

## La(Ba)ScO<sub>3</sub>계 Perovskite의 생성상 및 Proton 전도

이규형 · 김혜림 · 김 신\* · 이형직\*\* · 이홍립†

연세대학교 세라믹공학과

\*연세대학교 산업기술연구소

\*\*강릉대학교 세라믹공학과

(2001년 8월 27일 접수; 2001년 10월 23일 승인)

## Phase Formation and Protonic Conduction of La(Ba)ScO<sub>3</sub> Perovskites

Kyu Hyoung Lee, Hye Lim Kim, Shin Kim\*, Hyung Jik Lee\*\* and Hong Lim Lee†

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Engineering Research Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*\*Department of Ceramic Engineering, Kangnung University, Kangnung 210-702, Korea

(Received August 27, 2001; Accepted October 23, 2001)

### 초 록

BaO를 첨가한 perovskite 구조 LaScO<sub>3</sub>의 생성상과 proton 전도에 대해 연구하였다. La자리에 Ba<sup>2+</sup>를 40 at% 첨가한 조성에서는 입방정 단일상이 생성된 반면, Ba<sup>2+</sup>를 30 at% 이하로 첨가한 조성은 입방정과 사방정이 생성되었다. N<sub>2</sub> 분위기에서 650°C 이상의 온도에서는 주로 산소이온에 의한 전도를 나타내었고, 그 이하의 온도에서는 wet 분위기에서 proton 전도가 관찰되었다. 모든 조성의 물질은 300°C 이하에서는 순수한 proton 전도체의 거동을 보였으며, proton에 의한 bulk(grain)의 전도도는 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub>의 경우에 가장 높았다.

### ABSTRACT

Phase formation and proton conduction in BaO doped LaScO<sub>3</sub> with perovskite structure were studied. La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub>, viz. 40 at% Ba<sup>2+</sup> ion doped composition, showed a single cubic phase, while the other compositions doped less than 30 at% Ba<sup>2+</sup> ion showed the cubic phase and the orthorhombic one. Above 650°C oxygen ion conduction was dominant in N<sub>2</sub> atmosphere and below this temperature proton conduction was observed in wet atmosphere. All compositions were found to be the pure proton conductors below 300°C. The proton conductivity (bulk) of La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub> was higher than those of any other composition.

**Key words :** Proton conduction, BaO doped LaScO<sub>3</sub>, Perovskite structure, Bulk conductivity

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 환경 친화적이고 고 효율성을 추구하는 새로운 대체에너지에 대한 요구와 부합되면서 최근 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다. 현재 이러한 SOFC의 전해질로는 산소이온 전도체인 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)를 사용하고 있다. 그러나 SOFC의 전해질로 YSZ를 사용하는 경우에는 필요한 출력(>0.15 W/cm<sup>2</sup>)을 얻기 위해서 1000°C 이상의 작동온도가 요구되어, SOFC의 구성요소인 interconnector 등도 이러한 온도에서 안정적으로 작동할 수 있는 물성을 지닌 고가의 재료가 필요하다. 80년대 들어 800°C에서 기존의 안정화 지르코니아 전해질의 1000°C에서의 전도도(0.1 S/cm)<sup>1)</sup> 이상의 특성(800°C에서 0.12 S/cm)<sup>2)</sup>

을 나타내는 BaCeO<sub>3</sub>계 물질의 proton 전도성에 관한 연구 결과가 보고되면서 여러 물질계 특히 perovskite 구조 산화물에 대해서 proton 전도성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 전해질을 이러한 proton 전도체로 대체하게 되면 산소이온전도체를 사용하는 경우에 비해 작동온도를 낮출 수 있어 연료전지 자체의 고 효율화를 기할 수 있을 뿐 아니라 연료전지의 구성요소들도 금속 등의 비교적 저가의 재료를 사용할 수 있다는 장점을 가진다. 이러한 proton 전도체는 연료전지의 전해질 뿐 아니라 전도특성에 따라 수소 펌프, 수소 농축기, 습도센서, 수소 센서, 연소 가스 센서, 고상 견조제 등으로의 응용이 가능하다.

현재 proton 전도체에 관한 연구는 산소이온전도체에 비해 상당히 미흡하지만 기존의 BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>계에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있으며, 최근에는 BCN18 등의 복합 perovskite 산화물과 LaMO<sub>3</sub>(M=Sc, In, Y)계에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이 중 LaScO<sub>3</sub>계는 높은

<sup>†</sup>Corresponding author : htm@yonsei.ac.kr

proton 전도체로서의 가능성을 보였으나 지금까지 사방정 구조의 A자리에  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 가 첨가된 조성에 대한 연구만이 이루어졌다. 본 연구에서는 A자리에 이온반경이 큰  $\text{Ba}^{2+}$ 를 첨가한 조성의 물질에 대한 상분석과 proton 전도성에 대해 고찰하였다.

