

SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃의 결합열개와 전기전도 특성

최정식 · 이도권 · 유한일

서울대학교 재료공학부 고체이온공학연구소
(2000년 2월 16일 접수)

Defect Structure and Electrical Conductivities of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃

Jeong-Sik Choi, Doh-Kwon Lee and Han-Il Yoo

Solid State Ionics Research Lab, School of Materials Science and Engineering,
Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

(Received February 16, 2000)

초 록

Yb이 5 m/o 첨가된 SrCeO₃ 수소이온전도체 산화물을 고상 반응법으로 제조하여 500~1000°C의 온도 범위에서 산소 분압과 수증기 분압의 함수로 전체 전기전도도를 측정하였다. 제안된 결합 모델에 기초하여 측정된 전체 전기전도도로부터 수소이온전도도, 산소이온전도도, 전자전도도 등 부분전도도를 분리하였고, 수증기의 용해반응 평형상수 및 사잇자리 수소이온의 농도와 각 전하나르케의 이동도를 결정하였다. SrCe_{1-x}Yb_xO₃계는 정공과 수소이온, 산소이온 빈자리에 의한 혼합전도체로서, 낮은 온도 높은 수증기 분압하에서 수소이온 전도체가 되는 것으로 확인되었다. 수증기의 용해반응 엔탈피는 조사한 온도범위에서 $\Delta H_H^0 = -(140 \pm 20)$ kJ/mol-H₂O의 대표값을 가지나 온도가 낮아질수록 그 절대값이 작아지는 경향을 보였다. 또 수소 이온과 산소이온 빈자리의 이동활성화에너지는 각각 0.83 ± 0.10 eV와 0.81 ± 0.01 eV로 판명되었다.

ABSTRACT

5 m/o Yb-doped SrCeO₃ proton conductor was prepared by a solid state reaction method and its total electrical conductivity measured as a function of both oxygen partial pressure and water vapor partial pressure in the temperature range of 500~1000°C. From the total conductivity have been deconvoluted the partial conductivities of oxide ions, protons, and holes, respectively, on the basis of the defect model proposed. The equilibrium constant of hydrogen-dissolution reaction, proton concentration, and mobilities of oxygen vacancies and protons have subsequently been evaluated. It is verified that SrCe_{1-x}Yb_xO₃ is a mixed conductor of holes, protons and oxide ions and the proton conduction prevails as temperature decreases and water vapor pressure increases. The heat of water dissolution takes a representative value of $\Delta H_H^0 = -(140 \pm 20)$ kJ/mol-H₂O, but tends to be less negative with decreasing temperature. Migration enthalpies of proton and oxygen vacancy are extracted as 0.83 ± 0.10 eV and 0.81 ± 0.01 eV, respectively.

Key words : Proton conductors, SrCe_{1-x}Yb_xO₃, Defect structure, Partial electrical conductivity, Water dissolution, Migration enthalpy

1. 서 론

1966년 Stotz와 Wagner¹⁾ 산화물에 수소나 수증기가 용해되면 수소이온 혹은 양성자(proton)에 의한 전기전도가 일어날 수 있음을 처음으로 예측하였다. 1980-81년에 Iwahara 등에 의하여²⁾ 고온에서 높은 수소이온 전도도를 가지는 SrZrO₃ 및 SrCeO₃계 산화물이 실제 발견되면서 수소이온전도기구, 새로운 수소이온 전도체의 탐색 혹은 합성 및 그 응용에 대한 연구가 현재 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.^{3,5)} 수소이온전도체는 수소와 산소가 반응하여 물로 될 때의 반응열을 전기에너지로 변환하는 연료전지의 전해질, 수소가스의 감지기, 수증기나 혼합가스로부터 수소만을 분리하는 분리막, 수소를 산화함으로써 수증기를 발생하는 수

증기 발생장치 등 전기화학적 장치로 다양하게 응용될 수 있다. 특히 수소 연료전지는 지금부터 20-30년 안에 수소가 환경 친화적 무공해 무제한 에너지원으로서 화석에너지를 대체하게 될 것으로 기대되기 때문에 수소이온전도체를 전 세계적으로 연구의 대상이 되게 하고 있다.

높은 수소이온 전도도를 보이는 SrCeO₃ 및 SrBaO₃계 산화물은 수소나 수증기가 없는 분위기에서는 정공에 의한 전자 전도성을 보이지만, 수소나 수증기가 포함된 분위기에 노출될 때 정공에 의한 전자 전도도는 감소하고 수소이온 전도가 나타난다. 특히 이 산화물이 수소가스 분위기에 노출될 때는 거의 순수한 수소이온 전도체가 되는 것으로 알려져 있다.³⁾ 그러나 750°C 이하의 온도에서 수소 분압이 서로 다른 분위기에서도 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}의 전기전도도가 거

의 같다는 최근의 연구결과^{6,7)} 이 온도영역에서 전기 전도가 수소 이온에 의한 것이 아니라 받개(acceptor) 첨가물 Yb에 의해 생긴 산소이온 빈자리에 의해 일어나고 있다는 것을 의미한다. 다른 한편 수소이온과 산소이온의 이온 나뉠수 측정 결과는 저온에서는 수소이온에 의한 전도가, 고온에서는 산소이온에 의한 전도가 주로 일어난다는 것을 보여주고 있다.^{8,9)} 이렇듯 수소이온전도체의 전기적 특성에 관하여는 아직도 상충된 결과들이 보고되고 있다.

수소이온 전도체(proton conductors)에서는 일반적인 이온 전도체 (예를 들면 산소이온전도체인 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$)와 달리 자체에 구성성분으로서 수소이온을 함유하지 않고, 주위의 수소 혹은 수소 화합물과의 반응으로 도입된 수소에 의해 전기 전도가 일어난다. 따라서 그 열역학적 조건은 양이온 조성이 고정된 비당 산화물의 고유한 열역학적 변수인 온도(T)와 산소분압(P_{O_2}) 외에 수소(혹은 수증기)의 화학준위 또는 분압을 추가하여 정의함으로써 결정된다. 그러므로 이들 열역학적 변수가 정확하게 정의되지 않으면 전기전도도와 같은 열역학적 평형특성은 서로 상충되게 관찰될 것이다.

