

## SrZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> 및 BaZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Ga, Y)의 제조와 전기적 특성

편영미 · 유광수

서울시립대학교 재료공학과  
(1998년 12월 22일 접수)

## Fabrication and Electrical Characteristics of SrZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> and BaZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Ga, Y)

Young Mi Pyon and Kwang Soo Yoo

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea  
(Received December 22, 1998)

### 초 록

고상반응법으로 1500°C~1600°C의 온도범위에서 SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>의 소결체를 제조한 후 미세구조와 전기적 특성을 관찰하였다. BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>만이 조밀한 미세구조를 나타내었으며 나머지는 기공이 많은 미세구조를 나타내었다. 전기적 특성 또한 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>만이 전형적인 임피던스 곡선을 나타내었으며, 900°C에서 임피던스분석에 의한 전기전도도는  $2.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다. 수증기를 포함하지 않은 건조 공기 중에서보다 수증기를 포함한 공기 중에서의 저항이 상당히 줄어들었으며, 이것은 프로톤 전도에 기인한다.

### ABSTRACT

Specimens of SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, and BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> were fabricated by a solid-state reaction method and subsequent sintering at 1500°C to 1600°C. The microstructures and electrical characteristics of the specimens were studied. Only BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> showed dense microstructure and had typical impedance spectra at various temperatures. Its electrical conductivity by impedance analysis was  $2.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 900°C in air. The BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> exhibited lower grain resistance in wet atmosphere than in dry atmosphere and the reduction of resistance is due to the proton conduction.

**Key words :** Proton conductor, Impedance Spectroscopy, Electrical conductivity

### 1. 서 론

1980년대 초 Iwahara 등<sup>1)</sup>이 페로브스카이트(perovskite) 구조의 SrCeO<sub>3</sub>에서 4가 이온인 Ce 자리를 3가 이온으로 치환하면 수소나 수증기를 포함한 분위기의 높은 온도에서 프로톤(proton) 전도를 나타낸다고 보고하였다. ABO<sub>3</sub>형 페로브스카이트 구조의 산화물에서 B자리에 저가의 양이온을 일부 치환하면 음전하를 갖는 결함을 형성하고 전기적 중성을 유지하기 위해 산소 빈격자(vacancy)가 생성된다. 공기 중에 수증기나 수소가 포함되어 있는 경우 H<sub>2</sub>O(g) + VO<sup>••</sup> = 2H<sup>+</sup> + O<sub>o</sub><sup>••</sup>의 반응으로 프로톤(H<sup>+</sup>)이 생성되며, 프로톤 전도는 결정 격자 내에 있는 프로톤이 산소와 산소 사이로 이동하면서 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 재료들은 고체 산화물 연료 전지, 수소가스의 생산 및 분리, 대기오염물질인 질소산화물(NO<sub>x</sub>)의 제거 등 다양한 분야에 응용 가능성이 있

어서 많은 연구가 진행되어져 왔다.<sup>2,3)</sup>

페로브스카이트형 프로톤 전도 재료로는 BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub>를 기본으로 한 cerate계가 있으며 SrZrO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>를 기본으로 한 zirconate계가 있다. Cerate계가 전도도가 더 높아서 zirconate계보다 더 많은 연구가 되어왔지만 cerate계는 화학적으로 불안정한 성질을 가지고 있다.<sup>3,6)</sup> 한 예로 이산화탄소와 쉽게 반응하여 alkaline earth의 탄산염을 형성하면서 프로톤 전도 성질을 잃는다.<sup>7)</sup> 그에 비해 zirconate는 cerate보다 화학적으로, 기계적으로 안정한 것으로 알려졌다.<sup>5)</sup> SrZrO<sub>3</sub>계에 대한 연구<sup>8,10)</sup>가 다수 있었지만 cerate보다 적었고 특히 BaZrO<sub>3</sub>계에 대한 연구는 극히 드문 편이다. 재료의 응용에 있어서 화학적, 기계적 안정성은 무시하지 못하기 때문에 보다 안정한 재료의 연구가 필요하다. Iwahara 등은 SrZrO<sub>3</sub>계 세라믹스에서는 Al, Ga, In, Y 산화물을, BaZrO<sub>3</sub>계에서는 Ga, In, Nd, Y, Dy 등의 산화물을 첨가했을 때 치밀한 소결

