

Humidity Effect on the Characteristics of the Proton Conductor Based on the $BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ (R=Rare Earth) System

Soon mok Choi[†], Won-Sun Seo, Seong-min Jeong, Shin Kim**, and Hong-Lim Lee*

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

**Department of Ceramic Engineering, Kangnung National University

(Received April 29, 2008; Accepted May 7, 2008)

$BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ (R=희토류 금속)계 Proton 전도체 특성에 미치는 수분의 영향

최순목[†] · 서원선 · 정성민 · 김신** · 이홍림*

요업(세라믹)기술원

*연세대학교 세라믹 공학과

**강릉대학교 세라믹공학과

(2008년 4월 29일 접수; 2008년 5월 7일 승인)

ABSTRACT

$AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$ type complex perovskite structures which have been reported as proton conductors over 600°C were studied. The $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$ type complex perovskite structure is known to be more easily synthesized and has better stability than normal ABO_3 perovskite structure. And it is stable at about 800°C in the CO_2 atmosphere, whereas the $BaCeO_3$ perovskite is easily decomposed into carbonate. In addition, this $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$ type complex perovskite structure could simply produce oxygen vacancies within their structure not by introducing additional doping oxides but by just controlling the molar ratio of B'^{+3} and B''^{+5} metal ions in the B site. Hence it is easy to design the structure which shows highly sensitive electrical conductivity to humidity. In this study, the single phase boundary of $BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ (R=rare earth) complex perovskite structures and its phase stability were investigated with changes in composition, x. And the humidity dependance of electrical conductivity at different P_{H_2O} conditions was investigated.

Key words : Complex perovskite, Proton conductor, Oxygen vacancy, Electrical conductivity

1. 서 론

화학식 ABO_3 로 표현되는 페롭스카이트 구조는 전자재료로서 다양한 분야에서 연구되었으며 그 중에서 $AB'_xB''_{1-x}O_3$ 로 표현되는 복합(complex) 페롭스카이트 구조는 여러 분야에서 많은 주목을 받아왔다. 강유전체 조성에서는 PZT계부터 최근의 Bi계 새로운 조성에 이르기까지 많은 조성이 이 복합(complex) 페롭스카이트 구조를 이루고 있다.^{1,2)}

이들 페롭스카이트 산화물 중 일부는 고온(>600°C)에서 proton 전도성이 보고되었으며, 이들 고온 proton 전도체들은 다양한 분야에 적용 가능하여 많은 주목을 받고 있다.³⁻⁵⁾ 이들 페롭스카이트 산화물들은 대부분의 경우 자체로서 proton 전도체는 아닌 것으로 알려졌으며, 이들의 proton 전도성이 구현되기 위해서는 acceptor 이온들이 첨가되어 격자 내에 산소 빈자리 Vo^{00} 가 생성되어야 한다.⁴⁾ 그 이후에 그 산소 빈자리와 수증기가 반응하여 격자 내

에 OH_0^{\ominus} 가 생성된 후에야 생성된 proton에 의해 전도성이 구현된다.

한편 Bhide 등은 proton 전도체로서의 이 복합 페롭스카이트 구조의 상 안정성에 대해서 보고하였다. 그 보고에 의하면 같은 tolerance factor 값을 갖는 경우 $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$ 복합 페롭스카이트 구조가 ABO_3 페롭스카이트 구조에 비해서 안정하였다.⁴⁾ Proton 전도체로서 이 $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$ 복합 페롭스카이트 구조는 이 상안정성 이외에 다른 장점도 다수 가지고 있다. 두 번째 장점으로, $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ MO계의 2차상 분석 결과에서 알 수 있듯이 이 복합 페롭스카이트 구조는 생성이 쉽고 안정한 구조임을 확인할 수 있다.⁶⁾ 세 번째로서 Yajima 등은 $SrCeO_3$ 혹은 $BaCeO_3$ 페롭스카이트 구조가 CO_2 와 반응하여 800°C 이하 온도에서 불안정한 반면 이 복합 페롭스카이트 구조는 CO_2 분위기에서 안정하다고 하였다.⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 $BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ (R=희토류금속이온) 조성의 복합 페롭스카이트 구조에 주목하였으며 희토류이온들을 변화시키며 단일상 생성범위와 상안정성에 대해서 연구하였다. 이를 위해 $BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ 조성 고용체의 B

[†]Corresponding author : Soon mok Choi

E-mail : smchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2449 Fax : +82-2-3282-2470

자리에 함께 위치하는 희토류금속이온(+3)과 Ta 이온(+5)의 조성비를 변화시킴으로써(x 값의 증가), ABO₃의 B 자리에 평균 하전을 +4 이하로 조절하여 결과적으로 복합 페롭스카이트 격자 내부에 산소빈자리를 생성(δ 값의 증가)시켜 proton 생성에 유리한 구조를 생성시켰다. 마지막 네 번째로 이 AB'_{0.5}B''_{0.5}O₃ 복합 페롭스카이트 구조의 장점은 별도의 첨가물을 첨가하지 않고 B자리에 위치하는 +3가와 +5가의 양이온들 사이의 mole 비만을 조절함으로써 간단히 산소 빈자리를 갖는 비화학양론 조성을 생성시킬 수 있는 유리한 점이 있다. 즉, 첨가제 없이도 수분변화에 의존하여 전기전도도가 변화하는 조성설계가 용이하여 proton 전도성 연구에 유리하다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 수증기 분압 하에서 전기전도도를 측정하여 전기전도도에 미치는 수분의 영향에 대하여 고찰하였다.

본 연구에서는 proton 전도체의 상안정성과 전기전도도에 미치는 수분의 영향을 해석하고자 고려한 변수들로서 'B 자리 이온간의 이온반경 차이에 기인한 ordered structure의 생성', 'B 자리 첨가 이온 반경 변화에 기인한 격자 상수의 변화'를 주로 고려하였으며, '페롭스카이트 구조의 tolerance factor'도 고려하였다.

2. 실험 방법

출발 물질로서 BaCO₃ 분말은 Kojundo 사의 순도 99.9% 분말을 사용하였으며 이외의 Ta₂O₅ 분말과 Yb, Er, Y, Dy, Gd 등 희토류 산화물 분말은 Aldrich 사의 99.9% 이상 순도의 분말들을 사용하였다. 먼저 BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-δ} (R=Yb, Er, Y, Dy, Gd; x=0.020, 0.025, 0.050) 페롭스카이트 조성에 해당하는 분말들을 칭량한 후 유발을 사용하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 금형으로 pellet 성형한 후 1350°C에서 24시간 열처리하였다. 열처리한 성형체를 다시 알루미나 유발을 이용하여 분쇄와 습식, 건식 혼합 과정을 거친 후 bar 형태로 예비 성형한 후에 20,000 psi의 압력에서 정수압 성형하였다. 그 후에 공기 중에서 1550°C~1600°C에서 5시간 동안 열처리하여 치밀한 시편을 얻었다. 생성상의 분석은 X선 회절분석 장치(Phillips사, 40 kV, 30 mA)를 이용하여 2θ=20°C~80°C 범위에서 4 degree/min의 속도로 측정하였으며, 본 실험에서 상분석을 실시한 조성을 Table 1에 나타내었다. 상분석 결과 페롭스카이트 규칙 구조의 단일상이 얻어진 조성에 대하여 직류 4단자법으로 전기 전도도를 측정하였다. 전기 전도도에 기여하는 hole 전도의 영향을 고찰하기 위해서 공기 중과 질소 분위기에서 각각 전기전도도를 측정하였으며 마지막으로 황산을 통과시켜 수증기를 제거한 공기 중에서 측정된 전기전도도와 25°C의 수조를 통과시켜 3%의 수증기를 포함한 공기 중에서 측정된 전기전도도를 비