본 연구에서는 Yb 받개가 5 m/o 첨가된 $SrCeO_3$ 산화물의 전체 전기전도도를 열역학적으로 정확하게 정의된 조건 하에서 관찰함으로써 기존의 관찰결과를 검증하고자 하였다. 수소이온전도체의 결합화학 이론에 의하면,¹⁰⁾ 주어진 온도에서 전체 전기전도도를 산소분압에 대하여 측정하되, 오직 두 개의 서로 다른 수소분압 분위기에서만 측정하면 그 결과로부터 전하나르개(charge carrier) 각각의 부분 전도도를 결정할 수 있고 나아가 각 나르개의 이동도와 수증기의 산화물 내 용해반응 평형상수까지 결정할 수 있다. 본 연구에서는 이 사실을 실험적으로 확인하고, 나아가 이들 결과에 의거 수소이온전도체 산화물의 결합열기(defect structure)에 관한 이해를 넓히고자 하였다.

2. 결합구조와 전기전도도

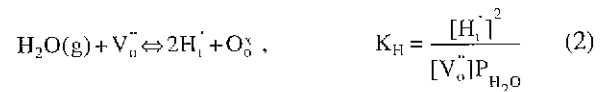
Ce^{4+} 이온 일부가 3가의 받개 이온 이룰때면 Yb^{3+} 로 치환된 $SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ 에 있을 수 있는 중요한 비정규 열개거리(irregular structure element)는 산소분압 1기압까지의 범위에서 Yb_{Ce} (받개불순물), V_O^{\bullet} (산소이온빈자리), e' (전자), h' (정공) 등일 것임을 대표적인 페롭스카이트 구조의 산화물 $BaTiO_3$ 의 결합구조로부터¹¹⁾ 미루어 짐작할 수 있다. 그리고 주위의 물이 용해됨으로써 생성되는 사잇자리 수소이온 H_i^+ 가 있다. (수소이온나르개는 산소자리에 있는 OH_O^{\bullet} 로 알려져 있으나¹²⁾ 결합화학적으로는 사잇자리 수소이온으로 간주하여도 차이가 없다).

이들 열개거리들 사이에는 다음과 같은 반응평형이 이루어지고 전하중성이 유지된다.

(1) 산화반응평형



(2) 수증기 용해반응평형



(3) 전자 정공 생성반응평형

$$0 = h' + e' \quad ; \quad K_i = n \cdot p \quad (3)$$

(4) 전하 중성 조건

$$2[V_O^{\bullet}] + [H_i^+] + p = [Yb_{Ce}'] + n \quad (4)$$

여기서 p, n은 각각 정공과 전자의 농도이며, $[V_O^{\bullet}]$, $[H_i^+]$, $[Yb_{Ce}']$ 등은 각각 해당 결함의 농도를 나타낸다.

식 (1)-(3)의 K_j 는 해당반응 $j(=O, H, i)$ 의 평형상수로서

$$K_j = K_{j,0} \exp\left(-\frac{\Delta H_j^0}{RT}\right) \quad (5)$$

와 같이 온도만의 함수이다. 여기에서 $K_{j,0}$ 는 온도에 무관한 상수이고 ΔH_j^0 는 해당 반응의 표준반응열을 나타낸다. 식 (1)-(4)를 연립하여 풀면 비정규 열개거리들 각각의 평형 농도가 계의 열역학적 변수인 온도(T), 산소분압(P_{O_2}), 수증기 분압(P_{H_2O}), 받개 불순물 Yb_{Ce} 의 농도 ($[Yb_{Ce}']$)의 함수로 일의적으로 결정된다. 온도와 받개 불순물(A')의 농도가 고정되어 있을 때 5개의 으뜸결함 종의 분포를 산소 분압과 수증기 분압으로 이루어진 평면에 표시하면 Fig. 1과 같다.

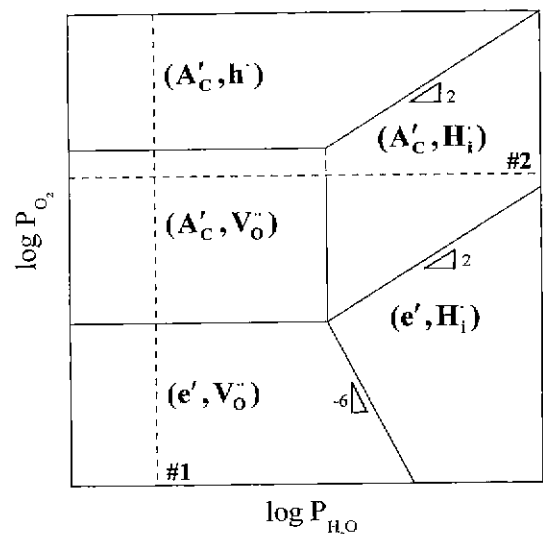


Fig. 1. Configuration of the majority types of disorder of $SrCeO_3$ doped with acceptors A' on cation sites. Dashed line #1 represents a constant H_2O activity and #2 a constant oxygen activity

(이와 같은 분포도는 Schober등이¹⁰⁾ 일찍이 발표한 바 있으나 거기에서는 (e', H_i) 영역과 (e', V_o') 영역이 구분되지 않았다.) 수증기의 분압이 아주 낮은 경우 (즉, 건조한 분위기), 환원성 분위기로부터 산소분압이 증가하면 BaTiO₃처럼¹¹⁾ 으뜸결함 열개가 (e', V_o')에서 (V_o', A')로 거쳐 (A', b)로 바뀐다.(Fig. 1의 점선 #1) 반계 첨가물의 농도가 충분히 높으면 대부분의 P_{O₂} 영역에서 으뜸 결함은 (V_o', A') 즉 [V_o']=[A']으로서 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃은 외인성 특성을 보인다.¹¹⁾ 이 영역에서 주위의 수증기 분압이 증가하면 (Fig 2의 점선 #2) 식 (2)와 같이 수증기가 용해되면서 V_o'가 점차 매워지고 급기야 A'은 H_i'에 의하여 전하보상이 된다. 즉 으뜸 결함이 (A', V_o')에서 (A', H_i')으로 바뀌는 것이다.