## 2. Proton 전도성 Perovskite 산화물

### 2.1. $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ Perovskite

고온 proton 전도체(High-Temperature Protonic Conductors, HTCPs)로서의  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  perovskite 구조 산화물에 관한 연구는 1981년 Iwahara 등이  $\text{BaCeO}_3$ 계와  $\text{SrCeO}_3$ 계 산화물이 고온에서 높은 proton 전도도를 나타냈음을 보고하면서 본격적으로 시작되었다.<sup>2)</sup> 현재까지 A자리 양이온이  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  등이며, B자리 양이온이  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  등인 조성에 대한 연구가 이루어져 왔다. 이를 조성의 산화물들은 대부분 고온( $800^\circ\text{C}$  이상)에서는 산소이온전도성이 우세하고 이 온도이하에서는 proton 전도성이 우세한 경향을 나타내어 고온 proton 전도체로서의 가능성을 나타내었다. 그러나 proton 전도도가 우수한 cerate계 산화물, 특히  $\text{BaCeO}_3$ 계는 높은 proton 전도성에도 불구하고 화학적인 불안정한 물성을 나타내어서 이러한 점을 극복하려는 연구가 진행되었다. 그 결과  $\text{CO}_2$  가스에 대한 안정성과 기계적 물성이 우수한  $\text{CaZrO}_3$ 계 등에 대한 연구결과가 보고되었으나 우수한 전기 전도성을 나타내지 못하는 단점을 나타내었다.<sup>3)</sup> 이후 Iwahara 등에 의해 가스 안정성이 우수하면서 proton의 수송률이 1에 가까운  $\text{SrZrO}_3$ 계에 대한 연구가 이루어지면서 실질적으로 응용에 대한 연구가 시작되었고,<sup>4)</sup> 현재까지도  $\text{BaCeO}_3$ 계와  $\text{SrCeO}_3$ 계의 높은 proton 전도성과 화학적 안정성을 나타내는 물질에 대한 연구가  $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ ,<sup>5)</sup>  $\text{Ba}(\text{La})\text{CeO}_3$ ,<sup>6)</sup>  $\text{SrCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ ,<sup>7,8)</sup> 계 등에 대해서 진행되고 있다.

### 2.2. 복합 Perovskite(Complex Perovskite)

또 다른 고온 proton 전도체로 복합 perovskite 산화물인 1:1 type이라 명명되는  $\text{A}_2(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_6$ ( $\text{Sr}_2\text{GaNbO}_6$  등)와 1:2 type이라 명명되는  $\text{A}_3(\text{B}'\text{B}'')_2\text{O}_9$ ( $\text{Sr}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  등)에 관한 연구가 진행되고 있다. 이 경우 A자리 양이온은 두 type에 대해 모두 +2가이고, B'자리와 B''자리 양이온은 1:1 type의 경우가 각각 +3가와 +5가, 1:2 type의 경우가 각각 +2가와 +5가의 이온들로 구성되어 있다. 결국 두 type 모두 B자리는 전체적으로 +4가가 된다. 이러한 복합 perovskite 산화물 중 특히 최근에는 Schober 등에 의해 proton 전도성이 우수한  $\text{BaCa}_{1.18/3}\text{Nb}_{1.82/3}\text{O}_{3-\delta}$ (BCN18) 조성의 산화물이 개발되었고, 이 물질에 대해 전기 전도도 및 전도 기구<sup>9)</sup>를 포함하여 cell 측정과 TEM 분석,<sup>10)</sup> proton uptake 현상<sup>11)</sup> 등 전반적인 고찰이 이루어져 있다.

### 2.3. $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ 계 Perovskite

$\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ 계는 1971년 Iwahara 등에 의해  $\text{LaAlO}_3$ 계<sup>12)</sup>에 관한 연구가 이루어진 이후 산소이온전도성에 대한 연구가 주로 이루어져왔다. 특히, Ishihara 등에 의해 안정화 지로코니아보다 산소이온전도도가 우수한  $\text{Sr}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 가 첨가된  $\text{LaGaO}_3$ 에 대한 연구가 이루어진 이후 실용화를 위한 다양한 연구가 진행되어 이 물질은 새로운 대체 전해질로의 이용이 기대된다.<sup>13)</sup>  $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ 계에 대한 proton 전도성의 연구는 1980년 Iwahara 등에 의해  $\text{LaYO}_3$ 계에 대한 연구가 이루어진 이후 뚜렷한 연구결과가 거의 없었다. 1992년 Strelkov 등에 의해  $\text{La}(\text{Ca})\text{M}(\text{Yb}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ 계에 대한 proton 전도성에 대한 연구가 보고되었고,<sup>14)</sup> 1990년대 후반부터  $\text{LaInO}_3$ ,<sup>15,16)</sup>  $\text{LaYO}_3$ ,<sup>17)</sup>  $\text{LaScO}_3$ ,<sup>16,18,19)</sup> 계에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다.  $\text{Sr}^{2+}$ 가 첨가된  $\text{LaInO}_3$ 는 산소분압에 따라 p-type과 n-type 전도성을 나타내었으며,  $\text{Sr}^{2+}$ 가 첨가된  $\text{LaYO}_3$ 는  $550^\circ\text{C}$  이하에서 proton 전도성을 나타내었다. 한편 1999년 Lybye 등은 사방정 구조의  $\text{Sr}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 가 첨가된  $\text{LaScO}_3$ 에 대한 연구에서  $800^\circ\text{C}$  이상에서는 산소이온에 의한 전도가 지배적이고  $700^\circ\text{C}$  이하에서는 proton에 의한 전도가 지배적임을 보고하여  $\text{LaScO}_3$ 계의 고온 proton 전도체로의 가능성을 확인하였고,<sup>19)</sup> Kreuer 등은 대칭성이 우수한  $\text{LaScO}_3$ 계의 높은 proton 전도의 가능성을 제시하였으나,<sup>20)</sup> 아직 까지 이 물질계에 대한 입방정 구조의 형성과 전도 특성에 대한 보고는 없다.

