

YO_{1.5}-TaO_{2.5}-MgO 계 Fluorite 상의 전기전도도

최순목·김 신*·이홍림

연세대학교 세라믹공학과

*요업기술원 정밀요업과

(1998년 3월 3일 접수)

Electrical Conductivity of YO_{1.5}-TaO_{2.5}-MgO Based Fluorite Phase

Soon-Mok Choi, Shin Kim* and Hong-Lim Lee

Ceramic department, Yonsei university

*Fine ceramic division, Institute of Ceramic Technology

(Received March 3, 1998)

요 약

Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조와 이에 MgO를 8 mol% 첨가한 조성을 1650°C에서 5시간 소결한 후 전기전도도를 측정하였다. MgO를 첨가해 주었을 때 전도도는 감소하였다. Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 계 형석구조의 시편을 환원 분위기에서 수증기 분압을 변화시켜주면서 전도도를 측정한 결과 수증기 분압의 1/2 승에 비례하며 전기전도도가 증가하였으며, 전기전도도의 증가폭은 고온부에서보다 저온부로 갈수록 증가하였다. Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조와 이에 MgO를 8 mol% 첨가한 조성의 시편들을 25°C의 항온조(0.031 atm의 수증기압)를 통과시킨 공기 분위기에서 온도를 변화시키면서 전기전도도를 측정한 결과 대기중에서 전기전도도를 측정한 경우보다 높은 값을 얻을 수 있었으며 이러한 경향은 고온부(900°C)에서보다 저온부(700°C)로 갈수록 더욱 현저해졌다.

ABSTRACT

Electrical conductivity of fluorite structure phases in the Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}-MgO system has been studied. Electrical conductivity of 8 mol% MgO doped Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} fluorite phase was lower than that of the undoped Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}. When P_{H₂O} was increased, electrical conductivity of Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} increased linealy with P_{H₂O}^{1/2}. The Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} fluorite phase exhibited higher electrical conductivity in wet atmosphere than in dry atmosphere. The identical trend was observed from the 8 mol% MgO doped Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} fluorite phase.

Key words : Fluorite structure, Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}-MgO system, Electrical conductivity, Proton

1. 서 론

결함형석구조(defect fluorite structure)는 음이온이 최밀 충전을 하지 않고 격자 내에 산소 빈자리를 많이 포함하고 있어서 높은 산소 이온 전도도를 나타내기 때문에 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 전해질 재료나 산소 센서등 많은 응용 분야를 가지고 있다.^{1,2} 형석구조에서 4개의 양이온은 면심입방 격자 자리를 차지하고, 산소이온은 4개의 양이온으로 이루어진 8개의 4면체 중심에 존재하므로, 양이온은 8배위, 산소이온은 4배위를 하고 있으며,³ 이와 같은 형석구조를 나타내는 산화물로는 CeO₂, ThO₂, UO₂ 등이 있다. MgO나 CaO와 같은 2가 양이온 산화물이나 Y₂O₃ 및

희토류 산화물 등의 3가 양이온 산화물이 고용된 ZrO₂나 HfO₂는 결합형석구조를 갖는 것으로 알려져 있다.^{4,5} 2가 및 3가의 양이온이 4가의 양이온 자리에 치환 고용된 형석구조에서 전하의 balance를 맞추기 위하여 산소 이온자리에 빈자리(공공)가 생성되며,⁶ 고온에서 이 빈자리를 이용한 산소이온의 전도가 일어난다.

3성분 계에서의 형석구조 및 관련구조의 생성에 대해서는 ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅ 계,^{7,8} ZrO₂-La₂O₃-Nb₂O₅ 계,⁹ HfO₂-Er₂O₃-Ta₂O₅ 계¹⁰ 및 ZrO₂(HfO₂)-MgO-Nb₂O₅(Ta₂O₅) 계¹¹에 대한 보고가 있다. 최근에는 Y, Yoko-gawa 등이 희토류 산화물과 Ta₂O₅계에서도 4R₂O₃·Ta₂O₅ 조성(R_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7})을 중심으로 1700°C이상에서 형석구조가 생성되는 것을 밝힌 연구를 보고하였으며,^{12,13}

Kim 등¹⁴⁾은 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성이 포함된 $Y_2O_3-Ta_2O_5-MO$ ($M=Ba, Ca, Sr$ 및 Mg)계 3성분 계에서 형석상의 고용범위와 관련 상에 대하여 연구하고 MgO 의 경우 $R_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성에 12 mol%까지 첨가해주어도 형석구조 고용체 단일상을 얻을 수 있음을 보고하였다. 또한 Kim¹⁵⁾은 $4R_2O_3 \cdot Ta_2O_5$ 조성($R_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$)을 중심으로 10^{-4} atm 이상의 산소 분압에서 산소 이온 전도와 hole전도의 혼합전도가 일어남을 보고하였다.