수증기 분압에 따라 으뜸결함이 이와 같이 바뀌면 전자나 정공의 농도는 이온결함의 농도에 비하여 무시할 수 있을 정도로 적으므로 식 (4)의 전하중성조건은 식 (6)와 같이 근사할 수 있다.

$$2[V_o'] + [H_i'] \approx [Yb'_{Ce}] \quad (6)$$

식 (4)대신에 식(6)를 이용하여 각 결함들의 농도를 계산하면 다음과 같다.¹³⁾

$$[H_i'] = \frac{K_H P_{H_2O}}{4} \left[1 + \frac{8[Yb'_{Ce}]}{K_H P_{H_2O}} - 1 \right] \quad (7)$$

$$[V_o'] = \frac{K_H P_{H_2O}}{16} \left[1 + \frac{8[Yb'_{Ce}]}{K_H P_{H_2O}} - 1 \right]^2 \quad (8)$$

$$p = \left(\frac{K_O K_H}{16} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} P_{H_2O} \left[1 + \frac{8[Yb'_{Ce}]}{K_H P_{H_2O}} - 1 \right] \quad (9)$$

$$n = K_i/p \quad (10)$$

따라서 전하중성조건이 식 (6)으로 주어지는 열역학적 조건에서 각각의 결함 즉 전하나르케에 의한 부분전도도 σ_i는 Nernst-Einstein식

$$\sigma_i = \frac{z_i F}{V} [i] \mu_i \quad (11)$$

(F=Faraday상수; V=산화물의 몰부피; z_i=결함중 i의 전하수; μ_i=결함중 i의 전기화학적 이동도; [i]=결함중 i의 격자분자당 몰수에 의하여 다음과 같이 씌여 진다.^{13,14)} (본 연구에서는 수소이온전도가 일어나는 산소분압의 범위를 p>>n 이 되는 영역으로 제한하기 때문에 전자전도도 σ_n은 무시한다. Fig. 2 참조)

$$\sigma_{H_i} = \sigma_{H_i}' \left[\left(1 + \frac{\alpha}{P_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right] \left(\frac{P_{H_2O}}{\alpha} \right) \left(\frac{\alpha}{[(1+\alpha)^{1/2} - 1]} \right) \quad (12)$$

$$\sigma_{V_o} = \sigma_{V_o}' \left[\left(1 + \frac{\alpha}{P_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right]^2 \left(\frac{P_{H_2O}}{\alpha} \right) \quad (13)$$

$$\sigma_p = \sigma_p' \left[\left(1 + \frac{\alpha}{P_{H_2O}} \right)^{1/2} - 1 \right] \left(\frac{P_{H_2O}}{\alpha} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (14)$$

여기에서

$$\sigma_{H_i}' \equiv \sigma_{H_i} (P_{H_2O}=1) = \frac{1}{4} \frac{F \mu_{H_i}}{V} K_H [(1+\alpha)^{1/2} - 1] \quad (15)$$

$$\sigma_{V_o}' \equiv \sigma_{V_o} (P_{H_2O}=0) = \frac{1}{8} \frac{F \mu_{V_o}}{V} K_H \alpha \quad (16)$$

$$\sigma_p' \equiv \sigma_p (P_{H_2O}=0, P_{O_2}=1) = \frac{1}{\sqrt{16}} \frac{F \mu_p}{V} (K_O K_H)^{1/2} \alpha^{1/2} \quad (17)$$

로, 차례대로 P_{H₂O}=1 기압일 때 수소이온 또는 양성자(H_i')의 부분전도도, P_{H₂O}=0 기압일 때 산소빈자리(V_o')의 부분전도도, P_{H₂O}=0 기압이고 P_{O₂}=1 기압일 때 정공의 부분전도도에 해당하고,

$$\alpha \equiv \frac{8[Yb'_{Ce}]}{K_H} \quad (18)$$

로서 반계의 농도가 고정되면 온도만에 의하여 결정되는 상수이다.

식 (12)-(14)를 보면, 식 (6)이 만족되고 σ_n<<σ_p인 산소분압 영역에서 산소분압에 의존성을 보이는 것은 σ_p뿐이다. 이 영역에서 전체 전기전도도 σ_n는

$$\sigma_t = \sigma_{H_i} + \sigma_{V_o} + \sigma_p = \alpha + b P_{O_2}^{1/4} \quad (19)$$

일 것이므로 일정한 온도, 일정한 수증기분압 하에서 산소분압에 대하여 측정된 전체 전도도는 P_{O₂}^{1/4}에 대하여 직선적관계를 나타내게 될 것이다. 이 때 기울기 b는 식 (14)우변에 있는 P_{O₂}^{1/4}의 계수가 되고 절편 a는 식 (12)과 (13)의 합에 해당할 것이다. 두 개의 서로 다른 수소분압 P_{H₂O}(1), P_{H₂O}(2)에서 얻어진 전체 전기전도도의 기울기를 각각 b₁, b₂, 절편을 a₁, a₂라 하면 식 (11)-(17)에 의하여 α, σ_p', σ_{H_i}'와 σ_{V_o}'가 일차적으로 결정된다. 이들로부터 알고 있는 [A']값과 더불어 K_H, μ_{V_o}', μ_{H_i}', μ_pK_O^{1/2} 등의 값이 결정되며, 나아가 산소 부정비량 등 독립적인 정보가 하나 더 있으면 K_O와 μ_p를 분리 결정함으로써 모든 결함계수들이 결정될 수 있는 것이다. 본 연구에서는 바로 이와 같은 결함화학적 논리의 타당성을 검증하고 나아가 이 논리에 근거하여 각각 나르케의 부분 전도도를 분리하고 그로부터 결함계수들을 유도하고자 한다.

3. 실험 방법

전통적인 요업체 제조 방법인 고상 반응법으로 SrCeO₃계

산화물을 제조하였다. 원료 분말은 High Purity Chemicals 사(Japan)의 순도 99.9%인 SrCO_3 , CeO_2 , Yb_2O_3 등 탄산염과 산화물로 된 분말을 사용하였다. 원하는 양이온 조성이 되도록 정확히 칭량한 후, 무수 에탄올을 매개체로 사용하여 지르코니아 블로 24시간 정도 혼합하였다. 혼합된 분말을 100°C 정도로 유지된 오븐에서 건조한 다음, 알루미늄 유발로 분쇄하고 1250°C 에서 10시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 다시 알루미늄 유발로 잘게 빻고, 출발 분말 혼합 때와 같은 조건으로 불필링을 하여 미세한 분말을 얻었다. 이 분말은 X선 회절분석 결과 SrCeO_3 단일상이 확인되었다. 이 분말을 디스크 모양으로 1차 성형한 후, $100\sim 150 \text{ kg/cm}^2$ 의 정수압(CIP)을 가하여 2차 성형하였다. 정수압 성형 시편의 상대 밀도는 대략 55~60%였다. 이렇게 성형된 시편을 알루미늄 도가니에 담고 시간당 약 200°C 로 공기 중에서 승온하고 1400°C 에서 10시간 동안 소결하여 상대밀도 95% 이상의 치밀한 소결체를 제조하였다. 이 소결 시편을 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 의 크기로 잘라 전기전도도를 측정하는 시편을 만들었다.

