

## BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=La, Yb, Al)계 페로브스카이트 상의 전기적 특성

최순목 · 김 신\* · 이홍림

연세대학교 세라믹공학과

\*요업기술원 정밀요업과

(1998년 10월 24일 접수)

## Electrical Characteristics of BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=La, Yb and Al) Based Perovskite Phase

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

Ceramic Department, Yonsei University

\*Fine Ceramic Division, Institute of Ceramic Technology

(Received October 24, 1998)

### 초 록

BaCeO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 Ce<sup>4+</sup> 자리에 3가의 양이온(La<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>)을 10 mol% 첨가하여 열처리한 후 전기적 특성을 관찰하였다. 전기전도도 측정 결과 모든 조성에서 질소분위기에서 측정한 경우보다 대기 중에서 측정한 경우의 전기전도도가 높게 측정되었으며 이러한 경향은 온도가 높아질수록 두드러졌다. 전기전도도는 BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성에서 가장 높았고 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성에서 가장 낮았다. proton의 수송율(transference number)을 기전력 측정법을 통해 비교한 결과 Al을 첨가한 조성에서 모든 온도에 걸쳐 가장 높은 proton의 수송율을 얻을 수 있었다.

### ABSTRACT

Electrical characteristics of perovskite phases in the BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=La, Yb and Al) system have been studied. Electrical conductivities of all specimens in air were higher than those in N<sub>2</sub> atmosphere between 600 and 1000°C. When temperature was elevated, the electrical conductivity difference between both atmospheres increased. Electrical conductivity of Yb<sup>3+</sup> doped BaCeO<sub>3</sub> specimen was higher than those of the La<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> doped specimens. The BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> showed higher proton transference number than both BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> and BaCe<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>.

**Key words :** Perovskite structure, BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=La, Yb, Al) system, Electrical conductivity, Proton conductivity

### 1. 서 론

이온 전도성을 나타내는 여러 물질 중에서 최근 proton 전도성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. proton 전도체는 수증기 전해조, 수소 펌프, 수소 농축기, 습도센서, 수소센서, 연소가스센서, 고상 전조제 등의 여러 가지 과학적인 면이나 공업적, 기술적인 면으로 응용이 가능할 뿐만 아니라 고체 산화물 연료전지(SOFC)의 전해질에 적용하였을 때 산소 이온 전도체의 경우와는 달리 배기 가스로 배출되는 수증기가 공기극 쪽으로 분출되어 연료가스의 재활용에 의한 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.<sup>1)</sup>

Proton은 SiO<sub>2</sub>,<sup>2)</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>3)</sup> BaTiO<sub>3</sub>,<sup>4)</sup> LiNbO<sub>3</sub><sup>4)</sup> 등의 다양

한 산화물에 녹아 들어갈 수 있는 것으로 알려져 왔다. 1966년에 Stotz와 Wagner는 수소가스가 산화물에 녹아 드는 기구에 대해서 고찰하여, 수소가스는 산소 공공(vacancy)을 가지고 있는 산화물에 녹아들어 전기 전도에 참여할 수 있게 된다고 보고하였다.<sup>5)</sup> 그 후 proton 전도성의 연구는 일본과 유럽에서 동시에 연구되어 왔다. 일본에서는 1981년에 Iwahara 등에 의해서 SrZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub> 계의 산화물에 dopant를 첨가하면 고온에서 높은 proton 전도성을 나타낸다는 것을 보고하였다.<sup>6)</sup> 이후에 SrCeO<sub>3</sub> 계와 BaCeO<sub>3</sub> 계의 단점을 보완하여 고온 안정성과 기계적 강도가 높은 물질계를 개발하기 위해 연구가 진행되어 CaZrO<sub>3</sub> 계가 보고되었으나 전도도는 BaCeO<sub>3</sub> 계보다 낮았다.<sup>7)</sup> 그 후 여러 연구를 통해 proton의 생성

기구와 전도 기구에 대해 많은 연구가 진행되었으며 Ba-CeO<sub>3</sub> 계에 다른 여러 가지 양이온들을 첨가하여 전기전도도를 향상시키려는 노력이 이어졌다.

Paria 등은 BaCeO<sub>3</sub> 계 페롭스카이트 구조의 Ce 이온 자리에 La, Nd, Ho 이온들을 다양한 mol%로 치환한 후 수증기가 포함된 공기 중에서 전기전도도를 측정하여 10 mol% 정도 첨가하였을 때 가장 전기전도도가 높았다고 보고하였다.<sup>8)</sup> Iwahara 등은 Y, Nd 등을 치환하여 수소분위기에서 전기전도도를 측정하여 역시 10 mol% 첨가한 경우에 가장 높은 전기전도도를 얻었으며<sup>9)</sup> Slade 등도 Y, Gd 등을 첨가하여 수증기를 포함한 질소 분위기에서 전기전도도를 측정한 결과 700°C 이상에선 역시 10 mol% 첨가한 경우가 전기전도도가 높다는 결과를 얻었다.<sup>10)</sup> 또한 Iwahara 등은 Sm을 첨가하여 전기전도도를 측정한 결과 전기전도도 값과 시편의 소결의 치밀성들을 고려해 볼 때 전해질로서 사용하기 가장 적당한 첨가량은 10 mol% 첨가한 경우라고 보고하였다.<sup>11)</sup>