## 3. 실험방법

출발물질로 상용  $\text{La}_2\text{O}_3$ (순도 99.9%),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ (99.9%),  $\text{BaCO}_3$ (99.95%) 분말을 사용하여, 고상 반응법으로 10~40 at%의  $\text{BaO}$ 가 첨가된  $\text{LaScO}_3$ 를 제조하였다. 혼합 전에 분말에 흡착된 수분을 제거하기 위하여  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  분말을  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 공기 중에서 하소하였다. 하소한 분말을 조성비에 맞게 칭량하고 알루미나유발을 이용하여 2시간 동안 혼합하고, disc 형태로 일축 성형하여 공기 중에서  $1500^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 열처리하였다. 최종 시편의 균질화를 위하여 열처리한 disc를 다시 분쇄하고 혼합한 후 같은 조건에서 3회 반복하여 열처리하였다. 이러한 과정을 통해 얻은 분말을 disc 형태로 일축 성형하고, 약 138 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형하였다. 성형한 시편을 최종적으로  $1600^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 열처리하고 상 안정성과 열응력에 의한 시편의 파괴 방지를 위하여  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 냉각하여 직경이 약 10 mm, 두께가 약 1.5 mm인 시편을 제작하였다. 소결체의 상분석은 x-ray 회절 분석기(D/MAX RINT 2000 diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation)를 사용하여  $20=10^\circ\text{--}100^\circ$ 에서  $4^\circ/\text{min}$ 의 속도로 분석하였고, 전기전도도는 tube형 furnace에서 교류 2단자법으로 dry 분위기에서는  $800\text{--}450^\circ\text{C}$ , wet 분위기에서는  $800\text{--}130^\circ\text{C}$ 의 온도범위

에서 측정하였다. 이때 전극으로는 백금과 금을 사용하였고, 임피던스 data는 전체 전도도에 대한 bulk, grain-boundary, 전극의 기여를 분리하기 위해 LCR meter(Hewlett Packard 4284A LCR meter)를 이용하여 측정하였다. 전도도 측정 시 dry-N<sub>2</sub> 분위기와 dry-O<sub>2</sub> 분위기는 수증기의 유입을 방지하기 위해 각각 liquid-N<sub>2</sub>와 dry ice-ethanol trap을 이용하였고, 산소분압조절을 위한 dry-N<sub>2</sub>/dry-O<sub>2</sub> 혼합 분위기는 dry ice-ethanol trap을 통과한 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>의 혼합가스를 이용하였다. 이 때 혼합가스의 산소분압은 지르코니아 셀을 이용한 기전력 측정에 의해 구하였다. 또한 전기전도도에 대한 수증기의 영향을 관찰하기 위한 wet-N<sub>2</sub> 분위기의 수증기 분압은 0°C의 water bath를 통과시켜 6.1 hPa로 하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 생성상 분석

LaScO<sub>3</sub>의 La자리에 Ba<sup>2+</sup> 이온을 10~40 at% 첨가한 조성의 생성상에 대한 x-ray 회절 pattern을 Fig. 1에 나타내었다. Ba<sup>2+</sup>를 40 at% 첨가한 조성에서는 입방정 단일상이 형성된 반면에 Ba<sup>2+</sup>를 30 at% 이하 첨가한 조성에서는 입방정과 사방정 두 종류의 상이 혼재하는 형태를 나타내었다. La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>ScO<sub>3-δ</sub>과 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>ScO<sub>3-δ</sub>의 특정한 2θ 범위에 대해 XRD peak를 분리하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 분석 결과 분리된 모든 peak들은 La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ScO<sub>3-δ</sub> 조성의 입방정상과 사방정상의 peak와 일치하여 입방정과 사방정 두 종류의 상이 혼재하고 있음을 확인하였고, 이 조성상 이외의 이차상은 관찰되지 않았다. Ba<sup>2+</sup>를 상대적으로

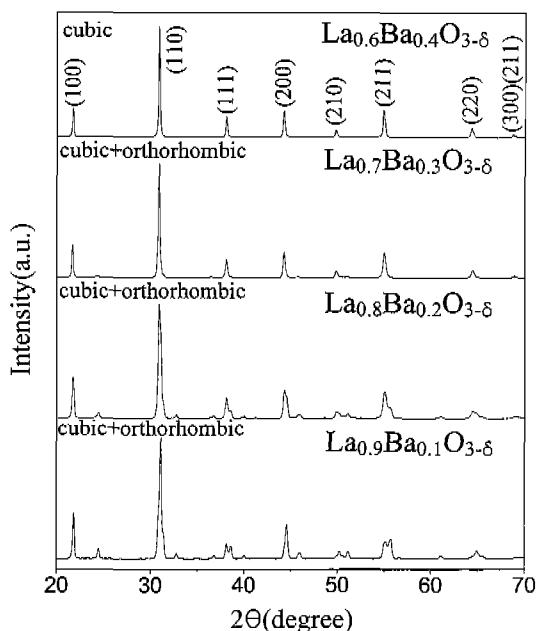


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ScO<sub>3-δ</sub>.

