

Bi₂O₃-CaO계에서의 미세구조가 이온 전도도에 미치는 영향

백 현 덕

홍익대학교 무기재료공학과
(1994년 8월 12일 접수)

The Effect of Microstructure on the Ionic Conductivity in the Bi₂O₃-CaO System

Hyun-Deok Baek

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Hong-ik University
(Received August 12, 1994)

요 약

산소이온 전도성 고체 전해질 (Bi₂O₃)_{0.715}(CaO)_{0.285}에서 입계가 이온전도성에 미치는 영향을 480~720°C 온도범위에서 a.c. admittance 분석법에 의하여 고찰하였다. 어드미턴스 평면에 입계의 분극에 의한 호가 분리되어 나타나지 않았기 때문에, 결정립의 크기가 다른 시료들의 전기전도도를 측정된 후 입계에 의한 전도도와 결정립 내부를 통한 전도도를 기보고된 데이터 분석 방법으로 분리하였다. 주어진 온도범위에서 입계는 고 이온전도성 통로로 작용하며 이온에 의한 전도의 상당한 부분이 입계를 통해 이루어짐이 밝혀졌다. 결정립 및 입계를 통한 이온전도도의 활성화 에너지는 각각 78 kJ/mol과 106 kJ/mol로 계산되었다.

ABSTRACT

The grain boundary effect on the ionic conductivity was investigated using a.c. admittance analysis in (Bi₂O₃)_{0.715}(CaO)_{0.285} oxygen-ion conducting solid electrolyte. As a separated arc representing grain boundary polarization was not observed in the admittance plane, bulk conductivity was measured for samples with various grain sizes in the temperature range from 480°C to 720°C and the conductivity distribution between grain interior and grain boundary was determined by the reported analytical methods. In the above temperature range, grain boundary worked as a high conductive path instead of blocking layer and ionic conduction through grain boundary was significant. The activation energy for conduction through grain and grain boundary was 78 and 106 kJ/mol, respectively.

Key words: Oxygen ion conductor, Activation energy grain boundary effect, a.c. admittance analysis temperature comparison method

1. 서 론

Bi₂O₃계 고용체들은 높은 산소이온 전도성으로 인하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 고체 산소이온 전도체들은 여러가지 형태의 전기화학적 응용이 가능한데, 각종 연소공정을 제어하는데 사용되는 산소 센서, 공기로부터 산소를 분리하는 산소 펌프, 고체산화물 연료전지의 고체 전해질로서의 사용등이 대표적 응용 분야이다. Bi₂O₃계 산소이온전도체는 첨가산화물(stabilizer oxide)의 종류에 따라 상업적으로 보편화되어 있는 산소이온 전도체인 ZrO₂계 고용체들보다 온도에 따라 10~100배의 높은

산소이온 전도성을 나타낸다¹⁾. 이외에 Bi₂O₃계 물질에 주목할 만한 점은 전해질과 전극 사이의 계면에서의 분극저항이 ZrO₂나 CeO₂계 고용체들보다 훨씬 낮다는 것이다²⁾. 낮은 계면저항은 Bi₂O₃계 물질의 높은 이온전도성과 더불어 산소이온 전도성 세라믹 물질의 보다 저온에서의 응용을 가능하게 하여 에너지 사용을 줄이고 관련 재료의 수명 연장을 가능하게 하는 중요한 요소가 된다. 이와 같은 자체 저항 및 계면저항이 낮다는 본질적인 장점 때문에 Bi₂O₃계 고용체들이 환원성 분위기하에서 분해되어 이온전도성을 잃게 되는 열화학적 불안정성에도 불구하고 새로운 산소이온 전도성 물질로 관

심을 끌고 있는 것이다^{3,9}. 그래서 이 물질들의 이온전도도^{4,5}, 첨가산화물의 종류 및 양에 따른 전도도의 변화⁶, 전극물질과의 계면저항^{2,7} 등 여러 관점에서 연구가 진행되어 왔다^{8,9}. 그런데 일반적으로 세라믹 물질들이 다결정(polycrystalline)형태로 사용된다는 점을 고려하면 결정의 크기, 입계의 영향등 물질의 미세구조의 전기전도도에 대한 효과는 중요한 사항으로 ZrO_2 나 CeO_2 계통 물질의 경우 많은 연구가 진행되어 왔다^{8,9}. 그러나 Bi_2O_3 계 물질의 경우 이에 대한 중점적인 연구 결과가 문헌상 보고되지 않고 있다. 다결정 세라믹 물질의 경우 입계에 불순물에 의한 제 2의 상이 형성되는 경우는 물론이고 그렇지 않은 경우에도 입계는 편석에 의한 화학 조성, space charge의 분포등 여러가지 면에서 결정내부와 달라 전기적 성질에서의 상이점을 지나는 것이 일반적이다. 그 결과 산소이온 전도체의 경우, 입계는 일반적으로 고려되는 온도 범위에서 이온의 흐름에 장애물로 작용하여 전체적인 전도도에 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 Bi_2O_3 -CaO계 고이온전도성 고용체에서 입계가 전도도에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

