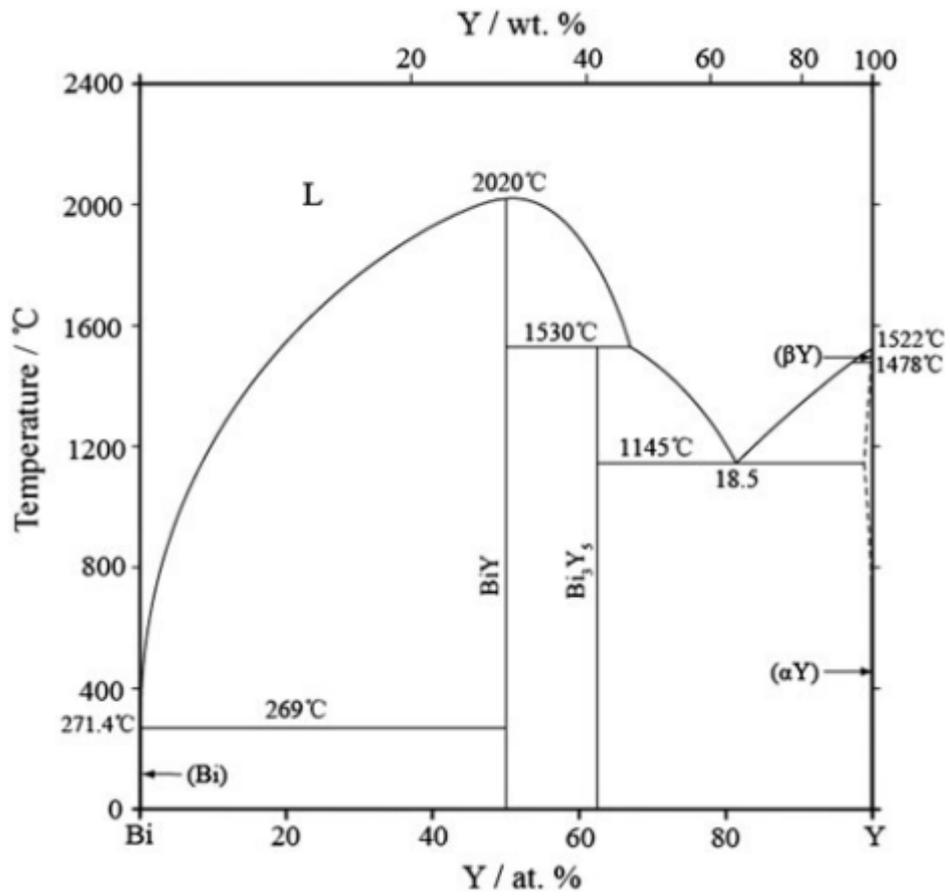


Fig. 4. 33. The phase diagram of the Bi–Y system reviewed by Gschneidner and Calderwood [37]

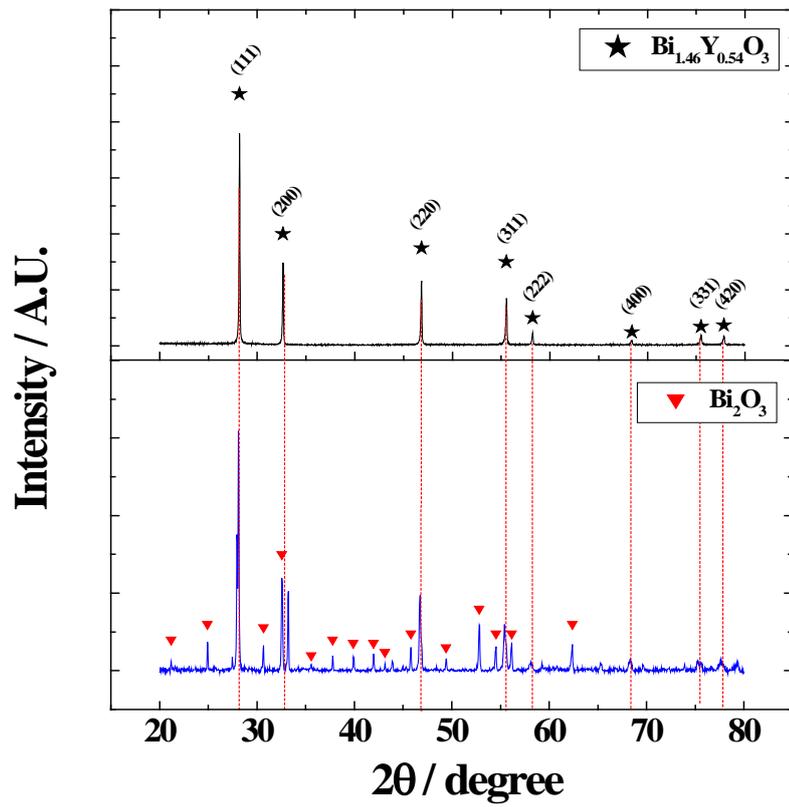


Fig. 4. 34. XRD patterns of the YDB specimen: before experiments (above), after experiments (below)

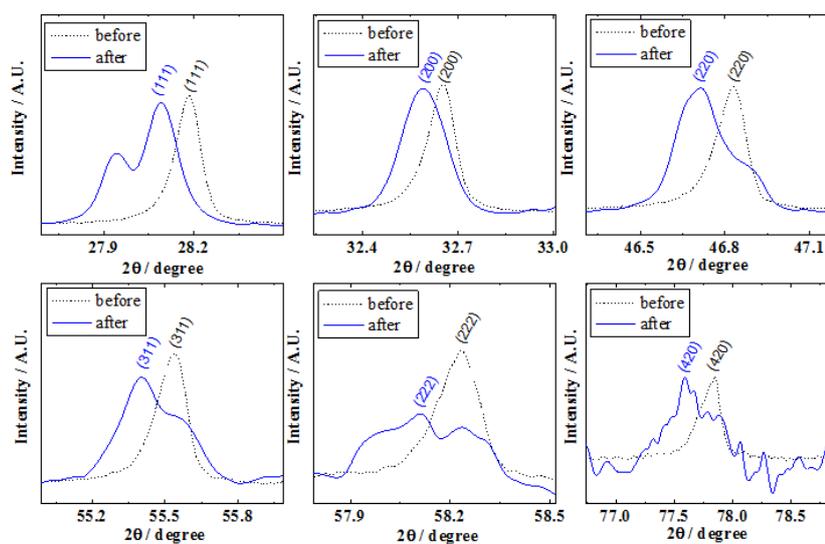


Fig. 4. 35. Compare of two XRD results of before decomposition and after decomposition

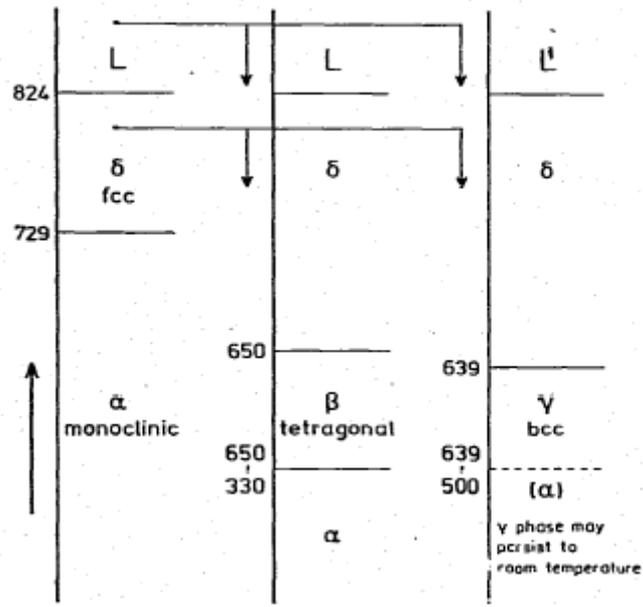


Fig. 4. 36. Survey of the temperature regions of stable and metastable phases encountered in Bi_2O_3 [36]

4.3 LSCF/YSZ 이중층

4.3.1 부분 전자 전도도

LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 구하기 위하여 3.4절에 소개한 Hebb-Wagner 분극법을 이용하였다. PLD법으로 YSZ를 LSCF 두께의 약 1/500 수준으로 증착시킨 후 YSZ가 이온 차단 전극쪽에 위치하도록 셀을 제작하였다.

준비된 셀을 측정 온도와 분위기 가스(Air)에서 충분히 안정시킨 후 특정 전류를 흘려주어 Fig. 4. 37 과 같이 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압 값을 측정하여 Fig. 4. 38 과 4. 39의 전류(I)-전압(U) 곡선으로 도시하였다.

Fig. 4. 38 과 4. 39 에 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 함께 3.4절에서 언급한 바와 같이 Continuity hypothesis를 가정하여 계산한 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 LSCF와 YSZ 각각의 전류-전압 곡선을 문헌에서 보고하는 부분 전자 전도도를 통해 계산하여 함께 나타내었다. [31] [2]

앞서 3.4절의 식 (3.38)을 이용하여 전류-전압 곡선으로부터 부분 전자 전도도를 구할 수 있음을 알고 있다. Fig. 4. 38 과 4. 39 에 나타낸 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, Continuity hypothesis를 이용하여 계산한 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, 그리고 LSCF와 YSZ의 전류-전압 곡선의 기울기로부터 각각의 부분 전자 전도도를 구하여 Fig. 4. 40 과 4. 41 에 나타내었다.

LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도는 LSCF와 비교하였을 때 크게 감소하였다. 이는 YSZ 박막이 전자 전도를 효과적으로 억제시킴으로써 이중층의 부분 전자 전도도를 크게 감소시킨 것으로 볼 수 있다. 또한 Continuity hypothesis를 가정하여 계산한 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도(Dashed line)와 비교하였을 때, 모델링 결과보다도 작은 값을 가지는 것을 알 수 있다.

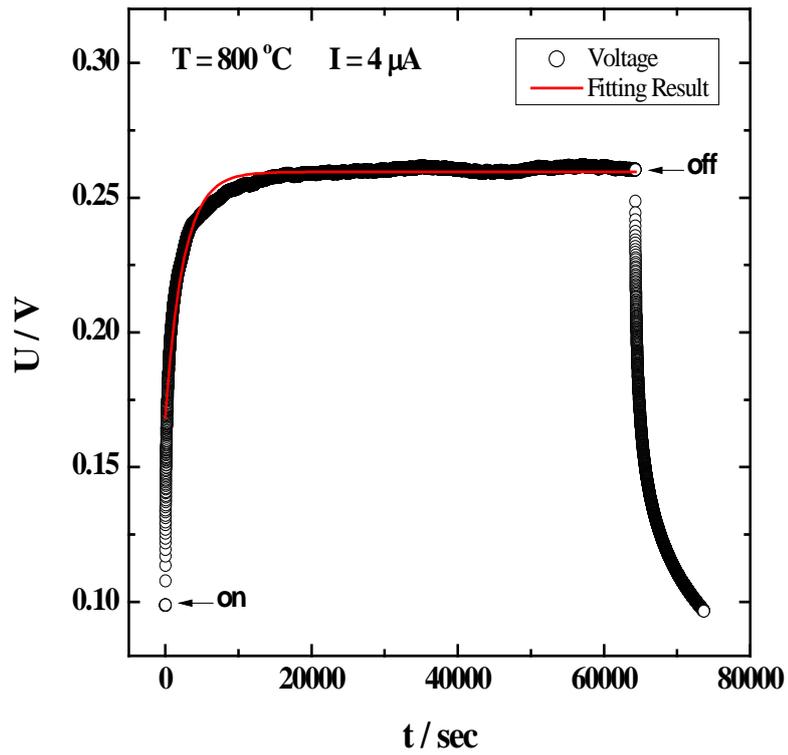


Fig. 4. 37. Temporal variation of voltage U when a constant current ($4 \mu A$) is applied at $800^\circ C$

$$\tau = 2462 \pm 8 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (1.053 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

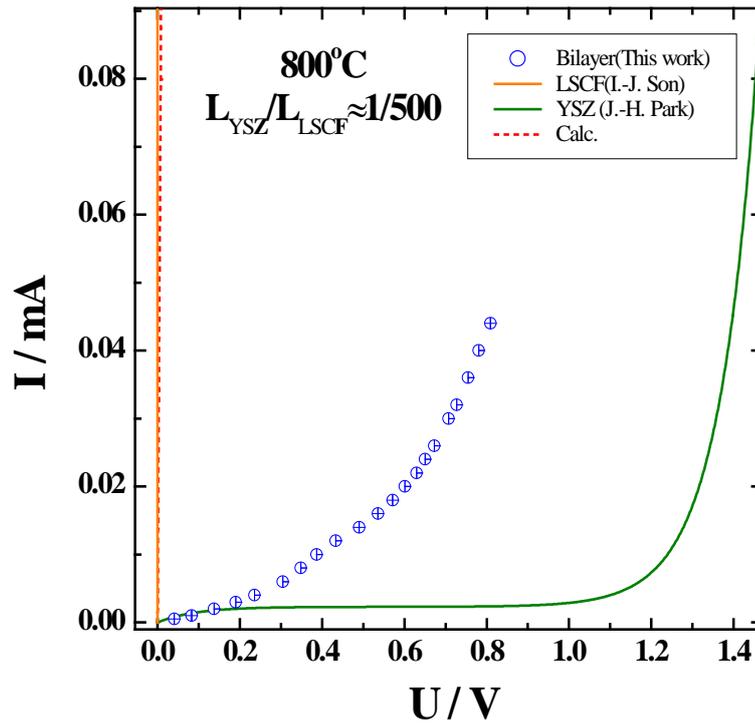


Fig. 4. 38. I-U curve of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

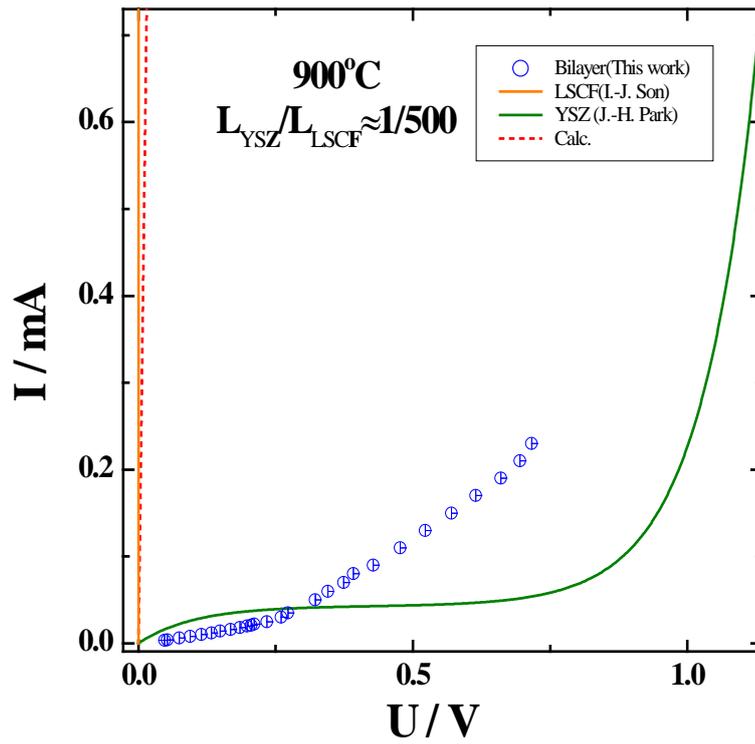


Fig. 4. 39. I-U curve of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

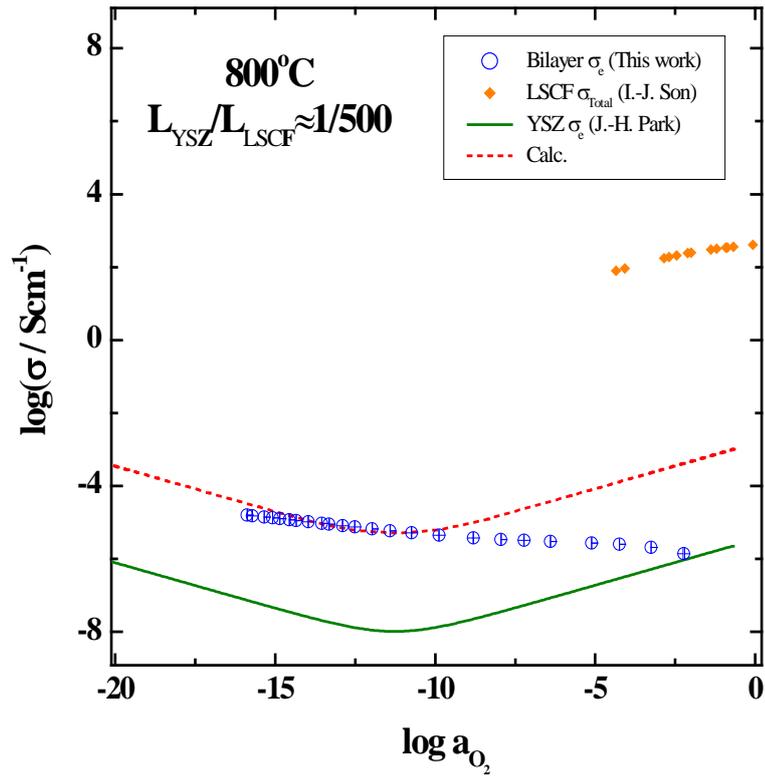


Fig. 4. 40. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 800°C

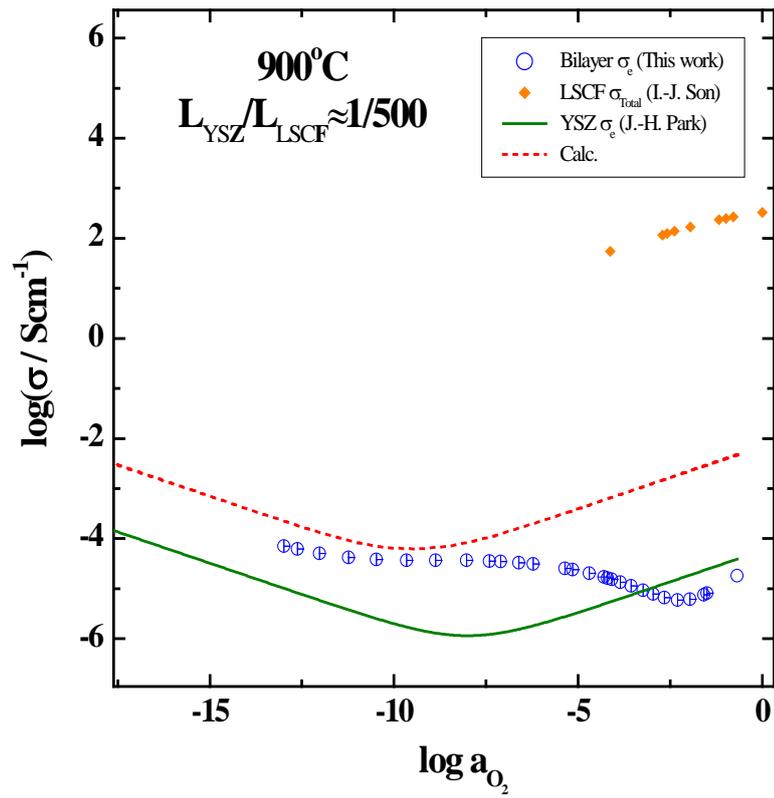


Fig. 4. 41. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C

Fig. 4. 40 과 4. 41 에서 보듯이 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도는 산소 분압이 $0.21 \sim 10^{-10}$ atm 영역에서 특히 계산된 결과와는 다른 거동을 보이며 값이 큰 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과가 실험적으로 잘못된 것은 아닌지 또한 측정된 값이 재현성이 확보된 신뢰성 있는 결과인지 판단하는 것은 매우 중요하다.

위 실험 결과의 재현성을 확인하기 위하여 동일한 방법으로 제조된 셀을 동일한 조건에서 실험해 보았다. 먼저 900°C , 공기(Air) 분위기에서 측정을 하고 분위기 가스를 아르곤(Ar)으로 바꾸어 측정하여도 동일한 부분 전자 전도도 결과가 나오는지 확인하였다.

Fig. 4. 42 에서 보듯이 첫 번째 측정 셀의 부분 전자 전도도와 두 번째 측정 셀의 부분 전자 전도도는 산소 분압 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ atm 영역에서 다소 차이가 있으나 전체적으로 봤을 때 재현성이 있는 것으로 볼 수 있다.

또한 두 번째 측정 셀의 분위기 가스를 아르곤(Ar)으로 바꾸어 주어서 측정한 부분 전자 전도도는 공기(Air) 분위기에서 측정한 결과와도 일치한다. 따라서 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도가 Continuity hypothesis를 기반으로 계산한 부분 전자 전도도와 큰 차이가 나타나는 것이 실험적으로 잘못된 것이 아님을 확인할 수 있다.

T.-H. Kwon[5]은 GDC/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 실험 결과에서 모델링을 통해 계산한 결과와 실험을 통해 얻은 결과가 차이가 있음을 보고하였고, 이에 대한 원인으로 GDC/YSZ 이중층 계면의 저항을 들고 있다. 나아가 이러한 결과는 이중층 계면에서 산소 화학 포텐셜이 일정하다는 Continuity hypothesis가 항상 유효한 것이 아님을 설명하였다.

본 연구에서 수행한 LSCF/YSZ 이중층에서도 Continuity hypothesis가 성립하지 않음을 확인하였고, 따라서 이중층 전해질 연구에서 있어 계면의 효과를 고려해야 한다는 주장을 뒷받침 하고 있다.

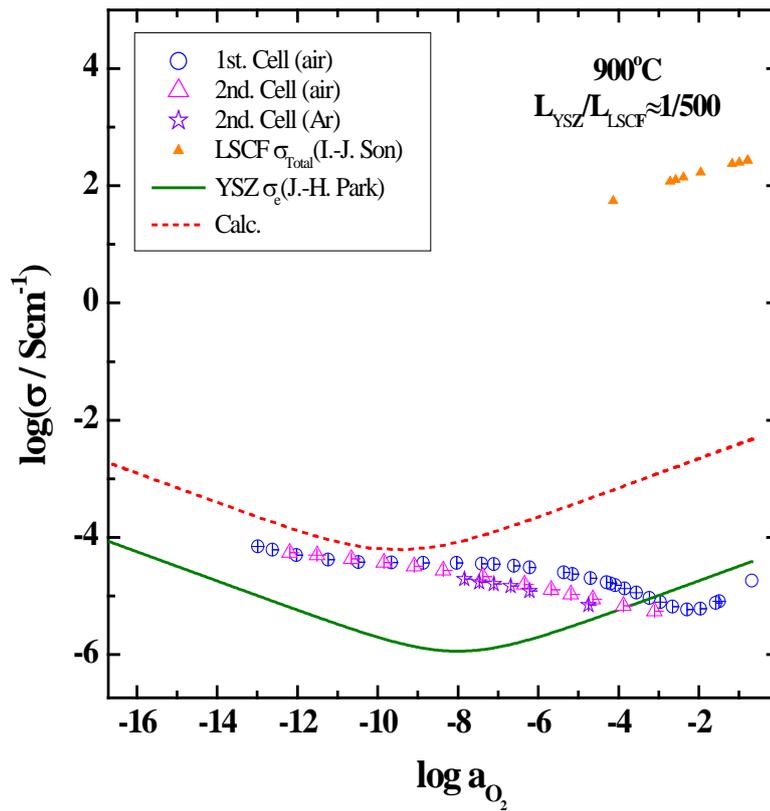


Fig. 4. 42. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C (Reproducibility)

4.3.2 LSCF/YSZ 이중층의 열린 회로 기전력

Fig. 4. 43, 4. 44, 4. 45 에 700℃, 800℃, 900℃ 에서 $H_2/3\%H_2O$ 를 작동 전극(Reference electrode)에 흘려 주었을 때 LSCF/YSZ 이중층 양단의 산소 분압 차이에 의해 발생하는 기전력 변화를 나타내었다.

LSCF/YSZ 이중층의 열린 회로 기전력은 Table 4. 5 에 정리한 바와 같이 약 1 V 수준이며, 산소 이온 나름 수는 0.91-0.95 수준이다

양극 재료인 LSCF에 약 2 μm 두께의 YSZ 박막이 증착 되었음을 감안하면 이와 같은 수치는 고체 산화물 연료전지(SOFC)의 전해질로서 비교적 우수한 수준이다. 따라서 열린 회로 기전력 측정을 통해 LSCF/YSZ 이중층이 SOFC의 전해질로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

Table. 4. 5. Open Circuit Voltage and Oxygen transference number (t_i) of LSCF/YSZ bilayer

	900°C	800°C	700°C
OCV (V)	0.9935 ± 0.0004	1.0381 ± 0.0004	1.0034 ± 0.0003
t_i	0.9456 ± 0.0003	0.9548 ± 0.0004	0.9116 ± 0.0003

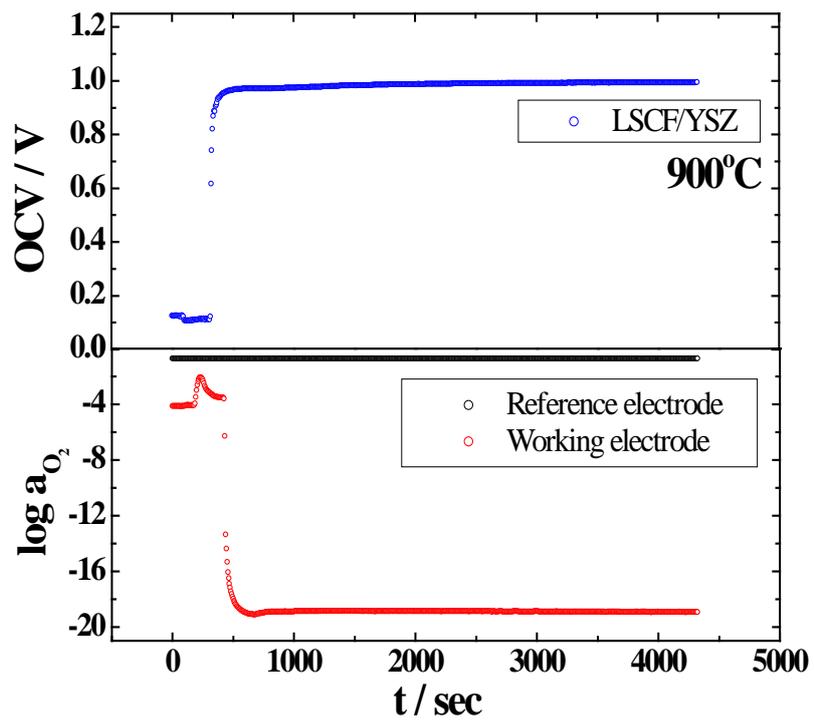


Fig. 4. 43. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

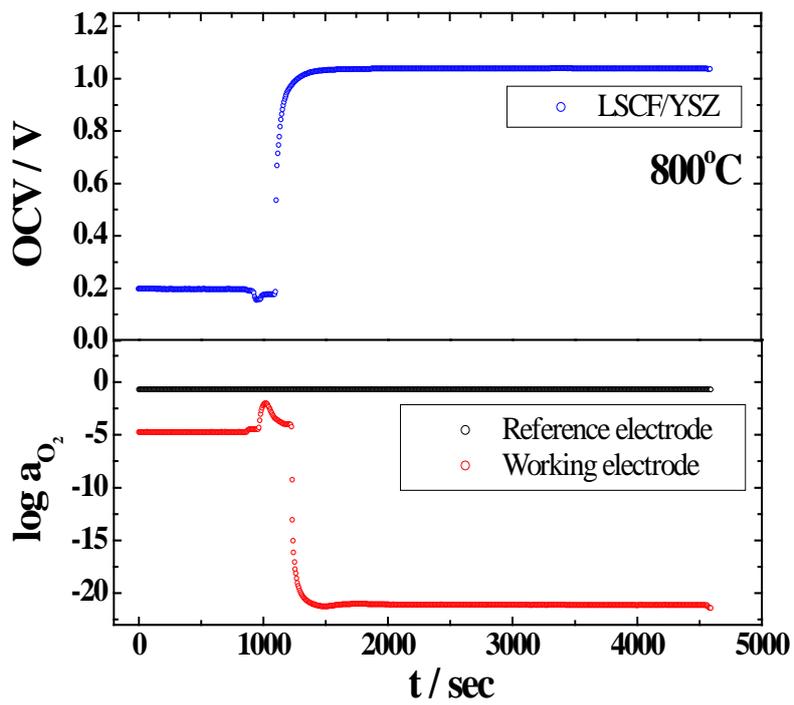


Fig. 4. 44. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

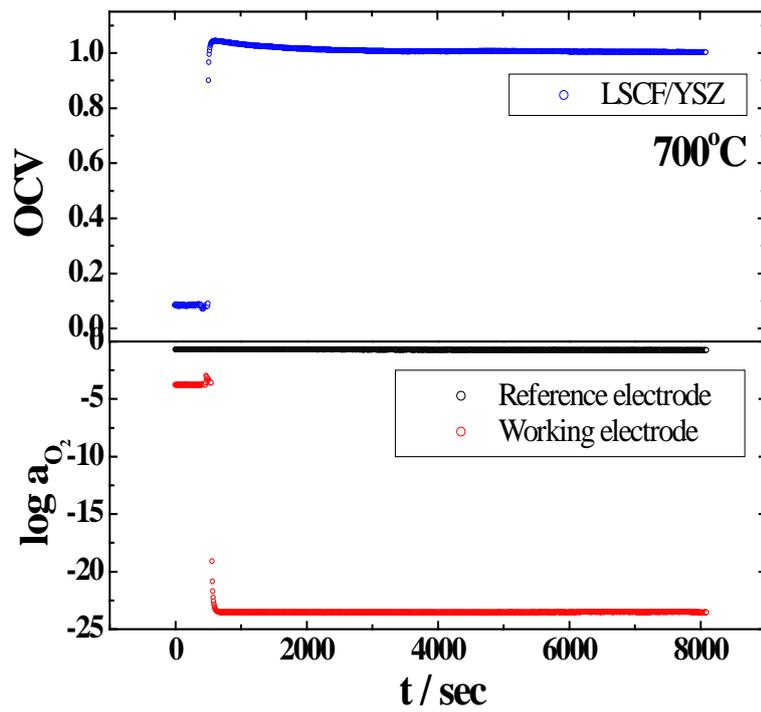


Fig. 4. 45. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 700°C

4.3.3 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도

YSZ는 산소 이온 전도체로서 산소 이온 나뉠수(Oxygen ionic transport number, t_{ion})가 1에 가깝다. 그러나 LSCF의 이온 전도도(ionic conductivity, σ_i)는 YSZ의 이온 전도도 보다 높지만, LSCF의 전체 전도도(total conductivity, σ_{total})의 1%에도 미치지 못할 정도로 전자 전도도(electronic conductivity, σ_e)가 높다. 이러한 특성으로 인해 LSCF의 이온 전도도만을 선택적으로 측정하는 방법은 매우 어려우며, 문헌에서는 전자 차단 전극(electron blocking electron)을 이용하거나 [7] 산소 투과도(oxygen permeation) [9]를 측정하는 등의 방법으로 LSCF의 이온 전도도를 보고하고 있다.

본 연구에서는 다음의 관계를 이용하여 비교적 간단한 방법으로 LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도를 구하고자 하였다.

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_i \quad (4.102)$$

즉, 전체 전도도를 측정한 후 앞서 측정한 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구하였다.

전체 전도도는 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)을 이용하여 측정하였고, LSCF의 전자 저항이 매우 작은 점을 고려하여 시편의 면적을 1mm × 1mm 사이즈로 작게 만들어 저항을 크게 하였다.

LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도 측정은 800°C, 900°C 온도에서 산소 분압을 $-17.2 \leq \log(P_{O_2} / \text{atm}) \leq -0.67$ 영역에서 변화시키며 측정하였다. 임피던스 측정을 통해 실수 성분(Resistance)과 허수 성분(Reactance)을 복소 평면(Complex plane)상에 콜-콜 플롯(Cole-Cole plot)으로 나타내었다.

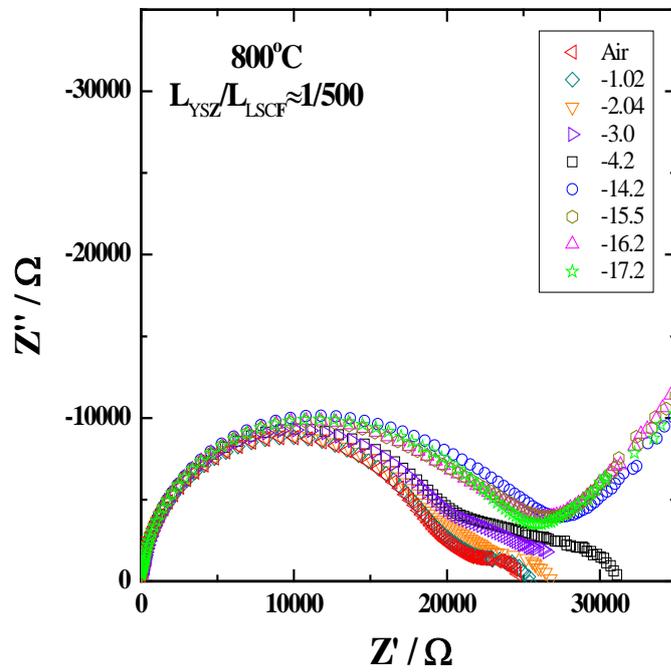
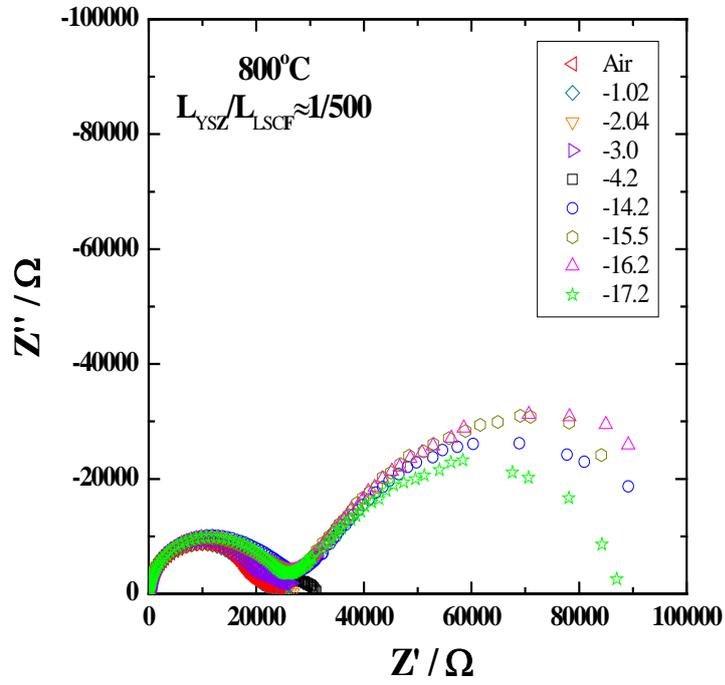


Fig. 4. 46. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

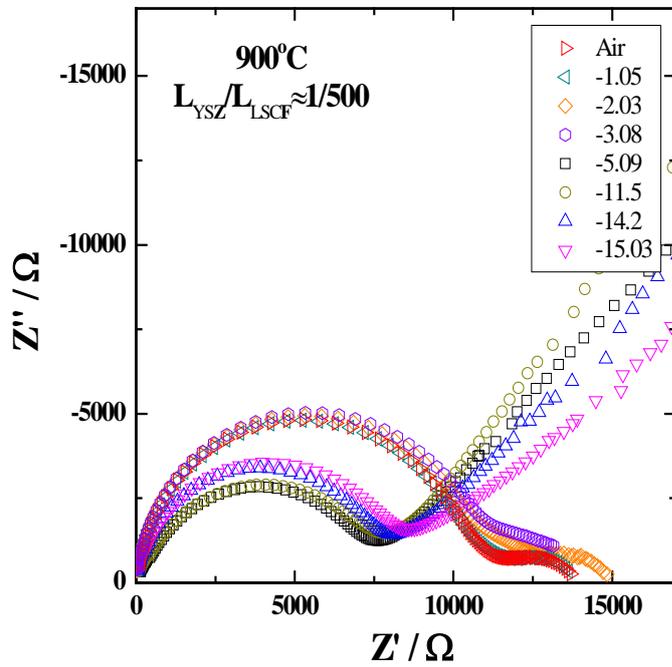
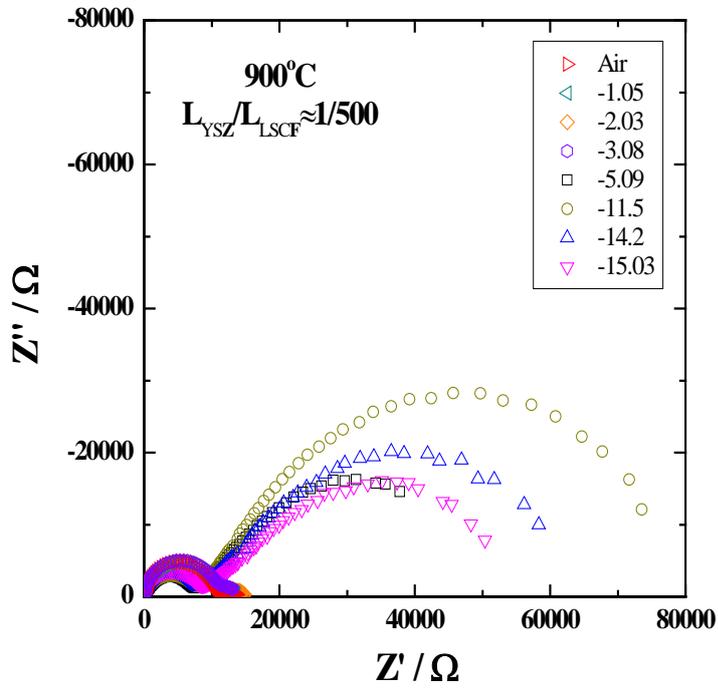


Fig. 4. 47. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

Fig. 4. 46 의 상단은 800℃에서 측정한 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 측정 결과이다. 인덱스 안의 숫자는 로그 스케일로 나타낸 산소 분압이다. Fig. 4. 46 의 하단의 그림은 상단의 그림을 확대하여 나타낸 것이다. 마찬가지로 Fig. 4. 47 의 상단은 900℃에서 측정한 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 측정 결과이며 하단의 그림은 상단의 그림을 확대한 것이다.

콜-콜 플롯에서 나타나는 서클(circle)은 파장(frequency)에 따라 측정되는 저항(resistance)에 의해 그려지며 높은 파장(high frequency)에서부터 낮은 파장(low frequency)에 이르기까지 시편 내부의 결정(grain), 결정 입계(grain boundary), 전극(electrode)의 저항을 분리하여 나타낸다.

본 연구에서 측정한 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 결과는 두 서클(two circle)형태로 나타나며 이는 시편의 결정과 결정 입계의 저항이 분리되지 않고 하나의 서클로 나타난 것(high frequency 영역)과 전극의 저항이 나머지 한 서클(low frequency 영역)을 구성하는 것으로 볼 수 있다. 즉, 앞쪽에 나타난 서클은 산소 분압을 변화시켜 가며 측정하여도 저항값이 큰 차이 없이 비슷한 값을 나타내므로 시편의 저항으로 볼 수 있고, 뒤쪽에 나타난 서클은 산소 분압이 변함에 따라 그 저항값이 큰 차이를 나타내는 것으로 보아 시편의 저항이 아닌 전극의 저항으로 볼 수 있다.

콜-콜 플롯으로 나타낸 데이터로부터 LSCF/YSZ의 전체 전도도를 구하기 위해서는 R-C 등가회로(equivalent circuit)로 fitting을 통해 저항값을 구하고 이 저항값으로부터 전도도를 환산한다. R-C 등가회로는 3.5절에 나타낸 바와 같고 fitting 결과는 다음과 같다.

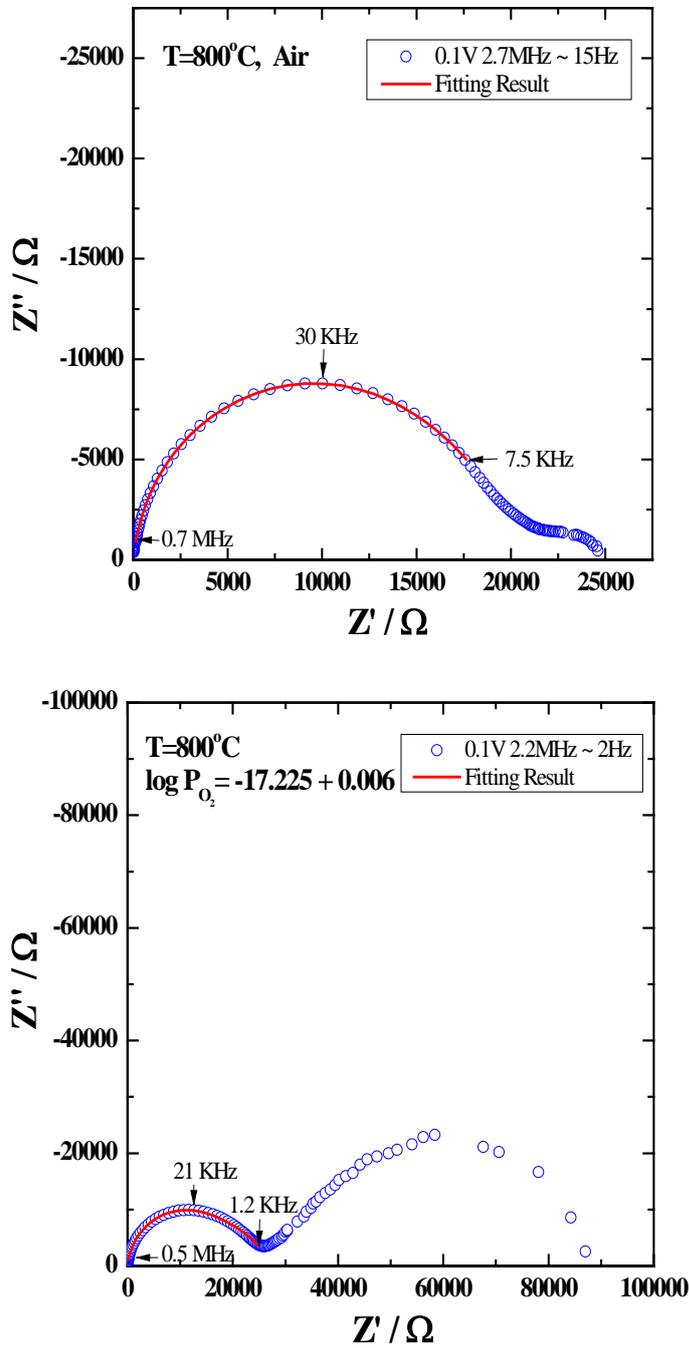


Fig. 4. 48. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 800 °C

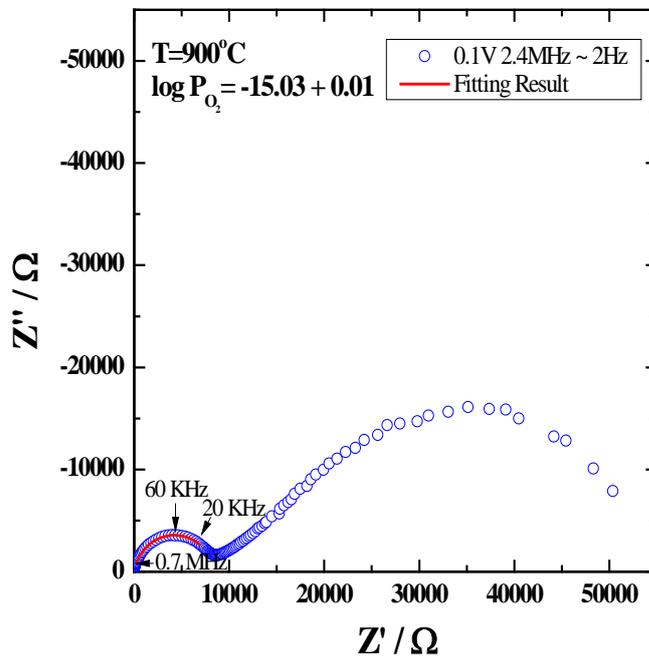
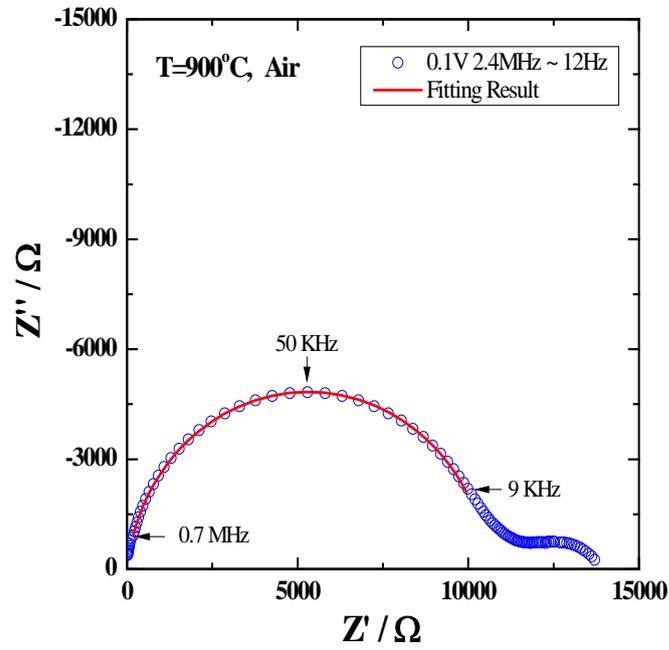


Fig. 4. 49. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 900 °C

Fig. 4. 48 과 4. 49 에서 보면 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 측정 결과로부터 앞서 세운 R-C 등가회로를 fitting한 결과 잘 맞는 것을 확인할 수 있다. 위 fitting 결과로부터 LSCF/YSZ 이중층의 전체 저항(total resistance, R_{total})을 구할 수 있고 다음의 관계에 따라 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도(total conductivity, σ_{total})를 구할 수 있다.

$$R = \rho \times \frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{A} \quad (4.103)$$

여기서 ρ 는 비저항(resistivity), L 은 시편의 두께, A 는 시편의 면적이다. 각 온도별, 산소 분압별 전체 전도도 값을 Table 4. 6 에 나타내었다.

Table 4. 6. As measured total conductivity of LSCF/YSZ bilayer

Temp / °C	log (Po ₂ / atm)	Total conductivity / Scm ⁻¹
800	-0.68	$(2.22 \pm 0.06) \times 10^{-3}$
	-1.02	$(2.23 \pm 0.07) \times 10^{-3}$
	-2.04	$(2.22 \pm 0.06) \times 10^{-3}$
	-3.00	$(2.17 \pm 0.08) \times 10^{-3}$
	-4.21	$(2.13 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
	-14.15	$(2.38 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
	-15.50	$(2.29 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
	-16.18	$(2.27 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
900	-17.22	$(2.33 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
	-0.68	$(3.77 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-1.05	$(3.77 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-2.03	$(3.69 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-3.08	$(3.62 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-5.09	$(3.84 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
	-11.49	$(4.85 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
	-14.17	$(5.00 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
-15.03	$(4.72 \pm 0.01) \times 10^{-3}$	

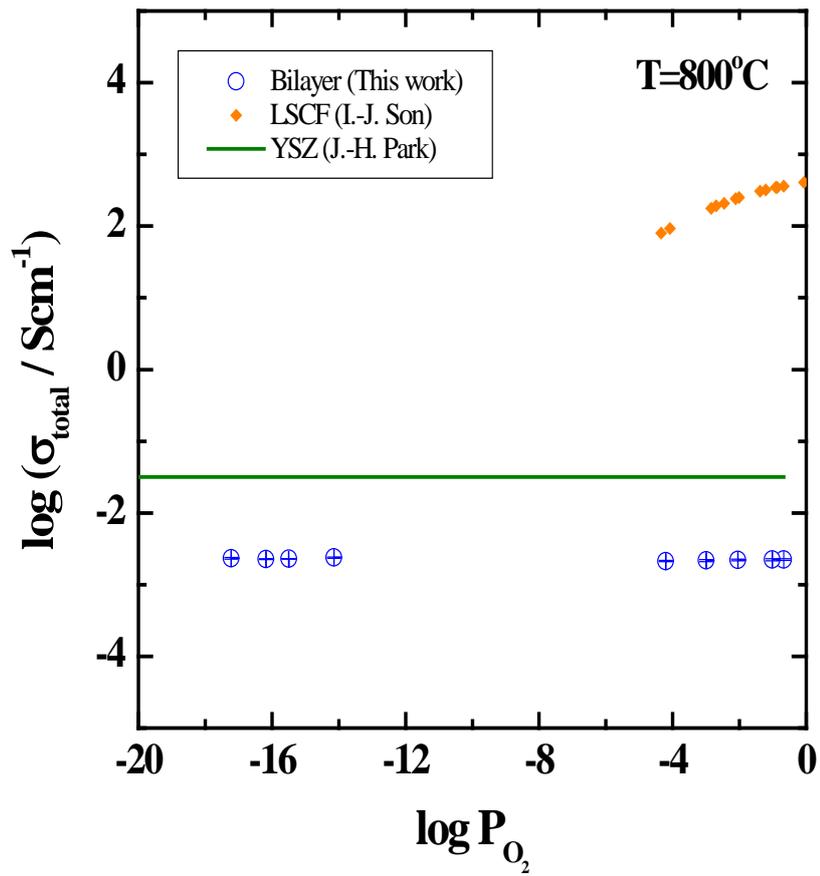


Fig. 4. 50. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C

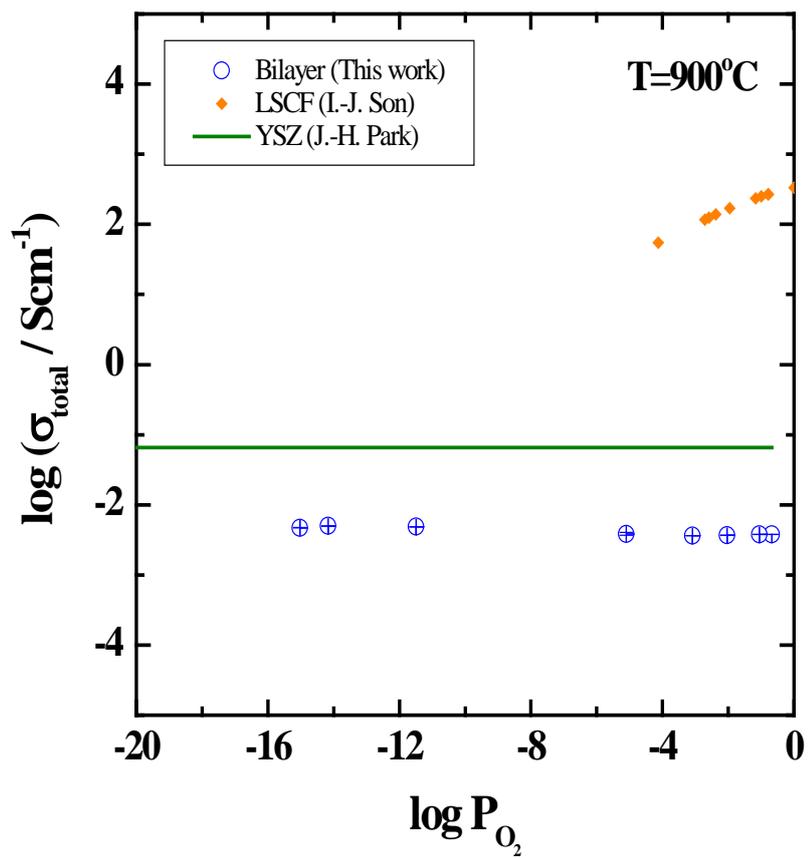


Fig. 4. 51. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 900°C

Fig. 4. 50 과 4. 51 은 산소 분압에 따른 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도이다. 그림에서 보듯이 전해질 영역에서 YSZ의 전체 전도도(=이온 전도도)가 산소 분압 변화에도 일정한 것처럼 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도는 산소 분압 변화에도 거의 일정하다. 이는 앞서 3.6절에서 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도는 YSZ의 전체 전도도에 비례할 것이라는 예측 결과와 잘 부합한다. YSZ의 이온 전도도는 이트리아(Yttria) 도핑에 의해 생긴 산소 이온 빈자리(oxygen vacancy)를 따라 전하를 띤 산소 이온이 이동하며 나타나는 현상이다. 이 때 도핑에 의해 생성된 산소 이온 빈자리의 농도가 산소 분압 변화에 따라 달라지는 산소 이온 빈자리의 농도보다 훨씬 크므로 전해질 영역에서 YSZ의 이온 전도도는 산소 분압 변화에도 일정하게 나타나는 것이다.

따라서 LSCF/YSZ 이중층의 경우 500:1의 두께비에서 전체 전도도가 YSZ의 이온 전도도에 비례하므로 산소 분압 변화에도 거의 일정한 것으로 설명할 수 있다.

또한 주목할 점은 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도는 3. 2절의 두께비 결정에서 LSCF의 이온 전도도 수준이 될 것이라고 예상하였지만, 실제 측정 결과 YSZ의 이온 전도도보다 약 10배 가량 작은 것으로 나타났다.

그 원인에 대해서는 LSCF/YSZ 이중층 계면에서의 저항이 가장 큰 원인으로 고려된다.

5. 요약 및 결론

-본 연구에서는 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질로 사용되는 Bismuth 계 전해질인 YDB 의 단점을 보완하기 위해 PLD 법을 이용하여 YSZ 박막을 증착시켜 YDB/YSZ 이중층 전해질을 구성하였다.

-YSZ 박막을 증착시켰을 때, YDB 가 낮은 산소 분압에서 상분해가 일어나지 않고 안정적인 전해질 특성을 보이는지 확인하기 위하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하였다.

-밀봉재와 YDB 사이의 반응성으로 인해 상대적으로 취약한 YDB/YSZ 계면으로 밀봉재가 침투하여 YSZ 막이 손실됨에 따라 YDB의 부분 전자 전도도 억제 및 상분해 억제 효과가 거의 나타나지 않았다.

-YDB의 부분 전자 전도도 측정 과정에서 YDB의 상분해 거동이 발견되었으며, YDB의 상분해시 전류-전압 곡선으로부터 상분해 산소 분압을 계산할 수 있었다. 따라서 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 부분 전자 전도도 측정 뿐만 아니라 상분해 거동 및 상분해 산소 분압을 측정할 수 있는 새로운 분석 방법을 제시하였다.

-본 연구의 두 번째 주제인 LSCF와 같이 SOFC의 양극재료로 사용되는 혼합 전도체의 높은 이온 전도도는 유지하면서 전자 전도도를 억제시켜 전해질로서의 가능성을 타진하기 위하여 PLD 법을 이용하여 YSZ 박막을 증착시켜 LSCF/YSZ 이중층을 구성하였다.

-YSZ 박막을 증착시켰을 때, LSCF 의 높은 전자 전도도가 억제 되는지 확인하기 위하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정한 결과, YSZ 박막이 증착됨에 따라 LSCF 의 전자 전도도는 크게 감소하였다.