Table 1. The Compositions of the BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-δ} (R=Rare Earth) System Researched in this Work

| X value in | Yb | Er | Y | Dy | Gd |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| BaR _{0.5+x} Ta _{0.5-x} O _{3-δ} | 0.868 Å | 0.890 Å | 0.900 Å | 0.912 Å | 0.938 Å |
| 0.020 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 0.025 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 0.050 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

교하여 전기 전도도에 미치는 수증기의 영향에 대해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-δ} (R=희토류금속이온) 계에서 산소 빈자리를 생성시키기 위해 희토류 양이온은(+3) 과잉으로 첨가해주고 Ta(+5) 이온은 결핍되도록 설계하여 페롭스카이트 구조의 B 자리에 평균하전이 +4보다 작아진 조

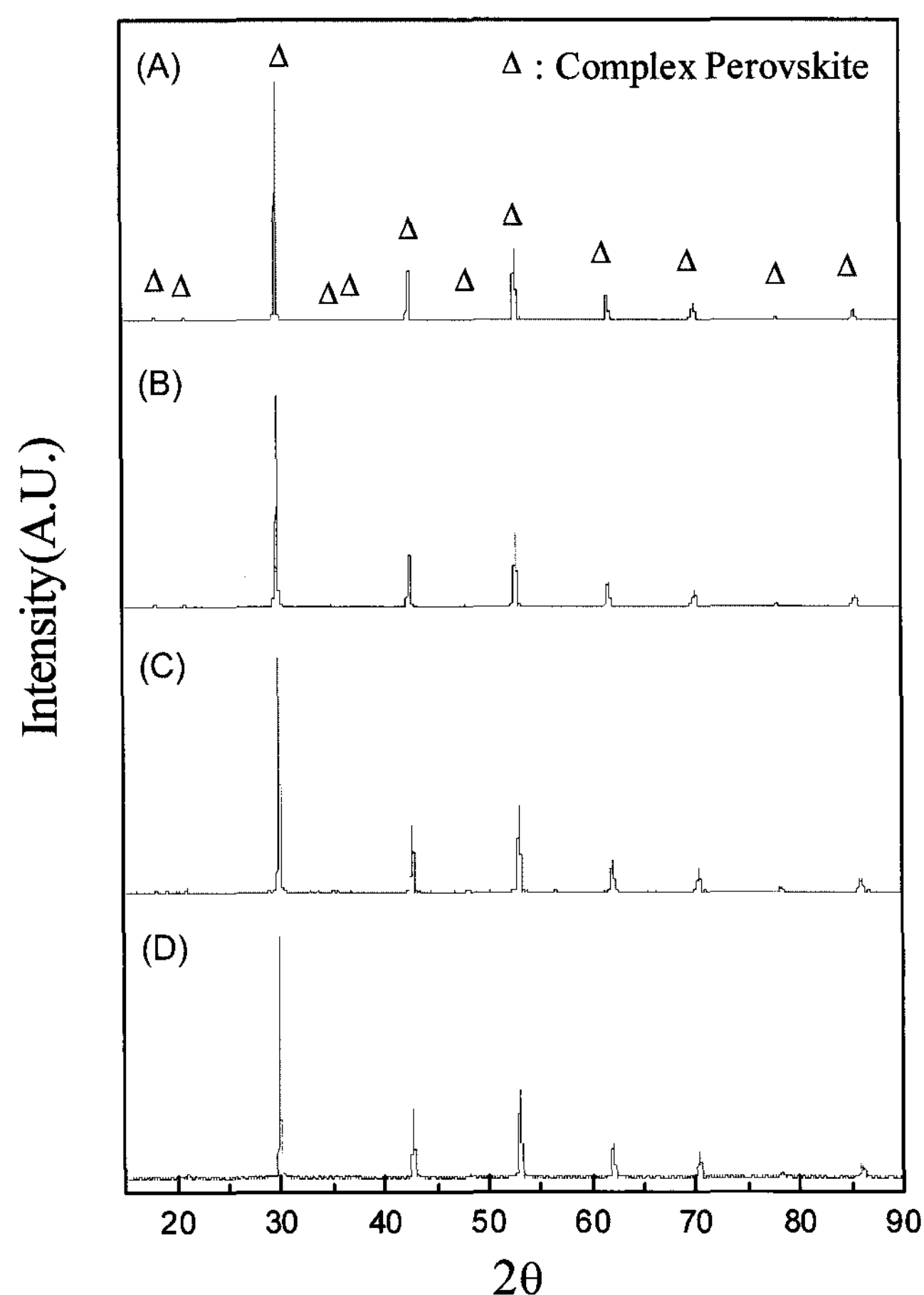


Fig. 1. The result of XRD analysis for the complex perovskite structures single phase (A) BaGd_{0.550}Ta_{0.450}O_{3-δ}, (B) BaGd_{0.525}Ta_{0.475}O_{3-δ}, (C) BaDy_{0.550}Ta_{0.450}O_{3-δ}, and (D) BaDy_{0.525}Ta_{0.475}O_{3-δ}.

성들에 대해 XRD를 이용해 상분석을 실시하였다.

이번 실험에서 첨가한 희토류 양이온 중 가장 이온 반경이 큰 Gd^{3+} 이온(0.938 \AA 6배위⁷⁾)을 첨가한 $BaGd_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ ($x=0.025, 0.050$) 조성들과 이온 반경이 0.912 \AA (6배위⁷⁾)인 Dy^{3+} 이온을 첨가한 $BaDy_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ ($x=0.025, 0.050$) 조성들을 1550°C 에서 열처리 한 후 상분석한 결과를 Fig. 1에 함께 나타내었다. 상분석 결과 Gd^{3+} 이온과 Dy^{3+} 이온의 경우는 5 mol%($x=0.05$)까지 과량으로 첨가하고 Ta^{+5} 이온은 결핍되게(5 mol%) 설계하여 B-자리의 평균하전이 +4보다 작게 설계했던 조성에서도 혼합 페로프스카이트 상 이외에 제 2상은 발견되지 않는 단일상 계로 분석되었다. 이는 x 값과 δ 값이 큰 페로프스카이트 상이 얻어졌음을 의미하며, 다수의 산소 빈자리 Vo^{00} 의 생성이 가능했음을 의미한다. 이는 이후에 언급하겠지만 수분과의 반응과 proton 생성에 유리한 구조이다.