Bi_2O_3 계 고용체는 높은 산소이온 전도성을 나타내는 두 가지 상이 보고되고 있다¹¹. 하나는 일반적으로 산소이온 전도성 물질에서 흔히 나타나는 형석구조의 상이다. Bi_2O_3 계 고용체에서는 첨가 산화물의 양이나 종류에 따라 달라지지만 순수 Bi_2O_3 의 경우 산소이온 자리의 25%가 공공인 변형된 형석형의 면심입방구조를 나타낸다. 다른 하나는 Bi_2O_3 -alkaline earth oxide계에서 나타나는 마름모정(rhombohedral) 구조의 상이다⁹. 본 연구에서 선택한 고용체는 Bi_2O_3 -CaO계인데 관련 상태도(Fig. 1)에는 두 가지 상이 모두 나타난다. 면심입방정상(s.s. α)은 670°C 이하의 온도에서 불안정하여 전자전도성의 단사정(monoclinic) 상으로 변환하게 되므로 300~600°C 정도의 저온에서의 사용 가능성을 고려하여 이 온도 범위에서 이온전도성을 유지하는 마름모정의 상(s.s. β_2)의 조성을 택하였다.

다결정 이온 전도체의 전기적 성질을 연구하는 방법으로 간단하면서도 많은 전기화학적 정보를 얻을 수 있는 a.c. admittance 방법이 흔히 사용된다⁹. 다결정 산소이온 전도체의 경우 a.c. admittance plot에서 2개의 호(arc)가 나타나게 되는데 저주파 영역에서 나타나는 호는 전극과 전해질의 계면 분극 현상을, 고주파 영역의 호는 전해질의 입계분극 현상을 나타내게 된다⁹. 그러나 어떤 Bi_2O_3 계 고용체에서는 a.c. admittance 분석법으로 입계 효과를 나타내는 호가 분리되지 않는다는 것이 문헌상

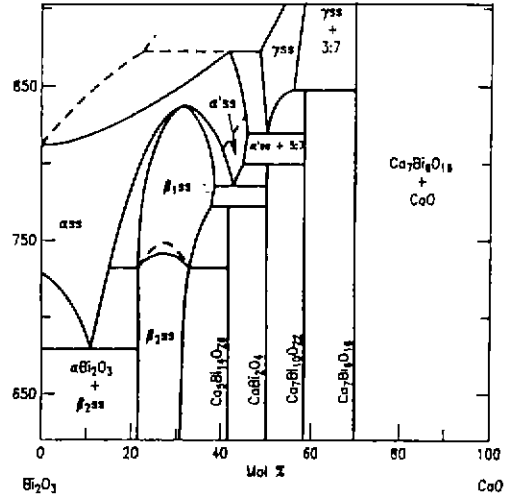


Fig. 1. Phase diagram of Bi_2O_3 -CaO system from the literature¹⁰.

보고되고 있고¹¹, 본 실험 및 저자가 관여한 다른 연구들에서도 확인되었다(이것이 Bi_2O_3 계통 물질의 입계 효과의 연구를 어렵게 했던 요인으로 추측된다). 이런 경우 입계와 결정립의 전도도에 대한 기여 효과를 분리하는 방법으로 Powers^{12,13}나 Virkar¹⁴ 등이 제안한 방법이 있다. 이 방법들은 β' -alumina에 대하여 사용되었던 방법으로 본 연구에서는 Bi_2O_3 계 물질에 적용을 시도하였다. 즉 시료의 소결시간 혹은 소결온도를 변화 시킴으로써 결정립의 크기가 다른 조직을 얻을 수가 있고, 이들 시료들에 대해서 적당한 온도 범위에서 전기전도도를 측정한다. 이 측정값을 적절한 회로 모델에 의하여 분석함으로써 결정 및 입계에 의한 전체 전도도에 대한 기여도의 분율을 계산하고 이들 다른 통로에 의한 전기전도도의 활성화 에너지를 계산하였다.