체를 얻을 수 있다고 보고한 바가 있다.<sup>7)</sup>

본 연구는 향후 응용 가능성이 많은 프로톤 전도체에 대한 기초연구로서, SrZrO<sub>3</sub>와 BaZrO<sub>3</sub>를 모물질로 하고 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 새로운 프로톤 전도체의 제조와 결정구조 해석 및 전기적 특성을 측정 평가하였다. 전기적 특성 측정은 수증기를 포함하지 않은 건조공기에서 소결체의 임피던스 스펙트럼 분석과 건조공기와 수증기를 포함한 공기 중에서 임피던스를 측정하여 수증기가 전기전도도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

본 실험에서 수행한 제조공정을 간단하게 Fig. 1에 나타내었다. 소결체의 조성은 SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> 4종류로 하였으며, 전형적인 세라믹 제조공정인 고상반응법을 이용하여 제조하였다. 출발 원료인 BaCO<sub>3</sub>(99.9%), SrCO<sub>3</sub>(99.5%), ZrO<sub>2</sub>(99.7%), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.995%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%) 분말(Cerac Co.)을 소정의 조성에 따라 칭량한 후 볼밀을 이용하여 혼합하였다. 혼합한 분말은 알루미늄 도가니에 넣고 1400°C에서 4시간동안 공기 중에서 하소(calcination)하였

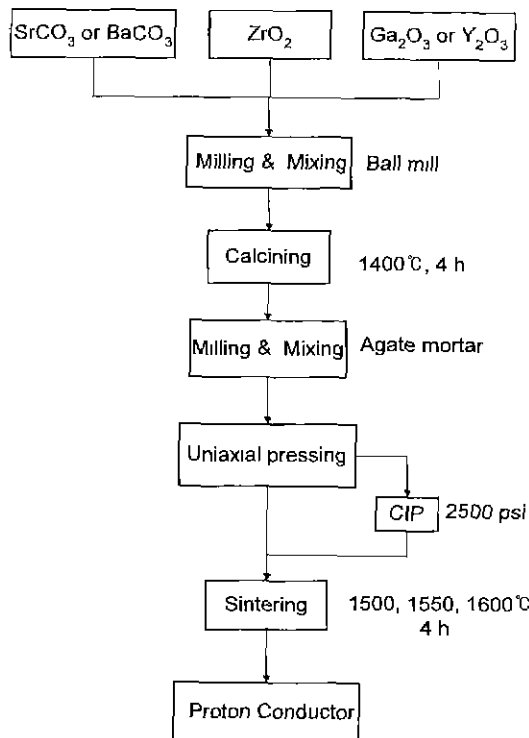


Fig. 1. Flow chart of the fabrication of proton conductors.

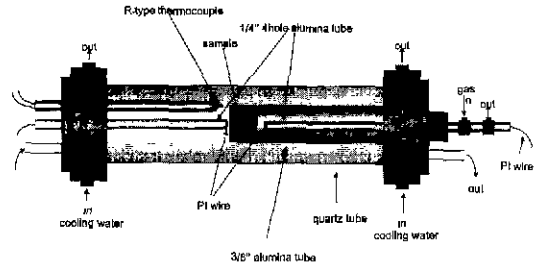


Fig. 2. Measuring system of electrical properties at high temperature.

다. 하소된 재료를 다시 마노유발을 이용하여 분쇄·혼합한 후 펠렛으로 일축가압성형하였으며 일부는 2500 psi로 냉간등압성형(Cold Isostatic Pressing)하였다. 성형된 시편은 전기로를 사용하여 1500°C, 1550°C, 1600°C에서 각각 4시간 동안 공기 중에서 소결하였다.