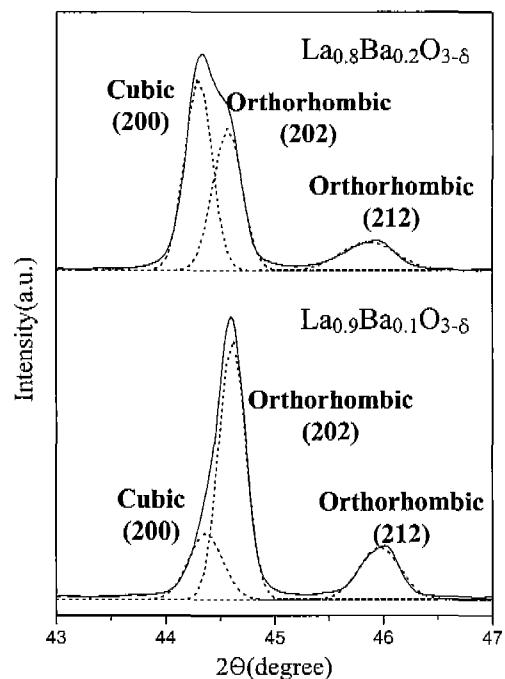


Fig. 2. XRD peak analysis for cubic and orthorhombic phases of La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>ScO<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>ScO<sub>3-δ</sub>.

많이 첨가한 조성에서 입방정 단일상이 형성되는 것은 다음 식(1)의 tolerance factor로 설명할 수 있다.

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

여기서 r<sub>A</sub>, r<sub>B</sub>, r<sub>O</sub>는 각각 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조 산화물에서 A자리 양이온, B자리 양이온 그리고 산소이온의 반경이다. 구조형성에 대한 허용오차율을 나타내는 tolerance factor는 대략 0.7~1의 값을 가질 때 perovskite 구조를 유지하게 되며, 이 값이 1에 가까워질수록 구조적인 안정성이 증가하여 완전한 입방정 구조를 하게된다. La<sup>3+</sup>(1.36 Å<sup>21</sup>, C.N.=12)이 온자리에 상대적으로 이온반경이 큰 Ba<sup>2+</sup>(1.61 Å)를 더 많이 첨가할수록 tolerance factor값이 1에 근접하게 되어 입방정 구조를 형성한 것으로 생각된다. 이러한 해석결과는 LaScO<sub>3</sub>의 La<sup>3+</sup>이온자리에 Sr<sup>2+</sup>(1.44 Å)를 첨가한 경우 사방정 구조가 형성된 연구결과와 연관된다.<sup>19)</sup> Sr<sup>2+</sup>을 첨가한 경우 Sr<sup>2+</sup>의 이온반경이 Ba<sup>2+</sup>에 비해 작기 때문에 구조적인 안정성을 나타내는 tolerance factor의 증가는 Ba<sup>2+</sup>를 첨가한 경우에 비해 작아 사방정 구조가 형성된 것으로 생각되며, 또한 이전의 연구결과에서 Sr<sup>2+</sup> 첨가시의 고용한계가 10 at%인데 비해 Ba<sup>2+</sup>의 첨가에 의한 큰 구조적 안정성의 증가는 La<sup>3+</sup>이온자리에의 고용한계를 증대시켜, 더 많은 산소 빈자리의 생성을 가능하게 함으로써 전도에 유리한 영향을 줄 것이다.

입방정 단일상이 형성된 경우에는 La<sup>3+</sup> 이온자리에 저 원

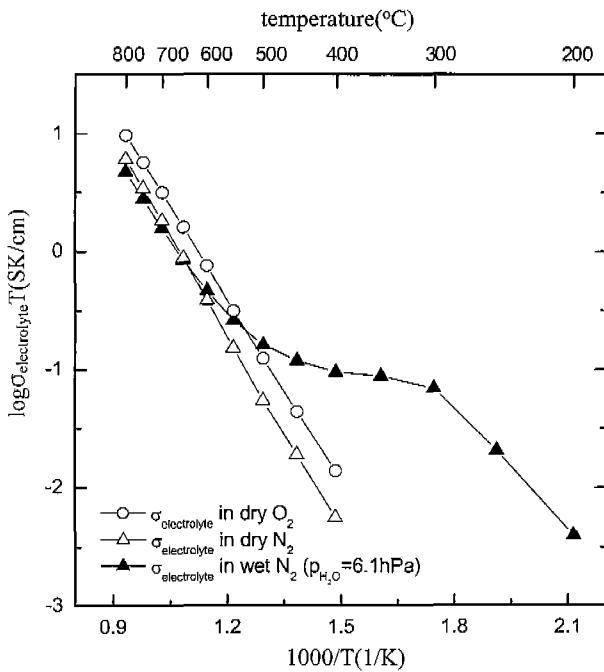
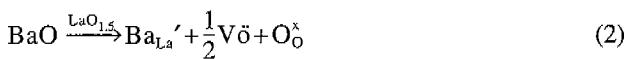


Fig. 3. Temperature dependence of electrolyte conductivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ .

자인 2가의 양이온  $\text{Ba}^{2+}$ 가 치환되어 격자 내에 다음 식(2)에 의해 산소빈자리가 생성될 것이다.



여기서  $\text{Ba}_{\text{La}'}$ 는 -1의 하전을 가지는  $\text{La}^{3+}$  이온자리에 치환된  $\text{Ba}^{2+}$  이온,  $\text{V}\ddot{\text{o}}$ 는 +2의 하전을 가지는 산소 빈자리,  $\text{O}_0^x$ 는 격자 내에 산소 자리에 위치한 산소를 나타낸다. 따라서 입방정 단일상을 나타내는 조성에서의 산소 빈자리 분율은 식(2)에 의해 결정되어  $\text{BaO}$ 를 40 at% 첨가한 경우 최종 상의 조성은  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}\text{O}^x$  된다.