2. 실험방법

시료의 조성은 이온 전도성의 마름모정상 영역인 조성의 고용체를 선택하였으며 시료 준비 및 전기전도도 측정은 아래와 같이 행하였다.

2.1. 시료준비

순도 99.9%인 분말 상태의 Bi_2O_3 와 $CaCO_3$ 를 혼합하여 800°C에서 10시간 정도 하소한 후 알루미늄 막자사발로 파쇄하여 -100 mesh로 sieving 한 후 아세톤, 알루미늄 불과 함께 3~4시간 밀링한다. 분쇄된 분말은 die

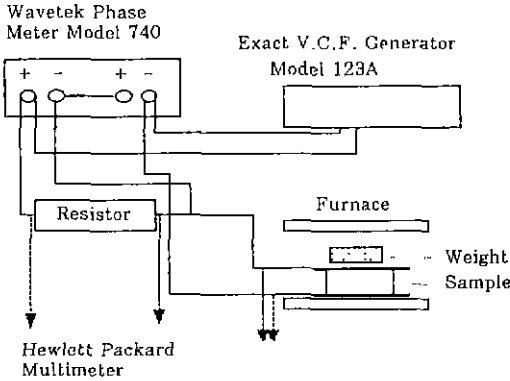


Fig. 2. Block diagram of apparatus for a.c. admittance measurements.

press로 직경 25 mm, 두께 2 mm의 디스크 모양으로 성형한 다음, isostatic press(2.2톤/cm²) 하여 pellet으로 만든다. pellet을 대기 분위기 하에서 825°C의 온도로 소결한다. 미세구조의 변화 즉 결정립의 크기가 다른 시료를 얻기 위하여 소결시간은 2, 20, 25시간의 세 가지로 하였으며, 25시간 소결의 경우 더욱 큰 결정립을 가진 조직을 얻기 위하여 추가로 800°C에서 5일간을 로내에 더 유지하였다. 소결된 pellet의 양쪽 면을 금 페이스트를 발라 600°C에서 소성하여 전극으로 만들었다.

2.2. 전기전도도 측정

측정에 사용된 로의 온도는 ±0.5°C로 제어되었고 Pt/Pt-13% Rh 열전대의 끝을 시료로부터 2 cm 이내의 거리에 위치시켜 온도를 측정하였다. 시료와 로 외부부의 전기적 연결은 0.1인치 굵기의 은선을 사용하였다. 전도도는 two-probe, a.c. admittance 측정 방법에 의하여 483, 593, 608, 676, 720°C의 5개 온도에서 측정되었으며 사용한 장치는 Fig. 2에 나타내었다. admittance(Y*)는 계산상의 편의를 위하여 실수부와 허수부로 나누어 표시된다¹³⁾.

$$Y^* = G + jB \tag{1}$$

여기서 는 실수부, 는 허수부를 나타내며 각각 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$G = (V_1/R_{st}) \cos\Phi, B = (V_1/R_{st}) \sin\Phi \tag{2}$$

R_{st}는 표준저항, V₁은 표준저항을 통한 전압강하, V₂는 시료를 통한 전압강하, 그리고 Φ는 phase angle을 각각 나타낸다. Wavetek phase meter Model 740로 phase

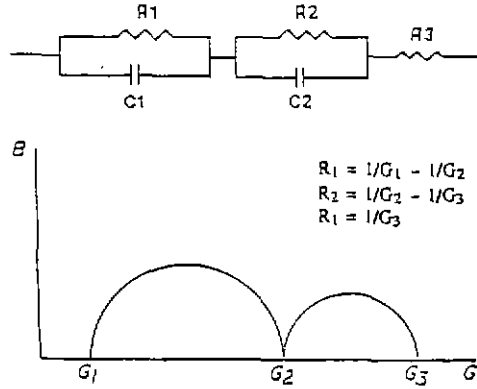
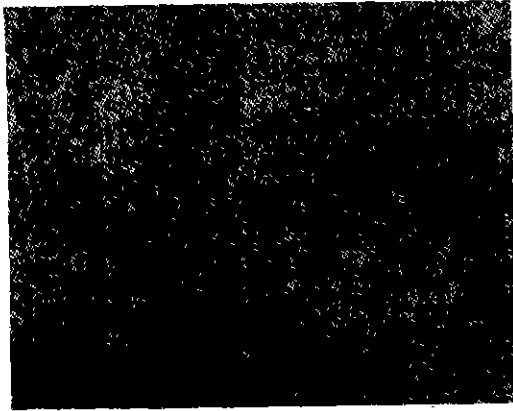


Fig. 3. Stimulated circuit of a polycrystalline ionic conductor and corresponding complex admittance plot.