2.2. 특성 측정

기본 물성 분석으로 하소한 시료와 소결된 시편에 대한 분말 X선회절분석을 행하였으며 X-Ray Diffractometer (MAC Science, M03XHF<sup>TM</sup>)로 CuK<sub>α</sub> 타겟과 Ni 필터를 사용하여 2θ=20°~80° 범위에서 조사하였다. 또한, 소결체의 미세구조 관찰은 Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL, JSM-5800)를 사용하여 수행하였다.

소결된 시편의 전기적 특성측정을 위하여 양면을 평행이 되도록 연마한 후 두께와 지름을 측정하고, Pt 페이스트(田中貴金屬, TR-7905)를 바른 후 1400°C에서 10분 동안 열처리하여 전극을 부착하였다. 소결체의 전기적 특성은 Multimeter(Kethley, 2000)와 Impedance Analyzer (Solatron, 1260A)를 사용하여 100 mHz에서 10 MHz의 주파수 범위에서 700°C에서 900°C의 온도에서 측정하였다. 펠렛 형태의 시편 양측에 수증기를 포함하지 않은 건조공기(dry air)일 때와 한쪽에는 수증기를 포함한 공기(wet air)일 때의 임피던스를 측정하여 수증기가 전기전도도에 미치는 영향을 알아보았다. 이 때 사용한 고온 전기적 특성 측정 장치를 Fig 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 물성

실험방법에서와 같이 제조한 소결체에 대하여 분말 X선 회절 분석 결과 소결온도에 큰 차이없이 각 조성별로 다결정 피크가 나타났다. 대표적으로, 1550°C에서 소결한 시편에 대한 X선회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>와 SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> 소결체로서 SrZrO<sub>3</sub>

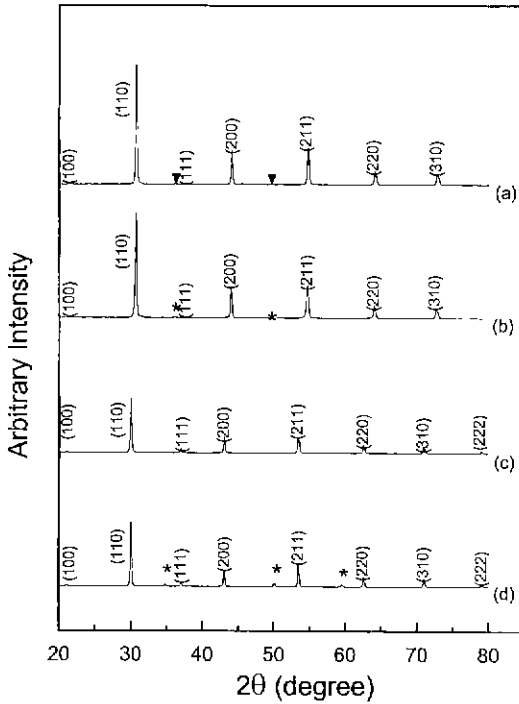


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, (b) SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, (c) BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, and (d) BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>(\* Y<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.95</sub>O<sub>0.93</sub>, ▼ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

에서 Zr의 일부를 Ga과 Y으로 치환한 것으로, XRD 패턴으로부터 주 피크가 SrZrO<sub>3</sub>상임을 확인하였다. (c)와 (d)는 BaZrO<sub>3</sub>에서 Zr의 일부를 Ga과 Y으로 치환한 것으로, BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>와 BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>의 XRD 패턴이다. Fig. 3(c)에서와 같이 BaZrO<sub>3</sub>에 Ga이 치환된 경우에는 BaZrO<sub>3</sub> 고용체가 형성되었음을 확인하였으나, 그 외의 시편은 모물질 이외에 2차상이 생성되었다. SrCeO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> 등은 고온, 공기중에서 열분해가 일어난다고 보고<sup>13</sup>되었는데, 본 실험중의 2차상은 그 이유이거나 또는 시편 제조과정 중의 문제로 보여진다.