-LSCF/YSZ 이중층이 전해질로서 사용하기에 충분한 열린 회로 기전력과 산소 이온 나뉠수가 나오는지 확인하기 위하여 농도차 전지를 제작하여 연료극에는 수소를 공기극에는 공기를 흘려주었을 때 열린 회로 기전력을 측정한 결과, SOFC 전해질로서 필요한 수준의 열린 회로 기전력과 산소 이온 나뉠수를 가짐을 확인하였다.

-LSCF/YSZ 이중층이 LSCF의 높은 이온 전도도는 유지하는지 확인하기 위하여 임피던스 분광법으로 전체 전도도를 측정한 후 앞서 측정한 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구한 결과, LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도는 YSZ의 이온 전도도 보다도 낮은 값을 갖는 것으로 확인 되었다.

-LSCF/YSZ 이중층의 경우 고온에서 LSCF와 YSZ 간의 반응이 불가피하며 계면에서 전도도가 크게 감소하는 것으로 보아 향후 개선해 나가야 할 점이 있지만 SOFC용 전해질로서의 가능성을 보여주었다

6. 참고 문헌

- [1] 차석원 옮김, pp.263-265, “연료전지 개론”, 한티미디어 (2008)
- [2] J.-H. Park and R. N. Blumenthal, “Electronic Transport in 8 Mole Percent Y2O3-ZrO2”, J. Electrochem. Soc., 136(10), 2867-2876 (1989)
- [3] I. Riess, “Mixed ionic-electronic conductors-material properties and applications”, Solid State Ionics, 157, 1-17 (2003)
- [4] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi and H. Arai, “High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte”, J. Electrochem. Soc., 135, 2077-2080 (1988)
- [5] T.-H. Kwon, T. Lee and H.-I. Yoo, “Partial electronic conductivity and electrolytic domain of bilayer electrolyte $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ”, Solid State Ionics, 195, 25-35 (2011)
- [6] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, “Conduction in Bi2O3-based oxide ion conductor under low oxygen pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity”, Journal of Applied Electrochemistry, 7, 303-308 (1977)
- [7] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson and W. J. Webar, “Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (M= Sr, Ba, Ca)”, J. Electrochem. Soc., 143(9), 2722-2729 (1996)
- [8] H.-S. Kim and H.-I. Yoo, “Compilation of all the isothermal mass/charge transport properties of the mixed conducting $La_2NiO_{4+\delta}$ at elevated temperatures”, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 4651-

4658 (2011)

[9] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, “Mixed Ionic–Electronic Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite–Type Oxides” , Mater. Res. Bull., 23, 51–58 (1988)

[10] T. Lee and H.–I. Yoo, “Partial conductivities and Onsager transport coefficient matrix of $\text{BaCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ ” , Solid State Ionics, 241, 5–11 (2013)

[11] H. Wang, W.S. Yang, Y. Cong, X. Zhu and Y.S. Lin, “Structure and oxygen permeability of a dual–phase membrane” , Journal of Membrane Science, 224, 107–115 (2003)

[12] S.–H. Park, Ph.D. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (2008)

[13] Y. Lin, W. Zhou, J. Sunarso, R. Ran and Z. Shao, “Characterization and evaluation of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for proton–conducting solid oxide fuel cells” , International Journal of Hydrogen Energy, 37, 484–497 (2012)

[14] Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng and W. Yang, “ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for IT–SOFCs with a GDC interlayer” , Journal of Power Sources, 160, 57–64 (2006)

[15] Y.–M. Kim, K.–L. Pattaraporn and J. Bae, “Characterization and Electrochemical Performance of Composite BSCF Cathode for Intermediate–temperature Solid Oxide Fuel Cell”, Journal of Electrochemical Science and Technology, 2, 32–38 (2011)

- [16] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin and S.R. Sehlin, "Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, 76, 273–283 (1995)
- [17] J. Pena-Martines, D. Marrero-Lopez, C. Sanchez-Bautista, A.J. Dos Santos-Garcia, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez and P. Nunez, "Effect of a CGO buffer layer on the performance of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.995}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode in YSZ-Based SOFC", *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 49, 15–22 (2010)
- [18] A. V. Virkar, "Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer", *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 1481–1487 (1991)
- [19] E. D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D. M. Lowe and B. G. Pound, "Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 233–236 (1997)
- [20] J. Y. Park and E. D. Wachsman, "Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells", *Ionics*, 12, 15–20 (2006)
- [21] J. S. Ahn, D. Pergolesi, M. A. Camaratta, H. Yoon, B. W. Lee, K. T. Lee, D. W. Jung, E. Traversa and E. D. Wachsman, "High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 11, 1504–1507 (2009)

- [22] K. T. Lee, D. W. Jung, M. A. Camaratta, H. S. Yoon, J. S. Ahn and E. D. Wachsman, "Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}/Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ bilayered electrolytes fabricated by a simple colloidal route using nano-sized Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ powders for high performance low temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 205, 122–128 (2012)
- [23] M. H. Hebb, "Electrical Conductivity of Silver Sulfide", *The Journal of Chemical Physics*, 20, 185–190 (1952)
- [24] J.-H. Kim and H.-I. Yoo, "Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3- δ} ", *Solid State Ionics*, 140, 105–113 (2001)
- [25] J.-H. Jang and G.-M. Choi, "Partial electronic conductivity of Sr and Mg doped LaGaO₃", *Solid State Ionics*, 154, 481–486 (2002)
- [26] S. Lübke and H.-D. Wiemhöfer, "Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping", *Solid State Ionics*, 117, 229–243 (1999)
- [27] J. Weitkamp and H.-D. Wiemhöfer, "Electronic conduction and stability of solid electrolytes based on lanthanum gallates", *Solid State Ionics*, 154, 597–604 (2002)
- [28] I. Riess, "Four point Hebb-Wagner polarization method for determining the electronic conductivity in mixed ionic-electronic conductors", *Solid State Ionics*, 51, 219–229 (1992)

- [29] I. Riess, "Review of the limitation of the Hebb–Wagner polarization method for measuring partial conductivities in mixed ionic electronic conductors", *Solid State Ionics*, 91, 221–232 (1996)
- [30] K.-R. Lee, J.-H. Lee and H.-I. Yoo, "Reassessment of conventional polarization technique to measure partial electronic conductivity of electrolytes", *Solid State Ionics*, 181, 724–729 (2010)
- [31] I.-J. Son, M.S. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (2005)
- [32] D. Beckel, A. Bieberle–Hutter, A. Harbey, A. Infortuna, U. P. Muecke, M. Prestat, J. L. M. Rupp and L. J. Gauckler, "Thin films for micro solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 173, 325–345 (2007)
- [33] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "Conduction in Bi₂O₃–based oxide ion conductor under low oxygen pressure. I. Current blackening of the Bi₂O₃–Y₂O₃ electrolyte", *Journal of Applied Electrochemistry*, 7, 299–302 (1977)
- [34] D. Chatterji and J. V. Smith, "Free Energy of Formation of Bi₂O₃, Sb₂O₃, and TeO₂ from EMF Measurements", *Journal of Electrochemical Society*, 120, 889–893 (1973)
- [35] R. K. Datta and J. P. Meehan, "The System Bi₂O₃–R₂O₃(R=Y,Gd)", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 383, 328–337 (1971)
- [36] H. A. Harwig and A. G. Gerards, "The Polymorphism of

Bismuth Sesquioxide", *Thermochimica Acta*, 28, 121–131 (1979)

[37] S. L. Wang, Z. B. Hu, F. Gao, C. P. Wang and X. J. Liu, "Thermodynamic Assessments of the Bi–Tb and Bi–Y Systems", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32, 441–446 (2011)

부록—raw data

A. Partial electronic conductivity (YDB)

800°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
5.96E-2	1.31E-5	0.25	-1.91	2.23E-3	-3.23
1.70E-1	2.37E-5	0.50	-4.19	3.11E-3	-3.41
2.96E-1	4.85E-5	0.75	-6.80	5.92E-3	-3.38
3.92E-1	5.21E-5	1.00	-8.80	6.20E-3	-3.04
4.26E-1	1.74E-5	1.25	-9.50	2.05E-3	-2.25

700°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.58E-2	3.27E-5	0.10	-1.42	6.88E-3	-3.36
8.64E-2	3.57E-5	0.15	-2.47	5.40E-3	-3.88
1.91E-1	1.17E-5	0.20	-4.63	1.51E-2	-4.04
2.86E-1	6.24E-5	0.25	-6.60	7.64E-3	-3.93
3.38E-1	4.11E-5	0.29	-7.67	4.95E-3	-3.86
3.91E-1	5.07E-5	0.33	-8.78	6.04E-3	-3.76
4.34E-1	1.21E-4	0.38	-9.66	1.43E-2	-3.46
4.87E-1	8.24E-5	0.52	-10.77	9.66E-3	-3.32

600°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.81E-2	2.63E-5	1.0E-2	-1.47	5.36E-3	-4.55
2.36E-1	1.31E-4	2.0E-2	-5.58	1.64E-2	-5.03
4.22E-1	8.38E-5	3.0E-2	-9.43	9.92E-3	-4.77
4.60E-1	5.29E-5	3.5E-2	-10.21	6.22E-3	-4.39
4.76E-1	6.94E-5	4.0E-2	-10.54	8.15E-3	-4.33

B. Partial electronic conductivity (YSZ)

1100°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
4.63E-2	4.12E-5	0.05	-1.64	7.72E-3	-4.25
1.17E-1	1.13E-4	0.10	-3.11	1.60E-2	-4.51
2.99E-1	1.37E-4	0.15	-6.87	1.67E-2	-4.94
5.15E-1	3.10E-4	0.17	-11.34	3.62E-2	-5.16
5.92E-1	2.78E-4	0.28	-12.94	3.22E-2	-5.01
7.03E-1	1.37E-4	0.20	-15.24	1.58E-2	-4.69
8.08E-1	1.05E-4	0.25	-17.42	1.20E-2	-4.34
8.59E-1	9.88E-5	0.30	-18.46	1.13E-2	-4.12
8.93E-1	7.42E-5	0.35	-19.18	8.45E-3	-4.04

1000°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.63E-2	5.62E-5	0.010	-1.43	1.12E-2	-4.85
1.21E-1	2.36E-4	0.025	-3.18	3.30E-2	-5.14
2.98E-1	2.49E-4	0.035	-6.85	3.04E-2	-5.63
5.65E-1	8.27E-4	0.040	-12.38	9.61E-2	-5.69
7.81E-1	4.97E-4	0.050	-16.86	5.69E-2	-5.18
9.34E-1	3.19E-4	0.075	-20.03	3.62E-2	-4.73
9.92E-1	3.77E-4	0.100	-21.23	4.28E-2	-4.40
1.02E+0	2.33E-4	0.125	-21.85	2.64E-2	-4.29

900°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.90E-2	4.39E-5	5.00E-3	-1.49	8.87E-3	-5.30
1.33E-1	2.46E-4	8.00E-3	-3.43	3.37E-3	-5.82
2.56E-1	2.88E-4	1.00E-2	-5.98	3.57E-3	-6.18
7.59E-1	1.83E-3	1.25E-2	-16.40	2.10E-1	-6.16
9.02E-1	1.26E-3	1.50E-2	-19.37	1.44E-1	-5.76
1.03E+0	8.36E-4	2.00E-2	-22.11	9.48E-2	-5.30
1.12E+0	2.59E-4	3.00E-2	-23.80	2.93E-2	-4.95
1.16E+0	2.38E-4	4.00E-2	-24.68	2.69E-2	-4.83

C. Partial electronic conductivity (YDB/YSZ bilayer)

800°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O₂} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
2.00E-2	2.31E-5	5.00E-5	-1.05	4.33E-4	-3.38
4.74E-2	6.78E-5	1.00E-4	-1.57	1.27E-3	-3.51
6.36E-2	3.92E-5	1.25E-4	-1.87	7.37E-4	-3.60
8.77E-2	8.07E-5	1.50E-4	-2.33	1.52E-3	-3.74
1.21E-1	1.14E-4	1.75E-4	-2.94	2.13E-3	-3.94
1.55E-1	4.71E-5	2.00E-4	-3.58	8.84E-4	-4.13
1.92E-1	1.75E-3	2.10E-4	-4.28	3.28E-2	-4.17
2.25E-1	5.76E-4	2.20E-4	-4.91	1.08E-2	-4.03
2.55E-1	1.56E-4	2.30E-4	-5.46	2.94E-3	-3.85
2.74E-1	1.45E-4	2.50E-4	-5.83	2.72E-3	-3.74
2.92E-1	1.22E-3	2.75E-4	-6.16	2.30E-2	-3.64
3.09E-1	5.61E-5	3.00E-4	-6.48	1.05E-3	-3.55
3.29E-1	1.10E-4	3.50E-4	-6.86	2.07E-3	-3.46
3.70E-1	1.82E-4	4.00E-4	-7.62	3.42E-3	-3.30
3.94E-1	7.26E-5	5.00E-4	-8.08	1.36E-3	-3.22

700°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O₂} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
1.91E-2	7.60E-5	1.00E-5	-1.07	1.57E-3	-4.11
4.55E-2	5.29E-5	2.00E-5	-1.62	1.10E-3	-4.22
8.79E-2	6.88E-5	3.00E-5	-2.50	1.43E-3	-4.43
1.37E-1	3.84E-5	3.50E-5	-3.50	7.95E-4	-4.69
1.77E-1	6.56E-5	4.00E-5	-4.35	1.36E-3	-4.92
2.14E-1	1.41E-4	4.25E-5	-5.11	2.92E-3	-5.05
2.61E-1	1.68E-4	4.50E-5	-6.08	3.47E-3	-5.02
3.08E-1	1.32E-4	4.75E-5	-7.06	2.74E-3	-4.81
3.29E-1	2.44E-4	5.00E-5	-7.49	5.05E-3	-4.71
3.78E-1	3.88E-4	5.50E-5	-8.52	8.04E-3	-4.47
4.05E-1	3.15E-4	6.00E-5	-9.07	6.51E-3	-4.36
4.41E-1	1.66E-4	7.00E-5	-9.81	3.44E-3	-4.22
4.66E-1	1.43E-4	8.00E-5	-10.32	2.96E-3	-4.13
4.88E-1	1.69E-4	9.00E-5	-10.79	3.49E-3	-4.05
5.06E-1	9.88E-5	1.00E-4	-11.16	2.05E-3	-3.99

D. I–U relationship (YDB decomposition)

700°C

U/V	STD	I/mA
2.33E-2	3.33E-5	4.00E-3
3.96E-2	3.17E-5	8.00E-3
5.81E-2	3.06E-5	1.20E-2
1.10E-1	2.02E-4	1.95E-2
1.41E-1	5.37E-5	2.50E-2
1.69E-1	1.38E-4	3.00E-2
2.06E-1	5.76E-5	4.00E-2
3.10E-1	1.37E-4	6.00E-2
3.16E-1	9.75E-5	7.00E-2
3.19E-1	8.18E-5	8.00E-2
3.20E-1	8.19E-5	9.00E-2
3.21E-1	1.72E-4	1.20E-1
3.43E-1	2.26E-5	2.00E-1
3.44E-1	6.16E-5	2.20E-1
3.47E-1	1.15E-4	2.40E-1
3.49E-1	3.62E-5	2.60E-1
3.53E-1	1.12E-4	2.80E-1
3.59E-1	1.06E-4	3.20E-1
3.63E-1	5.92E-5	3.60E-1

E. Partial electronic conductivity (LSCF/YSZ bilayer)

900°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
4.76E-2	5.64E-5	3.5E-3	-1.50	9.69E-4	-4.74
5.27E-2	4.54E-5	4.0E-3	-1.58	7.80E-4	-5.09
7.46E-2	9.42E-5	6.0E-3	-1.96	1.62E-3	-5.12
9.41E-2	5.70E-5	8.0E-3	-2.30	9.80E-4	-5.21
1.15E-1	3.55E-5	1.0E-2	-2.65	6.09E-4	-5.23
1.33E-1	5.64E-5	1.2E-2	-2.96	9.68E-4	-5.18
1.49E-1	4.33E-5	1.4E-2	-3.23	7.44E-4	-5.11
1.68E-1	7.96E-5	1.6E-2	-3.56	1.37E-3	-5.03
1.85E-1	6.87E-5	1.8E-2	-3.85	1.18E-3	-4.94
1.98E-1	4.75E-5	2.0E-2	-4.08	8.16E-4	-4.87

2.05E-1	6.16E-5	2.1E-2	-4.20	1.06E-3	-4.82
2.11E-1	3.75E-5	2.2E-2	-4.30	6.45E-4	-4.79
2.34E-1	3.50E-5	2.5E-2	-4.70	6.01E-4	-4.77
2.60E-1	3.27E-5	3.0E-2	-5.15	5.62E-4	-4.69
2.73E-1	5.41E-5	3.5E-2	-5.36	9.29E-4	-4.62
3.22E-1	9.07E-5	5.0E-2	-6.22	1.56E-3	-4.59
3.45E-1	6.04E-5	6.0E-2	-6.61	1.04E-3	-4.51
3.74E-1	1.10E-4	7.0E-2	-7.11	1.90E-3	-4.48
3.92E-1	3.36E-5	8.0E-2	-7.41	5.78E-4	-4.46
4.28E-1	6.40E-5	9.0E-2	-8.03	1.10E-3	-4.45
4.77E-1	6.32E-5	1.1E-1	-8.87	1.09E-3	-4.43
5.22E-1	5.21E-5	1.3E-1	-9.66	8.95E-4	-4.43
5.70E-1	1.09E-4	1.5E-1	-10.48	1.87E-3	-4.42
6.14E-1	6.85E-5	1.7E-1	-11.24	1.18E-3	-4.38
6.60E-1	5.35E-5	1.9E-1	-12.02	9.20E-4	-4.30
6.95E-1	6.58E-5	2.1E-1	-12.62	1.13E-3	-4.21
7.16E-1	9.02E-5	2.3E-1	-12.99	1.55E-3	-4.15

800°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
8.27E-2	1.17E-3	1.0E-3	-2.23	2.20E-2	-5.86
1.37E-1	8.77E-5	2.0E-3	-3.26	1.65E-3	-5.68
1.90E-1	6.15E-5	3.0E-3	-4.24	1.16E-3	-5.60
2.36E-1	1.26E-4	4.0E-3	-5.11	2.37E-3	-5.56
3.05E-1	1.49E-4	6.0E-3	-6.40	2.80E-3	-5.52
3.49E-1	1.17E-4	8.0E-3	-7.22	2.20E-3	-5.49
3.87E-1	8.95E-5	1.0E-2	-7.94	1.68E-3	-5.47
4.33E-1	1.34E-4	1.2E-2	-8.81	2.52E-3	-5.42
4.90E-1	1.28E-4	1.4E-2	-9.88	2.40E-3	-5.36
5.36E-1	2.58E-4	1.6E-2	-10.74	4.84E-3	-5.29
5.71E-1	2.01E-4	1.8E-2	-11.41	3.78E-3	-5.23
6.01E-1	3.27E-4	2.0E-2	-11.97	6.15E-3	-5.18
6.30E-1	2.79E-4	2.2E-2	-12.51	5.24E-3	-5.13
6.50E-1	1.16E-4	2.4E-2	-12.90	2.17E-3	-5.09
6.73E-1	1.16E-4	2.6E-2	-13.31	2.18E-3	-5.04
6.85E-1	1.32E-4	2.8E-2	-13.54	2.49E-3	-5.03
7.07E-1	2.36E-4	3.0E-2	-13.97	4.43E-3	-4.99
7.27E-1	1.13E-4	3.2E-2	-14.34	2.11E-3	-4.95
7.39E-1	1.55E-4	3.4E-2	-14.55	2.91E-3	-4.93
7.55E-1	2.15E-4	3.6E-2	-14.85	4.03E-3	-4.90

7.67E-1	1.58E-4	3.8E-2	-15.08	2.96E-3	-4.88
7.81E-1	1.55E-4	4.0E-2	-15.34	2.91E-3	-4.85
8.01E-1	3.66E-4	4.2E-2	-15.72	6.87E-3	-4.82
8.09E-1	1.28E-4	4.4E-2	-15.87	2.41E-3	-4.80

900°C (reproducibility)

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
1.41E-1	2.69E-5	8.0E-3	-3.11	4.63E-4	-5.26
1.86E-1	3.41E-5	1.2E-2	-3.88	5.85E-4	-5.17
2.31E-1	3.31E-5	1.6E-2	-4.64	5.68E-4	-5.05
2.62E-1	3.91E-5	2.0E-2	-5.19	6.72E-4	-4.97
2.91E-1	3.69E-5	2.4E-2	-5.67	6.34E-4	-4.89
3.30E-1	4.24E-5	3.0E-2	-6.35	7.28E-4	-4.80
4.47E-1	1.66E-5	4.0E-2	-7.38	2.85E-4	-4.67
4.90E-1	4.67E-5	5.0E-2	-8.36	8.03E-4	-4.56
5.34E-1	4.13E-5	7.0E-2	-9.09	7.09E-4	-4.49
5.81E-1	2.89E-5	9.0E-2	-9.85	4.96E-4	-4.43
6.30E-1	4.92E-5	1.1E-1	-10.66	8.45E-4	-4.36
6.70E-1	9.26E-5	1.3E-1	-11.51	1.59E-3	-4.30
7.25E-1	1.59E-4	1.5E-1	-12.19	2.73E-3	-4.26

Abstract

Partial Electronic Conductivity of MIEC/YSZ bilayer and Decomposition behavior of YDB

Ki-Han, Kim

Department of Materials Science and Engineering
The Graduate School
Seoul National University

In solid oxide fuel cells (SOFCs), yttria-stabilized zirconia (YSZ) has been widely used as the electrolyte material due to its excellent thermal stability. On the other hand, its poor oxygen ionic conductivity requires the high-temperature operation to generate the sufficient output power. However, the high-temperature operation may lead to various issues in terms of material cost, stack durability, et cetera. To overcome such issues, a bi-layered electrolyte strategy (e.g., YSZ/GDC, ESB/GDC) has been actively applied by many research groups.

In this study, YDB and LSCF considered as the electrolyte material with higher ionic conductivity than that of YSZ. YDB has unprecedented high oxygen ionic conductivity, but it is easily decomposed under low oxygen partial pressure atmosphere. To protect the decomposition of YDB electrolyte, a thin YSZ blocking layer is applied to the anode side using pulsed laser deposition (PLD). Then, YDB/YSZ bilayer electrolyte is prepared.

Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite (LSCF) is another mixed ionic electronic conductor (MIEC) with excellent oxygen ionic conductivity. However, it's substantial electronically conductive characteristic, causes the leakage current. To appropriately use

LSCF as the electrolyte material, a thin YSZ blocking layer is applied to the anode side using PLD. Then LSCF/YSZ bilayer electrolyte is prepared.

YDB/YSZ and LSCF/YSZ bilayer electrolyte are electrochemically characterized using Hebb–Wagner polarization method in terms of partial electronic conductivity.

keywords : Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Bilayer electrolyte, Hebb–Wagner polarization method, Decomposition

Student Number : 2011–23309



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

MIEC/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도와
YDB의 상분해 거동

Partial Electronic Conductivity of MIEC/YSZ bilayer
and Decomposition behavior of YDB

2014년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
김기한

MIEC/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도와 YDB의 상분해 거동

Partial Electronic Conductivity of MIEC/YSZ bilayer and
Decomposition behavior of YDB

지도교수 류 한 일

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2014년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 기 한

김기한의 석사학위논문을 인준함

2014년 2월

위 원 장 박 찬

부 위 원 장 류 한 일 (인)

위 원 강 기 석



학위논문 원문제공 서비스에 대한 동의서

본인의 학위논문에 대하여 서울대학교가 아래와 같이 학위논문 저작물을 제공하는 것에 동의합니다.

1. 동의사항

- ① 본인의 논문을 보존이나 인터넷 등을 통한 온라인 서비스 목적으로 복제할 경우 저작물의 내용을 변경하지 않는 범위 내에서의 복제를 허용합니다.
- ② 본인의 논문을 디지털화하여 인터넷 등 정보통신망을 통한 논문의 일부 또는 전부의 복제, 배포 및 전송 시 무료로 제공하는 것에 동의합니다.

2. 개인(저작자)의 의무

본 논문의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락하는 등 동의 내용을 변경하고자 할 때는 소속대학(원)에 공개의 유보 또는 해지를 즉시 통보하겠습니다.

3. 서울대학교의 의무

- ① 서울대학교는 본 논문을 외부에 제공할 경우 저작권 보호장치(DRM)를 사용하여야 합니다.
- ② 서울대학교는 본 논문에 대한 공개의 유보나 해지 신청 시 즉시 처리해야 합니다.

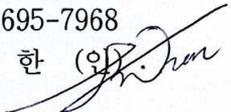
논문제목 : MIEC/YSZ 이중층의 부분전자전도도와 YDB의 상분해 거동

학위구분 : 석사 박사

학 과 : 재료공학부

학 번 : 2011-23309

연 락 처 : 010-2695-7968

저 작 자 : 김 기 한 

제 출 일 : 2014 년 2 월 5 일

서울대학교총장 귀하

초 록

현재 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) 전해질로 가장 널리 사용되고 있는 YSZ(Yttria-stabilized Zirconia)는 높은 작동온도와 낮은 산소 이온전도도로 인해 상용화의 큰 걸림돌이 되고 있다. YSZ의 작동온도인 1000도 수준의 고온에서는 전극 및 연결재 등의 소재 선택에 제한을 주어 전체적인 SOFC 가격의 상승을 초래하며, 전극의 미세구조 변화 및 전극과 전해질 사이의 계면 반응으로 성능 저하를 일으키는 단점이 있다.

이를 해결하기 위해서는 700~800도의 중온으로 구동 온도를 낮춰야만 하는데 이 또한 YSZ의 산소 이온 전도도를 떨어뜨려 성능 저하를 일으키는 문제가 발생한다.

위와 같은 문제점들을 근본적으로 해결하기 위해서는 중·저온에서 산소 이온 전도도가 충분히 높은 물질로 YSZ 전해질을 대체해야 하는데, 그 후보 물질들로 GDC와 같은 CeO_2 계 전해질과 YDB와 같은 Bi_2O_3 계 전해질이 주목받고 있다. 그러나 GDC와 YDB는 전해질 영역이 좁고 환원 분위기에서 열역학적으로 불안정하다는 단점 때문에 SOFC 전해질 물질로 사용하기에 해결해야 할 문제점이 남아있다. 따라서 본 연구에서는 YDB에 YSZ 박막을 증착시켜 YDB가 환원 분위기에 노출되는 것을 막고, 전자 전도도를 억제시켜 전해질 영역을 확장시키는 것을 목표로 하고 있다. 또한 SOFC의 양극재료로 사용되는 LSCF는 이온 전도도가 YSZ 보다 높지만 전자 전도도가 매우 높아 전해질 물질로 사용되지 않는다. 따라서 LSCF와 같이 YSZ보다 높은 이온 전도도를 갖지만 전자 전도도가 매우 높은 혼합 전도체에 YSZ 박막을 증착시켜 전자 전도도를 크게 억제 시켜 전해질로서의 가능성을 타진해 보고자 한다.

주요어 : 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 이중층 전해질, Hebb-Wagner 분극법, 상분해

학 번 : 2011-23309

목 차

초록	i
목차	ii
List of Figure	iv
List of Table	xi
1. 서론	1
1.1 연구의 배경	1
1.2 연구의 목적 및 내용	4
2. 문헌 연구	7
2.1 혼합 전도체	7
2.2 이중층 전해질	11
2.3 Hebb-Wagner 분극법	14
3. 실험 방법	21
3.1 연구의 방법 및 범위	21
3.2 이중층 전해질 두께비 결정	23
3.3 시편의 준비	35
3.4 부분 전자 전도도 측정	48
3.5 열린 회로 기전력 측정	62
3.6 전체 전도도 측정	66

4. 결과 및 고찰	69
4.1 YDB/YSZ 이중층	71
4.1.1 YDB의 부분 전자 전도도	71
4.1.2 YSZ의 부분 전자 전도도	79
4.1.3 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도	86
4.2 YDB의 상분해 거동	95
4.2.1 탈분극 과정에서 상분해 거동	95
4.2.2 분극법을 이용한 상분해 산소 분압 측정	101
4.2.3 생성 자유 에너지로부터 상분해 전압 계산	111
4.2.4 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계	113
4.2.5 분극셀 전극에서의 과전압	122
4.2.6 상분해가 일어나는 데 필요한 에너지 장벽	125
4.2.7 상분해량 및 상분해된 층의 두께 계산	131
4.2.8 외부 산소 센서를 이용한 상분해량 측정	136
4.2.9 상분해된 시편의 XRD 분석	140
4.3 LSCF/YSZ 이중층	146
4.3.1 부분 전자 전도도	146
4.3.2 열린 회로 기전력	154
4.3.3 전체 전도도	159
5. 요약 및 결론	170
6. 참고 문헌	172
부록—raw data	178
Abstract	184

List of Figure

Fig. 2. 1. Comparison of the oxide ionic conductivity of Mixed Ionic Electronic Conductors (MIECs)

Fig. 2. 2. Schematic view of the as-constructed polarization cell

Fig. 2. 3. Principle of the electrochemical cell used for current voltage measurements with Pt microcontacts on doped ceria

Fig. 2. 4. Schematics of polarization cell using the four electrodes in a one-dimensional configuration

Fig. 2. 5. Schematics of (a) the circular configuration and (b) the semi-infinite plane configuration

Fig. 2. 6 Schematics view of 4-probe polarization cell

Fig. 3. 1. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer

Fig. 3. 2. Interfacial oxygen partial pressure as a function of YDB/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 3. Average ionic conductivity as a function LSCF/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 4. Interfacial oxygen partial pressure as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 5. Average ionic transference number as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

Fig. 3. 6. (a) SEM image of YDB (b) XRD patterns of the as-

sintered YDB

Fig. 3. 7. (a) SEM image of LSCF6428 made of Fcelltech powder (b) XRD patterns of the as-sintered LSCF6428

Fig. 3. 8. (a) SEM image of YSZ made of Tosoh powder (b) XRD patterns of the as-sintered YSZ

Fig. 3. 9. Schematic representation of a PLD system

Fig. 3. 10. PLD system made by Korea Vacuum Tech., LTD

Fig. 3. 11. FE-SEM cross section image and deposition thickness of YDB/YSZ bilayer

Fig. 3. 12. XRD patterns of the YDB/YSZ bilayer

Fig. 3. 13. FE-SEM cross section image and deposition thickness of LSCF/YSZ bilayer

Fig. 3. 14. XRD patterns of the LSCF/YSZ bilayer

Fig. 3. 15. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB (b) YSZ

Fig. 3. 16. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB/YSZ bilayer (b) LSCF/YSZ bilayer

Fig. 3. 17. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer with the Continuity hypothesis assumption

Fig. 3. 18. Electrical conductivity isotherms of LSCF6428

Fig. 3. 19. Schematic diagram of Open Circuit Voltage measurement

- Fig. 3. 20. Sealing test of Open Circuit Voltage measurement
- Fig. 3. 21. Schematic diagram of LSCF/YSZ bilayer total conductivity measurement
- Fig. 3. 22. Impedance equipment (Solartron 1260/1296)
- Fig. 3. 23. A series circuit of LSCF/YSZ bilayer
- Fig. 4. 1. Temporal variation of voltage U of YDB when a constant current (0.25 mA) is applied at 800°C
- Fig. 4. 2. I–U curve of YDB at different temperatures
- Fig. 4. 3 Electron and hole conductivity of YDB at $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$ at different temperatures
- Fig. 4. 4. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at different temperatures
- Fig. 4. 5. Temporal variation of voltage U of YSZ when a constant current (50 mA) is applied at 1100°C
- Fig. 4. 6. I–U curve of YSZ at different temperatures
- Fig. 4. 7 Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$ at different temperatures
- Fig. 4. 8. Temporal variation of voltage U of YDB/YSZ bilayer when a constant current (0.1 mA) is applied at 800°C
- Fig. 4. 9. I–U curve of YDB/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 10. I–U curve of YDB/YSZ bilayer at 700°C

- Fig. 4. 11. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C
- Fig. 4. 12. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 700°C
- Fig. 4. 13. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ as a function of oxygen partial pressure at different temperature
- Fig. 4. 14. SEM and EDS cross section images of YDB/YSZ bilayer after experiments
- Fig. 4. 15. Open circuit e.m.f versus temperature relation for the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (27mol%) at $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$ atm
- Fig. 4. 16. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached 0.3 V (b) the steady state voltage exceed 0.3 V
- Fig. 4. 17. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB/YSZ bilayer polarization cell
- Fig. 4. 18. I–U curve of YDB at 700°C in Ar atmosphere
- Fig. 4. 19. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at 700°C
- Fig. 4. 20. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached 0.3 V (b) the steady state voltage exceed 0.3 V

- Fig. 4. 21. Temporal variation of voltage U when the steady state voltage exceeding 0.3 V is applied to YDB/YSZ polarization cell
- Fig. 4. 22. Schematic diagram of YDB decomposition reaction
- Fig. 4. 23. Phase equilibrium diagram of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$
- Fig. 4. 24. I-U curve of YDB when decomposition occurred at 700°C in Ar atmosphere
- Fig. 4. 25. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample
- Fig. 4. 26. Determine the resistance of partially decomposed YDB specimen from I-U relationship
- Fig. 4. 27. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample with Bi metal nucleation energy barrier ($\mu^* - \mu'_0$)
- Fig. 4. 28. I-U relationship of YDB to calculate Bi metal nucleation energy barrier
- Fig. 4. 29. Schematic diagram of Bi_2O_3 unit sample
- Fig. 4. 30. Decomposed quantity and thickness as a function of passed charge
- Fig. 4. 31. Schematic diagram of experimental setup
- Fig. 4. 32. Voltage and oxygen partial pressure variation as a function of time when YDB decomposition occurred
- Fig. 4. 33. The phase diagram of the Bi-Y system reviewed by Gschneidner and Calderwood

- Fig. 4. 34. XRD patterns of the YDB specimen
- Fig. 4. 35. Compare of two XRD results of before decomposition and after decomposition
- Fig. 4. 36. Survey of the temperature regions of stable and metastable phases encountered in Bi_2O_3
- Fig. 4. 37. Temporal variation of voltage U when a constant current ($4 \mu\text{A}$) is applied at 800°C
- Fig. 4. 38. I–U curve of LSCF/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 39. I–U curve of LSCF/YSZ bilayer at 900°C
- Fig. 4. 40. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 800°C
- Fig. 4. 41. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C
- Fig. 4. 42. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C (Reproducibility)
- Fig. 4. 43. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 900°C
- Fig. 4. 44. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 45. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 700°C
- Fig. 4. 46. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 800°C
- Fig. 4. 47. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 900°C
- Fig. 4. 48. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

Fig. 4. 49. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

Fig. 4. 50. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C

Fig. 4. 51. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 900°C

List of Table

Table. 1.1. Comparing of five major fuel cell types

Table 4. 1. Electron and hole conductivity of YDB at $P_{O_2} = 0.21$ atm

Table. 4. 2. Electron and hole conductivity of YDB

Table 4. 3. Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{O_2} = 0.21$ atm

Table. 4. 4. Electron and hole conductivity of YSZ

Table. 4. 5. Open Circuit Voltage and Oxygen transference
number (t_i) of LSCF/YSZ bilayer

Table 4. 6. As measured total conductivity of LSCF/YSZ bilayer

1. 서론

1.1 연구의 배경

연료전지(Fuel Cell)는 기체 또는 액체 연료가 가지고 있는 화학 에너지(Chemical energy)를 전기에너지로 변환시켜 주는 장치이다. 기존의 내연기관과의 가장 큰 차이점은 내연기관이 전기를 생산하기 위하여 연료를 연소시켜 열을 방출하고 이 열 에너지가 기계적 에너지로 변환되었다가 다시 전기적 에너지로 변환되는 과정 때문에 매우 복잡하고 비효율적인데 반해, 연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기화학 반응을 이용하여 직접적으로 전기에너지를 생산할 수 있다. 따라서 에너지효율이 매우 높고 고온 연소 과정이 없으므로 황산화물(Sox), 질산화물(NOx), 유해한 휘발성 유기 화합물(VOC)과 같은 오염물질의 배출을 줄일 수 있기 때문에 화석연료를 대체할 차세대 에너지원으로서 주목 받고 있다.

고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 전해질 물질로서 고체 세라믹을 사용한다. SOFC가 다른 연료전지타입과 비교하였을 때 가지는 장점은 600℃~1000℃의 고온에서 운전되므로 값비싼 귀금속 촉매를 사용하지 않고도 반응을 가속화할 수 있으며 고온의 폐열을 활용할 수 있어 발전효율이 가장 높다. 또한 내부 개질 반응이 가능하므로 값비싼 외부 개질기가 필요 없어 원가를 절감할 수 있고, 천연가스, 프로판가스, LPG 등 기존 탄화수소계열 연료와 바이오연료 등 미래 대체 연료까지 자유롭게 활용할 수 있다. Table. 1.1 에 다섯 가지 주요 연료전지들을 비교하였다.

SOFC가 가지는 많은 장점들과 더불어 해결해야 할 문제들 또한 많이 남아있다. 먼저, SOFC의 성능에 직접적으로 영향을 주는 전해질의 이온전도도가 충분한 수준이 되기 위해서는 고온에서 작동 되어야 한다. 고온 작동은 SOFC의 구성 요소들의 재료 선택에 제한을 줄 수 밖에 없고, 기계적 문제, 열팽창 문제, 그리고 내구성 문제들 또한 수반한다. 따라서 현재 SOFC 연구의 초점은 작동 온도를 낮추는 것이다.

온도 범위에 따라 저온용 SOFC (550℃-650℃), 중온용 SOFC (650℃-850℃)로 나눌 수 있는데 통틀어 중·저온용 SOFC 개발이 큰 화두가 되고 있다.

중·저온용 고체산화물 연료전지(Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC)는 비교적 낮은 작동 온도로 인해 재료 선택의 폭이 넓어져 재료비의 절감이 가능하고 제작 공정 또한 수월해지는 이점이 있다. 그러나 현재 SOFC의 전해질로서 가장 많이 사용되는 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)의 전도도는 1000℃에서 0.1 S/cm, 800℃에서 0.02 S/cm, 700℃에서 0.008 S/cm로 온도가 감소함에 따라 전도도 또한 급격히 감소한다. [2]

따라서, 중·저온에서 YSZ를 대체할 높은 이온 전도도를 가진 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 그 중 세리아계 전해질과 비스무스계 전해질이 각광받고 있다. 그러나 세리아계 전해질의 경우 환원분위기에서 전자 전도도가 증가하는 문제점이 있고, 비스무스계 전해질의 경우 환원 분위기에서 상분해가 발생하며 열역학적으로 매우 불안정하여 SOFC 전해질로서 사용하기에 어려움이 있다. 위와 같은 문제들에 대한 해결방안으로 전해질의 미세구조(Microstructure)를 제어하거나, 도핑(Doping)을 통해 보완하고자 하는 연구들이 많이 진행되었지만, 현재까지 YSZ를 대체할 만큼 획기적인 물질의 개발은 이루어지지 않은 상태이다.

Table. 1.1. Comparing of five major fuel cell types [1]

Type	Electrical efficiency (%)	Power density (mW/cm ²)	Power range (kW)	Internal reforming
PAFC	40	150–300	50–1000	No
PEMFC	40–50	300–1000	0.001–1000	No
AFC	50	150–400	1–100	No
MCFC	45–55	100–300	100–100,000	Yes
SOFC	50–60	250–350	10–100,000	Yes

1.2 연구의 목적 및 내용

고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질로서 가장 많이 사용되는 것은 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia)이다. YSZ는 이온 전도도에 비해 전자 전도도가 무시할 수 있을 만큼 작고, 환원 분위기에서도 열역학적으로 안정하다. 그러나 고온 작동의 한계로 인해 발생하는 문제점을 해결하기 위해서는 YSZ를 대체할 만한 전해질 재료가 필요하다.

YSZ와 같은 고체전해질(Solid Electrolyte) 대신에 혼합전도체(Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC)를 활용하는 것이 해결책이 될 수 있다. [3] 중·저온용 SOFC의 전해질로서 각광받고 있는 Sm_2O_3 가 도핑된 CeO_2 (SDC), Gd_2O_3 가 도핑된 CeO_2 (GDC)와 같은 세리아계 전해질이 위에 언급한 MIEC의 예가 될 수 있다. 세리아계 전해질의 경우 중·저온 영역에서도 YSZ보다 우수한 이온 전도도를 가지기 때문에 SOFC의 작동 온도를 낮추면서도 성능을 향상 시키고자 하는 목적에 부합한다. 그러나 세리아계 전해질은 환원 분위기에서 Ce^{4+} 이온이 Ce^{3+} 이온으로 환원되어 전자 전도도가 증가하여 전체적인 SOFC 성능을 떨어뜨리는 문제를 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 1988년에 H. Yahiro[4]는 세리아계 전해질인 YDC에 YSZ를 RF Sputtering을 이용하여 이중층 전해질을 제작하였다. YDC 단일층 전해질의 열린 회로 기전력(Open Circuit Voltage, OCV)과 YDC/YSZ 이중층 전해질의 OCV를 비교한 결과 600°C에서 각각 0.79V와 0.94V로 약 0.15V 증가하였고, 700°C에서 각각 0.73V와 0.88V로 약 0.15V 증가함을 확인하였다. 이로써 YSZ보다 이온 전도도가 높지만 전자 전도도 또한 높은 세리아계 전해질에 YSZ 층을 구성하여 전자 전도를 억제하는 방안이 제시되었다. 또한 2012년에 T.-H. Kwon[5]에 의해 보고된 GDC/YSZ 이중층 전해질 연구에서는 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 이온 차단 전극을 통해 이중층 전해질의 부분 전자 전도도를 정량적으로 측정하는 방법이 제시되었다. 또한 임피던스 분광법으로 전체 전도도를 측정하여 이로부터 이온

전도도를 구하는 방법으로 부분 전자 전도도와 함께 GDC/YSZ 이중층 전해질의 전해질 영역을 구하였다. 실험 결과로부터 GDC/YSZ 이중층의 두께비가 약 1000:1 일 때 전해질 영역은, GDC의 전해질 영역 하한의 산소 분압보다 약 10^{20} 배 감소하여 전해질 영역이 크게 확장되었다. 이러한 결과는 YSZ 박막이 충분히 얇아 환원 분위기에서 GDC의 이온 전도도를 감소시키지 않으면서도 전자 전도도를 효과적으로 억제하는 역할을 했기 때문이다.

본 연구에서는 위와 같은 이중층 전해질 아이디어를 확장시켜 중·저온에서 YSZ보다 이온 전도도가 높지만 다른 문제점으로 인해 SOFC 전해질로서 사용하기 어려운 혼합 전도체의 단점을 극복하는 것이 주 목적이다. 본 연구에서 선택한 혼합전도체 물질은 YDB(Yttria-doped Bismuth oxide)와 LSCF(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite)이다.

첫 번째 이중층 아이디어는 SOFC 전해질 후보군 중에서 산소 이온 전도도가 가장 높지만 낮은 산소 분압에서 상분해(decomposition)가 발생하여 열역학적으로 불안정한 비스무트계 전해질(YDB)에 YSZ 박막을 증착하여 YDB가 상분해되는 산소 분압 분위기에 노출되지 않도록 하는 것이 목적이다.

두 번째 이중층 아이디어는 YSZ보다 이온 전도도가 높지만 전자 전도도 또한 매우 높아 주로 양극(Cathode)물질로 사용하는 LSCF에 YSZ 박막을 증착하여 전자 전도도를 감소시켜 SOFC의 전해질로서 사용 가능한 전해질을 만드는 것이 목적이다.

먼저 YDB는 이온 전도도가 YSZ, GDC보다 훨씬 높지만 전해질 영역이 좁으며, 기계적 성질 역시 약한 단점을 가지고 있다. 그리고 무엇보다 낮은 산소 분압에서 상분해가 일어나는 문제점이 있다. T. Takahashi[6]에 의하면 600°C , 10^{-13} atm 이하의 산소 분압에서 Bi_2O_3 가 상분해되어 Bi metal 이 생성된다고 보고하고 있다. 상분해가 일어나 Bi metal 이 생성되면 전자 전도도가 급격히 증가할 뿐만 아니라 열역학적으로도 불안정해져서 SOFC 전해질로서 사용하기 어렵다. 그러나 YDB에 YSZ 박막을 증착시켜 YDB가 낮은 산소 분압에 노출되지 않도록 한다면 YDB의 높은 이온 전도도를 유지하면서 환원

분위기에서도 안정한 전해질이 될 수 있을 것이다.

다음으로 SOFC의 대표적인 양극재료인 LSCF(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite)는 이온전도도가 1000℃, 900℃, 800℃에서 각각 0.63 S/cm, 0.23 S/cm, 0.07 S/cm로서[7] GDC의 이온전도도보다 높다. 그러나 LSCF의 이온 전도도는 전자 전도도의 1%에도 미치지 못할 정도로 전자 전도도가 매우 높아 SOFC 전해질로서 사용할 수 없다. 만약 LSCF/YSZ 이중층을 구성하여 YSZ 박막이 LSCF의 전자 전도를 억제시켜 YSZ 수준의 전자 전도도를 가지고, YSZ 박막 두께가 충분히 얇아 LSCF의 이온 전도도를 그대로 유지할 수 있다면 SOFC 전해질로서 충분히 사용 가능할 것이다. 또한 LSCF 보다 이온전도도가 높은 다른 혼합전도체(MIEC)들도 YSZ 박막 증착을 통해 이중층 전해질로서 사용할 수 있을 것이다.

이러한 두 가지 다른 목적의 이중층 전해질 아이디어를 검증하기 위해 YDB와 LSCF에 YSZ 박막을 증착하여 이중층을 제작하고, Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하였다. 측정된 결과로부터 각각 YSZ가 YDB의 상분해를 막아주는지, YSZ가 LSCF의 전자 전도도를 감소시키는지 확인하였다. 또한 열린 회로 기전력(OCV)을 측정하여 실제 SOFC 구동 조건하에서도 전해질로서 사용할 만한 수준이 되는지 확인하였다. 마지막으로 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도를 측정하여 LSCF의 이온 전도도를 유지하는지 확인하였다.

YDB와 LSCF 기판 위에 YSZ 박막을 증착하는 방법은 PLD(Pulsed Laser Deposition)법을 이용하였고, 부분 전자 전도도 측정은 Hebb-Wager 분극법을 이용하였다. 열린 회로 기전력은 농도차 전지(Galvanic Cell)를 제작하여 양단의 산소 분압 차이가 SOFC 연료 조건일 때 기전력을 측정하여 구하였다. 그리고 이온 전도도 측정은 임피던스 분광법을 이용하여 전체 전도도를 측정한 뒤 전자 전도도를 빼주어 구하였다.

2. 문헌 연구

2.1 혼합 전도체

혼합 전도체(Mixed Ionic Electronic Conductors, MIECs)란 이온에 의한 전하 나뉠과 전자에 의한 전하 나뉠이 함께 일어나는 전도체를 말한다. 이러한 혼합 전도 현상에서 이온에 의한 전하 나뉠은 높은 온도에서 시편 양단에 산소 분압(Oxygen partial pressure) 차이가 발생했을 때, 산소의 흐름이 자발적으로 일어남에 따라 나타난 결과이다. 높은 산소 분압에 노출된 시편의 표면에서, 산소 기체는 산소 음이온으로 환원되어 격자 내의 빈 격자점(Lattice vacancy)을 통한 확산에 의해 낮은 산소 분압 분위기에 놓여 있는 쪽으로 이동하게 되고, 이 때 산소 이온의 흐름에 의해 전하 나뉠이 발생하는 것이다. 즉, 이온의 흐름에 의한 이온 전도와 전자 또는 정공에 의한 전자 전도가 함께 일어나는 물질을 혼합 전도체라고 한다.[3]

혼합 전도체(MIEC) 중에는 현재 SOFC의 전해질로서 가장 많이 사용되는 YSZ보다 이온 전도도가 높은 물질들이 있다. H.-S. Kim [8]의 보고에 의하면 SOFC 양극 재료로 사용되는 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 의 이온 전도도는 800°C 에서 약 0.046 S/cm 로 같은 온도에서 YSZ의 이온전도도 0.032 S/cm 보다 높다. 또한, Y. Teraoka [9]는 전자 차단 전극(Electron blocking electrode)을 이용하여 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 의 이온 전도도를 측정하였는데, 800°C 에서 약 0.33 S/cm 로 YSZ의 이온 전도도보다 10배 가까이 높았다. 그리고 T. Lee [10]가 2013년에 보고한 논문에 의하면 $\text{BaCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 의 이온 전도도는 800°C 에서 약 0.99 S/cm 로 매우 높았다. 위의 혼합 전도체와 함께 몇 가지 고체 전해질의 이온 전도도를 Fig. 2. 1에 나타내었다. Fig. 2. 1에 나타낸 몇몇 혼합 전도체는 매우 높은 이온 전도도를 가지고 있다. 그러나 BCFN, LSCF, BSCF와 같은 혼합 전도체의 이온 전도도는 전체 전도도(Electrical Conductivity)의 1%에도 미치지 못할 정도로 전자 전도도(Electronic Conductivity)가 우세하다.

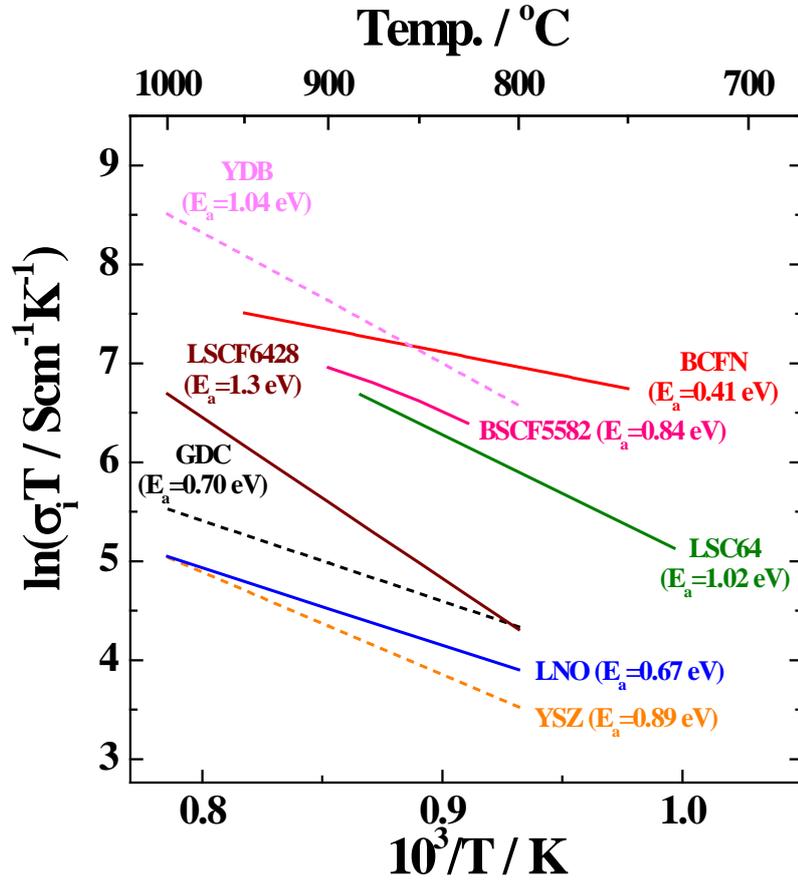


Fig. 2.1 Comparison of the oxide ionic conductivity of Mixed Ionic Electronic Conductors (MIECs);

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) [7], $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) [8],
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC64) [9], $\text{BaCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN) [10],
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (BSCF5582) [11],
 with Solid Electrolytes (SEs); $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92-\delta}$ (YSZ) [2],
 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-\delta}$ (GDC) [12], $\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_{3-\delta}$ (YDB) [6]
 (E_a , the activation energy of the ionic conductivity)

SOFC의 전해질이 가져야 할 조건이 높은 이온 전도도와 매우 낮은 전자 전도도를 갖는 것인데, 전자 전도도가 우세한 혼합 전도체의 경우는 SOFC의 전해질로서 사용하기에 적절하지 않다. 반면에 SOFC의 양극(Cathode)은 이온 전도도와 전자 전도도 모두 높고, 훌륭한 산화 저항성과 높은 촉매 반응성을 보여야 한다.[7] 따라서 이러한 혼합전도체는 주로 SOFC 양극 물질로서 많이 사용된다.

혼합 전도체의 높은 전자 전도도를 억제시켜 이온에 의한 전하 나름만 가능하도록 조절할 수 있다면 SOFC 전해질 재료 선택의 폭이 훨씬 넓어질 것이고, 기존의 전해질이 가진 한계점들을 극복할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 이온 전도도가 높은 혼합 전도체를 SOFC의 전해질로 사용하기 위한 방안으로서 이중층 전해질 구조를 제시하고, 이를 실험적으로 검증하는 것이다.

이중층 전해질은 이온 전도도가 높은 혼합 전도체가 기판(Substrate)이 되고, 전자 전도도가 낮은 고체 전해질이 박막(Thin film)으로 증착된 구조가 된다. 서로 다른 두 물질을 사용하는 만큼 두 물질이 갖는 물성을 모두 고려하여야 한다. 첫째, 혼합 전도체는 기존의 SOFC 전해질인 YSZ, GDC 보다 이온 전도도가 높아야 한다. 둘째, 박막으로 증착될 고체 전해질 물질과 반응성이 적어야 하고, 열팽창 계수가 비슷해야 한다.

이온 전도도가 매우 우수한 BCFN(Barium Cobalt Ferrite Niobium)의 경우 Y. Lin [13]의 보고에 의하면 열팽창 계수가 상온에서 900℃ 사이에서 $18.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이다. YSZ의 열팽창 계수가 $10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 임을 고려하였을 때 비교적 큰 열팽창 계수의 차이로 인해 이중층 구조를 제작하였을 때 두 층간 박리가 우려된다.

BSCF(Barium Strontium Cobalt Ferrite) 또한 이온 전도도가 높은 혼합전도체이다. 그러나 BSCF의 열팽창 계수는 $19.77 \times 10^{-6} K^{-1}$ 으로 보고 되어 있고[15], Z. Duan [14]이 보고한 논문에 의하면 BSCF와 YSZ는 저온에서는 화학적 양립(Chemical compatibility)이 잘 이루어지지만, 900℃에서부터 BSCF와 YSZ가 반응하여 $BaZrO_3$ 가

생성된다. 그리고 950°C 이상이 되면 BSCF 상은 완전히 사라지고 YSZ, BaZrO₃, Co₃O₄, Sr₂(FeCo)O₅가 생성된다. 따라서 BSCF에 YSZ를 직접적으로 증착하여 사용하는 것은 어렵다.