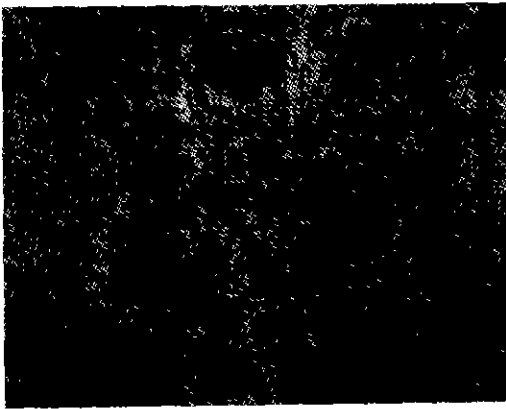
angle을, Hewlett-Packard Multimeter 3468A를 사용하여 V₁, V₂를 각각 측정하였다. 세라믹 전해질의 시료와 전극의 전기적 성질을 나타내는 모델로서 흔히 Fig. 3과 같은 회로도가 사용된다⁹⁾. R₁-C₁ 회로는 전극과 전해질 사이의 계면 분극을, R₂-C₂ 회로는 다결정 시료내의 입계 분극을, R₃는 결정 내부저항을 각각 나타낸다. 측정의 신뢰성을 확인하기 위하여 Fig. 3과 같은 모의회로(simulated circuit)를 만들어 저항을 측정하여 비교한 결과 시료의 저항(R₂+R₃)는 오차 0.5% 정도의 정확성을 보였다. 측정에서 만족스러운 데이터를 얻을 수 있는 주파수 범위는 모의회로의 경우 35~95 kHz였고, 실제 시료에서는 35~40 kHz였다. 사용 범위 이하의 주파수에서는 순간적인 빠른 변동 때문에 phase angle을 읽을 수가 없었고, 사용 범위를 초과한 주파수에서는 측정값으로 계산한 admittance의 허수부가 음의 값을 나타내었으며 이에 대한 자세한 검토는 이 연구에서는 이루어지지 않았다.

3. 실험결과 및 고찰

소결시간을 달리하여 얻어진 시료들의 미세구조를 확인하기 위하여 연마된 시료들을 800°C에서 15분간 thermal etching 하여 Fig. 4의 현미경 사진을 얻었다. 사진으로부터 소결시간의 증가에 따른 결정립의 성장을 분명하게 볼 수가 있다. Powers나 Virkar 방법의 적용을 위하여 결정립의 크기의 측정은 필요하지 않았다. Fig. 5는 2시간 소결한 시료를 483°C에서 측정된 B vs. G의 complex admittance을 보여주고 있다. 한개의 호 즉 전극과 전해질의 계면 분극에 의한 호만 나타나고 입계의



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Photomicrographs of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.715}(\text{CaO})_{0.285}$ specimen: (a) 2 h sintered, (b) 20 h sintered, (c) 25 h sintered and maintained at 800°C for 5 days.

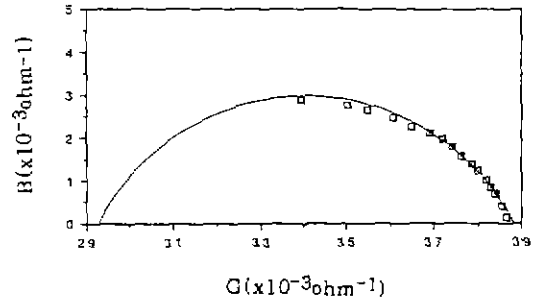


Fig. 5. Complex admittance plot for 2 h sintered specimen measured at 490°C .

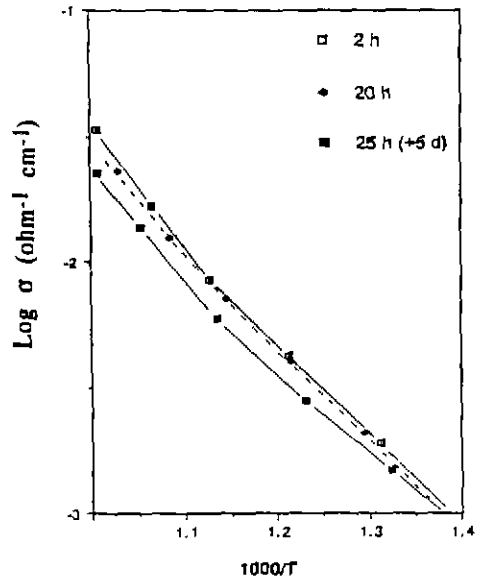


Fig. 6. The effect of sintering time on conductivity.