한편 최근 들어 산소이온전도성을 나타내는 여러 물질체들에 대해서 proton 전도성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 산소 이온에 비해 이온의 반경이 작고 산소 이온과 달리 격자의 틈새를 통해서 이동하는 전도 기구를 가진 proton 전도체는 습도센서, 연료전지 등의 여러 면에 응용이 가능하다.¹⁶⁾ Proton은 SiO_2 ,¹⁷⁾ TiO_2 ,¹⁸⁾ $BaTiO_3$,¹⁹⁾ $LiNbO_3$ ¹⁹⁾ 등의 다양한 산화물에 녹아 들어갈 수 있는 것으로 알려졌다. 1966년에 Stotz와 Wagner는 수소가스가 산화물에 녹아드는 기구에 대해서 고찰하여, 수소가스는 산소 빈자리(Vacancy)를 가지고 있는 산화물에 녹아들어 전기 전도에 참여하게 된다고 보고하였다.²⁰⁾ 그 후 proton 전도성의 연구는 일본과 유럽 등지에서 연구되어져 왔다. 일본에서는 1981년에 Iwahara 등에 의해서 $SrZrO_3$, $BaCeO_3$ 계의 산화물에 dopant를 첨가해 주면 고온에서 높은 proton 전도성을 나타낸다는 것을 보고하였으며,²¹⁾ 가스 안정성과 기계적 강도가 높은 $CaZrO_3$ 계도 보고되었으나 proton 전도도는 $SrCeO_3$ 계보다 낮았다.²²⁾ 그 후 1991년 Iwahara 등이 가스 안정성이 우수하면서 proton의 transport number가 1에 가까운 $SrZrO_3$ 계에 대해서 보고하여 앞서 언급한 여러 응용분야에 적용할 수 있게 되었다.²³⁾ 유럽에서는 80년대 후반부터 Norby 등에 의해서 C type의 희토류 산화물에 2가의 dopant를 첨가하여 산소 vacancy를 생성시켜주어 높은 수증기 분압에 의한 proton의 전도성이 보고되어져왔다.²⁴⁻²⁷⁾ 90년대 들어서는 세계 여러 나라에서 연구되어지기 시작했으나,²⁸⁻³⁸⁾ 지금까지 보고된 proton 전도체들은 perovskite 구조나 C type의 희토류 산화물 등에 한정되어 왔으며 결합형석구조에서의 proton 전도성은 보고된 바가 없다.

따라서 이번 연구에서는 $Y_2O_3-Ta_2O_5-MgO$ 계의 형석구조의 전기전도도를 측정하여 알칼리토류 금속산화물인 MgO 의 첨가가 전기전도도에 미치는 영향에 대하여 살펴보고, $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 계 형석구조와 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}-MgO$ 계의 형석구조에서 proton 전도성을 살펴보기 위해서 25°C 항온조의 물을 통과시킨 공기 중에서 측정할 시편의 전기전도도와 건조 공기분위기에서 측정할 시편의 전도도와 비교하였으며 이에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 Y_2O_3 (일본 고순도사, 순도>99.99%), Ta_2O_5 (Aldrich사, 순도>99.0%), 그리고 MgO (일본 고순도사, 순도>99.9%) 분말을 사용하였다. 형석구조인 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성에 알칼리토금속 산화물인 MgO 를 첨가하여 형석구조 생성을 조사하기 위해 먼저 유발을 이용하여 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성을 혼합하였다. 혼합된 분말을 금형을 이용하여 성형한 후 1350°C에서 24시간 열처리하였다. 열처리한 성형체를 다시 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고, MgO 분말을 8 mol% 첨가하여 습식과 건식 혼합과정을 거친 후, 균일한 혼합을 위해 다시 성형하여 1350°C에서의 열처리를 하고, 분쇄 및 예비 성형을 거쳐 20000 psi의 압력에서 정수압 성형하여, 공기 중에서 1650°C에서 5시간 동안 열처리하여 91% 이상의 상대 밀도와 1.5% 이하의 open porosity를 나타내는 시편을 얻었다. 열처리할 때의 승온속도 및 냉각속도는 10°C/min 을 유지하였다. 생성상의 분석은 X선 회절분석 장치(Phillips사, 40 kV, 30 mA)를 이용하여 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 범위에서 4 degree/min의 속도로 측정하였다. 형석구조의 단일상이 얻어진 조성에 대하여 직류 4단자 방법으로 전기전도도를 측정하였으며 알칼리 토류 금속의 첨가가 전기전도도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였