시편을 붙드는 장치(4구멍 짜리의 직경 4 mm 정도의 알루미늄 관)가 장착된 알루미늄 관을 수직 전기로에 넣고 관의 양쪽 끝은 황동으로 된 마개와 실리콘 고무 O-ring으로 밀폐하였다. 시편이 전기로 내부의 균일한 온도 대에 놓일 수 있도록 알루미늄 관은 전기로 안에서 상하로 움직일 수 있도록 만들었으며, 시편 주위의 산소분압을 정확히 측정하기 위하여 지르코니아 산소감지기를 시편 바로 밑에 두었다.¹¹⁾

산소 분압은 $1\sim 10^{-4}$ 기압 사이의 영역에서는 O_2 와 N_2 를 혼합하여 그 이하의 산소분압은 흑연이 석출되지 않는 혼합비 내에서 CO 와 CO_2 를 혼합하여 조절하였다. 원하는 산소분압을 가진 혼합가스를 CaSO_4 에 통과시켜 일차로 수증기를 제거하고,¹⁵⁾ 다시 활성화 알루미늄¹⁶⁾에 통과시켜 수증기를 거의 완전히 제거하였다. 수증기 분압은 산소분압이 정의된 이 건조된 혼합가스에 미리 온도가 고정된 물을 포화 시킴으로서 그 온도에 해당하는 포화수증기압으로 조절하였다. 온도 T에서 포화수증기 분압, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 은 식 (20)에 의하여 계산하였다.¹⁷⁾

$$P_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atm} = \exp\left(-\frac{Q_{\text{vap}}(T_b - T)}{RTT_b}\right) \quad (20)$$

$$(Q_{\text{vap}}=44.016 \text{ kJ/mol}; T_b=373.15\text{K})$$

실온에 해당하는 포화 수증기압 보다 낮은 수증기 분압은 실온에서 수증기로 포화된 가스를 거의 완전히 건조된 동일한 산소분압의 가스와 섞어 조절하고 그 때의 수증기 분압은 혼합비로부터 결정하였다.

물의 온도는 열용량이 큰 실리콘 기름을 매개로 하여 조절하였으며, 항온조로부터 전기로 내부로 가스가 흘러가는 구리관은 발열 테이프를 감아 가열하므로써 수증기의 응축

을 방지하였다.

전기전도도는 직류 4단자법으로 측정하였으며, 시편 양단에 붙인 S형 열전대(Pt-Pt/Rh10%)로 측정 전후에 온도를 각각 측정하여 그 평균값을 시편의 온도로 취하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 통상의 산소분압 범위에서 으뜸결함종이(A' , V_o')임을 확인하기 위하여 1000°C 건조한 분위기에서 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전기전도도를 산소분압의 함수로 측정한 결과이다. 이 으뜸결함 영역에서 전체 전기전도도는 식 (7)-(11)으로부터

$$\sigma = \sigma_{n,o}P_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{V_o'} + \sigma_{p,o}P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (21)$$

와 같이 쓸 수 있다. 전체 전도도를 식 (21)에 최소화 방법으로 맞추면 그림에서 실선으로 나타낸 것처럼 대체로 잘 맞는다. 이 때 산소분압에 무관한 산소이온전도도(σ_{V_o})와 $P_{\text{O}_2}=1$ 기압에서의 전자전도도($\sigma_{n,o}$)와 정공전도도($\sigma_{p,o}$)는 맞춤형수로서 다음과 같은 값을 가진다.

$$\sigma_{V_o} = (9.9 \pm 0.7) \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\sigma_{n,o} = (8.4 \pm 0.4) \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\sigma_{p,o} = (4.1 \pm 0.2) \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

따라서 $10^{-16} < P_{\text{O}_2} \text{ atm} < 1$ 의 건조한 산소분압 범위에서 시편

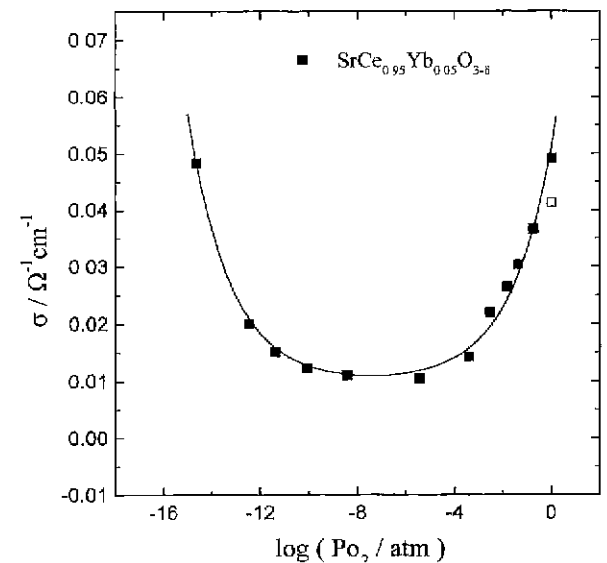


Fig. 2. Total d.c. electrical conductivity of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of P_{O_2} under a fixed water vapor pressure $P_{\text{H}_2\text{O}}=6.2 \times 10^{-6} \text{ atm}$ at 1000°C .

SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}의 으뜸 결합은 [Yb³⁺]=[V_o^{••}]임을 알 수 있다.

그림에서 빈 네모로 표시된 값은 CO/CO₂로 조절할 수 있는 가장 낮은 산소분압(~10⁻¹⁶atm) 까지 측정하고 난 다음 다시 산소 1기압에서 측정했을 때의 값으로서 처음의 측정치 보다 상당히 작은 것을 알 수 있다. 이는 시편이 CO₂가 포함된 분위기에서는 열역학적으로 불안정해지는 때문인 것으로 판단된다. 실제 이 조성의 시편을 1000°C에서 CO₂ 1기압하에 10시간 정도 두면 SrCO₃와 CeO₂로 완전히 분해되는 것이 확인되었다.¹⁸⁾ 따라서 본 연구에서는 산소와 질소만을 사용하여 얻을 수 있는 산소분압 범위 P_{O₂}/atm >10⁻⁴에서 두 개의 서로 다른 수증기분압 하에서 전기전도도를 관찰하였다.

Fig. 3은 500~1000°C의 온도범위에서 두 고정된 수증기 분압에서 산소 분압의 함수로 측정된 전체 전기전도도이다. 이 때 고정된 두 개의 수증기 분압은 각각 건조 장치와 가습 장치를 통과하여 얻어진 값인 P_{H₂O}=6.2×10⁻⁶ atm과 2.3×10⁻² atm이었다.