지금까지의 연구결과에 따르면 Ce<sup>4+</sup>이온과 비슷한 크기를 갖는 Yb를 첨가하였을 경우에 전기전도도가 가장 높은 것으로 알려져 있다.<sup>10,12)</sup> 또한, Ce<sup>4+</sup> 이온보다 큰 양이온들을 첨가한 경우는 많았으나 Al<sup>3+</sup>처럼 Ce<sup>4+</sup> 이온보다 반경이 매우 작은 양이온을 첨가하여 전기적 특성을 관찰한 보고는 없었다. 따라서 이번 연구에서는 Ba-CeO<sub>3</sub> 페롭스카이트 구조에 산소빈자리를 생성시켜주기 위해 Ce<sup>4+</sup>(이온반경 0.087 nm, 6배위)<sup>13)</sup> 자리에 첨가제로 3가의 양이온을 첨가하여 첨가제 양이온의 반경과 전기전도도 및 proton의 수송율과의 관계를 고찰하고자 하였으며, 이때 양이온의 첨가량은 10 mol%로 고정하였고, 첨가 양이온은 가장 전기전도도가 좋다고 보고된 Yb<sup>3+</sup> 이온(0.0868 nm)<sup>13)</sup>과 Ce<sup>4+</sup> 이온보다 반경이 큰 La<sup>3+</sup>이온(0.1032 nm),<sup>13)</sup> 그리고 반경이 작은 Al<sup>3+</sup>이온(0.0535 nm, 이상 6배위)<sup>13)</sup>들을 첨가하였다.

## 2. 실험방법

출발 물질로는 Kojundo Chemical Co.의 순도 99.9%의 BaCO<sub>3</sub> 분말과 Aldrich Chemical Company의 99.99% CeO<sub>2</sub> 분말을 사용하였다. 먼저 유발을 사용하여 BaCO<sub>3</sub>와 CeO<sub>2</sub> 분말을 혼합하고 BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3.8</sub>(R=La, Yb, Al) 페롭스카이트 조성이 되도록 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 각각 첨가하였다. 혼합된 분말을 금형을 이용하여 성형한 후 1350°C에서 24시간 열처리하였다. 열처리한 성형체를 다시 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 다시 습식과 건식 혼합과정을 거친 후 예비 성형을 거쳐 20000 psi의 압력에서 정수압 성형하여, 공기 중에서 1500°C~1600°C에서 5시간 동안 열처리하여 치밀한 시편을 얻었다. 생성

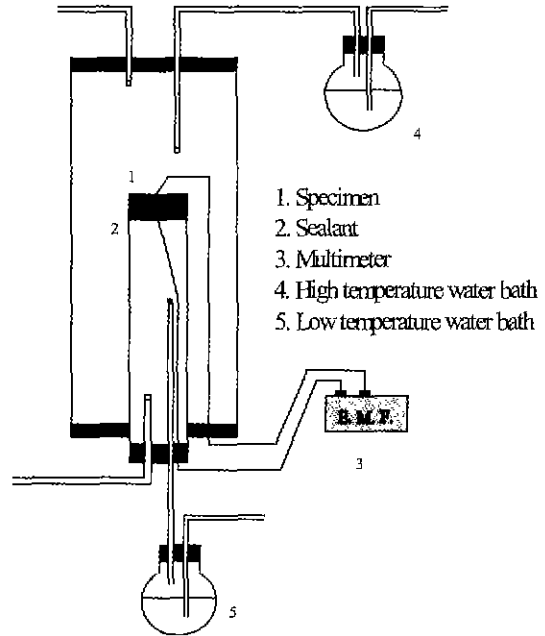


Fig. 1. Schematic diagram of E.M.F. measurement apparatus.

상의 분석은 X선 회절분석 장치(phillips사, 40 kV, 30 mA)를 이용하여  $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$  범위에서 4 degree/mm의 속도로 측정하였으며 BaCeO<sub>3</sub> 페롭스카이트 구조의 Ce<sup>4+</sup>(이온반경 0.087 nm, 6배위) 자리에 3가의 양이온(La<sup>3+</sup> 0.1032 nm, Yb<sup>3+</sup> 0.0868 nm, Al<sup>3+</sup> 0.0535 nm, 이상 6배위)들을 10 mol% 첨가하여 열처리한 후 상분석을 실시하였다. 상분석 결과 페롭스카이트 구조의 단일상이 얻어진 조성에 대하여 BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3.8</sub> 구조의 전기전도도에 미치는 수증기의 영향에 대해 고찰하기 위해 농도차 전지를 제작하여 기전력 측정법으로 여러 분위기와 온도에서 proton과 산소이온의 이온 수송율을 측정하였다. 기전력 측정 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 전극에서부터 multimeter까지의 lead선으로는 백금선을 사용하였다. 기전력을 측정하는데 있어서 가장 중요한 점은 시편의 양단에 분위기를 달리하여 산소와 수증기의 분압차이를 발생시켜 주는 것이다. 그러므로 상용 sealant를 이용하여 시편과 측정용 mullite 관 사이를 실링(sealing)시켜 줌으로써 시편 양단 기체들간의 분압차이를 유지시켰다. 보고된 바에 의하면 BaCeO<sub>3</sub> 계에서는 전기전도도 측정 시 산소 분압이 10<sup>-6</sup> atm 이상인 경우 electron hole에 의한 전기전도도가 나타나는 것으로 보고되었다.<sup>22)</sup> 따라서 이러한 electron hole 전도도의 영향을 배제할 필요가 있을 경우에는 H<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>의 buffer system을 이용하여 시편 양단의 산소분압을 10<sup>-10</sup> atm 이하로 유지시켜 주면

서 수증기 분압의 차이를 주었으며 이때 측정온도에서의 시편 양단의 산소분압은 평형상수를 이용하여 계산하였다.<sup>23)</sup> 한편 대기중과 질소분위기에서 각각 직류 4전자법으로 전기전도도를 측정하였다.