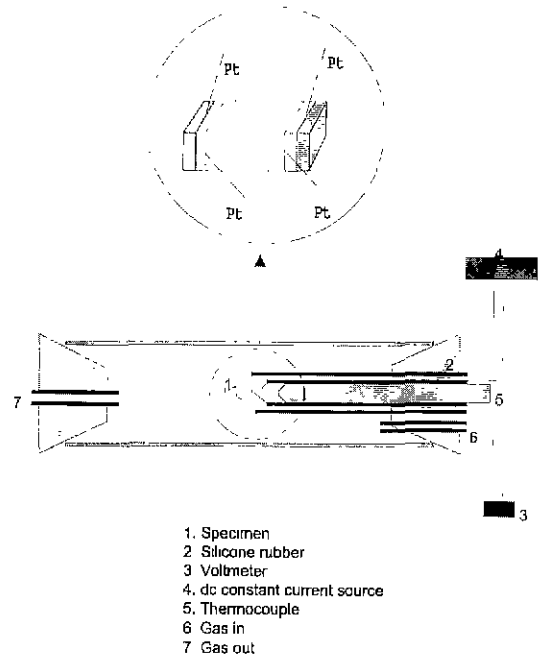


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for electrical conductivity measurement.

다. 전기전도도 측정장치를 Fig. 1에 나타내었다. 전극과 lead 선으로는 백금선을 사용하였다. 한편 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 조성의 형석구조 산화물의 전기전도도에 미치는 수증기의 영향에 대해 고찰하기 위해 환원 분위기에서 수증기의 분압을 변화시키면서 전기전도도를 측정하였다. 또한 형석구조인 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}조성과 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}조성에 8 mol% MgO를 첨가한 조성의 시편들을 25°C 항온조(수증기압 0.031 atm)를 통과시킨 공기 분위기에서 전기전도도를 측정하여 항온조를 통과시키지 않은 건조 공기 중에서 측정한 시편들의 전기전도도와 비교하였다. 마지막으로 온도를 변화시키면서 전기전도도를 측정 비교하여 저온부에서 proton의 효과가 커짐을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 X 선 회절 분석결과 형석구조 단일상이 확인된 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 조성과 8 mol% MgO를 첨가한 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 조성 시편의 전기전도도를 공기 중에서 측정한 결과를 나타내었다. MgO를 첨가함으로써 전기전도도가 다소 떨어지는 결과를 얻었다. 형석구조를 나타내는 4개의 양이온 산화물(ZrO₂,⁴⁺HfO₂⁵⁺)에 MgO를 첨가하면, 일정 범위 내의 첨가량에서는 형석구조 단일상의 고용체를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 이때 2개의 양이온(Mg²⁺)이 4개의 양이온 자리에 치환 고용된 형석구조에서 전기적 중성 조건을 맞추기 위해 산소이온자리에 빈

자리가 생성되며,⁶⁾ 고온에서 이 산소이온빈자리를 통한 산소이온전도가 일어난다. Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}-MgO 계에서는 12 mol%까지 MgO를 첨가했을 때 형석구조의 단일상을 얻을 수 있다.¹⁴⁾ 이 경우에도 전기적 중성 조건을 맞추기 위해 더 많은 산소이온빈자리가 생성된다고 볼 수 있다. 그 이유로는 XRD 분석에서 형석 단일상의 결과를 얻었으므로 MgO가 2차상을 생성하지 않고 형석 구조의 양이온 자리에 치환 고용된 것으로 생각되며 이에 따라 산소빈자리가 생성되었다고 볼 수 있다. 한편 Fig. 2에 나타났듯이 8 mol% MgO를 첨가함으로써 전기전도도는 다소 떨어지는 결과를 얻었다.