이러한 조건을 고려하여 본 연구에서 선택한 혼합 전도체는 고체 산화물 연료전지의 전해질 후보 중 가장 이온 전도도가 높은 YDB(Yttria-doped Bismuth oxide)와 대표적인 양극 재료인 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF6428)이다. LSCF6428 조성은 YSZ, GDC보다 높은 이온 전도도 특성을 가지고 있으며 열팽창 계수는 $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ [16]로 BCFN, BSCF보다 낮아 YSZ와의 이중층 구조에 더 적합하다. 그러나 LSCF 또한 YSZ와 반응하여 이차상을 생성하는 것으로 알려져 있다. J. Pena-Martines [17]가 보고한 논문에 의하면 LSCF와 YSZ 분말을 혼합하여 900°C에서 열처리 하였을 때, XRD 분석에서 SrZrO₃ 상이 관찰되었다. 또한 1200°C 이상이 되면 CoFe₂O₄와 LaFeO₃ 그리고 SrCoLaO₄ 상도 관찰되었다.

본 연구에서는 위와 같이 이온 전도도가 높은 혼합 전도체에 이중층 전해질 아이디어를 적용하였을 때, 혼합 전도체의 단점을 극복하고 SOFC의 전해질로서의 가능성을 타진해 보는 것을 주 목적으로 한다.

2.2 이중층 전해질

이중층 전해질 아이디어는 1988년 H. Yahiro [4]가 보고한 이래로 현재까지 많은 연구가 진행 중이다. Yahiro는 세리아계 전해질이 환원 분위기에 노출되는 것을 막기 위해 YSZ를 층을 코팅하여 열린 회로 기전력(Open Circuit Potential, OCP)과 전력 밀도(Power density)가 증가하는 것을 확인하였다.

이후 1991년에 A. V. Virkar [18]는 간단한 등가 회로(Equivalent circuit)를 이용하여 지르코니아/세리아, 지르코니아/비스무스 계 전해질사이의 계면 산소 분압(Interfacial P_{O_2})을 계산하였다. 이 분석으로부터 얻은 결론은 다음과 같다. 계면에서의 산소 분압이 공기극에 위치할 전해질의 상 안정성을 보장할 만큼 충분한 값이 되기 위해선, 공기극에 위치할 전해질의 전자 전도도가 연료극에 위치할 지르코니아의 전자 전도도보다 훨씬 커야 한다는 것이다.

E. D. Wachsman 은 SOFC용 이중층 전해질에 관하여 많은 연구를 하였는데, 1997년도의 그의 논문[19]에서 YDC/YSB, SDC/ESB, GDC/ESB 이중층 전해질의 OCP를 비교하였다. (YDC: Yttria-doped Ceria, YSB: Yttria-stabilized Bismuth oxide, SDC: Samaria-doped Ceria, GDC: Gadolinia-doped Ceria, ESB: Erbium-stabilized Bismuth oxide) 세 가지 이중층 모두 각각의 단일층 전해질 YDC, SDC, GDC 보다 높은 OCP 결과를 얻었으며, 650°C 이상의 온도에서 SDC/ESB 이중층 구조가 가장 높은 OCP를 보이는 것으로 확인했다. 또한 SDC/ESB 이중층 구조의 높은 OCP와 낮은 셀 저항으로부터 전력 밀도가 단일층 SDC에 비해 33%가 향상 되었다.

J. Y. Park과 E. D. Wachsman [20]은 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC)위에 $Er_{0.2}Bi_{0.8}O_{1.5}$ (ESB)를 증착하여 이중층 전해질을 제작하여 열린 회로 기전력(Open Circuit Potential, OCP)와 이온 나름수(Ionic transference number, t_i)를 측정하였다. PLD(Pulsed Laser Deposition)법과 Dip-coating법을 이용하여 ESB의 두께를 다르게 증착하여 두께비에 따른 효과를 보고하였다. ESB는 매우 높은 이온

전도도를 가지고 있지만 열역학적으로 불안정하여 환원 분위기에서 상분해가 일어나고, SDC 또한 YSZ 보다 높은 이온 전도도를 가지고 있지만 환원 분위기에서 전자 전도도가 증가하는 단점을 가지고 있다. 기존의 이중층 전해질 연구는 ESB와 SDC의 단점을 보완하기 위해 주로 ESB/YSZ 또는 SDC/YSZ 이중층을 구성하여 ESB와 SDC가 환원 분위기에 노출되는 것을 막는 방안이 주로 채택되었는데, J.-Y. Park은 Wachsman과 마찬가지로 ESB가 환원 분위기에 노출되는 것을 SDC가 막아주고, SDC의 전자 전도도를 ESB가 억제 시켜주는 아이디어를 적용하였다. 실험 결과 ESB/SDC 이중층과 SDC의 OCP가 각각 700°C에서 0.95V, 0.50V, 산소 이온 나뉠수는 각각 0.86, 0.39로 ESB/SDC 이중층이 SDC 단일층에 비해 높았다. 또한 ESB의 두께가 증가할수록 OCP와 산소 이온 나뉠수가 증가하였다.

J. S. Ahn 과 E. D. Wachsman [21]은 ESB/GDC 이중층 전해질이 OCP와 산소 이온 나뉠수가 증가하는 것에서 나아가 실제 SOFC에 적용하여 셀을 제작하였을 때도 양극, 음극 물질들과의 호환성과 더불어 성능 향상이 이루어 지는지에 대해 연구하였다. Ni-GDC 음극위에 GDC 전해질을 Spray 코팅을 통해 증착한 후 PLD를 이용하여 ESB를 증착하였다. 그리고 반응성이 큰 Bismuth와의 호환성을 고려하여 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -ESB 혼합물로 양극을 구성하였다. ESB/GDC 이중층 전해질의 성능향상을 비교하기 위해 GDC 단일층의 셀도 제작하여 전력 밀도(Power density)와 면적 비저항(Area Specific Resistance, ASR)을 측정하였다. 650°C에서 GDC 단일층의 전력 밀도, OCP, ASR은 각각 1.03 Wcm^{-2} , 0.72V, $0.125 \Omega\text{cm}^2$ 임에 반해 ESB/GDC 이중층은 각각 1.95 Wcm^{-2} , 0.77V, $0.079 \Omega\text{cm}^2$ 으로 성능이 향상되었다. 이로써 이중층 전해질이 실제 SOFC에 적용하였을 때도 성능 향상을 가져올 수 있음을 보였다.

K. T. Lee 와 E. D. Wachsman [22]은 앞서 연구한 ESB/GDC 이중층 전해질 제작에 있어 PLD 법으로 ESB 박막을 증착 시키는 것은 상용화에 있어 제작 가능한 전해질 크기나 비용적인 측면에서 문제가 있음을 지적하였다. 따라서 이중층 전해질 제작을 위한 더 실용적인 방안으로 나노 사이즈의 ESB 분말을 이용하여 콜로이달 드롭

코팅(Colloidal drop coating) 방법을 적용하였다. 공침법(Co-precipitation)으로 제조한 ESB 분말의 입자 크기는 171 Å으로, 고상법(Solid state)으로 제조한 분말의 입자 크기 512 Å 에 비해 1/3 수준이며, 드롭 코팅법을 이용하여 GDC 기판 위에 증착 하였을 때 공침법으로 제조한 분말이 훨씬 치밀하고 균일하게 소결되었다. 이 전해질을 이용하여 SOFC 단위 셀의 성능을 평가한 결과 650°C에서 OCP는 0.8 V, 최고전력밀도는 1.5 Wcm⁻² 수준이었다. 이는 GDC 단일층으로 구성된 단위 셀의 성능 OCP 0.75 V, 최고전력밀도 0.87 Wcm⁻² 와 비교하였을 때, 뚜렷한 성능 향상을 보였고, PLD법이 아닌 비교적 저렴하고 쉬운 드롭 코팅 방법으로 이중층 전해질 제작이 가능함을 보였다.

2.3 Hebb -Wagner 분극법

Hebb-Wagner 분극법의 모태는 혼합 전도현상에 대해 실험적으로 간단히 고안한 M. H. Hebb [23] 로서 Ag_2S 의 이온 전도도와 전자 전도도를 독립적으로 분리하여 측정하였다. 먼저 Ag_2S 에 Ag 이온 전도체인 AgI 를 전자 차단 전극(electron blocking electrode)로 사용하여 이온 전도도를 측정하는 방안을 제시하였다. 반대로 전자 전도도만을 측정하기 위해 사용한 방법은 Ag_2S 양단에 이온 차단 전극(ion blocking electrode)으로 Pt 전극을 구성하였다. Ag 이온의 흐름이 차단된 상태에서 시편에 흐르는 전류에 의해 시편 내부에서 Ag 이온의 분극(polarization)이 유발된다. 그리고 Ag 이온의 분극에 의해 Ag 의 화학 포텐셜 차이(chemical potential gradient)가 발생함에 따라 전류의 방향과 반대 방향으로 Ag 이온의 확산(diffusion)에 의해 이온 전도가 일어난다. 전류에 의한 Ag 이온의 분극과 화학 포텐셜 차이에 의한 이온 전도 사이에 일정한 균형이 이루어지면 정상 상태(steady state)에 도달하여 이온 전도도는 0 이 되고 전자 전도도만 측정이 가능하다. 위와 같은 실험 방법으로 Ag_2S 의 이온 전도도와 전자 전도도를 측정하였으며, 이온 전도도는 Ag_2S 의 성분(composition)에 거의 무관하지만 전자 전도도는 Ag 의 화학 포텐셜에 따라 달라짐을 실험적으로 증명하였다.

J.-H. Kim[24]은 Fig. 2. 2의 구조로 이온 차단(ion blocking) Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전자(electron)에 의한 전자 전도도 σ_n 와 정공(hole)에 의한 전자 전도도 σ_p 를 구하였다. 또한 Sr 함량에 따른 전자 전도도 변화를 관찰하여 LaGaO_3 계 산화물의 정공에 의한 전자 전도도는 Sr 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 확인하였다. 그리고 4 probe 측정법으로 전체 전도도를 측정한 후 이온 전도도와 전자 전도도가 만나는 지점의 산소 분압을 구하여 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전해질 영역을 결정하였다.

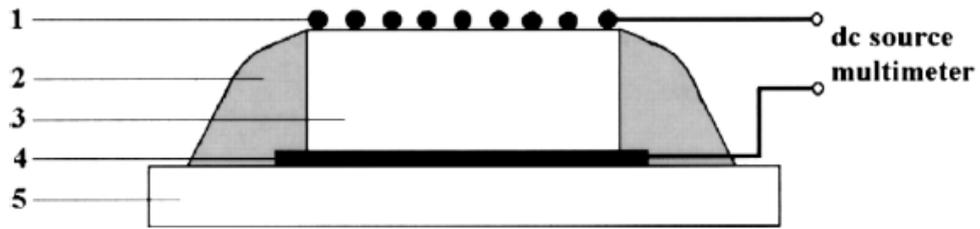


Fig. 2. 2. Schematic view of the as-constructed polarization cell:
 (1)Pt-net; (2)borosilicate glass; (3)LSGM specimen; (4)Pt-foil;
 (5)alumina plate [24]

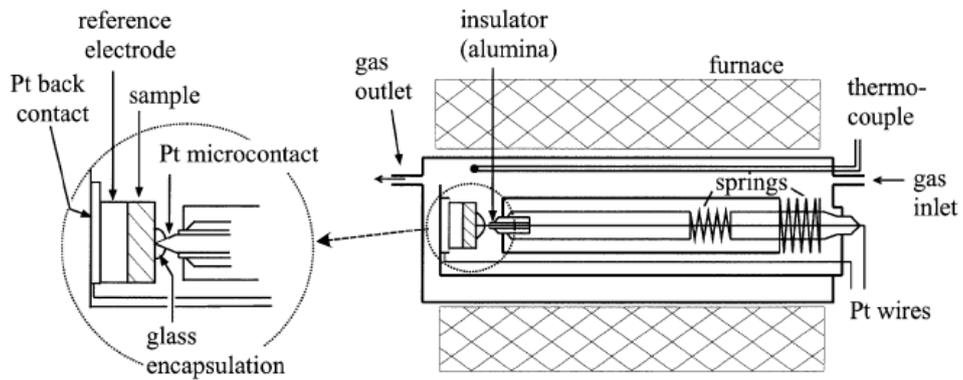


Fig. 2. 3. Principle of the electrochemical cell used for current voltage measurements with Pt microcontacts on doped ceria [8]

J.-H. Jang [25] 또한 이온 차단 전극을 이용하여 LSGM9191, LSGM9182, LSGM8282의 부분 전자 전도도(partial electronic conductivity)를 측정하였는데 Sr과 Mg의 함량이 증가할수록 전자와 정공의 전도도는 감소한다고 보고하였다. 또한 LSGM의 전자 나름수(electronic transference number, t_e)는 YSZ와 비교하여 훨씬 크다고 보고하였다.

S. Lübke [26]는 Fig. 2. 3 과 같이 마이크로컨택 전극(microcontact electrode)을 이용하여 Pr이 도핑된 GDC의 전자 전도도를 측정하였다. 일반적인 Hebb-Wagner 분극법과 비교하여 마이크로컨택 전극을 사용한 분극법의 이점은 정상 상태(Steady state)에 도달할 때까지 걸리는 안정화 시간(relaxation time, τ)을 줄일 수 있다는 점이다. 마이크로컨택과 시편의 표면이 만나는 부분은 반구형(spherical)으로서 반지름 a 는 시편의 직경 d 와 두께 L 과 비교하여 매우 작다. 따라서 시편의 한 면을 전극으로 사용하는 것보다 안정화 시간을 크게 줄일 수 있다. 스퍼터링(sputtering)이나 페이스트(paste)를 발라 열처리한 전극은 시편과 전극의 접촉면의 다공성이 더 크거나 작을 수 있고 종종 산소 분압과 시간에 따라 전극의 입자 크기가 변하여 접촉면적 변할 수도 있다. 또한 이상적인 차단면(blocking interface)을 얻기 위해 밀봉(gas tight)하는데 있어 마이크로컨택을 사용하는 것이 넓은 면적의 전극을 사용하는 것보다 훨씬 쉬운 이점이 있다고 보고하였다.

J. Weitkamp [27]는 Pt 또는 Au 마이크로컨택(microcontacts) 이온 차단 전극을 이용하여 Sr과 Mg이 도핑된 LaGaO₃계 고체 전해질의 부분 전자 전도도를 측정하였다. 측정된 LSGM20/20의 정공에 의한 전도도(p-type conductivity)는 J.-H. Kim [24]이 보고한 결과와 잘 일치한 반면 전자에 의한 전도도(n-type conductivity)는 차이가 있었다. 그 이유는 마이크로컨택 전극 주위에만 밀봉을 한 셀의 구조에서 기인하는데, 낮은 산소 분압에서 Ga³⁺가 Ga⁺로 환원되어 Ga₂O 가스가 형성되어 밀봉(sealing)이 되지 않은 부분으로 빠져나가거나 Pt전극과 반응하여 PtGa_x-화합물을 생성하기 때문으로 보고하고 있다.

I. Riess [28]는 Wagner에 의해 고안된 2개의 전극 형태의 분극법이 갖는 전극에서의 과전압(overpotential)을 제거하기 위한 방법으로 4개의 전극을 이용한 분극법에 대해 분석하였다. 시편의 형태에 따라 선형(linear) 구조와 van der Pauw 형태의 구조로 나누어 그 측정 방법에 대해 간단히 살펴보면, 먼저 Fig. 2. 4 와 같이 선형 구조에서는 E_1 을 가역전극(reversible electrode)으로 E_2 , E_3 , E_4 를 차단전극(blocking electrode)로 구성하여 E_4 에서 E_1 으로 일정한 전압을 가해주고 그 때의 전류를 읽는다. 차단 전극에 의해 정상 상태에서의 전류밀도(current density)는 전자에 의한 전류밀도가 되고 이때 E_3 과 E_2 사이의 전압을 측정하면 전극 과전압의 영향을 배제하고 측정할 수 있다.

I. Riess가 1996년도에 발표한 리뷰 논문 [29]에서 Hebb-Wagner 분극법에 대한 상세한 설명과 함께 한계점에 대해서도 상세히 기술하였다. 아래에 그 내용을 간략히 정리하였다.

먼저, 구조(geometry)적 측면에서 Hebb-Wagner 분극법은 애초에 1차원(one dimensional)적 형태로 고안되었다. 그러나 1992년도에 발표한 I. Riess의 논문 [4]에서 선형 형태의 시편이 아닌 van der Pauw 형태에 대해서도 측정방법을 확장시킬 수 있음을 보였다. (Fig. 2. 5)

또한, 전극(electrode)의 측면에서 Hebb-Wagner 분극법은 전하(charge)와 물질(mass)의 이동은 전극에서만 일어난다고 가정하였다. 그러나 때때로 전하와 물질의 이동은 혼합 전도체(mixed ionic electronic conductor, MIEC)의 전체 표면에서도 빠른 속도로 일어날 수 있음을 지적하였다. 그리고 표면에서 산소와 분위기 가스 사이에 교환이 빠르게 일어날 때, 전자 전도도 측정이 정밀하게 이루어지지 않을 수 있으므로 이를 해결하기 위해서는 혼합 전도체 시편을 분위기 가스와 독립시켜 밀봉하여야 한다.

Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 실험을 할 때 다음으로 주의하여야 할 사항은 외부에서 가해진 전압이 너무 크지 않아야 한다는 것이다. 작은 전압을 가할 때는 혼합 전도체 내부에서 이동 가능한 이온(mobile ion species)의 화학 포텐셜 차이 $\nabla\mu_i$ 는 0 으로 가정할 수 있다.

그러나 큰 전압을 가하게 되면 시편 내부에 이온의 농도도 큰 차이가 발생하게 되어 더 이상 $\nabla\mu_i = 0$ 이 성립하지 않을 수 있다. 이는 시편의 상분해(decomposition)와도 관련이 되는데, 만약 외부에서 가해준 큰 전압에 의해 시편을 구성하고 있는 성분의 화학 포텐셜이 크게 낮아지게 되면 차단 전극에서 시편의 상분해가 일어날 수 있다. 이로 인해 상분해가 일어나고 있는 상황에서는 혼합 전도체(MIEC) 내부에서 정상 상태(steady state)에 제대로 도달하지 않게 된다. 따라서 이온 차단(ion blocking) 효과를 기대하기 어렵다. 나아가 상분해 속도가 충분히 빠르게 진행되어 이온 전도도가 전자 전도도보다 클 경우 ($\sigma_i > \sigma_e$) 혼합 전도체를 흐르는 주요한 전류는 전자 전도가 아닌 이온 전도가 된다.

K.-R. Lee [30]은 전통적인 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 이온 전도도 혹은 전자 전도도를 측정함에 있어 전극에서의 과전압(overpotential)이 무시할 만한 수준이라고 가정하는 것이 잘못되었다고 지적하였다. 과전압으로 인해 실제 측정되는 전도도는 과소평가(under estimation)되기 때문에 이를 보완하는 실험 방법을 고안하였다. (Fig. 2. 6) 그가 제시한 방법은 가역전극(reversible electrode)와 차단전극(blocking electrode) 사이에 한 쌍의 Pt lead wire를 시편에 삽입하여 이로부터 정상 상태에서의 전압을 측정하는 것으로써 전극에서의 과전압의 영향으로부터 자유로울 수 있는 방법을 고안하였다. GDC를 이용하여 전통적인 2 probe Hebb-Wagner 분극법과 4 probe 분극법을 이용하여 부분 전자 전도도를 측정하여 비교한 결과 2 probe 분극법은 4 probe 분극법에 비해 항상 2~3배 가량 전자 전도도가 과소평가 되었음을 확인하였다. 또한 4 probe 법으로 측정한 GDC의 전체 전도도로부터 n-type 영역의 전자 전도도를 외삽법으로 구하여 4 probe 분극법으로 측정한 전자 전도도와 비교한 결과 매우 잘 일치하는 결과를 보인 반면 2 probe 분극법의 결과는 전극에서의 과전압에 의해 과소평가된 결과를 보였다.

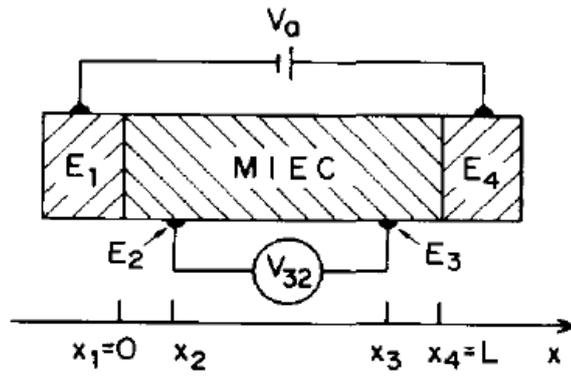


Fig. 2. 4. Schematics of polarization cell using the four electrodes in a one-dimensional configuration [28]

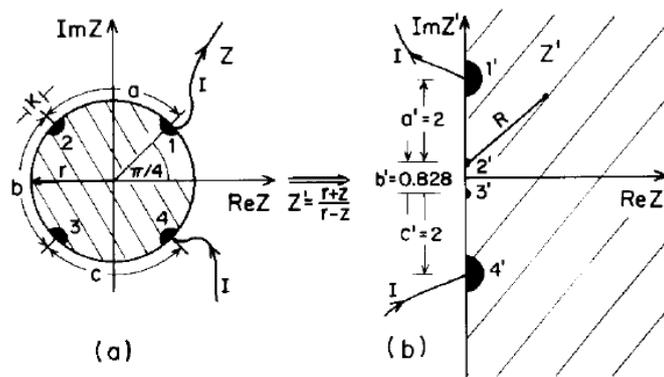


Fig. 2. 5. Schematics of (a) the circular configuration and (b) the semi-infinite plane configuration [29]

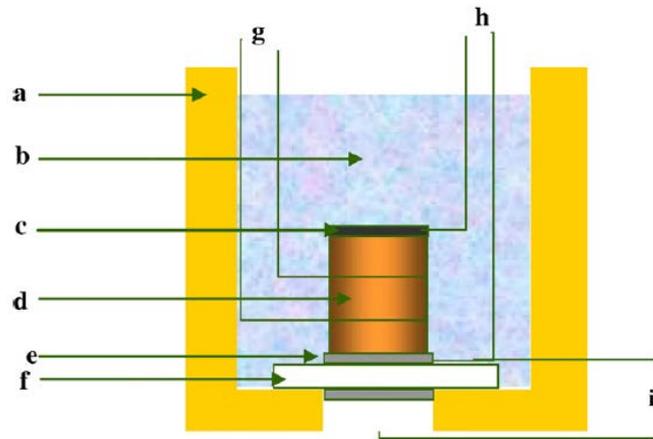


Fig. 2. 6 Schematics view of 4-probe polarization cell: (a) alumina cup (b) Pyrex glass (c) blocking electrode (d) sample (e) reversible electrode (f) YSZ (g) V_{in} (h) I_{app} (i) sensor e.m.f. [30]

3. 실험 방법

3.1 연구의 방법 및 범위

본 연구는 두 가지 다른 목적으로 YSZ(Yttria-stabilized Zirconia) 박막을 증착하여 이중층 전해질을 제작하였다.

먼저 YDB(Yttria-doped Bismuth oxide)가 낮은 산소 분압에서 상분해가 일어나는 것을 막고 전자 전도도를 감소 시키는 것을 목적으로 YDB/YSZ 이중층을 제작하였다. PLD(pulsed laser deposition)법으로 YSZ 박막을 증착하고, Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도(partial electronic conductivity)를 측정하였다. YSZ 박막이 YDB가 상분해 되는 산소 분압에 노출 되지 않도록 막아 준다면 상분해가 일어나는 산소 분압 이하에서도 YDB/YSZ 이중층은 안정적인 전해질 특성을 보이고 YSZ에 의해 전자 전도도가 억제 되기 때문에 YDB의 전해질 영역(electrolytic domain)보다 확장될 것이다. 그러나 YSZ 박막이 YDB가 상분해 되는 산소 분압에 노출 되는 것을 효과적으로 막아주지 못한다면 YDB/YSZ 이중층은 상분해가 일어나는 산소 분압 이하에서 예측했던 결과와는 다른 거동을 보일 것이다.

따라서 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 측정하여 낮은 산소 분압에서 어떠한 특성을 보이는 지 확인하였다. YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 측정에 앞서 이중층의 효과를 비교하기 위해 YDB와 YSZ 각각의 부분 전자 전도도를 측정하였다. 그리고 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 $700 \leq T/^\circ\text{C} \leq 800$ 의 온도 범위 및 $-12 \leq \log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) \leq -0.67$ 의 산소 분압 범위에서 측정하였다.

다음으로 YSZ 보다 이온 전도도가 높은 혼합 전도체(Mixed ionic electronic conductor, MIEC)에 YSZ 박막을 증착시켜 높은 이온 전도도는 유지하면서 전자 전도도를 크게 낮추어 고체 산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)의 전해질로서 사용하고자 하는 목적으로 LSCF6428($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$)에 YSZ를 코팅하여 그 효과를 확인하였다.

YSZ 전해질 코팅에 의한 효과를 확인하기 위하여 우선 LSCF6428의 전자 전도도 및 이온 전도도 값을 문헌으로부터 구하고[31], YSZ 박막을 증착한 LSCF의 전자 전도도 및 이온 전도도를 측정하여, 전자 전도도 억제 효과 및 SOFC의 연료조건의 산소 분압에서 전해질 영역이 확보 되는지 여부를 관찰하였다.

LSCF/YSZ 이중층을 제작하기 위하여 PLD(Pulsed laser deposition)법을 이용하여 LSCF 기판 위에 YSZ를 증착하였고, 전자 전도도 억제 효과를 확인하기 위하여 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 부분 전자 전도도(Partial electronic conductivity)를 측정하였다. 또한 전해질 영역을 확인하기 위하여 이온 전도도를 측정하여야 하는데 전자 전도도가 매우 높은 LSCF의 특성상 LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도만을 선택적으로 측정하는데 어려움이 있어, 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)으로 전체 전도도(Total conductivity)를 측정한 뒤 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구하였다. 부분 전자 전도도 및 이온 전도도 측정은 SOFC의 작동 온도 수준인 $800 \leq T/^\circ\text{C} \leq 900$ 의 온도 범위 및 $-17.2 \leq \log(P_{O_2} / \text{atm}) \leq -0.67$ 의 산소 분압 범위에서 측정하였다. 또한 LSCF/YSZ 이중층이 SOFC의 연료 조건의 산소 분압에서 우수한 전해질로서 성능을 보이는 지 판단하기 위하여 열린 회로 기전력(Open circuit voltage, OCV)을 $H_2/3\%H_2O$ 분위기 및 $700 \leq T/^\circ\text{C} \leq 900$ 의 온도 범위에서 측정하였다.

3.2 이중층 전해질 두께비 결정

YDB와 YSZ 그리고 LSCF와 YSZ를 이중층으로 구성할 때, YDB, LSCF의 이온 전도도는 유지하면서 YDB가 낮은 산소 분압에 노출되는 것을 막아주거나, LSCF의 높은 전자 전도도를 감소시키는 최적의 두께비를 고려하여야 한다. YSZ의 두께가 두꺼워질수록 전자 전도도는 감소하겠지만 이온 전도도 또한 YSZ 수준에 머물게 될 것이고, 반면에 YSZ의 두께가 너무 얇아지면 YDB가 낮은 산소 분압에 노출되어 상분해 되거나 LSCF의 높은 전자 전도도를 효과적으로 감소 시키지 못할 것이다.

T.-H. Kwon [5]은 GDC/YSZ 이중층 연구에서 최적의 두께비를 계산한 바 있는데, YSZ 박막의 두께가 GDC 두께의 10^{-4} 배 정도만 되어도 충분히 GDC의 환원을 막아줄 수 있다고 보고하였다.

그러나 GDC/YSZ 이중층의 두께비 계산에서 GDC와 YSZ의 전자의 전도도(electron conductivity, σ_n) 및 정공의 전도도(hole conductivity, σ_p)의 산소 분압(Oxygen partial pressure, P_{O_2})의존성이 각각

$$\sigma_n \propto P_{O_2}^{-1/4}, \quad \sigma_p \propto P_{O_2}^{1/4} \quad (3.1)$$

일 때, 정공의 전도도를 배제하고 전자의 전도도만을 가지고 전자 나뉠수(electronic transference number, t_e)를 다음과 같이 계산하였다.

$$t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_i} = \frac{P_{O_2}^{-1/4}}{P_{O_2}^{-1/4} + P_n^{-1/4}} \quad (3.2)$$

σ_e , σ_i 는 각각 전자 전도도, 이온 전도도이며, P_n 은 전해질 영역의 하한의 산소 분압이다. 이중층 전해질의 전자 나뉠 수 계산에 있어 정공의 전도도를 무시하고 전자의 전도도만을 이용하는 것은 문제점이 있으므로 이를 보완하여 더 정확하고 자세히 계산하고자 하였다.

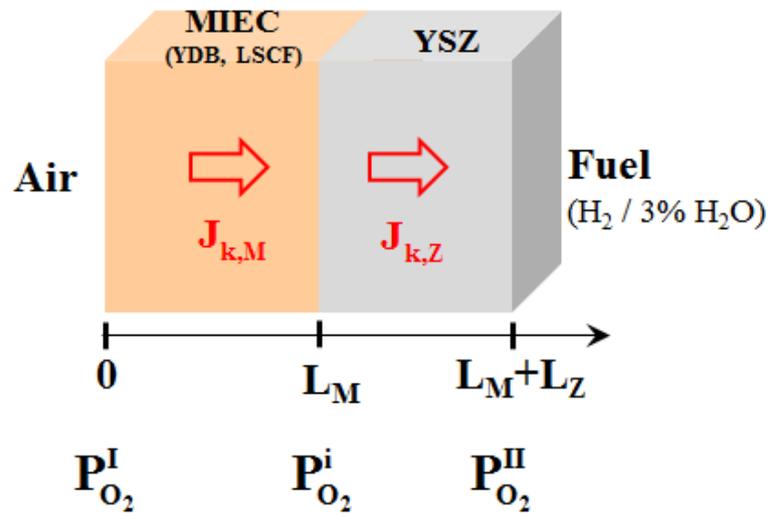


Fig. 3. 1. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer

먼저 Fig. 3. 1 에서 보듯이 YDB, LSCF와 같은 혼합 전도체(MIEC)층을 공기극(Cathode) 쪽에 YSZ층을 연료극(Anode) 쪽에 위치시켰을 때의 구조를 중심으로 기술하겠다.

여기서 J_k 는 k종의 흐름 밀도(flux)이며 이는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \frac{\partial \eta_k}{\partial x}, \quad (k = i, e) \quad (3.3)$$

여기서 i 와 e 는 각각 산소 이온(oxygen ion)과 전자(electron)를 의미한다. 이 때 열린 회로 조건(open circuit condition)하에서

$$J_i + J_e = 0 \quad (3.4)$$

이므로 산소 이온의 흐름은 아래와 같이 정리된다.

$$J_i = -\frac{RT}{4F^2} \sigma_i t_e \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial x} \quad (3.5)$$

이중층 전해질이 SOFC 운전 조건하에서 정상 상태(steady state)에 도달하게 되면, MIEC층을 통과하는 산소와 YSZ층을 통과하는 산소 이온의 흐름 밀도(flux)가 같아야 하므로,

$$J_{i,M} = J_{i,Z} \quad (3.6)$$

의 조건이 성립되어 이를 이용하면 두께 비율과 이에 따른 MIEC/YSZ 계면의 산소 분압의 관계를 나타낼 수 있다.

먼저 식 (3.5)를 적분하면

$$J_i = -\frac{RT}{4F^2 x} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_i t_e d \ln P_{O_2} \quad (3.7)$$

여기서 σ_i 은 전해질 영역에서 산소 분압에 관계 없이 일정하다고 가정하면

$$-\frac{RT}{4F^2} \sigma_i \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_e d \ln P_{O_2} \quad (3.8)$$

이 된다.

이제 적분 기호 안의 적분을 풀어야 할 차례다.

적분을 풀기에 앞서 전자 나뉠수가 식 (3.2)와 같고 전자 전도도 σ_e 는

다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p = \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4} + \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4} \quad (3.9)$$

$\sigma_{e,m}$ 은 주어진 온도 조건 하에서 나타나는 최소 전자 전도도이고, $P_{O_2}^*$ 는 그때의 산소 분압이다.

식 (3.9)를 식 (3.2)에 대입하면

$$t_e = \frac{\frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4} + \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4}}{\frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4} + \frac{1}{2}\sigma_{e,m} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4} + \sigma_i} \quad (3.10)$$

이고, hyperbolic cosine 꼴로 변형하면 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$t_e = \frac{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right)}{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} = 1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} \quad (3.11)$$

이제 식 (3.7)의 적분을 풀기 위해 적분 기호 안에 식 (3.11)을 대입하면

$$\int_{\ln P_{O_2}'}^{\ln P_{O_2}''} t_e d \ln P_{O_2} = \int_{x'}^{x''} \left(1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_{e,m} \text{Cosh}\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} \right) dx \quad (3.12)$$

여기서 $x = \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*}\right)$, $dx = d \ln P_{O_2}$ 이다.

식 (3.12) 의 괄호 안의 적분을 풀기 위하여 Murray R. Spiegel 이 쓴 "MATHEMATICAL HANDBOOK of formulas and tables"의 적분 식 14.581을 참조하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\int_{x'}^{x''} \left(1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_{e,m} \cosh\left(\frac{x}{4}\right) + \sigma_i} \right) dx = \left[x - \frac{4\sigma_i}{\sqrt{\sigma_i^2 - \sigma_{e,m}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_i - \sqrt{\sigma_i^2 - \sigma_{e,m}^2}}{\sigma_{e,m} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_i + \sqrt{\sigma_i^2 - \sigma_{e,m}^2}} \right) \right]_{x'}^{x''} \quad (3.13)$$

이제 위에서 얻은 관계식들을 이용하여 YDB/YSZ와 LSCF/YSZ 이중층의 두께비를 결정해 보자.

먼저 YDB/YSZ 이중층의 두께비를 결정하기 위하여 이중층의 구조와 각 성분의 두께 및 산소 분압이 다음과 같이 정의 될 때,

$$\begin{array}{c|c|c} \text{YDB} & & \text{YSZ} \\ \hline P'_{O_2} & P''_{O_2} & P'''_{O_2} \\ \hline 0 & t & 1 \end{array}$$

식 (3.6) 및 (3.7)로부터

$$J_o^{YDB} = J_o^{YSZ} \quad (3.14)$$

$$\frac{RT}{8F^2 t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,B} t_{e,B} d \ln P_{O_2} = \frac{RT}{8F^2 (1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,Z} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.15)$$

여기서 YDB와 YSZ의 이온 전도도 $\sigma_{i,B}$, $\sigma_{i,Z}$ 은 각각 문헌[6], [2]으로부터 구하고 YDB/YSZ 이중층의 전해질 영역의 산소 분압 범위에서 일정한 값을 가진다고 가정하면 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{\sigma_{i,B}}{t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,B} d \ln P_{O_2} = \frac{\sigma_{i,Z}}{(1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.16)$$

식 (3.16)의 좌변과 우변을 식 (3.13)을 이용하여 적분을 풀고 정리하면 최종적으로 YDB/YSZ 두께비에 따른 계면 산소 분압을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\frac{L_Z}{L_B} = \frac{1-t}{t} = \frac{\sigma_{i,Z} \left[x - \frac{4\sigma_{i,Z}}{\sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} - \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}}{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} + \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \right) \right]_{x''}}{\sigma_{i,B} \left[x - \frac{4\sigma_{i,B}}{\sqrt{\sigma_{i,B}^2 - \sigma_{e,m,B}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m,B} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,B} - \sqrt{\sigma_{i,B}^2 - \sigma_{e,m,B}^2}}{\sigma_{e,m,B} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,B} + \sqrt{\sigma_{i,B}^2 - \sigma_{e,m,B}^2}} \right) \right]_{x'}} \quad (3.17)$$

위의 식 (3.17)을 이용하여 YDB/YSZ 이중층의 두께비에 따른 계면에서의 산소 분압 관계를 Fig. 3. 2 에 나타내었다.

Fig. 3. 2 에서 보듯이 YDB의 상분해를 억제하기 위해 800, 700, 600, 500°C에서 YDB/YSZ의 두께비 L_Z/L_B 는 각각 10^{-3} , 2×10^{-4} , 3×10^{-7} , 2×10^{-8} 이상의 두께 비율을 가져야 한다.

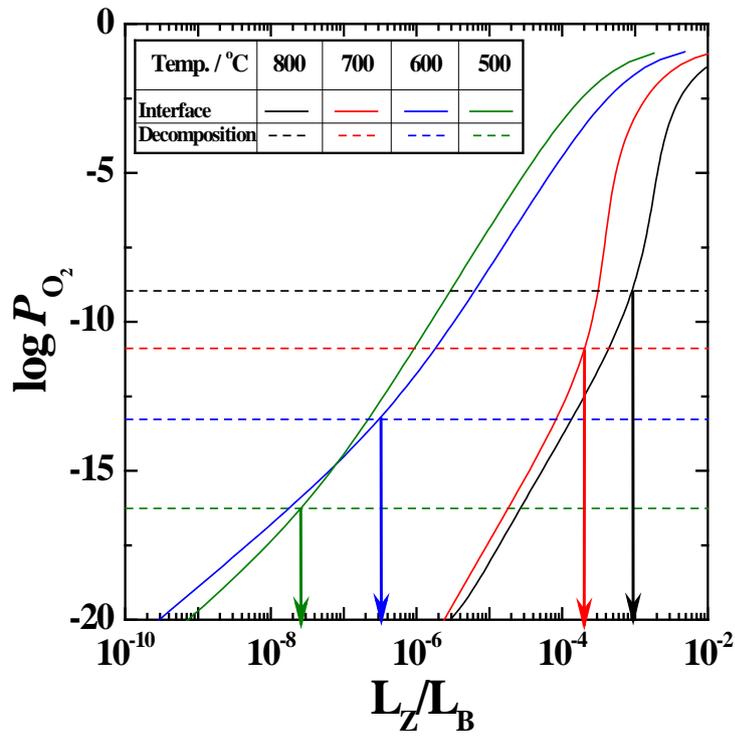


Fig. 3. 2. Interfacial oxygen partial pressure as a function of YDB/YSZ thickness ratio

다음으로 LSCF/YSZ 이중층의 두께비를 결정하기 위하여 이중층의 구조와 각 성분의 두께 및 산소 분압이 다음과 같이 정의 될 때,

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{LSCF} & \text{YSZ} & \\ \hline P'_{O_2} & P''_{O_2} & P'''_{O_2} \\ \hline 0 & t & 1 \\ \hline \end{array}$$

식 (3.6) 및 (3.7)로부터

$$J_O^{LSCF} = J_O^{YSZ} \quad (3.18)$$

$$\frac{RT}{8F^2 t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,F} t_{e,F} d \ln P_{O_2} = \frac{RT}{8F^2 (1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} \sigma_{i,Z} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.19)$$

여기서 LSCF와 YSZ의 이온 전도도 $\sigma_{i,F}$, $\sigma_{i,Z}$ 은 각각 문헌[31], [2]으로부터 구하고 LSCF/YSZ 이중층의 전해질 영역의 산소 분압 범위에서 일정한 값을 가진다고 가정하면 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{\sigma_{i,F}}{t} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,F} d \ln P_{O_2} = \frac{\sigma_{i,Z}}{(1-t)} \int_{\ln P'_{O_2}}^{\ln P''_{O_2}} t_{e,Z} d \ln P_{O_2} \quad (3.20)$$

이 때, LSCF의 이온 전도도는 전자 전도도에 비해 무시할 수 있을 만한 크기 이므로

$$t_{e,F} = \frac{\sigma_{e,F}}{\sigma_{e,F} + \sigma_{i,F}} \approx 1, \quad (\because \sigma_{e,F} \gg \sigma_{i,F}) \quad (3.21)$$

식 (3.20)의 우변을 식 (3.12)를 이용하여 적분을 풀고 정리하면 최종적으로 LSCF/YSZ 두께비에 따른 계면 산소 분압을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\frac{L_Z}{L_F} = \frac{1-t}{t} = \frac{\sigma_{i,Z} \left[x - \frac{4\sigma_{i,Z}}{\sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} - \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}}{\sigma_{e,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} + \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{e,m,Z}^2}} \right) \right]_{x''}^{x'}}{\sigma_{i,F} \ln \left(\frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \right)} \quad (3.22)$$

다음으로 LSCF/YSZ 두께비에 따른 평균 이온 나뉠수를 계산해 보자.

LSCF/YSZ 이중층이 Fig. 3. 1 과 같을 때, 이중층의 평균 이온 나뉠수는 다음과 같다.

$$t_i^{bilayer} = \frac{\int_{\ln P_{O_2}^I}^{\ln P_{O_2}^{II}} t_{i,F} d \ln P_{O_2} + \int_{\ln P_{O_2}^I}^{\ln P_{O_2}^{II}} t_{i,Z} d \ln P_{O_2}}{\int_{\ln P_{O_2}^I}^{\ln P_{O_2}^{II}} d \ln P_{O_2}} \quad (3.23)$$

여기서 t_i 는 이온 나뉠 수 (ionic transference number)이며 다음의 관계식을 따른다.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad (3.24)$$

여기서 σ_{total} 은 전체 전도도 (total conductivity)이다.

LSCF의 이온 나뉠 수는 문헌 [7] 으로부터 이온 전도도와 전체 전도도 값 으로부터 구한다. 이때 LSCF/YSZ 이중층에서 LSCF는 YSZ층에 의해 낮은 산소 분압 분위기에 노출되지 않는다고 가정하면 LSCF의 이온 전도도와 전체 전도도는 산소 분압에 관계없이 일정한 값을 가지며 LSCF의 이온 나뉠 수는 상수로 볼 수 있다.

또한 YSZ의 이온 나뉠 수는 전해질 영역에서 1에 가까우므로 마찬가지로 상수로 볼 수 있다.

따라서 식 (3.23) 으로부터 LSCF/YSZ 두께비에 따른 평균 이온 나뉠수를 계산할 수 있다.

위의 식 (3.22) 와 식 (3.23) 으로부터 계산한 LSCF/YSZ 두께비에 따른 계면 산소 분압과 평균 이온 나뉠수를 각각 Fig. 3. 4, Fig. 3. 5 에 나타내었다.

LSCF/YSZ 두께비에 따른 평균 이온 전도도는 LSCF/YSZ 이중층이 직렬 회로 (series circuit) 일 때, LSCF와 YSZ 각각의 저항의 합 으로부터 계산하였다. (Fig. 3. 2)

Fig. 3. 3, 3. 4, 3. 5 에서 보듯이 LSCF/YSZ 이중층 계면에서 산소 화학 포텐셜이 일정하다는 Continuity hypothesis를 가정하고 계산한 결과, LSCF:YSZ 두께비가 1000:1 ~ 100:1 수준이면 이중층의 평균 이온 전도도는 YSZ의 5배, 평균 이온 나뉠수는 0.9 이상으로 예상된다.

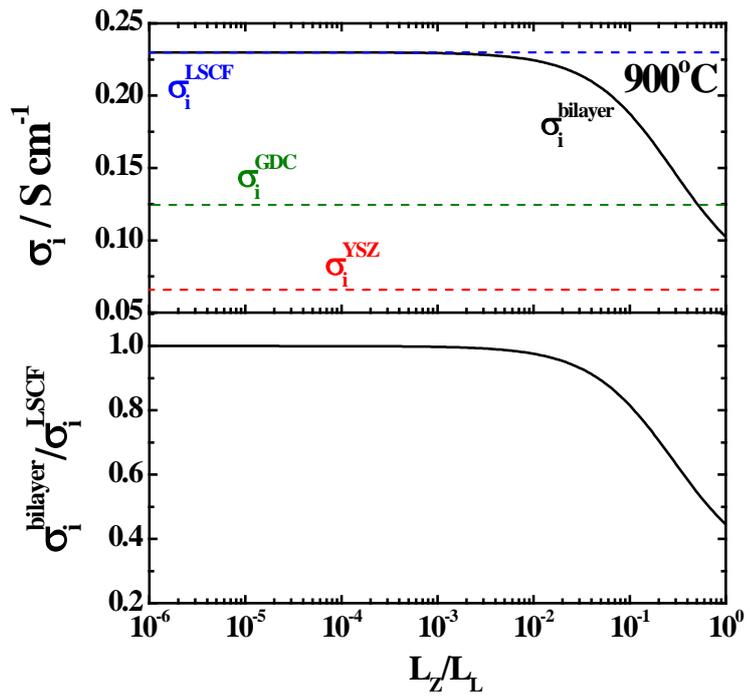


Fig. 3. 3. Average ionic conductivity as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

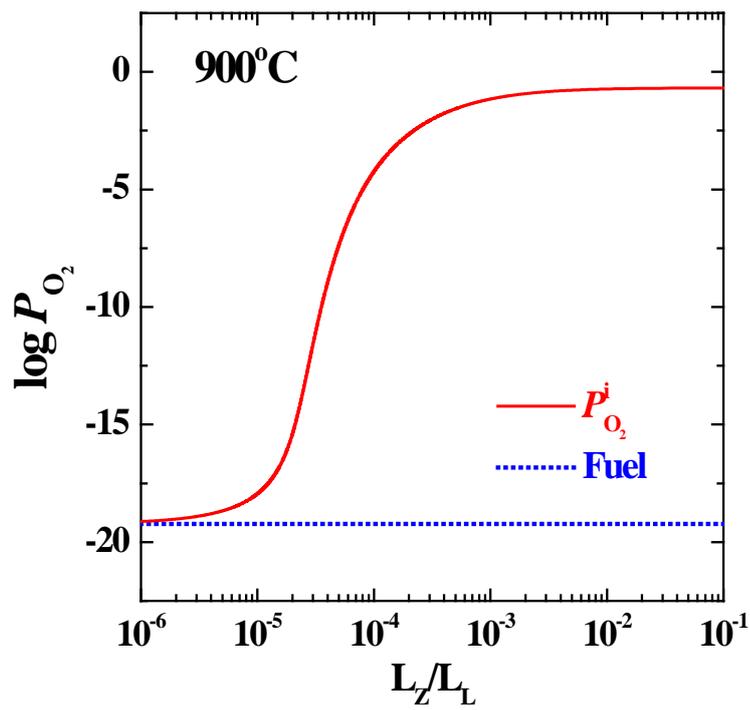


Fig. 3. 4. Interfacial oxygen partial pressure as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

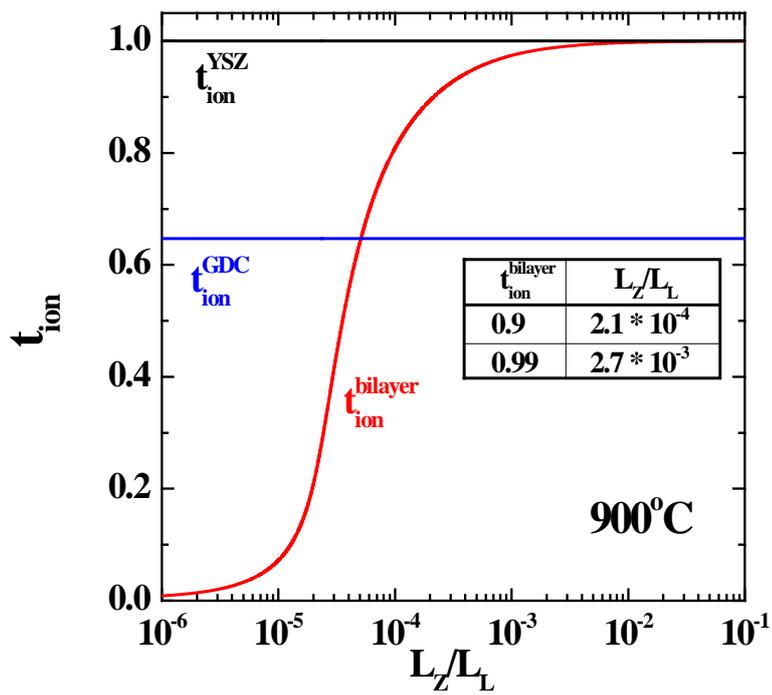


Fig. 3. 5. Average ionic transference number as a function of LSCF/YSZ thickness ratio

3.3 시편의 준비

3.3.1 $\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92-\delta}$ 의 준비

실험에 사용한 YDB 시편은 Aldrich 社의 상용 Y_2O_3 분말과 Bi_2O_3 분말을 사용하여 Y_2O_3 가 27 mol%가 되도록 칭량한 뒤 고상법(solid state reaction)으로 준비하였다. 두 종류의 분말이 균일하게 섞이도록 바이알 병에 원료 분말과 지르코니아 볼, absolute alcohol을 넣어준 뒤, 12시간 Ball milling 하였다. 그 후 hot plate에서 stirring bar로 용액을 저어주면서 수시간 동안 absolute alcohol을 증발시켰다. 이렇게 얻어진 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 분당 3°C 로 승온하여 800°C 에서 10시간 동안 공기 중에서 하소하였다. 그 다음 하소된 분말을 알루미늄 유발과 체를 이용하여 곱게 만들어 최종적으로 YDB 분말을 얻었다. 이 분말을 원판형 금속 몰드를 이용하여 일축 성형 한 뒤 냉간 등방 압축기(Cold Isostatic Pressing, CIP)로 150MPa의 압력을 가해 성형하였다. 그 후, 1070°C 에서 10시간 소결하여 상대밀도가 $96.5 \pm 0.9\%$ 인 소결체를 얻었다. Fig. 3. 6 (a) 은 YDB 소결체의 X-선 회절 패턴이고, Fig. 3. 6 (b) 는 시편의 미세구조를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 분석한 것이다. 입자의 크기는 $29.2 \pm 5.6 \mu\text{m}$ 이다.

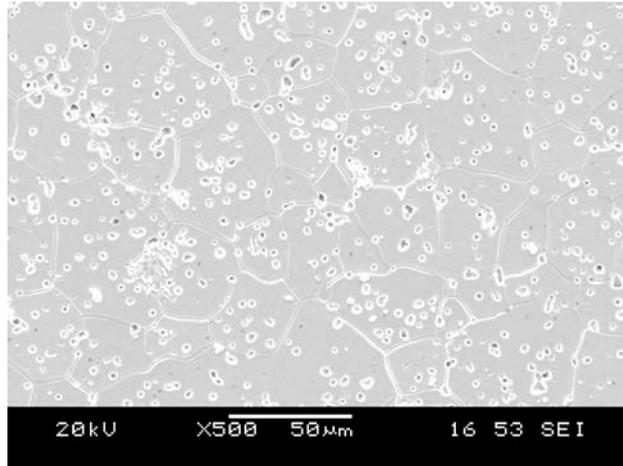
LSCF6428 시편은 Fcelltech 社에서 제조한 상용 LSCF6428분말을 이용하여 제조하였다. 냉간 등방 압축기(CIP)로 150 MPa의 압력을 가해 성형한 후, 1300°C 에서 15시간 동안 소결하여 상대 밀도 $97.9 \pm 0.8\%$ 인 소결체를 얻었다. 그리고 주사 전자 현미경(SEM)과 X-선 회절을 이용하여 미세구조와 회절패턴을 분석하였다.(Fig. 3. 7) 입자의 크기는 $7.02 \pm 0.99 \mu\text{m}$ 이다.

YSZ 시편은 일본 Tosoh 社에서 제조한 8 mol% YSZ 분말을 사용하여 제조하였다. 위의 LSCF 시편과 마찬가지로 CIP를 이용하여 150 MPa의 압력으로 성형한 뒤, 1550°C 에서 12시간 동안 소결하였다.

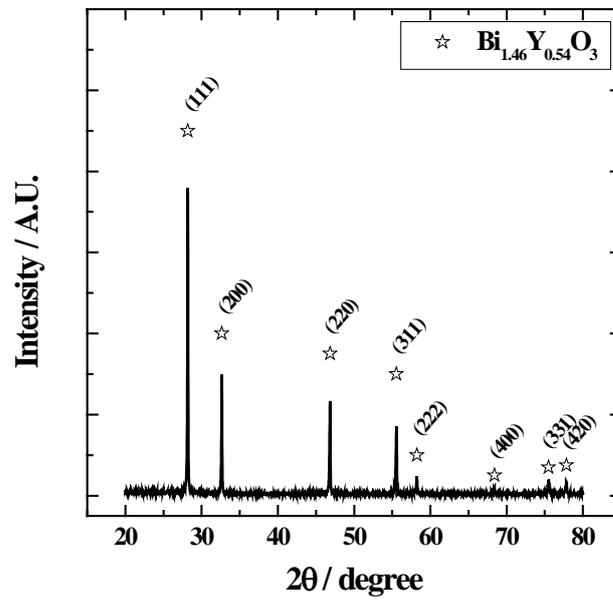
상대밀도는 98.5 ± 0.2 %이며 입자의 크기는 6.04 ± 0.92 μm 이다. Fig. 3. 8 (a)와 (b)에 준비된 YSZ 시편의 미세구조와 X-선 회절패턴 분석 결과가 나타나 있다.

준비된 YDB와 LSCF 시편을 각각 2 mm, 1 mm 두께로 가공한 후, 시편의 양면을 BUEHLER 社의 Diamond suspension을 이용하여 1 μm 까지 연마하여 PLD (Pulsed Laser Deposition)을 이용하여 YSZ를 증착할 때 YSZ가 고르게 잘 증착될 수 있도록 하였다.

YSZ 시편은 PLD 장비의 타겟 홀더 사이즈에 적합한 크기로 절삭하여 연마하였다.