### 3. 결 과

BaCeO<sub>3</sub> 페로프스카이트 구조의 Ce<sup>4+</sup> 이온(이온반경 0.087 nm, 6배위) 자리에 3가의 양이온(La<sup>3+</sup> 0.1032 nm, Yb<sup>3+</sup> 0.0868 nm, Al<sup>3+</sup> 0.0535 nm, 이상 6배위)들을 10 mol% 첨가하여 열처리한 후 X 선 상분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 상분석 결과 세 조성에서 모두 orthorhombic 구조의 단일상의 생성을 확인할 수 있었으며 그 외의 다른 상은 관찰되지 않았다. 모든 조성에서 perovskite 단일상을 얻은 결과로부터 BaCeO<sub>3</sub> perovskite 구조 산화물의 Ce<sup>4+</sup> 이온 자리에 이온반경이 Ce<sup>4+</sup> 이온보다 크거나 비슷한 La<sup>3+</sup>와 Yb<sup>3+</sup>이온 외에 이온반경이 Ce<sup>4+</sup> 이온보다 매우 작은 Al<sup>3+</sup> 이온을 10 mol% 까지 첨가

한 경우에도 고용체 단일상을 형성함을 알 수 있었다.

모든 시편들에 대해 공기중과 환원 분위기 등 다양한 분위기와 온도(600°C~1000°C)에서 시편 양단의 수소와 산소 그리고 수증기의 활동도(이 경우에 분압)에 따른 기전력을 측정하여 각각의 시편에서 산소이온과 proton 등의 carrier의 수송율(transference number)의 변화를 관찰하기 위해 농도차 전지를 제작하여 측정하였다. Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에 서로 다른 분위기에서 측정되는 기전력의 변화를 나타내었으며, 기전력 변화에 따라 계산되는 각각의 carrier들에 대한 수송을 변화와 그 온도 의존성을 나타내었다.

BaCeO<sub>3</sub> 계 페로프스카이트 구조의 전체 전기전도는 산소 이온 전도와 electron hole 전도 그리고 proton 전도 등의 기여를 합하여 표현할 수 있다.<sup>14)</sup> 산소이온전도와 proton 전도가 함께 일어나는 혼합전도체(mixed conductor)의 경우 시편 양단의 산소 분압과 수증기 분압 차이에 의해 생성되는 기전력은 다음 식으로 표현될 수 있다.<sup>14)</sup>

$$E = t_o \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(I)}{P_{O_2}(II)} - t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}(I)}{P_{H_2}(II)} \quad (1)$$

$$E = (t_o + t_H) \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(I)}{P_{O_2}(II)} - t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}(I)}{P_{H_2O}(II)} \quad (2)$$

t<sub>o</sub>는 산소이온의 수송율이며 t<sub>H</sub>는 proton의 수송율을 의미한다.

이때 양단의 산소분압을 일정하게 유지되는 상태에서는 양단의 산소 분압이 같으므로 식 (2)에서 산소 분압 차이에 의한 기전력 항은 무시할 수 있다. 그러므로 측정되는 기전력은 이론적으로 다음 식 (3)으로 예상할 수 있다.<sup>15)</sup>

$$E = t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}(II)}{P_{H_2O}(I)} \quad (3)$$

BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(R=Yb, Al) 조성의 시편들 양단의 분위기를 공기(산소분압 0.21 atm) 분위기로 유지하여 시편 양단의 산소분압 차이에 의해 발생하는 기전력을 배제한 상태에서 양단의 수증기 분압 차이를 유지하기 위해 한쪽은 상온(23°C)의 물(수증기 분압 0.0278 atm)을 통과시킨 공기 분위기를 유지시키고 한쪽은 water/ice 수조(수증기 분압 0.007 atm)를 통과시킨 공기 분위기를 유지시켜 수증기 분압 차이에 의해 발생하는 기전력과 proton의 수송율(transference number)의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이와 같은 측정조건에서 기전력을 측정하는 경우 산소이온과 hole에 의한 전도도 기여가 없다면, 기전력은 온도와 시편 양단의 수증기 분압을 대

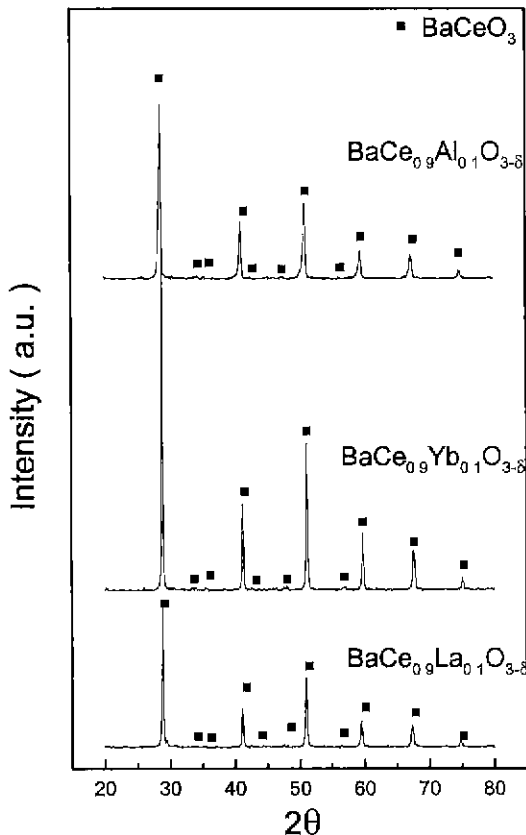


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=La, Yb, Al).