식 (19)에 근거하여 전체 전기전도도로부터 부분 전도도를 분리하기 위하여 Fig. 3의 데이터를 산소 분압의 1/4승에 대해 도시하면 Fig. 4에서 보는 것처럼 모든 온도에서 만족할 만한 직선성을 보인다. 이는 식 (19)가 타당함을 의미한다. 그러나 직선적 상관계수(linear correlation coefficient) r은 700°C 이상일 때는 모두 0.997 이상이었으나, 600°C 이하에서는 0.95 정도로서 직선성이 좋지 않았다. 따라서 통계적 일관성을 기하기 위하여 600°C 이하에서 측정된 결과는 앞으로의 논의에서 제외한다.

Fig. 4에서 보면 모든 측정 온도에서 수증기분압이 낮을 때보다 높을 때 정공 전도도에 비례하는 값인 기울기(b)가 더 작고, 수소이온과 산소이온에 의한 이온전도도에 비례하는 값인 절편(a)이 더 크다. 이로부터 수증기 분압이 낮을 수록 정공 전도도가 크고, 이온전도도가 작아지는 것을 알 수 있다.

각 온도에서 다른 두 수증기 분압 P_{H₂O}(1)과 P_{H₂O}(2)에서의 기울기의 비로부터 식 (14)에 의하여 α와 σ_p^{*}를 구하고, 이들과 두 수증기 분압에서의 절편으로부터 식 (12), (13)에 의하여 σ_H^{*}와 σ_V^{*}를 구하였다. 이렇게 구해진 σ_p^{*}, σ_H^{*}와 σ_V^{*} 값을 식 (12)~(14)에 대입하여 P_{O₂}=1기압 때 두 수증기 분압에서 정공과 수소이온, 산소이온 각각의 부분전도도를 계산해 보면 Fig. 5와 같다. 산소 분압 1기압 하에서 수증기 분압이 낮을 때는 전기 전도의 대부분이 낮은 온도까지 정공에 의해 일어나지만, 수증기 분압이 높은 경우에는 온도가 낮아짐에 따라 수소이온에 의한 전도가 정공에 의한 전도를 능가하게 된다. P_{H₂O}=2.3×10⁻²기압, P_{O₂}=1기압의 분위기에서 수소이온 전도가 정공에 의한 전도보다 크게 되는 온도는 약 700°C이다.

산소 분압이 Fig. 2 중앙의 평평한 이온전도영역에 해당

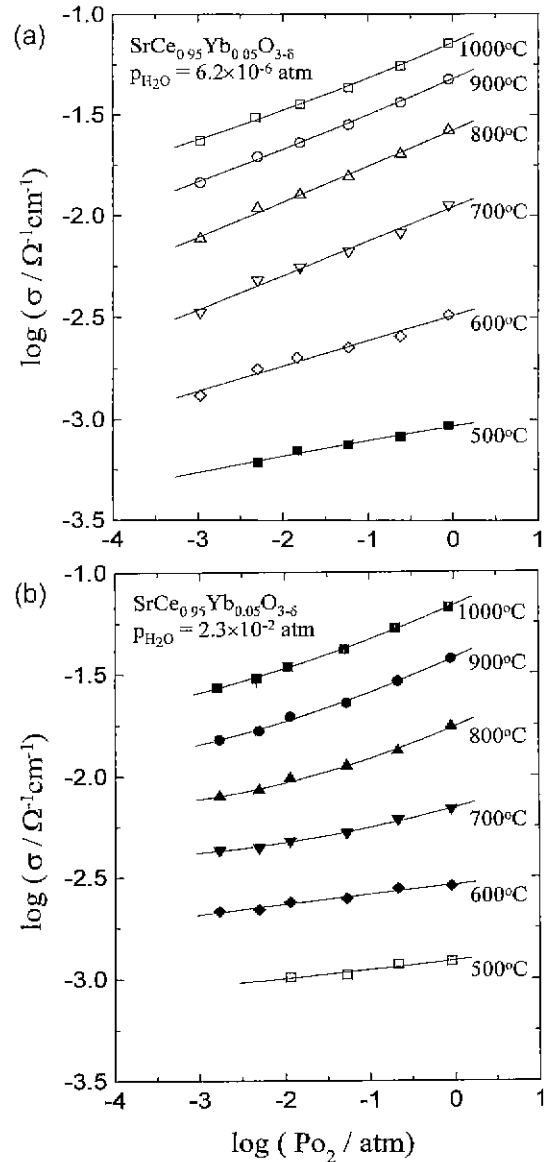


Fig. 3. Total electrical conductivity of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ} as a function of P_{O₂} under a constant P_{H₂O} at different temperatures: (a) P_{H₂O}=6.2×10⁻⁶ atm, and (b) P_{H₂O}=2.3×10⁻² atm.

하는 값으로 아주 낮으면 (예를 들어 P_{O₂}=10⁻⁸ atm), 정공에 의한 전도는 거의 무시할 정도로 작아지므로 수증기 분압이 매우 낮으면 산소 이온빈자리에 의하여, 수증기 분압이 충분히 높으면 수소이온에 의해 전기 전도의 대부분이 일어날 것으로 예상된다.

위에서 구해진 α값과 알고 있는 반계의 첨가량을 식 (18)에 대입하여 구한 반응상수 K_H는 역온도에 대하여 Fig. 6과 같이 변화한다. K_H는 온도가 낮아질수록 그 값이 커지되 그 기울기가 일정하지 않고 온도가 낮아 질수록 기울기가 작아지는 경향을 보인다. 이는 수증기의 용해반응식 (2)가 발열반응이되 (ΔH_H^o < 0) 온도가 낮아질수록 용해열의 크

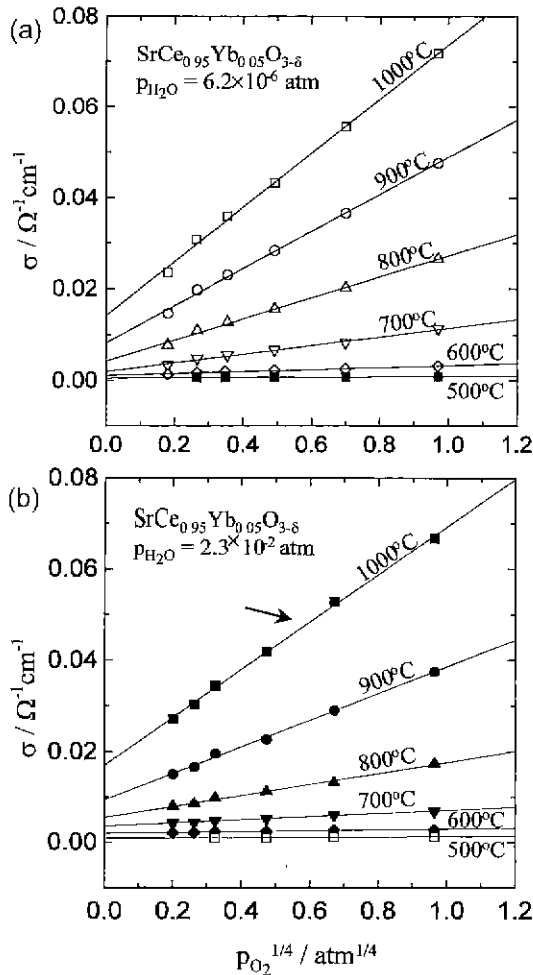


Fig. 4. Total conductivity of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ vs. $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ under a constant $P_{\text{H}_2\text{O}}$ at different temperatures: (a) $P_{\text{H}_2\text{O}}=6.2 \times 10^{-6}$ atm, and (b) $P_{\text{H}_2\text{O}}=2.3 \times 10^{-2}$ atm.