분극 현상에 의한 호는 나타나지 않는 것을 볼 수가 있다. 이런 현상은 Bi_2O_3 계 산소이온 전도체에서 일반적으로 발견되는 현상으로 입계와 결정립이 전기적 성질면에서 다르지 않다는 것으로 해석할 수가 있다¹¹⁾. 측정된 admittance 값(G 값)으로부터 전기전도도는 아래의 식으로 얻어진다.

$$\sigma = d(G^{-1} - R_{\text{lead}})/A \quad (3)$$

d 와 A 는 각각 시료의 두께 및 단면적을 나타내고, R_{lead} 는 리더선의 저항을 나타낸다. 측정 온도 범위에서 은선의 저항은 시료 자체의 저항과 비교할 때 무시할 수 없을 정도의 큰 값을 가져 이에 대한 보정이 필요하였다. 소결시간을 더리한 시료로부터 얻어진 전기전

도도값을 Arrhenius plot의 형태로 Fig. 6에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 것은 시료의 소결시간이 길수록, 다시 말해서 결정립의 크기가 클수록 전도도가 낮아진다는 것이다. 이것은 입계를 통한 전도도가 결정립 내부를 통한 전도도보다 높다는 것으로 의미하며, ZrO₂ 같은 일반적인 산소이온 전도성 세라믹 물질에서 입계 층이 이온의 이동에 장애물로 작용한다는 사실과는 상반된다. 그러나 전도도의 활성화 에너지는 소결시간이 짧아 입계 면적이 큰 시료에서 더 크게 나타나고 있어 다른 산소이온 전도체의 경우와 일치하고 있다. 또 Fig. 6에서 전도도선을 보다 저온 영역으로 연장시켜 보면 저온에서는 결정립이 큰 시편의 전도도가 작은 결정을 가진 시편의 전도도보다 커지게 될 것으로 예측할 수가 있다. 보다 자세한 분석을 위하여 Powers가 제안한 온도비교법과 Virkar 등의 분석 방법들을 적용해 입계와 결정립에 의한 전체 전도도에 기여 정도 및 각 통로의 전도도의 활성화 에너지를 구해 보기로 한다. 이 방법들은 입계의 저항이 결정립의 저항보다 커서 시편에 걸린 전기장과 평행한 방향의 입계를 통한 이온 전도는 무시하고 해당 모의 회로로 입계저항과 결정립 내부저항이 직렬 연결로 나타낼 수 있다는 가정을 전제조건으로 하고 있다. 즉 총 저항은 입계의 저항과 결정립 내부저항의 합으로 표시될 수 있다는 것이다. 그러나 본 실험에서의 시료들은 입계 저항치가 더 낮게 나타나므로 이에 대한 모의 회로로는 전기장의 방향과 수직 방향의 입계 저항은 무시하고 입계 저항과 결정립 저항의 병렬 연결 형태로 나타낼 수 있고, 이 경우 총 conductance는 결정립의 conductance와 입계 conductance의 합으로 나타낼 수 있다. 따라서 결정립을 통한 전기전도도가 Arrhenius 형의 법칙을 따라야 한다는 등 몇 가지 일반적으로 이온 전도체에서 지켜지는 가정들이 충족된다면 위의 방법들의 관련식에서 저항값을 전도도값으로 대체해서 본 실험의 데이터 분석에 적용이 가능하게 된다.

온도비교법(temperature comparison method): 이 방법은 Fig. 7에 의하여 설명된다. 3종류의 결정립의 크기가 다른 시료들의 전도도를 각각 483, 539, 608, 676, 720 °C의 5개 온도에서 측정하여, 483°C의 전도도값을 σ_L 로 하고 그 외의 다른 온도에서의 전도도값을 σ_T 로 하여, 한 시료의 σ_L 에 대하여 4개의 σ_T 값들이 표시된다. 이런 방법으로 결정립의 크기가 다른 2개의 시료의 각각의 σ_L 에 대한 σ_T 값을 그래프에 찍은 후 같은 온도의 점끼리 연결하여 σ_T vs. σ_L 관계를 얻었다. 각 온도의 경우 3개의 점들을 최소자승법에 의하여 직선으로 나타내었다. 이 점들이 무리없이 직선으로 나타날 경우 온도비교법을