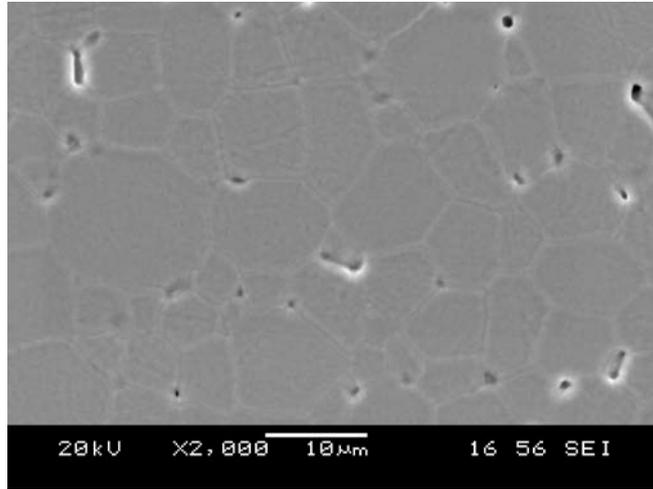


(a)

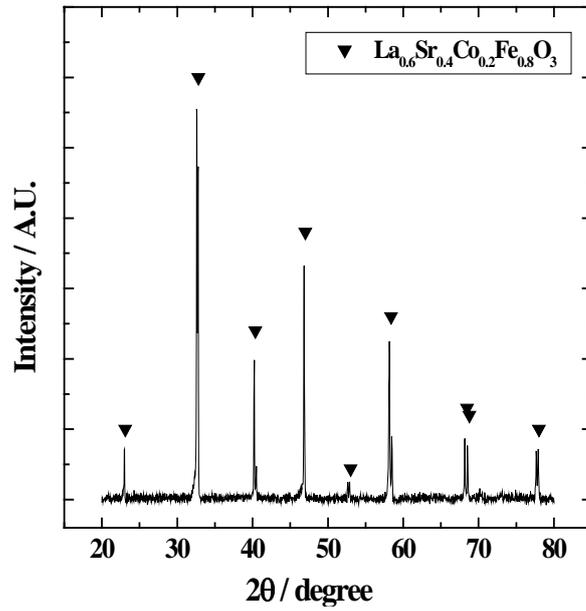


(b)

Fig. 3. 6. (a) SEM image of YDB (sintered at 1070°C for 10 hours)
 (b) XRD patterns of the as-sintered YDB

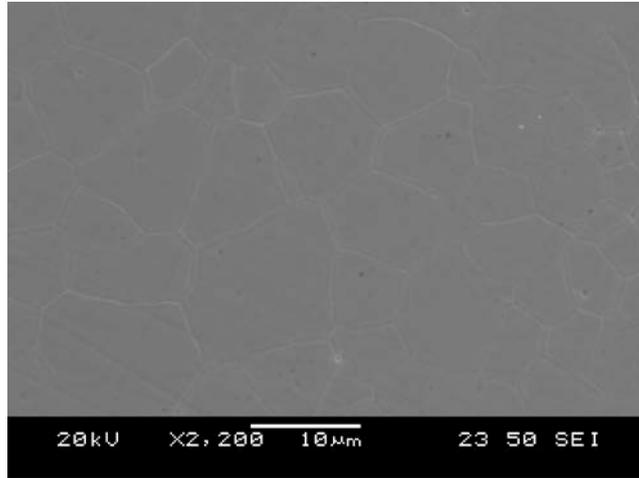


(a)

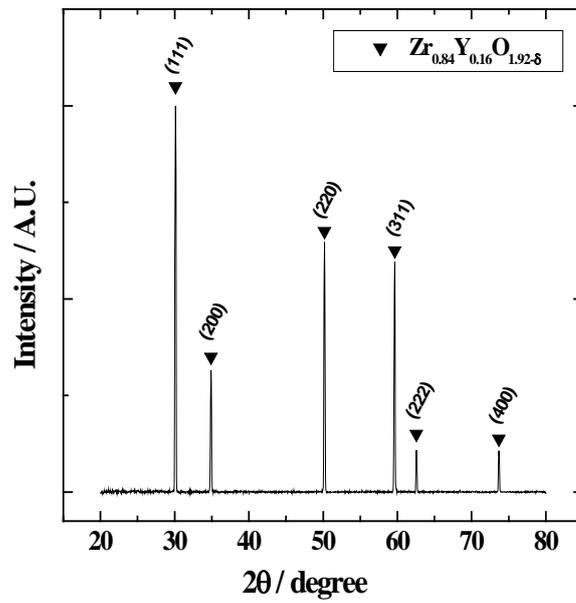


(b)

Fig. 3. 7. (a) SEM image of LSCF6428 made of Fcelltech powder (sintered at 1300°C for 15 hours) (b) XRD patterns of the as-sintered LSCF6428



(a)



(b)

Fig. 3. 8. (a) SEM image of YSZ made of Tosoh powder (sintered at 1550°C for 12 hours) (b) XRD patterns of the as-sintered YSZ

3.3.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)

PLD는 펄스 레이저 광선을 이용한 물리적 박막 증착 방법의 하나이다. 주로 자외선(Ultraviolet Ray, UV) 범위의 파장을 사용하여 증착 시키고자 하는 물질을 타겟으로부터 떨어져 나오게 한 뒤 기판 위에 연속적으로 증착 시키는 원리이다. [32]

PLD 장비는 타겟과 기판 홀더가 내재된 진공 챔버(vacuum chamber)와 외부에 레이저 발생장치로 구성되어 있다. 진공 챔버에는 투명한 렌즈가 장착되어 있는데 이는 UV를 투과 시킨다. 진공 챔버 외부에는 레이저 광선을 타겟 표면에 모아주는 렌즈가 있다. Fig. 3. 9에 PLD 장비의 모식도를 나타내었다. 레이저 발생 장치는 Lambda Physik 社의 LPX 305 i KrF excimer laser 모델을 사용하였다.

레이저 광선이 타겟 표면에 맞게 되면 매우 복잡한 물리적 현상이 일어나는데, 이는 레이저의 특성, 타겟(target) 물질의 열역학적(thermodynamic) 특성 등에 따라 다르게 나타난다. 타겟 표면에서 레이저가 흡수되면 레이저 광선의 전자기적 에너지(electromagnetic energy)에 의해 전자의 여기(electronic excitation)를 발생시킨다. 그리고 열적, 화학적, 기계적 에너지가 복합적으로 작용하여 타겟으로부터 물질을 증발(evaporation) 시킨다. 타겟에서 빠져나온 물질은 원자, 분자, 전자, 이온, 클러스터로 구성된 고에너지 증기(energetic evaporants)이며 타겟 물질의 종류에 따라 10~100 eV의 에너지 범위를 가진다. 이를 주로 플럼(plume)이라고 부른다. 플럼은 방사(irradiation)된 후에 빠르게 기판으로 퍼져 표면에 연속적으로 증착되게 된다.

PLD를 이용하여 증착하는 방법은 증착할 수 있는 면적이 작아 산업적인 측면에서 상용화에는 어려움이 있다. 그러나 최근에는 PLD를 이용하여 대면적(large-scale) 증착 방안들이 제시되고 있는 등 PLD의 단점을 해결하고자 하는 연구도 많이 진행되고 있다.

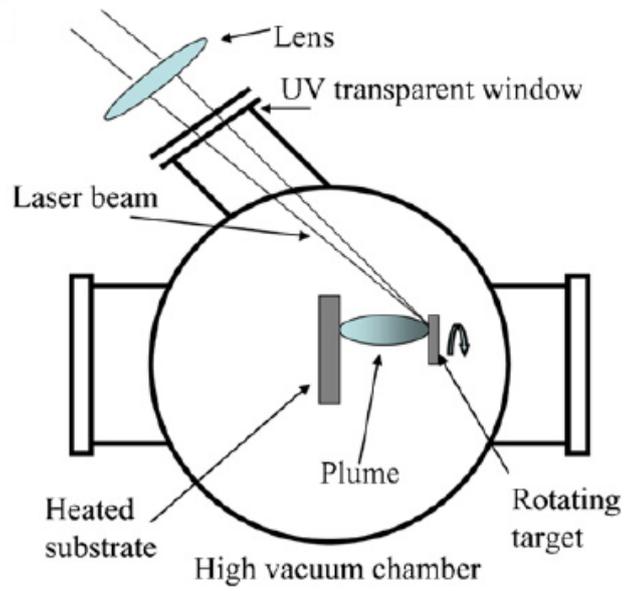


Fig. 3. 9. Schematic representation of a PLD system [32]

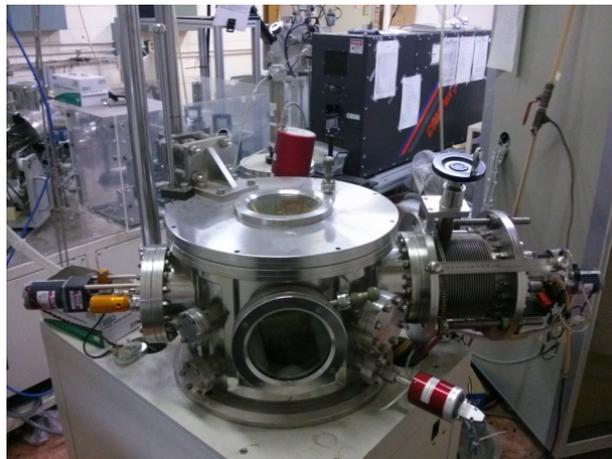


Fig. 3. 10. PLD system made by Korea Vacuum Tech., LTD

3.3.3 YDB/YSZ와 LSCF/YSZ 이중층의 준비

YDB/YSZ와 LSCF/YSZ 이중층 시편은 PLD법을 이용하여 각각 YDB, LSCF 기판 위에 YSZ 박막을 증착하였다. 본 연구에서 수행한 증착 조건은 다음과 같다. 증착 온도는 600°C이고, 레이저 밀도는 약 2.0 J/cm², 레이저 파장은 5 Hz, 타겟에서 기판까지의 거리(Target to Substrate Distance, TSD)는 40 mm로 두었다.

진공 챔버 내부의 산소 압력을 10 mTorr로 고정시킨 상태에서 3시간 동안 증착하여 YDB/YSZ 이중층의 두께비는 약 2000:1, LSCF/YSZ 이중층의 두께비는 약 500:1의 시편을 제작하였다.

YDB/YSZ 이중층의 경우 이온 차단 전극(ion blocking electrode)으로 Pt foil을 쓰게 되면 YDB와 Pt가 반응하기 때문에, Au foil을 사용하였다. YDB/YSZ 시편과 Au foil의 접합성을 높이기 위해 준비된 YDB/YSZ 시편의 YSZ 층 위에 Au 코터(Coater)를 이용하여 약 200 nm의 두께로 Au 층을 코팅하였다.

Fig. 3. 11 과 3. 13 에 YDB/YSZ 이중층, LSCF/YSZ 이중층 시편의 단면을 나타내었다. 그리고 Fig. 3. 12 와 3. 14 에 X-선 분석 결과를 나타내었다. SEM 이미지와 X-선 분석 결과로부터 YSZ가 잘 증착되었음을 확인할 수 있다.

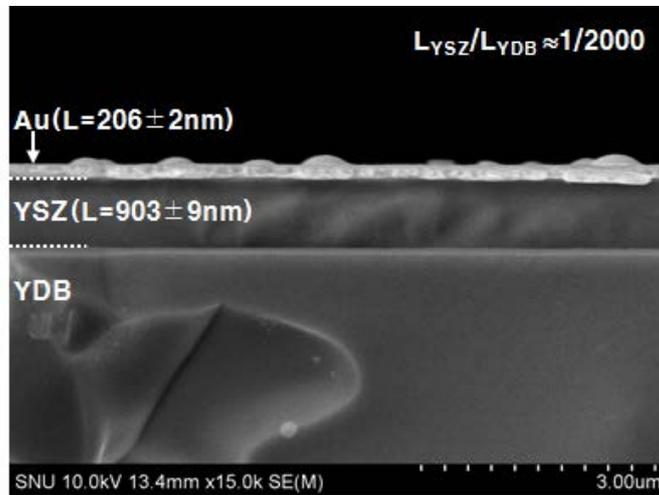


Fig. 3. 11. FE-SEM cross section image and deposition thickness of YDB/YSZ bilayer (YSZ thickness $\sim 0.9\mu\text{m}$)

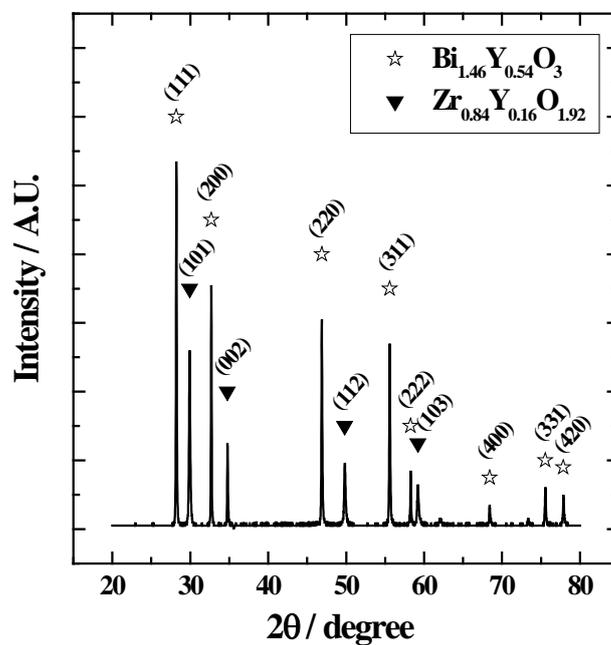


Fig. 3. 12. XRD patterns of the YDB/YSZ bilayer

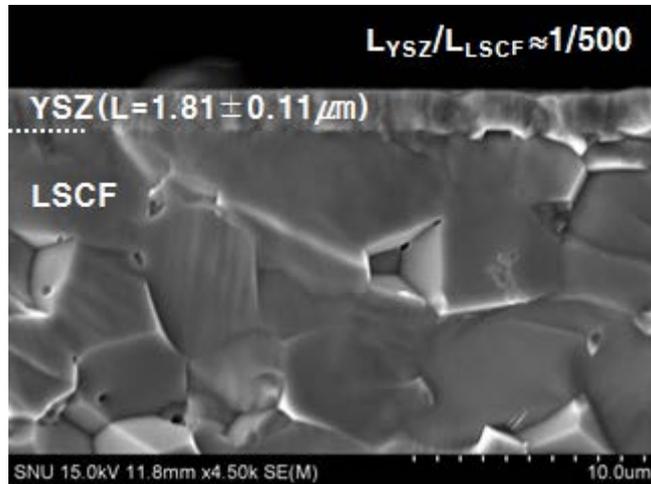


Fig. 3. 13. FE-SEM cross section image and deposition thickness of LSCF/YSZ bilayer (YSZ thickness~1.8 μ m)

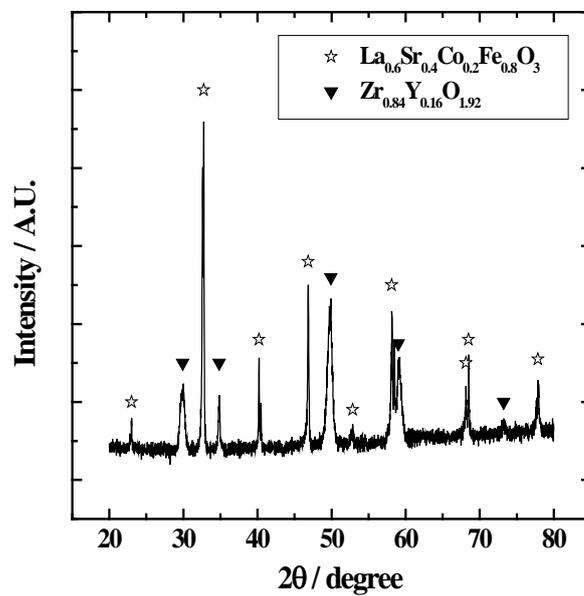


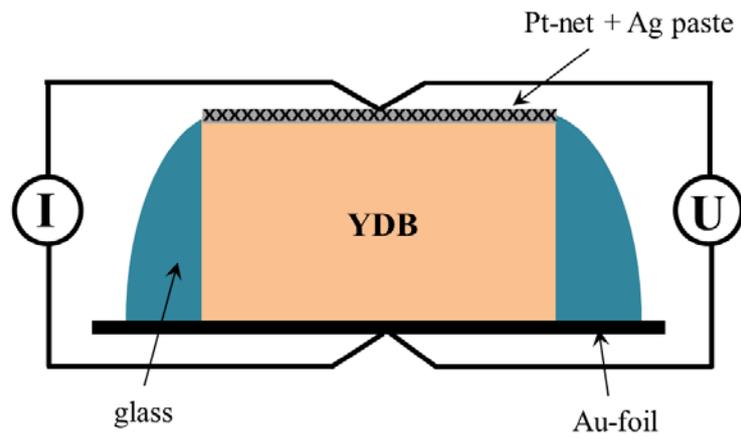
Fig. 3. 14. XRD patterns of the LSCF/YSZ bilayer

3.3.4 이온 차단 분극 셀의 준비

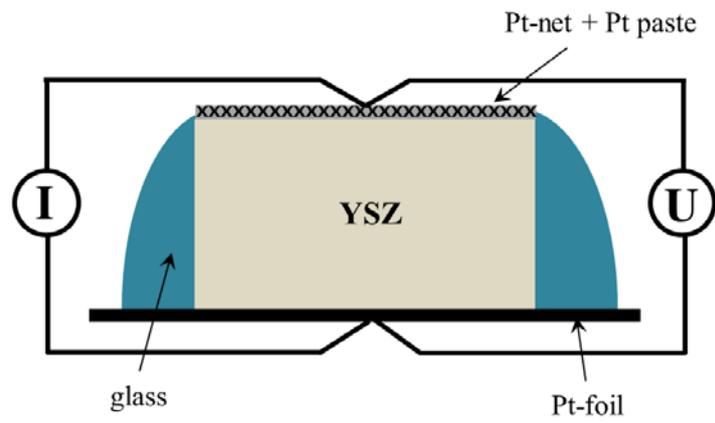
Hebb-Wagner 분극법을 이용한 이온 차단 분극 셀(ion blocking polarization cell)을 제작하기 위하여 우선 준비된 시편과 어닐링(annealing)하여 평평하게 편 후 이온 차단 전극(ion blocking electrode)로 사용할 Pt foil과 접합하였다. 이 때 시편과 Pt foil 사이에 접합이 잘 이루어 지도록 시편에 Pt paste를 평평하게 바른 후 접합하였다. 그리고 열처리 동안 시편과 Pt foil이 더 잘 붙을 수 있도록 알루미늄 도가니를 시편 위에 얹어 약간의 무게로 압력을 주고 열처리 하였다. YDB 시편의 경우는 800°C에서 2시간, LSCF 시편의 경우는 1000°C에서 2시간 열처리 하였다. 그 다음 시편의 나머지 한 쪽 면에도 Pt paste를 고르게 바른 후 Pt net을 덧대어 가역 전극(reversible electrode)을 만들었다. 그리고 Pt foil과 Pt net에 Pt wire를 접합하여 current collector로서 준비 하였다. 마지막으로 시편과 이온 차단 전극 사이로 산소가 유입되는 것을 막기 위하여 유리계 밀봉재(Aremco cerama-bindTM)를 이용하여 시편 측면과 Pt-foil을 밀봉하였다.

YDB 시편의 경우 Bismuth와 Pt가 반응하기 때문에 Pt foil과 Pt paste 대신 Au foil과 Ag paste를 이용하여 셀을 준비하였다.

준비된 이온 차단 분극 셀은 측정 온도와 산소 분압에서 Standard current source (Yokogawa 2553)으로 정전류(constant current)를 흘려주고 이 때 셀에 인가된 전압(voltage)을 Digital Multi Meter (Keithley 196)으로 측정하였다.



(a)



(b)

Fig. 3.15. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB (b) YSZ

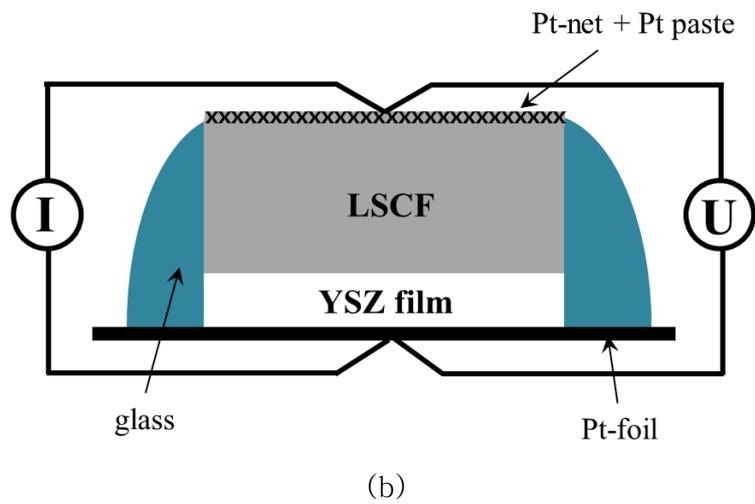
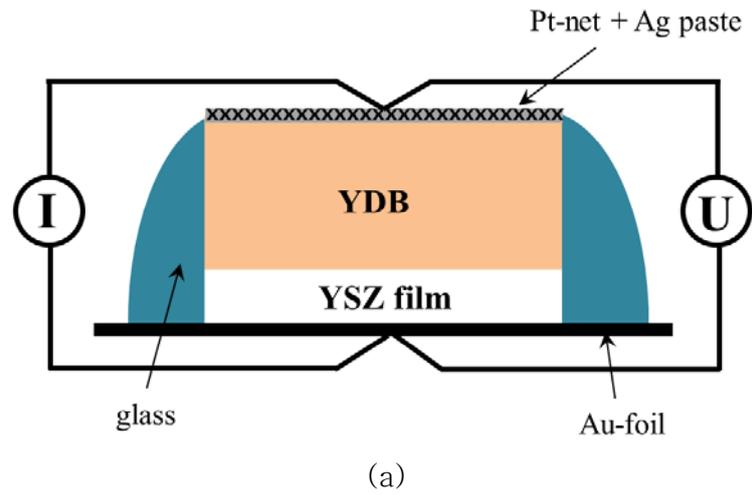


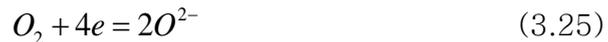
Fig. 3.16. Schematic diagram of as-constructed ion blocking polarization cell (a) YDB/YSZ bilayer (b) LSCF/YSZ bilayer

3.4 부분 전자 전도도 측정

3.4.1 분극법에 의한 전자 전도도 분리

Pt-net + Ag paste 으로 구성된 가역 전극(Reversible electrode)으로는 산소와 전자의 출입이 모두 가능한 반면, Pt foil로 구성된 이온차단 전극(Ion-blocking electrode)으로는 밀봉재에 의해 외부에서 산소 출입이 차단된 상태이기 때문에 전자의 이동만 가능하다.

이온 차단 전극에서 시편 내부에 존재하는 산소와 외부에서 가해준 정전류(Constant current, I)에 의해 흐르는 전자가 만나 산소 이온(Oxygen ion)이 되는 반응은 다음과 같다.



이를 화학 포텐셜(Chemical potential, μ) 및 전기 화학 포텐셜(Electrochemical potential, η) 차이로 표현하면 아래와 같다.

$$(\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') + 4(\eta_e'' - \eta_e') = 2(\eta_{O^{2-}}'' - \eta_{O^{2-}}') \quad (3.26)$$

가역 전극에서 이온 차단 전극 방향으로 정전류를 흘려주었을 때, 초기에는 산소와 전자가 모두 이동하지만 이온 차단 전극에 의해 산소 이온의 흐름은 점점 감소하다가 멈추게 되고, 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압(Oxygen partial pressure)이 낮아지게 된다. 이와 동시에 시편 양단의 산소 분압 차이에 의해 농도물매가 형성됨에 따라 가역 전극 쪽으로부터 산소가 유입된다.

이때, 가해준 전기장(Electric field)에 의해 이온 차단 전극에서 가역전극으로 흐르는 산소 이온의 유량(Oxygen ionic flux)과 산소 분압 차이에 의해 가역 전극에서 이온 차단 전극으로 흐르는 산소 원자의 유량(Oxygen atomic flux) 사이에 일정한 균형이 형성되고, 산소 이온의 화학 포텐셜에 어떤 차이를 유지한 상태가 된다. 이를 정상 상태(Steady state)라고 하며 이 때 산소 이온의 Flux, $J_{O^{2-}}$ 는 0 이 된다.

산소 이온의 Flux는 다음의 식과 같고,

$$J_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} \nabla \eta_{O^{2-}} \quad (3.27)$$

[σ : 전기전도도 (S/cm), F : 패러데이상수]

정상 상태에서 $J_{O^{2-}} = 0$ 이므로,

$$\nabla \eta_{O^{2-}} = 0 \quad (3.28)$$

이 된다.

그러므로 식 (3.28)를 식 (3.26)에 대입하면,

$$(\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2}) = -4(\eta''_e - \eta'_e) \quad (3.29)$$

시편 양단의 전기 화학 포텐셜 차이, U 는

$$\eta''_e - \eta'_e = -FU \quad (3.30)$$

이므로, 식 (3.30)을 식 (3.29)에 대입하면,

$$\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2} = 4FU \quad (3.31)$$

즉, 시편 양단의 전압(voltage, U)을 측정하면 시편 양단의 산소 화학 포텐셜 차이를 구할 수 있다.

한편, 정상 상태에서 시편에 흐르는 전류 밀도, i 는 전자에 의한 것이므로,

$$i = i_e = \frac{\sigma_e}{F} \frac{d\eta_e}{dx} \quad (3.32)$$

이를 시편의 두께, L 에 대해 적분하면,

$$i_e = \frac{1}{LF} \int_{\eta'_e}^{\eta''_e} \sigma_e d\eta_e \quad (3.33)$$

식 (3.30)과 식(3.31)의 관계로부터

$$\nabla \eta_e = -\frac{1}{4} \nabla \mu_{O_2} \quad (3.34)$$

이므로 이를 위의 식 (3.33)에 대입하면,

$$i_e = -\frac{1}{4LF} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} \sigma_e d\mu_{O_2} \quad (3.35)$$

이 된다. 식 (3.35)을 μ''_{O_2} 에 대해 미분하면,

$$\sigma_e(\mu_{O_2} = \mu''_{O_2}) = -4LF \left(\frac{di_e}{d\mu''_{O_2}} \right) \quad (3.36)$$

한편, 전류(I_e)와 전류밀도(i_e) 사이에는 다음의 관계가 있으므로,

$$I_e = i_e \times A \quad (3.37)$$

[A: 시편의 단면적]

식 (3.31)과 식 (3.37)을 식 (3.36)에 대입하면 최종적으로 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\sigma_e(\mu_{O_2} = \mu''_{O_2}) = -\frac{L}{A} \left(\frac{dI_e}{dU} \right) \quad (3.38)$$

즉, 전류(I)-전압(U) 곡선의 기울기로부터 부분전자전도도(σ_e)를 구할 수 있다.

3.4.2 전자와 정공의 전자 전도도 분리

전자 전도도(electronic conductivity, σ_e)는 전자에 의한 전도도(electron conductivity, σ_n)와 정공에 의한 전도도(hole conductivity, σ_p)의 합이다.

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p \quad (3.39)$$

앞서 식 (3.35)의 전자 전도도에 위의 식 (3.39)을 대입하면 아래와 같다.

$$i_e = -\frac{1}{4LF} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} (\sigma_n + \sigma_p) d\mu_{O_2} \quad (3.40)$$

한 편, YDB의 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)의 산소 분압 의존성은 다음과 같다.

$$\sigma_n = \sigma_n^o \cdot P_{O_2}^{-1/4}, \quad \sigma_p = \sigma_p^o \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (3.41)$$

σ_n^o , σ_p^o 은 산소 분압 1 atm 일 때의 전자에 의한 전도도와 정공에 의한 전도도이다.

그리고 σ_n^* , σ_p^* 을 산소 분압 0.21 atm 일 때의 전자에 의한 전도도와 정공에 의한 전도도라고 하면,

$$\sigma_n^* = \sigma_n^o \cdot 0.21^{-1/4}, \quad \sigma_p^* = \sigma_p^o \cdot 0.21^{1/4} \quad (3.42)$$

위의 식 (3.31)과 (3.42)로부터

$$\sigma_n = \sigma_n^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4}, \quad \sigma_p = \sigma_p^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.43)$$

식 (3.43)를 식 (3.40)에 대입하고 산소 분자의 화학 포텐셜이

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln P_{O_2} \quad (3.44)$$

에서

$$\nabla \mu_{O_2} = RT \nabla \ln P_{O_2} \quad (3.45)$$

인 관계를 이용하여 적분을 풀면 최종적으로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$I_e = \frac{RT}{LF} \left[\sigma_n^* \left\{ \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) - 1 \right\} + \sigma_p^* \left\{ 1 - \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) \right\} \right] \quad (3.46)$$

따라서, 가해진 정전류 (I)와 정상 상태에서의 전압 (U)에 대해 위의 식 (3.46)을 fitting 하면 σ_n^* 와 σ_p^* 를 구할 수 있다.

3.4.2 Continuity hypothesis 를 가정한 MIEC/YSZ 이중층의 부분전자 전도도 계산

T.-H. Kwon [5]은 이중층 전해질 계면에서 산소 화학 포텐셜이 일정하다는 소위 Continuity hypothesis 를 이용하여 GDC/YSZ 이중층 전해질의 부분 전자 전도도를 계산하였다.

산소 분자의 화학 포텐셜 μ_{O_2} 는 식 (3.34)의 관계를 따르므로 이를 식 (3.45)에 대입하면

$$d\eta_e = -\frac{RT}{4} d \ln P_{O_2} \quad (3.47)$$

가 된다. 위의 식 (3.47)을 식 (3.33)의 정상 상태에서의 전류 밀도 i_e 에 대입하면

$$i_e = -\frac{RT}{4LF} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \sigma_e d \ln P_{O_2} \quad (3.48)$$

이 되고,

Flux J_e 와 전류 밀도 i_e 는 다음과 같은 관계를 가지므로

$$i_e \cdot A = I_e = J_e \cdot F \cdot A \quad (3.49)$$

식 (3.49)를 식 (3.48)에 대입하여 아래와 같이 flux J_e 와 전자 전도도 σ_e 사이의 관계를 알 수 있다.

$$J_e = -\frac{RT}{4LF^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \sigma_e d \ln P_{O_2} \quad (3.50)$$

여기에 앞서 구한 식 (3.43)을 대입하면 flux J_e 와 산소 분압 P_{O_2} 사이의 관계를 이끌어 낼 수 있다.

$$J_e = -\frac{RT}{4LF^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \left\{ \sigma_n^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^* \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.51)$$

T.-H. Kwon [5]은 GDC/YSZ 이중층의 계면에서 전자나 산소 빈자리 등이 쌓이지 않는다는 가정하에 GDC와 YSZ의 전자 flux는 아래 식과 같이 동일하므로

$$J_e^{GDC} = J_e^{YSZ} \quad (3.52)$$

식 (3.51)과 식 (3.52)의 관계식을 이용하여 문헌에서 보고하는 GDC와 YSZ의 전자와 정공의 전도도 값을 대입하고 정리하여 GDC/YSZ 이중층의 전류(I)-전압(U) 특성을 계산하였다. 그리고 이를 식 (3.38)과 같이 전류(I)-전압(U) 곡선의 기울기로부터 최종적으로 GDC/YSZ의 부분 전자 전도도를 계산하였다. [자세한 내용은 T.-H. Kwon의 공학석사학위 논문 (2011) 참조]

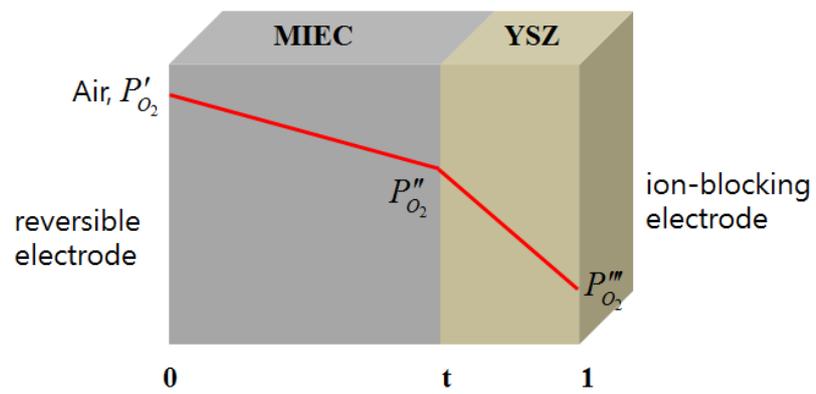


Fig. 3. 17. Schematic diagram of MIEC/YSZ bilayer with the Continuity hypothesis assumption

① YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 계산

YDB/YSZ, LSCF/YSZ 이중층의 전류(I)-전압(U) 관계식 계산에 앞서 MIEC/YSZ 이중층의 모식도를 Fig. 3. 17 에 나타내었다. 가역 전극(reversible electrode)쪽의 산소 분압은 P'_{O_2} , 계면에서의 산소 분압은 P''_{O_2} , 이온 차단 전극(ion-blocking electrode)쪽의 산소 분압은 P'''_{O_2} 으로 표시하였다.

먼저 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 특성을 계산하기 위하여 식 (3.52)에서부터 시작하자.

$$J_e^{YDB} = J_e^{YSZ} \quad (3.53)$$

YDB의 전자에 의한 전도도와 정공에 의한 전도도는 각각 산소 분압의 $-1/4, 1/4$ 제곱에 비례하므로 위의 관계식 (3.51)에 대입하면,

$$J_e^{YDB} = -\frac{RT}{4L^{YDB}F^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \left\{ \sigma_n^{*,YDB} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YDB} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.54)$$

그리고 YSZ의 flux는

$$J_e^{YSZ} = -\frac{RT}{4L^{YSZ}F^2} \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \left\{ \sigma_n^{*,YSZ} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YSZ} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.55)$$

이다.

위의 식 (3.54)와 (3.55)를 식 (3.53)에 대입하여 전류(I)-전압(U)의 관계식으로 정리하면 최종적으로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$I_e^{YSZ} = \frac{ART}{F} \left\{ P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_3 \left[\frac{2(P_1+P_2)}{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\} + \sqrt{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\}^2 + 4(P_1+P_2)(P_3+P_4)}} \right] \right. \\ \left. - P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_1 \left[\frac{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\} + \sqrt{\left\{ P_1 \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) + P_2 - P_3 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - P_4 \right\}^2 + 4(P_1+P_2)(P_3+P_4)}}}{2(P_1+P_2)} \right] \right\} \quad (3.56)$$

여기서 P_1, P_2, P_3, P_4 은

$$P_1 = \frac{\sigma_p^{*,YSZ}}{L^{YSZ}}, \quad P_2 = \frac{\sigma_p^{*,YDB}}{L^{YDB}}, \quad P_3 = \frac{\sigma_n^{*,YSZ}}{L^{YSZ}}, \quad P_4 = \frac{\sigma_n^{*,YDB}}{L^{YDB}} \quad (3.57)$$

이다. 식 (3.56)의 전개 과정은 T.-H. Kwon의 공학석사학위 논문 (2011)에 상세히 나와 있으므로 여기서는 최종식만 기술하였다.

결과적으로 위의 식 (3.56)으로부터 얻어진 전류-전압 거동의 기울기로부터 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산할 수 있다.

② LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 계산

다음으로 LSCF의 경우 GDC, YSZ와 같이 전해질 영역에서 전자의 전도도와 정공의 전도도가 각각 산소 분압의 $-1/4$, $1/4$ 의 비례관계를 갖지 않기 때문에 T.-H. Kwon [5]이 계산한 방법으로 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산할 수 가 없다. 따라서 문헌에서 보고하는 LSCF의 전자 전도도 값을 이용하여 식 (3.50)에 대입하는 방법으로 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산하고자 하였다.

LSCF6428의 부분 전자 전도도 값은 I.-J. Son [31]의 공학석사학위논문을 참고하였다. Fig. 3. 18에 LSCF6428의 온도와 산소 분압에 따른 전기전도도 값이 나타나 있다. 이 값을 Polynomial fitting 하여 전기 전도도와 산소 분압에 대한 관계식을 구하였다. 식 (3.58)은 900도에서의 전기 전도도 값을 산소 분압에 대해 3차 식으로 polynomial fitting 하여 얻은 식이다.

$$\sigma_e^{LSCF} = 262.48 + 91.096 \log P_{O_2} + 7.418 (\log P_{O_2})^2 - 0.34495 (\log P_{O_2})^3 \quad (3.58)$$

식 (3.58)를 식 (3.50)에 대입하면

$$J_e^{LSCF} = -\frac{RT}{4L^{LSCF}F^2} \int_{P'_{O_2}}^{P_{O_2}} \left\{ 262.48 + 39.56 \ln P_{O_2} + 1.399 (\ln P_{O_2})^2 - 0.0282 (\ln P_{O_2})^3 \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.59)$$

여기서 가역 전극(reversible electrode) 쪽의 산소 분압 P'_{O_2} 은 0.21 atm으로 고정하고 적분을 풀면,

$$J_e^{LSCF} = -\frac{RT}{4L^{LSCF}F^2} \left[262.48 \ln P_{O_2} + 19.78 (\ln P_{O_2})^2 + 0.4663 (\ln P_{O_2})^3 - 7.05 \times 10^{-3} (\ln P_{O_2})^4 + 363.14 \right] \quad (3.60)$$

이 된다.

한편, YSZ의 경우 전해질 영역에서 전자 및 정공의 전도도는 각각 산소 분압의 $-1/4$, $1/4$ 에 비례하므로

$$\sigma_e^{YSZ} = \sigma_n^{YSZ} + \sigma_p^{YSZ} = \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.61)$$

이를, 식 (3.50)에 대입하면

$$J_e^{YSZ} = -\frac{RT}{4L^{YSZ}F^2} \int_{P_{O_2}''}^{P_{O_2}'''} \left\{ \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}}{0.21} \right)^{1/4} \right\} d \ln P_{O_2} \quad (3.62)$$

위의 적분을 풀면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$J_e^{YSZ} = \frac{RT}{L^{YSZ}F^2} \left[\sigma_n^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{-1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} \right\} - \sigma_p^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \right\} \right] \quad (3.63)$$

이중층 계면에서 산소 화학 포텐셜(Oxygen chemical potential, μ_{O_2})이 일정하다는 Continuity hypothesis를 가정하면 LSCF와 YSZ의 전자 flux는 동일하므로

$$J_e^{LSCF} = J_e^{YSZ} \quad (3.64)$$

식 (3.64)에 위에 얻어진 식 (3.60), (3.63)를 대입하여 정리하면

$$\begin{aligned} & \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} - \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} + \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} - \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \\ & - \frac{L^{YSZ}}{4L^{LSCF}} \left[262.48 \ln P_{O_2}'' + 19.78 (\ln P_{O_2}'')^2 + 0.4663 (\ln P_{O_2}'')^3 - 7.05 \times 10^{-3} (\ln P_{O_2}'')^4 + 363.14 \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.65)$$

P_{O_2}'' 와 P_{O_2}''' 에 대한 방정식을 얻을 수 있다.

위의 식 (3.65)을 근의 공식을 이용하여 풀기 위해 다음과 같이 치환하면,

$$x = \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.66)$$

$$A = \sigma_p^{*,YSZ} \quad (3.67)$$

$$B = \sigma_n^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} - \sigma_p^{*,YSZ} \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{L^{YSZ}}{4L^{LSCF}} \left[262.48 \ln P_{O_2}'' + 19.78 (\ln P_{O_2}'')^2 + 0.4663 (\ln P_{O_2}'')^3 - 7.05 \times 10^{-3} (\ln P_{O_2}'')^4 + 363.14 \right] \\ & C = -\sigma_n^{*,YSZ} \end{aligned} \quad (3.69)$$

계면의 산소 분압 P_{O_2}'' 를 0.21 atm에서 임의의 값까지 대입하여 그 값에 대응하는 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압 P_{O_2}''' 값을 구할 수 있다.

$$Ax + B + Cx^{-1} = 0 \quad (3.70)$$

$$Ax^2 + Bx + C = 0 \quad (3.71)$$

$$x = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (3.72)$$

$$P_{O_2}''' = 0.21x^4 \quad (3.73)$$

위와 같은 방법으로 구한 P_{O_2}''' 값은 Nernst 식을 이용하여 가역 전극과 이온 차단 전극 사이의 산소 분압 차이에 의해 발생하는 전압(U) 값과 동일하다.

$$P_{O_2}''' = 0.21 \exp \frac{-4UF}{RT}, \quad \left(\because U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}'''} \right) \quad (3.74)$$

Continuity hypothesis를 가정하면 LSCF/YSZ 이중층을 지나는 전자의 flux는 LSCF와 YSZ를 지나는 전자의 flux와 같으므로

$$J_e^{bilayer} = J_e^{LSCF} = J_e^{YSZ} \quad (3.75)$$

식 (3.63)을 식 (3.49)의 관계식을 이용하여 전류와 산소 분압 사이의 관계식으로 표현할 수 있다.

$$I_e^{bilayer} = I_e^{YSZ} = \frac{ART}{L^{YSZ} F} \left[\sigma_n^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{-1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{-1/4} \right\} - \sigma_p^{*,YSZ} \left\{ \left(\frac{P_{O_2}'''}{0.21} \right)^{1/4} - \left(\frac{P_{O_2}''}{0.21} \right)^{1/4} \right\} \right] \quad (3.76)$$

앞서 P_{O_2}' , P_{O_2}'' , P_{O_2}''' 의 값을 구하였으므로 식 (3.76)을 이용하여 최종적으로 900도에서 LSCF/YSZ 이중층의 전류(I_e)-전압(U) 관계를 계산할 수 있다.

그리고 이를 식 (3.38)과 같이 전류(I)-전압(U) 곡선의 기울기로부터 900도에서 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 계산할 수 있다.

다른 온도 영역에 대한 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 계산은 위와 같은 방법으로 구할 수 있다.

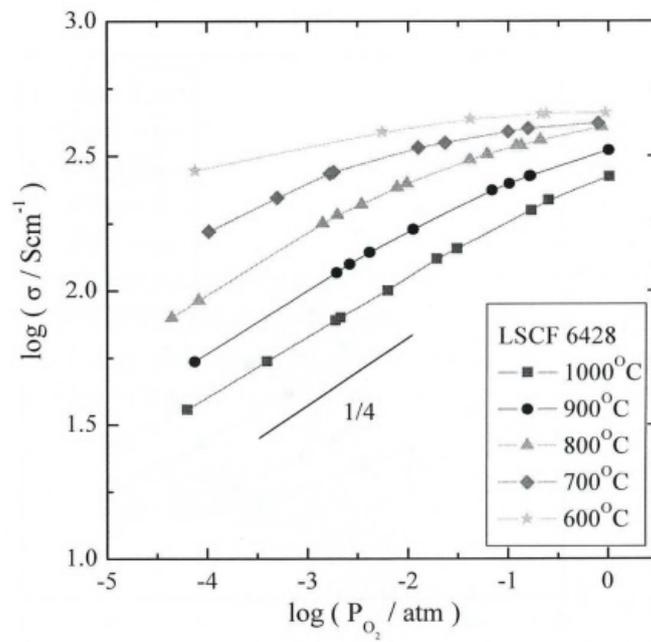


Fig. 3. 18. Electrical conductivity isotherms of LSCF6428 [31]

3.5 열린 회로 기전력 측정

LSCF/YSZ 이중층이 SOFC 및 DCFC의 전해질로 사용되었을 경우, 각각의 연료조건에서의 산소 분압에서 전해질로서 사용 가능한지 판단하기 위하여 열린 회로 기전력(Open Circuit Voltage, OCV)을 측정하였다.

열린 회로 기전력을 측정하면 전해질의 산소 이온 나름수(Oxygen ionic transport number, t_{ion})을 구할 수 있는데 바로 t_{ion} 이 1에 가까울수록 전자에 의한 전기 전도 없이 이온에 의한 전기 전도가 일어나 SOFC 성능을 나타내는 최고 전류 밀도(Maximum power density)가 높아진다.

열린 회로 기전력으로부터 t_{ion} 을 구하는 방법은 다음과 같다.

먼저, 전해질의 공기극(Cathode)과 연료극(Anode) 사이의 산소 화학 포텐셜 μ_{O_2} 의 차이에 의해 발생하는 기전력(Electromotive force, E)는 다음과 같다.

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2,a}}^{\mu_{O_2,c}} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (3.77)$$

식 (3.45)의 산소 화학 포텐셜 μ_{O_2} 과 산소 분압 P_{O_2} 사이의 관계식에 따라

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2,a}}^{\ln P_{O_2,c}} t_{ion} d \ln P_{O_2} \quad (3.78)$$

만약 t_{ion} 이 일정한 값을 가진다면

$$E = t_{ion} \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2,c}}{P_{O_2,a}} \quad (3.79)$$

그리고 $t_{ion} \approx 1$ 일 때 기전력 E_o 는

$$E_o = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2,c}}{P_{O_2,a}} \quad (3.80)$$

식 (3.79)에 식 (3.80)를 나누어주면 최종적으로 t_{ion} 을 구할 수 있다.

$$t_{ion} = \frac{E}{E_o} \quad (3.81)$$

Fig. 3. 19 는 실험에 사용한 열린 회로 기전력 측정 장치의 모식도이다.

열린 회로 기전력(OCV) 측정에 앞서 연료극의 분위기 가스(H₂)가 외부로 누출되는지 여부를 확인하기 위해 밀봉 시험(Sealing test)을 수행하였다.

밀봉 시험은 아래와 같은 순서로 진행하였다. 먼저, 작동 전극(Working electrode)와 기준 전극(Reference electrode) 모두에 동일한 아르곤 가스(Ar)를 주입하였다. 분위기 가스와 시편 사이에 안정화가 이루어지도록 충분히 기다린 후에 작동 전극 쪽의 분위기를 산소 가스(O₂)로 바꾸었을 때, 기준 전극 쪽의 산소 분압이 일정하게 유지되는지 확인하였다. 만약 밀봉이 제대로 이루어지지 않을 경우 기준 전극 쪽의 산소 분압 또한 변할 것이다. 밀봉 시험 결과는 Fig. 3. 20 과 같이 작동 전극 쪽의 분위기를 바꾸었을 때, 기준 전극 쪽의 산소 분압은 변하지 않고 일정하게 유지되었다. 따라서 본 실험에 사용된 열린 회로 기전력(OCV) 측정 장치는 밀봉이 제대로 이루어지고 있음을 확인하고 실험을 진행하였다.

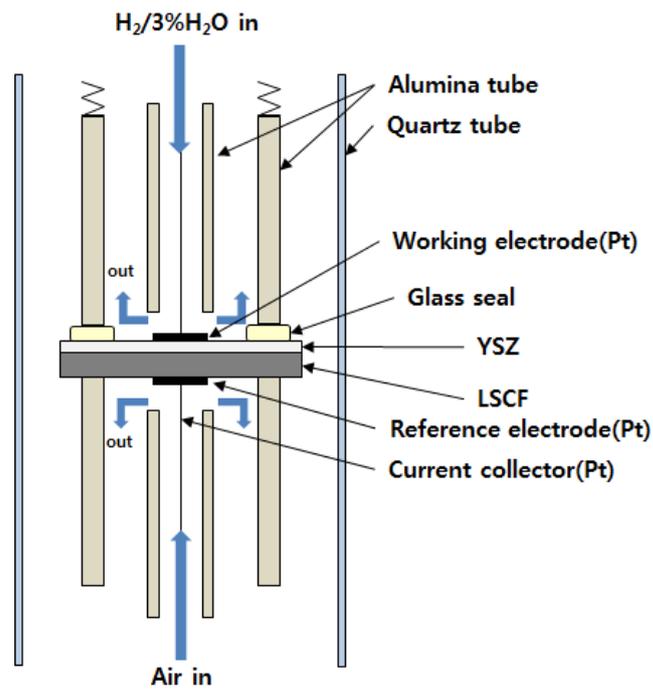
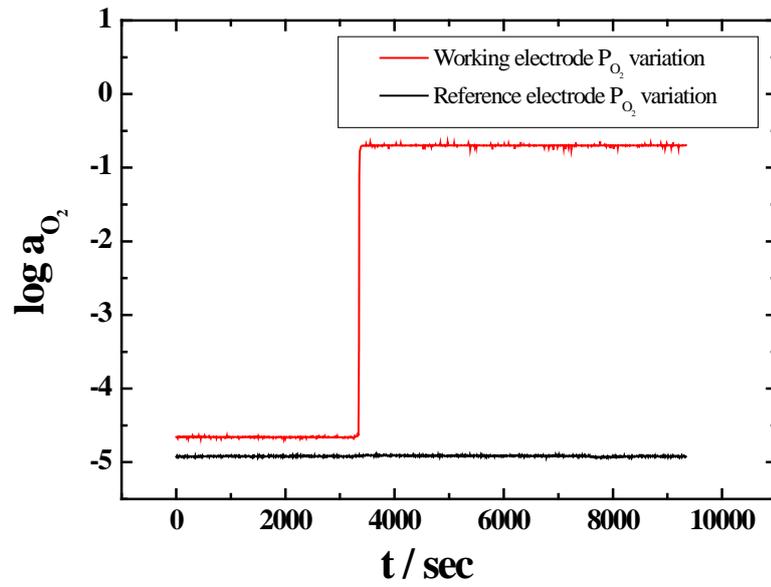


Fig. 3. 19. Schematic diagram of Open Circuit Voltage measurement



	Before (in Ar)	After (in Air)
log P _{O2} (working)	-4.657±0.004	-0.698±0.002
log P _{O2} (reference)	-4.923±0.004	-4.922±0.004

Fig. 3. 20. Sealing test of Open Circuit Voltage measurement

3.6 전체 전도도 측정

YSZ는 산소 이온 전도체로서 산소 이온 나뉠수(Oxygen ionic transport number, t_{ion})가 1에 가깝다. 그러나 LSCF의 이온 전도도는 YSZ의 이온 전도도보다 크지만 LSCF의 전자 전도도의 1%에도 미치지 못할 정도이다. 이러한 이유로 인해 LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도만을 선택적으로 측정하기는 매우 어렵다. 그러나 전체 전도도 σ_{total} 는 전자 전도도 σ_e 와 이온 전도도 σ_i 의 합이므로

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_i \quad (3.82)$$

LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도에서 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구할 수 있다.

LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도를 측정하기 위하여 본 연구에서 수행한 방법은 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)이다. 측정에 앞서 LSCF의 비저항(Resistivity)이 매우 작은 점을 고려하여 시편의 면적을 1 mm × 1mm 으로 작게 만들어 저항을 크게 하였다. 전체 전도도 측정에 사용된 LSCF/YSZ 이중층 셀과 실험에 사용한 임피던스 장비(Solatron 1260/1296)는 각각 Fig. 3. 21 과 Fig. 3. 22 에 나타내었다. LSCF/YSZ 이중층 전해질의 전체 저항(Total resistance, R_{total})은 Fig. 3. 23 과 같이 직렬 회로로 나타낼 수 있다.

LSCF와 YSZ의 두께비가 약 500:1 일 때, 같은 온도에서 LSCF와 YSZ의 전체 비저항(Total resistivity) 값을 이용하여 LSCF/YSZ 이중층 전해질의 전체 전도도를 계산해 보자.

$$R_{bilayer} = R_{LSCF} + R_{YSZ} \quad (3.83)$$

$$R = \rho \times \frac{L}{A} \quad (3.84)$$

이므로 식 (3.83)을 다시 쓰면

$$\rho_{bilayer} \times \frac{L_{bilayer}}{A} = \left(\rho_{LSCF} \times \frac{L_{LSCF}}{A} \right) + \left(\rho_{YSZ} \times \frac{L_{YSZ}}{A} \right) \quad (3.85)$$

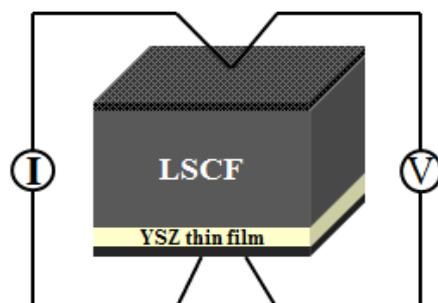


Fig. 3. 21. Schematic diagram of LSCF/YSZ bilayer total conductivity measurement



Fig. 3. 22. Impedance equipment (Solartron 1260/1296)

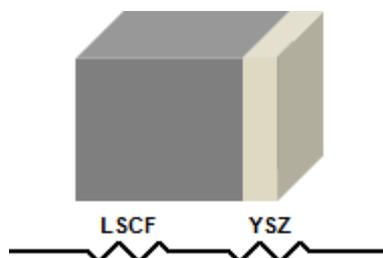


Fig. 3. 23. A series circuit of LSCF/YSZ bilayer

800도에서 산소 분압이 0.21 atm 일 때, LSCF와 YSZ의 전체 비저항은 각각 약 $2.45 \times 10^{-3} \Omega cm$, $31.25 \Omega cm$ 이다. LSCF의 두께, YSZ의 두께 및 면적이 각각 약 $0.1 cm$, $2.0 \mu m$, $0.87 cm^2$ 일 때, 식 (3.85)는 다음과 같다.

$$\rho_{bilayer} \times \frac{L_{bilayer}}{A} = (2.82 \times 10^{-4}) + (7.18 \times 10^{-3}) = 7.46 \times 10^{-3} \Omega \quad (3.86)$$

위의 식 (3.86)에서 보듯이 LSCF/YSZ 이중층 전해질의 전체 저항은 YSZ의 전체 저항과 비슷하다.

$$\rho_{bilayer} \times \frac{L_{bilayer}}{A} \approx \rho_{YSZ} \times \frac{L_{YSZ}}{A} \quad (3.87)$$

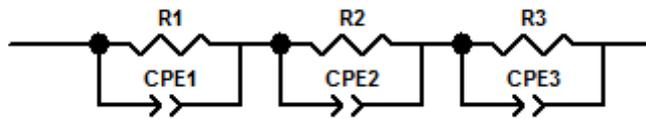
식 (3.87)을 전체 전도도 σ 에 관하여 바꾸면

$$\sigma_{bilayer} \approx \sigma_{YSZ} \times \frac{L_{bilayer}}{L_{YSZ}} \quad (3.88)$$

즉, 다음과 같이 LSCF/YSZ의 이중층의 전체 전도도는 YSZ의 전체 전도도와 비례 관계에 있음을 예상할 수 있다.

$$\sigma_{bilayer} \propto \sigma_{YSZ} \quad (3.89)$$

다음으로 임피던스 결과로부터 LSCF/YSZ 이중층의 전체 저항값을 구하기 위한 R-C 등가회로(Equivalent circuit)는 아래와 같다.



이중층 시편의 저항(Resistance)과 캐패시턴스(Capacitance) 값은 각각 R1, CPE1 이고, YSZ 쪽의 전극과 전극/시편 계면에 대한 저항 및 캐패시턴스는 각각 R2, CPE2, 마지막으로 LSCF 쪽의 전극과 전극/시편 계면에 대한 저항 및 캐패시턴스는 각각 R3, CPE3로 나타내었다. 이 외에 예상 가능한 저항 성분 중 Pt 리드선에 의한 저항은 Fig. 3. 21 과 같이 전류와 전압의 Pt 리드선을 따로 사용하기 때문에 무시할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질 물질로서 ZrO_2 계 전해질이 갖는 한계점을 극복하기 위하여 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질에 대한 연구가 다방면에서 이루어지고 있다.

그러나 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질은 환원분위기에 노출 될 경우 나타나는 문제점들로 인해 ZrO_2 계 전해질을 대체하기에는 어려움이 있다.

이중층 전해질 아이디어는 위와 같이 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질의 높은 이온 전도도는 유지하면서 ZrO_2 계 전해질 층에 의해 환원 분위기에 노출되어 전자 전도도가 증가하거나 상분해가 일어나는 것을 막아주고자 고안되었다.

본 연구에서는 YDB/YSZ 이중층이 YDB의 상분해 산소 분압 이하에서도 안정적인 전해질 특성을 보이는지 확인하고자 하였다. PLD를 이용하여 두께비 약 2000:1의 YDB/YSZ 이중층을 제작하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하였다. YDB의 상분해 산소 분압 부근에서 나타나는 특성을 분석하여 YDB/YSZ 이중층 전해질의 가능성을 검토하였다.

또한 CeO_2 계와 Bi_2O_3 계 전해질이 아닌 양극(Cathode) 물질로 많이 사용되는 혼합 전도체(Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC)의 높은 이온 전도도를 활용하는 아이디어로서 MIEC/YSZ 이중층 구조를 제안하였다.

YSZ를 높은 전자 전도도 및 이온 전도도를 갖는 MIEC에 증착함으로써 전자 전도도를 크게 감소 시키고 높은 이온 전도도는 유지시켜 ZrO_2 계, CeO_2 계 및 Bi_2O_3 계 전해질보다 우수한 전해질 특성을 나타내는 것을 목표로 하였다.