Fig. 4는 각 시편들을 1550°C에서 4시간 동안 소결한 SEM 사진으로 소결체 표면의 미세구조는 X선 회절 분석에서 완전한 고용체 형성이 확인된 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>가 그림에서와 같이 평균입자의 크기가 약 5 μm 치밀한 구조를 하고 있음을 알 수 있으며, 나머지 소결체의 경우에는 냉간동압성형으로 2차성형까지 수행했음에도 불구하고 입자와 입계의 경계가 선명하지 않으며 기공이 많은 구조를 하고 있었다.

3.2. 전기적 특성

소결체의 전기적 특성으로 700°C에서 900°C까지 100°C 간격으로 임피던스를 측정하였다. 건조 공기 중에서 온도변화에 따른 전기전도도 특성을 임피던스 데이터

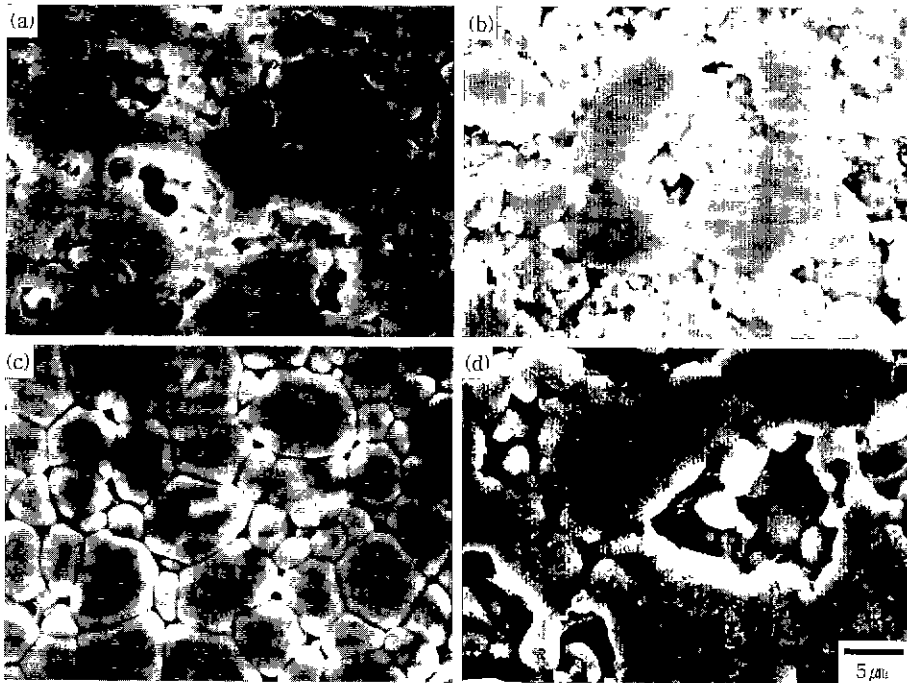
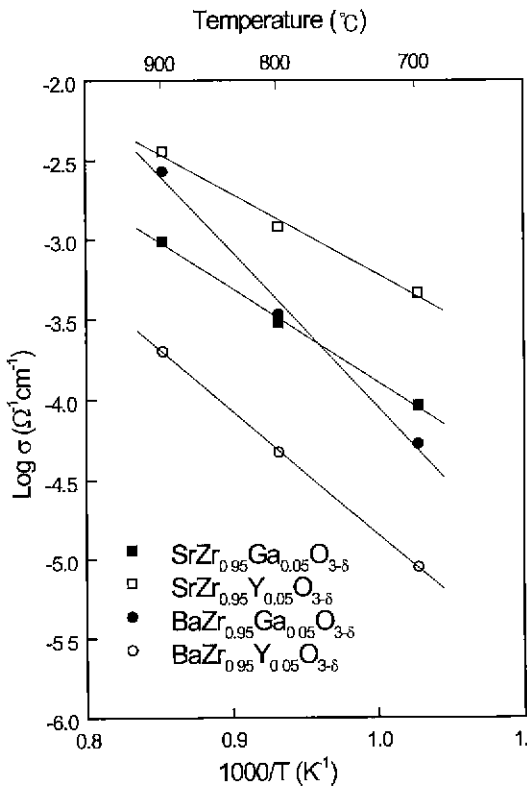