기가 감소하는 것을 의미한다. 이러한 경향성은 Yajima 등¹⁹⁾이 열중량 분석법으로부터 구한 결과와도 일치하고 있다. $\Delta H_{\text{H}}^{\circ}$ 의 값이 온도가 낮아짐에 따라 감소하는 경향은 저온에서 산소이온 빈자리의 대부분이 수증기로부터 도입된 산소와 수소이온에 의해 채워지면서 수소이온 결합들 간의 상호작용으로 인하여 양으로 편기하는 때문으로 짐작된다.

Fig. 6의 K_{H} 의 역온도에 따른 변화를 직선이라고 가정하고 주어진 온도범위에서 직선 맞춤하여 그 기울기와 절편으로부터 수증기용해열 $\Delta H_{\text{H}}^{\circ}$ 와 엔트로피 변화, $\Delta S_{\text{H}}^{\circ}$ 를 구하고 이를 Table 1에 다른 연구자들의 결과와 비교하였다. 엔트로피 변화는 모두 -115~-130 J/mol-K 사이에서 매우 잘 일치하고 있는데, 이는 수증기가 얼음으로 될 때의 엔트로피 변화 (-130 J/mol-K)와 비슷한 크기이다. 수증기의 용해열도 역시 -130~-160 kJ/mol의 범위에서 비교적 잘 일치하고 있다.

식 (7)에 의하면, 일정한 수증기 분압하에서 $[\text{H}_1]$ 는 온도

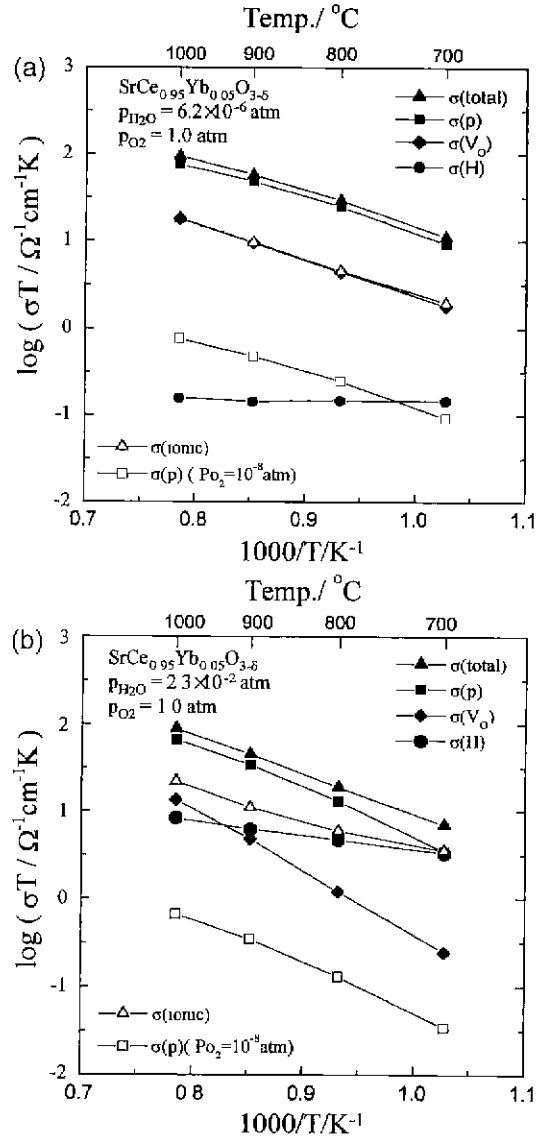


Fig. 5. Total and partial conductivities of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ against reciprocal temperature under $P_{\text{O}_2}=1$ atm. \square , the partial conductivity of holes at $P_{\text{O}_2}=10^{-8}$ atm for comparison purpose: (a) $P_{\text{H}_2\text{O}}=6.2 \times 10^{-6}$ atm, (b) $P_{\text{H}_2\text{O}}=2.3 \times 10^{-2}$ atm. Note that the total ionic conductivity (Δ) essentially overlaps the partial oxygen ionic conductivity (\blacklozenge) in (a).

가 낮아지면서 단조증가하다가, $K_{\text{H}}P_{\text{H}_2\text{O}} \gg 8[\text{Yb}'_{\text{Ce}}]$ 가 만족되는 온도에 이르면 $[\text{H}_1] \approx [\text{Yb}'_{\text{Ce}}]$ 로 수렴한다. 즉 Fig. 1에서 으뜸 결합종이 ($\text{Yb}'_{\text{Ce}}, \text{V}_o^{\bullet}$)으로 부터 ($\text{Yb}'_{\text{Ce}}, \text{H}_1^+$)으로 바뀌는 것이다. 이들 두 으뜸 결합영역 사이의 경계 즉 $2[\text{V}_o^{\bullet}] = 1/2[\text{Yb}'_{\text{Ce}}] = [\text{H}_1]$ 에 해당하는 수증기 분압 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 은 식 (6)-(8)에 의하여

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{Yb}'_{\text{Ce}}] K_{\text{H}}^1 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{H}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (22)$$

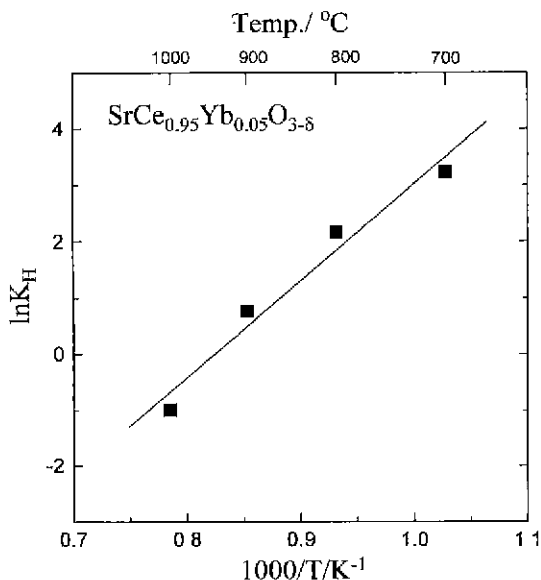


Fig. 6. The equilibrium constant of water dissolution, K_H , versus inverse temperature of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}.