전기전도도가 떨어지는 원인 중에는 산소 이온전도성 산화물에 저가의 양이온 첨가물(dopant)을 과잉으로 첨가했을 시에 생기는 과다한 산소 빈자리(vacancy)에 의해 전기전도도가 떨어지는 결과가 ZrO₂-R₂O₃(R은 희토류 금속)계에서 보고되었다.³⁹⁾ 이 보고에서 R₂O₃ 첨가량과 이온전도도와 관계에서 R₂O₃ 첨가량이 증가할수록 산소 빈자리(vacancy) 농도의 증가로 인해 이온전도도가 증가하다가, R₂O₃ 첨가량을 일정 임계값 이상으로 첨가해주면 이온전도도가 떨어지는 경향을 보였다. 이번 실험의 결과 즉, 8 mol% MgO를 첨가한 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 조성의 시편이 MgO를 첨가하지 않은 시편에 비해 전기전도도가 감소한 원인 중에는 과다한 산소 빈자리(vacancy)의 생성도 포함될 것으로 생각된다. 전도도가 떨어진 또 다른 이유로서는 산소빈자리와 dopant 이온의 회합, 산소 빈자리의 ordering, microdomain의 생성 등도 고려할 수 있다. 자세한 연구를 위해 MgO의 첨가량이 낮은 영역에서의 전기 전도도의 변화 등을 계속해서 관찰할 필요가 있다.

Fig. 3에 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조 시편의 전기전도도를 수증기 분압을 변화시키면서 측정한 결과를 나타내었다. 앞서 서론에서 언급하였듯이 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조 시편은 높은 산소 분위기에서 hole 전도성을 나타내므로 이를 배제하기 위해 측정분위기는 환원분위기(Ar+7% H₂ gas)를 유지하였다. 수증기 분압이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 수증기에 의해 Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조 시편 내부에 proton이 생성된 영향으로 생각할 수 있다. 한편 모든 측정온도 영역에 걸쳐서 전기전도도와 수증기 분압과의 관계를 curve fitting 한 결과 전기전도도는 P_{H₂O}^{1/2}에 의존하여 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

산화물 내부에 proton이 생성되는 원인으로서 여러 가지 기구가 가능할 수 있으며 그 중 proton이 P_{H₂O}의 1/2승에 의존하여 증가하는 기구로서는 다음과 같이 생각할 수 있다. Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} 계 형석구조와 같은 산화물의

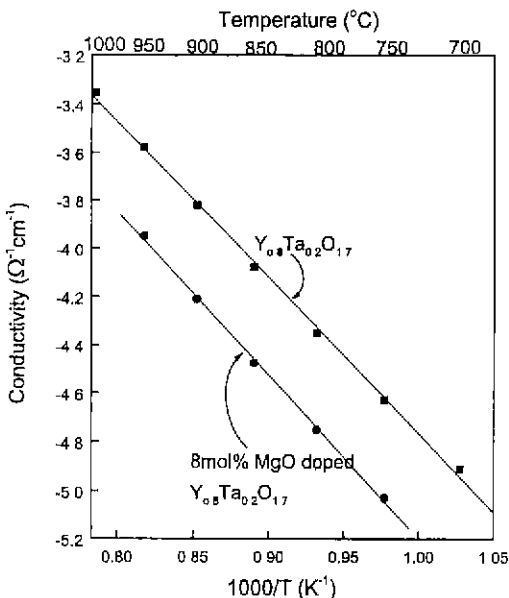


Fig. 2. Electrical conductivity of Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} and 8 mol% MgO-doped Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7} fluorite phases in air.