Fig. 4. SEM micrographs of (a) SrZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, (b) SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, (c) BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> and (d) BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> sintered at 1550°C for 4 h.

**Table 1.** Electrical Conductivities at Various Temperatures and Activation Energies of SrZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> and BaZr<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Ga, Y)

Measuring temperature	Electrical conductivity ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )			
	SrZr <sub>0.95</sub> Ga <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>	SrZr <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaZr <sub>0.95</sub> Ga <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaZr <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>
700°C	$9.2 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-6}$
800°C	$1.2 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-5}$
900°C	$9.7 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$
Activation Energy (J)	$1.97 \times 10^{-19}$	$2.6 \times 10^{-19}$	$3.2 \times 10^{-19}$	$2.4 \times 10^{-19}$



**Fig. 5.** Arrhenius plots of electrical conductivities as a function of temperature.

를 기초로 한 측정 결과를 Table 1에 나타내었으며, 이에 대한 Arrhenius plot을 Fig. 5에 나타내었다. 이때, 전기전도도는 임피던스 해석결과 얻은 입자와 입계의 저항을 합한 값(Table 2 참조)을 기초로 하여 계산된 값이다. SrZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>가 모든 측정온도 범위에서 가장 높은 전기전도도를 나타내었다. Iwahara의 보고에 따르면,<sup>7)</sup> 수소 분위기중 BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>의 전도도가 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>보다 더 높았으나, 본 실험에서는 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>의 전기전도도가 더 높았는데, 그 이유는 시편의 치밀하지 못한 미세구조와 2차상 때문인 것으로 사료된다. 전기전

도도와 온도의 역수와의 관계에서 활성화 에너지를 구할 수 있는데 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>의 값은 약  $3.2 \times 10^{-19}$  Joule 이었으며 이는 프로톤 전도체에 대한 다른 연구자들의 결과와도 비슷한 값이다.<sup>15)</sup>

각 조성의 소결체에 대한 임피던스 측정에서 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>를 제외한 다른 소결체의 경우에는 전형적인 임피던스 스펙트럼을 얻지 못했는데, 그 이유는 미세구조 관찰에서 확인하였듯이 기공이 많으며 치밀하지 않은 구조 때문인 것으로 생각된다.

Figs. 6~8에 건조 공기와 수증기 중에서 700°C~900°C의 온도 범위에서 측정된 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>의 복소 임피던스에 대한 cole-cole plot을 하였다. Fig. 6에 1550°C에서 소결한 BaZr<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>에 대한 건조 공기 중에서의 복소 임피던스 스펙트럼을 나타내었다. 이 데이터 해석은 ZView 프로그램<sup>16)</sup>을 이용하여 등가회로 시뮬레이션을 통해 입자(grain)와 입계(grain boundary)의 저항으로 나눌 수 있었으며, 그 결과를 Fig. 6에서 점선으로 나타내었으며, ZView 프로그램으로 각 값을 fitting한 값들을 Table 2에 나타내었다. Fig. 6의 (c)와 (d)에서 고주파 영역의 큰 반원(R1)은 입자의 임피던스에 해당하는 영역이고 저주파 영역의 작은 반원(R2)은 입계 영역이다. 이때, Fig. 6(b)의 경우에는 Table 2에서 볼 수 있듯이 두 저항 성분(R1, R2)의 capacitance(C1, C2)가 비슷한 값을 갖게되어 두 개의 반원으로 분리되어 나타나지 않았다. 이온 전도체의 경우에는 일반적으로 입자의 capacitance보다 입계의 capacitance가 더 큰 값을 나타내는데,<sup>15)</sup> 700°C에서 측정된 결과는 이와 일치하지 않는데 그 이유는 아직 명확하게 밝혀내지 못하였다. 또한, 800°C와 900°C에서 측정된 결과는 입계의 capacitance가 각각 0.56 μF와 2.9 μF로 참고문헌 15의 이온전도체의 값(수 nF 범위)과 차이가 있다. Fig. 7의 수증기 중에서의 임피던스 스펙트럼과 비교하여 볼 때 이 영역이 입계부분인 것은 확실시 되며, capacitance 값의 차이는 fitting 데이터의 오차율이 높은 것으로 보아 fitting시 오류일 것으로 사료된다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 측정 온도가 증가할수록 입자와 입계의 저항(R1과 R2)은 급