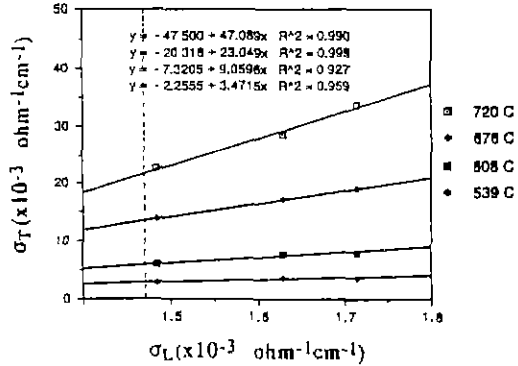


Fig. 7. Conductivity distribution plot.

적용할 수 있는 중요한 조건 중의 하나가 만족하게 된다. 이 그림에서 결정립의 크기가 커질수록 즉 입계의 면적이 작아질수록 횡축인 σ_L 의 값이 감소하는 방향으로 움직여 입계의 면적을 영으로 하는 점에서는 입계의 전도도에 대한 기여도는 영이 된다. σ_{cL} 과 σ_{bL} 을 각각 473°C에서의 결정립과 입계의 specific conductivity(실제 전도도 부피분율)라 하면 아래의 관계가 성립하게 된다.

$$\sigma_L = \sigma_{cL} + \sigma_{bL} \quad (4)$$

이 식에서 $\sigma_{bL} = 0$ 이면 $\sigma_L = \sigma_{cL}$ 이 된다. 그런데 실제 $\sigma_{bL} = 0$ 이 되는 값을 알지 못하므로 그 값은 minimum variance principle을 적용해서 구해진다. 즉 임의의 σ_L 값이 $\sigma_{bL} = 0$ 을 만족한다고 가정하자($\sigma_L = \sigma_{cL}$). σ_L 값이 주어지면 σ_T vs. σ_L 의 관계(Fig. 7)로부터 각 온도에서의 σ_T 값을 알 수 있게 되고 이 값들을 $\ln(\sigma T)$ vs. $(1/T)$ 형태의 Arrhenius plot으로 regression coefficient를 구한다. 다른 값에 대해서도 이런 방법을 반복 적용하여 regression coefficient 값을 최대로 하는 σ_{cL} 값을 구할 수 있게 된다. 이렇게 하여 얻어진 σ_{cL} 값은 $1.47 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (regression coeff. = 0.997)로 Fig. 7에 수직 점선으로 나타나 있다. 이 수직 점선과의 교점이 그 온도에서의 σ_T ($\sigma_{bL} = 0$) 값이 되는 것이다. σ_{cT} 값으로부터 σ_{bT} 값이 구해질 수 있으므로 Fig. 7은 conductivity distribution plot이라 명명했다. 이렇게 하여 얻어진 σ_{cT} 와 σ_{bT} 값들은 Table 1에 나타내었다. 여기서 알 수 있는 것은 입계에 의한 전체 전도도에의 기여가 상당히 크다는 것이다. 입계의 부피 분율이 결정에 비하여 아주 작을 것이라는 점을 감안하면, 입계는 주어진 온도 범위에서 이온에 의한 고 전도성 통로로 작용하고 있음을 알 수가 있다. Fig. 8은 결정립과 입계 전도도의 Arrhenius plot으로 활성화 에너지는 각각 77.8, 106.3 kJ/mol로 계산

Table 1. Conductivity Distribution for 2 h Sintered Specimen

Temperature (°C)	σ	σ_l	σ_g	σ_b/σ
483	1.715	1.469	0.246	0.14
539	3.637	2.845	0.793	0.22
608	8.002	5.989	2.013	0.25
676	19.143	13.545	5.598	0.29
720	33.640	21.678	11.962	0.36

Note: a. The unit of conductivity values is $\times 10^{-3}$ ohm⁻¹ cm⁻¹, b. σ_c and σ_l are specific conductivities, Specific conductivity=actual conductivity \times volume fraction

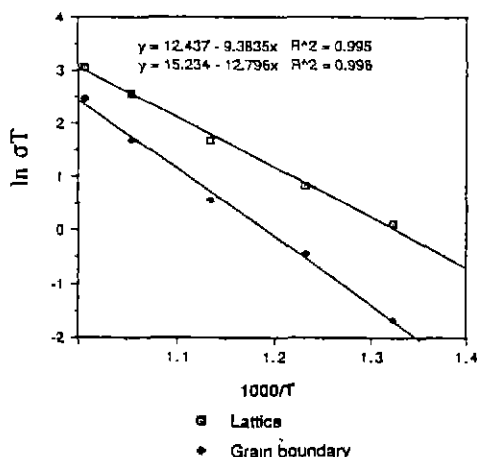


Fig. 8. Arrhenius plot for lattice and grain boundary conduction. Conductivities were determined by the temperature comparison method.