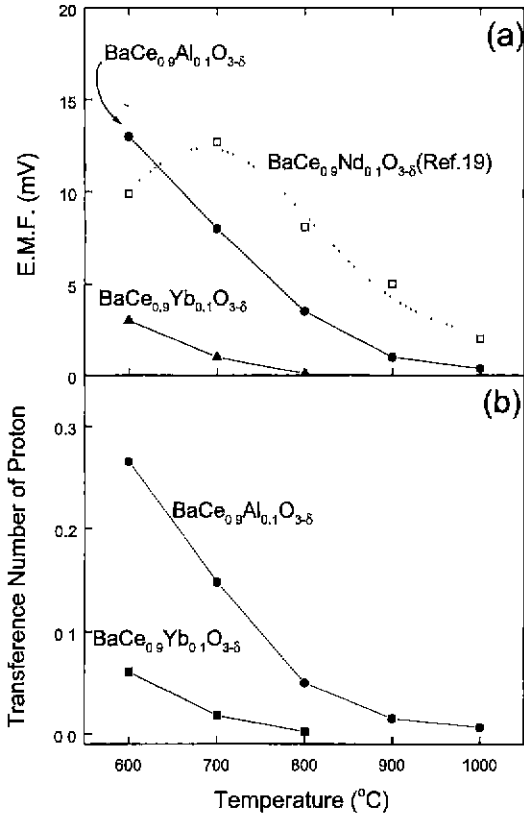


Fig. 3. E.M.F. response(a) transference number of proton and (b) under concentration cell condition: Wet air(23°C water bath,  $P_{H_2O}=0.0278$  atm), Pt|BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>|Pt(R=Yb, Al), dry air(2°C water/ice bath,  $P_{H_2O}=0.007$  atm).

입한 이론값과 같게 측정될 것이지만, 측정 결과 모든 측정 온도에서 기전력은 식 (3)에서 예상할 수 있는 이론값보다 작은 15 mV 이내의 값이 측정되었으며 고온부(1000°C)부로 갈수록 저온부(600°C)보다 작아지는 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과는 BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 계에서 기전력을 측정된 Yajima 등의 보고<sup>15)</sup>와 비슷한 경향을 보이고 있다. 또한 BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성 시편들에 대해서 각각의 온도에서의 기전력 측정값과 이론값을 이용하여 proton의 수송율을 비교한 결과 모든 온도에 걸쳐서 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성에서 BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>보다 높은 기전력과 proton의 수송율을 얻을 수 있었다.

Fig. 4에는 기전력 측정시 대기중에 포함된 수증기의 영향을 배제하기 위해서 산소가스와 공기 모두 30°C의 물을 통과시켜 시편 양단의 수증기 분압을 같게(0.042 atm) 유지시킨 상태에서 BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성 시편 양단의 분위기를 1 atm의 산소 분위기와 공기(산소분압

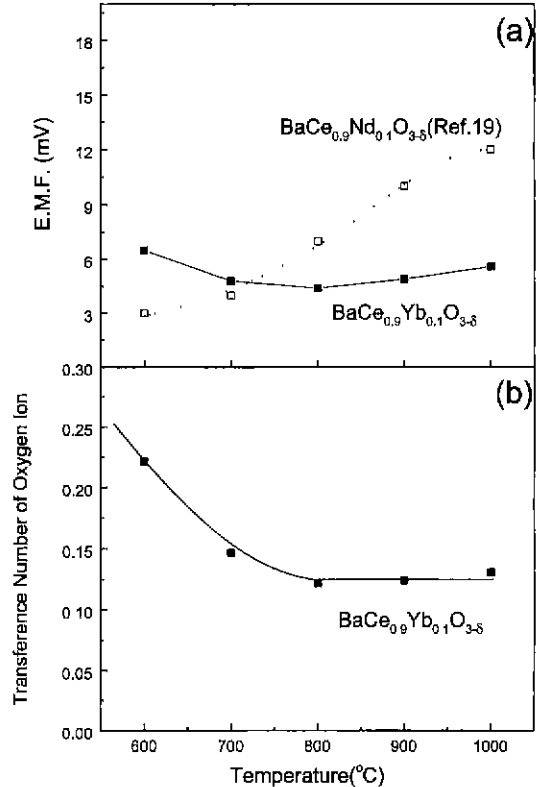


Fig. 4. E.M.F. response(a) transference number of oxygen ion and (b) under concentration cell condition: Wet O<sub>2</sub>(30°C water bath,  $P_{H_2O}=0.042$  atm), Pt|BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>|Pt, wet air(30°C water bath,  $P_{H_2O}=0.042$  atm).