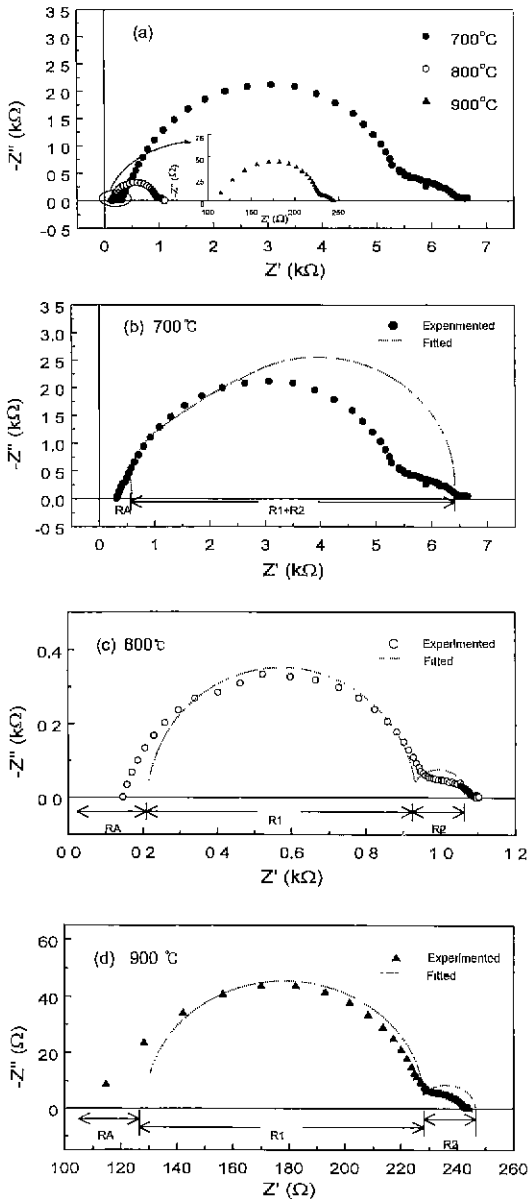


Fig. 6. Impedance spectra of the dry air/ $\text{BaZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$ /dry air system; (a) various temperatures, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C.

격히 감소한다. Fig. 6에서 큰 반원 앞부분에 있는 고주파 영역의 저항값(RA)은 high-impedance adaptor로 인해 발생하는 error effect로 보인다.<sup>13)</sup>

Fig. 7은 같은 시편의 한 면에만 수증기를 포함한 공기를 흘렸을 때의 임피던스를 나타낸다. 이 데이터에서 고주파 영역의 큰 반원은 입자영역이며, 입계에 의한 임피던스 스펙트럼은 나타나지 않은 것으로 사료된다. Flint

Table 2. Results of the  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$  Impedance Spectra Fitted by ZView Program