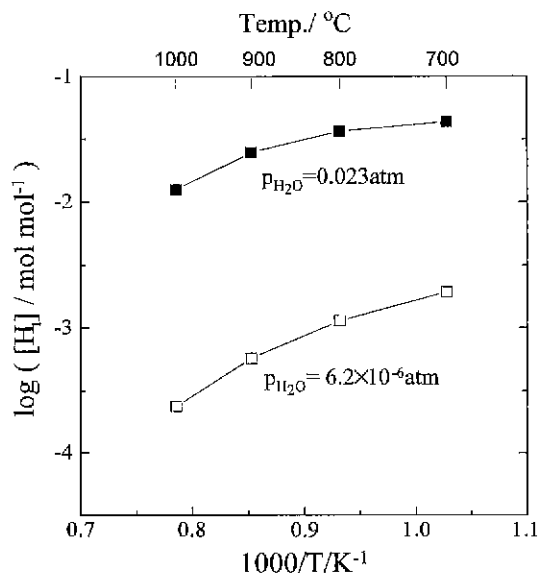


Fig. 7. Proton concentration $[H_i]$ (in number per lattice molecule) in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ against temperature in dry and wet atmospheres: (a) $P_{H_2O}=6.2 \times 10^{-6}$ atm, (b) $P_{H_2O}=2.3 \times 10^{-2}$ atm.

Table. 1 Entropy and Enthalpy of Water Dissolution in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}

| ΔS_H^0 (J/mol-K) | ΔH_H^0 (kJ/mol-H ₂ O) | Author |
|--------------------------|--|------------|
| $-(118 \pm 18)$ | $-(143 \pm 19)$ | This work |
| -125 | -131 | Yajima[19] |
| -128 | -157 | Krug[20] |

와 같이 주어지고 $\Delta H_H^0 < 0$ 이기 때문에 온도가 낮아질수록 P_{H_2O} 가 작아지게 된다. 실제 K_H 와 $[Yb'_{Ce}]$ 의 값을 식 (7)에 대입하여 $P_{H_2O}=2.3 \times 10^{-2}$ atm, 6.2×10^{-6} atm 일 때 각각 계산한 결과는 Fig. 7과 같다. 수증기 분압이 높을수록 더 높은 온도에서 포화되는 것을 ($[H_i]=[Yb'_{Ce}]$) 볼 수 있다.

주어진 수증기 분압 하에서 으뜸결합 영역으로부터 (Yb'_{Ce} , V_O'')와 (Yb'_{Ce} , H_i')의 경계온도를 식 (22)에 의하여 계산하면 $P_{H_2O}=6.2 \times 10^{-6}$ atm 때 469°C, 2.3×10^{-2} atm 때 876°C이다. 후자의 경우 Fig. 5(b)의 $\sigma_{V_O}=\sigma_{H_i}$ 인 온도 900°C 보다 20°C 정도가 낮은데 이는 Fig. 6에서 K_H 를 직선으로 즉 ΔH_H^0 를 상수(Table 1)로 가정한 때문이다.

식 (15)-(17)으로부터 계산한 μ_{H_i} , μ_{V_O} , $\mu_p K_O^{1/2}$ 의 값은 Fig. 8과 같다. 예측하는 대로 이들은 아레니우스 (Arrhenius)식을 대개 만족하여 이를테면 μ_{H_i} 의 경우

$$\mu_{H_i}^0 = \frac{\mu_{H_i}^0}{T} \exp\left(-\frac{Q_H}{kT}\right) \quad (23)$$

와 같이 표현할 수 있다. 여기에서 $\mu_{H_i}^0$ 는 지수함수전상수이고 Q_H 는 활성화에너지로서 각각의 경우 그 값은 Table 2에 보인 것과 같다. 산소이온의 이동활성화에너지는 0.81

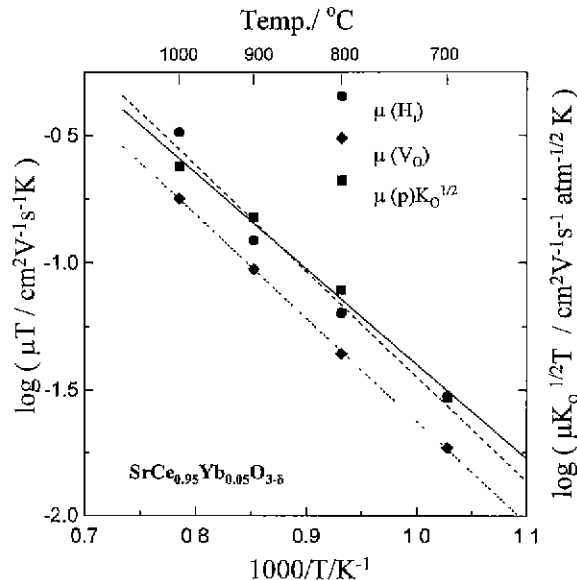


Fig. 8. Mobility or related quantity of each type of carriers versus reciprocal temperature of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}.

eV인데 Kosacki와 Tuller²¹⁾ 동일한 조성에 대하여 0.77 eV로 보고하고 있다. 기존의 이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ)에서도 산소이온의 이동도 활성화 에너지가 0.79 eV,²²⁾ 0.91 eV²³⁾등으로 지금의 크기와 비슷하고, BaTiO₃등 페로스카이트 구조에서는 약 1 eV¹¹⁾로 알려져 있다.

한편 수소이온의 이동활성화에너지는 0.83 eV로 계산되는데 문헌에는 0.62 eV²⁴⁾등으로 보고되어 있다.