MIEC 물질로는 SOFC의 대표적인 양극 재료인 LSCF를 선택하였고, 계산을 통해 LSCF/YSZ 이중층의 두께비가 약 1000:1 수준일 때, YSZ의 이온 전도도보다 높은 이온 전도도를 가지면서 산소 이온 나뉠수가 0.9 이상일 것이라 예측하였다.

PLD(Pulsed Laser Deposition)법을 이용하여 LSCF/YSZ 이중층을 제작하였고, Hebb-Wagner 분극법으로 이중층의 부분 전자 전도도를 측정하였다. 그리고 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)으로 이중층의 전체 전도도를 측정하였고 이로부터 이온 전도도를 구하였다. 마지막으로 열린 회로 기전력을 측정함으로써 LSCF/YSZ 이중층이 YSZ, GDC를 대체할 만한 전해질 특성을 보이는지 확인하였다.

4.1 YDB/YSZ 이중층

YDB/YSZ 이중층 전해질이 단일 YDB 층을 전해질로 사용하였을 때 보다 상분해가 억제되고 전자 전도도가 감소하며 전해질 영역이 확장되는지 확인하기 위해서는 비교의 기준이 되는 YDB와 YSZ 각각의 부분 전자 전도도를 측정할 필요가 있다.

따라서 준비된 YDB, YSZ 시편을 이용하여 이온 차단 셀을 제작하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하여 문헌값과 비교하였다.

4. 1. 1 YDB의 부분 전자 전도도

YDB의 부분 전자 전도도는 $600 \leq T/^\circ\text{C} \leq 800$ 온도 영역에서 측정하였다. 분위기 가스는 공기(Air)로 고정된 상태에서 시편에 정전류를 흘려주어 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압을 측정하였다. Fig. 4. 1 에 시편에 정전류를 흘려주었을 때 시간에 따른 전압의 변화를 나타내었다.

초기에 전류를 인가시켜 주면 YDB 시편 내부에서는 전자(electronic) 전도와 이온(ionic) 전도가 함께 일어난다. 그러나 이온 차단 전극에 의해 이온 전도도는 점차 감소하면서 저항이 증가함에 따라 전압이 증가하다가 정상 상태에 도달하면 이온 전도도는 0 이 되고, 전압은 일정한 값을 유지하게 된다. 이 때의 전압을 측정하여 전류(I)-전압(U) 거동으로 나타내면 Fig. 4. 2 와 같다. 그리고 3. 4절에 기술한 바와 같이 Fig. 4. 2의 전류-전압 거동에 식 (3.51)을 이용하여 fitting하면 분위기 가스의 산소 분압에서의 전자 및 정공 전도도를 구할 수 있다.

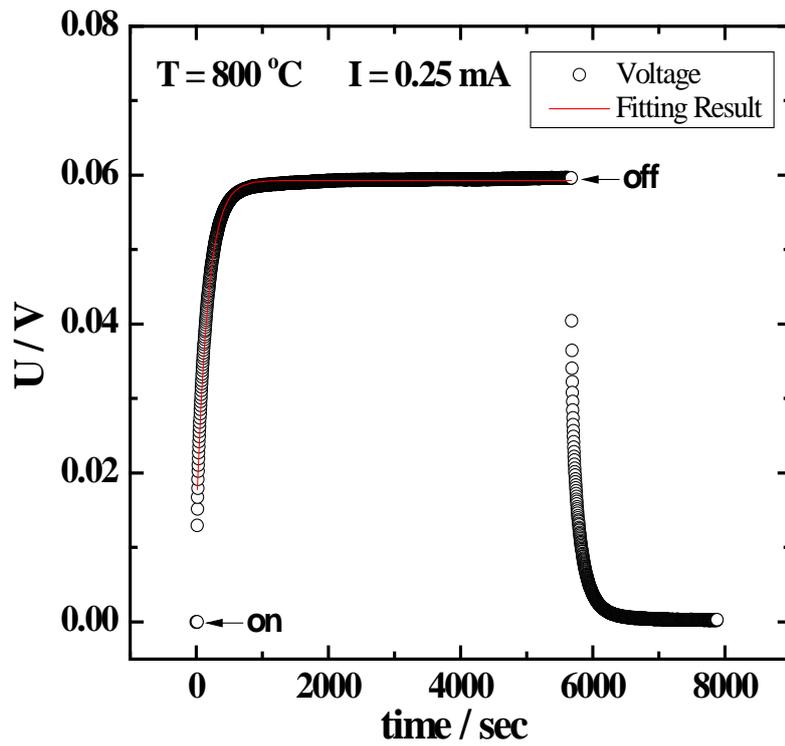


Fig. 4. 1. Temporal variation of voltage U of YDB when a constant current (0.25 mA) is applied at 800°C

$$\tau = 169.4 \pm 0.5 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (9.57 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

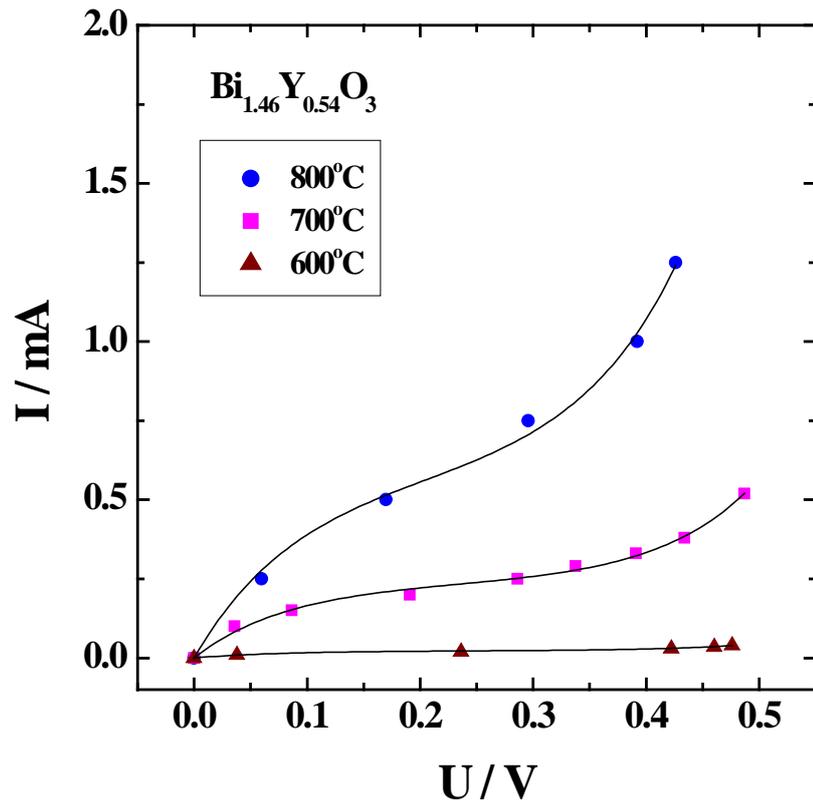


Fig. 4. 2. I-U curve of YDB at different temperatures

Table 4. 1. Electron and hole conductivity of YDB at $P_{O_2} = 0.21$ atm

Partial electronic conductivity / Scm^{-1}		Temp / $^{\circ}\text{C}$		
		800	700	600
This work	σ_n^*	$(1.34 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(1.87 \pm 0.09) \times 10^{-6}$	$(7.19 \pm 0.92) \times 10^{-8}$
	σ_p^*	$(1.12 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(5.08 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	$(5.42 \pm 0.39) \times 10^{-5}$
Ref. [6]	σ_n^*	2.16×10^{-5}	1.85×10^{-6}	9.09×10^{-8}
	σ_p^*	2.34×10^{-3}	6.92×10^{-4}	1.54×10^{-4}

본 연구에서 측정한 산소 분압이 0.21 atm 일 때 YDB의 전자와 정공의 전도도(σ_n^* , σ_p^*)와 문헌에서 보고하는 수치를 Table 4. 1 에 비교하였다. 측정된 전자에 의한 전도도는 문헌값에 비해 약 1-1.5 배 작게, 정공에 의한 전도도는 약 1.3-2.8 배 작게 나타났지만 매우 근사한 수치이다.

한 편, 전자 전도도(electronic conductivity, σ_e)는 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)의 합이고,

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p \quad (4.1)$$

σ_n 과 σ_p 은 각각

$$\sigma_n = \sigma_n^o \cdot P_{O_2}^{-1/4}, \quad \sigma_p = \sigma_p^o \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (4.2)$$

이다. 여기서 σ_n^o , σ_p^o 는 산소 분압이 1 atm 일 때의 전자와 정공의 전도도 이다. 그리고 산소 분압이 0.21 atm 일 때 구한 전자와 정공의 전도도(σ_n^* , σ_p^*)는 다음의 관계식을 따른다.

$$\sigma_n^* = \sigma_n^o \cdot 0.21^{-1/4}, \quad \sigma_p^* = \sigma_p^o \cdot 0.21^{1/4} \quad (4.3)$$

그리고 Fig. 4. 3 에 나타낸 온도에 따른 σ_n^* , σ_p^* 그래프의 기울기로부터 전자와 정공의 전도도의 활성화 에너지(Activation energy, Q_A)를 구할 수 있다. 따라서 구해진 활성화 에너지를 식 (4.3)과 (4.2)의 관계식을 이용하여 정리하면 최종적으로 온도와 산소 분압에 따른 YDB의 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)를 구할 수 있다. 이를 Table. 4. 2 에 정리하였다. 그리고 Table 4. 2 의 결과를 이용해 YDB의 부분 전자 전도도를 Fig. 4. 4 에 나타내었다. 본 연구에서 측정한 YDB의 부분 전자 전도도는 문헌에서 보고하는 값과 비슷하다.

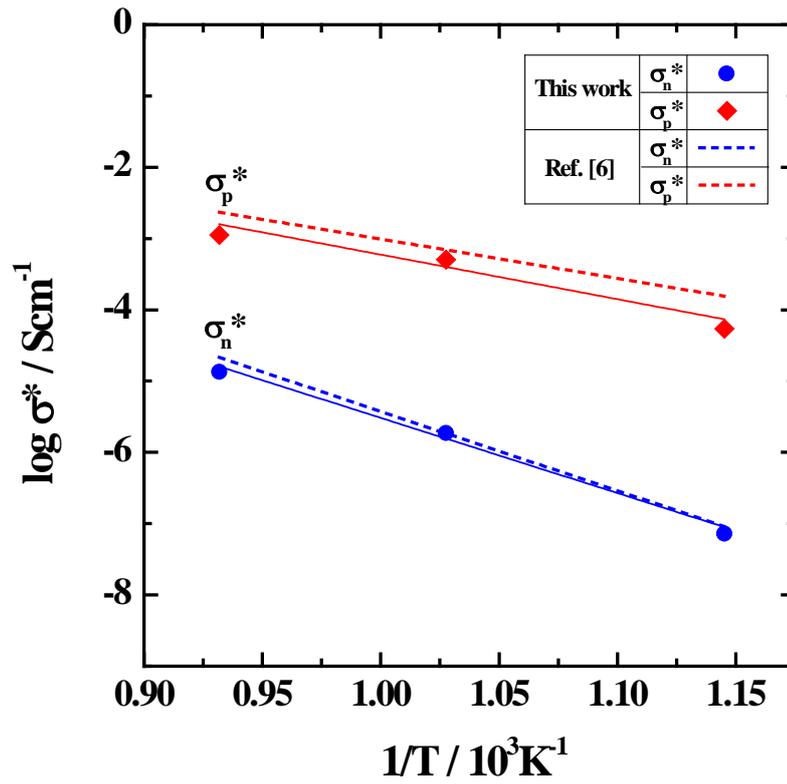


Fig. 4. 3 Electron and hole conductivity of YDB at $P_{O_2} = 0.21$ atm at different temperatures

Table. 4. 2. Electron and hole conductivity of YDB

This work	$\sigma_n (S / cm) = (1.09 \pm 0.63) \times 10^5 \exp\left(-\frac{202 \pm 21kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = (10.64 \pm 5.82) \times 10^2 \exp\left(-\frac{120 \pm 33kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{1/4}$
Ref. [6]	$\sigma_n (S / cm) = 3.4 \times 10^5 \exp\left(-\frac{213kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = 5.0 \times 10^2 \exp\left(-\frac{106kJ}{RT}\right) P_{O_2}^{1/4}$

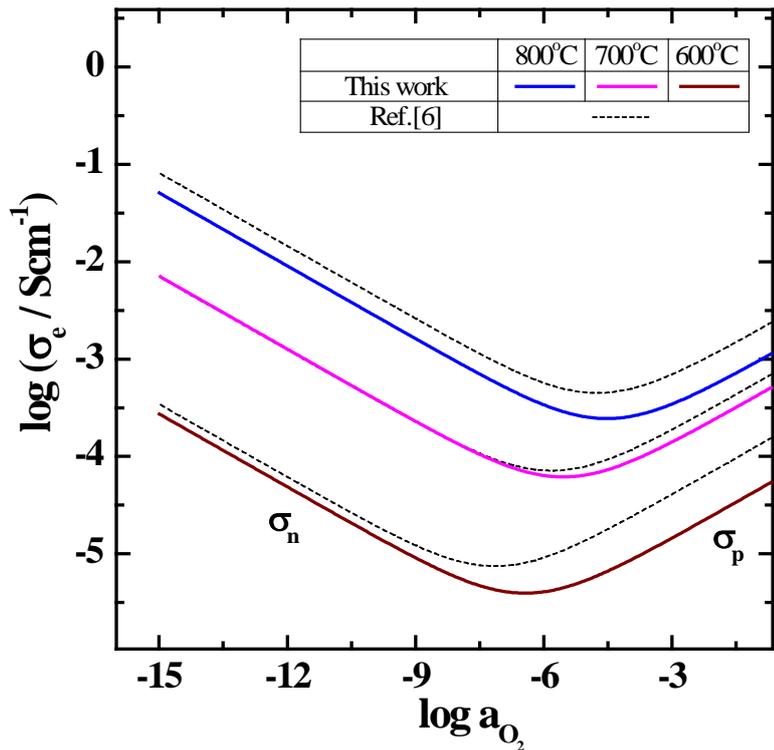


Fig. 4. 4. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at different temperatures

4.1.2 YSZ의 부분 전자 전도도

YSZ의 고체 내의 반응속도가 YDB에 비해 매우 느리므로 YDB의 부분 전자 전도도 측정 온도보다 높은 $900 \leq T/^{\circ}\text{C} \leq 1100$ 온도 영역에서 측정하였다. 분위기 가스는 YDB의 측정과 마찬가지로 공기(Air)로 고정된 상태에서 시편에 정전류를 흘려주어 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압을 측정하였다. Fig. 4. 5 에 시편에 정전류를 흘려주었을 때 시간에 따른 전압의 변화를 나타내었다.

본 연구에서 측정한 산소 분압이 0.21 atm 일 때 YSZ의 전자와 정공의 전도도(σ_n^* , σ_p^*)와 문헌에서 보고하는 수치를 Table 4. 3 에 비교하였다. 측정된 전자 전도도는 문헌값에 비해 약 1.5-2배 작게 나타났지만 매우 근사한 수치이다.

그리고 Fig. 4. 7에 나타낸 온도에 따른 σ_n^* , σ_p^* 그래프의 기울기로부터 전자와 정공의 전도도의 활성화 에너지, Q_A 를 구하여 온도와 산소 분압에 따른 YSZ의 전자에 의한 전도도(σ_n)와 정공에 의한 전도도(σ_p)를 구하였다. 이를 Table. 4. 4 에 정리하였다. 그리고 Table 4. 4 의 결과를 이용해 YSZ의 부분 전자 전도도를 Fig. 4. 8 에 나타내었다. 본 연구에서 측정한 YSZ의 부분 전자 전도도는 문헌값과 큰 차이가 없다.

따라서 본 연구에서 사용한 YDB, YSZ의 부분 전자 전도도가 문헌에서 보고하는 수치와 큰 차이가 없으므로 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 측정 결과와 비교하는데 문제가 없음을 판단하고 실험을 진행하였다.

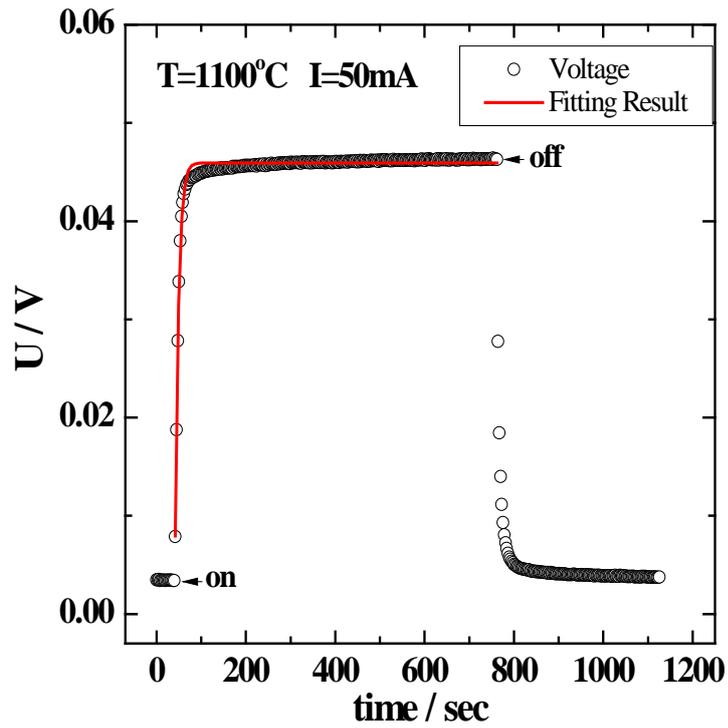


Fig. 4. 5. Temporal variation of voltage U of YSZ when a constant current (50 mA) is applied at 1100°C

$$\tau = 7.51 \pm 0.12 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (5.39 \pm 0.09) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

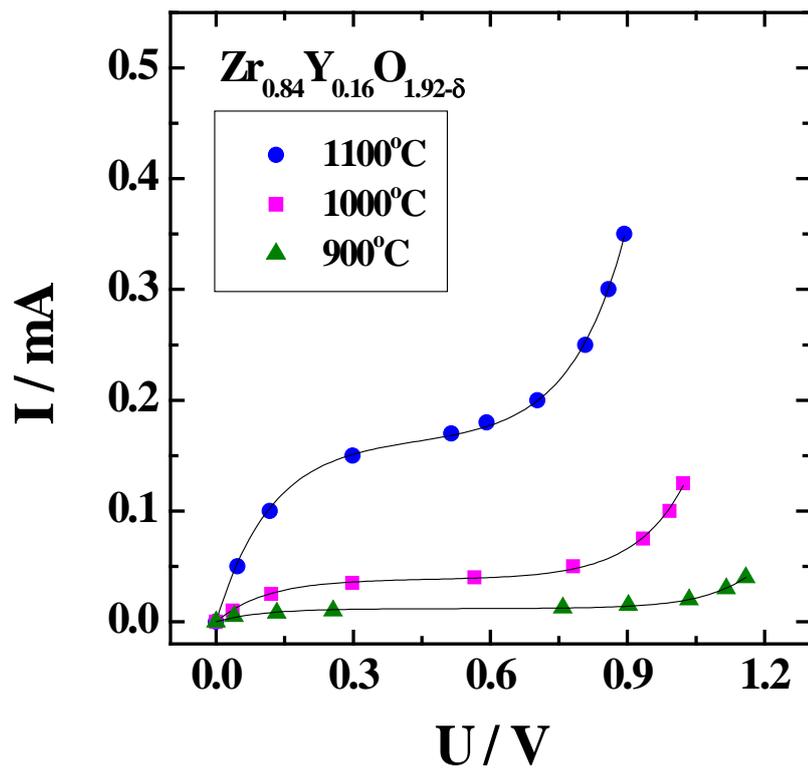


Fig. 4. 6. I-U curve of YSZ at different temperatures

Table 4. 3. Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{O_2} = 0.21$ atm

Partial electronic conductivity / Scm^{-1}		Temp / $^{\circ}\text{C}$		
		1100	1000	900
This work	σ_n^*	$(5.16 \pm 0.07) \times 10^{-8}$	$(4.33 \pm 0.09) \times 10^{-9}$	$(1.83 \pm 0.05) \times 10^{-10}$
	σ_p^*	$(8.61 \pm 0.07) \times 10^{-5}$	$(2.18 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	$(7.31 \pm 0.23) \times 10^{-6}$
Ref.[2]	σ_n^*	1.11×10^{-7}	8.45×10^{-9}	4.15×10^{-10}
	σ_p^*	1.18×10^{-4}	3.90×10^{-5}	1.06×10^{-5}

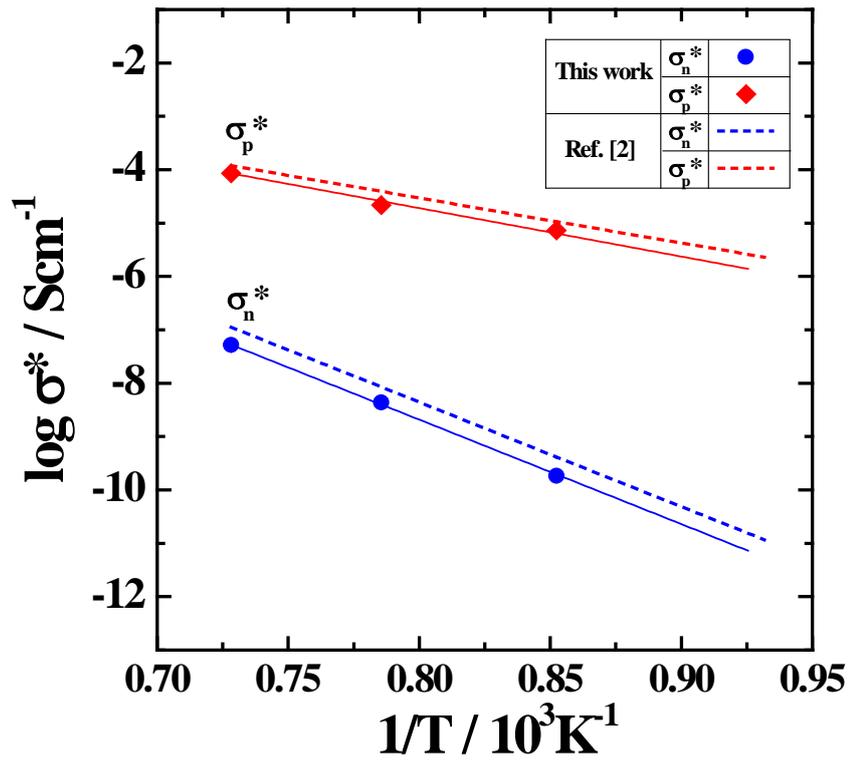


Fig. 4. 7 Electron and hole conductivity of YSZ at $P_{O_2}=0.21$ atm at different temperatures

Table. 4. 4. Electron and hole conductivity of YSZ

This work	$\sigma_n (S / cm) = (9.34 \pm 0.02) \times 10^6 \exp\left(-\frac{3.88 \pm 0.10 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = (3.39 \pm 0.04) \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.80 \pm 0.16 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{1/4}$
Ref. [2]	$\sigma_n (S / cm) = 1.31 \times 10^7 \exp\left(-\frac{3.88 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{-1/4}$
	$\sigma_p (S / cm) = 2.35 \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.67 eV}{kT}\right) P_{O_2}^{1/4}$

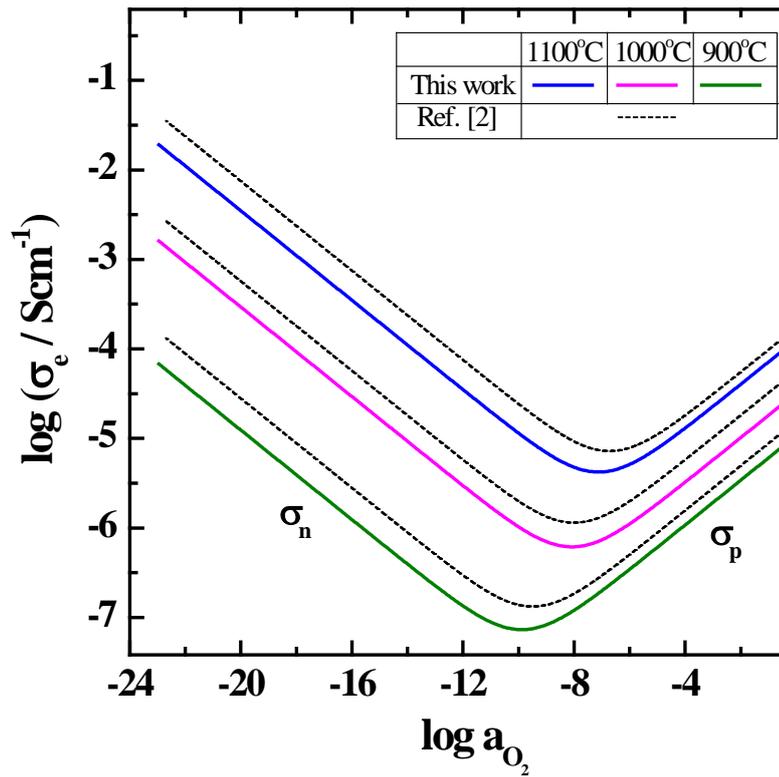


Fig. 4. 8. The partial electronic conductivity of YSZ as a function of oxygen partial pressure at different temperatures

4.1.3 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도

YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 구하기 위하여 3.4절에 소개한 Hebb-Wagner 분석법을 이용하였다. PLD법으로 YSZ를 YDB 두께의 약 1/2000 수준으로 증착시킨 후 YSZ가 이온 차단 전극쪽에 위치하도록 셀을 제작하였다.

준비된 셀을 측정 온도와 분위기 가스(Air)에서 충분히 안정시킨 후 특정 전류를 흘려주어 Fig. 4. 8 과 같이 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압 값을 측정하여 Fig. 4. 9 와 4. 10의 전류(I)-전압(U) 곡선으로 도시하였다.

Fig. 4. 9와 4. 10에 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 함께 3.4절에서 언급한 바와 같이 Continuity hypothesis를 가정하여 계산한 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 YDB와 YSZ 각각의 전류-전압 곡선을 문헌에서 보고하는 부분 전자 전도도를 통해 계산하여 함께 나타내었다. [6] [2]

앞서 3.4절의 식 (3.38)을 이용하여 전류-전압 곡선으로부터 부분 전자 전도도를 구할 수 있음을 알고 있다. Fig. 4. 9와 4. 10에 나타난 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, Continuity hypothesis를 이용하여 계산한 YDB/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, 그리고 YDB와 YSZ의 전류-전압 곡선의 기울기로부터 각각의 부분 전자 전도도를 구하여 Fig. 4. 11과 4. 12에 나타내었다.

YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도는 Fig. 4. 11과 4. 12에서 보듯이 정공(hole)에 의한 전자 전도가 우세한 영역 (P-type)에서는 전자 전도 억제 효과가 뚜렷이 나타났지만 전자(electron)에 의한 전자 전도가 우세한 영역 (N-type)에서는 전자 전도 억제 효과가 매우 작았다. 즉 본 연구에서는 YDB/YSZ 이중층 전해질에서 산소 분압이 낮아질수록 YSZ에 의한 전자 전도 억제 효과가 감소하는 것으로 나타났다.

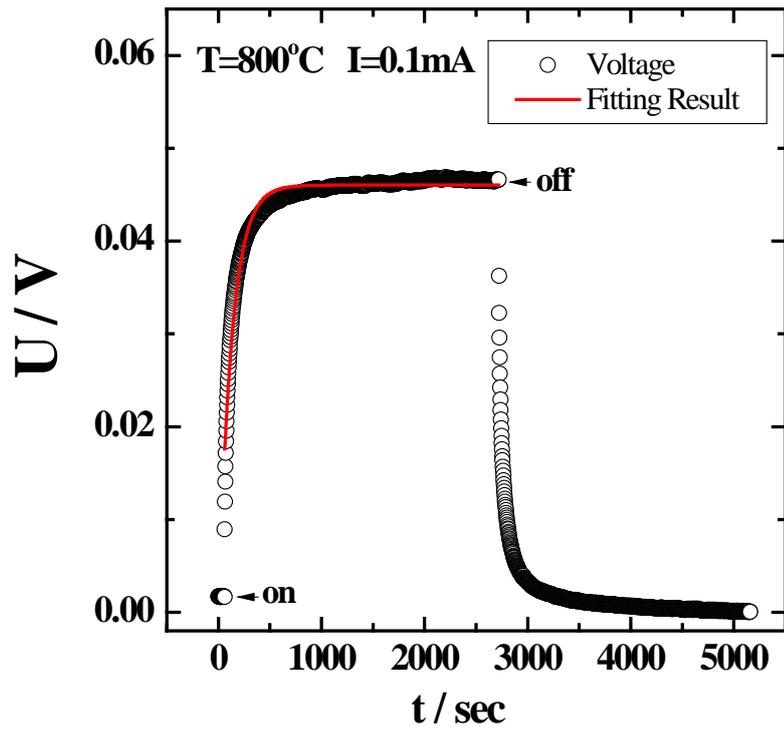


Fig. 4. 8. Temporal variation of voltage U of YDB/YSZ bilayer when a constant current (0.1 mA) is applied at 800°C

$$\tau = 127 \pm 2 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (1.225 \pm 0.014) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

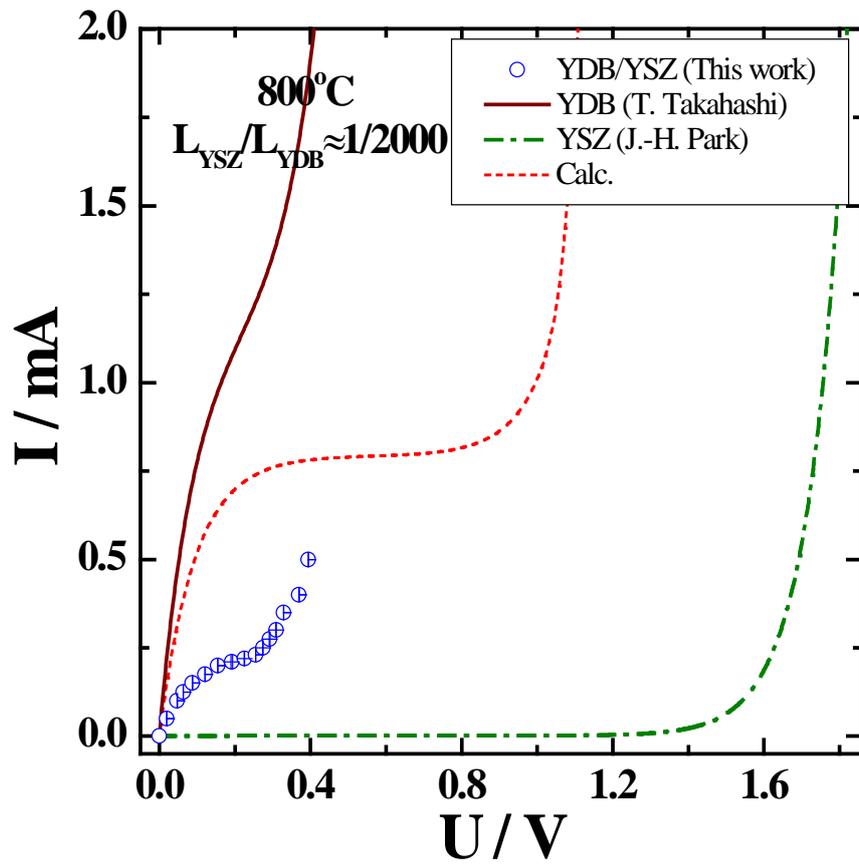


Fig. 4. 9. I-U curve of YDB/YSZ bilayer at 800°C

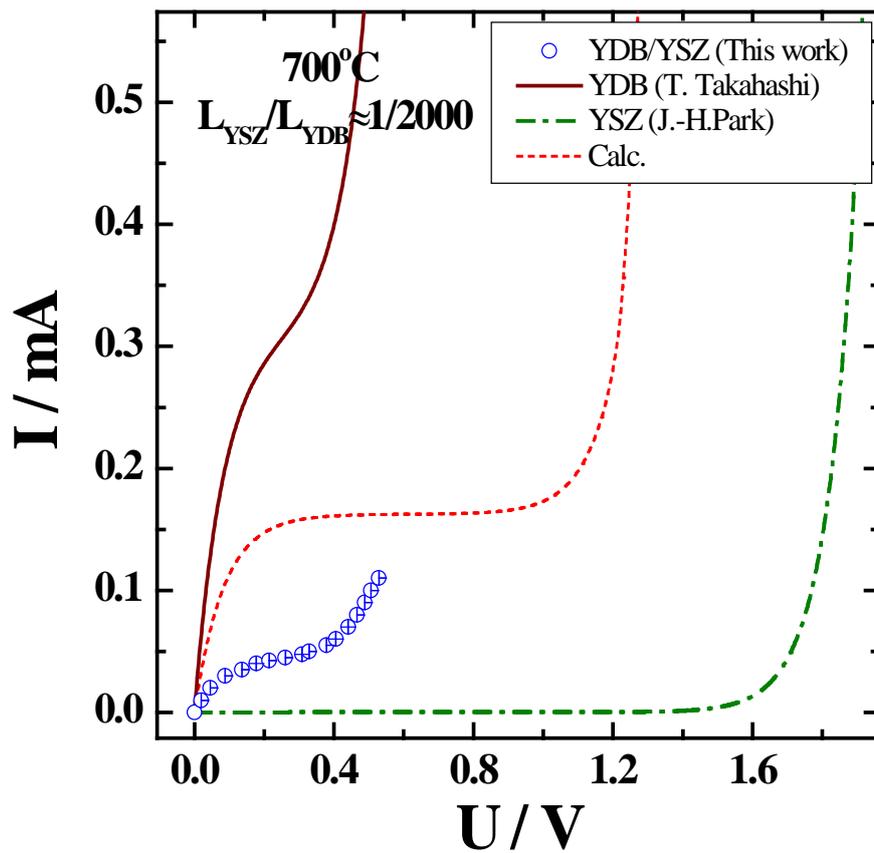


Fig. 4. 10. I-U curve of YDB/YSZ bilayer at 700°C

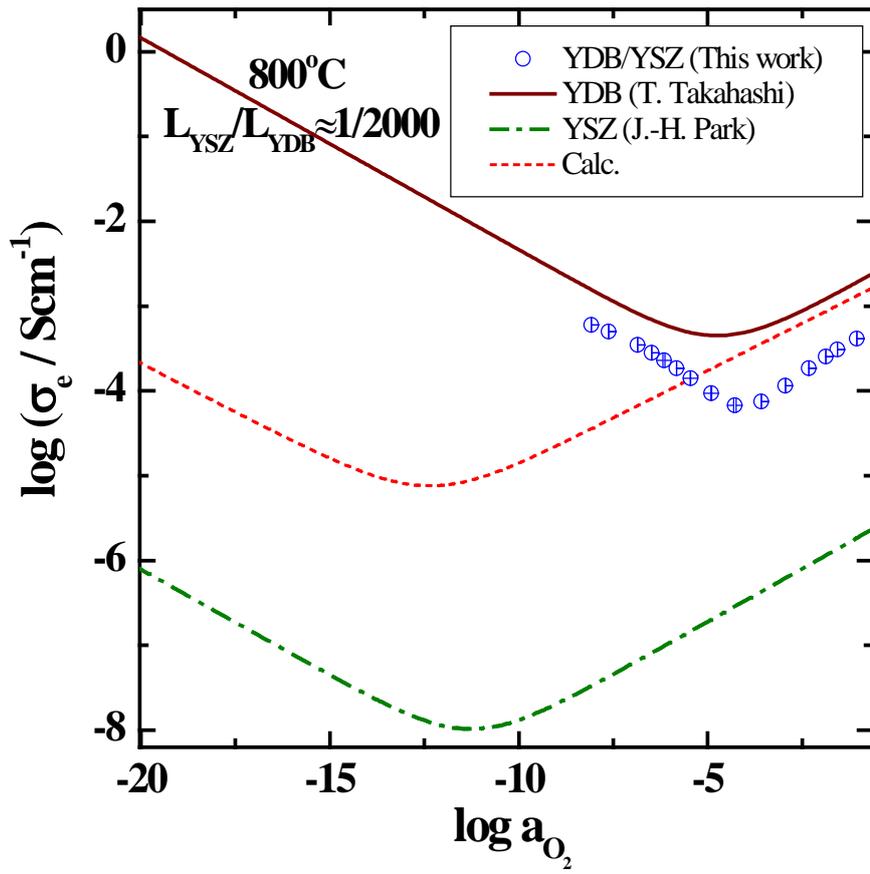


Fig. 4. 11. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C

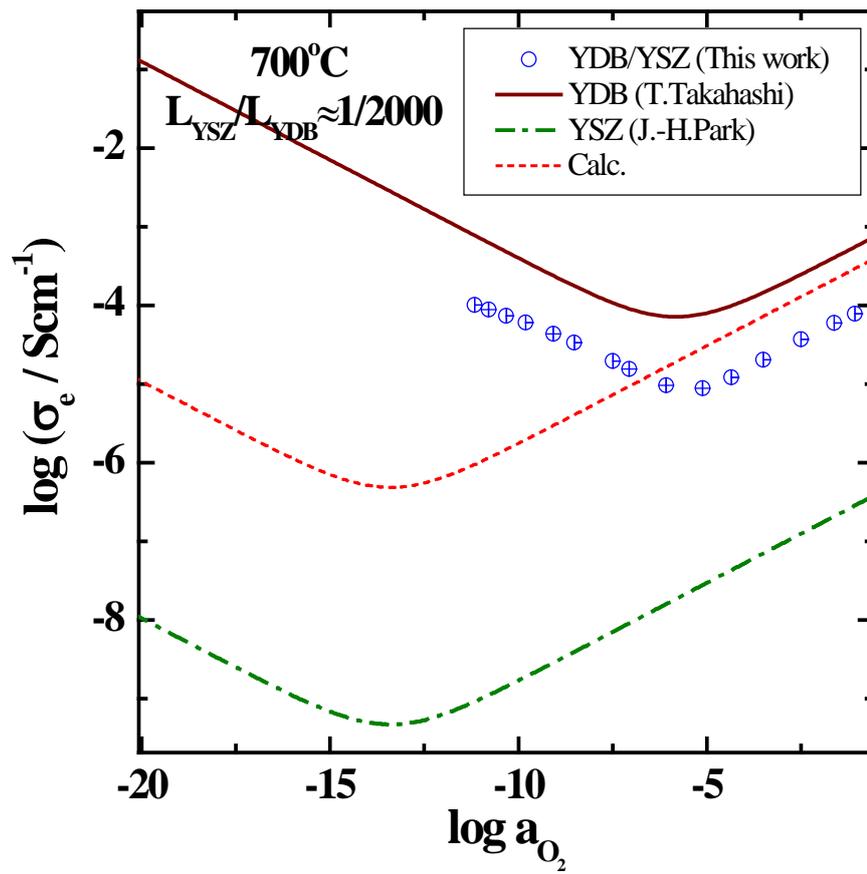


Fig. 4. 12. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 700°C

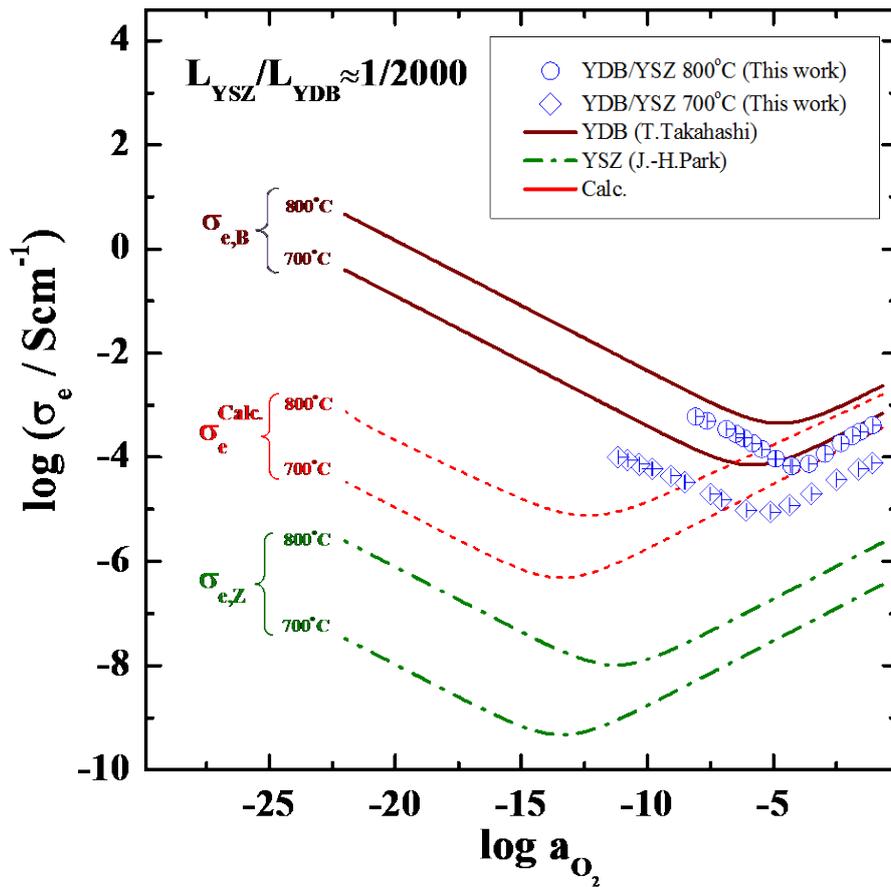


Fig. 4. 13. The partial electronic conductivity of YDB/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at different temperature

YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도가 낮은 산소 분압으로 갈수록 예측했던 결과처럼 크게 억제되지 못한 원인으로 이온 차단 셀을 제작할 때 이온 차단 전극으로 외부에서 산소가 유입되지 못하도록 차단하는 역할을 하는 밀봉재(Aremco. Cerama-bind™)와 YDB/YSZ 이중층 시편 사이의 반응이 의심된다. Bismuth계 전해질은 Ceria계, Zirconia계 전해질에 비해 반응성이 크고 낮은 산소 분압에서 열역학적으로 불안정하기 때문에 밀봉재와 반응이 더 심하게 일어났을 것이라고 생각된다.

YDB/YSZ 이중층 시편과 밀봉재 사이의 반응을 실제로 일어났는지 확인하기 위하여 실험이 끝난 시편을 주사 전자 현미경(SEM)과 에너지 분산 분광 분석(EDS)을 이용하여 확인하였다.

Fig. 4. 14 에서 보듯이 이온 차단 전극으로 사용한 Au foil 쪽의 YDB가 심하게 훼손되어 부분적으로 박리가 된 것을 볼 수 있다. 이 부분은 YSZ 박막이 증착되어 있던 부분으로 이미 YSZ 막이 손실되어 전자 전도를 억제시켜주는 층이 사라졌음을 알 수 있다.

또한 EDS 결과를 보면 본 연구에서 사용한 유리계 밀봉재의 주 성분인 Si 가 시편 전체에 침투하여 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 산소 분압이 낮아질수록 밀봉재가 비교적 침투하기 쉬운 시편과 전극 사이로 침투하여 반응한 것으로 판단 된다.

앞서 수행한 YDB의 부분 전자 전도도 측정에도 동일한 밀봉재를 사용하였음에도 측정이 원활하게 이루어진 것에 반해 YDB/YSZ 이중층의 경우 밀봉재의 침투가 극명한 원인으로 YDB/YSZ 이중층의 계면이 비교적 밀봉재가 침투하기에 취약한 것으로 의심된다.

그러나 YDB/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 측정 결과에서 보듯이 산소 분압이 10^{-5} atm 이상에서는 전자 전도도 억제 효과가 뚜렷이 나타나는 것으로 보아 YDB/YSZ 이중층 전해질의 가능성을 타진할 수 있었다. 따라서 YDB 시편과 반응성이 크지 않는 밀봉재로 대체하여 낮은 환원 분위기에서도 전자 전도도가 억제 되는지 또한 YDB의 상분해가 억제되는지 확인할 필요가 있다.

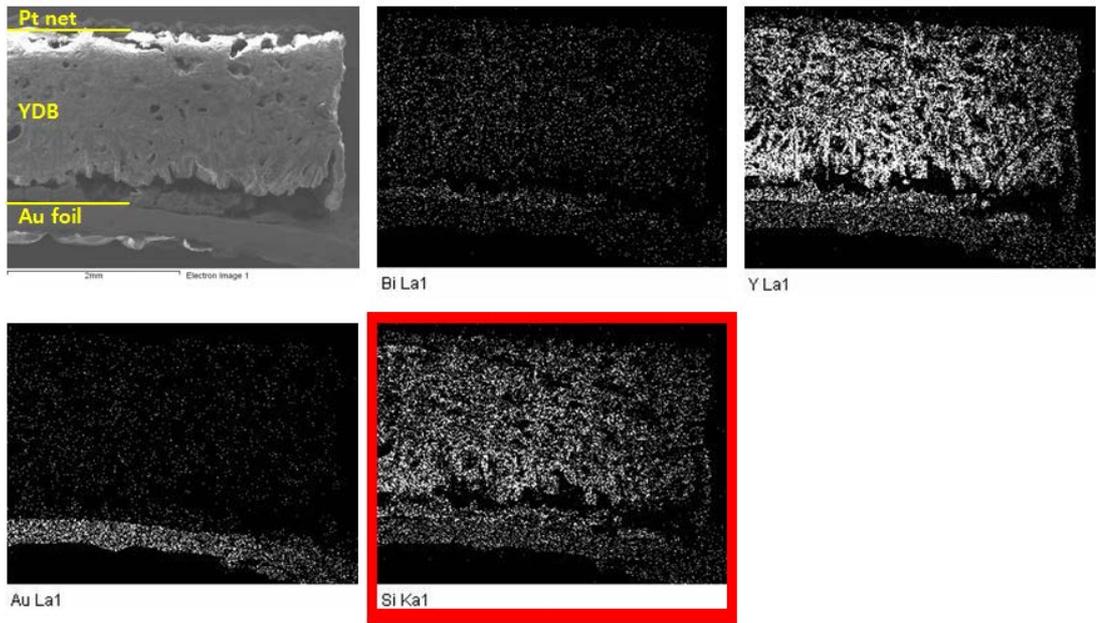


Fig. 4. 14. SEM and EDS cross section images of YDB/YSZ bilayer after experiments

4.2 YDB의 상분해 거동

4.2.1 탈분극 과정에서 상분해 거동

YDB (yttria-doped bismuth oxide)는 높은 산소 이온 전도도를 가진 고체 전해질 물질이다. Takahashi [6]가 보고한 Ytria 27 mol%를 도핑한 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 의 전도도는 700도에서 이온 전도도가 약 0.21 S/cm 로서 같은 온도에서 YSZ (yttria-stabilized zirconia)의 이온 전도도 0.036 S/cm 에 비해 약 10배 가량 높은 값을 가진다.

YDB가 갖는 이러한 높은 이온 전도도는 현재 YSZ를 전해질로 사용하는 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 고온작동으로 인한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 주목 받고 있다. 그러나 Bi_2O_3 는 낮은 산소 분압 분위기에서 상분해(Decomposition)가 일어나며 열역학적으로 매우 불안정하다. 즉 YDB가 SOFC의 전해질로 사용되었을 경우 연료조건에서의 산소 분압에 노출되었을 때 상분해가 일어나 전자 전도도 증가로 인한 성능 저하가 불가피하다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서는 먼저 Bi_2O_3 의 상분해에 대해 이해하여야 하지만, 현재까지 Bi_2O_3 의 상분해 거동에 관한 고체반응속도론(kinetics)적 측면에 대해서는 많이 다루어지지 않았다.

T. Takahashi[33]는 Bi와 Bi_2O_3 의 평형 산소 분압을 측정하였는데 그 값은 600도에서 약 $10^{-13.1}$ atm 이다. 또한 Ar 분위기 ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$ atm)에서 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 전해질에 정전류를 흘려 주었을 때 3 mAcm^{-2} 가 한계 전류(limiting current)였으며, 이때 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 의 색이 검게 변하는(blackened) 현상을 발견하였다. 이 검게 변한 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 의 평형 산소분압은 Bi와 Bi_2O_3 의 평형 산소 분압과 일치하였다.

Fig. 4. 15 에 T. Takahashi[6]가 상분해가 일어난 YDB의 기전력(e.m.f)을 기준 산소 분압 10^{-4} atm 에 대하여 측정한 결과를 나타내었다.

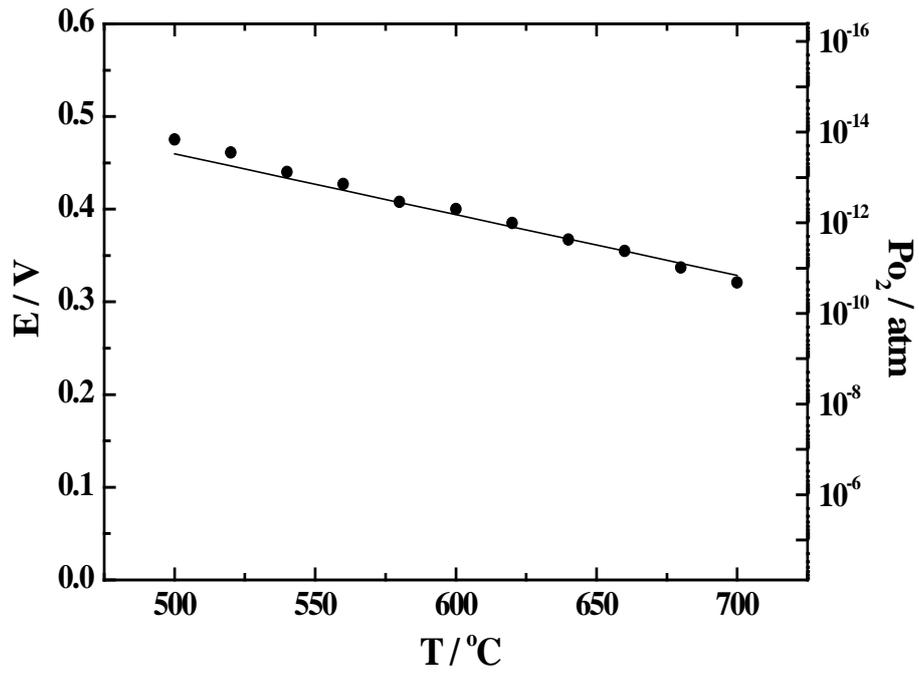


Fig. 4. 15. Open circuit e.m.f versus temperature relation for the Bi₂O₃-Y₂O₃ (27mol%) at $P_{O_2} \approx 10^{-4}$ atm [6]

본 연구에서도 분극법을 이용한 YDB의 부분 전자 전도도 측정 중 상분해가 일어나게 되는 전압 이상으로 전류를 인가시켜 주었다가 정상 상태에서 도달한 뒤 전류의 흐름을 멈추었을 때 탈분극(depolarization) 과정에서 비정상적인 거동이 발견되었다.

Fig. 4. 16 은 YDB의 부분 전자 전도도를 측정하기 위한 이온 차단 셀에 정전류를 흘려 주었다가 전압이 정상 상태에 도달한 후 흘려주던 전류를 멈추었을 때 시간에 따른 전압이 변하는 거동이다. 그림에서 (a)는 정상 상태에서의 전압이 0.3 V에 도달하지 않았을 때, (b)는 0.3 V가 넘어선 후의 거동이다. 두 그림에서 확연한 차이가 발생한 곳은 흘려주던 전류를 멈추었을 때 탈분극(depolarization)과정에서 그림 (b)에서 보듯이 일정 시간 동안 전압이 정체되는 현상이 발견된 점이다.

이러한 거동은 YDB/YSZ 이중층 전해질의 부분 전자 전도도 측정 중에도 발견이 되었다. (Fig. 4. 17)

Fig. 4. 15 에서 T. Takahashi가 보고한 700도에서 상분해가 일어난 YDB의 기전력은 약 0.32 V로 이를 Nernst 식

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (4.4)$$

을 이용하여 산소 분압이 0.21 atm 일 때로 환산하면 약 0.5 V가 된다.

마찬가지로 600도에서 산소 분압이 0.21 atm 일 때 상분해가 일어난 YDB의 기전력은 약 0.64 V가 된다.

Fig. 4. 17 의 YDB/YSZ 이중층의 시간에 따른 전압 변화를 보면 앞서 언급한 탈분극 과정에서 전압의 감소가 정체되는 현상이 나타나기 시작하는 정상 상태에서의 전압은 700도에서는 약 0.53 V 이상, 600도에서는 약 0.64 V 이상 이었다.

이는 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력 값과 매우 근사하며 이 특정 전압 이상이 인가된 후에는 모든 실험 결과에서 탈분극 과정 중 전압의 감소가 정체되는 현상이 발견 되었다.

따라서 이러한 거동은 YDB의 상분해와 관련이 있을 것이라 예측되며 YDB/YSZ 이중층에서도 같은 현상이 발견된 점으로 보아 YDB/YSZ 이중층에서 YSZ 막이 어떠한 이유로 손실이 되어 YDB의 전자 전도도

역제는 물론 YDB가 낮은 산소 분압에서 상분해 되는 것을 막아주지 못한 것으로 판단된다.

이 현상에 대해 다음 절에 자세히 분석하였다.

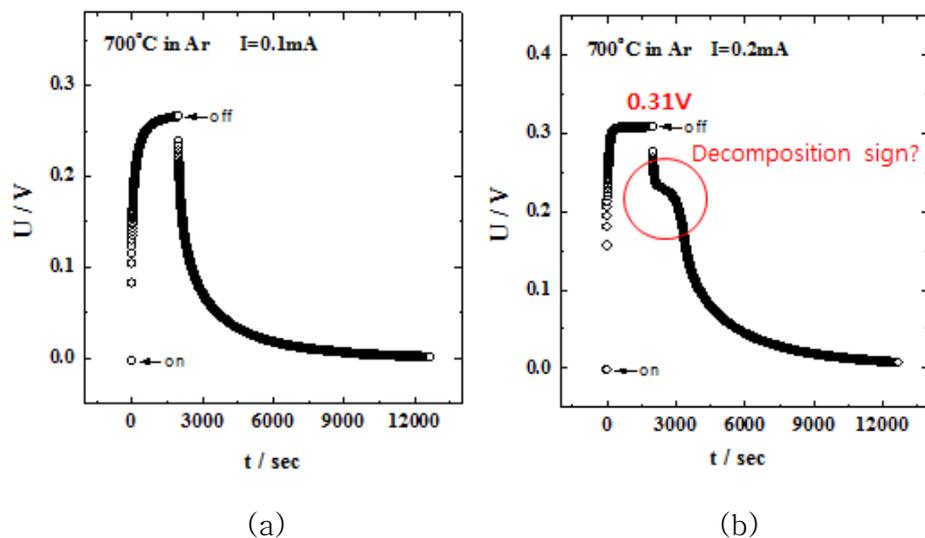


Fig. 4. 16. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached 0.3 V (b) the steady state voltage exceed 0.3 V

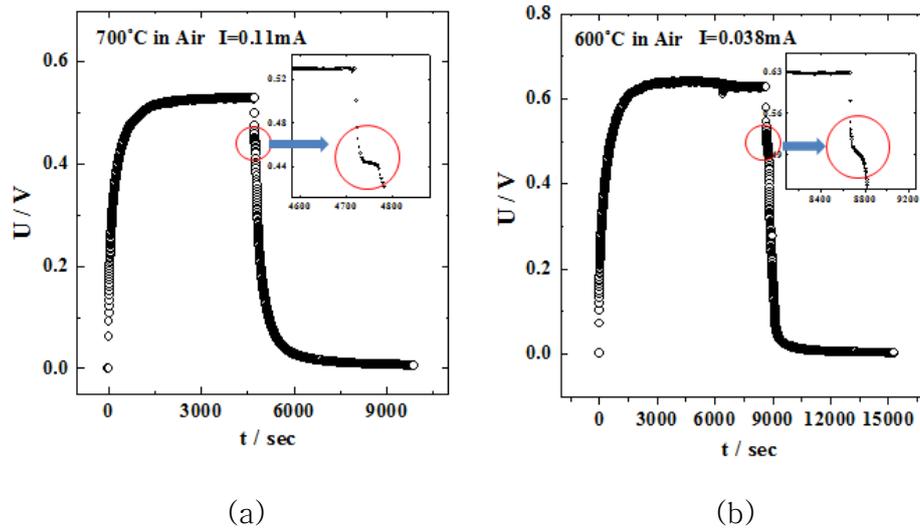


Fig. 4. 17. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB/YSZ bilayer polarization cell
 (a) 700°C , $I=0.11\text{ mA}$ (b) 600°C , $I=0.038\text{ mA}$

4.2.2 분극법을 이용한 상분해 산소 분압 측정

앞서 4.2.1절에서 Hebb-Wagner 분극법을 이용해 YDB의 부분 전자 전도도 측정 중 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력 이상의 전압이 YDB 분극셀에 인가 될 때, 탈분극 과정에서 전압의 감소가 정체되는 현상을 언급하였다.