#### 4.2. 산소이온전도와 산소분압 의존성

Fig. 3에  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ 에 대한 dry-O<sub>2</sub>, dry-N<sub>2</sub>, wet-N<sub>2</sub>에서 측정한 전기 전도도를 나타내었다. Fig. 3에서의 전도도는 grain(bulk)과 grain-boundary의 기여를 모두 포함하는 전해질(electrolyte)의 전기 전도도이다. 측정한 전 온도 범위에서 dry-O<sub>2</sub>에서 측정한 전도도가 dry-N<sub>2</sub>에서 측정한 값보다 높게 나타났다. 이는 산소분압이 높은 분위기(dry-O<sub>2</sub>)에서 생성된 hole에 의한 전도도의 기여 때문으로 생각된다.

$\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ 에 대해 hole에 의한 전도를 확인하기 위하여 800°C와 600°C에서 산소분압에 따른 전기 전도도를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 산소분압이 높은 영역에서의 hole에 의한 전도도의 기여가 있을 때 총 전도도 ( $\sigma_{\text{tot}}$ )는 일반적으로 다음 식(3)에 결정된다.

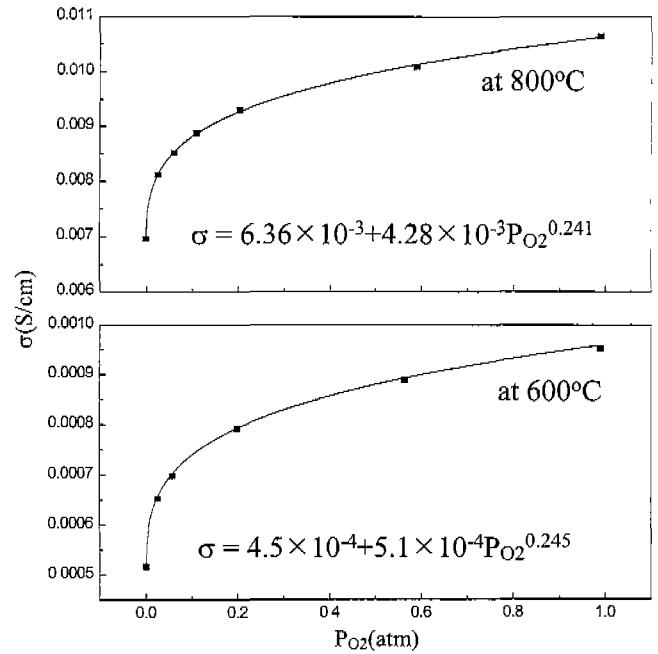


Fig. 4. Conductivity data of  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$  as a function of oxygen partial pressure.

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_i + \sigma_p^0 P_{\text{O}_2}^a \quad (3)$$

여기서  $\sigma_{\text{tot}}$ 은 총 전도도,  $\sigma_i$ 는 이온에 의한 전도도,  $\sigma_p^0$ 는 산소 1 atm에서의 hole 전도도,  $P_{\text{O}_2}$ 는 산소분압 그리고  $a$ 는 hole 전도의 산소분압 의존성과 관련된 지수이다.

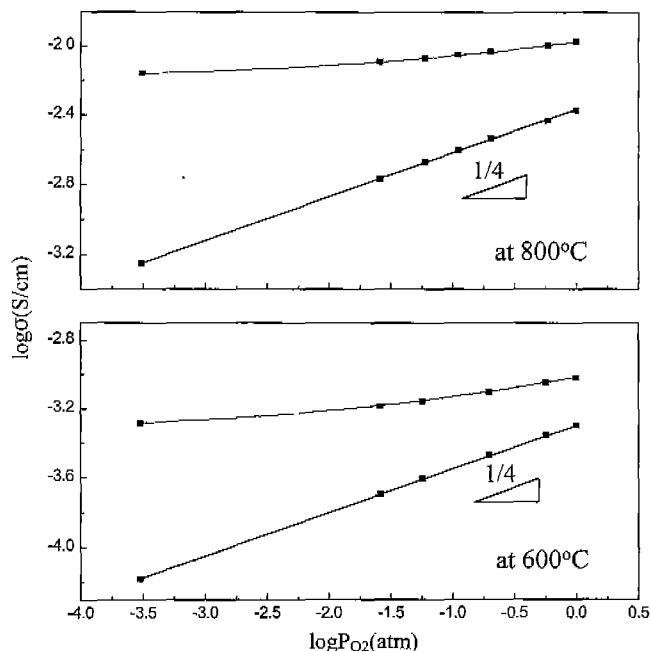
Fig. 4의 data를 식(3)에 의해 plot하여  $\sigma_i$ ,  $\sigma_p^0$ ,  $a$ 를 구하였다. 800°C와 600°C에서 모두 hole 전도의 산소분압 의존성을 나타내는 지수  $a$ 는 약 1/4을 나타내었고,  $\sigma_i$ 는 질소분위기에서 측정한 전도도와 거의 일치하여 질소분위기에서 전도도는 순수한 이온전도에 의한 것으로 나타났다. 또한 Fig. 5에 이온과 hole의 혼합전도도로부터 hole에 의한 전도도를 분리하여 나타내었다. Fig. 5의 직선은 hole 전도의 상용 대수(logarithm) 값을 산소분압의 상용 대수 값에 대해 plot한 것이다. 이 직선의 기울기가 식(3)의 지수가 되며 이 값은 800°C와 600°C에 대해 모두 식(3)에 의한 plot한 Fig. 4의 결과와 동일하였다. 이와 같이 hole에 의한 전도가 산소분압의 1/4승에 비례하는 현상은 다음 반응(4)의 결과로 나타난다.