이온 반경이 0.900 \AA (6배위⁷⁾)인 Y^{3+} 이온을 첨가한 $BaY_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ ($x=0.020, 0.025$)계 조성들을 1600°C 에서 열처리하여 상분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 상분석한 결과 Y^{3+} 이온을 2 mol%까지 과량으로 첨가한 조성에서는 페로프스카이트 단일상을 얻을 수 있었으나 Y^{3+} 이온을 2.5 mol% 이상 첨가한 조성에서는 페로프스카이트 상 외에 2차상이 소량 검출되었다. 이때 검출된 2차상은 상분석 결과 Y_2O_3 로 판명되었으며 이 결과로부터 과량으로 첨가한 Y^{3+} 이온이 모두 혼합 페로프스카이트 구조를 형성하지 못하고 일부는 혼합 페로프스카이트 구조 고용체를 형성하였으나 일부는 석출되어 2차상으로 검출된 것으로 보인다. 이와 같은 결과로부터 $BaY_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ 계에서

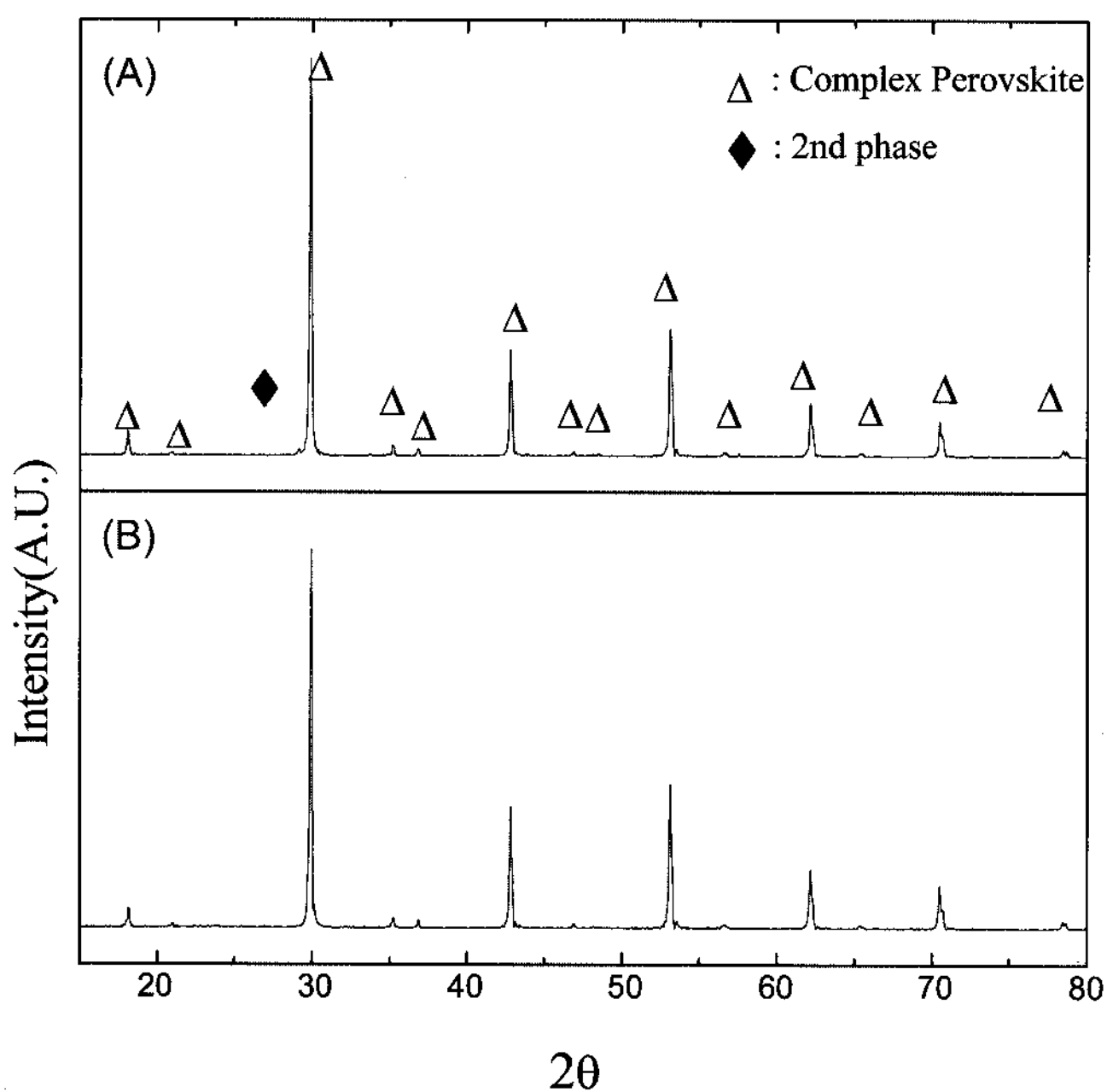


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (A) $BaY_{0.525}Ta_{0.475}O_{3-\delta}$, (B) $BaY_{0.520}Ta_{0.480}O_{3-\delta}$.