이 현상이 YDB의 상분해와 직접적인 관련이 있는지, 또 어떠한 이유로 이러한 현상이 일어나는지, 그 현상을 설명하기 위한 분석 방법 등을 자세히 다루어 보고자 한다.

실험에 앞서 3. 3절의 YDB 시편 제조 방법과 동일하게 시편을 다시 제조하였다. 준비된 시편을 3. 3절의 이온 차단 전극 셀 제조 방법과 동일하게 제조한 뒤 온도는 700℃, 산소 분압은 Ar 분위기 ($\log P_{O_2} = -3.92 \pm 0.07$)에서 4.1.1절의 YDB 부분 전자 전도도 측정 방법과 동일하게 진행하였다.

Fig. 4. 18 은 이온 차단 상태에서 T. Takahashi[6]가 보고한 Ar 분위기에서 상분해된 YDB의 기전력 값 0.32 V 전까지 측정한 YDB의 전류(I)-전압(U) 곡선이다. 문헌[6]에서 보고하는 YDB의 전자 전도도로부터 Ar 분위기에서의 전류-전압 곡선을 계산하여 함께 비교하였다. 그리고 앞서 3. 4절의 전자와 정공의 전도도 분리 방법으로 YDB의 부분 전자 전도도를 구하여 Fig. 4. 19 에 문헌값으로 계산한 것과 함께 나타내었다.

Fig. 4. 18 과 4. 19 에서 보듯이 YDB 상분해 전압(U^*) 전까지 측정한 부분 전자 전도도는 문헌값과 매우 유사함을 알 수 있다.

그렇다면 이제 4.2.1절에서 언급한 바와 같이 상분해 전압 이상으로 전압이 인가될 때에는 어떠한 거동이 나타나는지 확인하기 위하여 흘러주는 전류를 높여가며 실험을 계속 진행 하였다.

앞서 4.2.1절에서 확인한 바와 같이 이번에도 YDB 상분해 전압 이상으로 전압이 인가 될 때 시간에 따른 전압의 변화에서 탈분극 과정시 전압의 감소가 정체되는 구간이 나타났다. 이를 상분해 전압 도달 전과 도달 후의 전압 변화로 구분하여 Fig. 4. 20 에 나타내었다.

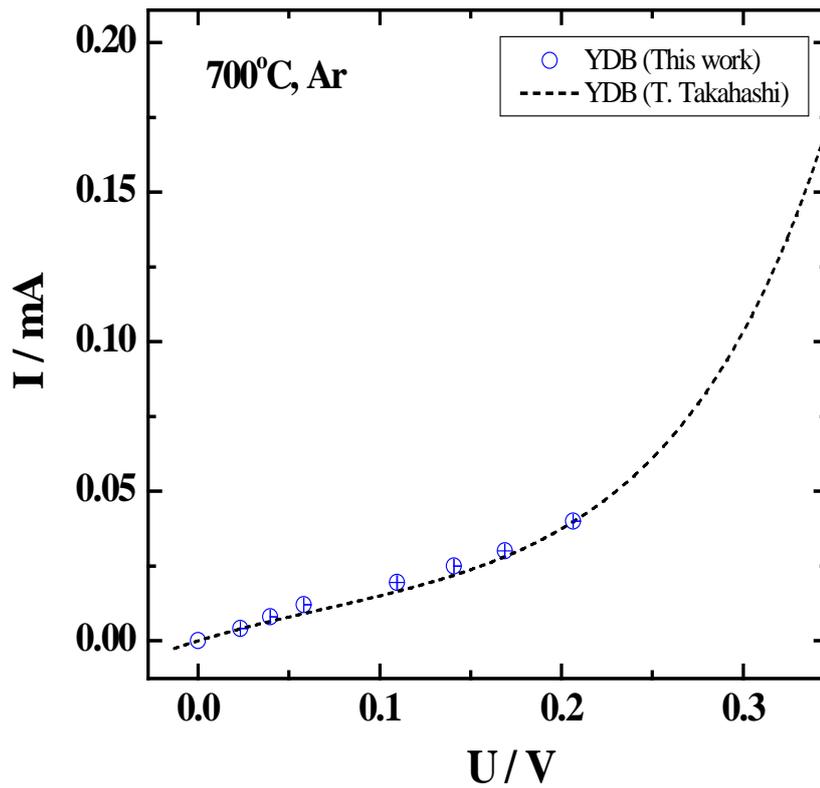


Fig. 4. 18. I-U curve of YDB at 700°C in Ar atmosphere

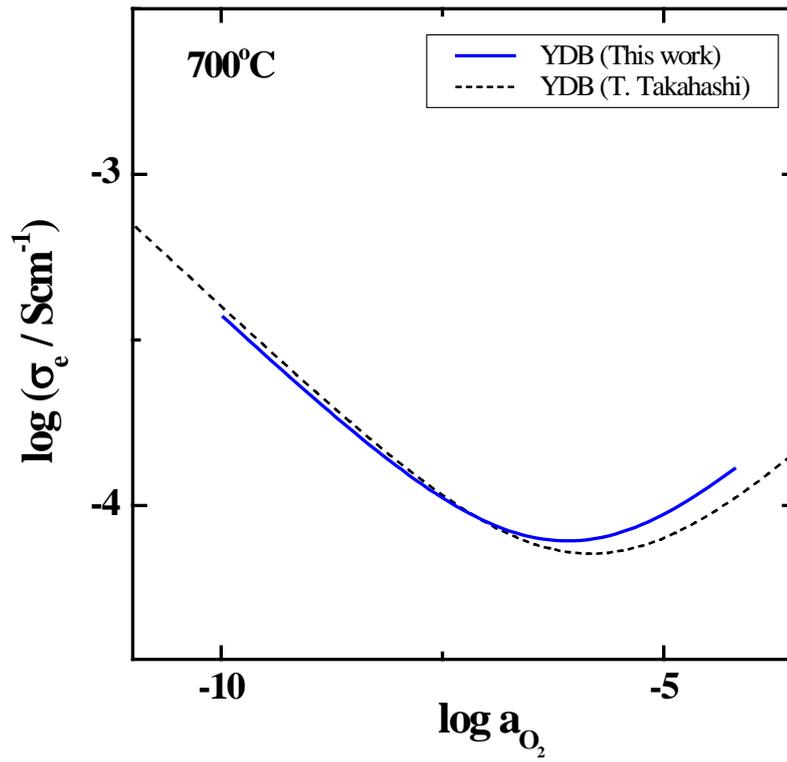
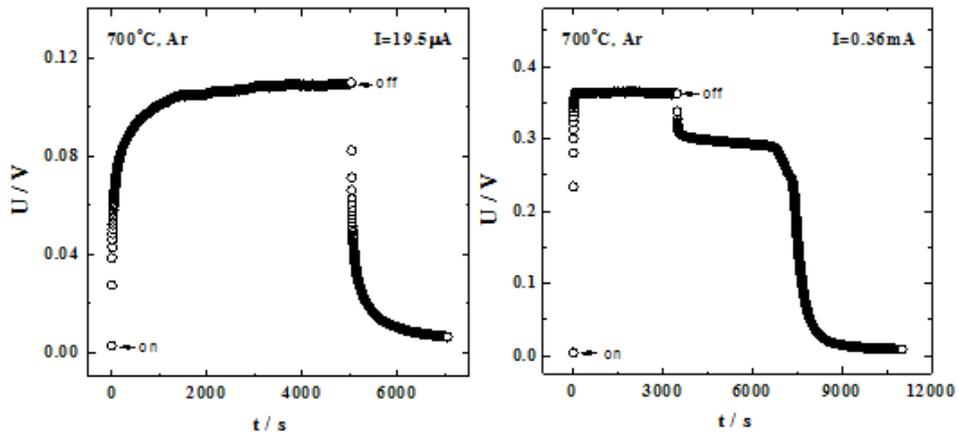


Fig. 4. 19. The partial electronic conductivity of YDB as a function of oxygen partial pressure at 700°C



(a) $U < 0.3\ \text{V}$

(b) $U > 0.3\ \text{V}$

Fig. 4. 20. Temporal variation of voltage U when a constant current is applied to YDB polarization cell, (a) the steady state voltage not reached $0.3\ \text{V}$ (b) the steady state voltage exceed $0.3\ \text{V}$

Fig. 4. 20 은 YDB 분극셀에 정전류(constant current)를 흘려주었을 때 시간에 따른 전압(voltage)의 변화 거동이다. 그림에서 보듯이 정전류를 인가(on)하는 순간 전압이 증가한다. 초기에 전류를 흘려준 순간에는 YDB를 통해 산소 이온에 의한 전도와 전자에 의한 전도가 함께 일어난다. 그러나 이온 차단 전극(ion blocking electrode)에 의해 산소 이온에 의한 전도는 점차 감소하면서 저항이 증가하므로 전압이 증가하게 된다. 이윽고 정상 상태(steady state)에 도달하면 산소 이온에 의한 전도는 0 이 되고, 전자에 의한 전도만 일어나게 된다. 이때의 전압은 YDB 시편 양단의 산소 화학 포텐셜(oxygen chemical potential) 차이를 나타낸다. 정상 상태에서의 전압값을 측정한 후 흘려주던 전류를 멈추게(off) 되면 YDB의 전체 저항에 의한 전압 강하(voltage drop)에 의해 전압이 감소 하였다가, 이윽고 YDB 시편 양단의 산소 화학 포텐셜 차이에 의해 가역 전극(reversible electrode)으로부터 이온 차단 전극으로 산소가 확산되면서 산소 화학 포텐셜 차이가 줄어들게 된다. 따라서 Fig. 4. 20 의 (a)에서와 같이 전압이 감소하게 되고 YDB 시편 양단의 산소 화학 포텐셜이 같아지게 되면 전압은 0 에 수렴하게 된다.

그러나 Fig. 4. 20 의 (b)를 보면 정상 상태에서의 전압이 0.3 V 이상이 된 후 탈분극 과정에서 전압 감소가 정체되는 것을 명확하게 확인할 수 있다. 이렇게 전압 감소가 정체되는 구간을 임의로 정체 전압(arrest voltage)이라고 명명하고 정상 상태에서 전압이 0.3 V 이상인 실험 결과를 모아 정체 전압 값이 일정한 지 Fig. 4. 21 에 비교하였다.

그림에서 보듯이 인가된 전류의 값이 다름에도 불구하고 정체 전압 값은 0.296 ± 0.022 V로 일정한 것을 알 수 있다.

위와 같이 특정 전압 이상이 인가되면 흘려준 전류값에 상관없이 정체 전압은 일정하고, 이는 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해된 YDB의 기전력과 일치하며 이러한 거동은 YDB가 상분해 되었을 때 나타나는 현상이라는 주장을 뒷받침 해주고 있다.

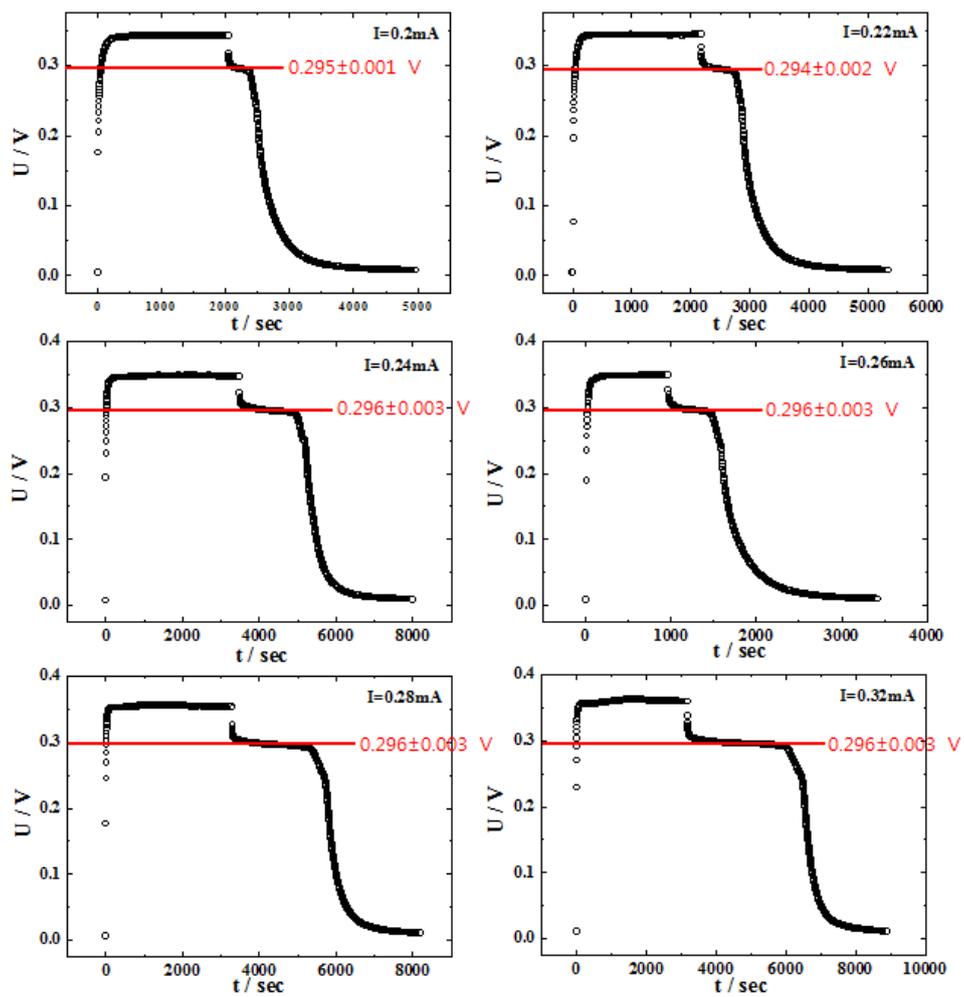


Fig. 4. 21. Temporal variation of voltage U when the steady state voltage exceeding 0.3 V is applied to YDB polarization cell

YDB가 상분해 되었을 때 시간에 따른 전압 변화 거동에서 정체 시간이 생기는 이유에 대해서 생각해보자.

우선, YDB의 상분해가 일어나기 시작하는 전압은 엄밀히 말해서 상분해가 일어나기 시작하는 산소 분압(oxygen partial pressure)으로 봐야 할 것이다. 왜냐하면 YDB 시편 양단의 기전력(E)은 식 (4.4)의 Nernst 식을 따르기 때문이다.

가역 전극 쪽의 산소 분압이 분위기 가스의 산소 분압으로 고정되어 있으므로 측정된 정상 상태에서의 전압으로부터 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압을 구할 수 있다. 따라서 0.3 V 에서 상분해가 일어난다고 했을 때, 700°C에서 YDB의 상분해가 일어나는 산소 분압은 약 6.1×10^{-11} atm 이다.

YDB 분극셀의 가역 전극에서 이온 차단 전극 방향으로 정전류를 흘려주면 이온 차단 전극에서 가역 전극 방향으로 산소 이온이 이동하게 된다. 따라서 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압은 낮아지게 되는데, 이때의 산소 분압이 약 6.1×10^{-11} atm 이하로 낮아지게 되면 이온 차단 전극 부근의 YDB가 상분해가 일어난다. 이를 Fig. 4. 22 에 간단한 모식도로 나타내었다.

그리고 흘려주던 전류를 멈추게 되면 시편 양단의 산소 분압 차이에 의해 가역 전극에서 이온 차단 전극으로 산소가 확산된다. 그러나 이온 차단 전극 쪽에 상분해가 일어나 Bi metal 이 존재하므로 확산되어 들어간 산소가 Bi metal과 만나 다시 Bi_2O_3 를 생성하는 동안에는 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압이 일정하게 유지된다. 또한 Fig. 4. 21 과 같이 인가시킨 전류의 값이 클수록 정체 전압은 더욱 오래 지속되는 것을 확인할 수 있다. 즉 시편을 통과한 전하량은 인가시킨 전류값에 인가시킨 시간을 곱한 것이므로, 전하량에 비례하여 상분해되는 양이 증가하는 것이다.

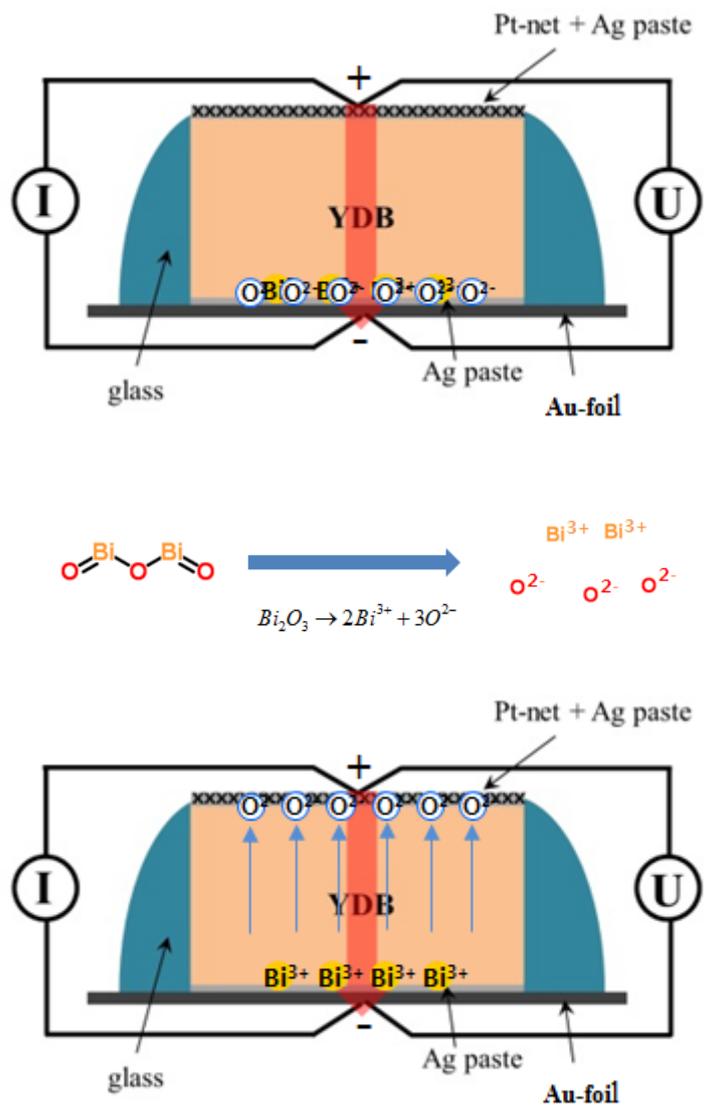


Fig. 4. 22. Schematic diagram of YDB decomposition reaction

YDB의 상분해가 일어난 후 다시 Bi metal과 산소가 만나 Bi_2O_3 를 생성하는 동안에 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압이 일정하게 유지 되는 현상에 대해 설명해 보자.

상분해가 일어나기 전 YDB의 자유도(degree of freedom, F)는 다음과 같다.

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad (4.5)$$

여기서 C 는 성분(component)의 수, P 는 상(phase)의 수이다. YDB의 경우 Bi_2O_3 에 일정량의 Y_2O_3 를 도핑하여 Y가 Bi 자리를 치환하는 것이므로 이성분계(binary oxide)로 볼 수 있다. 따라서 YDB의 C 는 2가 되고 P 는 YDB-oxide, Oxygen-gas로 2개이다. 따라서 상분해가 일어나지 않은 YDB의 자유도는 2이다. 즉, 온도와 압력에 따라 특성이 달라지는 것이다. 그러나 본 실험에서 온도가 일정하게 고정되어 있으므로

$$F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1 \quad (4.6)$$

따라서, YDB의 특성을 변화시키는 것은 산소 분압이다.

다음으로 상분해가 일어난 후 YDB의 자유도를 알아보자. Fig. 4. 23의 R. K. Datta[35]가 보고한 Bi_2O_3 - Y_2O_3 의 상태도를 보면 700°C 에서 Bi_2O_3 내 Y_2O_3 의 용해도(solubility)의 한계는 약 38 mol%이다. YDB의 상분해에 의해 생성된 Bi metal은 녹는점이 271.5°C 이므로 700°C 에서 액상으로 존재하게 되고, Y는 YDB 내에 용해된다고 생각하면 상분해가 일어난 YDB의 P 는 YDB-oxide, Oxygen-gas에 Bi-metal이 추가되어 3이 된다. 따라서 자유도가 0이기 때문에 상분해된 영역의 산소 분압이 변하지 않아 전압이 일정한 값을 보이는 것이다.

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0 \quad (4.7)$$

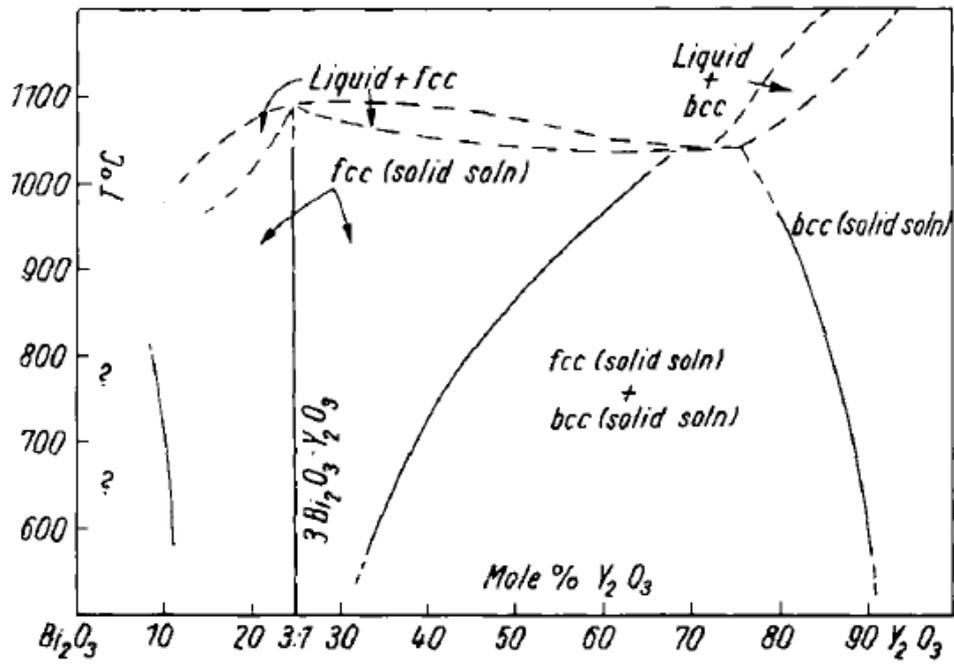


Fig. 4. 23. Phase equilibrium diagram of the system Bi_2O_3 - Y_2O_3 [35]

4.2.3 생성 자유 에너지로부터 상분해 전압 계산

T. Takahashi[33]는 current blackening 방법을 이용하여 YDB를 상분해 시킨 뒤, 이 상분해된 시편의 열린 회로 기전력(OCV)을 측정하여, Bi_2O_3 의 생성 깁스 자유 에너지(formation Gibbs free energy)로부터 Bi metal과 Bi_2O_3 의 평형 상태의 기전력을 계산한 결과와 비교하였는데 그 값이 일치하며, 상분해된 YDB의 XRD 분석 결과 Bi metal의 회절 패턴은 관찰 되었지만 Y_2O_3 의 회절 패턴은 관찰되지 않은 점으로 볼 때, YDB의 상분해 반응은 Bi_2O_3 의 상분해 반응으로 보아도 무방하다고 하였다.

생성 깁스 자유 에너지로부터 Bi metal과 Bi_2O_3 의 평형 상태 기전력을 계산하는 방법은 다음과 같다. 먼저, Bi_2O_3 의 상분해 반응은 역으로 2개의 Bi 와 3개의 O 가 만나 Bi_2O_3 가 되는 반응이므로



위의 반응에 대한 반응 깁스 자유 에너지 (reaction Gibbs free energy, ΔG_{rxn})는

$$\Delta G_{rxn} = \mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^o - 2\mu_{\text{Bi}}^o - \frac{3}{2}\mu_{\text{O}_2}^o + RT \ln \frac{a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Bi}}^2 \cdot a_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad (4.9)$$

이다. 여기서 μ^o 는 표준 상태(standard state)의 화학 퍼텐셜이고, a 는 활동도(activity)이다.

그리고 각 성분이 표준 상태 일 때, Bi_2O_3 의 생성 깁스 자유 에너지는($\Delta G_{f, \text{Bi}_2\text{O}_3}^o$)

$$\Delta G_{f, \text{Bi}_2\text{O}_3}^o = \mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^o - 2\mu_{\text{Bi}}^o - \frac{3}{2}\mu_{\text{O}_2}^o \quad (4.10)$$

이 된다. 식 (4.10)을 식 (4.9)에 대입하고 위의 반응이 평형 일 때

$$\Delta G_{rxn} = 0 \quad (4.11)$$

임을 고려하면

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_{f, Bi_2O_3}^o + RT \ln \frac{a_{Bi_2O_3}}{a_{Bi}^2 \cdot a_{O_2}^{3/2}} = 0 \quad (4.12)$$

순수한 Bi metal과 Bi₂O₃의 활동도는 1 이므로

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = 1.5RT \ln a_{O_2} \quad (4.13)$$

가 된다.

한 편, Nernst 식에 의해 기전력(E)은 다음과 같이 시편 양단의 산소 분압 차이로부터 구할 수 있는데

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{O_2}^{ref.}}{a_{O_2}} \quad (4.14)$$

이를 다시 쓰면

$$4FE = RT \ln a_{O_2}^{ref.} - RT \ln a_{O_2} \quad (4.15)$$

이 되고, 위의 식 (4.15)에 식 (4.13)을 대입하면

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = -6FE + 1.5RT \ln a_{O_2}^{ref.} \quad (4.16)$$

와 같이 정리할 수 있다.

D. Chatterji[34]는 위의 식 (4.16)의 관계를 이용하여 CSZ(Calcia-stabilized Zirconia) 튜브 안에 분말 형태의 Bi, Bi₂O₃ 혼합 전극을 위치시키고 밀봉된 상태에서 분위기 가스를 공기(Air)로 고정하고 온도에 따른 열린 회로 기전력(Open Circuit Voltage, OCV)을 측정하여 아래와 같은 Bi₂O₃의 생성 깃스 자유 에너지 값을 구하였다.

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = -(565000 \pm 4000) + (277 \pm 4)T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.17)$$

위의 식 (4.17)을 이용하여 아래와 같이 온도(T)와 분위기 가스의 산소 분압($a_{O_2}^{ref.}$)에 따라 Bi metal과 Bi₂O₃의 평형 상태에서의 기전력을 구할 수 있다.

$$E = -\frac{1}{6F} \left[-(565000 \pm 4000) + (277 \pm 4)T - 1.5RT \ln a_{O_2}^{ref.} \right] \text{ V} \quad (4.18)$$

본 연구에서 수행한 700°C, Ar 분위기 ($\log P_{O_2} = -3.92 \pm 0.07 \text{ atm}$)에서 Bi metal, Bi₂O₃의 평형 상태에서의 기전력을 식 (4.18)을 이용하여 계산하면 $0.321 \pm 0.008 \text{ V}$ 이다.

4.2.4 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계

앞서 4.2.2절에서 YDB의 상분해가 일어났을 때 시간에 따른 전압의 변화로부터 정체 전압이 YDB의 상분해 산소 분압임을 확인하였다. 이번에는 YDB의 상분해 산소 분압 이상의 전압이 인가되었을 때 정상 상태에서의 전압값을 통해 YDB의 상분해가 발생했을 때 전류(I)-전압(U) 관계를 알아보려고 한다.

Fig. 4. 24 는 YDB의 상분해 전압 이상으로 전압이 인가 되었을 때 정상 상태에서의 전압과 전류의 관계이다. 그림에서 보듯이 0.3 V 이후에 전류-전압 거동은 직선 형태로 증가한다. 이는 YDB가 상분해 되면서 Bi metal과 산소 이온이 생성됨에 따라 산소 이온에 의한 전자 전도가 일어나게 되는데, 이 때의 저항은 산소 이온 전도체인 YDB의 이온 전도도에 의해 결정된다. 그리고 이온 전도도는 산소 분압에 무관하므로 저항이 일정하기 때문에 전체 전도도 측정에서와 같이 전류-전압 거동이 직선 형태가 되는 것이다. 이를 수식적으로 설명하기 위하여 Fig. 4. 25 의 모식도와 같이 상분해가 일어났을 때 YDB 시편의 구조를 생각해 보자. 상분해가 일어난 영역은 상분해 산소 분압에 노출된 이온 차단 전극 쪽에서만 일어났을 것이므로 Fig. 4. 25와 같이 YDB와 상분해가 일어난 부분으로 나누어서 생각할 수 있을 것이다.

YDB 시편 전체에서 local equilibrium을 만족할 때



$$\nabla\mu_o + 2\nabla\eta_e = \nabla\eta_i \quad (4.20)$$

이다. 식 (4.20)에서 μ_o 는 산소의 화학 포텐셜(oxygen chemical potential), η_e 와 η_i 는 각각 전자와 이온의 전기 화학 포텐셜(electrochemical potential)이다.

한 편 시편을 통과하는 전류의 전류 밀도(current density, i)는 전자에 의한 전류 밀도 i_e 와 이온에 의한 전류 밀도 i_i 의 합이므로

$$i = i_e + i_i \quad (4.21)$$

이다.

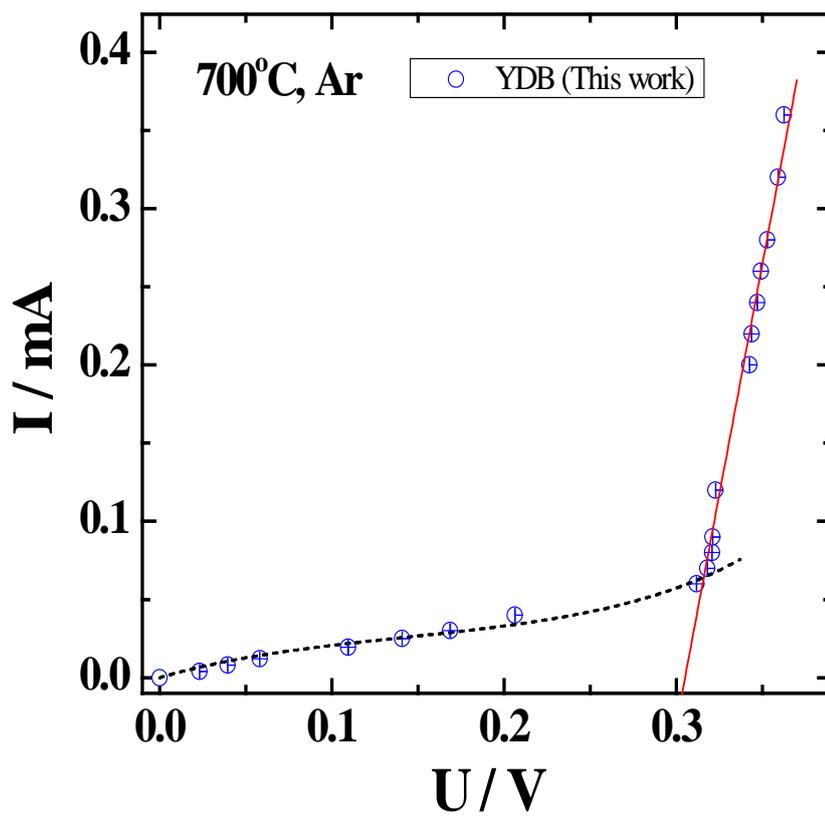


Fig. 4. 24. I-U curve of YDB when decomposition occurred at 700°C in Ar atmosphere

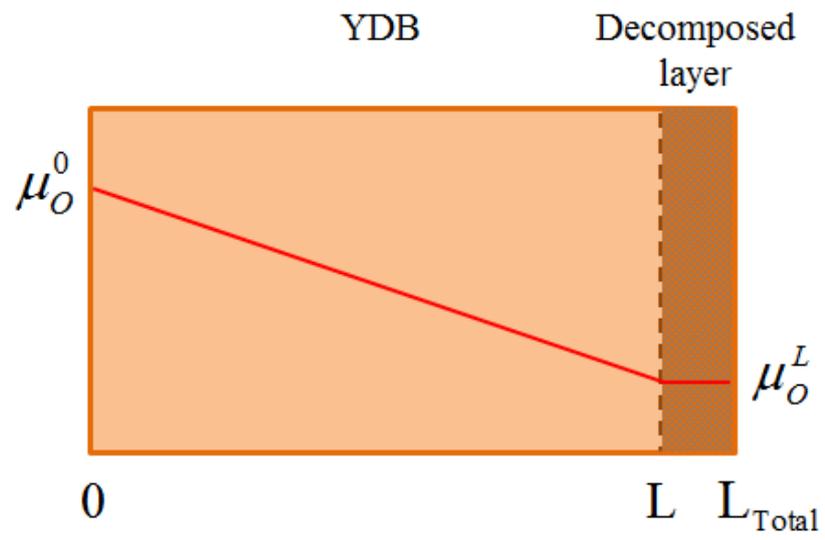


Fig. 4. 25. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample

그리고 k 라는 전하 나르개에 의한 current density는 다음과 같다.

$$i_k = -\frac{\sigma_k}{z_k F} \nabla \eta_k \quad (4.22)$$

식 (4.22)를 식 (4.21)에 대입하면

$$i = \frac{\sigma_e}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i}{2F} \nabla \eta_i \quad (4.23)$$

이 되고, 식 (4.20)의 관계를 이용하여 식 (4.23)을 변형하면

$$i = \frac{\sigma_e}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i}{2F} (\nabla \mu_o + 2\nabla \eta_e) = \frac{\sigma_t}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i}{2F} \nabla \mu_o \quad (4.24)$$

와 같이 쓸 수 있다.

이제 상분해가 일어난 시편 내부에서 전류와 전자의 전기 화학 포텐셜 사이의 관계를 도출하기 위해 상분해가 일어나지 않은 YDB 영역과 상분해가 일어난 영역(decomposed layer, 줄여서 D-layer)을 분리하여 생각해 보도록 하겠다.

우선 YDB 영역에서의 전류 밀도는

$$i^{YDB} = \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} \nabla \mu_o \quad (4.25)$$

이고, 시편의 길이 방향에 대해 적분하기 위해 양변에 dx 를 곱해주면

$$i^{YDB} dx = \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} \nabla \eta_e dx + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} \nabla \mu_o dx = \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} d\eta_e + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} d\mu_o \quad (4.26)$$

이 되고, 양변을 적분하면 다음과 같다.

$$\int i^{YDB} dx = \int \frac{\sigma_t^{YDB}}{F} d\eta_e + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} d\mu_o \quad (4.27)$$

우항의 적분기호 안에 있는 전자의 전기 화학 포텐셜 항과 산소의 화학 포텐셜 항을 분리하여 적분하기 위해 우선 위의 적분 식이 완전 미분 방정식이 되는지 판별해야 한다. 이를 판별하기 위하여 필요하고도 충분한 조건은 아래와 같다.

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \sigma_t^{YDB}}{\partial \mu_o} \right)_{\eta_e} = -\frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \sigma_i^{YDB}}{\partial \eta_e} \right)_{\mu_o} \quad (4.28)$$

YDB의 상분해 산소 분압은 YDB의 전해질 영역(electrolytic domain) 안에 있고, 전해질 영역에서 YDB의 이온 나뉠수(ionic transference number, t_i)는 1에 가까우므로 YDB의 전체 전도도(total conductivity, σ_t)는 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$\sigma_t \approx \sigma_i \gg \sigma_e \quad (4.29)$$

따라서 식 (4.28)의 YDB의 전체 전도도를 이온 전도도로 바꾸고 YDB의 이온 전도도는 일정하므로 상수(constant)로 보고 식 (4.28)을 정리하면

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \sigma_i^{YDB}}{\partial \mu_o} \right)_{\eta_e} = -\frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \sigma_i^{YDB}}{\partial \eta_e} \right)_{\mu_o} \quad (4.30)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \text{const.}}{\partial \mu_o} \right)_{\eta_e} = -\frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \text{const.}}{\partial \eta_e} \right)_{\mu_o} \quad (4.31)$$

$$0 = 0 \quad (4.32)$$

으로 필요하고도 충분한 조건을 만족한다. 따라서 식 (4.27)의 우항의 적분을 분리하고 길이 방향 0 에서 L 까지 적분하면

$$\int_0^L i^{YDB} dx = \int_{\eta_e^0}^{\eta_e^L} \frac{\sigma_i^{YDB}}{F} d\eta_e + \int_{\mu_o^0}^{\mu_o^L} \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} d\mu_o \quad (4.33)$$

$$i^{YDB} L = \frac{\sigma_i^{YDB}}{F} (\eta_e^L - \eta_e^0) + \frac{\sigma_i^{YDB}}{2F} (\mu_o^L - \mu_o^0) \quad (4.34)$$

이를 다시 전자의 전기 화학 포텐셜 차이에 대해 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\eta_e^L - \eta_e^0 = \frac{FL}{\sigma_i^{YDB}} i^{YDB} - \frac{1}{2} (\mu_o^L - \mu_o^0) \quad (4.35)$$

다음으로 상분해가 일어난 영역(D-layer)에서의 전류 밀도와 전자의 전기 화학 포텐셜에 대해 정리하여 보자.

D-layer에서 시편에 흐르는 전류의 전류 밀도는

$$i^{D-layer} = \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} \nabla \eta_e + \frac{\sigma_i^{D-layer}}{2F} \nabla \mu_o \quad (4.36)$$

인데, D-layer에서는 Bi metal과 Bi₂O₃가 평형 상태이므로 산소 화학 포텐셜에 차이가 없다고 가정할 수 있다. 따라서 식 (4.36)에서 산소 화학 포텐셜 항이 사라지고

$$i^{D-layer} = \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} \nabla \eta_e \quad (4.37)$$

와 같이 쓸 수 있다.

이제 식 (4.37)의 양변을 길이 방향 L 에서 L_{total} 까지 적분하면,

$$\int_L^{L_{Total}} i^{D-layer} dx = \int_{\eta_e^L}^{\eta_e^{L_{Total}}} \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} d\eta_e \quad (4.38)$$

$$i^{D-layer} (L_{Total} - L) = \frac{\sigma_t^{D-layer}}{F} (\eta_e^{L_{Total}} - \eta_e^L) \quad (4.39)$$

이를 다시 전자의 전기 화학 포텐셜 차이에 대해 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\eta_e^{L_{Total}} - \eta_e^L = \frac{F(L_{Total} - L)}{\sigma_t^{D-layer}} i^{YDB} \quad (4.40)$$

마지막으로 YDB와 D-layer를 흐르는 전류의 전류 밀도는 서로 같으므로

$$i = i^{YDB} = i^{D-layer} \quad (4.41)$$

식 (4.40)과 식 (4.35)를 연립하여 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$-FU = \Delta\eta_e = \eta_e^{L_{Total}} - \eta_e^0 = \left[\frac{F(L_{Total} - L)}{\sigma_t^{D-layer}} + \frac{FL}{\sigma_i^{YDB}} \right] i - \frac{1}{2} (\mu_O^L - \mu_O^0) \quad (4.42)$$

식 (4.42)의 전류 밀도를 전류로 바꾸어서 최종적으로 정리하면 YDB의 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계를 설명할 수 있는 식이 얻어진다.

$$-U = \left[\frac{(L_{Total} - L)}{\sigma_t^{D-layer} A} + \frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right] I - \frac{\Delta\mu_O}{2F} \quad (4.43)$$

여기서 $\Delta\mu_O = \mu_O^L - \mu_O^0$ 이다.

위의 식 (4.43)에서 보듯이 직선의 기울기는

$$\left[\frac{(L_{Total} - L)}{\sigma_i^{D-layer} A} + \frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right]^{-1} \quad (4.44)$$

와 같이 주어지는데 상분해된 층의 두께 ($L_{total}-L$)가 전체 시편의 두께에 비해 무시할 만한 수준이고, 상분해된 층의 전체 전도도 ($\sigma_i^{D-layer}$)는 Bi metal에 의해 매우 클 것이므로 기울기는

$$\left[\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right]^{-1} \quad (4.45)$$

으로 볼 수 있다. 따라서 위의 식 (4.45)는 일정한 값을 가지므로 전류-전압의 관계는 기울기가 일정한 직선 형태가 되는 것이다.

그리고 식 (4.43)으로부터 상분해 전압(U^*)은 전류가 0 이 되었을 때 산소 화학 포텐셜 차이로 정의 되므로

$$U^* = \frac{\Delta\mu_o}{2F} \quad (4.46)$$

상분해 전압을 구하기 위해 Fig. 4. 24 의 직선 형태의 전류-전압 관계를 외삽(extrapolation)하여 전류가 0 인 지점의 전압을 상분해 전압으로 구하였다. 이와 같은 방법으로 얻은 700℃, Ar 분위기에서 YDB의 상분해 전압은 0.3056 ± 0.0014 V 이다. 또한 앞서 4.2.2절에서 정제 전압 으로부터 구한 상분해 전압은 0.296 ± 0.022 V 로서 전류-전압 거동으로부터 구한 상분해 전압과 오차 범위에서 일치하는 결과를 얻었다. 이는 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력 약 0.328 V와 매우 근사한 수치이다.

한 편, 식 (4.43)에서 전압(U)이 0 이 되면,

$$\frac{\Delta\mu_o}{2F} = U^* = \frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} I \quad (4.47)$$

이므로, 전압이 0 일 때 전류(Fig. 4. 26 의 맞춤 결과의 y축 절편)와 상분해 전압(U^*)으로부터 상분해된 YDB 분극셀의 저항을 구할 수 있다.

Fig. 4. 26 의 맞춤 결과에서 직선의 기울기는 $(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ S 이고, y 축 절편은 $-(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ A 이다.

그리고 Fig. 4. 26 의 직선의 기울기로부터 구한 상분해된 YDB 분극셀의 저항은 $170 \pm 6 \ \Omega$ 이고, 식 (4.47)과 같이 y 축 절편과 4.2.2절에서 상분해 거동에서의 정체 전압으로부터 구한 상분해 전압(U^*)으로부터 구한 상분해된 YDB 분극셀의 저항은 $164 \pm 13 \ \Omega$ 으로 두 결과가 오차 범위에서 일치한다.

한 편, 위와 같은 결과로 얻어진 상분해 전압으로부터 Nernst 식을 이용하여 YDB의 상분해가 일어나는 산소 분압을 계산할 수 있다. 먼저 전류-전압 거동에서 전류가 0 일 때 전압값으로부터 계산한 상분해 산소 분압은 $(5.6 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ atm}$ 이고, 시간에 따른 전압의 변화에서 정체 전압 값으로부터 구한 상분해 산소 분압은 $(8.9 \pm 3.1) \times 10^{-11} \text{ atm}$ 으로 오차 범위 내에서 일치한다. 이는 또한 T. Takahashi[6]가 보고한 상분해가 일어난 YDB의 기전력으로부터 구한 산소 분압 $2.3 \times 10^{-11} \text{ atm}$ 과도 매우 근사한 수치이다. 따라서 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 YDB의 상분해 거동을 관찰할 수 있고, 상분해 전압 즉 상분해 산소 분압을 구할 수 있음이 확인 되었다.

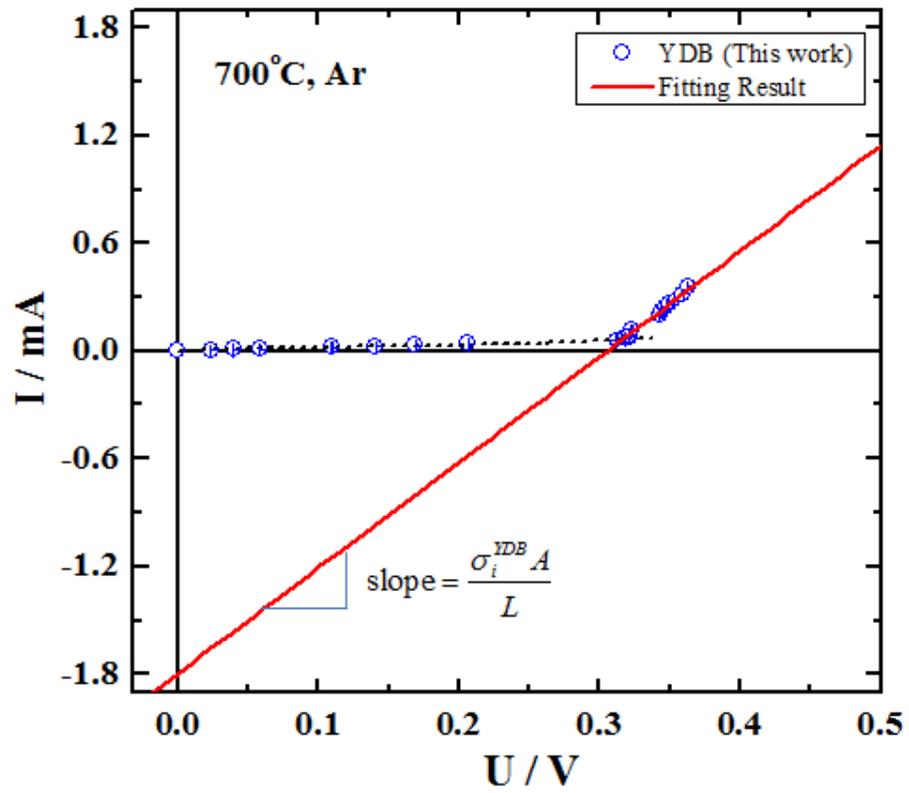


Fig. 4. 26. Determine the resistance of partially decomposed YDB specimen from I–U relationship

4.2.5 분극셀 전극에서의 과전압

앞 절에서 Fig. 4. 26 과 같이 상분해가 일어났을 때 전류-전압 관계의 기울기로부터 상분해된 YDB 분극셀의 저항을 구할 수 있었다. YDB가 상분해되어 이온 차단 전극(ion blocking electrode) 쪽에 Bi metal과 YDB가 평형 상태(equilibrium state)에 있는 층이 생성되면 바로 이 상분해된 층은 가역 전극(reversible electrode)으로 작용하게 된다. 왜냐하면 상분해가 일어나면서 계속해서 산소 이온을 YDB로 공급하게 됨에 따라 더 이상 이온 차단 전극으로서의 역할을 하지 못하기 때문이다. 따라서 상분해된 YDB 분극셀의 전도도는 이온 전도도와 전자 전도도가 합해진 전체 전도도(total conductivity)가 된다. 따라서 상분해된 YDB 분극셀의 전류 대 전압의 기울기는 YDB의 전체 저항을 나타내어야 한다.

T. Takahashi[6]에 의하면 700℃에서 YDB의 이온 전도도는 약 0.2 S/cm 이다. 이를 식 (4.45)에 대입하여 기울기를 구하면

$$\frac{\sigma_i^{YDB} A}{L} = \frac{0.2 \times (0.385 \pm 0.006)}{(0.2001 \pm 0.0003)} = 0.385 \pm 0.006 \text{ S} \quad (4.48)$$

이 되어야 한다. 그러나 실제 실험 결과에서 전류-전압 관계의 기울기는 $(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ S}$ 로서 이론치와 큰 차이가 있다.

이러한 차이의 원인은 전극에서의 과전압(electrode overpotential)에 기인한다. 과전압이란 전기 화학 반응을 실제로 일으키기 위해 필요한 전극 전위에서 그 반응의 평형 전위를 뺀 값으로써, 어떤 전기 화학 반응이 일어 나는데 필요한 전위 보다 더 큰 전위를 필요로 하게 만드는 원인이다.

Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정함에 있어서 전극에서의 과전압은 무시할 만한 수준으로 가정하는 것이 일반적이다. 그러나 상분해가 일어남에 따라 이온 전도가 일어날 때, 이온 전도에 대한 전극에서의 과전압은 무시할 만한 수준으로 가정하기 어렵다.

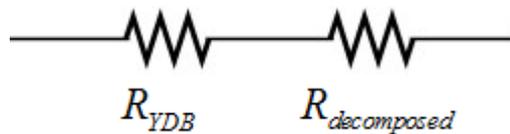
문헌[30]에서도 직류 2 단자 분극법에서 발생하는 전극에서의 과전압 문제를 해결하기 위하여 직류 4 단자 분극법을 제시하기도 하였다.

본 실험에서는 4개의 단자를 이용하여 한 쌍으로는 전류를 흘려 주고, 나머지 한 쌍으로는 전압을 측정하는 방법을 채택하였지만, 이는 신호선의 저항을 제거하기 위한 것이지만 전극에서의 과전압을 제거하기 위한 목적이 아니었다. 따라서 본 실험에서 사용한 분극법은 전극에서의 과전압으로부터 자유롭지 못하기 때문에 상분해된 YDB의 전류-전압 관계의 기울기로부터 구한 전체 전도도는 문헌에서 보고하는 값과 차이가 있을 것으로 예상할 수 있다.

실제로 상분해된 YDB의 전류-전압 관계의 기울기로부터 구한 전체 전도도는 $(3.07 \pm 0.11) \times 10^{-3}$ S/cm 로서 T. Takahashi[6]가 보고한 YDB의 전체 전도도 0.2 S/cm 에 비해 약 1/65 수준이다.

이렇듯 전극에서의 과전압으로 인해 저항이 증가함에 따라 전류-전압 관계에서의 기울기도 큰 폭으로 감소하게 된다. 따라서 식 (4.43)의 상분해된 YDB의 전류-전압 관계는 전극에서의 과전압이 포함되지 않은 이상적인(ideal) 경우 이므로, 전극에서의 과전압이 포함된 비이상적인(non-ideal) 경우에 대해 전류-전압 관계를 다시 나타낼 필요가 있다.

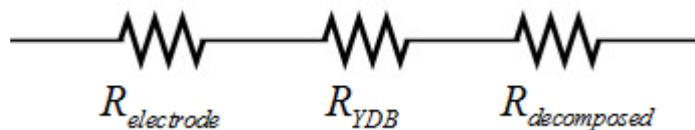
먼저 이상적인 경우의 상분해된 YDB의 저항은 다음과 같이 YDB의 저항과 상분해된 영역의 저항의 합으로 나타낼 수 있다.



상분해된 영역의 두께가 전체 시편이 두께에 비해 매우 작아 무시할 만한 수준이라고 했을 때 식 (4.43)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-U = \left(\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right) I - \frac{\Delta\mu_0}{2F} \quad (4.49)$$

한 편, 비이상적인 경우의 상분해된 YDB의 저항은 전극에서의 과전압에 의한 저항이 더해져서 다음과 같은 직렬 회로로 볼 수 있다.



즉, 상분해가 일어난 YDB에서 전압 강하는

$$U = U_{electrode} + U_{YDB} + U_{decomposed} \quad (4.50)$$

와 같고, 이는 다음과 같이 전극에서의 과전압이 없는 이상적인 경우의 전압 강하에 전극에서의 과전압에 의한 전압 강하가 더해진 형태가 된다.

$$U = -(IR_{electrode} + \text{ideal case}) \quad (4.51)$$

식 (4.51)의 우변의 음의 부호는 식 (4.49)와 같이 전압을 음의 부호에 대해 나타내었기 때문이다.

이제 식 (4.51)에 식 (4.49)를 대입하면

$$U = -IR_{electrode} - \left(\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} \right) I + \frac{\Delta\mu_O}{2F} = - \left(\frac{L}{\sigma_i^{YDB} A} + R_{electrode} \right) I + \frac{\Delta\mu_O}{2F} \quad (4.52)$$

이 된다.

따라서 $I-U$ 관계의 기울기에서 전극에서의 과전압에 의한 저항이 추가됨에 따라 기울기가 감소하는 것으로 설명이 가능하다.

4.2.6 상분해가 일어나는 데 필요한 에너지 장벽

지금까지 살펴 본 YDB의 상분해 거동 (전류-전압 관계, 정체 전압)으로부터 측정한 상분해 전압은 Bi metal과 Bi₂O₃가 평형 상태에서의 기전력과 상당히 근사한 수치를 나타내었다. 그러나 Bi metal과 Bi₂O₃의 평형 산소 분압에서 실제로 Bi₂O₃가 상분해 되는지에 대한 의문이 남아있다. 왜냐하면 Bi₂O₃내에 Bi metal이 생성 (nucleation)될 때 다음과 같이 추가적인 에너지가 필요할 것으로 예상되기 때문이다.

$$\text{부피 자유 에너지: } \Delta G_v = \left(2\mu_{Bi}^o - \mu_{Bi_2O_3}^o\right) \frac{V_{Bi}}{V_{m,Bi}} < 0 \quad (4.53)$$

$$\text{계면 에너지: } \Delta G_{surface} = \gamma A_{Bi} \quad (4.54)$$

$$\text{변형 에너지: } \Delta G_{strain} = \frac{1}{2} \sigma \epsilon V_{Bi} \quad (4.55)$$

먼저 Bi metal과 Bi₂O₃가 열역학적(thermodynamic) 평형 상태에 있을 때



이고, 이를 상분해 산소 분압에서의 화학 퍼텐셜(μ^*)에 대해 정리하면

$$2\mu_{Bi}^* + 3\mu_O^* = \mu_{Bi_2O_3}^* \quad (4.57)$$

이다. 순수한 Bi metal과 Bi₂O₃이 평형 상태에 있을 때, Bi metal과 Bi₂O₃의 활동도(activity, a)는 1 이므로, 상분해 산소 분압에서의 화학 퍼텐셜은 표준 상태에서의 화학 퍼텐셜과 같다.

$$\mu_{Bi}^* = \mu_{Bi}^o + RT \ln a_{Bi} = \mu_{Bi}^o \quad (4.58)$$

$$\mu_{Bi_2O_3}^* = \mu_{Bi_2O_3}^o + RT \ln a_{Bi_2O_3} = \mu_{Bi_2O_3}^o \quad (4.59)$$

따라서 위의 식 (4.56)을 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$2\mu_{Bi}^o + 3\mu_O^* = \mu_{Bi_2O_3}^o \quad (4.60)$$

$$2\mu_{Bi}^o + 3\mu_O^o + 3(\mu_O^* - \mu_O^o) = \mu_{Bi_2O_3}^o \quad (4.61)$$

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) = \mu_{Bi_2O_3}^o - 2\mu_{Bi}^o - 3\mu_o^o \quad (4.62)$$

식 (4.62)의 우항은 아래와 같으므로

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = \mu_{Bi_2O_3}^o - 2\mu_{Bi}^o - 3\mu_o^o \quad (4.63)$$

따라서 식 (4.62)는 다시

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) = \Delta G_{f, Bi_2O_3}^o \quad (4.64)$$

와 같이 쓸 수 있다.