여기서  $\text{h}$ 는 hole,  $\Delta H_{\text{ox}}$ 는 산화(oxidation)반응 엔탈피를 나타낸다.

반응(4)의 평형상수( $K_{\text{ox}}$ )는 다음 식(5)와 같이 표현된다.

$$K_{\text{ox}} = \frac{P^2}{[V\ddot{o}]P_{\text{O}_2}^{1/2}} \propto \exp\left[-\frac{\Delta H_{\text{ox}}}{2kT}\right] \quad (5)$$

Fig. 5. Isothermal conductivity of La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub>.

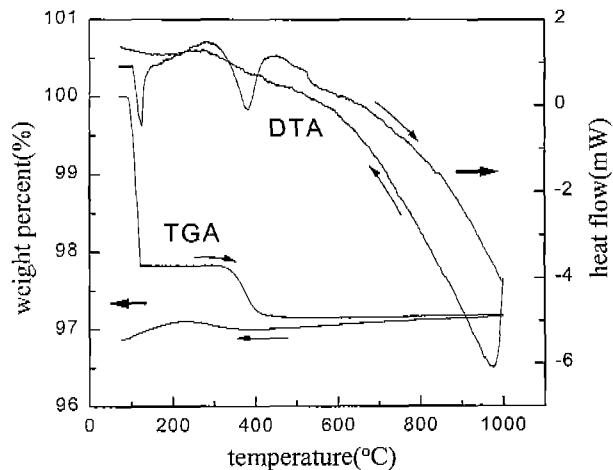
여기서 p는 hole의 농도, Po<sub>2</sub>는 산소분압이다.

위 식(5)에서 [V<sub>O</sub>]는 La<sup>3+</sup>이온 자리에 저 원자가의 Ba<sup>2+</sup>이온이 치환됨에 따라 생성된 산소 빈자리 중 반응(4)의 산화반응에 관여하는 산소 빈자리의 농도이다. 이 농도는 실제로 격자 내에 생성된 산소 빈자리의 농도에 비해 그 양이 미비할 것이므로 [V<sub>O</sub>]를 산소분압에 무관한 요소로 한정하면, 결국 hole 전도도는 최종적으로 전도도가 산소분압의 1/4승에 비례하는 다음 식(6)과 같이 된다.

$$p \propto P_{O_2}^{1/4} [V_O]^{1/2} \exp\left[-\frac{\Delta H_{ox}}{2kT}\right] \quad (6)$$

#### 4.3. Proton 전도

전도도에 대한 수증기의 영향을 관찰하기 위하여 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub> 조성에 대해 각각 0°C water bath(P<sub>H2O</sub>=6.1 hPa)를 통과시킨 wet-N<sub>2</sub>와 liquid-N<sub>2</sub> trap을 통과시킨 dry-N<sub>2</sub>에서 측정한 전기전도도를 Fig. 3에 나타내었다. 650°C 이상에서는 wet-N<sub>2</sub>와 dry-N<sub>2</sub>에서 측정한 전도도 값이 거의 일치하고, Arrehnius plot의 기울기가 일정하게 관찰되어 이 온도 영역에서는 산소이온에 의한 전도가 지배적인 것을 확인할 수 있었다. 이외는 달리 650~300°C의 온도범위에서는 온도가 감소할수록 wet-N<sub>2</sub>에서 측정한 전도도와 dry-N<sub>2</sub>에서 측정한 값과의 차이가 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 전도도 차이의 증가는 H<sub>2</sub>O의 존재 하에서 일어나는 proton 전도에 의한 것으로 650°C 근방에서 시작되어 온도가 감소할수록 전도도에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 이 온도 영역에서는 산소이온과 proton의 혼합이온 전도성을 나타내어 Arrehnius plot의 일정한 기울기를 나타

Fig. 6. TGA and DTA curves of as-sintered La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub>.

내지 못하였다. Wet-N<sub>2</sub>에서 300°C 이하의 온도에서는 dry-N<sub>2</sub>에서 측정한 800~450°C의 전도도결과로 부터 추산한 300°C 이하에서의 산소이온전도에 비해 약 100배 이상의 전도도를 나타내어, proton 전도가 완전히 지배적이 되는 것으로 나타났으며, 순수한 proton 전도의 결과로 Arrehnius plot의 기울기가 다시 일정해지는 거동을 나타내었다.

격자 내에서 proton 전도에 대한 수증기의 역할을 규명하기 위해 수증기를 포함하고 있는 공기 중에서 열처리한 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub> 조성의 시편에 대해 dry-N<sub>2</sub> 분위기에서 TG/DTA 분석을 한 결과, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 340~410°C에서 흡열 반응 peak가 관찰되었으며, 이는 열처리한 후 냉각과정에서 공기 중으로부터 격자 내로 유입된 수증기 dehydration에 의한 것으로 생각된다. Proton 전도를 일으키는 수증기의 격자 유입은 일반적으로 다음 식 (7)와 같은 반응에 의한 protonic 결합(OH<sub>O</sub>)의 생성에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.