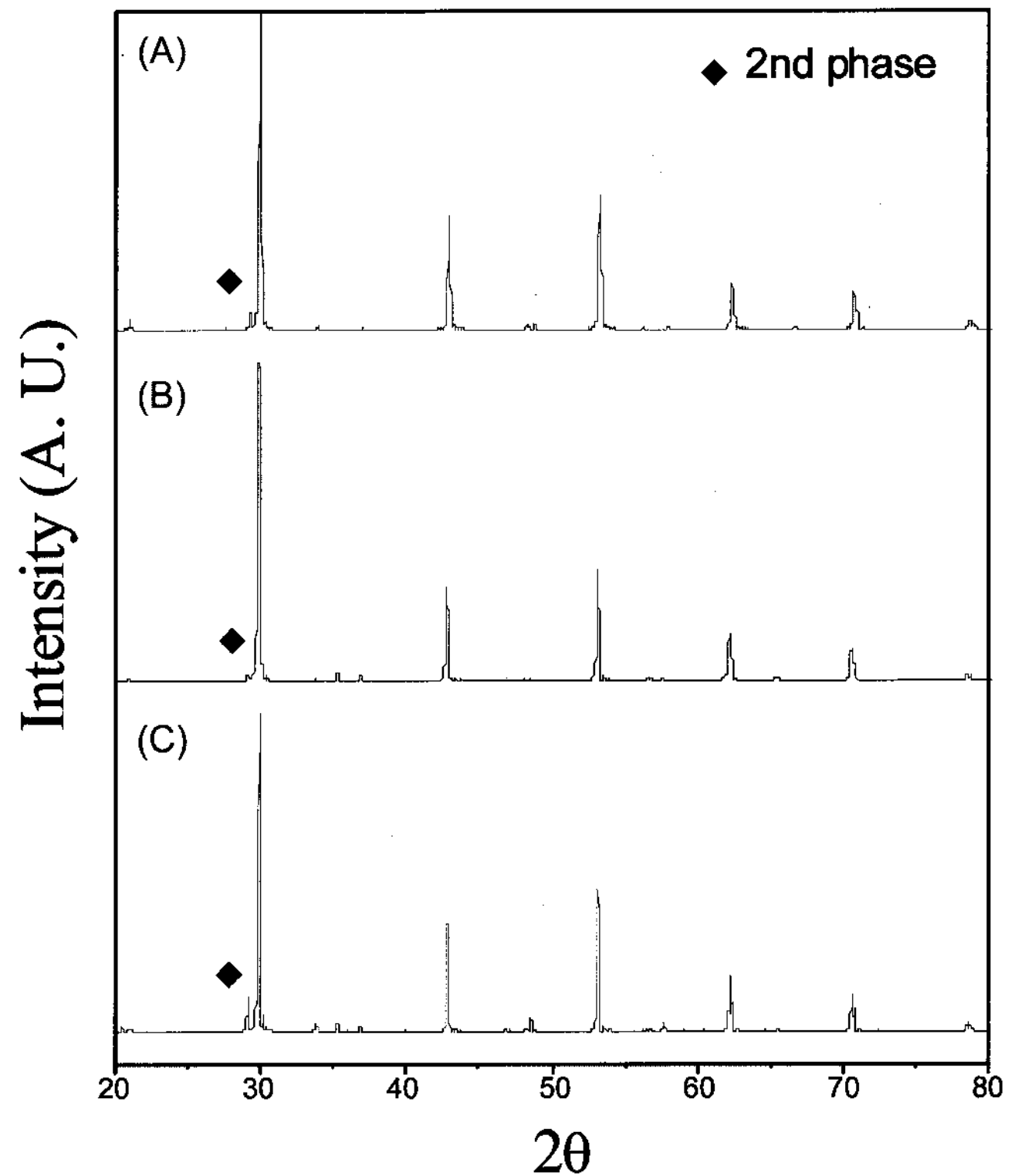


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (A) $BaEr_{0.525}Ta_{0.475}O_{3-\delta}$, (B) $BaEr_{0.520}Ta_{0.480}O_{3-\delta}$ (C) $BaYb_{0.520}Ta_{0.480}O_{3-\delta}$.

2 mol% Y^{3+} 이온을 과량으로 첨가한 조성까지에서는 페로프스카이트 규칙구조 고용체를 형성하지만 2.5 mol% 이상 과량으로 Y_2O_3 를 첨가한 조성에서는 과량으로 첨가한 Y_2O_3 중 일부가 고용체를 형성하지 못하고 석출됨을 확인할 수 있었다. 이 Y^{3+} 계에서는 단일상 형성범위가 Gd^{3+} , Dy^{3+} 계와 달리 좁다는 것을 알 수 있었으며, 이는 산소 빈자리(Vo^{00})의 생성 가능량 역시 작다는 결론이다. 이는 수분과의 반응 및 격자 내 proton 생성에도 불리하다.

이온반경이 0.890 \AA (6배위⁷⁾)인 Er^{3+} 이온을 첨가한 $BaEr_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$ ($x=0.020, 0.025$)계 조성들과 이번 실험에서 첨가해준 양이온 중에서 가장 반경이 작은 Yb^{3+} 이온(0.868 \AA 6배위⁷⁾)을 2 mol% 과량으로 첨가한 $BaYb_{0.52}Ta_{0.48}O_{3-\delta}$ 조성을 1600°C 에서 열처리하여 상분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상분석 결과는 모든 조성에서 혼합 페로프스카이트 상 외에 제2상이 검출되었다. 이 경우에도 검출된 2차상은 역시 각각 Er_2O_3 과 Yb_2O_3 로 판명되었다.

이로써 본 계에서는 반경이 작은 희토류 이온일수록 혼합 페로프스카이트 구조 단일상 형성 범위가 좁으며 그 결과 고용체를 형성하지 못하고 석출된 희토류 들은 2차상으로 검출된다는 것을 알 수 있다. 계속 언급되는 바이지만 이들 계에서 x 값과 δ 값이 작다는 의미는 산소 빈자리 Vo^{00} 생성량이 작다는 의미이므로 결과적으로 수분과 반응 및 격자 내 proton 생성도 어렵다. $BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-\delta}$