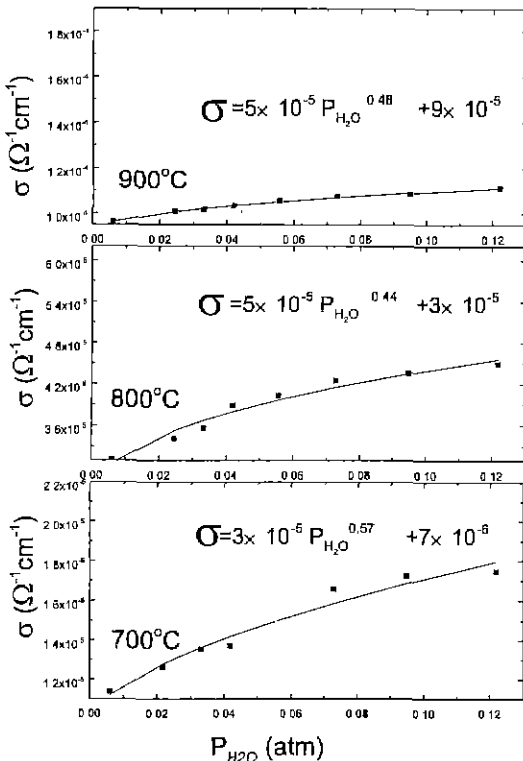


Fig. 3. Effect of water vapor pressure on the electrical conductivity of $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ phase in various temperatures.

경우, 낮은 하전의 양이온에 의해 생성된 음의 결합들 (이번 실험에서는 $Y_{M^{+4}}$ 에 해당)은 양의 결합인 산소 빈자리 $[V_O^{\bullet\bullet}]$, hole $[h^{\bullet}]$ 그리고 proton $[H_i^{\bullet}]$ 의 생성에 의해서 보상될 수 있다.²⁷⁾ 즉 전기적 중성 조건은 다음 식 (1)과 같이 쓸 수 있다.

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [h^{\bullet}] + [H_i^{\bullet}] = [Y'_M] = \text{constant} \quad (1)$$

여기서 $[Y'_M]$ 는 4가의 금속(metal) 양이온 M^{+4} 자리에 3가의 양이온 Y^{+3} 가 치환된 농도를 의미한다. 산소 분압과 수증기 분압이 낮아 산소이온의 빈자리가 주된 양의 결합이 되는 경우에 식 (1)은 식 (2)와 같이 바꿔 쓸 수 있다.

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Y'_M] = \text{constant} \quad (2)$$

이때 분위기중의 수증기는 $[V_O^{\bullet\bullet}]$ 와 반응하여 proton을 생성시킬 수 있으며 반응식은 식 (3)과 같다.



식 (3)에 의하여 시편 내부에 proton이 생성되면 pro-

ton의 이동도는 산소 이온의 이동도에 비해 높으므로 전체의 전기전도도는 높아진다. 또한 식 (3)의 평형상수는 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K_3 = \frac{[H_i^{\bullet}]^2 \cdot [O_O^{\times}]}{P_{H_2O} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]} \quad (4)$$

이때 proton의 농도는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$[H_i^{\bullet}] = K_3^{\frac{1}{2}} \cdot P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} [V_O^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}} \cdot [O_O^{\times}]^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

즉 proton의 농도는 수증기 분압의 1/2 승에 의존하며 증가하게 됨을 예측할 수 있다.

또한 curve fitting한 결과식의 y축 절편 값(즉 P_{H_2O} 에 0을 대입한 값)은 순수한 이온전도도 값을 나타낸다. 이번 실험의 900°C에서 전기전도도 측정 결과를 curve fitting한 식의 절편 값에 Log를 취한 값은 -4.05로서 이미 보고된 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성 시편의 900°C에서의 순수 이온전도도 -4.1과 일치하고 있다.¹⁵⁾

한편 Fig. 3에서 알 수 있듯이 전도도가 증가하는 경향은 고온부(900°C)에서보다 저온부(700°C)로 갈수록 더욱 현저해지는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 식 (3)에 의한 반응이 저온에서 더욱 활발히 진행됨을 나타내며 이는 식 (4)의 평형상수 값이 저온으로 갈수록 커진다는 보고와 일치한다.⁴⁰⁾ 이상의 결과는 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조의 전기전도도에 proton이 기여하고 있다는 사실을 시사해준다. 형석구조 이외의 다른 구조의 산화물에서 식 (3)의 기구에 의해 proton이 생성되어 전기전도도에 기여하는 보고는 $BaCeO_3$ 계의 페로프스카이트 구조와 희토류 산화물의 경우에 대하여 보고된 바 있다.^{27,33)}

$Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조 시편과 8 mol% MgO를 첨가한 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성 시편을 25°C 항온조의 물을 통과시킨 공기 중에서 전기전도도 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 25°C의 평형 수증기압은 0.031 atm 이다. 두 조성의 시편들 모두 25°C 항온조의 물을 통과시킨 습한 공기 중에서 측정한 경우의 전기전도도가 건조 대기중에서 측정한 시편의 전기전도도에 비해서 높은 값을 얻을 수 있었다. 또한 두 시편간의 전기전도도의 차이는 고온부에서보다 저온부로 갈수록 현저해지는 결과를 보였다.