Element	Measuring temperature (°C)		
	700	800	900
RA	371 Ω	179 Ω	128 Ω
R1	4509 Ω	750 Ω	97 Ω
C1	$1.8 \times 10^{-9}$ F	$9.5 \times 10^{-10}$ F	$3.0 \times 10^{-9}$ F
R2	1306 Ω	153 Ω	16 Ω
C2	$9.5 \times 10^{-10}$ F	$5.6 \times 10^{-7}$ F	$2.9 \times 10^{-6}$ F

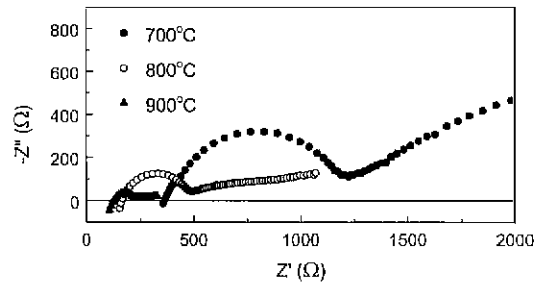


Fig. 7. Impedance spectra of the dry air/ $\text{BaZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$ /wet air system.

와 Slade<sup>16)</sup>에 의하면, 프로톤 전도체에서 600°C 이상의 고온에서 중간주파수 영역의 입계에 의한 임피던스는 다른 영역(입자의 임피던스와 전극과 전해질 사이의 계면에서의 임피던스)에서의 영향이 우세하기 때문에 분석하기 어렵다고 하였다. 이 때, 저주파 영역의 선형적 변화는 전극과 전해질의 계면에 의한 현상으로, 수증기를 포함한 공기에서 전극 가까이에서 프로톤의 농도 구배가 생겨서 프로톤이 확산하면서 발생하는 mass transport 현상과 관계가 있는 것으로 생각된다. 즉, 확산과 관계된 임피던스, Warburg 임피던스(Zw)와 그와 병렬회로인 charge-transfer 저항에 기인한 것이다.<sup>15,16)</sup> 또한, 수증기를 포함하지 않은 건조공기 중에서의 마찬가지로 온도가 증

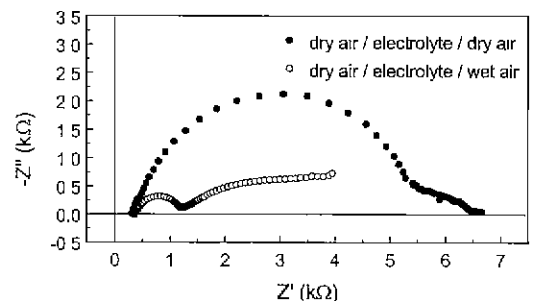


Fig. 8. Comparison of impedance spectra of  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$  in dry air and wet air measured at 700°C.

가함에 따라 저항이 감소하고 있음을 볼 수 있다. 전기 전도도에 대한 수증기의 영향을 쉽게 알아볼 수 있도록 Fig. 8에 나타내었는데, 수증기를 포함하지 않은 건조공기(dry air)와 수증기를 포함한 공기(wet air)에서 각각 700°C에서 측정된 값들을 비교하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 고주파 영역의 큰 반원은 입자영역을 나타내는데 수증기 분압차가 있을 때에 입자저항이 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 또한 수증기를 포함한 공기중에서의 그래프에서 전극-전해질 사이의 이온 확산에 의한 임피던스 패턴을 보인다. 이 두가지 현상은 프로톤 전도에 의한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

프로톤 전도체로 알려진 페로브스카이트 구조의  $\text{SrZrO}_3$ 계와  $\text{BaZrO}_3$ 계에서 Zr 대신에 원자가가 다른 Ga와 Y를 치환하여 1500°C~1600°C에서 고상반응법으로 고용체를 합성할 수 있었다. X선 회절 분석 결과,  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$ 와  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3.8}$  소결체의 경우  $\text{SrZrO}_3$  상을 확인하였으며  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$ 와  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3.8}$ 의 경우에도  $\text{BaZrO}_3$  고용체가 형성되었음을 확인하였으나,  $\text{BaZrO}_3$ 상에 Ga를 치환한 시편을 제외하고는 2차상이 생성되거나 완전고용은 되지 않았다. 소결체의 미세구조는  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$ 의 경우 평균입자의 크기가 약 5  $\mu\text{m}$ 인 치밀한 구조를 하고 있음을 알 수 있었다.