Fig. 3의 전도도는 electrolyte의 전도도를 나타내므로 grain(bulk)과 grain-boundary의 기여를 모두 포함한다. 그러나 이 온 전도에 있어서 bulk의 전도도가 중요한 의미를 지니므로 proton 전도가 지배적인 영역에서는 임피던스 data로 부터 bulk만의 기여를 분리하는 것이 필요하다. Fig. 7에 금 전극을 사용하여 150°C에서 측정한 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>ScO<sub>2.8</sub>의 임피던스 data를 나타내었다. 고 주파수 영역과 중간 주파수 영역에서 두 개의 반원이 관찰되는데 이는 각각 bulk와 grain-boundary의 저항을 나타낸다. 임피던스 data에서 각 성분의 기여를 확인하는 것은 다음 식(8)에 의해 각각의 반원에 대한 capacitance(C)값을 계산함에 의해 가능하다.

$$C = \frac{1}{2\pi fR} \quad (8)$$

여기서 f와 R은 각각 주파수와 저항을 나타낸다. Fig. 7

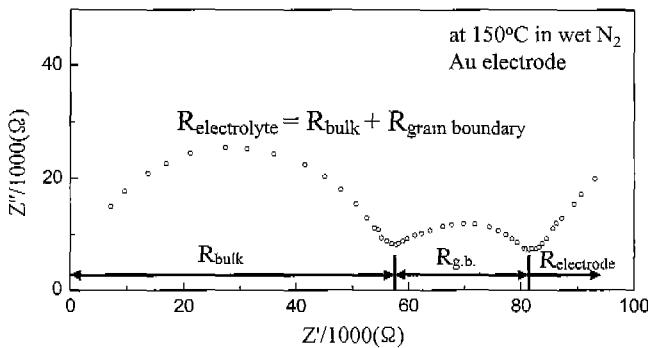


Fig. 7. Typical impedance data of  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$  at  $150^\circ\text{C}$  in wet  $\text{N}_2$ .

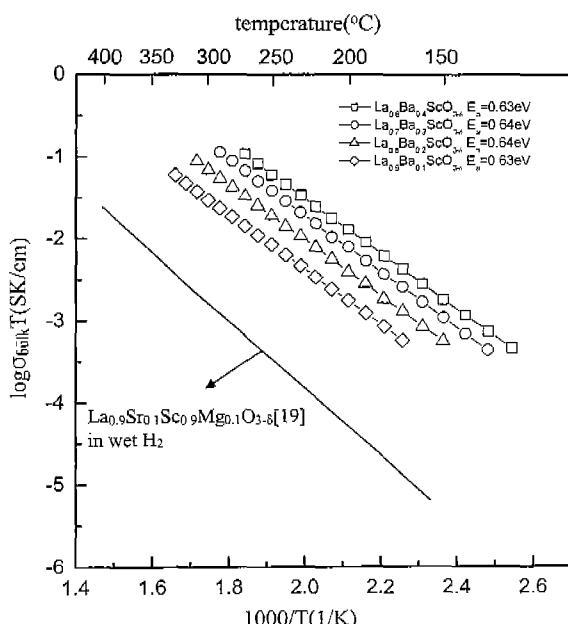


Fig. 8. Temperature dependence of bulk conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{B}_{\text{x}}\text{ScO}_{3-\delta}$ .

에서 임피던스 data의 고 주파수 영역과 중간 주파수 영역에서의 capacitance 값은 각각 수십  $\text{pF}/\text{cm}^2$ 과 수십  $\text{nF}/\text{cm}^2$ 로 나타났으며, 이는 일반적으로 이온전도체에서 capacitance 값이 bulk와 grain-boundary에 대해 각각  $\text{pF}/\text{cm}^2$ 과  $\text{nF}/\text{cm}^2$  단위의 값을 나타내는 것과 일치한다.<sup>22)</sup> 따라서 고 주파수 영역과 중간 주파수 영역에서 관찰되는 반원은 각각 bulk와 grain-boundary의 저항임을 확인할 수 있었다.  $\text{La}_{1-x}\text{B}_{\text{x}}\text{ScO}_{3-\delta}$ 에 대해 임피던스 data의 고 주파수 영역의 반원이 나타내는 저항값으로부터 각 조성의 bulk 전도도를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 실선으로 표시한 전도도는 Lybye 등에 의해 보고된 사방정 구조의  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 에 대한 전도도 측정결과이다.<sup>17)</sup> proton 전도가 지배적인  $300^\circ\text{C}$  이하의 온도에서  $\text{La}_{1-x}\text{B}_{\text{x}}\text{ScO}_{3-\delta}$ 의 전도도는  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 에 비해 모든 조성에서 약 10~100배 높게 측정되어 저온에서

( $300^\circ\text{C}$  이하) 상당히 우수한 proton 전도성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 이러한 온도범위에서 proton 전도에 대한 활성화에너지에는 입방정 단일상이 형성된  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{3-\delta}$ 와 입방정과 사방정이 혼재하는  $\text{La}_{1-x}\text{B}_{\text{x}}\text{ScO}_{3-\delta}$ 의 ( $x=0.1\sim 0.3$ ) 경우 약  $0.63\sim 0.64\text{ eV}$ 로 사방정 구조의  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 의 활성화에너지  $0.83\text{ eV}$ 에 비해 낮은 값을 나타내었고,<sup>19)</sup>  $\text{BaO}$  첨가량에 관계없이 비슷한 값을 나타내어 이 물질계의 활성화에너지에는 결정구조에 의해 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 한편 가장 많은 산소 빈자리를 가지는  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ 의 bulk 전도도가 가장 높게 측정되었다.