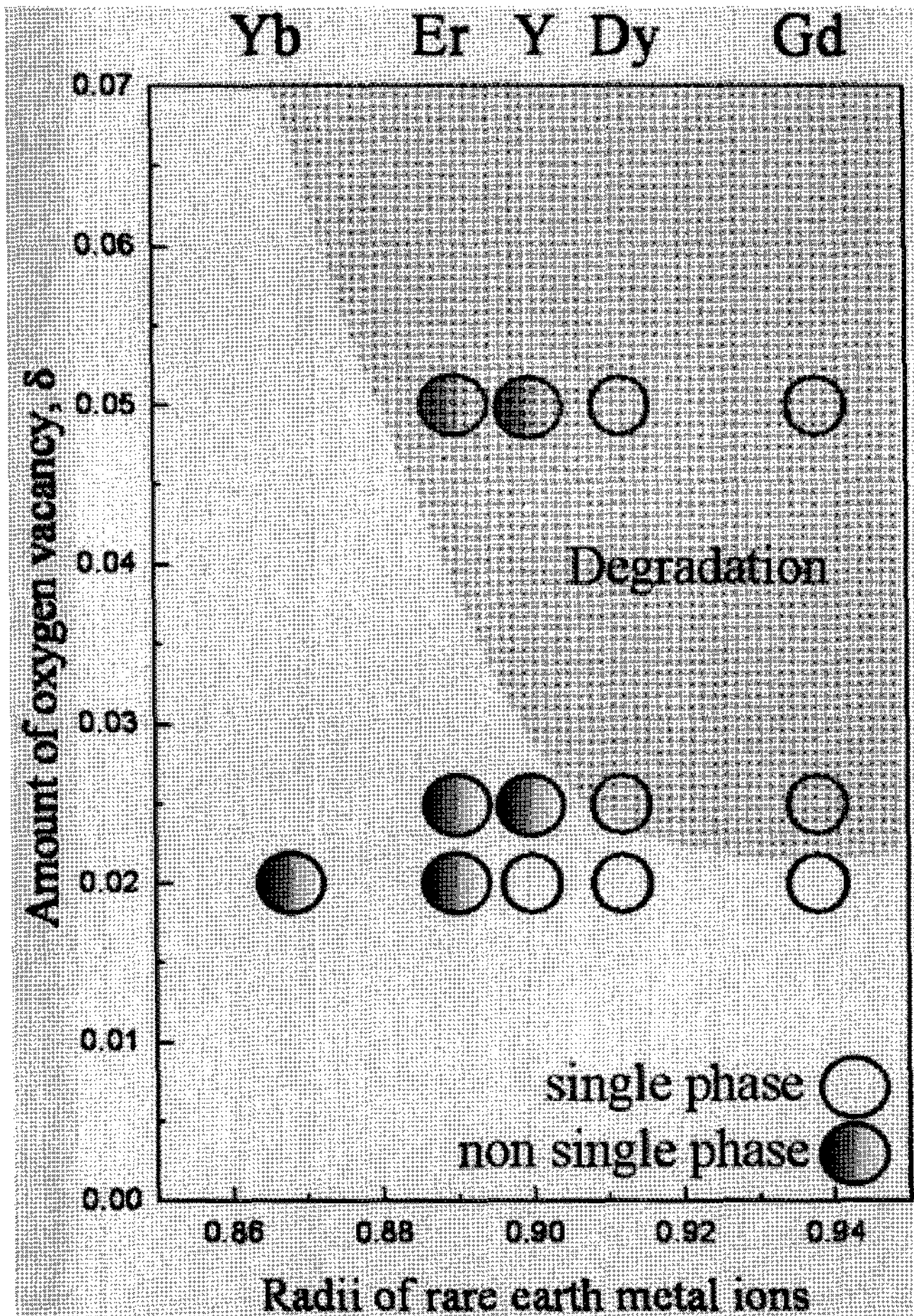


Fig. 4. The effect of rare earth ion radii and oxygen vacancy quantity on the formation and the stability of BaR_{1+x}Ta_{1-x}O_{3-δ} single phase. ($x \approx \delta$)

(R=희토류금속이온)계에서 첨가 희토류 양이온의 반경 변화와 첨가량의 변화에 따른 고용체 단일상 존재영역 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반경이 큰 희토류 이온일수록 혼합 페롭스카이트 단일상 생성 범위가 넓은 결과를 알 수 있다. 반경이 큰 희토류 이온의 경우에 더 넓은 범위의 x 값을 갖는 단일상이 얻어지는 이유에 대해서는 우선 B자리의 Ta⁺⁵ 이온과 희토류 양이온의 반경차이에 의한 ordered structure의 생성정도로 설명이 가능하다.¹⁷⁾ 반경이 큰 Gd⁺³나 Dy⁺³ 이온의 경우 Ta⁺⁵ 이온과 반경 차이가 커서 ordered structure를 생성하는 것이 더 용이하므로 δ 값이 증가하고 산소빈자리(Vo⁰⁰)가 많이 존재하는 범위까지도 안정한 상을 얻을 수 있을 것이다. 이 부분의 정량적인 연구에 대해서는 추가연구를 통해 검증이 필요하다.

한편, 3개의 희토류 양이온들이 고용한계 이상 첨가되어 고용되지 못하고 석출되면 결과적으로 AB'_{0.5}B''_{0.5}O₃의 A 자리 이온인 Ba²⁺ 이온도 과잉이 된다. 이 과잉의 Ba²⁺ 이온이 BaO로 석출되거나 아니면 R³⁺ 이온들과 화합물

을 만들 가능성이 있음에도 불구하고, 상분석 결과 BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O₃ 고용체와 입방정 상의 희토류 산화물만이 검출되고 BaO나 BaO와 희토류 사이의 화합물의 석출은 확인되지 않았다.

BaO가 석출되지 않은 원인은 다음과 같이 해석 가능하다. 우선 BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O₃ 고용체가 AB'_{0.5}B''_{0.5}O₃ 페롭스카이트 구조의 B 이온 자리에 결함을 가지고 있는 구조를 형성할 수 있다. 1993년 Scherban 등은 BaCeO₃에 Yb³⁺, Gd³⁺, Nd³⁺ 등을 첨가하여 Raman 분석을 실시한 결과 반경이 작은 Yb³⁺ 이온을 첨가해준 경우에는 미반응 Ce⁴⁺ 이온에 의한 peak들이 462 cm⁻¹에서 검출되었다. Nd³⁺ 같은 큰 이온을 첨가한 경우에는 그 peak가 발견되지 않았다고 보고하였다.⁸⁾ 이는 ABO₃의 페롭스카이트 구조의 B 이온 자리에 첨가되는 이온 반경이 작은 경우에 B 이온 들이 고용체 밖으로 석출되어 B 이온빈자리 결함을 가지는 고용체의 생성이 가능하다는 결과이다. 이번 실험의 결과에서도 이온 반경이 작은 이온들을 첨가한 경우에 B 자리에 있던 이온들이 석출되고 B 이온빈자리 결함을 가지는 고용체의 생성되었을 수도 있다. 이 결과의 원인에 대해서는 추가고찰이 필요하다. Tolerance factor가 1보다 작은 계에서 B 이온자리에 더 반경이 작은 이온들이 첨가되면 tolerance factor가 1에 가까이 증가함에도 고용범위는 오히려 줄었으므로 tolerance factor로써 설명은 불충분하다. 두 번째 가능성은 고온에서 4 mol% 정도 소실되는 실험 결과를 보고한 Shima 등의 경우처럼⁹⁾ 고온에서 BaO가 휘발될 가능성도 있다. Shima는 Stevenson¹⁰⁾과 Norwick¹¹⁾이 같은 5 mol% Nd를 첨가한 BaCeO₃ 조성에 대해서 시편 내부로 수증기가 들어가는 양을 서로 다르게 보고한 결과를 해석한 원인이 시편의 소결 온도가 Stevenson의 경우 1600°C 10시간이고¹⁰⁾ Norwick의 경우 1500°C 12시간으로¹¹⁾ 100°C의 온도 차이에 있음에 기인한 BaO의 손실 때문이라고 보고하였다.⁹⁾ 이러한 보고들에 비추어 볼 때 이번 실험에서 고온(1600°C)에서 소결하여 BaO가 휘발할 가능성은 충분히 있으며 이로 인해 BaO가 검출되지 않았을 수도 있다. 하지만 같은 소성온도에서도 진행된 Y³⁺의 경우를 보면 소성 온도는 주된 원인이 아닐 수도 있다.

마지막으로 미 반응하고 석출있던 Ba²⁺ 이온이 대기중의 CO₂ 등과 반응하여 BaCO₃ 등을 형성하거나 또한 결정화하지 않고 미량이 입계에 비정질상으로 존재하여 상분석에 검출되지 않았을 가능성도 생각할 수 있다. 이상의 이유들로 인해 과잉의 BaO의 peak가 검출되지 않았을 것으로 추론할 수 있으나, 이 부분 역시 좀 더 연구가 필요한 부분이라 할 수 있다.