되었다.

Virkar와 공동 연구자들은 입계 전도도에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여 다른 방법을 제시하고 있다. 입계의 전도도가 결정립의 전도도보다 클 경우, 다결정 물질의 전도도는 아래와 같이 표시될 수 있다.

$$\sigma = (1 - V_b) \sigma_c + V_b \sigma_b \quad (5)$$

여기서 V_b 는 입계의 부피 분율이고, $V_b \ll 1$ 이 된다. 단일 σ_1 과 σ_2 가 화학 조성은 같고 결정립의 크기만 다른 2개의 시편의 전도도를 나타낸다면 아래의 식이 성립한다.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (V_{b1} - V_{b2}) \sigma_b \quad (6)$$

일반적으로 σ_b 가 Arrhenius 형의 법칙을 따른다고

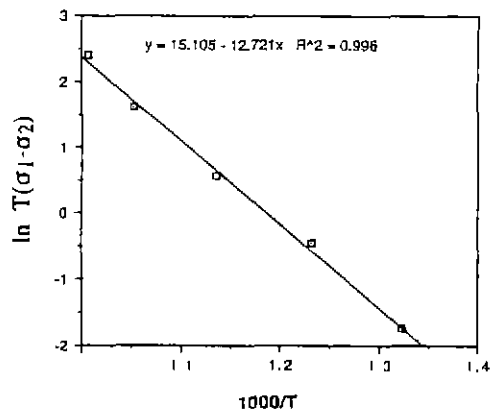


Fig. 9. Arrhenius behavior for grain boundary conduction.

가정할 수 있으므로 식(6)은 아래와 같이 쓸 수가 있다.

$$T(\sigma_1 - \sigma_2) = A(V_{b1} - V_{b2}) \exp(-E_b/RT) \quad (7)$$

식(7)을 $\ln[T(\sigma_1 - \sigma_2)]$ vs. $(1/T)$ 형태로 도시하면 입계 전도도의 활성화 에너지가 결정된다. 2시간과 25시간 소결 시편에 관한 관계 그래프가 Fig. 9에 나타나 있다. 입계 전도도의 활성화 에너지는 105.9 kJ/mol로 계산되었으며, 이는 온도비교법으로 산출된 106.3 kJ/mol과 좋은 일치를 보여주고 있다.

위의 두가지 분석 결과 확인된 사실은 첫째, 주어진 온도 범위에서 입계의 전도도가 결정립 내부를 통한 전도도보다 크다는 점과 둘째, 결정립과 입계를 통한 전도도의 활성화 에너지는 후자쪽이 더 크다는 것이다. 일견 모순되어 보이는 이와 같은 두가지 사실에 대한 설명은 활성화 에너지의 크기가 다르므로 인해서 결정립과 입계를 통한 전도도의 상대적 크기는 온도 영역에 따라 달라질 수 있다는 사실로 설명이 가능하다. 즉 Bi₂O₃계 물질의 상대적으로 낮은 용융점으로 인하여 저온에서 두가지 통로에 의한 전도도를 나타내는 선의 교차가 일어나 접토된 온도 영역에서는 입계를 통한 전도도가 더 높게 나타나고 있다는 것이다. 결론적으로 말하면 주어진 Bi₂O₃-CaO계의 산소이온 전도성 고용체에서도 다른 산소이온 전도성 세라믹 물질에서 일반적으로 나타나는 바와 마찬가지로 입계를 통한 전도도의 활성화 에너지가 결정립 내부를 통한 그것보다 크며, 단지 이 물질의 경우 용융온도가 낮아서 500~700°C 정도의 온도범위는 입계의 전도도가 결정립의 전도도보다 큰 온도 영역에 속한다는 것이다.