공기 중에서 측정할 때에도 분위기중의 수증기는 $[V_O^{\bullet\bullet}]$ 와 반응하여 proton을 생성시킬 수 있으며 반응식은 식 (3)과 마찬가지로이다. 식 (3)에 의해 수증기가 산소 빈자리와 반응하여 proton이 생성되는 경우에 proton은 산소이온에 비해서 이온반경이 작으므로 전도에 필요한 활성화에너지도 작아 전도에 유리하므로 전체적인 전기전도도가 증가한다. 그러므로 이번 연구의 결과인 Fig. 4에서 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조 시편과 8 mol% MgO를 첨

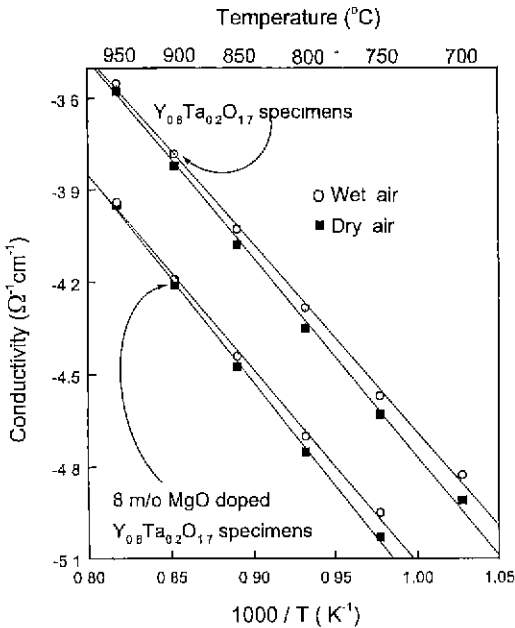


Fig. 4. Electrical conductivity of Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} and 8 mol% MgO doped Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} fluorite phases in wet and dry air.

가한 Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 조성의 시편을 25°C 항온조의 물을 통과시킨 공기 중에서 측정된 결과가 건조 대기 중에서 측정된 시편의 전기전도도에 비해서 높은 값을 나타낸 것은 측정시 분위기 중의 수증기가 산소빈자리와 반응하여 시편 내부에 proton이 생성되어 전기전도에 기여한 결과로 생각할 수 있다. 또한 대기 중에서도 수증기 분압하에서 측정된 시편간의 전기전도도의 차이가 고온에서보다 저온부로 갈수록 현격해지는 결과는 앞서 언급했듯이 식 (3)의 평형상수 값은 저온으로 갈수록 커지는 것에⁴⁰⁾ 기인한 결과로 생각할 수 있다.

이상의 결과 역시 Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조의 전기전도도에 proton이 기여하고 있다는 사실을 뒷받침한다.

Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7}-MgO 계의 proton 전도도에 대해서 좀더 연구를 진행시키기 위해서는 Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조에서와 8 mol% MgO를 첨가한 Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조에서의 proton 전도도의 이온 수송율(transport number) 등을 측정할 예정이다.

4. 결 론

Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 형석구조에 MgO를 8 mol% 첨가한 조성을 1650°C에서 5시간 소결한 후 직류4단자법으로 전기전도도를 측정하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. Y_{0.5}-Ta₂O₅ 계 형석구조에 8 mol% MgO를 첨가한

경우 전도도는 첨가하지않은 경우에 비해 감소하였으며 그 이유는 과다한 산소 빈자리의 생성 등에 의한 것으로 생각된다.

2. Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 계 형석구조 시편을 환원 분위기에서 수증기 분압을 변화시켜주면서 전도도를 측정한 결과 전기전도도는 수증기 분압의 1/2 승에 의존하며 증가하는 결과를 얻었다. 또한 같은 양의 수증기 분압 변화시에 전기전도도의 증가량은 고온부(900°C)에서보다 저온부(700°C)로 갈수록 증가하였다. 이는 Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 조성 시편 전기전도도에 proton이 기여하고 있기 때문이다.

3. Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 계 형석구조 시편과 8 mol% MgO를 첨가한 Y_{0.5}Ta_{0.2}O_{1.7} 계 형석구조 시편 모두를 25°C 항온조의 물을 통과시킨 수증기를 함유한 공기 중에서 측정된 경우가 항온조를 통과시키지 않은 경우보다 높은 전기전도도 값을 얻었다. 이것 역시 수증기가 산소 빈자리와 반응하여 시편 내부에 proton이 생성되어 proton이 전기전도도에 기여한 결과로 생각된다.

4. 이상의 결과는 Y₂O₃-Ta₂O₅-MgO 계 형석구조에서도 수증기 분위기에 따른 전도도의 변화를 얻을 수 있었으며, 이는 형석구조에서도 proton 전도가 일어난다는 것을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. E. M. Logothetis, "ZrO₂ Oxygen Sensors in Automotive Applications," pp. 388-405 in *Advanced in Ceramics Vol. 3, Science and Technology of Zircomia*, Eds. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1981.
3. F. S. Galasso, pp.82-119 in *International Series of Monographs in Solid State Physics Vol. 7, Structure and Properties of Inorganic Solids*, Eds N. Kurti and R. Smoruchowski, Pergamon Press, Oxford, 1970.
4. T. H. Etsell and S. N. Flengas, "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes," *Chem. Rev.*, **70**(3), 339-376 (1970).
5. A. Kvist, pp. 319-346 in *Physics of Electrolytes Vol. 1, Transport Process in Solid Electrolytes and in Electrodes*, Ed. J. Hladik, Academic Press, London, New York, 1972.