3.2. 소결체의 열화(degradation)

Fig. 4에서 단일상으로 판명된 조성들이라 하더라도 시

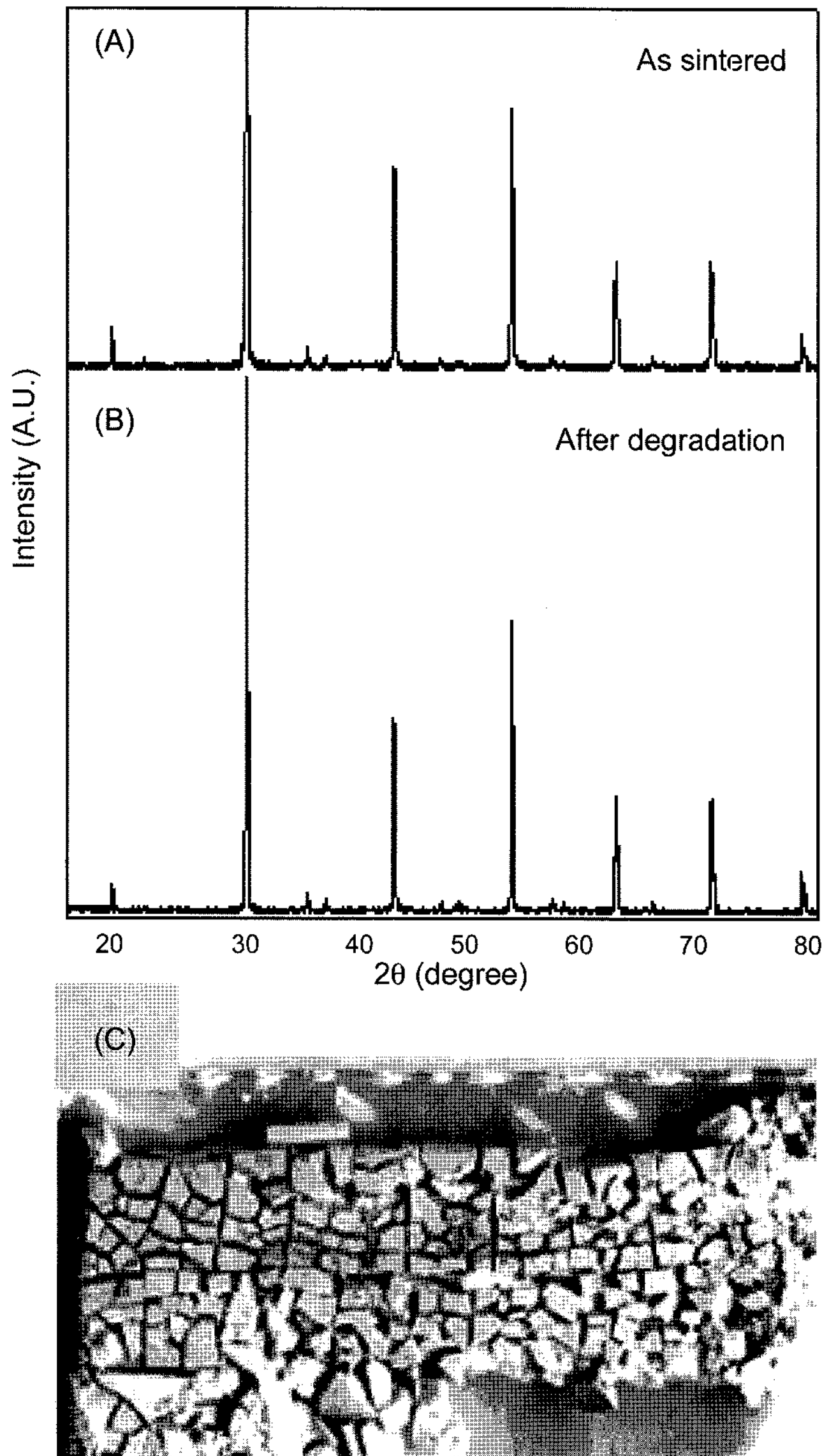


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for $\text{BaGd}_{0.525}\text{Ta}_{0.475}\text{O}_{3-8}$ specimens: (A) as sintered, (B) after degradation, (C) the photograph of degraded specimen.

편들이 상온 유지 시에 균열이 발생하는 현상이 관찰되었다. 시편의 균열 그림을 Fig. 5(C)에 나타내었다. 균열이 발생하기 전과 후의 XRD 분석 결과를 Fig. 5(A),(B)에 나타내었다. 균열 발생 전후에 XRD 상의 결과 변화는 없었다. 시편들에 균열이 발생한 조성들을 상태도 Fig. 4의 빗금친 부분에 나타내었다. 균열이 가는 시편은 희토류 금속 중 반경이 Dy 이온 이상으로 큰 이온들을 포함한 조성에서 더욱 집중적으로 발생하였다. 이는 상태도와 앞선 상분석 결과에서 알 수 있듯이 고용범위가 넓음으로 인해 산소빈자리가 많이 생성되어 결과적으로 수증기와 반응이 쉬웠던 조성에 수증기에 의한 열화가 집중된다는 결론이다. 2차상이 발견되어 단일상이 아니었던 조성들에

서는 시편의 열화가 거의 발견되지 않았다. 이 역시 산소 빈자리와 수증기의 반응이 열화와 연관이 있다는 증거가 될 수 있다.

수분에 의한 proton 전도체 세라믹스 시편의 열화 현상에 대한 보고는 다수 있다. Bhide 등은 BaCeO_3 등의 proton 전도성 세라믹스를 수증에서 100°C 에서 장시간 끓였을 경우 시편이 분해됨을 보고하였다.⁴⁾ 이번 연구에서도 Archimedes법으로 밀도를 측정하기 위해 100°C 물에서 끓였을 경우 시편이 분해된 보고로서 뒷받침된다. 또한 BaCeO_3 페롭스카이트 계는 저온에서 H_2O 와 반응하여 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 와 CeO_2 로 분해되기 쉽다고 보고되었으며¹³⁾, 예를 들어 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ 계는 높은 proton 전도도를 나타내지만 끓는 물에서는 급속하게 분해된다고 보고되었다.¹⁴⁾ 또한 200°C 의 수증기 분위기($P_{\text{H}_2\text{O}}=0.964 \text{ atm}$)에서도 불안정하다고 보고되었다.¹⁵⁾ 더 나아가 BaCeO_3 페롭스카이트 계는 630°C 이하의 온도에서는 열역학적으로 불안정하다고 보고되었다.¹²⁾ 한편 수증기의 영향으로 시편에 열화가 일어나는 보고는 proton 전도체가 아닌 구조재료인 지르코니아(TZP)의 경우에서도 200°C 정도의 온도에서 수증기에 의한 저온열화가 보고되고 있다.¹⁶⁾ 또한 희토류 분말들을 상온에 비치하였을 때 반경이 큰 희토류 양이온일수록 수분을 많이 흡수하는 일반적인 경향도 이번 실험 결과와 일치한다. 하지만 이러한 간접적인 증거에도 불구하고 열화현상의 직접적인 원인에 대해선 추가설명이 필요하다. 예를 들어 수분과의 반응에 의해 생성된 이차상의 양이 작아 관찰이 안되었을 가능성 등에 대해서 추가 연구 예정이다.

이후에 Fig. 4의 결과에서 단일상이 얻어지고 균열이 발생하지 않은 세 개의 조성에 대해서 전기전도도를 측정하였다.