## 5. 결 론

$\text{BaO}$ 를 첨가한  $\text{LaScO}_3$ 의 생성상 분석과 전기 전도도 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1.  $\text{BaO}$ 를 40 at% 첨가한 조성에는 입방정 단일상이 생성된 반면 30 at%이하 첨가한 조성에서는 입방정과 사방정이 혼재하는 결과를 나타내었다.
2. Dry 분위기의 높은 산소분압에서 hole에 의한 전도성을 나타내었다.
3.  $650^\circ\text{C}$  이하에서 수증기의 존재 하에서 protonic 결합의 생성에 의한 proton 전도가 관찰되었으며 온도 감소에 따라 총 전도도에 대한 proton 전도의 기여가 증가하였다.
4.  $\text{La}_{1-x}\text{B}_{\text{x}}\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1\sim 0.4$ )의 모든 조성은  $300^\circ\text{C}$  이하에서 순수한 proton 전도성을 나타내었다.
5. 임피던스 data로 부터 구한 grain(bulk)의 전도도는  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ 의 경우 가장 높게 측정되었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 한양대학교 세라믹공정연구센터(CPRC)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, "Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production," *Solid State Ionics*, **3/4**, 359-363 (1981).
3. T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo and H. Iwahara, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on  $\text{CaZrO}_3$ ," *Solid State Ionics*, **47**, 271-275 (1991).
4. T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo and H. Iwahara, "Proton Conduction in  $\text{SrZrO}_3$ -based Oxides," *Solid State Ionics*, **51**, 101-107 (1992).
5. G. Ma, T. Shimura and H. Iwahara, "Simultaneous Doping

- with La<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> for Ba<sup>2+</sup>- and Ce<sup>4+</sup>-sites in BaCeO<sub>3</sub> and the Ionic Conduction," *Solid State Ionics*, **120**, 51-60 (1999).
6. K. H. Ryu and S. M. Haile, "Chemical Stability and Proton Conductivity of Doped BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **125**, 355-367 (1999).
  7. L. Zimmermann, H. G. Bohn, W. Schilling and E. Syskakis, "Mechanical Relaxtion Measurements in the Protonic Conductors SrCeO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, **77**, 163-166 (1995).
  8. H. Yugami, F. Iguchi and H. Naito, "Structural Properties of SrCeO<sub>3</sub>/SrZrO<sub>3</sub> Proton Conducting Superlattices," *Solid State Ionics*, **136-137**, 203-207 (2000).
  9. H. G. Bohn, T. Schober, T. Mono and W. Schilling, "The High Temperature Proton Conductor Ba<sub>3</sub>Ca<sub>1.18</sub>Nb<sub>1.82</sub>O<sub>9-δ</sub>. Part I. Electrical Conductivity," *Solid State Ionics*, **117**, 219-228 (1999).
  10. T. Schober, H. G. Bohn, T. Mono and W. Schilling, "The High Temperature Proton Conductor Ba<sub>3</sub>Ca<sub>1.18</sub>Nb<sub>1.82</sub>O<sub>9-δ</sub>. Part II. Electrochemical Cell Measurements and TEM," *Solid State Ionics*, **118**, 173-178 (1999).
  11. T. Schober and J. Friedrich, "The Mixed Perovskite BaCa<sub>(1+x)/3</sub>Nb<sub>(2-x)/3</sub>O<sub>3-x/2</sub>(x=0...0.18): Proton Uptake," *Solid State Ionics*, **136-137**, 161-165 (2000).
  12. T. Takahashi and H. Iwahara, "Ionic Conduction in Perovskite-type Oxide Solid Solution and its Application to the Solid Electrolyte Fuel Cell," *Energy conversion*, **11**, 105-111 (1971).
  13. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, "Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor," *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801-3803 (1994).
  14. A. V. Strelkov, A. R. Kaul and Yu. D. Tretyakov, "Protomic Conductivity in Oxides of Perovskite Family," pp. 605-610 in *Solid State Ionics*, Ed. by M. Balkanski, T. Takahashi and H. L. Tuller, Elsevier Science Publishers, North-Holand, 1992.
  15. H. He, X. Huang and L. Chen, "Sr-doped LaInO<sub>3</sub> and its Possible Application in a Single Layer SOFC," *Solid State Ionics*, **130**, 183-193 (2000).
  16. K. Nomura and S. Tanase, "Electrical Conduction Behavior in (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)M<sup>III</sup>O<sub>3-δ</sub>(M<sup>III</sup>=Al, Ga, In and Lu) Perovskites," *Solid State Ionics*, **98**, 229-236 (1997).
  17. E. Ruiz-Trejo and J. A. Kilner, "Oxygen Diffusion and Proton Conduction in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>YO<sub>3-δ</sub>," *Solid State Ionics*, **97**, 529-534 (1997).
  18. H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura and H. Iwahara, "Protomic Conduction in Perovskite-type Oxide Ceramics Based on LnScO<sub>3</sub>(Ln=La, Nd, Sm or Gd) at High Temperature," *Journal of Electroceramics*, **2:2**, 119-125 (1998).
  19. D. Lybye and N. Bonanos, "Proton and Oxide Conductivity of Doped LaScO<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, **125**, 339-344 (1999).
  20. K. D. Kreuer, "On the Complexity of Proton Conduction Phenomena," *Solid State Ionics*, **136-137**, 149-160 (2000).
  21. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Synthetic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
  22. J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657-2670 (1969).