6. C. Wagner, *Naturwissenschaften*, **31**, 265-268 (1943).
7. C. B. Choudry and E. C. Subbarao, pp. 665-668 in *Fast Ion Transport in Solids*, eds. P. Vashishta, J. Mundy and G. Shenoy, Elsevier North Holland, New York, 1979.
8. D. J. Kim and T. Y. Tien, "Phase Stability and Physical Properties of Cubic and Tetragonal ZrO_2 in the System ZrO_2 - Y_2O_3 - Ta_2O_5 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 3061-3065 (1991).
9. C. Zheng and A. R. West, "Phase Equilibria and Electrical Properties in the System ZrO_2 - La_2O_3 - Nb_2O_5 ," *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**, 138-141 (1990).
10. G. W. Jordan, M. G. McTaggart and M. F. berard, "Phase Distribution in the HfO_2 - Er_2O_3 - Ta_2O_5 ," *J. Solid State Chem.*, **56**, 360-369 (1985).
11. D. Michel and M. P. Jorba, *J. Am. Ceram. Soc.*, "Ordered Fluorite-Related Phases in the Systems ZrO_2 (HfO_2)- MgO - Nb_2O_5 (Ta_2O_5)," **65**(8), C-135-C-136 (1982).
12. Y. Yokogawa, N. Ishizawa, S. Somiya and M. Yoshimura, "High-Temperature Phase Relations in the system Gd_2O_3 - Ta_2O_5 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2073-2076 (1991).
13. Y. Yokowaga and M. Yoshimura, "High-Temperature Phase Relations in the system Y_2O_3 - Ta_2O_5 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2077-2081 (1991).
14. S. Kim, S. M. Choi and H. L. Lee, "Formation of the Fluorite Structure in the $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ - MO ($M=Ba, Sr, Ca$ and Mg) System," *Korean Journal of Materials Research*, **7**(1), 57-61 (1997).
15. S. Kim, N. Yashima, N. Kakihana and M. Yoshimura, "Electrical Properties of Defect-fluorite Phase in the System R_2O_3 - Ta_2O_5 ($R=Gd, Y, Er$ and Yb)," *J. Alloy Comp* **192**(1993), pp 72-74.
16. L. A. Aslanov, I. K. Kudryavtsev and B. A. Bezuglyi, "Proton Conductivity and Synthesis on Solid Electrolytes", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **38**(7), 1160-1182 (1993).
17. P. J. Jorgensen and F. J. Norton, "Proton transport during hydrogen permeation in vitreous silica," *Phys. Chem. Glass*, **10**(1), 23-27 (1969).
18. O. W. Jonson, S. H. Paek and J. W. DeFord, "Diffusion of H and D in TiO_2 ·Suppression of Internal Fields by Isotope Exchange," *J. Appl. Phys.* **46**(3), 1026-1033 (1975).
19. R. Waser, "Solubility of Hydrogen Defects in Doped and Undoped $BaTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.* **71**(1), 58-63 (1988).
20. S. Stotz und C. Wagna, "Die L Slichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in Festen Oiden," *Physik. Chem.*, **70**(8), 781-788 (1966).
21. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, "Proton Conduction in Sintered Oxides and it's Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production," *Solid State Ionics*, **3/4**, 359-363 (1981).
22. T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo and H. Iwahara, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on $CaZrO_3$," *Solid State Ionics*, **47**, 271-275 (1991).
23. T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo and H. Iwahara, "Proton Conduction in $SrZrO_3$ -based Oxides," *Solid State Ionics*, **51**, 101-107 (1992).
24. Truls Norby, "Proton Conduction in Oxides," *Solid State Ionics*, **40/41**, 857-862 (1990).
25. Yngve Larring, Truls Norby and Per Kofstad, "Protonic Conductivity in Ca-doped Yttria," *Solid State Ionics*, **49**, 73-77 (1991).
26. Truls Norby, Oddvar Dyrllie and Per Kofstad, "Protons in Ca-doped La_2O_3 , Nd_2O_3 and $LaNdO_3$," 53-56, 446-452 (1992).
27. Truls Norby, Oddvar Dyrllie and Per Kofstad, "Protonic Conduction in Acceptor-Doped Cubic Rare-Earth Sesquioxides," *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(5), 1176-81 (1992).
28. T. Yajima, H. Iwahara and H. Uchida, "Relation between Proton Conduction and Concentration of Oxide Ion Vacancy in $SrCeO_3$ based Sintered Oxides," *Solid State Ionics*, **40/41**, 914-917 (1990).
29. T. Scherban and A.S. Nowick, "Protonic Conduction in Fe-doped $KTaO_3$ crystal," 53-56, 1004-1008 (1992).
30. Naboru Tanigugi, Kazuhito Hatoh, Junji Niikura and Takaharu Gamo, "Proton Conductive Properties of Gadolinium-doped Barium Cerates at High Temperature", *Solid State Ionics*, **53-56**, 998-1003 (1992).
31. N. Bonanos, "Transport Properties and Conduction Mechanism in High-Temperature Protonic Conductors," *Solid State Ionics*, **53-56**, 967-974 (1992).
32. Minhui Zheng and Xiusin Zhen, "SrCeO₃-based Solid Electrolyte Probe Sensing Hydrogen Content in Molten Aluminum," *Solid State Ionics*, **59**, 167-169 (1993).
33. D. A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan and F. E. G. Henn, "Characterization of Gd, Yb doped Barium Cerates as Proton Conductors," *Solid State Ionics*, **62**, 279-285 (1993).
34. Robert C. T. Slade and Narendra Singh, "The Perovskite-type Prure Electrochemical Cells," *Solid State Ionics*, **61, a** in High Temperature Electrochemical Cells," *Solid State Ionics*, **61**, 111-114 (1993).
35. T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello and G. Lucazeau, "Raman Scattering Study of Acceptor-doped $BaCeO_3$," *Solid State Ionics*, **61**, 93-98 (1993).
36. M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. van Miltenburg and H. A. J. Oonk, "Synthesis of Strontium and Barium Cerates and Their Reaction with Carbon Dioxide," *Solid State Ionics*, **61**, 83-91 (1993).
37. K. C. Liang and A. S. Nowick, "High-Temperature Protonic Conduction in Mixed Perovskite Ceramics," *Solid State Ionics*, **61**, 77-81 (1993).
38. J. A. Labrincha, J. R. Frace, and F. M. B. Marques, "Defect Structure of $SrZrO_3$," *Solid State Ionics*, **61**,

- 71-75 (1993).
39. D. W. Strickler and W. G. Carlson, "Electrical Conductivity in the ZrO₂-Rich Region of Several M₂O₃-ZrO₂ Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(6), 286-288 (1965).
40. Y. Larring and T. Norby, "Protons in LaErO₃" in *Solid State Ionics 9*, Hague, Netherlands, 1-10, 1993.
41. T. H. Estell and S.N. Flengas, "The Electrical Properties of Lanthanum Oxide-Calcium Oxide Solid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **116**(6), 771-778 (1969).