0.21 atm) 분위기로 유지하여 시편 양단의 산소분압 차이에 의해 발생하는 기전력의 변화와 산소이온과 proton 수송율을 합한 값의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 양단의 수증기 분압이 같으므로 식 (2)에서 수증기 분압 차이에 의한 항은 무시할 수 있다. 또한 수증기에 의한 proton의 영향 역시 무시할 수 있으므로  $t_H$  항을 무시하면 측정되는 기전력은 이론적으로 다음 식(4)와 같이 예상할 수 있다.<sup>15)</sup>

$$E = t_o \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(I)}{P_{O_2}(II)} \quad (4)$$

$t_o$ 는 산소이온의 수송율을 의미한다. 이와 같은 측정 조건에서 기전력을 측정하는 경우 측정 기전력은 이론치보다 작은 10 mV 이내의 값이 측정되었으며 이 역시 BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 계에서 기전력을 측정된 Yajima 등의 보고<sup>15)</sup>와 비슷한 경향을 보이고 있다. 또한 각각의 온도에서의 기전력 측정값과 이론값을 이용하여 산소 이온

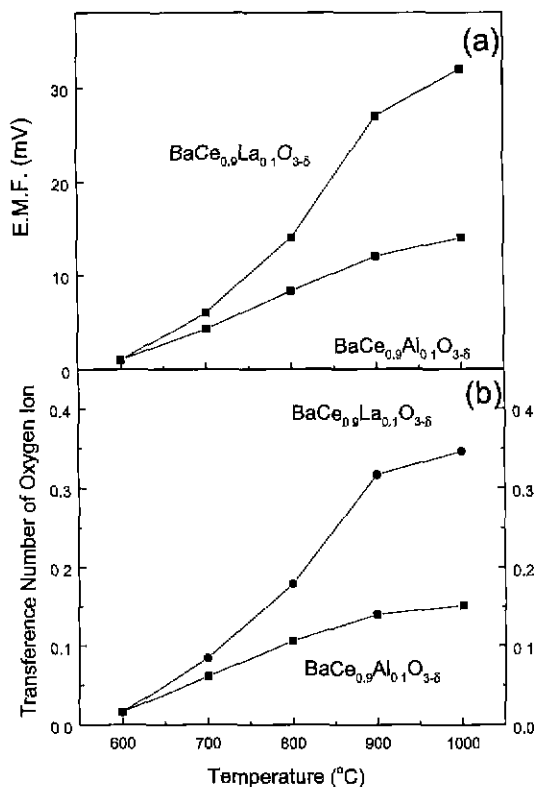


Fig. 5. E.M.F. response(a) transference number of oxygen ion and proton and (b) under concentration cell condition: Wet H<sub>2</sub>(30°C water bath, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=0.042 atm), Pt|BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>|Pt(R=La, Al), dry H<sub>2</sub>(4°C water/ice bath, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=0.008 atm).

의 수송을  $t_0$  값을 구한 결과 저온부(600°C)에서는 산소이온의 수송을  $t_0$  값이 높은 반면 고온부(1000°C)로 갈수록 값이 떨어지는 결과를 얻었다.

Fig. 5에는 BaCeO<sub>3</sub> 구조의 Ce<sup>4+</sup> 자리에 반경이 큰 La<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 BaCe<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 시편과 Ce<sup>4+</sup>보다 반경이 작은 Al<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 시편들 양단의 분위기를 수소 분위기로 하여 BaCeO<sub>3</sub> 계에서 electron hole에 의한 전기전도가 나타나기 시작한다고 보고된 10<sup>-6</sup> atm 이하의 낮은 산소 분압을 유지시켜 준 후, electron hole 전도의 영향을 배제한 상태에서 양단의 산소 분압 차이를 주기 위해 한쪽은 30°C의 물(수증기 분압 0.042 atm)을 통과시킨 수소 분위기를 유지시키고 한쪽은 water/ice 수소(수증기 분압 0.008 atm)를 통과시킨 수소 분위기를 유지시켜 이때 산소 분압 차이에 의해 발생하는 기전력의 변화와 산소 이온 수송율의 온도 의존성을 나타내었다. 양단의 수소 분압의 차이가 거의 없으므로 식 (1)에서 수소 분압 차이에 의한 기전

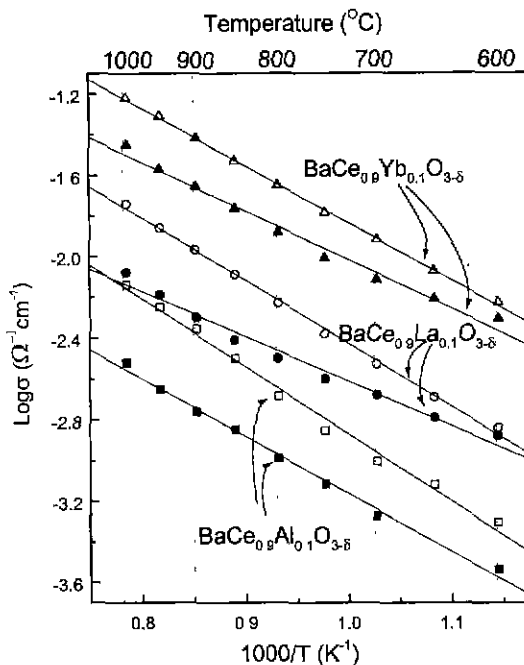


Fig. 6. Log  $\sigma$  versus inverse temperature for BaCe<sub>0.9</sub>R<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=Yb, La, Al) samples in air and N<sub>2</sub> atmosphere (open : in air, closed : N<sub>2</sub> atmosphere).

력 항은 무시할 수 있는데 이와 같이 하면 결국 식 (4)와 같아지게 되며 측정되는 기전력은 이론적으로 식 (4)로부터 예측할 수 있다.