3.3. 전기 전도도

Fig. 6에는 Fig. 4의 결과에서 단일상이 얻어지고 소결체의 열화가 발생하지 않은 세 개의 조성들의 전기전도도에 미치는 산소 분압의 영향(A)과 전기전도도에 미치는 수증기의 영향(B)을 고찰한 결과를 나타내었다. 우선 Fig. 6(A)에서 알 수 있듯이 질소분위기보다 공기에서 측정한 결과가 전기 전도도가 높았으며 이 결과는 이 복합 페롭스카이트 계에서 산소 분압에 의존하는 hole 전도도가 발견되었음을 의미한다. hole 전도성과 proton 전도성을 동시에 갖는 산소이온 전도체에 대해서 높은 산소 분압과 동시에 높은 수증기 분압에서 전기전도도를 측정하면 수분의 영향으로 proton이 생성될수록 전기 전도도는 감소하게 된다. 이는 제한된 산소 빈자리 농도 상태에서 수증기와 산소가 경쟁적으로 산소빈자리와 반응하여 각각 proton과 hole을 생성하기 때문이며, 이때 같은 농도라면 proton의 mobility가 hole의 mobility 보다 1/100 정도

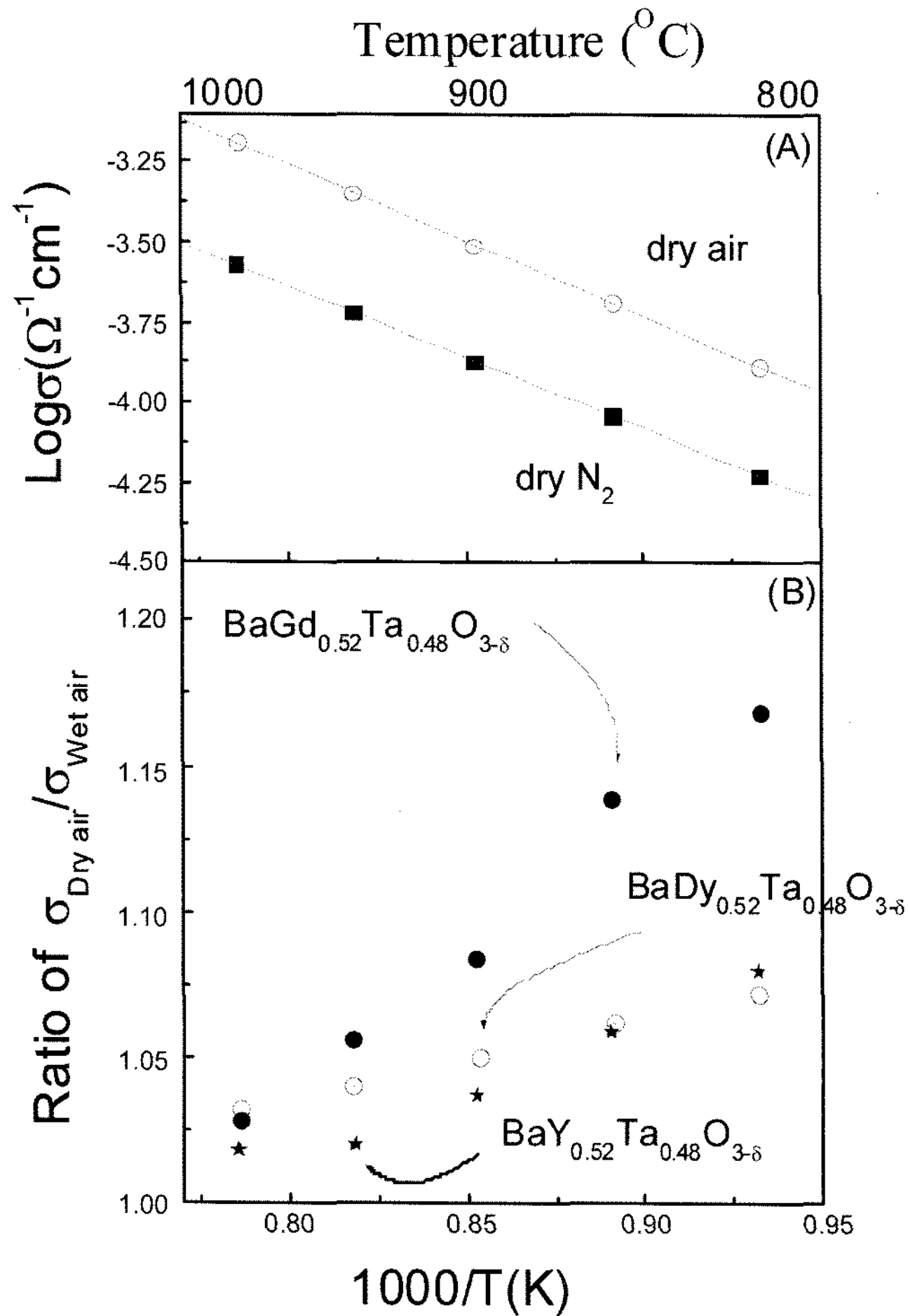


Fig. 6. (A) Electrical conductivities of BaY_{0.52}Ta_{0.48}O_{3-δ} specimen in air and N₂ dried (H₂SO₄) atmosphere (B) the conductivity ratio between dry air (H₂SO₄) and wet air 22°C water bath for BaR_{0.52}Ta_{0.48}O_{3-δ} (R=Gd, Dy, Y) perovskite phases.

로 작기 때문에 전체 전기전도도는 proton 농도가 높을수록 줄어든다.¹⁸⁾ 그러므로 건조한 공기(0.21 atm O₂) 중과 습한 공기 중에서 측정된 전기전도도의 차이를 고찰하면서 다른 조성의 proton 전도체의 전기전도도들에 미치는 수분의 영향을 쉽게 비교, 평가할 수 있다. 진한 황산을 통과시킨 건조 공기 중과 상온의 수조를 통과해서 3%의 수증기를 포함한 공기 중에서 전기전도도를 측정 비교하여 수증기 분압 변화에 따른 전기전도도의 변화를 관찰한 결과가 Fig. 6.(B)이다. 건조 공기에서 측정된 값에서 습한 공기 중에서 측정된 값의 비로 표시하였다. Fig. 6(B)의 결과에 따르면 구조 내에 있는 희토류 이온의 반경이 클수록 수증기의 영향을 많이 받는 것으로 나타났으며 이는 앞선 절에서 반경이 큰 희토류 이온이 첨가된 계에서 proton의 생성이 더 많다는 결론과 일치함을 알 수 있다. 또한 격자 상수가 증가함에 따라 수증기 분자가 격자 내에 침투하기 용이하여 proton의 농도를 증가시킬