Table. 2 Values for the Pre-exponential and Activation Enthalpy for the Mobility and Related Quantity of Each Carrier [see Eq. (23) in the text

| Protons (μ_{H^+}) | | Oxygen vacancies (μ_{V_o}) | | Holes (μ_p ($K_o^{1/2}$)) | |
|------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|--|-------------------|
| $\mu_{H^+}^0$ (Kcm^2/Vs) | ΔH_m (eV) | $\mu_{V_o}^0$ (Kcm^2/Vs) | ΔH_m (eV) | μ_p^0 ($K_o^{1/2}$) (Kcm^2/Vs) | ΔH_m (eV) |
| $(5.0 \pm 4.6) \times 10^2$ | 0.83 ± 0.10 | $(2.8 \pm 0.3) \times 10^2$ | 0.81 ± 0.01 | $(2.5 \pm 1.2) \times 10^2$ | 0.75 ± 0.04 |

5. 결 론

Yb가 5 mol% 첨가된 SrCeO₃계 수소이온 전도체의 전체 전기전도도를 두 개의 서로 다른 수증기분압 분위기에서 온도와 산소 분압의 함수로 측정하고, 이로부터 결합 모델에 근거하여 산소이온전도도, 수소이온 전도도, 정공 전도도 등 부분 전도도를 분리해 내고 수증기 용해반응평형상수와 수소이온과 산소이온의 이동도를 유도하였다.

이 계는 정공과 수소이온, 산소이온 빈자리에 의한 혼합 전도체인데, 고온의 낮은 수증기 분압하에서 정공과 산소이온 빈자리에 의한 전도가 주로 일어나지만, 700°C이하의 온도와 0.023 atm의 높은 수증기 분압하에 놓이게 되면 수소이온의 농도가 증가하여 수소이온에 의한 전도에 의해 전체 전기전도도가 결정되는 것으로 확인되었다.

수소이온 도입 반응에서 반응평형상수, K_H 의 온도에 대한 의존성으로부터 구한 활성화 엔탈피, ΔH_H^0 와 엔트로피, ΔS_H^0 는 각각 -143 kJ/mol과 -118 J/mol·K이다. 그러나 반응평형상수, K_H 는 온도에 대해 좋은 직선 관계를 보여주지 못하였고, 온도가 감소함에 따라 활성화 엔탈피의 절대값이 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 사실로부터 수소이온 도입반응의 활성화 엔탈피, ΔH_H^0 는 결합들의 농도에 의존하는 값으로 짐작되었다. 수소이온과 산소이온 빈자리 이동도의 활성화 엔탈피는 각각 0.83 eV, 0.81 eV 이었다.

감사의 말씀

이 연구는 기초전력공학공동연구소의 1996년도 전력기술 기초연구 지원사업[연료전지용 수소이온 전도체의 전해질 특성 연구]으로부터 일부 지원을 받아 이루어졌습니다.

REFERENCE

1. S. C. Singhal ; in Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1989.
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. H. Iwahara : Proton Conductors, Ed. by Philippe Colomban. pp. 122-137, Cambridge University Press, 1992.
4. H. Iwahara, "Ceramics and Metals" ; pp. 13-28 in High

Temperature Electrochemistry : Ed. by F. W. Poulsen, N. Bonanos *et al.*, Lisso National Laboratory Roskilde, Denmark, 1996.

5. H. Iwahara, "High Temperature Protonic Conductors and Their Applications," *Solid State Ionics*, Ed. by M. Balkanski, T. Takahashi and H. L. Tuller, 1992.
6. I. Kosacki, J. G. M. Becht, R. van Lanadschoot and J. Schoonnan. "Electrical Properties of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ in Hydrogen Containing Atmospheres," *Solid State Ionics*, **59**, 287-296 (1993).
7. I. Kosacki and J. Schoonnan. "Raman Scattering and Ionic Transport in SrCe_{1-x}Yb_xO₃," *Solid State Ionics*, **57**, 345-351 (1992).
8. N. Bonanos. "Transport Properties and Conduction Mechanism in High-Temperature Protonic Conductors," *Solid State Ionics*, **53-56**, 967-974 (1992).
9. H. Iwahara, "Oxide-Ionic and Protonic Conductors Based on Perovskite-Type Oxides and Their Possible Applications." *Solid State Ionics*, **52**, 99-104 (1992).
10. T. Schober, W. Schilling and H. Wenzl, "Defect Model of Proton Insertion into Oxides." *Solid State Ionics*, **86-88**, 653-658 (1996).
11. 송창록, "BaTiO₃의 고온나름특성." 공학박사학위논문, 서울대학교, 1999.
12. K. D. Kreuer, Th. Dippel, Yu. M. Baikov and J. Maier. "Water Solubility, Proton and Oxygen Diffusion in Acceptor Doped BaCeO₃ ; A Single Crystal Analysis," *Solid State Ionics*, **86-88**, 613-620 (1996).
13. J. R. Frade. "Theoretical behavior of concentration cells based on ABO₃ perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction," *Solid State Ionics*, **78**, 87-97 (1995).
14. H. D. Baek, "Modelling of electrical conductivity from σ_{tot} vs $P_{O_2}^{1/4}$ plot in wet atmosphere for high-temperature proton-conducting oxides," *The Korean J. Ceram.*, **4(2)**, 136-140 (1998).
15. A. U. Seybolt and J. E. Burke. pp. 102-118 in Procedures in Experimental Metallurgy, John Wiley and Sons, New York, 1953.
16. L. S. Darken and R. W. Gurry, "The System Iron-Oxygen." *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1308 (1945).
17. G. W. Castellan, pp. 85-92 in Physical Chemistry, 3rd Ed. University of Maryland, 1957.
18. 최정식, "수소이온 전도체 SrCeO₃의 평형 전기적 특성." 공학석사학위논문, 서울대학교, 1998.
19. T. Yajima and H. Iwahara, "Studies on Behavior and Mobility of Protons in Doped Perovskite-Type Oxides : (1) In Situ Measurement of Hydrogen Concentration in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-x} at High Temperature." *Solid State Ionics*, **50**, 281-286 (1992).

20. F. Krug, T. Schober, T. Springer. "In situ measurements of the water uptake in Yb doped SrCeO₃," *Solid State Ionics*, **81**, 111-118 (1995).
21. I. Kosacki and H. L. Tuller, "Mixed Conductivity in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ Proton Conductors." *Solid State Ionics*, **80**, 223-229 (1995).
22. J. H. Park and R. N. Blumental, "Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃-ZrO₂," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(10), 2867-2875 (1989).
23. H.-I. Yoo and J.-H. Hwang. "Thermoelectric Behavior of Single Crystal ZrO₂(+ 8m/o Y₂O₃)," *J. Phys. Chem. Solids*, **53**(7), 973-981, 1992.
24. T. Yajima and H. Iwahara, "Studies on Proton Behavior in Doped Perovskite-Type Oxides : (II) Dependence of Equilibrium Hydrogen Concentration and Mobility on Dopant Content in Yb-doped SrCeYbO₃," *Solid State Ionics*, **53-56**, 983-988 (1992).