한 편, Bi_2O_3 내에 Bi metal이 생성될 때 수반되는 에너지를 고려하면 식 (4.60)은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_{Bi_2O_3}^o = 2\mu_{Bi}^o + 3\mu_o' + \gamma A_{Bi} + \frac{1}{2} \sigma \varepsilon V_{Bi} \quad (4.65)$$

여기서 μ_o' 은 실제 실험에서 상분해 된 영역에서의 산소 화학 포텐셜이며 Bi metal과 Bi_2O_3 의 평형 상태에서의 산소 화학 포텐셜 μ^* 보다 크지 않은 값이다.

$$\mu_o' < \mu_o^* \quad (4.66)$$

그리고 Bi metal이 생성되는 데 넘어야 할 에너지 장벽(energy barrier)을 다음과 같이 정의할 때,

$$\Delta g^* = \gamma A_{Bi} + \frac{1}{2} \sigma \varepsilon V_{Bi} > 0 \quad (4.67)$$

식 (4.65)는 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\mu_{Bi_2O_3}^o = 2\mu_{Bi}^o + 3\mu_o' + \Delta g^* \quad (4.68)$$

$$\mu_{Bi_2O_3}^o = 2\mu_{Bi}^o + 3\mu_o^o + 3(\mu_o' - \mu_o^o) + \Delta g^* \quad (4.69)$$

$$\Delta G_{f, Bi_2O_3}^o = 3(\mu_o' - \mu_o^o) + \Delta g^* \quad (4.70)$$

식 (4.64)와 (4.70)으로부터

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) = 3(\mu_o' - \mu_o^o) + \Delta g^* \quad (4.71)$$

$$3(\mu_o^* - \mu_o^o) - 3(\mu_o' - \mu_o^o) = \Delta g^* \quad (4.72)$$

이온 차단 조건에서 산소 화학 포텐셜 차이는 다음과 같으므로

$$\Delta\mu_o = 2FU \quad (4.73)$$

식 (4.72)는 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$6F(U^* - U') = \Delta g^* \quad (4.74)$$

즉, YDB의 상분해 전압(U^*)과 실제로 상분해가 시작되는 전압(U')의 차이가 Bi metal이 생성되는데 필요한 에너지 장벽이 된다.

상분해가 일어나기 전까지 YDB 분극셀은 이온 차단 전극에 의해 완전히 산소 이온의 흐름이 차단 된 상태라고 가정하면

$$J_o = 0 \quad (4.75)$$

산소 이온의 유량(flux)이 0 이므로, 아래의 식으로부터

$$J_o = J_i = \frac{\sigma_i}{2F} \frac{d\eta_i}{dx} = 0 \quad (4.76)$$

$$\nabla\eta_i = 0 \quad (4.77)$$

따라서 다음의 반응으로부터



$$\nabla\eta_e = -\frac{1}{2}\nabla\mu_o \quad (4.79)$$

이다.

상분해 직전까지 YDB를 흐르는 전류 밀도(i)는 이온 차단 전극에 의해 전자의 전류 밀도(electronic current density, i_e)이므로,

$$i = i_e = \frac{\sigma_e}{F} \nabla\eta_e = -\frac{\sigma_e}{2F} \nabla\mu_o \quad (4.80)$$

양변을 Fig. 4. 27 과 같이 상분해 되지 않는 YDB의 길이 방향 0 부터 L 까지 적분하면

$$\int_0^L i dx = \int_0^L i_e dx = -\int_{\mu_o^0}^{\mu_o'} \frac{\sigma_e}{2F} d\mu_o \quad (4.81)$$

이다.

산소 화학 포텐셜 μ_o^0 부터 μ_o' 까지의 전자 전도도 σ_e 를 평균값을

취하여 상수로 놓고 적분을 풀면

$$i = i_e = -\frac{\langle \sigma_e \rangle}{2FL} (\mu'_o - \mu_o^0) \quad (4.82)$$

식 (4.82)를 다시 쓰면

$$I' = I'_e = -\frac{\langle \sigma_e \rangle}{AL} U' \quad (4.83)$$

이 된다. 즉, YDB 분극셀이 이온 차단 조건을 만족하는 임계 전류(I')는 전자 전류와 같고 이 때의 전압은 상분해가 일어나는 임계 전압(U')이 된다.

따라서 식 (4.74)에 의해 임계 전압(U')과 상분해 전압(U^*)의 차이만큼 Bi metal이 생성되는 데 필요한 에너지 장벽이 된다. 임계 전압은 YDB가 상분해 되기 직전 임계 전류에서의 전압 값이므로 Fig. 4. 28 에 표시한 바와 같이 상분해 되기 전 I-U 관계와 상분해 이후 I-U 관계의 교점에서의 전압이다. 따라서 Fig. 4. 28 로부터 YDB가 상분해 되어 Bi metal이 생성되는데 필요한 에너지 장벽을 계산해 보면

$$6F(U^* - U') = 6F[-(0.3056 \pm 0.0014) + (0.316 \pm 0.003)] = 6021 \pm 64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.84)$$

이제 식 (4.84)에서 구한 에너지 장벽이 신뢰할 만한 수준인지 판단하여야 한다. 그러나 본 실험에서 YDB의 상분해가 일어나 Bi metal이 생성되면 녹는점이 271.5°C인 Bi 가 액상으로 존재할 것이므로, 격자 불일치(lattice mismatch)에 의한 변형 에너지 값은 미미할 것이다. 따라서 계면 에너지가 Bi metal의 생성 에너지로 작용할 것이다. 그러나 액상의 Bi metal과 고상의 YDB 사이의 계면 에너지가 얼마나 작용하는 지에 대해서는 문헌 연구를 통해 확인해 볼 필요가 있다.

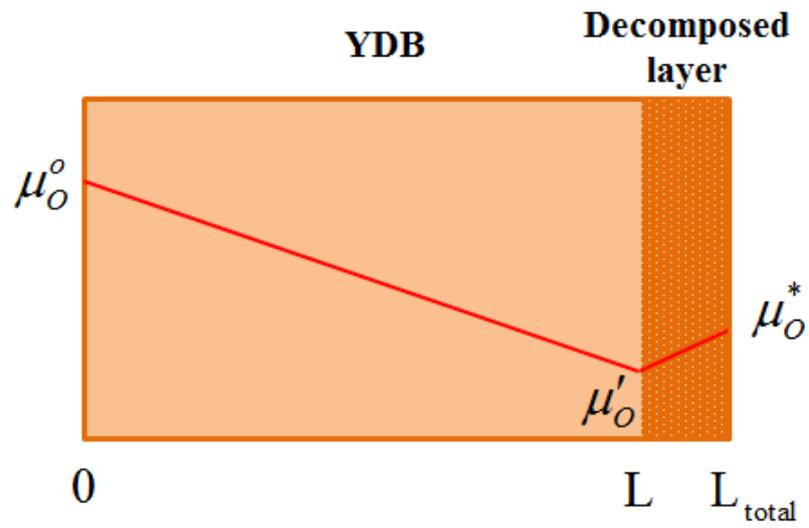


Fig. 4. 27. Schematic diagram of partially decomposed YDB sample with Bi metal nucleation energy barrier ($\mu^* - \mu_0'$)

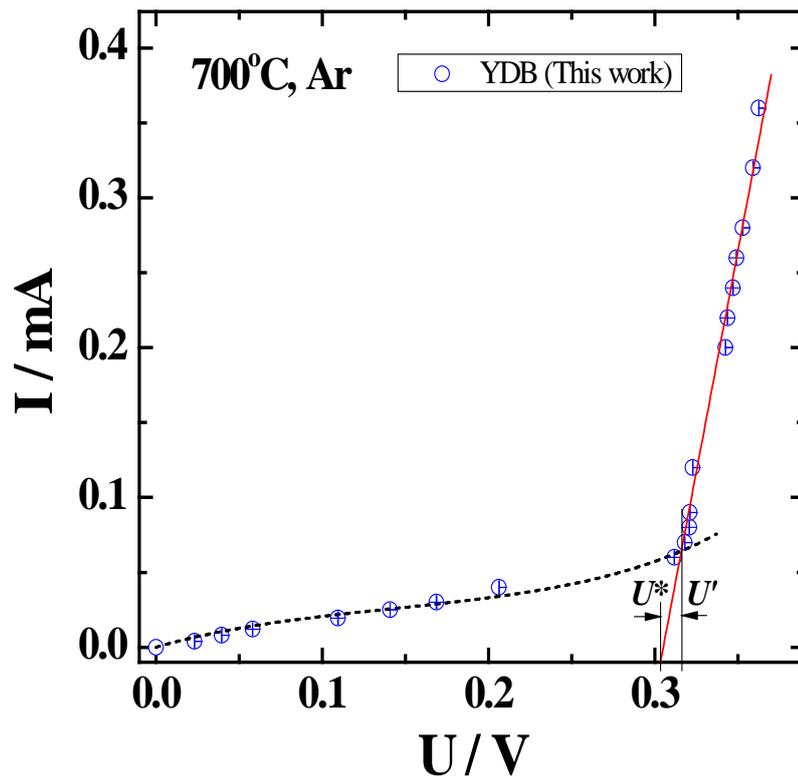


Fig. 4. 28. I-U relationship of YDB to calculate Bi metal nucleation energy barrier

4.2.7 상분해량 및 상분해된 층의 두께 계산

YDB 분극셀에 가역 전극 방향에서 이온 차단 전극 방향으로 정전류를 흘려주어 이온 차단 전극 쪽의 산소 분압을 감소 시켜 줄 때, Bi_2O_3 와 Bi metal의 평형 산소 분압(equilibrium oxygen partial pressure) 이하에 도달하게 되면 YDB의 상분해가 일어남을 앞서 살펴 보았다.

그렇다면 YDB의 상분해된 양은 얼마나 되는지 또 상분해된 층의 두께는 전체 시편의 길이와 비교하여 얼마가 되는지 알아볼 필요가 있다.

Fig. 4. 29 와 같이 상분해 과정에서 단위 체적 안에 존재하는 YDB의 변화량을 Bi_2O_3 의 변화량으로 가정하고 상분해량을 구하였다.

먼저 단위 체적 안에 존재하는 Bi_2O_3 의 양(mol)을 $M_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ 라고 했을 때, 단위 시간당 변하는 Bi_2O_3 의 양은 다음과 같이 산소 이온의 유량(flux) J_o 으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{3}{A} \times \frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = J_o \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \right] \quad (4.85)$$

여기서 A 는 시편의 단면적이고, Bi_2O_3 한 몰(mol)당 산소 이온 3개를 수반하므로 앞에 3을 곱하여 주었다.

위의 식 (4.85)를 다시 쓰면,

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = \frac{A}{3} J_o \left[\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right] \quad (4.86)$$

한 편, k 종의 전류 밀도(current density, i_k)는 유량(flux, J_k)과 아래와 같은 관계에 있으므로,

$$i_k = z_k F J_k \quad (4.87)$$

식 (4.86)은 다시

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = -\frac{A}{6F} i_i = -\frac{I_i}{6F} \left[\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right] \quad (4.88)$$

가 된다. 여기서 I_i 는 이온에 의한 전류(ionic current)이다. 상분해가 일어나면 산소 이온이 이동할 수 있게 되고 산소 이온 전도체인 Bi_2O_3

내부에 흐르는 전류는 이온에 의한 전류로 볼 수 있다.

$$I \approx I_i \gg I_e \quad (4.89)$$

따라서 식 (4.88)을 이용하여 흘려준 전류와 시간에 따른 Bi_2O_3 의 변화량을 계산할 수 있다.

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} = -\frac{I}{6F} \left[\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right] \quad (4.90)$$

이 된다.

한 편, 단위 시간당 생성된 Bi metal 층의 부피 변화를 계산하기 위하여 Bi 의 molar volume, $V_{m,\text{Bi}}$ 을 식 (4.90) 양변에 곱하여 주면

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} \times 2V_{m,\text{Bi}} = -\frac{I}{6F} \times 2V_{m,\text{Bi}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}} \right] \quad (4.91)$$

이 되고, 다시 면적을 나누어 주면 단위 시간당 변화된 Bi_2O_3 시편의 두께를 구할 수 있다.

$$\frac{dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{dt} \times \frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} = -\frac{I}{6F} \times \frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right] \quad (4.92)$$

식 (4.92)의 양변에 dt 를 곱하고 적분하면 아래와 같고,

$$\int_{M'_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}^{M''_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} dM_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = -\int_{t'}^{t''} \frac{IV_{m,\text{Bi}}}{3FA} dt \quad (4.93)$$

$$\frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} (M''_{\text{Bi}_2\text{O}_3} - M'_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) = -\frac{IV_{m,\text{Bi}}}{3FA} (t'' - t') \quad (4.94)$$

Fig. 4. 25 에서 상분해되는 층의 두께 $L_{total} - L$ 이 식 (4.94)에 의해 아래와 같으므로,

$$L_{total} - L = -\frac{2V_{m,\text{Bi}}}{A} (M''_{\text{Bi}_2\text{O}_3} - M'_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) \quad (4.95)$$

최종적으로 전류를 흘려준 시간과 상분해되어 생성된 Bi metal 층의 두께 (L_D) 사이의 관계를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta L_D = \frac{IV_{m,\text{Bi}}}{3FA} \Delta t \quad (4.96)$$

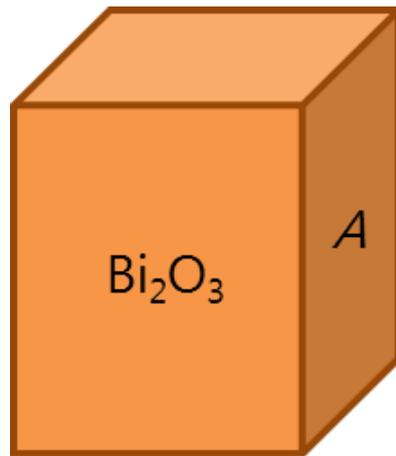


Fig. 4. 29. Schematic diagram of Bi_2O_3 unit sample

YDB의 상분해가 진행되면 상분해되는 층에 의해 이온 차단 전극(ion blocking electrode)의 이온 차단 효과가 나타나지 않고, 산소 이온이 이동하므로 산소 이온의 유량(oxygen ionic flux, J_o)은 0 이 되지 않는다. 따라서 정상 상태(steady state)가 아니므로 시간에 따른 전압의 변화에서 전압이 정상 상태에 도달하지 않고 계속해서 증가해야 한다. 그러나 예를 들어 0.36 mA 의 정전류를 약 한시간 동안 흘려준 경우, 상분해된 층의 두께는 $2.34 \pm 0.03 \mu\text{m}$ 로 전체 시편의 두께 $2.001 \pm 0.003 \text{ mm}$ 와 비교해 약 1/1000 수준이다. 따라서 상분해된 양이 매우 작기 때문에 시간에 따른 전압의 변화 거동에서 마치 정상 상태에 도달하는 것처럼 보이는 것이다. Fig. 4. 30 에 본 연구에서 흘려준 전류와 시간으로부터 구한 전하량과 이에 따른 상분해된 양과 두께를 나타내었다.

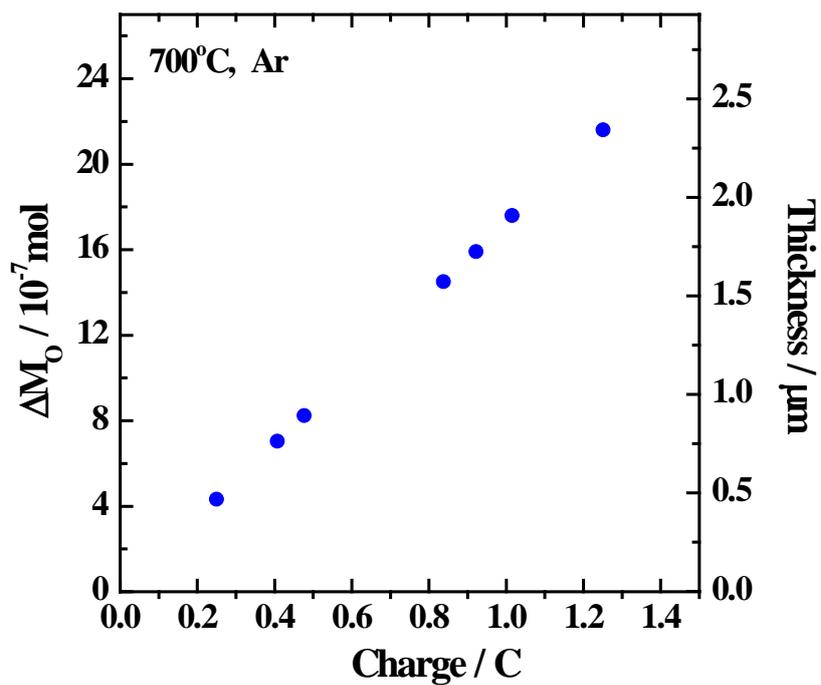


Fig. 4. 30. Decomposed quantity and thickness as a function of passed charge.

4.2.8 외부 산소 센서를 이용한 상분해량 측정

Fig. 4. 31 에서와 같이 YDB 분극셀을 완전히 밀봉된 석영관(quartz tube) 내부에 위치 시키고 분위기 가스를 일정 유량으로 흘려주면서 내부 산소 분압을 조절한다. 이 때, 석영관 내부의 산소 분압은 외부에 위치한 YSZ 산소 센서를 이용하여 측정한다.

YDB가 상분해 되는 전압 이상으로 전류를 흘려주게 되면 시간에 따른 전압의 변화 거동을 관찰할 수 있는데, 이 때 외부에 위치한 산소 센서로 측정하는 산소 분압 또한 YDB 분극셀의 전압 변화 거동에 맞추어 변하는 것이 Fig. 4. 32 와 같이 관찰되었다.

Fig. 4. 32 에서 보듯이 산소 분압의 변화는 YDB 분극셀에 전류를 흘려주기 전의 산소 분압을 기준으로 전류를 흘려 주어 YDB가 상분해 되기 시작하면 산소 분압이 증가하였다가, 전류의 흐름을 멈추면 반대로 산소 분압이 감소한 뒤 다시 처음의 상태로 돌아온다.

이러한 현상은 YDB가 상분해 되면서 Bi metal과 결합하고 있던 산소 이온이 전류의 흐름 때문에 시편 밖으로 빠져 나오면서 측정 장치 내부의 산소 분압을 증가시켰다가, 전류의 흐름이 멈추게 되면 상분해된 Bi metal이 다시 산소 이온과 결합하여 Bi_2O_3 를 형성하기 위해 측정 장치 내부의 산소를 흡수함에 따라 내부 산소 분압을 감소시키는 것으로 설명할 수 있다.

그렇다면 외부 산소 센서를 통해 관찰된 산소 분압 변화량으로부터 YDB 상분해량을 계산할 수 있을 것이다.

이상 기체 상태 방정식(ideal gas equation)에 의해

$$PV = nRT \quad (4.97)$$

산소의 변화량 Δn_{O_2} 는

$$\Delta n_{\text{O}_2} = \frac{\Delta P_{\text{O}_2} V}{RT} = \frac{\int \Delta P_{\text{O}_2} Q dt}{RT} = \frac{Q \int \Delta P_{\text{O}_2} dt}{RT} \quad [\text{mol}] \quad (4.98)$$

와 같이 나타낼 수 있다.

여기서 Q 는 내부로 흘려주는 분위기 가스의 유량(flow rate)으로 본 실험에서 일정하게 유지하고 있으므로 상수 취급하였다.

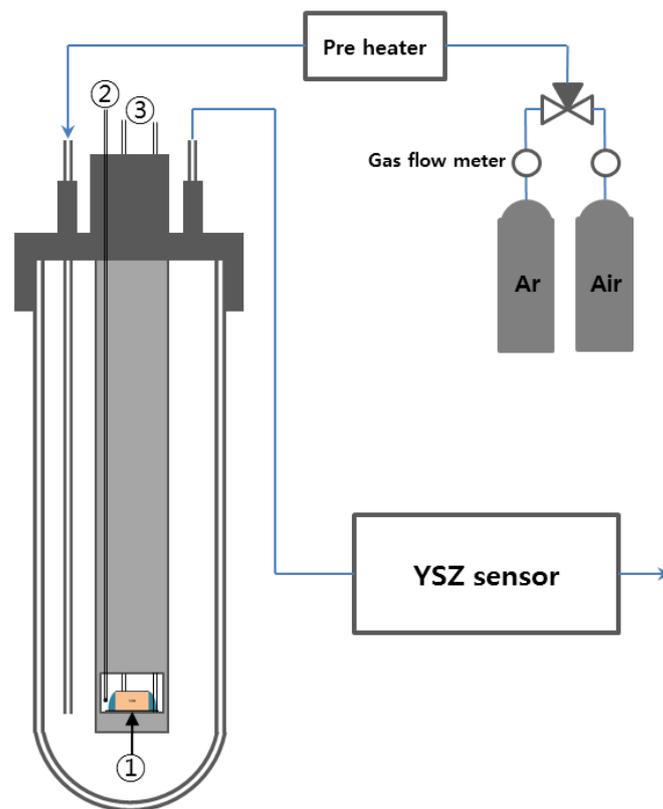


Fig. 4. 31. Schematic diagram of experimental setup
① YDB polarization cell, ② Thermocouple, ③ Lead wire

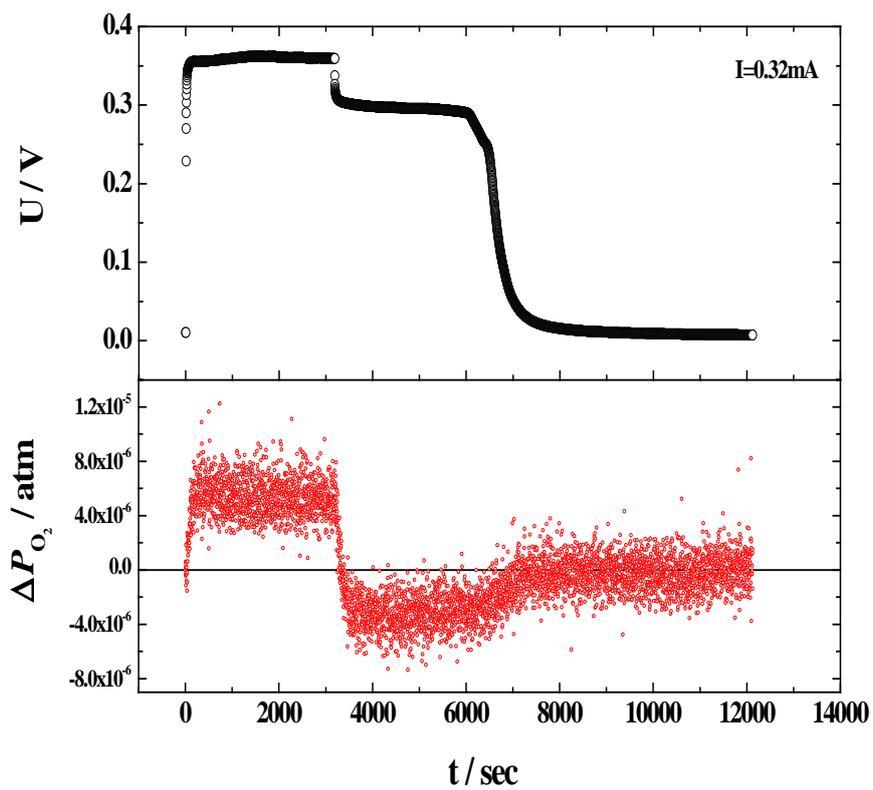


Fig. 4. 32. Voltage and oxygen partial pressure variation as a function of time when YDB decomposition occurred

즉, 단위 시간 동안 변화한 산소 분압의 양과 측정 장치 내부로 흘러주는 분위기 가스의 유량을 알면 상분해 되면서 변화한 산소의 양을 구할 수 있다.

Fig. 4. 32 의 결과를 가지고 이 때 상분해 되면서 생성된 산소의 양을 구하여 보자. 측정 장치 내부로 흘러주는 분위기 가스의 유량(Q)은

$$Q = (3.40 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (4.99)$$

이다. 한 편, 단위 시간 동안 변화한 산소 분압의 양은 산소 분압 변화 그래프의 면적으로부터 구할 수 있다.

$$\int \Delta P_{O_2} dt = \text{면적} \quad (4.100)$$

먼저 상분해가 진행되는 동안 변화된 산소 분압의 양은 $(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{sec}$ 이고, 상분해 된 Bi metal 이 다시 Bi_2O_3 를 형성하는 동안 변화된 산소 분압의 양은 $(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{sec}$ 으로 상분해 과정 동안 배출된 산소의 양과 재결합 과정 동안 흡수된 산소의 양이 동일하다.

이제 위에서 구한 단위 시간 동안 변화한 산소 분압으로부터 상분해 과정 동안 변화한 산소의 양을 계산하면 다음과 같다.

$$\Delta n_{O_2} = 2 \times \Delta n_{O_2} = 2 \times \frac{(3.40 \pm 0.05) \times 10^{-3} \times (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-2}}{8.3145 \times \frac{1}{101.3} \times 973.15} = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ mol} \quad (4.101)$$

위와 같은 방법으로 구한 상분해량과 앞서 4.2.7절에서 YDB 분극셀에 흘러준 전류와 시간으로부터 구한 상분해량을 비교하여 외부 산소 센서를 이용해 상분해량을 구하는 것이 신뢰할 수 있는 지 판단하여 보자.

YDB 분극셀에 0.32 mA 의 전류를 3174 sec 동안 흘려 주었을 때 계산되는 상분해량은 식 (4.90)에 의해 $1.76 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 이다. 이는 식 (4.101) 과 같이 외부 산소 센서로 측정한 산소 분압 변화량으로부터 구한 상분해량 $(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ mol}$ 과 오차 범위에서 동일하다.

따라서 외부 산소 센서를 이용하여 상분해량 측정이 가능하며 그 측정 값은 오차 범위가 내에서 신뢰할 만한 수준이다.

4.2.9 상분해 된 시편의 XRD 분석

YDB가 상분해 되었을 때 존재 가능한 상(phase)의 종류는 다음과 같다.

YDB-산화물, Bi-금속, Y-금속, Bi-Y 금속간화합물, O-기체

Bi-Y 금속간화합물의 경우 BiY와 Bi_3Y_5 두 가지의 상이 존재 가능하다.[37] Fig. 4. 33 에 나타난 Bi-Y 계(system)의 상태도를 보면 BiY가 존재할 수 있는 온도 범위는 약 271.4°C 에서 2020°C 까지이고, Bi_3Y_5 는 약 1530°C 에서 포정반응(peritectic reaction)에 의해 생성된다. 따라서 Bi_3Y_5 의 경우 본 연구에서 수행한 실험 온도인 700°C 에서는 생성될 수 없다.

그렇다면 Hebb-Wagner 분극법을 이용한 YDB의 상분해 실험 후, 시편의 X-선 분석(X-ray diffraction)을 통해 과연 상분해가 되었을 때, 어떠한 상들이 존재하게 되는지 알아보았다. Fig. 4. 34 에 실험을 수행하기 전 YDB 시편의 XRD 결과와 실험 후 시편의 XRD 결과를 함께 비교하였다. 그림에서 보듯이, 실험 전(상)과 실험 후(하)에 FCC구조의 $\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_3$ 회절 패턴이 관찰 되었다. 또한 실험 후 시편의 XRD 분석에서 BCC 구조의 Bi_2O_3 패턴이 관찰 되었다. 이는 외부에서 흘러준 전류에 의해 YDB가 상분해 되면서 Bi-금속이 생성되었다가, 흘러주던 전류를 멈추었을 때 Bi-금속이 산소 이온과 만나 다시 Bi_2O_3 를 형성한 것으로 판단된다. H. A. Harwig[36]에 의하면 Bi_2O_3 의 결정 구조는 Fig. 4. 36 에서와 같이 729°C 이상에서 δ -phase fcc 구조이다. 그리고 냉각될 때 650°C 에서 β -phase tetragonal 또는 639°C 에서 γ -phase bcc 구조로 변하게 된다. β -phase tetragonal의 경우 576°C 에서 다시 α -phase monoclinic으로 변하게 되는 반면 γ -phase bcc 구조는 상온까지 유지 가능하다. Fig. 4. 34 와 같이 상분해가 일어났던 YDB 시편의 XRD 분석 결과에서 bcc 구조의 Bi_2O_3 가 관찰된 것으로 미루어 보아 상분해되었던 Bi metal이 δ -phase fcc Bi_2O_3 를 형성한 뒤, 냉각되면서 γ -phase bcc 구조가 되고 이 구조가 상온까지 유지된 것으로 판단 된다.

이제 남아있는 의문은 Y-금속은 어디로 갔을까이다. Fig. 4. 34 의 상분해 후의 XRD 분석 결과에서는 Y-금속의 상이 관찰되지 않았다. 이를 설명하기 위해 세운 가정으로

첫째, 외부에서 흘러준 전류에 의해 상분해가 일어나면서 생성된 Y-금속과 Bi-금속이 만나 BiY-금속간화합물을 생성하였다가 흘러주던 전류를 멈추었을 때, 산소 이온과 만나면서 다시 YDB가 생성된다.

둘째, Y-금속이 상분해되지 않은 YDB 내부로 고용된다.

첫번째 가정은 Fig. 4. 33 에서 보듯이 상온에서 Bi 내 Y 의 용해도(solubility)가 매우 작기 때문에 타당하지 않은 것으로 보인다.

그렇다면 두번째 가정의 경우, Fig. 4. 34 에 나타낸 바와 같이 Fig. 4. 33 을 확대한 그림을 보면 동일한 YDB 회절 패턴에서 상분해된 YDB의 패턴이 상분해되지 않은 YDB의 패턴 보다 왼쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 이는 YDB가 상분해 되면 Bi-금속이 생성되고, Y-금은 YDB 내로 용해된다는 주장을 뒷받침 한다. 왜냐하면 Bi 보다 원자 반경이 큰 Y 가 YDB 내로 추가적으로 용해됨에 따라 YDB의 격자 상수가 더 커지게 되고 따라서 면간거리가 늘어나기 때문에 Bragg's 법칙에 따라 회절 각도는 감소해야 하기 때문이다.

따라서 본 연구에서 YDB가 상분해 된 후, Bi-금속은 O-기체와 만나 Bi_2O_3 를 형성하고, Y-금속은 YDB 내부로 용해된 것으로 판단된다.

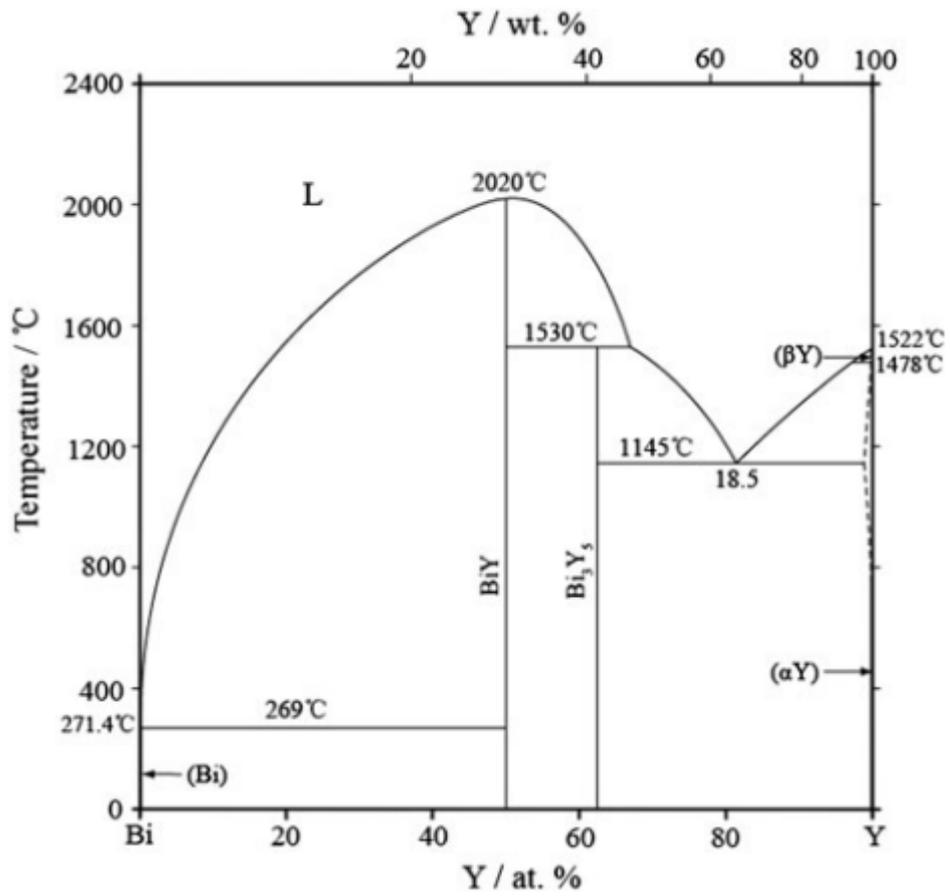


Fig. 4. 33. The phase diagram of the Bi–Y system reviewed by Gschneidner and Calderwood [37]

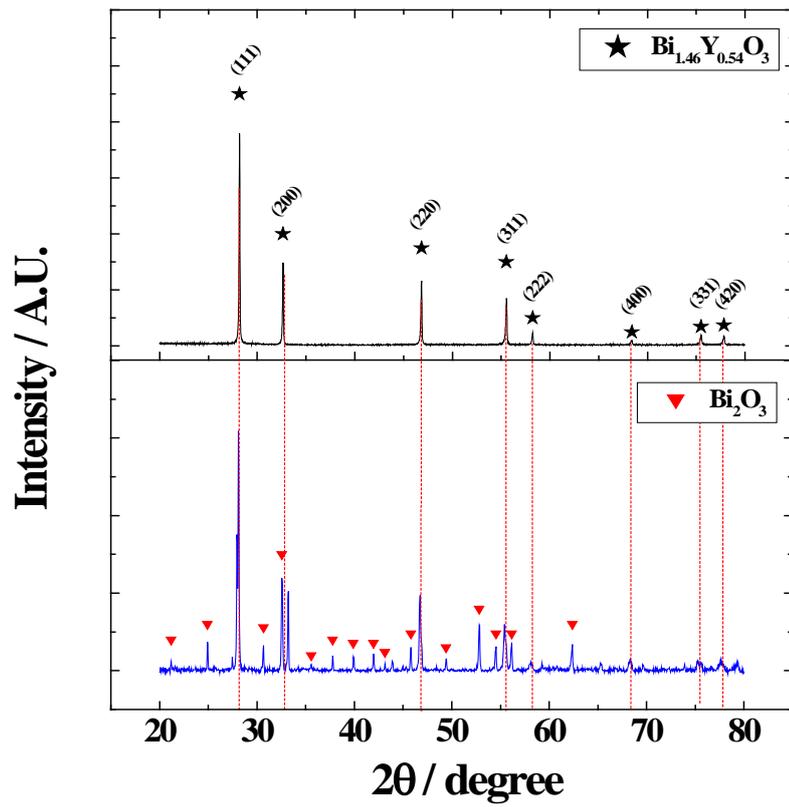


Fig. 4. 34. XRD patterns of the YDB specimen: before experiments (above), after experiments (below)

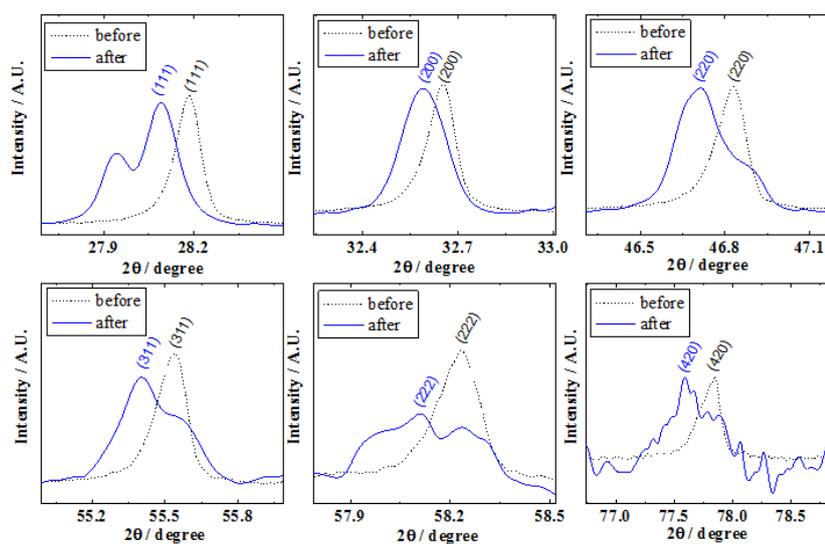


Fig. 4. 35. Compare of two XRD results of before decomposition and after decomposition

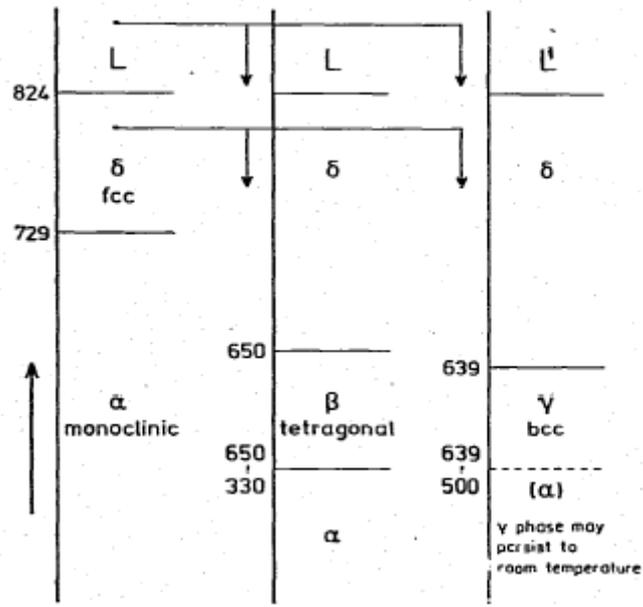


Fig. 4. 36. Survey of the temperature regions of stable and metastable phases encountered in Bi_2O_3 [36]

4.3 LSCF/YSZ 이중층

4.3.1 부분 전자 전도도

LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도를 구하기 위하여 3.4절에 소개한 Hebb-Wagner 분석법을 이용하였다. PLD법으로 YSZ를 LSCF 두께의 약 1/500 수준으로 증착시킨 후 YSZ가 이온 차단 전극쪽에 위치하도록 셀을 제작하였다.

준비된 셀을 측정 온도와 분위기 가스(Air)에서 충분히 안정시킨 후 특정 전류를 흘려주어 Fig. 4. 37 과 같이 정상 상태(steady state)에 도달했을 때의 전압 값을 측정하여 Fig. 4. 38 과 4. 39의 전류(I)-전압(U) 곡선으로 도시하였다.

Fig. 4. 38 과 4. 39 에 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 함께 3.4절에서 언급한 바와 같이 Continuity hypothesis를 가정하여 계산한 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선과 LSCF와 YSZ 각각의 전류-전압 곡선을 문헌에서 보고하는 부분 전자 전도도를 통해 계산하여 함께 나타내었다. [31] [2]

앞서 3.4절의 식 (3.38)을 이용하여 전류-전압 곡선으로부터 부분 전자 전도도를 구할 수 있음을 알고 있다. Fig. 4. 38 과 4. 39 에 나타낸 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, Continuity hypothesis를 이용하여 계산한 LSCF/YSZ 이중층의 전류-전압 곡선, 그리고 LSCF와 YSZ의 전류-전압 곡선의 기울기로부터 각각의 부분 전자 전도도를 구하여 Fig. 4. 40 과 4. 41 에 나타내었다.

LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도는 LSCF와 비교하였을 때 크게 감소하였다. 이는 YSZ 박막이 전자 전도를 효과적으로 억제시킴으로써 이중층의 부분 전자 전도도를 크게 감소시킨 것으로 볼 수 있다. 또한 Continuity hypothesis를 가정하여 계산한 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도(Dashed line)와 비교하였을 때, 모델링 결과보다도 작은 값을 가지는 것을 알 수 있다.

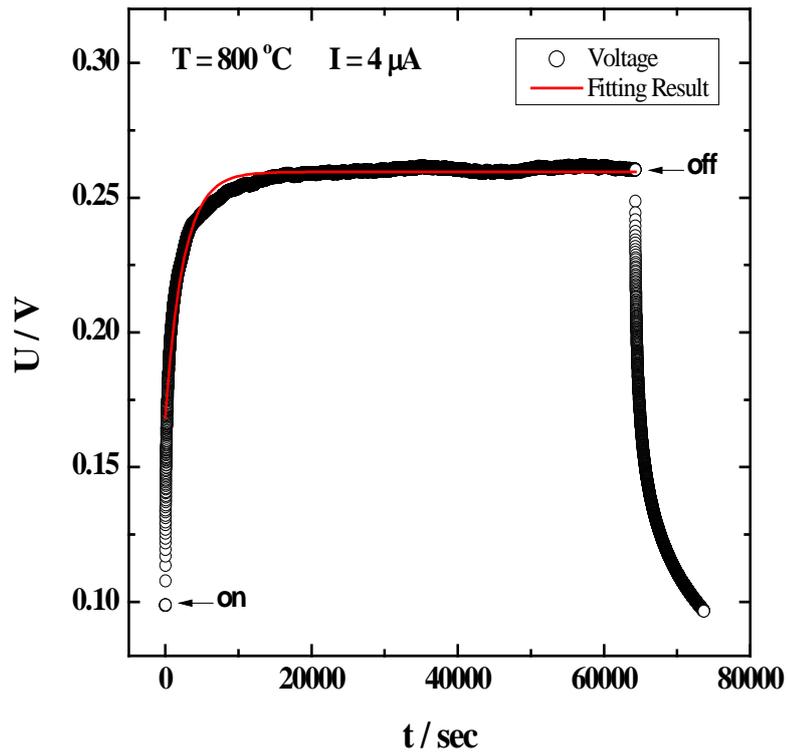


Fig. 4. 37. Temporal variation of voltage U when a constant current ($4\text{ }\mu\text{A}$) is applied at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\tau = 2462 \pm 8 \text{ sec}$$

$$\tilde{D} = (1.053 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

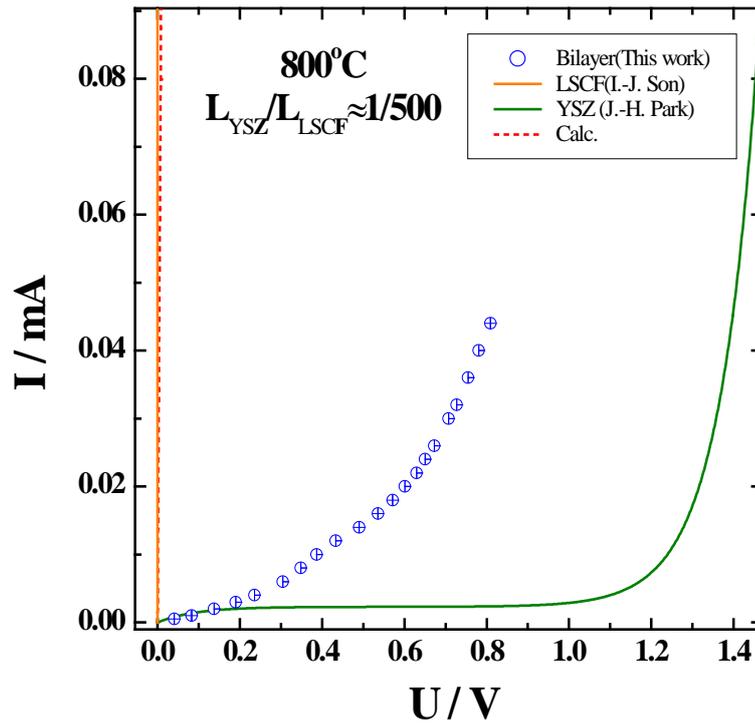


Fig. 4. 38. I-U curve of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

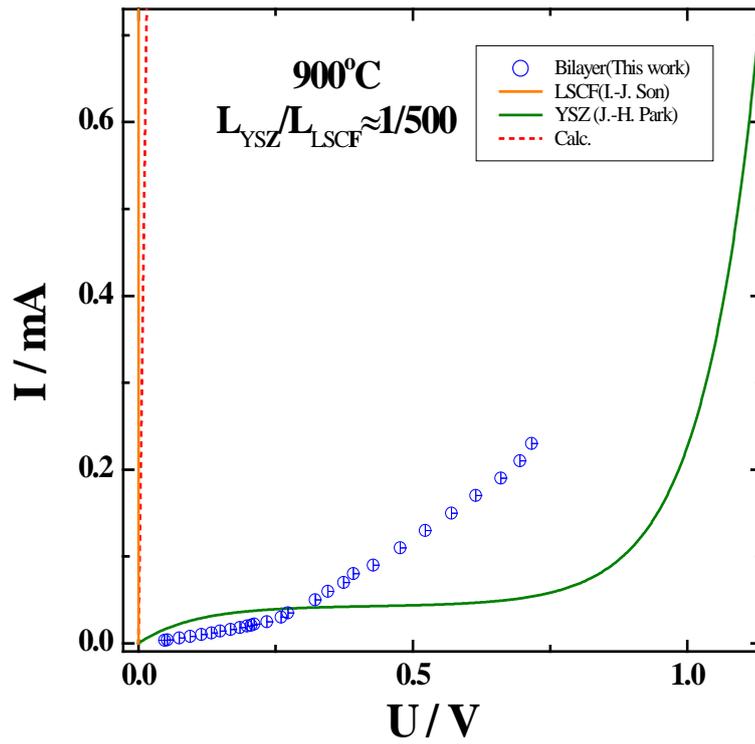


Fig. 4. 39. I-U curve of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

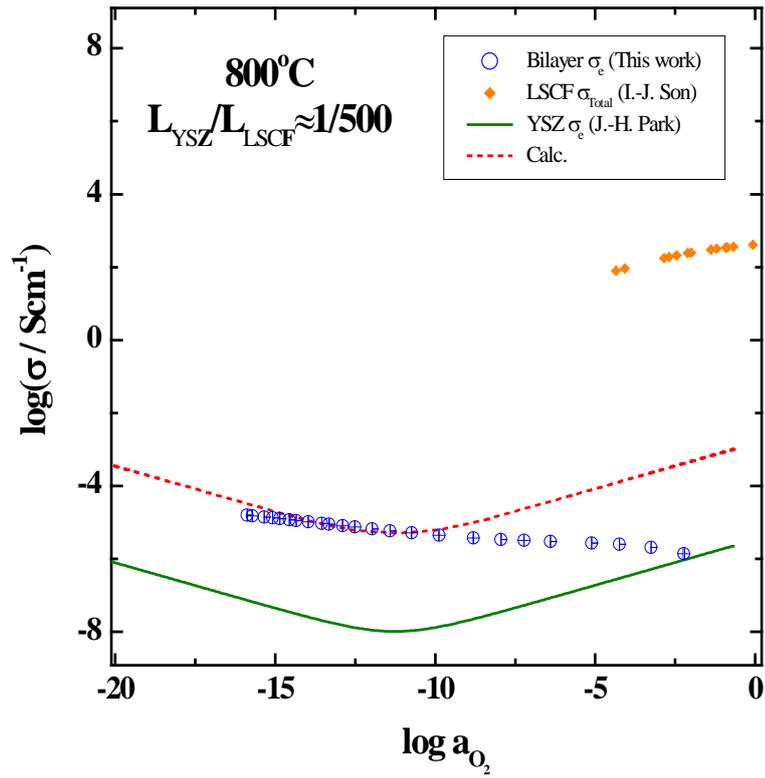


Fig. 4. 40. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 800°C

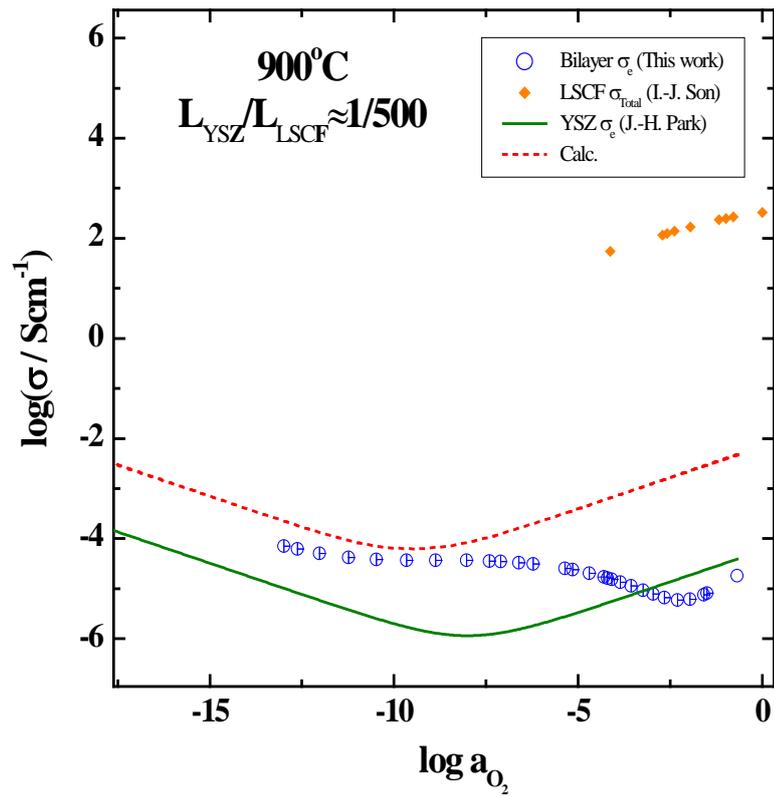


Fig. 4. 41. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C

Fig. 4. 40 과 4. 41 에서 보듯이 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도는 산소 분압이 $0.21 \sim 10^{-10}$ atm 영역에서 특히 계산된 결과와는 다른 거동을 보이며 값이 큰 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과가 실험적으로 잘못된 것은 아닌지 또한 측정된 값이 재현성이 확보된 신뢰성 있는 결과인지 판단하는 것은 매우 중요하다.

위 실험 결과의 재현성을 확인하기 위하여 동일한 방법으로 제조된 셀을 동일한 조건에서 실험해 보았다. 먼저 900°C , 공기(Air) 분위기에서 측정을 하고 분위기 가스를 아르곤(Ar)으로 바꾸어 측정하여도 동일한 부분 전자 전도도 결과가 나오는지 확인하였다.

Fig. 4. 42 에서 보듯이 첫 번째 측정 셀의 부분 전자 전도도와 두 번째 측정 셀의 부분 전자 전도도는 산소 분압 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ atm 영역에서 다소 차이가 있으나 전체적으로 봤을 때 재현성이 있는 것으로 볼 수 있다.

또한 두 번째 측정 셀의 분위기 가스를 아르곤(Ar)으로 바꾸어 주어서 측정한 부분 전자 전도도는 공기(Air) 분위기에서 측정한 결과와도 일치한다. 따라서 LSCF/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도가 Continuity hypothesis를 기반으로 계산한 부분 전자 전도도와 큰 차이가 나타나는 것이 실험적으로 잘못된 것이 아님을 확인할 수 있다.

T.-H. Kwon[5]은 GDC/YSZ 이중층의 부분 전자 전도도 실험 결과에서 모델링을 통해 계산한 결과와 실험을 통해 얻은 결과가 차이가 있음을 보고하였고, 이에 대한 원인으로 GDC/YSZ 이중층 계면의 저항을 들고 있다. 나아가 이러한 결과는 이중층 계면에서 산소 화학 포텐셜이 일정하다는 Continuity hypothesis가 항상 유효한 것이 아님을 설명하였다.

본 연구에서 수행한 LSCF/YSZ 이중층에서도 Continuity hypothesis가 성립하지 않음을 확인하였고, 따라서 이중층 전해질 연구에서 있어 계면의 효과를 고려해야 한다는 주장을 뒷받침 하고 있다.

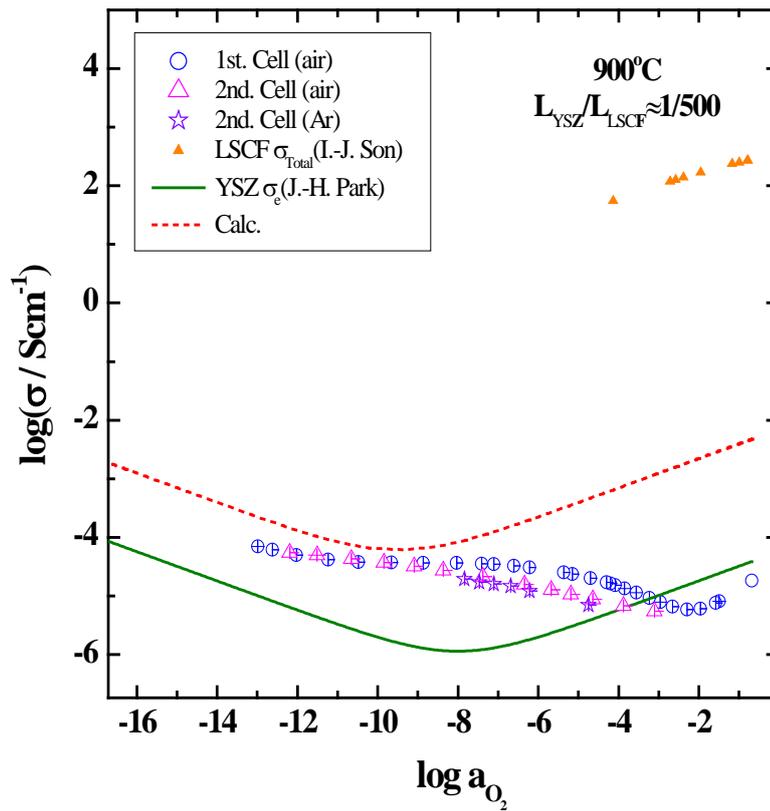


Fig. 4. 42. The partial electronic conductivity as a function of oxygen partial pressure at 900°C (Reproducibility)

4.3.2 LSCF/YSZ 이중층의 열린 회로 기전력

Fig. 4. 43, 4. 44, 4. 45 에 700℃, 800℃, 900℃ 에서 $H_2/3\%H_2O$ 를 작동 전극(Reference electrode)에 흘려 주었을 때 LSCF/YSZ 이중층 양단의 산소 분압 차이에 의해 발생하는 기전력 변화를 나타내었다.