수도 있을 것이다.¹¹⁾

Proton 전도체에서 proton 생성 이후에 proton의 전도기구는 농도 이외에 mobility와 연관이 있는 부분으로서 이 부분은 본 논문에서 명확히 검증하지는 못하였으나 구조 내의 양이온의 반경이 클수록 proton의 mobility에도 유리하다는 보고는 여러 차례 보고되었다. 1987년 A. Mitsui 등은 여러 종류의 페롭스카이트 산화물에서의 proton 전도에 필요한 활성화 에너지를 static lattice simulation 방법을 이용해서 계산하여 격자 상수의 변화와 proton 전도에 필요한 활성화 에너지의 상관 관계에 대해 연구하여 격자 상수가 증가함에 따라 활성화 에너지가 감소하는 결과를 얻었다.²⁰⁾ 또한 이 결과는 KTiO₃, SrCeO₃ 그리고 BaCeO₃ 페롭스카이트 구조에서 실험적으로 활성화 에너지를 구하여 산소와 산소 사이의 거리가 멀수록 즉 격자 상수가 클수록 활성화 에너지가 감소하는 결과를 보고한 J. F. Liu와 A. S. Nowick의 실험 결과와도 일치하고 있다.¹¹⁾ 또한 1996년 W. Münch 등은 산소 이온들의 재배열(reorientation)이 산소이온사이의 거리가 증가할수록 즉 OH⁻ 이온과 O²⁻ 이온 사이에 수소 결합에 의한 상호작용이 약해질수록 수월해져서 proton의 전도에 유리하다고 하였다.¹⁹⁾

이상의 보고들은 격자 상수가 증가함에 따라 proton 전도성의 효과가 크게 나타난 이번 실험의 결과를 잘 설명해 준다. 전기전도도에 미치는 proton 전도도의 영향을 정확히 정량화하기 위해서는 transport number를 구하는 방법 등이 있으며 이후 연구에서 진행예정이다. 또한 본 문에 나타내지는 않았지만 BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-δ} (R=희토류금속이온)계의 전체 전기전도도는 희토류금속이온의 반경이 커질수록 감소하였다. 이 부분은 'B 자리 이온 간의 이온반경 차이에 기인한 ordered structure의 생성', 그리고 '페롭스카이트 구조의 tolerance factor'로 설명이 가능하며, 이 역시 반경이 큰 희토류이온의 경우에 proton의 기여도가 크게 나온 이유를 설명할 수 있지만 논점의 혼선을 피하기 위해 다음 연구에서 다루고자 한다.

4. 결 론

BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-δ} (R=희토류금속이온)계에서 페롭스카이트 상의 생성과 생성된 페롭스카이트 상의 상안정성 그리고 전기적 특성을 고찰한 결과, 첨가 희토류이온들의 반경이 커지면 보다 넓은 x 범위까지 단일상 영역이 존재하였다. 이 경우 δ 값 역시 증가하여 구조 내에 산소빈자리(Vo⁰⁰)가 다수 존재할 수 있다. 이 다수의 산소 빈자리는 수분과 반응하여 격자 내에 proton을 다수 생성시킬 가능성을 높여준다. 다만 큰 희토류이온들을 과잉으로 첨가해준 조성들은 페롭스카이트 단일상을 얻기는 하였으나 시편에 균열이 발생하는 열화현상이 발견되었다. 이

역시 수분과의 반응에 의한 영향으로 생각할 수 있다. $BaR_{0.52}Ta_{0.48}O_{3-\delta}$ ($R=Y, Dy, Gd$)의 전기 전도도를 측정 한 결과 역시 격자내의 희토류금속이온의 반경이 클수록 수 증기의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 이 또한 희토 류 금속 양이온의 반경이 클수록 산소 빈자리와 반응이 쉽다는 위의 결과들과 일치하였다.

REFERENCES

1. S.-M. Choi, C. J. Stringer, T. R. Shrout, and C. A. Randall, "Structure and Property Investigation of a Bi-based Perovskite Solid Solution: $(1-x)Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O_{3-x}PbTiO_3$," *J. Applied Physics*, **98** 034108 (2005).
2. S. Zhang, C. Stringer, R. Xia, S.-M. Choi, C. A. Randall, and T. R. Shrout, "Investigation of Bismuth Based Perovskite System $(1-x)Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O_{3-x}PbTiO_3$," *J. Applied Physics*, **98** 034103 (2005).
3. S.-M. Choi, S. Kim, and H.-L. Lee, "Electrical Characteristics of $BaCe_{0.9}R_{0.1}O_{3-\delta}$ ($R=La, Yb, Al$) Based Perovskite Phase," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [1] 69-76 (1999).
4. S. V. Bhide and A. V. Virkar, "Stability of $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ -type Mixed Perovskite Proton Conductors," *J. Electrochemical Society*, **146** [12] 4386-92 (1999).
5. T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo, and H. Iwahara, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on $CaZrO_3$," *Solid State Ionics*, **47** [3-4] 271-75 (1991).
6. S.-M. Choi, H.-L. Lee, and S. Kim, "Formation of the Fluorite Phase and Other Related Phases in the System $Y_2O_3-Ta_2O_5-MO$ ($M=Mg, Ca, Sr$ or Ba)," *J. Mater. Sci.*, **33** 2577-82 (1998).
7. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32** 751-67 (1976).
8. T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello, and G. Lucazeau, "Raman Scattering Study of Acceptor-doped $BaCeO_3$," *Solid State Ionics*, **61** 93-8 (1993).
9. D. Shima and S. M. Haile, "The Influence of Cation Non-stoichiometry on the Properties of Undoped and Gadolinia-doped Barium Cerate," *Solid State Ionics*, **97** [1] 443-55 (1997).
10. 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** 279-85 (1993).
11. J. F. Liu and A. S. Nowick, "The Incorporation and Migration of Protons in Nd-doped $BaCeO_3$," *Solid State Ionics*, **50** 131-38 (1992).
12. S. Gopalan and A. V. Virkar, "Thermodynamic Stability of $SrCeO_3$ and $BaCeO_3$ Using a Molten Salt Method and Galvanic Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140** 1060-65 (1993).
13. C. W. Tanner and A. V. Virkar, "Instability of $BaCeO_3$ in H_2O -Containing Atmospheres," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [4] 1386-89 (1996).
14. Z. Wu and M. Liu, "Stability of $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_3$ in a H_2O -Containing Atmosphere at Intermediate Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **144** 2170-75 (1997).
15. S. V. Bhide and A. V. Virkar, "Stability of $BaCeO_3$ -Based Proton Conductors in Water-Containing Atmosphere," *J. Electrochem. Soc.*, **146** [6] 2038-44 (1999).
16. F. F. Lange, G. L. Dunlop, and B. I. Davis, "Degradation during aging of $ZrO_2-Y_2O_3$ Materials at $250^\circ C$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** 237-40 (1986).
17. K. C. Liang and A. S. Norwick, "High Temperature Protonic Conduction in Mixed Perovskite Ceramics," *Solid State Ionics*, **61** 77-81 (1993).
18. T. schober, W. schilling, and H. Wenzl, "Defect Model of Proton Insertion into Oxides," *Solid State Ionics*, **86-88** 653-58 (1996).
19. W. Münch, G. Seifertb, K. D. Kreuer, and J. Maie, "A Quantum Molecular Dynamics Study of Proton Conduction Phenomena in $BaCeO_3$," *Solid State Ionics*, **86-88** 647-52 (1996).
20. A. Mitsui, M. Miyayama, and H. Yanagida, "Evaluation of the Activation Energy for Proton Conduction in Perovskite-type Oxides," *Solid State Ionics*, **22** 213-17 (1987).