그런데 이러한 입계를 통한 전기전도도의 활성화 에

너지가 결정립을 통한 그것보다 크다는 산소이온 전도체에서 나타나는 공통적인 사실이 모든 Bi₂O₃계에서 나타나는 일반적인 현상은 아닌 것 같다. 최근 저자들이 Bi₂O₃-WO₃계와 Bi₂O₃-SrO계에서 이온 전도도의 미세구조의 고찰한 연구에서 결정립의 크기가 전도도에 미치는 영향이 미미하여 결정립과 임계가 전기적 성질면에서 다르지 않다는 결론을 얻었다.^{16,17)} 특히 Bi₂O₃-SrO계는 Bi₂O₃-CaO계와 상태도 등 여러 유사점에도 불구하고 이런 상이점이 발견된 것이 주목되며 추가적인 고찰이 필요할 것으로 사료된다. 만일 결정립의 크기가 미세할수록 전체적인 재료의 이온 전도도가 커지게 된다는 사실이 Bi₂O₃-CaO계 특유의 사실이라면 재료의 기계적 성질에 의한 고려에서 미세한 결정을 가진 시료를 얻으면 전기전도도도 함께 증가하는 유리한 조건으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구의 일부는 홍익대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E.C. Subbaro, H.S. Maiti, "Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction," *Solid State Ionics*, **11**, 317-338 (1984).
2. M.J. Verkerk, M.W.J. Hammink, A.J. Burggraaf, "Oxygen Transfer on Substituted ZrO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ Electrolytes with Platinum Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **130**(1), 70-78 (1983).
3. T. Takahashi, T. Eska, H. Iwahara, "Conduction in Bi₂O₃-based Oxide Ion Conductors under Low Oxygen Pressure. 1. Current Blackening of the Bi₂O₃-Y₂O₃ Electrolytes," *J Appl Electrochem*, **7**, 299-302 (1977).
4. T Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, "High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi₂O₃ Containing SrO, CaO and La₂O₃," *J. Appl Electrochem.*, **2**, 97-104 (1972).
5. M.J. Verkerk, A.J. Burggraaf, "High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the Bi₂O₃-Dy₂O₃ system," *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1), 75-82 (1981).
6. H.T. Cahen, T.G.M. Van Den Belt, J.H.W. De Wit, G.H.J. Broers, "The Electrical Conductivity of δ-Bi₂O₃ Stabilized by Isovalent Rare-earth Oxides Re₂O₃," *Solid State Ionics*, **1**, 411-423 (1980).
7. T. Suzuki, T. Yamazaki, K. Kaku, M. Ikegami, "An Application of Oxide and Silver Electrode on the BaO-doped Bi₂O₃ Electrolyte," *Solid State Ionics*, **15**, 241-246 (1985).
8. K.E. Adham, A. Hammou, "Grain Boundary Effect on Ceria Based Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 905-912 (1983).
9. J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem Solids*, **30**, 2657-2670 (1969).
10. P. Conflant, J.C. Boivin, D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solids du Systeme Bi₂O₃-CaO," *J. Solid State Chem.*, **18**, 133-140 (1976).
11. N. Bonanos, B.C.H. Steele, E.P. Bulter, W.B. Johnson, W.L. Worrell, D.D. Macdonald, M.C.H. McKubre, "Applications of Impedance Spectroscopy," chap. 4 in *Impedance Spectroscopy* Ed. by J.R. Macdonald, John Wiley & Sons, 1987.
12. R.W. Powers, "The separability of inter- and intragranular resistivities in sodium beta-alumina type ceramics," *J Mat Sci*, **19**, 753-760 (1984).
13. R.W. Powers, S.P. Mitoff, "Influence of Crystal Structure and of Microstructure on some Properties of Polycrystalline β-Alumina," pp. 123-144, in *Solid Electrolytes* Ed. by P. Hagenmuller and W. Van Gool, Academic Press Inc., London, 1978.
14. A.V. Virkar, G.R. Miller, R.S. Gordon, "Resistivity-Microstructure Relation in Lithia-Stabilized Polycrystalline β-Alumina," *J. Am. Ceram Soc.*, **61**(5/6), 250-252 (1978).
15. P.H. Bottelberghs, "Low-frequency Measurements on Solid Electrolytes and Their Interpretations," pp. 145-172, in *Solid Electrolytes* Ed. by P. Hagenmuller and W. Van Gool, Academic Press Inc., London, 1978.
16. 백현덕, 이운직, 박종욱, "3Bi₂O₃WO₃ 고체 전해질의 상안정성과 전기적 특성에 관한 연구," *J. Kor Ceram. Soc.*, **32**(2), 248-256 (1995).
17. Y.J. Lee, C.O. Park, H.D. Baek, J.S. Hwang, "Grain Boundary Effect in (Bi₂O₃)_{0.75}(WO₃)_{0.25} and (Bi₂O₃)_{0.7}(SrO)_{0.3} Solid Electrolytes," publication in progress in *Solid State Ionics*.