LSCF/YSZ 이중층의 열린 회로 기전력은 Table 4. 5 에 정리한 바와 같이 약 1 V 수준이며, 산소 이온 나름 수는 0.91-0.95 수준이다

양극 재료인 LSCF에 약 2 μm 두께의 YSZ 박막이 증착 되었음을 감안하면 이와 같은 수치는 고체 산화물 연료전지(SOFC)의 전해질로서 비교적 우수한 수준이다. 따라서 열린 회로 기전력 측정을 통해 LSCF/YSZ 이중층이 SOFC의 전해질로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

Table. 4. 5. Open Circuit Voltage and Oxygen transference number (t_i) of LSCF/YSZ bilayer

	900°C	800°C	700°C
OCV (V)	0.9935 ± 0.0004	1.0381 ± 0.0004	1.0034 ± 0.0003
t_i	0.9456 ± 0.0003	0.9548 ± 0.0004	0.9116 ± 0.0003

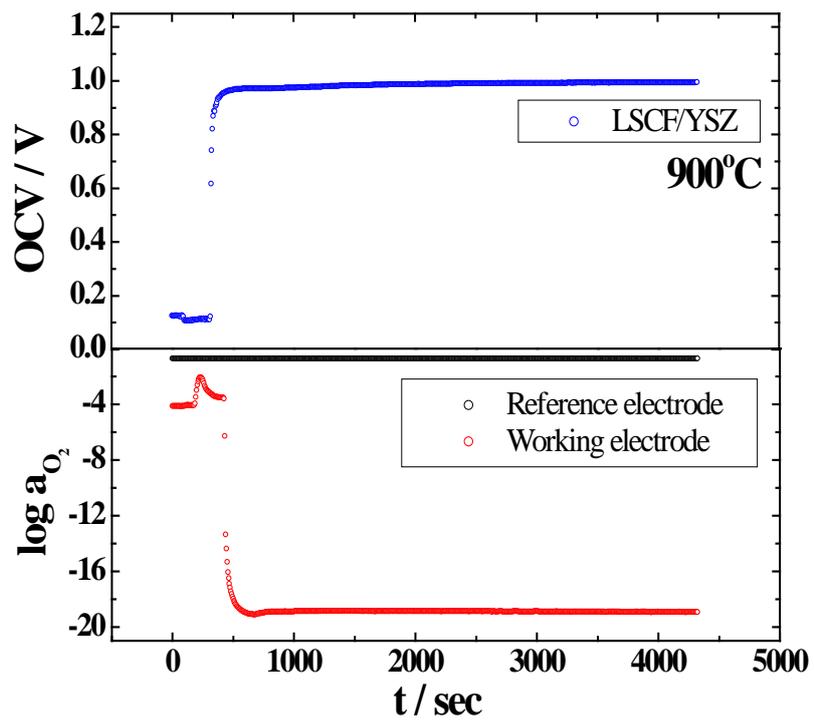


Fig. 4. 43. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

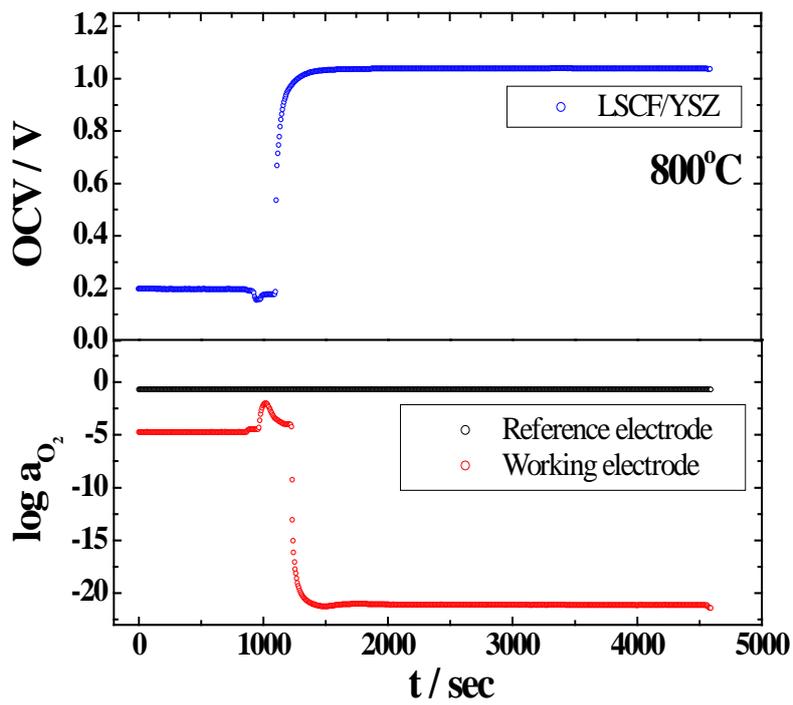


Fig. 4. 44. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

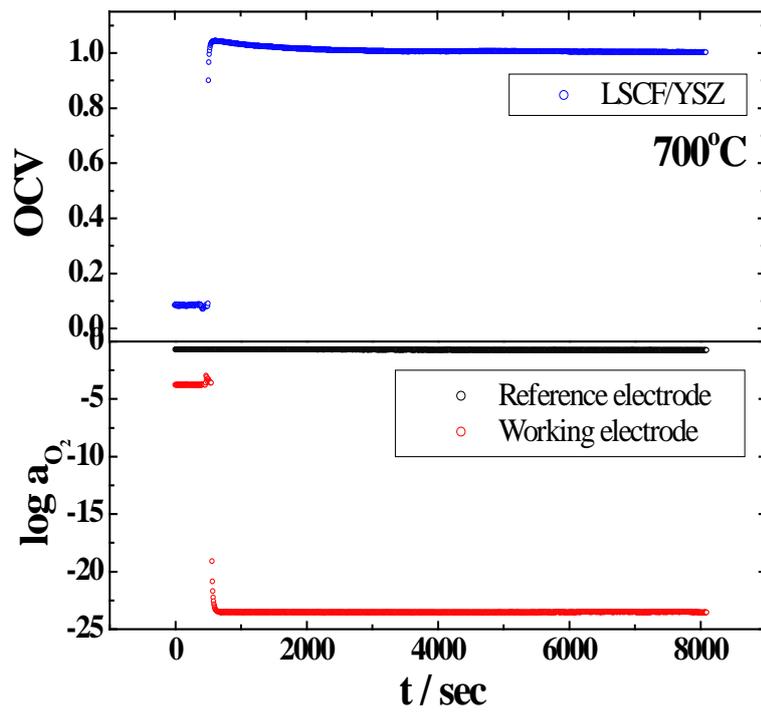


Fig. 4. 45. Open Circuit Voltage of LSCF/YSZ bilayer at 700°C

4.3.3 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도

YSZ는 산소 이온 전도체로서 산소 이온 나뉠수(Oxygen ionic transport number, t_{ion})가 1에 가깝다. 그러나 LSCF의 이온 전도도(ionic conductivity, σ_i)는 YSZ의 이온 전도도 보다 높지만, LSCF의 전체 전도도(total conductivity, σ_{total})의 1%에도 미치지 못할 정도로 전자 전도도(electronic conductivity, σ_e)가 높다. 이러한 특성으로 인해 LSCF의 이온 전도도만을 선택적으로 측정하는 방법은 매우 어려우며, 문헌에서는 전자 차단 전극(electron blocking electron)을 이용하거나 [7] 산소 투과도(oxygen permeation) [9]를 측정하는 등의 방법으로 LSCF의 이온 전도도를 보고하고 있다.

본 연구에서는 다음의 관계를 이용하여 비교적 간단한 방법으로 LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도를 구하고자 하였다.

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_i \quad (4.102)$$

즉, 전체 전도도를 측정한 후 앞서 측정한 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구하였다.

전체 전도도는 임피던스 분광법(Impedance spectroscopy)을 이용하여 측정하였고, LSCF의 전자 저항이 매우 작은 점을 고려하여 시편의 면적을 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 사이즈로 작게 만들어 저항을 크게 하였다.

LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도 측정은 800°C , 900°C 온도에서 산소 분압을 $-17.2 \leq \log(P_{O_2} / \text{atm}) \leq -0.67$ 영역에서 변화시키며 측정하였다. 임피던스 측정을 통해 실수 성분(Resistance)과 허수 성분(Reactance)을 복소 평면(Complex plane)상에 콜-콜 플롯(Cole-Cole plot)으로 나타내었다.

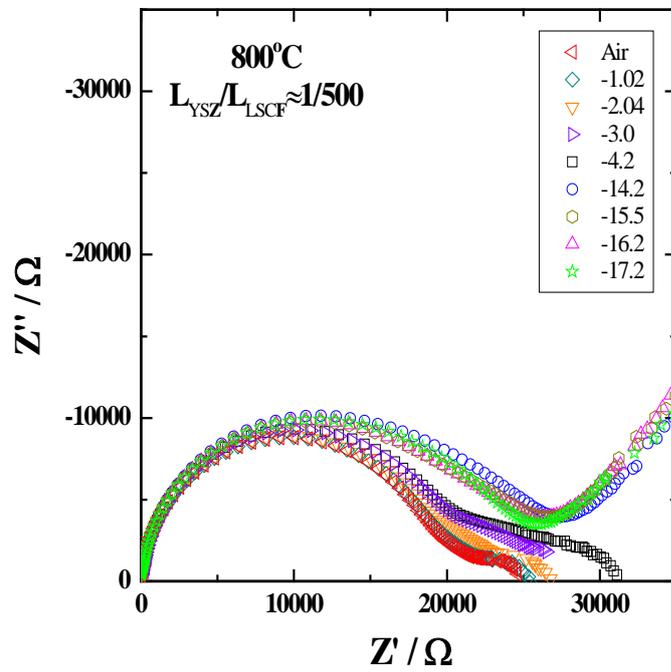
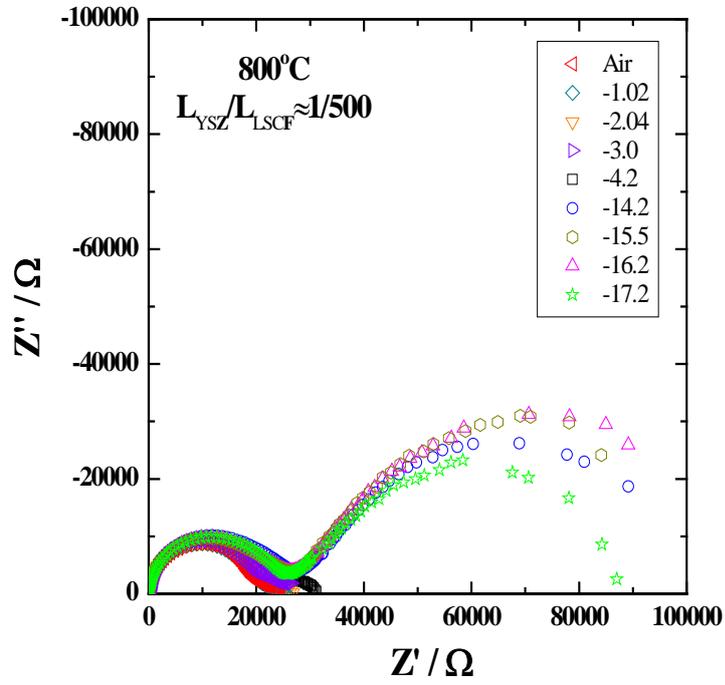


Fig. 4. 46. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 800°C

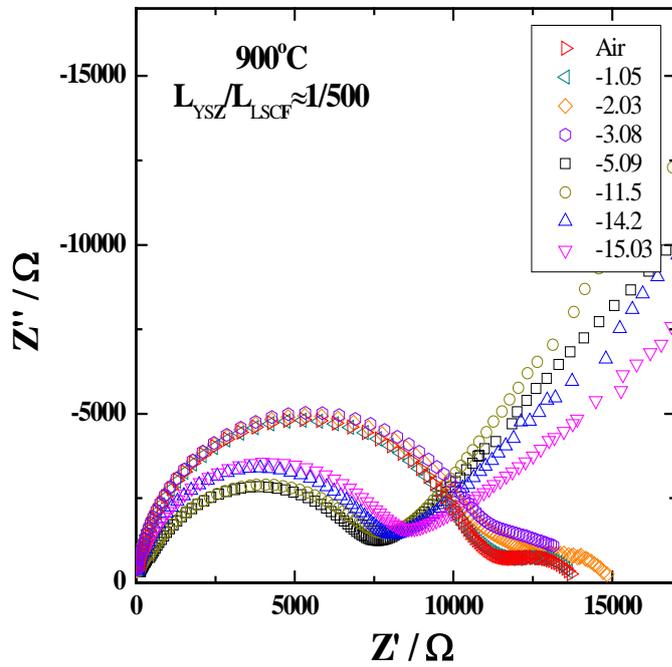
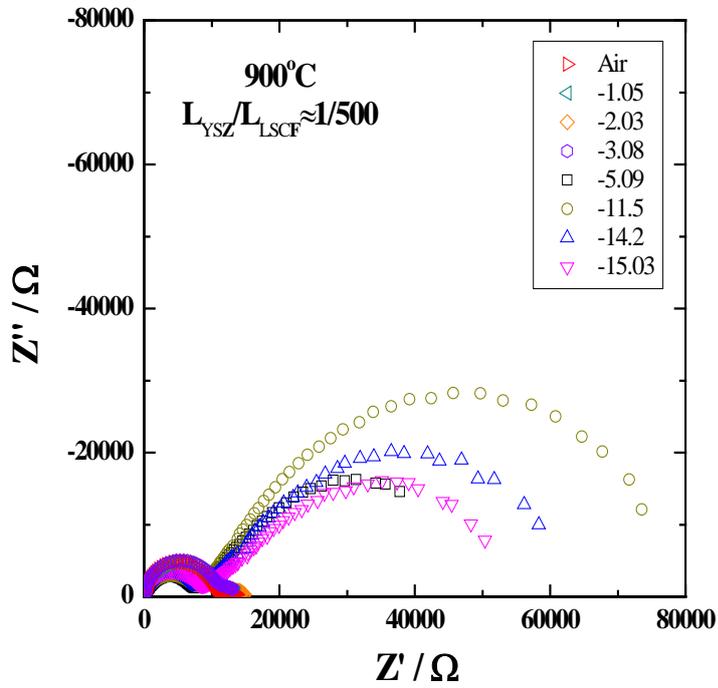


Fig. 4. 47. Impedance spectroscopy of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

Fig. 4. 46 의 상단은 800℃에서 측정한 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 측정 결과이다. 인덱스 안의 숫자는 로그 스케일로 나타낸 산소 분압이다. Fig. 4. 46 의 하단의 그림은 상단의 그림을 확대하여 나타낸 것이다. 마찬가지로 Fig. 4. 47 의 상단은 900℃에서 측정한 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 측정 결과이며 하단의 그림은 상단의 그림을 확대한 것이다.

콜-콜 플롯에서 나타나는 서클(circle)은 파장(frequency)에 따라 측정되는 저항(resistance)에 의해 그려지며 높은 파장(high frequency)에서부터 낮은 파장(low frequency)에 이르기까지 시편 내부의 결정(grain), 결정 입계(grain boundary), 전극(electrode)의 저항을 분리하여 나타낸다.

본 연구에서 측정한 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 결과는 두 서클(two circle)형태로 나타나며 이는 시편의 결정과 결정 입계의 저항이 분리되지 않고 하나의 서클로 나타난 것(high frequency 영역)과 전극의 저항이 나머지 한 서클(low frequency 영역)을 구성하는 것으로 볼 수 있다. 즉, 앞쪽에 나타난 서클은 산소 분압을 변화시켜 가며 측정하여도 저항값이 큰 차이 없이 비슷한 값을 나타내므로 시편의 저항으로 볼 수 있고, 뒤쪽에 나타난 서클은 산소 분압이 변함에 따라 그 저항값이 큰 차이를 나타내는 것으로 보아 시편의 저항이 아닌 전극의 저항으로 볼 수 있다.

콜-콜 플롯으로 나타낸 데이터로부터 LSCF/YSZ의 전체 전도도를 구하기 위해서는 R-C 등가회로(equivalent circuit)로 fitting을 통해 저항값을 구하고 이 저항값으로부터 전도도를 환산한다. R-C 등가회로는 3.5절에 나타낸 바와 같고 fitting 결과는 다음과 같다.

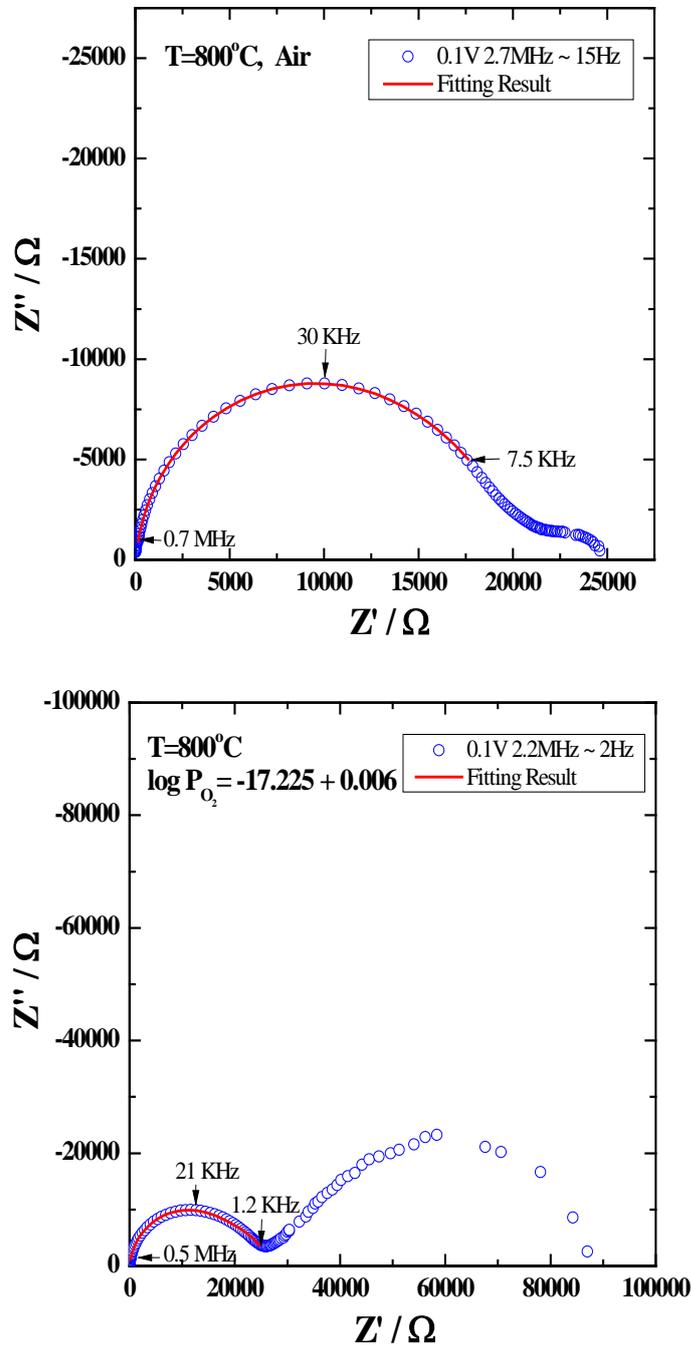


Fig. 4. 48. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 800 °C

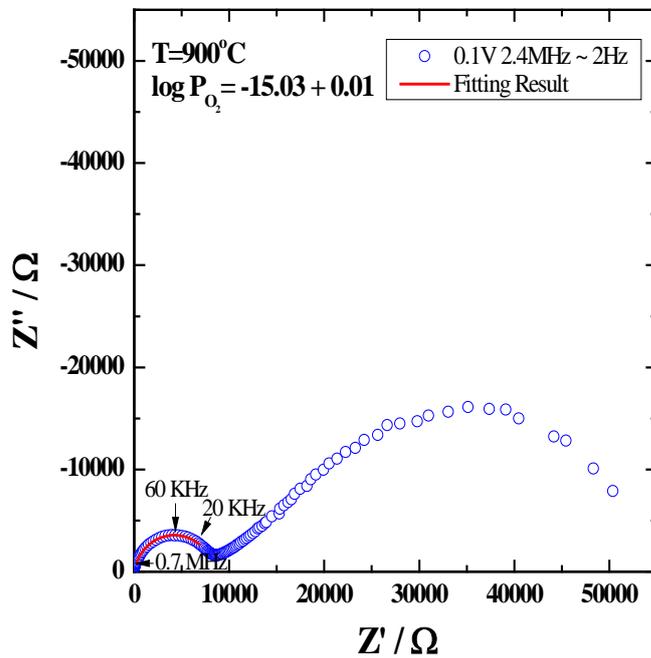
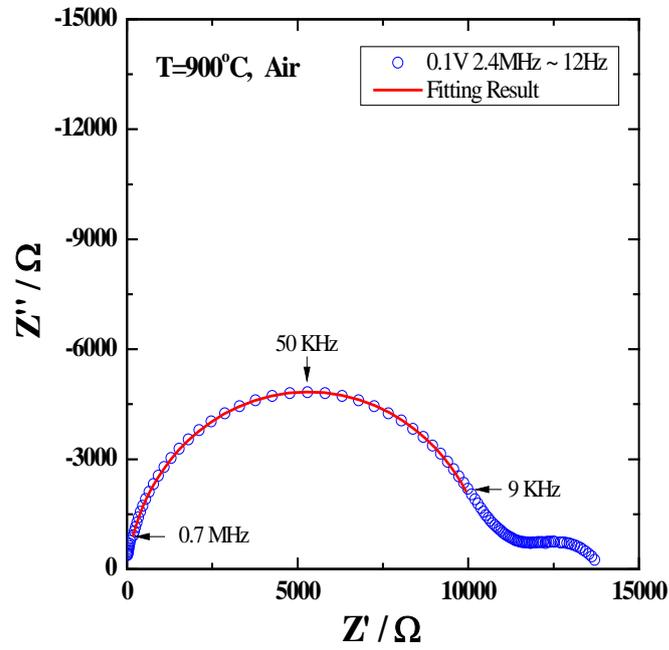


Fig. 4. 49. Impedance spectroscopy and fitting result of LSCF/YSZ bilayer at 900°C

Fig. 4. 48 과 4. 49 에서 보면 LSCF/YSZ 이중층의 임피던스 측정 결과로부터 앞서 세운 R-C 등가회로를 fitting한 결과 잘 맞는 것을 확인할 수 있다. 위 fitting 결과로부터 LSCF/YSZ 이중층의 전체 저항(total resistance, R_{total})을 구할 수 있고 다음의 관계에 따라 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도(total conductivity, σ_{total})를 구할 수 있다.

$$R = \rho \times \frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{A} \quad (4.103)$$

여기서 ρ 는 비저항(resistivity), L 은 시편의 두께, A 는 시편의 면적이다. 각 온도별, 산소 분압별 전체 전도도 값을 Table 4. 6 에 나타내었다.

Table 4. 6. As measured total conductivity of LSCF/YSZ bilayer

Temp / °C	log (Po ₂ / atm)	Total conductivity / Scm ⁻¹
800	-0.68	$(2.22 \pm 0.06) \times 10^{-3}$
	-1.02	$(2.23 \pm 0.07) \times 10^{-3}$
	-2.04	$(2.22 \pm 0.06) \times 10^{-3}$
	-3.00	$(2.17 \pm 0.08) \times 10^{-3}$
	-4.21	$(2.13 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
	-14.15	$(2.38 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
	-15.50	$(2.29 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
	-16.18	$(2.27 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
900	-17.22	$(2.33 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
	-0.68	$(3.77 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-1.05	$(3.77 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-2.03	$(3.69 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-3.08	$(3.62 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
	-5.09	$(3.84 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
	-11.49	$(4.85 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
	-14.17	$(5.00 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
-15.03	$(4.72 \pm 0.01) \times 10^{-3}$	

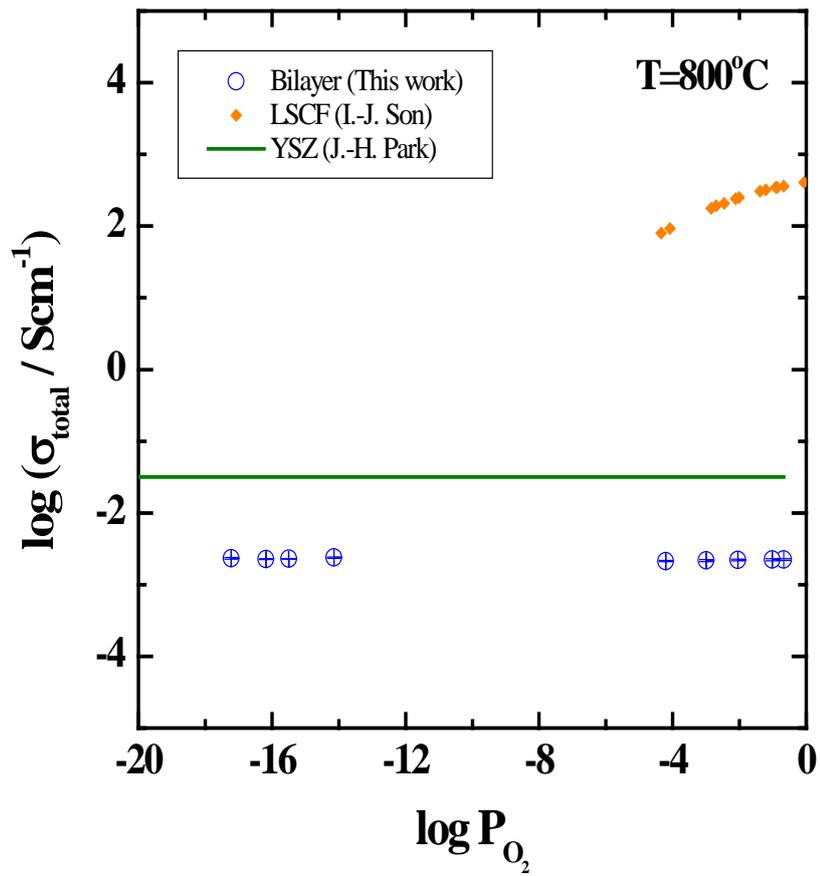


Fig. 4. 50. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 800°C

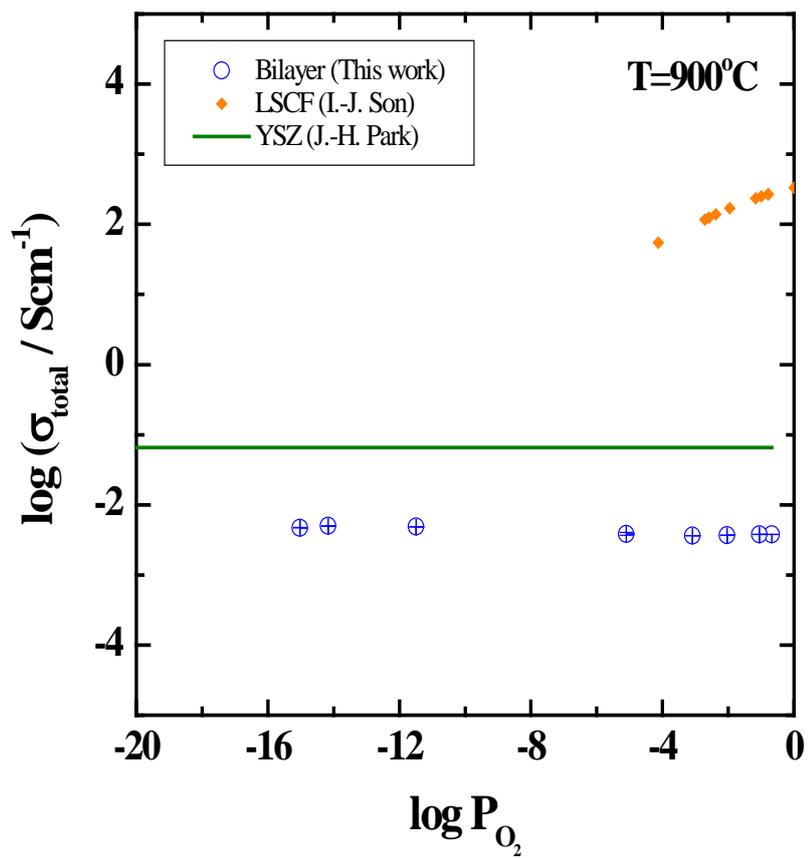


Fig. 4. 51. Total conductivity of LSCF/YSZ bilayer as a function of oxygen partial pressure at 900°C

Fig. 4. 50 과 4. 51 은 산소 분압에 따른 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도이다. 그림에서 보듯이 전해질 영역에서 YSZ의 전체 전도도(=이온 전도도)가 산소 분압 변화에도 일정한 것처럼 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도는 산소 분압 변화에도 거의 일정하다. 이는 앞서 3.6절에서 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도는 YSZ의 전체 전도도에 비례할 것이라는 예측 결과와 잘 부합한다. YSZ의 이온 전도도는 이트리아(Yttria) 도핑에 의해 생긴 산소 이온 빈자리(oxygen vacancy)를 따라 전하를 띤 산소 이온이 이동하며 나타나는 현상이다. 이 때 도핑에 의해 생성된 산소 이온 빈자리의 농도가 산소 분압 변화에 따라 달라지는 산소 이온 빈자리의 농도보다 훨씬 크므로 전해질 영역에서 YSZ의 이온 전도도는 산소 분압 변화에도 일정하게 나타나는 것이다.

따라서 LSCF/YSZ 이중층의 경우 500:1의 두께비에서 전체 전도도가 YSZ의 이온 전도도에 비례하므로 산소 분압 변화에도 거의 일정한 것으로 설명할 수 있다.

또한 주목할 점은 LSCF/YSZ 이중층의 전체 전도도는 3. 2절의 두께비 결정에서 LSCF의 이온 전도도 수준이 될 것이라고 예상하였지만, 실제 측정 결과 YSZ의 이온 전도도보다 약 10배 가량 작은 것으로 나타났다.

그 원인에 대해서는 LSCF/YSZ 이중층 계면에서의 저항이 가장 큰 원인으로 고려된다.

5. 요약 및 결론

-본 연구에서는 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질로 사용되는 Bismuth 계 전해질인 YDB 의 단점을 보완하기 위해 PLD 법을 이용하여 YSZ 박막을 증착시켜 YDB/YSZ 이중층 전해질을 구성하였다.

-YSZ 박막을 증착시켰을 때, YDB 가 낮은 산소 분압에서 상분해가 일어나지 않고 안정적인 전해질 특성을 보이는지 확인하기 위하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정하였다.

-밀봉재와 YDB 사이의 반응성으로 인해 상대적으로 취약한 YDB/YSZ 계면으로 밀봉재가 침투하여 YSZ 막이 손실됨에 따라 YDB의 부분 전자 전도도 억제 및 상분해 억제 효과가 거의 나타나지 않았다.

-YDB의 부분 전자 전도도 측정 과정에서 YDB의 상분해 거동이 발견되었으며, YDB의 상분해시 전류-전압 곡선으로부터 상분해 산소 분압을 계산할 수 있었다. 따라서 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 부분 전자 전도도 측정 뿐만 아니라 상분해 거동 및 상분해 산소 분압을 측정할 수 있는 새로운 분석 방법을 제시하였다.

-본 연구의 두 번째 주제인 LSCF와 같이 SOFC의 양극재료로 사용되는 혼합 전도체의 높은 이온 전도도는 유지하면서 전자 전도도를 억제시켜 전해질로서의 가능성을 타진하기 위하여 PLD 법을 이용하여 YSZ 박막을 증착시켜 LSCF/YSZ 이중층을 구성하였다.

-YSZ 박막을 증착시켰을 때, LSCF 의 높은 전자 전도도가 억제 되는지 확인하기 위하여 Hebb-Wagner 분극법으로 부분 전자 전도도를 측정한 결과, YSZ 박막이 증착됨에 따라 LSCF 의 전자 전도도는 크게 감소하였다.

-LSCF/YSZ 이중층이 전해질로서 사용하기에 충분한 열린 회로 기전력과 산소 이온 나뉠수가 나오는지 확인하기 위하여 농도차 전지를 제작하여 연료극에는 수소를 공기극에는 공기를 흘려주었을 때 열린 회로 기전력을 측정한 결과, SOFC 전해질로서 필요한 수준의 열린 회로 기전력과 산소 이온 나뉠수를 가짐을 확인하였다.

-LSCF/YSZ 이중층이 LSCF의 높은 이온 전도도는 유지하는지 확인하기 위하여 임피던스 분광법으로 전체 전도도를 측정한 후 앞서 측정한 부분 전자 전도도를 빼주어 이온 전도도를 구한 결과, LSCF/YSZ 이중층의 이온 전도도는 YSZ의 이온 전도도 보다도 낮은 값을 갖는 것으로 확인 되었다.

-LSCF/YSZ 이중층의 경우 고온에서 LSCF와 YSZ 간의 반응이 불가피하며 계면에서 전도도가 크게 감소하는 것으로 보아 향후 개선해 나가야 할 점이 있지만 SOFC용 전해질로서의 가능성을 보여주었다

6. 참고 문헌

- [1] 차석원 옮김, pp.263-265, “연료전지 개론”, 한티미디어 (2008)
- [2] J.-H. Park and R. N. Blumenthal, “Electronic Transport in 8 Mole Percent Y2O3-ZrO2”, J. Electrochem. Soc., 136(10), 2867-2876 (1989)
- [3] I. Riess, “Mixed ionic-electronic conductors-material properties and applications”, Solid State Ionics, 157, 1-17 (2003)
- [4] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi and H. Arai, “High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte”, J. Electrochem. Soc., 135, 2077-2080 (1988)
- [5] T.-H. Kwon, T. Lee and H.-I. Yoo, “Partial electronic conductivity and electrolytic domain of bilayer electrolyte $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ”, Solid State Ionics, 195, 25-35 (2011)
- [6] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, “Conduction in Bi2O3-based oxide ion conductor under low oxygen pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity”, Journal of Applied Electrochemistry, 7, 303-308 (1977)
- [7] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson and W. J. Webar, “Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (M= Sr, Ba, Ca)” J. Electrochem. Soc., 143(9), 2722-2729 (1996)
- [8] H.-S. Kim and H.-I. Yoo, “Compilation of all the isothermal mass/charge transport properties of the mixed conducting $La_2NiO_{4+\delta}$ at elevated temperatures”, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 4651-

4658 (2011)

[9] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, “Mixed Ionic–Electronic Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite–Type Oxides” , Mater. Res. Bull., 23, 51–58 (1988)

[10] T. Lee and H.–I. Yoo, “Partial conductivities and Onsager transport coefficient matrix of $\text{BaCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ ” , Solid State Ionics, 241, 5–11 (2013)

[11] H. Wang, W.S. Yang, Y. Cong, X. Zhu and Y.S. Lin, “Structure and oxygen permeability of a dual–phase membrane” , Journal of Membrane Science, 224, 107–115 (2003)

[12] S.–H. Park, Ph.D. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (2008)

[13] Y. Lin, W. Zhou, J. Sunarso, R. Ran and Z. Shao, “Characterization and evaluation of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for proton–conducting solid oxide fuel cells” , International Journal of Hydrogen Energy, 37, 484–497 (2012)

[14] Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng and W. Yang, “ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for IT–SOFCs with a GDC interlayer” , Journal of Power Sources, 160, 57–64 (2006)

[15] Y.–M. Kim, K.–L. Pattaraporn and J. Bae, “Characterization and Electrochemical Performance of Composite BSCF Cathode for Intermediate–temperature Solid Oxide Fuel Cell”, Journal of Electrochemical Science and Technology, 2, 32–38 (2011)

- [16] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin and S.R. Sehlin, "Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, 76, 273–283 (1995)
- [17] J. Pena-Martines, D. Marrero-Lopez, C. Sanchez-Bautista, A.J. Dos Santos-Garcia, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez and P. Nunez, "Effect of a CGO buffer layer on the performance of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.995}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode in YSZ-Based SOFC", *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 49, 15–22 (2010)
- [18] A. V. Virkar, "Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer", *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 1481–1487 (1991)
- [19] E. D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D. M. Lowe and B. G. Pound, "Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 233–236 (1997)
- [20] J. Y. Park and E. D. Wachsman, "Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells", *Ionics*, 12, 15–20 (2006)
- [21] J. S. Ahn, D. Pergolesi, M. A. Camaratta, H. Yoon, B. W. Lee, K. T. Lee, D. W. Jung, E. Traversa and E. D. Wachsman, "High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 11, 1504–1507 (2009)

- [22] K. T. Lee, D. W. Jung, M. A. Camaratta, H. S. Yoon, J. S. Ahn and E. D. Wachsman, "Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}/Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ bilayered electrolytes fabricated by a simple colloidal route using nano-sized Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ powders for high performance low temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 205, 122–128 (2012)
- [23] M. H. Hebb, "Electrical Conductivity of Silver Sulfide", *The Journal of Chemical Physics*, 20, 185–190 (1952)
- [24] J.-H. Kim and H.-I. Yoo, "Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3- δ} ", *Solid State Ionics*, 140, 105–113 (2001)
- [25] J.-H. Jang and G.-M. Choi, "Partial electronic conductivity of Sr and Mg doped LaGaO₃", *Solid State Ionics*, 154, 481–486 (2002)
- [26] S. Lübke and H.-D. Wiemhöfer, "Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping", *Solid State Ionics*, 117, 229–243 (1999)
- [27] J. Weitkamp and H.-D. Wiemhöfer, "Electronic conduction and stability of solid electrolytes based on lanthanum gallates", *Solid State Ionics*, 154, 597–604 (2002)
- [28] I. Riess, "Four point Hebb-Wagner polarization method for determining the electronic conductivity in mixed ionic-electronic conductors", *Solid State Ionics*, 51, 219–229 (1992)

- [29] I. Riess, "Review of the limitation of the Hebb–Wagner polarization method for measuring partial conductivities in mixed ionic electronic conductors", *Solid State Ionics*, 91, 221–232 (1996)
- [30] K.–R. Lee, J.–H. Lee and H.–I. Yoo, "Reassessment of conventional polarization technique to measure partial electronic conductivity of electrolytes", *Solid State Ionics*, 181, 724–729 (2010)
- [31] I.–J. Son, M.S. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (2005)
- [32] D. Beckel, A. Bieberle–Hutter, A. Harbey, A. Infortuna, U. P. Muecke, M. Prestat, J. L. M. Rupp and L. J. Gauckler, "Thin films for micro solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 173, 325–345 (2007)
- [33] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "Conduction in Bi₂O₃–based oxide ion conductor under low oxygen pressure. I. Current blackening of the Bi₂O₃–Y₂O₃ electrolyte", *Journal of Applied Electrochemistry*, 7, 299–302 (1977)
- [34] D. Chatterji and J. V. Smith, "Free Energy of Formation of Bi₂O₃, Sb₂O₃, and TeO₂ from EMF Measurements", *Journal of Electrochemical Society*, 120, 889–893 (1973)
- [35] R. K. Datta and J. P. Meehan, "The System Bi₂O₃–R₂O₃(R=Y,Gd)", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 383, 328–337 (1971)
- [36] H. A. Harwig and A. G. Gerards, "The Polymorphism of

Bismuth Sesquioxide", *Thermochimica Acta*, 28, 121–131 (1979)

[37] S. L. Wang, Z. B. Hu, F. Gao, C. P. Wang and X. J. Liu, "Thermodynamic Assessments of the Bi–Tb and Bi–Y Systems", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32, 441–446 (2011)

부록—raw data

A. Partial electronic conductivity (YDB)

800°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
5.96E-2	1.31E-5	0.25	-1.91	2.23E-3	-3.23
1.70E-1	2.37E-5	0.50	-4.19	3.11E-3	-3.41
2.96E-1	4.85E-5	0.75	-6.80	5.92E-3	-3.38
3.92E-1	5.21E-5	1.00	-8.80	6.20E-3	-3.04
4.26E-1	1.74E-5	1.25	-9.50	2.05E-3	-2.25

700°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.58E-2	3.27E-5	0.10	-1.42	6.88E-3	-3.36
8.64E-2	3.57E-5	0.15	-2.47	5.40E-3	-3.88
1.91E-1	1.17E-5	0.20	-4.63	1.51E-2	-4.04
2.86E-1	6.24E-5	0.25	-6.60	7.64E-3	-3.93
3.38E-1	4.11E-5	0.29	-7.67	4.95E-3	-3.86
3.91E-1	5.07E-5	0.33	-8.78	6.04E-3	-3.76
4.34E-1	1.21E-4	0.38	-9.66	1.43E-2	-3.46
4.87E-1	8.24E-5	0.52	-10.77	9.66E-3	-3.32

600°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.81E-2	2.63E-5	1.0E-2	-1.47	5.36E-3	-4.55
2.36E-1	1.31E-4	2.0E-2	-5.58	1.64E-2	-5.03
4.22E-1	8.38E-5	3.0E-2	-9.43	9.92E-3	-4.77
4.60E-1	5.29E-5	3.5E-2	-10.21	6.22E-3	-4.39
4.76E-1	6.94E-5	4.0E-2	-10.54	8.15E-3	-4.33

B. Partial electronic conductivity (YSZ)

1100°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O₂} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
4.63E-2	4.12E-5	0.05	-1.64	7.72E-3	-4.25
1.17E-1	1.13E-4	0.10	-3.11	1.60E-2	-4.51
2.99E-1	1.37E-4	0.15	-6.87	1.67E-2	-4.94
5.15E-1	3.10E-4	0.17	-11.34	3.62E-2	-5.16
5.92E-1	2.78E-4	0.28	-12.94	3.22E-2	-5.01
7.03E-1	1.37E-4	0.20	-15.24	1.58E-2	-4.69
8.08E-1	1.05E-4	0.25	-17.42	1.20E-2	-4.34
8.59E-1	9.88E-5	0.30	-18.46	1.13E-2	-4.12
8.93E-1	7.42E-5	0.35	-19.18	8.45E-3	-4.04

1000°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O₂} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.63E-2	5.62E-5	0.010	-1.43	1.12E-2	-4.85
1.21E-1	2.36E-4	0.025	-3.18	3.30E-2	-5.14
2.98E-1	2.49E-4	0.035	-6.85	3.04E-2	-5.63
5.65E-1	8.27E-4	0.040	-12.38	9.61E-2	-5.69
7.81E-1	4.97E-4	0.050	-16.86	5.69E-2	-5.18
9.34E-1	3.19E-4	0.075	-20.03	3.62E-2	-4.73
9.92E-1	3.77E-4	0.100	-21.23	4.28E-2	-4.40
1.02E+0	2.33E-4	0.125	-21.85	2.64E-2	-4.29

900°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O₂} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
3.90E-2	4.39E-5	5.00E-3	-1.49	8.87E-3	-5.30
1.33E-1	2.46E-4	8.00E-3	-3.43	3.37E-3	-5.82
2.56E-1	2.88E-4	1.00E-2	-5.98	3.57E-3	-6.18
7.59E-1	1.83E-3	1.25E-2	-16.40	2.10E-1	-6.16
9.02E-1	1.26E-3	1.50E-2	-19.37	1.44E-1	-5.76
1.03E+0	8.36E-4	2.00E-2	-22.11	9.48E-2	-5.30
1.12E+0	2.59E-4	3.00E-2	-23.80	2.93E-2	-4.95
1.16E+0	2.38E-4	4.00E-2	-24.68	2.69E-2	-4.83

C. Partial electronic conductivity (YDB/YSZ bilayer)

800°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O₂} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
2.00E-2	2.31E-5	5.00E-5	-1.05	4.33E-4	-3.38
4.74E-2	6.78E-5	1.00E-4	-1.57	1.27E-3	-3.51
6.36E-2	3.92E-5	1.25E-4	-1.87	7.37E-4	-3.60
8.77E-2	8.07E-5	1.50E-4	-2.33	1.52E-3	-3.74
1.21E-1	1.14E-4	1.75E-4	-2.94	2.13E-3	-3.94
1.55E-1	4.71E-5	2.00E-4	-3.58	8.84E-4	-4.13
1.92E-1	1.75E-3	2.10E-4	-4.28	3.28E-2	-4.17
2.25E-1	5.76E-4	2.20E-4	-4.91	1.08E-2	-4.03
2.55E-1	1.56E-4	2.30E-4	-5.46	2.94E-3	-3.85
2.74E-1	1.45E-4	2.50E-4	-5.83	2.72E-3	-3.74
2.92E-1	1.22E-3	2.75E-4	-6.16	2.30E-2	-3.64
3.09E-1	5.61E-5	3.00E-4	-6.48	1.05E-3	-3.55
3.29E-1	1.10E-4	3.50E-4	-6.86	2.07E-3	-3.46
3.70E-1	1.82E-4	4.00E-4	-7.62	3.42E-3	-3.30
3.94E-1	7.26E-5	5.00E-4	-8.08	1.36E-3	-3.22

700°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O₂} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
1.91E-2	7.60E-5	1.00E-5	-1.07	1.57E-3	-4.11
4.55E-2	5.29E-5	2.00E-5	-1.62	1.10E-3	-4.22
8.79E-2	6.88E-5	3.00E-5	-2.50	1.43E-3	-4.43
1.37E-1	3.84E-5	3.50E-5	-3.50	7.95E-4	-4.69
1.77E-1	6.56E-5	4.00E-5	-4.35	1.36E-3	-4.92
2.14E-1	1.41E-4	4.25E-5	-5.11	2.92E-3	-5.05
2.61E-1	1.68E-4	4.50E-5	-6.08	3.47E-3	-5.02
3.08E-1	1.32E-4	4.75E-5	-7.06	2.74E-3	-4.81
3.29E-1	2.44E-4	5.00E-5	-7.49	5.05E-3	-4.71
3.78E-1	3.88E-4	5.50E-5	-8.52	8.04E-3	-4.47
4.05E-1	3.15E-4	6.00E-5	-9.07	6.51E-3	-4.36
4.41E-1	1.66E-4	7.00E-5	-9.81	3.44E-3	-4.22
4.66E-1	1.43E-4	8.00E-5	-10.32	2.96E-3	-4.13
4.88E-1	1.69E-4	9.00E-5	-10.79	3.49E-3	-4.05
5.06E-1	9.88E-5	1.00E-4	-11.16	2.05E-3	-3.99

D. I–U relationship (YDB decomposition)

700°C

U/V	STD	I/mA
2.33E-2	3.33E-5	4.00E-3
3.96E-2	3.17E-5	8.00E-3
5.81E-2	3.06E-5	1.20E-2
1.10E-1	2.02E-4	1.95E-2
1.41E-1	5.37E-5	2.50E-2
1.69E-1	1.38E-4	3.00E-2
2.06E-1	5.76E-5	4.00E-2
3.10E-1	1.37E-4	6.00E-2
3.16E-1	9.75E-5	7.00E-2
3.19E-1	8.18E-5	8.00E-2
3.20E-1	8.19E-5	9.00E-2
3.21E-1	1.72E-4	1.20E-1
3.43E-1	2.26E-5	2.00E-1
3.44E-1	6.16E-5	2.20E-1
3.47E-1	1.15E-4	2.40E-1
3.49E-1	3.62E-5	2.60E-1
3.53E-1	1.12E-4	2.80E-1
3.59E-1	1.06E-4	3.20E-1
3.63E-1	5.92E-5	3.60E-1

E. Partial electronic conductivity (LSCF/YSZ bilayer)

900°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
4.76E-2	5.64E-5	3.5E-3	-1.50	9.69E-4	-4.74
5.27E-2	4.54E-5	4.0E-3	-1.58	7.80E-4	-5.09
7.46E-2	9.42E-5	6.0E-3	-1.96	1.62E-3	-5.12
9.41E-2	5.70E-5	8.0E-3	-2.30	9.80E-4	-5.21
1.15E-1	3.55E-5	1.0E-2	-2.65	6.09E-4	-5.23
1.33E-1	5.64E-5	1.2E-2	-2.96	9.68E-4	-5.18
1.49E-1	4.33E-5	1.4E-2	-3.23	7.44E-4	-5.11
1.68E-1	7.96E-5	1.6E-2	-3.56	1.37E-3	-5.03
1.85E-1	6.87E-5	1.8E-2	-3.85	1.18E-3	-4.94
1.98E-1	4.75E-5	2.0E-2	-4.08	8.16E-4	-4.87

2.05E-1	6.16E-5	2.1E-2	-4.20	1.06E-3	-4.82
2.11E-1	3.75E-5	2.2E-2	-4.30	6.45E-4	-4.79
2.34E-1	3.50E-5	2.5E-2	-4.70	6.01E-4	-4.77
2.60E-1	3.27E-5	3.0E-2	-5.15	5.62E-4	-4.69
2.73E-1	5.41E-5	3.5E-2	-5.36	9.29E-4	-4.62
3.22E-1	9.07E-5	5.0E-2	-6.22	1.56E-3	-4.59
3.45E-1	6.04E-5	6.0E-2	-6.61	1.04E-3	-4.51
3.74E-1	1.10E-4	7.0E-2	-7.11	1.90E-3	-4.48
3.92E-1	3.36E-5	8.0E-2	-7.41	5.78E-4	-4.46
4.28E-1	6.40E-5	9.0E-2	-8.03	1.10E-3	-4.45
4.77E-1	6.32E-5	1.1E-1	-8.87	1.09E-3	-4.43
5.22E-1	5.21E-5	1.3E-1	-9.66	8.95E-4	-4.43
5.70E-1	1.09E-4	1.5E-1	-10.48	1.87E-3	-4.42
6.14E-1	6.85E-5	1.7E-1	-11.24	1.18E-3	-4.38
6.60E-1	5.35E-5	1.9E-1	-12.02	9.20E-4	-4.30
6.95E-1	6.58E-5	2.1E-1	-12.62	1.13E-3	-4.21
7.16E-1	9.02E-5	2.3E-1	-12.99	1.55E-3	-4.15

800°C

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
8.27E-2	1.17E-3	1.0E-3	-2.23	2.20E-2	-5.86
1.37E-1	8.77E-5	2.0E-3	-3.26	1.65E-3	-5.68
1.90E-1	6.15E-5	3.0E-3	-4.24	1.16E-3	-5.60
2.36E-1	1.26E-4	4.0E-3	-5.11	2.37E-3	-5.56
3.05E-1	1.49E-4	6.0E-3	-6.40	2.80E-3	-5.52
3.49E-1	1.17E-4	8.0E-3	-7.22	2.20E-3	-5.49
3.87E-1	8.95E-5	1.0E-2	-7.94	1.68E-3	-5.47
4.33E-1	1.34E-4	1.2E-2	-8.81	2.52E-3	-5.42
4.90E-1	1.28E-4	1.4E-2	-9.88	2.40E-3	-5.36
5.36E-1	2.58E-4	1.6E-2	-10.74	4.84E-3	-5.29
5.71E-1	2.01E-4	1.8E-2	-11.41	3.78E-3	-5.23
6.01E-1	3.27E-4	2.0E-2	-11.97	6.15E-3	-5.18
6.30E-1	2.79E-4	2.2E-2	-12.51	5.24E-3	-5.13
6.50E-1	1.16E-4	2.4E-2	-12.90	2.17E-3	-5.09
6.73E-1	1.16E-4	2.6E-2	-13.31	2.18E-3	-5.04
6.85E-1	1.32E-4	2.8E-2	-13.54	2.49E-3	-5.03
7.07E-1	2.36E-4	3.0E-2	-13.97	4.43E-3	-4.99
7.27E-1	1.13E-4	3.2E-2	-14.34	2.11E-3	-4.95
7.39E-1	1.55E-4	3.4E-2	-14.55	2.91E-3	-4.93
7.55E-1	2.15E-4	3.6E-2	-14.85	4.03E-3	-4.90

7.67E-1	1.58E-4	3.8E-2	-15.08	2.96E-3	-4.88
7.81E-1	1.55E-4	4.0E-2	-15.34	2.91E-3	-4.85
8.01E-1	3.66E-4	4.2E-2	-15.72	6.87E-3	-4.82
8.09E-1	1.28E-4	4.4E-2	-15.87	2.41E-3	-4.80

900°C (reproducibility)

U/V	STD	I/mA	log(P _{O2} /atm)	STD	log(σ /Scm ⁻¹)
1.41E-1	2.69E-5	8.0E-3	-3.11	4.63E-4	-5.26
1.86E-1	3.41E-5	1.2E-2	-3.88	5.85E-4	-5.17
2.31E-1	3.31E-5	1.6E-2	-4.64	5.68E-4	-5.05
2.62E-1	3.91E-5	2.0E-2	-5.19	6.72E-4	-4.97
2.91E-1	3.69E-5	2.4E-2	-5.67	6.34E-4	-4.89
3.30E-1	4.24E-5	3.0E-2	-6.35	7.28E-4	-4.80
4.47E-1	1.66E-5	4.0E-2	-7.38	2.85E-4	-4.67
4.90E-1	4.67E-5	5.0E-2	-8.36	8.03E-4	-4.56
5.34E-1	4.13E-5	7.0E-2	-9.09	7.09E-4	-4.49
5.81E-1	2.89E-5	9.0E-2	-9.85	4.96E-4	-4.43
6.30E-1	4.92E-5	1.1E-1	-10.66	8.45E-4	-4.36
6.70E-1	9.26E-5	1.3E-1	-11.51	1.59E-3	-4.30
7.25E-1	1.59E-4	1.5E-1	-12.19	2.73E-3	-4.26

Abstract

Partial Electronic Conductivity of MIEC/YSZ bilayer and Decomposition behavior of YDB

Ki-Han, Kim

Department of Materials Science and Engineering
The Graduate School
Seoul National University

In solid oxide fuel cells (SOFCs), yttria-stabilized zirconia (YSZ) has been widely used as the electrolyte material due to its excellent thermal stability. On the other hand, its poor oxygen ionic conductivity requires the high-temperature operation to generate the sufficient output power. However, the high-temperature operation may lead to various issues in terms of material cost, stack durability, et cetera. To overcome such issues, a bi-layered electrolyte strategy (e.g., YSZ/GDC, ESB/GDC) has been actively applied by many research groups.

In this study, YDB and LSCF considered as the electrolyte material with higher ionic conductivity than that of YSZ. YDB has unprecedented high oxygen ionic conductivity, but it is easily decomposed under low oxygen partial pressure atmosphere. To protect the decomposition of YDB electrolyte, a thin YSZ blocking layer is applied to the anode side using pulsed laser deposition (PLD). Then, YDB/YSZ bilayer electrolyte is prepared.

Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite (LSCF) is another mixed ionic electronic conductor (MIEC) with excellent oxygen ionic conductivity. However, it's substantial electronically conductive characteristic, causes the leakage current. To appropriately use

LSCF as the electrolyte material, a thin YSZ blocking layer is applied to the anode side using PLD. Then LSCF/YSZ bilayer electrolyte is prepared.

YDB/YSZ and LSCF/YSZ bilayer electrolyte are electrochemically characterized using Hebb–Wagner polarization method in terms of partial electronic conductivity.

keywords : Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Bilayer electrolyte, Hebb–Wagner polarization method, Decomposition

Student Number : 2011–23309