이와 같은 측정조건에서 기전력을 측정하는 경우 proton에 의한 전도도 기여를 무시하면, 즉  $t_0$  값이 1이 된다면 기전력은 온도와 시편 양단의 산소 분압을 대입한 이론값과 같게 측정될 것이다. BaCe<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성과 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성의 시편들의 기전력 측정 결과 두 조성에서 모두 앞선 Fig. 3 및 Fig. 4의 결과와는 달리 저온부(600°C)에서 보다는 고온부(1000°C)에서 높은 기전력 측정값을 얻을 수 있었다. 그리고 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성보다는 BaCe<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성에서 모든 온도에 걸쳐서 더 높은 기전력을 얻을 수 있었다. 그에 따라 BaCe<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성과 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성의 시편들에 대해서 각각의 온도에서의 기전력 측정값과 이론값을 이용하여 산소이온의 수송율을 비교한 결과 역시 모든 온도에 걸쳐서 BaCe<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성에서 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성보다 높은 산소이온 수송율을 얻을 수 있었다.

모든 조성에 대하여 전기전도도를 대기중과 질소 분위기에서 각각 4 단자법으로 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 전기전도도 측정 결과 Yb<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성의 전기전도도가 가장 높았으며 Al<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성에서의 전기전도도가

가장 낮게 측정되었다. 또한 모든 조성에서 질소분위기에서 측정된 경우보다 대기중에서 측정된 경우의 전기전도도가 높게 측정되었으며 이러한 경향은 저온부(600°C)에서보다 고온부(1000°C)로 갈수록 두드러졌다. 한편  $\text{La}^{3+}$  이온이나  $\text{Yb}^{3+}$  이온을 첨가한 경우에는 대기중과 질소 분위기에서 각각 측정된 전기전도도 값의 차이가 고온부에서 현저하고 저온부에서는 차이가 거의 없어지는 이러한 경향이 두드러졌으나,  $\text{Al}^{3+}$  이온을 첨가한 시편의 경우에는 이들과는 달리 저온부에서도 대기중과 질소 분위기에서 각각 측정된 전기전도도 값의 차이가 일정량 유지되는 결과를 얻었다.

#### 4. 고 찰

Fig. 3에서 알 수 있듯이 저온부에서의 기전력이 고온부보다 높은 측정값을 나타내는 결과로부터  $\text{BaCe}_0.9\text{R}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  계의 전기전도도에 기여하는 proton의 기여도는 저온부에서 크다는 것을 알 수 있었으며, 이는 산소 빈자리와 수증기가 반응하여 proton을 생성시키는 반응식의 평형상수는 저온으로 갈수록 커지므로 proton이 전기전도도에 기여하는 영향은 저온에서 더욱 커지게 된다는 기존의 보고<sup>16)</sup>와 일치하고 있다.

Fig. 3의 결과에서 proton의 수송율이 1보다 상당히 작은 값을 나타내는 결과들은 위의 조건에서 전체 전기전도도에 기여하는 전도기구로서 proton 전도이외에 또 다른 기구가 있음을 시사하며, 산소이온에 의한 전도기구와 hole에 의한 전도(산소분압이 높은 영역이므로) 기구의 기여가 있는 것으로 생각할 수 있다. 한편 Fig. 4의 결과에서 보듯이  $\text{BaCe}_0.9\text{Yb}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성에서 각각의 온도에서의 기전력 측정값과 이론 값을 이용하여 산소이온의 수송율  $t_0$  값을 구한 결과 저온부(600°C)에서는 산소이온의 수송율인  $t_0$  값이 높은 반면 고온부(1000°C)로 갈수록 값이 떨어진 결과는  $\text{BaCe}_0.9\text{Yb}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성 시편의 전기전도도에 산소분압의 영향을 받는 hole 전도도가 상당히 기여하고 있다는 설명을 가능하게 한다. 또한 이 결과는 Fig. 6의 전기전도도 측정 결과에서 공기(고산소 분위기) 중에서의 전기전도도가  $\text{N}_2$  분위기(저산소 분위기)에서 측정된 값보다 높게 나온 결과로도 설명이 가능하다. 한편 이 결과는 산소이온 전도성 산화물에서 hole 전도도가 전체 전기전도도에 미치는 영향은 일반적으로 고온으로 갈수록 증대한다는 기존의 보고와도 일치하고 있다.<sup>17)</sup>

한편 Fig. 3에서  $\text{BaCe}_0.9\text{Yb}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성과  $\text{BaCe}_0.9\text{Al}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성 시편들에 대해서 각각의 온도에서의 기전력 측정값과 이론값을 이용하여 proton의 수송율을 비교한 결과 모든 온도에 걸쳐서  $\text{BaCe}_0.9\text{Al}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성에서  $\text{BaCe}_0.9$