전기적 특성 측정 결과, 가장 치밀한 미세구조를 나타냈던  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3.8}$  소결체의 전기전도도는 900°C 건조 공기 중에서  $2.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었으며 다른 소결체에 비하여 활성화에너지도 비교적 큰 값인  $3.2 \times 10^{-19} \text{Joule}$ 을 가졌다. 또한 수증기를 포함한 공기 중에서는 포함하지 않은 공기중의 임피던스의 패턴과 다른 패턴을 가지며 입자저항이 크게 줄어들었음을 볼 수 있는데 이는 프로톤 전도에 의한 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 에너지관리공단 에너지기술 학술진흥사업의 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. 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**, 395-363 (1981).
2. H. Iwahara, "Technological Challenges in the Application of Proton Conducting Ceramics," *Solid State Ionics*, **77**, 289-298 (1995).
3. H. Iwahara, "Proton Conducting Ceramics and Their Applications," *Solid State Ionics*, **86**, 9-15 (1996)
4. T. Kobayashi, S. Morishita, K. Abe and H. Iwahara, "Reduction of Nitrogen Oxide by a Steam Electrolysis Cell Using a Proton Conducting Electrolyte," *Solid State Ionics*, **86-88**, 603-607 (1996)
5. K. D. Kreuer, "On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications," *Solid State Ionics*, **97**, 1-15 (1997).
6. N. Bonanos, K. S. Knight and B. Ellis, "Perovskite Solid Electrolytes : Structure, Transport Properties and Fuel Cell Applications," *Solid State Ionics*, **79**, 161-170 (1995)
7. H. Iwahara, T. Yajuma, T. Hibino, K. Ozaki and H. Suzuki, "Protonic Conduction in Calcium, Strontium and Barium Zirconates," *Solid State Ionics*, **61**, 65-69 (1993)
8. H. H. Huang and M. Ishigamu, "Proton Conduction in the Single Crystals of Y-doped  $\text{SrZrO}_3$ ," *Solid State Ionics*, **47**, 251-255 (1991)
9. T. Yajuma, H. Suzuki, T. Yogo and H. Iwahara, "Protonic Conduction in  $\text{SrZrO}_3$ -based Oxides," *Solid State Ionics*, **51**, 101-107 (1992).
10. J. A. Larincha, J. T. Frade and F. M. B. Margues, "Defect Structure of  $\text{SrZrO}_3$ ," *Solid State Ionics*, **61**, 71-75 (1993).
11. H. Yugamu, S. Matsuo and M. Ishigame, "Persistent Spectral Hole-Burning of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  Crystals," *Solid State Ionics*, **77**, 195-200 (1995).
12. J. Eschenbaum, J. Rosenberger, R. Hempelmann, D. Nagengast and A. Weidinger, "Thin Films of Proton Conducting  $\text{SrZrO}_3$ -Ceramics Prepared by the Sol-Gel Method," *Solid State Ionics*, **77**, 222-225 (1995).
13. K. J. de Vries, "Electrical and Mechanical Properties of Proton Conducting  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3.00}$ ," *Solid State Ionics*, **100**, 193-200 (1997).
14. ZView for Windows, Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software, Operating Manual, version 1.4, p. 71, Scribner Associates, Inc, Charlottesville, 1996.
15. J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, pp. 191-316, John Wiley & Sons, New York, 1987.
16. S. D. Flint and R. C. T. Slade, "Comparison of Calcium-Doped Barium Cerate Solid Electrolytes Prepared by Different Routes," *Solid State Ionics*, **77**, 215-221 (1995).