$\text{Yb}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  보다 높은 기전력과 proton의 수송율을 얻을 수 있었던 결과로부터 전기전도도에 기여하는 proton 전도의 영향이  $\text{Al}^{3+}$  이온을 첨가한 조성에서 더욱 크다는 것을 알 수 있었으며, 이에 반해서 proton 전도 이외의 다른 전도기구, 즉 산소이온전도나 hole 전도가 전체 전기전도도에 기여하는 정도는  $\text{Yb}^{3+}$  이온을 첨가한 조성에서 상대적으로 높다는 것을 알 수 있다. 또한 hole의 영향을 배제한 상태에서  $\text{BaCe}_0.9\text{La}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성과  $\text{BaCe}_0.9\text{Al}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성 시편의 기전력과 산소이온의 수송율을 비교한 Fig. 5의 실험 결과에서도  $\text{La}^{3+}$  이온을 첨가한 조성에서  $\text{Al}^{3+}$  이온을 첨가한 조성보다 모든 온도에 걸쳐서 더 높은 기전력과 높은 산소이온의 수송율을 얻었으나 이 산소이온의 수송율이 1보다 매우 작은 값이므로 그 나머지 부분에 해당하는 proton의 수송율은 반대로  $\text{Al}^{3+}$  이온을 첨가한 조성에서  $\text{La}^{3+}$  이온을 첨가한 조성보다 높은 것을 의미한다. 따라서 전기전도도에 기여하는 proton의 영향이  $\text{Al}^{3+}$  이온을 첨가한 조성에서 더욱 크다는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터  $\text{BaCeO}_3$  계 perovskite 구조의  $\text{Ce}^{4+}$  자리에 3가의 이온들을 치환하는 경우  $\text{Al}^{3+}$  이온과 같은 작은 이온을 첨가한 경우가 proton 전도에 용이함을 알 수 있다. 이때 proton 전도 이외의 전도기구 즉 산소 이온 전도 등의 기여도면에서 볼 때,  $\text{Ce}^{4+}$  이온과 비슷한 크기의  $\text{Yb}^{3+}$  이온을 첨가한  $\text{BaCe}_0.9\text{Yb}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성에서 높은 산소이온전도를 나타내며  $\text{Ce}^{4+}$  이온보다 작거나 큰  $\text{Al}^{3+}$  이온이나  $\text{La}^{3+}$  이온을 각각 첨가한 조성에서는 상대적으로 낮은 산소이온전도를 나타낸 것으로 보인다. 그 이유는  $\text{BaCeO}_3$  구조에서  $\text{Ce}^{4+}$ (이온반경 0.087 nm, 6배위) 이온을 치환한  $\text{Al}^{3+}$  이온(0.0535 nm)과  $\text{La}^{3+}$  이온(0.1032 nm, 이상 6배위)의 반경이  $\text{Ce}^{4+}$  이온과 차이가 큰 것에 기인한 구조의 뒤틀림 때문인 것으로 여겨지며 따라서 그에 따라 산소이온 전도가 방해받는 현상이 두 조성 모두에서 나타날 것으로 생각할 수 있다. Strickler와 Calson은 전기전도성 산화물에 양이온을 첨가하였을 경우에 첨가한 양이온(dopant)과 host 양이온과의 이온 반경이 유사할수록 격자의 뒤틀림(lattice distortion)을 방지하여 open structure를 유지하여 높은 산소이온 전도도를 얻을 수 있다고 보고하였다.<sup>18)</sup>

또한  $\text{Al}^{3+}$  이온을 첨가한  $\text{BaCe}_0.9\text{Al}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성에서는 구조의 뒤틀림에 더하여  $\text{Ce}^{4+}$  이온보다 이온 반경이 작은  $\text{Al}^{3+}$  이온의 첨가에 의해 첨가한 양이온과 산소 빈자리의 회합(association)<sup>19,20)</sup> 등이 촉진되어 산소이온의 전도가 더욱 방해받을 수 있다. 이 경우에 proton은 산소 이온에 비해 상대적으로 이온 반경이 작아서 구조의 뒤틀림 등에 영향을 받지 않으므로  $\text{BaCe}_0.9\text{Al}_0.1\text{O}_{3-\delta}$  조성에서도 높은 수송율을 유지할 수 있었던 것으로 보

이다. 그러므로 전기전도도에 기여하는 proton의 영향은 첨가한 양이온의 이온반경이 작은 경우에 상대적으로 더욱 커지는 것을 알 수 있었다. 한편 Fig. 5는 electron hole의 영향을 배제하기 위하여 매우 낮은 산소분압 영역에서 측정된 결과이지만, 수소 분위기와 같은 낮은 산소분압 영역에서는 산소이온 전도 이외에 전자전도에 의한 전도기구가 존재할 수 있으며, N. Bonaos<sup>21)</sup>는 BaCe<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 조성의 경우에 대하여 낮은 산소분압에서 전자전도가 발생하는 결과를 보고하였다. 따라서 Fig. 5의 결과에는 전자전도의 기여가 일부 포함되어 있을 가능성이 있으며, 앞으로 높은 산소분압 영역에서의 산소이온, proton, electron hole 전도의 관계 뿐만 아니라 낮은 산소분압 영역에서의 전자전도의 영향에 대해서도 검토가 필요할 것으로 보인다.

## 5. 결 론

BaCeO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 Ce<sup>4+</sup>(이온반경 0.087 nm, 6배위)자리에 3가의 양이온(La<sup>3+</sup> 0.1032 nm, Yb<sup>3+</sup> 0.0868 nm, Al<sup>3+</sup> 0.0535 nm, 이상 6배위)들을 10 mol% 첨가하여 열처리한 후 전기적 특성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 생성상의 X 선 상분석 결과 모든 조성에서 perovskite 단일상을 얻은 결과로부터 BaCeO<sub>3</sub> perovskite 구조 산화물의 Ce<sup>4+</sup> 이온 자리에 이온반경이 Ce<sup>4+</sup> 이온보다 크거나 비슷한 Yb<sup>3+</sup>와 La<sup>3+</sup>이온 외에 이온반경이 Ce<sup>4+</sup> 이온보다 작은 Al<sup>3+</sup> 이온도 10 mol% 첨가시에 고용체 단일상을 형성함을 알 수 있었다.

2. BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성과 BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성의 시편들의 proton 전도도의 수송율(transference number)과 proton 전도도와 산소이온 전도도의 수송율의 합을 기전력 측정법을 통해 측정된 결과 hole에 의한 전도가 모든 온도에 걸쳐서 전체 전기전도도에 기여하고 있음을 알 수 있었으며 이는 전기전도도 측정 결과와도 일치하고 있다.

3. BaCe<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성과 BaCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성, BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성의 시편들의 proton의 수송율(transference number)을 기전력 측정법을 통해 비교한 결과 모든 온도에 걸쳐서 전기전도도에 기여하는 proton의 기여도가 저온부에서 증대한다는 것을 알 수 있었으며, BaCe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성에서 다른 조성보다 높은 proton의 수송율(transference number)을 얻을 수 있었다. 이는 이온반경이 작은 Al<sup>3+</sup> 이온의 첨가에 의해 격자의 비틀림과, 양이온과 산소 빈자리의 회합이 발생한 결과로 산소이온의 전도가 방해받으면서 상대적으로 proton의 이동이 용이해진 것으로 볼 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1997)에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. 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).
2. P. J. Jorgensen and F. J. Norton, "Proton Transport During Hydrogen Permeation in Vitreous Silica," *Phys. Chem. Glass*, **10**(1), 23-27 (1969).
3. O. W. Jonson, S. H. Paek and J. W. DeFord, "Diffusion of H and D in TiO<sub>2</sub>: Suppression of Internal Fields by Isotope Exchange," *J. Appl. Phys.* **46**(3), 1026-1033 (1975).
4. R. Waser, "Solubility of Hydrogen Defects in Doped and Undoped BaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.* **71**(1), 58-63(1988).
5. S. Stotz und C. Wagner, "Die Löslichkeit Von Wasserdampf und Wasserstoff in Festen Oxiden," *Physik. Chem.*, **70**(8), 781-788 (1966).
6. 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).
7. T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo and H. Iwahara, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on CaZrO<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, **47**, 271-275(1991).
8. M. K. Paria and H. S. Majhi, "Electrical Conduction in Barium Cerate Doped with M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=La, Nd, Ho)," *Solid State Ionics*, **13**, 285-292 (1984).
9. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono and K. Okaki, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>," *J. Electrochem. Soc.* **135**(2) 529-533 (1988).
10. R. C. T. Slade and N. Singh, "Systematic Examination of Hydrogen Ion Conduction in Rare-Earth Doped Barium Cerate Ceramics," *Solid State Ionics*, **46**, 111-115 (1991).
11. H. Iwahara, T. Yajima, Takahasi Hibono and Haruhisa Ushida, "Performance of Solid Oxide Fuel Cell Using Proton and Oxide Ion Mixed Conductors Based on BaCe<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>," *J. Electrochem. Soc.* **140**(6) 1687-1691 (1988).
12. D. A. Stevenson, N. Jiang, R. M. Buchanan and F. E. G. Henn, "Characterization of Gd, Yb and Nd Doped Barium Cerates as Proton Conductors," *Solid State Ionics*, **62**, 279-285 (1993).
13. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and

- Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767(1976).
14. T. Norby, "EMF Method Determination of Conductivity Contributions from Protons and Other Foreign Ions in Oxide," *Solid State Ionics*, **28/30**, 1586-1591 (1988).
  15. T. Yajima, H. Iwahara and H. Uchida, "Protonic and Oxide Ionic Conduction in BaCeO<sub>3</sub>-Based Ceramics-Effect of Partial Substitution for Ba in BaCe<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> with Ca," *Solid State Ionics*, **47**, 117-124 (1991).
  16. Y. Larring and T. Norby, "Protons in LaErO<sub>3</sub>," in *Solid State Ionics 9*, Hague, Netherlands, 1-10, 1993.
  17. P. Kofstad, pp 155-158 in *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Eds. E. Burke, B. Chalmers, James A. Krumhansl, Wiley Interscience, A Division of John Wiley & Sons, Inc., 1972.
  18. D. W. Strickler and W. G. Carlson, "Electrical Conductivity in the ZrO<sub>2</sub>-Rich Region of Several M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Systems," *J. Am. Ceram. Soc.* **48**(6), 286-288 (1965).
  19. J. A. Kilner and R. J. Brook, "A Study of Oxygen Ion Conductivity in Doped Non-Stoichiometric Oxides," *Solid State Ionics*, **6**, 237-252 (1982).
  20. H. Inaba and H. Tagawa, "Review Ceria-Based Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **83**, 1-16 (1996).
  21. N. Bonaos, "Transport Properties and Conduction Mechanism in High-Temperature Protonic Conductors," *Solid State Ionics*, **53-56**, 967-974 (1992).
  22. A. N. Virkar and H. S. Maiti, "Oxygen Ion Conduction in Pure and Yttria-doped Barium Cerate," *Journal of Power Sources*, **14**, 295-303 (1985).
  23. N. Kieda and N. Mizudani, "The Regulation of Oxygen Partial Pressure Using the Equilibrium in the System H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>," *Ceramics Japan*, **25**(8), 695-697 (1990).